

催化氧化处理高浓度印染废水的 催化剂研究

陶中东,朱科涇,吴东方,黄凯*

(东南大学化学化工学院,江苏南京211189)

摘要:针对空气湿式催化氧化处理高浓度印染废水,采用活性氧化铝作载体,双组份金属氧化物(Cu、Fe、Mn、Co、Ni、Ce)为活性组分,制备了一种高效催化剂,并对该催化剂的制备工艺进行了实验研究。获得了该催化剂的最佳制备工艺:用一定浓度的HNO₃、NaOH分别对活性氧化铝载体进行酸洗和碱洗,再用蒸馏水洗至中性;每10g载体的活性组分负载量为 20×10^{-3} mol;2种活性组分的摩尔比为8:1;采用共浸法浸渍24h,室温下干燥后再于100℃烘干;最后在500℃下煅烧3h。

关键词:印染废水;催化氧化;活性氧化铝;双组份金属氧化物;

中图分类号:TQ085+.4;TQ032.4;X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0091-03

A catalyst for treatment of high-concentration printing and dyeing wastewater with catalytic oxidation

TAO Zhong-dong, ZHU Ke-jing, WU Dong-fang, HUANG Kai*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: For the treatment of high-concentration printing and dyeing wastewater by catalytic wet air oxidation, a kind of high efficient catalyst is prepared using activated alumina as the carrier and double-component metal oxides (Cu, Fe, Mn, Co, Ni, Ce) as the active components. The preparation process of the catalyst is investigated. The optimum experimental conditions are determined. The activated alumina carrier is cleaned by using HNO₃ and NaOH, respectively, and washed with distilled water to neutral. The active load is 20×10^{-3} mol per 10 gram carrier and the molar ratio of two kinds of active component M1/M2 is 8:1. It is impregnated for 24 h with co-impregnation method, dried at room temperature and finally calcinated at 100℃ for 3 h.

Key words: printing and dyeing wastewater; catalytic oxidation; activated alumina; double-component metal oxide

空气湿式催化氧化法是在化学氧化法基础上发展起来的一种水处理高级氧化技术,具有工艺简单、耗时较短且能有效提高有机废水的可生化性等优点,成为近年来研究的一个热点^[1-3,9]。该技术的关键在于催化剂的选择。活性氧化铝内部含有丰富的孔结构以及较大的比表面积,机械强度尚可,经常被用作催化剂载体。但是,其本身不具有催化活性,若在其表面负载金属氧化物,可大大增加其催化活性^[4]。不过,负载金属氧化物活性氧化铝催化剂的制备工艺鲜见报道。笔者通过多组实验筛选出活性较好的金属氧化物以及制备工艺。

1 实验

1.1 试剂及仪器

实验试剂:活性氧化铝(120目)、硝酸铜、硝酸铁、硝酸锰、硝酸铈、硝酸镍、硝酸钴(AR)、氢氧化钠、硝酸(AR)、双氧水(AR)、酸性橙II, COD值为

5 275 mg/L,鲜红色。

实验仪器主要有四口烧瓶、烧杯、布氏漏斗、pH试纸、JA2003N电子天平(上海精密科学仪器有限公司生产)、SHZ-D循环水式真空泵、HG-750B高压漩涡气泵(上海富力电机厂生产)、LZB-4空气流量计(东台市东兴仪器厂生产)、101A-OS恒温鼓风干燥器(上海索普仪器有限公司生产)、SX-20-12高温箱式电阻炉(上海浦东新区电理仪器厂生产)、DRB200COD消解仪(美国HACH生产)。

1.2 实验方法

1.2.1 负载型催化剂的制备

活性氧化铝用质量分数为5%的NaOH溶液浸洗12h,抽滤后用去离子水洗涤至中性;再用硝酸溶液浸洗12h,抽滤后用去离子水洗涤至中性,在100℃干燥10h。用正好被10g活性氧化铝吸收的水溶解2种盐制取硝酸盐浸渍液,将10g活性氧化铝浸渍在其中,浸渍24h;将浸有硝酸盐的活性氧化

收稿日期:2014-05-18

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK2010198);常州市社会发展科技计划资助项目(CS20100004)

作者简介:陶中东(1968-),男,博士,讲师,从事有机化工研究,zdtao2002@seu.edu.cn;黄凯(1973-),男,博士,副教授,从事化学反应工程研究,通讯联系人,huangk@seu.edu.cn。

铝抽滤,在室温下晾干,再放入干燥箱中在 100℃ 下烘 8 h;最后将干燥后的混合物放在马弗炉内,高温煅烧,得到催化剂。

1.2.2 催化剂的活性评价

印染废水的催化氧化处理实验在四口烧瓶中进行,每次的处理量为 80 mL,质量浓度为 5 g/L,催化剂的用量为每次 5 g,空气的流量为 0.3 L/min,催化温度为 60℃,双氧水用量为 10 mL,催化时间为 2 h。通过测定废水处理前后的 COD 值来评价催化剂活性。通过 HACH DRB200 COD 测定仪测定废水 COD;稀释倍数法测定废水色度。

2 实验结果和讨论

2.1 不加催化剂氧化效果

量取印染废水 80 mL,置于四口烧瓶中,加入 10 mL 双氧水,曝气 2 h,考察在无催化剂存在条件下空气氧化降解效果。实验结果表明:在空气的氧化作用下,废水色度略有下降,COD 去除率仅为 23.5%,效果不佳。

2.2 催化活性组分的选择

过渡元素具有易转移的电子(e 和 f 电子)的性质,因此很容易发生电子的传递,这类元素的单质(或金属氧化物)以及离子都具有较好的氧化还原的催化性能。目前应用于催化氧化过程的催化剂主要包括过渡金属及其氧化物、复合氧化物和盐类^[5,11]。分别取自制的催化剂各 5 g 进行催化氧化实验,以 COD 值及色度作为催化剂活性的评价指标,在这部分试验中先规定两活组分的摩尔比为 4,煅烧温度为 500℃,煅烧时间为 4 h,负载量为 $10 \times 10^{-3} \text{ mol}/10 \text{ g}$ 。试验结果如表 1 所示。由表 1 可知,当选用 Cu/Co 催化剂时,COD 和色度值最小,催化性能最佳。

表 1 活性组分对催化剂性能的影响

	Cu/Ce	Cu/Ni	Cu/Co	Fe/Ce	Fe/Ni
COD/(mg·L ⁻¹)	731	627	255	846	923
色度/倍	13	20	11	7500	5000
	Fe/Co	Mn/Ce	Mn/Ni	Mn/Co	
COD/(mg·L ⁻¹)	654	2780	3098	2987	
色度/倍	2500	22500	30000	12500	

2.3 负载量的影响

负载量越高,负载在载体上的活性组分质量分数越高。但超过一定负载量时,催化剂活性会降低,这是因为活性组分质量分数会影响组分在载体上的

有效负载量和活性组分在孔内的分布。质量分数低时,活性组分不能按要求浸渍在载体的内外表面;质量分数过高时,溶液不易浸渍于载体的微孔,即使浸渍时间较长,活性组分在载体上也分布不均;另一方面,负载量的增加,使活性部位增多,由于反催化作用抑制反应速率,而且过多的活性部位会吸附更多的氧化剂和有机物分子,有些 H₂O₂ 分子来不及与有机物反应就被分解为水和氧气。在实验中,先设定活性组分为 Cu/Co 摩尔比为 4,煅烧温度为 500℃,煅烧时间为 4 h,负载量为变量,实验结果如表 2 所示。由表 2 可知,活性组分负载量在 $20 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 时对酸性橙 II 废水的处理效果好。

表 2 负载量对催化剂性能的影响

	负载量/[10 ³ mg·(10 g 载体) ⁻¹]						
	0	5	10	15	20	25	30
COD/(mg·L ⁻¹)	1200	650	300	200	100	400	350
色度/倍	120	75	45	25	20	20	20

2.4 活性组分摩尔比的影响

催化剂存在活性组分最优配比,其与金属表面各价态的绝对质量分数和其他性质如载体表面积等有关。实验中,设定活性组分为 Cu/Co,负载量为 $20 \times 10^{-3} \text{ mol}$,煅烧温度为 500℃,煅烧时间为 3 h,摩尔比为变量。实验结果如表 3 所示。由表 3 可知,随着 Cu 在催化剂负载组分中的摩尔比增加,废水处理效果也随之提高,双活性组分催化剂中 2 种组分分配比需保持在一定范围内才能使催化效果最佳。原因是 Co 在浸渍时改变了 Cu 在载体表面上的分布,改变了金属原子和氧原子间电负性大小,进而改变了催化剂的氧化还原性能。少量的 Co 的加入会对催化剂的效果起抑制作用。由表 3 可知,当 Cu/Co 的摩尔比为 8 时,催化剂催化性能最好。

表 3 活性组分摩尔比对催化剂性能的影响

	n(Cu)/n(Co)				
	1	2	4	8	10
COD/(mg·L ⁻¹)	180	120	100	90	350
色度/倍	70	20	20	5	10

2.5 煅烧温度的影响

一般情况下,煅烧温度高于硝酸盐的热分解温度时,在没有载体或者载体耐热性足够好的时候,理想的煅烧温度应该有一个最佳值;在较低的煅烧温度和最佳煅烧温度之间,随着煅烧温度的升高,获得的催化剂晶粒变得越来越细小,比表面积也就越大,

催化活性也就越高。高于这个最佳值,煅烧温度越高,催化剂越容易发生内部烧结,煅烧形成的催化剂晶粒越大,比表面积越小,催化剂的催化活性也就越低。当达到最佳煅烧温度时,催化剂煅烧后的效果最好,形成的催化剂晶粒细小,粒度和孔隙结构均匀,没有出现局部烧结^[6,8,11]。在实验中,先设定活性组分为 Cu/Co,负载量为 20×10^{-3} mol,摩尔比为 8,煅烧时间为 3 h,煅烧温度为变量。实验结果如表 4 所示。由表 4 可知,煅烧温度在 500℃ 时催化剂的性能最好。

表 4 煅烧温度对催化剂性能的影响

	煅烧温度/℃			
	400	500	550	600
COD/(mg·L ⁻¹)	168	100	250	500
色度/倍	70	10	25	65

2.6 煅烧时间的影响

恰当的煅烧时间应该保证载体上负载的硝酸盐完全分解,也就是说如果煅烧温度不够,在载体上还存在未分解的硝酸盐,进而影响催化剂的催化性能。若煅烧温度合适,则煅烧时间越长,煅烧形成的催化剂晶粒也就越均匀,分布在催化剂载体上的活性中心的分散度也就越好,催化性能也就越好^[6]。但时间过长又会引起催化剂晶粒长大,催化剂易烧结,使其活性下降。煅烧时间不够,短时间内尚未能形成活性晶相,煅烧形成的催化剂晶粒不均匀,催化活性中心分布不均匀,进而影响了催化剂的催化性能。

表 5 煅烧时间对催化剂性能的影响

	煅烧时间/h				
	1	2	3	4	5
COD/(mg·L ⁻¹)	580	280	90	220	500
色度/倍	129	20	5	60	100

在实验中,先设定活性组分为 Cu/Co,负载量为

20×10^{-3} mol,摩尔比为 8,煅烧温度为 400℃,煅烧时间为变量。实验结果如表 5 所示。由表 5 可知,煅烧时间为 3 h 时催化剂的性能最好。

3 结论

(1)以活性氧化铝为载体,负载 Cu、Fe、Mn、Co、Ni、Ce 氧化物制得的催化剂用于催化氧化印染废水时具有一定的催化能力。

(2)活性组分为 Cu/Co 氧化物,负载量为 20×10^{-3} mol/10 g,2 种活性组分的摩尔比为 8:1,煅烧温度为 500℃,煅烧时间为 3 h 制得的催化剂对印染废水 COD 除去率高,色度处理效果好。

参考文献

- [1] 徐锡彪,褚宏伟,孙建中. 催化氧化处理染料废水[J]. 中国给水排水,2000,(10):45-46.
- [2] 黄川,刘元元,罗宇,等. 印染工业废水处理的研究现状[J]. 重庆大学学报:自然科学版,2001,24(6):139-142.
- [3] 侯文俊,余健. 印染废水处理工艺进展[J]. 工业用水与废水,2004,35(2):57-60.
- [4] Hu X J, Lei L C, Chu H P, et al. Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment [J]. Carbon, 1999, 37(4): 631-637.
- [5] Luck F. Wet air oxidation: Past, present and future [J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 81-91.
- [6] 李伟峰,祝社民,宋天顺,等. 负载铜活性炭催化剂制备及催化氧化印染废水[J]. 林产化学与工业,2006(4):26-30.
- [7] 王尚弟,孙俊全. 催化剂工程导论[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [8] 洪浩峰,潘溢昌,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.
- [9] Luck F. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes [J]. Catalysis Today, 1996, 27: 195-202.
- [10] Verenich S, Laari A, Kallas J. Wet oxidation of concentrated wastewaters of paper mills for water cycle closing [J]. Waste Management, 2000, 20: 287-293.
- [11] 李伟峰,祝社民,宋天顺,等. 金属负载活性炭催化氧化处理印染废水[J]. 南京工业大学学报,2006,28(4):5-7,47. ■

浙江力普纳米级碳酸钙粉碎成套生产线获科技创新基金扶持

日前,浙江省财政厅、浙江省科技厅联合下发了“关于下达 2014 年第二批科技型中小企业创新基金的通知”,中国粉碎技术领航者——浙江力普粉碎设备有限公司承担的“低成本、节能和无污染纳米级碳酸钙的粉碎成套生产线”项目名列其中,获得科技创新专项资金支持。

该生产线的创新之处在于自主研发了旋风粉碎机、分级机、集料装置、除尘装置、回料回风装置等设备,优化

布置组成用于纳米碳酸钙粉碎的成套生产线,实现了粉料超细粉碎的连续、高效和清洁生产。该生产线能耗低、噪声小,其解聚后的纳米碳酸钙的粒径分布均匀。核心技术已申请 7 项国家专利保护,处于国内领先水平。整条生产线集粉碎、分级、集料、除尘于一体,处于封闭状态下完成,不会产生粉尘污染,清洁环保,实现纳米钙的规模化生产。(吴红富)