

催化湿式氧化催化剂及处理技术研究*

宾月景 祝万鹏 蒋展鹏 殷 彤 杨志华

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084 E-mail: zw-p-den@mail-tsinghua.edu.cn)

摘要 通过共沉淀制备了 4 类主活性成分分别为 Cu、Ce、Cd 和 Co-Bi 的粉末催化剂, 用于催化湿式氧化(CWAO)处理染料中间体 H-酸溶液. 通过实验确定了催化湿式氧化的条件. 不同催化剂的处理效果比较表明, Cu/Ce(3:1) 催化剂较好. 当反应温度为 200℃, 氧分压为 3.0 MPa, pH=12.0, 反应时间为 30min 时, COD 的去除率大于 90%.

关键词 催化湿式氧化(CWAO), 粉末催化剂, 共沉淀, H-酸, 染料中间体.

Research on Catalysts for Catalytic Wet Air Oxidation Process and Treatment Technologies

Bin Yuejing Zhu Wanpeng Jiang Zhanpeng Yin Tong Yang Zhihua

(State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Dept. of Environ. Sci. & Eng.,

Tsinghua University, Beijing, 100084, China E-mail: zw-p-den@mail-tsinghua.edu.cn)

Abstract Four types of powder catalysts whose main active components are copper (Cu), cerium-mischmetal (Ce), cadmium (Cd) and cobalt-bismuthide (Co-Bi) were prepared with the method of the codeposition and were evaluated through the catalytic wet air oxidation (CWAO) treatment of H-acid solution. The conditions of CWAO were determined through experiments. The efficiencies of different catalysts show that Ce/Cu (3:1) catalyst is the better one. When the reaction temperature was 200℃, oxygen partial pressure was 3.0 MPa, pH value was 12.0, and reaction time was 30min, the COD removal rate was over 90%.

Keywords the catalytic wet air oxidation (CWAO), powder catalysts, codeposition, H-acid, dye intermediate wastewater.

湿式氧化法是处理高浓度、有毒有害、难降解废水的一种有效手段, 但由于其要求在高温、高压下进行, 使它在实际应用受到限制^[1]. 若能研制出高效、经济的催化剂, 降低反应温度和压力, 同时提高处理效果, 将对湿式氧化法的推广应用有重要意义. 萘是芳香化合物的重要代表, 以萘为原料可以合成许多萘系染料中间体. 其中萘系带有磺酸基团的染料中间体主要有 H-酸、J-酸、吐氏酸和变色酸等^[2], 它们都极难降解. H-酸(1-氨基-8-萘酚-3, 6-二磺酸, 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulfonic acid), 分子式 $C_{10}H_8O_7S_2Na$, 分子量 341, 微溶于冷水, 易溶于热水, 有毒. H-酸废母液中主要的有机成分

有 H-酸、T-酸和变色酸等^[2]. 试验中使用 H-酸纯品配制水样作为处理对象.

1 试验

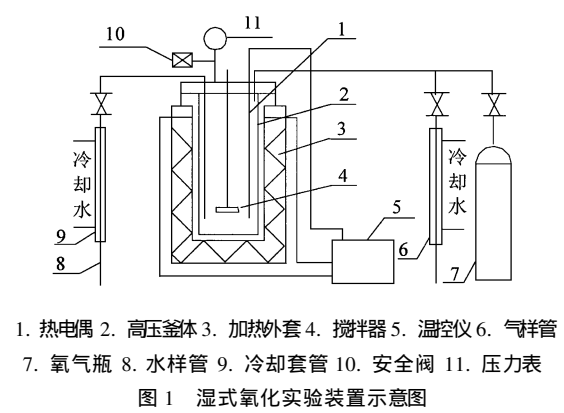
1.1 试验装置和催化剂制备

装置如图 1 所示. 采用沉淀法和共沉淀法制备催化剂^[3]. 硝酸盐制备催化剂的活性组分. 为便于控制溶液的 pH 值, 选择 Na_2CO_3 为沉淀剂.

* 国家“九五”科技攻关课题(The National Key Science and Technology Project during the Ninth Five-year Plan Period)

宾月景: 男, 24 岁, 硕士研究生

收稿日期: 1998-08-29



制备的 4 个系列 15 种催化剂* 如表 1 所示.

表 1 各系列催化剂				
类型	催化剂	灼烧温度/	重量比	
Cu 系列	Cu	600		
	Cu/ Zn	600		
稀土系列	Ce	800		
	Ce/ Cu	600(800)	3	1, 1, 1, 3
	Ce/ Mn	600	1	1
	Ce/ Zn	600	1	1
	Ce/ Fe	600	1	3
	Ce/ Ag	600	1	1
	Ce/ Cu/ Zn	600	3	1, 2
	Ce/ Cu/ Zn/ Ag	600	3	1, 2, 1
Cd 系列	Cd/ Cu/ Ce	600	2	1, 1
	Cd/ Cu/ Ni	600	2	1, 1
	Cd/ Cu/ Fe	600	2	1, 1
	Cd/ Cu/ Zn/ Ag	600	2	1, 1, 1
Co/ Bi 系列	Co/ Bi	600	5	1, 1, 1

1. 2 催化剂性能评价指标

以在一定条件下反应 30min 后 H-酸溶液 COD 的去除率、催化剂活性组分溶出量及反应过程中 pH 值变化的最低值来评价催化剂的性能,并以此作为催化剂制备的初步优化条件.选择反应时间 30min 主要是基于 30min 后 COD 去除率增长平缓,且实际应用时的停留时间不希望太长.考察 pH 值随反应变化的最低值主要是考虑溶液酸度太大会腐蚀设备,提高设备制造费用,而且由于 pH 值过低会造成催化剂工作条件的进一步恶化,增大活性组分的溶出量.

2 结果分析与讨论

2. 1 催化剂性能评价

(1) 催化剂对湿式氧化处理的影响 当不加入催化剂时,在反应温度 200 条件下对浓

度为 10g/L、pH= 12. 0 的 H-酸溶液进行湿式氧化. 作为对比,在相同的条件下加入 0. 2g CeO 催化剂进行催化湿式氧化. 结果列于表 2.

表 2 湿式氧化与催化湿式氧化效果对比		
处理方式	COD 去除率/ %	最低 pH
湿式氧化	53. 5	3. 76
催化湿式氧化	88. 4	6. 42

从表 2 可看出,加入催化剂后湿式氧化的 COD 去除率比无催化剂时大大提高,而且反应过程 pH 最低值较高.

(2) 催化剂优选 对本研究中各系列催化剂进行了组内性能比较,从每个系列中筛选出一种较好的催化剂,列于表 3. 图 2 是各催化剂 COD 去除率-时间关系曲线.

表 3 4 系列催化剂性能比较						
催化剂	COD 去 除率/ %	金属离子溶出量/ mg · L ⁻¹				
		Cu	Cd	Zn	Co	Bi
Cu2Zn1	89. 5	43. 1		37. 2		
Ce3Cu1	92. 0	20. 5				
CdCeCu	84. 7	17. 3	28. 2			
Co1Bi1	82. 2				7. 24	8. 93
						8. 43

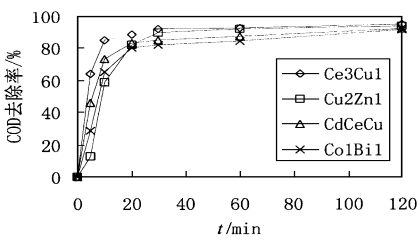


图 2 催化剂 COD 去除率-时间关系曲线

从以上的比较可得,在 4 大系列催化剂当中,Ce 和 Cu 组合的催化性能最好,其次是 Co/ Bi 催化剂.选择 Ce、Cu 各种配比的催化剂作为进一步研究的重点催化剂.

(3) 催化湿式氧化处理模拟废水性能测试 实际生产的 H-酸废母液中主要含有 H-酸、T-酸和变色酸等中间体,并含有高浓度盐类.本试验以更难处理的吐氏酸代替变色酸,配制模拟废水水样,成分见表 4.

试验中,温度仍定在 200 ,催化剂 (Ce3Cu1) 投加量为 0. 2g,废水初始 pH= 12. 0.

* 唐爱印. 湿式氧化法处理高浓有机废水. 浙江大学博士论文, 1996

COD 去除率随时间的变化见图 3.

表 4 模拟废水成分及配比/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	生产废水水质	模拟废水投加量
H-酸	6~9	10
T-酸		10
吐氏酸		2
含盐量	50~150	150

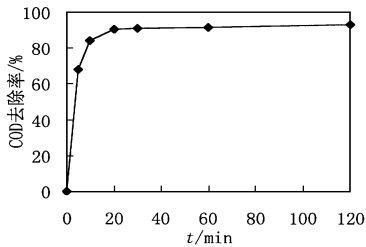


图 3 COD 去除率随时间的变化

从图 3 看出, Ce3CuI 催化剂催化氧化性能较好, COD 去除率在 30min 时即达到 91.3%, 反应过程 pH 值也保持在较高的水平, 最低值约为 5.25.

2.2 催化湿式氧化处理条件*

(1) 温度对催化剂效果的影响 选用 CeCu 催化剂在反应温度 180、200、220 下进行催化湿式氧化. 固定其它反应条件: 氧分压为 3.0MPa; 废水为自配水(浓度为 10g/L, pH=12.0). 表 5 列出了各次试验结果.

表 5 CeCu 催化剂在不同反应温度下的处理效果

温度/ $^{\circ}\text{C}$	COD 去除率/%	最低 pH	Cu 溶出量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
180	75.6	5.76	5.2
200	92.0	6.50	20.5
220	92.9	7.35	11.0

由于催化剂的催化作用机理在于酸吸附与氧化脱附 2 个过程, 温度的提高同时加快了反应的吸附与脱附作用. 催化氧化的作用更明显地体现在中间产物有机酸的氧化分解上, 这可从反应过程 pH 变化的最低值看出. 同时, 由于温度的升高, 脱附速度加快, 中间有机小分子酸积累减少, 减轻了对催化剂的腐蚀, 相应地减少了活性组分的溶出量.

(2) 催化剂投加量对催化剂效果的影响 改变 CeCu 催化剂的投加量, 在反应温度 200 和氧分压 3.0MPa 下, 对废水浓度为 10g/L、pH=12.0 的 H-酸溶液进行催化湿式氧化. 表 6 列出了反应结果.

表 6 CeCu 不同投加量催化湿式氧化处理结果

投加量/g	COD 去除率/%	最低 pH	溶出量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
0	53.5	3.76	—
0.1	90.7	8.45	13.2
0.2	92.0	6.50	20.5

投加量的多少与 COD 的去除率有较大的关系, 减少催化剂的投加量会降低 COD 的去除率, 但是也会减少 Cu 离子的溶出量. 在 COD 去除率可以接受的前提下, 适当减少催化剂的投加量是一个减少溶出量的途径.

(3) pH 值对催化剂效果的影响 废水仍采用 10g/L 的 H-酸溶液; 氧分压为 3.0MPa; 催化剂 CeFe 的投加量为 0.2g. 改变废水的 pH 值进行催化湿式氧化. 表 7 列出了反应结果.

表 7 CeFe 催化剂在不同 pH 值催化湿式氧化处理效果

废水 pH	COD 去除率/%	最低 pH	溶出量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
			最高	最低
8.0	81.8	2.22	0.91	0.18
10.0	71.7	3.00	0.48	0.09
12.0	68.3	5.00	0.44	0.08

随着 pH 值的增高, 金属离子的溶出量显著减少, 反应过程的最低 pH 值提高, 减少了对设备的腐蚀, 但 COD 的去除率随 pH 值的升高迅速下降.

3 小结

在所研究的 4 个系列 15 种催化剂中, Ce3CuI 催化剂的催化湿式氧化处理 H-酸废母液的效果最好, 当反应温度为 200, 氧分压为 3.0MPa, pH=12.0, 反应时间为 30min 时, COD 的去除率大于 90%, 反应过程 pH 最低值也保持在 6 左右.

参 考 文 献

- 1 Mishra VS et al. Wet Air Oxidation. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(1): 2—48
- 2 上海化工产品供应站. 化工产品应用手册, 染料·染料中间体. 上海: 上海科学技术出版社, 1989. 35—70
- 3 潘履让著. 固体催化剂的设计与制备. 天津: 南开大学出版社, 1991. 121—179, 204—209, 284—295

* 王永仪. 催化湿式氧化法处理羧系磺酸染料中间体废水的研究. 清华大学博士论文, 1996