

二氧化氯/活性炭催化氧化处理对硝基苯甲酸废水影响因素

丁春生^{1, 2}, 秦树林³, 缪佳², 宁平^{1*}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310032; 3. 煤炭科学研究总院杭州环境保护研究所, 杭州 311201)

摘要: 以对硝基苯甲酸废水为处理对象, 分别考察了活性炭投加量、二氧化氯投加量、pH 值及反应时间等因素对二氧化氯/活性炭催化氧化工艺处理对硝基苯甲酸废水的影响. 并在最优条件下, 通过试验考证了该工艺作为高浓度对硝基苯甲酸废水的预处理手段, 在去除废水中 COD 和提高可生化性(BOD₅/COD)方面的综合效果. 结果表明, 采用 ClO₂ 与活性炭组成催化氧化体系, 其处理 COD 为 10 960 mg·L⁻¹ 的对硝基苯甲酸废水, 效率比单独使用二氧化氯高 10%; 在废水 pH 值为 4.1 时, 当活性炭投加量为 200 g·L⁻¹、反应时间 30 min、二氧化氯投加量为 300 mg·L⁻¹ 时, 废水的 COD 降至 7 100 mg·L⁻¹, 去除率达到 35%, BOD₅ 浓度提高到 1 810 mg·L⁻¹, 废水的 BOD₅/COD 值由原来的 0.10 提高到 0.25, 明显提高了废水的可生化性. 因此, 二氧化氯/活性炭催化氧化工艺是预处理高浓度对硝基苯甲酸废水的有效手段.

关键词: 二氧化氯; 活性炭; 有机废水; 催化氧化; 影响因素

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1266-05

Influencing Factors on the Paranitrobenzoic Acid Wastewater Treatment by Chlorine Dioxide and Activated Carbon Catalysis-Oxidation Technology

DING Chun-sheng^{1, 2}, QIN Shu-lin³, MIAO Jia², NING Ping¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. College of Architecture and Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 3. Hangzhou Institute for Environment Protection, China Coal Research Institute, Hangzhou 311201, China)

Abstract: The effect of activated carbon dosage, chlorine dioxide dosage, pH value and reaction time on the paranitrobenzoic acid wastewater treatment on chlorine dioxide (ClO₂) and activated carbon (AC) catalysis-oxidation technology were analyzed, and the efficiencies of the process to remove COD and increase biodegradation capacity (BOD₅/COD ratio) were also examined under the optimum conditions as the pretreatment method for paranitrobenzoic acid wastewater with high-concentration. The result showed that the COD removal efficiency of the ClO₂/AC catalysis-oxidation system was 10% higher than that of the system with only ClO₂ when the COD concentration of paranitrobenzoic acid wastewater was 10 960 mg/L. It was also found that the COD removal was decreased by 35% with the concentration of 7 100 mg/L under the conditions of pH value 4.1, AC dosage 200 g/L, reaction time 30 min and ClO₂ dosage 300 mg/L. In addition, the BOD₅ concentration was increased to 1 810 mg/L and the biodegradability was improved greatly with the BOD₅/COD ratio increased from 0.10 to 0.25. In a word, the chlorine dioxide (ClO₂) and activated carbon (AC) catalysis-oxidation process is an effective pretreatment method for paranitrobenzoic acid wastewater treatment.

Key words: chlorine dioxide; activated carbon; organic wastewater; catalysis-oxidation; influencing factors

医药化工废水由于有机物成分复杂、含有毒有害成分较多、COD 浓度高、可生化性差、难生物降解, 被认为是最难处理的废水之一. 对于高浓度的医药化工废水, 采用传统处理工艺, 如生物法、化学氧化^[1]、吸附^[2, 3]等方法, 普遍存在运行成本高、处理效果不佳等缺点. 近年来涌现的众多新技术、新工艺中, 催化氧化法是处理难降解废水, 特别是在废水预处理中最为有效的方法之一. 二氧化氯作为一种具有强氧化性和氧化过程中很少有有机卤代物产生的氧化剂^[4], 在水处理的氧化消毒及漂白等行业已经

广泛使用. 利用 ClO₂ 的强氧化性处理难降解废水是其在水处理中的主要用途之一^[5~10]. 但二氧化氯与有机物反应具有选择性, 其氧化难降解废水往往达不到预期效果^[11]. 采用二氧化氯与高效催化剂组成的催化氧化体系, 对废水进行催化氧化处理, 改善反应条件, 提高反应效率, 是废水处理发展的方向^[8].

收稿日期: 2007-05-15; 修订日期: 2007-07-19

基金项目: 浙江省科技计划项目(2003C33036)

作者简介: 丁春生(1965~), 男, 教授级高工, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: dingcs99@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ningping58@sina.com

1 材料与方法

1.1 试验用水水质

试验用水采用浙江某医药化工厂的对硝基苯甲酸废水(对硝基苯甲酸是重要的医药、染料中间体),其水质参数为:COD = 10 960 mg•L⁻¹、pH = 4.1. 废水的特点是成分复杂、有机物浓度高、含有毒有害成分较多、可生化性极差,被认为是最难处理的废水之一.

1.2 试验材料

试验用活性炭采用杭州某木材厂生产的粒状活性炭(GAC),吸附性能强,杂质含量少.

试验中采用含二氧化氯 2% 的液体稳定性二氧化氯,通过稳定性二氧化氯溶液加活化剂(HCl)按 1:1 混合制得,活化液中 ClO₂ 为 1%,现场制备使用.

1.3 试验装置及流程

试验装置采用自行设计、传质效果较好的鼓泡塔反应器,反应器为圆柱形,尺寸为 φ100 mm × 1 000 mm,有效容积为 5 L. 该装置属气、液同向流结构形式. 在试验前先将活性炭装入反应器内,打开进水泵将已加入所需剂量二氧化氯的试验水样(2 L)由鼓泡塔反应器底部泵入氧化反应器内,同时打开空压机调整气量,并通过微孔陶瓷棒曝气,使气、液、固三相处于微动状态,进行实验,定期测定出水 COD 值. COD 浓度及 pH 值分别用重铬酸钾容量法及玻璃电极法测定^[12]. 该装置及流程详见图 1.

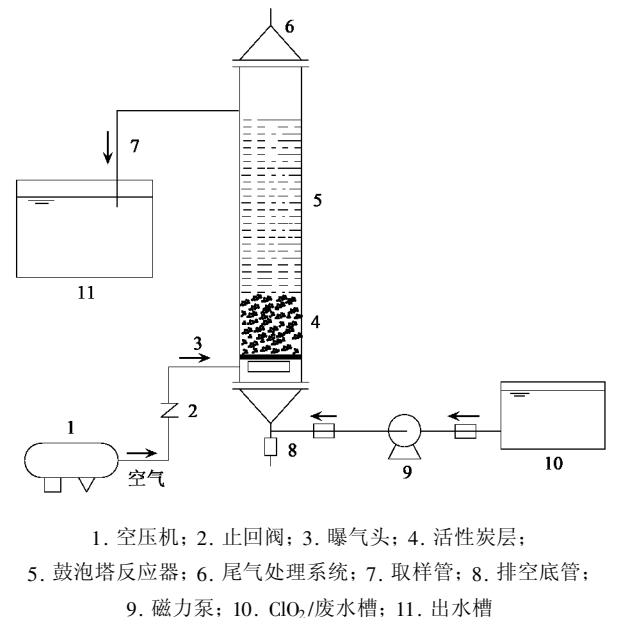


图 1 二氧化氯/活性炭工艺试验装置及流程
Fig.1 Flow chart of the pilot-scale test

2 结果与讨论

2.1 去除效果的比较

试验以对硝基苯甲酸废水为处理对象,分别采用二氧化氯氧化、活性炭吸附和二氧化氯/活性炭氧化 3 种技术路线进行处理,其结果如图 2 所示.

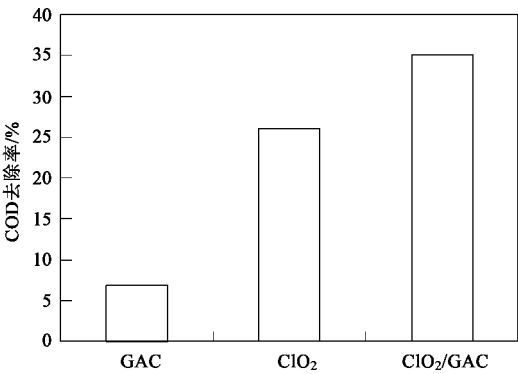


图 2 3 种处理方法对去除 COD 的影响
Fig.2 COD removal of three treatment methods

由图 2 可见,将活性炭吸附和二氧化氯氧化过程分开进行时,对废水 COD 的去除效果比二氧化氯/活性炭氧化过程对废水 COD 的去除效果差. 反应 60 min 时,单独活性炭吸附去除率为 6.9%,二氧化氯氧化的去除率为 26.1%,而采用二氧化氯/活性炭氧化对硝基苯甲酸废水 COD 的去除率可达到 35.1%,是单独活性炭吸附的 5 倍. 说明二氧化氯/活性炭氧化过程中,活性炭吸附的有机物量几乎是可以忽略的,活性炭在反应中,主要起催化作用,其他研究者对不同有机物和催化剂的研究也得出了同样的结论^[13~21].

2.2 活性炭投加量对氧化效果的影响

本试验在不调整原水 pH 值情况下,比较不加活性炭和投加不同量的活性炭效果,考察活性炭投加量对氧化效果的影响,其试验结果见图 3.

从试验结果看,不加活性炭单独采用二氧化氯氧化预处理出水, COD 的去除率为 26.1%. 当投加活性炭,采用二氧化氯/活性炭氧化处理时, COD 的去除率比单独使用二氧化氯时高,随着活性炭投加量的增加随之升高,当投加量达到 200 g•L⁻¹ 时, COD 的去除率提高较快,达到 35.1%,随后处理效果趋于平缓,在试验条件下最高能达到 38%. 由此可见,二氧化氯/活性炭氧化效果明显优于单独二氧化氯氧化效果,这是因为活性炭在反应中主要起催化作用. 催化剂上的活性中心与污染物形成了活化

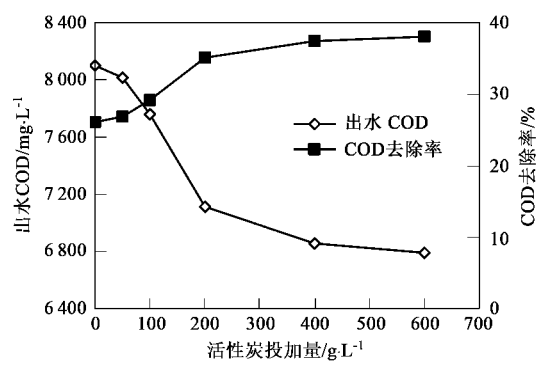


图3 活性炭投加量对去除 COD 的影响
Fig.3 Effect of AC dose on COD removal

络合物,使得反应的活化能大大降低;催化氧化反应中自由基反应的发生,也使得催化氧化反应体系的氧化能力得到提高;此外,催化剂本身具有较强的吸附能力,使得在催化剂表面氧化剂与有机物的浓度均很高,反应条件得到改善,效率大大提高^[5],表现出高的 COD 去除率。

上述试验表明,虽然 ClO₂ 具有很强的氧化能力,但单独 ClO₂ 化学氧化处理难降解废水并未能达到较好的处理效果.采用 ClO₂ 与催化剂活性炭组成二相催化氧化体系,对废水进行催化氧化处理,可达到更好的效果.对于本试验用水,活性炭投加量选择在 200 g·L⁻¹ 左右比较合适的。

2.3 二氧化氯投加量对氧化效果的影响

二氧化氯/活性炭催化氧化试验中,在不调整 pH 值(pH 值 = 4.1)和其他反应条件均相同的情况下,改变二氧化氯的用量,所得结果如图 4 所示。

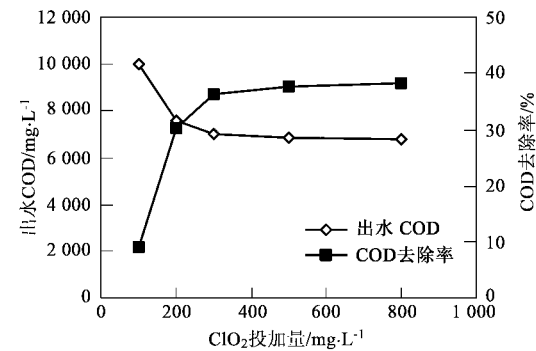


图4 二氧化氯投加量对去除 COD 的影响
Fig.4 Effect of ClO₂ dose on COD removal

从图 4 可知,氧化剂投加量对废水的 COD 去除效果影响较大,反应开始后,随着二氧化氯投加量的增加,废水中 COD 去除效果增强,反应速度较快,COD 浓度下降幅度较大,当二氧化氯投加量达到

300 mg·L⁻¹时,COD 去除率达到 36%,随后去除效果趋于平缓,再增加氧化剂用量对提高去除率作用不大.因此,在实际操作中,为了节省药剂费用,二氧化氯用量控制在 300 ~ 400 mg·L⁻¹ 是适宜的。

2.4 pH 值对氧化效果的影响

试验中以活性炭为填料,在二氧化氯用量和反应时间相同的情况下,改变废水 pH 值,所得结果如图 5 所示。

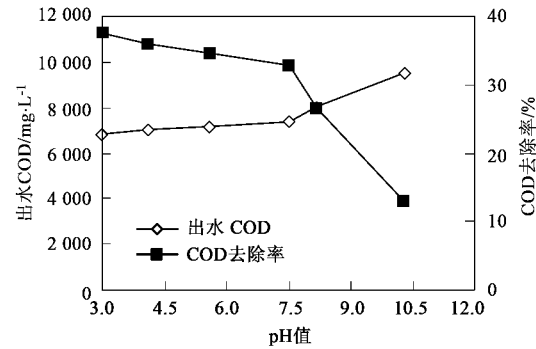


图5 pH 值对去除 COD 的影响
Fig.5 Effect of pH value on COD removal

从图 5 可看出,当 pH 值小于 7.5 时,处理效果较好,COD 去除率在 33% 左右,当超过 7.5 时,每升高 1 个单位 pH 值,COD 去除率将下降 5% .这也符合二氧化氯本身的氧化特性,在酸性条件下能显示出较强的氧化能力.在酸性条件下,由于二氧化氯产生的氧化电位较高, $E^0 = 1.95\text{ V}$,氧化能力最强;在中等 pH 值(6 ~ 8)时, $E^0 = 1.57\text{ V}$,氧化能力次之;偏碱性条件下, $E^0 = 1.16\text{ V}$,氧化能力相对最弱。

试验表明,废水在酸性条件下,二氧化氯/活性炭催化氧化工艺对 COD 去除效果影响不是太大,处理效果比较稳定,当 pH 值在偏碱性条件时有较大影响,COD 去除率呈明显下降趋势.在实际工程中,考虑成本问题,进水在酸性(pH = 4 ~ 6)条件下均能达到较好的去除效果,一般可不用下调 pH 值。

2.5 反应时间对氧化效果的影响

试验在其它反应条件均相同的情况下进行,根据不同接触氧化时间所得的处理结果如图 6 所示。

当二氧化氯投加量为 300 mg·L⁻¹、进水 pH 值为 4.1 时,从测定不同反应时间废水 COD 值情况可知,开始 10 min 内反应速度较快,去除效果接近 20%,当反应进行到第 30 min 时,对 COD 的去除效果逐渐趋于稳定,COD 去除率达到 35.2%,反应继续进行提高幅度不大.故二氧化氯氧化反应时间应为 20 ~ 30 min。

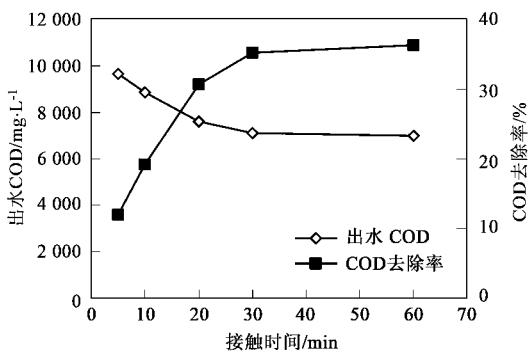


图 6 接触时间对去除 COD 的影响
Fig.6 Effect of reaction time on COD removal

2.6 优化后工艺运行效能

本试验是在二氧化氯/活性炭催化氧化影响因素研究的基础上,在最优条件下,即在废水 pH 值为 4.1,活性炭投加量为 200 g·L⁻¹、反应时间 30 min、二氧化氯投加量为 300 mg·L⁻¹时,通过试验,考证二氧化氯/活性炭催化氧化工艺作为高浓度对硝基苯甲酸废水的预处理手段,在去除废水中 COD 和提高废水可生化性(BOD₅/COD)等方面的综合效果.试验结果如图 7 所示.

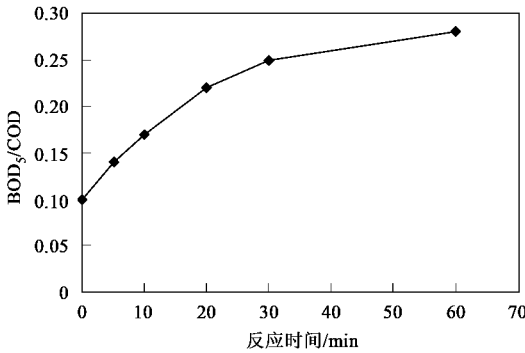


图 7 二氧化氯/活性炭催化氧化对废水可生化性的影响
Fig.7 Wastewater biodegradability of ClO₂/AC catalysis-oxidation process

从图 7 可看出,在最佳反应条件下,采用二氧化氯/活性炭催化氧化工艺提高废水可生化性有明显的效果.试验表明,针对本试验用的对硝基苯甲酸废水,在二氧化氯/活性炭氧化进行 30 min 时,废水中 COD 降至 7 100 mg·L⁻¹,去除率达到 35%;BOD₅ 浓度提高到 1 810 mg·L⁻¹,废水 BOD₅/COD 值却由原来的 0.10 提高到 0.25,当延长反应时间至 60 min 时,BOD₅/COD 值有所上升,最高为 0.28,明显提高了废水的可生化性.这是因为二氧化氯催化氧化降解废

水中有有机污染物的过程中,可直接氧化有机污染物为最终产物(CO₂ + H₂O)或将大分子有机污染物氧化成小分子物质,从而提高废水的可生化性^[8].二氧化氯催化氧化在大量削减污染物的同时又提高了废水的可生化性,为难降解废水的后续处理创造了条件.

2.7 活性炭催化氧化的使用寿命

在废水 pH 值为 4.1,活性炭投加量为 200 g·L⁻¹、二氧化氯投加量为 300 mg·L⁻¹时,考察活性炭作为废水二氧化氯氧化催化剂的使用寿命,试验结果如图 8 所示.由图 8 可见,经过 8 次重复使用,活性炭的催化性能变化不大,反应 30 min 时,COD 去除率可达 35%左右,显示了较好的催化活性.

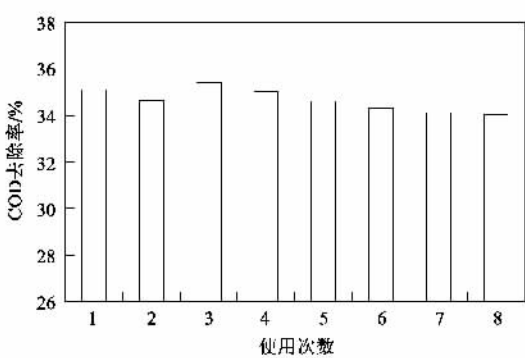


图 8 活性炭使用次数对去除 COD 的影响
Fig.8 Effect of AC usage frequency on COD removal

3 二氧化氯催化氧化机理分析

试验结果表明,在二氧化氯/活性炭催化氧化体系中,活性炭单纯吸附对废水处理所起作用并不大.催化剂中活性组分所起的催化功效对催化氧化处理效果提高有着重要作用,此外吸附作用可使污染物和氧化剂在催化剂表面得到富集,氧化剂(二氧化氯)能力的充分发挥,也都为氧化反应更为有利的进行创造了条件^[22].

二氧化氯/活性炭催化氧化作为一种新型高效的催化氧化技术,根据本试验结果结合催化氧化理论分析,其机理可推测为:①污染物质与催化剂上活性中心以活化络合物形式结合,使反应的活化能降低;②二氧化氯除了具有强氧化性可直接与有机物发生氧化反应外,还能生成多种氧化能力极强的活性基团(即自由基),这些自由基也可成为进一步氧化的诱发剂.此外,催化剂载体表面具有较多的含氧基团,也会受到激发产生自由基,如 HO·,促进氧化反应的进行,这样在催化剂表面强氧化剂与有机物

的浓度大大高于液相中的浓度,反应条件得到改善,效率大大提高^[23];③催化剂对二氧化氯和污染物的强吸附作用,使氧化剂和有机物质在催化剂表面具有很高浓度;此外有机物与氧化剂在催化剂表面的不断吸附、消耗、脱附的动态过程也大大提高了催化剂的寿命^[24、25]。

4 结论

(1)ClO₂ 具有很强的氧化能力,但其与有机物的反应具有显著的选择性,单独处理难降解废水未能达到较好的处理效果.采用 ClO₂ 与催化剂活性炭组成催化氧化体系,对废水进行催化氧化处理,可达到更好的效果。

(2)二氧化氯/活性炭催化氧化工艺处理高浓度对硝基苯甲酸废水,其处理效率比单独使用二氧化氯高出 10%。随着活性炭投加量的增加随之升高,当投加量达到 200 g·L⁻¹时,COD 的去除率提高较快,达到 35.1%,随后处理效果趋于平缓,在试验条件下最高能达到 38%左右。

(3)在酸性条件下,二氧化氯/活性炭催化氧化对 COD 去除效果影响不是太大,当在偏碱性条件时有较大影响,COD 去除率呈明显下降趋势.在实际工程中,进水在酸性(pH = 4 ~ 6)条件下均能达到较好的去除效果,考虑成本问题,一般可不用下调 pH 值。

(4)二氧化氯/活性炭催化氧化工艺处理高浓度对硝基苯甲酸废水,开始 10 min 内反应速度较快,去除效果接近 20%,当反应进行到第 30 min 时,对 COD 的去除效果逐渐趋于稳定,COD 去除率达到 35.2%,反应继续进行提高幅度不大,其反应合适时间为 20 ~ 30 min。

(5)最佳反应条件下,即在废水 pH 值为 4.1,活性炭投加量为 200 g·L⁻¹、反应时间 30 min、二氧化氯投加量为 300 mg·L⁻¹时,废水的 COD 降至 7 100 mg·L⁻¹,去除率达到 35%,BOD₅ 浓度提高到 1 810 mg·L⁻¹,废水的 BOD₅/COD 值却由原来的 0.10 提高到 0.25,明显提高了废水的可生化性,为后续的生化处理创造了有利条件。

(6)活性炭的催化作用要比吸附作用大得多,经过 8 次连续使用,其对 COD 的去除率没有明显的影响,显示了较好的催化活性。

参考文献:

[1] Nambodri C G. Decolorizing dyes with chlorine and ozone: part II [R]. American Dyestuff Reporter, 1994. 417-422.
[2] Li G L, Zhao Q L. Dyeing wastewater treatment by ash-cinder and dust/off gas [J]. Wat Sci Technol, 1991, 24(5): 215-221.

[3] Morais L C, Freitas O M, Goncalves E P, *et al.* Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process [J]. Wat Res, 1999, 33(4): 979-988.
[4] Li J W. Trihalomethanes formation in water treated with chlorone dioxide [J]. Wat Res, 1996, 30(10): 2371-2375.
[5] Van der Zee F P, Bisschops I A E, Lettinga G, *et al.* Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(2): 402-408.
[6] Parga J R, Cocke D L. Oxidation of cyanide in a hydrocyclone reactor by chlorine dioxide [J]. Desalination, 2001, 140(3): 289-296.
[7] 范志云, 黄君礼, 王鹏, 等. 二氧化氯氧化水中苯胺的反应动力学及机理研究 [J]. 环境科学, 2004, 25(1): 95-98.
[8] 贺启环, 王琼, 方华. 二氧化氯催化氧化处理难降解废水技术的研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(11): 39-43.
[9] 赵茂俊, 向芹, 谢家理, 等. ClO₂ 对活性艳红 K-2G 和分散蓝 2BLN 染料的脱色研究 [J]. 四川环境, 2001, 20(1): 16-20.
[10] 谭炯, 冯易君, 谢家理. 二氧化氯氧化降解含氨基硫脲废水研究 [J]. 化学研究与应用, 2002, 14(4): 490-492.
[11] 汪大猷, 雷乐成. 水处理新技术及工程设计 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 9-10.
[12] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
[13] Beltran F J, Rivas F J, Montero-de-Espinoso R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor [J]. Appl Catal B, 2002, 39(3): 221-232.
[14] Ma J, Graham N J D. Degradation of a trazine by manganese-catalysed ozonation: influence of humic substances [J]. Wat Res, 1999, 33(3): 785-793.
[15] Ma J, Graham N J D. Degradation of a trazine by manganese-catalysed ozonation-influence of radical scavengers [J]. Wat Res, 2000, 34(15): 3822-3828.
[16] Karpel V L N, Delouane B, Legube B, *et al.* Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution [J]. Ozone Sci Eng, 1999, 21(3): 261-276.
[17] Tong S P, Leng W H, Zhang J Q, *et al.* Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid [J]. Ozone Sci Eng, 2002, 24(2): 117-222.
[18] Ma J, Graham N J D. Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine [J]. Ozone Sci Eng, 1997, 19(3): 227-240.
[19] 童少平, 冷文华, 张鉴清, 等. 催化臭氧氧化降解磺基水杨酸 [J]. 中国环境科学, 2001, 21(6): 515-518.
[20] 曲险峰, 郑经堂. 活性炭催化臭氧氧化法处理奥里油加工废水 [J]. 化工环保, 2006, 26(3): 222-225.
[21] 隋铭皓, 马军. 臭氧/活性炭对硝基苯的去除效果研究 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(10): 70-73.
[22] 王承涛, 王琼, 贺启环, 等. 活性炭载体下二氧化氯催化氧化直接大红染料废水研究 [J]. 染料与染色, 2006, 43(3): 49-55.
[23] 陈忠林, 沈吉敏, 李学艳, 等. 臭氧氧化去除水中对硝基氯苯动力学及机理 [J]. 化工学报, 2006, 57(10): 2439-2444.
[24] 方华, 吕锡武, 贺启环. 催化二氧化氯氧化处理难降解废水特性研究 [J]. 给水排水, 2005, 31(4): 49-53.
[25] 周云端, 祝万鹏. Al₂O₃ 催化臭氧氧化处理邻苯二甲酸二甲酯 [J]. 环境科学, 2006, 27(1): 51-56.