

文章编号: 1005 - 8893 (2006) 04 - 0014 - 03

二氧化氯催化氧化处理 PTA 废水的研究^{*}

刘建武, 沈介发, 张 跃, 严生虎

(江苏工业学院 设计研究所, 江苏 常州 213164)

摘要: 以高质量浓度 PTA 废水为处理对象, 在常温常压下, 以二氧化氯为氧化剂, 在自制催化剂的作用下进行催化氧化分解 PTA 废水的研究。考察了 pH、 $V(\text{ClO}_2)/V(\text{PTA 废水})$ 、反应时间、反应温度等对 COD 去除率的影响。试验表明该法能有效降低 PTA 废水的 COD, 去除率达 90 % 以上, 是一种行之有效的 PTA 处理方法。

关键词: 二氧化氯; 催化氧化; PTA 废水

中图分类号: X 78; TQ 036

文献标识码: A

Study of the Catalytic Oxidation of PTA Wastewater with Chlorine Dioxide as Oxidant

LIU Jian - wu, SHEN Jie - fa, ZHANG Yue, YAN Sheng - hu

(Institute of Design and Research, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In this article, the catalytic oxidation of PTA wastewater was studied. The oxidant was chlorine dioxide and the catalyst was self - made. The experiments were carried out at ambient temperature and atmospheric pressure. The effects of pH, $V(\text{ClO}_2)/V(\text{wastewater})$, time, temperature on the COD_{Cr} removal were observed and the result showed that this method can significantly decrease COD_{Cr} with the removal rate being more than 90 %.

Key words: chlorine dioxide; catalytic oxidation; PTA wastewater

对苯二甲酸 (PTA) 是一种重要的石油化工产品。PTA 化工生产装置生产过程的废水主要来源于工艺废水、残渣浆料、不定期清洗和检修停车清洗时排放的废水。因此在生产和应用 PTA 时, 会产生大量含高质量浓度 PTA 废水, 主要含有对苯二甲酸 (TA)、苯甲酸 (BA)、精对苯二甲酸 (PTA)、醋酸 (AA)、甲酸、醋酸酯等, 其中有机污染物以溶解性和胶状物存在, 其成份复杂和水量水质变化幅度大等特点, 属于较难处理的工业废水。废水排入自然界中, 将对水中鱼类及微生物的生长、代谢带来严重的危害, 必须予以处理^[1,2]。

在高质量浓度难降解有机废水处理中, 深度氧化技术受到广泛的关注。催化氧化法是近 20 年来应用于废水领域的一种新型高效的处理方法, 是对传统化学氧化法的改进和加强。它利用催化剂的催化作用加快反应速度、提高氧化效率利用, 此法处理高质量浓度难降解废水, 可得到较好的处理效果。因此受到广泛重视, 尤其近几年来对这方面的研究十分活跃, 产生了大量的新工艺和专利技术。这些方法有臭氧氧化法, Fenton 试剂法, 湿式催化氧化法等, 这些技术不是处理成本高就是设备要求高, 故应用受到限制^[3,4]。

^{*} 收稿日期: 2006 - 07 - 08

作者简介: 刘建武 (1973 -), 男, 新疆石河子人, 硕士。

以二氧化氯为氧化剂,在自制催化剂的作用下,能将对苯二甲酸分解成二氧化碳和水,因此也不会有臭味。二氧化氯作为一种强氧化剂,随着其处理废水成本的下降及其处理量的增大,目前,其处理废水的成本是其它方法的 1/3 到一半左右,在工业废水处理中将会得到越来越广泛的应用,开展二氧化氯处理工业废水方面的研究越来越多^[5]。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器:电加热器(南通竹行光明电热器厂)、pH 计(PS-25 数显型,上海精科有限公司)、烘箱(HN101-1 型,上海苏进仪器设备厂)、N₂ 钢瓶、催化氧化塔(自制)。

试剂:PTA 废水(扬子石化公司)、二氧化氯(宜兴市鸿源化学厂,江苏宜兴,工业级)硝酸铁(上海试剂厂,上海,分析纯)、活性炭(溧阳竹溪活性炭有限公司,江苏溧阳,园柱状 $\phi 3.0\text{ mm} \times 30\text{ mm}$)。

1.2 分析方法

COD_{Cr}:重铬酸甲法(GB11914-1989)。

1.3 实验方法

1.3.1 二氧化氯的制取

二氧化氯是通过二氧化氯发生器产生的,反应原理是通过计量泵精确计量盐酸与氯酸钠反应,反应方程式为:



1.3.2 催化剂的制备

本研究采用非均相催化剂,催化剂制作采用浸渍法,制备工艺如下:



配制一定浓度的硝酸盐溶液,将经处理活性炭浸泡在该溶液中,时间为 4 h,滤去浸渍余液。将负载后的活性炭在 120℃ 下干燥 12 h,然后在管式炉中,在 N₂ 保护下,于 350℃ 下灼烧 12 h,既得成品催化剂。

此催化剂制备原理是:硝酸盐在高温灼烧下,分解生成金属氧化物吸附在多孔性活性炭的表面,使其与废水中的有机物和二氧化氯的接触面大而提

高催化剂的催化效率。

1.3.3 PTA 废水的处理过程

PTA 废水 500 mL,其 (COD_{Cr}) = 3 200 mg/L,二氧化氯为 1 g/L,两者按一定比例的体积比混合,控制一定的 pH 和流速,顺流进入装有 300 g 催化剂的催化氧化反应器中,用电加热器加热,在指定温度下和常压下反应一段时间后取样分析。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 COD_{Cr} 去除率的影响

考察 pH 对催化氧化效率的影响。当 $V(\text{PTA 废水})/V(\text{ClO}_2)$ 为 100/30,停留时间为 1 h,温度为 20℃ 时,改变废水的 pH。测定催化氧化后 COD_{Cr} 的去除率,所得结果如图 1 所示。

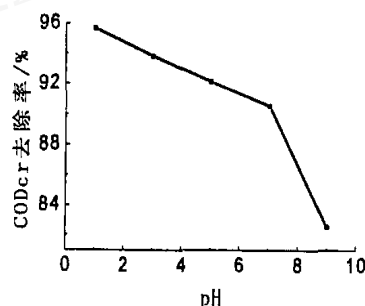


图 1 pH 对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 1 Effect of pH on the COD_{Cr} removal ratio

由图 1 可看出,二氧化氯催化氧化适用的 pH 范围较广,pH 7 时,处理效果都很好,pH > 7 时,处理效果有所下降。考虑到出水的要求,以及在酸性条件下,载体上的催化剂易于流失,在以后的试验中 pH 都采用 7。

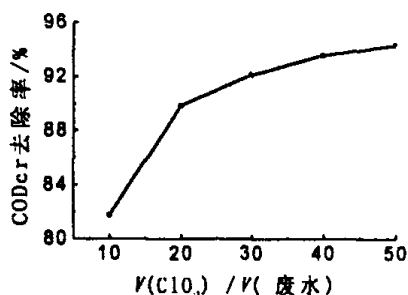
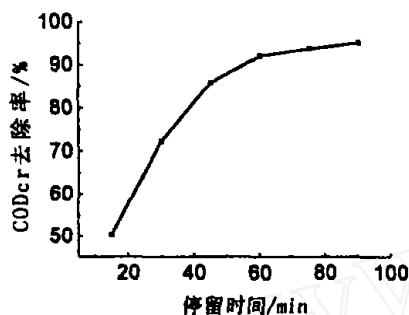
2.2 氧化剂用量对 COD_{Cr} 去除率的影响

在 PTA 废水中,pH 为 7,停留时间为 1 h,温度为 20℃ 的条件下,改变氧化剂用量,所得结果如图 2 所示。

由图 2 可见,COD_{Cr} 去除率随二氧化氯投加量的增加而增加,当 $V(\text{ClO}_2)/V(\text{废水})$ 0.3 时,曲线趋于平缓,对 COD_{Cr} 去除率增加不明显。因此 $V(\text{ClO}_2)/V(\text{废水})$ 为 0.3 比较经济合理。

2.3 停留时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

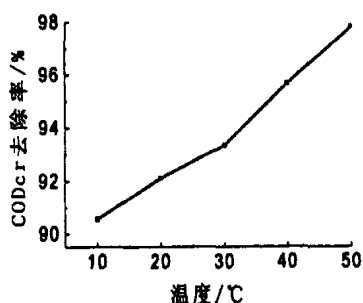
在 PTA 废水中,pH 为 7,温度为 20℃, $V(\text{ClO}_2)/V(\text{废水})$ 为 0.3 的条件下,改变停留时间,试验结果如图 3 所示。

图2 氧化剂量对 COD_{Cr} 去除率的影响Fig. 2 Effect of the amount of oxidant on the COD_{Cr} removal ratio图3 停留时间对 COD_{Cr} 去除率的影响Fig. 3 Effect of the residence time on the COD_{Cr} removal ratio

由图3可知,停留时间达到1 h前, COD_{Cr} 去除率变化较大,停留时间达到1 h后, COD_{Cr} 去除率变化不大。停留时间增加,处理成本也同时增加,综合考虑,实际生产中,停留时间采用1 h为宜。

2.4 温度对 COD_{Cr} 去除率的影响

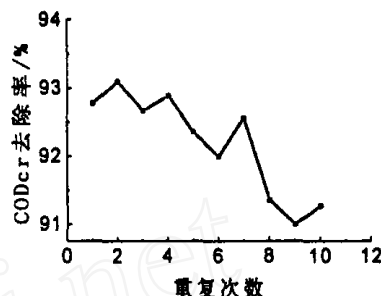
在PTA废水中, pH为7,停留时间为1 h, $V(\text{ClO}_2)/V(\text{废水})$ 为0.3的条件下,改变PTA废水的温度,结果如图4所示。

图4 温度对 COD_{Cr} 去除率的影响Fig. 4 Effect of the temperature on the COD_{Cr} removal ratio

由图4可知,温度对 COD_{Cr} 去除率影响不是很大,反应在常温下进行即可。

2.5 催化剂寿命的评价

评价催化剂的一个重要指标就是催化剂连续使用次数。本试验用相同的催化剂,在固定的条件下,对PTA废水连续作了10批次试验,发现 COD_{Cr} 去除率基本保持在同一水平,如图5所示。

图5 重复次数对 COD_{Cr} 去除率的影响Fig. 5 Effect of the using time of catalyst on the COD_{Cr} removal ratio

3 结 论

在本试验条件下,二氧化氯催化氧化PTA废水, COD_{Cr} 去除率达到90%以上。二氧化氯催化氧化法处理PTA废水,试验中pH取7, $V(\text{ClO}_2)/V(\text{废水})$ 为0.3,停留时间为1 h,反应温度为室温的条件下都具有较高的处理效果。经数十次重复使用后,催化剂仍保持较高的活性。

参考文献:

- [1] 范俊, 沈树宝, 陈英文. 新型生物流化床处理PTA废水的研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(8): 40-42.
- [2] 魏昆生, 丁大勇. 仪化PTA废水处理工程实例[J]. 给水排水, 2004, 30(12): 45-47.
- [3] 张仲燕, 施利毅, 邢建南, 等. 去除难降解有机废水COD用高效多相催化剂的研究[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2000, 6(1): 87-90.
- [4] 贺启环, 方华, 高蓉蓉, 等. 二氧化氯催化氧化用催化剂的制备与应用[J]. 复旦学报(自然科学版), 2003, 42(3): 324-328.
- [5] 金小元, 陈金龙, 李爱民, 等. 二氧化氯催化氧化处理含酚废水的研究[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(1): 61-66.