

有机污染物湿式氧化降解中 Cu 系列催化剂的稳定性

谭亚军, 蒋展鹏, 祝万鹏, 骆武山(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 在 0.5L 高压釜中采用自制 Cu 系列催化剂在温度 150~230℃ 和氧分压 3.0MPa 反应条件下对染料中间体 H-酸配水进行催化湿式氧化反应, 着重研究了非均相 Cu 催化剂在催化湿式氧化过程中的稳定性问题, 发现酸性溶出和反应性溶出是导致 Cu 系列催化剂不稳定的主要原因。分别针对溶出原因, 从改变反应条件, 优化催化剂的设计和制备等方面进行了控制 Cu²⁺ 溶出的试验研究, 指出克服 Cu²⁺ 溶出问题是规模化实际应用的关键。

关键词: 催化湿式氧化; 铜; 酸性溶出; 反应性溶出

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0082-04

Stability of Copper Catalyst for the Wet Air Oxidation of the Organic Pollutants

Tan Yajun, Jiang Zhanpeng, Zhu Wanpeng, Luo Wushan(Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The catalytic wet air oxidation of H-acid were studied in the 0.5L autoclave under temperature 150~230℃ and oxygen pressure 3.0MPa. The stability research of copper catalyst showed that acidic leaching and reactionary leaching are two main reasons which lead to the leaching of Cu²⁺. Some measures for controlling the leaching such as changing the reaction condition and optimizing the design and make of catalyst were also discussed in this paper. Whether or not the leaching problem can be resolved will decide the future of application of the copper catalyst in WAO.

Keywords: Catalytic wet air oxidation(CWAO); Cu; acidic leaching; reactionary leaching

Cu 系列催化剂由于其高活性、廉价易得而成为主要研究对象, 大量催化湿式氧化研究报道证明非均相 Cu 系列催化剂具有普遍性的高催化活性作用^[1~4]。然而在催化湿式氧化(catalytic wet air oxidation CWAO)的实际运行工艺中至今却很少见到 Cu 系列非均相催化剂, 主要原因是 Cu 在高温高压酸性条件下的溶出问题。本文旨在分析讨论催化湿式氧化过程中 Cu²⁺ 溶出的原因, 并为控制和解决 Cu²⁺ 的溶出进行试验研究。

1 Cu²⁺ 溶出机理分析

1.1 酸性溶出

溶液 pH 对催化剂中活性组分溶出的影响可以从 2 个方面来分析: 重金属在酸性环境中

有一定的溶解度; 金属氧化物会与 H⁺ 或 OH⁻ 离子发生反应。

根据氢氧化物的溶度积可求出不同 pH 值下金属离子的平衡浓度, 对于金属离子 Cu²⁺:



Cu(OH)₂ 的溶度积常数 $K_{sp} = 2.2 \times 10^{-20}$ (25℃)^[5]。国家二级污水排放标准为 2mg/L, 要使 Cu²⁺ 的浓度小于 2mg/L, 那么:

$$\therefore [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K_{sp}$$

$$\therefore -\lg[\text{OH}^-] = 7.6$$

因此只有理论上当 pH ≥ 14 - 7.6 = 6.4 时, Cu²⁺ 的浓度才会小于 2mg/L。

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-909-05-02-02)

作者简介: 谭亚军(1972~), 男, 博士生, 助教, 主要研究方向为工业废水治理。

收稿日期: 1999-06-30

实际上, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 制备条件的不同导致了物化性质的不同, 从而使 Cu^{2+} 实际饱和溶解度与理论值有一定的波动. 为此考察了本研究制备的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在室温下的饱和溶解度与 pH 的关系(见图 1).

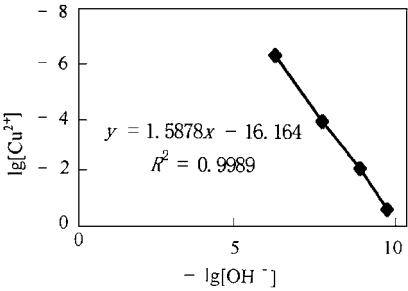


图 1 室温下 Cu^{2+} 与 OH^- 浓度曲线

可以得知:

$$\begin{aligned} \lg[\text{Cu}^{2+}] &= -1.5878 \cdot \lg[\text{OH}^-] \\ &- 16.164 (\text{相关系数 } R = 0.9994) \\ \therefore [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^{1.59} &= 6.85 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

如果 $[\text{Cu}^{2+}] \leq 2 \text{ mg/L} = 3.15 \times 10^{-5}$, 可得:

$$\lg[\text{OH}^-] \geq -7.3$$

即 $\text{pH} \geq 6.7$ (这与理论值 6.4 相差不多)

溶液的 pH 值仅提供了活性组分流失的最大浓度, 由于固态 Cu 与催化剂载体的相互结合等其它原因, 流失量并没有这么大. 图 2 说明 6% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3(500^\circ\text{C})$ 在不同 pH 值的去离子水(去离子水 pH 值用 NaOH 和 HNO_3 溶液调节)中, 不同温度下的 Cu^{2+} 溶出浓度(氧分压 3.0 MPa).

从图 2 可知, 对于成型催化剂 6% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3(500^\circ\text{C})$ 在无氧化环境中的溶出:

(1) pH 值影响很大. 在酸性条件下金属离子溶出量增大; 相反随着 pH 增高, 金属离子的溶出量显著减少. 这说明催化剂有酸性溶出.

(2) 当温度高于 100°C 时, 升高温度对 Cu^{2+} 溶出影响不大.

(3) Cu^{2+} 的实际溶出浓度远低于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在相同 pH 值下 Cu^{2+} 的饱和浓度. 理论上可知 $\text{pH} = 2.1$ 时, $\text{Cu}^{2+} = 5.6 \times 10^7 \text{ mg/L}$, 而由图 2 可知实际 Cu^{2+} 溶出浓度仅为 30 mg/L 左右; 当 $\text{pH} = 6.0$ 时, 理论上, $\text{Cu}^{2+} = 25 \text{ mg/L}$, 而实际

反应中几乎没有 Cu^{2+} 溶出.

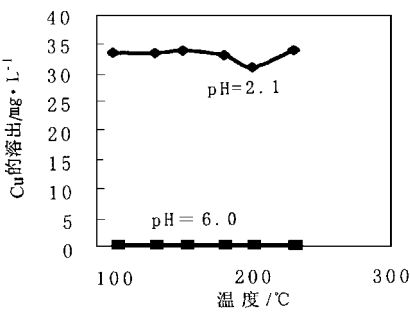


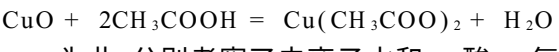
图 2 pH 分别为 2.1 和 6.0 时活性组分 Cu 的酸性溶出

1.2 反应性溶出

由低 pH 导致的酸性溶出仅是一部分原因, 仅靠控制它还不能完全抑制溶出, 还有其它非酸性溶出的原因.

首先, CuO 将附着的氧分子进行原子解离, 这种解离后的氧原子与原 CuO 中的氧原子的物化性质差不多, 由于 CuO 分子中的氧原子参与氧化, 会破坏 CuO 与原催化剂载体之间的结合, 从而导致铜的脱落.

其次由于多数有机污染物的湿式氧化过程中有乙酸生成^[6], 而乙酸与铜离子有配位反应:



为此, 分别考察了去离子水和 H 酸(1-氨基-8-萘酚-3, 6-二磺酸, 一种染料中间体)配水在相同反应条件(温度 = 150°C , 催化剂是 6% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 氧分压 3.0 MPa, 搅拌强度 250 r/min)下的催化氧化过程中 Cu^{2+} 的溶出(图 3).

由图 3 可看出, 在相同反应条件下, 初始 $\text{pH} = 6.0$ 的去离子水催化氧化过程中 Cu^{2+} 的溶出浓度很小(小于 0.4 mg/L)且恒定; 而初始 $\text{pH} = 9.0$ 的 H 酸配水湿式氧化过程中 Cu^{2+} 的平均溶出在 20 mg/L 左右. 进水 $\text{COD} 9000 \text{ mg/L}$ (氧化过程中 pH 降到 3.0)的 Cu^{2+} 溶出比进水 $\text{COD} 5000 \text{ mg/L}$ (氧化过程中 pH 降到 6.0)相应的溶出平均要高出 10 mg/L 左右. 这说明无氧化过程情况下几乎没有 Cu^{2+} 的溶出; 由于氧化反应的进行, 在相同初始 pH 值下却导致 Cu^{2+} 溶出较大, 并且随着氧化程度的加深而溶出增多.

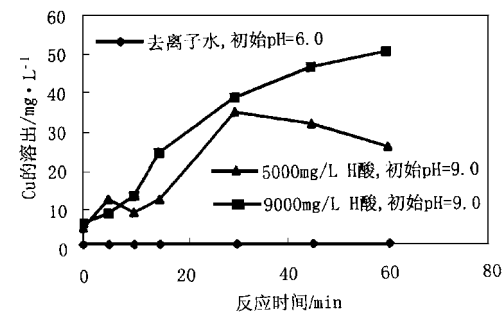


图3 活性组分 Cu^{2+} 的反应性溶出

的综合性能也较好。

表 1 几种较优催化剂的比较/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

催化剂	出水 COD 值			出水中 Cu^{2+} 量		
	30m in	60m in	120m in	30m in	60m in	120m in
Cu	1020	756	568	56.1	39.5	24.1
CuZn	1196	837	593	45.2	22.3	15.2
CuFe	1712	1129	748	54.0	38.8	18.3
CuZnFe	1820	1237	615	39.7	27.3	10.8
CuCe	1642	1075	824	34.7	16.2	8.8
CuZnCe	1492	1039	805	31.9	12.6	7.9

(2) 载体 可供选择载体种类很多,常用的有活性炭、硅胶、分子筛、活性 Al_2O_3 等。 Al_2O_3 具有大表面积和多孔性,是一种广泛使用的催化剂载体,具有很好的机械性质,能抵抗磨、耐压和水力冲刷;在反应条件下很稳定,能抵抗反应物与反应产物的化学侵蚀以及反应热的冲击。

为考察载体对 Cu 溶出的影响,在温度为 150°C ,氧分压为 3MPa ,搅拌强度为 220r/min ,H 酸配水 $\text{COD}=10\text{g/L}$,初始 $\text{pH}=12.0$,分别进行了无载体和有载体情况下的湿式氧化反应。结果为:以 CuO 粉末为载体, Cu^{2+} 溶出量为 40mg/L ,以 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体, Cu^{2+} 溶出量为 20mg/L 。

结果表明载体能起少许作用,但是 Cu^{2+} 的溶出仍然不能得到彻底解决。通过研磨加大与活性成分接触可能会减少溶出^[3]。

(3) 电子助剂 电子助剂可以改变催化剂的化学组成、电子结构、表面性质或晶体结构,从而提高催化剂的活性或选择性,延长催化剂的使用寿命,提高对毒物的抵抗能力。以单活性组分催化剂中活性较高的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为对象,研究了低熔点碱金属氧化物 K_2O 对其性能的影响。试验条件:温度 150°C ,氧分压 3MPa ,搅拌强度 220r/min ,H 酸配水 $\text{COD}=10\text{g/L}$,初始 $\text{pH}=12.0$,试验结果见表 2。

表 2 电子助剂的影响

催化剂	30m in COD	Cu^{2+} 溶出量	出水 pH 值
	去除率/%	/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	56.2	19.1	6.41
$\text{Cu-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$	85.2	70.2	5.32

从表 2 可知,电子助剂的掺入能显著提高 COD 去除率,但由于电子助剂一般为低熔点物质且能加强电子流动,也同时明显增加了 Cu^{2+} 的溶出。

2.2 催化剂制备对溶出的影响

2 解决 Cu^{2+} 溶出的试验

2.1 复合氧化物与 Cu^{2+} 溶出

因为铜在高温高压且酸性条件下是极其容易溶出的,要想有效控制 Cu^{2+} 的溶出,必须使铜和载体发生牢固的结合作用。

(1) 添加活性成分 据文献报道,Cu、Fe、Zn 的氧化物及它们的复合物对氧化反应具有较理想的催化性能;稀土元素如 Ce(铈)等^[7],在石油化工生产中被广泛地用作催化剂,能够在氧化、加氢、脱氢、成酮、苯酚的邻位烷基化等反应中起催化作用;铈在负载型催化剂中还可以起到分散活性组分的作用,有利于改善催化剂的性能。更胜者是 Ce、Fe 与乙酸的配位常数很低,有助于控制活性成分的反应性溶出,本试验以这 4 种元素的氧化物为主要成分的负载型催化剂为主要研究对象。为了利用 Cu 对湿式氧化的较高催化性,同时改善 Cu 的溶出特性,特制备了以 Cu 为主的,掺有不同组分、不同配比的负载型催化剂,以寻求 Cu 与 Fe、Zn、Ce 的最佳组合参数。

试验条件:反应温度 200°C ,总压 4.1MPa ,氧分压 2.5MPa ,H 酸配水的 COD 浓度为 10g/L ,初始 $\text{pH}=12$,试验用量 300mL ,负载型催化剂使用量 10g 。表 1 列出了几种较优组合的催化剂试验结果。

从表 1 数据可以看到,CuZn 的催化效果在所考察的时间段内最好,但此时铜离子的溶出量也最高;CuZnCe 催化剂,铜的溶出量较低,催化效果却较好,尤其是在 30min 之前,效果明显好于其他各种催化剂。此外,CuCe 催化剂

催化剂的性质除取决于组成催化剂的组分、含量等外,与催化剂的制备方法、工艺条件也密切相关.制备条件中,焙烧温度是最主要的要素.本研究使用 3 种不同煅烧温度制备 Cu/A₂O₃ 催化剂.当试验条件为温度 150℃,氧分压 3 MPa,搅拌强度 220 r/min, H 酸配水 COD = 10 g/L, 初始 pH = 12.0 时, 120 min 出水的 pH 值与 Cu²⁺ 的溶出量见表 3.

表 3 出水 pH 对 Cu²⁺ 溶出的影响

催化剂	出水 pH 值	COD 去除率/%	Cu ²⁺ 溶出量 /mg·L ⁻¹
Cu(450℃)/A ₂ O ₃	6.41	75	19.1
Cu(650℃)/A ₂ O ₃	6.63	90	15.6
Cu(800℃)/A ₂ O ₃	6.32	70	11.3

从最终出水中 Cu²⁺ 的浓度来看,煅烧温度越高,铜的流失量越低.电镜分析表明,在高煅烧温度(800℃)下,催化剂外表面光滑,比表面积减小,存在着烧结的现象,它使得催化剂的活性组分的溶出量减少,但是催化性能却降低.

从晶粒迁移与烧结的角度看,在煅烧温度 450℃ 下,尚不足以使 CuO 获得足够的能量迁移,仅能获得普通分散的 CuO; 进一步提高煅烧温度达 650℃, CuO 可以获得更高的能量,迁移较为容易,可使 CuO 在载体上均匀分布,可获得高度分散的 CuO; 当煅烧温度达 800℃ 时, CuO 能够进入 A₂O₃ 的晶格,形成稳定性更好的 CuA₂O₄,但同时催化活性也降低了.

2.3 反应条件的影响

(1) 反应温度对 Cu²⁺ 溶出的影响 选用 CeCu 催化剂进行催化湿式氧化, 氧分压 3.0 MPa; H 酸配水 COD = 10 g/L, 初始 pH = 12.0. 表 4 列出不同反应温度下的试验结果.

表 4 不同反应温度下催化湿式氧化效果

温度/℃	Cu ²⁺ 溶出量/mg·L ⁻¹	30 min COD 去除率/%
180	5.2	75.6
200	20.5	92.0
220	11.0	92.9

可以看到 Cu²⁺ 溶出随温度变化有一最大值,这是因为一方面温度升高能提高有机物的氧化深度从而加快 Cu²⁺ 反应性溶出; 另一方面由于催化剂的催化作用机理在于吸附与氧化脱附 2 个过程,温度提高同时加快了反应的脱附作用; 小分子中间产物有机酸积累减少,减轻了

对催化剂的腐蚀,相应地减少了 Cu²⁺ 酸性溶出量. 采取适当的较高温度不仅能提高 COD 去除率,同时也可减少 Cu²⁺ 的溶出.

(2) 催化剂投加量对 Cu²⁺ 溶出的影响 H 酸配水 COD = 10 g/L, 初始 pH = 12.0; 在 200℃, 氧分压 3.0 MPa, 选用共沉淀法制得的 CeCu 催化剂并且改变其投加量进行催化湿式氧化反应, 表 5 列出了试验结果.

表 5 不同催化剂投加量下催化湿式氧化效果

投加量/g Cu ²⁺	溶出量/mg·L ⁻¹	30 min COD 去除率/%
0	0	53.5
0.1	13.2	90.7
0.2	20.5	92.0

催化剂的投加量与 COD 去除率和 Cu²⁺ 溶出均有较大关系.减少投加量可减少 Cu²⁺ 的溶出量,但是也会降低 COD 的去除率.在 COD 去除率可以接受的前提下,适当减少催化剂的投加量也是一个减少 Cu²⁺ 溶出量的途径.

3 小结

(1) 由于 Cu 系列多相催化剂在反应中 Cu²⁺ 溶出问题,而尚未能得到广泛运用.

(2) Cu²⁺ 溶出原因主要有酸性溶出和反应性溶出.前者应选择较高的进水 pH 值和 K_{sp} 较小的金属作为活性组分; 后者应复合与乙酸配位常数小的金属组分和载体产生新的复合物作为催化剂活性组分.

(3) 为控制 Cu²⁺ 溶出,采取了添加其它成分进行复合反应或制备措施优化等,取得了减少溶出的效果.但是 Cu 系列催化剂真正从试验研究走向工业应用尚需作更进一步努力.

参考文献:

1 Levec J. Catalytic Oxidation of Toxic Organics in Aqueous Solution. Applied Catalysis, 1990, 63, 1~ 5.

2 Mantzavinos D et al. Catalytic Wet Oxidation of p-Coumaric Acid: Partial Oxidation Intermediates, Reaction Pathways and Catalyst Leaching. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 7: 379~ 396.

3 Lei L et al. Catalytic Wet Air Oxidation of Dyeing and Printing Wastewater. IAWQ, 1997, 35(4): 311~ 319.

4 宾月景等. 催化湿式氧化催化剂及处理技术研究. 环境科学, 1999, 20(2): 42~ 44.

5 周克元, 刘延强. 实用环境保护数据大全, 第一分册. 环境监测分析使用数据. 武汉: 湖北人民出版社, 1991. 98.

6 Imamura S et al. Wet Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Co-Bi Complex Oxides. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1982, 21(2): 570~ 575.

7 陈智主编. 过渡元素化学. 北京: 原子能出版社, 1990. 166.