

Mn-Ce 臭氧催化氧化催化剂的制备 及其对煤化工废水的处理

马军祥¹ 罗从光² 付鹏兵¹ 李 俊¹ 孟启宇² 朱吉钦²

(1.山西潞安煤基清洁能源有限责任公司,长治 046200;
2.北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘 要 以活性氧化铝小球为载体,Mn/Ce 双金属为活性组分,通过共沉淀法制备得到活性氧化铝基催化剂,并对催化剂微观形貌进行表征。对比了不同负载量、不同金属配比、不同焙烧温度、不同焙烧时间下催化剂的活性。当催化剂负载为 4%(Mn):1%(Ce),焙烧温度为 400℃,焙烧时间为 3h 时,催化剂对煤化工废水臭氧催化氧化效果最好。

关键词 活性氧化铝小球,Mn/Ce,共沉淀,臭氧催化氧化,煤化工废水

Preparation of catalytic oxidation catalyst of Mn-Ce and treatment of coal chemical wastewater with ozone

Ma Junxiang¹ Luo Congguang² Fu Pengbing¹ Li Jun¹ Meng Qiyu² Zhu Jiqin²

(1.Shanxi Lu'an Coal-based Clean Energy Co.,Ltd.,Changzhi 046200;2.State Key Laboratory of
Chemical Resource Engineering,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029)

Abstract With activated alumina pellets as supporter and Mn/Ce metal as active constituent,activated alumina based catalyst was prepared by the coprecipitation method,and the microstructure of catalyst was characterized.The activity of catalysts with different loads,different metal ratios,different roasting temperatures and different roasting time were compared.When the catalyst load was 4wt%(Mn):1wt%(Ce),the roasting temperature was 400℃,and the roasting time was 3 hours,the effect of ozone catalytic oxidation of coal chemical wastewater was the best.

Key words activated alumina pellet, Mn/Ce, coprecipitation, ozone catalytic ozonation, coal chemical waste water

煤化工企业用水量大,同时也会产生大量的废水^[1]。废水中含有大量的多环芳烃、杂环化合物、氨氮、氰化物、硫化物等难降解的有毒有害物质^[2]。煤化工废水的化学需氧量 COD 一般在 2000~4000mg/L 之间,且可生化性差^[3]。同时废水中还含有大量的具有显色基团的有机物及不溶固体颗粒,使得废水的色度和浊度都很高^[4]。煤化工废水主要来源于焦化、气化和液化等煤化工工艺^[5]。其中,煤焦化废水是在炼焦过程中煤气初冷、煤干馏、煤气冷却过程中产生的废水;煤气化废水是在生产煤气过程中对煤气洗涤、冷却、分馏所产生的废水;煤液化废水是在以煤液化制柴油和煤油的过程中所产生的废水。

臭氧催化氧化技术具有可脱色、除味、降解有机

污染物的优点^[6],是近些年来非常热门的一项技术^[7],臭氧催化氧化技术的核心在于催化剂的制备。常用于臭氧催化氧化反应的活性金属组分包括 Mn(II)、Fe(III)、Fe(II)、Co(II)、Cu(II)、Zn(II)、Cr(III)和 Ce(IV)^[8]。其中 Mn 金属氧化物已被多次证明是高效的臭氧催化活性组分^[9],Ce 金属氧化物也是很好的催化活性组分^[10]。本研究以 Mn 和 Ce 为活性组分负载于氧化铝小球上制备双金属催化剂,通过臭氧催化氧化达到净化煤化工废水的目的。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

硝酸锰、硝酸铈、氢氧化钾、浓硫酸、重铬酸钾、

作者简介:马军祥(1980-),男,本科,高级工程师,研究方向为煤化工。

联系人:朱吉钦(1975-),男,博士,教授,研究方向为能源与环境催化。

硫酸银、硫酸亚铁铵、硫酸亚铁、菲绕咻均为分析纯；活性氧化铝小球(直径 3~5mm)；实验用水为山东鄒城某煤化工企业废水；高纯度氧气(99%)。

玻璃转子流量计；有机玻璃柱；臭氧发生器(北京同林科技有限公司)；臭氧浓度仪(北京同林科技有限公司)；COD 消解仪(青岛旭宇科技有限公司)；电热鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司)；箱式电阻炉(天津泰斯特仪器有限公司)。

1.2 催化剂的制备

将去离子水、硝酸锰、硝酸铈按一定的比例配制成溶液，将氧化铝小球浸渍其中，浸渍饱和后向溶液中加入氢氧化钾溶液至完全沉淀，取出氧化铝小球至干燥箱中干燥，然后放于箱式电阻炉中焙烧，冷却后取出，即制得催化剂。在此条件下，制取不同活性金属比例的催化剂。

1.3 催化剂的性能评价

将催化剂置于有机玻璃反应器中，加入废水的同时通入臭氧，臭氧由高纯氧经臭氧发生器制得，废水的加入量为 2~4L/h，氧气的加入量为 10~20L/h，臭氧浓度通过臭氧浓度仪测出，通过改变臭氧浓度来调节臭氧投加量。反应一段时间后取出水，用国标法测试水中化学需氧量 COD。

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌表征

催化剂样品的表面电镜(SEM)测试通过扫描电子显微镜(ZEISS 公司 SUPRA55 型)进行，工作电压为 20kV，喷金处理以便改善导电性。其中图 1

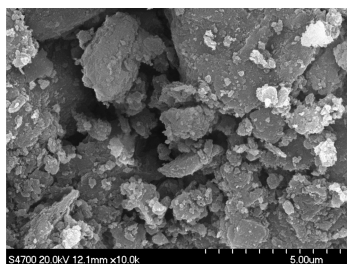


图 1 空白活性氧化铝小球的 SEM 图

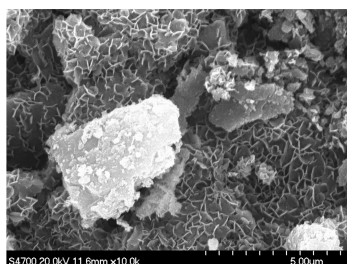


图 2 负载 Mn/Ce 金属氧化物的催化剂的 SEM 图

为空白活性氧化铝小球，图 2 为负载了 Mn/Ce 金属氧化物的催化剂。由电镜图可以看出，负载金属在活性氧化铝载体上分散均匀，且呈一定的形貌。

2.2 催化性能评价结果

2.2.1 金属负载量对催化剂的活性影响

以活性氧化铝小球为载体，Mn 金属为活性组分，分别制备负载量 2%、4%、6%(wt, 质量分数，下同)的催化剂。再用这些催化剂对来自煤间接液化的生化后废水进行处理，臭氧的投加量分别为 20mg/L、50mg/L、100mg/L、150mg/L、200mg/L，考察不同金属负载量的催化剂对煤化工废水 COD 去除率的影响，实验结果如图 3 所示。

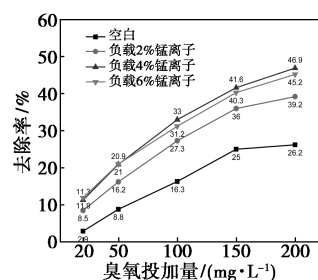


图 3 锰负载量对催化剂活性的影响

由图 3 可知，随着臭氧投加量的增加，废水中 COD 的去除率也随之增高。相对于空白样品，负载活性金属锰的催化剂对废水的处理效果明显更好，且随着活性金属负载量的增加，催化剂活性上升，但当负载量从 4% 增加到 6% 时，催化剂活性稍有下降。究其原因，在活性金属负载量超过 4% 时，载体对活性金属的负载达到了饱和，多余的活性金属反而会使颗粒增大，活性降低。

2.2.2 金属比对催化剂活性的影响

以活性氧化铝小球为载体，金属 Mn 和 Ce 为活性组分，制备负载量分别为 1% Mn+1% Ce、2% Mn+1% Ce 和 4% Mn+1% Ce 的催化剂。同样用其对煤间接液化废水进行处理，臭氧投加量分别为 20mg/L、50mg/L、100mg/L、150mg/L、200mg/L，考察不同金属配比的催化剂对 COD 去除率的影响，实验结果如图 4 所示。

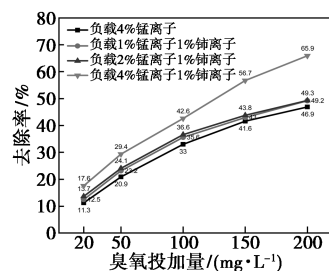


图 4 金属负载比对催化剂活性的影响

由图4可知,负载量为4% Mn+1% Ce的催化剂活性最优,2% Mn+1% Ce的催化剂与1% Mn+1% Ce的催化剂活性相近,且都优于负载4% Mn的单金属催化剂,稀土元素Ce的加入可以提高催化活性,与其独特的储氧功能和电子性质有关。

2.2.3 焙烧温度对催化剂活性的影响

以活性氧化铝小球为载体,活性金属组分为4% Mn+1% Ce,分别在温度为200℃、300℃、400℃、500℃、600℃的条件下焙烧。再用这些催化剂对煤化工废水进行处理,臭氧投加量分别为50mg/L、100mg/L、150mg/L、200mg/L。考察不同焙烧温度下制备的催化剂对煤化工废水COD去除率的影响,实验结果如图5所示。

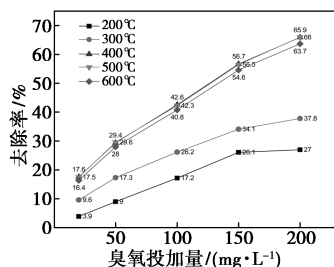


图5 焙烧温度对催化剂活性的影响

由图5可知,初期随着焙烧温度的升高,催化剂的活性也不断升高,在400℃时达到峰值。继续升高焙烧温度,催化剂的活性反而会降低。原因应该为硝酸锰和硝酸铈在400℃时可以完全分解为金属氧化物,而在焙烧温度大于500℃时,金属颗粒可能发生团聚,活性反而下降。

2.2.4 焙烧时间对催化剂活性的影响

以活性氧化铝小球为载体,活性金属组分为4% Mn+1% Ce,焙烧温度为400℃,焙烧时间分别为1h、2h、3h、4h、5h制备得到催化剂。臭氧投加量分别为50mg/L、100mg/L、150mg/L、200mg/L,考察不同焙烧时间下的催化剂对煤化工废水COD去除率的影响,实验结果如图6所示。

由图6可知,当焙烧时间增加时,催化剂的活性也在提高,焙烧时间3h和4h的催化剂活性较好。继续增加焙烧时间,催化剂的活性会降低。同样是因为3h金属硝酸盐会完全分解,继续增加焙烧时间,会造成金属颗粒的团聚。因此综合催化活性及成本,焙烧时间选为3h。

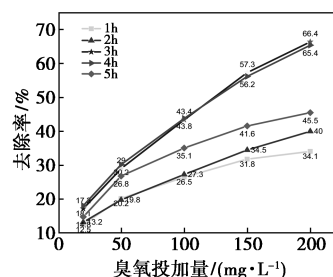


图6 焙烧时间对催化剂活性的影响

3 结论

采用共沉淀方法制备了以活性氧化铝小球为载体的金属氧化物催化剂,对煤间接液化废水的臭氧催化氧化性能进行了考察。确定了活性组分的组成为4% Mn+1% Ce,焙烧温度为400℃,焙烧时间为3h,在此条件下制得的催化剂对煤化工废水处理效果最好。

参考文献

- [1] 王香莲,湛含辉,刘浩.煤化工废水处理现状及发展方向[J].现代化工,2014,34(3):1-4.
- [2] Han M, Li G, Sang N, et al. Investigating the bio-toxicity of coking wastewater using *Zea mays* L. assay[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2011, 74(4): 1050-1056.
- [3] 王京. 浅析煤化工废水处理工艺[J]. 轻工科技, 2009, 25(11): 99-100.
- [4] 于海,孙继涛,唐峰. 新型煤化工废水处理技术研究进展[J]. 工业用水与废水, 2014, 45(3): 1-5.
- [5] 谷力彬,姜成旭,郑朋. 浅谈煤化工废水处理存在的问题及对策[J]. 化工进展, 2012(s1): 258-260.
- [6] 闫岩,胡浩. 臭氧氧化技术在水处理中的应用[J]. 广州化工, 2012, 40(16): 33-35.
- [7] 梁东,袁永春,刘净. 臭氧氧化深度处理煤化工废水的应用研究[J]. 工业 b: 00202.
- [8] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 99(1): 27-42.
- [9] Lv A, Hu C, Nie Y, et al. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped γ -Fe₂O₃ [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 100(1): 62-67.
- [10] Orge C A, Órfão J J M, Pereira M F R, et al. Ozonation of model organic compounds catalysed by nanostructured cerium oxides[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 103(1): 190-199.

收稿日期:2018-00-00