

应用技术

# 钼改性高岭土在造纸废水处理中的应用

王莹<sup>1</sup>, 侯党社<sup>1</sup>, 韩莉萍<sup>1</sup>, 马红竹<sup>2</sup>

(1. 咸阳职业技术学院 生化工程系, 陕西 咸阳 712000 2 陕西师范大学 化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

**摘 要:** 以钼改性高岭土为催化剂, 采用电化学降解的方法处理造纸废水, 研究了造纸水初始 pH、矿化度、催化剂负载不同离子对废水处理效果的影响。研究表明, 改性高岭土负载铁离子作催化剂, pH 为 4 时 COD 去除率最好, 达到 90% 以上。

**关键词:** 造纸废水; 高岭土; 电化学降解

中图分类号: TQ 136.1 文献标识码: B 文章编号: 1671-3206(2011)06-1112-03

## Application of molybdenum modified kaolin in papermaking wastewater

WANG Ying<sup>1</sup>, HOU Dang-she<sup>1</sup>, HAN Liping<sup>1</sup>, MA Hong-zhu<sup>2</sup>

(1. Department of Biochemistry, Xi'an Yang Vocational Technical College, Xi'an Yang 712000, China

2. School of Chemistry & Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract** The electrochemical degradation papermaking wastewater catalyzed by metal ion supported on molybdenum modified kaolin in the electrochemical reactor has been investigated. The effects of initial pH, metal ion and NaCl on the efficiency of the electrochemical degradation process were studied. It was found that the modified kaolin loaded Fe<sup>3+</sup> had the highest electrochemical catalytic activity when the electrochemical degradation papermaking wastewater pH was 4. Its COD removal rate could be up to 90%.

**Key words** papermaking wastewater; kaolin; electrochemical degradation

造纸废水属于难降解废水, 一般的物理法、生化法、絮凝法处理很难得到很好的处理效果。近年来采用膜生物处理技术、化学氧化絮凝法等方法处理, 工艺流程复杂。因此, 寻求操作费用低、处理效果较好方法就显得非常重要<sup>[1]</sup>。本文以钼改性高岭土为催化剂, 采用电化学催化氧化的方法处理造纸废水, 此方法操作简单, 处理效果较好, 造纸水的 COD 去除率达到 90% 以上。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

钼酸铵、硫酸铝钾、重铬酸钾、硫酸银、磷酸二氢钠、硫酸汞、氢氧化钠、浓硫酸、硫酸亚铁铵、氯化铜、氯化钴、氯化铁、氯化钠均为分析纯; 高岭土, 工业品。

HB-I 型多功能消解装置; 85-2 恒温磁力搅拌

器; WYK-302B2 直流稳压电源; DZF-6050 型真空干燥箱。

#### 1.2 催化剂的制备

将高岭土与一定量氢氧化钠、钼酸铵溶液混合后, 在 80 °C 恒温搅拌 2 h, 抽滤, 将固体晾干。在 60 °C 下真空干燥, 600 °C 焙烧 4 h 即制得钼改性高岭土催化剂。

保持高岭土、氢氧化钠、钼酸铵的比例不变, 向其中加入一定比例的磷酸二氢钠, 处理方法同上。即制得钼磷改性高岭土催化剂。

#### 1.3 造纸水降解

实验装置如图 1 所示, 电化学催化过程在温度为 25 °C, 容量为 500 mL 的电解池中进行, 电极使用面积为 19.2 cm<sup>2</sup> (3.2 cm × 6 cm) 的石墨电极, 两平行电极被垂直固定在圆柱体中。

收稿日期: 2011-02-24 修改稿日期: 2011-03-06

基金项目: 咸阳职业技术学院 2010 年重点科研基金项目 (2010KYA04)

作者简介: 王莹 (1977-), 女, 陕西眉县人, 咸阳职业技术学院助教, 硕士, 主要从事催化化学研究。电话: 15319022890

E-mail: xywangying@163.com

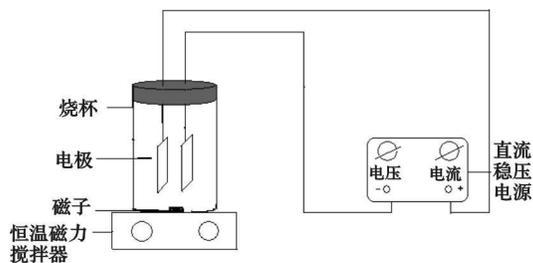


图 1 实验装置图

Fig 1 The flow chart of the apparatus

将造纸水 150 mL 加 250 mL 水稀释后注入电解池中, 调节溶液 pH 值, 加入适量的催化剂, 调节磁力搅拌器转速为 200 r/min, 电压 10 V, 温度 25 °C, 电解一定时间后停止反应, 测定化学需氧量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性高岭土中磷对造纸水 COD 的影响

图 2 是电压为 10 V, pH 为 7, 体系温度为 25 °C 时, 改性高岭土中磷对造纸废水 COD 的影响。

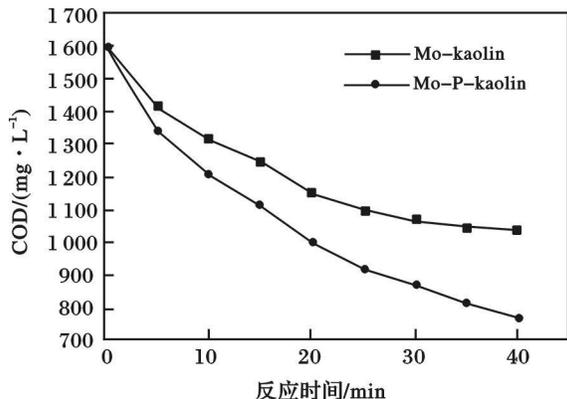


图 2 改性高岭土中磷对废水 COD 的影响

Fig 2 The effect of phosphate in the Mo modified kaolin on the COD

由图 2 可知, 钼-磷改性高岭土 (Mo-P-kaolin) 作催化剂时, COD 的去除率高于钼改性高岭土, 反应 40 min 后, COD 的去除率分别为 51% 和 35%。表明钼-磷改性高岭土催化剂活性高于钼改性高岭土。这可能是由于用磷改性高岭土时, 体系中的磷酸根替代了高岭土  $Al(OH)_6$  八面体结构中部分的  $OH^-$  使高岭土的晶体结构发生变化, 空隙率增大, 孔结构明显, 有利于提高催化剂的活性<sup>[2]</sup>。

### 2.2 改性高岭土负载金属离子前后对降解过程中造纸水 COD 的影响

图 3 是电压为 10 V, pH 为 7, 体系温度为 25 °C 时, 改性高岭土负载金属离子前后对降解造纸水 COD 的影响。

由图 3 可知, 钼-磷改性高岭土负载金属铁离子时造纸废水的降解效果好, 电解 40 min 时, 可使造纸水的 COD 去除率达到 76%, 而 Mo-P-kaolin 作催化剂, COD 的去除率为 51%。

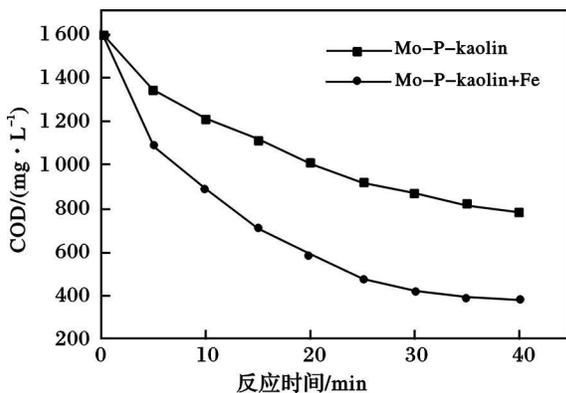


图 3 改性高岭土负载金属离子对废水 COD 的影响

Fig 3 The effect of Fe ion supported on Mo modified kaolin on the COD

磷-钼改性高岭土负载金属铁作催化剂时, COD 的去除率较高。这可能是由于造纸水电催化氧化过程中发生了 Fenton 反应, 改性高岭土负载的三价铁离子在电解过程中得到电子, 转化为二价的铁离子, 二价铁离子与电极产生的  $H_2O_2$  发生 Fenton 反应生成  $\cdot OH$ 。其反应如下:



$\cdot OH$  是氧化作用很强的自由基, 对于有机物氧化的效果明显。Fenton 反应中生成的  $\cdot OH$  促使废水降解, 使 COD 明显下降。

### 2.3 造纸水初始 pH 对 COD 的影响

图 4 是电压为 10 V, 体系温度为 25 °C, 负载铁离子的改性高岭土为催化剂, 造纸水初始 pH 对 COD 的影响。

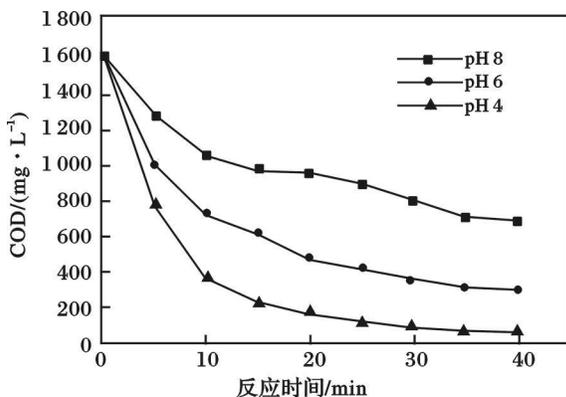


图 4 造纸水初始 pH 对 COD 的影响

Fig 4 The effect of pH on the COD

由图 4 可知, 初始溶液 pH 值显著地影响着造纸水 COD 的去除率。当 pH 为 4 时, COD 值下降最为明显, 40 min 内 COD 值从 1620 mg/L 降至 76 mg/L, 去除率高达 95%; 随着初始溶液 pH 增大, COD 去除率下降。说明造纸废水的电化学降解过程中初始溶液的 pH 对废水的降解起到很大的作用。这可能是由于: 一方面溶液的 pH 影响着电芬顿反应的速率, 影响着生成羟基自由基的数量; 另一方面, 羟基自由基在酸性条件下氧化活性较高, 更易

氧化反应中的有机物,同时在酸性条件下,羟基自由基易形成<sup>[3-4]</sup>。因此当 pH = 4 时,钼-磷改性高岭土负载金属铁催化剂的催化降解效果最好。

#### 2.4 负载不同金属离子的改性高岭土对造纸水 COD 的影响

图 5 是电压为 10 V, pH 为 4 体系温度为 25 °C 时,钼-磷改性高岭土负载铁离子 (M o-P-kaolin + Fe)、钼-磷改性高岭土负载铜离子 (M o-P-kaolin + Cu)、钼-磷改性高岭土负载钴离子 (M o-P-kaolin + Co) 3 种催化剂对废水 COD 的影响。

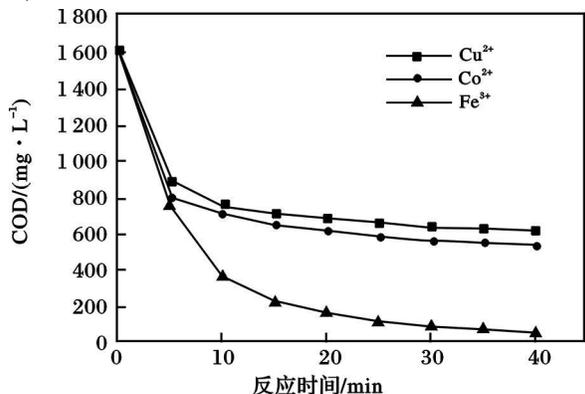


图 5 负载不同金属离子的改性高岭土对造纸水 COD 的影响  
Fig 5 The effect of different metal ions on the COD

由图 5 可知, M o-P-kaolin+ Fe 催化剂使反应体系 COD 值下降最明显,去除率约 95%;而 M o-P-kaolin+ Co 催化剂和 M o-P-kaolin+ Cu 催化剂的去除率分别为 66% 和 60%。可见,钼-磷改性高岭土负载金属铁离子 (M o-P-kaolin+ Fe) 催化剂其催化性能优于其它 2 种催化剂。

#### 2.5 造纸水中 NaCl 对 COD 的影响

图 6 是电压为 10 V, pH 为 7, 体系温度为 25 °C, 钼-磷改性高岭土负载金属铁作催化剂时,造纸水中 NaCl 对 COD 的影响。

由图 6 可知, 当在造纸水中添加一定量的 NaCl 时, 40 min 后, COD 值从 1 620 mg/L 下降到 113 mg/L, 去除率达到 93% (不添加时去除率为 76%)。因此, 当体系中添加一定量的 NaCl 时, 造纸废水的降解效果较好。其原因是由于体系中的氯离子生成了具有强氧化性能的次氯酸根离子和氯酸根

离子。其反应如下:

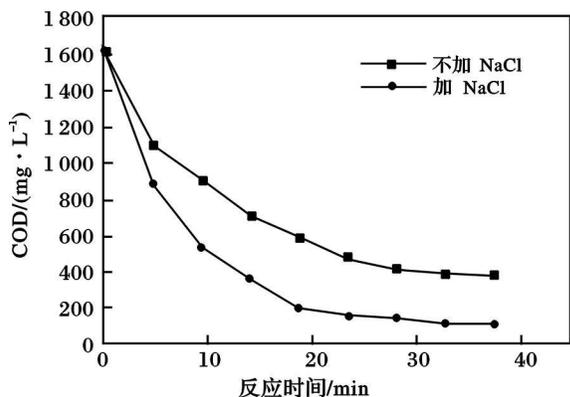
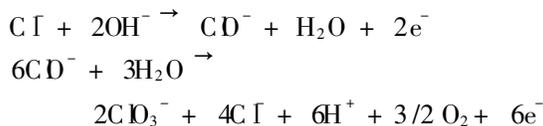


图 6 NaCl 对废水 COD 的影响  
Fig 6 The effect of NaCl on the COD

### 3 结论

以钼改性高岭土为催化剂, 采用电化学降解的方法处理造纸废水。实验表明, 当造纸水的初始 pH 为 4 时, 改性高岭土负载铁离子催化剂可使造纸水的 COD 去除率达到 90% 以上。

#### 参考文献:

- [1] 潘碌亭, 肖锦, 赵建夫, 等. 氧化耦合絮凝法在处理造纸废水中的应用 [J]. 工业水处理, 2002, 12(22): 32-34.
- [2] Papo A, Piani L, Ricceri R. Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions [J]. Colloid Surface A: Physicochem Eng Aspects, 2002, 201: 219-230.
- [3] Yong J L, Xan Zh J. Phenol degradation by a nonpulsed diaphragm glow discharge in an aqueous solution [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 8512-8517.
- [4] Liu R M, Chen Sh H. Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2005, 59: 117-125.