

铁铜复合催化混凝剂的制备及应用^{*}

张永利

(韩山师范学院化学系生态环境研究所, 广东 潮州 521041)

摘 要: 催化湿式氧化法处理 COD 为 2 458 mg/L 的印染废水, 以废水 COD 去除率、脱色率、出水 pH 评价药剂对废水的处理效果。为了提高实验药剂的性能指标, 对实验前期所筛选的 Fe、Cu 催化剂, 研制了复合型药剂 Fe1Cu1 (即 $m(\text{Fe}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})=1:1$), 并对其降解印染废水的机理及应用进行研究。实验表明: Fe1Cu1 起到了催化和混凝的双重作用; 废水的处理效果随药剂量的增加及反应温度的升高而增强; 实验确定适宜的 Fe1Cu1 投加量为 150 mg/L, 而反应温度为 210 °C。处理后废水的可生化性大幅度提高, BOD₅/COD 值由初始的 0.016 提高到 0.420。

关键词: Fe; Cu; 湿式氧化; 印染; 废水; 催化剂; 混凝剂

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2009) 03-0129-04

Preparation and Application of Fe-Cu Catalyst Flocculant

ZHANG Yongli

(Institute of Eco-Environment, Department of Chemistry, Hanshan Normal University,
Chaozhou 521041, China)

Abstract: Printing and dyeing wastewater with COD content up to 2 458 mg/L was treated using catalytic wet oxidation technology. The performance of the wastewater treatment was evaluated by COD removal rates, decolorization rates and effluent pH. Based on the previous research using Fe and Cu separately as catalysts, a new compound medicament Fe1Cu1 was developed. The degradation mechanism of this new medicament for printing and dyeing wastewater and its application were researched. The experimental results indicated that Fe1Cu1 exhibited both catalyst and flocculant functions; the performance of printing and dyeing wastewater treatment increased with the increase in medicament dosage and reaction temperature; the optimal Fe1Cu1 dosage is 150 mg/L, and reaction temperature is 210 °C. The biochemical property of effluent is significantly improved with the increase of BOD₅/COD value from 0.016 to 0.420.

Key words: iron; copper; wet oxidation; printing and dyeing; wastewater; catalyst; flocculant

催化湿式空气氧化技术 (catalytic wet air oxidation technology, 简称 CWAO) 是近几十年来发展起来的处理高浓度有机废水的高级氧化技术, 它是在高温 (120 ~ 320 °C)、高压 (0.5 ~ 20 MPa) 下, 以氧气或空气为氧化剂, 加入催化剂将有机污染物氧化分解为二氧化碳和水等无机物或有机小分子的化学过程^[1]。而对于印染废水, 其浓度高、色度大、危害性大, 由于其成分复杂, 含有多种染

料、印染助剂、酸、碱、无机盐等, 而且随着印染工艺的提高, 其中许多物质是难以生物降解的, 故处理起来比较困难。对印染废水的处理, 目前国内多采用生物氧化法、絮凝沉降法等传统工艺^[2-3]。但随着染料工业的发展, 废水的 BOD₅/COD 值不断下降, 因而使得其难以直接生化处理; CWAO 法能使印染废水较彻底地氧化, 取得了较高的 COD 去除率和脱色率, 但是高温高压以及催化剂

* 收稿日期: 2008-08-30

基金项目: 广东省教育厅 2008 年度高校学科建设专项基金资助项目; 广东省潮州市科技局资助项目 (2008S20)

作者简介: 张永利 (1973 年生), 女, 博士, 副教授; E-mail: zhang024@hstc.edu.cn

的加入使得废水处理成本增加^[4]；而催化药剂的研制，是 CWAO 技术乃至许多化工行业的关键技术，国内外研究者做了大量的相关工作^[5-6]。本实验用缓和 CWAO 技术，在低温低压下使可溶性的大分子染料降解为悬浮态的小分子中间体，结合混凝的处理方式，以期改善对印染废水的处理效果。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

试剂：重铬酸钾、硫酸汞、硫酸、硫酸亚铁铵、邻菲罗啉、硫酸亚铁、硫酸铜、醋酸钠、盐酸，以上试剂均为分析纯，除硫酸由沈阳新兴试剂厂生产外，其余均由国药集团上海化学试剂有限公司生产。

仪器：检测 COD 的 250 mL 全玻璃蒸馏装置 12 套，752 型可见分光光度计，Sartorius PB-10 型 pH 计，梅特勒 AB204-S 型电子精密天平，罗威帮 ET99724A 型 BOD 测定仪器，国华 250-B 型生化培养箱，DGF30/14-II A 型电热鼓风干燥箱。

1.2 实验水样

实验采用辽宁某印染厂排出的含有活性蓝、活性红等染料的混合废水，其 COD 为 2458 mg/L，颜色为深蓝色，色度为 1.28 万倍，pH 值为 11.25。

1.3 实验装置及流程

CWAO 实验在带有搅拌和控温装置的 0.5 L GS 型高压反应釜（材质 316 L，Cr₁₈Ni₁₂Mo₂₋₃）中进行。以上述印染废水为处理目标，将 250 mL 废水及设定的催化药剂装入反应釜，密封，开始加热，升到设定温度时通入氧气达到设定压力，同时开启搅拌装置，搅拌器转速 880 r/min（前期的湿式氧化实验中所确定的最佳搅拌转速），此时定为反应的零点，以后每隔一定时间通过取样管取样。在取样期间，开启供氧阀以维持反应系统的总压恒定。

1.4 分析方法

反应釜处理出水中有时含有悬浮物质，自然沉降 20 min 后采用重铬酸钾法进行 COD 测定；pH 计法对出水的酸碱度进行测量；速测法测定废水生化需氧量；色度测量使用分光光度法，将高浓度废水稀释到 0.2 ≤ 吸光度 ≤ 0.7 的最佳范围内，在最大吸收波长下测定其吸光度 A，原废水吸光度 A₀ = 35.6，脱色率 η 按下式计算：

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 Fe1Cu1 药剂的研制

前期实验^[7]对 19 种可溶盐进行筛选，得出可溶盐对处理印染废水处理的活性顺序，其中处于前 5 位的依次是：Cu(NO₃)₂ ≥ CuSO₄ > Cr(NO₃)₃ > Fe(NO₃)₃ ≥ FeSO₄。由于 Fe(NO₃)₃ 与 FeSO₄、Cu(NO₃)₂ 与 CuSO₄ 的催化性能相当，而硝酸盐比硫酸盐价格昂贵；铬盐表现了较高的催化活性，但它具有一定的化学毒性。考虑到实验研究的实用性，在催化剂的复合配方中选择了 CuSO₄ 与 FeSO₄。实验设计 Fe²⁺ 与 Cu²⁺ 的配比按质量计算依次是 1:1、1:3、3:1（为方便叙述，简称 Fe1Cu1，Fe1Cu3，Fe3Cu1），组成双组分药剂，按金属离子总量 50 mg/L⁻¹ 的标准加入反应釜，操作条件：150 ℃、系统总压 2.0 MPa、搅拌器转速 880 r/min、反应 120 min，此条件下 Fe、Cu 及其复合药剂对印染废水的处理效果如表 1 所示。

表 1 Fe、Cu 及其复合药剂对废水的处理效果

Table 1 Disposed effect of Fe, Cu and their composite medicament

催化剂类别	Cu	Fe1Cu1	Fe1Cu3	Fe3Cu1	Fe	无 cat
COD 去除率/%	80.3	79.0	74.0	72.4	67.4	56.2
脱色率/%	99.2	98.9	97.8	97.5	96.3	93.1
出水 pH	9.71	10.01	10.08	10.10	10.15	10.78

无论从废水 COD 去除率还是脱色率的变化规律，容易看出，实验药剂的活性顺序依次为：Cu ≥ Fe1Cu1 > Fe1Cu3 > Fe3Cu1 > Fe；此外，对同一种药剂，脱色率明显高于 COD 去除率，这是因为染料的结构式中含有一些有色基团，当有色基团断开时，废水色度被去除，但是反应中间过程生成了有机小分子，废水 COD 并没有被彻底降解；原废水呈碱性 pH 值较大，随着有机物的降解和小分子有机酸的生成，出水 pH 值也逐渐降低。

实验发现单一组分 Cu 的活性略高于 Fe1Cu1，然而 Fe 盐的药剂费用显然低于 Cu 盐，从研究的实用性出发，实验确定 Fe1Cu1 是实验范围内处理印染废水的最佳药剂。

2.2 Fe1Cu1 降解印染废水的机理分析

Fe1Cu1 对印染废水的降解有着优良的性能。在金属离子总量相同的情况下，Fe1Cu1 的降解效果稍逊色于 Cu 而远高于 Fe，这是因为：一方面，Fe、Cu 对废水降解有主导性的催化作用；另一方

面,形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体对废水有着混凝作用。印染废水的 pH 值较大,表 1 中一系列出水 pH 的算术均值是 10.14,与进水 pH 值 11.25 取均值 10.70。120 °C 下水的离子积为 5×10^{-12} ,由此算得 OH^- 浓度为 0.025 mol/L,而 75 mg/L 的 Fe^{2+} 摩尔浓度是 0.001 34 mol/L,且反应釜中有足够的氧气,所以有如下反应发生:



设计实验检测出水中 Fe^{2+} 的浓度。用分光光度法,得到一系列 Fe^{2+} 浓度 X 与吸光度 Y 的关系,数据处理后得到回归式如下:

$$Y = 0.16271X - 0.00605 \quad (3)$$

实验对 Fe1Cu1 处理 120 min 的出水进行检测,得到出水吸光度为 0.056,由公式 (3) 计算得 Fe^{2+} 浓度为 0.38 mg/L。而且,吸光度的存在不能说明溶液中 Fe^{2+} 的存在,因为 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 后显土黄色也增加了溶液的色度。所以说,反应釜中 Fe 基本以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的形式存在。

对 Fe^{3+} 的混凝作用进行实验验证。反应釜中加入 75 mg/L 的 Cu^{2+} ,上述工艺条件下反应 120 min,出水被分为 3 份:① 即时测定 COD,② 加入 75 mg/L 的 Fe^{3+} (以硝酸铁形式加入),沉降 20 min 后测定 COD_b,③ 自然沉降 20 min 后测定 COD。此 3 种情况下的废水 COD 去除率分别为 50.3 %、75.2 % 和 68.5 %。由此可见, Fe^{3+} 盐的加入对废水 COD 的去除有重要贡献, Fe^{3+} 盐对废水有混凝作用。总之,Fe1Cu1 中的 Fe 组分在反应中起到了催化和混凝的双重作用,因而可将其称为催化混凝剂。

2.3 Fe1Cu1 用量的影响

药剂的投加量直接关系到废水处理效率及费用。实验考察药剂投加量对废水处理效果的影响,反应釜操作条件:150 °C、系统总压 2.0 MPa、搅拌器转速 880 r/min,Fe1Cu1 的投加量以 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 总量计分别为 50、150、250、350 mg/L,以废水 COD 去除率考察药剂投加量的影响,结果见图 1。图 1 中 COD 去除率曲线的变化趋势说明,Fe1Cu1 的加入明显地改善了印染废水的处理效果,且随投加量的增加处理效果逐渐增强。投加量为 150 mg/L 的 Fe1Cu1 对印染废水的处理显示了较高的活性,但是投加量再增加时,其对 COD 去除率的提高并不显著。所以,考虑 Fe1Cu1 的药剂费用及处理效率,实验确定适宜的 Fe1Cu1 投加量为 150 mg/L。

2.4 反应温度的影响

前期的研究工作^[8]以及以往的文献资料^[9]表

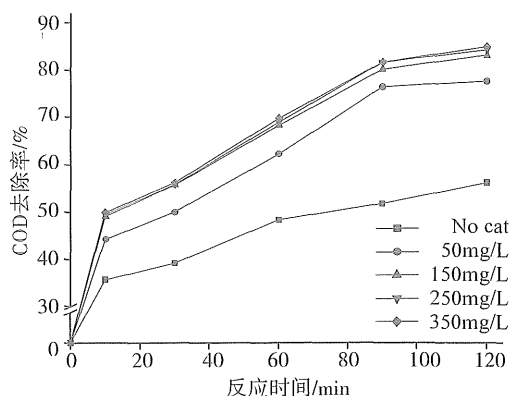


图 1 Fe1Cu1 不同投加量下的 COD 去除率-时间曲线

Fig. 1 The curves of COD removal-time at different Fe1Cu1 dosage

明,在供氧量充足的条件下,系统总压对反应效果的影响不大,所以这里只考察温度对反应效果的影响。反应釜操作条件:氧分压 1.0 MPa、搅拌器转速 880 r/min,Fe1Cu1 的投加量为 50 mg/L,反应温度依次设定为 120、150、180 和 210 °C, COD 去除率情况见图 2。

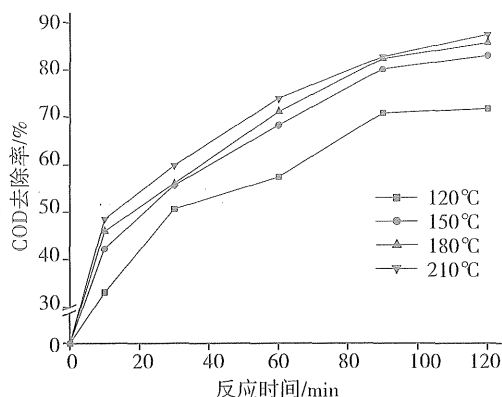


图 2 不同反应温度下的 COD 去除率-时间曲线

Fig. 2 The curves of COD removal-time at different reaction temperature

由图 2 可见,随着反应温度的升高,废水的 COD 去除率增大。温度的升高能够增大氧在水中的溶解度,提高氧在水中的传质系数,并减小水的黏度,因而增加了氧气向液体中的传质速度。但是反应也不能无尽地提高温度,因为温度与压力是一对耦合的因素,温度升高,水的饱和蒸汽压也升高,提高反应温度需要相应地提高反应压力,进水和进气的动力消耗也就增大,并且由此产生的高压对反应器耐温耐压性能的要求也越高。综合考虑反应的处理效率及能量消耗,实验确定适宜的反应温

度为 210 ℃。

2.5 废水可生化性的改善

实验装置所限, 本实验在较低的温度和压力下进行, 经过湿式氧化处理后, 出水 COD 虽然没有一次性地达到排放标准, 但是废水的可生化性却有着大幅度的提高, 以反应温度 210 ℃ 为例, 废水的可生化性 BOD_5/COD 值由处理前的 0.016 提高到了处理后的 0.420, 此值高于 0.30, 废水已由难生化转变为易生化, 这说明染料的大分子得到了降解。实际运用中可提高反应的温度和压力, 以进一步强化废水的处理效果。

3 结 论

(1) 对实验前期所筛选的 Fe、Cu 催化剂, 研制了复合型药剂 Fe1Cu1, 实验表明 Fe1Cu1 起到了催化和混凝的双重作用。

(2) 研究表明印染废水的处理效果随药剂量的增加及温度的升高而增强, 150 mg/L 是最佳的药剂投加量。

(3) 处理后废水的可生化性大幅度提高, BOD_5/COD 值由初始的 0.016 提高到 0.420。

参考文献:

- [1] LUCK F. Wet air oxidation: past, present and future [J]. Catal Today, 1999, 53(1): 81-91.
- [2] 黄江丽, 赵文生, 施汉, 等. 加压生物氧化法处理印染废水的动力学研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(6): 430-433.
HUANG Jiangli, ZHAO Wensheng, SHI Han, et al. Research on the dynamics model of printing and dyeing wastewater treatment by pressurized bio-oxidation process [J]. Environ Poll & Contr, 2004, 26(6): 430-433.
- [3] CHU W. Dye removal from textile dye wastewater using recycled alum sludge [J]. Wat Res, 2001, 35(13): 3147-3152.
- [4] DHALE A D and MAHAJANI V V. Studies in treatment of disperse dyeing waste: membrane-wet oxidation process [J]. Wat Manag, 2000, 20: 85-92.
- [5] 陈海燕, 戚平, 林永成, 等. 催化氢化 Mycoepoxydiene 制备 Hexahydromycoepoxydiene [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2005, 44(3): 122-123.
CHEN Haiyan, QI Ping, LIN Yongcheng, et al. Preparation of Hexahydromycoepoxydiene by catalytic hydrogenation of Mycoepoxydiene [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2005, 44(3): 122-123.
- [6] 蒋卫中, 曾望珍, 范山湖, 等. TiO_2 制备条件对光催化氧化活性的影响 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1998, 37(6): 123-124.
JIANG Weizhong, ZENG Wangzhen, FAN Shanhu, et al. Effect of preparation condition on photocatalytic reactivity of TiO_2 [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 1998, 37(6): 123-124.
- [7] ZHANG Y L, HU X M, XING C, et al. Research on non-homogeneous phase CWAQ technology to decompose methylthionine Chloride [J]. J Eco Res, 2006, 12(1): 49-52.
- [8] ZHANG Y L, HU X M, XING C, et al. Influence of operational factors of WAO technology on degradation of methylthionine chloride watery solution [J]. J Ecot Res, 2006, 12(2): 46-48.
- [9] RIVAS F J, KOLACAKOWSKI S T, BELTRAN F J. Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism [J]. Chem Eng Sci, 1998, 53(14): 2575-2586.