

催化湿式氧化高浓度 SDBS 废水的研究

钱仁渊,钱俊峰,云 志

(南京工业大学化学化工学院,江苏 南京 210009)

摘要 :以过渡金属氧化物 CuO 为主活性组分,通过复合第二活性组分 Co_3O_4 和掺入电子助剂 CeO_2 的考察,研制出适用于催化湿式氧化处理高浓度十二烷基苯磺酸钠(SDBS)废水的复合催化剂。实验结果表明,新制备的复合催化剂有较好的催化活性。通过对反应温度、氧气分压和废水 pH 值等工艺条件的考察,得出催化湿式氧化处理高浓度 SDBS 废水适宜的工艺条件为:反应温度为 280°C 、氧气分压为 3 MPa、pH 值为 8.2,在此条件下用自制的催化剂处理初始 COD 质量浓度为 4942.1 mg/L 的 SDBS 废水,在 120 min 内,COD 去除率达到 88.1%,而在相同条件下未加催化剂的湿式氧化 COD 去除率只有 30.7%。

关键词 :催化湿式氧化;高浓度 SDBS 废水;废水处理

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2007)06-0048-04

Treatment of high concentration SDBS wastewater by catalytic wet air oxidation process

QIAN Ren-yuan, QIAN Jun-feng, YUN Zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract :A kind of compound catalyst containing the main activated component CuO , the second activated component Co_3O_4 and electronic promoter CeO_2 was prepared. The results on treatment of high concentration SDBS wastewater by catalytic wet air oxidation(CWAO) show that the co-catalyst has high activity. The process conditions such as temperature, oxygen partial pressure and pH value of wastewater were measured experimentally and the results show that the removal rate of COD can reach 88.1% with CWAO while only 30.7% without catalyst at the same reaction conditions as follows: temperature 280°C , oxygen partial pressure 3.0MPa, pH value of wastewater 8.2, the initial COD concentration 4942.1 mg/L and reaction time 120 min.

Key words :catalytic wet air oxidation; high concentration SDBS wastewater; wastewater treatment

十二烷基苯磺酸钠(SDBS)是目前广泛应用的一种表面活性剂,已被我国环境标准列入第二类污染物质。它除用于洗涤用品外,也广泛用于制革、纺织等工业的洗涤和脱脂,对水体生态环境造成很大的污染。SDBS 虽可用生物法去除,但对于高浓度的 SDBS 废水,生物法处理停留时间长,最终生物降解比较困难^[1];混凝沉淀法、泡沫分离法能将大部分 SDBS 从水中分离出来,但 SDBS 却原样被保留下来,二次污染问题无法解决^[2];近年来也有用臭氧氧化^[3]、 TiO_2 光催化^[4]、Fenton 试剂^[5]和电化学处理^[6]

SDBS 的报道,但都没有涉及高浓度 SDBS 废水的处理。因此,寻找一种能有效降解水体中高浓度 SDBS 的处理方法,一直是人们关注的热点。

催化湿式氧化法(CWAO)是 20 世纪 80 年代开发的一项水处理技术,主要应用于高浓度难降解有机废水、氨氮废水生化处理的预处理及有毒有害工业废水的处理^[7-10]。但由于其要在高温高压下进行,使它在实际应用中受到限制。若能研制出高效、经济合理的催化剂,降低反应温度和压力,同时有满意的处理效果,将会对催化湿式氧化技术的推广应

用有重大意义。本文以过渡金属氧化物 CuO 为主催化剂,通过添加第二活性组分和电子助剂改善催化剂性能,制备了适合处理高浓度 SDBS 废水的 $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合负载型催化剂,并在此基础上探讨了适宜的反应工艺条件。

1 实验

1.1 实验仪器

HCA—100 标准 COD 消解器(姜堰市光大仪器厂生产),催化湿式氧化反应装置(自制),实验温度误差 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

1.2 分析方法

COD 的测定采用重铬酸钾法,铜离子浓度的测定采用二乙胺基二硫代甲酸钠萃取光度法。

1.3 催化剂制备

催化剂组成是以过渡金属氧化物 CuO 为主活性组分,同时复合第二活性组分 Co_3O_4 和掺入电子助剂 CeO_2 而制得的非贵金属复合型催化剂。催化剂制备采用浸渍法,将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 按一定比例混合配置成浸渍液,将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体浸渍在浸渍液中,同时加入一定量的尿素作为络合剂,在恒温水浴中浸渍一定时间后过滤,然后在一定温度下干燥、焙烧得到 $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂。

1.4 实验方法

采用自制间歇反应装置进行催化湿式氧化实验。不锈钢容器作为催化湿式氧化实验中耐高温高压的反应器,反应器容积为 130 mL。实验装置流程如图 1 所示。

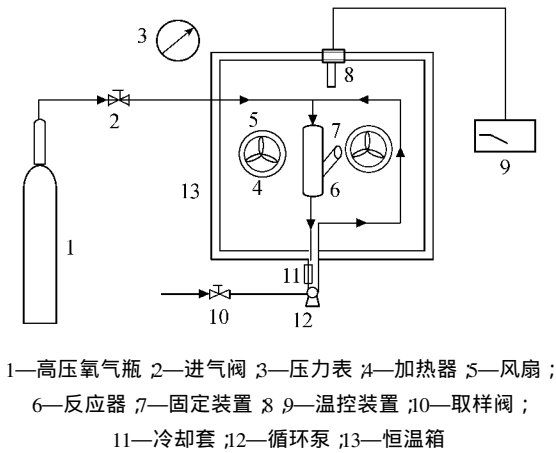


图 1 催化湿式氧化实验装置

实验用 SDBS 废水为自配模拟废水,废水 COD 质量浓度为 4942.1 mg/L ,pH 值为 8.2。将 SDBS 废水预先加入到装有一定量催化剂的反应器中,打开阀门充入一定压力的氧气后,升至设定温度,开启循环泵使废水循环,此时开始计时。每隔一段时间打

开阀门定量取样分析并测定废水 COD,以 COD 去除率高低表示催化剂的反应活性。

2 实验结果与讨论

2.1 主活性组分的确定

实验选用 Cu 浸渍液质量分数为 4%,以预处理的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为载体,采用浸渍法制备 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,在温度为 250°C 、氧气分压为 3.0 MPa 、催化剂投加量为 15 g 条件下(CWAO)与湿式氧化(WAO)进行比较,实验结果如图 2。

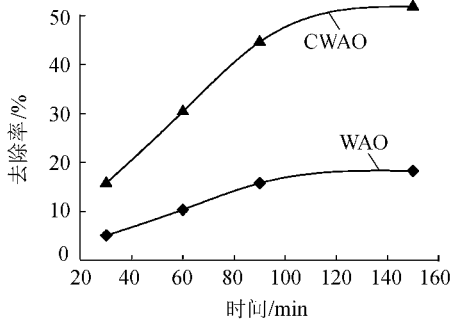


图 2 WAO 与 CWAO 的处理效果

从图 2 实验结果可知,在载体上负载活性组分 CuO 后,COD 去除率明显大于 WAO,反应 150 min 时,COD 去除率分别为 18.3% 、 51.8% ,表明 CuO 作为催化剂主活性成分表现了很好的催化活性。

2.2 添加第二组分及电子助剂对催化性能的影响

根据过渡金属氧化物对氧化反应的活性模型,实验选用浸渍液质量分数 Cu 为 4%、 Co 为 3%、 Ce/Cu 的摩尔比为 $1/5$ 制备复合制备催化剂,在温度为 250°C 、氧气分压为 3.0 MPa 、反应时间为 120 min 、催化剂投加量为 15 g 条件下处理 SDBS 废水,实验数据见表 1。

表 1 添加第二活性 Co_3O_4 和掺入电子助剂 CeO_2 对催化活性的影响

催化剂	$\rho(\text{COD})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		COD 去除率/%
	初始	出水	
Cu	4942.1	2189.4	55.7
Cu-Co	4942.1	1551.8	68.6
Cu-Ce	4942.1	1714.9	65.3
Cu-Co-Ce	4942.1	869.8	82.4

注:1.催化剂的焙烧温度为 700°C 2. Cu-Ce 表示金属氧化物复合物负载催化剂, Cu 催化剂即 CuO 负载催化剂,以下相同。

由表 1 可知,添加第二活性组分 Co 后 COD 去除率提高了 12.9% ;加入了 CeO_2 后,COD 去除率提高到 82.4% ,表明添加 Co_3O_4 和掺入电子助剂 CeO_2 能显著提高催化剂的催化活性。

2.3 焙烧温度对催化剂性能的影响

催化剂的焙烧温度对催化剂性能有很大的影

响。本实验分别选择 400℃ ,500℃ ,600℃ ,700℃ 和 800℃ 这 5 个温度水平进行了考察 ,不同焙烧温度对催化活性组分 Cu^{2+} 流失及 COD 去除率的影响如图 3。

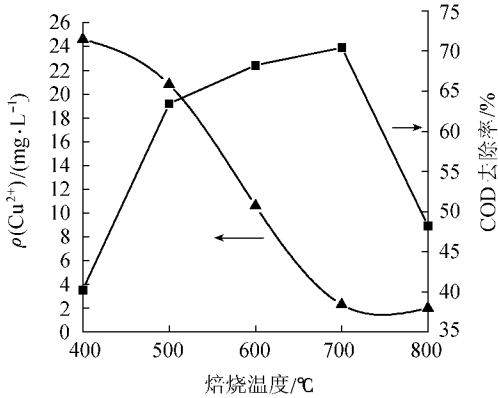


图 3 焙烧温度对 Cu^{2+} 流失和 COD 去除率的影响

从图 3 可以看出 ,焙烧温度越高 ,铜的流失量越低。在焙烧温度为 400℃ 时 ,反应后沸水中的 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 达到 24.6 mg/L ,焙烧温度升高到 800℃ , $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 只有 2 mg/L ,但是从 COD 去除率方面考虑 ,焙烧温度有一个最佳值 ,焙烧温度达到一定值后 COD 去除率反而下降 ,图 3 中当焙烧温度达到 700℃ ,COD 去除率效果最好。因此焙烧温度太高太低对催化剂都不利 ,催化剂的制备是个综合过程 ,所以由实验结果选择 700℃ 为最佳焙烧温度。

2.4 最佳反应工艺条件的确定

2.4.1 反应温度的影响

在氧气分压为 3.0 MPa ,废水 pH 值为 8.2 ,催化剂投加量为 15 g 条件下 ,实验考察了 240 ~ 300℃ 范围内温度的影响 ,结果见图 4。由图 4 可以看出 ,温度对 COD 去除率的影响显著 ,当温度升高到 280℃ 时提高到 88.4% ,继续提高温度到 300℃ ,COD 去除率为 93% ,实验表明温度越高越有利于反应进行 ,但考虑到设备要求和经济性 ,温度不宜太高 ,本实验反应温度选择 280℃。

2.4.2 氧气分压的影响

为考察氧气分压的影响 ,在温度为 280℃ ,pH 值为 8.2 ,催化剂投加量为 15 g 条件下 ,进行催化湿式氧化实验 ,结果见图 5。由图 5 可以看出 ,氧气分压从 1.5 MPa 上升到 3 MPa 时 ,COD 去除率由 52.1% 提高 88.4% ,但是由 3 MPa 提高到 4 MPa 时 ,COD 去除率几乎没有变化。表明氧气分压从 3 MPa 升高到 4 MPa 时 ,压力对去除率的影响已经不再明显 ,因此实验选择氧气分压为 3 MPa。

2.4.3 废水 pH 值的影响

废水的 pH 值对催化氧化效果也有一定的影

响。在温度为 280℃ ,氧气分压为 3 MPa ,催化剂投加量为 15 g 条件下 ,选择 pH 值分别为 2.0、8.2 和 12.8 进行考察 ,结果见图 6。

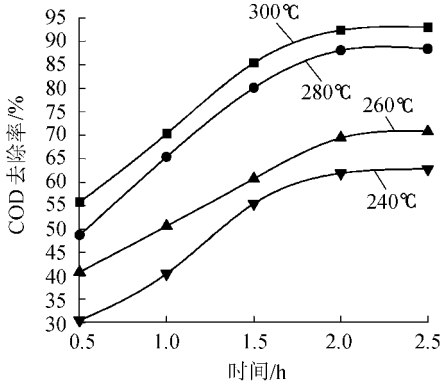


图 4 反应温度对 COD 去除率的影响

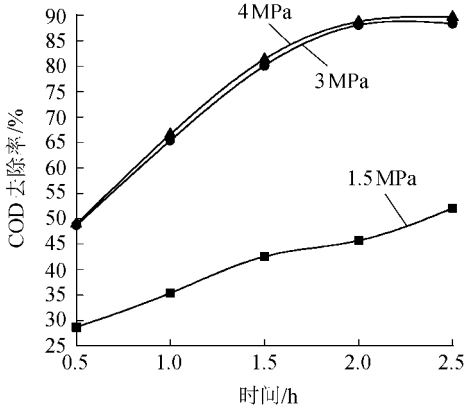


图 5 氧气分压对 COD 去除率的影响

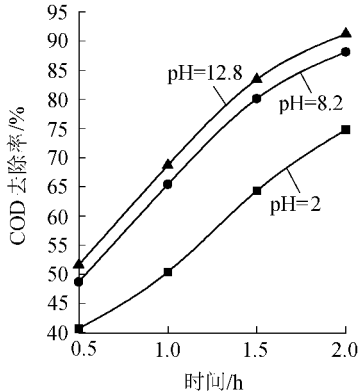


图 6 pH 值对 COD 去除率的影响

从图 6 可以看出 ,在 pH 值为 12.8 时 COD 去除率达到 91.2% ,pH 值越高 COD 去除率越高 ,而且废水 pH 值对铜的溶出也有很大的影响 ,结果见表 2。

表 2 pH 值对 Cu^{2+} 流失和 COD 去除率的影响

pH 值		COD 去除率 / %	$\rho(\text{Cu}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
初始	出水		
2.0	6.4	50.2	20.7
8.2	8.5	70.4	2.3
12.8	9.4	74.8	1.5

从表 2 可以看出 ,pH 值对活性组分 Cu^{2+} 的流失影响很大 ,在酸性条件下 Cu^{2+} 溶出量增大 ;随着 pH 值增高 , Cu^{2+} 溶出量显著减少。可见 pH 值的升高能有效地控制铜的溶出 ,有利于催化剂的稳定。但考虑到加碱调节 pH 值要兼顾操作费用和设备防腐及出水色度等问题 ,因此本实验仍选择 pH 值为 8.2 的原水进行反应。

2.5 WAO 与 CWAO 处理效果的比较

采用制备的 $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 ,在温度为 280℃ ,氧气分压为 3.0 MPa ,反应时间为 120 min ,催化剂投加量为 15 g 条件下 ,进行 CWAO 与 WAO 反应 ,比较结果见表 3。

表 3 WAO 与 CWAO 处理效果的比较

处理方法	$\rho(\text{COD})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		COD 去除率/%
	初始	出水	
WAO	4942.1	3424.9	30.7
CWAO	4942.1	588.1	88.1

由表 3 可以看出 ,在相同反应条件下 ,加入催化剂后催化湿式氧化法的 COD 去除率达到 88.1% ,而未加催化剂的湿式氧化 COD 去除率只有 30.7% ,说明用此催化剂处理高浓度 SDBS 废水表现出较好的催化活性。

3 结 论

- a. 与湿式氧化法比较 ,采用 CuO 和 Cu-Co 复合催化剂能有效改善催化效果。
- b. 电子助剂的掺入可以有效改善催化剂的性能 ,制备的 Cu-Co-Ce 氧化物复合催化剂具有较高的催化活性。
- c. 以自制 $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对高浓度 SDBS 废水进行催化湿式氧化处理 ,在反应

温度为 280℃ ,氧气分压为 3.0 MPa ,废水 pH 值为 8.2 ,反应时间为 120 min ,催化剂投加量为 15 g 条件下 ,COD 去除率达到 88.1% ,比未加催化剂的湿式氧化 COD 去除率提高了 57.4%。

参考文献 :

[1] 范凤申 ,张忠祥 ,孙孝然 .直链烷基苯磺酸钠(SDBS)的可生物处理性及其对大型蚤毒性的试验研究[J]. 环境科学 ,1988 ,9(6) 2-7.

[2] 祁梦兰 .我国合成洗涤剂生产废水治理技术研究[J]. 中国环境科学 ,1994 ,14(4) 296-302.

[3] DELANGHE B ,MEKRAS C I ,GRAHAM N J D. Aqueous ozonation of surfactants :a review[J]. Ozone Sci Eng ,1991 ,13(6) 639-673.

[4] TANAKA S ,CHIKAWA T. Effects of photolytic pretreatment on biodegradation and detoxification of surfactants in anaerobic digestion[J]. Water Sci Technol ,1993 ,28(7) :103-110.

[5] LIN S H ,LIN C M ,LEU H G. Research note :operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation[J]. Water Res ,1999 ,33(7) :1735-1741.

[6] ZOR S ,YAZICI B ,ERBIL M ,et al. The electrochemical degradation of linear alkylbenzenesulfonate(SDBS) on platinum electrode[J]. Water Res ,1998 ,32(3) 579-586.

[7] 温东辉 ,祝万鹏 .高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展[J].环境科学 ,1993 ,15(5) 88-91.

[8] LUCK F. Wet air oxidation :past ,present and future[J]. Catalysis Today ,1999 ,53(1) 81-91.

[9] 宾月景 ,祝万鹏 ,蒋展鹏 ,等 .催化湿式氧化催化剂及处理技术研究[J].环境科学 ,1999 ,20(2) 42-44.

[10] ZHU W P ,BIN Y J ,LI Z H ,et al. Application of catalytic wet oxidation for the treatment of h-acid manufacturing process wastewater[J]. Water Res 2002 ,36(8) :1947-1954.

(收稿日期 2006-06-26 编辑 舒 建)

(上接第 47 页)

[26] ZHANG W ,SINGH P ,PALING E ,et al. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores[J]. Minerals Engineering 2004 ,17 517-524.

[27] 袁涛 ,罗启芳 .运用涂铁砂粒进行分散式饮水除砷的效果[J].环境科学 2001 ,22(3) 25-29.

[28] 武荣成 ,曲久辉 ,吴成强 .磁性吸附材料 CuFe_2O_4 吸附砷的性能[J].环境科学 2003 ,24(9) 60-64.

[29] KARASU T K ,HIAVAN T V ,SUBRA M K S. Arsenic removal from drinkingwater using iron xide-coated sand[J]. Water Air and Soil Pollution 2003 ,142 95-111.

[30] 杨仕清 ,张怀武 .纳米材料科学的研究现状与未来[J]. 电子科技导报 ,1995(11) 2-5.

[31] VASSILEVA E ,PROINOVA I ,HADJIIVANOV K. Solid phase

extraction of heavy metal ions on a high surface area titanium dioxide(anatase) [J]. Analyst ,1996 ,121(5) 607-612.

[32] 肖亚兵 ,钱沙华 .纳米二氧化钛对砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)吸附性能的研究[J].分析科学学报 2003 ,19(2) :172-174.

[33] 喻德忠 ,邹菁 ,艾军 .纳米二氧化锆对砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)的吸附性质研究[J]. 武汉化工学院学报 ,2004 ,26(3) :1-3.

[34] PARITAM K D ,AJAY K R ,VIRENDER K S ,et al. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science 2004 ,278 270-275.

[35] SUNBAEK B M P ,LEE L ,MENG X G. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorben[J]. Chemosphere 2005 ,60 389-397.

(收稿日期 2006-08-13 编辑 舒 建)