

盐城养殖类废水处理设备 配套安装施工队

产品名称	盐城养殖类废水处理设备 配套安装施工队
公司名称	上海新德瑞环保科技有限公司
价格	25890.00/套
规格参数	品牌:新得瑞 型号:按需定制 产地:江苏常州
公司地址	上海市奉贤区南桥镇西闸公路566号同地址企业99+
联系电话	15061128111 15061128111

产品详情

其中非均相催化臭氧氧化技术由于具有无需投加化学试剂、不产生二次污染的特点，在废水深度处理领域有较好的发展前景。活性炭是一种多孔性物质，具有优良的吸附性能，其发达的孔道结构和特殊的表面特性使其成为催化剂良好的载体。张静等采用活性炭及改性负载的活性炭催化剂处理酸性大红废水，降解效果由高到低的顺序为：改性活性炭负载金属催化剂 > 改性活性炭 > 单独臭氧。万彤等采用活性炭复合颗粒催化剂臭氧催化氧化处理酸性大红废水，反应时间为50min时，COD去除率可达58%，继续延长反应时间，COD去除率增加到60%。当前的研究已经得到了较好的结果，但多为间歇式反应，应用受到限制。笔者以活性炭基复合材料为载体负载Cu - Ce制成催化剂，对酸性大红染料废水进行连续式臭氧催化氧化反应，通过氮气物理吸附、电镜等分析了不同催化剂的物化性质，并系统的考察了pH、反应空速和臭氧投加量等对COD去除率的影响。

1、实验部分

1.1 催化剂制备

以商用粉末活性炭为主要载体成分，分别与黏土A(比表面积为10.2m²/g，孔容为0.08cm³/g)和黏土B(比表面积为126.2m²/g，孔容为0.34cm³/g)按一定比例混合成型，在适宜的条件下焙烧制得AC - NTA和AC - NTB2种活性炭陶瓷复合载体。并以上述2种活性炭复合材料及商业柱状活性炭为载体，采用等体积浸渍法制备活性金属组分为Cu - Ce的催化剂。催化剂的CuO和CeO₂负载量均为6%和2.5%。

1.2 催化剂表征及评价方法

利用美国MICROMERITICS公司生产的ASAP2420型氮气物理吸附仪对催化剂的比表面积和孔结构进行分析;利用日本JEOL公司生产的JEM7500F型扫描电镜观察催化剂的表面结构;利用日本JEOL公司生产的JEM2200F型透射电镜分析催化剂活性金属分布。

催化剂活性评价在自行设计的反应装置中进行，臭氧发生器将空气电离生成含臭氧的混合气体，经**计

控制**进入臭氧分析仪(American, 2BTechnologiesTM)中在线监测臭氧浓度, 然后气体再进入反应器与催化剂共同作用处理废水。反应器为有机玻璃管, 反应器内径为40mm, 催化剂装填量为200mL。选取质量浓度为1000mg/L的酸性大红溶液作为处理对象, 该溶液pH为5.6, COD平均值为150mg/L, 通过蠕动泵控制废水**, 使反应空速在0.5 ~ 2h⁻¹之间。催化剂以原料废水进行预吸附, 当出水COD达到稳定即认为催化剂达到吸附饱和。此时开始通入臭氧进行臭氧催化氧化反应, 稳定24h后开始采样分析。反应后的尾气经吸收后排空, 水样COD采用重铬酸盐法(GB11914)进行检测。溶液的pH通过硝酸和氢氧化钠进行调节。

2、实验结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

对商用柱状活性炭和2种自制活性炭复合载体所对应催化剂的物理性质进行了表征, 结果如表1所示。从表1中可以看出, 浸渍活性金属再活化后催化剂的各个物理性质与其对应的载体并没有明显的不同; 对不同载体而言, 商用柱状活性炭的比表面积要明显大于自制的含黏土的复合载体, 三者比表面积从大到小的顺序为: AC > AC - NTB > AC - NTA。这是由于黏土A几乎没有孔道结构, 在高温下烧结成类似陶瓷的固体, 而黏土B具有一定的孔道结构, 焙烧后的比表面积和孔容都较黏土A高。但是在催化剂的强度方面, 3种载体强度由高到低的顺序为: AC - NTA > AC - NTB > AC。这是由于黏土A在高温下烧结成类似陶瓷的固体, 使得载体强度增加。由此可以看出, 自制的载体和催化剂具有较高的强度和较低的磨耗, 综合性能符合工业应用的要求。

Cu - Ce/AC - NTA的SEM和TEM图如图1所示。从图1(a)中可以看出, 催化剂载体粉末之间已经烧结在一起, 这是催化剂强度增大, 比表面积较活性炭降低很多的一个原因, 但催化剂还存在着凹凸的表面, 使其具有一定的比表面积, 为活性金属组分的担载提供了条件。从图1(b)中可以看出, 活性金属组分比较均匀地分散在载体的表面。

3种催化剂的孔径分布如图2所示。从图2中可以看出, 单纯活性炭负载催化剂Cu - Ce/AC的孔径绝大部分都分布在微孔范围内; 自制的Cu - Ce/AC - NTA催化剂微孔变少, 介孔明显增多; 而Cu - Ce/AC - NTB催化剂的微孔进一步减少, 介孔增加更为显著。催化剂孔径增大可以为自由基反应提供场所, 理论上对臭氧催化氧化反应是有利的。

2.2 催化剂的活性比较

以石英砂代替催化剂进行臭氧催化氧化空白实验, 对吸附饱和后不同催化剂的活性进行对比, 结果如表2所示。由表2可以看出, 在pH为8, 空速为1h⁻¹, 臭氧投加量为200mg/L的反应条件下, 不同载体及其对应催化剂的臭氧催化氧化反应活性从高到低的顺序为: Cu - Ce/AC - NTB > Cu - Ce/AC - NTA > AC - NTB > Cu - Ce/AC > AC - NTA > AC > blank。单独臭氧氧化的COD去除率仅约为20.3%, 加入AC、AC - NTA和AC - NTB后废水COD去除率分别**了24.5%、34.3%和40.6%, 而在载体上浸渍Cu - Ce后, COD去除率较各自的载体又分别增加了11.1%、12.2%和11.5%。由此可见, 含活性炭的材料能明显促进臭氧氧化反应的进行。这是由于活性炭基催化剂可以通过吸附作用将臭氧分子和有机物分子吸附到催化剂表面, 再利用催化剂表面的活性中心使臭氧分子迅速分解生成高活性的自由基, 自由基再与表面吸附的有机物分子进行反应, 达到降解有机物的目的。但从表2中还可以看出, 商用活性炭内活性炭的质量分数虽然远高于自制载体, 但是其臭氧催化氧化去除废水COD的效果并不如自制载体。这是由于大量活性炭的存在会使臭氧生成高活性自由基的过程明显加快, 导致自由基之间湮灭, 使反应效果降低。其详细原因还需要对反应机理和动力学进行更深入的研究。活性金属的引入能在自制载体的基础上更进一步**催化剂的臭氧催化氧化活性。通常认为, 金属氧化物能增加臭氧的溶解度并引发臭氧的分解反应。溶解度增加, 臭氧从气相向液相转移的效率**, 溶解的臭氧吸附到催化剂表面。金属氧化物表面羟基上的臭氧可被分解生成具有强氧化能力的羟基自由基。

2.3 反应条件对催化剂活性的影响

2.3.1 pH的影响

反应体系的pH是影响催化剂活性、反应过程及催化剂寿命的重要因素。在催化剂装填量为200mL、空速为 1h^{-1} 、臭氧质量浓度为200mg/L的条件下，考察了pH对催化剂COD去除率的影响，结果如图3所示。由图3可以看出，随着pH的增加，3种催化剂的COD去除率均出现1个先升高后降低的过程。在pH为7~9时，Cu - Ce/AC、Cu - Ce/AC - NTA和Cu - Ce/AC - NTB的COD去除率达到大值，分别为66.6%、68.4%和72.2%。这是由于臭氧氧化法降解有机物通过臭氧分子直接氧化和产生羟基自由基的间接氧化2种途径。酸性条件下，由于臭氧分子氧化电势高，反应通常以直接氧化为主；碱性条件下，臭氧分子易与氢氧根离子发生反应生成羟基自由基，反应通常以间接反应为主。催化剂能促进羟基自由基生成，但是在酸性条件下受到抑制，从而导致COD去除率不高。在碱性条件下，随着OH⁻离子浓度增大，加速了OH⁻自由基的生成，与废水中有机物的反应速率变快。pH继续增大，水样中的OH⁻自由基之间可发生速率极快的淬灭反应。因此，强碱性也不利于COD的去除。从pH为7~9时具有较好的COD去除效果这个规律可以推测，羟基自由基是本反应过程中的主要活性物种。

2.3.2 反应空速和臭氧投加量的影响

以Cu - Ce/AC - NTB为催化剂，考察了反应空速和臭氧质量浓度对COD去除率的影响，结果如图4所示。由图4可以看出，在不同的臭氧质量浓度下，随着反应空速从 0.5h^{-1} 增大到 2h^{-1} ，催化剂的COD去除率均降低，表明低空速有利于废水COD的去除。在不同反应空速下，随着臭氧质量浓度从100mg/L升高到200mg/L，催化剂的COD去除率均呈现增加的趋势。以空速 1h^{-1} 为例，臭氧质量浓度为100、150mg/L和200mg/L时，对应的COD去除率分别为60.4%、67.8%和72.1%。臭氧质量浓度从100mg/L升高到150mg/L，废水COD去除率增加了7.4%；臭氧质量浓度继续增大，废水COD去除率增加4.3%，幅度开始变小。这是由于溶液中臭氧质量浓度受臭氧溶解、分解和反应的共同影响。随着臭氧质量浓度的增加，一方面，溶液中臭氧逐渐达到溶解饱和，与有机物的反应趋于完全，增加臭氧质量浓度效果不明显；另一方面，臭氧在溶液中的二次分解反应增大。当臭氧在溶液中达到溶解、分解和反应的动态平衡后，再增加臭氧质量浓度，臭氧的利用率反而会降低。考虑到较高的臭氧质量浓度会增加臭氧发生器的能耗，因此根据实际需要选择合适的臭氧质量浓度是有必要的。