

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.02.026

# 多孔陶瓷负载钯催化剂及污水处理研究

钟思忆<sup>1</sup>, 安贵琴<sup>1</sup>, 张理元<sup>1,2</sup>

(1. 内江师范学院化学化工学院, 内江 641100; 2. 果蔬类废弃物资源化四川省高校重点实验室, 内江 641100)

**摘要:** 本研究以廉价的高岭土、滑石粉、氧化铝为主要原料, 水泥为固化剂, 疏水型活性碳粉为泡沫稳定剂, 采用直接起泡法制备了高开气孔率的多孔陶瓷, 采用浸渍和反应法负载氢氧化高钯催化剂。利用次甲基蓝模拟污水, 并作为钯基催化剂催化次氯酸钠分解的标识物。研究了催化剂负载量、温度、次氯酸钠用量对催化剂降解次甲基蓝的影响。结果显示, 多孔陶瓷负载的钯催化剂能有效催化次氯酸钠分解, 极大地提高了次甲基蓝氧化褪色的速率, 随温度升高, 最终褪色所需时间急剧减少。在温度为 40 °C, 催化剂量为 0.4 g, NaClO 量为 5 mL, pH 值为 7.88 的条件下, 50 mL 浓度为 10 mg/L 的次甲基蓝仅需要 58 min 就能褪至无色。

**关键词:** 多孔陶瓷; 钯基催化剂; 次氯酸钠; 新生态氧

**中图分类号:** O647.36      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2018)02-0361-06

## Study on loading of palladium catalyst on porous ceramics and sewage treatment

ZHONG Si-Yi<sup>1</sup>, AN Gui-Qin<sup>1</sup>, ZHANG Li-Yuan<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China;  
2. Key Laboratory of Fruit Waste Treatment and Resource Recycling of  
the Sichuan Provincial College, Neijiang 641100, China)

**Abstract:** Porous ceramics with a high open porosity were prepared by employing low-cost kaolin, talcum powder, and alumina as major raw materials, cement as curing agent, and hydrophobic activated carbon powders as foam stabilizing agent via direct foaming. PdOOH catalyst was loaded on porous ceramics via immersion and reaction method. Methylene blue was used as the simulated pollutant in sewage, and also used as the degradable agent when sodium hypochlorite was decomposed by the palladium-based catalyst. Effects of the loaded amount of catalyst, temperature, and the amount of sodium hypochlorite on the degrading speed of methylene blue were investigated. The results indicate that the palladium catalyst loaded on porous ceramics can effectively catalyze the decomposition of sodium hypochlorite, and significantly improve the color fading speed of methylene blue by oxidation. The time required for color fading drastically decreases with the increment of temperature. It only needs 58 min for methylene blue (10mg/L, 50 mL) to fade to colorless when the temperature, the amounts of catalyst and sodium hypochlorite, and pH value are 40 °C, 0.4 g, 5 mL and 7.88, respectively.

**Keywords:** Porous ceramics; Palladium catalyst; Sodium hypochlorite; Nascent oxygen

收稿日期: 2017-04-30

基金项目: 内江师范学院国家级大学生创新项目(X201634); 内江师范学院基础理论研究项目(15JC10); 内江师范学院博士科研启动经费项目(15B16)

作者简介: 钟思忆(1996—), 四川德阳人, 本科生, 主要从事多孔陶瓷基钯催化剂的研究。

通讯作者: 张理元. E-mail: zhangliyuan@126.com

## 1 引言

水资源是人类赖以生存的、不可或缺的资源,水资源的合理利用和回收成为我们亟待解决的问题。由于我国的污水处理技术相对起步较晚,因此污水处理的技术成为影响污水处理行业发展的一个重要因素。据报道,次氯酸钠作为杀菌剂,漂白剂及氧化剂,被广泛应用于国民经济各部门<sup>[1]</sup>。在社会生活中,特别是涉及我们日常生活的城市污水处理方面,次氯酸钠因其消毒作用较好、操作过程简便得到较多应用<sup>[2]</sup>。究其原理,是因为次氯酸钠在分解过程中产生大量新生态氧[O], [O]具有极强的氧化性,该特性使得[O]在杀菌、漂白等过程中起到关键作用<sup>[3]</sup>,而杀菌、漂白的速率和程度与[O]的生成速率和浓度成正相关。有研究表明,正常情况下,次氯酸钠光照 20 h,其有效氯分解 90% 以上<sup>[4]</sup>,产生[O]的速率缓慢,如何提高次氯酸钠分解速率显得尤为关键。

目前国内外关于影响次氯酸钠分解方面的研究非常少,引起次氯酸钠分解的主要为副族过渡金属离子如 Cu、Ni、Fe、Zn 和 Pb 等,其中以 Ni 与 Cu 的作用较强<sup>[5]</sup>,然而,在工业生产中,将离子型催化剂加入废水会存在催化浓度低、回收处理难等问题。在之前的一系列研究中,已有前人利用 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化次氯酸钠分解产生[O]<sup>[6]</sup>并取得了可观的效果。考虑到过渡金属钯在金属有机化学方面具有丰富的反应性,用作催化剂具有高效率、用量少、选择性高等优点<sup>[7]</sup>,且同主族元素具有相似的性质,可以考虑在次氯酸钠为消毒剂的污水处理过程中加入钯催化剂。钯催化剂具有较高的选择性和低温活性,但其活性受载体材料性质的影响<sup>[8]</sup>,因此要分散在适宜的载体上使用,目前研究最多的载体为活性炭、三氧化二铝、分子筛及沸石、陶瓷、硅胶等<sup>[9]</sup>。已有文献报道利用泡沫水泥负载镍基催化剂加速分解次氯酸钠处理印染废水<sup>[10]</sup>。由于泡沫水泥内部主要形成封闭的泡沫孔,比表面积较小,不利于催化剂的有效负载。本研究在此基础上,结合前期的研究,采用直接起泡法<sup>[11-14]</sup>制备具有高开气孔率、高比表面积、性能稳定的多孔陶瓷<sup>[15]</sup>来负载钯催化剂,处理预先加入次氯酸钠的模拟污水,方便回收,能够有效防止二次污染,期为污水处理开辟一种新途径。

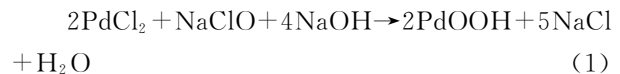
## 2 实验

### 2.1 多孔陶瓷的制备

把高岭土、滑石粉、氧化铝、二氧化硅、水泥及碳粉按质量比 24 : 8 : 3 : 8 : 6 : 6 混合研磨均匀(底料为 30 g),再加入 19 mL 浓度为 9% 的聚乙烯醇溶液,搅拌研磨均匀得到陶瓷浆料,备用。配制浓度为 1.0 wt. % 的十二烷基苯磺酸钠及 0.5 vol. % 的三乙醇胺溶液作为起泡剂(取 7.5 mL),用机械搅拌的方法直接起泡,搅拌时间 3~5 min,得到均匀的泡沫体系,将陶瓷浆料加入到均匀的泡沫体系中,继续搅拌使得泡沫和陶瓷浆料混合均匀得到泡沫浆料体系。将泡沫陶瓷浆料注入到事先涂有一层凡士林的模具中成型,模具尺寸为:Φ(25±1) mm×(25±1) mm。成型后的试样放置在室温下 24 h,再在 80 °C 烘箱中完全干燥,此过程中将样品脱模,即得到多孔陶瓷原坯。在常压和空气气氛下,将所制备的多孔陶瓷坯体置于箱式电阻炉中,在温度为 1100 °C、升温速率为 4 °C/min、保温时间为 2 h 条件下进行煅烧,随炉冷却得到多孔陶瓷成品。

### 2.2 钯催化剂的负载

用 PdCl<sub>2</sub> 配制 0.02 mol/L 的 PdCl<sub>2</sub> 溶液,将多孔陶瓷破碎成小块,长宽高大约为 8 mm×8 mm×5 mm。分别称量后浸渍于 PdCl<sub>2</sub> 溶液中 2d、3d、4d,编号为 2d、3d、4d。第一次浸渍结束后,用药匙挑出多孔陶瓷小块置于干净的培养皿中平整摊开,在 80 °C 下干燥 2 h,待冷却后称量备用。再配制过量的 NaClO 与 NaOH 混合液,将上述泡沫陶瓷小块第二次浸渍于混合液中 1 h,然后取出在 100 °C 下干燥 2.5 h,即制得固体催化剂,冷却后得到褐色的氢氧化高钯(PdOOH)催化剂。具体反应如下:



### 2.3 模拟污水的处理

配制 10 mg/L 的次甲基蓝溶液来模拟污水,每组实验均用 50 mL 的次甲基蓝溶液,测定好 pH 值,实验开始时在次甲基蓝溶液中加入预先恒温的一定浓度的次氯酸钠溶液及催化剂,以水浴方式恒温加热。目标值为次甲基蓝褪色至无蓝色所需的时间。

通过查阅有关文献<sup>[10]</sup>,考虑到实际应用条件,本过程中以 30 °C、0.4 g 催化剂、pH=7.88、5 mL

次氯酸钠溶液为基准条件, 分别研究温度、催化剂用量、次氯酸钠用量对褪色时间的影响, 各因素的水平如表 1 所示。

## 2.4 多孔陶瓷表征

采用阿基米德排水法<sup>[15,16]</sup>测定多孔陶瓷的开气孔率  $P$ , 采用扫描电子显微镜 (VEGA3SBH 型, TESCAN) 对负载前后, 负载天数不同及处理后的多孔陶瓷基体的表面形貌和孔结构进行表征, 采用 X 射线衍射仪 (DX-2700, 丹东浩元仪器有限公司) 对负载前后, 负载天数不同及处理后的多孔陶瓷基体进行晶相组成的分析。

表 1 单因素实验设计表

Tab. 1 Design of single factor experiment

| 温度(°C) | 催化剂量(g) | 次氯酸钠量(mL) |
|--------|---------|-----------|
| 20     | 0.2     | 2.5       |
| 30     | 0.4     | 5.0       |
| 40     | 0.6     | 7.5       |

## 3 结果与讨论

### 3.1 开气孔率分析

表 2 列出了多孔陶瓷的开气孔率  $P$ 。为避免实验的偶然性, 取其测定结果的平均值作为最终结

果, 所以  $P$  为 73.89%。据文献报道, 利用冷冻干燥法制得的多孔陶瓷的  $P$  在 75%~85%<sup>[17]</sup>, 而本实验利用室温成型干燥法制备的多孔陶瓷开气孔隙率在一定程度上接近冷冻干燥法制备的, 获得较好的实验效果。

表 2 多孔陶瓷开气孔率  $P$

Tab. 2 Open porosities of porous ceramics

| 样品  | $m_1$ (g) | $m_2$ (g) | $m_3$ (g) | $P$ (%)     |
|-----|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 1   | 3.8891    | 7.7137    | 5.3920    | 70.93       |
| 2   | 3.1275    | 7.6526    | 5.8620    | 77.19       |
| 3   | 3.2579    | 7.3715    | 5.5317    | 74.36       |
| 4   | 3.3610    | 7.4025    | 5.5314    | 73.06       |
| 平均值 | --        | --        | --        | 73.89(±3.3) |

### 3.2 扫描电镜 (SEM) 分析

通过扫描电镜 (SEM) 来研究多孔陶瓷负载前后及模拟处理污水后的形态。图 1 为本研究所制备的多孔陶瓷的扫描电镜照片。如图 1 所示, 新制得的未负载的多孔陶瓷, 表面相对光滑, 呈现出比较规则的凹球状结构, 内壁出现少量孔贯通情况, 这主要是因为是在室温成型的过程中, 水分蒸发导致的, 同时粘结剂和发泡剂在高温煅烧过程中被烧除, 便在原来的位置留下孔洞。

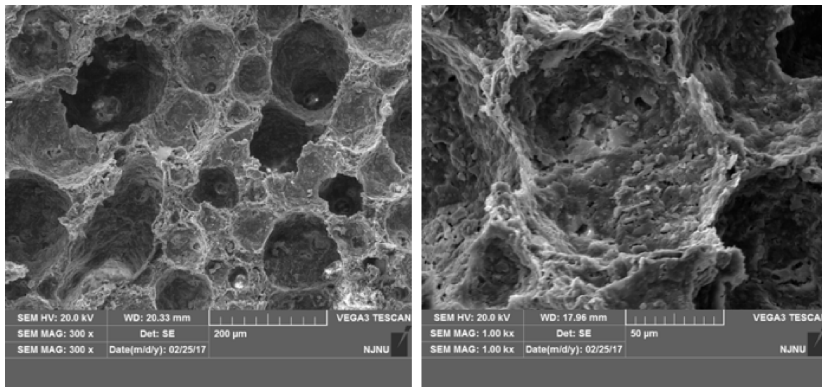


图 1 多孔陶瓷扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of porous ceramics

图 2 为多孔陶瓷经浓度为 0.02 mol/L 的  $\text{PdCl}_2$  浸渍 2d、3d、4d 后的扫描电镜照片。2K 照片显示, 多孔陶瓷断层孔洞表面负载物质比较均匀, 呈现小颗粒块状晶体, 负载物为  $\text{PdCl}_2$ , 但负载后的多孔陶瓷的表面不如之前的光滑。对比不同负载天数的照片发现, 负载天数对负载物的量影响不大。

图 3 为经浓度为 0.02 mol/L 的  $\text{PdCl}_2$  浸渍 2d 的多孔陶瓷与  $\text{NaClO}$ 、 $\text{NaOH}$  混合液反应后的

照片。图 3 显示: 负载  $\text{PdCl}_2$  并转化为  $\text{PdOOH}$  的多孔陶瓷表面不如之前的光滑, 表面有块状、针尖状和片状的小晶体形成集合体, 这是因为在多孔陶瓷表面不仅有负载后反应生成的  $\text{PdOOH}$ , 还有残留的片状型晶体  $\text{NaOH}$ , 在实验中为减少  $\text{NaOH}$  的负载, 可以将此多孔陶瓷用蒸馏水中轻轻冲洗, 以减少  $\text{NaOH}$  的负载。

图 4 为模拟处理次甲基蓝后的多孔陶瓷的扫描电镜照片。图 4 显示, 针状型的晶体大量减少,

却依旧负载着块状,片状晶体的集合体. 这是由于在浸渍处理次甲基蓝溶液时,孔内壁残留的NaOH的晶体溶解在次甲基蓝溶液中,而块状及片状晶体为催化剂PdOOH的集合体,考虑到钯催

化剂难溶于水的性质,故其数量变化不大.

通过照片观察,整体而言,浸渍天数对表面负载量影响不大,考虑到实际条件,为提高污水处理效率,故选用两天来进行浸渍处理.

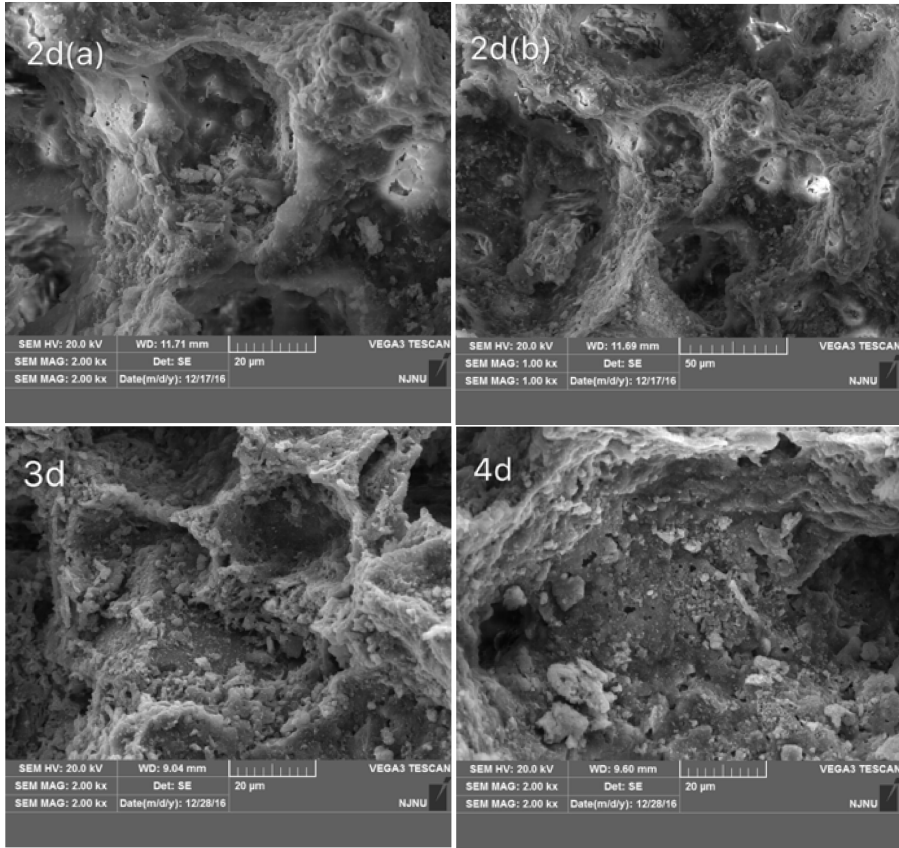


图 2 负载 PdCl<sub>2</sub> 的多孔陶瓷扫描电镜照片  
Fig. 2 SEM images of PdCl<sub>2</sub> loaded on porous ceramics

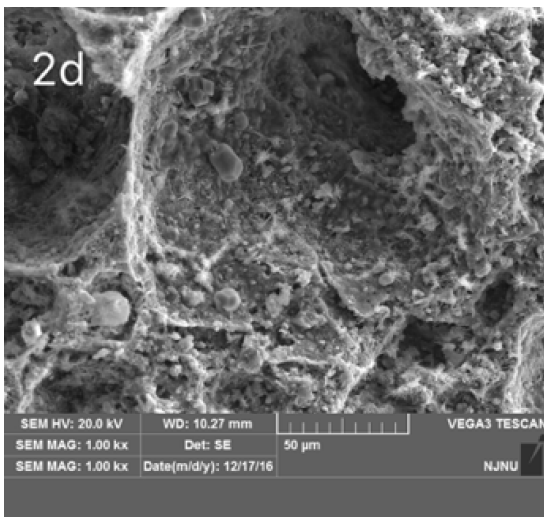


图 3 负载 PdOOH 的多孔陶瓷扫描电镜照片  
Fig. 3 SEM images of PdOOH loaded on porous ceramics

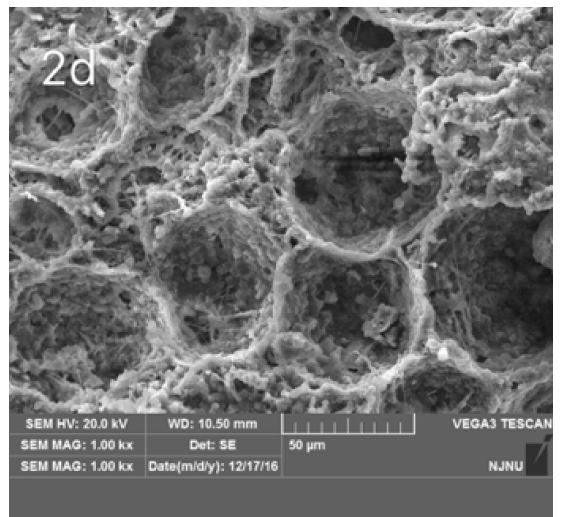


图 4 处理次甲基蓝后的多孔陶瓷基钯催化剂的扫描电镜照片  
Fig. 4 SEM images of PdOOH loaded on porous ceramics after treatment of methylene blue

### 3.3 X-射线衍射(XRD)分析

图 5 为不同条件下样品的 XRD 图谱. 1 为未负载催化剂的多孔陶瓷的 XRD 图谱, 如图所示, 成型后的多孔陶瓷的主要成分有磷石英( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、蓝晶石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), 由于实验的原料中含有大量游离的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 而烧成温度为  $1100^\circ\text{C}$ , 二者高温下反应生成了蓝晶石, 而剩余的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  则出现金刚砂和硅线石的衍射峰. 2 为浸渍负载钯催化剂两天的多孔陶瓷的 XRD 图谱, 如图所示, 此图谱在  $2\theta(20^\circ \sim 30^\circ)$  出现了磷石英、夕线石、氧化铝、金刚砂及蓝晶石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) 的大量衍射峰, 但与未负载的多孔陶瓷相比较, 衍射峰较弱; 负载后的图谱还在  $2\theta$  为  $60^\circ$  处出现了  $\text{PdO} \cdot \text{XH}_2\text{O}$  的衍射峰. 3 为与  $\text{NaOH}$  以及  $\text{NaClO}$  混合液反应后的多孔陶瓷的 XRD 图谱, 此图谱除了同样在  $2\theta(20^\circ \sim 40^\circ)$  出现了磷石英、夕线石、氧化铝、金刚砂及蓝晶石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) 的衍射峰, 还在  $2\theta$  为  $42^\circ$  与  $60^\circ$  处出现了  $\text{PdO} \cdot \text{XH}_2\text{O}$  的衍射峰, 但与一次负载的多孔陶瓷相比,  $\text{PdO} \cdot \text{XH}_2\text{O}$  的衍射峰强度更弱. 4 为处理后的多孔陶瓷的 XRD 图谱, 该图谱显示: 此图谱在  $2\theta(20^\circ \sim 30^\circ)$  出现了磷石英、夕线石、氧化铝、金刚砂及蓝晶石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) 的大量衍射峰, 与未处理的多孔陶瓷的 XRD 图谱相比, 该图谱出现的  $\text{PdO} \cdot \text{XH}_2\text{O}$  衍射峰的  $2\theta$  发生了变化, 推测可能是处理过程中, 有新的物质参与, 新物质进入了晶体内部, 引起了晶格常数、晶面间距等参数发生了变化, 导致衍射峰发生了移动.

### 3.4 催化剂的性能

结合实际情况, 采用单因素实验对催化剂的使用性能进行探讨, 设定基准值为: 温度为  $30^\circ\text{C}$ , 次氯酸钠量为  $5\text{ mL}$ ,  $\text{pH}$  值为  $7.88$ , 催化剂为  $0.4\text{ g}$ . 每组实验的目标值是次甲基蓝褪色的总反应时间, 数据记录于表 3 中.

表 3 单因素实验表

Tab. 3 Experimental table of single factor

| 序号 | 催化剂量(g) | 温度( $^\circ\text{C}$ ) | $\text{NaClO}$ 量( $\text{mL}$ ) | 次甲基蓝最终褪色时间(min) |
|----|---------|------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 1  | 0.4     | 20                     | 5.0                             | 123             |
| 2  | 0.4     | 30                     | 5.0                             | 89              |
| 3  | 0.4     | 40                     | 5.0                             | 58              |
| 4  | 0.2     | 30                     | 5.0                             | 92              |
| 5  | 0.6     | 30                     | 5.0                             | 73              |
| 6  | 0.4     | 30                     | 2.5                             | 96              |
| 7  | 0.4     | 30                     | 7.5                             | 103             |

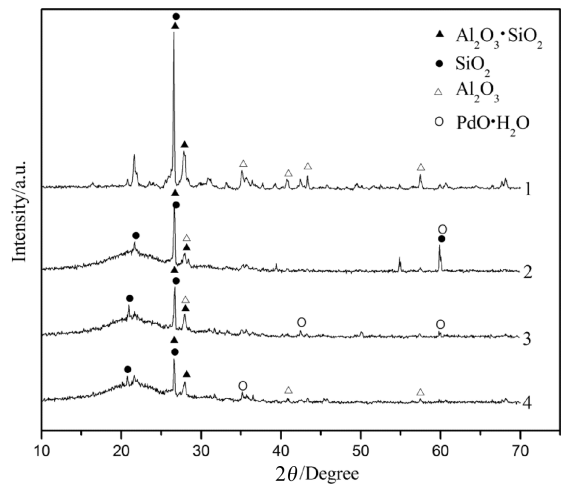


图 5 多孔陶瓷在不同条件下的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of porous ceramics at different conditions

(1) Porous ceramics; (2) porous ceramics after immersion in Palladium chloride solution for 2 d; (3) palladium chloride loaded on porous ceramics after reaction with  $\text{NaClO}$  and  $\text{NaOH}$ ; (4) palladium catalyst loaded on porous ceramics after the treatment of methylene blue

表 3 显示, 1、2、3 号变量为温度, 2、6、7 号变量为  $\text{NaClO}$  量, 2、4、5 号变量为催化剂量. 可以得出, 钯基催化剂催化次氯酸钠分解使次甲基蓝褪色的反应同大部分催化反应一样, 温度越高, 催化速率越快, 在温度为  $40^\circ\text{C}$ , 催化剂量为  $0.4\text{ g}$ ,  $\text{NaClO}$  量为  $5\text{ mL}$ ,  $\text{pH}$  值为  $7.88$  的条件下, 次甲基蓝仅需要  $58\text{ min}$  就能褪至无蓝色. 对比 2、4、5 号, 反应速率受一定催化剂量影响, 在一定条件下, 相对催化剂量越多, 反应速率越快. 对比 2、6、7 号,  $\text{NaClO}$  量对反应速率影响较小, 且  $\text{NaClO}$  量相对越多, 反而会降低反应速率. 综上所述, 温度对反应速率的影响最明显, 且在该实验条件下, 温度越高, 反应速率越快; 催化剂的用量对反应速率也有一定的影响, 相对而言, 催化剂量越多, 催化速率越快.

## 4 结 论

以高岭土、滑石粉、氧化铝、二氧化硅、碳粉及水泥为原料, 聚乙烯醇为粘结剂, 十二烷基苯磺酸钠及三乙醇胺为发泡剂, 采用直接起泡-室温成型干燥法制备的多孔陶瓷孔洞相互连通且分布较均匀, 多孔陶瓷开气孔率为  $73.89\%$ , 主要成分为: 蓝晶石、氧化铝、磷石英, 夕线石, 负载后还含有  $\text{PdO} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ . 高钯催化剂催化次氯酸钠分解的反应受

温度影响最大,温度越高催化速度越快,同时也受催化剂用量的影响,相对而言,催化剂越多,反应速率越快. 在温度为 40 °C,催化剂量为 0.4 g,NaClO 量为 5 mL,pH 值为 7.88 的条件下,50 mL 浓度为 10 mg/L 的次甲基蓝仅需要 58 min 就能褪至无蓝色.

#### 参考文献:

- [1] 李富荣.《次氯酸钙》(漂白精)国家标准简介[J]. 化学标准化与质量监督, 1996, 16: 4.
- [2] 刘伟利, 孙文. 城市污水处理消毒方案探讨[J]. 创新科技, 2013(11): 98.
- [3] 陆贤, 刘伟京, 涂勇, 等. 次氯酸钠氧化法深度处理造纸废水试验研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34: 90.
- [4] 张惠华. 污水处理厂利用次氯酸钠消毒实验研究[J]. 广东化工, 2012, 39: 118.
- [5] 任连扣. 金属离子对次氯酸钠分解的影响及其存在形态[J]. 中国氯碱, 1989(11): 61.
- [6] 石晓鹏, 梅华, 沈健.  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  催化剂的制备及其催化 NaClO 分解产生活性氧的性能[J]. 化工进展, 2009, 28: 962.
- [7] 刘硕, 谭佳琨, 张凡凡, 等. 钨催化剂的新应用进展[J]. 河南化工, 2010, 27: 1.
- [8] 彭必先, 甘昌胜, 闫天堂. Pd 催化剂在甲醇裂解中的应用研究进展[J]. 化学通报, 2003, 66: 735.
- [9] 文海, 黄登强. 钨催化剂的回收技术[J]. 广西轻工业, 2008, 24: 20.
- [10] 刘松, 周大利, 张茹慧, 等. 泡沫水泥负载镍基催化剂制备及在污水处理中的潜在应用研究[J]. 四川有色金属, 2014(1): 65.
- [11] Studart A R, Gonzenbach U T, Tervoort E, *et al.* Processing routes to macroporous ceramics; a review [J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89: 1771.
- [12] Binks B P. Macroporous silica from solid-stabilized emulsion templates [J]. Adv Mater, 2002, 14: 1824.
- [13] Ahmad R, Ha J H, Song I H. Particle-stabilized ultra-low density zirconia toughened alumina foams [J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 2559.
- [14] Gonzenbach U T, Studart A R, Tervoort E, *et al.* Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90: 16.
- [15] Zhang L Y, Zhou D L, Chen Y, *et al.* Preparation of high open porosity ceramic foams via direct foaming molded and dried at room temperature [J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34: 2443.
- [16] Zhang L Y, Zhou D L, Yang W Z, *et al.* Preparation of ceramic foams suitable for aircraft arresting by the airport runway based on a protein foaming agent [J]. J Wuhan Univ Technol: Mater Sci Ed, 2014, 29: 980.
- [17] 刘岗, 严岩. 冷冻干燥法制备多孔陶瓷研究进展[J]. 无机材料学报, 2014, 29: 571.