



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201907047

中图分类号 X703

文献标识码 A

靳承煜, 文传选, 孙文静, 等. 贵金属催化剂活性组分分布对催化湿式氧化处理非达霉素提炼废水的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1162-1169.

JIN Chengyu, WEN Chuanxuan, SUN Wenjing, et al. Influence of noble catalyst active component distribution on treating wastewater from fidaxomicin extract and purify process by catalytic wet air oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1162-1169.

贵金属催化剂活性组分分布对催化湿式氧化处理非达霉素提炼废水的影响

靳承煜^{1,2}, 文传选³, 孙文静¹, 吴慧玲^{1,2}, 谭向东^{1,2}, 韩培威⁴, 李先如⁵, 卫皇翌¹, 任吉中¹, 孙承林^{1,*}

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 洁净能源国家实验室, 大连 116023

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 中国兵器工业集团有限公司, 北京北方节能环保有限公司, 北京 100070

4. 北京石油化工学院化学工程学院, 北京 102617

5. 中国科学院大连化学物理研究所, 张家港产业技术研究院有限公司, 张家港 215600

第一作者: 靳承煜(1991—), 男, 博士研究生。研究方向: 催化湿式氧化技术。E-mail: jinchengyu@dicp.ac.cn

*通信作者: 孙承林(1963—), 男, 硕士, 研究员。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: clsun@dicp.ac.cn

摘要 采用均匀型和蛋白型 Ru/TiO₂ 催化剂为湿式氧化催化剂, 应用于催化湿式氧化非达霉素提炼废水, 以出水 COD 和 TOC 去除率作为指标来评价 2 种催化剂的催化活性差异; 采用实验室连续评价装置对柱状颗粒催化剂在不同 pH、不同废水流量和不同温度下处理非达霉素提炼废水进行了优化评价。结果表明: 在 265 °C、pH=4.1、废水流量为 10 mL·h⁻¹ 时, 催化剂的催化活性最高, 故确定此条件为该废水处理的最优条件; 同时对比较均匀型和蛋白型 2 种催化剂, 蛋白型催化剂具有更高的催化效率; 结合 SEM 及 N₂-物理吸附结果, 推断蛋白型催化剂活性组分集中分布在催化剂颗粒的较浅层, 有利于降低反应过程中的扩散阻力, 提高贵金属活性组分的利用率, 进而提高催化剂的催化活性。以上结果对开发高效湿式氧化催化剂, 充分利用贵金属活性组分降低催化剂成本具有十分重要的意义。

关键词 蛋白型催化剂; 催化湿式氧化; 制药废水; 化学耗氧量; 贵金属

随着人类社会经济的发展和人口的不断增长, 人们对医药的需求不断扩大, 大量的制药企业涌现, 同时也产生了大量的制药废水。这些废水中往往含有许多对微生物有毒有害的抗生素类化合物以及难降解有机物, 使用一般的生化处理方法难以达到较好的处理效果。而目前较常使用的 Fenton 氧化、臭氧氧化及光催化氧化技术处理废水的能力有限, 对于化学耗氧量 (COD) 较高的制药废水处理效果不佳^[1-4]。因此, 在处理高浓度制药废水的过程中, 湿式氧化以及在其基础上发展起来的催化湿式氧化技术越来越受到人们的关注。

收稿日期: 2019-07-09; 录用日期: 2019-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51878643)

湿式氧化技术是20世纪50年代发展起来的一种高级氧化技术，该技术是在高温(120~350 ℃)和高压(0.5~20 MPa)条件下，在液相中以空气或氧气作为氧化剂，氧化降解水体中呈溶解态或悬浮态有机物及还原态无机物的一种水处理方法^[5-6]。在此基础上引入催化剂，可以有效提高废水中有机物的降解效率，降低该过程中的苛刻条件，降低对设备制造的要求^[7]。因此，催化剂是催化湿式氧化过程中的关键所在，合理地设计和选择催化剂可以有效地提高废水处理效率，降低设备制造费用。

目前，在催化湿式氧化应用过程中，使用最多的催化剂是应用于固定床反应器的Ru/TiO₂催化剂^[8-10]。在该过程中，溶解在水中的氧气分子在贵金属活性位点上被催化活化成·OH等具有较强氧化能力的活性氧物种，参与氧化水体中或吸附在催化剂表面的有机物^[11-13]。因此，较高的贵金属负载量和较高的贵金属分散度意味着较多的催化活性位参与催化反应，进而提高水相中有机物的降解效率。然而考虑到催化剂制备过程中的经济成本问题，大幅提高贵金属负载量是不可行的。从催化反应宏观动力学角度分析，催化氧化过程主要发生在固体催化剂表面及表面以下较浅层^[14-15]，有机物和溶解氧扩散到达催化剂内部的数量较少，因此，均匀型催化剂在催化湿式氧化过程中其贵金属活性组分的利用率较低。蛋壳型或蛋白型催化剂由于其催化活性组分主要分布在催化剂颗粒的外侧，有利于减小传质带来的催化效率损失，充分发挥活性组分的催化活性。在处理实际工业废水的过程中，水质情况较为复杂，蛋白型催化剂相比蛋壳型具有更大的优势，由于活性最高的蛋白层外侧还存在一层蛋壳层，其可有效阻隔降低废水中的有害成分对蛋白层活性的毒害作用^[16]。因此，研究蛋白型催化剂在处理实际工业废水中的应用，具有十分重要的意义。

本研究使用蛋白型和均匀型柱状催化剂湿式氧化处理非达霉素提炼废水(主要有机成分是乙酸乙酯及乙醇)，首先在不同pH、不同反应温度以及不同废水流量下对催化湿式氧化反应条件进行优化，平行对比了2种催化剂的催化活性，蛋白型催化剂COD去除率可达98.9%，比均匀型催化剂的催化效率提高了约30%。同时，利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、物理吸附分析及X射线荧光光谱(XRF)等测试方法对催化剂的材料性质等进行了表征分析，进而推测了蛋白型催化剂较高催化活性的原因。本研究为催化湿式氧化体系中贵金属催化剂活性组分的高效利用提供了一种切实可行的方法，对制备高效低成本的贵金属催化剂具有重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

本研究所使用的蛋白型Ru/TiO₂催化剂及均匀型Ru/TiO₂催化剂均为本课题组研发制备的商品化催化剂，其氧化钌的负载量为(1±0.05)%^[17]。

1.2 催化剂表征

采用PANalytical公司生产的Magix 601型仪器分析催化剂元素成份及含量；采用QuantaChrome公司生产的QUADRASORB SI型中空吸附仪分析催化剂的孔径分布；采用Empyrean-100型X射线衍射仪分析催化剂物象；采用配备有HORIBA 7593-H型能谱的Hitachi S4800型扫描电子显微镜对柱状催化剂的横截面进行线扫描能谱分析。

1.3 催化剂评价

催化剂评价所用装置为本课题组自行开发研制的催化湿式氧化连续实验室评价装置，配备有液体输送计量泵、空气质量流量计、气液控制阀门等控制单元，实验装置示意图如图1所示。

将制备得到的蛋白型柱状Ru/TiO₂催化剂10 mL置于固定床反应器中用于评价，调节废水流量为10 mL·h⁻¹，空气流量为20 mL·min⁻¹，LHSV=1 h⁻¹，反应压力为6.7 MPa，运行稳定12 h后取样，测定出水总有机碳(TOC)和化学耗氧量(COD)。

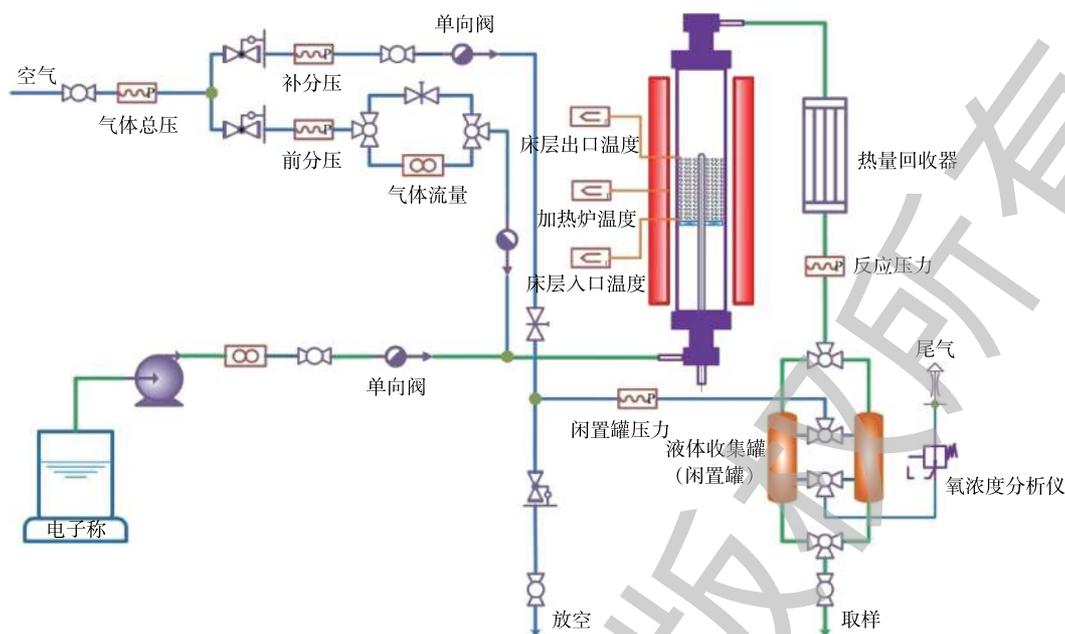


图1 催化湿式氧化实验室评价装置示意图

Fig. 1 Diagram of bench-scale equipment for catalytic wet air oxidation evaluation

1.4 实验废水水质分析

本研究所用废水为非达霉素提炼废水，废水中主要有有机物包括乙酸乙酯、乙醇及抗生素等。其废水进水主要指标如下：COD为 $24\ 080\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，TOC为 $7\ 560\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH为4.1。

2 结果与讨论

2.1 催化湿式氧化条件优化及不同催化剂催化活性对比

图2反映了不同温度、不同废水流量、不同pH条件对蛋白型催化剂湿式氧化废水COD与TOC去除率的影响。可以看出，随着温度的升高，催化活性越高，COD去除率升高；而当废水流量变大，由于单位体积废水中溶解氧利用率降低，导致催化氧化速率降低，COD去除率降低；同时，随着pH的升高，催化速率也受到了影响，COD去除率变小。因此，在催化湿式氧化非达霉素提取废水过程中，高温、低废水流速、低pH更加有利于催化降解过程的进行。在此优化条件基础上，本研究得出最优反应条件为 $265\ ^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}=4.1$ ，废水流量为 $10\ \text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

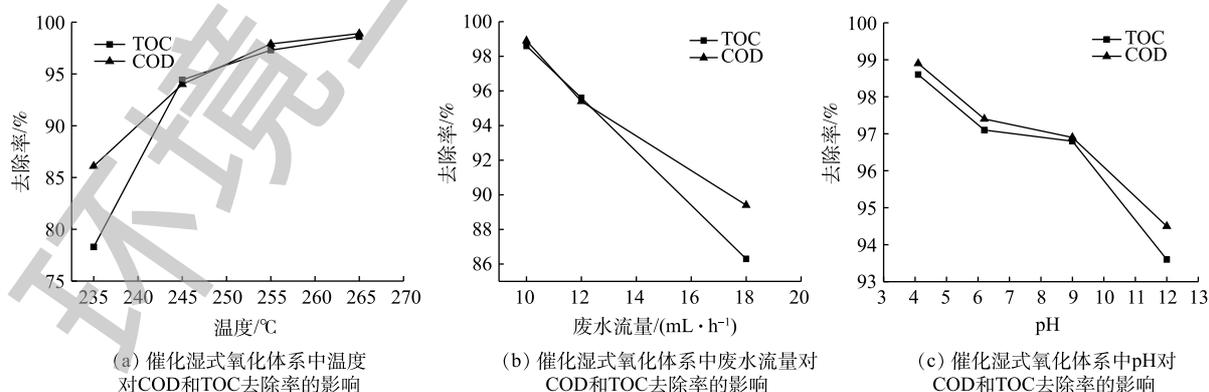


图2 不同条件对蛋白型催化剂催化湿式氧化制药废水COD与TOC去除率的影响

Fig. 2 Effect of operating condition on COD and TOC removal by egg-white catalysts during CWAO process

图3反映了湿式氧化体系及加入不同活性组分分布催化剂后的催化湿式氧化体系中，非达霉素废水COD及TOC去除率的差异。由图3可知，在无催化剂的湿式氧化系统里，该废水的污染物降解效果较差，其TOC去除率为66%，COD去除率仅为55%左右；而相同操作条件下，加入均匀型催化剂后，TOC去除率达到75%，COD去除率也提高到70%。而蛋白型催化剂具有更高的催化效率，其对该制药废水的TOC去除率达到98.6%，COD的去除率达到98.9%。对比蛋白型催化剂和均匀型催化剂，发现蛋白型催化剂在催化反应过程中具有更高的催化活性。

图4反映了蛋白型催化剂与均匀型催化剂长期运行的稳定性评价结果。在实验最优条件下运行96 h，2种催化剂的催化活性并未有明显降低，这说明贵金属催化剂在催化降解该制药废水过程中有较好的催化稳定性。然而，蛋白型催化剂在相同的条件下具有更高的污染物降解效率，因此，将贵金属活性组分集中分散在催化颗粒外层或较浅层(蛋白层)是一种高效利用催化剂中贵金属活性组分的策略。

2.2 催化剂表征及机理推测

2种催化剂的组成成分主要是TiO₂载体和RuO₂活性组分。XRF分析结果显示，均匀型催化剂中RuO₂含量为1.04%，TiO₂含量为97.2%；蛋白型催化剂中RuO₂含量为1.03%，TiO₂含量为97.0%。对比2种催化剂中各主要成分，发现其相对含量几乎相同，无较大差别。因此，以上结果可以证明，蛋白型催化剂可以在使用相同含量的贵金属活性组分的条件下达到更高的底物降解率，从而提高催化反应效率。

由图5可知，扫描电镜结果显示，柱状催化剂的截面直径约为3~4 mm。结合EDX线扫描能谱图可知，在距离表面约0.6 mm处有一较亮的环形薄层(蛋白层)，其负载活性组分Ru的EDX响应信号为80，含量远高于催化剂其他部分；而均匀型催化剂的截面EDX线扫描结果显示，Ru元素EDX信号约为5~10，含量分布相对较为均匀。对比2种催化剂EDX，发现蛋白型催化剂其蛋白层Ru金属含量是均匀型催化剂相应位置Ru含量的10~20倍，这将极大提高催化剂在该层的催化活性。结合催化湿式氧化废水的实验评价结果，由此可推测，有机物的催化降解过程主要发生在催化剂颗粒的表层和较浅层。至于催化剂颗粒的核心内部，由于扩散阻力等因素的存在，贵金属活性组分的利用率较低，使其催化降解速率较低。因此，将活性组分集中分布在催化剂颗粒表层及较浅层是有效提高催化湿式氧化降解有机物过程中贵金属利用率的有效方法。

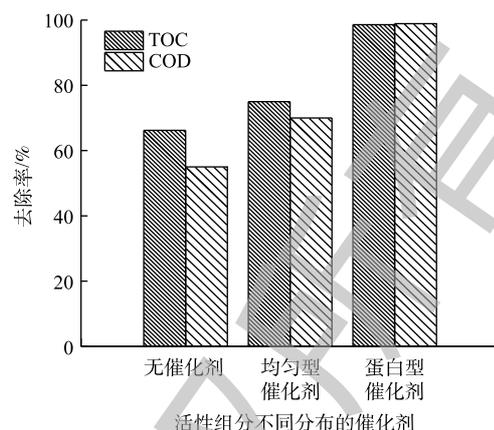


图3 蛋白型催化剂与均匀型催化剂催化湿式氧化废水TOC及COD去除率对比

Fig. 3 Comparison of TOC and COD removal rates by using egg-white type catalyst and uniform type catalyst

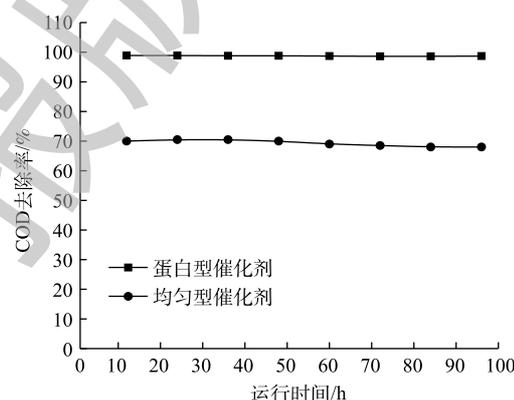


图4 蛋白型催化剂与均匀型催化剂催化湿式氧化该制药废水连续运行稳定性评价

Fig. 4 Stability evaluation during continuous operation of catalytic wet air oxidation process using egg-white type catalyst and uniform type catalyst

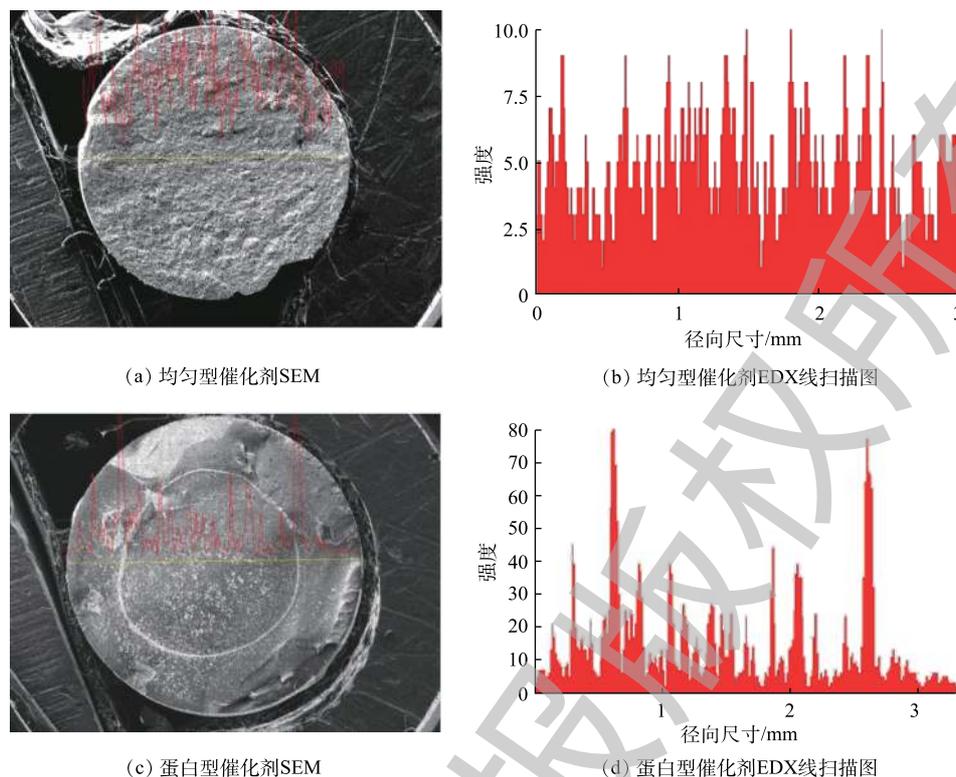


图5 蛋白型催化剂和均匀型催化剂截面SEM图及Ru元素EDX线扫描图

Fig. 5 SEM images of cross profile of egg-white type and uniform type catalysts and the line scanning pictures of Ru by EDX

1982年, MORBIDELLI等^[18]提出了 δ -函数分布理论,认为把催化剂的活性组分全部集中沉积在某一无限薄层位置可以有效提高催化剂的有效因子,进而提高表观活性。由图6可知,蛋白型催化剂的活性组分Ru主要分布在蛋白层,蛋白层的厚度约为 $20\ \mu\text{m}$,主要集中在表层下方 $0.5\sim 0.7\ \text{mm}$ 处。结合蛋白型催化剂在催化湿式氧化过程中的表观活性评价(图3),蛋白型催化剂的这种不均匀分布恰好印证了 δ -函数分布理论在催化湿式氧化催化剂中的正确性。此外,对截面的表面进行SEM扫描后显示,催化剂是由细小颗粒堆积而成,存在大量的堆积孔道,这有利于反应底物向催化剂内部扩散并到达反应活性最高的蛋白层。

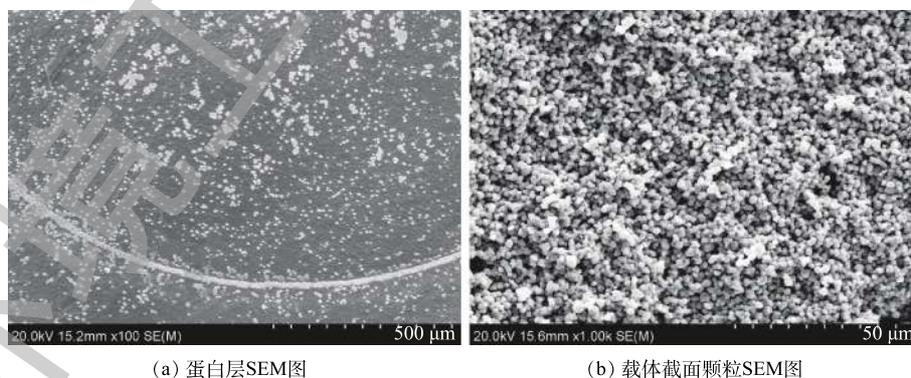


图6 蛋白型催化剂截面SEM图

Fig. 6 SEM images of cross profile for egg-white type catalyst

图7为蛋白型催化剂的物理吸附曲线。根据BET方程,该催化剂的比表面积为 $14.0\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.1\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 $24.6\ \text{nm}$ 。由图7可知,该曲线为IV型吸附等温线,因此,可以判

断所制备的 Ru/TiO₂ 催化剂为介孔材料，其中孔结构也可以从平均孔径数据看出。根据 IUPAC 关于滞后环的分类，属于 H2 型滞后环，其孔道结构为“墨水瓶”状的孔道结构^[19]。因此，该催化剂除 SEM 图 (图 6(b)) 看到的堆积孔隙外，同时具有较多的孔径较均一的介孔孔道和充足的比表面积，这有利于蛋白型催化剂在蛋白层的集中分布，且保持催化活性组分的较高分散度。

由图 8 可知，该蛋白型催化剂的催化剂结晶良好， $2\theta=25.3^\circ$ 处的衍射峰对应 (101) 晶面，属于锐钛矿晶型。在 XRD 图谱中，没有发现 Ru 物种的衍射峰，表明活性组分 Ru 在 TiO₂ 载体上具有良好的分散度，有利于催化活性组分在催化反应中更好地发挥催化作用。

在催化湿式氧化体系中，柱状颗粒催化剂参与催化反应，显然，反应底物在催化剂表面的浓度最高，由于催化剂材料对反应底物的吸附作用的存在而导致催化剂内部浓度不断降低。因此，对于均匀型催化剂，其中心部分的活性组分的催化效率将明显低于其表面活性组分的催化效率，从而导致贵金属活性组分利用率的损失。此外，由于实际废水的水质情况复杂，有可能造成均匀型催化剂催化效率最高的表面催化位点被掩盖或中毒失活等问题，从而使催化剂的催化效率大大降低。而蛋白型催化剂活性组分主要集中在蛋白层，其催化活性也是最高的。由于催化剂表面存在丰富的堆积孔隙等，可以使反应底物较为容易地到达催化活性最高的蛋白层，参与催化反应，而较大的悬浮颗粒则被蛋壳层阻挡在催化剂颗粒外侧，防止催化剂的活性位点被掩盖等问题的发生，使得催化剂可以持续有效地发挥其催化活性。

3 结论

1) 该蛋白型催化剂化学性质稳定，在较低 pH、较高温度以及水中溶解氧充足的条件下更容易对该制药废水达到较高的 COD 和 TOC 去除率。

2) 蛋白型催化剂应用于催化湿式氧化体系，可在贵金属负载量相同的情况下，大幅提高催化剂的催化效率，减少传质所带来的效率损失。其对该制药废水的 COD 去除率为 98.9%，对 TOC 去除率为 98.6%，相比较于均匀型催化剂，其对 COD 去除率提高了 28.9%，对 TOC 去除率提高了 23.6%。

3) 本研究所提及蛋白型催化剂贵金属活性组分主要集中在催化剂表面以下 0.5~0.7 mm 处的蛋白层，距离表面较近，这有利于减小有机物的传质阻力，提高催化剂中贵金属活性组分的利用率，这也是蛋白型催化剂具有较高表观催化活性的主要原因。

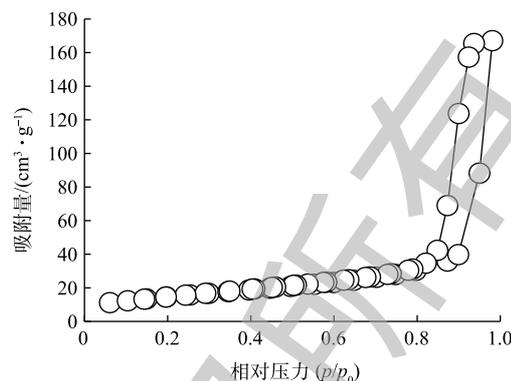


图 7 蛋白型催化剂 N₂ 物理吸附-脱附曲线及孔径分布

Fig. 7 N₂ adsorption-desorption curve and pore diameter distribution of the egg-white type catalyst

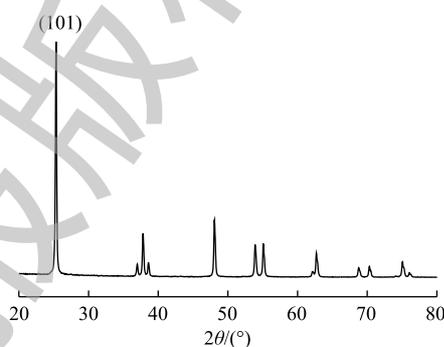


图 8 蛋白型催化剂 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of egg-white type catalyst

参考文献

- [1] 彭瑾, 殷井云, 田学鹏. 制药废水现状及处理技术研究概述[J]. 污染防治技术, 2018, 31(1): 26-28.
- [2] 王成文. 制药废水处理技术的应用研究[J]. 资源节约与环保, 2016(5): 62-68.
- [3] KANAKARAJU D, GLASS B D, OELGEMÖLLER M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 219: 189-207.
- [4] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review[J]. *Water Research*, 2018, 139(1): 118-131.
- [5] ZHOU L, CAO H, DESCORME C, et al. Wet air oxidation of indole, benzopyrazole, and benzotriazole: Effects of operating conditions and reaction mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 496-503.
- [6] 陈拥军, 窦和瑞, 杨民, 等. 催化湿式氧化法在苯酚废水预处理中的应用研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(6): 19-22.
- [7] JING G, LUAN M, CHEN T. Progress of catalytic wet air oxidation technology[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 9(S2): 1208-1213.
- [8] MONTEROS A E D L, LAFAYE G, CERVANTES A, et al. Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 564-569.
- [9] SONG M, WANG Y, GUO Y, et al. Catalytic wet oxidation of aniline over Ru catalysts supported on a modified TiO₂[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(7): 1155-1165.
- [10] DÜKKANC M, GÜNDÜZ G. Catalytic wet air oxidation of butyric acid and maleic acid solutions over noble metal catalysts prepared on TiO₂[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(6): 913-919.
- [11] ROBERT R, STÉPHANE B, RICQ N, et al. Intermediates in wet oxidation of cellulose: Identification of hydroxyl radical and characterization of hydrogen peroxide[J]. *Water Research*, 2002, 36(19): 4821-4829.
- [12] SUSHMA, MANJARI K, SAROHA A K. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228: 169-188.
- [13] 孙承林, 卫皇翌, 徐爱华. 技术原理, 催化湿式氧化技术原理及工程应用[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [14] 赵振兴. 贵金属氧化催化剂颗粒及其固定床反应器的整体优化[D]. 杭州: 浙江大学, 1992.
- [15] 唐晓东, 王豪, 汪芳. 工业催化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [16] ZHUANG Y Q, CLAEYS M, STEEN E V. Novel synthesis route for egg-shell, egg-white and egg-yolk type of cobalt on silica catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 301(1): 138-142.
- [17] 孙承林, 孙文静, 卫皇翌, 等. 催化湿式氧化处理丙烯酸废水催化剂及其制备方法和应用: 201610504195.2[P]. 2016-07-01.

- [18] MORBIDELLI M, VARMA A. Parametric sensitivity and runaway in tubular reactors[J]. *AIChE Journal*, 1982, 28(5):705-713.
- [19] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 2015, 38(1): 25.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Influence of noble catalyst active component distribution on treating wastewater from fidaxomicin extract and purify process by catalytic wet air oxidation

JIN Chengyu^{1,2}, WEN Chuanxuan³, SUN Wenjing¹, WU Huiling^{1,2}, TAN Xiangdong^{1,2}, HAN Peiwei⁴, LI Xianru⁵, WEI Huangzhao¹, REN Jizhong¹, SUN Chenglin^{1,*}

1. Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. China North Energy Conservation Environment Protection Co. Ltd., China North Industries Group Corporation Limited, Beijing 100070, China

4. School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

5. Zhangjiagang Industrial Technology Research Institute Co. Ltd., Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Zhangjiagang 215600, China

*Corresponding author, E-mail: clsun@dicp.ac.cn

Abstract The uniform type and egg-white type Ru/TiO₂ catalyst were applied for catalytic wet air oxidation of an actual wastewater from fidaxomicin extract and purify process, the effluent COD and TOC removal were taken to evaluate the catalytic activity of these two catalysts. The experiments were conducted on a bench-scale continuous equipment to evaluate and optimize the cylindrical particle catalyst under different pH, influent rate and temperature. The results demonstrated that the highest catalytic activity could be achieved under the conditions of 265 °C, pH=4.1 and influent rate of 10 mL·h⁻¹. And at this optimized condition, the egg-white type catalyst showed higher catalytic efficiency than the uniform type catalyst. Combined with the SEM images and N₂ physical absorption-desorption data, we deduced that the active component of egg-white type catalyst existed in the shallow layer of the catalyst particle which could reduce the diffusion resistance, improve the utilization of noble metal component and then the catalytic activity. This work is very important for developing efficient catalysts in catalytic wet air oxidation and making full use of noble-metal active component to reduce the cost of catalyst preparation.

Keywords egg-white type catalyst; catalytic wet air oxidation; pharmaceutical wastewater; chemical oxygen consumption; noble metal