

黏土基催化剂的制备及在处理难降解 有机废水中的研究进展

陈敏敏 张 婷* 刘 晋

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘 要 黏土因一系列优异性能而被广泛应用于黏土基吸附剂及催化剂的制备,并用于废水中难降解有机物的降解研究。系统总结了黏土基非均相催化剂的制备方法,阐述了黏土基非均相催化剂在难降解废水处理领域的研究现状。其中黏土基非均相催化剂的分离、催化剂形貌的控制、活性组分的浸出问题、难降解有机物降解过程动力学及机理等方面的问题仍然是今后研究的重点。

关键词 黏土,非均相催化剂,难降解有机废水,研究进展

Progress about preparation of clay supported catalyst and progress in refractory organic wastewater treatment

Chen Minmin Zhang Ting Liu Jin

(Department of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Clay has been widely used in the preparation of clay supported adsorbents and catalysts due to a series of excellent properties. Those clay products have been widely applied to the degradation of refractory organic wastewater. The preparation methods of heterogeneous catalysts based on clay were systematically summarized, and the research status of refractory wastewater degradation based clay heterogeneous catalysts was introduced. The separation of heterogeneous clay-catalysts, control of the morphology, leaching of the active components, kinetics and mechanism of degradation of refractory organic wastewater were still the focus of future research.

Key words clay, heterogeneous catalyst, refractory organic wastewater, research progress

黏土作为一种二维层状、棒状混合矿物材料^[1-2],因成本低廉、环保等优点,得到了科研人员的广泛关注^[3-5]。凹凸棒、硅藻土、膨润土和蒙脱土等黏土被广泛用于吸附剂及催化剂的制备,用于废水中难降解有机物的处理^[6-7]。

近年来,关于废水中难降解有机物的处理方法主要包括:Fenton法、吸附法及生物法。其中,Fenton法因操作简单、无机化程度高等特点被广泛关注^[8]。传统Fenton法因催化组分难以回收利用的缺陷,极大限制了其在废水处理领域的应用^[9]。非均相Fenton催化剂将 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 负载于载体表面,达到回收利用的目的^[10-12]。

1 黏土基非均相催化剂制备方法研究进展

为实现催化组分的回收利用,通常采用的方法

有:(1)以 Fe_3O_4 等磁性物质为磁核^[13-14],将活性组分负载于其表面,通过外界磁场实现回收利用;(2)以黏土^[3,15-16]、碳纳米管和分子筛^[17]等物质为载体,通过离子交换法、浸渍法和溶胶-凝胶法制备非均相催化剂,实现回收及循环利用。但前者实现催化剂组分的分离通常需要消耗大量的电能,不满足环保催化剂的要求。

1.1 离子交换法

离子交换法被广泛应用于水处理、食品工业和环境保护等领域^[18-19]。近年来,离子交换法还被广泛用于非均相催化剂及载体的制备。

罗晋朝等^[20]以蒙脱土为原料,经酸化处理后,采用离子交换法制备Fe-Al-酸化土催化剂。酸化处理可有效提高蒙脱土的比表面积及孔容。Fe-Al-酸化土催化剂在经3次循环利用后,对染料废水中化

基金项目:国家自然科学基金(51302123)

作者简介:陈敏敏(1992-),男,硕士研究生,主要从事环境催化方面的研究。

联系人:张婷(1979-),女,博士,副教授,主要从事环境催化方面的研究。

学耗氧量(COD)的去除率依然高达 68.24%,表现出较高的催化活性和稳定性。谌刚等^[21]以蒙脱土(纯度>98%)为起始原料,采用离子交换法制备 Ti 柱撑黏土(Ti-PILC)载体,通过浸渍法负载 Cr 制备黏土基催化剂,用于 NH_3 还原低温还原脱硝(SCR)反应的研究。经 550℃ 焙烧处理后, Ti-PILC 的比表面积及孔体积远大于原土。同时改性处理大大提高了 Ti-PILC 上活性组分的分散度及催化剂活性。陆光^[22]以钙基蒙脱土为原料,采用离子交换法制备 Ti-PILC 催化剂载体及 Cu-Ti-PILC 黏土基催化剂,用于丙烯选择还原 NO 的研究。在 Cu-Ti-PILC 催化剂中添加 Mn、Ru、Pd 或 Ag 等金属元素对其进行金属改性处理,考察 Cu-Ti-PILC 的催化活性和抗硫抗水性能。Pd 和 Ag 的添加可有效提高 Cu-Ti-PILC 的催化活性,获得较高的 N_2 收率。

1.2 浸渍法

浸渍法适用于稀有贵金属、低组分含量及高机械强度催化剂的制备。近年来,浸渍法被广泛应用非均相催化剂及吸附剂的制备^[23-24]。

童晶等^[25]以蒙脱土、Al-PILC、AlMn-PILC 为载体, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液为前驱体制备复合催化剂,用于废水中氯苯的降解研究。 $\text{CrCe}(9:1)/\text{AlMn-PILC}$ 在氯苯的降解过程中表现出较高的催化活性,氯苯降解率可达 100%。王红琴等^[26]以硅藻土为原料,经 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 改性、焙烧处理后作为载体,制备黏土基催化剂,并作为非均相 Fenton 催化剂对甲基橙废水进行降解研究。非均相 Fenton 反应中引入超声条件,可有效促进反应体系对废水中难降解有机物的去除。Azmi 等^[27]以班达尔-巴鲁黏土(BBC)为原料,经 NaCO_3 改性后作为载体,采用浸渍法制备 Fe-BBC 催化剂。经 NaCO_3 改性处理, BBC 的孔体积和比表面积得到了有效提高。随着焙烧温度的升高及焙烧时间的延长, Fe/BBC 的催化性能呈逐渐降低的趋势。焙烧温度的升高和焙烧时间的延长不仅降低了 BBC 的比表面积,同时还不利于 Fe^{2+} 在 BBC 表面的负载及活性组分的裸露。

1.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法被广泛应用于材料学^[28]、催化剂^[29]及色谱分析^[30]等众多领域。

武改美^[31]以膨润土为催化剂载体, K、Co、Mo 为活性组分,采用溶胶-凝胶与等体积浸渍相结合的方法制备黏土基催化剂 K-Co-Mo/膨润土,用于 CO 加氢合成醇的研究。黏土基载体在浸渍前后基本保持了原有的介孔结构。Mo 负载量的提高可有效促

进 Mo^{6+} 向 Mo^{4+} 的转化,并且催化剂在 773K 下还原产生的 $\text{Mo}^{\delta+}$ ($0 < \delta < 4$),可作为非解离 CO 的吸附中心促进醇的合成。Belver 等^[32]以有机金属黏土 Cloisite® 30B 为原料,采用改进的溶胶-凝胶法制备催化剂 Ce-TiO₂/Cloisite® 30B,用于废水中难降解有机物罗丹明及苯的降解研究。黏土/Ti 和 Ce/Ti 的比值变化都会影响 Ce-TiO₂/Cloisite® 30B 的比表面积,并且随着焙烧温度的升高及 Ce/Ti 比值的增大, Ce-TiO₂/Cloisite® 30B 中 TiO₂ 的 X 射线衍射峰强度逐渐减小,催化活性明显下降。在制备 Ce-TiO₂/Cloisite® 30B 黏土基催化剂中, 1C/1Ti-Ce_{0.25}/Cloisite® 30B 对降解废水中罗丹明及苯的催化效率最高。Belver 等^[33]利用溶胶-凝胶法制备 W-TiO₂/Cloisite® 30B 黏土基光催化剂,用于废水中难降解有机物莠去津的降解研究。催化剂组分中掺杂 W 所形成的 W^{6+} 替代 TiO₂ 晶体结构中的 Ti^{4+} ,使得催化剂晶体变大,且催化剂的晶体大小与 W 含量密切相关,随着 W 含量的增加催化剂的晶体呈逐渐增大的趋势。

黏土基催化剂的比表面积远大于原土比表面积^[27,34-35],黏土材料的加入有效改善了催化剂活性组分的团聚问题。在黏土基催化剂的制备过程中,各组分间的比例关系、焙烧温度及焙烧时间的变化直接影响到催化剂比表面积、孔径及空隙体积的大小和催化活性,制备过程中需对以上因素进行严格控制。

2 黏土基催化剂处理难降解废水

2.1 单活性组分黏土基催化剂

单活性组分黏土基催化剂与贵金属掺杂型黏土基催化剂、多活性组分黏土基催化剂相比,具有制备过程简单、组分间影响小等优点。FeO、TiO₂、 α -Fe₂O₃、 β -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和 CuO 等常作为活性组分,用来制备单活性组分黏土基催化剂^[34-35]。Akkari 等^[36]以 Na-蒙脱土(CLO)、加夫萨蒙脱土(TSM)和海泡石(Sep)黏土为原料,经十六烷基三甲基溴化铵有机改性处理后作为载体,制备 ZnO/黏土催化剂。这 3 种 ZnO-黏土催化剂对废水中亚甲基蓝(MB)的光降解均具有明显的催化效果,其中 ZnO/CLO 的催化性能明显强于 ZnO/TSM 和 ZnO/Sep,废水中 MB 的光降解效率可高达 100%。Azmi 等^[27]以经 Na_2CO_3 改性的 BBC 黏土为载体,采用浸渍法制备 Fe-BBC 催化剂,用于含酸性绿 25(AG25)染料废水的降解研究。其中 Fe/BBC300/4

对废水中 AG25 的脱色率可达 99%。Hadjltaief 等^[35]以 TUN 为载体,制备 TiO_2/TUN 黏土基光催化剂,用于废水中阴离子活性蓝 19(RB19)的光降解研究。废水中 RB19 的光氧化降解过程符合准一级 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型。 TiO_2/TUN 黏土基催化剂可以催化 H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 Na_2CO_3 分解产生自由基,氧化降解废水中的 RB19。 TiO_2/TUN 黏土基催化剂催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解 RB19,废水中 COD 的去除效率可达 100%。

2.2 贵金属掺杂型黏土基催化剂

贵金属掺杂的催化剂具有比单活性组分催化剂更高的催化性能,贵金属的掺杂可有效提高催化剂的催化活性。Ce、W、Cu 和 Ni 等金属常被用来制备贵金属掺杂型黏土基催化剂。贵金属物质的掺杂不仅在一定程度上使得催化剂晶体结构变大,而且还可有效抑制光电子复合,提高光催化剂的催化性能。Belver 等^[32]以有机金属黏土 Cloisite[®] 30B 为原料,采用改进的溶胶-凝胶法制备 Ce- $\text{TiO}_2/\text{Cloisite}^{\text{®}}$ 30B 黏土基催化剂,用于废水中有机污染物罗丹明 B(RHB)及苯的光降解研究。Ce- $\text{TiO}_2/\text{Cloisite}^{\text{®}}$ 30B 黏土基催化剂对废水中 RHB 的脱色率可高达 80%,且 RHB 的脱色过程满足一级动力学模型。Belver 等^[33]采用溶胶-凝胶法制备 W- $\text{TiO}_2/\text{Cloisite}^{\text{®}}$ 30B 黏土基催化剂,用于废水中除草剂莠去津的降解研究。活性组分中掺杂的 W,有效降低了 TiO_2 的能带隙,提高了催化剂催化性能及废水中有机污染物的去除率。W- $\text{TiO}_2/\text{Cloisite}^{\text{®}}$ 30B 催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解废水中莠去津的效率可高达 100%。王鹤等^[37]以凹凸棒黏土为原料,采用溶液法制备 Cu/ TiO_2 /改性凹凸棒(Cu/ TiO_2/CTOA)黏土基催化剂,用于废水中难降解有机污染物丙酮的降解研究。十六烷基三甲基溴化铵的改性处理有效改善了凹凸棒黏土表面的疏水性能。Cu/ TiO_2/CTOA 催化废水中丙酮的去除率可高达 90.32%,明显高于商用 TiO_2 的催化性能;同时 Cu 的掺杂可有效抑制光电子的复合,提高光催化反应效率。朱鹏飞等^[38]以硅藻土为原料,采用溶胶-凝胶法制备 La-N- TiO_2 /硅藻土光催化剂,用于染料废水的降解研究。该 La-N- TiO_2 /硅藻土光催化剂对废水中翠兰染料的去除率可达 92%以上。

2.3 多活性组分黏土基催化剂

不同催化活性组分间的相互影响引起催化剂催化活性的改变,考虑不同组分间的相互影响在催化

剂制备及应用领域具有重大的现实意义。金属氧化物 CuO、 Fe_2O_3 、 CaSO_4 、 TiO_2 、ZnO 和 SnO_2 等常被用来制备多活性组分黏土催化剂^[38-39]。Hadjltaief 等^[34]以 TUN 为原料,采用改进的溶胶-凝胶法制备 ZnO- TiO_2/TUN 黏土基催化剂,用于废水中有机污染物甲基绿(MG)的降解研究。 $\text{pH}=6.32$ 时, ZnO- TiO_2/TUN 对废水中 MG 的去除率高达 100%,并且 MG 的降解过程符合准一级 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型。ZnO- TiO_2/TUN 催化剂经 3 次循环使用后,对废水中 MG 的去除率依然可达 98.3%。李志林等^[40]以凹凸棒黏土(ATP)为载体,制备 $\text{CaSO}_4/\text{TiO}_2\text{-ATP}$ 黏土基催化剂,用于废水中活性大红染料的降解研究。 $\text{CaSO}_4/\text{TiO}_2\text{-ATP}$ 催化剂催化废水中活性大红染料的去除率高达 89.6%,并且 $\text{CaSO}_4/\text{TiO}_2\text{-ATP}$ 经 5 次循环使用后,催化活性并未发生明显下降。张莉莉等^[41]以 ATP 为原料,采用原位溶胶-凝胶法制备催化剂 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-ATP}$,用于废水中甲基橙的降解研究。经 SnO_2 、 TiO_2 负载,可明显改善凹凸棒黏土的表面形貌, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-ATP}$ 催化废水中甲基橙的光降解率高达 99%。

3 结语

黏土基催化剂在难降解废水处理领域的应用,有效解决了难降解废水处理领域的难题。黏土基非均相催化剂在 Fenton 反应领域的应用有效拓宽了 Fenton 反应的 pH 操作条件,但依然没有解决催化剂分离、回收、循环利用的难题。目前,大多黏土基催化剂均为纳米材料,难以实现分离、回收及重复利用。黏土基催化剂在废水中难降解有机物处理的过程中,存在活性组分的浸出,目前关于催化剂活性组分浸出的研究依然较少。

未来黏土基催化剂制备方面的研究应主要集中在以下几个方面:(1)开发寻找成本较低、活性组分负载简单、结构稳定的催化剂载体;(2)通过有机无机改性、柱撑等方法进行处理,以提高黏土基催化剂载体的负载量及催化剂比表面积;(3)采用离子交换法、浸渍法和溶胶-凝胶法制备出活性组分浸出小、催化活性高、性能稳定的黏土基催化剂;(4)通过离子交换法、浸渍法和溶胶-凝胶法对催化剂形貌及结构进行有效控制。

关于黏土基催化剂在难降解有机废水处理领域的研究应主要集中在以下两个方面:(1)制备大颗粒型黏土基非均相催化剂,实现催化剂的分离、回收及

循环利用;(2)黏土基非均相催化剂降解废水中难降解有机物动力学过程及反应机理的研究。

参考文献

- [1] Muthuvel I, Krishnakumar B, Swaminathan M. Solar active fire clay based hetero-fenton catalyst over a wide pH range for degradation of acid violet 7[J]. Journal of Environmental Science, 2012, 24(3): 529-535.
- [2] Herney-Ramirez J, Vicente M A, Madeira L M. Heterogeneous photo-fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2010, 98(1-2): 10-26.
- [3] Hassan H, Hameed B H. Fe-clay as effective heterogeneous fenton catalyst for the decolorization of reactive blue 4[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 912-918.
- [4] Ramirez J H, Costa C A, Madeira L M, et al. Fenton-like oxidation of orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, 71(1-2): 44-56.
- [5] Navalon S, Alvaro M, Garcia H, et al. Heterogeneous fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites[J]. Cheminform, 2010, 99(1-2): 1-26.
- [6] Yadav G D, Bisht P M, Lande S V. Regioselective nitration of *o*-xylene by using a novel clay-based shape-selective acid catalyst[J]. Catalysis Today, 2009, 141(1-2): 56-60.
- [7] Espantaleón A G, Nieto J A, Fernández M, et al. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters[J]. Applied Clay Science, 2003, 24(1-2): 105-110.
- [8] Gonzalez-Olmos R, Martin M J, Georgi A, et al. Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar fenton-like reactions at neutral pH[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 125(3): 51-58.
- [9] Zhang A, Wang N, Zhou J, et al. Heterogeneous fenton-like catalytic removal of *p*-nitrophenol in water using acid-activated fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, s201-202(1): 68-73.
- [10] Ji F, Li C, Zhang J, et al. Heterogeneous photo-fenton decolorization of methylene blue over $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2-3): 1979.
- [11] Liu T, You H, Chen Q W. Heterogeneous photo-fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over $\text{Fe}(\text{III})$ - SiO_2 catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 860-865.
- [12] Tian S H, Tu Y T, Chen D S, et al. Degradation of acid orange II at neutral pH using $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ as a heterogeneous fenton-like catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1-3): 31-37.
- [13] 刘杰, 赵志伟, 王威, 等. 以磁性 Fe_3O_4 - MnO_2 核壳结构复合材料为 Fenton 催化剂氧化去除水中 4-氯酚[J]. 水处理技术, 2014, 40(7): 20-23.
- [14] 郭冬雪, 宗海伦, 吴一泓, 等. 蒸汽相水解法制备磁性光催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 及其光催化性能[J]. 中国科技论文, 2014(6): 637-641.
- [15] Roulia M, Vassiliadis A A. Clay-catalyzed phenomena of cationic-dye aggregation and hydroxo-chromium oligomerization[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2009, 122(1): 13-19.
- [16] Garrido-Ramírez E G, Theng B K G, Mora M L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-a review[J]. Applied Clay Science, 2010, 47(3-4): 182-192.
- [17] 洪新, 唐克. NaY 分子筛的改性及吸附脱氮性能[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(2): 214-220.
- [18] 魏健, 王璠, 徐东耀, 等. 离子交换法处理含 Mn^{2+} 废水的研究[J]. 中国锰业, 2009, 27(4): 25-29.
- [19] 戴玉锦, 张敏艳, 徐珏. 离子交换法提取橙皮果胶的研究[J]. 江苏农业科学, 2005(2): 103-106.
- [20] 罗晋朝, 路程, 孙琪娟, 等. 铁镍铝柱撑蒙脱土协同过氧化氢降解模拟染料废水[J]. 广州化工, 2016, 44(1): 98-99.
- [21] 湛刚, 寿瑾枫, 任洁琼. Ti 柱撑黏土负载 CrCe 催化剂用于低温 NH_3 -SCR 脱硝性能研究[J]. 广东化工, 2015, 42(20): 77-79.
- [22] 陆光. 柱层黏土催化剂上丙烯选择还原 NO 反应的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [23] 张占梅, 何世德, 周富春. 超声辐射浸渍法制备 $\text{Fe-Ni-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂及性能研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 173-177.
- [24] 赵晓媛, 张亚平, 仲佳鑫, 等. 超声波浸渍法制备 MnO/TiO 催化剂低温选择性催化还原 NO[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2011, 41(6): 1225-1230.
- [25] 童晶, 夏晓丹, 左树锋. AlMn 复合柱撑黏土负载 CrCe 催化剂用于氯苯催化降解性能初探[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(2): 156-164.
- [26] 王红琴, 刘勇健. 非均相 Fenton 和非均相 US-Fenton 体系中甲基橙降解动力学[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3673-3678.
- [27] Azmi N H M, Ayodele O B, Vadevelu V M, et al. Fe-modified local clay as effective and reusable heterogeneous photo-fenton catalyst for the decolorization of acid green 25[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(4): 1459-1467.
- [28] 孙剑秋, 宫璐, 沈静, 等. 溶胶-凝胶法制备多孔晶体材料 C12A7-Cl^- [J]. 物理化学学报, 2010, 26(3): 795-798.
- [29] 徐鑫, 王晓静, 胡中华, 等. 溶胶-凝胶和浸渍-水热制备方法对 TiO_2/AC 光催化剂结构和性能的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(1): 79-86.
- [30] 田桂英. 凝胶色谱分析法在测定 β -内酰胺类抗生素高分子聚合物中的应用[J]. 天津药学, 2010, 22(3): 65-67.
- [31] 武改美. K-Co-Mo/clay 催化剂的制备、结构及 CO 加氢合成醇性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- [32] Belver C, Bedia J, Álvarez-Montero M A, et al. Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO_2 /clay heterostructures[J]. Catalysis Today, 2016, 266: 36-45.

(下转第 224 页)