

# 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: zwp-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3.0MPa,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

B in 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: zwp-den@mail tsinghua edu cn)

**Abstract** Four types of powder catalysts whose main active components are copper(Cu), cerium m ischmental(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 3.0MPa, 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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>,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<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>NNa,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<sup>[2]</sup>。试验中使用H-酸纯品配制水样作为处理对象。

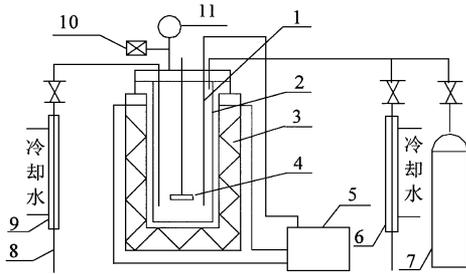
### 1 试验

#### 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<sup>[3]</sup>。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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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



1. 热电偶 2. 高压釜体 3. 加热外套 4. 搅拌器 5. 温度计 6. 气管  
7. 氧气瓶 8. 水样管 9. 冷却套管 10. 安全阀 11. 压力表

图 1 湿式氧化实验装置示意图

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, 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 <sup>-1</sup>					最低 pH
		Cu	Cd	Zn	Co	Bi	
Cu2Zn1	89.5	43.1		37.2			3.18
Ce3Cu1	92.0	20.5					6.50
CdCeCu	84.7	17.3	28.2				8.67
Co1Bi1	82.2				7.24	8.93	8.43

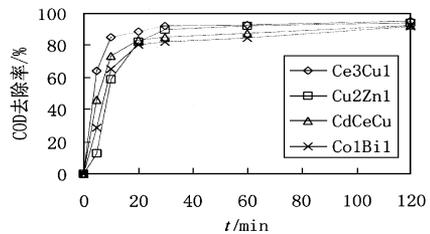


图 2 催化剂 COD 去除率-时间关系曲线

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.

\* 唐受印. 湿式氧化法处理高浓有机废水. 浙江大学博士学位论文, 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

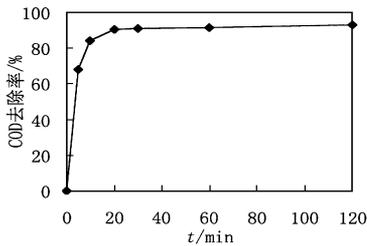


图 3 COD 去除率随时间的变化

从图 3 看出,  $\text{Ce}_3\text{Cu}_1$  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  $\text{CeCu}$  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  $10\text{g/L}$ ,  $\text{pH} = 12.0$ ). 表 5 列出了各次试验结果

表 5  $\text{CeCu}$  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, 这可以从反应过程 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  $\text{CeCu}$  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  $10\text{g/L}$ 、 $\text{pH} = 12.0$  的 H-酸溶液进行催化湿式氧化, 表 6 列出了反应结果

表 6  $\text{CeCu}$  不同投加量催化湿式氧化处理结果

投加量/ $\text{g}$	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  $\text{Cu}$  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  $10\text{g/L}$  的 H-酸溶液; 氧分压为 3.0MPa; 催化剂  $\text{CeFe}$  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  $\text{CeFe}$  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,  $\text{Ce}_3\text{Cu}_1$  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,  $\text{pH} = 12.0$ , 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 潘雁让著 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萘系磺酸染料中间体废水的研究. 清华大学博士论文, 1996