3. 处理后出水的硫氰酸钠为 0.04mg/l，丙烯腈、异丙醇、丙酮均未检出，TOC 仅为 8mg/l 左右. 说明出水中的有机毒物已被微生物降解得所剩无几，显然这为今后研究该厂废水回用开辟了一条有利的途径.

4. 用软性纤维填料生物膜法，无论是好氧池还是缺氧池均不堵塞，可以节省因缺氧池搅拌而耗用的动力.

本试验承上海石化总厂腈纶厂、水厂和本所三室协助，特此致谢.

参 考 文 献

[1] 周相林等，化工环保，(4)，23(1982).
[2] 徐亚同等，上海环境科学，(3)，41(1983).
[3] Russell L. C. et al., *HandBook of Advanced Wastewater Treatment*, p. 348, Van Nostrand Reinhold Company, (1977).
[4] 北尾高嶺ウ，下水道協会誌，**20**(229)，30(1983).
[5] Christensen M. H.and Harremoes, P.*Prog. Wat. Tech.*, 8 (4/5), 509 (1977).

柴油机尾气净化催化剂研究

顾其顺 况荣桢 陈宏德 侯治国*
(中国科学院环境化学所)

薄壁堇青石蜂窝催化剂具有阻力小，抗热、抗振性能好，又可采用连续挤压成型工艺. 用铂、钯贵金属作催化剂，虽然成本较高，但其使用寿命长，催化活性比贱金属高. 对它的制备方法进行研究，仍有其现实意义. 本文在前一工作基础上[1]，进一步研究催化剂制备条件对 CO 氧化活性的影响，并进而考察其对柴油机尾气的净化效果.

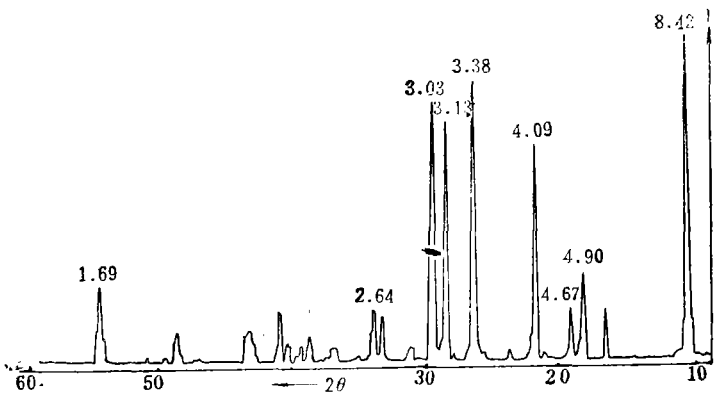


图 1 堇青石蜂窝体的X射线衍射图谱

一、实 验 部 分

1. 催化剂制备 堇青石蜂窝载体为直径 14mm，长 30mm 的圆柱体，方孔壁厚 0.3mm，孔密度 45 孔/cm^2，载体比表面 $<1m^2/g$. 耐压强度正面 130kg/cm^2，侧面 40kg/cm^2；热膨

* 侯治国同志系中国科大 1984 年毕业生. 朱东蔚同志参加部分工作.

胀系数 1.89 × 10^{-6}/℃; X 射线衍射分析证明,其主要晶相结构为高温堇青石($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 如图 1.

第 2 载体活性氧化铝,采用 γ-氧化铝粉制成浆液,浸载在蜂窝体上. 经一定温度焙烧后制成的载体,其比表面可达10—20m^2/g.

用氯铂酸或氯化钯水溶液浸渍制成催化剂. 金属载负量决定于载体吸水率及溶液浓度. 部分样品采用氯化亚锡比色法分析[9].

2. 催化剂活性评价　用含 CO2500ppm 的气体进行催化氧化反应试验以评价催化剂的活性. 部分催化剂用 165# 柴油机尾气进行 CO 和总烃的净化试验. 详细实验方法参见有关文章[1].

二、实验结果和讨论

1. 铂、钯催化剂活化条件和耐高温性的比较　铂、钯催化剂活化条件对 CO 氧化有一定的影响. 我们采用 H_2 还原、空气焙烧以及用 H_2S 沉积后再分解等方法进行比较. 从表 1 数据看出,对 Pt 催化剂,三种活化方法影响不很大; 对 Pd 催化剂,则以 H_2 还原法最好,与空气焙烧法相比,CO 转化温度可降低 20—30℃; H_2S 沉积法不适用于Pd 催化剂,这是因为钯的硫化物比较难于分解为金属钯的缘故,从这里也可以说明钯催化剂的抗硫性能不如 Pt 催化剂.

表 1　铂、钯催化剂活化条件的影响*

催化剂编号	催化剂	活化条件**	CO转化温度℃	
			$T_{50\%}$ 转化	$T_{90\%}$ 转化
H-VI-1.2	含 Pt,1g/L	A	135	143
H-VI-4.6	含 Pt,1g/L	B	133	148
H-VI-3.5	含 Pt,1g/L	C	133	143
H-VI-7.8	含 Pd 1g/L	A	178	192
H-VI-12.13	含 Pd 1g/L	B	157	178
H-VI-9.11	含 Pd 1g/L	C	145	152

* 催化剂用量 4ml; 空速 $3 \times 10^4 h^{-1}$

** A是通 H_2S, 使 Pt、Pd 沉积为硫化物后,在马福炉中 500℃ 焙烧分解; B 是干燥后,在马福炉中 550℃ 焙烧 4h; C是马福炉 550℃焙烧后,再在 350℃H_2 流下还原.

文献上报道[3], 在第二载体中添加稀土元素,可以改善催化剂的热稳定性. 在本工作中、我们考察了 1100℃ 高温焙烧后,加 Ce 对铂、钯催化剂的影响. 结果见表 2. 数据说明,在 1100℃ 的高温下, 第二载体中添加少量 CeO_2, 其热稳定作用已不很明显,从催化剂的比表面和金属分散度的测定数据也说明表面收缩,金属晶粒增大. 用X 射线衍射分析发现,铂蜂窝催化剂经1100℃焙烧后,开始出现金属铂的特征谱线(d = 2.259,1.957, 1.385).

表 2　铂、钯催化剂耐高温性能比较*

催化剂编号	催化剂/第二载体	CO 氧化活性 50%/90%		S,m^2/g	D**
		550℃, 4 小时	1100℃,4小时		
H-VII-11	Pt/Al_2O_3	132/140	166/175	—	—
H-VII-4	$Pt/Al_2O_3 + CeO_2$	125/142	154/175	9.3—3.1	0.38→0
H-VII-7	Pd/Al_2O_3	142/155	238/263	13.7—1.65	
H-VII-2	$Pd/Al_2O_3 + CeO_2$	137/144	224/230		0.21→0

* 金属载负量 1g/l, H_2 活化.

** 用氢氧滴定法测定分属分散度.

2. 加添共浸渍剂的影响 由于铂、钯催化剂对 CO 和烃类具有很高的氧化活性，在蜂窝载体上，它的载负量仅有千分之几，而氧化反应基本上在催化剂表层进行. 因此合理控制铂、钯金属在薄壁上的分布，是有效利用贵金属和保证催化剂活性和寿命的重要因素. J. C. Summer 和 L. L. Hegedus[7] 曾经在制备铂、钯氧化铝球催化剂时添加共浸渍剂，可使催化剂具有较好的耐毒物和耐高温性能. 在本文中，采用的蜂窝载体，壁厚仅有 0.3mm，第二载体活性氧化铝厚度也仅有数十微米，加添共浸渍剂是否也起作用？我们试验了柠檬酸、草酸、酒石酸和氢氟酸作为共浸渍剂，考察它们对铂、钯蜂窝催化剂活性的影响. 实验结果见图 2、3.

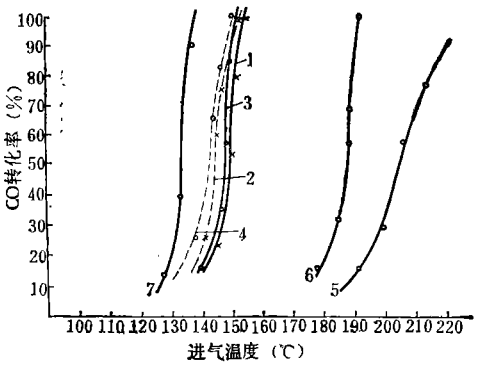


图 2 Pt 催化剂中添加共浸渍剂对 CO 氧化的影响
(Pt 含量 1g/l; $S.V. = 10^5 h^{-1}$)

1. Pt: 柠檬酸(分子比)=1:1
2. Pt: 柠檬酸 (分子比)=1:0.5
3. Pt: 草酸(分子比)=1:1
4. Pt: 草酸(分子比)=1:0.5
5. Pt: HF (分子比)=1:1
6. Pt: HF (分子比)=1:0.5
7. Pt

从图 2 中的曲线看到，当制备铂蜂窝催化剂时，如果在氯铂酸溶液中加添柠檬酸、草酸类多元酸时，由于它们与载体的吸附力较强，与发生竞争吸附，致使铂渗入薄壁内层，此时催化剂对 CO 氧化活性表现较差，而不加共浸渍剂的铂催化剂，活性却表现最好. 加添氢氟酸的样品(分子比=1:1、1:0.5)，由于

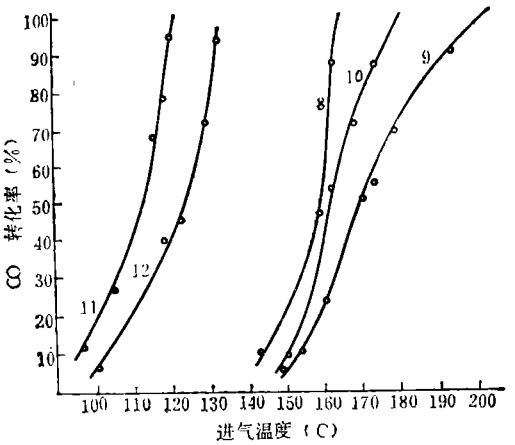


图 3 Pt-Pd 催化剂中添加共浸剂对CO氧化的影响
(Pt、Pd 含量 1.0g/l、0.5g/l, $S.V. = 10^5 h^{-1}$)

8. 先浸 Pd，再浸 Pt，
9. 先浸 Pt，再浸 Pd + 柠檬酸(分子比=1:10)
10. 先浸 Pt，再浸 Pd + 氢氟酸(分子比=1:10)
11. 先浸 Pd + 酒石酸(1:20)，再浸 Pt
12. 先浸 Pd + 柠檬酸(1:10)，再浸 Pt

见到第二载体有脱落现象，导致催化剂活性明显下降（图 2）. 从 JSM-35CF 扫描电镜的成分分析图也说明，铂在蜂窝载体上以分布在外层为好(图 4). 例如：当氯铂酸溶液中添加草酸后，铂已渗入薄壁内层(图 5)，此时催化剂活性表现较差.

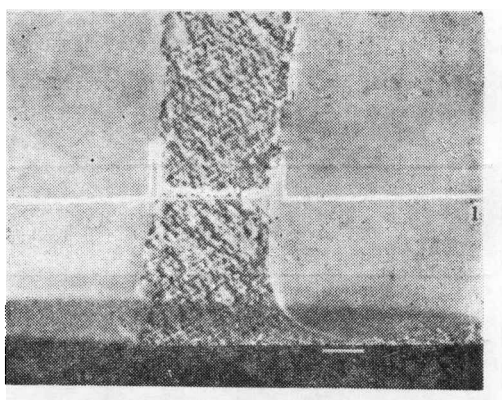


图 4 铂/蜂窝催化剂的扫描电镜图
(样品 7，Pt/蜂窝，图中 1 为 Pt 分布线)

在制备铂、钯双组份催化剂时，我们采用了分段浸渍法，目的是要制成Pt在外层的Pt/Pd 催化剂. 一种方法是先浸氯化钯(加有柠

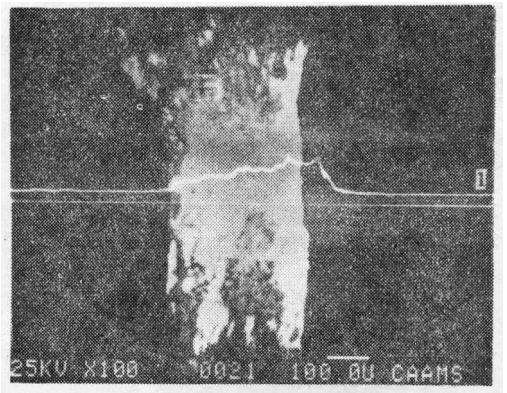


图 5　铂/蜂窝催化剂的扫描电镜图
(样品 3，Pt (加草酸)/蜂窝，图中 1 为Pt分布线)

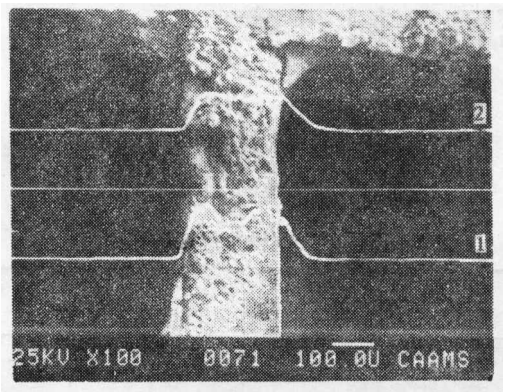


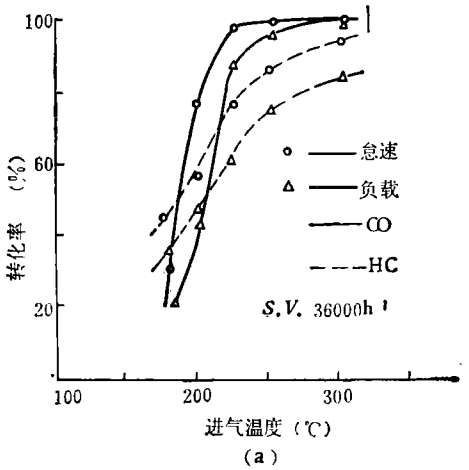
图 6　铂、钯/蜂窝催化剂的扫描电镜图
(样品 11，Pt/Pd (加柠檬酸)，图中 1 为 Pt分布线 2 为 Pd 分布线)

檬酸或酒石酸)，使 Pd 渗入内层，干燥后再浸氯铂酸溶液．如此制得的催化剂，催化活性最高．如果在先浸 $PdCl_2$ 溶液时，不加共浸渍剂，则结果较差．另一种方法是先浸氯铂酸，之后再浸载 $PdCl_2$ 水溶液(加有共浸渍剂)，则结果不如前一种方法 (图 3)．我们认为，由于蜂窝载体的壁很薄，先浸铂时，很难阻止它进入内部，当再浸氯化钯溶液时，钯将覆盖在铂的外层，就不能制成铂在外层的 Pt/Pd 双组分催化剂．样品 11 的扫描电镜结果见图 6．

用浸渍法制备铂、钯蜂窝催化剂时，金属溶液的 pH 值、浸渍时间等因素也会影响组分的分布和催化活性．因此，必须严格控制制备条件．

总之，在制备贵金属蜂窝催化剂时，添加共浸渍剂仍不失为调节催化剂合理模型的一种有效手段．

3. 柴油机尾气净化试验　柴油机尾气中，除了含有 CO 和烃类外，尚有氮氧化物、二氧化碳、水蒸气和油烟颗粒物等，它们对催化反应的进行有阻碍作用．我们在评价催化剂的活性时，采用 165# 柴油机尾气，进行了催化剂的温度、空速和寿命试验．排气中CO 浓度一般在 200—1500ppm 左右；总烃在 100ppm 左右，随发动机工况而变，增加负荷



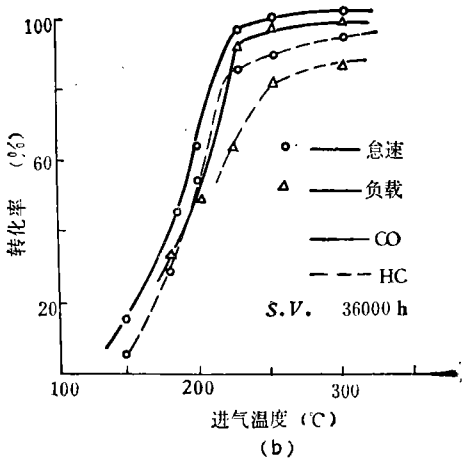


图 7　165# 柴油机尾气净化试验(负载功率 1kW)
(a) $C_{水}$-IV-7(Pt/Pd/蜂窝)
(b) C-IV-3 (Pt/蜂窝)

后浓度提高. 图 7 中表示出两种催化剂的温度试验结果.

三、结 论

通过对铂、钯蜂窝催化剂制备方法研究，如活化方法、添加共浸渍剂以及分段浸渍等手段，可以制得活性比较优良的催化剂. 用 165#柴油机尾气进行净化试验，对 CO 和总烃有较好的催化活性，进行寿命试验 900 多小时，未见活性下降.

林国珍同志代测 X 射线衍射分析，谨表谢意.

参 考 文 献

[1] 顾其顺等，环境化学，3(6)，36(1984).
[2] Maziekien, I., *Anal. Chem.*, 32(6), May(1960).
[3] McEvoy, J. E., *Catalysts for Control of Automotive Pollutants, Advances in Chemistry Series*, p. 143, 1975.
[4] Summers, J. C., Hegedus, L. L., *J. of Catalysis*, 51, 185(1978).

活 性 污 泥 制 砖

李庆斌 张心耳 李 微 吴燕翔
(福州大学化工系)

一、引 言

活性污泥、特别是含有重金属的活性污泥的处理是个棘手问题. 国外处理流程[1,2]大致是：沉降、过滤、脱水、干燥、燃烧. 这种流程投资多，处理费用高，回收能量不多. 用厌气消化法处理，虽可回收部分能量，减少污泥量，但污泥处理问题仍然存在. 另一方面，活性污泥具有一定的发热值. 可充分利用它的燃烧值、变废为宝. 把它制成轻质耐火保温砖、轻质建筑砖. 国外有利用活性污泥燃烧灰渣制砖[7]和瓦[3]的报道，用其为内燃料制砖的文献尚未见到. 本文将报告这方面的情况.

二、基 本 数 据

首先，我们对某造纸厂中段废水活性污泥的性质进行研究. 经测定，纸厂活性污泥的发热值如表 1.

造纸厂活性污泥的化学组成如表 2.

由表 2 可知：活性污泥、特别是以 40% CaO 10% $FeCl_3$ 为凝聚剂过滤所得的活性污泥，其化学组成与粘土有较大差别，但经适当调整，可使活性污泥与粘土混合物的化学成分近似于一般粘土组成.

表 1 不同凝聚剂投加量活性污泥发热值.

凝聚剂投加量	发热值 [J/kg]
无	$1.736\times10^7\sim2.072\times10^7$
$FeCl_3$ 20%, CaO 10%	1.754×10^7
$FeCl_3$ 10%, CaO 40%	1.431×10^7
$FeCl_3$ 12.6%, CaO 49.6%	1.390×10^7

三、以活性污泥为内燃料制造建筑砖

我们先在实验室里进行小试，研究原料配比，烧成温度、升温曲线等问题. 研究结果表明：在普通粘土砖烧成温度下，按粘土与活性污泥之比为 9:1 (绝干重量比)亦可制出符合部颁标准的建筑砖.