

Co/AC 催化剂的制备及 CWPO 处理腈纶废水研究*

商 洁 赵朝成 林丹丹

(中国石油大学(华东)环境与安全工程系)

摘 要 以活性炭为载体,负载活性组分金属 Co,制备了 Co/AC 催化剂,采用催化过氧化氢氧化技术(CWPO)处理腈纶废水,考察其催化氧化性能。实验结果表明:将预处理后的 20~40 目粒状活性炭浸渍于质量浓度为 7% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,浸渍 9 h 后,经自然晾干,在 500℃ 的条件下焙烧 4 h 得到的 Co/AC 催化剂催化效果最好。

关键词 Co/AC 催化剂;CWPO;腈纶废水;COD 去除率

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)06-0039-04

0 引 言

我国腈纶生产过程中产生的废水主要采用厌氧-好氧-生物活性炭工艺进行处理,但由于废水中含有较多难生物降解的低聚物,腈纶废水实际的 BOD_5/COD 约为 0.2^[1],属于难生物降解的工业污水,外排水不能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中石化 COD 标准值修改单的要求。近年来,在催化湿式氧化法(Catalytic Wet Oxidation,简称 CWO)基础上发展起来的催化湿式过氧化氢氧化(Catalytic Wet Peroxide Oxidation,简称 CWPO)技术在废水处理领域受到广泛关注。与传统的 CWO 技术相比,CWPO 技术通过加入 H_2O_2 作为氧化剂,使其在催化剂的作用下产生具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ ^[2],从而加快反应速率,降低反应活化能,有效破坏污染物分子的结构,在很大程度上缓和反应条件和降低处理成本^[3]。研究开发高效廉价的非贵金属固态催化剂以降低能耗和成本是 CWPO 研究领域的一个热点^[4]。韦朝海等^[5]研究了几种过渡金属盐催化剂对甲醛废水湿式氧化的催化作用,实验表明硝酸盐的催化活性大于硫酸盐的催化活性。

过渡金属的催化活性由最高氧化物的活化能等决定,金属 Co 具有较高的活化能,以 Co 为活性组分制备催化氧化催化剂的报道比较少^[6]。本研究利用硝酸钴溶液浸渍法制备 Co/AC 催化剂,考察在 CWPO 中的催化性能。反应在常温常压下进行,适合工业生产,具有重要理论和应用价值。

1 实 验

1.1 原料及仪器

活性炭(AC),20~40 目,粒状;腈纶废水取自齐鲁石化腈纶厂聚合工艺排污口,其化学耗氧量(COD)为 1 400 mg/L,pH 值为中性,无色透明。

1.2 催化剂的制备

催化剂载体选用比表面积大的活性炭,采用浸渍法进行金属的负载,催化剂经过预处理、浸渍、干燥、焙烧一系列步骤完成。活性炭预处理:将颗粒活性炭用 0.5 mol/L NaOH 溶液浸泡 24 h,用去离子水洗涤至中性;再用 1 mol/L 盐酸溶液浸泡 24 h,用去离子水洗涤至中性,然后在 105℃ 下烘干^[7]。将预处理后的活性炭用一定浓度的硝酸钴溶液浸渍一段时间,待活性炭自然晾干后,放于 N_2 氛围的管式加热炉中恒温焙烧一段时间,制得 Co/AC 催化剂。

1.3 催化剂的表征

催化剂通过氮吸附仪(BET)和 X-射线衍射(XRD)进行表征分析。BET 分析催化剂比表面积、孔隙结构,孔径分布。催化剂先在 523 K 下抽空处理 6 h,在 77 K 下进行氮气吸附-脱附实验。XRD 分析载体和活性组分的物相、晶体信息。晶相鉴定的粉末衍射法所依据的是一组晶格常数及强度,从晶体结构中了解样品中含有的元素及化合物的存在形式。

* 中央高校基本科研业务费专项资金资助;中国石油大学(华东)自主创新科研计划项目(11CX06043A)。

商洁,中国石油大学(华东)环境与安全工程系环境科学与工程在读硕士,研究方向为水污染控制。通信地址:山东省青岛市经济技术开发区长江西路 66 号中国石油大学(华东),266555

1.4 催化剂性能测实

取 2 g 制备好的催化剂加入 40 mL 腈纶废水中,加入 0.2 mL H_2O_2 ,放入恒温振荡器中,30℃下 180 r/min 旋转振荡反应 2 h。采用微波密封消解法测定 COD,通过 COD 去除率反映催化剂性能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂催化性能对比

做对比实验,将金属钴负载量为 7%,500℃下焙烧 4 h 的 Co/AC 催化剂与只加双氧水和只加催化剂做对比,研究制备 Co/AC 催化剂的催化氧化性能,如图 1 所示。

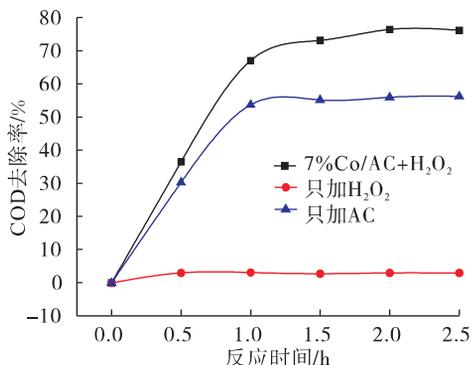


图 1 Co/AC 催化剂的催化氧化性能对比

由图 1 可看出 Co/AC 催化剂催化氧化效果最高可达到 76.53%，反应时间短，催化效果明显高于只加 AC 和只加 H_2O_2 。 H_2O_2 的氧化作用持续时间短，COD 去除率仅为 3%。该实验证明了 Co/AC 催化剂的催化氧化性能。

2.2 浸渍浓度对催化剂活性的影响

首先对浸渍浓度进行考察,配制不同浓度的硝酸钴溶液,浸渍液质量分数分别为 2%,5%,8%,10%,12%。用配制的硝酸钴溶液浸渍活性炭,制备催化剂。其他制备条件为浸渍时间 12 h、焙烧温度 400℃、焙烧时间为 4 h。称取制备好的催化剂 2 g,加 40 mL 水样,加入 0.2 mL 30% H_2O_2 ,在 30℃,水浴恒温振荡器中反应 4 h,测定反应后的水样的 COD,如图 2 所示。

由图 2 可看出,硝酸钴浸渍溶液浓度对催化剂的催化活性影响很大,因为浸渍液的浓度影响金属离子在载体内部的分散程度,进而影响活性组分比表面积。催化氧化反应是在催化剂活性组分的表面发生的,比表面积的大小直接影响了催化剂对腈纶废水的处理效果。浸渍溶液浓度过高,催化剂干燥后容易导

致浸渍的活性组分发生团聚和颗粒变大的现象,载体的孔道被堵塞,活性组分的比表面积减小,催化剂处理腈纶废水的效果下降^[8]。反之,当浓度过低时,活性组分不能将载体内表面全部覆盖,降低了催化剂的活性。

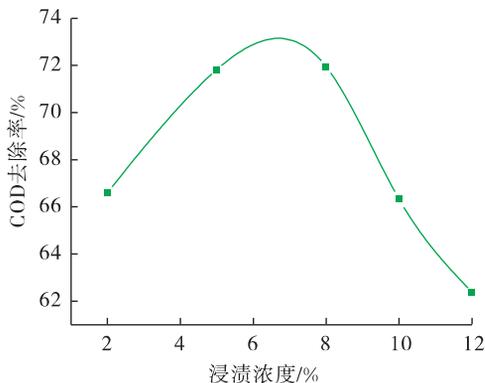


图 2 浸渍浓度对催化剂性能的影响

通过趋势线可看出,当浸渍浓度为 7% 时,催化剂对腈纶废水的处理效果最好,COD 去除率最高。

2.3 浸渍时间对催化剂活性的影响

浸渍时间分别为 2,4,6,9,12,24 h。其它制备条件:Co(NO₃)₂ 浸渍溶液浓度为 7%,常温晾干,焙烧温度 400℃,焙烧时间为 4 h。浸渍时间对催化剂活性的影响如图 3 所示。

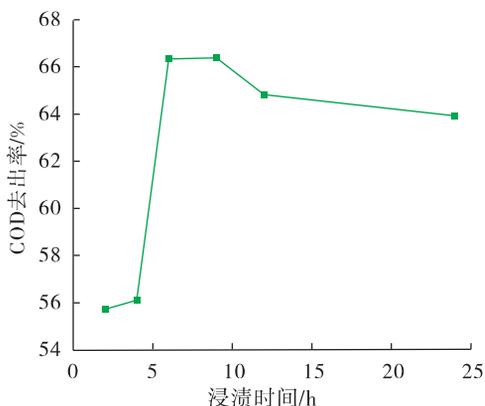


图 3 浸渍时间对催化剂活性的影响

由图 3 可看出,随着浸渍时间的增加,水样的 COD 去除率持续上升,浸渍 6 h 后,水样的 COD 去除率趋于稳定。浸渍时间过短活性炭吸附不完全,为保证吸附完全,取最佳浸渍时间为 9 h。

2.4 焙烧温度对催化剂活性的影响

考察催化剂分别在 300,400,500,600,700,800℃的焙烧温度下的催化活性,其它制备条件:Co(NO₃)₂ 浸渍溶液浓度为 7%,常温晾干,焙烧时间

4 h。焙烧温度对催化剂活性的影响如图4所示。

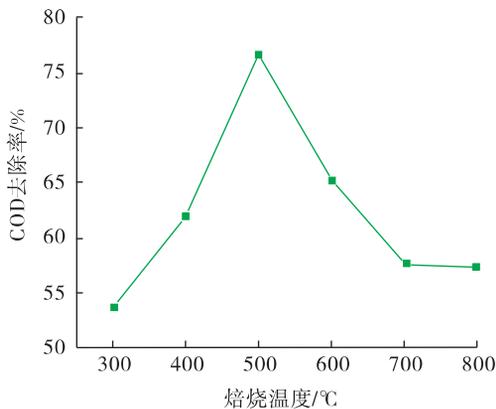


图4 焙烧温度对催化剂活性的影响

由图4可知,焙烧温度对催化剂的催化活性影响很大,焙烧可改变催化剂的孔结构、比表面积、化学价态和相结构^[9]。焙烧温度对催化剂表面金属晶粒的分布及金属与载体相互作用的强弱有很大影响。随着焙烧温度的提高,催化剂的活性逐渐提高,但当焙烧温度超过500℃时,催化剂的活性反而下降。这是由于在较低温度下焙烧时,Co盐无法完全生成氧化物,氧化物晶形形成不完全,使腈纶废水的处理效果受到影响。提高焙烧温度至500℃时,活性组分因获得更多的能量而易迁移,在载体上分布的活性组分增加,且分散均匀,制得的催化剂活性提高^[10]。当温度超过500℃时,活性组分与载体形成混晶,但温度过高引起催化剂烧结和活性组分的团聚,晶粒不断变大也使催化剂比表面积减小,影响催化剂的活性。同时高温焙烧的催化剂,金属离子的溶出量减少,即催化剂的稳定性提高。综合考虑活性和稳定性,因此焙烧温度选用500℃。

2.5 催化剂稳定性

对 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍溶液浓度为7%,常温晾干,焙烧温度500℃,焙烧时间4h的Co/AC催化剂连续使用5次,每次反应后测定废水中COD的去除率。如图5所示。

由图5可知,新鲜催化剂的吸附作用效果显著。随着反应的持续进行,吸附在内表面的物质不断氧化分解。使用5次后,Co/AC催化剂COD的去除率由77%降到50%左右;活性炭吸附对COD去除率由60%降到30%以下,活性炭失效。制备催化剂的活性下降是因为腈纶废水中的污染物堵塞了催化剂的孔道,吸附在了催化剂的活性点上,未能全部氧化分解,影响了催化剂的活性,但Co/AC催化剂仍比未负

载活性炭效果好20%左右,反复利用时间长,稳定性比为负载活性炭好。

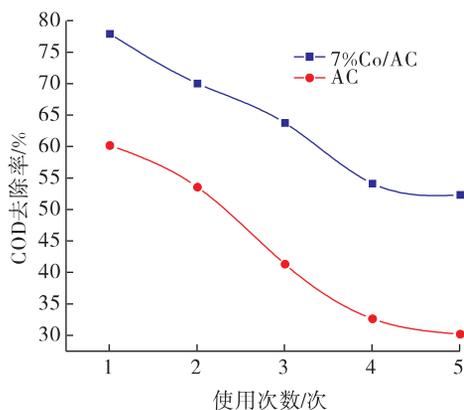


图5 使用次数对催化剂活性的影响

2.6 催化剂表征

将制备好的催化剂作氮吸附仪(BET)和X射线衍射(XRD)表征分析。

2.6.1 BET表征

分别对活性炭载体和不同浸渍时间的Co/AC催化剂进行了BET测试,结果如表1所示。

表1 BET表征结果

	浸渍时间/h	BET比表面积/ (m^2/g)	孔容/ (mL/g)	孔径/ nm
AC	—	399.94	0.106 4	2.556
	2	350.97	0.091 9	2.514
Co/AC	9	413.23	0.097 0	2.416
	12	465.75	0.087 7	2.275

由表1可知,活性炭在负载活性组分之后,随浸渍时间的增加,活性组分在活性炭内部吸附量增大,分布更加均匀,所以比表面积逐渐增大,孔容和孔径均有所减小。浸渍9h制备的催化剂与浸渍2h和12h的对比,有较大孔容,其催化活性也较好。

2.6.2 XRD表征

将7%Co/AC催化剂与活性炭及浸渍未焙烧的作XRD表征,观察金属钴在负载表面的物相。如图6所示。

由图6可看出,负载Co催化剂的XRD与活性炭载体有明显不同,催化剂干燥后得到的催化剂前驱物以硝酸盐等形式存在。在 2θ 值为 36.8° 处出现了 Co_3O_4 的特征衍射峰,说明制备好的Co/AC催化剂以 Co_3O_4 形式存在。

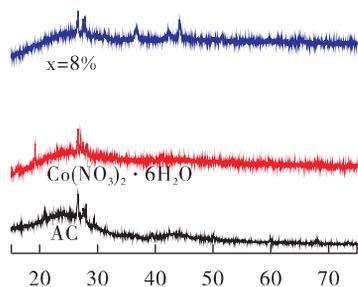


图 6 Co/AC 催化剂的 XRD 谱图

3 结 论

金属 Co 具有一定的催化活性,将 20~40 目粒状活性炭振荡浸渍于 7% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 9 h 后,经过自然晾干,在 500℃ 条件下焙烧 4 h,在该条件下制得的催化剂催化活性最好。

通过对样品做 XRD 测定,存在 Co_3O_4 的特征衍射峰,证明 Co 在催化剂表面是以氧化物形式存在。

Co/AC 催化剂随着使用次数的增加,COD 的去除率逐渐降低,污染物质吸附在活性炭空隙中,堵塞催化剂的孔道,覆盖在催化剂的活性点上,阻隔了废水与负载金属的接触,造成催化剂失活,可通过催化剂再生,去除其吸附物质,恢复其催化活性。

参 考 文 献

- [1] 杜龙弟,洪梅,朱建华,等.腈纶、丙烯腈生产废水生化处理工艺[J].化工环保,2004(24):218-219.
- [2] 孙德智,于秀娟,冯玉杰.环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [3] 艾先立,赵彬侠,张小里,等.Fe/AC 催化湿式过氧化氢氧化处理焦化废水[J].环境工程学报,2011,5(8):1815-1819.
- [4] 王尚弟,孙俊全.催化剂工程导论[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [5] 韦朝海,胡成生,杨波,等.催化剂对甲醛废水湿式氧化的增效作用[J].环境化学,2003,22(5):459-463.
- [6] 闫海生,刘博,喻为福,等.催化湿式氧化中多相非贵金属催化剂的研究进展[J].化工环保,2006,26(3):213-217.
- [7] 楼静,金泥沙.我国干法腈纶废水处理技术研究进展[J].中国环境管理干部学院学报,2005,15(1):45-47.
- [8] 钱俊峰.催化湿式氧化法处理工业废水的研究[D].南京:南京工业大学,2006.
- [9] 刘琰.常温常压催化湿式氧化工艺处理染料废水的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [10] 谭亚军,蒋展鹏,祝万鹏,等.用于有机污染物湿式氧化的铜系催化剂活性研究[J].化工环保,2000,20(3):6-10.

(收稿日期 2013-03-05)

(编辑 张爽)

“应对气候变化,中国青年在行动”主题边会 在华沙联合国气候变化大会中国角举行

(华沙)当地时间 11 月 15 日上午,“应对气候变化,中国青年在行动”主题边会在波兰华沙国家体育馆中国角举行。国家发展与改革委气候司、环境保护部宣教中心、华人青年联盟和世青创新中心组织了 10 余名青年环境友好使者参会。“应对气候变化,中国青年在行动”是本届“中国角”活动中 17 场系列边会的重要内容之一,由环境保护部宣教中心和发展改革委气候变化司共同主办。边会通过主题演讲、展览展示、新媒体互动等方式,展示我国青年开展环境保护行动,宣传我国青年开展应对气候变化所取得的成绩。环境保护部宣教中心副主任何家振在会上作题为“播种绿色:青年行动”的报告,全面介绍环境保护部宣教中心开展的“千名青年环境友好使者行动”项目、“贝迎中国可持续发展创新课程”和“酷中国全民低碳环保行动”等青年低碳环保品牌活动,通过中国青年的行动带动百万公众参与低碳减排。

中国青年环境友好使者在边会上演出独幕剧《同舟共济新解》,该独幕剧是由环境保护部宣教中心主任贾峰编剧,由青年使者自导自演,旨在借用源于中国战国时期的典故“同舟共济”,用生动形象的艺术形式,呼吁世界各国积极应对全球气候变化,同舟共济,共同解决环境危机。

中国青年环境友好使者还在边会上向世界青年发出倡议:期待不同种族、不同肤色、不同语言、不同文化,但是在同一条船上的全世界青年,携起手来,用行动共同应对气候变化。

环境保护部宣教中心副主任何家振表示:“中国青年长期通过社区宣传教育、校园节能减排行动、河道生态修复、生物多样性保护、中小学环境教育等行动,有力地推动了中国公众参与应对气候变化行动。同时,中国青年也在通过参与各类国际交流活动,走出国门,正在向世界传递中国青年的声音。”

(摘编自 中华人民共和国环境保护部网 2013-11-20)