

而静态配气设备简单,操作也方便。所以,在实际工作中,特别在配制 ppm 级的标准样时,还有可取之处。

4. 方法的误差及稳定性

我们对已知浓度的样品进行了测量,结果见表 4。本方法的相对标准偏差为 7.6%。

使用本方法时,工作曲线间隔一定时间要进行核对。我们的试验证明,在 20 天内使用同一标准曲线,对浓度为 ppb 级的样品,相对误差为 $\pm 14\%$ 。

杨承宗教授对本工作提出了宝贵意见,并修改了本文,特此致谢。

参 考 文 献

[1] Falk, H., *J. Am. Med. Assoc.*, **59**, 230(1974).

- [2] Clark, G., *Job. Salf. Health.*, **3**, 4(1975).
- [3] Ravey, M., Klopstock, J., *J. Chromat. Sci.*, **13**(11), 552(1975).
- [4] Bianchi, A. et al., *C. A.*, **83**, 47587a.
- [5] Inves, N. F., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **58**(3), 447(1975).
- [6] Lao, R. C. et al., *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, **37**(1), 1—7 (1976).
- [7] Myers, S. A. et al., *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, **36**(5), 332 (1975).
- [8] Ahlstrom, D. H., Kilgour, R. S. et al., *Anal. Chem.* **47**(8), 1411 (1975).
- [9] 天津化工厂编:“聚氯乙烯生产工业分析”, p. 125—130, 燃料化学工业出版社。
- [10] Rohrschneider, H. et al., *Chromatographia* **7**(9), 554 (1974). Berens, A. R. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**(12), 3169 (1975). Hammer, S. K., *Chem. Abst.*, **89** 33617K.

国产催化剂用于湿式催化 氧化水中有机物的可能性

胡克源 张秋波 温德勤
李 忠 焦玉英 秦 涛

(中国科学院环境化学研究所)

一、前 言

湿式催化氧化正在发展成为一种新的废水处理方法。湿式催化氧化法是在一个三相体系中,于一定温度和压力下,有机物在固体催化剂表面被空气中的氧氧化为二氧化碳和水,以达到去除污染物,净化水质的目的。它是湿式空气氧化法的进一步发展。

湿式空气氧化是处理高浓度有机废水的有效方法,已被广泛采用^[1]。而湿式催化氧化即使在较温和的条件下,对于有机物的去除效果也比单纯的湿式空气氧化强^[2]。对于处理中、高浓度以及含毒性大而又难以氧化

的有机物废水,湿式催化氧化法更具有吸引力。它在经济上潜力也很大^[2,3]。因此,这一方法日益受到人们重视。在应用湿式催化氧化法处理工业废水的开发工作上已达中试规模阶段,并认为其具有经济竞争力^[2]。

本工作是我们对湿式催化氧化研究工作的一部分。考察了几种国产催化剂对几种典型有机污染物的催化初活性,以及影响初活性的一些因素。

二、实 验

(一) 原材料及试剂

本实验所用催化剂均系工业产品。它们

之间的催化剂 30 毫升装填于反应床内。启动实验装置,使其置于实验条件之下。实验料液经计量泵泵入反应系统与压缩空气在进料口混合,再进入催化床。反应物料流过反应床,经冷却、气液分离。分离后的反应液和气体经减压分别连续排出系统。排出气体用转鼓流量计计量。定时取水样进行 TOC 及溶出金属离子分析。用 TOC 去除率表示氧化效果,用下式计算:

TOC 去除率 =

$$\frac{(\text{原水 TOC 值} - \text{处理后水 TOC 值})}{\text{原水 TOC 值}} \times 100\%$$

本文所用数据均为每组试验第五小时所采集样品的分析结果。

三、实验结果与讨论

(一) 五种国产催化剂的初活性以及几种有机物氧化难易的比较

根据探索试验结果,我们在 250℃, 表压 50kg/cm², LHSV = 4.1, GHSV = 205 条件下比较 5 种催化剂催化氧化水中苯酚、丙烯腈、丙烯醛、丁酮、醋酸、醋酸联苯胺、对硝基酚及吡啶等有机物的催化初活性,并在同样条件下进行了单纯湿式空气氧化实验,以资对照。实验结果见表 1。

实验结果表明,湿式催化氧化与相同条件下的湿式氧化相比较,氧化效果大为提高。

在无催化剂情况下,除苯酚的去除率较高以外,其余都很低。丁酮、醋酸、吡啶水溶液的 TOC 几乎不降低或完全不降低。

在有催化剂的情况下,氧化效果又因催化剂与反应物而异。五个催化剂中,国 1 号和国 2 号有很高的初活性。除对吡啶外,TOC 去除效果均在 90% 以上,多种有机物去除率可达 99%。它们颇有希望用于处理实际废水。

在同样的催化剂作用下,不同有机物的氧化难易程度不同。一般说来,酚最易氧化,

吡啶最难。

用国 1 号催化剂,有机物氧化难易的次序为: 丙烯腈 = 丙烯醛 > 苯酚 > 丁酮 > 醋酸 > 醋酸联苯胺 > 对硝基酚 >> 吡啶。用国 2 号催化剂,则次序为: 苯酚 = 对硝基酚 = 丙烯醛 = 醋酸联苯胺 > 醋酸 = 丁酮 > 丙烯腈 >> 吡啶。可见在此给定条件下,国 1 号催化剂对于处理丙烯腈,国 2 号催化剂对于处理对硝基酚,各有其特效作用。

(二) 反应条件对氧化效果的影响

废水处理要求高效低耗。对催化剂的要求是适应性强,并在尽可能温和条件下有足够的活性。为此我们考察了湿式催化氧化中的一些因素对氧化效果的影响。

1. 温度的影响

我们在表压 50kg/cm², LHSV = 4.1, GHSV = 205 条件下,考察了不同温度时, (1) 国 1 号——丙烯腈-水, (2) 国 2 号——苯酚-水, (3) 国 2 号——丙烯醛-水, (4) 国 2 号——醋酸联苯胺-水, (5) 国 2 号——对硝基酚-水五个体系中氧化效果,结果见图 2。

由结果可以看出,温度对催化氧化有机

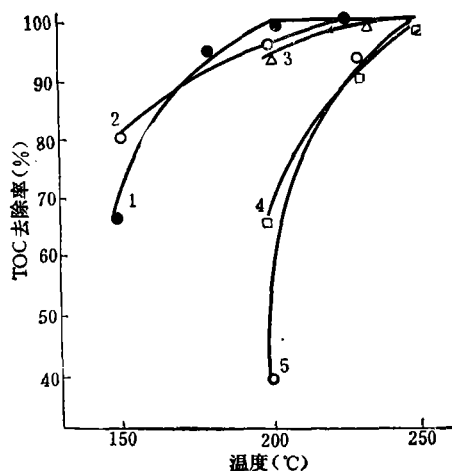


图 2 温度对氧化效果的影响

(1) 国 1——丙烯腈-水; (2) 国 2——苯酚-水;
(3) 国 2——丙烯醛-水; (4) 国 2——醋酸联苯胺-水; (5) 国 2——对硝基酚-水。

物的氧化效率影响很大。每一个体系,都存在一温度范围使得 TOC 去除率随温度上升而陡增,最后接近完全去除。在所考察的五个体系中,虽然在 250℃ 时,TOC 去除率均达 99% 以上,但(1)、(2)、(3)三个体系达到高去除率的温度远比(4)、(5)两个体系的温度低。例如国 1 号——丙烯腈-水体系在 200℃ 时,TOC 去除即可达 99% 以上,而国 2 号——对硝基酚-水体系在温度低于 250℃ 时,TOC 去除率即迅速下降,在 200℃ 时只有 40% 左右。显然(1)、(2)、(3)三种情况更利于实际应用。

2. 进料速率的影响

我们考察了在表压 50 kg/cm², 气液体积比为 50:1 以及 (1) 180℃ 国 1 号——丙烯腈-水, (2) 200℃ 国 2 号——苯酚-水, (3) 220℃ 国 2 号——丙烯醛-水, (4) 230℃ 国 2 号——对硝基酚-水四种情况下进料速率对氧化效果的影响。结果见图 3:

从结果可以看出,进料速率增加(即单位时间内催化床接受的处理量增加),虽然被去除的有机碳量增加,但由于残留量增加而使

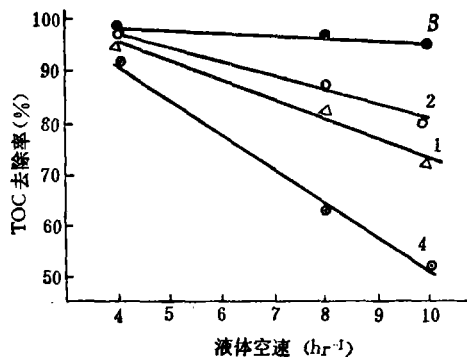


图 3 进料速率对氧化效果影响

(1) 国 1——丙烯腈-水; (2) 国 2——苯酚-水; (3) 国 2——丙烯醛-水; (4) 国 2——对硝基酚-水。

去除率降低。影响大小的顺序为(4)>(1)>(2)>(3)。从图 2 中可以看到(1)、(2)、(3)三个体系, LHSV = 4.1 时, 达到 TOC 高去

除时所需最低温度较为接近, 约在 200℃ 左右。这三个体系进料速率对氧化效果的影响较小, 并且反映出体系所处温度愈低进料速率对氧化效果的影响愈大, 如曲线(1)。而曲线(4)达到高去除率的温度远高于前三个体系, 因此进料速率对氧化效果的影响最为突出。

3. 压力的影响

在 LHSV = 4.1, GHSV = 205 时, 我们考察了 (1) 180℃ 国 1 号——丙烯腈-水, (2) 220℃ 国 2 号——丙烯醛-水, (3) 230℃ 国 2 号——对硝基酚-水三种情况下压力变化对氧化效果的影响。结果见图 4。

实验结果可以看出, 压力增加, 因氧在水中的溶解度增大而有利于加速反应。在所考察的压力范围 30 kg/cm²—70 kg/cm² 内, 压力的影响还是比较小的。影响强弱视体系所处温度情况而定。此种情况与进料速率的影响类似。

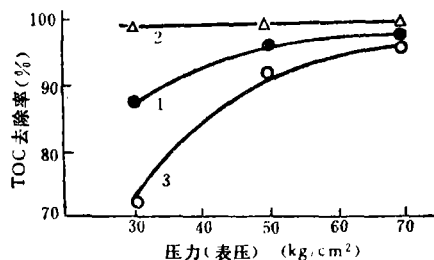


图 4 压力对氧化效率的影响

(1) 国 1——丙烯腈-水; (2) 国 2——丙烯醛-水; (3) 国 2——对硝基酚-水。

上述三种因素是控制催化氧化反应的最基本因素。其中温度是主要因素, 影响最大。进料速率与压力影响次之。而进料速率与压力作用又都受温度影响。在实际应用时要在三个因素间求得最合理条件, 以最低的处理费用达到最佳效果。

4. 水中无机离子的影响

我们在表压 50 kg/cm², LHSV = 4.1, GHSV = 205 条件下考察了 (1) 180℃ 国 1 号——丙烯腈-水体系中不同硫酸钠、硫酸

铵、氢氧化钠含量(2)230℃ 国 2 号——对硝基酚-水体系中不同氯化钠、硫酸钠、氢氧化钠含量两组情况的氧化效果、用盐(碱)效应系数 α 来表征盐(碱)对氧化效果的影响

$$\alpha = \frac{(\text{TOC 去除率})_c}{(\text{TOC 去除率})_0}$$

式中, $(\text{TOC 去除率})_0$ 为无盐(或碱)时的 TOC 去除率, $(\text{TOC 去除率})_c$ 为含盐(或碱)浓度为 c 时的 TOC 去除率。结果见图 5、图 6。

实验结果表明,无机盐量增加使氧化效果降低。180℃, 国 1 号——丙烯腈-水体系中盐的影响较小。在盐浓度增至 10^4 毫克/升以上时,氧化效果才略有降低。硫酸铵的作用又比硫酸钠强。在所考察范围内,碱效应是正效应。碱量增加反而提高氧化效率。230℃, 国 2 号——对硝基酚-水体系则是另外一种情况。盐效应较强。随盐量增加而使氧化效率迅速降低。达一定盐浓度后氧化效

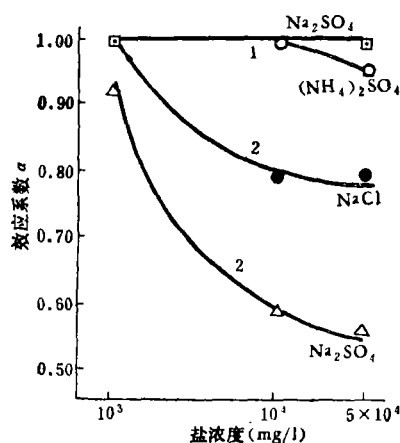


图 5 无机离子对氧化效率影响

(1) 国 1——丙烯腈-水;
(2) 国 2——对硝基酚-水。

率即不再有所下降趋势。硫酸钠的影响比氯化钠强。碱对此体系的影响也较突出。但比盐的作用小。最初是正效应,但随碱量的进一步增加,氧化效果逐渐降低而变成了负效应。

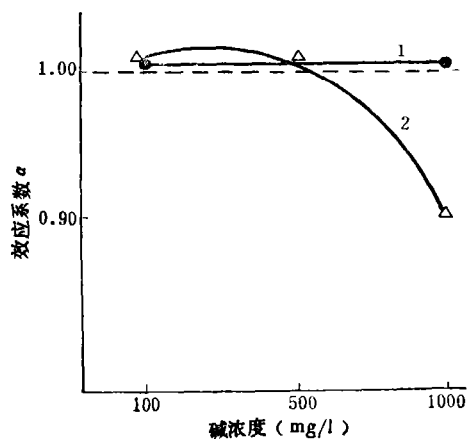


图 6 碱对氧化效率影响

(1) 国 1——丙烯腈-水
(2) 国 2——对硝基酚-水

(三) 催化剂溶失问题

在湿式催化氧化过程中,催化剂是否溶出,直接关系到工艺流程是否可行。如溶出量可观,不仅催化剂的活性将迅速丧失,而且

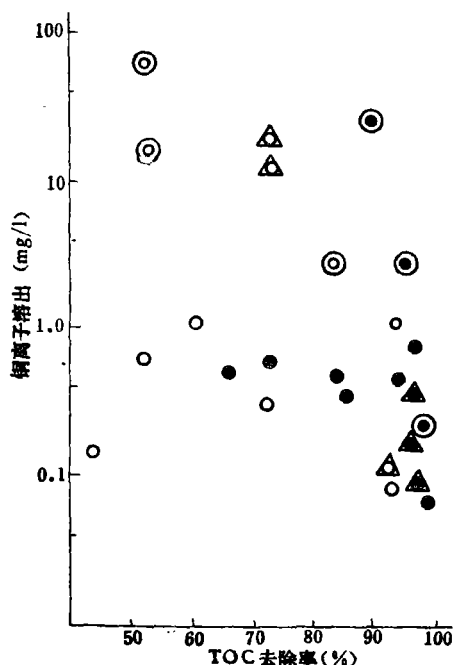


图 7 溶出金属离子与 TOC 去除率的关系

● 国 1——丙烯腈-水(不含盐) ○ 国 1——丙烯腈-硫酸铵-水 △ 国 1——丙烯腈-硫酸钠-水 □ 国 2——对硝基酚-水(不含盐) ⊙ 国 2——对硝基酚-硫酸钠-水 △ 国 2——对硝基酚-氧化钠-水

(下转第 77 页)

上的飘尘或二氧化硫,就可以引起急性或慢性的呼吸道损害。世界卫生组织 1972 年提出的长远目标推荐标准,年平均浓度用英国标准方法,飘尘为 0.04 毫克/立方米(相当于美国的方法 0.072 毫克/立方米),二氧化硫为 0.06 毫克/立方米(相当于美国方法 0.108 毫克/立方米),为了兼顾长期接触和短期接触两个方面的影响,他们同时提出了 98% 观测值的标准,飘尘用英国标准方法应低于 0.12 毫克/立方米,二氧化硫应低于 0.2 毫克/立方米。我国采用日平均最高容许浓度,还难以确切地反映保护长期接触的要求,也难以与年平均浓度的数据进行比较。从理论上来说,大气污染物浓度的频数分布近似地符合对数正态分布,年平均和日平均最高容许浓度在数值上计算起来要相差几倍,而且不宜确定一个 100% 观察值都不容许超过的标准。在监测技术和能力可行的情况下,今后,为控制污染的慢性危害,最好采用年平均浓度。

关于长远目标的标准和过渡标准。长远目标的标准主要依据于环境医学和环境生态学的科学数据,如上面谈到的世界卫生组织

提出的长远目标推荐的标准,为便于施行,可根据国家或地区的经济、技术情况制定各个时期的过渡标准,并给予法律保障。严格说来,目前各国实行的标准多属过渡标准,因为都还需要考虑经济技术问题。在制定标准时,必须同时规定相应的采样方法和分析方法。

为制定标准搜集资料,除疾病调查资料外,还应注意对呼吸功能影响以及毒理学研究的数据。在出现典型的慢性呼吸道疾病以前,潜在的影响往往已经存在,有时可以表现为呼吸功能的减弱。Shy 等 1973 年的报告说明,在飘尘浓度为 0.096—0.133 毫克/立方米,同时二氧化硫年平均浓度为 0.039—0.053 毫克/立方米时,学龄儿童的肺通气功能已出现减弱。飘尘和二氧化硫的联合相加毒作用,已为不少学者所证实,只是它们之间联合协同(增效)的作用证据还少。环境毒理学研究仍需加强。鉴于我国目前大气污染主要是煤烟型,飘尘和二氧化硫标准问题的研究,应该重视和加强。

(参考文献略)

(上接第 13 页)

出水需再行处理。我们在测定氧化效果的同时测定了溶出金属离子浓度。现列出国 1 号——丙烯腈-水与国 2 号——对硝基酚-水两体系中的铜离子溶出数据加以探讨,结果见图 7。

从图中可以看出催化剂金属离子溶出量与氧化效果有密切关系,氧化效果愈好,TOC 去除率愈高,则金属离子溶出量愈小。金属离子溶出量的大小与体系也有关。体系包括催化剂、氧化对象,水中含有的无机盐等。国 1 号催化剂较稳定,铜离子溶出量相对都低,而且变化不大。国 2 号催化剂,当 TOC 去除率在 50% 左右时,铜离子溶出量已接近 100 毫克/升。在此情况下催化剂活性组分

大量溶失,其结果将使 TOC 去除率更迅速下降,催化剂失活。

当水中含有无机盐时,金属离子溶出量均显著增大。无机盐含量愈高,金属离子溶出量愈大。

四、结 语

使用适当国产催化剂,在一般文献报道的条件下,经湿式催化氧化可以深度去除水中有机物。影响氧化效果的主要控制因素是反应温度。在所考察的 5 种催化剂中,国 1 号催化剂最有希望,国 2 号次之。所考察的所有体系中,国 1 号用于湿式催化氧化水中腈类污染物,潜力尤为突出。

(参考文献略)