

催化湿式氧化法处理糖蜜酒精废液的 催化剂研制

何星存 夏慧丽 陈孟林 喻赛波

(广西师范大学资源与环境学系, 广西 桂林 541004)

摘要:以非贵金属 Cu、Fe、Mn、Ce 为主要活性成分和 TiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备催化剂, 在高温高压下进行催化湿式氧化处理糖蜜酒精废液的试验, 考察了载体、焙烧温度、成分比对催化剂催化活性与稳定性的影响。结果表明: 催化剂 Fe-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比 3:1:1) 的催化效果好, 金属离子溶出量低, 且连续使用效果也较好。

关键词: Fe-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 催化湿式氧化; 糖蜜酒精废液; 催化剂

中图分类号: X703.5; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)09-0030-03

Study on catalysts for treating molasses alcohol wastewater by catalytic wet air oxidation

HE Xing-cun, XIA Hui-li, CHEN Meng-lin, YU Sai-bo

(Department of Resources and Environmental Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: Several composite catalysts were prepared for treating molasses alcohol wastewater by catalytic wet air oxidation (CWAO). Cu, Fe, Mn and Ce were employed as active components into these catalysts, with TiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as carriers. The effects of carrier, toasting temperature and ingredient on the catalytic activity and stability were evaluated. The results show that Fe-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:1:1 of molecular ratio) catalyst is the best one among the catalysts prepared. The leaching of metal ions from this catalyst is low. Its catalytic activity remained high in the repeated tests.

Key words: Fe-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; catalytic wet air oxidation; molasses alcohol wastewater; catalysts

糖蜜酒精废液是以糖蜜经发酵生产酒精过程中在蒸馏塔底部排出的颜色深、浓度高、难降解的酸性有机废水, 该废水含有有机物质量分数近 10%, COD_{Cr} (化学需氧量) 高达 100~140 g/L, 直接排放将给生态环境造成严重污染。因此糖蜜酒精废液的治理一直备受关注, 先后出现了许多治理方法^[1-2], 如农灌法、浓缩处理法(焚烧或生产有机肥等)、厌氧-好氧法、有效微生物群技术、生产生物制品等, 但目前还没有一种方法被普遍接受。湿式氧化法(WAO)是一种治理高浓度有机废水的技术, 近年来也有人提出了将催化剂引入 WAO 体系(即催化湿式氧化法, CWAO), 通过催化作用提高反应速率, 减少反应时间, 降低反应温度与压力, 优化反应网络。在国外已建立了一些 CWAO 工业装置, 如德国拜耳(Bayer)公司的 Loprox 低压催化湿式氧化工艺, 而我国在这方面总体上仍处于实验室研究阶段, 只建立了一些中试装置, 且研究的对象多为单一组分的模拟配制废水, 近年来才开始出现处理实际废水的报道^[3-5]。

对于糖蜜酒精废液, 目前尚未发现有用 CWAO 处理的研究报道, 而在国外对有机物浓度相对较低的其他类型的酒精废水的 CWAO 处理已取得一些初步成果^[6-7]。CWAO 的关键技术是研制高活性、高稳定性的催化剂, 而且非贵金属催化剂是其发展方向。笔者以 Cu、Fe、Mn、Ce 为主要活性成分研制处理糖蜜酒精废液的催化湿式氧化法的催化剂, 为催化湿式氧化法应用于糖蜜酒精废液的处理并彻底解决糖蜜酒精废液的污染问题提供选择。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以相应金属盐作为催化剂活性组分的来源, 采用浸渍法和共沉淀法进行催化剂的制备。在浸渍法中, 以 TiO_2 和微波条件下制备的结晶 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[8] (60 目) 为载体。在共沉淀法中, 选用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂。分别经过不同的处理过程, 最后在不同的温度下灼烧制成催化剂。

收稿日期: 2004-05-14

基金项目: 广西青年科学基金资助项目(桂科青 0135031)

作者简介: 何星存(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事水处理技术、分离方法方面的研究; 陈孟林(1965-), 男, 博士, 副教授, 主要从事水处理技术、传质与分离工程方面的研究, 通讯联系人, 0773-5846201, chmlh@gl.gx.cninfo.net。

1.2 催化剂活性评价方法

催化湿式氧化试验是在高压反应釜中进行的。预先在清洗过的反应釜容器内加入一定体积的水和一定量的催化剂,从高压氧气瓶充入一定量的氧气,加热到一定温度后,再用高压泵从进样阀打入一定体积的经中和、絮凝沉降^[9]及浓缩等预处理过的糖蜜酒精废液,反应一段时间后从取样阀取出,得到的处理液用重铬酸钾法测定 COD_{Cr},用意大利产哈纳水质分析仪测定金属离子的溶出量和 pH 值。通过 COD_{Cr}去除率和金属离子的溶出量评价催化剂的活性和稳定性。糖蜜酒精废液取自柳州某糖厂酒精车间,经预处理后 COD_{Cr}为 204 g/L、pH 值 8.03,打入反应釜与釜内的水混合后的 COD_{Cr}为 101.9 g/L。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的初选

以 Cu、Fe、Mn、Ce 为主要活性成分制得 10 种复合催化剂,列于表 1 中。在一定条件(反应温度 250℃,初始氧压 5.0 MPa,反应时间 20 min,催化剂投加量 10 g/L)下,用制得的 10 种催化剂对经过预处理的糖蜜酒精废液进行催化湿式氧化试验,处理结果如表 2 所示。

表 1 初步制备的 10 种催化剂

催化剂编号	催化剂	组分摩尔比	焙烧温度/℃
1	Cu-Fe-Mn	1:5:1	550
2	Cu-Fe	3:1	400
3	Cu-Ce	3:1	500
4	Mn-Ce	1:1	400
5	Fe-Mn	1:1	500
6	CuO-CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	3:1:1	450
7	CuO-Ag ₂ O/γ-Al ₂ O ₃	3:1:1	450
8	CuO-Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	3:1:1	500
9	CuO-MnO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	3:1:1	500
10	CuO-BaO/γ-Al ₂ O ₃	3:1:1	800

注:1~5号催化剂采用共沉淀法制备,6~10号采用浸渍法。

从表 2 可以看出,加入催化剂后湿式氧化的 COD_{Cr}去除率比无催化剂时有较大提高,处理水 COD_{Cr}降低的绝对值都在 10 g/L 以上,使处理水向排放标准靠近了一大步。尤其是 2、5、6、8、9、10 号催化剂的催化效果相当理想,出水 pH 值也基本上呈中性。但同时也看到,2、6、8、9、10 号催化剂反应后 Cu 离子溶出量较大,已超出排放标准的范围。从所获得的催化活性来看,2、5、6、8、9、10 号催化剂都值得进行配方、制备方法等方面的进一步优化研究。

当然,对 Cu 离子溶出量大的 2、6、8、9、10 号催化剂,首先要解决的是金属离子的溶出问题。出于对催化活性和稳定性的综合考虑,这里选择催化活性较好、金属离子溶出量低的 5 号催化剂作为进一步优化的研究对象。

表 2 10 种催化剂在相同条件下对糖蜜酒精废液的处理结果

催化剂编号	COD _{Cr} 去除率/%	金属离子溶出量/mg·L ⁻¹			出水 pH 值
		Cu 离子	Fe 离子	Mn 离子	
无催化剂	80.24	—	—	—	6.52
1	91.22	20.8	0.90	1.60	7.28
2	94.69	21.0	1.20	—	7.42
3	92.03	18.3	—	—	7.65
4	90.13	—	—	1.20	7.80
5	93.70	—	0.72	0.60	7.56
6	94.08	13.6	—	—	7.47
7	92.17	16.2	—	—	7.63
8	94.51	17.5	0.60	—	7.18
9	94.01	15.8	—	0.42	7.39
10	93.67	12.5	—	—	7.41

注:反应温度 250℃,初始氧压 5.0 MPa,反应时间 20 min,催化剂投加量 10 g/L。

2.2 Fe-Mn 催化剂的优化

2.2.1 载体的影响

湿式催化氧化使用的催化剂需在较长时间和较高温度下使用,稳定性尤其显得重要。有研究表明,将金属活性组分负载到一定量的载体上,不但能增强催化剂的活性,而且载体和金属组分有较强的相互作用,可以使催化剂在使用中显现优良的稳定性,减少金属离子的溶出^[10]。表 3 为 TiO₂ 和 γ-Al₂O₃ 载体对 Fe-Mn 催化剂催化活性与金属离子溶出量的影响情况(催化剂焙烧温度 500℃)。

表 3 载体对 Fe-Mn 催化剂的催化活性与金属离子溶出量的影响

催化剂组分 (摩尔比)	COD _{Cr} 去除率/%	Fe 离子溶 出量/mg·L ⁻¹	Mn 离子溶 出量/mg·L ⁻¹
Fe-Mn(1:1)	98.02	0.72	0.58
Fe-Mn/TiO ₂ (1:1:1)	98.31	0.60	0.42
Fe-Mn/γ-Al ₂ O ₃ (1:1:1)	98.52	0.33	0.20

注:反应温度 280℃,初始氧压 4.0 MPa,停留时间 60 min,催化剂投加量 10 g/L。

可见,有载体的情况比没有载体的要好,而微波条件下制备的结晶 γ-Al₂O₃ 载体又优于 TiO₂ 载体。

2.2.2 活性组分配比的优化

将不同配比的活性组分 Fe、Mn 氧化物负载于

γ - Al_2O_3 上制得不同的催化剂(焙烧温度为 500℃), 分别进行催化湿式氧化试验, 试验结果列于表 4。

表 4 不同活性组分配比下的 Fe-Mn/ γ - Al_2O_3 催化剂的催化效果与金属离子溶出量

组分 摩尔比	COD _{C_r} 去除率/%	Fe 离子 溶出量/mg·L ⁻¹	Mn 离子溶 出量/mg·L ⁻¹	出水 pH 值
1:3:1	98.58	0.39	1.60	7.82
1:2:1	97.38	0.28	0.40	7.80
1:1:1	98.52	0.33	0.20	7.78
2:1:1	98.39	0.27	0.60	7.90
3:1:1	99.04	0.18	0.30	7.87

注:反应条件同表 3。

从表 4 可看到,最佳的组分配比为 $n(\text{Fe}):n(\text{Mn}):n(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) = 3:1:1$, 此时催化效果最好,金属离子溶出量也小,出水 pH 值基本呈中性。

2.2.3 催化剂的焙烧温度

不同的焙烧温度对催化剂的活性和稳定性均有较大影响。温度过低,金属与担体相互作用太弱,不利于催化剂的热稳定性和催化活性;温度过高,金属担体由于烧结长大,降低了催化剂的活性,并且可发生晶形转变,使原来均匀、稳定的复合氧化物结构遭到破坏,从而导致金属离子溶出量变大。对此,考察了在 500、600、700℃ 3 个温度下焙烧的 Fe-Mn/ γ - Al_2O_3 (摩尔比 3:1:1)催化剂,对其催化性能和稳定性进行了比较,结果如表 5 所示,可见适宜的焙烧温度为 600℃。

表 5 焙烧温度对催化效果与金属离子溶出量的影响

焙烧温度/ ℃	COD _{C_r} 去除率/%	Fe 离子溶出量/ mg·L ⁻¹	Mn 离子溶出量/ mg·L ⁻¹	出水 pH 值
500	97.35	0.20	0.12	7.85
600	97.46	0.16	0.10	7.82
700	97.33	0.36	0.18	7.80

注:反应停留时间 30 min,其他反应条件同表 3。

2.3 催化剂的重复使用性能

打入样混合后的初始 COD_{C_r}为 104.4 g/L,在同

表 3 相同的实验条件下,对 Fe-Mn/ γ - Al_2O_3 (3:1:1)催化剂(焙烧温度 600℃)的重复使用性能进行了考察,结果如表 6 所示。当初始投加量为 10 g/L 时,连续使用 5 次,COD_{C_r}去除率仍在 98.92% 以上。

表 6 Fe-Mn/ γ - Al_2O_3 (摩尔比 3:1:1)催化剂的重复使用性能

使用次数	1	2	3	4	5
处理后 COD _{C_r} /mg·L ⁻¹	835.6	672.0	904.2	986.1	1096.0
COD _{C_r} 去除率/%	99.18	99.34	99.11	99.03	98.92

3 结语

在所制备的 10 种非贵金属复合催化剂中,Cu 系复合催化剂催化活性好,但金属离子溶出量较大,而 Fe-Mn 催化剂的催化活性较好,金属离子溶出量也低。以微波条件下制备的 γ - Al_2O_3 做载体担载金属活性组分,可提高催化剂的活性,且能减少金属离子的溶出量。当催化剂中 Fe-Mn/ γ - Al_2O_3 的摩尔比为 3:1:1,焙烧温度 600℃ 时,为催化湿式氧化法处理糖蜜酒精废液的可选催化剂。

参考文献

- [1] 陈孟林,吴颖端,倪小明,等.[J].现代化工,2002,22(增刊):170-173.
- [2] 扈胜祿,李坚斌,刘慧霞.[J].酿酒,2003,30(4):38-40.
- [3] 杨民,孙承林,陈拥军,等.[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(5):74-76.
- [4] 杨民,孙颖,王全义,等.[J].环境污染与防治,2003,25(5):274-276.
- [5] 杜鸿章,房廉清,江义,等.[J].水处理技术,1997,23(2):83-87.
- [6] Belkacemi K, Larachi F, Hamoudi S, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(6):2268-2274.
- [7] Belkacemi K, Larachi F, Hamoudi S, et al. [J]. Appl Catal, 2000, 199(2):199-209.
- [8] 魏迎旭,许磊,齐越,等.[J].催化学报,1999,20(3):243-246.
- [9] 喻赛波,陈孟林,夏慧丽,等.[J].化工时刊,2003,(10):18-20.
- [10] 吴越.催化原理[M].北京:科学出版社,1990.54. ■

你了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 贮存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室