

钯碳催化剂工业废水处理研究

肖发新, 张伟哲, 张德坤, 教光辉
(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 分别采用活性炭吸附法、絮凝剂吸附法和氧化法处理钯碳催化剂工业废水, 重点考察了试剂加入量及处理时间对废水化学需氧量(COD)的影响, 其中氯酸钠氧化法具有最佳处理效果。正交试验表明, 氯酸钠处理催化剂废水 COD 的影响因素中, 氯酸钠加入量影响最为显著, 优选的条件下, 在 50 mL 废水中加入氯酸钠 2.5 g/L, 在 40℃ 以 200 r/min 搅拌处理 1 h, 可以使废水 COD 去除率达到 87.6%, 达到排放标准。

关键词: 钯碳催化剂; 废水; 化学需氧量(COD); 吸附; 氧化

中图分类号: TF09X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0115-06

Treatment of Industrial Wastewater Derived from Preparation of Pd/C Catalyst

XIAO Faxin, ZHANG Weizhe, ZHANG Dekun, JIAO Guanghui
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Industrial wastewater derived from the preparation of Pd/C catalyst was treated by activated carbon adsorption, flocculant adsorption and oxidation method, respectively. The effects of reagent dosage and treatment time on the chemical oxygen demand (COD) of wastewater were investigated, and sodium chlorate oxidation method had the best treatment effect. According to the orthogonal experimental results, the amount of sodium chlorate was the most significant factor affecting the COD treatment of catalyst wastewater by sodium chlorate. The optimum conditions of orthogonal experiment for 50 mL wastewater were sodium chlorate addition amount of 2.5 g/L, reaction time of 1h, reaction temperature of 40℃ and stirring speed of 200 r/min. The COD removal rate of wastewater could reach 87.6%, which meet the discharge standard.

Key words: Pd/C catalyst; wastewater; chemical oxygen demand (COD); adsorption; oxidation.

钯碳催化剂制备工业会产生大量废水, 主要含有 NaCl、Na₂CO₃、NaOH、有机物、悬浮物等, 属于低盐度碱性有机废水。目前关于钯碳催化剂制备工业废水处理鲜见报道, 亟待发展。

活性炭吸附、絮凝剂沉降吸附法和氧化法处理是处理低浓度有机废水的常用方法^[1]。张林军等在粉末活性炭在净水工程中的应用中得出, 粉末活性炭对降低受污染源水的色度、挥发酚等有很好的作用, 对化学需氧量(COD)也有较好的去除效果。刘

白仓等在粉末活性炭吸附去除原水中有机物的研究中得出, 经粉末活性炭吸附后原水中的环境优先控制有机物的种类并没有减少, 但总量明显降低, 去除率为 83%, 认为投加粉末活性炭是去除环境优先控制有机物的关键措施。田园等针对橡胶促进剂生产废水有机毒物含量高、成分复杂等特点, 采用颗粒活性炭对其进行低浓度的吸附研究表明, 废水 COD 平均去除率达 68%; 张晓璇等利用活性炭吸附焦化废水生物处理尾水中残留的长链烃、卤代物、

多环芳烃等难降解有机物, 得出酚羟基、羧基等极性基团含量少的活性炭或其他非极性有机吸附剂适合于处理该类废水。

衡阳工学院娄金生和兰州铁道学院的何义亮等采用混凝气浮工艺, 选用絮凝剂及其它几种混凝剂分别对制革废水进行处理, 结果表明, 絮凝效果明显优于聚合氯化铝、硫酸亚铁、三氯化铁等其他混凝剂, 其对硫化物、铬及 COD 均能取得良好的去除效果; 西北纺织学院杜仰民等人用聚合硫酸铁处理印染废水和其他染料废水, 结果表明其脱色率可达到 92.4%~99.2%, COD_{Cr} 去除率可达到 76%~84%, 远好于用氯化铁的处理效果; 中国纺织大学曹德身等人也曾以染色废水为试验对象, 用聚合硫酸铁和氯化铁分别进行处理, 结果表明在、色度和 COD_{Cr} 的去除率上前者明显优于后者^[2]。

氧化法处理工业废水常用臭氧氧化法、二氧化氯氧化法、过氧化氢法^[3]。王九思等^[4]采用 ClO₂ 氧化法处理印染废水, 试验结果表明 ClO₂ 氧化效果明显, COD 去除率在 75% 以上; 王宏蕾^[5]利用 Fenton 氧化法处理化工废水, COD_{Cr} 的去除率可达 34.27%。

针对目前钯碳催化剂工业废水处理的技术空白, 本文分别尝试采用活性炭(片状和粉状)、聚合硫酸铁和氯酸钠氧化法等不同方法处理沈阳某厂钯碳催化剂生产废水, 优选合适的方案, 为贵金属深加工中的废水处理提供借鉴。

1 实验

1.1 原水水质

废水选自沈阳某厂, 为该厂生产 5% Pd/C 催化剂(5 kg/次)过程中产生的洗涤废水。经测定, 废水原液初始 COD 为 209 mg/L, 色度为 20, pH 8.57, 氯离子浓度 1.45 g/L, Na 离子浓度 1.27g/L, Ca 离子浓度 0.25g/L, Al 离子浓度 0.27g/L, Fe 离子浓度 0.12g/L, Ni 离子浓度 0.05g/L, 未检测到金属钯。有价金属离子含量低, 属于低盐性碱性有机废水。

1.2 实验方法

取 50 mL 工业废水, 放入 100 mL 三口烧瓶中, 加入一定量的试剂, 在一定温度下搅拌一段时间后, 过滤, 测定处理后废水(滤液)COD 值和色度, 对 COD 值达到要求的废水进行调节 pH 操作, 使其满足回用和排放要求。

1.3 分析方法

COD 的测定采用 HJ828-2017 化学需氧量的测定 重铬酸钾法^[6], 色度测定采用 GB11903-1989^[7]中的稀释倍数法, pH 利用 pH 计直接测量。

2 结果与讨论

2.1 活性炭处理对废水 COD 的影响

2.1.1 活性炭加入量的影响

实验中分别采用粉状活性炭和片状活性炭进行废水处理研究, 考虑活性炭的加入量及反应时间两种因素。取 50 mL 废水原液置于三口烧瓶中, 分别取 0.5、1.5、2.5、3.5 和 4.5 g 活性炭加入其中, 室温搅拌吸附 1 h, 并测试 COD, 结果如图 1 所示。

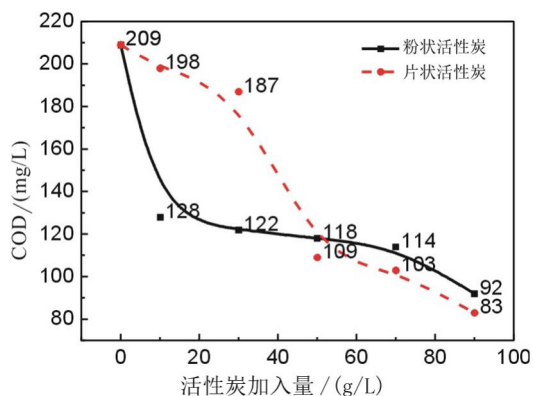


图 1 活性炭加入量对钯碳催化剂工业废水 COD 的影响

Fig.1 Effect of activated carbon addition on COD of palladium carbon catalyst industrial wastewater

根据图 1 可知, 随着粉状和片状活性炭加入量增大, 废水 COD 逐渐降低, 但其变化趋势有所不同。对于片状活性炭, 当其加入量达到 30 g/L 前, 废水 COD 缓慢降低, 并在加入量达到 30 g/L 后, COD 急剧降低; 对于粉状活性炭, 在其加入量达到 10 g/L 之前, COD 急剧降低, 然后随着加入量增大, 缓慢降低。经粉状活性炭和片状活性炭处理后废水的 COD 分别可以达到 93 和 82 mg/L, 去除率分别为 55.98%和 60.29%。

由于片状活性炭其表面积较小, 吸附速率慢, COD 降低速率也相应较慢, 但片状活性炭具有一定物理结构, 其总吸附量较大, 总 COD 降低值较大。粉状活性炭其表面积较大, 吸附速率较快, COD 降低速率也相应较快, 因此, 由于活性炭较强的吸附

性能, 在废水中有絮凝效应和助滤效应, 对废水 COD 的处理有很好的效果。

2.1.2 吸附时间的影响

将 50 mL 废水原液置于三口烧瓶中, 按 50 g/L 加入活性炭, 在室温下吸附, 改变吸附时间, 研究了吸附时间对 COD 的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着粉状和片状活性炭吸附时间增加, 废水 COD 逐渐降低, 处理 5 h 后, 粉状活性炭和片状活性炭处理后废水的 COD 分别达到了 92 和 89 mg/L, 去除率分别为 55.98% 和 57.42%。

从机理上讲, 活性炭因具有微孔结构、活性基团及表面积大等特点而被广泛应用于废水处理中^[8-10]; 活性炭的吸附功能主要源于两个方面: 1) 活性炭的内部分子处于各向受力均等的情况, 而其表面分子则处于各向受力不均的情况, 从而使得其他物质分子极易在力的作用下吸附于活性炭表面, 这一过程为物理吸附; 2) 活性炭容易同吸附物间发生化学反应, 从而达到吸附净化的效果, 这一过程为化学吸附^[11]。此外, 在活化过程中活性炭表面的非结晶部位上形成一些含氧官能团, 如羧基(-COOH)、羟基(-OH)、羰基[-C=O-], 这些基团使活性炭具有化学吸附和催化氧化、还原的性能, 能有效地去除废水中一些金属离子^[12]。

2.2 絮凝处理对废水 COD 的影响

2.2.1 絮凝剂加入量的影响

以聚合硫酸铁为絮凝剂, 用 0.5 g 硫酸铁配成 250 mL 溶液, 即将聚合硫酸铁配成 0.002 g/mL 的标准溶液。取 50 mL 废水原液置于三口烧瓶中, 分别取 0.5、1、1.5、2 和 2.5 mL 聚合硫酸铁溶液, 加入到 50 mL 废水原液中, 室温搅拌吸附 1.5 h 后测 COD, 结果如图 3 所示。

根据图 3 可得, 随着聚合硫酸铁加入量增大, 废水中 COD 逐渐降低, 当聚合硫酸铁的加入量从 0 mL 增加到 2.5 mL, COD 从 209 mg/L 减少到 132 mg/L。

2.2.2 处理时间的影响

将 50 mL 废水原液置于三口烧瓶中, 加入 1.5 mL 聚合硫酸铁标液, 室温搅拌吸附, 测定搅拌不同时间后废水的 COD, 结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 处理时间从 0 h 增加到 2.5 h, COD 从 209 mg/L 降低到 132 mg/L。液体聚合硫酸铁本身含有大量的聚合阳离子, 如 $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 、 $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ 、 $[\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})_4]^{6+}$ 等, 其在水溶液中存在着 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 等络合

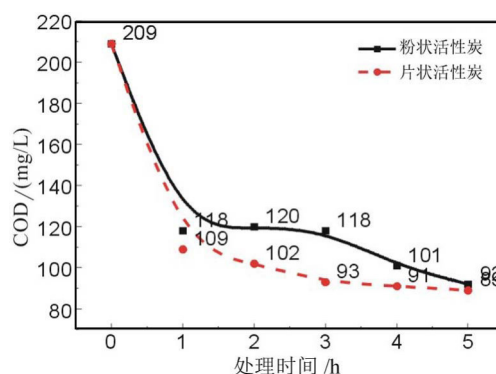


图 2 活性炭吸附时间对钯碳催化剂工业废水 COD 的影响

Fig.2 Influence of activated carbon addition time on COD of palladium carbon catalyst industrial wastewater

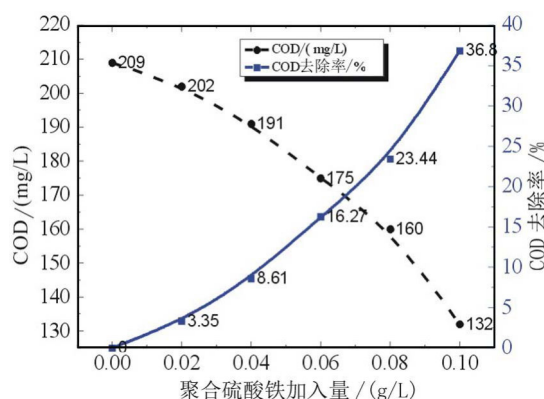


图 3 聚合硫酸铁加入量对钯碳催化剂工业废水 COD 的影响

Fig.3 Effect of polymeric ferric sulfate dosage on COD of palladium carbon catalyst industrial wastewater

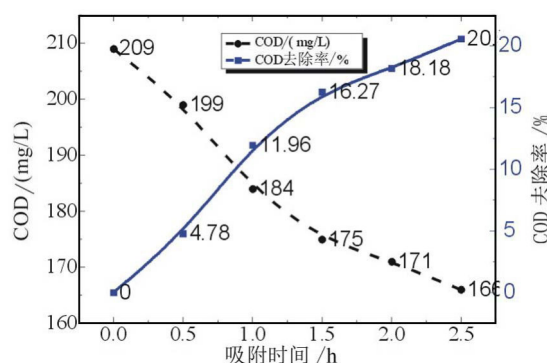


图 4 聚合硫酸铁处理时间对钯碳催化剂工业废水 COD 的影响

Fig.4 Effect of polyferric sulphate treatment time on COD of palladium carbon catalyst industrial wastewater

阳离子。它们通过羟基架桥形成多核络离子，从而形成巨大的无机高分子化合物，相对分子量高达 1×10^5 。由于上述络合离子的存在，聚合硫酸铁能够强烈地吸附胶体微粒，通过粘附、架桥、交联促使微粒絮凝。同时伴随一系列的物理、化学变化，可中和胶体微粒及悬浮物表面的电荷，降低胶体的 Zeta 电位，从而破坏胶团的稳定性，使胶团微粒相互碰撞而形成絮状沉淀物。这种絮状沉淀物表面积很大，极具吸附能力^[13-16]。

2.3 氯酸钠氧化法对废水 COD 的影响

2.3.1 正交法研究氯酸钠对废水 COD 的影响

为考察氯酸钠对废水 COD 影响因素，本文以 50 mL 钯碳催化剂工业废水为研究对象，设计了四因素三水平的试验，正交试验设计及结构分别如表 1 和表 2 所示，数据处理见表 3。

表 1 氯酸钠处理钯碳催化剂工业废水正交试验设计

Tab.1 Orthogonal experiment design of palladium carbon catalyst industrial wastewater treated by sodium chlorate

因素	水平		
	1	2	3
A 加入量/(g/L)	1.5	2.0	2.5
B 处理时间/min	10	15	30
C 处理温度/℃	25	32	40
D 搅拌速率/(r/min)	100	200	300

表 2 氯酸钠处理钯碳催化剂工业废水正交试验结果

Tab.2 orthogonal test results of palladium carbon catalyst industrial wastewater treated by sodium chlorate

试验号	因素				结果	COD (mg/L)
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	J1	92
2	1	2	2	2	J2	87
3	1	3	3	3	J3	85
4	2	1	2	3	J4	63
5	2	2	3	1	J5	60
6	2	3	1	2	J6	58
7	3	1	3	2	J7	38
8	3	2	1	3	J8	43
9	3	3	2	1	J9	41

表 3 正交试验数据处理结果

Tab.3 data processing results of orthogonal experiment

因素	A	B	C	D
K_1	264	193	193	193
	(J1+J2+J3)	(J1+J4+J7)	(J1+J6+J8)	(J1+J5+J9)
K_2	181	190	191	183
	(J4+J5+J6)	(J2+J5+J8)	(J2+J4+J9)	(J2+J6+J7)
K_3	122	184	183	191
	(J7+J8+J9)	(J3+J6+J9)	(J3+J5+J7)	(J3+J4+J8)
k_1	88.00	64.33	64.33	64.33
k_2	60.33	63.33	63.67	61.00
k_3	40.67	61.33	61.00	63.67
极差	47.33	3.00	3.33	3.33
优选	A ₃	B ₃	C ₃	D ₂

根据表 3，氯酸钠氧化处理钯碳催化剂工业废水试验中，因素 A(氯酸钠加入量)极差显著大于其他三个因素，表明是最重要的因素，其他几个因素(处理时间 B、处理温度 C 和搅拌速率 D)极差非常小，表明对废水 COD 脱除的影响非常小。正交试验优选的实验条件为 A₃B₃C₃D₂，即加入量为 2.5 g/L、处理时间 30 min、处理温度 40℃、搅拌速率 200 r/min。

2.3.2 单因素法研究氯酸钠氧化处理废水

根据正交试验结果，氯酸钠处理催化剂废水 COD 的影响因素中，氯酸钠加入量影响最为显著，而处理时间、处理温度和搅拌速率影响不明显。为进一步优化实验，进一步对氯酸钠加入量、处理时间进行单因素实验。

配制 100 g/L 的氯酸钠溶液，取 50 mL 废水原液置于三口烧瓶中，分别取 0.025、0.05、0.075、0.1 和 0.125 g 氯酸钠加入其中，室温下搅拌 1 h，以加入量为变量对废水进行处理，并测试 COD，结果如图 5 所示。

由图 5 可知，随着氯酸钠的加入量从 0 g/L 到 2.5 g/L，COD 从 209 mg/L 减少到 26 mg/L。

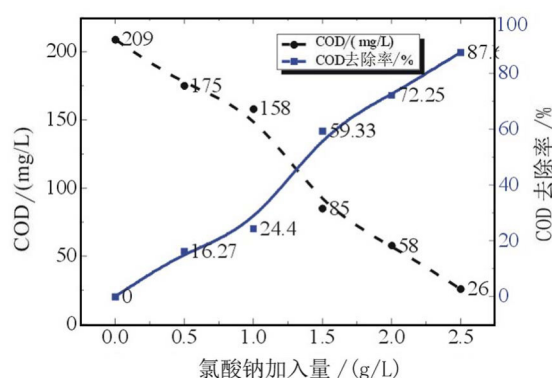


图 5 氯酸钠加入量对钯碳催化剂工业废水 COD 的影响

Fig.5 Effect of sodium chlorate addition on COD of palladium carbon catalyst industrial wastewater

取 50 mL 废水原液置于三口烧瓶中, 加入氯酸钠 0.075 g, 搅拌, 以搅拌时间为变量对废水进行处理, 并测试 COD, 结果如图 6 所示。

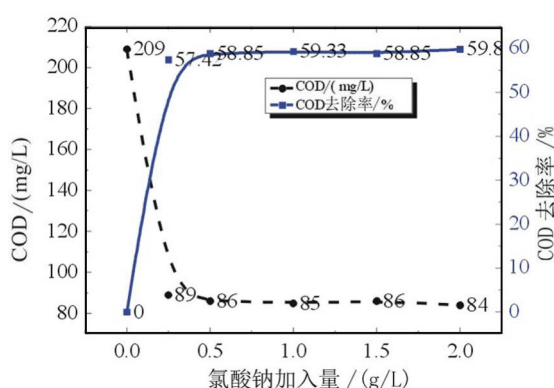


图 6 氯酸钠处理时间对钯碳催化剂工业废水 COD 的影响

Fig.6 Effect of sodium chlorate treatment time on COD of palladium carbon catalyst industrial wastewater

由图 6 可见, 随处理时间从 0 h 增加到 2 h, COD 从 209 mg/L 降低到 84 mg/L。氯酸钠对废水的处理在前 30 min 效果较好, 随时间延长处理效果不明显, 说明反应已经基本完成。机理上, NaClO_3 中的氯呈 +5 价, 具有较强的氧化性, 可以与废水中的还原性物质反应, 起到降低废水 COD 的作用。

2.3.3 结果验证

根据上述试验得到优化的废水处理方案: 对 50 mL 废液, 加入 2.5 g 氯酸钠、在 40℃ 下以 200 r/min 转速搅拌 1 h。废液中 COD 从 209 mg/L 降低至 26 mg/L, 脱除率为 87.6%。

用本法处理废液 5L, 用稀盐酸 (催化剂制备过程中的预处理溶液) 调整至 $\text{pH}=7.08$, 将处理后的废液委托第三方测试机构进行 BOD_5 、总氮、氨氮和总有机碳测定, 其结果分别为 22 mg/L、0.54 mg/L、0.214 mg/L、29 mg/L。对照中华人民共和国国家标准 GB21904-2008“化学合成类制药工业水污染物排放标准”中关于新建企业水污染物排放浓度限值有明确的规定, 达到排放标准的要求。

3 结论

1) 活性炭吸附结果表明, 随着粉状和片状活性炭加入量及吸附时间增加, 废水 COD 逐渐降低。对 50 mL 废水, 活性炭加入量 50 g/L、5 h 条件下 COD 从 209 mg/L 下降到 89 mg/L, 脱除率 57.4%。

2) 聚合硫酸铁絮凝处理结果表明, 随着聚合硫酸铁加入量及处理时间增加, 废水 COD 逐渐降低。适宜的工艺条件为 1.5 mL 聚合硫酸铁溶液处理 1.5 h, 该条件下 COD 从 209 mg/L 脱除到 132 mg/L, 脱除率为 36.84%。

3) 氯酸钠氧化法具有最佳处理效果。正交试验表明, 氯酸钠加入量是最重要的因素。当氯酸钠加入量为 2.5 g/L, 在 40℃、200 r/min 搅拌处理 1 h, COD 从 209 mg/L 脱除到 26 mg/L, 脱除率为 87.6%。可满足达标排放的要求。

参考文献:

- [1] 包金梅, 凌琪, 李瑞. 活性炭的吸附机理及其在水处理方面的应用[J]. 四川环境, 2011, 30(1): 97-100.
- [2] 禹耀萍. 聚合硫酸铁的制备及在处理印染废水中的应用研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2007.
- [3] 张红艳, 肖智, 沈丽娜, 等. 双氧水氧化法处理低浓度含氰废水的试验及工程应用[J]. 环境科技, 2010, 23(3): 49-51.
- [4] 王九思, 卯晖, 陈永志. ClO_2 氧化-间歇式活性污泥法处理印染废水的研究[J]. 甘肃科学学报, 2001, 13(2): 74-76.
- [5] 王宏蕾. Fenton 氧化法处理化工废水的研究[J]. 广东化工, 2018(9): 173-174.
- [6] 中华人民共和国环境保护部. 化学需氧量的测定重铬酸钾法: HJ 828-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. GB 11903-1989 水质色度测定稀释倍数法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.

- [8] ISODA N, RODRIGUES R, SILVA A, et al. Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design[J]. Powder technology, 2014, 256(2):175-181.
- [9] DURAL M U, CAVAS L, PAPAGEORGIOU S K, et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica*, (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies[J]. Chemical engineering journal, 2011, 168(1):77-85.
- [10] FOO K Y, HAMEED B H. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K_2CO_3 activation using microwave heating[J]. Bioresource Technology, 2012, 111(5): 425-432.
- [11] 杨娜, 叶树强, 周朝勇. 活性炭吸附在工业废水处理中的应用[J]. 企业技术开发, 2016, 35(6): 49-50.
- [12] 朱艳敏. 活性炭对 4-氨基安替比林提纯作用的评定——针对水质监测中对挥发酚的监测分析[J]. 长春师范大学学报, 2007, 26(8): 45-47.
- [13] 郑怀礼. 聚铁基复合絮凝剂的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2003.
- [14] 刘雄才. 镁铁复合絮凝剂的制备、表征及应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [15] 王艳. 无机高分子絮凝剂的研究进展[J]. 应用化工, 2011, 40(1): 150-152.
- [16] 王艳. 聚合硫酸铁絮凝剂的制备及应用研究进展[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(2): 1-3.