

文章编号:1008-1542(2012)04-0364-06

皮革废水回收 DMF 工艺中甲酸分解 催化剂的制备及性能研究

张 伟,赵瑞红,冯晓霞,王亚坤,胡会杰

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

摘要:采用共沉淀法制备甲酸分解催化剂,研究了沉淀、老化、辅助剂、焙烧等条件对催化剂活性的影响。研究表明,以醇-水溶液为溶剂,镍锌物质的量比为 1:1.5,柠檬酸为辅助剂,于 60 °C 沉淀、老化 4 h,在 500 °C 氮气氛围下焙烧 4 h 制备的镍锌复合催化剂,对质量分数为 4% 的甲酸-DMF 溶液中甲酸的分解率可达 95.34%。XRD 表征结果表明:所制备催化剂为 Ni/NiO/ZnO 复合催化剂,平均晶粒为 40 nm。该催化剂用于皮革废水回收 DMF 工艺中甲酸的分解,效果良好,可用于工业化生产。

关键词:皮革废水;DMF;甲酸分解;催化剂

中图分类号:X794 文献标志码:A

Study on preparation and properties of catalysts for formic acid decomposition in recycling DMF from leather wastewater

ZHANG Wei, ZHAO Rui-hong, FENG Xiao-xia, WANG Ya-kun, HU Hui-jie

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: The catalyst for formic acid decomposition is prepared by co-precipitation method. The influence of various operation condition on catalyst activity is discussed, including precipitation, aging, auxiliary and calcination. The results of the experiment show that when multiple Ni/NiO/ZnO catalyst, which is prepared with alcohol-water solution as solvent, nickel-zinc molar ratio of 1:1.5(mol), citric acid as the auxiliary, precipitation temperature of 60 °C, aging for 4 h and calcined for 4 h at 500 °C in N₂, is used for formic acid decomposition in low concentration of formic acid-DMF solution, the decomposition rate is up to 95.34%. The characteristic results by XRD show that the prepared catalyst is Ni/NiO/ZnO multiple catalyst with average size of 40 nm. The catalyst can be used for formic acid decomposition in recycling DMF from leather wastewater.

Key words: leather wastewater;DMF;formic acid decomposition;catalyst

在聚氨酯(PU)生产中广泛采用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂,会产生大量含 DMF 的皮革废水。DMF 具有生物毒性,人体长期接触或吸入会阻碍造血机能并造成肝脏障碍,同时对环境造成严重污染。为了消除皮革废水对环境的影响,同时降低生产成本,必须对皮革废水中的 DMF 进行回收并循环利用。在 DMF 回收过程中会产生甲酸,甲酸的产生一方面影响了 DMF 的质量和回收率,另一方面排放含甲酸的废水也会对环境造成一定的污染^[1-3]。当前对于含甲酸废水的处理方法主要有氧化法^[4]、催化分解法^[5]、生化处理法^[6]、电解法^[7]和光催化分解法^[8-9]等,但是这些方法均存在一定的缺点,如设备成本高、反应条件苛刻

收稿日期:2012-02-28;修回日期:2012-05-01;责任编辑:张士莹

作者简介:张 伟(1986-),男,河北昌黎人,硕士研究生,主要从事催化反应过程与工艺方面的研究。

通讯作者:赵瑞红副教授。E-mail:2002b0208@163.com

以及工艺复杂等。相关研究表明,气相甲酸在 NiO 催化剂催化条件下容易分解,但对甲酸-DMF 体系中的甲酸分解尚未见相关报道。

笔者以体积比为 4:1 的乙醇-水溶液为溶剂,采用共沉淀法制备液相甲酸分解催化剂,考察沉淀、老化、辅助剂、焙烧等制备条件对催化剂性能的影响,在低浓度甲酸-DMF 溶液中考察所制备催化剂的活性,采用 XRD 测试技术对制备的催化剂成分及结构进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 甲酸, 草酸, 无水乙醇, 柠檬酸, DMF, 均为分析纯。

1.2 实验步骤

以体积比为 4:1 的乙醇-水溶液为溶剂,溶解一定质量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 主盐,掺杂其他金属硝酸盐,以草酸为沉淀剂,在恒定温度下采用先慢后快的加料方式,维持适度的过饱和度,形成沉淀,调节溶液 pH 值到 9,使沉淀完全。将沉淀经抽滤、洗涤至中性后,于 110 °C 干燥 10 h,再将干燥后的催化剂前躯体在一定温度下焙烧分解,得到镍基复合催化剂。

1.3 催化剂活性测试

恒定催化剂用量,使其质量浓度为 10.0 g/L,加入到质量分数为 4% 的甲酸-DMF 溶液中,沸腾回流 2 h,过滤反应液和催化剂,采用酸碱滴定的方法测定反应前后甲酸的浓度,计算甲酸分解率。

2 结果与讨论

2.1 筛选第二活性金属组分

以体积比为 4:1 的乙醇-水溶液为溶剂,镍盐与其他金属盐物质的量比为 1:1 进行复合,以 0.5 mol/L 的草酸为沉淀剂,溶液 pH 值为 9,沉淀完全后于 500 °C 焙烧 4 h,制备镍锌复合、镍铁复合、镍铜复合催化剂,甲酸的分解率见表 1。

表 1 不同金属掺杂时甲酸的分解率

Tab. 1 Different metal doping rate of decomposition of formic acid

催化剂	NiO/ZnO	NiO/Fe ₃ O ₄	NiO/CuO	ZnO	Fe ₃ O ₄	CuO
分解率/%	80.34	21.57	36.42	42.79	4.88	35.65

由表 1 可以看出,当镍和锌复合时制备出的催化剂对甲酸分解率最高,而镍和铁或者镍和铜复合时催化剂效果较差。这是由于 ZnO 具有脱氢作用^[10],可以促进甲酸发生脱氢反应,提高了催化剂的催化活性。硝酸铁和硝酸镍复合制备的催化剂在反应后酸碱滴定分析时出现了红褐色沉淀,可以推断该铁和镍复合制备的催化剂有一定的溶铁现象。因此镍和锌复合制备的催化剂的催化性能较好。

2.2 复合催化剂的镍锌配比

催化剂制备条件不变,优化复合催化剂中镍和锌的物质的量比,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,当镍和锌以物质的量比为 1:1.5 复合时制备的催化剂催化效果最佳。这是因为催化剂中 ZnO 含量少时,ZnO 能均匀分布在催化剂组分中;随着 ZnO 量的提高,催化剂中活性单元数增加,ZnO 和催化剂中的镍组分之间协同作用增大,因而催化剂催化活性提高。但是 ZnO 量增大到一定程度后,ZnO 和催化剂中镍组分间相互接触的几率会达到最大,协同促进作用达到最大,催化活性最高。如果继续增加 ZnO 量,由于镍物系也是其中的活性组分,因此镍物系组分含量的降低必然使

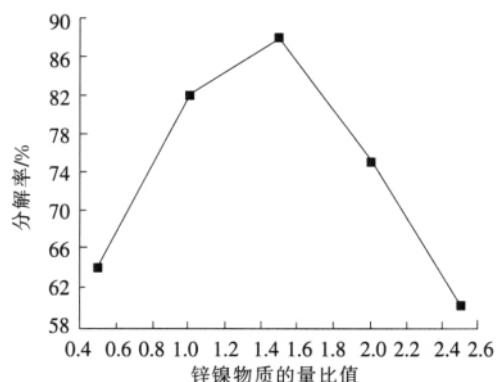


图 1 不同锌镍物质的量比值对催化剂催化性能的影响

Fig. 1 Influence of different nickel-zinc ratio on catalyst performance

ZnO 和催化剂中的镍组分间的协同作用受到影响^[11], 催化剂催化活性也就相应地下降。

2.3 沉淀条件的影响

2.3.1 沉淀温度

确定镍和锌复合的物质的量比为 1 : 1.5, 改变沉淀时的温度, 考察不同沉淀温度对催化剂催化分解性能的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 催化剂的催化性能随着沉淀温度的升高呈现先升高后下降的变化趋势, 较适宜的沉淀温度为 60 °C。这是因为催化剂晶粒越小, 内扩散阻力就越小, 其催化剂活性就越高。沉淀反应过程是晶核生成与晶粒增长相互斗争的过程, 温度升高, 两者速率都变大, 在低温区晶核生成速率提高明显; 而在高温区, 晶粒增长速率提高更大。在该体系中反应温度升高, 反应介质的溶解度升高, 过饱和度降低, 形成晶粒及晶核的生长速度加快, 颗粒在溶液中的浓度变大, 溶液中沉淀物的溶解性增大, 造成晶核对离子的吸附速率下降。这些变化都会使催化剂颗粒的粒径变大, 催化性能也随之降低。沉淀温度高于 60 °C 以后甲酸的分解率降低^[12]。因此较适宜的沉淀温度为 60 °C。

2.3.2 沉淀剂浓度的影响

确定以上实验条件后, 考察沉淀剂浓度对镍锌复合催化剂催化性能的影响, 结果见表 2。

由表 2 可知, 较高浓度的沉淀剂所制备的镍锌复合催化剂催化性能较差, 但当沉淀剂浓度低至 0.5 mol/L 后, 沉淀剂浓度对催化剂催化活性影响不明显, 故选取沉淀剂浓度为 0.5 mol/L。

2.4 辅助剂添加量的影响

以柠檬酸为辅助剂, 改变柠檬酸的添加量(质量分数分别为 5%, 10%, 15%, 20%, 25%), 考察不同柠檬酸添加量对催化剂催化性能的影响, 结果见图 3。

由图 3 可以看出, 辅助剂柠檬酸添加量为 20% (质量分数, 下同) 时催化剂的催化活性较高。这是由于柠檬酸的加入在沉淀形成过程中起到络合作用, 在焙烧时起到一定的还原作用。柠檬酸的添加量为硝酸盐总量的 20% 时, 焙烧时催化剂前驱体可以充分燃烧还原, 得到合适粒径的催化剂颗粒和一定量的单质活性组分, 催化剂的催化活性较高; 相反, 当柠檬酸添加量较少时, 催化剂前驱体在焙烧时氧化还原反应不完全, 容易发生板结; 柠檬酸添加量高于硝酸盐总量的 20% 时, 催化剂催化活性降低, 这可能是因为柠檬酸量过大, 硝酸盐与柠檬酸的氧化还原反应结束后, 过量的柠檬酸在焙烧时会造成催化剂晶粒变大, 催化剂粒径的变大降低了催化剂的催化活性^[13]。

2.5 老化条件的影响

辅助剂柠檬酸的添加量为硝酸盐总量的 20%, 改变老化时的温度和时间, 考察不同老化温度和时间对催化剂催化性能的影响, 结果见图 4 和图 5。

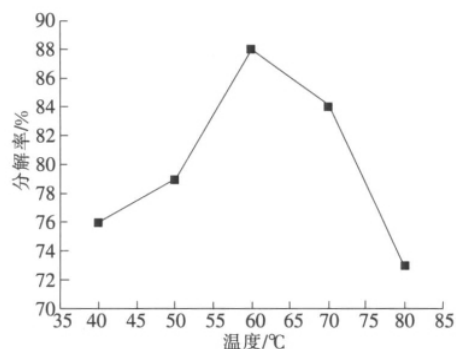


图 2 不同沉淀温度对镍锌催化剂催化性能的影响

Fig. 2 Influence of different precipitation temperature on nickel-zinc catalyst performance

表 2 沉淀剂浓度对催化剂催化性能的影响

Tab. 2 Influence of different precipitant concentration on the catalytic performance impact

$c(\text{草酸})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	分解率/%
0.2	63.45
0.5	64.12
0.8	58.59
1.0	54.65
1.5	52.88

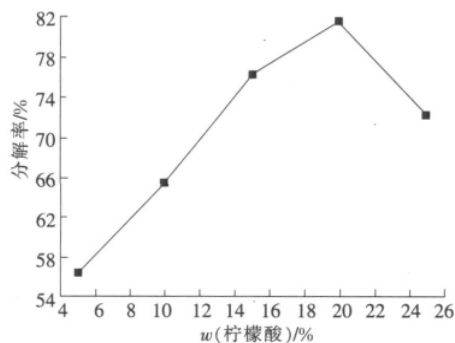


图 3 柠檬酸添加量对镍锌催化剂催化性能的影响

Fig. 3 Influence of different content of citric acid on the nickel-zinc catalyst performance

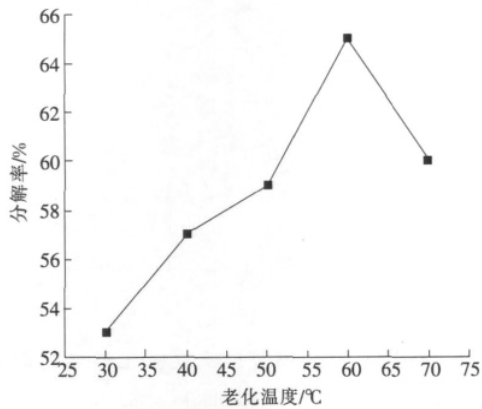


图4 不同老化温度对镍锌催化剂催化性能的影响

Fig. 4 Influence of different aging temperature on the nickel-zinc catalyst performance

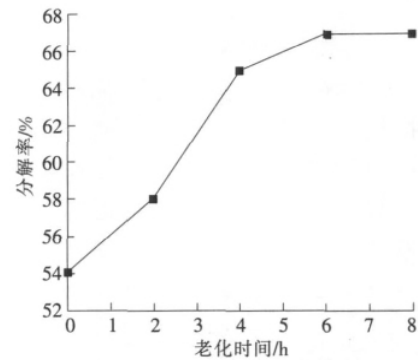


图5 不同老化时间对镍锌催化剂催化性能的影响

Fig. 5 Influence of different aging time for nickel-zinc catalyst performance

由图4可以看出,催化剂的催化活性随着老化温度的升高而先升高后降低,老化温度为60℃时活性最高。这是因为老化温度对催化剂的粒径有影响,老化温度越高,催化剂平均粒径越大,老化温度高于60℃时催化剂的粒径明显增大。同时温度的升高,分子间的布朗运动加剧,催化剂颗粒之间的碰撞几率增大,形成大的团聚体的几率也变大;同时催化剂前驱体过饱和度下降,也不利于沉淀的析出。

由图5可以看出,随着老化时间的延长,镍锌复合催化剂的催化性能越好,老化时间4h比较合适。这是因为老化一段时间,有助于催化剂晶体结构更加完整和紧密,消除有缺陷的晶格^[14]。

2.6 焙烧条件的影响

2.6.1 焙烧温度

改变催化剂的焙烧温度,考察不同焙烧温度对复合催化剂催化性能的影响,结果见图6。

由图6可以看出,500℃为适宜的焙烧温度,在此温度下焙烧后得到的催化剂活性组分之间相互分散均匀,催化剂中的NiO容易还原得到Ni,同时在表面产生较强的酸性中心,这些都有利于甲酸的催化分解。如果焙烧温度过高,则会造成催化剂中活性组分粒子之间发生聚集、长大甚至烧结,催化剂中的镍物系的还原变得困难,催化剂的表面酸性中心消失,催化活性明显下降。当焙烧温度超过800℃后,焙烧的催化剂出现了很明显的烧结现象。

2.6.2 焙烧时间

改变催化剂的焙烧时间,考察不同焙烧时间对复合催化剂催化性能的影响,其结果如图7所示。

由图7可以看出,在相同焙烧温度下,焙烧时间的长短也对催化剂的催化活性有一定的影响,在500℃下焙烧4h得到的催化剂的催化活性较好。这主要是因为焙烧时间太短催化剂前驱体燃烧不充分,焙烧时间太长又会导致催化剂的表面产生烧结现象。因此,较适宜的焙烧条件是焙烧温度为500℃、焙烧时间为4h。

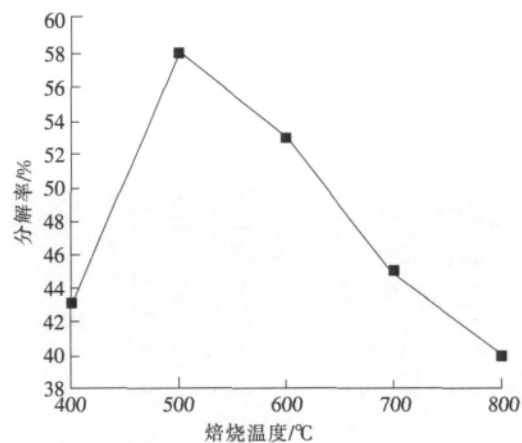


图6 不同焙烧温度对镍锌催化剂催化性能的影响

Fig. 6 Influence of calcination temperature on nickel-zinc catalyst performance

2.6.3 焙烧氛围

焙烧氛围对镍锌催化剂催化性能的影响见表3。

由表3可知,催化剂在不同的焙烧氛围下焙烧后其活性也有差异,在氮气氛围下焙烧后的催化剂活性较好。这主要是由于在氮气氛围下焙烧时,催化剂前驱体中的柠檬酸在高温下分解产生CO,而CO在高温下可以将催化剂中的氧化镍部分还原为单质镍,提高了催化剂的催化活性。但是在空气氛围下焙烧时,柠檬酸分解产生的CO会在空气中氧化成 CO_2 ,失去了还原的作用,最终焙烧后的催化剂成分中没有单质镍^[15],其活性相对差些。

2.7 催化剂添加量的影响

将采用上述适宜条件下制备的镍锌复合催化剂加入到质量分数为4%的甲酸-DMF溶液中,考察不同催化剂添加量对甲酸分解率的影响,结果见图8。

由图8可以看出,当催化剂的添加量(质量浓度)由2.5 g/L增加至17.5 g/L时,甲酸的分解率

近似成线性增大,添加量达到17.5 g/L时,甲酸的分解率已达95.34%,表明镍锌复合催化剂对甲酸的分解效果非常好。

2.8 催化剂的表征

镍锌催化剂的XRD图谱见图9。

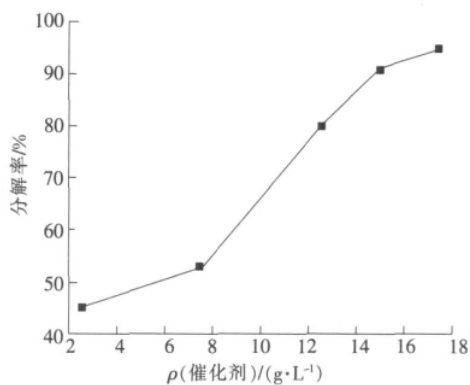


图8 催化剂添加量对甲酸分解率的影响

Fig. 8 Influence of different amount catalysts on the decomposition rate of formic acid

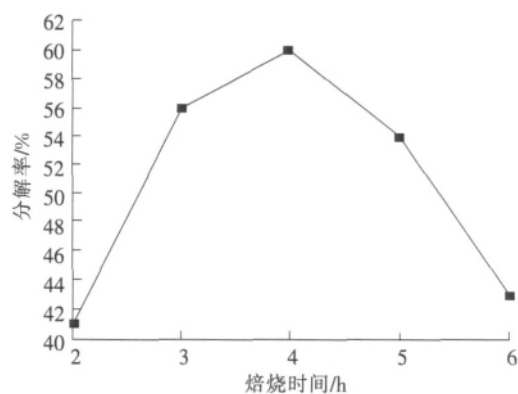


图7 不同焙烧时间对镍锌催化剂催化性能的影响

Fig. 7 Influence of calcination time on nickel-zinc catalyst performance

表3 焙烧氛围对镍锌催化剂催化性能的影响

Tab. 3 Influence of calcination atmosphere on nickel-zinc catalyst performance

焙烧氛围	氮气	混合气	空气
分解率/%	66.55	53.38	44.93

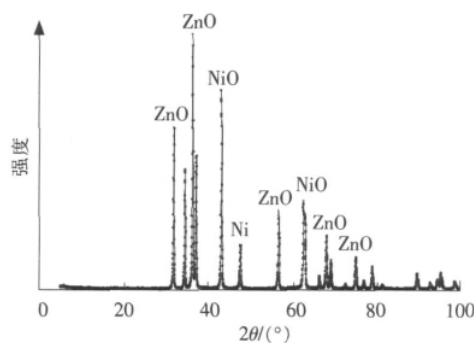


图9 镍锌催化剂的XRD图谱

Fig. 9 XRD graph of nickel-zinc catalys

由图9可以看出,由硝酸镍和硝酸锌复合制备的催化剂的XRD谱图出现了NiO, ZnO及Ni特征峰,说明在上述制备条件下所制备的催化剂为Ni/NiO/ZnO复合催化剂,依据Scherrer公式^[16],由衍射峰半高宽计算得到所制备的镍锌复合催化剂的平均粒径为40 nm。

3 结 语

1)采用共沉淀法,镍锌物质的量比为1:1.5,柠檬酸添加量为硝酸盐总量的20%,沉淀温度为60℃,老化4 h,于500℃的氮气氛围中焙烧4 h,所制备的镍锌复合催化剂对质量分数为4%的甲酸-DMF溶液具有良好的催化活性,催化剂添加量(质量浓度)为17.5 g/L,回流反应2 h的条件下,甲酸的分解率可达

95.34%。

2) ZnO 的掺杂提高了催化剂的催化活性,提高了甲酸的分解率,制备的镍锌复合催化剂具有制备工艺条件简单、成本低廉、催化活性高等特点,适用于皮革废水回收 DMF 工艺中甲酸的催化分解,既可以提高 DMF 的回收率^[17],又可以降低废水对环境的污染,可有效降低相关企业的生产成本,也是处理含甲酸废水的一种方法。

参考文献:

- [1] 曲晶心, 陈均志. 回收及处理合成革厂废水中 DMF 方法的研究进展[J]. 西部皮革(West Leather), 2009, 31(21):34-38.
- [2] 赵淑艳. 绿色环保工程的二甲基甲酰胺回收精制技术[J]. 化工设计(Chemical Process Design), 2008, 18(2):27-28.
- [3] 刘志国. DMF 废水资源化无害化处理研究[D]. 南京:南京工业大学,2005.
- [4] 方宗堂, 王宏, 葛伟,等. 多相催化湿式氧化法处理高浓度难降解有机废水的研究[J]. 化工环保(Environmental Protection of Chemical Industry),2005, 25(1): 8-11.
- [5] 付裕, 伍智婕, 刘宝友. 离子液体在工业废水治理中的应用[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology), 2010, 27(2): 121-124.
- [6] 杨清香, 贾振杰, 潘峰,等. 酵母菌在废水处理中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备(Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control), 2005, 6(2): 1-5.
- [7] 刘景明, 张春, 刘春燕. 曝气微电解预处理化工酸性废水的实验研究[J]. 化工科技(Science & Technology in Chemical Industry), 2005, 13(6): 24-26.
- [8] 吴树新, 尹燕华, 马智,等. 超声水解法制备的纳米二氧化钛光催化性能的研究[J]. 分子催化(Journal of Molecular Catalysis), 2005, 19(3): 167-171.
- [9] ARANA J, GONZALEZ D, MIRANDA S M. Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO₂ catalysts: The role of Fe³⁺/Fe²⁺ ions in the degradation mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32:49-61.
- [10] 岂云开, 顾建军, 李志文, 等. Al 掺杂 ZnO 薄膜的结构研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2011, 32(2): 116-118.
- [11] 化明利, 郭宪吉, 鲍改玲, 等. 二步共沉淀法制备的铜基甲醇合成催化剂的研究[J]. 天然气化工(Natural Gas Chemical Industry), 2003, 28(6):1-4.
- [12] 刘维桥. 固体催化剂实用研究方法[M]. 北京:中国石化出版社, 2000.
- [13] ZOU Z Q, MENG M, LUO J Y, et al. A novel mesoporous oxidation catalyst La-Co-Zr-O prepared by using nonionic and cationic surfactants asco-templates[J]. J Mol Cata A, 2006, 249:240-245.
- [14] 何秋星, 刘蕤, 杨华, 等. 微乳液法制备纳米 ZnO 粉体[J]. 甘肃工业大学学报(Journal of Gansu University of Technology), 2003, 29(3):72-75.
- [15] 赵彦巧, 陈吉祥, 张继炎, 等. 焙烧温度对 CO₂ 加氢合成二甲醚催化剂的影响[J]. 天然气化工(Natural Gas Chemical Industry), 2000, 33(1):9-13.
- [16] WU Ping-xiao, TANG Jian-wen, DANG Zhi. Preparation and photocatalysis of TiO₂ nanoparticles doped with nitrogen and cadmium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103: 264-269.
- [17] 黄群贤, 赵志瑞, 高太忠. 制革废水治理工程技术研究[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2004, 25(4):64-67.

关于《河北科技大学学报》、《河北工业科技》 门户网站试运行的通知

河北科技大学两刊《河北科技大学学报》、《河北工业科技》门户网站已投入试运行,欢迎广大作者使用该网站投稿。

《河北科技大学学报》门户网站网址:<http://hbqj.cbpt.cnki.net>

《河北工业科技》门户网站网址:<http://hbgy.cbpt.cnki.net>

在此期间,原投稿信箱 xuebao@hebust.edu.cn 和 keji@hebust.edu.cn 继续接收投稿。

(河北科技大学学报编辑部)