

# 催化湿式氧化高浓度十二烷基苯磺酸钠 废水催化剂的研究

钱仁渊, 钱俊峰, 云 志

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:**以过渡金属氧化物 CuO 为主活性组分通过对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的复合和掺入电子助剂  $\text{CeO}_2$  的考察, 研制出适用于催化湿式氧化处理高浓度十二烷基苯磺酸钠(SDBS)废水的复合催化剂。考察了各组分浸渍液浓度、焙烧温度和焙烧时间等制备条件对催化剂的催化活性和稳定性的影响, 确定了最佳制备条件。结果表明制备的催化剂在合适的条件使  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到 88.4%。

**关键词:**催化湿式氧化; Cu-Co-Ce 催化剂; 高浓度废水

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)09-0041-04

## Study on catalyst of catalytic wet oxidation of high-concentration sodium dodecyl benzene sulfonate wastewater

QIAN Ren-yuan, QIAN Jun-feng, YUN Zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** A kind of composite catalyst containing CuO as the main activating component,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as the second activating component and  $\text{CeO}_2$  as electronic promoter was prepared. It was applied to treat high-concentration sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) wastewater with the catalytic wet air oxidation technology. The influences of concentration of soaked liquid of every component, the roasting time and roasting temperature were studied, and the optimal preparation conditions have been determined. The results showed that the prepared catalyst was able to make the  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate reach 88.4% under the optimal conditions.

**Key words:** catalytic wet air oxidation; Cu-Co-Ce catalyst; high-concentration wastewater

十二烷基苯磺酸钠(SDBS)是目前应用最广的表面活性剂,若流入水体将对水体生态环境造成很大危害,我国环境标准中已把它列为第二类污染物。SDBS 虽可用生物法去除,但对于高浓度的 SDBS 废水,生物法处理停留时间长,最终生物降解比较困难<sup>[1]</sup>;混凝沉淀法、泡沫分离法能将大部分 SDBS 从水中分离出来,但 SDBS 却原样被保留下来,二次污染问题无法解决<sup>[2]</sup>。近年来也有用臭氧氧化<sup>[3]</sup>、 $\text{TiO}_2$  光催化<sup>[4]</sup>、Fenton 试剂<sup>[5]</sup>和电化学处理<sup>[6]</sup> SDBS 的报道,但都没有涉及到对于高浓度 SDBS 废水的处理。湿式氧化(WAO)法可有效处理高浓度、有毒有害、难降解有机废水,但由于其要在高温高压下进行,在实际应用中受到限制。若能研制出高效经济的催化剂,在降低反应温度和压力的同时有满意的处理效果,将会对湿式氧化技术的推广有重大意义<sup>[7-9]</sup>。笔者针对高浓度 SDBS 废水,以铜、钴为活性组分,铈为电子助剂,制备了  $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合负载型催化剂,采用氧气作为氧化剂

进行催化湿式氧化(CWAO)实验,取得了较好的处理效果。

## 1 实验部分

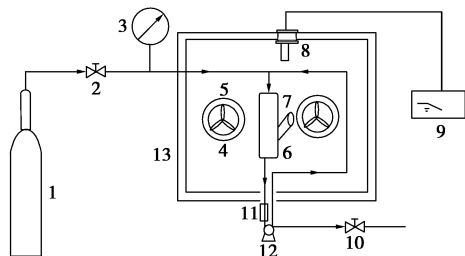
### 1.1 催化剂制备

催化剂制备采用浸渍法。将金属活性组分的硝酸盐溶液按一定比例混合配置成浸渍液,将载体浸渍在浸渍液中,同时加入一定量络合剂尿素,在恒温水浴中浸渍一定时间后,过滤,然后在一定温度下干燥、焙烧得到复合负载型催化剂。

### 1.2 实验方法

实验中使用 HCA-100 标准 COD 消解器(姜堰市光大仪器厂),湿式氧化反应装置为自制,实验温度误差  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。实验用 SDBS 废水为自配模拟废水,废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为 4 942.1 mg/L, pH 为 8.2。实验装置流程如图 1 所示。将模拟 SDBS 有机废水预先加入到装有一定量催化剂的反应器中,打开进气阀充入一定压力的氧气后,升至设定温度,开启循环泵使

废水循环,此时开始计时。每隔一段时间打开取样阀定量取样分析并测定废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,以  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率高低表示催化剂的反应活性。



1—高压氧气瓶;2—进气阀;3—压力表;4—加热器;5—风扇;  
6—反应器;7—固定装置;8、9—温控装置;10—取样阀;  
11—冷却套;12—循环泵;13—恒温箱

图 1 催化湿式氧化实验装置

### 1.3 分析方法

COD 测定按照 GB 11914—89;铜离子浓度的测定采用二乙胺基二硫代甲酸钠萃取光度法,按照 GB 7474—87;催化剂比表面积测定采用 BET 法,使用 CHEMBET—3000 表面测定仪测定,He 为载气,高纯氮为吸附质。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂活性组分和配比的确定

#### 2.1.1 主活性组分 Cu 负载量对催化效果的影响

实验以 Cu 为主活性组分,选取 Cu 在浸渍液中的质量分数分别为 2%、4%、6%、8%、10%,采用浸渍法制备不同负载量的 Cu 催化剂,并在  $280^\circ\text{C}$ 、 $p(\text{O}_2) = 3.0 \text{ MPa}$ 、反应时间 120 min、SDBS 废水初始  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  质量浓度为  $4942.1 \text{ mg/L}$  下对催化剂进行活性评价,结果如图 2 所示。

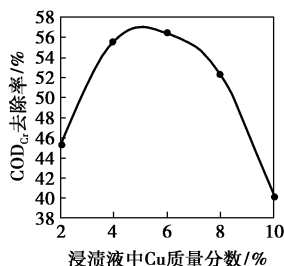


图 2 Cu 负载量对催化剂活性的影响

由图 2 可以看出,在浸渍液中 Cu 质量分数小于 6% 时,催化剂的催化性能随活性组分用量的增加而增加,当浸渍液中 Cu 质量分数大于 6% 时,其催化性能并不随活性组分用量的增加而增长,相反催化活性急剧下降。原因可能是随负载量的增加,活性

组分容易团聚,颗粒变大,堵塞催化剂孔道,造成活性组分的比表面积减小,降低了催化性能;但如果负载量太小会造成载体表面积利用率下降。当浸渍液中 Cu 质量分数为 4% 时浸渍得到的负载量较为适宜。

#### 2.1.2 第二活性组分对催化效果的影响

分别以 Mn、Fe、Zn、Co、Cr 的金属氧化物作为第二活性组分,以 CuO 为主活性组分按照一定的比例,担载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上制备了复合催化剂。并对其催化活性在  $280^\circ\text{C}$ 、 $p(\text{O}_2) = 3.0 \text{ MPa}$  下进行评价,实验结果见表 1。Cu-Co 复合催化剂处理 SDBS 废水,反应进行 120 min 后,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到 64.8%,而 Cu 催化剂在相同反应条件下  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率为 55.7%,可见 Co 的复合提高了催化剂的催化效果。

表 1 添加第二活性组分对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

催化剂	出水质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率 / %
Cu	2189.3	55.7
Cu-Mn	1991.7	59.7
Cu-Fe	2070.7	58.1
Cu-Zn	1878.0	62.0
Cu-Co	1739.6	64.8
Cu-Cr	2342.6	52.6

注:催化剂的焙烧温度为  $700^\circ\text{C}$ ;反应时间 120 min,进水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  质量浓度为  $4942.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

以 Co 作为催化剂第二活性组分,Cu 为主活性组分,担载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上制备了 Cu-Co 复合催化剂。在反应条件  $280^\circ\text{C}$ 、 $p(\text{O}_2) = 3.0 \text{ MPa}$ 、反应时间 120 min、SDBS 废水初始  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  质量浓度为  $4942.1 \text{ mg/L}$  下考察 Co 的用量对催化剂活性的影响,实验结果见图 3。

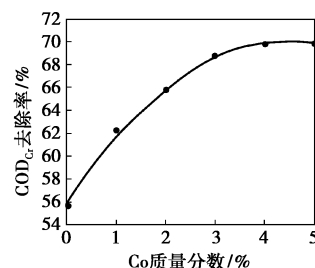


图 3 Co 质量分数对催化剂活性的影响

由图 3 可以看出,随着第二活性组分 Co 含量的增加,催化剂的催化活性也随之增加,但当含量增加到一定值时,催化活性增加趋势变得缓慢。在不加入第二活性组分时,处理 SDBS 废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率为

55.7%,随着 Co 含量的增加,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率逐渐增加,当 Co 质量分数增加到 3% 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到 68.7%,此后随着 Co 含量的增加,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率增加开始变得不明显。本次实验选择第二活性组分 Co 的质量分数为 3%。

## 2.2 掺杂电子助剂对催化效果和 $\text{Cu}^{2+}$ 流失的影响

在前述实验有较好催化效果配比的基础上,采用添加稀土元素铈和镧作为电子助剂,在反应温度  $280^\circ\text{C}$ 、 $p(\text{O}_2) = 3.0 \text{ MPa}$ 、反应时间 120 min、SDBS 废水初始  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  质量浓度为  $4\ 942.1 \text{ mg/L}$  下考察它们对催化活性的影响,实验结果见图 4。少量铈稀土组分的加入,使催化剂的活性显著提高;而镧稀土组分的加入则降低了催化剂的催化活性。这表明少量铈稀土组分对 Cu 和 Co 两种活性组分的催化能力有促进作用,这种作用可能来自于铈所具有的储氧和转移氧的能力,与过渡金属氧化物形成了协同作用,改变了它们的电子状态,同样的这也有一个选择较佳的比例问题。

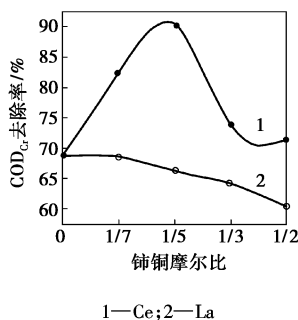


图 4 稀土元素用量对催化剂活性的影响

实验同时考察了添加不同铈含量对催化剂活性组分  $\text{Cu}^{2+}$  流失的影响,结果显示电子助剂 Ce 的添加量对催化剂的稳定性有很大的影响。在相同的反应条件下,电子助剂含量大的催化剂其流失  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度也大,在没有添加 Ce 的情况下,铜离子流失为  $1.5 \text{ mg/L}$ ,当添加的 Ce/Cu 摩尔比达到 1:2 时,铜离子流失达到  $14.8 \text{ mg/L}$ ,表明添加电子助剂将会降低催化剂的稳定性,但从  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率方面考虑,实验仍添加适量的电子助剂 Ce。

## 2.3 制备工艺条件对催化效果的影响

### 2.3.1 焙烧温度对催化活性的影响

催化剂的焙烧温度对催化活性有比较大的影响。实验分别选择  $400$ 、 $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800$ 、 $900^\circ\text{C}$  6 个温度进行了考察,不同温度下制备的催化剂比表面积和催化剂反应初活性如表 2 和图 5 所示。

表 2 焙烧温度对催化剂比表面积的影响

焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	载体	400	500	600	700	800	900
BET 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	204.7	190.6	181.4	165.7	143.8	103.2	80.4

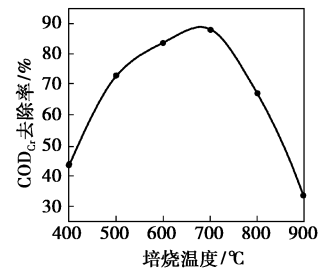


图 5 焙烧温度对催化剂活性的影响

由表 2 和图 5 可以看出,随着焙烧温度的升高,比表面积一直减少;对 SDBS 废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率随温度的升高迅速增加,  $700^\circ\text{C}$  焙烧的催化剂达到最大值,此后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率开始下降。催化剂的焙烧温度对催化剂的表面晶粒大小分布和晶体缺陷<sup>[10]</sup> 等各方面有很大的影响。高温可能会导致载体和活性组分的烧结或者活性组分晶粒长大堵塞载体孔道,造成催化剂的比表面积减少,活性下降。温度太低,催化剂各组分以及载体间的相互作用力弱,不利于催化剂的稳定,影响反应活性<sup>[11]</sup>。

实验同时考察了不同焙烧温度对催化活性组分  $\text{Cu}^{2+}$  流失的影响,结果显示焙烧温度越高,铜的流失量越低。原因可能是在高焙烧温度下,催化剂比表面积减少,存在着烧结的现象,它使得催化剂的活性组分的溶出量减少,但是催化剂性能却降低。

从晶粒迁移与烧结的角度看,在焙烧温度较低时,尚不足使 CuO 获得足够的能量迁移,仅能获得普通分散的 CuO;进一步提高焙烧温度达  $700^\circ\text{C}$ , CuO 可以获得更高的能量,迁移较为容易,可使 CuO 在载体上均匀分布,可获得高度分散的 CuO;当焙烧温度达  $800^\circ\text{C}$  时, CuO 能够进入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶格,形成稳定性更好的  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,但同时催化活性也降低了<sup>[12]</sup>。

### 2.3.2 活化时间对催化剂活性的影响

为考察焙烧时间对催化剂性能的影响,选择 3、5、10、15 h 4 种焙烧时间对相同的催化剂在  $700^\circ\text{C}$  进行活化,并对活化后的催化剂进行性能评价,结果见图 6。在焙烧时间为 5 h 时催化剂的活性最好,之后随着焙烧时间增加反而下降,在超过 10 h 后基本不再变化,这可能是随保温时间的增加,载体烧结和催化剂活性组分不断的聚集,晶体颗粒变大,堵塞催化

剂孔道,表面积活性下降,从而影响了催化剂活性。活化的保温时间达到一定时候后,催化剂的颗粒大小不再变化,达到一个稳定的状态,催化活性也不再发生变化,因此焙烧时间 5 h 比较合适。

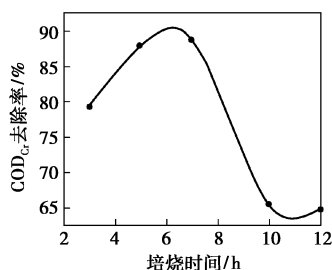
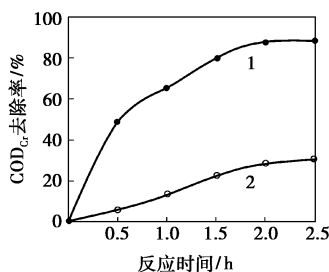


图 6 焙烧时间对催化剂活性的影响

#### 2.4 湿式氧化与催化湿式氧化的比较

采用制备的  $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CeO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  复合负载型催化剂,在反应条件  $280^\circ\text{C}$ 、 $p(\text{O}_2) = 3.0 \text{ MPa}$ 、反应时间 150 min、SDBS 废水初始  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  质量浓度为  $4\ 942.1 \text{ mg/L}$  下进行 CWAO 与 WAO 反应,比较结果见图 7。在相同反应条件下,加入催化剂后催化湿式氧化法的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率达到 88.4%,而未加催化剂的只有 30.7%。



1—CWAO;2—WAO

图 7 WAO 与 CWAO 的处理效果

#### 2.5 间歇反应考察催化剂的稳定性

采用间歇式反应装置反复利用催化剂,在一定的条件下测定各次反应的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率,考察催化剂的稳定性。在第一次反应时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到 88.7%,以后随着反应次数的增加  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率逐渐下降,最后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率维持在 80% 左右。这表明采用浸渍法制备的  $\text{Cu}-\text{Co}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在处理

SDBS 废水时具有较高的催化活性和稳定性。

### 3 结语

当浸渍液中  $\text{Cu}$  的质量分数为 4%、 $\text{Co}$  在催化剂中的质量分数为 3%、 $\text{Ce}/\text{Cu}$  摩尔比为 1/7、催化剂在  $700^\circ\text{C}$  焙烧 5 h 时制备得到的催化剂处理 SDBS 废水具有较高的活性和稳定性。制备的  $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{CeO}_2/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  复合催化剂对 SDBS 高浓度废水进行催化湿式氧化处理,在  $280^\circ\text{C}$ 、 $p(\text{O}_2) = 3.0 \text{ MPa}$ 、反应时间 150 min、SDBS 废水初始  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  质量浓度为  $4\ 942.1 \text{ mg/L}$  条件下进行反应, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到 88.4%,比未加催化剂的湿式氧化提高了 57.4%。

#### 参考文献

- [1] 范凤申,张忠祥,孙孝然.直链烷基苯磺酸钠(SDBS)的可生物处理性及其对大型蚤毒性的试验研究[J].环境科学,1988,9(6):2-7.
- [2] 祁梦兰.我国合成洗涤剂生产废水治理技术研究[J].中国环境科学,1994,14(4):296-302.
- [3] Delanghe B, Mekras C I, Graham N J D. Aqueous ozonation of surfactants: A review[J]. Ozone Sci Eng, 1991, 13(6):639-673.
- [4] Tanaka S, Ichikawa T. Effects of photolytic pretreatment on biodegradation and detoxification of surfactants in anaerobic digestion[J]. Water Sci Technol, 1993, 28(7):103-110.
- [5] Lin S H, Lin C M, Leu H G. Research note: Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation[J]. Water Res, 1999, 33(7):1735-1741.
- [6] Zor S, Yazici B, Erbil M, et al. The electrochemical degradation of linear alkylbenzenesulfonate (SDBS) on platinum electrode[J]. Water Res, 1998, 32(3):579-586.
- [7] Mishra V S, et al. Wet air oxidation[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(1):36-48.
- [8] 钟理,张浩.催化氧化法降解废水过程[J].现代化工,1999,19(5):16-19.
- [9] 赵国方,赵红斌.废水高温深度氧化处理技术[J].现代化工,2001,21(1):47-50.
- [10] 张继军,刘英俊,李能,等.CO催化氧化中氧化铜对  $\text{CeO}_2$  的调变作用[J].物理化学学报,1999,15(1):15-21.
- [11] 谭亚军,蒋展鹏,祝万鹏,等.用于有机污染物湿式铜系催化剂的稳定性研究[J].化工环保,2000,20(8):6-10.
- [12] 谭亚军,蒋展鹏,祝万鹏,等.有机污染物湿式氧化降解中  $\text{Cu}$  系列催化剂的稳定性[J].环境科学,2000,21(4):82-85. ■

### 德固赛推出新型保护浸渍剂

德固赛 (Degussa) 公司近日宣布,推出用于木材表面的浸渍型保护剂 Dynasylan® SIVO 121。该产品与目前市场上其他油漆及涂料产品相比,防水和防尘效果显著,从而极大程度上保护木材免受微生物引发的霉变困扰。相比较通常使用的油料和蜡,该产品同时适用于未经处理

或已经浸渍的木材,并且没有任何异味。产品采用非溶剂型配方,无毒无害,已获得德国化学品安全条例 (ChemG) 认证。产品涂层很薄,几乎看不见,且根据各项测试表明,产品具有极佳的抗水性;根据使用浓度,有效期可达 3 年以上。(孙焱)