

($P > 0.05$)。其原因可能有 (a) 天然水 pH 有一定波动范围(6.5—8.5)。D 湖水 pH 在 7.5~8.0 间; Y、Z 水厂水源水 pH 在 7.0 左右; (b) 不同水源水有机物含量和种类的差异, 造成加氯量的不同和氯与有机物反应产物的不同。以上原因使出厂水中三氯甲烷和致突变物间无明显关系。但目前国内外饮用水卫生标准中只规定了三氯甲烷(或总三卤甲烷标准), 无致突变物标准, 这显然不能满足要求。

资料表明: 致癌物大多是致突变物, 饮用水中致突变物含量虽少, 但人们长期饮用, 也可能有一定的潜在危害。从保护消费者利益出发, 建议制定致突变物的卫生标准。

四、小结

1. pH、加氯量、前体物等因素不仅影响氯化消毒饮用水中三氯甲烷的含量, 还影响其浓缩物的致突变活性。

2. D 湖、Y、Z 三个水厂出厂水浓缩物

的致突变类型主要是对 TA98 菌株敏感的移码型直接致突变物。

3. 不同水源水或同一水源水, 不同时间经氯化消毒后, 水中三氯甲烷的含量和浓缩物的致突变活性无明显相关关系。因此三氯甲烷指标不能完全反映氯化消毒造成的饮用水污染。建议及时建立相应的卫生标准。

致谢 本文承蒙武汉市有关水厂的支持, 本系环境微生物学教研室的协助以及王家玲副教授、陆定中讲师的指导, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 丹保憲仁, 用水と废水, 23(8), 3, (1981).
- [2] American Public Health Association, *Supplement to the Fifteenth Edition of Standard Methods for the Examination of Water and Waste-Water*, pp.92-101, American Public Health Association, Inc., New York, (1981).
- [3] 王家玲等, 环境科学与技术, (3), 1, (1983).
- [4] Maron, D. M. & B. N. Ames., *Mutat. Res.*, 113 (2), 173, (1983).
- [5] Quimby, B. D. et al., *Analyt. Chem.*, 52 (2), 260(1980).

湿式催化氧化有机废水铜锰铁氧化物催化剂的研制

尹 玲 张秋波 李 忠 温德勤 焦玉英 秦 涛 胡克源

(中国科学院环境化学研究所)

一、前 言

对于高浓度、剧毒或难于生物降解的有机废水, 湿式催化氧化是一种有效的处理方法, 早为工业发达国家所重视。它可以将有机物完全转化为水、二氧化碳等无害物; 也可以将有毒或难降解物部分氧化到低毒或易降解物。催化剂是实施湿式催化氧化工艺的核心, 要求催化剂的活性高、稳定性好并在水热条件下有一定抗酸溶蚀的能力。大量专利报道, 湿式氧化催化剂主要用过渡金属复合氧

化物。例如有人研究过铜锰、铜锰锌以及铜锰铁复合氧化物, 用作湿式氧化催化剂^[1-3]。

我们较系统地考察了用于湿式催化氧化处理工艺的铜、锰、铁复合氧化物催化剂的制备条件以及所得高活性催化剂实际应用的可能性。本文为其中的部分研究结果。

二、实 验 方 法

1. 催化剂的制备

以化学纯试剂为原料用共沉淀法先制得铜、锰、铁的混合氢氧化物。经老化、过滤、洗

涂、烘干、成型、焙烧后,将制得的复合氧化物催化剂粉碎、筛分出 20—40 目样品备用。

2. 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在一套 30ml,半自动控制的滴流反应装置上进行的^[4]。装置由不锈钢制成,连续进料和出料。将 30ml 催化剂填装于反应床内,启动装置使其置于实验所需条件下。实验料液经计量泵注入反应系统与压缩空气在进料口混合,再进入催化床。物料流过反应床后,经冷却、气液分离。分离后的反应液和气体经减压、再分别连续排出系统。排出气体用转鼓流量计计量。定时取排出的水样,测定其中的 TOC 量。

TOC 系用北分厂的“TOC 总有机碳分析仪”测定。

催化剂活性用 TOC 去除效果来表征:

$$\begin{aligned} & \text{TOC 去除率}(\%) \\ &= \frac{(\text{原水 TOC} - \text{处理后水 TOC})}{\text{原水 TOC}} \\ & \times 100\% \end{aligned}$$

评价所用料液为丁酮水溶液,其 TOC 值为 2000—2500mg/l,湿式氧化条件选定为表压 $4.90333 \times 10^5 \text{Pa}$,进料液空速 4h^{-1} ,进空气空速 200h^{-1} 。反应温度视需要选定 250°C , 190°C 或 180°C 。评价所用温度愈低,TOC 去除率愈高,则催化剂的活性越好。

三、结果与讨论

1. 催化剂制备条件的评选

众所周知,催化剂活性既取决于组成也依赖于制备条件。同一组成的催化剂因某一制备条件不同而活性相差悬殊。制备条件对催化活性的影响趋势也因催化组成变化而异。在蒸气相中丁酮深度氧化评选催化剂制备条件的基础上,进一步考察了组成、沉淀反应温度、老化温度和时间,焙烧温度和时间等因素对催化剂活性的影响。

(1) 多因素制备条件的影响

我们选择了一组由四因素四水平和三因

表 1 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ 正交实验表

因素 水平	组 成 (原子比) Cu:Mn:Fe	沉淀 温度 ($^\circ\text{C}$)	老化 温度 ($^\circ\text{C}$)	老化 时间 (h)	焙烧 温度 ($^\circ\text{C}$)	焙烧 时间 (h)
1	0.5:2:0.5	室温	70	1	400	3
2	1:1:1	70	90	1.5	480	6
3	2:0.5:0.5			2	530	12
4	1:1:2			3	560	24

素两水平的 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ 正交试验来考察多因素制备条件对催化剂活性的影响。正交表见表 1。湿式氧化在 250°C 进行,分别取反应延续 4 h 和 24 h 后的液样分析 TOC 残留,将所得结果作正交试验直观分析^[5],结果列于表 2,并示于图 1,所用评价指标为 24 h 取样的 TOC 去除率(%),表 2 所列数据为表所列因素在同一水平的 TOC 去除率平均值。

表 2 $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ 正交实验直观分析结果

因素 水平	组 成	沉淀 温度	老化 温度	老化 时间	焙烧 温度	焙烧 时间
1	93.2	84.6	83.1	80.7	91.9	89.8
2	90.1	92.4	93.9	83.9	92.3	91.3
3	83.3			90.9	93.6	82.9
4	87.5			98.7	76.3	90.0
极差	10	8	11	18	17	8

从所得结果可看出,老化时间与焙烧温度对湿式氧化催化剂活性的影响是非常显著的。老化时间延长到 3h,催化剂活性大为提高,试液的 TOC 去除率可达 99%。催化剂焙烧温度由 400°C 升到 530°C 催化剂活性无明显变化,但升至 560°C 时活性显著下降,使处理水中的 TOC 去除率减少近 20%。本组实验中以组成为 $\text{Cu:Mn:Fe} = 0.5:2:0.5$ (原子比)的催化剂的活性最好。选定沉淀反应温度为 70°C ,老化温度为 90°C ,老化 3h。焙烧温度和时间尚待进一步考察来确定。

(2) 焙烧温度和时间对催化剂活性的影响

表 3 给出一组焙烧温度对不同组成催化剂活性影响的评价结果。制备催化剂的条件是 70°C 进行沉淀, 90°C 老化 3h,在考察的

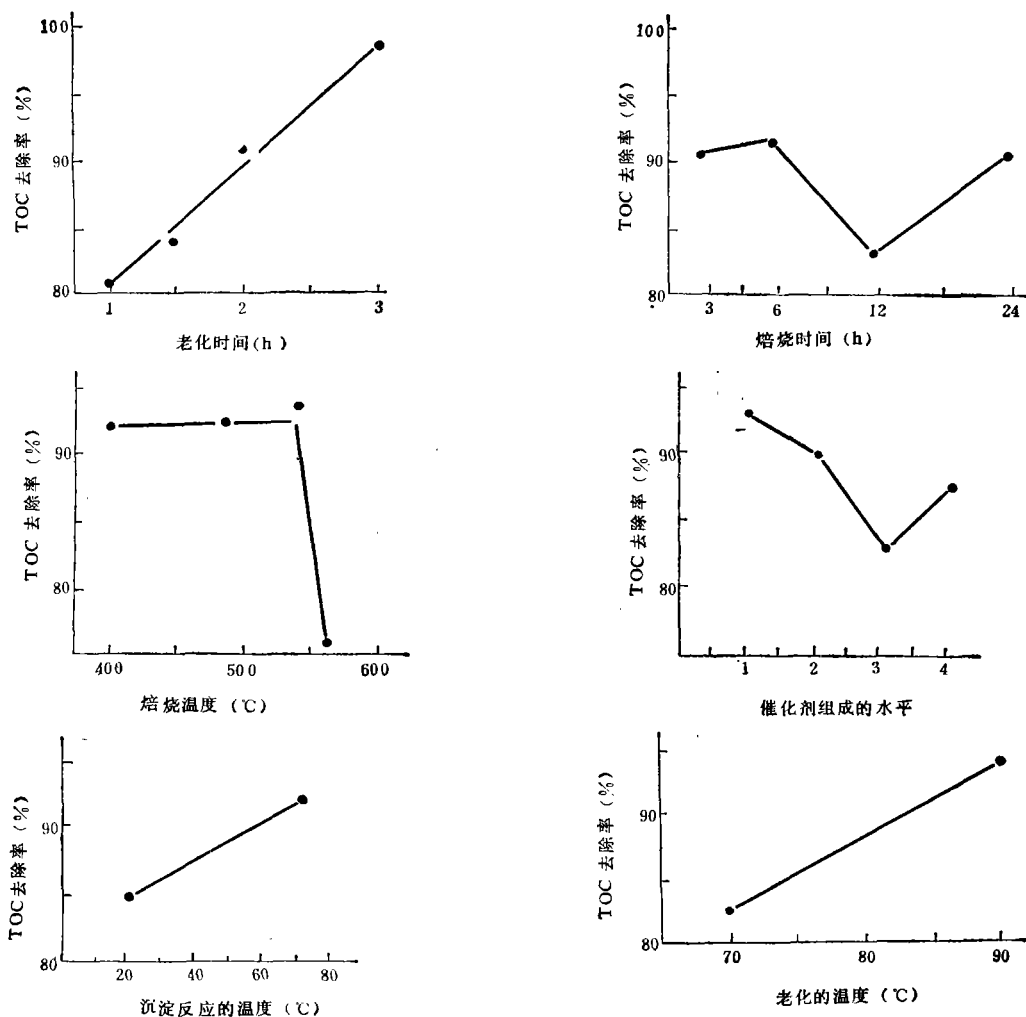


图 1 制备条件对催化剂活性的影响正交实验直观分析图

温度下焙烧 12h. 为扩大催化剂活性差异, 湿式氧化在 190℃ 进行.

由表 3 可看出, 对于不同组成的催化剂, 焙烧温度对其活性影响的趋势差异很大. 这四种组成中以 $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Fe} = 0.5:2:0.5$ 组成的催化剂活性最高, 稳定性也好. 对于此组成的催化剂, 当焙烧温度由 480℃ 升至 530℃, 可使丁酮水溶液的 TOC 去除率提高到 99%. 反应时间由 4 小时延长至 24 小时, TOC 去除率仍接近 99%. 其他三种组成的催化剂, 其活性均随焙烧温度的升高而下降, 而且稳定性很差.

表 4 列出组成为 $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Fe} = 0.5:2:0.5$ (原子比) 的催化剂分别在 560℃ 和 600℃ 焙烧 12 h 后在 180℃ 进行湿式氧化评价其活性的结果.

由表 4 结果可见, 在更缓和的条件下(于 180℃ 进行催化氧化反应)评价, 在 560℃ 焙烧的催化剂, 其稳定性远优于在 600℃ 焙烧的催化剂.

表 5 列出组成为 $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Fe} = 0.5:2:0.5$ (原子化) 的催化剂在 560℃ 焙烧不同时间, 于 190℃ 湿式氧化的评价结果.

焙烧时间由 3 h 延长到 24h, 催化剂活性

表 3 焙烧温度对催化剂活性的影响

催化剂 编 号	催化剂组成 (原子比) Cu:Mn:Fe	焙烧温度 ℃	TOC 去除率 (%)	
			反应 4h	反应 24h
8-1-1	0.5:2:0.5	600	99.9	98.5
8-1-2	0.5:2:0.5	560	99.3	98.8
8-1-3	0.5:2:0.5	530	99.1	97.2
8-1-4	0.5:2:0.5	480	69.1	64.8
8-2-1	1:1:1	560	58.4	41.3
8-2-2	1:1:1	530	66.4	55.7
8-2-3	1:1:1	480	72.9	55.4
8-3-1	2:0.5:0.5	530	59.7	45.7
8-3-2	2:0.5:0.5	480	58.0	53.9
8-3-3	2:0.5:0.5	400	89.5	72.0
8-4-1	1:1:2	530	50.5	36.7
8-4-2	1:1:2	480	82.2	56.5
8-4-3	1:1:2	400	98.7	77.8

表 4 焙烧温度对催化剂活性的影响

焙烧温度 (℃)	湿式氧化延续不同时间 (h) 时 TOC 去除率 (%)						
	3	4	5	7	9	11	13
	600	560	530	480	400	300	200
600	92.5	65.5	59.9	60.5	61.2	60.3	59.8
560	89.8	92.9	96.0	86.6	83.0	90.4	90.8

表 5 焙烧时间对催化剂活性的影响

焙烧时间 (h)	3	6	12	24
湿式氧化延续 13h 后的 TOC 去除率 (%)	99.1	99.1	98.9	98.6

无显著变化。

选定焙烧温度 560℃, 焙烧时间为 12h 作为催化剂的焙烧条件。

(3) 催化剂组成的进一步筛选

围绕组成 Cu:Mn:Fe = 0.5:2:0.5 (原子比), 采用上面确定的制备条件, 应用 $L_9(3^4)$ 正交试验考察了在变化幅度不大时组成变化对催化剂活性的影响。在 180℃ 进行湿式氧化活性评价。结果列于表 6。

正交试验结果直观分析数据表明锰、铜含量变化对催化剂活性的影响最大, 铁量变化的影响则小很多。

表 7 列出等铁原子含量时, 铜锰组成变

表 6 $L_9(3^4)$ 正交实验表: 催化剂组成变化对活性的影响

催 化 剂 编 号	催化剂组成的原子比			180℃ 液相氧化, TOC 去除率 (%)	
	Cu	Mn	Fe	反应 4h	反应 12h
80-11-1	0.5	2	0.25	99.4	96.6
80-11-2	1.0	2	0	78.5	71.7
80-11-3	0.75	2	0.5	93.9	85.0
80-11-4	1.0	2	0.5	69.5	63.8
80-11-5	0.75	2	0.25	90.8	63.9
80-11-6	0.5	2	0	90.1	78.8
80-11-7	0.75	2.5	0	87.9	84.6
80-11-8	0.5	2.5	0.5	98.8	98.6
80-11-9	1.0	2.5	0.25	89.1	80.0
水 平	1	71.8	84.4	78.4	
	2	91.2	68.8	82.4	
	3	77.8	87.6	80.2	
极 差	19.4	18.8	4.0		

表 7 催化剂组成变化与催化活性关系

催化剂 的编号	催化剂组成的原子比			180℃ 湿式氧化, 延续 12h 反应, TOC 去除率 (%)
	Cu	Mn	Fe	
80-11-8	0.5	2.5	0.5	98.3
80-8-1	0.5	2	0.5	90.8
80-11-3	0.75	2	0.5	85
80-11-4	1.0	2	0.5	63.8

表 8 湿式氧化处理丁烯氧化脱氢废水的效果

氧化温度 (℃)	不同进液流速下 TOC 去除率 (%)		
	4(h ⁻¹)	6(h ⁻¹)	8(h ⁻¹)
250	99.8	98.1	96.8
230	95.2	95.8	91.5
200	92.6	86.7	—

化对催化剂活性的影响。当铁量不变时, 随 Cu/Mn 原子比增加, 催化活性显著下降。本组实验确定催化剂的最佳组成为 Cu:Mn:Fe = 0.5:2.5:0.5 (原子比)。即 80-11-8 号催化剂。

2. 80-11-8 催化剂应用于实际的可能性

为了进一步确定所制得的铜锰铁氧化物催化剂应用于处理实际工业废水的可能性,本文初步考察了在此催化剂上丁烯氧化脱氢制取丁二烯的水冷洗酸水的湿式氧化效果。洗酸水的主要污染物为有机酸、醛、酮等,TOC 量达 5130mg/l。湿式氧化条件分别为 250℃, 230℃ 和 200℃, 进水空速为 4h⁻¹, 6h⁻¹ 或 8h⁻¹, 进空气空速以评价实验条件为基准,按 TOC 及液体空速变化比例而增减。结果列于表 8。

表 8 所列数据为反应开始 5 小时后取样分析结果。在 250℃ 进行湿式催化氧化在进液空速为 4h⁻¹ 条件下,丁烯氧化脱氢废水中 TOC 去除率可达 100%。空速为 8h⁻¹ 时 TOC 去除仍有 96.8%。降低温度使去除效果下降,空速为 4h⁻¹, 反应温度为 200℃ 时, TOC 去除率仍可达 92.6%。

除以上试验外,还考察了在 80-11-8 催化剂上,分别湿式氧化水中丙烯腈、醋酸、醋酸联苯胺、对硝基酚的效果。表 9 列出在 200℃、4.90333 × 10⁶Pa 压力下,进液空速 4h⁻¹、空气空速 200(h⁻¹) 条件下的湿式氧化效果反应进行 5 小时后取样。

表中结果说明,对水中的丙烯腈、醋酸、对硝基酚、醋酸联苯胺等有机物的湿式氧化,80-11-8 催化剂有相当高的活性,即使在 200

表 9 80-11-8 催化剂对几种有机物湿式氧化的效果

有 机 物	TOC 去除效果	
	原水 TOC (mg/l)	TOC 去除率 (%)
丙 烯 腈	2080	96.2
醋 酸	2100	99.6
醋酸联苯胺	1950	99.1
对 硝 基 酚	1940	96.0

℃这样比较温和的条件下, TOC 去除率仍可达 96—99%。

从上述多组实验结果可以得出结论: 组成为 Cu:Mn:Fe = 0.5:2.5:0.5, 在 70℃ 沉淀, 90℃ 老化 3h、560℃ 焙烧 12 小时得到的 80-11-8 催化剂, 对氧化水中有机物有相当好的催化活性。对于湿式氧化高浓丁烯氧化脱氢洗酸水有很好地去污效果, 值得进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] E. O. Box Jr; Floyd Farha Jr, *US Patent* 4,062, 772(1977).
- [2] E. O. Box Jr; Floyd Farha Jr, *US Patent* 3,997, 440(1976).
- [3] Floyd Farha Jr; E. O. Box, *US Patent* 4, 072, 608 (1978).
- [4] 胡克源等,环境科学, 2(5), 329(1981).
- [5] 中国科学院数学所统计组编,常用数理统计方法,第 34—55 页,科学出版社出版,1973.

人工酸雨喷雾对小麦生长的影响*

郭 德 惠 张 延 毅

(湖北大学地理系)

酸雨对小麦危害试验研究,国外有一些报道^[1-2],国内高绪平等用模拟酸雨对小麦种子发芽曾做过试验^[3]。目前关于酸雨对小麦生长影响的研究,仍处于室内和田间的模拟试验阶段。

我们于 1983 年 12 月底开始对具有一月苗龄的小麦植株进行了模拟酸雨喷雾处理,

* 本项工作曾得到武汉大学环境科学系黎耀辉副教授的帮助;贺中一同志为本试验拍摄照片;方亭同志参加了部分工作,在此一并致谢。