

不同载体镍基催化剂激活过硫酸盐降解 酸性橙7的实验研究

张馨月, 张静, 张永丽

(四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

摘要: 分别以沸石、陶粒和硅胶为载体,采用浸渍法制备了不同载 Ni 催化剂 Ni/沸石、Ni/陶粒、Ni/硅胶。通过电镜扫描 SEM、X 射线衍射(XRD)及 X 射线光电子能谱(XPS)对 3 种催化剂进行表征,并对不同镍基催化剂催化过硫酸钠(PS)降解酸性橙 7(AO7)的实验性能进行了考察。结果表明: Ni/沸石、Ni/陶粒、Ni/硅胶的主要负载物是 NiO,对 AO7 的最佳去除率分别达到 34.9%、46.3%、65.7%,而 Ni/硅胶具有较好活性的主要原因可能是与 Ni/沸石、Ni/陶粒相比,表面负载的 NiO 未表现出团聚状态, NiO 结晶度较好、分散度最大、颗粒尺寸最小,载体与镍活性组分的相互作用较强。

关键词: 沸石; 陶粒; 硅胶; 酸性橙 7; Ni 基负载型催化剂; 浸渍法

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2016)03-0018-05

Nickel – based catalyst with different supports activating persulfate in degradation of acid orange 7

ZHANG Xinyue, ZHANG Jing, ZHANG Yongli

(Department of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Taking different supports (zeolite, ceramsite and silica gel) as carrier, the paper prepared different nickel – based catalysts such as Ni/zeolite, Ni/ceramsite and Ni/silica gel through impregnation. The three kinds of catalysts were characterized by means of scanning electron microscope (SEM), X – ray diffraction (XRD) and X – ray photoelectron spectroscopy (XPS), and investigated the different nickel – based catalysts catalyzing sodium persulfate (PS) for the experiments of degrading the acid orange 7 (AO7). The results showed that the main load of different nickel – based catalysts is NiO. The degradation rate of AO7 can achieve 33.1%, 44.7% and 44.7% respectively with catalysts of Ni/zeolite, Ni/ceramsite and Ni/silica gel. Compared with Ni/zeolite and Ni/ceramsite, the main reason for Ni/silica gel having good activity probably derived from the good crystallinity, the largest dispersity, the smallest size of Nickel grain and the more active of the interaction with nickel active component.

Key words: zeolite; ceramsite; silica gel; acid orange 7; Ni – based catalysts; impregnation

过硫酸盐高级氧化技术是近年来发展起来的以硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)为主要活性物种降解污染物的新型高级氧化技术^[1]。利用不同过渡金属离子催化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 简便易行, 容易实现且节约能源, 被公认为是产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 利用最普遍, 也是最良好的方法^[2]。

为提高高级氧化技术在水处理中催化剂的重复

利用效率,降低相对成本,有效分离产物与催化剂,一般采用负载型金属催化剂^[3]。周丹等^[4]用超声浸渍法制备负载型金属催化剂 Fe/AC,通过催化 H_2O_2 降解 BPA 的效率达 90%;卢查根^[5]利用 $\text{O}_3/\text{Mn}-\text{Fe}/\text{载体硅胶}$ 催化氧化体系降解氯苯和硝基苯,去除率分别为 98.91% 和 69.71%。其中, Ni 基催化剂价格低、活性高,因此被研究者广泛应用,但

收稿日期: 2016-01-25; 修回日期: 2016-03-21

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51508353)

作者简介: 张馨月(1990-),女,贵州贵阳人,在读研究生,从事高级氧化技术研究。

通讯作者: 张永丽(1958-),女,四川眉山人,教授,博士生导师,主要从事水处理方面研究。

基于 Ni 基催化剂的高级氧化技术应用于水处理的研究很少^[6-10]。沸石、陶粒和硅胶比表面积大、吸附性能高,具有耐酸、耐碱、热稳定性好等性能,拥有成本低廉,无二次污染的优势,成为水处理应用的理想载体^[11-13]。

本文采用浸渍焙烧法把 Ni 负载于不同载体(如硅胶、陶粒、沸石)制得不同催化剂复合物 Ni/沸石、Ni/陶粒、Ni/硅胶,通过电镜扫描(SEM)、X 射线衍射(XRD)及 X 射线光电子能谱(XPS)对各个催化剂进行了表征并考察分析了不同镍基催化剂激活 PS 降解 AO7 染料废水的实验特性。

1 材料与方法

1.1 实验材料及设备

试剂:斜发沸石(浙江神石创业有限公司),页岩陶粒(宜兴市麦克水处理设备厂),硅胶(青岛鑫起来硅胶有限公司),氢氧化钠(分析纯),盐酸(35%~37%)、酸性橙 7(AO7,分析纯),六水合硝酸镍(分析纯),磷酸二氢钠(分析纯),磷酸氢二钠(分析纯),过硫酸钠(PS,分析纯),亚硝酸钠(分析纯)。

仪器:超声清洗仪(宁波新芝生物科技股份有限公司),SHA-BA 水浴恒温振荡器(金坛市科析仪器有限公司),UV-2802PC 紫外分光光度计(尤尼柯上海仪器公司),保护气氛箱式炉(成都兴天宇实验仪器有限公司)。

1.2 催化剂制备

将经过超声波清洗后的沸石用蒸馏水反复冲洗,于 105℃ 烘箱中干燥至恒重后用 10% 的氢氧化钠和盐酸分别浸泡 24 h;将处理后的沸石放入 105℃ 烘箱中干燥至恒重,封袋密封保存;取一定量干燥后的沸石,分别浸渍于 3%、5%、7% 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,在 50℃ 恒温振荡器中震荡 18 h;静置一段时间,滤去溶液,放入烘箱中干燥,然后将干燥后的材料置于 N_2 保护气氛箱式炉中,以 2℃/min 的升温速度分别加热至 550℃,并恒温煅烧 3 h,分别制得 Ni/沸石-3%、Ni/沸石-5%、Ni/沸石-7%;同理制得 Ni/陶粒-3%、Ni/陶粒-5%、Ni/陶粒-7%。

将硅胶经超声波清洗后用蒸馏水反复冲洗,再将冲洗后的硅胶放入 105℃ 烘箱中干燥至恒重,封袋密封保存;取一定量干燥后的硅胶,于 200℃ 箱式炉里煅烧 2 h 后浸渍于 3%、5%、7% 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,在 50℃ 恒温振荡器中振

荡 18 h;静置一段时间后,滤去溶液,放入烘箱中干燥,然后将干燥后的材料置于 N_2 保护气氛箱式炉中,以 2℃/min 的升温速度加热至 550℃,恒温煅烧 4 h,分别制得 Ni/硅胶-3%、Ni/硅胶-5%、Ni/硅胶-7%。

1.3 实验方法

所有反应均在 500 mL 烧杯中进行,反应温度 25℃,反应溶液体积 500 mL,以磷酸-磷酸盐缓冲溶液控制 $\text{pH} = 7 \pm 0.2$ 并用磁力搅拌器保障反应溶液充分混合。在反应初始 AO7 浓度为 10 mg/L,PS 浓度为 2.0 mmol/L 的条件下,以同时投加 2.0 g 催化剂 Ni/沸石、Ni/陶粒、Ni/硅胶记为反应开始,分别在 0、10、20、30、40、50、60、90 min 取 10 mL 反应溶液于预加有终止剂 NaNO_2 的比色管中振荡 20 s,用分光光度计在波长 484 nm 处测定染料浓度降解。

1.4 催化剂表征

SEM:JSM-7500 型扫描电子显微镜。电镜分辨率为 1 μm ,工作电压为 15.0 kV。

XRD:催化剂的 XRD 分析所采用仪器为日本理学 Dmax-3BX 射线粉末衍射仪,分析条件为管压 35 kV,管流 30 mA。

XPS:英国 Kratos 公司的 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪 Al 靶(1486.6 eV),X 光枪功率为 12 kV $\times$ 15 mA,分析室本底真空 2×10^{-7} Pa。

2 结果分析

2.1 不同镍基催化剂的 SEM 结果

如图 1 不同镍基催化剂的 SEM 图像所示,利用浸渍法将 Ni 负载于沸石、陶粒、硅胶后,通过与未负载的原材料比较,载体表面不均匀地分散着形状不规则的颗粒物增多。Ni/沸石-5% 和 Ni/陶粒-5% 表面生长的 Ni 表现出一定程度的团聚状态,而 Ni/硅胶-5% 未见团聚状态,说明催化剂在水溶液中具备良好的分散性,有助于 AO7 的降解。

2.2 不同镍基催化剂的 XRD 结果

图 2 不同镍基催化剂的 XRD 衍射图谱中,Ni/沸石-5%、Ni/陶粒-5%、Ni/硅胶-5% 分别在 2θ 为 43.39°、43.20°、37.15°、43.20°、62.81° 出现相应的 NiO 的衍射峰,属立方晶系结构^[14]。从 NiO 的(200)晶面分析,Ni/沸石-5%、Ni/陶粒-5% 相应的 NiO 的衍射峰很微弱,NiO 可能呈非晶态。而 Ni/硅胶形成的衍射峰比其他的催化剂的衍射峰凸显且尖锐,表明 Ni/硅胶-5% 表面 NiO 的结晶度较好^[15-16]。

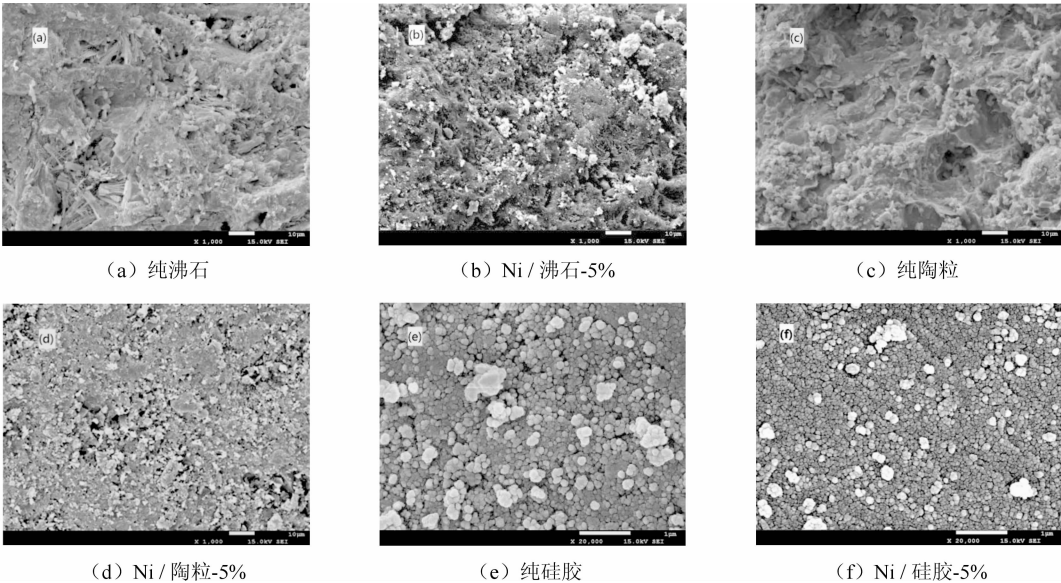
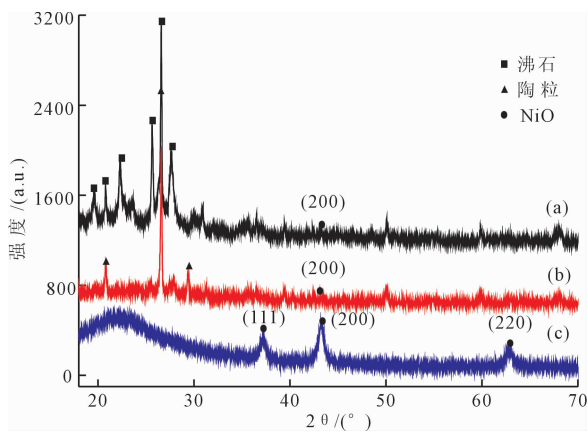


图 1 不同镍基催化剂的 SEM 图像



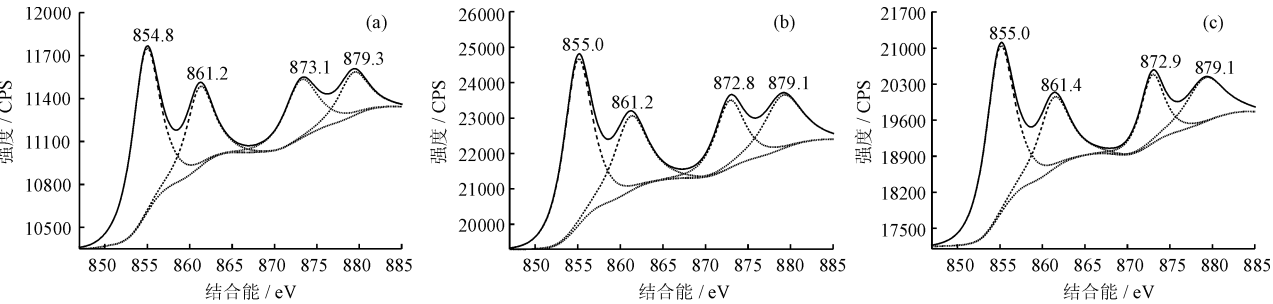
(a) Ni/沸石 - 5% ; (b) Ni/陶粒 - 5% ; (c) Ni/硅胶 - 5%
图 2 不同镍基催化剂的 XRD 衍射图谱

各个催化剂上的 NiO 特征峰的宽度有很大差别, Ni/沸石 - 5%、Ni/陶粒 - 5% 和 Ni/硅胶 - 5% 催化剂中 NiO 的 (200) 主晶面的半峰宽大小分别为 0.05、0.31、0.62, 表明 NiO 颗粒尺寸从大到小依次为 Ni/沸石 - 5% > Ni/陶粒 - 5% > Ni/硅胶 - 5%。NiO 颗粒长大可能是由于载体比表面积小, 与活性组分的相

互作用比较弱。由于载体硅胶 NiO 的结晶度比较好, 可能与活性组分有很强的相互作用, 限制了 NiO 颗粒的长大, 使得 NiO 颗粒尺寸最小^[17]。

2.3 不同镍基催化剂的 XPS 结果

如图 3 不同镍基催化剂 Ni2p 域的 XPS 图谱所示, 851 ~ 862 eV 区域有 2 个主要的峰对应 Ni2p_{3/2} 的结合能, 其中位于 855.0 eV 附近的峰与 NiO 的结合能相对应^[18-19]; 872 ~ 880 eV 区域有 2 个明显的峰对应 Ni2p_{1/2} 的结合能, 其中位于 872 eV 的峰与 NiO 中 Ni²⁺ 的结合能一致^[20]。从 Ni2p 区光电子能谱位于 855.0 eV 附近的主峰看出, 催化剂 Ni/沸石 - 5% 上 NiO 的电子结合能为最低——854.8 eV, 说明 Ni/沸石 - 5% 催化剂上镍活性组分的电子供给强度为最大, 反应中可以对吸附于其上的反应物相对比较容易地给出电子, 也说明沸石与镍活性组分的相互作用较弱。Ni/陶粒 - 5% 和 Ni/硅胶 - 5% 的电子结合能都是 855.0 eV, 其镍活性组分的电子供给强度相对较小, 说明陶粒和硅胶与镍活性组分的相互作用相对较强^[21]。



(a) Ni/沸石 - 5% ; (b) Ni/陶粒 - 5% ; (c) Ni/硅胶 - 5%

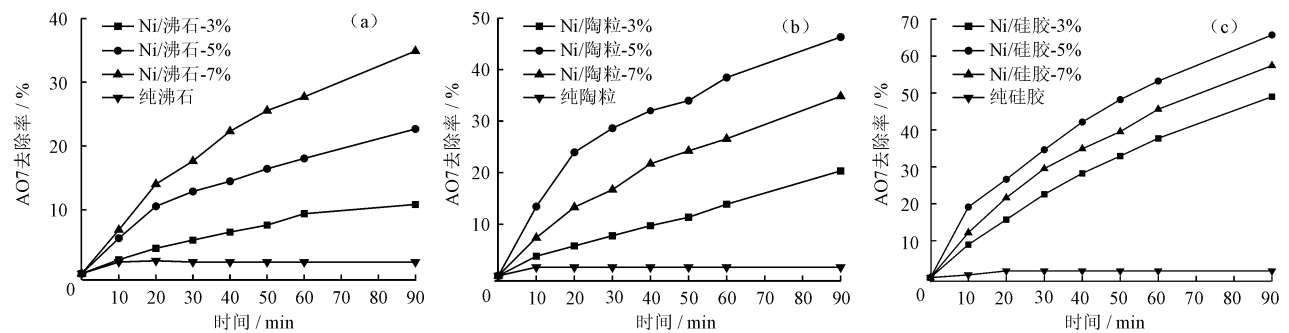
图 3 不同镍基催化剂 Ni2p 域的 XPS 图谱

从图 3 XPS 谱图垂直的纵轴分析,Ni/沸石 - 5%、Ni/陶粒 - 5% 和 Ni/硅胶 - 5% 中镍光电电子峰的强度分别为 11708. 2 (c/s)、24579. 0 (c/s)、20890. 0(c/s),说明 XPS 仪器在相同面积的表面分析区域,Ni/陶粒 - 5% 催化剂上检测到的 NiO 数量最多,Ni/陶粒 - 5% 催化剂表面 NiO 的分散度在三者中最低。Ni/沸石 - 5% 的镍光电电子峰的强度值最低,表明 Ni/沸石 - 5% 表面的 NiO 分散度在三者中最高。Ni/硅胶 - 5% 的镍光电电子峰的强度为前两者

的中间值,分散程度介于两种催化剂之间^[21]。催化剂的活性和稳定性与催化剂上镍的分散度有关,分散度越大,NiO 的晶粒度越小,催化剂的反应活性越高^[18]。

2.4 不同镍基催化剂激活 PS 降解 AO7

通过浸渍法将 Ni 负载于不同载体制得不同催化剂复合物 Ni/沸石、Ni/陶粒、Ni/硅胶,并将其用于催化 PS 降解 AO7 染料废水的实验中,结果如图 4 所示。



1. (a) Ni/沸石 - 5%; (b) Ni/陶粒 - 5%; (c) Ni/硅胶 - 5%; 2. AO7 = 10 mg/L;PS = 2.0 mmol/L;Ni/硅胶 = 2.0 g;pH = 7;t = 298 K

图 4 镍基催化剂对 AO7 去除率的影响

降解试验结果显示,随着 Ni/沸石的 Ni 浸渍量不断增加,AO7 的去除率提高,而 Ni/陶粒和 Ni/硅胶在 Ni 浸渍量为 5% 时较其他的浸渍量较好。单纯沸石、陶粒、硅胶的吸附效果都较差,而经过浸渍法处理焙烧的 Ni/沸石、Ni/陶粒和 Ni/硅胶催化 PS 在 90 min 内最好的去除率分别为 34. 9%、46. 3%、65. 7%,分别提高了 33. 1%、44. 7%、63. 9%,提高效果较明显。

从前面 SEM 结果分析出,Ni/沸石 - 5% 和 Ni/陶粒 - 5% 表面负载的 Ni 呈现出一定的团聚状态。Ni 的团聚可能会导致 Ni 物种活性中心数目减少,使催化剂活性下降^[22-23]。

由于载体的稳定性、载体与活性组分之间的相互作用不同,使 Ni 的团聚程度不同,会导致 Ni/沸石 - 5% 和 Ni/陶粒 - 5% 催化 PS 降解 AO7 效果有很大差别^[24-25]。另外,Ni/沸石 - 5%、Ni/陶粒 - 5% 和 Ni/硅胶 - 5% 中 Ni 在检测元素 Ni、O、Si、Al 中所占的百分比分别为 1. 21%、3. 40%、3. 53%,其中 Ni/沸石 - 5% 载 Ni 含量最少,Ni/硅胶 - 5% 最多。

结合 SEM、XRD、XPS 结果分析得出,导致 Ni/硅胶 - 5% 催化剂有较高催化活性的主要原因可能来自 3 个方面:第一,与 Ni/沸石 - 5%、Ni/陶粒 - 5% 相比,Ni/硅胶 - 5% 表面生长的 NiO 未表现出团

聚状态;第二,载 Ni 含量最多,分散程度又较大,NiO 的晶粒度较小;第三,载体与镍活性组分的相互作用较强。Ni/沸石 - 5% 虽然分散程度最大,但负载 Ni 的含量最少,与 Ni 活性组分的相互作用又很弱,所以 Ni/陶粒 - 5% 比 Ni/沸石 - 5% 效果好。

3 结 论

3 种镍基催化剂均有显著效果,Ni/沸石、Ni/陶粒、Ni/硅胶在 90 min 催化氧化 PS 降解 AO7 达到最佳效果为 34. 9%、46. 3%、65. 7%,分别提高了 33. 1%、44. 7%、63. 9%。

结合表征结果看出,Ni/沸石 - 5%、Ni/陶粒 - 5%、Ni/硅胶 - 5% 的主要负载物是 NiO。载镍沸石和载镍陶粒表面生长的 NiO 表现出一定程度的聚集生长状态,可能是导致催化活性下降的原因,而硅胶表面负载的 NiO 未表现出聚集生长状态,分布比较均匀。

Ni/硅胶与 Ni/沸石、Ni/陶粒相比,表面 Ni 结晶度较好,颗粒尺寸最小,是 Ni/硅胶具有较好活性的原因之一。沸石与镍活性组分的相互作用较弱,而陶粒和硅胶与之作用相对较强,其中 Ni/硅胶负载的 Ni 含量最多,分散度最大,所以 Ni/硅胶催化效果最好。

参考文献:

- [1] 杨世迎, 杨鑫, 王萍, 等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J]. 现代化工, 2009(4): 13-19.
- [2] Fernandez J, Maruthamuthu P, Renken A, et al. Bleaching and photobleaching of orange II within seconds by the oxone/ Co^{2+} reagent in Fenton-like processes[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2004, 49(3): 207-215.
- [3] 魏作君, 黄勇, 刘迎新, 等. 离子液体在非均相催化反应中的应用研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27(5): 13-17.
- [4] 周丹, 王春晖, 赵永红. Fe/AC 非均相 Fenton 体系降解 BPA[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5284-5288.
- [5] 卢查根. $\text{O}_3/\text{Mn}-\text{Fe}/$ 载体硅胶催化氧化地下水中有机污染物的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [6] Karthikeyan J, Song H, Olsbye V, et al. Supported nickel based catalysts, Ni/Mg(Al)O, for natural gas conversion, prepared via delamination and restacking of MgAl- and NiAl-Nanosheets[J]. Topics in Catalysis, 2015, 58(14-17): 877-886.
- [7] Kawi S, Kathiraser Y, Ni Jun, et al. ChemInform abstract: progress in synthesis of highly active and stable nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J]. Chemsuschem, 2015, 46(5): 3556-3575.
- [8] Zhu Tianli, Flytzani-Stephanopoulos M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208(1-2): 403-417.
- [9] Olsbye U, Moen O, Slagtern A, et al. An investigation of the coking properties of fixed and fluid bed reactors during methane-to-synthesis gas reactions[J]. Applied Catalysis A General, 2002, 228(1-2): 289-303.
- [10] Li Tao, Cheng Jun, Huang Rui, et al. Conversion of waste cooking oil to jet biofuel with nickel-based mesoporous zeolite Y catalyst[J]. Bioresource Technology, 2015(197): 289-294.
- [11] 王立久, 张苗苗. 陶粒在水处理中的应用研究简介[J]. 给水排水技术动态, 2004(6): 32-33.
- [12] 崔丹. 沸石在水处理中的应用与展望[J]. 市政技术, 2008(1): 36-38+42.
- [13] 程燕茹, 王玉璽, 蒋南飞, 等. 硅胶的发展现状及应用[J]. 化学工程师, 2014(9): 36-39+51.
- [14] 刘英骏, 付立郡, 唐有祺. NiO 在 TiO₂ 载体表面的分散状态[J]. 分子催化, 1989, 8(3): 173-180.
- [15] Masalska A. Ni-loaded catalyst containing ZSM-5 zeolite for toluene hydrogenation[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 294(2): 260-272.
- [16] Saadi A, Merabti R, Rassoul Z, et al. Benzaldehyde hydrogenation over supported nickel catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2006, 253(1-2): 79-85.
- [17] 孙卫中, 莫若飞, 靳国强, 等. 不同载体的镍基催化剂在甲烷部分氧化反应中的催化行为[J]. 天然气化工, 2006, 31(6): 1-5.
- [18] Kim K S, Davis R E. Electron spectroscopy of the nickel-oxygen system[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1972, 1(3): 251-258.
- [19] 纪敏, 周美娟, 毕颖丽, 等. Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/MgO, Ni/SiO₂ 催化剂上甲烷与二氧化碳重整反应的研究[J]. 分子催化, 1997, 11(1): 6-12.
- [20] 李想, 宗志敏, 姚成, 等. 纳米 Fe₃O₄ 负载镍催化剂的制备及其催化加氢性能[J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2015, 15(1): 60-66.
- [21] 胡全红. 钛酸钡基载体及其负载镍催化剂的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [22] Sun Weizhong, Jin Guoqiang, Guo Xiangyun. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/SiC catalysts[J]. Catalysis Communications, 2005, 6(2): 135-139.
- [23] Ruckenstein E, Hu Yunhang. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 1999, 183(1): 85-92.
- [24] Ruckenstein E, Wang H Y. Effect of support on partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1999, 187(1): 151-159.
- [25] Yan Qiang, Weng W Z, Wan H L, et al. Activation of methane to syngas over a Ni/TiO₂ catalyst[J]. Applied Catalysis A General, 2003, 239(1-2): 43-58.