



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202006141

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

徐文英, 高浩阳. $\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\text{NaClO}$ 催化氧化体系对模拟印染废水中活性艳红 K-2BP 的降解脱色效果[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 835-846.

XU Wenyong, GAO Haoyang. Degradation and decolorization of reactive brilliant red K-2BP in simulated printing and dyeing wastewater by $\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\text{NaClO}$ catalytic oxidation system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 835-846.

$\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\text{NaClO}$ 催化氧化体系对模拟印染废水中活性艳红 K-2BP 的降解脱色效果

徐文英^{1,2,*}, 高浩阳¹

1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092

2. 同济大学城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092

第一作者: 徐文英(1970—), 女, 博士, 副研究员。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: xuwy@tongji.edu.cn

*通信作者

摘要 采用 NaClO 和浸渍法制备的小球型复合镍基催化剂 $\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成的体系, 对活性艳红 K-2BP 模拟废水进行了降解脱色的系统研究, 探讨了反应条件对脱色率和反应后出水中 Ni^{2+} 溶出量的影响, 分析了染料的降解机理。结果表明: 该体系对染料的脱色效果良好, 脱色率随着染料浓度的增加而降低, 其随着初始 pH、有效氯和催化剂投加量的增加而增加; 连续流实验中染料的脱色率达到 80% 以上, 在运行至 9 000 min 时, 催化剂没有出现失活现象; 原子氧在染料降解过程中起到主导作用。采用 SEM 和 XPS 对催化层结构进行了表征, 催化层中的化学吸附氧占比先增加后减小, 新制备的催化层的化学吸附氧占比为 87%; 当用过 720 min 后, 其占比增大到 91%; 经连续流实验运行 3 000 min 后, 其占比降低到 83%。本催化体系在印染废水处理中具有一定的应用潜力。

关键词 羟基氧化镍; 次氯酸钠; 催化机理; 原子氧; 活性艳红 K-2BP

近年来, 纺织印染废水处理已成为制约我国纺织印染行业可持续发展的重要问题。在地方和行业排放标准提高的背景下, 采用传统水处理工艺如生物法、絮凝沉淀法和吸附法单独处理上述废水时往往难以达标, 而化学氧化法、光催化氧化法和电化学法又由于运行成本的高昂未能在利润微薄的印染企业得以推广。化学氧化法包括臭氧氧化法、芬顿法和高温深度氧化法。较之其他的化学氧化法, 芬顿法在目前难降解印染废水处理中应用较多, 但其也存在铁泥处理、大量酸碱调节 pH、亚铁离子催化作用慢等问题^[1-4]。次氯酸钠具有强氧化性, 且价格低廉(1t 含 10%~11% 有效氯的液体次氯酸钠的价格为 600 元)。但次氯酸钠在温度较高或者在日光照射的条件下, 容易发生分解反应, 生成氯酸钠、氯化钠和氯化氢气体等, 因而大大降低了其强氧化性的利用率。如何提高次氯酸钠氧化性能的利用率对拓宽其在水处理中的应用至关重要。

次氯酸钠的氧化性在镍、铁、锰等过渡金属氧化物/氢氧化物的作用下可大大增强^[5-6]。其中,

收稿日期: 2020-06-05; 录用日期: 2020-11-26

基金项目: 道扬环保科技有限公司, 印染废水降解新工艺的开发项目(kh0040020183321)

镍基催化剂由于具有催化活性高、分散性好和价格低廉的优点而备受关注^[7-9]。有学者^[10-11]采用NaClO/Ni₂O₃催化体系处理印染废水,取得了较好的效果,但催化剂Ni₂O₃在应用过程中的转化、溶解和处理后出水中Ni²⁺溶出量方面研究的缺失限制了该催化氧化工艺的应用及推广。此外,市售Ni₂O₃为黑色粉末,若直接用于水处理的话,很容易流失,从而导致金属镍的二次污染。有科研人员^[7-9]在400~500℃高温焙烧制取镍基催化剂,用于促进次氯酸钠的分解。本课题组的预研结果表明,用高温焙烧法制取的颗粒型催化剂不能有效地促进次氯酸钠的分解。

活性艳红K-2BP分子式为C₂₅H₁₄N₇Na₃O₁₀S₃Cl₂,相对分子质量为808.48,最大吸收波长为534.5 nm。K-2BP分子结构包含1个偶氮基,一氯均三嗪基及2个苯环和1个萘环。苯环和萘环上有3个磺酸基(图1)。这些芳香环上的共轭链使染料显色,也使其具备了高水溶性、在自然条件下难降解的特性。一般来说,染料分子结构中共轭链越长,颜色越深。采用生物法降解这类染料,一般需要厌氧/好氧组合工艺才能获得良好的处理效果。顾梦琪等^[12]采用水解酸化/AO组合工艺处理活性艳红X-3B的印染废水,取得了良好的效果。总的来说,如何低成本、高效率地处理这类高色度及难降解的废水一直是水处理领域的一项难题^[13-14]。

本文旨在采用简单易行的氧化铝小球浸渍法制备一种使用方便、催化效果好、不会流失、不产生二次Ni²⁺污染的镍基催化剂NiO_x(OH)_y,并采用NaClO和该催化剂组成的体系降解模拟印染废水中的活性艳红K-2BP,考察了在不同反应条件下该体系对活性艳红K-2BP的处理效果和处理后出水中Ni²⁺的溶出情况,以期开发一种性价比较高的水处理催化氧化新工艺提供参考。

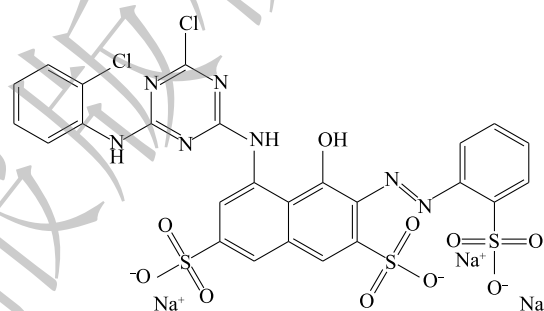


图1 活性艳红K-2BP的分子结构式

Fig. 1 Molecular structural formula of reactive brilliant red K-2BP

1 实验材料与方法

1.1 催化剂制备

催化剂载体选用洁之源水处理材料厂的 γ -Al₂O₃小球。该小球表面具有丰富的毛细孔,这些孔道具有较强的吸附能力,能有效吸附溶液及其中的分子和离子。 γ -Al₂O₃参数如下:直径为2~3 mm、氧化铝含量 $\geq 92\%$ 、孔容为0.35 mL·g⁻¹、比表面积 $S \geq 300$ m²·g⁻¹。 γ -Al₂O₃俗称刚玉,耐酸碱。

在本研究中,选用过硫酸钠作为制备镍基催化剂的氧化剂。和其他氧化剂比较,过硫酸钠具有反应pH范围宽、溶解度好、活化后能够同时产生SO₄⁻·和·OH的优点。相比于·OH($E_0=1.8\sim 2.7$ V),SO₄⁻·具有更高的氧化电位($E_0=2.5\sim 3.1$ V)和更长的半衰期,并且过硫酸钠在碱性条件下也可以产生具有强氧化性的SO₄⁻·^[15-16]。

Ni²⁺与Na₂S₂O₈在碱性条件下反应生成NiOOH与Ni(OH)₂的混合物,采用化学式NiO_x(OH)_y表示该混合物。将负载有Na₂S₂O₈-NaOH混合液的 γ -Al₂O₃小球浸泡在含有Ni²⁺的溶液里发生反应,在 γ -Al₂O₃表面形成一层NiO_x(OH)_y沉淀,从而得到NiO_x(OH)_y/Al₂O₃催化剂小球。在制备催化剂之前,先用蒸馏水洗净载体 γ -Al₂O₃小球表面的粉尘和其中的木屑,然后再放入箱式电阻炉中于200℃下焙烧2 h,从炉中取出,待冷却至室温后称量使用。

浸渍步骤共分为以下3个步骤:按一定比例和浓度配置Na₂S₂O₈-NaOH混合液,称取一定量的 γ -Al₂O₃小球,与该混合液一起放入100 mL容量的锥形瓶中,室温下在振荡器上以100 r·min⁻¹振荡2 h,将得到的Na₂S₂O₈-NaOH/Al₂O₃小球滤出,烘干;配置一定浓度的Ni(NO₃)₂溶液,再将烘干后的小球和Ni(NO₃)₂溶液放入锥形瓶中,室温下在振荡器上以100 r·min⁻¹的频率振荡2 h,将制得的

$\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 小球滤出, 烘干; 将制得的 $\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 小球与配制的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaOH}$ 混合液置于锥形瓶中, 室温下在振荡器上以 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 2 h, 将 $\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 小球滤出, 用蒸馏水清洗 3 次。最后, 将洗净后的 $\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 置于马弗炉中于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h, 制得次氯酸钠催化氧化实验所需的催化剂样品。

所制得的 $\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂呈蛋壳型, 其表面裹着一层黑绿色的 $\text{NiO}_x(\text{OH})_y$ 膜, 厚度约为 0.1 mm (图 2)。大量 Ni^{2+} 与碱反应生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 生成的部分 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与过硫酸钠反应生成 NiOOH ; 催化剂的内部仍为白色的 Al_2O_3 , Ni^{2+} 没有渗透到小球内部, 这是因为小球表面生成的黑绿色的 $\text{NiO}_x(\text{OH})_y$ 膜阻碍了 Ni^{2+} 的渗透。

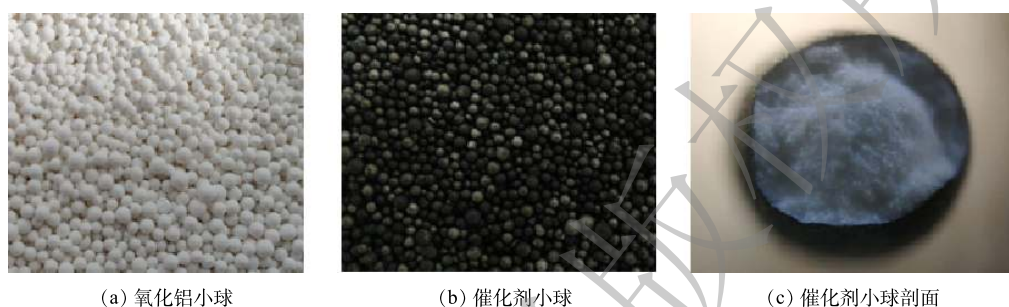
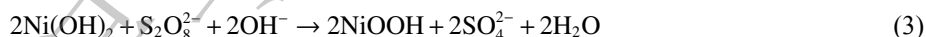
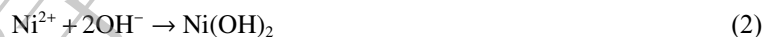
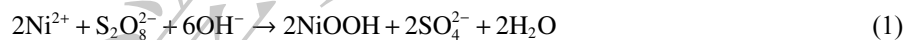


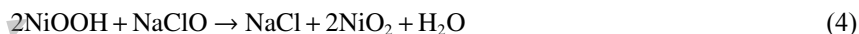
图 2 氧化铝小球、催化剂小球和催化剂小球剖面

Fig. 2 Commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bead, prepared catalyst bead and catalyst bead profile

当化学式 $\text{NiO}_x(\text{OH})_y$ 中的 $x=1$ 、 $y=1$ 时, Ni^{2+} 在碱性溶液中被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化的过程如式 (1) 所示, 式 (1) 为式 (2) 和式 (3) 的总和。



由式 (1)~式 (3) 可知, 过硫酸钠与镍 (II) 完全反应后, 产物包括 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiOOH 、水和 SO_4^{2-} 。其中, SO_4^{2-} 能很容易地被冲洗掉。由式 (1) 可知, 碱性条件促进 Ni^{2+} 的氧化。在羟基氧化镍 NiOOH 的存在下, 次氯酸钠的分解反应可以看作是式 (4) 和式 (5) 的总和。



产生的氧分子能被物理吸附在镍基催化层上, 捕获电子后转化为化学吸附氧 O_2^- 和 O^- 以及原子氧 O (式 (7)~式 (8))。物理吸附的氧分子也可以直接分解成原子氧^[17](式 (9))。



式中: $\text{O}_2(\text{g})$ 为气态氧; S 为表面吸附位置; O_2 为表面物理吸附的氧; $*$ 和 e^- 代表导带底部空位和导带电子; ΔG 为反应能。反应产生的原子氧 O 非常活跃, 可以快速氧化和分解有机物^[18]。羟基氧化镍可以长时间用作催化剂, 因为它可以按照式 (4) 和式 (5) 进行再生和再利用。

1.2 连续流实验

本研究所用的连续流实验装置由反应器、进水泵、循环泵以及进水桶等组成, 实物图及平

面三视图见图3。反应器(Φ 为6 cm, H 为10 cm)材质为有机玻璃,在反应器的内壁靠近出水口贴着一层尼龙滤网(孔径为2 mm),以防催化剂小球的流失。模拟印染废水下进上出,内循环流上进下出,以使反应器内水质混合均匀,内循环流的流速约为进水流速的5倍。每天运行360 min或者540 min,总共运行了20 d。

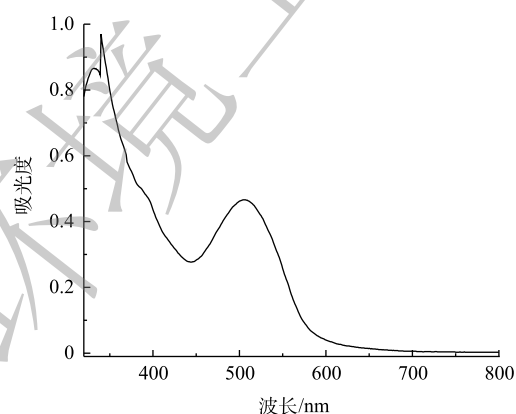
1.3 试剂及测试仪器

过硫酸钠(99%)、氢氧化钠(99%)、六水合硝酸镍(99%)、浓硫酸(98%)、呋喃甲醇和叔丁醇均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;次氯酸钠溶液含有效氯 $\geq 10\%$ 。

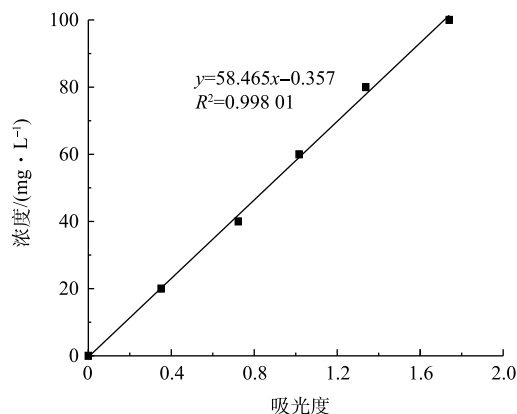
ZYL 便携式余氯分析仪,杭州齐威仪器有限公司;SD90740 镍离子浓度测定仪,上海昕瑞仪器仪表有限公司;MIT-3F 型 COD 检测仪,常州三丰仪器科技有限公司;TOC-VCPH 分析仪,日本岛津;723N 可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;EscaLab 250Xi 型 X 射线光电能谱仪,美国 Thermo Fisher, Al-K α 射线单色源;扫描电镜 SEM,美国 FEI Inspect F50。

1.4 染料脱色率分析

配置一定浓度的活性艳红 K-2BP 溶液,加入一定量的次氯酸钠溶液,充分搅拌,调节 pH 至所需值,得到印染废水/次氯酸钠混合液。取上述混合液 50 mL 置入 100 mL 锥形瓶内,称取一定量的催化剂样品快速放入上述溶液中。室温下在振荡器上以 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡 120 min。分别在第 10、20、30、50、70、90、120 min 时取 3 mL 左右水样,测其吸光度,结果如图 4 所示,利用标准曲线法检测染料的浓度,按式 (10) 计算其脱色率。测好吸光度后将染料溶液倒回锥形瓶中继续反应。



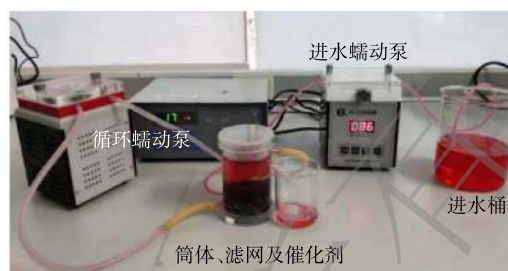
(a) 可见扫描光谱图



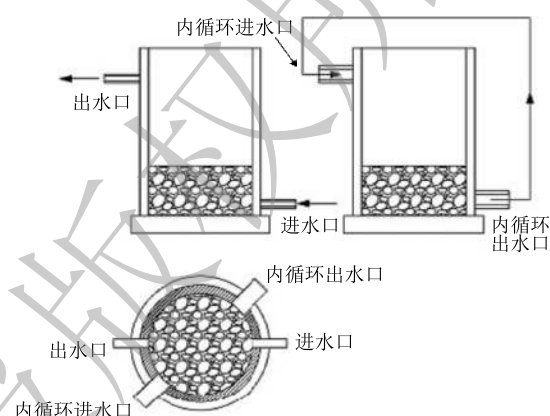
(b) 浓度标准曲线

图 4 活性艳红 K-2BP 溶液的可见扫描光谱图和标准曲线

Fig. 4 Visible scanning spectrum and standard curve of reactive brilliant red K-2BP solution



(a) 实际外观图



(b) 三视图

图 3 连续流实验装置

Fig. 3 Continuous flow test device

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (10)$$

式中: R 为脱色率; C_0 和 C_t 分别为染料的初始浓度和 t 时刻的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.5 自由基清除剂实验

配置一定浓度的活性艳红 K-2BP 溶液, 加入一定量的次氯酸钠溶液, 充分搅拌, 调节 pH 至所需值, 得到印染废水/次氯酸钠混合液。在 2 个相同浓度的混合液中分别加入一定量的自由基清除剂叔丁醇和吡喃甲醇, 与制备的催化剂样品一起放入 100 mL 锥形瓶内, 室温下在振荡器上以 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡反应, 检测染料的脱色率变化。

2 结果与讨论

2.1 染料浓度对活性艳红 K-2BP 溶液脱色率的影响

检测了当初始 pH 为 9、初始有效氯浓度为 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂投加量为 $240 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始染料浓度为 100、200、300、400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 不同反应时间下的脱色率, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 经过 120 min 的处理, 4 种浓度的印染废水的脱色率均能达到 90% 以上。当初始染料浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 脱色率的值很接近, 在反应 50 min 时脱色率达到 80% 以上。在处理初始浓度为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的染料废水时, 需要把处理时间延长到 90 min 以上才能达到 80% 以上的脱色率。

由表 1 可知, 活性艳红 K-2BP 在不同初始浓度下的脱色降解过程都符合拟一级动力学方程。从 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的初始浓度开始, 反应速率常数随着初始染料浓度的增加而降低, 这是由于在 4 个体系中具有等量的有效氯和镍基催化剂, 由此产生等量的活性氧。染料的分解受到活性氧产量的限制, 其浓度的增加使反应速率变慢。在 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时没有出现这种现象。当染料浓度不高时, 系统中产生的活性氧足以使偶氮键断裂, 因此, 初始浓度改变时速率常数变化不大。

2.2 有效氯浓度对活性艳红 K-2BP 溶液脱色率的影响

检测当初始 pH 为 9、活性艳红 K-2BP 的初始浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂投加量为 $240 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始有效氯浓度分别为 60、120、180、250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在不同反应时间下 K-2BP 的脱色率, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 当初始有效氯浓度为 $180 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K-2BP 的脱色率在 50 min 时均达到 80% 以上, 而初始有效氯浓度为 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样在 90 min 时脱色率才能达到 80%。

由表 2 可见, 在不同的初始有效氯浓度下, 活性艳红 K-2BP 脱色反应符合拟一级动力学方程。其中, 反应速率常数随着初始有效氯浓度的增加而增大, 这是由于次氯酸钠催化分解后产生的活性氧能与染料分子进行反应, 增大初始有效氯浓度可以促进活性氧产量的提升, 从而加快活

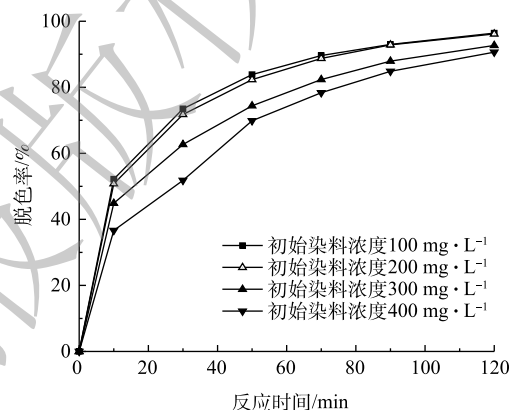


图 5 活性艳红 K-2BP 初始浓度对脱色率的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration of reactive brilliant red K-2BP on its decolorization rate

表 1 不同初始活性艳红 K-2BP 浓度下拟一级动力学方程及参数

Table 1 Pseudo-first-order kinetic equations and parameters at different initial concentrations of reactive brilliant red K-2BP

染料初始浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	反应动力学方程	R^2	k/min^{-1}
100	$\ln C_0/C = 0.0303t$	0.97657	0.0303
200	$\ln C_0/C = 0.0295t$	0.97968	0.0295
300	$\ln C_0/C = 0.0236t$	0.98040	0.0236
400	$\ln C_0/C = 0.021t$	0.98982	0.021

性艳红 K-2BP 溶液的脱色反应, 拟一级反应速率常数也随之增大。此外, 反应速率增加的幅度随着有效氯浓度的增加逐渐变小, 这是因为随着活性氧数量的增加, 易降解的共轭发色基团逐渐分解, 模拟废水颜色变浅, 但染料并没有完全矿化, 活性氧会继续与其他的如萘环、均三嗪等部分难降解基团反应。这些基团本身不显色, 但会随着氧化反应的深入而逐步开环分解为更小的分子结构^[19]。此外, 活性氧的数量和有效氯浓度之间不是简单的线性正比例关系, 当催化剂的量一定时, 活性氧的产量随着有效氯浓度的增加而增加, 增加的幅度减小, 并在一定的有效氯浓度下达到最大值, 继续增加有效氯浓度也不会增加活性氧的数量。所以, 从脱色率上看, 反应速率增加的幅度变小了。

2.3 pH 对活性艳红 K-2BP 溶液脱色率的影响

检测当初始有效氯浓度为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始染料浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、催化剂投加量为 $240 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 6、7、8、9 时, 不同反应时间下的脱色率, 结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 当初始 pH 为 8 和 9 时, 2 个溶液体系中的脱色效果基本相同, 当反应 50 min 时, 脱色率已经达到 86% 以上。而初始 pH 为 7 时的脱色效果次于初始 pH 为 8 和 9 时的, 初始 pH 为 6 时脱色效果最差, 当反应 90 min 时此体系中的脱色率才达到 80% 以上。

由表 3 可见, 不同初始 pH 时次氯酸钠催化降解活性艳红 K-2BP 的过程符合拟一级动力学方程, 而且反应速率常数随着初始 pH 的增加而增加, 这是因为在染料降解过程中, 溶液 pH 会持续性降低。ZENG 等^[19]发现活性艳红 K-2BP 经次氯酸钠氧化降解后, pH 由 7.5 左右降至 4.65 左右。在反应过程中染料分子的酚基和 HClO 的电离过程中会释放出氢离子(式(11)和式(12)); 此外, 在染料降解过程中可能产生芳香酸和脂肪酸, 也会降低溶液 pH。因此, 弱碱性的初始 pH 有利于中和反应过程产生的氢离子, 从而减小 pH 的降低幅度。本课题组的前期研究结果^[20]表明, 采用该类催化剂分解次氯酸钠, 当溶液的初始 pH 为 8 和 9 时, 次氯酸钠的转化率最高, 产生最多的活性氧, 从而

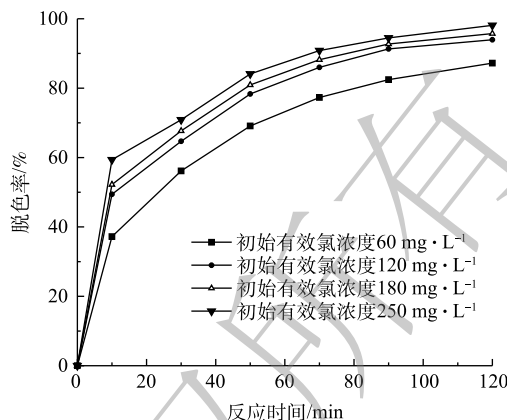


图 6 初始有效氯对脱色率的影响

Fig. 6 Effect of initial available chlorine on decolorization rate

表 2 不同初始有效氯下拟一级动力学方程及参数

Table 2 Pseudo-first-order kinetic equations and parameters at different initial available chlorine

有效氯初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应动力学方程	R^2	k/min^{-1}
60	$\ln C_0/C = 0.019 3t$	0.973 85	0.019 3
120	$\ln C_0/C = 0.027 2t$	0.980 94	0.027 2
180	$\ln C_0/C = 0.029 3t$	0.983 47	0.029 3
250	$\ln C_0/C = 0.032 1t$	0.978 97	0.032 1

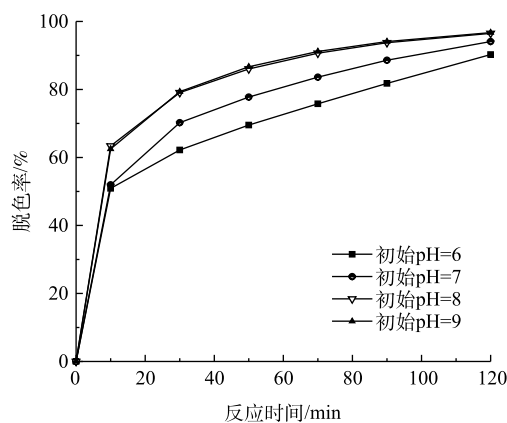


图 7 初始 pH 对脱色率的影响

Fig. 7 Effect of initial pH on decolorization rate

表 3 不同初始 pH 下拟一级动力学方程及参数

Table 3 Pseudo-first-order kinetic equations and parameters at different initial pH values

初始 pH	反应动力学方程	R^2	k/min^{-1}
6	$\ln C_0/C = 0.020 3t$	0.960 44	0.020 3
7	$\ln C_0/C = 0.025 3t$	0.968 46	0.025 3
8	$\ln C_0/C = 0.031 5t$	0.955 08	0.031 5
9	$\ln C_0/C = 0.032 1t$	0.957 38	0.032 1

有利于染料的脱色降解效果。



2.4 催化剂投加量的影响

测定当初始有效氯浓度为 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始染料浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 9、催化剂投加量为 0、80、160、240、 $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 不同反应时间下的脱色率, 结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 催化剂投加量的增加显著改善了活性艳红 K-2BP 的脱色效果。无催化剂时, 次氯酸钠基本不能降解活性艳红 K-2BP, 该染料化学性质相当稳定; 催化剂投加量为 $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液时, 脱色率直到 90 min 时仍未能达到 80%; 当投加量增加至 $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 脱色率在 90 min 时能达到 96%。

由表 4 可以看出, 在 $80\sim 400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的催化剂投加量下, 脱色反应符合拟一级动力学方程。催化剂投加量变大增加了催化剂表面活性位点的数量, 提升了其对有效氯的吸附和分解速率, 染料和中间产物对催化剂表面的位点的竞争吸附减少, 因此, 提高了染料降解反应速率常数, 改善了染料的脱色效果。在不使用氧化剂, 单独使用 $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 新制备的催化剂处理废水 120 min 后, 脱色率仅为 9.7%, 而且随着反应时间的延长, 脱色率变化幅度很小, 说明这部分脱色率是由吸附主导的。单独使用 $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 批量实验用过 6 次的 (每次使用时间为 120 min) 催化剂处理废水, 发现脱色率随着反应时间的延长增加, 其增速比 ($\text{NaClO} + 80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 催化剂) 的工况慢, 尤其在反应的初始阶段。该工况的脱色反应也符合拟一级动力学方程, 拟合度较高。根据 XPS 测试结果, 相比新制备的催化剂, 用过 720 min 的催化剂表面含有较高比例的化学吸附氧 (表 5)。在反应中加入催化剂时, 催化剂表面的氧空位含量增加, 化学吸附氧含量增加, 反应中 Ni(II) 和 Ni(III) 的可变价态使催化剂具有很好的电子转移特性, 这有利于物理吸附氧捕获电子形成化学吸附氧 (式 (7))。化学吸附氧和物理吸附氧分子能转化为具有强氧化性的原子氧 (式 (8) 和式 (9)), 从而使催化剂具有较高的活性。

2.5 连续流实验

测定溶液在连续流反应器运行不同时间下的脱色率以及处理后出水中镍离子浓度, 结果如图 9 所示。由图 9 可以看出, 当初始 pH 为 9、停留时间为 120 min、初始有效氯浓度为 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始染料浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂投加量为 $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 活性艳红 K-2BP 的脱色率稳定在 85%。但出水中的镍离子浓度随着运行时间的增长而逐渐升高, 从 1 680 min 开始, 反应器出水中的镍离子浓度就超出了污水排放标准 (DB31/199-2018) 的限值 ($0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。随着染料的降解, 溶液的 pH 有

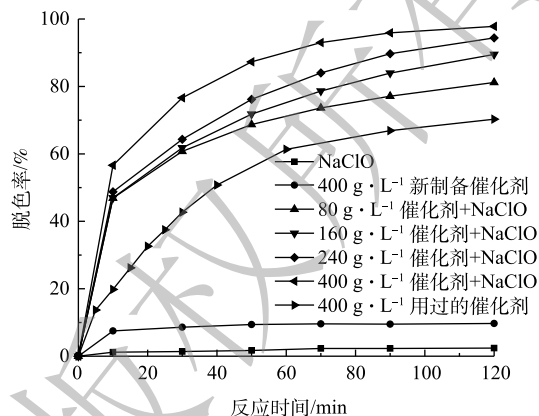


图 8 催化剂投加量对脱色率的影响

Fig. 8 Effect of catalyst dosage on decolorization rate

表 4 不同催化剂投加量下拟一级动力学方程及参数

Table 4 Pseudo-first-order kinetic equation and parameters at different catalyst dosages

催化剂投加量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	反应动力学方程	R^2	k/min^{-1}
80	$\ln C_0/C=0.016 8t$	0.918 81	0.016 8
160	$\ln C_0/C=0.020 8t$	0.964 86	0.020 8
240	$\ln C_0/C=0.025 5t$	0.982 73	0.025 5
400	$\ln C_0/C=0.035 2t$	0.979 79	0.035 2
400 ¹⁾	$\ln C_0/C=0.012 5t$	0.939 01	0.012 5

注: 1) 用过 720 min 的催化剂。

表5 催化剂表面元素的相对占比

Table 5 Relative proportion of catalyst surface elements

元素	峰位置	结合能/eV			相对含量/%		
		新制备的 催化剂	用过720 min 的催化剂	用过3 000 min 的催化剂	新制备的 催化剂	用过720 min 的催化剂	用过3 000 min 的催化剂
Ni	Ni(OH) ₂ ,2p3/2	855.98	855.96	855.86	6.34	5.25	10.61
Ni	Ni(OH) ₂ ,2p1/2	873.61	873.58	873.26			
Ni	NiOOH,2p3/2	861.86	861.94	861.54			
Ni	NiOOH,2p1/2	879.81	879.94	879.54	3.92	2.21	4.84
O	O1s	531.20	531.28	531.47	87.67	90.61	83.08
S	S2p	168.67	168.62	168.48	2.07	1.93	1.47

所下降, 催化剂表面的氢氧化镍与溶液中的 H^+ 反应生成的 Ni^{2+} , 从而从催化剂表面溶出。此外, 因为染料的降解导致混合溶液的氧化性有所降低, $Ni(III)/Ni(II)$ 值略微降低, 不利于 $NiOOH$ 镍形态的固定和抑制镍离子的溶出。此现象由下文 (2.6 节) XPS 的分析结果也得到了证实。为了降低出水中镍离子的浓度, 决定采用缩短反应器内停留时间、提高初始有效氯浓度和初始 pH 优化连续流运行条件。

由图 10 可看出, 把反应器内的停留时间缩短到 60 min、溶液中初始有效氯浓度提升到 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 pH 提升到 11 时, 连续流反应器出水的脱色率仍然保持在 80% 以上, 且固镍情况得到明显改善。反应初始时, 出水中镍离子浓度基本保持在 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 远低于污水排放的限值; 在运行至 1 800 min 时, 镍离子浓度迅速增大且稳定在约 $0.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 在运行至 2 520 min 时, 把催化剂小球从反应器里捞出, 用蒸馏水冲洗、烘干, 采用次氯酸钠稀溶液浸渍再生催化剂, 把恢复活性的催化剂放回反应器中重新开始运行, 出水中镍离子浓度降到 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后再随着实验的进行慢慢升高; 当运行至 4 860 min 时, 镍离子浓度迅速增大且稳定在 $0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 再次采用次氯酸钠稀溶液浸渍催化剂, 浸渍后反应器出水中镍离子浓度降低到 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 随后又慢慢增加; 当反应至 7 380 min 后, 镍离子浓度迅速升高且稳定在 $0.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 再次采用次氯酸钠稀溶液浸渍催化剂。针对该工艺出水, 如果水质要求高的话, 可以考虑采用化学沉淀法强化混凝工艺去除处理后水样中的微量镍离子^[21]。连续流实验出水色度低于 30 倍, COD 为 $40.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 达到纺织染整工业水污染物排放标准 (GB 4287-2012)。次氯酸钠稀溶液浸渍的频率为 6~7 d·次⁻¹。2 次再生后的催化

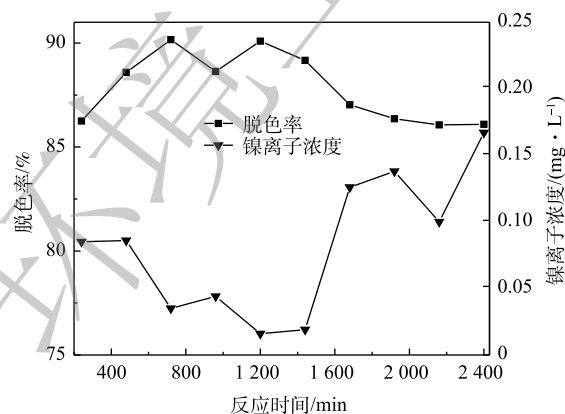


图9 活性艳红 K-2BP 脱色的连续流实验

Fig. 9 Continuous flow experiment for decolorization of reactive brilliant red K-2BP

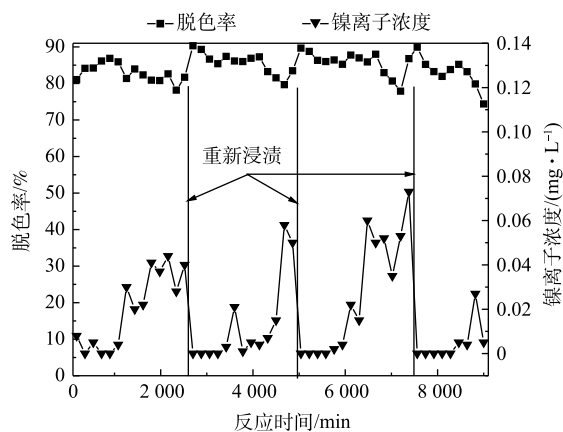


图10 活性艳红 K-2BP 脱色的优化连续流实验

Fig. 10 Optimization of continuous flow experiment for decolorization of reactive brilliant red K-2BP

剂放在反应器内运行数天, 出水中漂浮着少量从催化剂表面脱落的黑色微颗粒, 少量微颗粒的存在不影响印染废水的脱色反应, 可以采用100目孔径的尼龙滤布去除这些颗粒。把3次浸渍再生后的催化剂放在反应器内运行1620 min后, 印染废水的脱色率降低到74.37%, 这是催化层轻微脱落导致的结果, 活性氧的产量不能满足染料脱色的需求, 此时可以通过次氯酸钠稀溶液浸渍再生催化剂或者采用浸渍法重新制备催化剂。

连续流出水含有较高浓度的有效氯($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 若直接排放的话, 需要采用活性炭过滤、 NaHSO_3 还原等常规方法去除其中的余氯, 这样会大大增加水处理的成本。本课题组正开始相关研究工作, 以用于减小该工艺出水中余氯的浓度。首先把连续流反应器出水按照一定的比例稀释进水, 这样既可以降低印染废水的浓度和色度, 也可以把出水中的有效氯利用起来, 从而降低次氯酸钠的投加量, 降低水处理的运行成本。在不调节pH的情况下, 活性艳红/次氯酸钠混合液的pH为10.5~11。随着反应的进行, 溶液的pH降低到偏中性, 可以直接排放。相比较芬顿法, 新工艺具有不需要反复调节pH的优点。

2.6 机理研究

活性氧包括羟基自由基、原子氧、超氧阴离子以及过氧化氢等, 其在芬顿法、光催化法、催化臭氧氧化法高级氧化法降解污染物的过程中起着重要的作用。叔丁醇是一种良好的羟基自由基和硫酸根自由基清除剂, 吡喃甲醇能快速地捕获溶液中的原子氧, 常被用作原子氧的指示剂^[22-23]。在2个浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和pH为9的模拟印染废水水样中分别添加 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 叔丁醇和吡喃甲醇, 再各加入 $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的催化剂和 $105 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的有效氯, 然后观察次氯酸钠催化降解活性艳红K-2BP反应速率的变化情况, 并以此来判断在反应中起主导作用的自由基。

由图11可见, 加入叔丁醇对活性艳红K-2BP的降解几乎没有影响, 而吡喃甲醇对活性艳红K-2BP的脱色效应具有明显的抑制作用, 由此可以断定, 原子氧在染料降解过程中起着主导作用, 羟基自由基和硫酸根自由基在脱色反应中起的作用微乎其微。原子氧是氧的一种高能形式, 其对电子密度大的有机化合物的反应能力要强于基态氧 O_2 和三线态氧 O_3 , 比羟基自由基具有更高的选择性, 且其自身不能与所有污染物发生反应, 但由于具有亲电子性, 能在烯型反应中通过夺氢和加成, 与不饱和碳碳键迅速发生反应^[24]。原子氧能迅速与活性艳红K-2BP中的 $\text{N}=\text{N}$ 键发生加成反应, 并使之断裂产生 NH_2 , 其也能攻击与亚氨基或均三嗪基相连的 $\text{C}-\text{N}$ 键, 发生夺氢反应进而生成 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ^[19]。

图12是活性艳红K-2BP在不同反应时间和反应条件下的可见扫描光谱图。随着反应的进行, 活性艳红K-2BP在534 nm处的偶氮基的最大吸收峰强度迅速降低且发生蓝移, 反应120 min时, 该峰已基本消失。这说明偶氮染料分子的共轭发色体系被原子氧完全破坏。萘环结构的可见特征吸收峰一般在310 nm处, 但其位置会受到附近其他基团的影响发生偏移^[25]。322~330 nm处为萘环的吸收峰, 峰面积随着反应的进行而减小, 但反应至120 min时该特征吸收峰仍然存在, 这说明溶液中的萘环没有完全被打开。

当有效氯浓度为 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂的投加量为 $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 测定COD为 $67.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、

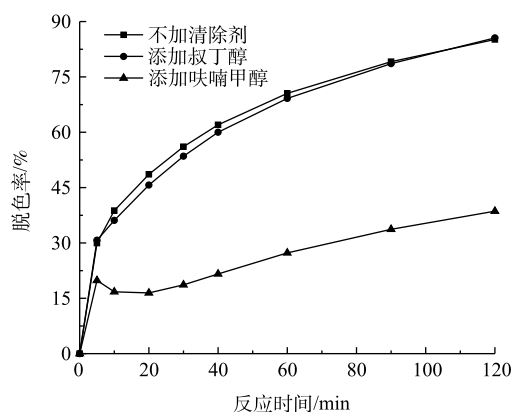


图11 自由基清除剂对次氯酸钠催化氧化活性艳红K-2BP脱色率的影响

Fig. 11 Effect of free radical scavenger on decolorization rate of reactive brilliant red K-2BP catalyzed oxidation by sodium hypochlorite

pH 为 9、初始浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 活性艳红 K-2BP 模拟废水在不同反应时间下 COD、色度和 TOC 的去除率, 结果如图 13 所示。由图 13 可见, 活性艳红 K-2BP 溶液的脱色率大于 COD 的去除率。在 120 min 时活性艳红 K-2BP 脱色率为 97.8%, COD 去除率为 70%, TOC 去除率为 33%, 有机物的矿化程度较低。活性艳红 K-2BP 被迅速吸附在催化剂表面, COD 去除率迅速升高 (0~10 min); 吸附在催化剂表面的染料分子被原子氧氧化, 偶氮键断裂, 难降解的染料分子被分解成芳香胺等化合物。较之染料分子本身, 芳香胺的 COD 较高, 故溶液的 COD 值升高, 其去除率降低。芳香胺等被进一步氧化分解成小分子的有机物, COD 值降低, 其去除率增加。染料被慢慢降解, 但没有被完全矿化, 这应该是氧化剂剂量不够和萘环太难降解而导致的。

处理染料溶液时, 本工艺和芬顿法均具有色度去除率高于 COD 或者 TOC 的去除率的特点, 说明在这 2 种工艺的作用下, 首先破坏染料分子中较弱的发色基团, 如 Ar-N=N-Ar 等 (Ar 代表芳环), 然后再破坏分子中的苯环、萘环等其他键能较高的部位^[26]; 但芬顿法是通过催化分解产生羟基自由基进攻有机物分子, 从而使其降解。水解酸化/AO 组合工艺能去除活性艳红 X-3B 印染废水中 71% 的色度和 92.2% 的 COD, 这是因为印染废水脱色主要发生在厌氧阶段, 而 COD 主要通过好氧过程去除^[12]。厌氧/好氧工艺处理印染废水时, 好氧过程可有效去除厌氧过程中难降解的有机物、厌氧过程中生成的挥发酸 (VFAs) 和染料代谢产物芳香胺等物质^[27]。

采用 XPS 分析法检测催化剂表面的元素及其相对含量。选取新制备的催化剂、在批量实验中使用过 720 min 的催化剂和在连续流实验中运行过 3 000 min 的催化剂作为检测样品。由表 5 可以看出, 催化剂表面氧元素的含量最大, 3 个样品中氧元素的含量都在 80% 以上。较之新制备的催化剂, 做过连续流实验的催化剂样品含氧量略低, 这主要是因为氧被消耗在降解活性艳红 K-2BP 上, 使其溶液脱色。531.46 eV 左右的峰为化学吸附氧引起的^[28]。化学吸附氧较为活跃, 在氧化过程中发挥了巨大作用。YANG 等^[29]发现, 化学吸附氧含量的提升有利于改善催化剂的性能。855.79~856.14 eV 的峰是由 Ni(II) 引起的, 861.59~861.95 eV 的峰是由 Ni(III) 引起的^[30]。新制的催化剂样品的 Ni(III)/Ni(II) 值为 0.62, 在连续流实验中运行过 3 000 min 的催化剂样品的比值为 0.46, Ni(III) 的相对含量减少, Ni(II) 的含量增加, 也就是说, 催化剂的催化性能略有降低。与批量实验用过 720 min 的催化剂比较, 新制备的催化剂表面化学吸附氧占比略低。图 10 所示连续流实验结果表明, 催化剂可以通过在 NaClO 或者过硫酸钠稀溶液里浸渍再生, 迅速恢复其催化性能。

图 14 为催化剂的 SEM 照片。由图 14 可见, 催化剂的表面比较平整, 镍的沉淀物较为均匀且致密地包裹在氧化铝小球表面。因此, 镍离子不容易渗透到氧化铝小球里面, 制得的复合催化剂

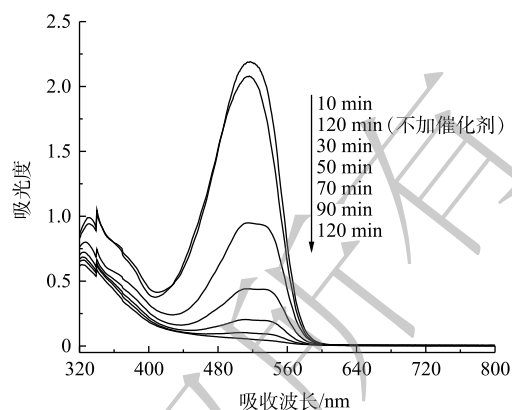


图 12 活性艳红 K-2BP 脱色可见扫描光谱图
Fig. 12 Visible scanning spectra of reactive brilliant red K-2BP decolorization

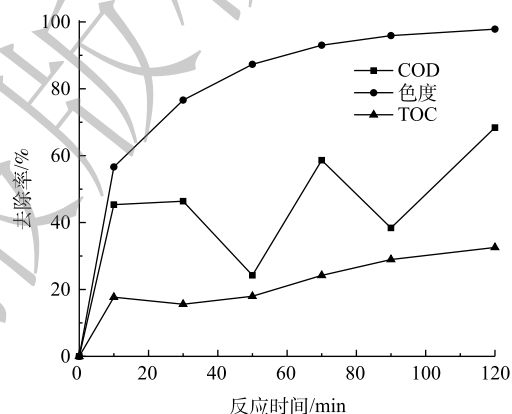


图 13 活性艳红 K-2BP 的色度、COD 和 TOC 去除率
Fig. 13 Color, COD and TOC removal rate of reactive brilliant red K-2BP

在使用过程中也基本不会导致镍离子的溶出,造成二次污染。

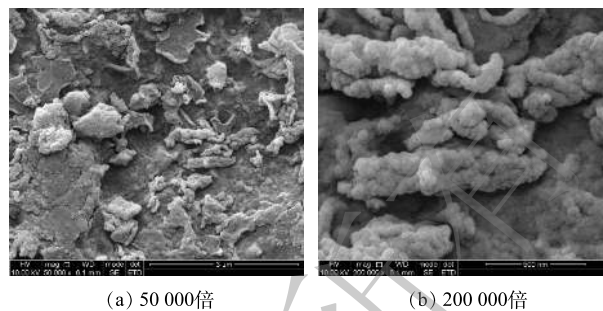
3 结论

1) 次氯酸钠催化氧化对活性艳红 K-2BP 废水具有显著的脱色效果, K-2BP 的脱色降解过程符合拟一级动力学方程, 反应速率常数随着初始染料浓度的增加而降低, 随着有效氯浓度和 pH 的增加而升高。

2) 在连续流实验中, 活性艳红 K-2BP 的脱色率稳定在 80% 以上。当初始 pH 为 11 时, 催化剂固镍效果好, NaClO 和再生的催化剂组成的体系也对 K-2BP 具有显著的脱色效果, 出水中镍的溶出量较低。

3) 自由基清除剂实验结果表明, 原子氧在染料脱色降解实验中起了重要的作用。

4) 新制备的催化剂表面形成一层较为均匀的 $\text{Ni}_x(\text{OH})_y$ 膜, 催化层表面的化学吸附氧随着催化剂使用时间的延长先增加后降低。使用过 3 000 min 的催化剂的催化性能略微降低。



(a) 50 000倍

(b) 200 000倍

图 14 催化剂的 SEM 照片

Fig. 14 SEM photos of the catalyst

参 考 文 献

- [1] BEHIN J, AKBARI A, MAHMOUDI M, et al. Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale[J]. *Water Research*, 2017, 121: 120-128.
- [2] GANIYU S O, ZHOU M H, HUITLE C A M. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 103-129.
- [3] GU T, DONG H X, LU T L, et al. Fluoride ion accelerating degradation of organic pollutants by Cu(II)-catalyzed Fenton-like reaction at wide pH range[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 377: 365-370.
- [4] ZHANG M H, DONG H, ZHAO L, et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 110-121.
- [5] 盛梅, 马芬, 杨文伟. 次氯酸钠溶液稳定性研究[J]. *化工技术与开发*, 2005, 34(3): 8-10.
- [6] 任连扣. 金属离子对次氯酸钠分解的影响及其存在形态[J]. *中国氯碱*, 1989(11): 61-62.
- [7] 申晨, 梅华, 石晓鹏, 等. 镍基催化剂的改性及其提高NaClO氧化性能[J]. *化学反应工程与工艺*, 2010, 26(1): 47-51.
- [8] 石晓鹏, 梅华, 姚虎卿. 改性镍基催化剂催化增强次氯酸钠氧化性的性能研究[J]. *工业催化*, 2009, 17(8): 72-76.
- [9] 石晓鹏, 梅华, 沈健. Ni_2O_3 催化剂的制备及其催化NaClO分解产生活性氧的性能[J]. *化工进展*, 2009, 28(6): 962-966.
- [10] 潘峰, 吴家瑶. 催化氧化法处理印染废水试验[J]. *污染防治技术*, 1999, 12(2): 109-110.
- [11] 谢少雄, 黄功浩, 何淑好. 催化氧化法处理印染废水的试验研究[J]. *汕头大学学报(自然科学版)*, 2003, 18(2): 40-44.
- [12] 顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 等. 水解酸化/AO组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能[J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5550-5557.
- [13] KHEHRA M S, SAINI H S, SHARMA D K, et al. Biodegradation of azo dye C. I. acid red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor[J]. *Dyes and Pigments*, 2006, 70(1): 1-7.
- [14] AHMAD A, MOHD-SETAPAR S H, CHUONG C S, et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater[J]. *RSC Advances*, 2015, 39(5): 30801-30818.
- [15] LIN K Y A, ZHANG Z Y. Degradation of bisphenol a using peroxydisulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1320-1327.
- [16] MA J, LI H Y, CHI L P, et al. Changes in activation energy and kinetics of heat-activated persulfate oxidation of phenol in response to changes in pH and temperature[J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 86-93.
- [17] 李蕾, 夏思淝, 刘文利, 等. 气敏金属氧化物吸附氧负离子 O_2^- , O^- 的研究[J]. *山东工业大学学报*, 1994, 24(3): 287-290.
- [18] LI L S, LI J H, BAI J, et al. The effect and mechanism of organic pollutants oxidation and chemical energy conversion for

- neutral wastewater via strengthening reactive oxygen species[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651(1): 1226-1235.
- [19] ZENG Q F, FU J, ZHOU Y, et al. Photooxidation degradation of reactive brilliant red K-2BP in aqueous solution by ultraviolet radiation/sodium hypochlorite[J]. *Clean Soil Air Water*, 2009, 37(7): 574-580.
- [20] XU W Y, GAO H Y. Preparation of bead-type $\text{NiO}_x(\text{OH})_y$ catalyst for hypochlorite conversion and reactive brilliant red K-2BP degradation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103522.
- [21] 谭浩强, 何文杰, 谢桂丽, 等. 化学沉淀法强化常规工艺去除水中镍的应急处理[J]. *供水技术*, 2012, 6(4): 1-4.
- [22] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, SAN-MARTIN I, et al. Roles of different intermediate active species in the mineralization reactions of phenolic pollutants under a UV-A/C photo-Fenton process[J]. *Applied Catalysis B-Environment*, 2011, 106(1/2): 242-249.
- [23] 陈柏言. 冰中黑炭来源单线态氧的光化学生成[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [24] DEROSA M C, CRUTCHLEY R J. Photosensitized singlet oxygen and its applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, 233-234: 351-371.
- [25] 吴峰, 华河林, 邓南圣. 三种偶氮染料降解历程在紫外-可见光谱上的表现[J]. *环境化学*, 2000, 19(4): 348-351.
- [26] 徐向荣, 王文华, 李华斌. Fenton试剂与染料反应[J]. *环境科学*, 1999, 20(3): 72-74.
- [27] BAËTA B E L, LIMA D R S, SILVA S Q, et al. Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 936-944.
- [28] YANG S X, ZHU W P, JIANG Z P, et al. The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO_2 - TiO_2 catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(24): 8499-8505.
- [29] YANG S X, FENG Y J, WAN J F, et al. Effect of CeO_2 addition on the structure and activity of $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 246(1/2/3): 222-228.
- [30] YUE D T, GUO C, YAN X, et al. Secondary battery inspired NiO nanosheets with rich Ni(III) defects for enhancing persulfates activation in phenolic waste water degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 97-103.

(责任编辑: 曲娜)

Degradation and decolorization of reactive brilliant red K-2BP in simulated printing and dyeing wastewater by $\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\text{NaClO}$ catalytic oxidation system

XU Wenyong^{1,2,*}, GAO Haoyang¹

1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China

*Corresponding author, E-mail: xuwy@tongji.edu.cn

Abstract Degradation and decolorization of simulated reactive brilliant red K-2BP wastewater were systematically studied in a system composed of NaClO and bead-type composite nickel-based catalyst $\text{NiO}_x(\text{OH})_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by impregnation method. The effects of reaction conditions on decolorization rate of the simulated wastewater and Ni^{2+} leaching amount in the treated effluent were discussed, and the degradation mechanism of the dye was also analyzed. The results showed that the system had a good decolorization effect on the dye, and the decolorization rate decreased with the increase of dye concentration, and increased with the increase of initial pH, available chlorine and catalyst dosage. In the continuous flow test, the decolorization rate was over 80%, and the deactivation of catalyst did not occur after 9 000 min operation. Atomic oxygen played an important role in the degradation of reactive brilliant red K-2BP. The structure of the catalytic layer was characterized by SEM and XPS. The proportion of chemisorbed oxygen in the catalytic layer increased first and then decreased, it was 87% in the newly prepared catalytic layer, and rose to 91% after 720 min running, then decreased to 83% after 3 000 min of the continuous flow test. This catalytic oxidation system has certain potential applications in printing and dyeing wastewater treatment.

Keywords nickel oxyhydroxide; sodium hypochlorite; catalytic mechanism; atomic oxygen; reactive brilliant red K-2BP