

②
6-10用于有机污染物湿式氧化的铜系
催化剂活性研究谭亚军, 蒋展鹏, 祝万鹏, 王永仪
(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)X789.03
C643.361

[摘要] 对用铜系多相催化剂催化湿式氧化处理染料中间体 H 酸配水作了较为全面的研究。结果表明, 铜氧化物催化剂在催化湿式氧化中的活性明显优于其他过渡金属氧化物, 若能控制其溶出, 则具有广阔的应用前景。

[关键词] 催化湿式氧化; 铜; 催化活性; 废水处理 染料, 中间体,
[中图分类号] X788 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1006-1878(2006)-03-0006-05

湿式氧化法是本世纪50年代发展起来的一种在高温高压条件下处理高浓度有机污染物的方法。该法对不少常规方法难以处理的有毒有害、难生物降解的废水具有较好的处理效果。传统的湿式氧化法由于操作条件比较苛刻, 温度一般在200℃以上, 压力一般高于4MPa, 因此对设备的要求很高, 使其应用受到很大限制。使用催化剂的催化湿式氧化法可在较低的温度与压力下运行, 因此从70年代起获得了广泛的关注与研究。

至今已有多种过渡金属氧化物被认为对湿式氧化有催化活性, 贵金属系列催化剂^[1] (主要以 Pt, Pd 为活性组分) 活性高、寿命长、适应性强, 但价格昂贵, 应用受到极大限制。因此, 目前比较重视非贵金属催化剂的研究与开发, 其中铜系催化剂由于活性高、廉价易得而成为主要研究对象。国外有关报道证明, 铜系催化剂具有普遍性的高催化活性^[2~5]。我国

从80年代起陆续开展了应用铜系催化剂的催化湿式氧化研究^[6,7], 然而有关催化剂的使用研究比较少, 而且没有取得突破性的进展。所以, 研究这一新型的废水处理方法, 尤其是开发高效的铜系等非贵金属催化剂, 推广其在各种有毒有害废水处理中的应用, 具有明显的实用价值。

1 试验材料及方法

1.1 配水

本试验研究均用配制的 H 酸水溶液进行。H 酸

[收稿日期] 1999-04-15

[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, 四川省资中市人, 清华大学环境科学与工程系助教, 博士生, 主要从事工业废水处理研究。

Treatment of Organophosphorus Pesticide Wastewater by
Sequencing Batch Reactor

LIU Guo-tan¹, ZHANG Ben-lan²

(1. Hubei Sanonda Co. Ltd., Jingzhou 434001, China; 2. Chengdu Biological Research Institute,
China Academy of Science, Chengdu 610041, China)

Abstract: The organophosphorus pesticide wastewater was treated by sequencing batch reactor (SBR). The results of full-scale unit show that SBR has characterized by simple structure, easy and convenient operation, and higher removal rate of COD and organophosphorus.

Keywords: SBR; biological treatment; pesticide wastewater; organophosphorus.

(1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸)分子式为 $C_{10}H_9O_7S_2N$, 分子量为319, 微溶于冷水, 易溶于热水, 有毒。H 酸是重要的染料中间体, 可用于生产直接、酸性、活性染料和偶氮染料, 也可用于制药工业。

1.2 催化剂的制备

用硝酸铜和其他过渡金属的硝酸盐按一定比例配成金属离子质量分数为6%的浸渍液, 往100mL 浸渍液中加入30g 尿素和50g $\gamma-Al_2O_3$ 载体, 浸渍5h, 在60℃水浴中静置4h, 用适量蒸馏水清洗数次后在110℃下干燥12h, 最后在设定温度下于马弗炉中焙烧4h。

1.3 试验流程

本研究采用0.5L 高压釜(GS-0.5型), 带有搅拌与电热恒温装置, 具有液相与气相2个取样口, 釜内有冷却盘管, 具体流程见图1。

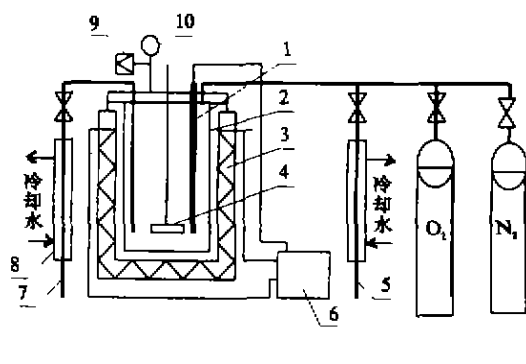


图1 湿式氧化试验流程

1. 热电偶; 2. 高压釜体; 3. 加热外套; 4. 搅拌器; 5. 气样管;
6. 温控仪; 7. 水样管; 8. 冷却套管; 9. 安全阀; 10. 压力表。

1.4 试验步骤

加入 H 酸水溶液后通入一定量的 N_2 保护并升温, 达到设定温度即开启搅拌器, 通入反应所需 O_2 , 此时作为反应时间的“零点”。以后每隔一定反应时间通过液体取样管取水样。

1.5 试验条件

以前的研究已经指出了影响有机污染物湿式氧化的主要因素是温度和进水的 pH^[8]。考察催化剂活性的试验一律在配水加入量为300mL、配水中 H 酸质量浓度为10g/L、pH 为12.0、反应温度为150℃、氧分压为3MPa 的条件下进行。

1.6 测试方法

pH 的测定采用 PHS-3B 数字式酸度计; COD

的测定采用 COD 速测仪(河北成德华通环保仪器厂); Cu^{2+} 溶出量的测定采用原子吸收分光光度计(日立 180-80 型)。

2 铜活性组分的设计

2.1 由活性模型选择活性组分

适用于催化氧化反应的催化剂多为过渡金属氧化物。对这些氧化物常常是用统一的条件来衡量其催化活性, 例如用一氧化碳的氧化反应、氢的氧化反应、乙烯的燃烧反应、丙烯的燃烧反应、甲烷的燃烧反应等。各金属氧化物的活性基本上呈一定的顺序。这一活性顺序与没有被氧化物存在时 $^{16}O_2-^{18}O_2$ 交换反应的活性顺序一致。这样, 从各种不同反应得到相同的活性顺序。由此可以得出结论, 决定金属氧化物催化剂活性的是该催化剂对氧的活化能。一般规律如图2所示^[9]。

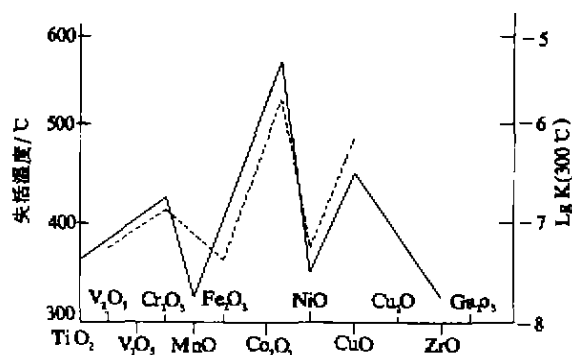


图2 过渡金属氧化物对氧化反应的活性模型

——氢的氧化反应; ----丙烯的氧化反应。

从金属氧化物对氧化反应的活性模型可以看出, Cr_2O_3 、 Co_3O_4 、 CuO 等位于峰顶, 说明其对氧化反应的催化效果较好。

2.2 由最高价金属氧化物生成热选择活性组分

根据现有的催化理论, 在反应过程中, 一种或多种反应物在催化剂活性部位的吸附是十分重要的一步, 它本质上是一种化学吸附。一个固体只有当其对反应物分子(至少是其中一种分子)具有化学吸附能力时才能催化某个反应。

吸附剂与吸附质相互作用能力的大小, 可从氧气在不同金属上的吸附热和相应金属在标准状态下

生成最高价氧化物的生成热作出定性估计。在湿式催化氧化反应中,氧在金属表面上的键合既不能太强,也不能太弱。太强时,吸附物难以进一步反应,从而使催化剂中毒或钝化;太弱时,吸附物的化学键容易松弛或断裂,金属表面反应物浓度降低,从而降低催化效果。金属吸附氧的吸附热与其生成最高价氧化物的生成热一般均呈线性关系,因此可以从最高价氧化物生成热的大小来推断催化活性。

图3给出了金属氧化物催化氧化甲苯的活性(450℃)与最高氧化物生成热之间的关系^[10]。

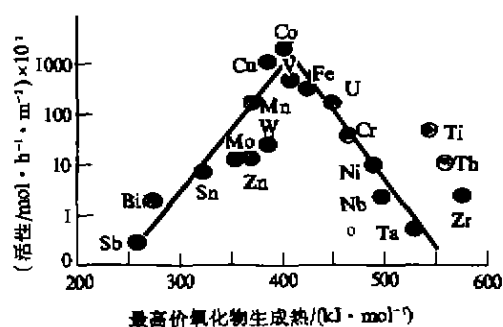


图3 深度氧化甲苯的活性与最高价金属氧化物生成热之间的关系

由图3可见, Co_2O_3 、 CuO 等金属氧化物是催化氧化反应比较好的催化剂。 CuO 具有价格低廉和有利于有机物深度氧化等优点,适合于催化湿式氧化反应。

2.3 由氧脱附难易选择活性组分

在金属氧化物表面上,有吸附氧,也有晶格氧,它们都会参与氧的传递。在氧化物上,能够直接进攻被氧化物的氧的种类有 O_2 、 O_2^- 、 O^- 、 O^{2-} 。一般氧在氧化物上是电子受主吸附,温度越高,越容易出现后面的吸附物种。这些不同吸附态氧的吸附键的强弱和吸附量,因金属氧化物种类而异,活性应和从表面去除氧的难易程度有关。清山哲郎^[11]用升温脱附方法探讨了这一问题,在各种金属氧化物上(预先充分脱气)吸附氧后,将试样在氮载气中升温,得到氧的升温脱附结果,如表1所示。

从表1可以看出, CuO 的氧脱附量最高,最容易吸附并放出氧。氧脱附量越高,说明金属氧化物越不稳定,越易被还原,越容易生成氧缺位的表面缺陷;而表面缺陷处是氧的吸附中心,氧的传递主要是通

过表面缺陷处来实现的,所以就具有较高的催化活性。因此 CuO 是一种很好的传递氧的中间载体,用作氧化反应的催化剂会具有很好的催化效果。

表1 金属氧化物上吸附氧的升温脱附

氧化物	$V_{550}/(\text{mL} \cdot \text{m}^{-2})^*$
Al_2O_3	2.05×10^{-4}
MnO_2	6.54×10^{-2}
Fe_2O_3	4.05×10^{-3}
Co_3O_4	3.30×10^{-4}
NiO	1.12×10^{-2}
CuO	1.42×10^{-1}

* V_{550} 为升温至550℃时的脱附氧量。

2.4 按有利于有机物深度氧化选择活性组分

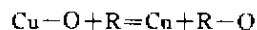
金属与氧键合有两种形式: $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 和 $\text{M}=\text{O}$ 。它们在红外光谱上的特征波峰分别位于波数 $800 \sim 900\text{cm}^{-1}$ 和 $900 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 处, MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 、 CuO 等不含 $\text{M}=\text{O}$ 键,它们是深度氧化的催化剂;而 V_2O_5 、 MoO_3 、 Bi_2O_3 、 MoO_4 、 Sb_2O_5 等含 $\text{M}=\text{O}$ 键,它们是选择性氧化的催化剂。

催化湿式氧化应能将有机污染物彻底转化为 CO_2 和 H_2O ,故采用深度氧化的催化剂种类比较适合。

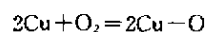
3 铜催化剂的催化反应历程

多相催化反应一般是表面反应,在正常情况下催化剂保持一定的氧化状态发挥催化作用。铜催化剂作为氧化反应的催化剂,可用以下氧化还原的机理(Redox 机理)来说明,该机理假定催化反应包括两个步骤。

(1)处于氧化状态的催化剂 $\text{Cu}-\text{O}$ 与反应物 R 发生反应,催化剂由氧化态变为还原态:



(2)催化剂由还原态变为氧化态:



在稳态条件下,这两个步骤的速度相等。

4 催化剂活性试验

4.1 单组分催化剂试验

以 Al_2O_3 为载体,制备了如下单组分催化剂:

Cu/Al₂O₃、Fe/Al₂O₃、Ni/Al₂O₃、Mn/Al₂O₃、Mo/Al₂O₃(以上活性组分均为简写形式,实为金属氧化物,下文同),按前述试验方法进行催化湿式氧化试验,结果如图4所示。

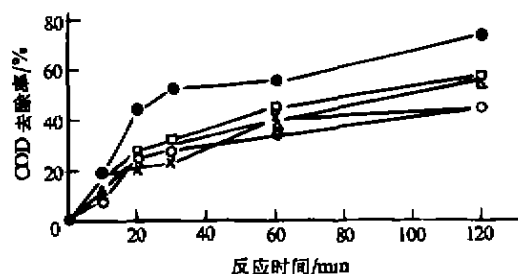


图4 催化剂活性组分对 COD 去除率的影响

●—Cu; ○—Fe; △—Ni; ◻—Mn; □—无催化剂。

由图4可见,Cu/Al₂O₃具有相当好的催化活性,反应30min COD 去除率即可达到55%,明显优于其他催化剂。

4.2 多组分复合催化剂试验

工业上实用的催化剂常由多种组分构成,以起到协同增效作用。本研究根据单组分催化剂研究结果,制成 Cu-Mn/Al₂O₃和 Cu-Mn-Fe/Al₂O₃催化剂,按前述试验方法进行催化湿式氧化试验,结果如图5所示。

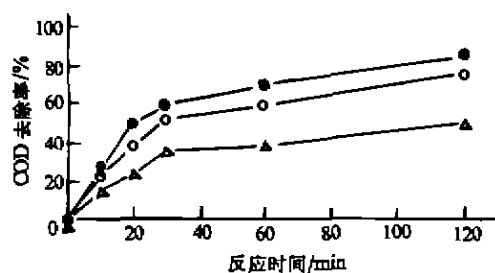


图5 不同的多组分复合催化剂对 COD 去除率的影响

●—Cu/Mn-Fe; ○—Cu/Mn; △—无催化剂。

由图5可知,适当选择多种活性组分复合使用可以提高催化效果。

使用复合催化剂时出水的 pH 及 Cu²⁺ 在出水中的浓度见表2。

由表2可知,Cu 与 Mn、Fe 复合后溶出量明显增加。

表2 使用复合催化剂时出水的 pH 与 Cu²⁺ 溶出量

催化剂	出水 pH	Cu ²⁺ / (mg·L ⁻¹)
Cu/Mn/Fe	6.84	56
Cu/Mn	6.40	73
Cu	6.41	19

4.3 加入助催化剂试验

助催化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。本研究选择碱金属氧化物 K₂O 为助催化剂,按前述试验方法进行催化湿式氧化试验,结果如图6所示。

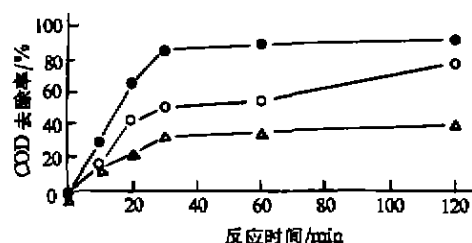


图6 加入助催化剂 K₂O 对 COD 去除率的影响

●—Cu/K; ○—Cu; △—无催化剂。

由图6可见,使用助催化剂大大增强了铜催化剂的催化活性。通过对比电镜照片,发现 Cu-K-Al₂O₃ 的晶粒粒度小,从而使催化剂中有更多的活性较高的微晶粒存在。但是试验也发现,不加助催化剂 K₂O 时出水仅含 Cu²⁺ 19mg/L 左右,加入助催化剂后出水中 Cu²⁺ 质量浓度增加到70mg/L,这对于维持铜催化剂的稳定性和避免二次污染都十分不利。

5 结论

铜系催化剂对于 H 酸配水的催化湿式氧化有着优异的催化活性。氧化铜具有催化活性的原因在于其表面氧的得失比较容易,氧化铜可以作为良好的氧传输体。

多组分复合对铜系催化剂有一定的促进作用,K₂O 具有良好的助催化作用,但同时也会促进 Cu²⁺ 溶出。若能从催化剂的制备和复合等方面入手控制其溶出,则有重大意义。

[参 考 文 献]

- [1] Gallezot, P. et al.. Catalytic Wet-Air Oxidation of Carboxylic Acids on Carbon-Supported Platinum Catalysts[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 1996, 9: L11~L17.
- [2] Sandana and J. R. Katzer, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1974, 13: 127.
- [3] Pintar, A. et al.. Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions[J]. J. of Catalysis, 1992, 135: 345~357.
- [4] 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.
- [5] L. Lei et al.. Catalytic Wet Air Oxidation of Dyeing and Printing Wastewater [J]. IAWQ., 1997, 35 (4): 311~312.
- [6] 尹玲,等. 湿式催化氧化有机废水铜锰铁氧化物催化剂的研制[J]. 环境科学, 1986, 7(3): 9~13.
- [7] 唐受印,等. 催化湿式氧化法处理三环唑生产废水[J]. 化工环保, 1996, 16(2): 70~74.
- [8] 谭亚军,等. 废水湿式氧化法影响因素的分析[J]. 上海环境科学, 1999, 18(3): 123~126.
- [9] 潘履让. 固体催化剂的设计与制备[M]. 天津: 南开大学出版社, 1991.
- [10] 李玉敏. 工业催化原理[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.
- [11] [日]清山哲郎. 金属氧化物及其催化作用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1989.

Study on Activity of Copper Catalysts for the Wet Oxidation of Organic Pollutants

TAN Ya-jun, JIANG Zhan-peng, ZHU Wan-peng, WANG Yong-yi

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The treatment of simulating wastewater containing H-acid, one kind of dye intermediates, by wet oxidation over heterogeneous copper catalyst has been studied. The results show that the activity of copper oxide catalyst in catalytic wet oxidation is better than that of other transition metal oxides. The catalyst has wide application prospect if the leaching can be controlled.

Keywords: catalytic; wet oxidation; copper catalytic activity; wastewater.

本刊加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”的声明

为适应我国信息化建设的需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”。作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。

《化工环保》编辑部