



Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂制备条件对其催化降解 含聚丙烯酰胺废水活性的影响

胡 旻, 吕树祥, 邱元来

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以 Fe₂O₃ 为活性组分, γ -Al₂O₃ 为载体, 采用浸渍法制备了 Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂, 并将其用于催化降解模拟聚丙烯酰胺(PAM)废水. 考察了催化剂制备条件对催化活性的影响, 得出最佳制备工艺条件为: 以 Fe(NO₃)₃ 水溶液为浸渍液、活性组分负载量 20%、焙烧时间 3 h、焙烧温度 500 °C. 在温度为 60 °C、pH=7.0、催化剂加入量为 2 g/L, H₂O₂ 的质量浓度为 0.6 g/L 的条件下对质量浓度为 400 mg/L 聚丙烯酰胺废水进行降解, 反应 90 min 后废水中聚丙烯酰胺相对分子质量降解率最高可达 90%以上, COD_{Cr} 去除率达 86%, 显示出了较高的催化活性. Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂经过多次重复使用, 催化活性基本没有降低, 使用寿命长.

关键词: Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂; 聚丙烯酰胺; 催化氧化; 过氧化氢

中图分类号: X505

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2010)03-0039-04

Effect of Preparation Process for Fe₂O₃/Al₂O₃ Catalyst on the Catalytic Activity for Degradation of Wastewater Containing Polyacrylamide

HU Yang, LÜ Shu-xiang, QIU Yuan-lai

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The ferric oxide catalysts were prepared by impregnation method with γ -Al₂O₃ used as a carrier, Fe₂O₃ as the active component. The catalysts were used to catalytic oxidation of analogy polyacrylamide (PAM) wastewater. The effects of preparation process for catalyst on the catalytic activity were investigated. It was observed that the optimum conditions for catalyst preparation process: the Fe(NO₃)₃ aqueous solution for the impregnation fluid, the active component loading of 20%, the calcination time is 3 h and calcination temperature was 500 °C. 90% molecular weight of polyacrylamide and 86% COD_{Cr} is removed after 90 min in the presence of 2 g/L Fe₂O₃/Al₂O₃ catalyst, 0.6 g/L H₂O₂, at pH = 7.0 and $t = 60$ °C. The catalyst showed high catalytic activity. After several time repeat-used, the catalytic activity has not been reduced.

Keywords: Fe₂O₃/Al₂O₃ catalyst; polyacrylamide; catalytic oxidation; hydrogen peroxide

我国是世界上三次采油^[1]工业化程度最高的国家, 在聚合物驱油技术的应用上也走在世界前列. 聚合物驱油已成为我国陆上老油田的战略性重大技术, 聚丙烯酰胺(PAM)^[2]是聚合物驱油的首选聚合物, 因为它具有水溶性好、易水解、黏度高等优点, 明显提高了原油的产量. 但是, 聚丙烯酰胺在为油田生产提高采收率的同时, 对地面工程也产生了相当恶劣的影

响. 注入地层的聚丙烯酰胺大幅增加了混合液的黏度和乳化性, 使油水分离难度加大, 造成采出水含油量严重超标. 另外, 聚丙烯酰胺残留在环境中会发生缓慢降解, 释放出有毒的丙烯酰胺单体, 这将给当地环境带来巨大的长期性影响^[3]. 因此, 寻找一种高效降解聚丙烯酰胺的方法是聚丙烯酰胺使用者和环境保护者一直在研究的课题^[4].

收稿日期: 2009-11-08; 修回日期: 2009-12-15

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金计划资助项目(20080516)

作者简介: 胡 旻(1984—), 男, 江西高安人, 硕士研究生; 通信作者: 吕树祥, 副教授, lshx@tust.edu.cn.

高级氧化技术^[5](简称 AOPs) 又称深度氧化技术, 是运用氧化剂、电、光照、催化剂等(如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/TiO_2) 在反应中产生活性极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 再通过自由基与有机化合物间的加合、取代、电子转移、断键、开环等作用, 使废水中难降解的大分子有机物氧化降解成为低毒或者无毒的小分子, 甚至直接分解成为 CO_2 和 H_2O , 达到无害化的目的. 高级氧化处理技术广泛应用于有毒、难降解工业废水如制药、油田化工、印染等有机废水的处理中, 已经逐渐成为难降解废水处理研究的热点. 其中, 应用最多的是 Fenton 试剂法($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$)^[6-7], 但是, 由于 Fenton 试剂是均相催化反应, 处理后废水中含有大量的铁离子, 造成二次污染, 导致废水还需要进一步的后续处理. 近些年来, 一些文献报道了关于非均相催化剂催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 如金属氧化物, 称之为 Fenton-like 试剂^[8-13], 运用非均相催化剂能够有效弥补均相催化剂进行水处理的缺陷. 本文以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, Fe_2O_3 为活性组分, 制备非均相负载型催化剂, 对采油废水中聚丙烯酰胺进行降解.

1 实验

1.1 试剂与仪器

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 分析纯, 天津市大港一中化工厂; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 工业级, 南开大学催化剂厂; 聚丙烯酰胺, 分析纯, 天津市北方化玻购销中心; 质量分数 30% 的双氧水, 天津市江天化工技术有限公司.

便携式 pH 计, 上海精密科学仪器有限公司; 马弗炉, 天津市科学器材设备厂; 乌氏黏度计, 上海良品玻璃仪器厂.

1.2 催化剂制备

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体采用饱和浸渍法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 称取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 用少量蒸馏水溶解, 摇匀, 加入一定量的 Al_2O_3 , 不停地搅拌直至均匀, 在室温下浸渍 12 h, 使浸渍液完全被载体吸附. 将浸渍好的催化剂置于电热恒温鼓风干燥箱中, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干一段时间直至恒重, 在马弗炉中高温下焙烧.

1.3 分析方法

将配制好的模拟废水(自来水配制, PAM 质量浓度为 400 mg/L) 200 mL 加入三口烧瓶, 用 NaOH 溶液和 H_2SO_4 溶液调节混合体系的 pH, 调节搅拌器的转速, 加入一定质量分数 30% 的 H_2O_2 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 计时开始反应. 三次采油废水温度一

般在 $40\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$ ^[14], 因此实验温度控制在 $60\text{ }^\circ\text{C}$.

模拟 PAM 废水的特性黏度和 COD_{Cr} 均按国家标准分析方法分析^[15], 对于高分子聚合物, 溶液的特性黏度取决于聚合物的相对分子质量大小, 溶液特性黏度的降低, 说明聚合物分子链断开, 导致相对分子质量降低, 因此, 废水特性黏度能够反映出聚丙烯酰胺的降解效果, 通过测定废水的特性黏度计算出聚丙烯酰胺的相对分子质量. 本实验模拟废水中聚丙烯酰胺的降解效果由聚丙烯酰胺相对分子质量降解率 x 和 COD 去除率 y 表达, x 和 y 的计算式如下:

$$x = (M_0 - M_t) / M_0 \times 100\%$$

$$y = (\text{COD}_0 - \text{COD}_t) / \text{COD}_0 \times 100\%$$

式中: M_0 和 COD_0 为溶液中初始聚丙烯酰胺相对分子质量和 COD 值; M_t 和 COD_t 为 t 时刻溶液中聚丙烯酰胺相对分子质量和 COD 值.

2 结果与讨论

2.1 制备条件对催化剂活性的影响

2.1.1 浸渍液

分别以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液为浸渍液, 在焙烧温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 3 h 和负载量为 20% 的条件下制得 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 在温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 7.0、 H_2O_2 质量浓度为 0.6 g/L 和催化剂加入量为 2 g/L 的条件下, 分别用这两种催化剂对 PAM 废水进行降解, 考察催化剂的活性, 结果如图 1 所示.

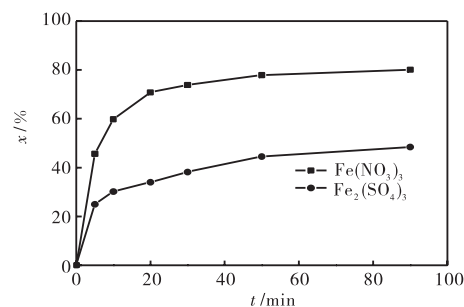


图 1 不同浸渍液对催化剂活性的影响

Fig.1 Effect of different impregnated solution on catalyst activity

由图 1 可知, 90 min 后, 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液为浸渍液制得的催化剂对 PAM 的催化降解效果较好, PAM 相对分子质量降解率能够达到 80%, 而以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液为浸渍液制得的催化剂参与的催化降解反应, 其 PAM 相对分子质量降解率在 48% 左右. 由此可以看出, 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液为浸渍液制得的催化剂催化活性好.

2.1.2 负载量

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液为浸渍液, 在固定焙烧温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和焙烧时间 3 h 的条件下, 制备负载量不同的催化剂, 在温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH } 7.0$ 、 H_2O_2 质量浓度 0.6 g/L 和催化剂加入量为 2 g/L 的条件下, 分别用上述制备的不同负载量的催化剂对 PAM 废水进行降解, 考察催化剂的活性, 结果如图 2 所示。

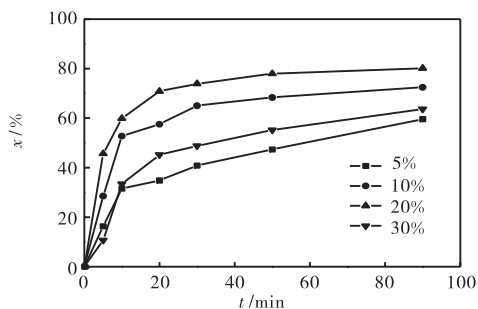


图 2 不同负载量对催化剂活性的影响

Fig.2 Effect of the amount of active composition loading on catalyst activity

由图 2 可知, 当活性组分负载量低于 20% 时, 随着活性组分负载量的增加催化剂活性也增加, 由于负载量为 5% 和 10% 的催化剂的活性组分负载量较小, 导致催化剂的催化活性较差. 当活性组分负载量为 20% 时, 催化剂对 PAM 降解的催化活性最好, 90 min 后 PAM 相对分子质量降解率达到 80% . 活性组分负载量继续增加, 催化剂活性却略有降低。

2.1.3 焙烧时间

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液为浸渍液, 固定焙烧温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和负载量 20% 的条件下, 进行不同时间的焙烧制备出 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 在温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH } 7.0$ 、 H_2O_2 质量浓度 0.6 g/L 和催化剂加入量 2 g/L 的条件下, 分别用上述制备的不同焙烧时间的催化剂对 PAM 废水进行降解, 考察催化剂的活性, 结果如图 3 所示。

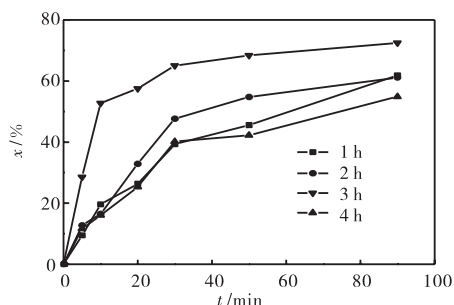


图 3 焙烧时间对催化剂活性的影响

Fig.3 Effect of calcination time on catalyst activity

由图 3 可知, 焙烧时间为 3 h 时制得的催化剂活性最好, 反应 90 min 后, PAM 相对分子质量降解率

可达 72% 以上. 焙烧时间过短或过长均不利于活性组分进入载体微孔和负载在载体表面, 导致催化剂活性降低, 因此, 最佳焙烧时间定为 3 h .

2.1.4 焙烧温度

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液为浸渍液, 固定焙烧时间 3 h 和负载量 20% 的条件下, 在不同焙烧温度下制备出 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH } 7.0$ 、 H_2O_2 质量浓度 0.6 g/L 和催化剂加入量 2 g/L 的条件下, 分别用上述不同焙烧温度下制备的催化剂对 PAM 废水进行降解, 考察催化剂的活性, 结果如图 4 所示。

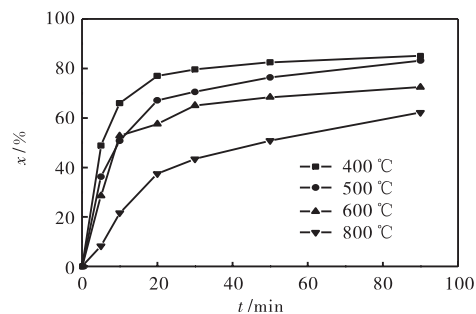


图 4 焙烧温度对催化剂活性的影响

Fig.4 Effect of calcination temperatures on catalyst activity

由图 4 可知, 在焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的催化剂活性最好, 90 min 后, PAM 相对分子质量降解率可达 85% , 随着焙烧温度的升高, 催化剂活性明显降低. 焙烧温度太高, 一方面由于晶粒的长大使催化剂比表面积迅速减小, 影响催化活性; 另一方面温度过高可能会引起催化剂烧结, 使活性组分在载体表面团聚, 从而影响催化活性。

2.2 催化剂对 PAM 废水 COD_{Cr} 的去除效果

在上述实验确定的最佳催化剂制备条件下制备出 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH } 7.0$ 、 H_2O_2 质量浓度 0.6 g/L 和催化剂加入量 2 g/L 的降解条件下, 考察 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 PAM 废水 COD_{Cr} 的去除效果, 结果如图 5 所示。

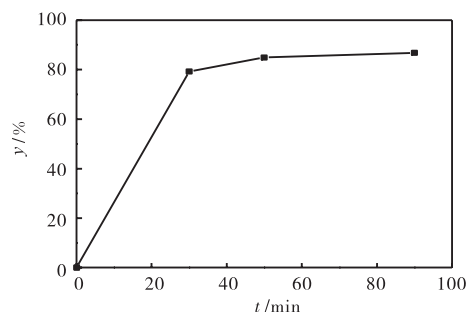


图 5 催化剂对 PAM 废水 COD_{Cr} 的去除效果

Fig.5 Dependence of COD_{Cr} removal rate on reaction time

随着反应时间的延长, COD_{Cr} 去除率增加, 反应超过 1 h 后, COD_{Cr} 去除率增加趋势不明显, COD_{Cr}

去除率随时间的变化规律与 PAM 相对分子质量降解率随时间的变化规律相同,90 min 后 COD_{Cr} 去除率达到 86.8%。这说明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 PAM 废水降解比较完全,产物大部分为 CO_2 和 H_2O 。

2.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的使用寿命

在温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 7.0、 H_2O_2 质量浓度 0.6 g/L 和催化剂加入量 2 g/L 的降解条件下,使用最佳条件下制备的催化剂对 PAM 废水进行降解反应。反应 90 min 后,将使用过的催化剂过滤分离,不经任何处理直接用于下一次实验,如此重复利用,结果如图 6 所示。从图中可以看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为一种非均相催化剂,催化 H_2O_2 氧化降解 PAM 寿命很长,重复使用 7 次后,活性没有明显变化,PAM 相对分子质量降解率依然可达 90%,这说明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可循环使用,是一种性能优良的非均相催化剂。

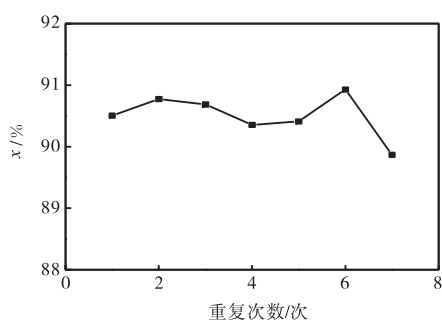


图 6 催化剂重复使用对 PAM 降解的影响

Fig.6 Effect of repeat-used catalyst on PAM removal

3 结 论

(1) 以不同工艺条件制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,得出最佳催化剂制备工艺条件为:以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液为浸渍液,活性组分负载量 20%,焙烧时间 3 h,焙烧温度 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 H_2O_2 降解含聚丙烯酰胺废水具有很好的效果,反应 90 min 后,废水中聚丙烯酰胺相对分子质量降解率最高可达 90%以上, COD_{Cr} 去除率达 86.8%。

(3) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂使用寿命长,不经任何处理的催化剂重复使用 7 次后催化活性基本没有降低,可循环使用,具有很好的应用前景。

参考文献:

[1] 冈秦麟. 论我国的三次采油技术[J]. 油气采收率技术, 1998,5(4):1-7.
[2] 邹启贤,陆正禹. 油田废水处理综述[J]. 工业水处理,

2001,21(8):1-3.

- [3] 柳志刚,姚学俊. 聚丙烯酰胺在不同水处理应用中的探讨[J]. 广东化工,2008,35(3):62-63.
[4] 包木太,陈庆国,王娜,等. 油田污水中聚丙烯酰胺(HPAM)的降解机理研究[J]. 高分子通报,2008(2):1-8.
[5] 李凡修,陆晓华,梅平,等. 高级氧化技术用于油田废水处理的研究进展[J]. 油田化学,2006,23(2):188-192.
[6] 邵强,闫光绪,王嘉麟,等. Fenton 试剂氧化降解聚丙烯酰胺污水及其反应动力学研究[J]. 环境污染与防治,2007,29(10):754-758.
[7] 李金莲,李会,陈颖,等. Fenton 技术降解 HPAM 过程中离子影响的研究[J]. 石油炼制与化工,2007,38(11):29-32.
[8] Dantas T L P, Mendonça V P, José H J, et al. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$ [J]. Chemical Engineering Journal,2006,118(1/2):77-82.
[9] Nejad M A, Jonsson M. Reactivity of hydrogen peroxide towards Fe_3O_4 , Fe_2CoO_4 and Fe_2NiO_4 [J]. Journal of Nuclear Materials,2004,334(1):28-34.
[10] De Laat J, Le T G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2006,66(1/2):137-146.
[11] Makhotkina O A, Preis S V, Parkhomchuk E V. Water delignification by advanced oxidation processes:Homogeneous and heterogeneous Fenton and H_2O_2 photo-assisted reactions[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2008,84(3/4):821-826.
[12] Baldrian P, Merhautová V, Gabriel J, et al. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2006,66(3/4):258-264.
[13] Monfared H H, Amouei Z. Hydrogen peroxide oxidation of aromatic hydrocarbons by immobilized iron(III)[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2004,217(1/2):161-164.
[14] 李安婕,刘红,王文燕,等. 生物活性炭流化床净化采油废水的效能及特性[J]. 环境科学,2006,27(5):918-923.
[15] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002.