

文章编号: 1000-5862(2020)06-0584-06

CuO-CeO₂ /CSAC 催化剂制备及其处理染料废水

邱俊明^{1,2} 蒋柏泉^{2*}

(1. 南昌大学期刊社, 江西 南昌 330031; 2. 南昌大学资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031)

摘要: 用自制的椰壳活性炭作为载体制备 CuO-CeO₂ /CSAC 催化剂处理酸性大红 GR 染料废水. 正交实验优化了 CuO-CeO₂ /CSAC 制备的工艺参数, 单因素和响应面联合实验优化了 CuO-CeO₂ /CSAC 处理酸性大红 GR 废水的工艺条件. 实验结果表明: CuO-CeO₂ /CSAC 的最佳制备工艺参数为 $\tau = 2.50$ h, $T = 300.0$ °C, $V_1 = 15.0$ mL, $V_2 = 5.0$ mL, 其对 COD_{Cr} 和色度的降解率比单组分 CuO/CSAC 催化剂分别提高了 62.4% 和 69.7%. CuO-CeO₂ /CSAC 在室温下处理模拟废水的最佳条件为 $\tau = 4.12$ h, $m = 0.57$ g, pH 值为 5.0, 可将 COD_{Cr} 和色度分别从 962.0 mg · L⁻¹ 和 32 720.0 倍降解至 35.2 mg · L⁻¹ 和 12.7 倍, 相应的降解率为 96.30% 和 99.96%. 建立的分别以 COD_{Cr} 和色度残余质量浓度为响应值的工艺模型与实验结果吻合较好, 可预测不同工艺条件下降解 COD_{Cr} 和色度的效果.

关键词: 氧化铜; 活性炭; 二氧化铈; 湿式催化氧化; 染料废水; 金属催化剂

中图分类号: X 703 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.06.06

0 引言

染料废水主要来源于印染生产过程中各道工序排出的废水, 具有排水量大、成分复杂、COD 浓度高、色度深、可生化性差等特点, 属于难处理的高浓度有机废水之一^[1-2]. 催化湿式氧化(catalytic wet air oxidation, CWAO) 属高级氧化技术^[3-7] 之一, 在处理高浓度有机废水领域中具有较好的应用前景. CWAO 是通过负载型催化剂(贵金属或过渡金属及其氧化物) 与空气或氧气(如负载型 CuO-空气体系) 的吸附、催化和氧化的 3 重协同作用下降解有机物, 具有净化效率高、流程简单、占地面积小等优点. 稀土氧化物 CeO₂ 是一种非化学计量的化合物, 具有 N 型半导体性质、独特的 4f 电子结构、优异的储氧放氧和电荷交换性能, 且价格低廉, 被广泛应用于燃料电池、三效催化剂、电子陶瓷、光催化和废水处理等领域中^[8-12]. 当过渡金属中掺杂适量的 CeO₂ 时, 可增加催化剂表面过渡金属离子的含量, 提高 2 者之间的协同作用^[13], 从而有利于提高、改善和增加催化剂的活性、选择性和稳定性^[14]. 本文以自制的海南椰壳活性炭^[15] 为载体(coconut shell activated

carbon, CSAC), 以 CuO 掺杂 CeO₂ 为负载催化剂活性组分, 以曝气空气中的氧气作为氧化剂, 对自配的模拟酸性大红 GR 废水进行处理. 主要研究 CuO-CeO₂ /CSAC 催化剂制备及其处理废水的工艺条件的优化及其工艺模型的建立与验证.

1 实验材料与方法

1.1 主要原材料

椰壳来源于海南产椰子; 椰壳活性炭自制^[15].

配水用的工业品酸性大红 GR 染料由武汉第三染料厂生产, 工业纯; K₂Cr₂O₇、CuH₆N₂O₉、Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 等均为分析纯, 购于天津市大茂化学试剂厂.

1.2 主要仪器和设备

FA2104 型电子分析天平和 SX2-4-10 型高温箱形电炉(上海博讯实业有限公司医疗设备厂); ACO-002 型电磁式空气压缩机(新江森森实业有限公司); UV762 型紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); Quanta 200F 型环境扫描电镜(FEI 公司); BrukerD8 型 X-射线衍射仪(德国布鲁克公司).

收稿日期: 2019-05-01

基金项目: 国家自然科学基金(20807020) 资助项目.

作者简介: 邱俊明(1976-), 男, 江西南康人, 副编审, 主要从事环境化工研究. E-mail: qiujunming@ncu.edu.cn

通信作者: 蒋柏泉(1949-), 男, 江苏无锡人, 教授, 主要从事环境化工研究. E-mail: jibq_win@163.com

1.3 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂制备

1.3.1 制备方法 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂采用浸渍法制备 其制备过程如下:称取 5.00 g 椰壳活性炭与一定体积的摩尔浓度为 0.5 mol · L⁻¹的 Cu(NO₃)₂ 溶液和摩尔浓度为 0.1 mol · L⁻¹的 Ce(NO₃)₂ 溶液一起放入铂金坩埚内混合浸渍 12.00 h 然后过滤并将滤饼置于烘箱中于 80.0 ℃下烘干至恒质量 再放入高温箱形电炉于一定温度下焙烧一定时间 然后移出自然冷却 即得 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂.

1.3.2 工艺优化 应用正交实验确定 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂制备的最佳工艺参数. 选择焙烧时间 τ (h)、焙烧温度 T (℃)、摩尔浓度为 0.5 mol · L⁻¹的 Cu(NO₃)₂ 溶液用量 V_1 (mL) 和摩尔浓度为 0.1 mol · L⁻¹的 Ce(NO₃)₂ 溶液用量 V_2 (mL) 为主要考察因素 各因素的 5 个初始水平取值分别为 1.50、2.00、2.50、3.00、3.50 h, 200.0、250.0、300.0、350.0、400.0 ℃ 0.0、5.0、10.0、15.0、20.0 mL 0.0、5.0、10.0、15.0、20.0 mL 目标函数为不同工艺参数下制备的 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂处理 100 mL 模拟酸性大红 GR 染料废水后的 COD_{Cr}和色度的残余浓度分别为 ρ_1 (mg · L⁻¹) 和 ρ_2 (稀释倍数). 模拟废水(自配)的初始浓度分别为 $\rho_1 = 641 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\rho_2 = 16\,384$ 倍. 废水处理条件为 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂用量 0.50 g 空气曝气 3.00 h pH 值 5.0.

1.4 模拟废水处理

1.4.1 处理方法 采用最佳条件下制备的 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂处理染料废水. 具体过程如下:取一定量的 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂 在一定的 pH 值和空气曝气时间下处理 100 mL 酸性大红 GR 染料废水. 模拟废水(自配)的初始浓度分别为 $\rho_1 = 962 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\rho_2 = 32\,720$ 倍.

1.4.2 工艺优化 先通过单因素实验方法确定适宜的工艺参数. 选择空气曝气时间 τ (h)、CuO-CeO₂/CSAC 催化剂用量 m (g) 和废水的 pH 值为主要考察因素 各因素取 5 个水平值范围分别为 2.50、3.00、3.50、4.00、4.50 h 0.40、0.45、0.50、0.55、0.60 g 和 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 目标函数为废水处理后的 COD_{Cr}和色度的残余浓度(ρ_1 和 ρ_2). 将单因素实验确定的各因素的适宜值设为中心水平 以 COD_{Cr}和色度的残余浓度为响应值进行 3 因素 3 水平的响应面实验设计 确定最佳工艺参数并建立工艺模型.

1.5 COD_{Cr}和色度浓度的测定和计算

废水中 COD_{Cr} 浓度均采用重铬酸钾法(GB 11914—89) 检测. 模拟废水中的色度初始浓度采用稀释倍数法检测; 色度残余浓度采用吸光光度法检测. 色度残余率 $y_2 = (A_2/A_1) \times 100\%$ 其中 A_1 和 A_2 分别为处理前后废水在最大吸收波长处(510 nm)的吸光度. 色度残余浓度 $\rho_2 = y_2 \times$ 模拟废水的色度浓度(倍).

1.6 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂的表征

催化剂表面形貌用 Quanta200F 环境扫描电镜观察; 催化剂的 X-射线衍射图谱用 BrukerD8 型 X-射线衍射仪分析 实验条件是 Cu 靶 K_α 辐射 $\lambda = 0.154\,0 \text{ nm}$ 电流 40 mA, 管电压 40 kV 扫描范围为 10°~90°.

2 结果与讨论

2.1 CuO-CeO₂/CSAC 制备的正交实验

CuO-CeO₂/CSAC 催化剂制备的正交实验结果如表 1 所示.

表 1 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂制备的正交实验结果

序号	τ/h	$T/^\circ\text{C}$	V_1/mL	V_2/mL	$\rho_1/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_2/\text{倍}$
1	1.50	200.0	0.0	0.0	75	124
2	1.50	250.0	5.0	5.0	67	90
3	1.50	300.0	10.0	10.0	60	90
4	1.50	350.0	15.0	15.0	65	111
5	1.50	400.0	20.0	20.0	86	178
6	2.00	200.0	5.0	10.0	82	119
7	2.00	250.0	10.0	15.0	63	106
8	2.00	300.0	15.0	20.0	48	79
9	2.00	350.0	20.0	0.0	46	70
10	2.00	400.0	0.0	5.0	55	90
11	2.50	200.0	10.0	20.0	66	115
12	2.50	250.0	15.0	0.0	29	34
13	2.50	300.0	20.0	5.0	23	28
14	2.50	350.0	0.0	10.0	54	74

表 1(续)

序号	τ/h	$T/^{\circ}\text{C}$	V_1/mL	V_2/mL	$\rho_1/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_2/\text{倍}$	
15	2.50	400.0	5.0	15.0	72	108	
16	3.00	200.0	15.0	5.0	42	64	
17	3.00	250.0	20.0	10.0	62	106	
18	3.00	300.0	0.0	15.0	56	85	
19	3.00	350.0	5.0	20.0	73	111	
20	3.00	400.0	10.0	0.0	62	74	
21	3.50	200.0	20.0	15.0	79	154	
22	3.50	250.0	0.0	20.0	76	147	
23	3.50	300.0	5.0	0.0	49	57	
24	3.50	350.0	10.0	5.0	39	62	
25	3.50	400.0	15.0	10.0	62	110	
K_{11}	70.8	68.8	63.2	52.2	$\Sigma = 298.4$		
K_{12}	58.8	59.4	68.6	45.2			
K_{13}	48.8	47.2	58.0	64.0			
K_{14}	59.0	55.4	49.2	67.0			
K_{15}	61.0	67.6	59.4	70.0			
R_1	22.0	21.6	19.4	24.8	$\Sigma = 477.2$		
K_{21}	118.6	115.2	104.0	71.8			
K_{22}	92.8	96.6	97.0	66.8			
K_{23}	71.8	67.8	89.4	99.8			
K^{24}	88.0	85.6	79.6	112.8			
K_{25}	106.0	112.0	107.2	126.0			
R_2	46.8	47.4	27.6	59.2			

注: V_1 为硝酸铜溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 用量, V_2 为硝酸铈溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 用量; K_{1i} ($i = 1 \sim 5$) 分别表示 25 个实验点中某个因素某个水平的平均 COD_{Cr} 残余质量浓度; K_{2i} ($i = 1 \sim 5$) 分别表示 25 个实验点中某个因素某个水平的平均色度残余浓度。

表 1 中第 13 个实验点的 COD_{Cr} 和色度残余浓度最低(分别为 $23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 28 倍) 相应的因素水平组合为 $\tau_2 T_2 V_{15} V_{22}$. 在 4 个考察因素的各 5 个水平中, 其对应的平均目标函数值均具有最小值, 分别为 $K_{13}(\tau) = 48.8$ 、 $K_{13}(T) = 47.2$ 、 $K_{14}(V_1) = 49.2$ 、 $K_{12}(V_2) = 45.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 和 $K_{23}(\tau) = 71.8$ 、 $K_{23}(T) = 67.8$ 、 $K_{24} = 79.8$ 、 $K_{22} = 66.8$ 倍(色度), 其水平组合为 $\tau_3 T_3 V_{14} V_{22}$. 这说明所选择的各因素的初始水平值是合理的, 不需要进一步调整和优化. 该因素水平组合并未在表 1 中出现, 因此按该组合做平行实验 3 次, 得到 COD_{Cr} 和色度的平均残余浓度分别为 $11.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 1 倍, 低于因素水平组合 $\tau_2 T_2 V_{15} V_{22}$ 的 COD_{Cr} 残余浓度($23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和色度残余浓度(28 倍), 因此确定该因素水平组合为催化剂制备的最佳工艺参数, 即 $\tau = 2.50 \text{ h}$, $T = 300.0^\circ\text{C}$, $V_1 = 15.0 \text{ mL}$, $V_2 = 5.0 \text{ mL}$. 将 2 组分 $\text{CuO-CeO}_2/\text{CSAC}$ 催化剂与单组分 CuO/CSAC 催化剂^[16] 比较, 在相同处理废水的条件下, 前者的 COD_{Cr} 和色度的降解率分别比后者提高了 62.4% 和 69.7%.

2.2 $\text{CuO-CeO}_2/\text{CSAC}$ 催化剂表征

在最佳条件下制备的催化剂的 X-射线衍射图(XRD) 和电镜扫描图(SEM) 分别如图 1 和图 2 所示.

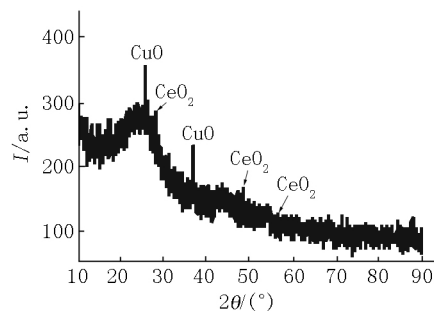


图 1 $\text{CuO-CeO}_2/\text{CSAC}$ 催化剂的 XRD 图

由图 1 可见, 在 25.75° 和 36.78° 处有较尖锐的衍射峰出现, 经与 CuO (PDF48-1548) 标准卡片对照后, 证实其为 CuO 的特征峰. 在 28.32° 、 47.78° 和 56.75° 处也发现有微弱的衍射峰出现, 经与 CeO_2 (PDF34-0394) 标准卡片进行对照后, 证实其为 CeO_2 特征峰. 分析结果表明 CSAC 载体上负载上了 CuO 和 CeO_2 催化剂活性组分, 但由于硝酸铈用量很少, 且高度分散, 所以特征峰强度非常微弱.

图 2 显示催化剂具有丰富的微孔结构, 且孔径分布均匀, 有利于对 COD_{Cr} 和色度的降解.

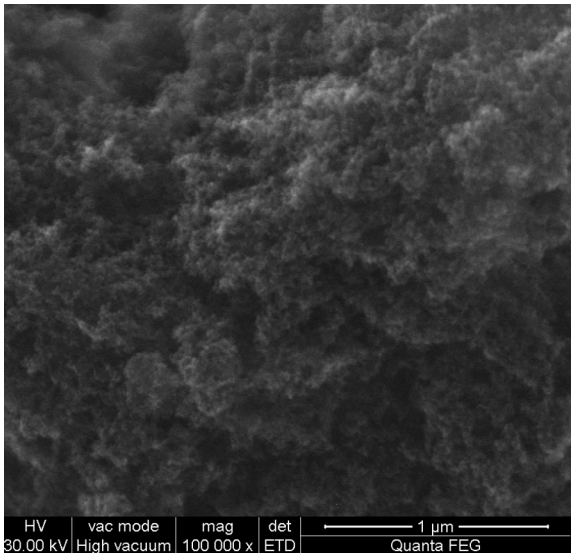


图 2 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂的 SEM 图

2.3 废水处理单因素实验

模拟废水处理的单因素实验结果如表 2 所示.

表 2 τ 、 m 和 pH 值对 COD_{Cr}和色度残余浓度的影响

设定的因素水平: $m = 0.55\text{ g}$ $\text{pH} = 5.0$					
考察因素: τ/h	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50
目标值 1: $\rho_1/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	65.4	54.0	44.7	39.2	36.5
目标值 2: $\rho_2/\text{倍}$	108.0	72.0	45.8	29.4	26.2
设定的因素水平: $\tau = 4.00\text{ h}$ $\text{pH} = 5.0$					
考察因素: m/g	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60
目标值 1: $\rho_1/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	110.3	80.8	56.0	39.2	38.9
目标值 2: $\rho_2/\text{倍}$	261.8	140.7	45.9	29.4	26.1
设定的因素水: $\tau = 4.00\text{ h}$ $m = 0.55\text{ g}$					
考察因素: pH 值	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
目标值 1: $\rho_1/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	39.2	56.3	62.2	79.0	79.4
目标值 2: $\rho_2/\text{倍}$	29.4	88.3	171.4	199.6	216.0

2.4 废水处理的响应面实验

模拟废水处理的响应面实验结果、工艺模型和方差分析数据分别见表 3、(1) ~ (2) 式和表 4.

$$\rho_1 = 1\,388.95 - 110.70\tau - 5\,210.75m + 124.24\text{pH} + 50.00\tau m - 2.40\,\tau\text{pH} - 50.50m\text{pH} + 10.65\tau^2 + 4\,615.00m^2 - 6.16\text{pH}^2, \quad (1)$$

$$\rho_2 = 2\,930.05 - 710.20\tau - 9\,128.00m + 386.65\text{pH} + 398.00\tau m - 47.30\tau\text{pH} - 478.00m\text{pH} + 88.20\tau^2 + 8\,820.00m^2 + 12.70\text{pH}^2. \quad (2)$$

在表 3 中的 13 个不同实验点中,第 6 个实验点(因素水平组合 $\tau_3 m_2 \text{pH}_1$)的 COD_{Cr}和色度的残余浓度值最小,分别为 36.5 mg · L⁻¹和 26.2 倍.通过模型(1)和模型(2)计算的不同实验点的 COD_{Cr}和色度的理论残余浓度值分别见表 3 中的第 6 列和第 9 列.第 7 列和第 10 列分别为 COD_{Cr}和色度的模型值

由表 2 可知,COD_{Cr}和色度残余浓度随着空气曝气时间的增加而降低.曝气时间延长可增加废水的搅动和氧气的用量,有利于活性炭的吸附和催化氧化反应的进行,但当曝气时间超过 4.00 h 后,活性炭吸附和催化氧化反应趋于平衡.2 组分残余浓度降低不明显.故取适宜的曝气时间为 4.00 h. COD_{Cr}和色度残余浓度均随着催化剂用量加大而降低.加大催化剂用量可提供更多的比表面积,使活性炭能够吸附更多的有机物质和催化剂具有更多的表面活性中心进行催化氧化反应,但当催化剂用量高于 0.55 g 时,2 组分的残余浓度降低幅度不大.这说明此时吸附和降解过程基本达到平衡,继续增加催化剂用量作用不大.因此取适宜的催化剂用量为 0.55 g. COD_{Cr}和色度残余浓度均与废水的 pH 值成正比,pH 值越低,2 组分残余浓度越低.当 pH 值为 5.0 时,它们分别达到最低值.这说明废水在酸性条件下有利于 COD_{Cr}和色度的降解.但考虑酸性太强易使 CuO 溶解流失,产生 2 次污染.故取适宜的 pH 值为 5.0 或 6.0.

与实验值的相对误差,由表 3 可知它们都在 ±5% 范围以内,这说明模型与实验有较好的吻合程度.

由表 4 中的方差数据可判断模型的可靠性和准确性.模型(1)和模型(2)均有 P 值 < 0.001 和 F 值 > $F_{0.01(9,9)} = 3.70$,这说明模型的回归效果和对响应值的影响都极显著;复相关系数均有 $R^2 > 0.990\,0$,这表明模型计算值与实际值的相关性程度较高;信噪比均超过 4.000,可有效预测实验结果;失拟项的差异性均表现为不显著.根据模型值与实验值的相对误差和上述方差数据的分析结果,可证实模型(1)和模型(2)都是较准确可靠的.

根据模型(1)和模型(2)的 1 次项、2 元 2 次项和平方项的 P 值得出它们对响应值影响的显著性程度(见表 4 中* 符号).根据 F 值可看出它们对响应值影响的显著性程度的相对大小(F 值越大,显著性程度越大).

表 3 废水处理的响应面实验结果(真实值)

实验序号	τ/h	m/g	pH 值	$\rho_1/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\Delta E_1/\%$	$\rho_2/\text{倍}$		ΔE_2
				实验值	模型值		实验值	模型值	
1	3.50	0.50	6.0	91.2	89.5	-1.80	214.7	212.1	-1.21
2	4.50	0.50	6.0	74.5	74.6	0.13	122.7	122.7	0.00
3	3.50	0.60	6.0	63.4	63.3	-0.16	122.0	122.1	0.00
4	4.50	0.60	6.0	51.7	53.4	3.29	69.8	72.4	3.72
5	3.50	0.55	5.0	44.7	44.6	-0.23	45.8	47.1	2.84
6	4.50	0.55	5.0	36.5	34.6	-5.21	26.2	24.9	-4.96
7	3.50	0.55	7.0	70.9	72.8	2.68	267.0	268.3	0.49
8	4.50	0.55	7.0	57.9	58.0	0.17	152.8	151.5	-0.85
9	4.00	0.50	5.0	56.0	57.8	3.21	45.9	47.2	2.83
10	4.00	0.60	5.0	38.9	39.1	0.51	26.1	24.8	-4.98
11	4.00	0.50	7.0	88.9	88.7	-0.22	267.6	268.9	0.49
12	4.00	0.60	7.0	61.7	59.9	-2.92	152.2	150.0	-0.85
13	4.00	0.55	6.0	56.0	56.0	0.00	88.2	88.2	0.00
14	4.00	0.55	6.0	56.0	56.0	0.00	88.2	88.2	0.00
15	4.00	0.55	6.0	56.0	56.0	0.00	88.2	88.2	0.00
16	4.00	0.55	6.0	56.0	56.0	0.00	88.2	88.2	0.00
17	4.00	0.55	6.0	56.0	56.0	0.00	88.2	88.2	0.00

表 4 回归模型方差分析

变异来源	模型(1) (响应值: $\rho_1/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$)						模型(2) (响应值: $\rho_2/\text{倍}$)					
	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值 ($P_{\text{rob}} > F$)	显著性	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值 ($P_{\text{rob}} > F$)	显著性
模型	3 532.56	9	392.51	139.88	<0.000 1	***	90 211.04	9	10 023.45	2 594.83	<0.000 1	***
τ	307.52	1	307.52	109.59	<0.000 1	***	9 660.50	1	9 660.50	2 500.87	<0.000 1	***
m	1 125.75	1	1 125.75	401.18	<0.000 1	***	9 856.08	1	9 856.08	2 551.50	<0.000 1	***
pH 值	1 333.86	1	1 333.86	475.36	<0.000 1	***	60 482.42	1	60 482.42	15 657.43	<0.000 1	***
τm	6.25	1	6.25	2.23	0.179 2		396.01	1	396.01	102.52	<0.000 1	***
τpH	5.76	1	5.76	2.05	0.195 0		2 237.29	1	2 237.29	579.18	<0.000 1	***
$m \text{pH}$	25.50	1	25.50	9.09	0.019 5	*	2 284.84	1	2 284.84	591.49	<0.000 1	***
τ^2	29.85	1	29.85	10.64	0.013 8	*	2 047.17	1	2 047.17	529.96	<0.000 1	***
m^2	560.48	1	560.48	199.74	<0.000 1	***	2 047.17	1	2 047.17	529.96	<0.000 1	***
pH^2	159.90	1	159.90	56.98	0.000 1	***	679.12	1	679.12	175.81	<0.000 1	***
残差	19.64	7	2.81				27.04	7	3.86			
失拟项	19.64	3	6.55	3.06	0.312 3	不显著	27.04	3	9.01	2.14	0.237 2	不显著
纯误差	0.00	4	0.00				0.00	4	0.00			
总变异	3 552.20	16					90 238.08	16				
R^2	0.990 8						0.999 4					
信噪比	42.751						161.934					

注: *** 表示差异极显著 ($P < 0.001$); ** 表示差异高度显著 ($P < 0.01$); * 表示差异显著 ($P < 0.05$); 无星号表示差异不显著。

用 Design-Expert 软件自动逆矩阵联解模型(1)和模型(2)得到模拟废水处理的最佳工艺参数为 $\tau = 4.12 \text{ h}$, $m = 0.57 \text{ g}$, $\text{pH} = 5.0$, 相应的理论值分别为 $\rho_1 = 34.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\rho_2 = 12.9 \text{ 倍}$, 在此条件下做 3 次平行实验 , 得到 COD_{Cr} 和色度的平均残余浓度分别 $\rho_1 = 35.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\rho_2 = 12.7 \text{ 倍}$, 与模型值吻合得较好。当 pH 值为 6.0 时 , 最佳工艺参数为 $\tau = 4.50 \text{ h}$, $m = 0.60 \text{ g}$, 相应的 ρ_1 和 ρ_2 分别为 $51.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 69.8 倍 (见表 2 中第 4 个实验点的因素水平组合)。

3 结论

CuO-CeO₂/CSAC 催化剂制备的最佳工艺参数

为 $\tau = 2.50 \text{ h}$, $T = 300.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_1 = 15.0 \text{ mL}$, $V_2 = 5.0 \text{ mL}$, 与单组分 CuO/CSAC 催化剂比较 , 其对 COD_{Cr} 和色度的降解率分别提高了 62.4% 和 69.7% 。在最佳条件下制备的 CuO-CeO₂/CSAC 催化剂于室温下处理 COD_{Cr} 和色度浓度为 $962.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 32 720.0 倍的模拟废水 , 其最佳工艺参数为 $\tau = 4.12 \text{ h}$, $m = 0.57 \text{ g}$ 和 $\text{pH} = 5.0$, 处理废水后的 COD_{Cr} 和色度残余浓度分别为 $35.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 12.7 倍 , 降解率分别达到 96.3% 和 99.96% 。模型(1)和模型(2)的计算值与实验值吻合较好 , 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内 , 可用来预测不同工艺参数下处理废水的效果。

4 参考文献

- [1] 王栗,岳琳,郭建博,等. FePMo₁₂催化电化学反应降解染料废水的研究[J]. 环境科学, 2018, 35(5): 1843-1849.
- [2] 周自成. 过渡性金属氧化物的制备及其对亚甲基蓝的吸附和催化性能研究[J]. 沧州师范学院学报, 2017, 33(2): 43-48.
- [3] Ji Xiaoxu, Bai Chongchong, Zhao Qinghuai, et al. Facile synthesis of porous SnO₂ quasi-nanospheres for photocatalytic degradation of Rhodamine B [J]. Materials Letters, 2017, 189: 58-61.
- [4] Navarro P, Gabaldón J A, Gómez-López V M. Degradation of an azodye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process [J]. Dyes and Pigments, 2017, 136: 887-892.
- [5] Wang Xurong, Yang Wenzhong, Ji Yan, et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of methyl blue using MCM-41-Fe/Al supported Mn oxides [J]. RSC Advances, 2016, 6: 26155-26162.
- [6] Wang Yan, Gao Yaowen, Chen Lu, et al. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange [J]. Catalysis Today, 2015, 252: 107-112.
- [7] Rusevova K, Köferstein R, Rosell M, et al. LaFeO₃ and BiFeO₃ perovskites as nanocatalysts for contaminant degradation in heterogeneous Fenton-like reactions [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 322-331.
- [8] Mu Guangyu, Wei Qinglian, Huang Yongmin. Facile fabrication of CeO₂ hollow microspheres with yeast as bio-templates [J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(12): 1329-1334.
- [9] Gu Yu, Liu Chuntao, Li Yabei, et al. Ce_{0.8}Sn_{0.2}O_{2-δ}-C composite as a co-catalytic support for Pt catalysts toward methanol electrooxidation [J]. Journal of Power Sources, 2014, 265: 335-344.
- [10] 李红梅, 张云峰, 梅英, 等. 介孔二氧化铈纳米材料的制备与性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(5): 1269-1272.
- [11] Wang Li, Ding Jing, Chai Yuanyuan, et al. CeO₂ nanorod/g-C₃N₆/N+Go composite: enhanced visible-light-driven photocatalytic performance and the role of N+Go as electronic transfer media [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(24): 11223-11234.
- [12] Lin K S, Chowdhury S. Synthesis, characterization and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: a review [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2010, 11(9): 3226-3251.
- [13] 靳广洲, 殷慧玲. 氧化铈对负载型氧化铜催化剂的助催化作用 [J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1997, 21(2): 76-78.
- [14] 柯鹏, 袁丁, 刘义清. CeO₂ 改性微波诱导催化剂 CuO/γ-Al₂O₃ 催化氧化处理偶氮染料废水 [J]. 化学工程师, 2008, 22(6): 24-26.
- [15] 蒋柏泉, 曾芳, 曾庆芳, 等. 废椰壳制备活性炭负载 CuO 处理活性艳红 X-3B 废水的工艺优化 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(9): 3284-3288.
- [16] 刘玉德, 蒋柏泉, 陈建新. 椰壳制备活性炭负载氧化铜处理酸性大红 GR 染料废水 [J]. 南昌大学学报: 工科版, 2011, 33(3): 222-226.

The Preparation of CuO-CeO₂/CSAC Catalyst and Its Treatment of Dyeing Wastewater

QIU Junming^{1,2}, JIANG Boquan^{2*}

(1. Periodical Press, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330031, China;

2. School of Resources, Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330031, China)

Abstract: CuO-CeO₂/CSAC catalyst is prepared by using self-made coconut shell activated carbon as carrier to treat acid bright red GR dye wastewater. The preparation parameters of CuO-CeO₂/CSAC are optimized by orthogonal experiment. Single factor combined with response surface experiment are used to optimize the processing conditions of the treatment of acid scarlet GR wastewater by the prepared CuO-CeO₂/CSAC catalyst. The results show that the optimum process parameters of the CuO-CeO₂/CSAC preparation are $\tau = 2.50$ h, $T = 300.0$ °C, $V_1 = 15.0$ mL, $V_2 = 5.0$ mL, and its degradation rates of COD_{Cr} and chromaticity are 62.4% and 69.7% higher than those of single component CuO/CSAC catalyst. The optimal condition for treatment of simulated wastewater by CuO-CeO₂/CSAC at room temperature are $\tau = 4.12$ h, $m = 0.57$ g, pH = 5.0, and the COD_{Cr} and chroma are degraded from 962.0 mg · L⁻¹ and 32 720.0 times to 35.2 mg · L⁻¹ and 12.7 times, respectively. The established process models with COD_{Cr} and chromaticity residual concentration as the response values are in good agreement with the experimental results, which can predict the effects of COD_{Cr} and chroma degradation under different process conditions.

Key words: copper oxide; activated carbon; cerium dioxide; wet catalytic oxidation; dyeing wastewater; metal catalyst
(责任编辑: 刘显亮)