

# 非均相催化湿式氧化亚甲蓝水溶液的研究

胡筱敏<sup>1</sup> 张永利<sup>1</sup> 王庆雨<sup>2</sup>

(1. 东北大学环境工程系, 沈阳 110004; 2. 辽宁抚顺石化二厂, 抚顺 113004)

**摘要** COD为2000 mg/L的亚甲蓝水溶液作为研究对象,用非均相催化湿式氧化技术进行处理,催化剂性能以COD去除率、脱色率以及稳定性来评价。对4种催化剂担体、15种可溶盐活性组分、4种优选铜催化剂的浸渍液浓度进行筛选,并对铜催化剂进行了改性。实验表明,最佳催化剂担体是FSC,活性组分是 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,并按催化性能对活性组分进行了排序;浸渍液浓度6wt%  $\text{Cu}^{2+}$ 是最佳选择;改性的Cu-Ce/FSC催化剂与Cu/FSC催化剂相比,COD去除率分别为83.9%和84.5%,出水Cu溶出浓度分别为24.1 mg/L和36.1 mg/L,可见改性催化剂与原催化剂的活性相当,但是稳定性却有了大幅度的提高。

**关键词** 湿式氧化 亚甲蓝 催化剂

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)02-0016-04

## Study on methylthionine chloride disposed by non-homogeneous phase CWAO technology

Hu Xiaomin<sup>1</sup> Zhang Yongli<sup>1</sup> Wang Qingyu<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004;  
2. Fushun Petrochemical Second Refrinery, Fushun 113004)

**Abstract** The research object was methylthionine chloride watery solution with the COD value of 2000 mg/L, and it was disposed by non-homogeneous phase CWAO technology. Catalyst capability was evaluated with COD removal rates, color removal rates and stability. In these experiments, 4 kinds of catalyst supporters, 15 kinds of dissoluble salts and 4 kinds of soaking solution concentration of copper catalyst were screened, and Cu/FSC catalyst was modified. The experiments indicated that the best supporter was FSC, and catalytic active constituent was  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , furthermore, active constituent was ranked according to catalytic capability. 4 kinds of soaking solution concentration of the excellent Cu catalyst was designed, and the experiments indicated 6wt%  $\text{Cu}^{2+}$  was the best choice. At last, Cu/FSC catalyst was modified. COD removal rates were 84.5% and 83.9%, for Cu/FSC and Cu-Ce/FSC catalysts, respectively. 36.1 mg/L and 24.1 mg/L of Cu were found in the treated solution after the decomposition of MB solution by Cu/FSC and Cu-Ce/FSC catalysts, respectively. Cu-Ce/FSC catalyst was thought to have a stabler structure than that of Cu/FSC catalyst.

**Key words** wet oxidation; methylthionine chloride; catalyst

湿式空气氧化(wet air oxidation,简称WAO)是近几十年来发展起来的处理高浓度有机废水的有效技术,它是在高温(125~320℃)和高压(0.5~20 MPa)下,以氧气或空气为氧化剂,将有机污染物氧化分解为二氧化碳和水等无机物或有机小分子的化学过程<sup>[1]</sup>。印染废水浓度高、色度大,是水环境污染的重要来源,而亚甲蓝与印染废水中的染料成分在化学组成和性质上相似,况且单组分的反应机理和规律便于掌握,所以用亚甲蓝水溶液模拟印染废水进行研究。对于亚甲蓝水溶液的处理,不加催化剂的WAO技术操作温度、压力相对较高,均相

CWAO技术催化剂易流失,相比之下,非均相CWAO技术具有更大的优越性<sup>[2]</sup>。对非均相催化剂担体、活性组分、最佳活性组分浸渍浓度的选择以及最佳催化剂的改性,是CWAO技术的重要组成部分。

关于Cu催化剂,以往的研究工作:以共沉淀法制备的Cu-Ce催化剂处理含酚废水<sup>[3]</sup>,酚去除率达到了90%以上;以均相的 $\text{CuSO}_4$ 来处理印染废

基金项目:教育部科学技术研究重点项目(03055)

收稿日期:2005-09-26;修订日期:2005-12-28

作者简介:胡筱敏(1958~),男,博士,教授,博士生导师,从事环境污染治理研究工作。E-mail:hxmin\_jj@163.com

水<sup>[4]</sup>, COD 去除率和脱色率分别达到 75% 和 99%; 以 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂处理 Vc 废水<sup>[5]</sup>, COD 去除率达到 80%, 可生化性也大幅度提高。然而, 共沉淀法消耗的药剂量大, 成本提高; 均相催化在取得良好催化效果的同时, 催化剂的流失也使得药剂成本增加; 而未改性的 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 Cu 的溶出浓度达到 82 mg/L。本实验研制的以 Cu 为活性组分, Ce 为助催化剂, FSC 为担体的 Cu-Ce/FSC 催化剂, 价格低廉, 活性高, Cu 溶出浓度低, 而且在温和的条件下(150 ~ 200 °C、压力 2.0 MPa)操作, 具有明显的优势。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

催化剂担体: 商品活性炭(40 目标准筛筛上产物), 辽宁省某催化剂厂生产的担体丝光沸石、FSC、FSD(0.5 ~ 1.0 cm 长的圆柱, 主体成分都是  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 原料组成及制备工艺有所区别, 其中 FSC 的比表面积、孔容和强度都较大)。

试剂: 亚甲蓝、重铬酸钾、硫酸汞、硫酸、硫酸亚铁铵、邻菲罗啉、硫酸亚铁、钼酸铵、硝酸盐系列, 以上试剂均为分析纯, 除硫酸由沈阳新兴试剂厂生产外, 其余均由国药集团上海化学试剂有限公司生产。

### 1.2 实验装置及流程

CWAO 实验在带有搅拌和控温装置的 0.5 L GS 型高压反应釜(材质 Cr<sub>18</sub>Ni<sub>12</sub>Mo<sub>2-3</sub>)中进行。以亚甲蓝为目标有机物, 将 250 mL COD 为 2000 mg/L 的亚甲蓝水溶液和 0.5 g 催化剂装入反应釜, 升到设定温度时通入氧气达到设定压力, 同时开启搅拌装置, 此时定为反应的零点, 以后每隔一定时间通过取样管取样。在取样期间, 开启供氧阀以维持反应系统的总压恒定。

### 1.3 催化剂的制备

采用浸渍法制备各种催化剂。将以上 4 种担体用蒸馏水反复冲洗, 除去担体上的粉末和杂质, 之后在烘箱中 110 °C 通风条件下干燥 15 h 备用。将处理后的担体以固液 1:3 比例浸入所需浓度的盐溶液中, 于摇床中 35 °C、150 r/min 条件下振荡浸渍 8 h 后沥干, 并在 110 °C 通风条件下干燥 10 h, 最后在马弗炉中 550 °C 条件下焙烧 3 h, 即得到各种金属氧化物/载体型催化剂。

采用共浸渍法制备含 Ce 和 Cu 的 Cu-Ce/FSC 催化剂。将处理后的担体浸入含 4wt% Ce<sup>3+</sup> 和 6wt% Cu<sup>2+</sup> 的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中, 上述条

件下浸渍、干燥、焙烧, 得到 Cu-Ce/FSC 催化剂。

### 1.4 分析方法

反应釜处理出水中有时含有固体物质, 能够自然沉降, 为节省时间, 实验中对水样一律用离心分离机分离后进行检测。COD 采用重铬酸钾法测定, 色度测量使用 722E 分光光度计, 在测得的亚甲蓝最大吸收波长 660 nm 条件下, 将水样稀释到 0.2 ≤ 吸光度 ≤ 0.7 的最佳范围内测定其吸光度 A, COD 为 2000 mg/L 的亚甲蓝原始吸光度 A<sub>0</sub> = 465, 脱色率按下式计算:  $\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$ , 其中  $\eta$  是脱色率, A<sub>0</sub> 是原水样吸光度, A 是处理出水的吸光度。对于 Cu 催化剂使用后出水中 Cu 的浓度, 采用日本生产的 18080 型原子吸收分光光度计检测。催化剂活性高低由 COD 去除率、脱色率评价, 稳定性由析出 Cu 的浓度来衡量。

## 2 结果与分析

### 2.1 担体的选择

前期的均相催化湿式氧化对 18 种可溶盐的研究表明, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对亚甲蓝水溶液具有最佳的催化效果, 因而这里用含 6wt% Cu<sup>2+</sup> 的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液浸渍各种担体, 反应釜条件为: 250 mL COD 为 2000 mg/L 的亚甲蓝水溶液、催化剂 0.5 g、200 °C、2.0 MPa、880 r/min。不同时刻 COD 去除率如图 1 所示, 显然, 以 FSC 为担体的催化剂催化效果最佳; 以丝光沸石为担体的催化剂催化效果最差; 以活性炭和 FSD 为担体的催化剂催化效果也较好, 但活性炭细碎, 催化剂回收困难, 而 FSD 担体制备工艺繁琐, 成本偏高。FSC 担体成本价格适中且催化效果好, 权衡考虑, 实验最终选定 FSC 担体。

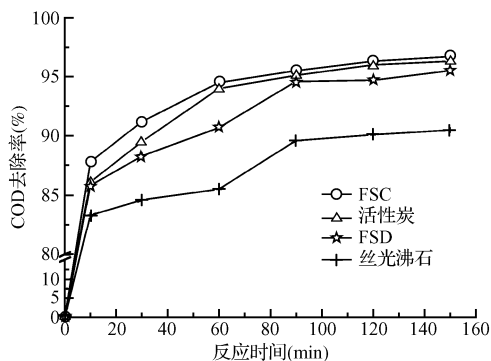


图 1 不同担体催化剂的 COD 去除率-时间曲线  
Fig. 1 Curves of COD removal-time of different support catalysts

2.2 催化剂活性组分的筛选

在选择了最佳担体 FSC 之后,实验进一步对催化剂活性组分进行选择。实验选用了 14 种硝酸盐和硫酸亚铁,配制了 15 种含 6wt% 金属离子的浸渍液,按上述方法制备各种催化剂。反应釜条件为:250 mL COD 为 2000 mg/L 的亚甲蓝水溶液、催化剂 0.5 g、150 °C、2.0 MPa、880 r/min,以水样 COD 去除率和脱色率评价催化性能的高低,结果示于表 1 和表 2。对于 Pb<sup>2+</sup> 等硝酸盐,由于催化剂的选择性,它们对亚甲蓝水溶液没有表现出催化活性,反而起了盐的负效应作用:盐的加入降低了氧的溶解度,使得同样氧分压下液相中的供气量减少,从而降低了氧化效果。

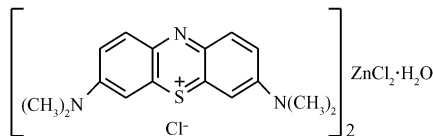
表 1 不同活性组分的 COD 去除率-时间表

Table 1 Table of COD removal-time of different active constituents (%)

活性组分	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
Cu <sup>2+</sup>	36.6	66.0	82.5	84.5	85.6	86.4
Fe <sup>2+</sup> (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	32.4	50.8	66.3	79.8	81.5	82.0
Fe <sup>3+</sup> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	30.3	48.2	64.5	79.2	80.3	81.7
Zr <sup>4+</sup>	28.1	28.4	35.7	40.1	45.6	49.3
Cd <sup>2+</sup>	23.9	23.2	31.3	36.3	45.4	49.0
Co <sup>2+</sup>	24.2	26.2	30.3	33.6	42.1	46.1
Ni <sup>2+</sup>	23.1	23.5	30.6	35.1	40.1	44.6
Ce <sup>3+</sup>	24.3	25.5	26.1	30.4	35.3	38.6
Mo <sup>6+</sup>	23.0	24.9	30.8	32.9	35.8	38.2
Sr <sup>2+</sup>	22.9	23.3	26.3	31.3	35.3	37.3
blank	20.1	22.3	24.5	30.1	33.5	36.8
Pb <sup>2+</sup>	20.9	21.3	22.7	28.9	31.8	36.4
Ag <sup>+</sup>	16.4	22.2	23.6	25.2	33.1	33.4
La <sup>3+</sup>	18.4	22.3	25.8	27.0	27.5	27.9
Mn <sup>2+</sup>	18.7	19.2	21.7	23.2	25.2	26.3
Cr <sup>3+</sup>	10.9	11.2	16.5	20.7	24.7	25.2

注:blank 代表不添加催化剂

脱色率示于表 2,可以看出,同一催化剂同一时刻处理水样的脱色率明显高于 COD 去除率;当 COD 去除率约 30% 时,脱色率约 50%;当 COD 去除率约 50% 时,脱色率约 80%;当 COD 去除率约 80% 时,脱色率约 95%。这是因为亚甲蓝具有这样的结构式:



有色基团 N—C、S—C 断开,色度被去除,但是反应中间过程生成了有机小分子,COD 并没有被彻底降解。

实验表明,无论从 COD 去除率还是脱色率的角度分析,活性组分催化性能高低的顺序均为:Cu<sup>2+</sup>

> Fe<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Zr<sup>4+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Ce<sup>3+</sup> > Mo<sup>6+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > blank > Pb<sup>2+</sup> > Ag<sup>+</sup> > La<sup>3+</sup> > Mn<sup>2+</sup> > Cr<sup>3+</sup>。由此可见,铜盐的催化活性最高,所以选定催化剂活性组分为铜。

表 2 不同活性组分的脱色率-时间表

Table 2 Table of color removal-time of different active constituents (%)

活性组分	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
Cu <sup>2+</sup>	62.3	87.5	96.23	99.99	99.99	99.99
Fe <sup>2+</sup> (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	47.1	77.6	88.5	99.85	99.97	99.97
Fe <sup>3+</sup> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	43.5	70.9	93.22	99.12	99.91	99.95
Zr <sup>4+</sup>	34.4	47.5	55.4	65.3	74.5	76.8
Cd <sup>2+</sup>	34.8	38.1	46.8	57.0	66.7	69.1
Co <sup>2+</sup>	33.3	36.8	41.1	48.3	60.8	67.2
Ni <sup>2+</sup>	30.1	35.2	43.4	51.5	58.6	65.3
Ce <sup>3+</sup>	29.1	30.3	41.4	50.7	57.2	64.2
Mo <sup>6+</sup>	30.8	31.0	38.5	47.7	53.2	59.7
Sr <sup>2+</sup>	29.4	30.9	35.3	43.5	48.7	53.6
blank	27.1	29.0	33.4	40.9	44.6	49.3
Pb <sup>2+</sup>	25.2	28.3	33.4	39.0	44.0	46.7
Ag <sup>+</sup>	24.2	25.9	31.5	38.9	41.3	45.2
La <sup>3+</sup>	23.2	26.2	29.8	36.8	40.8	42.9
Mn <sup>2+</sup>	21.6	22.3	26.0	35.9	37.4	42.6
Cr <sup>3+</sup>	20.5	21.3	25.7	34.1	36.5	41.2

注:blank 代表不添加催化剂

2.3 浸渍液浓度的选择

最佳担体 FSC 及最佳活性组分 Cu 确定后,实验还需进一步确定 Cu<sup>2+</sup> 最佳浸渍液浓度。设计 Cu<sup>2+</sup> 的浸渍液浓度分别为:3wt%、6wt%、9wt% 和 12wt%,反应釜条件为:250 mL COD 为 2000 mg/L 的亚甲蓝水溶液、催化剂 0.5 g、150 °C、2.0 MPa、880 r/min。实验结果示于图 2,可见 COD 去除率随 Cu<sup>2+</sup> 浸渍液浓度的增大而呈增大的趋势,但是当 Cu<sup>2+</sup> 浸渍液浓度达到 6wt% 后,浓度的提高对 COD

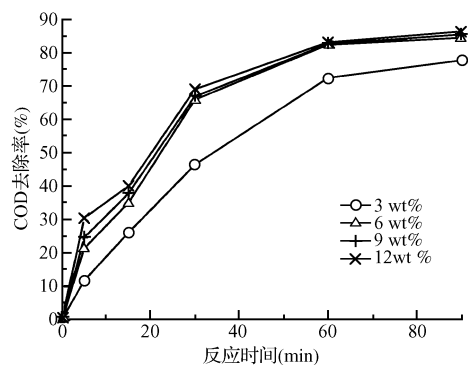


图 2 不同浸渍液浓度 Cu 催化剂的 COD 去除率-时间曲线

Fig. 2 Curves of COD removal-time of different concentration Cu catalysts

去除率的影响并不明显,而且原子吸收检测发现,浸渍液浓度的提高会导致出水 Cu 浓度的增大(结果见表3),对环境造成污染。高浓度浸渍液很难进一步提高催化效果的原因可能为:当浓度过高时,担体内的孔隙被堵塞,催化剂孔隙率和比表面积缩小,从而影响了催化活性的发挥。所以,权衡 COD 去除率、节约成本及环境保护,实验选择最佳浸渍液浓度为 6wt% Cu<sup>2+</sup>。

表3 浸渍液浓度的影响

Table 3 Influences of concentrations of soaking solution

浸渍液 Cu <sup>2+</sup> 浓度 (wt%)	Cu 负载量 (wt%)	COD 去除率 (%)	Cu 溶出浓度 (mg/L)
3	4.61	77.8	28.08
6	8.25	84.5	36.12
9	10.03	85.5	52.13
12	12.24	86.4	61.96

## 2.4 Cu 催化剂的改性

本研究按上述方法制备 Cu-Ce/FSC 催化剂,2 种催化剂 Cu/FSC 与 Cu-Ce/FSC 的扫描电镜照片见图 3,显然,助催化剂 Ce 的浸渍使 Cu 在催化剂担体上得以均匀的分布。实验进行了 2 种催化剂的性能比较,反应釜条件为:250 mL COD 为 2000 mg/L 的亚甲蓝水溶液、催化剂 0.5 g、150 °C、2.0 MPa、880 r/min。反应终点 90 min 的水样处理情况示于表 4,可见 2 种催化剂对色度去除效果都非常好,能把原深蓝色 30 000 色度的亚甲蓝溶液降解到近乎无色,而 Cu-Ce/FSC 催化剂处理出水的 Cu 溶出浓度却大幅度降低,由 36.1 mg/L 降低到 24.1 mg/L, COD 去除率也与原催化剂效果相当,达到 83.9%,这说明助催化剂铈的掺杂能够有效地提高催化剂的稳定性。根据文献<sup>[6]</sup>,稀土元素在化学性质上表现出特殊的氧化还原性,而且稀土元素离子半径大,可以形成特殊结构的复合化合物。常用的稀土氧化物是 CeO<sub>2</sub>,它的作用主要表现在以下几个方面:可提高

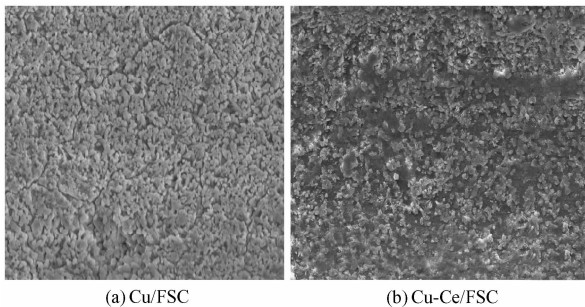


图3 催化剂 Cu/FSC 和 Cu-Ce/FSC 的 SEM 照片

Fig. 3 The SEM micrographs of Cu/FSC and Cu-Ce/FSC

表4 催化剂 Cu/FSC 与 Cu-Ce/FSC 的性能比较

Table 4 Behavioural comparison of catalysts Cu/FSC and Cu-Ce/FSC

催化剂类型	Cu 负载量 (%)	COD 去除率 (%)	脱色率 (%)	Cu 溶出浓度 (mg/L)
Cu/FSC	8.25	84.5	99.95	36.1
Cu-Ce/FSC	7.34	83.9	99.91	24.1

金属在担体表面的分散度;具有特殊的氧存储能力:富燃条件下释放氧,贫燃条件下吸收氧,可提高催化剂的催化活性;能起到稳定晶型结构和阻止体积收缩的双重作用,提高催化剂担体的机械强度。分析其原因,Cu/FSC 晶粒大,孔径大,比表面积和比孔容小,催化活性位减少;而改性的 Cu-Ce/FSC 催化剂晶粒细小,催化剂有效表面积和活性中心多,有利于氧及有机物的吸附,显示了较好的催化活性。

## 3 结论

(1)对商品活性炭、丝光沸石、FSC、FSD 担体,FSC 效果最好,丝光沸石效果最差,活性炭与 FSD 效果较好,但活性炭细碎不易回收,FSD 担体成本高,权衡考虑选择 FSC 担体。

(2)对 15 种可溶盐进行筛选,确定了它们对亚甲蓝催化活性高低的顺序,得出铜盐具有最高的催化活性。

(3)对优选催化剂铜浸渍液浓度进行筛选,确定 6wt% Cu<sup>2+</sup> 浸渍液浓度为最佳选择。

(4)对优选的 Cu/FSC 催化剂进行改性,用共浸渍法制得 Cu-Ce/FSC 催化剂,它的稳定性比 Cu/FSC 催化剂有大幅度提高,出水 Cu 溶出浓度由 36.1 mg/L 降低到 24.1 mg/L。

## 参考文献

- [1] F. Luck. Wet air oxidation: Past, present, future. Catal. Today, **1999**, 53:81~91
- [2] 雷乐成,汪大翠. 水处理高级氧化技术. 北京:化学工业出版社,2001. 89~90
- [3] Stanko Hocevar, Jurka Batista, Janez Levec. Wet oxidation of phenol on Ce<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> catalyst. Journal of Catalysis, **1999**, 184:39~48
- [4] Dhale A. D., Mahajani V. V. Studies in treatment of disperse dye waste: Membrane-wet oxidation process. Wat. Manag., **2000**, 20:85~92
- [5] 蒋展鹏,杨宏伟,谭亚军,等. 催化湿式氧化技术处理 Vc 制药废水的试验研究. 给水排水, **2004**, 30(3):41~44
- [6] Putna E. S., Bunluesin T., Fan X. L., et al. Ceria film on zirconia substrates: Models for understanding oxygen-storage properties. Catal. Today, **1999**, 50:343~351