

催化湿式氧化中负载型催化剂的 稳定性与应用

唐文伟¹ 曾新平^{2*} 赵建夫³ 顾国维³

(1. 同济大学化学系, 上海 200092; 2 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092;
3 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 催化剂在应用过程中必须具有良好的催化活性和稳定性。优化制备的 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于处理高浓度难降解的乳化液废水时具有良好的催化活性, 在 200 ℃ 时反应 2 h, TOC 去除率为 81.3%, 比未加催化剂的湿式氧化提高了 14.9%。该催化剂对分散蓝废水具有更高的活性和稳定性: 在 220 ℃ 反应 1.5 h 后, COD 和 TOC 去除率分别为 68.8% 和 56.5%, 比非催化氧化分别提高了 18.7% 和 18.9%。

关键词 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化活性 稳定性 乳化液废水 分散蓝废水

中图分类号 X703.5 文献标识码 A 文章编号 1008-9241(2006)12-0132-04

Study on stability and application of loaded catalyst in catalytic wet air oxidation

Tang Wenwei¹ Zeng Xinping² Zhao Jianfu³ Gu Guowei³

(1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092;
2. School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092;
3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Catalysts must have high catalytic activity and stability. The prepared catalyst of $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ which had good catalytic activity was applied in the treatment of emulsification wastewater, and resulted in 81.3% TOC removal after 2 h oxidation at 200 ℃, which brought about improvement of 14.9%, compared to non-catalytic oxidation; while applied in the treatment of dispersing blue dye effluent, it had higher catalytic activity and stability and resulted in 68.8% COD and 56.5% TOC removal after 1.5 h oxidation at 220 ℃, which brought about improvement of 18.7% and 18.9%, compared to non-catalytic oxidation, respectively.

Key words $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; catalytic activity; stability; emulsification wastewater; dispersing blue dye effluent

催化湿式氧化 (CWAO) 是处理高浓度难降解有机废水的有效技术, 是在高温、高压和催化剂的作用下, 用空气或氧气将废水中的有机物或有毒物氧化分解成 CO_2 、 H_2O 和小分子有机物的一种处理方法。

目前 CWAO 研究的重点是高活性和高稳定性催化剂的开发。至今有多种过渡金属氧化物被认为对湿式氧化有催化活性。贵金属系列催化剂活性高, 寿命长, 但价格昂贵; 稀土系列催化剂有较强的稳定性和适应性, 但活性有待于提高; 铜系列催化剂活性较高, 价廉易得, 在湿式氧化中研究较多。邱祖民等^[1]以 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 处理染料废水时 COD 去除率达 80% 以上。Fortuny 等^[2]将 CuO 负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上处理苯酚废水, COD 去除率达 90%。

催化剂在应用中除了必须活性高和选择性好以外, 还要有好的机械强度和稳定性。催化剂的失活原因一般是催化剂物质的流失和积炭^[3]。催化剂的流失受催化剂所处的介质、pH 值及重复使用次数的影响。Levec 等^[4]发现, 废水的 pH 值对有机物的氧化有重要影响; Miro 等^[5]用 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂处理苯酚废水, 发现 pH 值对催化剂失活起决定作用。

本实验发现, 铜、锰等过渡金属盐均相催化剂处

收稿日期: 2005-09-11; 修订日期: 2006-01-14

作者简介: 唐文伟 (1968~), 男, 博士, 副教授, 主要从事水污染与控制方向的科研与教学工作。

E-mail: tangww@mail.tongji.edu.cn

*通讯联系人, E-mail: zengxp@mail.tongji.edu.cn

理乳化液废水能显著加快反应速度,提高有机物去除率^[6]。因此我们进行了新型负载型多相催化剂的研制,考察了浸渍液浓度、焙烧时间和焙烧温度等制备条件对 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性和稳定性的影响,并确定了优化制备条件^[7]。本文作者在此基础上进一步考察了该催化剂的稳定性及其在乳化液废水和分散兰废水中的应用效果。

1 实验部分

1.1 实验装置

催化湿式氧化实验装置如图 1 所示。

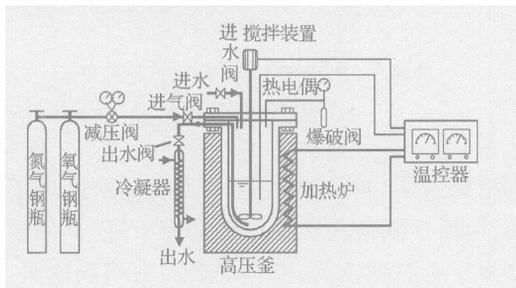


图 1 催化湿式氧化实验装置示意图

Fig 1 Experimental equipment of CWAO

反应釜为 FYX-2a 型永磁旋转搅拌高压釜 (2 L),由反应器、搅拌装置、加热炉、冷却系统和控制系统等组成。反应釜由直流调速电机带动磁力耦合器进行搅拌,并由控制器调节转速为 500 r/min。反应温度由加热炉通过智能控制器控制 (± 2)。

1.2 实验方法

采用间歇催化湿式氧化法,氧化剂为氧气。试验时先加入 400 mL 经适当稀释的乳化液废水或分散兰废水,投加适量催化剂于搅拌浆上方的不锈钢网中,密封反应釜,充入过量氧气 (1.25 倍理论供氧量)后加热,达到预设温度时开启搅拌并维持在一定转速,在预定时刻从冷凝器取样分析。

1.3 水质分析方法

COD 采用重铬酸钾法;TOC 采用 TOC 分析仪测定;pH 值采用精密数显酸度计测定。

实验中采用的乳化液废水和分散兰废水均是高浓度难降解的有机废水。乳化液废水水质为: COD 53 570 ~ 74 110 mg/L, $\text{BOD}_5 / \text{COD}$ 0.072 ~ 0.124;分散兰废水水质为: COD 46 710 mg/L, TOC 12 640 mg/L, pH 11.07。

1.4 催化剂性能评价

考察催化剂性能时,采用乳化液废水和分散兰

废水为处理对象,以 COD 或 TOC 去除率作为催化活性的主要评价指标,以活性金属组分溶出量作为稳定性的主要评价指标。目标催化剂应具有较高催化活性和尽可能高的稳定性。

如非特别说明,催化湿式氧化的操作条件为:

(1)乳化液废水水质为 COD 48 000 mg/L; (2)反应温度 200 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂投量对催化性能的影响

前期实验表明:载体的选择、浸渍液浓度、浸渍方式、焙烧时间和焙烧温度,对催化剂活性和稳定性均有较大影响,实验确定负载型催化剂 $\text{CuO} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的最佳制备条件为:浸渍液浓度 3 mol/L、550 焙烧 7 h,同时选用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作载体。催化剂的有效组分含量与催化剂的制备条件和工艺有关,具体工艺详见文献 [7]。

在上述优化条件下,催化剂投量对催化性能的影响见图 2。

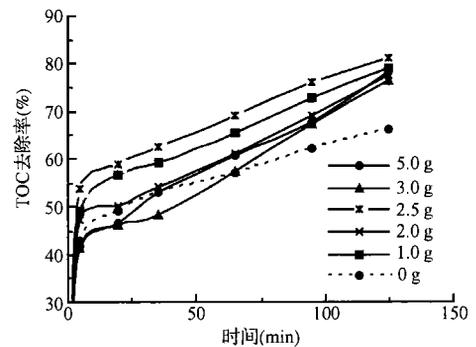


图 2 投量对 TOC 去除率的影响

Fig. 2 Influence of quantity of catalyst on TOC removal rate

图 2 表明,在催化剂不同投量下,投加 2.5 g 时活性最高,TOC 的去除率为 81.3%,比未加催化剂的湿式氧化提高了 14.9%,其催化效果与均相催化相当^[8]。催化剂性能与文献^[9]报道的基本相当。当增加或减少投量,活性均有所下降。同时还发现不同投量下,铜溶出量也有所不同。溶出的铜可投加适量硫化钠去除。

2.2 催化剂稳定性能与应用研究

2.2.1 不同介质对铜溶出的影响

为进一步考察铜溶出情况,以蒸馏水、乙酸溶液 (含乙酸 5000 mg/L)、分散兰废水 (COD 46 710 mg/L)

L, TOC 12 640 mg/L, pH 11. 07)作为处理对象,操作条件与前相同,催化剂投量在蒸馏水和乙酸溶液中为 5 g,分散兰和乳化液废水为 2.5 g,铜溶出如图 3 所示。选用乙酸是基于一般废水湿式氧化主要中间产物为乙酸,乙酸配制浓度与乳化液废水湿式氧化中期挥发酸浓度基本相当。

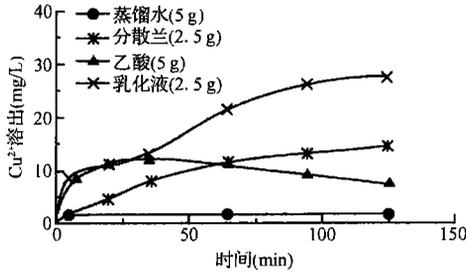


图 3 不同介质中铜溶出情况

Fig. 3 Situation of dissolving Cu²⁺ at different media

结果表明,催化剂在不同介质中 Cu²⁺溶出差较大:在蒸馏水中溶出极低 (1.2 ~ 1.4 mg/L),且随时间延长无明显差异,可见单纯的高温高压水相体系不足以使活性相溶出,催化剂中活性相的物相并非硝酸盐而是氧化物等;在乙酸溶液中只有少量溶出,呈先升后降趋势,2 h溶出 7.5 mg/L;在分散兰废水中溶出 14.6 mg/L,均远低于乳化液废水,可见乳化液废水中的某些有机物^[10]易于与铜络合是导致溶出量高的主要原因,表明不同介质对催化剂稳定性影响较大。

2.2.2 乳化液废水 pH 的影响

仅调节乳化液废水 pH,投加 2.5 g 催化剂,在 200 ℃ 反应 2 h,结果见表 1。

表 1 pH 值对催化性能的影响

Table 1 Influence of pH on catalytic property

原水 pH	出水 pH	COD 去除率 (%)	TOC 去除率 (%)	出水 Cu ²⁺ (mg/L)
9.38	4.46	88.4	81.3	27.9
8.20	4.39	88.9	81.9	31.2
7.00	4.30	89.6	82.1	34.2

结果表明:中性与偏碱性相比,中性时催化活性略高,但中性时 Cu²⁺溶出量有所增高,不利于催化剂的稳定。

2.2.3 催化剂的重复使用

多相催化剂走向实用的关键是兼具较高活性和

稳定性,便于长期使用。以前述乳化液废水考察了 3 次重复使用情况 (图 4)。

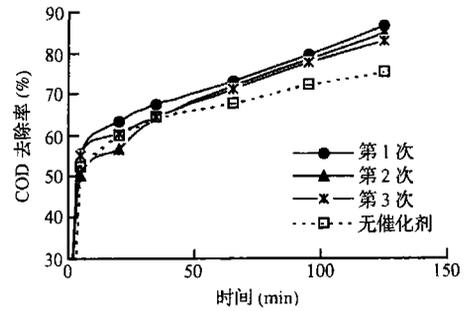


图 4 重复使用对 COD 去除率的影响 (200 ℃, Cu/ -Al₂O₃)

Fig. 4 Influence of repeated use on COD removal rate

结果表明,催化剂在每次使用时均体现了一定活性,但活性随使用次数增多略有下降,其原因在于一方面反应温度较低,催化剂表面有积碳现象,这也是一般多相深度催化氧化时活性降低的主要原因,另一方面活性组分的部分溶失也导致活性下降。

2.2.4 分散兰废水非均相催化氧化

进一步考察 Cu/ -Al₂O₃ 对分散兰废水的催化性能,投加 2.5 g 催化剂,分散兰废水在 220 ℃、P_{O₂} 1.20 MPa (25 ℃) 情况下的多相催化如图 5 所示,铜溶出见图 3。

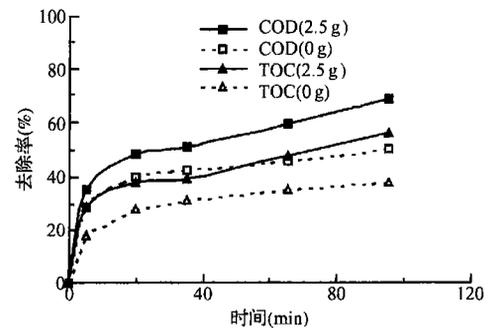


图 5 分散兰废水非均相催化效果 (220 ℃, Cu/ -Al₂O₃)

Fig. 5 Effect of non-homogenous catalytic wet air oxidation on dispersing blue dye effluent

结果表明: Cu/ -Al₂O₃ 对分散兰废水有显著的催化活性,在反应前期就大大加快氧化速度,220 ℃ 反应 1.5 h, COD 和 TOC 去除率为 68.8% 和 56.5%,比非催化分别提高 18.7% 和 18.9%。铜溶 (下转第 140 页)

水器旋转所需的驱动力、驱动装置的电机功率和下水回转支承所承受的径向力(即为排水干管所受的径向载荷) Q 分别为:

$$N_p = \frac{Pl \sin \alpha \cos \beta}{l \sin(2\alpha)} = \frac{Pl}{2l} \quad (\text{N}) \quad (10)$$

$$W = \frac{N_p \cdot u_p}{l \sin(2\alpha)} = \frac{Pl \sin \alpha \cos \beta}{l \sin(2\alpha)} \cdot \frac{u_p}{l} = \frac{Pl}{2l} \cdot \frac{u_p}{l} \quad (\text{W}) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} Q &= P \cos \alpha + N \cos(\alpha - \beta) \\ &= P \cos \alpha + N \cos(\alpha + \beta) \\ &= P \cos \alpha + N \cos(2\alpha) \quad (\text{N}) \end{aligned} \quad (12)$$

与结构形式1相同,在设计时,应计算出各个量在一个滌水周期内的最大值 N_{pc} 、 W_c 和 Q_c 。可见,采用结构形式2的旋转式滌水器,不仅易于实现均

量滌水控制,而且公式简单,设计方便,值得推广。

2 结束语

旋转式滌水器的设计和运行涉及到水力学、运动学和动力学方面的计算,比较复杂。本文与文献[1]中的水力学和运动学计算公式一起,共同给出了旋转式滌水器的完整的设计计算公式,可供设计计算和运行管理旋转式滌水器时参考。

参考文献

- [1] 盛义平, 张晓春, 孙齐娜. 旋转式滌水器的设计计算. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(2): 96~98
- [2] 李金根, 卢德存. 旋转式滌水器的均量滌水设计. 中国给水排水, 2003, 19(5): 82~85

(上接第134页)

出量随时间缓慢上升,反应1.5 h,铜溶出13.2 mg/L,2 h为14.6 mg/L,比乳化液废水中约降低了一半。因此,Cu/ γ - Al_2O_3 负载型催化剂用于分散兰废水具有更高的催化活性和稳定性。

3 结论

(1) 优化制备的新型Cu/ γ - Al_2O_3 负载型催化剂用于处理高浓度难降解乳化液废水时具有良好的催化活性,200 μm 反应2 h TOC去除率为81.3%,达到了均相催化效果,比非催化湿式氧化提高了14.9%。

(2) 与乳化液废水相比,该负载型催化剂对分散兰废水有更高活性和稳定性,220 μm 反应1.5 h,COD和TOC去除率分别为68.8%和56.5%,比非催化分别提高18.7%和18.9%,铜溶出比乳化液废水中约降低一半。

参考文献

- [1] 邱祖民, 刘小成. 多相催化氧化法处理染料废水的研究. 南昌大学学报, 2003, 25(2): 27~30
- [2] Fontuny A., Bengoa C., Font J., et al. Water pollution abatement by catalytic wet air oxidation in a trickle bed re-

actor. Catal Today, 1999, 53: 107~114

- [3] 孙锦宜. 工业催化剂的失活与再生. 北京: 化学工业出版社, 2006. 12~27
- [4] Levec J., Pintar A. Catalytic oxidation of aqueous solution of organic A: Effective method for removal of toxic pollutants from waste water. Catal Today, 1995, 24: 51~58
- [5] Miro C., Alejanre A., Fortuny A., et al. Aqueous phase catalytic of phenol in a trickle bed reaction: Effect of the pH. Wat Res, 1999, 33(4): 1005~1013
- [6] 唐文伟. 高浓度难降解有机废水(乳化液废水等)湿式氧化研究[博士学位论文]. 上海: 同济大学, 2000. 49~51
- [7] 曾新平, 唐文伟, 赵建夫, 等. 乳化液废水催化湿式氧化处理工艺中的负载型催化剂的研制与应用. 化工进展, 2006, 25(2): 213~217
- [8] 唐文伟, 曾新平, 赵建夫, 等. 高浓度难降解有机废水湿式氧化可行性研究. 工业水处理, 2003, 23(12): 22~26
- [9] Alejandr A., Medina F., et al. Characterisation of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions. Applied Catalysis B: Environ, 1998, 16: 53~67
- [10] 曾新平, 唐文伟, 赵建夫, 等. 高浓度难降解乳化液废水湿式氧化影响因素研究. 环境科学研究, 2004, 17(2): 38~41