

环境保护与催化

二氧化氯催化氧化处理活性艳红染料废水 催化剂的制备与应用

王承涛, 贺启环, 贺 鹏

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要:研究了二氧化氯催化氧化用催化剂的制备条件与催化剂性能。实验结果表明,在工业催化剂载体上负载 Cu^{2+} 活性组分的催化剂制备优化条件为: $w(\text{Cu}^{2+}) = 6\%$, 焙烧温度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 焙烧时间 4 h 。用此催化剂进行二氧化氯催化氧化处理 COD 为 $2\,700\text{ mg L}^{-1}$ 的活性艳红染料配制废水时, COD 去除率达 75% ; 催化剂寿命与再生实验表明, 该方法在技术与经济上都具有较强实用性。

关键词: 催化剂; 二氧化氯; 催化氧化; 活性艳红染料; 印染废水

中图分类号: TQ426.94; X704 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2006)06-0038-04

Preparation and application of catalysts for treatment of wastewater containing reactive brilliant red X-3B via catalytic oxidation by chlorine dioxide

WANG Cheng-tao, HE Qi-huan, HE Peng

(School of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: The preparation and properties of the catalysts for chlorine dioxide (ClO_2) catalytic oxidation were studied. Optimum preparation condition for supporting of Cu^{2+} active component was as follows: concentration of the impregnating solution = $6\%(\text{w/w})$, calcination at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h . COD removal efficiency of over 75% was attained over the catalyst for treatment of wastewater with COD of $2\,700\text{ mg L}^{-1}$. The catalyst service life and catalyst regeneration tests showed that ClO_2 catalytic oxidation was a practical and efficient route for treatment of wastewater from dyestuff factory.

Key words: catalyst; chlorine dioxide (ClO_2); catalytic oxidation; reactive brilliant red; wastewater

CLC number: TQ426.94; X704 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2006)06-0038-04

二氧化氯催化氧化是一种新型高效的催化氧化技术,已有采用此方法取得了较好效果的报道^[1-2],但其关键技术——催化剂的制备鲜见报道。本文重点介绍二氧化氯催化氧化用催化剂制备条件及其在活性艳红染料配制废水处理中的应用。

1 实验部分

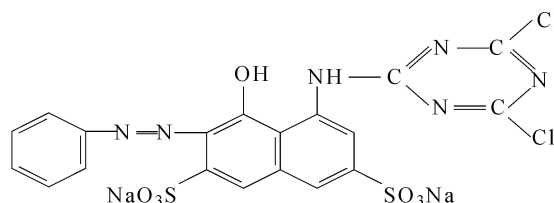
1.1 催化剂的制备

以 Al_2O_3 为载体, Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 为活性组分,采用浸渍法制备。制备过程包括干燥、浸渍和焙烧。

1.2 实验方法和催化剂活性评价方法

催化氧化反应在固定床反应塔中进行,催化剂

填充体积约 200 cm^3 (约 100 g), 运行方式采用序批循环式,每次处理 100 mL 活性艳红染料配制废水。其色度为 20 万倍, COD 值为 $2\,700\text{ mg L}^{-1}$, 是一种难降解废水,其结构如下:



收稿日期: 2005-12-14 基金项目: 江苏省环境工程重点实验室开放基金资助课题 (KF22003202)

作者简介: 王承涛, 女, 山东省龙口市人, 研究方向为二氧化氯催化氧化处理难降解废水。

采用 COD 去除率作为评价氧化处理效果的主要指标,计算公式如下:

$$\text{COD 去除率} = \frac{\text{COD}_{\text{进水}} \times V_{\text{水样}} - \text{COD}_{\text{出水}} \times (V_{\text{水样}} + V_{\text{ClO}_2})}{\text{COD}_{\text{进水}} \times V_{\text{水样}}} \times 100\%$$

1.3 催化剂再生实验

采用热再生法,热再生实验操作流程为水洗、干燥、浸渍和焙烧。用 600 mL 清水对体积约为 200 cm³的失活催化剂进行水洗(分三次);催化剂室温晾干后,100 °C烘干 6 h;浸渍液浸泡 24 h;在催化剂制作的焙烧温度下,马弗炉内焙烧。

1.4 载体吸附实验

采用与催化氧化相同的实验设备与方法,但不加入氧化剂 ClO₂,研究催化剂活性组分对 COD 去除率的影响。

2 结果与讨论

2.1 载 Cu 催化剂的催化氧化

2.1.1 pH

pH 对 ClO₂ 氧化与催化氧化都有显著的影响,pH 还会影响催化剂上活性组分的流失与催化剂的使用寿命。初始催化剂的制备条件根据相关资料分析^[3]与经验确定为:浸渍液的活性组分浓度 4%,焙烧温度 500 °C,焙烧时间 4h。催化氧化反应中在 100 mL 活性艳红废水中加入 10 mL 1%的 ClO₂ 溶液,避光反应 60 min,控制反应 pH 分别为 2、6、10 和 12 四个水平,每个水平通过 18 次重复实验,pH 与 COD 去除率之间的关系见图 1。

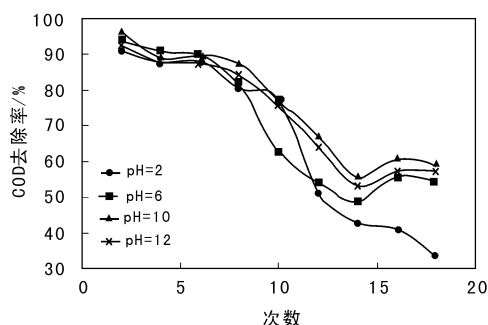


图 1 pH 对 COD 去除率的影响

Figure 1 Influence of pH on COD removal efficiency

由图 1 可见,反应初始时 COD 去除率保持较高水平,这主要是催化剂载体吸附能力较强,载体表面活性中心较多,二氧化氯的氧化能力得到增强。反应进行到 5~7 次后,COD 去除率急剧下降,10 次以后,COD 去除率缓慢下降。这时催化剂载体的吸附能力减弱,催化氧化居于主导地位。对于活性艳红

的催化氧化实验,碱性条件下的处理效果都好于酸性条件下的处理效果。虽然 ClO₂ 在酸性条件下有更高的氧化还原电极电位,但在碱性条件下,活性艳红分子发生构象变化,电子云分布发生改变,从而更易于被 ClO₂ 氧化。酸性条件下,催化剂载体上的活性组分流失较快,COD 去除率比碱性条件下快降,表明总体水平上酸性条件对 ClO₂ 催化氧化的效果有不利影响。选取最佳 pH=10。

2.1.2 催化剂浸渍液浓度

浸渍液中活性组分的浓度会影响载体上所吸附活性组分的数量、分布和晶粒的大小,从而影响催化剂的性能。配制活性组分的含量分别是 2%、4%、6%和 8%四个浓度水平的浸渍液,浸渍催化剂载体 24 h,焙烧温度 500 °C,焙烧时间 4 h。在 100 mL 废水中加入 10 mL 1%的 ClO₂ 溶液,控制 pH≈10,避光反应 60 min,进行 22 次重复催化氧化实验,浸渍液浓度对 COD 去除率的影响见图 2。

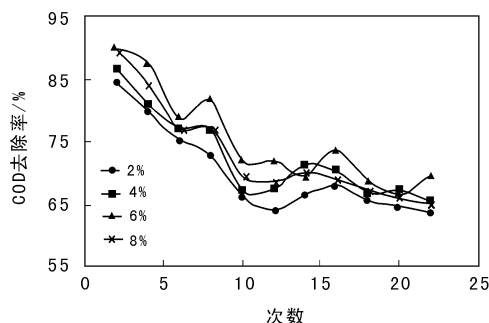


图 2 浸渍液浓度对 COD 去除率的影响

Figure 2 Influence of concentration of impregnation solution on COD removal efficiency

由图 2 可以看出,浸渍液浓度为 6%的催化剂的效果相对较好,而 2%、4%和 8%的催化剂效果相对较差。说明在浸渍液为中等浓度时,制备的催化剂上所负载的活性组分数量合理、分布均匀,活性中心能较好的发挥催化作用,处理效果好;虽然高浓度浸渍液可以增加催化剂上活性组分的负载量,但因其存在形态和分布状况受到影响,而使催化中心不能较好地发挥出催化活性;另外,催化剂上负载活性组分过量。将堵塞载体中的微孔,使载体比表面积减小,吸附能力下降,也会影响催化剂的性能。当浸渍液浓度为 6%时,催化氧化处理效果较好也比较稳定,确定催化剂的浸渍液浓度定为 6%。

2.1.3 焙烧温度

焙烧温度对催化剂表面金属晶粒大小、分布及金属与载体的作用强弱有很大影响。本节实验中催

化剂用 6% 的浸渍液浸渍 24 h, 在焙烧温度分别为 400 °C、450 °C、500 °C 和 550 °C 四个水平焙烧 4 h。催化氧化实验条件不变, 进行 20 次重复实验, 焙烧温度与 COD 去除率之间的关系见图 3。

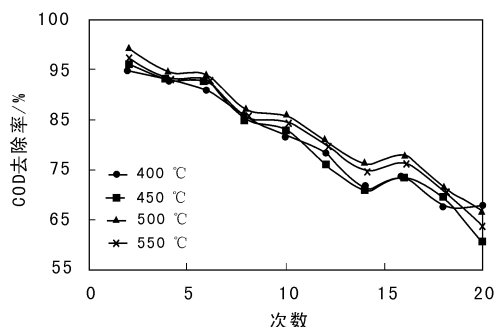


图 3 焙烧温度对 COD 去除率的影响

Figure 3 Influence of calcination temperature on COD removal efficiency

由图 3 可以看出, 催化剂焙烧温度在 500 °C 时, COD 去除率相对较好, 其他条件下, 去除效果相对较差。表明在 500 °C 的焙烧温度下, 活性组分在载体上的分布较均匀、与载体结合的较为牢固, 而此后提高焙烧温度, 催化剂的性能并没有相应提高, 相反因烧结现象的发生和高温对载体内部结构的破坏, 使得催化剂的性能出现了下降的趋势。确定最佳焙烧温度为 500 °C。

2.1.4 焙烧时间

焙烧时间对活性组分在载体表面的分布和活性都有一定影响, 焙烧时间过短, 活性组分在载体表面分布不均且活性不高; 但焙烧时间过长, 催化剂就会发生板结, 活性组分流失, 影响催化剂的效果。

对在浸渍液浓度 6%、焙烧温度 500 °C、焙烧时间为 3 h、4 h、5 h 和 6 h 四个水平下制得的催化剂进行催化氧化实验。催化氧化实验条件不变, 进行 20 次重复实验, 焙烧时间与 COD 去除率之间的关系见图 4。

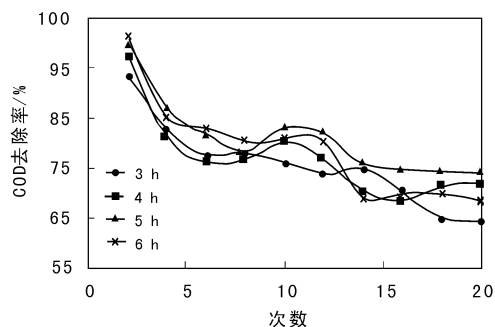


图 4 焙烧时间对 COD 去除率的影响

Figure 4 Influence of calcination time on COD removal efficiency

由图 4 可见, 焙烧时间为 3 h 和 4 h 的催化剂 COD 去除率相对较低, 这是因为焙烧时间短, 活性组分分布不均和活性低所致; 而焙烧时间为 6 h 的催化剂由于焙烧时间过长, 催化剂比表面积减少, 活性组分吸附量减少, 导致 COD 去除率不高。因此, 确定本实验催化剂最佳焙烧时间为 5 h。

2.1.5 载体吸附实验

采用的催化剂载体具有丰富的微孔结构和较大的表面积, 因而载体本身也具有较强的吸附能力, 这不仅对污染物有一定的去除作用, 也对催化剂的性能有较大的影响。此外, 载体本身也会具有一定的催化能力。反应柱装填 100 g 催化剂载体和 100 mL 活性艳红模拟废水, 使用 10% 的 NaOH 调节 pH ≈ 10, 用蠕动泵循环避光反应 60 min, 测定出水质量指标。结果见图 5。

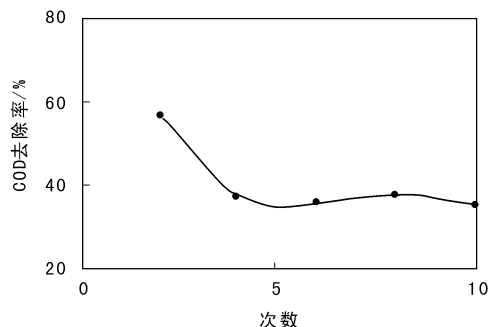


图 5 载体吸附对 COD 去除率的贡献

Figure 5 Influence of adsorption on the carrier on COD removal efficiency

由吸附试验的结果可以得出, 单纯载体的吸附作用对废水中污染物去除所起作用并不大 (平均在 40% 以下), 与催化氧化的结果相比很小。也说明催化剂中活性组分的催化功效是催化剂催化作用的主导因素, 活性组分在催化剂上形成的活性中心使反应的活化能大大降低, 反应更容易进行。此外, 吸附作用使催化剂表面污染物和氧化剂富集以及氧化剂 (二氧化氯) 的完全反应, 都为氧化反应的进行创造了有利条件。

2.1.6 寿命与再生实验

应用筛选出的反应工艺条件, 对催化剂进行多次催化氧化实验, 以考察催化剂的实用性。共进行了 56 次重复实验, 实验结果见图 6。由图 6 可以看出, 开始的几次反应中, COD 的去除率很高, 这是由于催化剂的吸附作用, 反应 4 次后, 催化氧化起主要作用, 效果基本保持稳定在 75% 以上。从第 40 次开

始去除率开始下降,到第56次时,去除率降低到60%以下,主要是催化剂沾污和活性组分流失。随着使用时间的增加,催化剂表面渐渐沉积反应的固体产物、杂质等非活性物质,就会导致沾污现象的发生,而使活性下降。活性组分也会在使用过程中因与载体结合能力的下降,而溶解于溶液中流失。

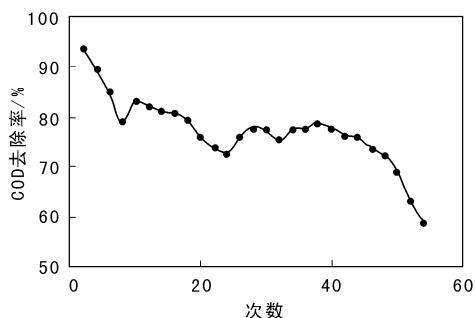


图6 寿命实验结果

Figure 6 Service life test results

当催化剂活性下降到一定程度时,可以通过再生来恢复催化剂的活性,提高处理效率,延长催化剂使用寿命。催化剂再生后,以所确定的最佳反应工艺条件进行二氧化氯催化氧化实验,结果见图7。

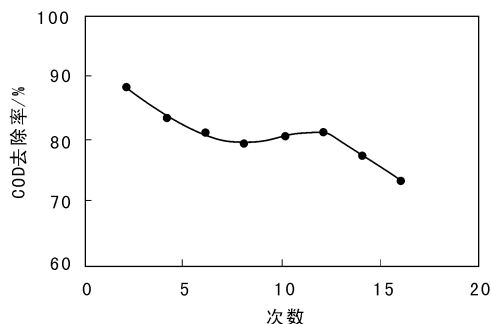


图7 再生实验结果

Figure 7 Regeneration test results

由图7可以看出,再生后,催化剂催化氧化处理效果较好,与新生催化剂相近,又具有较高的催化活性,表明通过高温焙烧,催化剂内部所沉积的不溶性有机物质被氧化分解,沾污现象得到缓解,催化剂的吸附性能得到恢复;通过浸渍、干燥和焙烧等步骤,催化剂上活性组分得以补充,活性中心再次形成,使得再生的催化剂又获得了较高的催化活性。

2.2 催化氧化实验

实验对比了Cu和Ni两种活性组分催化氧化处理活性艳红的效果。

催化剂制备条件为:含Ni浸渍液浓度6%,焙

烧温度500℃,焙烧时间5h,制得的催化剂进行催化氧化实验。在100mL废水中加入10mL1%的ClO₂溶液,控制pH≈10,避光反应60min,进行了20次重复实验,实验结果与Cu活性组分处理活性艳红的实验结果比较如图8所示。

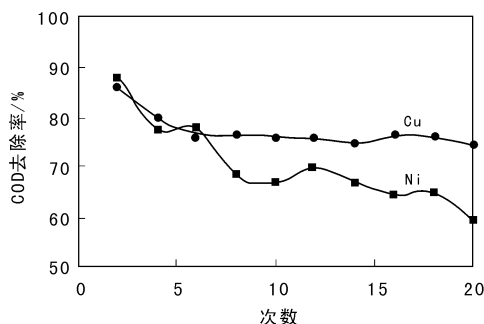


图8 活性组分Cu和Ni催化氧化处理效果

Figure 8 Comparison of the active component: copper vs. nickel

由图8可以看出,活性组分Cu对活性艳红的处理效果优于活性组分Ni的处理效果。从经济方面考虑,硝酸铜的价格也比较低廉。

3 结论

(1) 经不同因素的优化试验确定Cu为活性组分的催化剂制备条件为:浸渍液浓度6%,焙烧温度500℃,催化剂焙烧时间5h,COD去除率为75%以上。

(2) 单纯吸附对废水处理所起作用有限,但吸附作用可使污染物和氧化剂在催化剂表面得到富集,也为氧化反应进行创造了有利条件。

(3) 经过加热再生法再生后的催化剂,催化氧化处理废水效果接近新制备的催化剂。

(4) 活性组分为Ni的催化氧化处理活性艳红废水,反应最佳pH≈10,ClO₂投加量为1000mg·(L-废水)⁻¹,反应60min时,COD去除率可达60%以上,其催化氧化的效果没有活性组分Cu好,而且Ni的价格较高。

参考文献:

- [1]徐锡彪,褚宏伟.对氨基苯甲醚废水处理[J].环境污染与防治,2001,23(3):134-135.
- [2]贺后环,叶招莲.二氧化氯催化氧化处理酸性大红染料废水研究[J].染料工业,2002,39(2):47-48.
- [3]贺后环,方华,王琼.二氧化氯催化氧化用催化剂的制备与应用[J].复旦大学学报,2003,42(3):324-328.