



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103979631 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201410228423. 9

(22) 申请日 2014. 05. 28

(71) 申请人 扬州石化有限责任公司

地址 225200 江苏省扬州市江都区江淮路
156 号

(72) 发明人 姚日远 史正清 孔黎明 王佩德
李红

(74) 专利代理机构 扬州市锦江专利事务所
32106

代理人 江平

(51) Int. Cl.

C02F 1/28 (2006. 01)

B01J 20/34 (2006. 01)

B01J 20/20 (2006. 01)

C02F 101/34 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

一种废水中苯酚的吸附 - 催化氧化降解方法

(57) 摘要

一种废水中苯酚的吸附 - 催化氧化降解方法,属于水处理技术领域,以负载四氧化三铁的活性炭纤维为吸附剂并装填于吸附塔中,对含苯酚的废水进行吸附处理后,将过氧化氢水溶液加入吸附塔中,并同时鼓入空气,混合体系进行氧化处理 1 ~ 3 小时后,吸附剂得到再生,再输入含苯酚的废水循环吸附处理。本发明解决活性炭纤维吸附苯酚后的脱附再生问题、脱附后苯酚的降解问题、催化湿式过氧化氢氧化技术在处理大量含酚废水时能耗较高的问题。本发明具有工艺简单、操作容易、对环境没有二次污染等优点。

1. 一种废水中苯酚的吸附 - 催化氧化降解方法, 其特征在于以负载四氧化三铁的活性炭纤维为吸附剂并装填于吸附塔中, 对含苯酚的废水进行吸附处理后, 将过氧化氢水溶液加入吸附塔中, 并同时鼓入空气, 混合体系进行氧化处理 1 ~ 3 小时后, 吸附剂得到再生, 将再生的吸附剂循环用于含苯酚的废水的吸附处理。

2. 根据权利要求 1 所述降解方法, 其特征在于鼓入空气的空塔气速为 0.02 ~ 0.06m/s。

3. 根据权利要求 1 所述降解方法, 其特征在于加入的过氧化氢水溶液中的 H_2O_2 与吸附剂上吸附的苯酚的摩尔比为 14 ~ 28 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述降解方法, 其特征在于氧化处理时, 混合体系的温度为 30 ~ 70°C。

5. 根据权利要求 4 所述降解方法, 其特征在于氧化处理时, 混合体系的温度为 50 ~ 60°C。

一种废水中苯酚的吸附 - 催化氧化降解方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,具体涉及含酚废水的吸附及催化氧化处理技术。

背景技术

[0002] 含酚废水广泛来源于石油化工、合成纤维、医药等行业,是一类毒性高且难以生物降解的有机废水,传统的生化法存在处理时间长、处理效率低等缺点,难以满足企业生产的需求。在含酚废水的处理方法中,吸附、多相催化氧化等处理方法已有大量报道。吸附法是利用吸附剂的多孔性质吸附废水中污染物,作为一种传统的废水处理技术,它能有效地去除废水中多种污染物,处理后出水水质好且比较稳定。吸附剂一般具有较大的比表面积和较强的吸附能力,常见的吸附剂有活性炭、活性炭纤维、树脂、分子筛等。对于废水中苯酚的吸附,活性炭纤维是一种性能优良的吸附剂,具有处理条件温和,吸附速率快、吸附容量大等优点,活性炭纤维经过脱附再生后可以重新使用。申请号为 CN02133116.2 的技术中采用电流加热的方法对活性炭纤维再生,徐志达等(活性炭纤维处理炼油废水展望,工业水处理 1998, 18(2))采用 200℃~500℃ 过热蒸汽对活性炭纤维进行脱附再生,上述方法存在能耗较高的缺点,而溶剂脱附方法又会引入新的化学物质,因此活性炭纤维的再生是困扰其应用的主要问题。另外,脱附后的有机污染物仍然需要处理。

[0003] 采用光催化、催化臭氧氧化、催化湿式空气氧化、催化湿式过氧化氢氧化等多相催化氧化法处理含酚废水的研究已有大量报道,其中催化湿式过氧化氢氧化法采用过氧化氢为氧化剂,具有设备简单、操作条件温和、无二次污染等特点,然而大量文献报道此方法中催化剂的最佳活性温度多在 50℃ 以上,如果将工厂的全部废水均加热到 50℃ 以上再处理,能耗也是影响其应用的主要问题。由此可见,单一的处理方法很难实现废水中苯酚的有效降解,需要耦合多个方法的优点处理废水中的苯酚。专利(申请号 200710015182.X)采用活性炭纤维 - 臭氧化协同降解水中酚类化合物,获得了较好的苯酚去除率,但是专利中并没有提及含酚废水的 COD 去除率。申请号为 CN201210142480.6 中公开了一种用于空气净化的掺铈纳米二氧化钛 / 活性炭纤维复合光催化剂及其制备方法,提高了纳米二氧化钛的光催化活性,但是在废水处理中光催化的效率还不高。

发明内容

[0004] 为了解决活性炭纤维吸附苯酚后的脱附再生问题,本发明的目的是提出一种吸附 - 催化氧化技术降解废水中苯酚的方法。

[0005] 本发明技术方案是:以负载四氧化三铁的活性炭纤维为吸附剂并装填于吸附塔中,对含苯酚的废水进行吸附处理后,将过氧化氢水溶液加入吸附塔中,并同时鼓入空气,混合体系进行氧化处理 1~3 小时后,吸附剂得到再生,再输入含苯酚的废水循环吸附处理。

[0006] 本发明的工作原理:

(1) 在粘胶基活性炭纤维(ACF)上负载四氧化三铁(Fe_3O_4),将负载了四氧化三铁的活

性碳纤维($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$)分层装填于吸附塔中,用于吸附废水中的苯酚。该废水为前期经过沉降等预处理后的废水。

[0007] (2) 待苯酚吸附饱和后,加入适量过氧化氢水溶液,并同时鼓入空气,利用活性炭纤维上负载的 Fe_3O_4 为催化剂,过氧化氢与空气为氧化剂,氧化反应的结果是:将吸附在活性炭纤维上的苯酚降解为二氧化碳、水,活性炭纤维得到再生。操作中空气也起到了鼓泡搅拌的作用。

[0008] (3) 在本发明中,以活性炭纤维上负载的 Fe_3O_4 为催化剂时,过氧化氢与空气具有协同氧化作用,单独以过氧化氢为氧化剂或者单独以空气为氧化剂时苯酚降解效果均不理想,过氧化氢与空气同时加入大大提高了苯酚的氧化速率。

[0009] 本发明先通过金属活性组分改性的吸附剂对工业上预处理后的废水中的苯酚进行吸附,将苯酚富集到吸附剂上,再以吸附剂上的金属活性组分为催化剂加入氧化剂对苯酚进行催化氧化降解,使脱附剂得到再生。由于将苯酚富集后再降解,不但发挥了催化湿式过氧化氢氧化效果好的优点,也不需要对所有废水升温氧化处理。因此,本发明解决活性炭纤维吸附苯酚后的脱附再生问题,解决了脱附后苯酚的降解问题,也解决催化湿式过氧化氢氧化技术在处理大量含酚废水时能耗较高的问题。本发明具有工艺简单、操作容易、对环境没有二次污染等优点。

[0010] 另外,本发明鼓入空气的空塔气速范围为 $0.02 \sim 0.06\text{m/s}$,保证空气能穿过吸附剂床层,又能保证床层的稳定。所谓空塔气速是指空气的流量除以吸附塔的横截面积。

[0011] 本发明加入的过氧化氢水溶液中的 H_2O_2 与吸附剂上吸附的苯酚的摩尔比为 $14 \sim 28 : 1$,理论上保证苯酚氧化所需的过氧化氢用量。

[0012] 氧化处理时,混合体系的温度为 $30^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$,优选 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$,在该温度范围内 Fe_3O_4 的催化活性较好有利于苯酚的氧化。

附图说明

[0013] 图 1 为 Fe_3O_4 的扫描电镜图片。

[0014] 图 2 为 ACF 的扫描电镜图片。

[0015] 图 3 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ 的扫描电镜图片。

[0016] 图 4 为吸附-催化氧化降解装置的结构示意图。

[0017] 图 5 为吸附前废水的液相色谱图。

[0018] 图 6 为吸附后废水的液相色谱图。

具体实施方式

[0019] 一、负载四氧化三铁的活性炭纤维($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$)的制备:

1. 活性炭纤维(ACF):采用市场上销售的粘胶基活性炭纤维毡(比表面积大于 $1100\text{m}^2/\text{g}$)。其扫描电镜图片见图 1。

[0020] 2. Fe_3O_4 的制备:

分别取 6.0g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 3.0g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 6.0g 无水 NaAc,再加入 120mL 乙二醇,在室温下搅拌 2.0h ,确保所有固体物质均溶解在乙二醇中。将上述混合液转入到内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,将上述混合物在 200°C 反应 6.0h 。反应结束后,

自然冷却至室温,用蒸馏水洗涤多次,真空 60℃干燥 24 h。

[0021] 制备的 Fe_3O_4 的扫描电镜图片见图 2。

[0022] 3. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ 的制备:

其它条件同 2,所不同的是将混合液转入到内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜后,在混合液中加入 3.0gACF,在 200℃反应 6 小时。反应结束后,自然冷却至室温,将反应釜中的活性炭纤维取出,用蒸馏水洗涤多次,真空 60℃干燥 24 h,制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$,其中 Fe_3O_4 含量为 3.2% (w%)。

[0023] 其它条件相同,在混合液中加入不同重量的 ACF,可分别得到 Fe_3O_4 含量(即负载量)的负载四氧化三铁的活性炭纤维($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$)。

[0024] 取得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ 的扫描电镜图片见图 3。

[0025] 二、含苯酚的废水的吸附-催化氧化循环方法:

如图 4 所示,组装成吸附-催化氧化装置。

[0026] 操作说明:

(1) 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ 分段装填于吸附塔中;

(2) 吸附时,关闭阀 2、3、4、5、6,打开阀 1、7;

(3) 启动废水泵,进行吸附操作;

(4) 吸附结束后,关闭阀 1、7,打开阀 2、3、4、5,输入过氧化氢水溶液,输送结束后,关闭阀 3、4、5;

(5) 打开阀 6,处理一定时间后,关闭阀 6,打开阀 7。

[0027] 处理时,废水在塔顶入口处有液体喷淋装置,空气在塔底入口处有气体分布装置,吸附柱外侧有加热夹套控制氧化温度。

[0028] 具体操作示例:取 3.0g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$,其中 Fe_3O_4 含量为 3.2% (w%),分三段装填于内径为 2cm 的玻璃装置中。某工业含酚废水苯酚浓度为 102.0mg/L, COD 为 786.0mg/L,废水通过蠕动泵送入吸附-氧化装置,废水流量 30mL/min。输送 1.8L 废水后,达到吸附平衡,出水 COD 为 138.0mg/L,出水中苯酚含量为 3.8mg/L,由此算得 ACF 的平衡吸附量 $q_e=58.9$ (mg/g)。被吸附处理后的液体由排液口及时排出吸附装置。

[0029] 吸附前、后废水的液相色谱见图 5、6 所示,对比图 5、6 可见:经过 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ 吸附后液体中苯酚含量大大降低,可见废水中苯酚被吸附于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ 上。

[0030] 吸附结束后,将进液口和排液口密封,然后向玻璃装置中输入 40mL 的 H_2O_2 水溶液 [H_2O_2 /苯酚(摩尔比)=28:1],控制空气的空塔气速为 0.03m/s,控制混合体系的温度为 50℃进行氧化处理,处理时间约为 3.0h。经检测,经过过氧化氢和空气的同时氧化苯酚脱附率达到 100.0%,氧化后出水中未检测到苯酚。

[0031] 氧化后得到再生的吸附剂可循环用于含苯酚的废水的吸附处理。

[0032] 对比方案:吸附结束后,其它条件不变,如单独向玻璃装置中加入过氧化氢,则氧化后苯酚脱附率为 27.0%;如单独向玻璃装置中输入空气,则氧化后苯酚脱附率为 15.3%。可以同时采用过氧化氢和空气进行氧化,对苯酚脱附率的提高具有显著的效果。

[0033] 苯酚脱附率的测定方法:氧化处理前吸附到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ 上的苯酚质量(记为 m_1);将进行氧化处理后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACF}$ 取出,用定量的 10% NaOH 溶液洗脱,测定洗脱液中苯酚的质量(记为 m_2)。

[0034] 脱附率 =。

[0035] 通过改变 H_2O_2 与吸附剂上吸附苯酚的摩尔比、空气通过吸附柱的空塔气速、氧化时混合体系的温度、氧化时间, 分别测得苯酚的脱附率及氧化后出水中苯酚的含量, 结果见下表。

序号	H_2O_2 /苯酚摩尔比	空塔气速 (m/s)	氧化温度 (°C)	氧化时间 (h)	苯酚脱附率 (%)	氧化后出水中苯酚含量 (mg/L)
1	28:1	0	50	3	27.0	133
2	0	0.03	50	3	15.3	182
3	14:1	0.03	50	3	55.6	42
4	21:1	0.03	50	3	78.0	24
5	28:1	0.03	50	3	100	0
6	28:1	0.02	50	3	90.3	10
7	28:1	0.06	50	2	97.5	0.6
8	28:1	0.03	30	3	23.4	14.6
9	28:1	0.03	40	3	47.0	7.7
10	28:1	0.03	60	2	100	0
11	28:1	0.03	70	1	100	0
12	28:1	0.03	50	2	84.5	1.6
13	28:1	0.03	50	1	62.0	4.8

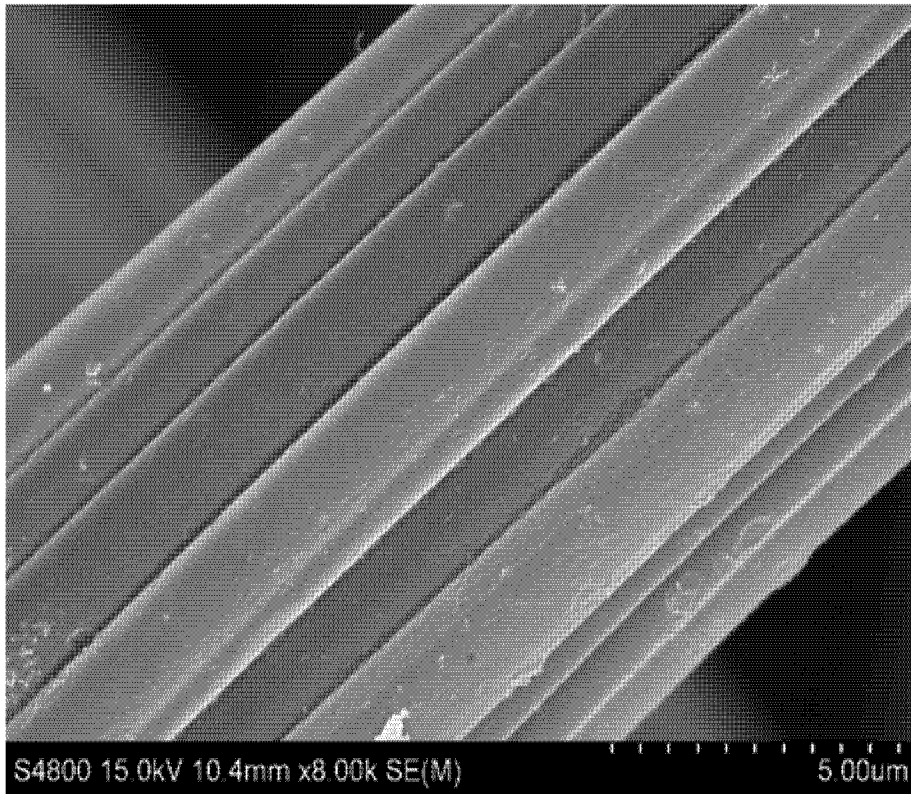


图 1

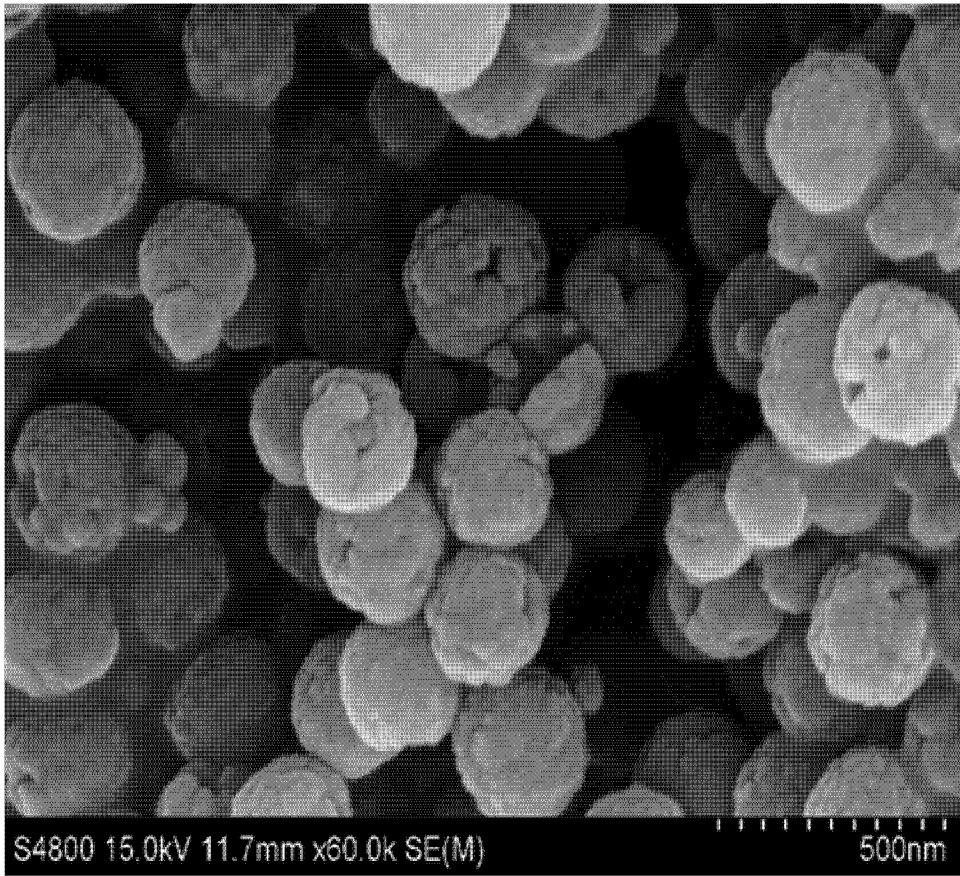


图 2

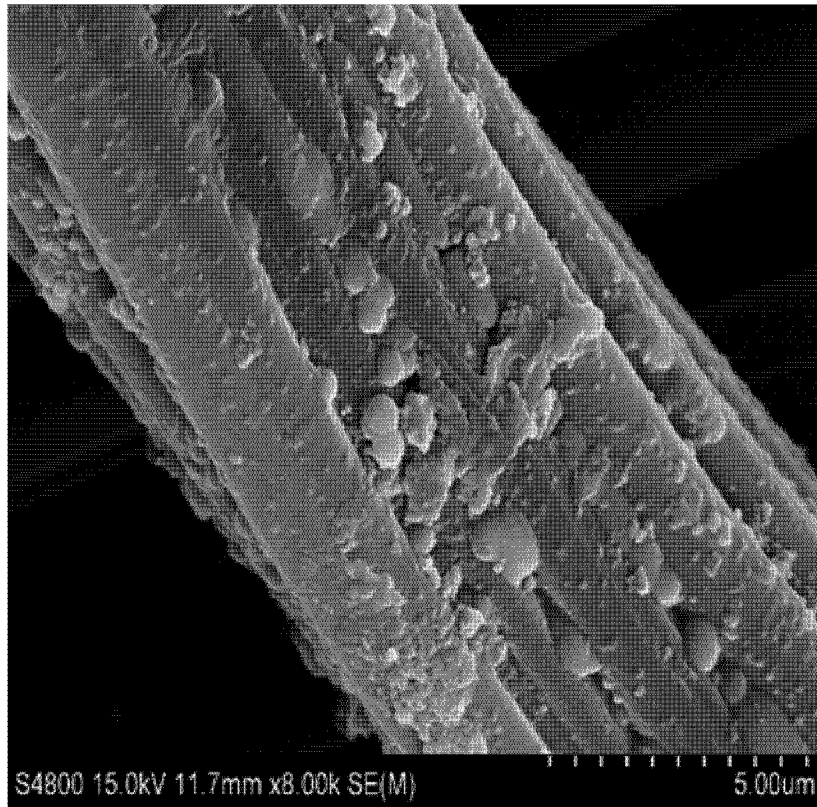


图 3

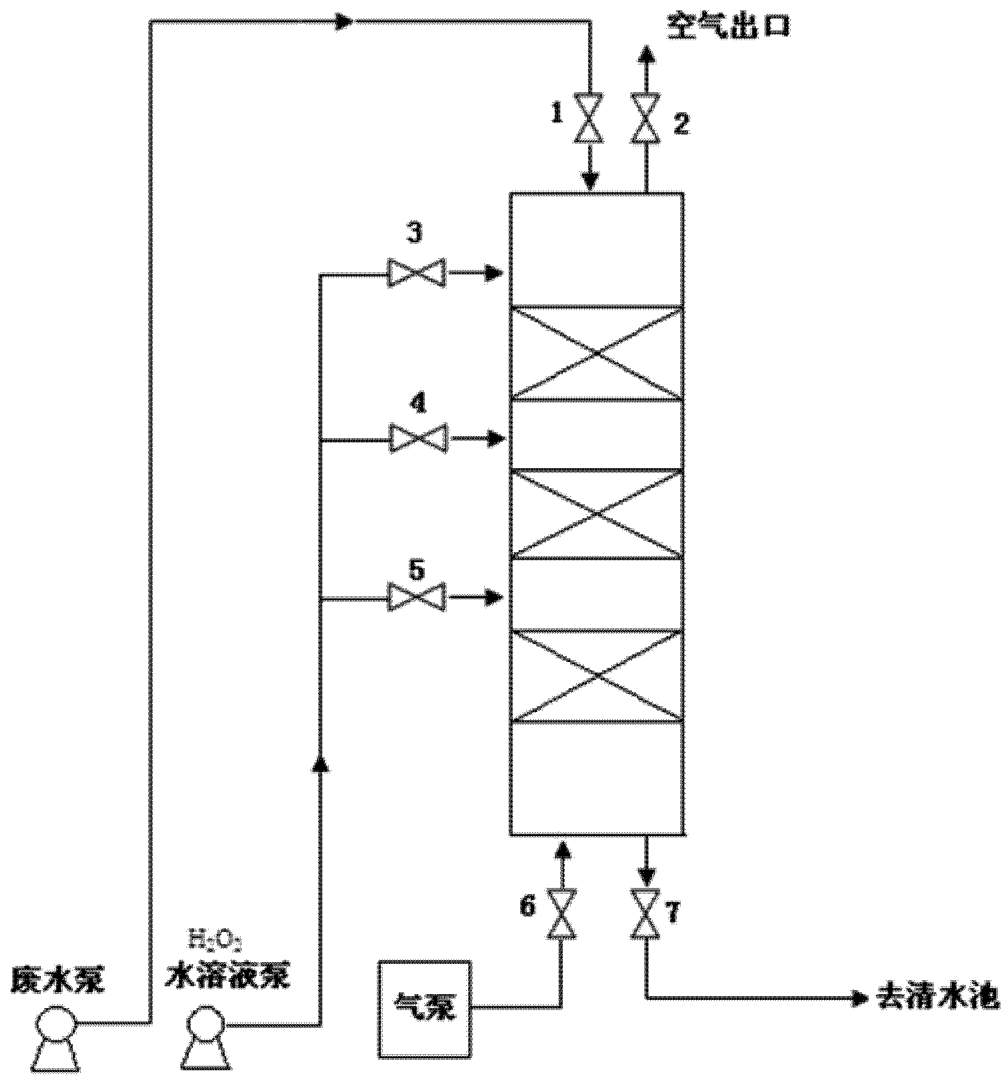


图 4

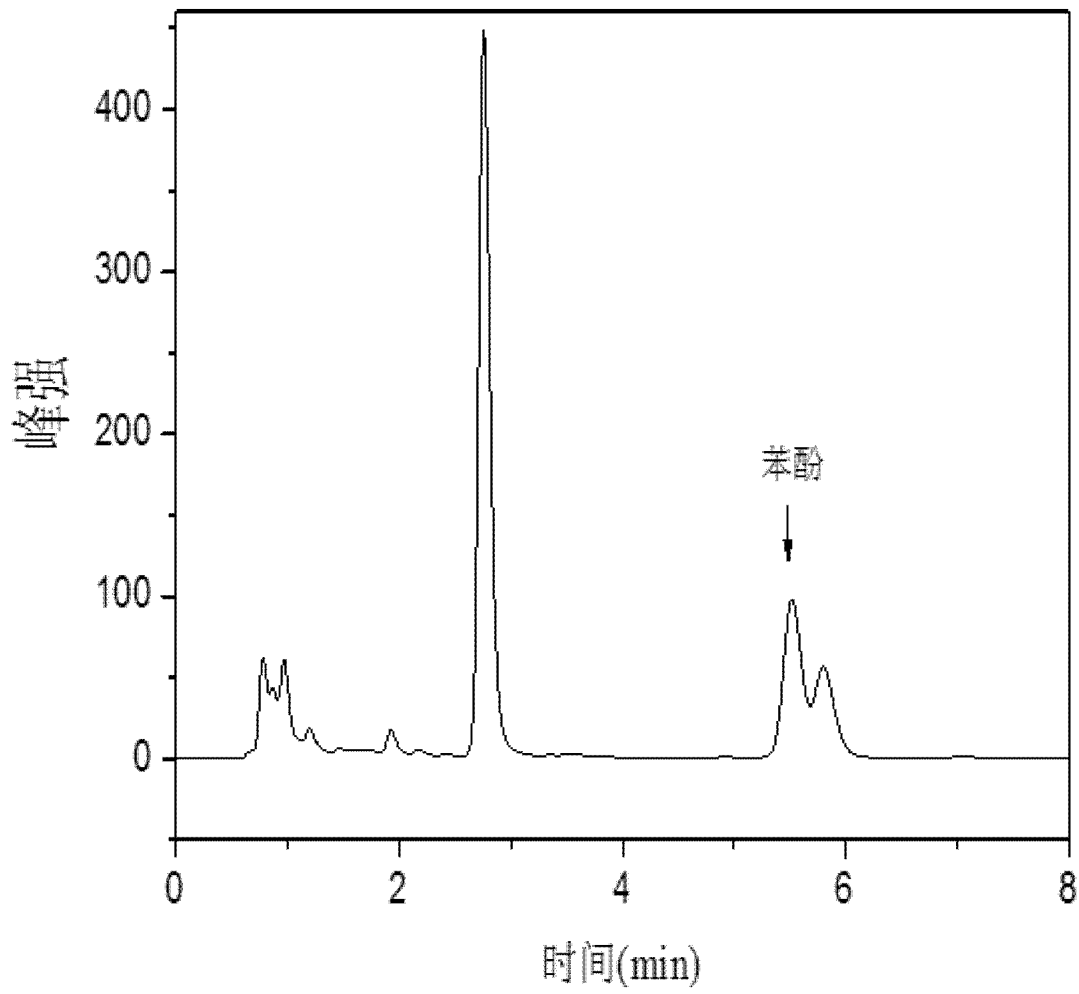


图 5

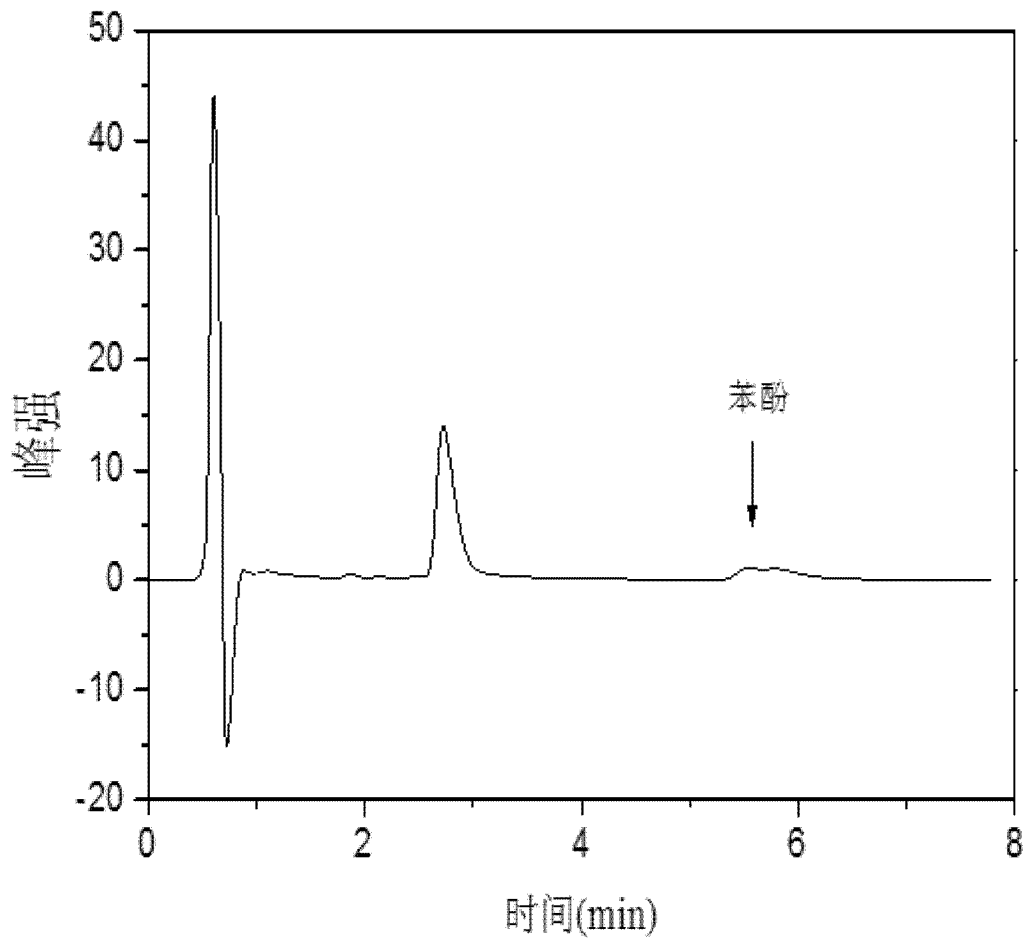


图 6