

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.016

Beta分子筛催化剂催化氧化油墨污泥的试验研究

缪佳¹, 王蓓¹, 毛妙杰¹, 顾萍², 龚云², 沈峥³,
张亚雷³

(1. 浙江工业大学 土木工程学院, 浙江 杭州 310023; 2. 上海出版印刷高等专科学校
印刷包装工程系, 上海 200093; 3. 同济大学 新农村发展研究院, 上海 200092)

摘要: 通过制备4种以Beta分子筛为载体的非均相催化剂,考察催化剂种类、催化剂投加量、氧化剂投加量、反应温度和反应时间等因素对催化氧化油墨污泥的影响,并对性能最优和性能最差的两组催化剂进行了X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)表征。同时设计了正交试验,分析上述前4种因素对非均相催化氧化油墨污泥的影响程度,并且对湿式催化氧化法处理油墨污泥的过程进行了动力学分析。最终确定非均相催化剂催化氧化油墨污泥的最佳反应条件为:每5 g油墨污泥中加入20 mL蒸馏水、以Fe-Beta为催化剂、以30%的H₂O₂为氧化剂、催化剂和氧化剂的投加量分别为40 mg和0.3 mL、在200 ℃下反应1 h,在此条件下,COD、SS和VSS的去除率分别可达到99.64%、87.56%和85.40%;同时,污泥比阻和污泥毛细吸水时间(CST)分别从最初的1.68×10¹⁰ s²/g和93.1 s下降至3.26×10⁹ s²/g和23.7 s,污泥脱水性能大大提高。

关键词: Beta分子筛; 非均相催化剂; 油墨污泥; 湿式催化氧化法

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0100-09

Beta Molecular Sieve Catalyst for Catalytic Oxidation of Ink Sludge

MIAO Jia¹, WANG Bei¹, MAO Miao-jie¹, GU Ping², GONG Yun², SHEN Zheng³,
ZHANG Ya-lei³

(1. School of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China;
2. Department of Printing and Packaging Engineering, Shanghai Publishing and Printing
College, Shanghai 200093, China; 3. Institute of New Rural Development, Tongji University,
Shanghai 200092, China)

Abstract: By preparing four kinds of heterogeneous catalysts supported on Beta molecular sieve, the effects of factors such as catalyst types, catalyst dosage, oxidant dosage, reaction temperature and reaction time on the catalytic oxidation of ink sludge were investigated, and the two groups of catalysts with the best and the worst performances were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). In addition, orthogonal experiment was designed to analyze the influence of the former four factors on the heterogeneous catalytic oxidation of ink sludge, and the kinetics of catalytic wet oxidation (CWO) for ink sludge treatment was investigated. The optimal reaction conditions of

基金项目: 国家新闻出版署智能与绿色柔版印刷重点实验室开放基金资助项目(ZBKT201902); 国家自然科学基金资助项目(51978499); 上海市“科技创新行动计划”长三角科技联合攻关项目(20232410200)

通信作者: 沈峥 E-mail: shenzheng@tongji.edu.cn

heterogeneous catalyst for catalytic oxidation of ink sludge were eventually determined as follows: adding 20 mL distilled water to every 5 g of ink sludge, the catalyst (Fe-Beta) and oxidant (hydrogen peroxide, 30%) dosages of 40 mg and 0.3 mL. After reacting at 200 °C for 1 h, the removal rates of COD, SS and VSS were 99.64%, 87.56% and 85.40%, respectively. The specific resistance of the ink sludge decreased from $1.68 \times 10^{10} \text{ s}^2/\text{g}$ to $3.26 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$, and the capillary suction time (CST) of sludge decreased from 93.1 s to 23.7 s, indicating that the dewatering performance of sludge was greatly enhanced.

Key words: Beta molecular sieve; heterogeneous catalyst; ink sludge; catalytic wet oxidation

随着我国油墨行业的不断发展,企业废弃的油墨废水排放量每年都在增加,每天都会产生大量的油墨污泥^[1]。2014年,我国相关企业油墨污泥的产量达到了 $15 \times 10^4 \text{ t}$ 。油墨废水中主要含有锌、铜、钒、铬等重金属元素,芳香族化合物以及胺类等难降解有机物,这些物质经过各种方式处理后,被截留在油墨污泥中,这导致油墨污泥具有剧毒、浸出毒性等性质^[2-3],对油墨污泥浸出液进行研究时,也发现了较高浓度的锌、铜、铬等重金属物质^[4]。所以油墨污泥具有较大的生物毒性,如果不能被妥善处置,会对环境造成非常大的影响。

然而,大部分的油墨污泥仍然采用传统方法进行处理,例如土地利用、焚烧、卫生填埋等。随着科学技术的不断发展和进步,出现了较多的新型污泥处理和处置技术,湿式催化氧化法就是其中一种适用于处理高浓度有机物的高级氧化技术。湿式催化氧化法是在高温(125 ~ 320 °C)和高压(0.5 ~ 20 MPa)的条件下,以氧气或空气作为氧化剂,在液相中将有机污染物氧化为 CO_2 和 H_2O 等无机物或小分子有机物的方法^[5-8]。目前,该方法已经广泛应用于农药废水^[9]、苯酚废水^[10]、印染废水^[11]等难降解废水的处理,也都取得了不错的效果。但是国内外关于湿式催化氧化法处理油墨污泥的研究却鲜有报道。

分子筛是一种具有骨架结构的微孔单晶材料,具有孔道结构规整、比面积较大、孔径大小均匀且固定等优点,同时还具有较好的水热稳定性、可以调变其亲疏水性等特点,在环保领域有很大的应用价值^[12-14]。Beta分子筛在吸附、催化等方面表现出优良的性能,被广泛应用于加氢裂化、烷基转移反应、醋化、异构化、烯烃水合等多种石油化工过程中,但是目前尚未被用于处理油墨污泥。

笔者选择以Beta分子筛为载体,在其上分别负载Fe、Cu、Co和Ni四种金属,得到Fe-Beta、Cu-Beta、

Co-Beta、Ni-Beta 4种非均相催化剂,以COD、SS、VSS、污泥比阻和毛细吸水时间(CST)5项参数为指标,考察了非均相催化剂种类、催化剂投加量、氧化剂投加量、反应温度和反应时间5种因素对湿式催化氧化法处理油墨污泥的影响,并进行了湿式催化氧化法处理油墨污泥的动力学分析。

1 材料与方法

1.1 试验材料与装置

1.1.1 试验材料

油墨污泥来源于上海界龙实业集团股份有限公司的柔印黑色废渣,含水率约为80.54%,挥发分和灰分分别为14.18%和7.77%,含固率约为19.46%,挥发性有机物含量约为95.34%,污泥比阻约为 $1.68 \times 10^{10} \text{ s}^2/\text{g}$, CST约为93.1 s, COD浓度约为33 000 mg/L。每5 g油墨污泥加入20 mL蒸馏水稀释后,污泥混合液的pH为6.81。

1.1.2 试验装置

试验的主要反应仪器为高压防爆反应釜,容量为100 mL。反应釜由上盖、釜壳、内衬、防爆片、上垫片、下垫片六部分组成。反应釜的内衬材料为聚四氟乙烯,上盖有泄压孔,最高耐温可达220 °C,耐压强度为4~6 MPa。反应釜装置见图1。

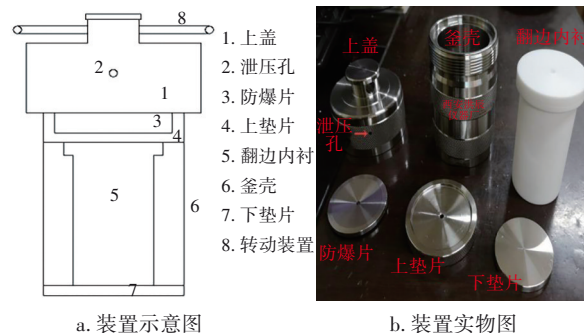


图1 反应釜装置

Fig.1 Diagram of reactor device

1.1.3 试验步骤

采用平行试验的方法,分别考察了非均相催化剂种类、催化剂投加量、氧化剂投加量、反应温度以及反应时间5种因素对湿式催化氧化法处理油墨污泥的影响。具体操作步骤如下:

① 打开内衬封盖,分别加入5 g油墨污泥、20 mL蒸馏水以及设定量的氧化剂和催化剂,迅速搅拌均匀后盖上内衬盖,再将内衬放入反应釜壳内。为保证受力均匀、密封良好,对称地拧紧反应釜上盖。

② 将反应釜放入烘箱中,在试验过程中烘箱门一直保持关闭状态,且烘箱始终维持设定温度不变,以保证反应过程中温度的稳定性。当烘箱升温到指定温度时开始计时,待达到指定反应时间后,关闭烘箱,将反应釜取出。

③ 将反应釜放至水池中,打开水管进行冷却,在流动的冷水下冲洗3 min使反应釜完全冷却。接着打开反应釜,将釜内混合物搅拌均匀后取出,使用真空泵进行抽滤,固液分离后进行检测分析。

为了使试验结果更加真实准确,每组试验均重复三次,试验结果取三次的平均值。

1.2 催化剂的制备与表征

1.2.1 催化剂的制备

选用Fe-Beta、Cu-Beta、Co-Beta、Ni-Beta 4种非均相催化剂,采用固体离子交换法将金属离子负载于Beta分子筛上。以Fe-Beta为例,具体操作方法为:将Beta分子筛置于烘箱内,在150℃的条件下烘5 h,取出后加入乙酸亚铁,并充分研磨30 min左右。将研磨后的粉末放置于管式炉中,在550℃的条件下灼烧6 h。灼烧结束后冷却得到非均相催化剂Fe-Beta,过300目筛后方可使用。

1.2.2 催化剂的表征

催化剂的扫描电镜(SEM)表征选用的设备为TACHIS-4700型扫描电子显微镜,以此分析催化剂表面的形貌特征。催化剂的X射线衍射(XRD)表征选用的设备为D/MAX-II A型X射线衍射仪,以此测定催化剂的晶体结构和晶体度等。

1.3 分析方法

采用重铬酸钾法测定COD;采用过滤称重法测定SS;采用灼烧减量法测定污泥VSS;采用布氏漏斗真空抽滤试验测定污泥比阻;采用CST测定仪测定污泥的CST。

2 结果与讨论

2.1 非均相催化氧化反应的影响因素

2.1.1 催化剂种类

考察非均相催化剂的种类对湿式催化氧化法处理油墨污泥的影响,具体的试验条件为:每组反应釜中加入5 g油墨污泥和20 mL蒸馏水,加入0.3 mL浓度为30%的 H_2O_2 作为氧化剂,分别加入40 mg不同的非均相催化剂,当烘箱升温至200℃时开始计时,反应1 h后取出,冷却后取反应完毕的液体进行分析,结果见图2。

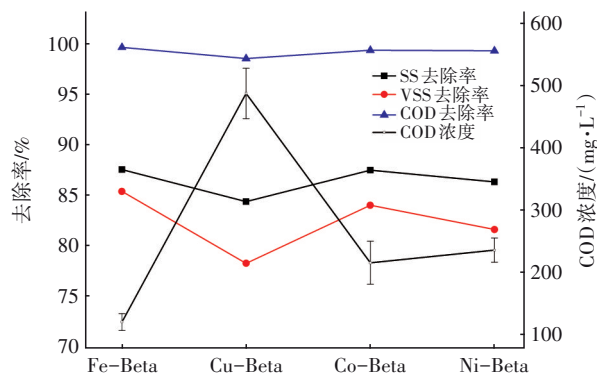


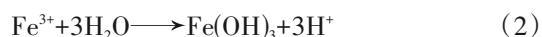
图2 催化剂种类对油墨污泥催化氧化的影响

Fig.2 Influence of catalyst types on catalytic oxidation of ink sludge

由图2可知,当以Fe-Beta作为催化剂进行反应时,效果最好,反应后液体的COD浓度仅为120 mg/L,去除率达到了99.64%,SS去除率为87.56%,VSS去除率也有85.40%。当以Co-Beta作为催化剂时,催化氧化的效果也很好,只是略微低于Fe-Beta,反应后液体的COD浓度为215 mg/L,去除率达到了99.35%,SS去除率为87.50%,VSS去除率也有84.03%。Cu-Beta和Ni-Beta的催化氧化效果最差,尤其是Cu-Beta,反应后液体的COD浓度高达480 mg/L。

研究表明^[15],在使用非均相催化剂的Fenton反应中,含铁的分子筛在处理高浓度有机化合物时,表现出很高的催化活性,并且重金属Fe的浸出量是最少的。另外,Fe-Beta不仅具有很好的催化性,同时还具有很强的吸附性,在反应过程中,可以大量吸附污泥中的污染物,加速絮凝沉淀,从而达到更好的处理效果。这是因为Fe-Beta中的 Fe^{2+} 和 $\cdot OH$ 反应形成的 Fe^{3+} 可以与水发生反应生成 $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ 在沉淀的过程中可以吸附污泥中的污染

物,能够更有效地促进沉淀,从而提高油墨污泥的脱水性能。具体反应过程如下:



这可能就是在4种非均相催化剂中,Fe-Beta表现最好的原因。故选择Fe-Beta作为非均相催化剂进行下面的研究。

2.1.2 催化剂投加量

考察非均相催化剂的投加量对处理油墨污泥的影响,具体的试验条件为:在每组反应釜中加入5 g油墨污泥和20 mL蒸馏水,再加入0.3 mL浓度为30%的 H_2O_2 作为氧化剂,分别加入10、20、30、40、50和60 mg的Fe-Beta作为催化剂,当烘箱升温至200℃时开始计时,反应1 h后取出,冷却后取反应完毕的液体进行分析,结果见图3。

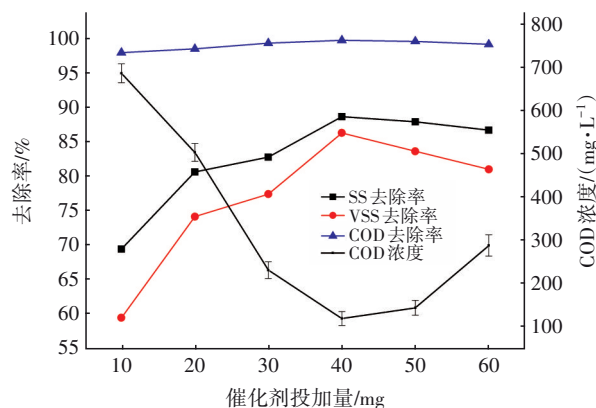


图3 催化剂投加量对油墨污泥催化氧化的影响

Fig.3 Influence of catalyst dosage on catalytic oxidation of ink sludge

由图3可知,随着催化剂投加量的增加,反应后液体COD的去除率先上升至最大值后,开始呈下降趋势。当催化剂投加量为10 mg时,液体中COD的浓度最大,达到了687 mg/L。随着催化剂投加量的增加,处理效果越来越好,当催化剂的投加量为40 mg时,催化氧化的效果最好,此时反应后液体COD的浓度仅为120 mg/L,SS和VSS的去除率分别上升至87.56%和85.40%。然而当催化剂的投加量继续增加时,COD、SS和VSS的去除率均开始下降。当催化剂的投加量增加到60 mg时,反应后液体的COD浓度增加至290 mg/L,SS和VSS的去除率分别降至86.71%和81.03%。

这可能是因为在湿式催化氧化反应中,氧化剂 H_2O_2 的分解速率会随着催化剂浓度的升高而加快,

但是当催化剂的投加量过多时,反应的中间产物会附着在催化剂的活性中心上,导致催化剂活性降低,反而影响了催化氧化的效果。综合考虑各项因素,非均相催化剂Fe-Beta的最佳投加量为40 mg。

2.1.3 氧化剂投加量

选取浓度为30%的 H_2O_2 为氧化剂,考察氧化剂的投加量对湿式催化氧化法处理油墨污泥的影响。具体的试验条件为:在每组反应釜中加入5 g油墨污泥和20 mL蒸馏水,加入40 mg的Fe-Beta作为催化剂,分别加入0.1、0.2、0.3、0.4、0.5和0.6 mL的 H_2O_2 作为氧化剂,烘箱温度上升到200℃时开始计时,反应1 h后取出,冷却后取反应完毕的液体进行分析,结果见图4。

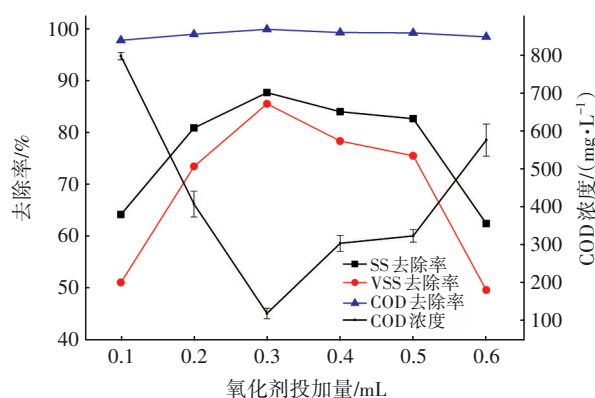


图4 氧化剂投加量对油墨污泥催化氧化的影响

Fig.4 Influence of oxidant dosage on catalytic oxidation of ink sludge

由图4可知,随着氧化剂投加量的增加,污染物的去除效果出现了先上升后下降的趋势。当 H_2O_2 的投加量为0.1 mL时,反应后液体的COD浓度达到800 mg/L。当 H_2O_2 投加量增加到0.3 mL时,反应后液体的COD浓度仅为120 mg/L,去除率达到了99.64%,同时,SS和VSS的去除率均达到了85%以上,此时湿式催化氧化反应最为完全。当氧化剂的投加量>0.3 mL后,各项指标的去除率反而下降,催化氧化效果大大降低。

出现这样的现象可能是因为过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应产生 $\text{HO}_2\cdot$,但是 $\text{HO}_2\cdot$ 的氧化能力比 $\cdot\text{OH}$ 要弱,这将导致催化氧化效果降低,使得污泥中的有机物无法进行充分降解,从而降低了COD的去除率^[16]。所以随着氧化剂投加量继续增加,COD浓度反而上升。由此可知, H_2O_2 投加量为0.3 mL时最为合适。

2.1.4 反应温度

考察不同的反应温度对湿式催化氧化法处理油墨污泥的影响,具体的试验条件为:在每组反应釜中加入5 g油墨污泥和20 mL蒸馏水,加入0.3 mL浓度为30%的 H_2O_2 作为氧化剂,再加入40 mg的Fe-Beta作为催化剂,当烘箱分别升温至100、125、150、175和200 °C时开始计时,反应1 h后取出,冷却后取反应完毕的液体进行分析,结果见图5。

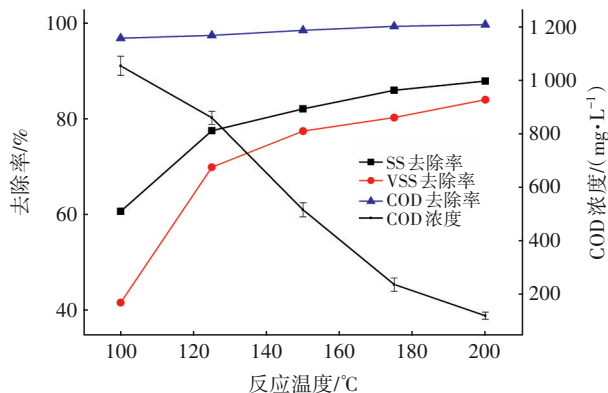


图5 反应温度对油墨污泥催化氧化的影响

Fig.5 Influence of reaction temperature on catalytic oxidation of ink sludge

由图5可知,COD、SS和VSS的去除率均随着反应温度的上升而提高。当温度为100 °C时,反应后液体的COD浓度达到了1 053 mg/L,SS和VSS的去除率仅在60%和40%左右。当温度达到200 °C时,反应后液体的COD浓度降低至120 mg/L,SS和VSS的去除率也提高至87.56%和85.40%,此时湿式催化氧化效果最好。

出现这样的结果可能是因为温度对催化剂活性的影响很大,温度越高,催化剂的催化能力越强,反应效果也就越好。其反应机理可能是随着温度的升高,一方面分子的运动速度加快,另一方面分子的平均动能增加,从而加快了催化氧化的反应进程,提高了催化氧化的效率。综合考虑COD、SS和VSS的去除效果,确定最优反应温度为200 °C。

2.1.5 反应时间

考察不同的反应时间对湿式催化氧化法处理油墨污泥的影响,试验条件为:每组加入5 g油墨污泥和20 mL蒸馏水,再加入40 mg的Fe-Beta作为催化剂,加入0.3 mL浓度为30%的 H_2O_2 作为氧化剂,当烘箱升温到200 °C时开始计时,分别在反应10、20、30、40、50和60 min时取出,冷却后取反应完毕

的液体进行分析,结果见图6。

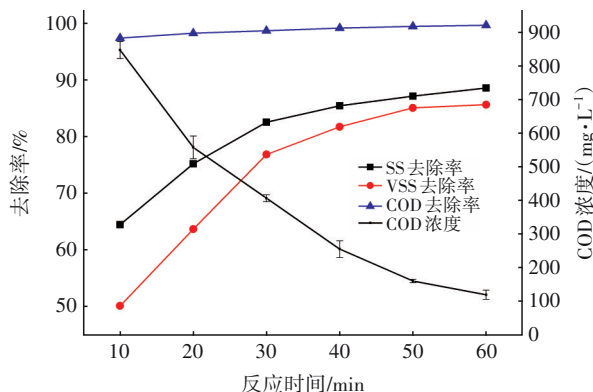


图6 反应时间对油墨污泥催化氧化的影响

Fig.6 Influence of reaction time on catalytic oxidation of ink sludge

由图6可知,随着反应时间的增加,COD、SS和VSS的去除率越来越高。当反应10 min时,SS去除率仅为64.54%,VSS去除率只有50.19%,反应后液体的COD浓度也高达848 mg/L。当反应30 min时,反应后液体的COD浓度降到了407 mg/L。当反应1 h后,SS和VSS的去除率均达到了85%以上,COD去除率更是达到了99.64%,反应后液体的COD浓度仅为120 mg/L。综合三项指标分析,当反应时间为1 h时,催化氧化的效果最好。

2.1.6 各因素的影响程度

考察非均相催化剂种类、反应温度、催化剂投加量、氧化剂投加量4个因素(分别记作1#~4#)对湿式催化氧化油墨污泥的影响程度,设计了正交试验,结果见图7。

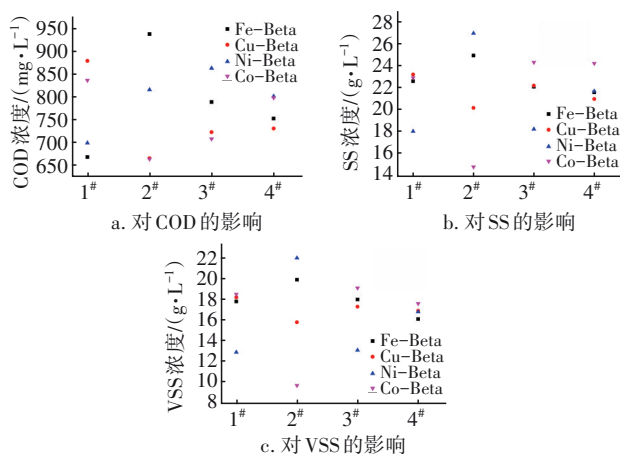


图7 各因素对去除COD、SS、VSS的影响

Fig.7 Influence of various factors on COD, SS and VSS removal

综合三种参数分析可知,各因素的影响程度为:反应温度>非均相催化剂种类>催化剂投加量>氧化剂投加量。根据这一结论,在实际的运用中,首先应该寻找合适的反应温度以及效果最好的催化剂种类来最大化地提高湿式催化氧化的效果,这也为工程的实际应用提供了一定的理论指导。

2.2 非均相催化氧化反应对污泥脱水性能的影响

2.2.1 催化剂投加量

考察非均相催化剂的投加量对污泥脱水性能的影响,试验条件同2.1.2节,测定污泥比阻以及CST,结果见图8。

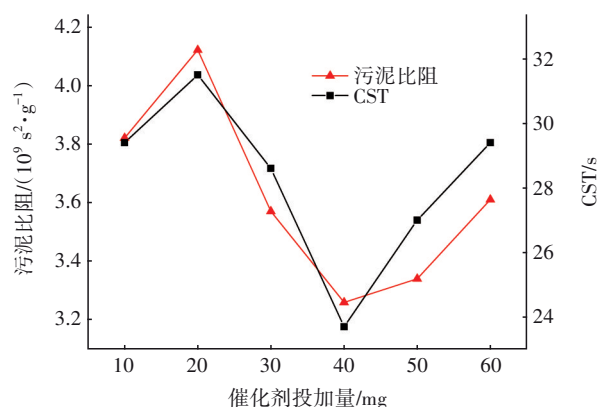


图8 催化剂投加量对污泥脱水性能的影响

Fig.8 Influence of catalyst dosage on sludge dewatering performance

由图8可知,当催化剂的投加量为20 mg时,污泥比阻最大,达到了 $4.12 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$,污泥的CST也最大,说明此时油墨污泥的脱水性能最差。当催化剂的投加量为40 mg时,污泥比阻仅为 $3.26 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$,CST为23.7 s,污泥的脱水性能最好。当催化剂投加量继续增加时,污泥比阻开始增加。当催化剂投加量为60 mg时,污泥比阻增加至 $3.61 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$,CST也增加至29.4 s,污泥的脱水性能反而降低了。

研究表明^[17],通过机械的方式压缩污泥,很难处理掉污泥胞外聚合物(EPS)的内部结合水。而加入非均相催化剂Fe-Beta后,大大提高了污泥催化氧化的效果,油墨污泥表面的EPS被大量破坏,导致其内部包裹的结合水释放出来,同时污泥表面的亲水性也被破坏,其吸附水的能力大幅度降低,污泥的脱水性能从而得以增强。但是当催化剂的投加量过多时,过量的 Fe^{2+} 在催化 H_2O_2 时,自身也会发生氧化生成 Fe^{3+} ,这样会消耗反应过程中的氧化剂 H_2O_2 ,从而影响催化氧化反应的效果,导致污泥脱水

性能的下降。所以从试验数据上看,催化剂Fe-Beta的投加量为40 mg时最为合适。

2.2.2 氧化剂投加量

考察不同氧化剂投加量对污泥脱水性能的影响。试验条件同2.1.3节,结果见图9。

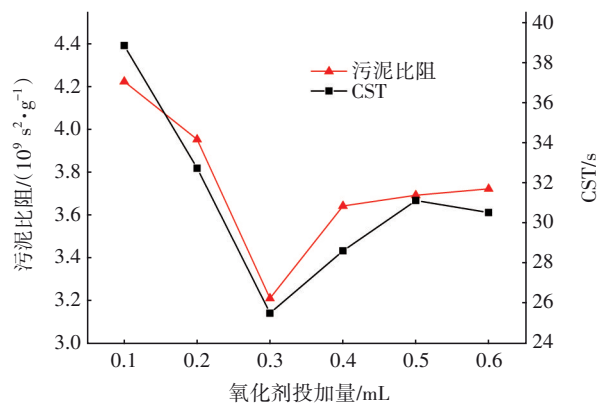


图9 氧化剂投加量对污泥脱水性能的影响

Fig.9 Influence of oxidant dosage on sludge dewatering performance

由图9可知,随着氧化剂的加入,污泥的脱水性能不断增强,但是当氧化剂的投加量到达一定值以后,污泥的脱水性能反而出现大幅度的下降趋势。当氧化剂的投加量为0.1 mL时,污泥比阻为 $4.22 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$,污泥的CST为38.8 s,此时污泥的脱水性能最差。随着氧化剂投加量的增加,污泥比阻不断减小,直到氧化剂的投加量为0.3 mL时,污泥比阻最小,仅为 $3.21 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$,CST也仅有25.5 s,此时污泥的脱水性能最好。当氧化剂的投加量增加到0.6 mL时,污泥比阻和CST均增大,分别为 $3.72 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$ 和30.5 s,污泥的脱水性能反而下降。所以从试验数据上看,氧化剂的投加量为0.3 mL时最为合适。

有研究者通过对比原污泥和投加 H_2O_2 后污泥的显微图像发现,投加氧化剂可以改善污泥脱水性能的原因是,加入 H_2O_2 后污泥絮体颗粒变小,絮体排列变得密实,自由水不再被紧密地包裹住,因而污泥的脱水性能得到了很大的改善。而随着 H_2O_2 的投加量继续增加,污泥的粒径变小,不利于絮凝,所以污泥比阻变大,污泥的脱水性能反而下降^[18]。

2.3 非均相催化剂的表征

由上述试验结果可知,在4种非均相催化剂中,Fe-Beta的催化效果最好,Cu-Beta的催化效果最差。因此,对Fe-Beta和Cu-Beta这两种非均相催化剂进行了表征,以更进一步地了解两种非均相催化

剂的结构和性质。

2.3.1 SEM

图10(a)是Beta分子筛的SEM照片,可知Beta分子筛的晶化是非常完全的,其表面颗粒紧凑,比较光滑,颗粒呈球状,且颗粒之间可能为独立结构。图10(b)是负载量为10%的Fe-Beta的SEM照片,可知当Beta分子筛负载Fe后,表面光滑度下降,并且颗粒之间较为疏松,分子筛本身发生了改性,孔径减小,比表面积也变小了。图10(c)是负载量为10%的Cu-Beta的SEM照片,当Beta分子筛负载Cu后,Cu大片均匀地负载于分子筛表面,已经无法看出负载前分子筛的形貌了;分子筛的孔洞容积、孔径大量减小,比表面积也变小了很多,这很有可能是由于负载的金属堵住了分子筛的孔道,从而造成其形貌的改变。

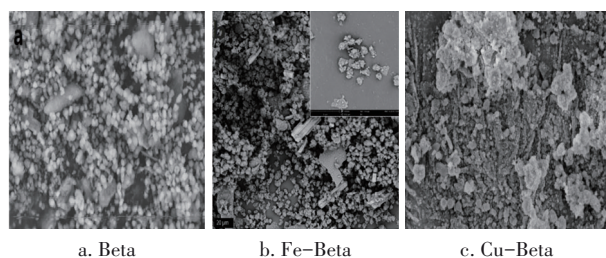


图10 Beta、Fe-Beta和Cu-Beta的SEM照片

Fig.10 SEM of Beta, Fe-Beta and Cu-Beta

虽然Cu-Beta和Fe-Beta都对分子筛进行了改性,但两种催化剂的表面形貌差别很大。Fe-Beta的SEM照片显示在Beta分子筛的表面均匀地附着了小球形状的颗粒,但是依然可以看清分子筛的基底形貌。而Cu-Beta的SEM照片显示大片的片状颗粒铺满了分子筛的表面,已经完全看不出其基底形貌了。一般而言,催化剂的表面结构越丰富,越有利于吸附,催化剂的活性也就越好。Fe-Beta表面的孔道结构明显丰富很多,这可能就是Fe-Beta的催化效果表现得更好的原因。

2.3.2 XRD

Beta分子筛、Fe-Beta和Cu-Beta的XRD图谱见图11。Beta分子筛、Fe-Beta和Cu-Beta三者主峰的位置明显并且非常统一,故可以判定金属负载过程不仅没有破坏Beta分子筛的结构^[19],并且还使分子筛的结晶度得到了增强。

Fe-Beta的XRD图谱上有两处明显的峰,分别在33.1°和35.3°处,这说明Fe经过固体离子交换法

负载于分子筛上后,是以离子的形式存在的,或者是以生成FeO_x的形态分布于Beta分子筛的表面,但是其晶粒尺寸<3 nm,并没有达到XRD的检测限。Cu-Beta的XRD图谱上有两处较为明显的峰,分别在35.6°和38.8°处,说明Cu在负载于分子筛后,是以生成CuO_x的形态分布于Beta分子筛的表面。并且Cu-Beta在2θ=21.45°、22.45°、25.30°、26.85°和29.55°处有5个强度相对较大的衍射峰,均属于Beta分子筛的特征衍射,并没有出现其他明显的衍射峰,说明Cu-Beta结晶良好,确实为分子筛结构。

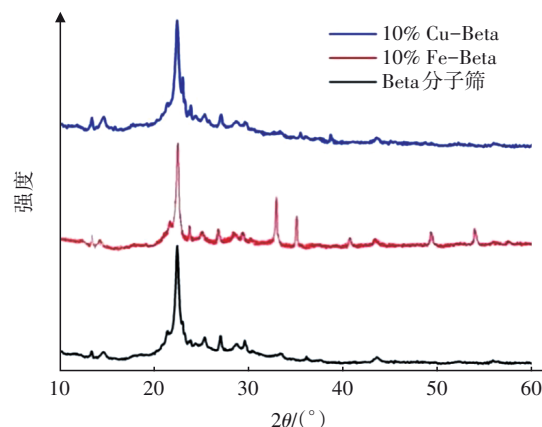


图11 Beta、Fe-Beta和Cu-Beta的XRD图谱

Fig.11 XRD of Beta, Fe-Beta and Cu-Beta

2.4 非均相催化氧化反应的动力学分析

伪一级动力学方程如下:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt + b \quad (3)$$

式中: C_0 为反应前COD浓度; C 为反应后COD浓度; k 为反应速率常数; t 为反应时间; b 为常数。

选取试验条件最优组进行湿式催化氧化反应的动力学分析,结果见图12,可知符合伪一级动力学。

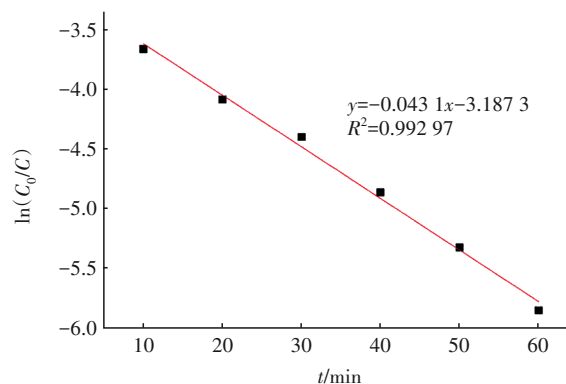


图12 动力学分析

Fig.12 Dynamic analysis

3 结论

① 比较4种非均相催化剂,当投加量相同时,Fe-Beta、Co-Beta、Ni-Beta、Cu-Beta对油墨污泥的催化氧化效果逐次降低。油墨污泥经Fe-Beta催化氧化后,COD去除率高达99.64%,SS和VSS的去除率也均在85%以上。

② 当非均相催化剂Fe-Beta的投加量为40 mg时,催化效果最好,剩余COD浓度仅为120 mg/L。同时,污泥比阻为 $3.26 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$,相较于原污泥的 $1.68 \times 10^{10} \text{ s}^2/\text{g}$ 明显下降,污泥的CST也从93.1 s下降至23.7 s,污泥的脱水性能大大增强。

③ 氧化剂 H_2O_2 (30%)的最佳投加量为0.3 mL,反应后液体的COD去除率达到了99.64%,SS和VSS的去除率均在85%以上,污泥的CST也仅有25.5 s。如果继续增加 H_2O_2 的投加量,反应效果开始下降,污泥比阻也从 $3.21 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$ 增加到了 $3.72 \times 10^9 \text{ s}^2/\text{g}$,污泥的脱水性能下降。

④ 随着反应温度和反应时间的增加,催化氧化效果越来越好。当反应时间为1 h、反应温度为200 °C时,反应后液体的COD去除率高达99.64%,SS和VSS的去除率分别为87.56%和85.40%。

⑤ 催化剂投加量、非均相催化剂种类、氧化剂投加量和反应温度4种因素对催化氧化油墨污泥的影响程度为:反应温度>非均相催化剂种类>催化剂投加量>氧化剂投加量。

⑥ Beta分子筛、Fe-Beta和Cu-Beta三者均为Beta分子筛结构,其中Fe-Beta催化效果最好的原因可能是其表面孔道结构明显比Cu-Beta丰富很多,所以其催化活性更高。

⑦ 油墨污泥非均相湿式催化氧化过程符合伪一级动力学。

参考文献:

- [1] 龚云,王居,顾萍. 油墨污泥热解实验及能量平衡分析[J]. 环境工程, 2019, 37(7): 166-171.
GONG Yun, WANG Ju, GU Ping. Ink sludge pyrolysis experiment and energy balance analysis [J]. Environmental Engineering, 2019, 37 (7) : 166-171 (in Chinese).
- [2] MOREIRA F C, BOAVENTURA R, BRILLAS E, *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 217-261.
- [3] 王居. 油墨污泥热解特性及氮转化途径实验研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2019.
WANG Ju. Experimental Study on Pyrolysis Characteristics and Nitrogen Conversion Pathway of Ink Sludge [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019 (in Chinese).
- [4] 周剑波. 印染污泥固化/稳定化试验研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2011.
ZHOU Jianbo. Experiment on Solidification/Stabilization of Textile Dyeing Sludge [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2011 (in Chinese).
- [5] 莫圣浩,陈磊,陈丽娜,等. 催化湿式氧化法处理制药污泥的实验研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(3): 129-131.
MO Shenghao, CHEN Lei, CHEN Lina, *et al.* Experimental study on the treatment of pharmaceutical sludge by catalytic wet oxidation [J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2022, 3 (3): 129-131 (in Chinese).
- [6] 陈彩云,张倩. 湿式催化氧化法处理高浓度有机废水的现状与展望[J]. 内蒙古农业科技, 2011(5): 15-16.
CHEN Caiyun, ZHANG Qian. The current situation of high concentration organic wastewater treated by catalytic wet oxidation method and it's prospect [J]. Journal of Northern Agriculture, 2011 (5) : 15-16 (in Chinese).
- [7] 魏日出,陈洪林,张小明. 湿式催化氧化法处理含高浓度甲醛的草甘膦废水[J]. 分子催化, 2013, 27(4): 323-332.
WEI Richu, CHEN Honglin, ZHANG Xiaoming. Treatment of glyphosate wastewater containing high concentration formaldehyde by the catalytic wet air oxidation [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2013, 27 (4): 323-332 (in Chinese).
- [8] 胡晓惠,俞海霞,崔洁,等. 湿式催化氧化法深度处理垃圾渗滤液的试验研究[J]. 浙江万里学院学报, 2012, 25(6): 77-81.
HU Xiaohui, YU Haixia, CUI Jie, *et al.* Experimental research on treatment of landfill leachate by catalytic wet oxidation [J]. Journal of Zhejiang Wanli University, 2012, 25(6): 77-81 (in Chinese).
- [9] 孙文静,卫皇墨,王亚旻,等. $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化湿式氧化降解草甘膦废水[J]. 工业催化,

- 2018, 26(4): 77-82.
- SUN Wenjing, WEI Huangzhao, WANG Yamin, *et al.* Degradation of glyphosate wastewater by catalytic wet air oxidation on $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. *Industrial Catalysis*, 2018, 26 (4) : 77-82 (in Chinese).
- [10] 江亮, 陈晔. 固相催化湿式氧化高浓度苯酚废水的试验研究[J]. *工业用水与废水*, 2016, 47(2): 22-26.
- JIANG Liang, CHEN Ye. Experimental study of high concentration phenol-containing wastewater by solid phase catalytic wet air oxidation [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2016, 47(2): 22-26 (in Chinese).
- [11] ZHANG Y, ZHOU Y, CHAO P, *et al.* Enhanced activity and stability of copper oxide/ γ -alumina catalyst in catalytic wet-air oxidation: critical roles of cerium incorporation [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436 (1): 981-988.
- [12] 罗五魁, 茹晶晶, 叶楠, 等. 分子筛在污水处理中的应用研究[J]. *广州化工*, 2016, 44(8): 18-20.
- LUO Wukui, RU Jingjing, YE Nan, *et al.* Study on the application of molecular sieve in wastewater treatment [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(8): 18-20 (in Chinese).
- [13] INOKAWA H, NISHIMOTO S, KAMESHIMA Y, *et al.* Promotion of H_2 production from ethanol steam reforming by zeolite basicity [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(23): 15195-15202.
- [14] KIM T W, KIM S Y, KIM J C, *et al.* Selective *p*-xylene production from biomass-derived dimethylfuran and ethylene over zeolite beta nanosponge catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 185: 100-109.
- [15] GONZALEZ-OLMOS R, MARTIN M J, GEORGI A, *et al.* Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 125: 51-58.
- [16] 宋佳. 催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液膜浓缩液的应用研究[J]. *广东化工*, 2020, 47(12): 153-156.
- SONG Jia. Application of catalytic wet oxidation process in the treatment of concentrated solution of landfill leachate membrane [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(12): 153-156 (in Chinese).
- [17] 陈泓, 宁寻安, 罗海健, 等. 生物淋滤-Fenton对印染污泥脱水性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8 (4): 1641-1646.
- CHEN Hong, NING Xun'an, LUO Haijian, *et al.* Influence of bioleaching-Fenton oxidation on textile dyeing sludge dewatering performances [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8 (4) : 1641-1646 (in Chinese).
- [18] 高斌杰, 柯水洲. 双氧水与硫酸铝联用改善污泥脱水性能的试验研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(8): 62-66, 107.
- GAO Binjie, KE Shuizhou. Enhancement of sludge dewaterability with combined hydrogen peroxide and aluminum sulfate [J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(8): 62-66, 107 (in Chinese).
- [19] JIANG S Y, ZHOU R X. Ce doping effect on performance of the Fe/ β catalyst for NO_x reduction by NH_3 [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 133: 220-226.

作者简介: 缪佳(1979-), 女, 浙江杭州人, 博士, 副教授, 研究方向为水污染控制技术。

E-mail: miaoja0716@126.com

收稿日期: 2021-05-10

修回日期: 2021-09-08

(编辑: 沈靖怡)