

钒改性催化剂的制备及其在造纸废水处理中的应用*

王莹¹, 侯党社¹, 韩莉萍¹, 马红竹²

(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:制备了负载型的钒改性高岭土催化剂, 采用红外光谱(FTIR)、X 射线衍射分析(XRD)手段对制备的改性高岭土进行了表征, 并以钒改性高岭土为催化剂, 采用电化学降解的方法研究了造纸水初始 pH、造纸水中盐含量、催化剂负载不同离子对造纸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=4 时, COD 去除率最好, 达到约 76%。

关键词:造纸废水; 高岭土; 电化学降解

中图分类号: TQ 135.1⁺1; X 793 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-0511(2011)06-0037-04

造纸废水属于难降解废水, 一般的物理法、生化法、絮凝法处理很难达到很好的处理效果, 虽然近年来采用膜生物处理技术、化学氧化-絮凝法等方法取得了一定进展, 但处理工艺流程复杂, 操作费用高。因此寻求操作费用低、处理效果较好的方法就显得非常重要^[1]。钒化合物作为氧化反应的催化剂已经是众所周知的。Pillai 等认为, 在液相催化氧化过程中, 钒催化剂先与溶剂作用生成中间物种, 再通过中间物种进行氧传递^[2]。作者以钒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 76%。

1 实验部分

1.1 实验原料

五氧化二钒、氢氧化钠、磷酸钠、氯化铜、氯化钴、氯化铁、硫酸铝钾、重铬酸钾、硫酸银、硫酸汞、浓硫酸、硫酸亚铁铵、氯化钠; 以上药品均为分析纯, 市售; 高岭土: 分析纯, 上海五四化学试剂厂。

1.2 实验仪器

HB-I 型多功能消解装置: 广东环境保护仪器

设备厂; 85-2 恒温磁力搅拌器: 上海司乐仪器厂; WYK-302B2 直流稳压电源: 扬州爱克赛电子有限公司; DZF-6050 型真空干燥箱: 上海精密实验设备有限公司; 环境扫描电镜: Quanta 200, 荷兰 Philips-FEI 公司; 傅里立叶变换红外光谱仪: EQUINX55, 德国 Bruker 公司; 全自动 X 射线衍射仪 D/Max2550VB+/PC: 日本理学公司。

1.3 实验装置

实验装置见图 1。

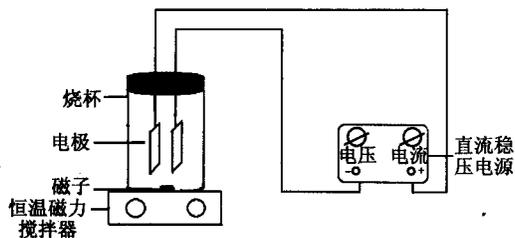


图 1 实验装置图

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, 电极为使用面积 19.2 cm² (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。

1.4 实验步骤

1.4.1 催化剂的制备

将高岭土与一定量氢氧化钠、磷酸钠、五氧化二钒溶液混合后, 在 80 °C 恒温搅拌 2 h, 抽滤, 将所得固体晾干后, 在真空干燥箱中 60 °C 烘干, 再

收稿日期: 2011-07-13

作者简介: 王莹(1977-)女, 陕西眉县人, 咸阳职业技术学院硕士研究生, 主要研究方向为催化化学。

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

将其于马弗炉中 600 °C 下,焙烧 4 h,即制得钒改性高岭土催化剂。钒改性高岭土催化剂中分别加入氯化铜,氯化钴,氯化铁等盐溶液,在真空干燥箱中 60 °C 烘干,即制得负载型钒改性催化剂。

1.4.2 造纸水降解过程

将西安万隆造纸厂废水(pH=13.5,COD=1 620 mg/L)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。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 傅立叶红外光谱图

高岭土改性前后的傅立叶红外光谱图见图 2。

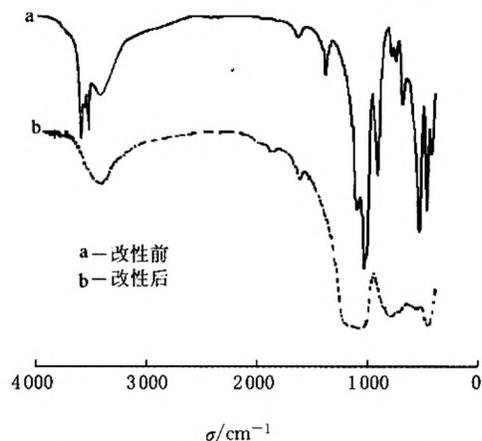


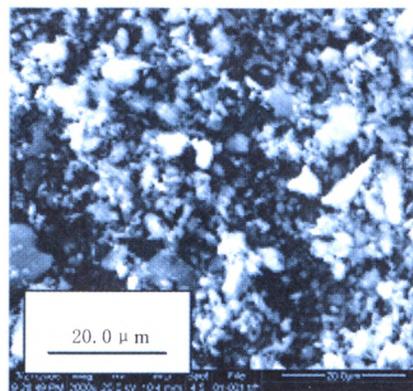
图 2 高岭土改性前后傅立叶红外光谱图

高岭土在高频区为羟基(—OH)的伸缩振动,其它骨架结构信息主要集中在 1 400~400 cm^{-1} 范围内。图 2a 中 3 696、3 621 和 3 388 cm^{-1} 附近出现 3 个强吸收峰,为高岭土中羟基(O—H)的伸缩振动,在中频区 1 500 和 1 085 cm^{-1} 附近范围内有强的吸收带,为 O—Si—O 的伸缩振动的吸收带,920 cm^{-1} 处为 Al—O—H 振动,579 cm^{-1} 为 Al—O 振动。从图 2b 改性高岭土的红外图谱中看出经改性处理后,谱图中的吸收峰数目明显减少。谱图中主要的吸收峰有 4 个,其中 3 435.2 cm^{-1} 处的吸收峰为高岭土中羟基的伸缩振动吸收峰,与原高岭土比较此吸收峰明显减弱,这说明经过改性后原高岭土结构中的羟基已大量脱除;谱图中 1 096.65 和 466.40 cm^{-1} 处的吸收峰为高岭土 Si—O 四面体中 Si—O 伸缩振动产生的吸收峰,说明经过改性后,高岭土中的四面体结构依然存在。与原高岭土对照,表

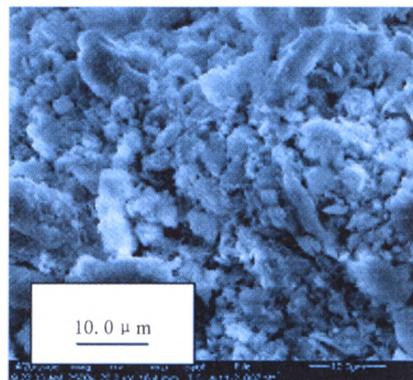
征 Al—O—H 振动的 920 cm^{-1} 和 Al—O 振动的 579.8 cm^{-1} 两条谱带消失;同时 799.62 cm^{-1} 处表征 Al—O—Si 振动的吸收峰依然存在。这些说明了高岭土中的 Al—O 八面体结构部分被破坏。

2.1.2 环境扫描电镜

高岭土改性前后环境扫描电镜图见图 3。



a 改性前



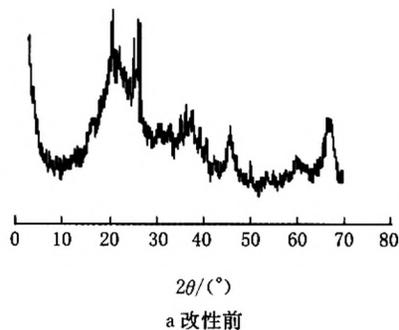
b 改性后

图 3 改性前后高岭土环境扫描电镜图

由图 3 可见,改性后的高岭土与原高岭土有很大的差别,改性后的高岭土表面积有一定的增大。

2.1.3 X 射线衍射

高岭土改性前后的 X-射线衍射图见图 4。



a 改性前

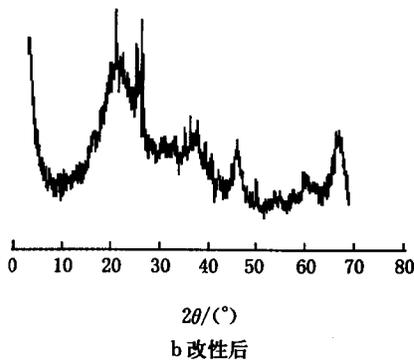


图 4 高岭土改性前后的 X-射线衍射图

由图 4 可见,高岭土经过改性后, SiO₂、Al₂O₃ 主要以无定型形式存在,并形成一定的莫来石相(2θ=26.1°),改性后高岭土衍射峰峰形变化较大,高岭土的特征峰(2θ=20.3°、25°、36°)明显减弱,在 22°~24°附近出现连续宽而平缓的丘状衍射峰(Si—O 结构特征衍射峰)。这说明了经过改性的高岭土八面体结构被破坏,导致结构无序化,而其改性中脱除了高岭土中的大部分 Al—O 结构,没有改变 Si—O 结构,改性后的高岭土硅氧四面体骨架依然存在^[3]。

2.2 催化剂在电化学降解造纸水的应用

2.2.1 改性高岭土负载铁离子前后对降解过程中造纸水 COD 的影响

电压为 10 V,体系温度为 25 °C, pH=7 时,改性高岭土负载铁离子前后对降解过程中造纸水 COD 的影响图见图 5。

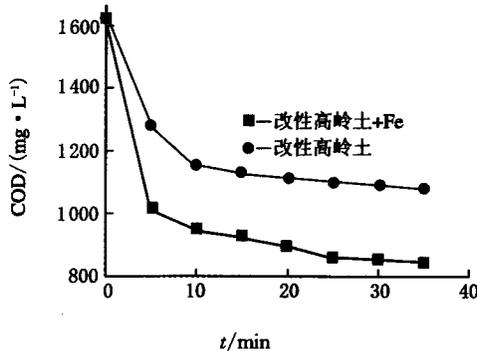


图 5 改性高岭土负载金属离子前后对降解过程中造纸水 COD 的影响

由图 5 可见,改性高岭土是否负载铁离子,对降解过程中造纸水 COD 的影响较大。改性高岭土为催化剂时,反应 35 min 后,造纸水 COD 去除率约为 34%;相同条件下,使用负载铁离子的改性高岭土作催化剂时,COD 去除率约为 48%。因此,当电解过程中负载铁离子的催化剂降解效果

较好。

2.2.2 造纸水初始 pH 值对降解过程中 COD 的影响

电压为 10 V,体系温度为 25 °C,负载铁离子的改性高岭土作催化剂时,造纸水初始 pH 值对降解过程中 COD 的影响见图 6。

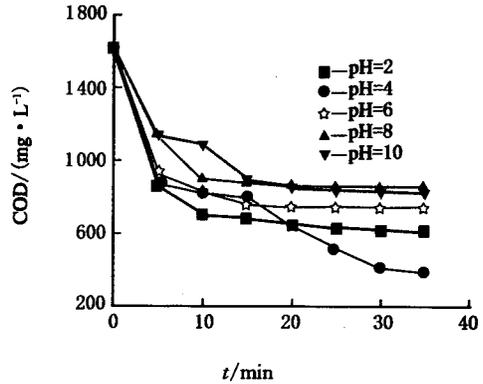


图 6 造纸水初始 pH 值对降解过程中 COD 的影响

实验结果表明在钒改性高岭土作催化剂时,电化学方法降解造纸水的过程中,控制不同的初始 pH 值,电解后 COD 差异较大。反应 35 min 后,pH=2 时,COD 降低约 63%,pH=4 时,COD 降低约 76%,pH=6 时,COD 降低约 54%,pH=8 时,COD 降低约为 47%,pH=10 时,COD 降低约 49%。当电解反应进行到 20 min 后,初始溶液 pH=4 时造纸废水降解效果最好。这是由于在 pH 值较高时,电化学降解过程中的氧化剂·OH 会分解为水和氧气。而当 pH 值较低时,溶液中的 Fe³⁺ 很难还原为 Fe²⁺^[4],这就减缓了 Fenton 反应的进行,使体系中的氧化剂·OH 减少。因此过高或过低的 pH 值都不利于电化学造纸水的降解。

2.2.3 负载不同金属离子的改性高岭土对降解过程中造纸水 COD 的影响

钒改性高岭土负载铁离子(V-Kaolin+Fe),钒改性高岭土负载铜离子(V-Kaolin+Cu),钒改性高岭土负载钴离子(V-Kaolin+Co)3 种催化剂在 pH=4 时,降解过程中造纸水 COD 的变化见图 7。由图 7 可见,当加入金属离子后,COD 随时间的变化趋势明显,整个电解过程中,V-Kaolin+Fe 催化剂使反应体系 COD 下降更为明显,从 1 620 mg/L 降至约 383 mg/L,COD 去除率约 76%。而 V-Kaolin+Co 催化剂和 V-Kaolin+Cu 催化剂作催化剂,相同条件时,COD 去除率分别为 69%和 62%。因此,钒改性高岭土负载铁离子(V-Kaolin+Fe)催化剂其催化性能优于其它 2 种催化剂。

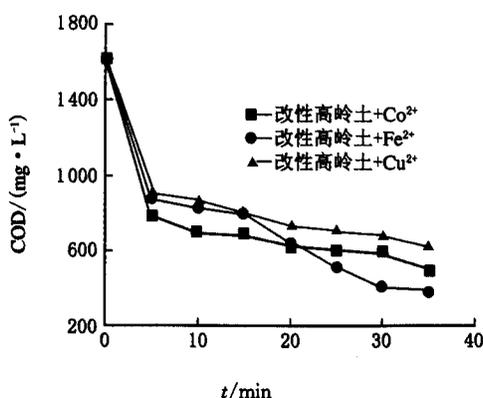


图 7 改性高岭土负载不同金属离子对降解过程中造纸水 COD 的影响

2.2.4 造纸水中 $w(\text{NaCl})$ 对降解过程中 COD 的影响

电压为 10 V, 体系温度为 25 °C, pH=7 时, 负载金属铁离子的改性高岭土作催化剂, 电解质溶液中 $w(\text{NaCl})=0, 30\%, 40\%, 60\%$ 时, 造纸水 COD 随时间的变化见图 8。

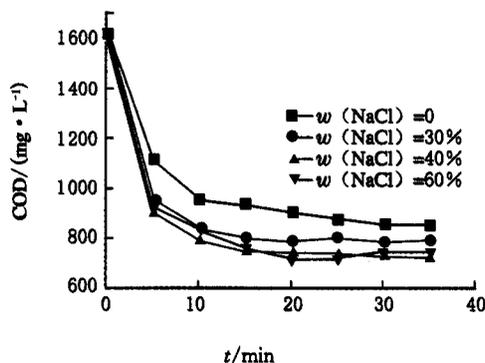


图 8 造纸水中 $w(\text{NaCl})$ 对降解过程中 COD 的影响

由图 8 可知: 体系中 $w(\text{NaCl})$ 对电化学降解造纸水的 COD 值有较明显的影响。不加氯化钠时, 电解 25 min, 造纸水的 COD 去除率约为 48%; 加入 $w(\text{NaCl})=20\%$ 时, 造纸水的 COD 去除率约为 51%; 加入 $w(\text{NaCl})=30\%$ 时, 造纸水的 COD 去除率约为 55%; 加入 $w(\text{NaCl})=40\%$ 时, 造纸水的 COD 去除率约为 56%。在电解 35 min 内, 随 $w(\text{NaCl})$ 的增加 COD 去除率提高, 但当 $w(\text{NaCl})$ 增大到 60% 时, COD 去除率变化不明显。

3 结 论

制备了负载型的钒改性高岭土催化剂, 采用红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射分析 (XRD) 手段对制备的催化剂进行了表征。并将不同的催化剂应用到造纸水的电化学降解过程中。通过降解效果的对比, 表明负载铁离子的钒改性高岭土为催化剂, 在溶液初始 pH=4, $w(\text{NaCl})=40\%$ 时, 可得较好的降解效果。

[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] 何笃贵, 纪红兵, 罗思睿, 等. 铋改性的钒磷氧化物液相催化氧化环己烷的反应机理[J]. 催化学报, 2006, 27(4): 365~368.
- [3] 欧延, 林敬东, 陈文瑞, 等. 酸改性高岭土的结构与性能的研究[J]. 厦门大学学报, 2004, 43(2): 272~274.
- [4] Liou R M, Chen Sh H. Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the hetero-geneous oxidation of phenol in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2005, 59: 117~125.

Preparation of vanadium modified catalyst and its application in papermaking wastewater

WANG Ying¹, HOU Dang-she¹, HAN Li-ping¹, MA Hong-zhu²

(1. Department of Biochemistry, Xianyang Vocational Technical College, Xianyang 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 vanadium modified kaolin in the electrochemical reactor was investigated. The catalyst was characterized by XRD, SEM and the effects of pH, the different metal ion, NaCl on the efficiency of the electrochemical degradation process were also studied. It was found that the modified kaolin loaded Fe³⁺ had the highest electrochemical catalytic activity for the electrochemical degradation pulp and paper mill wastewater in pH 4. Its COD removal could reach up to 76%.

Key words: Papermaking wastewater; Kaolin; Electrochemical degradation

钒改性催化剂的制备及其在造纸废水处理中的应用

作者: 王莹, 侯党社, 韩莉萍, 马红竹, WANG Ying, HOU Dang-she, HAN Li-ping, MA Hong-zhu
作者单位: 王莹, 侯党社, 韩莉萍, WANG Ying, HOU Dang-she, HAN Li-ping (咸阳职业技术学院生化工程系, 陕西咸阳, 712000), 马红竹, MA Hong-zhu (陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西西安, 710062)
刊名: 化工科技 **ISTIC**
英文刊名: Science & Technology in Chemical Industry
年, 卷(期): 2011, 19(6)

参考文献 (4条)

1. 潘碌亭;肖锦;赵建夫 氧化耦合絮凝法在处理造纸废水中的应用 2002(22)
2. 何笃贵;纪红兵;罗思睿 钒改性的钒磷氧化物液相催化氧化环己烷的反应机理[期刊论文]-催化学报 2006(04)
3. 欧延;林敬东;陈文瑞 酸改性高岭土的结构与性能的研究[期刊论文]-厦门大学学报 2004(02)
4. Liou R M;Chen Sh H Fe(III)supported on resin as effective catalyst for the heter-geneous oxidation of phenol in aqueous solution[外文期刊] 2005

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hgkj201106010.aspx