

金属催化剂的选择和制备对 麦草畏降解效果的影响研究

何 曦, 陈 岚

(华北电力大学 环境工程系, 河北 保定 071003)

摘要: 分别以 13X, NaY 和漂珠为催化剂载体, 以 Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} 等过渡金属离子为不同的活性组分, 在不同的灼烧条件下制成催化剂, 并将其应用于催化臭氧氧化法降解农业生产用品麦草畏中。实验结果显示, 以 13X 为载体、分别以 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 作为活性组分、灼烧条件为 600 °C 时制备的催化剂对麦草畏的降解效果最好。

关键词: 催化臭氧氧化技术; 催化剂载体; 活性组分; 麦草畏

中图分类号: O643.36; X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2017)03-0035-05

DOI: 10.16160/j.cnki.tsxyxb.2017.03.008

A Study on the Effect of the Selection and Preparation of Metal Catalysts on the Degradation of Dicamba

HE Xi, CHEN Lan

(Department of Environmental Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: With 13X, NaY and floating beads as the catalyst carrier and Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} as active components, the authors of this paper have prepared catalysts in different calcination conditions, and applied them to catalytic ozonation to degrade dicamba in agricultural production. The experiments results show that the degradation efficiency of wheat straw is the best when the burning conditions are 600 °C with 13X as the carrier and Fe^{3+} and Mn^{2+} as active components.

Key Words: catalytic ozonation method; catalyst carrier; active component; degradation; dicamba

0 引言

臭氧氧化技术是近年发展起来的一种新兴技术, 被广泛使用, 也越来越为人们所重视。虽然臭氧氧化技术是一种高效的氧化技术, 具有反应速度快、反应完全、不对环境造成二次污染等优点, 但是由于臭氧对有机物降解的选择性

强, 利用率低, 发生成本高, 这就需要臭氧与其他方法联合使用来实现对有机物的降解。催化臭氧氧化技术是在臭氧氧化技术中选择性地引入催化剂, 以提高氧化速率, 缓和反应条件, 特别适于处理难降解和高浓度有机污染物。由于催化剂的加入, 臭氧被加快分解成羟基自由基,

作者简介: 何曦(1993—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事有机物催化降解研究。

其氧化性优于臭氧的氧化性,提高了氧化能力,使得一些很难被降解的有机物可以通过这一技术被彻底氧化成水和二氧化碳^[1]。

麦草畏是一种安息香酸系列除草剂,属于有机农药,由于其除杂草性能良好,被广泛应用于农业生产。麦草畏在正常情况下比较稳定,具有抗氧化能力、抗水解能力以及中等环境持久性^[2],长期使用会造成土壤环境的微污染,而且其致癌性、致畸性也会对人类的健康造成极大的危害^[3]。

本研究拟制备一组催化剂以辅助臭氧氧化技术对麦草畏进行降解,目的是通过考察麦草畏的降解效果来确定金属催化剂的选择和制备条件。选用的催化剂载体为 13X、NaY、漂珠,它们属于分子筛中的几种。分子筛是一种具有独特空间结构的介孔材料,是一种新型的催化剂载体^[4]。所负载的金属为 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 等,它们均属于

过渡金属离子。过渡金属具有较丰富的电子性质,有较大且容易变形的电子云,这有利于接触反应物和反应产物的脱去^[5]。

1 实验内容

1.1 药品与仪器

实验所需试剂如表 1 所示;所需仪器如表 2 所示。

表 1 实验试剂

试剂名称	纯度	生产厂家
麦草畏	95%	上海源叶生物科技有限公司
硝酸锌	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
硝酸铁	分析纯	天津市北方天医化学试剂厂
硝酸铅	分析纯	天津市天大化工实验厂
硝酸镉	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
硝酸铬	分析纯	天津市北方天医化学试剂厂
硝酸镍	分析纯	天津市风船化学试剂科技有限公司
硝酸锰	分析纯	上海沃凯生物技术有限公司
硝酸铜	分析纯	天津启轮化学科技有限公司

表 2 实验仪器

仪器名称	型号	生产商
臭氧发生器	3S-A3	北京同林科技有限公司
超纯水系统	ROE 100	上海康雷分析仪器有限公司
回旋式振荡器	HY-5B	常州朗越仪器制造有限公司
恒温磁力搅拌器	81-2	上海司乐仪器有限公司
马弗炉	JK-SX2-2.5-10N	上海精密科学仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHZ-ⅢB	临海市谭氏真空设备有限公司
电子天平	FA1104A	上海精天电子仪器有限公司
数显鼓风干燥器	101-0B	上海叶拓仪器仪表有限公司
高精度全自动交流稳压器	TND-1500VA	德力西集团有限公司
液相色谱仪	LC3100	安徽皖仪科技股份有限公司

1.2 无负载催化剂的制备

空白:取 13X、NaY、漂珠各 10 g 放入封口袋中贴标签备用。

空白灼烧 600 °C:取 13X、NaY、漂珠各 10 g 放入马弗炉中升温至 600 °C 灼烧,4 h 后降至 400 °C,恒温 1 h 后冷却至室温,装入封口袋中贴标签备用。

1.3 有负载催化剂的制备

1.3.1 温度因素催化剂的制备

取 13X、NaY、漂珠各 3 份,每份 10 g,并分

为三组。取 FeSO_4 27.8 g 溶于 1 L 去离子水中制得 0.1 mol/L FeSO_4 溶液。将上述催化剂载体和 100 mL 活性组分 FeSO_4 按表 3 中的组合分别装入锥形瓶中,封口,在回旋震荡搅拌器中震荡 12 h 后取出,用循环水式多用真空泵进行抽滤,烘干后用研钵将滤饼研成粉末放入马弗炉中,A 组升温至 400 °C 灼烧 4 h,恒温 1 h 后冷却至室温,装入封口袋中贴标签备用;同样,B 组升温至 600 °C 灼烧,C 组升温至 800 °C 灼烧,4 h 后分别降至 400 °C,恒温 1 h 后冷却至

室温,装入封口袋中贴标签备用。

表 3 温度因素催化剂的制备方案

催化剂	400 ℃	600 ℃	800 ℃
10 g 13X+0.1 mol/LFe ²⁺ 溶液	A1	A2	A3
10 g NaY+0.1 mol/LFe ²⁺ 溶液	B1	B2	B3
10 g 漂珠+0.1 mol/LFe ²⁺ 溶液	C1	C2	C3

1.3.2 负载金属离子种类因素催化剂的制备

将各金属离子溶液(0.1 mol/L,100 mL)

表 4 负载不同金属离子催化剂的制备方案

载体	0.1mol/L Zn ²⁺ 溶液	0.1mol/L Fe ³⁺ 溶液	0.1mol/L Pb ²⁺ 溶液	0.1mol/L Cd ²⁺ 溶液	0.1mol/L Cr ²⁺ 溶液	0.1mol/L Ni ²⁺ 溶液	0.1mol/L Mn ²⁺ 溶液	0.1mol/L Cu ²⁺ 溶液	无
10g13X	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
10gNaY	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
10g 漂珠	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9

1.4 实验及检测

1.4.1 实验

水浴温度保持 25 ℃,向反应器中加入约 0.9 g已负载催化剂及 900 mL 麦草畏溶液。打开气泵鼓气,旋开氧气瓶,将流量调至 1 L/min。打开臭氧发生器,关闭气泵,闭合反应器,向反应器通气的同时开始计时,在 0,2 min,4 min,6 min,8 min,10 min,15 min 时各抽取一次试样。将得到的待测液放入冰箱静置 12 h,待臭氧挥发完毕后用液相色谱法检测待测液的浓度。

1.4.2 检测

溶液中麦草畏浓度采用高效液相色谱法测定。该高效液相色谱仪为紫外可见光检测器,检测波长设为 230 nm,使用氙灯,流动相是甲醇和水 7:3(体积比)的混合溶液,流速为 1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 将温度作为影响因子的实验结果分析

图 1—3 分别为负载 Fe²⁺ 的 13X,NaY,漂珠经 400 ℃,600 ℃,800 ℃ 灼烧后对麦草畏的降解效果。在反应体系中,麦草畏的浓度都有随反应时间的增加而下降的趋势,并且下降趋势明显。就降解效果而言,灼烧 600 ℃ 的催化剂对麦草畏的降解效果最好,其次是灼烧 400 ℃ 的催化剂,灼烧 800 ℃ 的催化剂对麦草畏的降解效果最差。分析原因可能是在负载过程中,灼烧到 400 ℃ 时,金属离子没能很好地负

与 10 g 催化剂载体分别加入到锥形瓶内混合均匀,封口,在回旋震荡搅拌器内震荡 12 h 后取出,用循环水式多用真空泵进行抽滤,烘干后用研钵将滤饼研成粉末放入马弗炉中,600 ℃ 灼烧 4 h 后降温至 400 ℃,恒温 1 h 后冷却至室温,装入封口袋贴标签备用。负载不同金属离子催化剂的制备方案如表 4 所示。

载到催化剂载体上;而灼烧到 800 ℃ 时,由于过高的温度将催化剂载体的孔结构烧坏,导致金属离子负载效果不佳,从而对麦草畏的降解效果变差。所以,选取 600 ℃ 作为最佳灼烧温度。

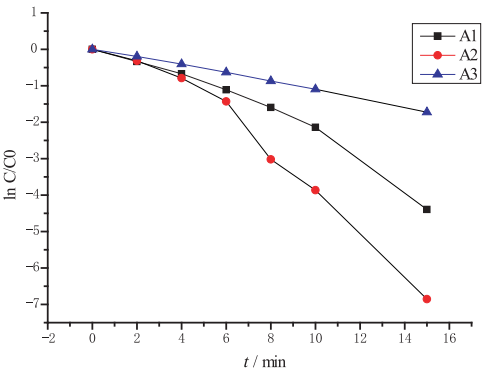


图 1 负载 Fe²⁺ 的 13X 经 400 ℃,600 ℃,800 ℃ 灼烧后对麦草畏的降解效果比较

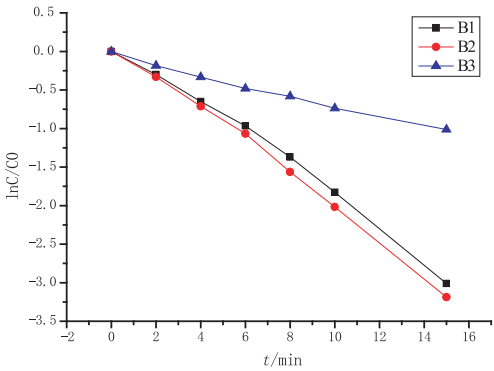


图 2 负载 Fe²⁺ 的 NaY 经 400 ℃,600 ℃,800 ℃ 灼烧后对麦草畏的降解效果比较

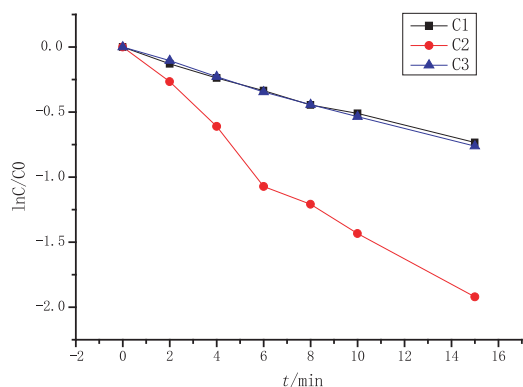


图 3 负载 Fe^{2+} 的漂珠经 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧后对麦草畏的降解效果比较

2.2 将负载的金属离子种类作为影响因子的实验结果分析

图 4—6 为负载不同金属离子的 13X, NaY, 漂珠经 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧后对麦草畏的降解效果。由图 4—6 可知,在臭氧—无负载催化剂和臭氧—有负载催化剂的体系中,在反应时间内,麦草畏的浓度呈现随时间增加而逐渐降低的趋势。就降解的程度而言,负载金属离子的催化剂对麦草畏的降解程度大于未负载金属离子的催化剂的降解程度。图 4 显示,负载不同金属离子的 13X 催化剂在反应 15 min 时对麦草畏的降解效率均达到了 99.7% 及以上。由图 5 可知,分别负载了三价铁离子和锰离子的 NaY 催化剂在反应 15 min 时对麦草畏的降解效率都达到了 96.93% 以上。在图 6 中,负载三价铁离子和负载锰离子的漂珠催化剂对麦草畏的降解效果最好,在反应时间 15 min 时,降解效率分别为 85.05% 和 86.72%。综上所述,以 13X 为载体的催化剂对麦草畏的降解具有显著效果,所以选取 13X 作为最优的催化剂载体;以三价铁离子和锰离子作为活性组分较其他离子对麦草畏的降解效果更为显著,这可能是由于三价铁离子和锰离子的负载,使臭氧更易于在其活性部位被吸附和分解,从而产生更多的羟基自由基来降解麦草畏,而且铁和锰价格较为低廉,所以,从经济性和实用性的角度考虑,选取三价铁离子和锰离子作为催化剂的活性组分。

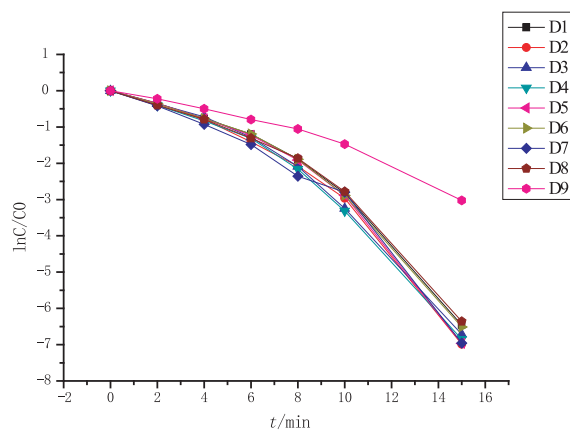


图 4 13X 负载不同金属离子后对麦草畏的降解效果比较

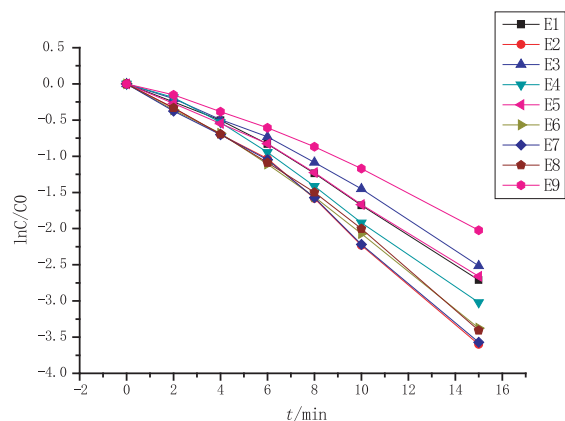


图 5 NaY 负载不同金属离子后对麦草畏的降解效果比较

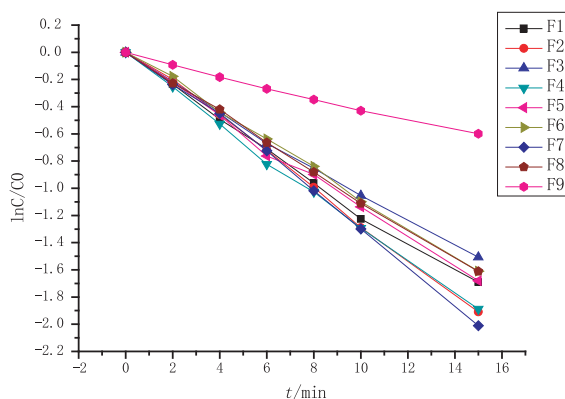


图 6 漂珠负载不同金属离子后对麦草畏的降解效果比较

3 结论

(1) 将 13X, NaY, 漂珠负载金属离子并分别灼烧 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后作为催化剂,在通入臭氧的反应体系中对麦草畏进行降解,经

比较,灼烧 600 °C 的催化剂对麦草畏的降解效果最好,所以,600 °C 可作为制备催化剂的最佳灼烧温度。

(2)三价铁离子和锰离子作为活性组分负载在 13X 载体上,对麦草畏的降解效果最为显著,并且铁和锰廉价易得,所以,13X 可作为最优的催化剂载体,三价铁离子和锰离子作为最佳的催化剂活性组分。

参考文献:

- [1] 陆洪宇,马文成,张梁,等. 臭氧催化氧化工艺深度处理印染废水[J]. 环境工程学报, 2013,7(8),2873 - 2876.
- [2] Hendric Nollet, Murie Roels, Pierre Lutgen,

et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash[J]. Chemosphere, 2003, 53(6): 655 - 665.

- [3] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. Science, 2006, 313(5790):1072 - 1077.
- [4] 尚会建,张少红,赵丹,等. 分子筛催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2011(S1): 407 - 410.
- [5] 陈珊珊. 催化臭氧氧化工艺中粉煤灰基催化剂的制备及应用研究[D]. 苏州:苏州科技学院, 2014.

(责任编辑:李秀荣)

(上接第 17 页)

- [2] Yendrapalli K, Mukkamala S, Sung A H, et al. Biased support vector machines and kernel methods for intrusion detection[J]. World Congress on Engineering, 2007, 1(2):321 - 325.
- [3] 王睿. 关于支持向量机参数选择方法分析[J]. 重庆师范大学学报:自然科学版, 2007(2):36 - 38.
- [4] 张国宣,孔锐,郭立,等. 支持向量机中核函数的分类研究及组合使用[C]. 中国电子学会电路与系统学会第十八届年会论文集, 2004.
- [5] Smola A J, Scholkopf B. A tutorial on support vector regression[J]. Statistics and Computing, 2004, 14(3):199 - 222.
- [6] Goldsmith A J, Chua S G. Variable-power mqam for fading channels [J]. IEEE Trans. on Communications, 1997, 45(10):

1218 - 1230.

- [7] 曹国超,郑刚. 用于心电波形度量及适于 K 近邻方法的核函数的选择[J]. 天津理工大学学报, 2009(5):42 - 45.
- [8] 符欲梅,朱芳,咎昕武. 基于支持向量机的桥梁健康监测系统缺失数据填补[J]. 传感技术学报, 2012, 25(12):1706 - 1710.
- [9] 王鹏,朱小燕. 基于 RBF 核的 SVM 的模型选择及其应用[J]. 计算机工程与应用, 2003, 39(24):72 - 73.
- [10] 李琳,张晓龙. 基于 RBF 核的 SVM 学习算法的优化计算[J]. 计算机工程与应用, 2006, 42(29):190 - 192.
- [11] Deris A M, Zain A M, Sallehuddin R. Overview of support vector machine in modeling machining performances [J]. Procedia Engineering, 2011, 24(8): 308 - 312.

(责任编辑:夏玉玲)