

微波辐射滴流床反应器-活性炭催化氧化水溶液中对硝基酚

王进明¹, 陈英文¹, 王志良², 吴海锁², 祝社民³, 沈树宝¹

(1. 南京工业大学国家生化工程技术研究中心, 南京 210009; 2. 江苏省环境科学研究院, 南京 210036; 3. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 在自行设计的微波辐射滴流床反应器中, 以对硝基酚(PNP)配水溶液作为滴流液, 采用颗粒活性炭作为催化剂, 考察了滴流液的 pH(1~11)、总有机碳(TOC)质量浓度(2~8 g/L)、不同种类均相催化剂对处理效果的影响。结果表明: 对于含有 Fe³⁺ 盐 15 g/L, pH 为 5、TOC 质量浓度为 8 g/L 的对硝基酚溶液, 在微波功率 800 W、微波辐射 60 min、固液比 20:1 的条件下, 矿化率可达 88.9%, 比单独活性炭作为催化剂提高了 11.5%; 机理分析表明, Fe³⁺ 盐进入微波反应器, 有一部分吸附在活性炭上, 在高温作用下形成了无定形的铁氧化物, 有利于活性炭吸收微波。

关键词: 滴流床反应器; 活性炭; 均相催化剂; 对硝基酚; 微波

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)09-0047-03

Activated carbon catalytic oxidation of aqueous *p*-Nitrophenol solution under microwave irradiation in a trickle bed reactor

WANG Jin-ming¹, CHEN Ying-wen¹, WANG Zhi-liang², WU Hai-suo², ZHU She-min³, SHEN Shu-bao¹

(1. National Bio-chemical Engineering Technique Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The microwave catalytic oxidation of *p*-Nitrophenol solution is investigated in trickle bed reactor (TBR) to study the disposal effect under such conditions of the pH of solution (1~11), the initial TOC concentration (2~8 g·L⁻¹), various homogeneous catalysts, and granular activated carbon as catalyst. The results show that mineralization rate of *p*-Nitrophenol solution reaching up to 88.9% during the optimum condition of TOC concentration of 8 g/L, Fe³⁺ concentration of 15 g/L, the microwave power of 800 W, pH 5, quality ratio of solid/liquid of 20:1, and the irradiation time of 60 min. The removal efficiency of TOC is 11.5% more than activated carbon used as catalyst alone. The mechanism analysis shows that active amorphous iron oxide is formed in and outer surface of the activated carbon under high temperature when the Fe³⁺ salt is dipped into the microwave reactor. The newly formed component is better for microwave adsorbing than the activated carbon.

Key words: trickle-bed reactor; activated carbon; homogeneous catalyst; *p*-nitrophenol; microwave

PNP 及其衍生物广泛应用于杀虫剂、除草剂、染料制造等行业^[1-2], 但其毒性大、难以降解。目前对硝基酚废水的处理方法主要采用生物法^[3]和物理法, 但生物法由于对硝基酚中硝基基团化学稳定性好, 不易生物降解, 仅适用于处理低浓度废水, 而采用物理法也不能够真正地降解污染物。近年来, 微波诱导催化氧化在环境过程中得到了很多成功的应用^[4-6], 适合微波诱导催化氧化的气液固三相反应器主要有^[7]滴流床、三相流化床和浆料反应器。滴流床作为废水连续式催化氧化的主要反应器之一, 与其他反应器相比, 具有废水连续处理、操作稳定、

传质效率高、对催化剂的损伤小、提高了催化剂的使用寿命^[8]等优点。笔者将滴流床反应装置与微波诱导催化氧化有机结合处理含对硝基酚废水, 实现了微波诱导催化氧化的连续操作, 国内尚未见报道。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

颗粒活性炭(GAC)使用前用蒸馏水清洗干净, 于 105℃ 烘干 2 h 后, 活化保存备用; Fe₂(SO₄)₃、FeSO₄·7H₂O、MnSO₄·H₂O、CuSO₄·5H₂O、PNP 均为分析纯。ACO 系列电磁式空气压缩机; HL-2S 恒流

收稿日期: 2010-05-17

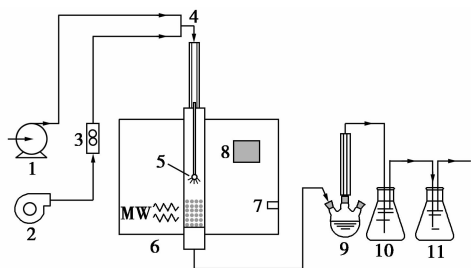
基金项目: 江苏省环境工程重点实验室开放课题(KF2009004); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-003); 江苏省环保科技项目(2007020); 南京工业大学青年教师学术基金(39708014)

作者简介: 王进明(1984-), 男, 硕士生, 研究方向为水污染与控制研究; 沈树宝(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物反应工程、酶工程、膜生物反应器、药物合成、环境工程、环境电化学的研究, 通讯联系人, 025-83587349, zsbshen@njut.edu.cn。

泵;日本岛津公司 TOC-VCSN 型 TOC 测定仪;德国布鲁克公司 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD);瑞士 ARL 公司 ARL-9800x 射线荧光光谱仪(XRF)。

1.2 实验装置与实验步骤

微波辐射滴流床反应器催化氧化处理废水工艺流程如图 1 所示。废水由恒流泵送出,进样速率为 20 mL/min;空气作为氧源,空气流速为 600 mL/min。气液混合物通过分布器均匀地进入滴流床反应器。石英玻璃管作为反应器,置于微波腔内,由控制面板统一控制微波功率、辐射时间和温度。气液混合物反应后由底部流出,而高温蒸汽经冷凝装置回流,矿化产生的 CO₂ 等废气通过二级吸收瓶吸收,然后采样分析。



1—恒流泵;2—空气压缩机;3—气体转子流量计;4—气液混合支路;
5—分布器;6—微波反应器;7—红外温度探头;8—触摸液晶
控制面板;9—出液接收瓶;10,11—吸收瓶

图1 微波辐射滴流床反应器处理对硝基酚废水的实验流程图

2 结果与讨论

2.1 pH 对矿化率的影响

将 15 g 吸附一定量 PNP 的活性炭置于微波反应器中,滴流液采用的是不同 pH 下 TOC 质量浓度为 8 g/L 的 PNP 溶液,微波功率 800 W,辐射时间 60 min,考察 pH 与处理效果的关系,如图 2 所示。酸性条件下有利于有机物的吸附,且吸附在活性炭表面的有机物在微波场中发生高速旋转,从而降低了其发生反应的活化能。文献[9-10]指出催化剂表面的等电位点能够影响反应物和中间产物的吸附。本文采用质量滴定法^[11]测得活性炭表面的等

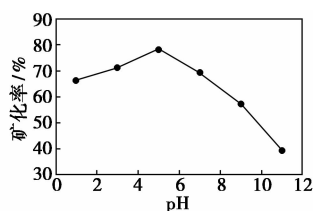


图2 pH 对 PNP 矿化率的影响

点 pH 约为 5.5,同时由于对硝基酚能发生弱电解,显示弱的负电性,当滴流液的 pH 为 5,活性炭表面会产生弱的正极化作用,故 PNP 易在活性炭的表面吸附,在高温作用下容易发生矿化。

2.2 不同催化剂催化效果的影响

将 15 g 吸附一定量 PNP 的活性炭置于微波反应器中,PNP 溶液作为滴流液,在 pH 为 5、辐射时间 60 min 的条件下,考察不同均相催化剂对催化效果的影响,其中均相催化剂的加量为 15 g/L。由表 1 可见:Fe³⁺ 盐的催化效果最好,而 Fe²⁺ 盐次之。这是由于,与其他盐相比,Fe³⁺ 盐吸附在活性炭表面,在其表面高温热点作用下更容易分解成无定形的铁氧化物,导致活性炭的表面缺陷性更多,增加了晶格的缺陷性,由于活性炭表面弱键与缺陷位的存在,可发生共振耦合传能形成高温热点,使吸附到活性炭表面上的有机物分子在高温热点处被氧化分解。

表1 不同催化剂与 PNP 矿化率的关系

均相催化剂	GAC + Fe ³⁺	GAC + Fe ²⁺	GAC + Cu ²⁺	GAC + Mn ²⁺
矿化率/%	88.9	67.5	64.3	58.4

2.3 微波辐射时间对降解的影响

将 15 g 吸附一定量 PNP 的活性炭置于微波反应器中,2 份 TOC 质量浓度为 8 g/L 的 PNP 溶液作为滴流液,其中 1 份加入质量浓度 15 g/L 的 Fe₂(SO₄)₃,pH 为 5,在 800 W 微波下辐射 60 min,考察微波辐射时间对处理效果影响,如表 2 所示。微波辐射前 30 min,GAC 和 GAC + Fe³⁺ 盐的矿化效果相差不多,但随着时间进行,MW + GAC + Fe³⁺ 盐矿化效果更好,反应 60 min 后,矿化效果能达到 88.9%。这可能是由于 Fe³⁺ 盐被更多的吸附在活性炭表面,并发生了反应,形成了无定形的铁氧化物负载在活性炭上,增强了活性炭的吸波性能。

表2 微波辐射时间对催化氧化的影响

微波辐射时间/min	10	20	30	40	50	60
GAC 矿化率/%	18.6	23.9	33.9	44.2	59.3	74.4
GAC-Fe 矿化率/%	18.1	30.1	38.8	56.1	75.4	88.9
GAC-TOC 去除率/%	74.5	80.3	86.3	89.5	91.4	93.7
GAC-Fe-TOC 去除率/%	90.7	92.5	93.3	95.2	96.2	97.7

2.4 滴流液的浓度对催化效果的影响

将 15 g 吸附一定量 PNP 的活性炭置于微波反应器中,滴流液采用不同浓度的 PNP 溶液,并加入质量浓度 15 g/L 的 Fe₂(SO₄)₃,pH 调至 5,微波 800

W, 辐射 60 min, 考察 PNP 溶液的浓度对催化效果的影响, 从表 3 可以看出随着 PNP 溶液浓度的降低, 其矿化率有所下降。这是由于 PNP 溶液的浓度越低, 含水量就越高, 而水作为极性分子, 偶极距为 5.9 D, 具有良好的吸波性能, 这与 Laurence 等^[12]所报道一致, 导致水升温很快, 反复的气化, 冷凝回流, 微波能量被无效利用, 降低微波能量利用率。

表 3 滴流液的质量浓度与矿化率的关系

初始质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2	4	6	8
矿化率/%	74.1	78.5	82.9	88.5

2.5 催化剂使用次数对催化活性的影响

在催化剂投加量为 15 g/L、微波功率为 800 W 和辐射时间 60 min 的工艺条件下处理 pH 为 3、TOC 质量浓度为 8 g/L 的 PNP 配水, 活性炭重复使用 10 次, 考察活性炭的使用寿命, 实验结果见图 3。从图 3 中可以看出, 活性炭使用 10 次后, 仍具有较高的矿化效果, PNP 溶液的矿化效果仍可达 70% 左右, 这说明活性炭具有较高的催化活性、理想的稳定性和使用寿命。

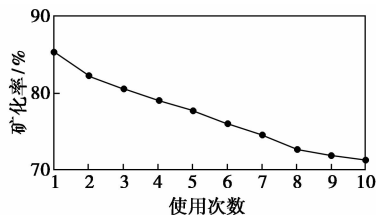


图 3 催化剂使用次数对矿化率的影响

2.6 催化剂表征与机理分析

将使用数次后的 GAC 经过反复水洗至清洗液电导率不再变化, 干燥后, 发现表面有类似铁红的颜色, 进行 XRD 表征, 结果见图 4。从图 4 中可以看出在 25° 及 43.6° 出现 GAC 较宽的衍射峰, 其中 43.6° 的特征峰主要是由石墨结构的 (100) 及 (101) 面折射产生^[13], 新鲜 GAC 与使用 10 次后的 GAC 的 XRD 图并无显著差别, 没有出现新的衍射峰,

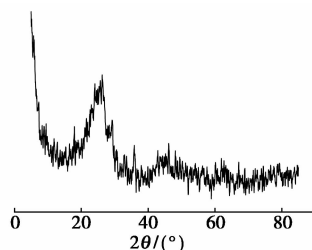


图 4 催化剂活性炭的 XRD 图谱

表明 Fe^{3+} 可能在其表面以无定形形式存在, 这可能是由于负载量小或者是温度不够, 未能形成晶形。

为进一步确认 Fe^{3+} 存在, 通过 XRF 分析了 GAC 中各组分的质量分数, 对测试出来 X 射线荧光光谱数据通过 UniQuant 软件作出处理后, 列举了几种主要的成分, 结果见表 4。从 XRF 表征结果可知: 使用过程中确实有 Fe^{3+} 吸附于 GAC 表面, 含有 Fe^{3+} 的 PNP 废水在流经床层过程中, 在活性炭内外表面达到吸附平衡, 而局部高温更加有利于 Fe^{3+} 在活性炭表面的累积, 在其表面以无定形形式存在^[14], 有利于吸收微波, 提高催化效果。

表 4 活性炭样品的 XRF 分析

元素名称	C	Fe	Cl	
质量分数/%	95.28 ± 0.050	2.38 ± 0.100	0.30 ± 0.015	
元素名称	Si	Mn	Ca	其他
质量分数/%	0.18 ± 0.009	0.08 ± 0.004	0.03 ± 0.002	1.75

2.7 微波氧化后混凝剂复用效果

从表 1 可以看出, Fe^{3+} 及 Fe^{2+} 对微波非均相催化氧化有助催化的效果, 而 Fe^{3+} 及 Fe^{2+} 盐又是常见的混凝剂。因此可利用微波诱导催化氧化技术对浓缩的混凝液进行氧化再生, 出液循环使用, 一方面可以降低混凝剂用量, 减少体系的残余泥渣排放, 另一方面, 浓缩液经过矿化直接变为 CO_2 和 H_2O , 解决了常规混凝技术仅是有机污染物的相转移而非对其根治的问题。

3 结论

采用微波辐射滴流床反应器-活性炭催化氧化降解对硝基酚, 能够通过控制进样流速有效控制固液比, 避免活性炭的烧蚀, 延长活性炭的使用寿命。在微波功率 800 W、固液比 20:1、pH 为 5、微波辐射时间 60 min, 对于含 Fe^{3+} 盐质量浓度 15 g/L、TOC 质量浓度为 8 g/L 的 PNP 配液, 矿化率可达 88.9%, 比单独活性炭作为催化剂, 矿化率提高了 11.5%。该工艺与混凝耦合起来处理对硝基酚溶液, 混凝过程加入的适量的 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 作为混凝剂, 将低浓度的有机物进行浓缩后再利用微波-活性炭催化氧化, 不需要再投加催化剂, 具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Bhushan B, Chauhan A, Samanta S K, et al. Kinetics of biodegradation of *p*-nitrophenol by different bacteria[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2000, 274(3): 626-630.

(下转第 51 页)

0.2、0.3、0.4 g/L, 制备的 Cu_2O 颗粒的 SEM 照片如图 1 所示。未使用四氮唑制备的 Cu_2O 颗粒的外观为球形, 粒径约为 80 nm。随着四氮唑用量的增加, 立方体颗粒逐渐增多, 到四氮唑的质量浓度为 0.3 g/L 时, Cu_2O 颗粒的外观是规整的立方体。继续增加四氮唑的用量会使颗粒的外观逐渐变成球形。根据 Ng C H B 总结^[6], 晶体在生长过程中选择性吸收溶液中的分子或离子能够改变沿晶轴各个方向的生长速度, 从而决定颗粒的形貌。因此四氮唑对晶型的控制可能是四氮唑分子对 Cu_2O 晶体 100 面上的 Cu 原子的络合作用, 使四氮唑趋向于吸附在 100 面

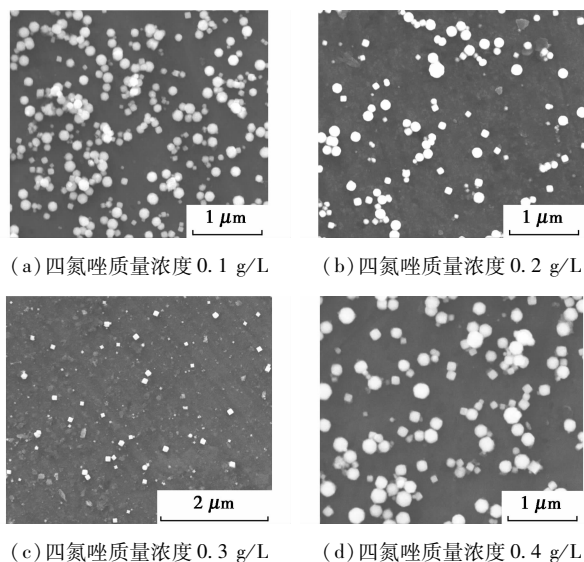


图 1 不同四氮唑质量浓度下制备的纳米氧化亚铜的 SEM 照片

上, 从而阻止了 100 面的生长, 当使用合适量的四氮唑作为晶体生长控制剂时, 最终得到的是以 100 面为主的立方体颗粒。

图 2 是沉积金的纳米 Cu_2O 的电子能谱, 从图 2 可以看出在纳米氧化亚铜的表面存在微量的金, 说明金确实沉积在氧化亚铜颗粒上。

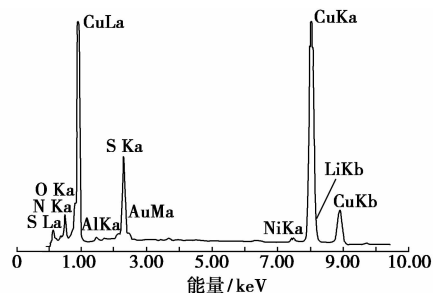


图 2 沉积金的纳米 Cu_2O 的电子能谱

2.2 产品晶体形态分析

图 3 是立方体纳米 Cu_2O 和沉积金的立方体纳米 Cu_2O 的 XRD 图谱, 其中曲线 1 为立方体纳米 Cu_2O 的衍射图谱, 曲线 2 为沉积金的立方体纳米 Cu_2O 的衍射图谱, 曲线 1、2 与国际标准 Cu_2O 卡片 (JCPDF card # 65-3288) 比较, 衍射峰的位置拟合的非常好, 样品纯度非常高, 未见杂质峰出现。吸收峰形状尖锐, 说明晶型完整。各峰对应的晶面分别为: 9.8° (110), 36.8° (111), 42.7° (200), 52.9° (211), 61.8° (220), 73.9° (311) 和 77.7° (222)。使用 Scherrer 公式计算其晶粒粒径为 35nm 左右。曲线 2 除了具有 Cu_2O 的衍射峰外, 还具有 Au 的衍射峰,

(上接第 49 页)

- [2] Bhatti Z I, Toda H, Furukawa K. *p*-Nitrophenol degradation by activated sludge attached on nonwovens[J]. *Water Research*, 2002, 36(5): 1135 - 1142.
- [3] Leung K T, Tresse O, Aerrampalli D, et al. Mineralization of *p*-nitrophenol by pentachlorophenol-degrading *Sphingomonas* spp. [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2006, 155(1): 107 - 114.
- [4] 王鹏. 环境微波化学技术[M]. 北京: 化工出版社, 2003.
- [5] Zhang X L, Hayward D O, Lee C, et al. Microwave assisted catalytic reduction of sulfur dioxide with methane over MoS_2 catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 33(2): 137 - 148.
- [6] Jones D A, Lelyveld T P, Mavrofidis S D, et al. Microwave heating application in environmental engineering: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2002, 34(2): 75 - 90.
- [7] 王华, 陶润先, 李光明. 滴流床反应器催化湿式氧化处理苯酚研究[J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2007, 35(4): 501 - 506.
- [8] 吴强. 滴流床反应器湿式氧化法连续处理废水的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2000: 12 - 13.

- [9] Pines D S, Reckhow D A. Solid phase catalytic ozonation process for the destruction of a model pollutant[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2003, 25(1): 25 - 39.
- [10] Leitner N K V, Fu H X. PH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts[J]. *Topics in Catalysis*, 2005, 33(1/2/3/4): 249 - 256.
- [11] 刘守杰, 李永光, 余玉奇. 活性炭性质对其吸附水中硝基苯性能的影响[J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(8): 108 - 112.
- [12] Laurence P, Andre L. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations [J]. *Tetrahedron*, 2001, 57(45): 9199 - 9223.
- [13] Gu Z M, Fang J, Deng B L. Preparation and evaluation of GAC-Based iron-containing adsorbents for arsenic removal[J]. *Environmental Science and Technology*. 2005, 39(10), 3833 - 3843.
- [14] Scott G H, Patrick K J, Wendell P E, et al. Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC[J]. *Water Research*, 2005, 39(10): 2145 - 2153. ■