催化湿式氧化法处理高浓度对氯苯基异氰酸酯生产废水的研究

邵 荣,戴 勇

(盐城工学院化学与生物工程学院,江苏 盐城 224003)

摘要:在固定床鼓泡式反应器连续反应装置上对对氯苯基异氰酸酯生产过程中产生的高浓度实际废水进行催化湿式氧化处理。实验表明:制备的复合负载型催化剂 $CuO\text{-}ZrO_2\text{-}CeO_2/TiO_2$ 在处理该废水时具有较好的催化活性。通过对反应温度、反应压力、反应空速、气液比和进水 pH 等工艺条件的考察,得出最佳的工艺条件为:反应温度 $T=240℃$,反应压力 $P=6.5\ MPa$,空速 $=2.0\ h^{-1}$,V(气):V(水)$=230:1$,进水 pH $=8$,在此条件下 COD_{Cr} 去除率达到 96.9%。

关键词:对氯苯基异氰酸酯;催化湿式氧化;废水处理

中图分类号:X703.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-6933(2008)06-0085-04

Catalytic wet oxidation of high-concentration p-chlorophenyl isocyanate wastewater

SHAO Rong, DAI Yong

(*College of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng* 224003, *China*)

Abstract: High-concentration p-chlorophenyl isocyanate wastewater was treated with catalytic wet oxidation technology in a continuous fixed-bed bubble column reactor. The experimental results indicate that the catalyst $CuO\text{-}ZrO_2\text{-}CeO_2/TiO_2$ showed high activity. The process parameters, such as reaction temperature, reaction pressure, space velocity, volume ratio of oxygen to wastewater and the pH of wastewater, were measured experimentally and the results show that the COD_{Cr} removal rate can reach 96.9% under optimal reaction conditions when the temperature is 240℃, pressure is 6.5MPa, space velocity is 2.0 h^{-1}, the volume ratio of oxygen to wastewater is 230, and the pH is 8.

Key words: p-chlorophenyl isocyanate; catalytic wet oxidation; wastewater treatment

催化湿式氧化技术[1-3](catalysis wet air oxidation,简称 CWAO)是在传统的湿式空气氧化技术(wet air oxidation,简称 WAO)上发展起来的。WAO 是从 20 世纪 50 年代发展起来的一种适用于处理高浓度、有毒、有害、生物难降解废水的高级氧化技术。它是在高温(125~320℃)和高压(0.5~20 MPa)条件下,以氧气为氧化剂,将有机污染物氧化分解为 CO_2 和 H_2O 等无机物或小分子有机物的化学过程[4]。与传统的生物处理方法相比,WAO 具有高效、节能和无二次污染等优点,已被广泛用于处理石油、化工、制药工业废水,城市污泥,活性炭再生和垃圾渗漏等[5]。WAO 在高温高压条件下进行,要求反应器耐高温、耐高压和耐腐蚀,故设备投资费用大。20 世纪 70 年代以后,CWAO 很快在美国、日本、欧共体等国家得到广泛深入的研究[6-7]。它在 WAO 的基础上,在反应过程中加入适宜的催化剂,使反应温度和压力降低,能有效提高氧化分解能力,加快反应速度,缩短反应时间,而且降低了成本,因此已受到普遍的关注。

对氯苯基异氰酸酯是取代脲类农药的重要有机中间体。由它合成的除虫脲、灭幼脲 3 号等几丁质合成酶抑制剂型杀虫剂,已在国内批量生产。采用光气与对氯苯胺合成法生产对氯苯基异氰酸酯具有成本低、质量可靠、易工业化批量生产的特点。目前国内产品采用 15%的二甲苯异酯溶液,并直接用于除虫脲类等农药合成,省去脱溶剂操作,合成的除虫

作者简介:邵荣(1973—),男,江苏盐城人,副教授,博士,主要从事废水治理研究工作。E-mail:123daiyong123@163.com

脲工业品纯度可达 95% ~ 98%。近几年对氯苯基异氰酸酯的发展非常迅速,但是在工业生产的同时有大量废水产生,其特点为浓度高,成分复杂,化学需氧量高,传统的方法处理较困难。

本研究以某化工企业在生产对氯苯基异氰酸酯过程中的实际高浓度废水为实验对象,以自行研制的具有高催化活性的 $CuO\text{-}ZrO_2\text{-}CeO_2/TiO_2$ 为催化剂,在固定床鼓泡式反应器连续反应装置上通过催化湿式氧化技术对其进行处理,探讨了适宜的反应工艺条件,为 CWAO 技术处理高浓度对氯苯基异氰酸酯生产废水的工业应用提供了依据。

1 实验部分

1.1 分析方法

本实验 COD 的测定采用重铬酸钾法(COD_{Cr}),按照 GB 11914—89 测定;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 测定;催化剂比表面积测定采用 BET 法,使用 CHEMBET-3000 表面测定仪测定;用 PHS-10A 型数字酸度计测定进水及出水的 pH 值。

1.2 催化剂制备

催化剂组成是以过渡金属氧化物 CuO 为主活性组分,同时复合第二活性组分 ZrO_2 和掺入电子助剂 CeO_2 而制得的非贵金属复合型催化剂。催化剂制备采用浸渍法,将 $Cu(NO_3)_2$、$Zr(NO_3)_4$、$Ce(NO_3)_4$ 按一定比例混合配置成浸渍液,将 TiO_2 载体浸渍其中,同时加入一定量的尿素作为络合剂,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 $CuO\text{-}ZrO_2\text{-}CeO_2/TiO_2$ 复合催化剂。

1.3 实验方法

实验用废水为在生产对氯苯基异氰酸酯过程中产生的高浓度有机废水,废水中主要含水合肼、二甲苯、对氯苯基脲、对氯苯胺、对氯苯基氨基甲酰氯、对氯硝基苯、对氯苯基异氰酸酯等有机物,废水中 COD_{Cr} 质量浓度为 27 560 mg/L 左右,pH 值为 4 左右。实验装置采用固定床连续鼓泡式反应器,反应器设计压力为 15 MPa,使用温度 < 400℃,反应器内径 D = 15 mm,长度 L = 600 mm。废水置于贮槽中,由高压计量泵送出,来自氧气瓶的高压氧气经减压后通过一个质量流量计与高压计量泵送出的高压液体混合;气液混合物由共同管道送入预热器,经预热后从底端进入固定床反应器;反应器置于电炉内,由统一的仪表控制加热程序,反应器由三段分别加热,以实现加热的可控性;反应器内上、下部填充石英砂,中间装催化剂,床层高度约 8 cm;反应后的高温物料由反应器上端出来,经冷凝器由水冷冷却,最后进入气液分离罐中;其中,尾气部分经背压阀放空,背压阀同时起稳定整个系统压力的作用;液相产物由气液分离罐的底部阀门采样分析。

2 实验结果与讨论

2.1 主活性组分的确定

实验选择 Cu 为主活性组分,以 TiO_2 作为载体,采用浸渍法制备 Cu 负载催化剂。在反应温度 T = 220℃、反应压力 P = 6.0 MPa,空速 = 2.0 h^{-1},V(气):V(水) = 250:1,进水 pH = 7 条件下,对对氯苯基异氰酸酯生产过程中产生的高浓度有机废水进行 WAO 和 CWAO 氧化实验,实验结果见表 1。从表 1 可以看出,加入催化剂后,废水 COD_{Cr} 去除率远大于湿式氧化法。

表 1 两种处理方法的比较

处理方式	废水初始 $\rho(COD_{Cr})$/(mg·L^{-1})	出水 $\rho(COD_{Cr})$/(mg·L^{-1})	COD_{Cr} 去除率/%
CWAO	27 560	14 165	48.6
WAO	27 560	20 450	25.8

2.2 添加第二组分及电子助剂对催化剂性能的影响

根据过渡金属氧化物对氧化反应的活性模型[8-9],本实验以 CuO 为活性主组分与第二活性组分 ZrO_2 与电子助剂 CeO_2 复合制备催化剂,在反应温度 T = 220℃、反应压力 P = 6.0 MPa,空速 = 2.0 h^{-1},V(气):V(水) = 250:1,进水 pH = 7 条件下,用制备的复合催化剂处理对氯苯基异氰酸酯生产过程中产生的高浓度有机废水,实验数据见表 2。

表 2 添加 ZrO_2 和掺入电子助剂 CeO_2 对催化活性的影响

催化剂	废水初始 $\rho(COD_{Cr})$/(mg·L^{-1})	出水 $\rho(COD_{Cr})$/(mg·L^{-1})	COD_{Cr} 去除率/%
Cu	27 560	14 165	48.6
Cu-Zr	27 560	10 969	60.2
Cu-Ce	27 560	11 741	57.4
Cu-Zr-Ce	27 560	5 347	80.6

由表 2 可知,添加第二活性组分 Zr 后 COD_{Cr} 去除率提高了 11.6%;Cu-Zr 催化剂在未加入 CeO_2 时,COD_{Cr} 去除率为 60.2%,加入了 CeO_2 后,COD_{Cr} 去除率提高到 80.6%,表明添加 ZrO_2 和掺入电子助剂 CeO_2 能显著提高催化剂的催化活性。

2.3 最佳反应工艺条件的确定

2.3.1 反应温度的影响

在反应压力 P = 6.0 MPa,空速 = 2.0 h^{-1},V(气):V(水) = 250:1,进水 pH = 7 的条件下,在温度分别为 180℃、200℃、220℃、240℃、260℃和 280℃下进行高浓度对氯苯基异氰酸酯生产废水催化氧化实验,COD_{Cr} 去除率随反应温度的变化曲线如图 1 所示。

由图 1 可以看出,温度对 COD_{Cr} 去除率的影响

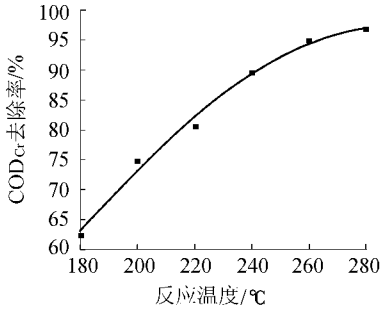

图 1　反应温度对 COD_{Cr}去除率的影响

显著，在温度为180℃时，COD_{Cr}去除率只有 62.4%，当温度升高到 240℃时 COD_{Cr}去除率提高到 89.6%，260℃时提高到 94.8%，继续提高温度到 280℃，COD_{Cr}去除率为 96.7%。对于催化湿式氧化处理工艺，提高反应温度是提高处理效果的有效方法。但提高温度必然会遇到反应器造价昂贵，工艺流程复杂，安全性能降低，能量消耗过大等问题，综合各方面考虑，实验选择最佳反应温度为 240℃。

2.3.2　反应压力的影响

为考察反应压力的影响，在反应温度 T = 240℃，空速 = 2.0 h^{-1}，V(气)：V(水) = 250∶1，进水 pH = 7 条件下，在反应压力分别为 5.0 MPa，5.5 MPa，6.0 MPa，6.5 MPa，7.0 MPa，7.5 MPa 作用下进行催化湿式氧化实验，反应压力对催化湿式氧化效果的影响见图 2。

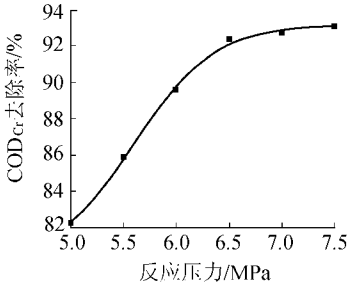

图 2　反应压力对 COD_{Cr}去除率的影响

与温度变化比较而言，压力变化对 COD_{Cr}去除率的影响相对较小。由图 2 可见，反应压力从 5.0 MPa上升到 6.5 MPa 时，COD_{Cr}去除率由 82.3%提高 92.4%，但是由 6.5 MPa 提高到 7.5 MPa 时，COD_{Cr}去除率几乎没有变化，表明此时压力对反应的影响已经不再明显，因此实验选择反应压力为 6.5 MPa。

2.3.3　反应空速的影响

在反应温度 T = 240℃，反应压力 P = 6.5 MPa，V(气)：V(水) = 250∶1，进水 pH = 7 的条件下，考察反应空速对催化湿式氧化高浓度对氯苯基异氰酸酯生产废水处理效果的影响，COD_{Cr}去除率随空速的变化曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出，相对于反应温度和反应压力

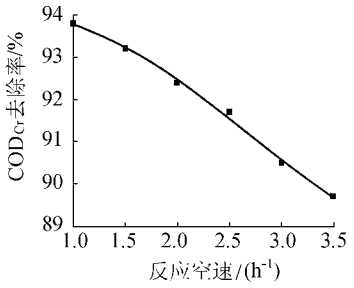

图 3　反应空速对 COD_{Cr}去除率的影响

而言，反应空速对催化湿式氧化高浓度对氯苯基异氰酸酯生产废水 COD_{Cr}去除率的影响最小。总体而言，随着反应空速的增大，COD_{Cr}去除率有所降低，但幅度不大。综合考虑废水处理量和 COD_{Cr}去除率的平衡，本实验选择反应空速为 2.0 h^{-1}。

2.3.4　气液比的影响

在反应温度 T = 240℃，反应压力 P = 6.5 MPa，空速 = 2.0 h^{-1}，进水 pH = 7 条件下，考察气液比对催化湿式氧化高浓度对氯苯基异氰酸酯生产废水处理效果的影响，COD_{Cr}去除率随气液比的变化曲线如图 4 所示。

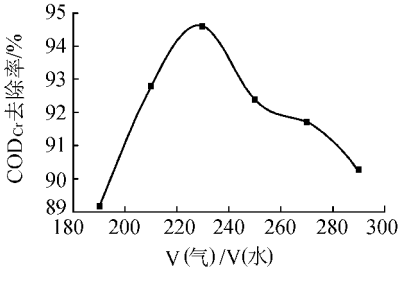

图 4　气液比对 COD_{Cr}去除率的影响

氧气的加入量对废水处理效果有一定的影响。如果氧气量不足，湿式氧化反应进行不充分，进而影响湿式氧化效果；但如果空气量过大，则线速度过大，又会破坏气、液、固三相的最佳接触状态，不利于湿式氧化反应，导致去除率的降低。因此对于特定组成和浓度的废水，有一个最佳的气液比。从图 4 可以看出最佳的 V(气)：V(水) = 230∶1，在此条件下 COD_{Cr}去除率达到 94.6%。

2.3.5　废水 pH 值的影响

在催化湿式氧化的反应中，废水的 pH 值对催化氧化效果也有一定的影响。利用 NaOH 调节原水的 pH 值，在反应温度 T = 240℃、反应压力 P = 6.5 MPa，空速 = 2.0 h^{-1}，V(气)：V(水) = 230∶1 条件，考察了 pH 对催化湿式氧化效果的影响，结果见图 5。

从图 5 可以看出，随着 pH 值的升高，COD_{Cr}去除率升高。在 pH 值为 4(原水)时，COD_{Cr}去除率为 80.6%，pH 值升高到 8 时，COD_{Cr}去除率升高到 96.9%，继续升高 pH 值，COD_{Cr}去除率增加不是很明

显。实验同时考察了废水 pH 值对铜的溶出也有很大的影响,结果见图 6。

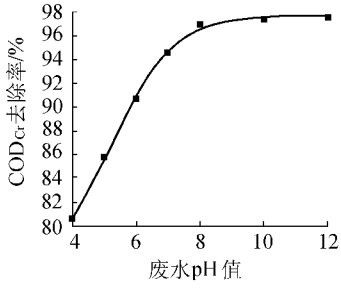

图 5　pH 值对 COD_{Cr} 去除率的影响

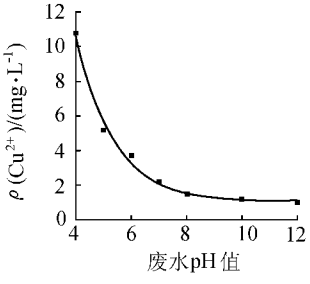

图 6　废水不同 pH 值对 Cu^{2+} 流失的影响

从图 6 可以看出,pH 值对活性组分 Cu^{2+} 的流失影响很大,在酸性条件下 Cu^{2+} 溶出量较大;随着 pH 值增高,Cu^{2+} 溶出量显著减少。在 pH 值为 12 时 Cu^{2+} 的溶出量只有 1.0 mg/L,而在 pH 值为 4 时 Cu^{2+} 的溶出量达到 10.8 mg/L。可见 pH 值的升高能有效地控制 Cu^{2+} 的溶出,有利于催化剂的稳定。综合考虑加碱调节 pH 值要兼顾操作费用和设备防腐,实验选择 pH 值为 8 的废水进行反应。

2.4　催化剂稳定性的考察

在反应温度 $T = 240℃$、反应压力 $P = 6.5$ MPa,空速 $= 2.0\ h^{-1}$,V(气):V(水) = 230:1,进水 pH = 8 条件下考察催化剂的活性随时间的变化,实验结果见图 7。

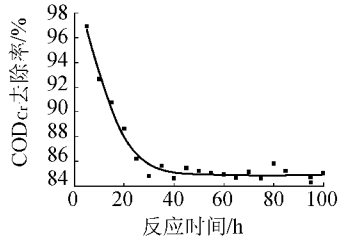

图 7　反应时间对催化剂稳定性的影响

从图 7 的稳定性实验可以看出,催化剂在反应 5 h 后 COD_{Cr} 去除率可以达到 96.9%,以后随着反应时间的增加 COD_{Cr} 去除率逐渐下降,最后 COD_{Cr} 去除率维持在 85% 左右。表明采用浸渍法制备的 Cu-Zr-Ce/TiO_2 催化剂在处理对氯苯基异氰酸酯的高浓度有机废水时具有较高的催化活性和稳定性。

3　结　论

a. 与湿式氧化法比较,采用 CuO 和 Cu-Zr 复合催化剂能有效地改善催化效果。

b. 电子助剂的掺入可以有效地改善催化剂的性能,制备的 Cu-Zr-Ce 氧化物复合催化剂具有较高的催化活性和稳定性。

c. 以自制 CuO-ZrO_2-CeO_2/TiO_2 催化剂对对氯苯基异氰酸酯的高浓度有机废水进行催化湿式氧化处理,在反应温度 $T = 240℃$,反应压力 $P = 6.5$ MPa,空速 $= 2.0\ h^{-1}$,V(气):V(水) = 230:1,进水 pH = 8,COD_{Cr} 初始质量浓度为 27 560 mg/L 条件下,COD_{Cr} 去除率可以达到 96.9%,反应 100 h COD_{Cr} 去除率仍能达到 85%。

参考文献:

[1] 唐文伟,顾国维.废水处理中催化湿式氧化技术研究进展[J].上海环境科学,1999,18(5):220-222.

[2] 杜鸿章.难降解高浓度有机废水催化湿式氧化净化技术:高活性、高稳定性的湿式氧化催化剂的研制[J].水处理技术,1997,23(2):83-87.

[3] 杨民,杜书.催化湿式氧化处理碱渣废水的研制[J].环境工程,2001,19(1):13-15.

[4] MISHRA V S,VIJAYKUMAR V,JOSHI J B. Wet air oxidation [J]. Ind Eng Chem Res,1995,34(1):2-48.

[5] LUCK F. Wet air oxidation:past, present and future [J]. Catalysis Today,1999,(53):81-91.

[6] WILHELMI A R,KNOPP P V. Wet air oxidation-an alternative to incineration[J]. Chem Eng Prog,1979,75(8):46-52.

[7] STUCKLEYD D C,MACARTY P L. The effect of treatment on anaerobic biodegradability[J]. Water Res,1984,(18):1342-1352.

[8] 戴维·L·特里姆.工业催化剂的设计[M]. 北京:化学工业出版社,1984.

[9] 黄仲涛,林维明,庞先桑,等.工业催化剂的设计和开发[M]. 北京:化学工业出版社,1991.

(收稿日期:2008-02-25　编辑:高渭文)