

微米级多孔金属氧化物的制备及应用研究

尚学军¹, 尚泽仁², 卢志红¹

(1. 华北制药股份有限公司, 石家庄 050015; 2. 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050024)

摘要:针对制药废水难以生化降解的现状,通过氧化沉淀的方法制备了锰铁二元复合金属氧化物,并研究了其对水中难降解医药品(安替比林)的催化臭氧化性能。结果表明:该催化剂是由纳米片和颗粒组装而成的花状微米球,具有介孔结构,比表面积为 $309 \text{ m}^2/\text{g}$,从而能够提供较多的表面活性位并促进臭氧分解产生强氧化性自由基。该催化剂在较宽的 pH 范围内均有较好的催化臭氧化性能,可以有效矿化分解水中的安替比林。在投加量为 0.1 g/L 、污染物浓度为 40 ppm 时催化效率最佳。

关键词:微米级;多孔;金属氧化物;催化

中图分类号: O69

文献标志码: A

引言

多相催化臭氧化技术^[1]可以有效的降解并矿化水中难降解有机污染物,并且对环境友好,近年来在水处理领域受到了广泛关注。多相催化臭氧化技术所采用的催化剂主要为金属氧化物(如铝、铁、锰和钛的氧化物)和多孔材料负载的金属氧化物^[2-3],其中,纳米尺寸的过渡金属氧化物表现出最好的催化性能,可以有效提高臭氧的利用率和难降解有机物的矿化率。但是这些催化剂很难从水中分离,限制了该技术的实际应用。近年来,多孔微米材料^[4-6]由于具有丰富的孔结构、大比表面积和易于沉降分离等特点,成为水处理领域的研究热点。目前所报道的多孔微米材料主要为单组分金属氧化物^[7-9],而且合成过程常需要有机溶剂、表面活性剂、高温和高压,如何针对水质净化的需要,建立一种绿色环保和经济有效的合成方法,并有效调控催化剂的组成和表面性质,仍是一个研究难点。臭氧化催化剂的应用主要集中在纳米材料^[10-15],多孔微米复合材料用于催化臭氧化的研究尚未见报道。本文通过氧化沉淀法制备

了铁锰复合金属氧化物微米球,并考察了其对水中难降解医药品安替比林的催化臭氧化性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料: KMnO_4 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); FeSO_4 (分析纯, 南京化学试剂有限公司); MnSO_4 (分析纯, 上海紫一试剂厂); $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (分析纯, 陕西西岳制药有限公司)。

仪器: TD-3500X 射线衍射仪(丹东通达科技有限公司); JSM-6510 扫描电子显微镜(深圳市瑞盛分析仪器有限公司); BOENI400 透射电子显微镜(费尔伯恩精密仪器(上海)有限公司); 3H-2000A 型全自动氮吸附比表面仪(贝士德仪器科技(北京)有限公司); TOC-3000 总有机碳分析仪(烟台东润仪表有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备和表征

在 pH 2.5、 60°C 水浴条件下,将 KMnO_4 溶液缓慢滴加到 FeSO_4 和 MnSO_4 混合溶液中,反应 4 h,将所得沉淀

收稿日期:2016-02-08

基金项目:河北省自然科学基金项目(B2015205172);河北省大学生创新创业训练计划资助项目(201510094027)

作者简介:尚学军(1968-),男,四川成都人,高级工程师,主要从事医药工程方面的研究,(E-mail)18576212@qq.com;

卢志红(1966-),女,浙江杭州人,高级工程师,主要从事医药工程及机电一体化方面的研究,(E-mail)major-general@sohu.com

离心分离,110 °C干燥过夜,制得锰铁二元复合金属氧化物。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和比表面分析仪对所得的材料结构物相进行表征。

1.2.2 催化臭氧氧化实验

以安替比林为目标物,对制备的样品进行臭氧氧化催化活性评价。催化实验在鼓泡式半间歇反应器中进行,将一定浓度的安替比林水溶液和 0.1 g/L 催化剂加入到容积 1 L 的玻璃反应器中,利用硝酸和氢氧化钠调节 pH 值,将反应器密闭,开启臭氧发生器,通过反应器的进气流量计控制一定的气体流量进行反应。反应进行 30 分钟,于不同的反应时间取样。所有实验均控制气体流速为 200 mL/min,进气 O₃ 浓度为 20 mg/L。未被利用的 O₃ 用活性炭吸收瓶进行吸收,避免由于臭氧浓度过高造成对周围环境的污染。出水水质利用总有机碳分析仪测定,样品在测定前需经 0.45 μm 醋酸纤维素滤膜进行过滤。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 谱图与分析

图 1 为所制备的锰铁二元复合金属氧化物的 XRD 谱图,其衍射峰与 γ -MnO₂ (JCPDS 14-0644) 相似,峰很宽且强度很弱,说明其晶化程度较差。能谱分析结果表明产物中有铁元素,但并没有观察到铁氧化物的衍射峰,有可能铁进入了二氧化锰的晶格中。

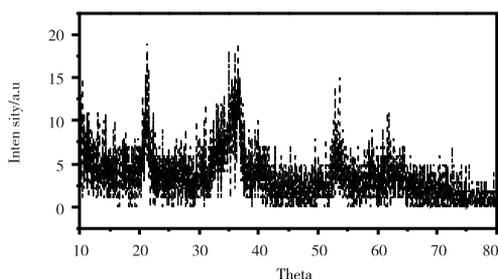


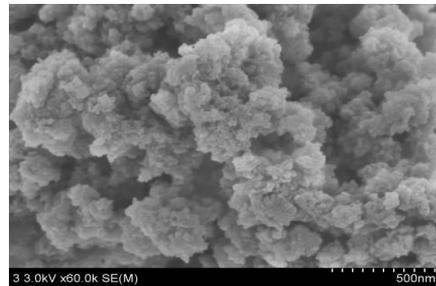
图 1 催化剂的 XRD 谱图

2.2 催化剂的 SEM 和 TEM 图谱与分析

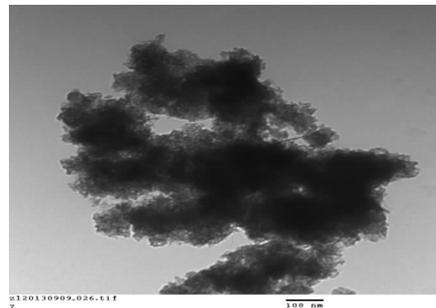
通过 SEM 和 TEM 对材料的形貌进行表征,结果如图 2 所示。可以看出该复合物是由纳米片和纳米颗粒组装而成的花状微米球。

2.3 催化剂的氮气吸脱附等温线和孔径分布图

由图 3 可知,该材料的吸附等温线为 IV 型吸附等温线,存在着明显的滞后环,表明该样品具有介孔结构。等温线在较高压力 ($0.8 < P/P_0 < 0.95$) 处迅速上升,这是由于堆积颗粒之间形成的较大的孔所造成。材料的



(a) 催化剂 SEM 图($\times 4500$)



(b) 催化剂 TEM 图($\times 4500$)

图 2 催化剂形貌表征

比表面积为 309 m²/g。孔的孔径分布在 2 ~ 50 nm 之间,主要在 3.4 nm 左右(图 4)。该材料具有大的比表面积和丰富的孔结构,能够提供更多的表面活性位,有望表现出良好的催化性能。

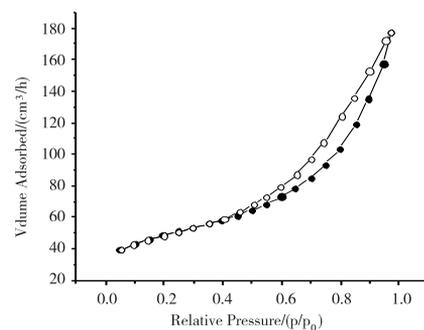


图 3 催化剂的氮气吸脱附等温线

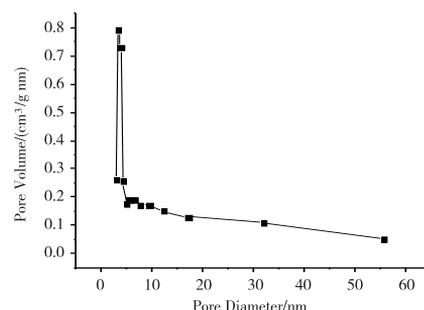


图 4 催化剂的孔径分布图

2.4 催化剂的降解效率

图 5 为催化剂的催化臭氧氧化性能,加入催化剂后总

有机碳的去除率有一定提高,比单独臭氧提高了13%。说明该催化剂可以有效催化分解臭氧生成强氧化性羟基自由基,从而进一步矿化分解水中的难降解有机物。

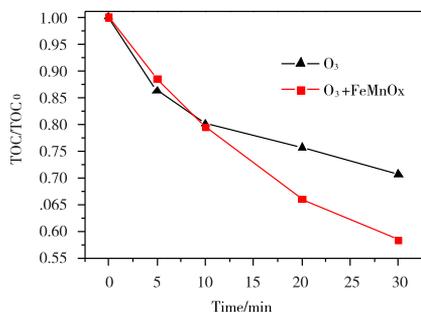


图5 催化剂对水中安替比林的降解效率

2.5 安替比林浓度对催化剂性能的影响

实验考察了催化臭氧化过程中安替比林初始浓度对TOC去除率的影响,结果如图6所示。安替比林初始浓度越大,溶液TOC的去除率越小。

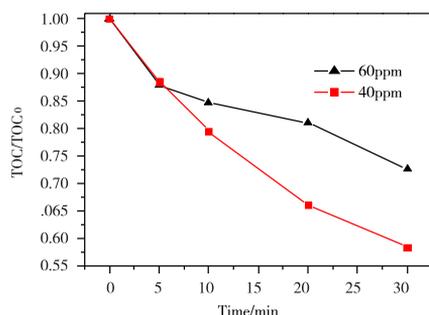


图6 安替比林浓度对催化剂性能的影响

2.6 催化剂投加量的影响

图7为催化剂投加量对催化过程中TOC去除率的影响。结果表明,在一定范围内(0~0.1 g/L),提高催化剂浓度可以提供更多的活性位点,能够提高TOC的去除率,但催化剂浓度为0.15 g/L时,TOC的去除率反而降低。这说明存在一个催化剂的最佳投加量,最佳投加量的活性位点最多,而继续增大催化剂的投加量,会使催化剂之间发生团聚,反而造成活性位点的减少。

2.7 pH对催化剂性能的影响

在臭氧化体系中,水溶液pH对臭氧化降解有机物的速率有着重要的影响。这主要表现在两方面,第一,溶液pH的升高将会催化臭氧的分解,产生活性比臭氧更高的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而达到加快和彻底去除有机物的目的。第二,对于绝大多数可解离有机物,解离状态时的臭氧化反应速率常数要比分子状态的反应速率常数大。在多相催化臭氧化体系中,已报道的催化剂^[16]在酸性条件下有良好的效果,但在中性和碱性条件

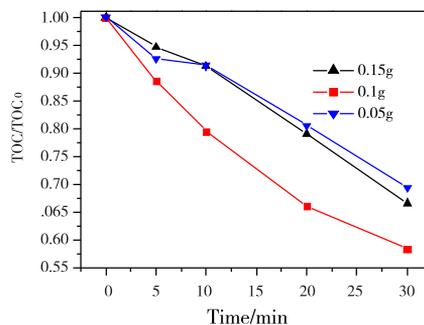


图7 催化剂投加量的影响

下往往效果不佳,而实际水体的pH值一般为中性。因此,实验考察了该催化剂在不同pH条件下的催化活性(图8)。结果表明,在pH=3.4、6.5、9时,该催化剂均有较好的催化效果,有实际应用价值。

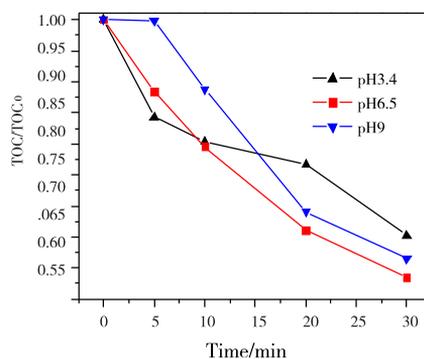


图8 pH对催化剂性能的影响

3 结束语

探讨介孔结构的铁锰复合金属氧化物的合成及其对难降解医药品安替比林的催化臭氧化去除性能,详细地探讨了催化剂的制备条件及反应条件对去除效果的影响,具有一定的实用价值。实验表明在投加量为0.1 g/L、污染物浓度40 ppm时其催化效率最佳。同时该催化剂在较宽的pH范围内均有较好的催化效果,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 袁磊,张继舟,杨帆,等.多相催化臭氧化水处理技术的机理研究进展[J].黑龙江科学,2015,6(4):46-47.
- [2] 耿媛媛,侯永江,杜金梅,等.多相催化臭氧化技术中催化剂的研究进展[J].工业水处理,2011,31(2):8-12.
- [3] 杨德敏,袁建梅,吴小娟,等.多相催化臭氧化技术处理钻井废水的试验研究[J].工业水处理,2013,33(7):58-61.

- [4] 李越.负载型催化剂催化臭氧化降解水中水杨酸的研究[D].泰安:山东农业大学,2014.
- [5] 孙文静,王亚旻,卫皇墨,等.Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水[J].环境科学,2015,36(4):1345-1351.
- [6] 杨力,聂玉伦,胡春,等. MnO_x /介孔 $\gamma-Al_2O_3$ 催化臭氧化降解水中安替比林的研究[J].环境工程学报,2011,5(11):2542-2546.
- [7] 李能能,聂玉伦,胡春.Fe-Al/ Al_2O_3 催化臭氧化去除水中有机污染物 2,4-D 过程中溴酸盐的生成控制研究[J].环境科学学报,2013,33(7):1849-1854.
- [8] 刘锐,范举红,穆春芳,等.制药废水的可生物降解性与生物毒性研究[J].生态毒理学报,2011,6(5):485-490.
- [9] LIM J H.Synthesis and Characterization of Nanostructures in Porous Anodic Aluminum Oxide Templates [D].New Orleans:University of New Orleans,2011.
- [10] 游洋洋,卢学强,许丹宇,等.多相催化臭氧化水处理技术研究进展[J].环境工程,2014,32(1):37-41.
- [11] 郭宇川,曹宇坤.多相催化臭氧氧化处理印染废水[J].资源节约与环保,2013,29(11):91-92.
- [12] 张贡意,韩荣新.臭氧氧化技术在污水处理中的研究现状[J].城镇供水,2013,18(6):42-44.
- [13] 李亚峰,高颖.制药废水处理技术研究进展[J].水处理技术,2014,40(5):1-4.
- [14] 于振国.制药废水特性及其处理方法的研究进展[J].广东化工,2010,37(6):230-232.
- [15] 游洋洋,卢学强,许丹宇,等.复合污泥基活性炭催化臭氧氧化降解水中罗丹明 B[J].工业水处理,2015,35(1):56-59.
- [16] 马兴冠,温静,陈晨,等.高级氧化技术处理制药废水研究进展[J].水处理技术,2011,37(11):5-9.

Study on Preparation and Application of Micrometer Porous Metal Oxide

SHANG Xuejun¹, SHANG Zeren², LU Zhihong¹

(1. North China Pharmaceutical Company Limited, Shijiazhuang 050015, China;

2. College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

Abstract: Respect to the situation that pharmaceutical wastewater is difficult to biodegrade, ferromanganese binary complex metal oxide is prepared by oxidation precipitation method, and its performance of catalyzing and ozonizing refractory pharmaceuticals (antipyrine) in water is studied. The results show that the catalyst is flower-shaped microspheres composed of nanosheets and granules. It has mesoporous structure, and specific surface area is $309\text{ m}^2/\text{g}$. Therefore, it is possible to provide more active sites and promote decomposition of ozone to generate strong oxidizing free radicals. This catalyst has good performance of catalytic ozonation over a wide pH range. It can effectively mineralize and decompose antipyrine in water. When the dosage is 0.1 g/L and the density of pollutants is 40 ppm , the catalyst has the best catalytic efficiency.

Key words: micron; porous; metal oxide; catalysis