

催化氧化糖蜜酒精废液催化剂的再生研究*

李辰,李坚斌,魏娟,梁朝昱,赵宇

(广西大学 轻工与食品工程学院,广西 南宁,530004)

摘 要 以糖蜜酒精废液为原料,考察了载铜活性炭催化剂的再生,并通过正交试验建立了催化剂再生的最佳工艺条件:洗脱液浸渍时间 8 h,活化温度 300 ℃,活化时间 4 h,超声时间 6 h。最佳条件下再生的催化剂用催化氧化法处理糖蜜酒精废液 8 h 后,COD 去除率达 76.81%,脱色率达 71.44%。

关键词 糖蜜酒精废液;载铜活性炭;正交优化;催化剂再生

糖蜜酒精废液是利用糖厂的副产品(糖蜜)发酵生产酒精后,发酵液经蒸馏后得到的废液。废液 COD_{cr}和 BOD₅ 分别高达 $(5 \sim 12) \times 10^4$ mg/L 和 $(4 \sim 6) \times 10^4$ mg/L,pH 3.5 ~ 4.5,含糖 1.9% ~ 2.8%,固形物含量为 10% ~ 12% (质量分数)。其中有机质约占 70%,灰分 30%,此外还含有 SO_4^{2-} 、 Cl^- 及有机酸等^[1]。日产 20 t 酒精的工厂,每天约生成高浓度废水 300 t,其中约有 30 ~ 40 t 固形物^[2],给生态环境带来巨大压力。为缓解糖蜜酒精废液对环境的危害,其处理措施受到各界的极大关注^[3-5]。

催化氧化法处理糖蜜酒精废液,反应后,催化剂(载铜活性炭)可用过再生重新恢复其催化能力。随着活性炭的应用范围日趋广泛,载铜活性炭的再生开始得到了人们的重视,载铜活性炭的作用也引起广泛关注。弓晓峰等^[6]用载铜活性炭催化剂-微波法联用来处理黄姜皂素废水。樊辉等^[7]把载铜活性炭用作脱硫剂对新疆油田分公司的彩南 2#气站和石西油田的天然气进行脱硫处理,脱硫效果稳定。谭三香等^[8]用载铜活性炭制备具有抗菌性的微球。若用过的载铜活性炭无法再生,不仅造成资源浪费,还会对环境造成二次污染。因此,载铜活性炭催化剂的再生具有重要意义。

目前对糖蜜酒精废液的研究还处于探索实践阶段,雷光鸿^[9]等人利用内电解-催化氧化法对糖蜜酒精废液进行了研究,实验结果表明,反应 10 h,废液稀释 7.5 倍,pH 5.5,反应温度 60 ℃,Cu-AC 做催化剂,

内电解-催化氧化法处理糖蜜酒精废液,其 COD 去除率可达 80.0%。李坚斌^[10]等人对载铜活性炭催化氧化糖蜜酒精废液 COD 进行了研究,得出最佳的催化剂制备条件是 7.5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,溶液浸渍 12 h,260 ~ 300 ℃焙烧活化 10 ~ 14 h,Cu-AC 催化剂可以再生。本实验应用药剂,通过超声氧化和加热对糖蜜酒精废液处理后的载铜活性炭催化剂进行再生处理,研究催化剂再生的各个因素对催化剂再生的影响,并通过正交优化实验对催化剂的再生工艺进行优化,以探索最佳的催化剂再生途径。

1 材料与方法

1.1 材料

催化剂处理糖蜜酒精废液 8 h 后的载铜活性炭样品。颗粒状活性炭,北京大力精细化工厂;Fe $(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;广东光华化学厂有限公司;重铬酸钾,广东光华化学厂有限公司;邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),广东光华化学厂有限公司;六水合硫酸亚铁铵,广东光华化学厂有限公司。

1.2 设备

超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;XJ-1 型 COD 消解装置,广东省环境保护仪器设备厂制造;电热保温干燥箱,重庆实验设备厂制造;79-2 磁力加热搅拌器,常州国华电器有限公司;箱形电阻炉,长沙市华光电机厂;EM-35P04 行星式球磨机,南京大学仪器厂;紫外分光光度计,Agilent 8543。

1.3 方法

1.3.1 催化剂再生

将样品于 10% NaOH 溶液中浸泡,蒸馏水洗至中性,过滤,再用 1 mol/L 的稀 HCl 浸泡,蒸馏水洗至中性,过滤,烘干,催化剂浸泡于蒸馏水中在超声清洗器

第一作者:硕士研究生(李坚斌教授为通讯作者,E-mail:437362893@qq.com)。

* 国家自然科学基金项目(20864001,31160326);广西科学研究与技术开发项目(桂科能 10100025)资助

收稿日期:2015-01-19,改回日期:2015-05-13

中超声氧化 6 h, 过滤, 烘干, 在 220 ~ 340 ℃ 下活化 0 ~ 12 h, 制得再生后的催化剂, 与稀释 10 倍的糖蜜酒精废液反应 8 h, 温度 25 ℃, 测 COD 去除率和脱色率, 重复再生, 得到催化剂。

1.3.2 单因素试验

通过测定再生后的催化剂催化氧化处理糖蜜酒精废液后的 COD 去除率和脱色率, 探索洗脱液浸渍时间、活化温度、活化时间、超声波氧化时间等因素对催化剂再生的影响。

1.3.3 正交试验

采用 $L_9(3^4)$ 正交表, 以 COD 去除率和脱色率为因素进行试验。水平因素如表 1 所示。

表 1 因素-水平表
Table 1 Table of factors and levels

因素	水平		
A(洗脱时间)/h	6	8	10
B(活化时间)/h	2	4	6
C(活化温度)/℃	280	300	320
D(超声时间)/h	6	8	10

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果^[11-14]

2.1.1 洗脱液浸渍时间对催化剂再生的影响

酸碱浸渍时间分别为 0、2、4、6、8、10、12 h。洗至中性后超声 6 h, 300 ℃ 活化 4 h, 制得再生后的催化剂。在 25 ℃ 下, 将催化剂与糖蜜酒精废液反应 8 h, 测 COD 去除率和脱色率, 考察洗脱液浸渍时间对催化剂再生的影响。结果如图 1。

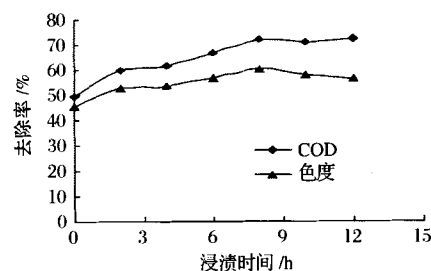


图 1 浸渍时间对 COD 去除率和脱色率的影响

Fig. 1 Effect of different infusing time on COD removal and decolorizing ratio

由试验可知, 洗脱液浸渍时间越长, 活性炭上的有机物脱附就越多, 再生催化剂活性就越强, 浸渍 10 h 后洗脱液浸渍时间对催化剂再生的影响不大。

2.1.2 活化温度对催化剂再生的影响^[15]

分别在 220、240、260、280、300、320、340 ℃ 下进

行活化。NaOH 和稀 HCl 各自分别浸渍 10 h 后, 洗至中性超声 6 h, 活化 4 h, 制得再生后的催化剂。在 25 ℃ 下, 将催化剂与糖蜜酒精废液反应 8 h, 结果如图 2 所示。以 COD 去除率和脱色率为参考标准, 活化温度对催化剂再生后的催化活性有显著影响, 活化温度在 300 ℃ 时, 再生后催化剂处理糖蜜酒精废水的 COD 去除率和脱色率最好, COD 去除率 75.63%, 脱色率 68.92%。再生催化剂活性随活化温度呈先高后低的趋势。说明温度越高越有利于催化剂表面有机吸附物的去除和铜离子的再结晶, 当温度高于 300 ℃ 时, 催化剂本身开始炭化、气化, 使再生催化剂催化活性降低。

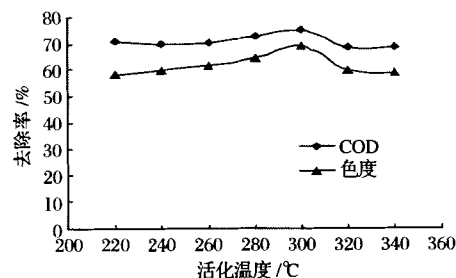


图 2 活化温度对 COD 去除率和脱色率的影响

Fig. 2 Effect of activation temperature on COD removal and decolorizing ratio

2.1.3 活化时间对催化剂再生的影响

将再生催化剂分别灼烧 0、2、4、6、8、10、12 h 后, 制得再生催化剂。在 25 ℃ 下, 催化氧化法处理糖蜜酒精废液 8 h, 考察 COD 去除率和脱色率。结果如图 3 所示。

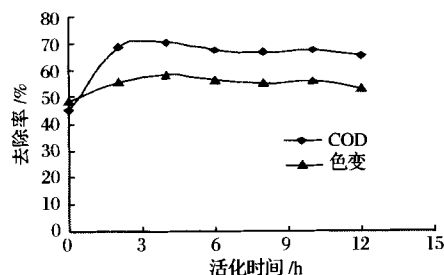


图 3 活化时间对 COD 去除率和脱色率的影响

Fig. 3 The effects of activation time on COD and decolorizing ratio

从图 3 可以看出, 灼烧时间对催化剂再生后的催化能力有显著影响, 再生催化剂的活性随活化时间的增长而提高。活化 4 h, COD 去除率和脱色率最大, COD 去除率 73.68%, 脱色率 66.53%。再生催化剂的活性最高。适量的活化时间能使有机污染物完全去除且不造成催化剂的损失, 能使铜为主的活性中心分布均匀, 且活性区域增大。

2.1.4 超声波时间对催化剂再生的影响

再生催化剂的超声氧化时间为0、2、4、6、8、10、12 h。NaOH 和稀 HCl 各自分别浸渍 10 h,300 ℃活化 4 h,经超声氧化处理过的再生催化剂处理糖蜜酒精废液 8 h,测 COD 去除率和脱色率,结果如图 4 所示。

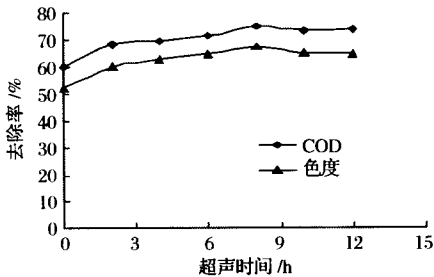


图 4 超声时间对 COD 去除率和脱色率的影响
Fig. 4 The effects of ultrasonic time on COD and decolorizing ratio

从图 4 可以看出,超声氧化对催化剂再生后的催化能力也有影响。再生催化剂的催化活性随超声时间的加长而不断提高。在 0~6 h 中,COD 去除率和脱色率变化很快,6 h 后 COD 去除率和脱色率增长缓慢,8 h 再生催化剂催化性能最佳,COD 去除率 74.36%,脱色率 64.24%。说明 8 h 后超声氧化作用已到极限,催化剂表面吸附的有机物已被完全去除。但超声氧化不能去除催化剂内部的杂质,不能对其内部有较大影响。同时超声波空化泡破裂产生的高温高压也能使活性炭结构破坏,使活性炭炭化,造成催化剂损失。

2.2 正交试验结果^[16]

COD 去除率极差分析与方差分析结果如表 2~表 5 所示。

表 2 COD 去除率正交试验结果及极差分析

Table 2 Results of the COD decreasing rate orthogonal experiments and analysis of range

序号	A 洗脱 时间/h	B 活化 时间/h	C 活化 温度/℃	D 超声 时间/h	COD 去除率/%
1	1	1	1	1	65.26
2	1	2	2	2	76.54
3	1	3	3	3	64.01
4	2	1	2	3	70.63
5	2	2	3	1	78.61
6	2	3	1	2	70.35
7	3	1	3	2	61.32
8	3	2	1	3	75.35
9	3	3	2	1	78.63
k ₁	68.600	65.737	70.320	74.167	
k ₂	73.197	76.833	75.267	69.403	
k ₃	71.767	70.993	67.977	69.993	
R	4.597	11.096	7.290	4.764	

表 3 COD 去除率正交试验方差分析表

Table 3 Analysis of variance of the COD decreasing rate orthogonal experiments

因素	ss	df	F	F 临界值
洗脱时间/h	33.202	2	0.389	F _{0.05} = 4.460
活化时间/h	184.874	2	2.165	
活化温度/℃	83.105	2	0.973	
超声时间/h	40.454	2	0.474	
误差	341.64	8		

2.2.2 脱色率极差分析与方差分析结果

由 COD 去除率正交试验表 2 可知,对 COD 去除率的影响因素主次顺序为:活化时间>活化温度>超声时间>洗脱时间。由极差表 3 中 K 值得得催化剂再生条件的最优组为 A₂B₂C₂D₁。同样由脱色率正交试验表 4 可得,对脱色率的影响因素主次顺序:活化时间>活化温度>洗脱时间>超声时间,催化剂再生条件的最优组为 A₂B₂C₂D₁。所以载铜活性炭样品在 10% NaOH 溶液浸泡和稀 HCl 溶液中分别浸渍 8 h,而后在超声波作用下氧化 6 h,最后在 300 ℃时活化 4 h 制得的再生催化剂催化效果最佳。

表 4 脱色率正交试验结果及极差分析

Table 4 Results of the decolorizing rate orthogonal experiments and analysis of range

序号	A 洗脱 时间/h	B 活化 时间/h	C 活化 温度/℃	D 超声 时间/h	脱色 率/%
1	1	1	1	1	58.22
2	1	2	2	2	69.45
3	1	3	3	3	59.49
4	2	1	2	3	63.84
5	2	2	3	1	71.36
6	2	3	1	2	60.23
7	3	1	3	2	53.64
8	3	2	1	3	68.59
9	3	3	2	1	72.03
k ₁	62.387	58.567	62.347	67.203	
k ₂	65.143	69.800	68.440	61.107	
k ₃	64.753	63.917	61.497	63.973	
R	2.756	11.233	6.943	6.096	

表 5 脱色率正交试验方差分析表

Table 5 Analysis of variance of the decolorizing rate orthogonal experiments

因素	ss	Df	F	F 临界值
洗脱时间/h	13.352	2	0.155	F _{0.05} = 4.460
活化时间/h	189.424	2	2.198	
活化温度/℃	86.061	2	1.043	
超声时间/h	55.820	2	0.648	
误差	344.66	8		

3 结论

考察了载铜活性炭催化剂的再生,制备再生催化剂最佳条件为,浸渍时间 10 h,活化温度 300 ℃,活化时间 4 h,超声时间 8 h。正交试验得出制备再生催化剂的最佳工艺条件为,洗脱液浸渍时间 8 h,活化温度 300 ℃,活化时间 4 h,超声时间 6 h,此时 COD 去除率达 76.81%,脱色率达 71.44%。此数据对糖蜜酒精废液处理有重要参考价值。

参 考 文 献

- [1] 陈孟林,吴颖瑞,倪小明,等. 糖蜜酒精废液治理技术的现状与发展方向[J]. 现代化工,2002,22:170-173.
- [2] 银星宇. 甘蔗糖蜜酒精废液治理工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2005.
- [3] 梁巨大,杨耀宗,曹长春. 人工快速渗滤系统处理糖蜜酒精废水研究[J]. 水科学与工程技术,2014(6):4-7.
- [4] 冯光兴. 浅析糖蜜酒精废液蒸发罐的通洗水处理技术[J]. 甘蔗糖业,2014(5):48-50.
- [5] 贺错,何小慧,李必金,等. 黄曲霉 A5p1 脱色糖蜜酒精废水机理初探[J]. 环境化学,2014,33(6):1 027-1 032.
- [6] 弓晓峰,荣亮,杨丽珍. 载铜活性炭催化剂-微波法联用处理黄姜皂素废水[J]. 南昌大学学报,2010,32(4):365-368.
- [7] 樊辉,陈陆建,赵红,等. 再生条件对载铜活性炭脱硫剂脱硫性能的影响[J]. 齐鲁石油化工,2011,39(1):22-25.
- [8] 谭三香,谭绍早,刘应亮,等. 载铜活性炭微球的制备及抗菌性能[J]. 无机材料学报,2010,25(3):299-305.
- [9] 雷光鸿,赵宇,李坚斌. 内电解-催化氧化法处理糖蜜酒精废液的研究[J]. 广西轻工业,2011(4):34-36.
- [10] 李坚斌,刘慧霞,扈胜禄,等. 载铜活性炭催化氧化糖蜜酒精废液 COD 的研究[J]. 食品工业科技,2006,27(7):60-63.
- [11] 蒋月秀,潘文杰. 膨润土复合光催化剂降解糖蜜酒精废液研究[J]. 非金属矿,2011,24(3):61-67.
- [12] Catreux S, Erceg V, Gesbert D, et al. Adaptive modulation and MIMO coding for broadband wireless data networks [J]. Commun Magazine IEEE, 2002, 40(16):108-115.
- [13] Lei M, Harada H, Wakana H, et al. A coded frequency-domain link adaptation scheme for OFDM transmission in TDD mode [C]. Proc IEEE PIMRC [C]. Piscataway NJ: IEEE, 2004, 2:822-886.
- [14] Viswanath P, Tse D N C, Anantharam V. Asymptotically optimal water-filling in vector multiple-access channels [J]. IEEE Trans Inform Theory, 2001, 47:241-67.
- [15] WANG Yan-li, LUO Guo-hua, XUA Xin, et al. Deactivation of supported skeletal Ni catalyst and effect of regeneration temperature on its catalytic performance [J]. Catalysis Communications, 2014, 57:83-88.
- [16] DUAN Xin-hui, ZHANG Ze-biao, Srinivasakannan, et al. Regeneration of spent catalyst from vinyl acetate synthesis as porous carbon: Process optimization using RSM [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92(7):1 249-1 256.

Study on regeneration of catalyst catalyzing oxidation of molasses alcohol wastewater

LI Chen, LI Jian-bin, Wei Juan, LIANG Chao-yu, ZHAO Yu

(Light Industry and Food Engineering Institute, Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT Using molasses alcohol distillation wastewater as substrate, the regeneration of copper-loaded activated carbon was investigated, and the optimum regeneration condition was established by orthogonal test. The optimal condition for catalyst regeneration was as follows: elution impregnation for 8 h, activation at 300 ℃ for 4 h, and ultrasonic treatment for 6 h. Use After the molasses alcohol distillation wastewater was treated with regenerative catalyst obtained under the optimum regeneration condition for 8 h, the removal rate of COD was 76.81%, and the decolorization rate was 71.44%.

Key words molasses alcohol wastewater; activated carbon; orthogonal optimization; catalyst regeneration