

# Ni/Fe/Cu 氧化物的催化臭氧氧化作用研究\*

张彭义 余刚 蒋展鹏 祝万鹏

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084 E-mail: zpenyi@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

**摘要** 以吐氏酸的臭氧氧化为例, 研究了过渡金属镍、铁、铜单组分和不同配比双组分氧化物的催化作用. 附着沉淀法制备的 Ni-Fe(1:4) 和 Ni-Cu(4:4) 催化剂的臭氧利用率分别比  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体提高了 28. % 和 24. 3%. 金属氧化物催化臭氧氧化能显著改善吐氏酸溶液的可生化性, 当臭氧消耗量为 0. 25- 0. 35g/L 时, BOD<sub>5</sub>/COD 达到最大值 0. 28.

**关键词** 臭氧氧化, 催化臭氧氧化, 吐氏酸溶液, 可生物降解性, 金属氧化物, 催化剂.

## Ozonation of Tobias Acid Solution Catalyzed by Oxides of Ni, Fe and Cu

Zhang Pengyi Yu Gang Jiang Zhanpeng Zhu Wanpeng

(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084 E-mail: zpenyi@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

**Abstract** This paper studied the property of oxides of nickel, ferrite and copper or their two components mixture that catalyzed ozonation of tobas acid solution, one of important dye intermediates. Ni-Fe(1:4) and Ni-Cu(4:4) catalysts which were prepared by the adsorption-precipitation method performed the highest activity, their ozone utilization efficiency is 28. % and 24. 3% higher than the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier respectively. In the process of catalyzed ozonation, biodegradability of solution was greatly improved, and BOD<sub>5</sub>/COD rose to the maximum value of 0. 28 as the ozone dosage was 0. 25- 0. 35g/L.

**Keywords** ozone oxidation, catalytic ozonation, Tobias acid solution, biodegradability, metal oxide, catalyst.

臭氧处理能将大多数有机物降解并改善其生物降解性能, 常作为生物处理的前处理步骤<sup>[1]</sup>. 近10年来, 为了提高臭氧的利用效率、氧化速度和能力, 国内外广泛地探索了催化臭氧化方法<sup>[2-4]</sup>. 笔者曾经研究了负载型镍铁氧化物对吐氏酸废水臭氧化的催化作用<sup>[5,6]</sup>. 本文以吐氏酸纯品溶液为对象, 研究活性组分不同配比对催化性能的影响, 同时考察吐氏酸溶液在催化臭氧化过程中生物可降解性的变化.

### 1 实验部分

#### 1.1 不同配比催化剂的制备

催化剂载体为工业  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其直径 2. 5-4. 5mm, 比表面积 250m<sup>2</sup>/g; 催化剂活性组分的前驱物为易分解的硝酸盐: Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 均为分析纯试剂; 沉淀剂母体为分析纯尿素.

采用附着沉淀法(adsorption-precipitation)制备催化剂. 制备过程如图1所示. 首先配制一定浓度的硝酸盐溶液(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为 4. 56%、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6. 70%、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6. 62%, 若是单组分催化剂, 则取此溶液 200ml 作为浸渍液; 若是双组分催化剂, 则将相应的硝酸盐溶液以一定比例混合作为浸渍液(总体积为 200ml). 然后将 100g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体浸泡在浸渍液中, 接着将沉淀剂的母体(尿素)

\* 中国科学院环境水化学国家重点实验室开放基金资助课题(Project Supported by the State Key Lab. of Environ. Aquatic Chem., Chinese Academy of Sciences)

张彭义: 男, 27岁, 博士研究生

收稿日期: 1 7-11-15

加入到浸渍液. 待尿素在溶液和载体内表面的扩散、吸附过程完成(达到平衡)后, 将浸渍液升温至一定温度. 尿素受热反应均匀地释放出  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^-$  与溶液中的金属离子发生沉淀反应, 活性组分均匀地沉积在载体表面上. 通过改变温度等条件可调节活性组分在载体上沉积晶体的成长速度、晶粒的大小和分布. 然后经过洗涤、干燥、焙烧得到成品催化剂. 按以上步骤分别制备了 Ni、Fe、Cu 单组分催化剂, Ni-Fe 和 Ni-Cu 系列双组分催化剂. 其中 Ni-Fe 和 Ni-Cu 系列催化剂均有 5 个不同的配比(指浸渍液中的混合比例): 4:1、2:1、1:1、1:2 和 1:4.

#### 硝酸盐溶液

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  浸渍 升温沉淀 室温晾干 干燥 焙烧 成品

尿素

图1 催化剂附着沉淀法制备过程

## 1.2 吐氏酸溶液催化臭氧化试验

试验所用的吐氏酸( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{S}$ )为瑞士进口分析纯, 纯度大于 8%. 催化臭氧化实验在一个圆柱形反应器中进行, 其尺寸为  $\phi 200 \times 250\text{mm}$ , 其中催化剂装在一个旋转的不锈钢金属网管内, 如图2所示. 试验条件为臭氧气流量  $0.06\text{m}^3/\text{h}$ , 浓度  $20\text{mg}/\text{L}$  左右; 水量 5L, 初始 COD  $1000\text{mg}/\text{L}$  左右, 色度 40 度, 用 NaOH 调 pH 至 11; 催化剂筐转速  $100\text{r}/\text{min}$ , 催化剂量为 100g.

试验时每 20min 取水样和气样, 并分别测定 pH、COD、色度、 $\text{BOD}_5$  及臭氧气进出口浓度. 根据臭氧气进出口浓度计算消耗的臭氧量.

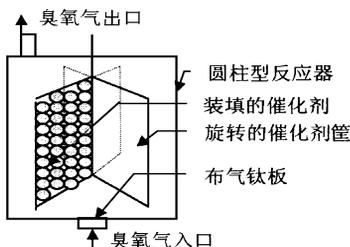


图2 催化臭氧化反应装置

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂的金属含量

将固体催化剂用硝酸消解, 并用原子吸收光谱法测定金属含量. 表1为 Ni-Fe 系列催化剂的金属含量. 由表1可见, 催化剂实际所含的金属与浸渍液组成比例有较大的区别.

表1 Ni-Fe 系列催化剂的金属含量/%

金属含量	Fe-Urea	Ni-Fe 1:2	Ni-Fe 1:4	Ni-Fe 2:1	Ni-Fe 4:1
Ni	2.58	0.74	2.06	2.44	3.5
Fe		2.41	1.0	1.85	0.7

### 2.2 催化剂活性

催化剂活性采用臭氧化指数 OI(oxidation index) 来表示. OI 的含义为: 去除单位 COD 所消耗的臭氧量, 这是一个无量纲指数, 表示了臭氧的有效利用效率. 显然, OI 值越小, 臭氧利用效率越高, 催化剂活性也越高.

(1) 单组分催化剂的活性比较 单组分催化剂 Ni-Urea、Fe-Urea 和 Cu-Urea 的催化臭氧化试验结果如图3所示. 作为对比, 图3同时给出了单纯臭氧氧化和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体存在下的臭氧化结果. 由图3可见, 在反应初期 OI 值变化较大, 然后逐渐趋于稳定. 因为 OI 是一个时间

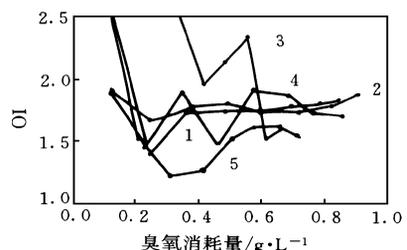


图3 单组分催化剂活性试验结果

1. 空白 2.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  3. Fe-Urea 4. Ni-Urea 5. Cu-Urea 累计值, 反应后期, 即当 OI 值趋于稳定时的值才能比较正确地代表该种催化剂的活性. 对比单组分催化剂与空白、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 OI 值, 看到 3 种单组分催化剂均有一定的作用, 但是作用并不很明显. 三者之中, 以 Cu-Urea 的活性最高, 而 Fe-Urea 的 OI 值一直呈跳跃式下降.

(2) 双组分催化剂筛选结果与分析 Ni-

Fe、Ni-Cu 系列双组分催化剂的筛选比较结果如图4、5所示。由图可见,无论 Ni-Fe 系列还是 Ni-Cu 系列双组分催化剂,虽然催化剂所含的活性组分相同,然而当其配比不同时,催化剂的活性有较大的差别。但是催化剂活性与组分配比之间并没有规律性的关系。Ni-Fe 系列中, Ni-Fe(1·4) 的活性最高;而 Ni-Cu 系列中 Ni-Cu(4·1) 的活性最高。与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体和单组分催化剂相比, Ni-Fe(1·4) 和 Ni-Cu(4·1) 的活性大大提高, 如当臭氧消耗量为  $0.60\text{g/L}$  时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的 OI 值为 1.73 而 Ni-Cu(4·1) 为 1.23, Ni-Fe(1·4) 为 1.31, 臭氧的有效利用率分别提高了 28. % 和 24. 3%。

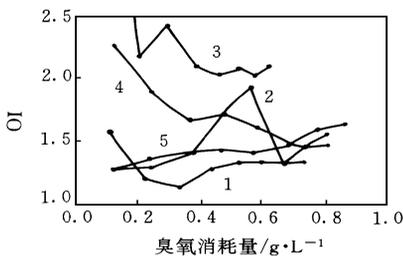


图4 Ni-Fe 系列催化剂活性试验结果

1. Ni-Fe(1·4) 2. Ni-Fe(1·2) 3. Ni-Fe(1·1)  
4. Ni-Fe(2·4) 5. Ni-Fe(4·1)

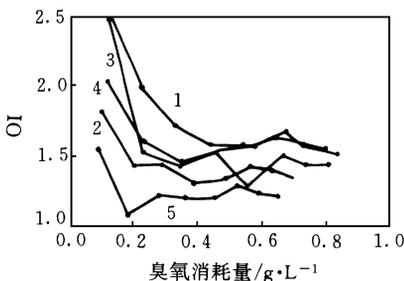


图5 Ni-Cu 系列催化剂活性试验结果

1. Ni-Cu(1·4) 2. Ni-Cu(1·2) 3. Ni-Cu(1·1)  
4. Ni-Cu(2·4) 5. Ni-Cu(4·1)

### 2.3 臭氧氧化对吐氏酸溶液生物降解性的影响

(1) 单组分催化剂、空白和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体作用 吐氏酸溶液的  $\text{BOD}_5$  和  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  指数随臭氧消耗量的变化曲线见图6。当臭氧消耗量较小也即反应前期时, 溶液的  $\text{BOD}_5$  随臭氧消

耗量的增加而迅速增大, 同时 COD 降低,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  也由0迅速增大, 可生化性提高; 当臭氧消耗量为  $0.25\text{--}0.35\text{g/L}$  (反应  $45\text{--}60\text{min}$ ) 时,  $\text{BOD}_5$  达到最大, 同时  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  值也达到一个较大值(约为0.24); 随后  $\text{BOD}_5$  下降,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  基本保持稳定。其中只有 Fe-Urea 例外,  $\text{BOD}_5$  和  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  均呈跳跃式上升, 然而在大多数时间内, 其值均小于其它催化剂, 这个变化趋势与其 COD 值变化类似。

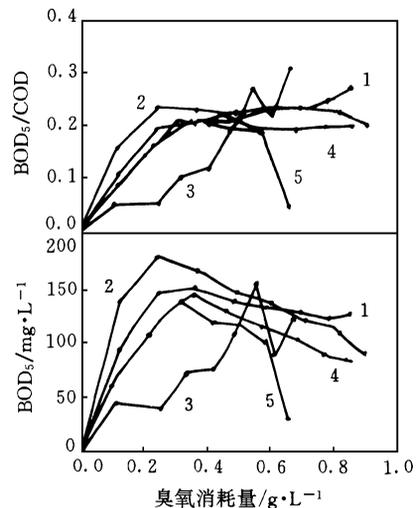


图6 单组分催化剂可生化性随臭氧消耗量的变化曲线

1. 空白 2.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  3. Fe-Urea 4. Ni-Urea 5. Cu-Urea

(2) Ni-Fe 系列催化剂作用 吐氏酸溶液的可生化性随臭氧消耗量的变化如图7所示。与单组分催化剂相比, 在 Ni-Fe 系列作用下,  $\text{BOD}_5$  和  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  值上升较为缓慢, 相应值也较小, 在臭氧消耗量  $0.25\text{--}0.35\text{g/L}$  期间,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  始终小于 0.20; 在试验时段内, 也没有出现明显的  $\text{BOD}_5$  最大值, 这可能是催化剂含有 Fe 组分的缘故。

(3) Ni-Cu 系列催化剂作用 如图8所示, Ni-Cu 系列催化剂的作用与单组分 Ni-Urea 和 Fe-Urea 相类似, 即在反应初期, 溶液的  $\text{BOD}_5$  迅速增大, COD 降低,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  也迅速增大, 可生化性有较大的改善; 当臭氧消耗量为  $0.25\text{--}0.35\text{g/L}$  时,  $\text{BOD}_5$  和  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  也达到最大, 但  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  较单组分的稍大, 约为

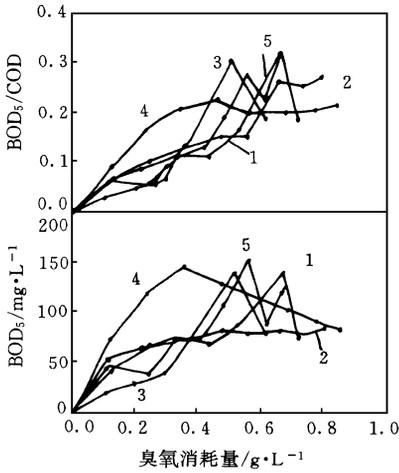


图7 Ni-Fe 系列催化剂可生化性随臭氧消耗量的变化曲线

1. Ni-Fe(1·4) 2. Ni-Fe(1·2) 3. Ni-Fe(1·1)  
4. Ni-Urea 5. Fe-Urea

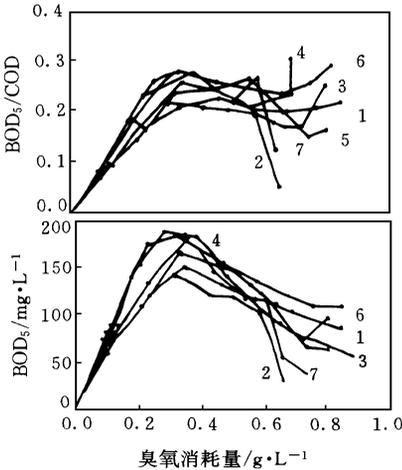


图8 Ni-Cu 系列催化剂可生化性随臭氧消耗量的变化曲线

1. Ni-Urea 2. Cu-Urea 3. Ni-Cu(1·4) 4. Ni-Cu(1·2)  
5. Ni-Cu(1·1) 6. Ni-Cu(2·1) 7. Ni-Cu(4·1)

0.28; 此后,  $BOD_5$  开始降低, COD 继续降低, 此时  $BOD_5/COD$  缓慢降低; 随着臭氧消耗量的进一步增加,  $BOD_5/COD$  又稍升高, 但除 Ni-Cu(2·1) 外, 在其余催化剂作用下, 其值都小于 0.28.

综上所述, 单纯臭氧氧化与催化臭氧氧化都能显著地改善吐氏酸溶液的可生化性, 尤其是在反应初期. 然而与无催化剂作用时的臭氧氧化相比, 催化臭氧氧化对吐氏酸溶液可生化性的改善程度并没有显著的提高, 只从 0.24 上升到 0.28.

### 3 结 论

(1) 用附着沉淀法制备的单组分和双组分催化剂对吐氏酸臭氧氧化均有一定的催化作用, 其中 Ni-Fe(1·4) 和 Ni-Cu(4·1) 的催化活性最高, 与  $\gamma-Al_2O_3$  载体相比, 臭氧的有效利用率分别提高了 28. % 和 24.3% .

(2) 单纯臭氧氧化和金属氧化物催化臭氧氧化均能显著改善吐氏酸溶液的可生化性, 当臭氧消耗量为 0.25–0.35 g/L 时,  $BOD_5/COD$  由初始的 0 达到最大值. 但是 Ni-Cu 催化剂并不比单纯臭氧氧化有更大的作用,  $BOD_5/COD$  的最大值只从 0.24 增大到 0.28.

### 参 考 文 献

- 1 Stockinger H, Heinzle E, Kut O M. Removal of chloro and nitro aromatic wastewater pollutants by ozonation and biotreatment. *Environmental Science and Technology*, 1 5, 29(8): 2016–2022
- 2 Takahashi N. Ozonation of several organic compounds having low molecular weight under ultraviolet irradiation. *Ozone Science & Engineering*, 1 0, 12(1): 1–17
- 3 Rajala-Mustonen Ritva L, Heinonen-Tanski Helvi. Effect of advanced oxidation processes on inactivation of coliphages. *Water Science and Technology*, 1 5, 31(5/6): 131–134
- 4 Tarkovakaya I A et al. . Use of coal catalysis for oxidation-destructive treatment of sewage. *Khimiyai Tekhnologiya Vody*, 1 3, 15(7/8): 578–584
- 5 张彭义, 祝万鹏等. 染料中间体废水的催化臭氧氧化预处理. *环境科学*, 1 6, 17(4): 14–17
- 6 张彭义, 祝万鹏等. Ni, Fe 氧化物对吐氏酸废水催化臭氧氧化研究. *上海环境科学*, 1 6, 15(10): 25–27,
- 7 庞斯莱特等编, 梁育德等译. 催化剂的制备 制备非均相催化剂的科学基础. 北京: 化学工业出版社, 1 3: 1–37