

氧化钴修饰活性炭微波催化降解 染料废水的工艺研究

闻海峰, 秦琴, 杨琴淋

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 经预处理、超声浸渍、焙烧制备出载钴活性炭。采用热重分析, 载钴活性炭的失重温度为 410°C , 较活性炭提高了 30°C ; X-射线衍射分析, 载钴活性炭在 2θ 为 20.9° 、 37.1° 、 43.0° 时出现吸收峰, 活性炭表面晶型出现了掺杂的 CoO 立方晶系的衍射峰。经电镜扫描分析, CoO 颗粒的存在导致载钴活性炭表面缺陷增多。在所定工艺参数下, 载钴活性炭催化微波降解染料水溶液 10 min, 酸性染料及阳离子染料水溶液的脱色率 $87.95\% \sim 96.18\%$, COD_{Cr} 去除率 $78.31\% \sim 89.70\%$, 降解过程可用一级化学反应动力学方程拟合。实验表明: 氧化钴修饰活性炭在微波催化作用下对染料废水具有良好的降解效果。

关键词: 微波; 载钴活性炭; 染料; 化学反应; 动力学

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)01-00100-04

Technological study on microwave catalytic degradation of dye wastewater in the presence of cobaltous oxide modified activated carbon

WEN Haifeng, QIN Qin, YANG Qinlin

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Cobaltous oxide modified activated carbon was prepared by pre-treatment, ultrasonic immersing and calcination. Through thermal gravimetric analysis, the TG temperature for cobaltous oxide modified activated carbon was 410°C , which increased for 30°C compared with normal activated carbon. Through XRD analysis, the adsorption peaks of cobaltous oxide modified activated carbon appeared at 2θ values of 20.9° , 37.1° and 43.0° . Furthermore, the surface crystalline of activated carbon was doped with the diffraction peak of CoO cubic crystal. Scanning with SEM, the surface defects of activated carbon increased due to the presence of CoO particles. Under certain conditions, $87.95\% - 96.18\%$ decolorization efficiency and $78.31\% - 89.70\%$ COD removal could be achieved by using microwave catalytic degradation of acid and cationic dyes in the presence of cobaltous oxide modified activated carbon, and the degradation process could be simulated by first order kinetics. This research proved that dye wastewater could be successfully removed by microwave catalytic degradation in the presence of cobaltous oxide modified activated carbon.

Key words: microwave; cobaltous oxide modified activated carbon; dye; chemical reaction; dynamics

0 引言

染料废水主要来源于印染及染料生产行业, 该类废水组分复杂、有机毒物浓度高、水质色度高。废水中的有机组分大多以芳烃及杂环化合物为母体, 并带有显色基团及极性基团。由于染料生产品种多, 并向抗光解、抗氧化、抗生物降解方向发展, 从而使染料废水处理难度加大^[1-4]。在当前染料废水的

处理中, 微波-活性炭催化处理新技术已成为研究的热点之一^[5-6]。

国伟林^[7]等采用微波-载锰活性炭催化降解了甲基紫染料废水。本课题研制了一种新型催化材料-载钴活性炭并对其结构进行表征, 研究了微波-载钴活性炭催化降解水溶性染料亚甲基蓝、阳离子红、酸性嫩黄 G 的工艺参数, 对反应机理进行了初步探讨。

收稿日期: 2012-11-28; 修回日期: 2012-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(10872133)

作者简介: 闻海峰(1977-), 男, 江苏盐城人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为水污染控制技术。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸钴,碘化钾,硫代硫酸钠,重铬酸钾,硫酸银,硫酸汞等,所用化学试剂均为分析纯;木质活性炭(颗粒),亚甲基蓝(C. I. 52015),阳离子红 X - GRL(C. I. 11465),酸性嫩黄 G(C. I. 18820)。

SHA - BA 水浴恒温振荡器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司);COD 测定仪 DR2500(美国 HACH 公司);紫外 - 可见光光度计 T6(北京普析通用仪器有限公司);超声波反应器 SK7210LHC(上海科导超声仪器有限公司);X 射线多晶体衍射仪(日本理学电机);热重分析仪 TGA(珀金埃尔默仪器上海有限公司);扫描电镜 SEM515(Philips 公司);微波反应器 MCR - 3(上海予华仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 载钴活性炭制备方法 颗粒活性炭经研磨,过 100 目筛,浸入 0.5 mol/L 盐酸水溶液中加热至微沸,冷却后,用去离子水洗涤至呈中性,105 ± 5℃ 下烘干,备用。250 mL 锥形瓶中加入 2.0 g 经预处理的活性炭和 100 mL 硝酸钴溶液(0.017 mol/L),放入超声波反应器中,频率 59 kHz,温度 30℃ 下浸渍 3 h 后,用约 1 L 去离子水分数次洗涤,105 ± 5℃ 下烘干。在坩锅中加入经浸渍处理的活性炭,加盖放入马弗炉中,升温至 400℃,焙烧 3 h 后取出,放入干燥皿中冷却至室温,即得到载钴活性炭。

1.2.2 染料去除率的测定 往锥形瓶中加入染料溶液和载钴活性炭,将锥形瓶置于微波反应器中,上接蛇形冷凝管,预设微波反应器的时间和搅拌力度,定时取样,测定反应前后染料浓度和 COD_{Cr}。由下式计算染料去除率:

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:若 D 为脱色率, C_0 为染料溶液初始浓度,g/L;

C 为反应后染料溶液浓度,g/L;若 D 为 COD_{Cr} 去除率,则 C_0 为染料溶液初始 COD_{Cr},mg/L, C 为反应后染料溶液 COD_{Cr},mg/L。亚甲基蓝、阳离子红 X - GRL 和酸性嫩黄 G 溶液浓度采用分光光度法测定,测定波长分别为 664 nm、529 nm 和 399 nm;COD_{Cr} 用 HACH 测定仪测定 COD_{Cr}。

2 实验结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 热重分析 图 1 为活性炭热重分析曲线,100℃ 时质量为 90%,100 ~ 380℃ 质量基本保持不变,380 ~ 450℃ 缓慢减少,450℃ 以后固形物质量急剧减少,700℃ 以后基本稳定在 17%。实验用活性炭的起始失重温度为 380℃,450 ~ 700℃ 为活性炭的燃烧温度,燃烧后的灰分和杂质为起始重量的 17%。图 2 为载钴活性炭的热重分析曲线,100℃ 时质量为 95%,100 ~ 410℃ 质量基本保持不变,410 ~ 450℃ 缓慢减少,450℃ 以后固形物质量急剧减少,700℃ 以后基本稳定在 26%。载钴活性炭的起始失重温度为 410℃,燃烧后的灰分和杂质为起始重量的 26%。两图中灰分含量的差额为 9%,明显高于理论负载的 5%。由于氧化钴的存在,载钴活性炭的失重温度为 410℃,比活性炭的失重温度提高了 30℃。

2.1.2 X - 射线衍射 X - 射线衍射(X - ray diffraction, XRD)是基于 X 射线在晶体中的衍射现象,遵守 Bragg 定律而进行分析的,对实验制得的载钴活性炭进行 XRD 晶体结构分析,结果如图 3 所示。载钴活性炭在 2θ 为 20.9°、37.1°、43.0° 时出现吸收峰,CoO 的特征峰 2θ 为 19.1°、31.3°、36.7°、42.4°。活性炭表面晶型出现了掺杂的 CoO 立方晶系的衍射峰,制备过程中掺杂的金属钴最终以 CoO 形式存在于活性炭中。

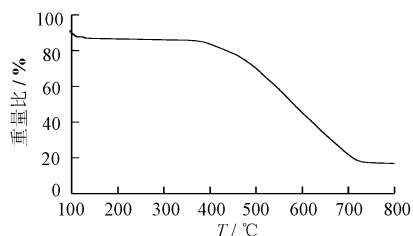


图 1 活性炭热重分析曲线

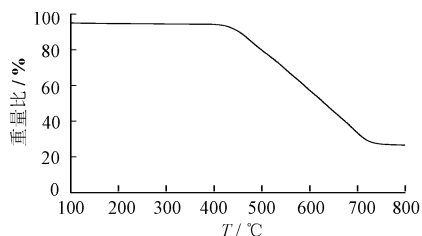


图 2 载钴活性炭热重分析曲线

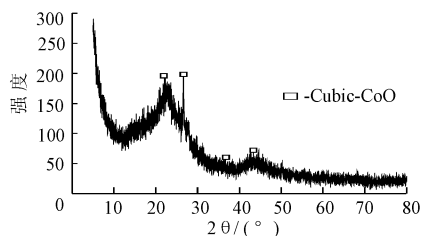


图 3 载钴活性炭 X - 射线衍射图

2.1.3 电镜扫描 为进一步分析对比活性炭和载钴活性炭结构上的变化,对两者进行了电镜扫描分

析,结果分别见图 4、图 5。与活性炭相比,载钴活性炭中 CoO 颗粒的存在使得活性炭表面结晶缺陷增

多,更加不均匀。

2.1.4 碘吸附值测定 活性炭的碘吸附值为 678 mg/g,经预处理活性炭的碘吸附值为 732 mg/g,载钴活性炭的碘吸值为 713 mg/g。

2.2 载钴活性炭微波催化降解染料废水工艺参数

水溶液 pH 值、载钴活性炭用量、微波功率和染料溶液的初始浓度对降解反应产生重要影响,根据可能的取值范围设计了四因子三水平正交实验表。选取亚甲基蓝、阳离子红 X - GRL、酸性嫩黄 G 为实验对象进行试验,按照 1.2.2 测定染料去除率。正

交实验级差大小顺序(以亚甲基蓝为例):pH(0.14) > 载钴活性炭用量(0.13) > 染料初始浓度(0.12) > 微波功率(0.08)。进一步研究了各参数对染色脱色率去除率(D/%)的影响,实验结果如图 6 ~ 图 10 所示。微波协同载钴活性炭催化降解染料水溶液的工艺参数及该条件下染料水溶液的脱色率和 COD_{Cr}去除率列于表 1。由表中可以看出,阳离子染料在近中性或弱碱性水溶液中降解反应进行的较为完全;酸性染料在近中性或弱酸性水溶液中降解反应进行的较为完全。

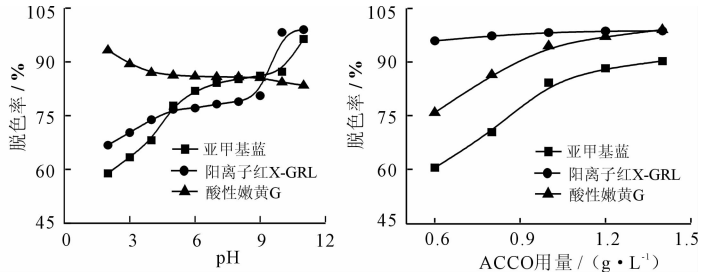
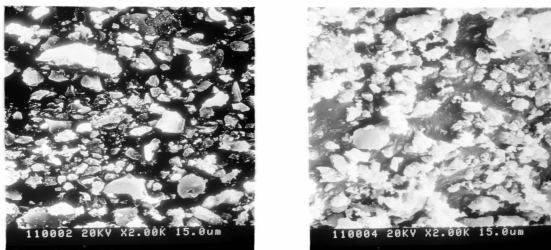


图 4 活性炭放大 2000 倍 图 5 载钴活性炭放大 2000 倍 图 6 pH 对脱色率的影响 图 7 载钴活性炭对脱色率的影响

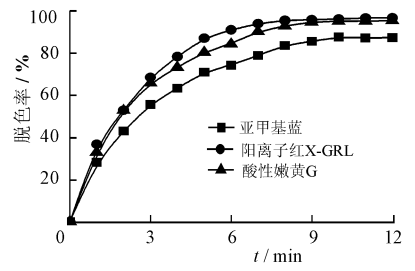
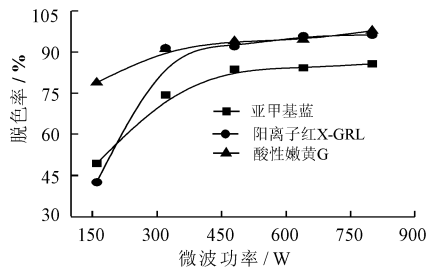
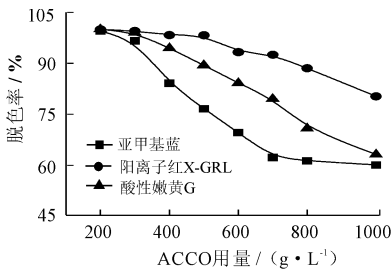


图 8 初始浓度对脱色率的影响

图 9 微波功率对脱色率的影响

图 10 微波时间对脱色率的影响

表 1 降解反应工艺参数 g/L, mg/L, W, s, %

染料名称	pH	ACCO 用量	染料初始浓度	微波功率	微波时间	脱色率	COD _{Cr} 去除率
亚甲基蓝	7.0	1.000	400	480	600	87.95	78.31
阳离子红 X - GRL	10.0	0.600	500	480	600	96.18	89.70
酸性嫩黄 G	3.0	1.000	400	480	600	95.04	88.38

表 2 COD_{Cr}去除率

染料	工艺		
	微波辐射	活性炭吸附	微波协同 ACCO 作用
亚甲基蓝	5.21	45.80	78.31
阳离子红 X - GRL	2.43	42.63	89.70
酸性嫩黄 G	4.29	52.87	88.38

2.3 工艺比较

采用活性炭单独吸附、微波单独作用、微波协同载钴活性炭催化降解三种方法处理亚甲基蓝、阳离子红 X - GRL、酸性嫩黄 G 水溶液的效果进行了比较,三种工艺的 COD_{Cr}去除率见表 2。

3 种不同工艺对染料的 COD 去除率效果差别较大,采用微波协同 ACCO 作用工艺对 3 种染料具有明显的降解效果,COD_{Cr}去除率达到 78.31% ~ 89.70%,而单一微波辐射法 COD_{Cr}去除率则低于 6%。

2.4 降解反应动力学

为研究微波协同载钴活性炭催化降解染料废水的动力学特征,利用图 10 中的数据,对降解过程进行一级反应动力学和二级反应动力学拟合^[8]。一级和二级动力学方程表达式如式(2)和式(3)所示。

$$\lg \frac{[C_0]}{[C]} = \frac{kt}{2.303} \tag{2}$$

$$\frac{1}{[C]} = kt + \frac{1}{[C_0]} \tag{3}$$

以 ln(C₀ - C) 对 t 作图,得到一级反应动力学方

程和速率常数 k_1 。同样,以 $1/C$ 对 t 作图,得到二级反应动力学方程和速率常数 k_2 , 结果见表 3。

从表 3 中可以看出一级反应动力学方程拟合的

结果要比二级反应动力学方程更准确。因此,微波催化降解染料水溶液可用一级化学反应动力学方程来拟合。

表 3 反应动力学方程

动力学方程	亚甲基蓝	阳离子红 X - GRL	酸性嫩黄 G
一级动力学方程	$\ln(C_0/C) = 0.2038t + 0.1364$	$\ln(C_0/C) = 0.3929t + 0.0118$	$\ln(C_0/C) = 0.3077t + 0.0922$
k_1/min^{-1}	0.2038	0.3929	0.3077
R^2	0.9905	0.9977	0.9936
二级动力学方程	$1/C = 0.0017t + 0.0009$	$1/C = 0.005t - 0.0046$	$1/C = 0.005t - 0.0052$
k_2/min^{-1}	0.0017	0.0050	0.0050
R^2	0.9599	0.8733	0.8872

2.5 反应机理

反应过程中,载钴活性炭同时起着吸附和催化作用。载钴活性炭利用其巨大的比表面积,通过物理吸附将染料分子吸附至活性炭表面上。微波作用下,载钴活性炭吸收能量,并且作为“敏化剂”将微波能传递给吸附到活性炭上的染料分子。由于载钴活性炭表面不均匀,微波辐射时电磁场与载钴活性炭的作用也不均匀,氧化钴颗粒与活性炭表面的结晶缺陷升温很快,瞬间达 1000°C ,很快成为“热点”。染料分子一旦与“热点”接触,则被诱导发生化学反应,最终被降解为 CO_2 和 H_2O 。

3 结 语

(1) 颗粒活性炭经活化、硝酸钴溶液超声浸渍、焙烧工艺制备出载钴活性炭,掺杂的金属钴最终以氧化钴立方晶体形式存在于活性炭上,氧化钴颗粒的存在导致载钴活性炭表面缺陷增多。载钴活性炭失重温度较活性炭提高了 30°C ,达 410°C ,碘吸值为 713 mg/g ,较活性炭提高了 35 mg/g 。

(2) 载钴活性炭催化微波降解不同类型分子结构的染料,适宜的介质酸度各不相同:阳离子染料在近中性或弱碱性水溶液中降解反应进行的较为完全;酸性染料在近中性或弱酸性水溶液中降解反应进行的较为完全。实验结果表明,上述水溶性染料的分子形态较离子形态降解反应进行的更彻底。

(3) 微波协同载钴活性炭催化降解染料水溶液的 COD_{Cr} 去除率较活性炭吸附法提高了一倍左右,反应 10 min , COD_{Cr} 去除率 $78.31\% \sim 89.70\%$,而单一微波辐射法 COD_{Cr} 去除率则低于 6% 。

(4) 微波协同载钴活性炭处理亚甲基蓝、阳离子红 X - GRL 和酸性嫩黄 G 反应过程可用一级化学反应动力学方程拟合。

参考文献:

- [1] Lu K, Xiaolong Z, Yanli Z, et al. Removal of color from textile dyeing wastewater by foam separation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 928-932.
- [2] Beltrán Heredia J, Sánchez Martín J, Gómez Muñoz M C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162: 1019-1025.
- [3] Jincheng Wei, Baoyu Gao, Qinyan Yue, et al. Effect of dosing method on color removal performance and flocculation dynamics of polyferric - organic polymer dual - coagulant in synthetic dyeing solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151: 176-182.
- [4] Qianqian S, Jian Z, Chenglu Z, et al. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 11(11): 91-97.
- [5] Menendez J A, Menendez E M, Iglesias M J. Modification of the surface chemistry of active carbon by means of microwave - induced treatment[J]. Carbon, 1999, 37: 1115-1121.
- [6] Marek A Wojtowicz, Francis P Miknis, Grimes R W. Control of nitric oxide, nitrous oxide, and ammonia emissions using microwave plasmas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 74: 81-89.
- [7] 国伟林,姬广磊,王西奎. 载锰活性炭对甲基紫染料微波降解作用研究[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2004, 18(4): 23-25.
- [8] Yongming Jua, Shaogui Yanga, Youchao Dinga, et al. Microwave - enhanced H_2O_2 - based process for treating aqueous malachite green solutions: Intermediates and degradation mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171: 123-132.