

活性炭基催化剂臭氧催化氧化处理酸性大红染料废水

蒋广安*, 赵越, 李宝忠, 郭宏山

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

摘要: 制备了不同组成的活性炭复合载体及催化剂, 并将其用于臭氧催化氧化降解酸性大红染料废水化学需氧量(COD)的反应。比较了不同载体及催化剂的物性特征、COD 去除率之间的差异, 详细考察了 pH、反应空速和臭氧投加量等参数对 COD 去除率的影响。结果显示, 自制活性炭复合载体及催化剂具有强度高、磨耗低、介孔比例高且金属分散均匀等优点, 较商用活性炭催化剂 COD 去除率高 10.9%~16.5%。在空速为 1.0 h^{-1} 、pH 为 8、臭氧质量浓度为 200 mg/L 的条件下, Cu-Ce/AC-NTB 催化剂 COD 去除率平均值达 72.2%, 稳定运行 30 d 没有明显降低, 表现出良好的催化活性和稳定性。

关键词: 活性炭; 臭氧; 化学需氧量; 催化氧化; 酸性大红

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0124-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.028

Treatment of acid brilliant scarlet dye wastewater by ozone catalytic oxidation over activated carbon-based catalyst

JIANG Guang-an*, ZHAO Yue, LI Bao-zhong, GUO Hong-shan

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

Abstract: Activated carbon composite supports and catalysts with different composition are prepared, and then used in degrading acid brilliant scarlet dye wastewater in terms of chemical oxygen demand (COD) by ozone catalytic oxidation. The physical properties of different supports and catalysts and the corresponding removal rates against COD are compared. The effects of pH value, reaction space velocity and ozone dosage on the removal rate of COD are investigated in detail. Results show that the self-made activated carbon composite supports and catalysts have the advantages of high strength, low attrition loss, high ratio of mesoporous and uniform metal dispersivity. The removal rates of COD over it are 10.9%–16.5% higher than that over commercial activated carbon catalyst. Appropriate pH value, low space velocity and high ozone dosage are all helpful to improve the COD removal rate. When the space velocity is 1 h^{-1} , pH value is 8 and ozone dosage is $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu-Ce/AC-NTB catalyst can bring about an average COD removal rate of 72.2%, and it can operate stably for 30 days, representing good catalytic activity and stability.

Key words: activated carbon; ozone; COD; catalytic oxidation; acid brilliant scarlet

随着环境标准的提高以及环保税法的实施, 废水治理成为研究者们关注的热点, 其中有效降低废水的化学需氧量(COD)是问题的关键^[1]。染料废水 COD 高, 难降解有机物质量分数高, 常规水处理方法很难达到理想效果。臭氧氧化法是一种实用高效的高级氧化技术, 具有氧化能力强、反应速率快、不产生二次污染等优点^[2-3]。但单独臭氧氧化存在臭氧分子选择性高, 很难将废水中的有机物降解完全的问题, 限制了其广泛应用。臭氧催化氧化技术利用催化剂来加速臭氧生成氧化性强和适用范围广的·OH 自由基, 提高了氧化剂的氧化能力, 从而降低苛刻的反应条件, 提高废水 COD 的去除效果^[4]。其中非均相催化臭氧氧化技术由于具有无需投加化学试剂、不产生二次污染的特点, 在废水深度处理领域有较好的发展前景^[5-6]。活性炭是一种多孔性物

质, 具有优良的吸附性能, 其发达的孔道结构和特殊的表面特性使其成为催化剂良好的载体^[7-8]。张静等^[9]采用活性炭及改性负载的活性炭催化剂处理酸性大红废水, 降解效果由高到低的顺序为: 改性活性炭负载金属催化剂 > 改性活性炭 > 单独臭氧。万彤等^[10]采用活性炭复合颗粒催化剂臭氧催化氧化处理酸性大红废水, 反应时间为 50 min 时, COD 去除率可达 58%, 继续延长反应时间, COD 去除率增加到 60%。当前的研究已经得到了较好的结果, 但多为间歇式反应, 应用受到限制。笔者以活性炭基复合材料为载体负载 Cu-Ce 制成催化剂, 对酸性大红染料废水进行连续式臭氧催化氧化反应, 通过氮气物理吸附、电镜等分析了不同催化剂的物化性质, 并系统的考察了 pH、反应空速和臭氧投加量等对 COD 去除率的影响。

收稿日期: 2018-01-10; 修回日期: 2018-03-13

基金项目: 中石化“十条龙”科技攻关项目(HB1509)

作者简介: 蒋广安(1974-), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向为环保催化剂的研发, 通讯联系人, jiangguangan.fshy@sinopec.com。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以商用粉末活性炭为主要载体成分,分别与黏土 A(比表面积为 $10.2 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$)和黏土 B(比表面积为 $126.2 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$)按一定比例混合成型,在适宜的条件下焙烧制得 AC-NTA 和 AC-NTB 2 种活性炭陶瓷复合载体。并以上述 2 种活性炭复合材料及商业柱状活性炭为载体,采用等体积浸渍法制备活性金属组分为 Cu-Ce 的催化剂。催化剂的 CuO 和 CeO_2 负载量均为 6% 和 2.5%。

1.2 催化剂表征及评价方法

利用美国 MICROMERITICS 公司生产的 ASAP 2420 型氮气物理吸附仪对催化剂的比表面积和孔结构进行分析;利用日本 JEOL 公司生产的 JEM7500F 型扫描电镜观察催化剂的表面结构;利用日本 JEOL 公司生产的 JEM2200F 型透射电镜分析催化剂活性金属分布。

催化剂活性评价在自行设计的反应装置中进行,臭氧发生器将空气电离生成含臭氧的混合气体,经流量计控制流量进入臭氧分析仪(American, 2B TechnologiesTM)中在线监测臭氧浓度,然后气体再进入反应器与催化剂共同作用处理废水。反应器为有机玻璃管,反应器内径为 40 mm,催化剂装填量为 200 mL。选取质量浓度为 1000 mg/L 的酸性大红溶液作为处理对象,该溶液 pH 为 5.6, COD 平均值为 150 mg/L ,通过蠕动泵控制废水流量,使反应空速在 $0.5 \sim 2 \text{ h}^{-1}$ 之间。催化剂以原料废水进行预吸附,当出水 COD 达到稳定即认为催化剂达到吸附饱和。此时开始通入臭氧进行臭氧催化氧化反应,稳定 24 h 后开始采样分析。反应后的尾气经吸收后排空,水样 COD 采用重铬酸盐法(GB 11914)进行检测。溶液的 pH 通过硝酸和氢氧化钠进行调节。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

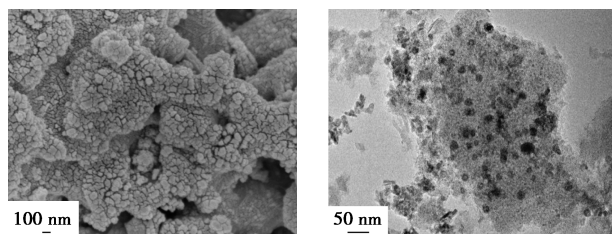
对商用柱状活性炭和 2 种自制活性炭复合载体所对应催化剂的物理性质进行了表征,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,浸渍活性金属再活化后催化剂的各个物理性质与其对应的载体并没有明显的不同;对不同载体而言,商用柱状活性炭的比表面积要明显大于自制的含黏土的复合载体,三者比表面积从大到小的顺序为:AC>AC-NTB>AC-NTA。

这是由于黏土 A 几乎没有孔道结构,在高温下烧结成类似陶瓷的固体,而黏土 B 具有一定的孔道结构,焙烧后的比表面积和孔容都较黏土 A 高。但是在催化剂的强度方面,3 种载体强度由高到低的顺序为:AC-NTA>AC-NTB>AC。这是由于黏土 A 在高温下烧结成类似陶瓷的固体,使得载体强度增加。由此可以看出,自制的载体和催化剂具有较高的强度和较低的磨耗,综合性能符合工业应用的要求。

表 1 不同催化剂的物理特性

样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	强度/ ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)	磨耗/ %
AC-NTA	146.0	0.14	3.75	127.3	2.3
Cu-Ce/AC-NTA	160.3	0.14	3.32	128.2	2.2
AC-NTB	387.2	0.37	4.13	116.7	2.0
Cu-Ce/AC-NTB	391.5	0.38	3.91	117.5	2.1
AC	562.4	0.27	1.99	103.6	3.5
Cu-Ce/AC	568.7	0.27	1.98	102.9	3.5

Cu-Ce/AC-NTA 的 SEM 和 TEM 图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,催化剂载体粉末之间已经烧结在一起,这是催化剂强度增大,比表面积较活性炭降低很多的一个原因,但催化剂还存在着凹凸的表面,使其具有一定的比表面积,为活性金属组分的担载提供了条件。从图 1(b)中可以看出,活性金属组分比较均匀地分散在载体的表面。

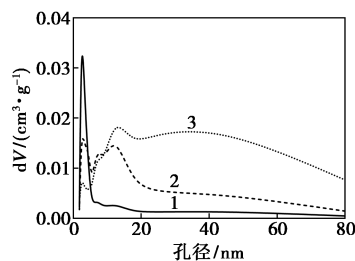


(a) 扫描电镜(SEM)

(b) 透射电镜(TEM)

图 1 Cu-Ce/AC-NTA 催化剂的电镜表征

3 种催化剂的孔径分布如图 2 所示。从图 2 中可以看出,单纯活性炭负载催化剂 Cu-Ce/AC 的孔



1—Cu-Ce/AC; 2—Cu-Ce/AC-NTA; 3—Cu-Ce/AC-NTB

图 2 不同催化剂的孔径分布

径绝大部分都分布在微孔范围内;自制的 Cu-Ce/AC-NTA 催化剂微孔变少,介孔明显增多;而 Cu-Ce/AC-NTB 催化剂的微孔进一步减少,介孔增加更为显著。催化剂孔径增大可以为自由基反应提供场所,理论上对臭氧催化氧化反应是有利的^[8,11]。

2.2 催化剂的活性比较

以石英砂代替催化剂进行臭氧催化氧化空白实验,对吸附饱和后不同催化剂的活性进行对比,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,在 pH 为 8,空速为 1 h⁻¹,臭氧投加量为 200 mg/L 的反应条件下,不同载体及其对应催化剂的臭氧催化氧化反应活性从高到低的顺序为:Cu-Ce/AC-NTB>Cu-Ce/AC-NTA>AC-NTB>Cu-Ce/AC>AC-NTA>AC>blank。单独臭氧氧化的 COD 去除率仅约为 20.3%,加入 AC、AC-NTA 和 AC-NTB 后废水 COD 去除率分别提高了 24.5%、34.3%和 40.6%,而在载体上浸渍 Cu-Ce 后,COD 去除率较各自的载体又分别增加了 11.1%、12.2%和 11.5%。由此可见,含活性炭的材料能明显促进臭氧氧化反应的进行。这是由于活性炭基催化剂可以通过吸附作用将臭氧分子和有机物分子吸附到催化剂表面,再利用催化剂表面的活性中心使臭氧分子迅速分解生成高活性的自由基,自由基再与表面吸附的有机物分子进行反应,达到降解有机物的目的^[12]。但从表 2 中还可以看出,商用活性炭内活性炭的质量分数虽然远高于自制载体,但是其臭氧催化氧化去除废水 COD 的效果并不如自制载体。这是由于大量活性炭的存在会使臭氧生成高活性自由基的过程明显加快,导致自由基之间湮灭,使反应效果降低。其详细原因还需要对反应机理和动力学进行更深入的研究。活性金属的引入能在自制载体的基础上更进一步提高催化剂的臭氧催化氧化活性。通常认为,金属氧化物能增加臭氧的溶解度并引发臭氧的分解反应。溶解度增加,臭氧从气相向液相转移的效率提高,溶解的臭氧吸附到催化剂表面。金属氧化物表面羟基上的臭氧可被分解生成具有强氧化能力的羟基自由基^[13]。

表 2 不同催化剂 COD 去除率的比较

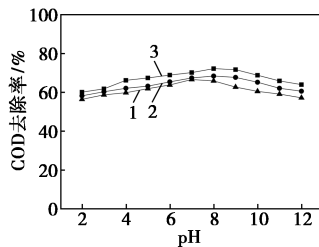
催化剂	blank	AC	Cu-Ce/AC	AC-NTA
COD 去除率/%	20.3	44.8	55.9	54.6
催化剂	Cu-Ce/AC-NTA	AC-NTB	Cu-Ce/AC-NTA	
COD 去除率/%	66.8	60.9	72.4	

2.3 反应条件对催化剂活性的影响

2.3.1 pH 的影响

反应体系的 pH 是影响催化剂活性、反应过程及催

化剂寿命的重要因素。在催化剂装填量为 200 mL、空速为 1 h⁻¹、臭氧质量浓度为 200 mg/L 的条件下,考察了 pH 对催化剂 COD 去除率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着 pH 的增加,3 种催化剂的 COD 去除率均出现 1 个先升高后降低的过程。在 pH 为 7~9 时,Cu-Ce/AC、Cu-Ce/AC-NTA 和 Cu-Ce/AC-NTB 的 COD 去除率达到最大值,分别为 66.6%、68.4%和 72.2%。这是由于臭氧氧化法降解有机物通过臭氧分子直接氧化和产生羟基自由基的间接氧化 2 种途径^[14]。酸性条件下,由于臭氧分子氧化电势高,反应通常以直接氧化为主;碱性条件下,臭氧分子易与氢氧根离子发生反应生成羟基自由基,反应通常以间接反应为主。催化剂能促进羟基自由基生成,但是在酸性条件下受到抑制,从而导致 COD 去除率不高。在碱性条件下,随着 OH⁻ 离子浓度增大,加速了·OH 自由基的生成,与废水中有机物的反应速率变快。pH 继续增大,水样中的·OH 自由基之间可发生速率极快的淬灭反应^[15]。因此,强碱性也不利于 COD 的去除。从 pH 为 7~9 时具有较好的 COD 去除效果这个规律可以推测,羟基自由基是本反应过程中的主要活性物种。



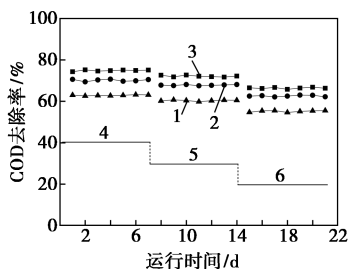
1—Cu-Ce/AC; 2—Cu-Ce/AC-NTA; 3—Cu-Ce/AC-NTB

图 3 pH 对 COD 去除率的影响

2.3.2 反应空速和臭氧投加量的影响

以 Cu-Ce/AC-NTB 为催化剂,考察了反应空速和臭氧质量浓度对 COD 去除率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,在不同的臭氧质量浓度下,随着反应空速从 0.5 h⁻¹ 增大到 2 h⁻¹,催化剂的 COD 去除率均降低,表明低空速有利于废水 COD 的去除。在不同反应空速下,随着臭氧质量浓度从 100 mg/L 升高到 200 mg/L,催化剂的 COD 去除率均呈现增加的趋势。以空速 1 h⁻¹ 为例,臭氧质量浓度为 100、150 mg/L 和 200 mg/L 时,对应的 COD 去除率分别为 60.4%、67.8%和 72.1%。臭氧质量浓度从 100 mg/L 升高到 150 mg/L,废水 COD 去除率增加了 7.4%;臭氧质量浓度继续增大,废水 COD 去除率增加 4.3%,幅度开始变小。这是由于溶液中

臭氧质量浓度受臭氧溶解、分解和反应的共同影响。随着臭氧质量浓度的增加,一方面,溶液中臭氧逐渐达到溶解饱和,与有机物的反应趋于完全,增加臭氧质量浓度效果不明显;另一方面,臭氧在溶液中的二次分解反应增大。当臭氧在溶液中达到溶解、分解和反应的动态平衡后,再增加臭氧质量浓度,臭氧的利用率反而会降低。考虑到较高的臭氧质量浓度会增加臭氧发生器的能耗,因此根据实际需要选择合适的臭氧质量浓度是有必要的。



1— $\rho(\text{O}_3) = 100 \text{ mg/L}$; 2— $\rho(\text{O}_3) = 150 \text{ mg/L}$;
3— $\rho(\text{O}_3) = 200 \text{ mg/L}$; 4—空速为 0.5 h^{-1} ;
5—空速为 1.0 h^{-1} ; 6—空速为 2.0 h^{-1}

图4 臭氧质量浓度对COD去除率的影响

2.3.3 催化剂的稳定性考察

选取活性较好的Cu-Ce/AC-NTB催化剂,在空速为 1.0 h^{-1} 、pH为8、臭氧质量浓度为 200 mg/L 的反应条件下进行为期30 d的运转考察,结果如图5所示。从图5中可以看出,Cu-Ce/AC-NTB催化剂表现出良好的活性和稳定性,其COD去除率最高值为73.5%,最低值为70.7%,平均去除率为72.2%,并在30 d内活性没有明显的下降,因此,该催化剂具有良好的催化活性和稳定性,适合工业应用。

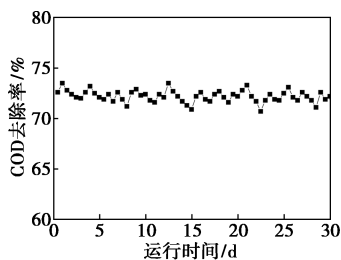


图5 Cu-Ce/AC-NTB催化剂的反应稳定性考察

3 结论

将活性炭基催化剂用于臭氧催化氧化降解酸性大红模拟废水COD的反应,结合物性表征结果得到以下结论:

(1)与商用活性炭催化剂相比,自制活性炭复合催化剂具有更高的抗压强度和更低的磨耗,活性

金属均匀地分散在催化剂表面,并且自制催化剂较活性炭微孔减少,介孔比例增加,有利于臭氧催化氧化反应的进行。

(2)单独臭氧氧化的COD去除率仅为20.3%,加入AC、AC-NTA和AC-NTB后废水COD去除率分别提高了24.5%、34.3%和40.6%,而在载体上浸渍Cu-Ce后的COD去除率较各自的载体又分别增加了11.1%、12.2%和11.5%。

(3)适宜的pH、低空速和高臭氧质量浓度有利于提高COD去除率,在空速为 1.0 h^{-1} 、pH为8、臭氧质量浓度 200 mg/L 的条件下,Cu-Ce/AC-NTB催化剂COD去除率平均值为72.2%,稳定运行30 d没有明显降低,表现出良好的催化活性和稳定性。

参考文献

- [1] 史冉冉,王宝辉,苑丹丹.难降解有机废水处理技术研究进展[J].工业催化,2014,22(9):665-670.
- [2] 吴晴,刘金泉,王凯,等.高级氧化技术在难降解工业废水中的研究进展[J].水处理技术,2015,11:25-29.
- [3] 李军,刘毅毅,井良宵.臭氧技术废水处理中的研究进展[J].当代化工,2014,43(10):2191-2195.
- [4] 柯武,梁大山,史雅楠.水溶液中均相催化臭氧氧化和多相催化臭氧氧化的比较[J].科技进展,2015,7:58-59.
- [5] 白小霞,杨庆,丁昀,等.催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J].化工进展,2016,35(1):263-268.
- [6] Lei L C, Gu L, Zhang X W, et al. Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 327(2): 287-294.
- [7] 洪浩峰,潘湛昌,徐阁,等.活性炭负载催化剂臭氧催化氧化处理印染废水研究[J].工业用水与废水,2010,41(3):29-33.
- [8] Sánchez-Polo M, Von Gunten U, Rivera-Utilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into radical $\cdot\text{OH}$ radicals: Influence of operational parameters [J]. Water Research, 2005, 39(14): 3189-3198.
- [9] 张静,刘春,刘平,等.硝酸氧化和负载铁氧化物改性活性炭催化氧化性能[J].环境工程学报,2014,8(12):5328-5334.
- [10] 万彤.复合颗粒催化剂的制备及在印染废水氧化脱色中的应用[D].马鞍山:安徽工业大学,2013.
- [11] Rivera-Utilla J, Sánchez-Polo M. Ozonation of 1,3,6-naphthalene-trisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(4): 319-329.
- [12] Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639-669.
- [13] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1-2): 27-42.
- [14] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等.臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J].化工进展,2014,33(4):1010-1014.
- [15] Guzman-Perez C A, Soltan J, Robertson J. Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon [J]. Separation & Purification Technology, 2011, 79(1): 8-14. ■