

· 控制技术 ·

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2011.04.014

环氧树脂生产废水常温常压下催化氧化处理方法研究

郑燕, 徐江坤, 杜祥君

(南京博环环保有限公司, 江苏 南京, 210052)

摘要:采用常温常压催化氧化工艺处理环氧树脂生产废水,通过实验发现,采用南京博环环保有限公司开发的负载型催化剂可以获得较好的效果。在常温常压,进水 pH 为 3.5~5.5,氧化时间为 0.5 h 的条件下,COD 的去除率可达到 85%。

关键词:环氧树脂生产废水; 常温常压催化氧化; 负载型催化剂

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2011)-04-0051-03

Study on Catalyzing and Oxidizing Wastewater from Production of Epoxy Resin under Normal Temperature and Pressure

ZHENG Yan, XU Jiang-kun, DU Xiang-jun

(Bohuan Environment Protection Company of Nanjing, Nanjing, Jiangsu 210052, China)

ABSTRACT: The catalytic oxidation treatment of the wastewater from production of epoxy resin under normal temperature and pressure is studied. Using the carrying-catalyst developed by Nanjing Grand Environment Protection Co., Ltd and adjusting the pH of wastewater between 3.5~5.5, the removal efficiency of the COD could reach 85% after 0.5 hours' reaction under normal temperature and pressure.

KEY WORDS: epoxy resin wastewater; normal temperature and pressure catalyzing; carrying-catalyst

0 引言

环氧树脂是一类重要的热固性树脂品种,由于其优良的物理机械性能、电绝缘性能、耐化学腐蚀性能、耐热及黏接性能,被广泛应用于化工、轻工、水利、交通、机械、电子、家电、汽车及航天航空等工业领域,对国民经济发展起着极其重要的作用。环氧树脂生产过程中存在高浓度废水的污染一直是该行业突出的问题,已成为其进一步发展的障碍。

以生产双酚 A、合成树脂为主的某化工企业,根据其生产工艺分析,树脂生产过程中产生的废水,主要有工艺冷凝吸收废水和树脂洗涤废水,其污染物主要为甲苯、环氧氯丙烷(ECH)、丙三醇有机物、氯离子、悬浮物及大量氢氧化钠等。

根据废水的情况,本实验采用催化氧化法处理此废水,可以使此类难处理废水达标排放。二氧化氯催化氧化法作为一种新型的水处理高级氧化技术,是处理难降解有机废水的一种高效实用的新技术^[1,2]。二氧化氯催化氧化属于“低温常压

催化氧化”,即其反应可在常温常压条件下催化氧化降解高浓度难降解有机污染物。本实验即在常温常压下,利用高效负载型催化剂的吸附作用,将有机物吸附在催化剂微孔中,空气作为氧气供体,在催化剂的氧化催化作用下,氧化去除活性炭微孔中的有机物,再生催化剂的吸附能力,再吸附、氧化、再生,周而复始,从而达到处理废水的目的。

1 实验废水、装置和方法

1.1 废水水质

实验废水取自以生产双酚 A、合成树脂为主的某化工企业。

首先将生产中产生的高盐废水蒸发除盐,出水与其他生产废水混合,混合后的废水水质见

收稿日期: 2010-05-17

作者简介: 郑燕, (1976—), 女, 工程师, 本科, 从事环保工程方面的工作。

表1。

表1 混合废水水质一览

指标	pH	$\rho(\text{COD})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{氯离子})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
数值	9.5~11.8	5 000~6 000	1.5~2.2

COD分析采用快速测定法,pH分析采用电极法,氯离子分析采用沉淀法。

1.2 实验装置

实验装置流程示意图1。

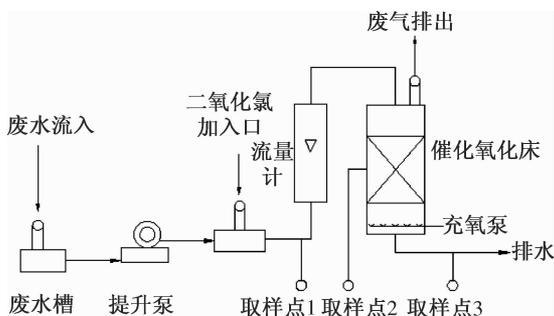


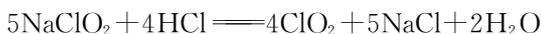
图1 实验装置流程示意

(1) 装置:自制可调催化固定床,用充氧泵鼓入空气。分别从采样点1、2、3处采样分析。

(2) 催化剂:采用南京博环环保有限公司研制加工的高效负载型催化剂。催化剂的制备采用过量浸渍法,具体操作为:①载体预处理,以活性炭为载体,预处理后用去离子水洗涤至中性,晾干后入烘箱干燥并活化;②浸渍,将活化的催化剂载体按照一定比例浸入质量分数为7.5%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍液中,浸渍24 h后取出;③干燥,在室温下晾干,再在 120°C 烘箱中活化6 h;④焙烧,将活化后的催化剂在 $260\sim 300^\circ\text{C}$ 下恒温固化12 h,即为成品。

(3) 二氧化氯:采用亚硫酸钠溶液与盐酸溶液混合产生亚氯酸,分解后产生二氧化氯气体。二氧化氯气体易溶于水形成质量分数为5%的氧化剂溶液,由于二氧化氯的不稳定性,氧化剂溶液最好现配现用。

反应方程式如下:



2 实验结果和讨论

根据资料和以往的经验,催化氧化的影响因素主要为有机物氧化的难易程度和水溶液中氧的浓度^[3],但考虑到活性炭的吸附问题,温度对氧化

有一定的影响,温度高可以提高氧化效率,但同时也对催化剂有很大的负面影响,根据以往的经验,温度高于 50°C 会大大缩短催化剂的使用寿命,所以当废水温度高于 50°C 时需经冷却处理。关于水溶液中氧的浓度,采用微孔曝气,提高氧的溶解度和利用率。

2.1 pH对催化剂溶出和COD去除率的影响

溶液中的 H^+ 离子对催化反应有协调促进作用,这是由于适度的酸性有助于提高二氧化氯的氧化能力,增加氯自由基和氧自由基的浓度,但过强的酸性却使催化剂溶出量大大增加。使氧化剂、催化剂用量等其他条件不变,改变进水pH,考察进水pH对废水COD去除率的影响,见图2。

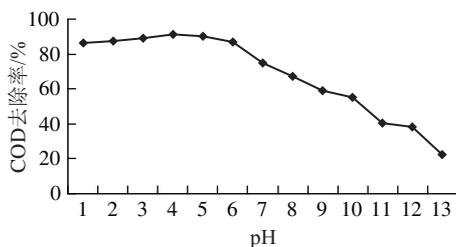


图2 进水pH与COD去除率的关系

由图2可知,在废水进水为酸性的条件下,废水COD的去除率较高,去除率可达到90%,这意味着较低的pH阻止了氯自由基和氧自由基的自身无效损耗,提高了自由基的氧化能力,当pH为中性或碱性时,去除率减低,主要是碱性溶液中的 OH^- 捕获了二氧化氯裂解产生的氯自由基和氧自由基,从而降低其去除效率^[4]。

由于催化剂采用的是高效负载型催化剂,根据催化剂特点,催化反应的pH会影响到催化剂的溶出。使氧化剂、催化剂用量等其他条件不变,改变反应pH,考察反应的pH与催化剂溶出量的关系,见图3。

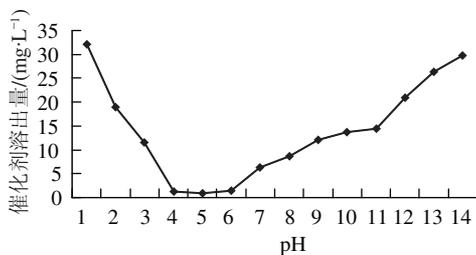


图3 反应pH与催化剂溶出量的关系

由图3可知,酸性条件下催化剂的溶出量很

大,主要是催化剂使附着在上面的二氧化氯分子分解生成的氯自由基和氧自由基与催化剂的氧原子进行了反应,破坏了催化剂中氧化物与载体的结合,从而导致金属离子的溶出。在碱性条件下,由于高价态氧化物具有一定的酸性,与碱发生反应,从而导致催化剂的溶出,结合以上两点来看,同时考虑废水后续生化处理,废水进水 pH 易控制在 3.5~5.5。

2.2 废水 COD 与氧化时间的关系

在氧化剂、催化剂用量等其他条件不变的情况下,维持进水 pH 在 4,改变反应时间,考察反应时间对废水 COD 去除率的影响,见图 4。

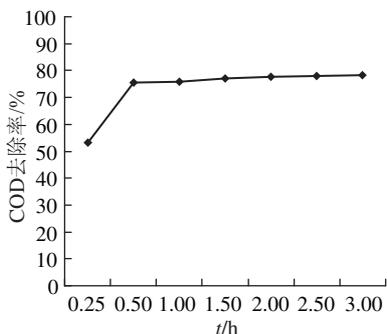


图 4 氧化时间与 COD 去除率的关系

由图 4 可知,反应时间对催化氧化反应有一定的影响。初始二氧化氯和氢离子的浓度都比较高,反应速率也较大,随着反应的进行,二氧化氯和氢离子浓度逐渐减小,其中一些二氧化氯分子来不及反应就自身分解成氯气和氧气,导致反应速率降低。超过 0.5 h 后反应时间对氧化效率影响不大,考虑到设备利用率和降低处理成本的因素,选择氧化时间为 0.5 h。

2.3 废水 COD 与氧化剂投加量的关系

在催化剂用量、氧化时间等其他条件不变的情况下,维持进水 pH 在 4,改变氧化剂的投加量,考察氧化剂投加量对废水 COD 去除率的影响,得到图 5。

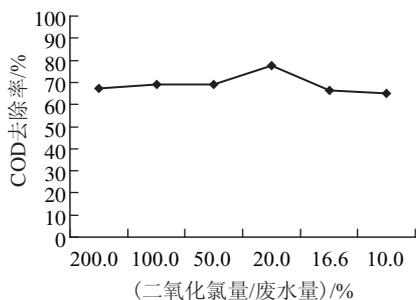


图 5 二氧化氯投加量与 COD 去除率的关系

由图 5 可见,二氧化氯投加量与废水量的比为 1:5 时,效果最好,考虑到实际运行成本,选择氧化剂投加量与废水量的比例为 1:5。

3 结论

环氧树脂废水采用催化氧化处理方法,在进水 COD 质量浓度为 5 000~6 000 mg/L,常温常压,pH 为 3.5~5.5,氧化时间为 0.5 h 的条件下,COD 的去除率可达到 85%。

催化氧化法可以处理环氧树脂生产废水,在实际工程实践中存在的问题主要是催化剂制作工艺复杂,过程控制要求高,费用较高。今后努力的方向和工作的重点是如何降低处理成本,优化操作程序,用更简便的方法制备高效复合负载型催化剂,以期达到更好的处理效果。

[参考文献]

[1] 汪大羣,雷乐成. 水处理新技术及工程设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
 [2] 贺启环,方华. 二氧化氯催化氧化处理难降解废水技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(9): 63-65.
 [3] 叶柄林. 活性炭催化氧化法去除废水中的 COD 的研究[J]. 化工环保,1989,9(3):136-141.
 [4] 张骥红,张澜川,鲁静云. 二氧化氯的制备和应用[J]. 江苏化工,1996,24(6):73-76.

(本栏目编辑 周立平)

投稿须知

为提高编辑部工作效率,缩短稿件审改周期,《环境监控与预警》编辑部在线采编系统现已启用,投稿时,请作者进入《环境监控与预警》编辑部网站(<http://www.hjjkyyj.com>)。首先注册用户,填写相关信息后登陆,按页面提示要求进行投稿及查询。谢谢合作!

《环境监控与预警》编辑部