

湿式催化氧化法处理含高浓度甲醛的草甘膦废水

魏日出^{1,2}, 陈洪林², 张小明^{2*}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 草甘膦结晶母液经蒸发或纳滤浓缩回收后, 产生大量含有高浓度甲醛的废水, 常规的废水处理方法难以达到回用或排放要求. 以过量溶液浸渍法制备的 Pt-Bi-CeO₂/AC 为催化剂, 采用湿式催化氧化法处理 2.5% 的 HCHO 溶液, HCHO 去除率高达 99.9% 以上, COD 去除率达到 96.6%. 采用 Pt-Bi-CeO₂/AC 催化剂对含低浓度草甘膦 (PMG, 50 mg/L) 的生产废水直接进行湿式催化氧化处理, 催化剂使用 23 次后, HCHO 去除率稳定在 85% 左右, COD 去除率稳定在 87% 左右, 催化剂具有良好的稳定性. 湿式催化氧化处理后的废水可直接回用于 PMG 生产. 采用固定床湿式催化氧化装置处理 HCHO 溶液以及 PMG 生产废水, 处理效果也非常理想, 连续使用 720 h, 催化剂的稳定性能良好. 通过 XRD、N₂ 吸附-脱附、HRTEM、ICP-OES 和 XPS 等分析手段对催化剂进行了系统表征.

关键词: 甲醛; 草甘膦废水; 湿式催化氧化; 废水回用; 环保

中图分类号: O643.32⁺²

文献标志码: A

草甘膦 (PMG) 是我国最大的农药出口品种, 其主流工艺之一为亚氨基二乙酸 (IDA) 路线^[1-3]. 我国大多数草甘膦生产企业采用以活性炭为催化剂的双甘膦空气氧化法制备草甘膦^[4]. 在这种绿色生产工艺中, 草甘膦结晶母液的处理成为困扰行业的难题. 生产 1 吨草甘膦, 将产生 5 ~ 10 t 含有 1% ~ 3% 的 PMG、1% ~ 4% 的甲醛和 0.5% ~ 1% 的甲酸的生产废水. 目前对这种生产废水常采用减压蒸法或纳滤来浓缩回收 PMG^[3,5-6], 蒸发液或纳滤膜淡液中高浓度甲醛 (1% ~ 3%) 的存在为后续处理带来极大的障碍. 目前 PMG10% 水剂已禁止销售, 而我国国家标准污水综合排放标准 GB8978-1996 规定, HCHO 废水排放一级、二级和三级标准分别为 1.0, 2.0 和 3.0 mg/L. HCHO 进入人体后易对人的中枢神经系统及视网膜造成损害^[7]. HCHO 对人体健康的影响主要表现在嗅觉异常、刺激、过敏、肺功能异常、肝功能异常和免疫功能异常等方面^[8]. 因此, 去除 PMG 废水中的 HCHO 成为我国 PMG 生产企业必须解决的问题, 也是产生 HCHO 废水的企业必须解决的实际问题.

湿式催化氧化 (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO) 是 20 世纪 80 年代在湿式氧化 (Wet Air Oxidation, WAO) 基础上发展起来的一种高效、可行的处理有机废水的技术. 在一定温度、压力和催化剂

作用下, 经空气氧化使废水中的有机物、氨分别氧化分解成 CO₂、H₂O 及 N₂ 等无害物质, 达到净化目的. 其特点是净化效率高, 流程简单, 装置占地面积少. 我们针对草甘膦结晶母液纳滤处理后的膜淡液作为目标样品进行处理研究, 选用合适的催化剂及反应条件直接进行湿式催化氧化反应处理, 处理后的水直接回用于 PMG 生产, 达到水的循环使用.

1 实验材料和方法

1.1 催化剂的制备

为了提高活性炭负载 Pt 能力, 先将活性炭载体在 800 °C 的 NH₃ 气氛中高温焙烧处理 4 h, 将具有较强配位能力的碱性氮原子引入活性炭载体中, 采用过量溶液浸渍制备 Pt/AC 催化剂和 Pt-CeO₂/AC 催化剂^[9].

(1) Pt/AC 催化剂的制备: 将 20.0 g 高温 NH₃ 处理的活性炭粉末搅拌分散在 200.0 g 蒸馏水中, 根据不同负载量滴加所需 H₂PtCl₆ 溶液 (3.75 mg/mL). 继续搅拌 90 min, 用 NaOH 溶液调节 pH 约 10.5, 搅拌过夜. 所得负载催化剂经过滤、洗涤和 125 °C 真空干燥 8 h, 在管式炉中 400 °C 还原处理 5 h (H₂: 20 mL/min, N₂: 80 mL/min, 升温速度

收稿日期: 2013-06-02; 修回日期: 2013-07-30.

作者简介: 魏日出 (1982-), 男, 在读博士研究生.

* 通讯联系人, 张小明 (1973-), 男, 研究员.

2 °C/min), 冷却后得到 Pt/AC 催化剂。

(2) Pt-CeO₂/AC 催化剂的制备: 将制备好的 Pt/AC 催化剂 20.0 g 加入到 200.0 g 蒸馏水中, 机械搅拌 1 h, 加入 2.02 g 的 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, 继续搅拌浸渍 18 h, 过滤, 洗涤, 125 °C 真空干燥 8 h, 管式炉中 N₂ 保护下 350 °C 焙烧 2 h, 400 °C 还原处理 5 h (H₂: 20 mL/min, N₂: 80 mL/min, 升温速度 2 °C/min), 冷却后得到 Pt-CeO₂/AC 催化剂。

(3) Pt-Bi/AC 催化剂的制备: 将还原好的 Pt/AC 催化剂 20.0 g 加入到 200.0 g 水中, 机械搅拌 1 h; 加入所需 Bi 质量分数的 Bi(NO₃)₃ 溶液 (Bi 4.3 mg/mL), 搅拌过夜; 过滤、洗涤、125 °C 真空干燥 8 h, 干燥后的样品在管式炉中 400 °C H₂ 还原 (H₂: 20 mL/min, N₂: 80 mL/min, 升温速度 2 °C/min) 5 h; 冷却后就得到 Pt-Bi/AC 催化剂。

(4) Pt-Bi-CeO₂/AC 催化剂的制备: 将还原好的 Pt-CeO₂/AC 催化剂 20.0 g 加入 200.0 g 水机械搅拌 1 h; 加入所需 Bi 质量分数的 Bi(NO₃)₃ 溶液, 搅拌过夜; 过滤、洗涤、125 °C 真空干燥 6 h; 再在 400 °C H₂ 还原 (H₂: 20 mL/min, N₂: 80 mL/min, 升温速度 2 °C/min) 5 h; 冷却后就得到 Pt-Bi-CeO₂/

AC 催化剂。

1.2 催化剂的活性评价

(1) 间歇式高压釜反应: 称取 200 g 需处理的样品溶液和 0.675 g 催化剂加入到 500 mL 的高压反应釜中, 当反应温度达到 90 ~ 120 °C 时, 通入空气开始湿式催化氧化反应。调节空气压力为 1.0 ~ 1.2 MPa, 反应釜排气流速为 360 mL/min, 转速 600 r/min。反应 1 ~ 3 h 后, 经泄压、冷却后过滤分离催化剂, 采用分光光度法分析滤液的甲醛含量和 COD 含量。

(2) 固定床反应: 反应装置如图 1 所示, 根据样品中 HCHO 含量来决定 0.5% Pt - 4% CeO₂ - 0.3% Bi/AC (粒径 1.25 ~ 0.90 mm) 催化剂的用量, 当 HCHO 含量小于 4% 时催化剂用量为 15 mL (7.8 g), 当 HCHO 含量大于 4% 时催化剂用量为 30 mL (16.2 g)。将所需量的催化剂装入固定床反应器后, 用微量高压平流泵将需处理的样品溶液输送到固定床装置中, 调节空气压力为 1.2 MPa, 流速为 120 mL/min, 样品溶液流量为 0.15 ~ 0.60 mL/min, 反应炉温度保持在 120 °C, 采用分光光度法分析处理前后反应液中的 HCHO 含量。

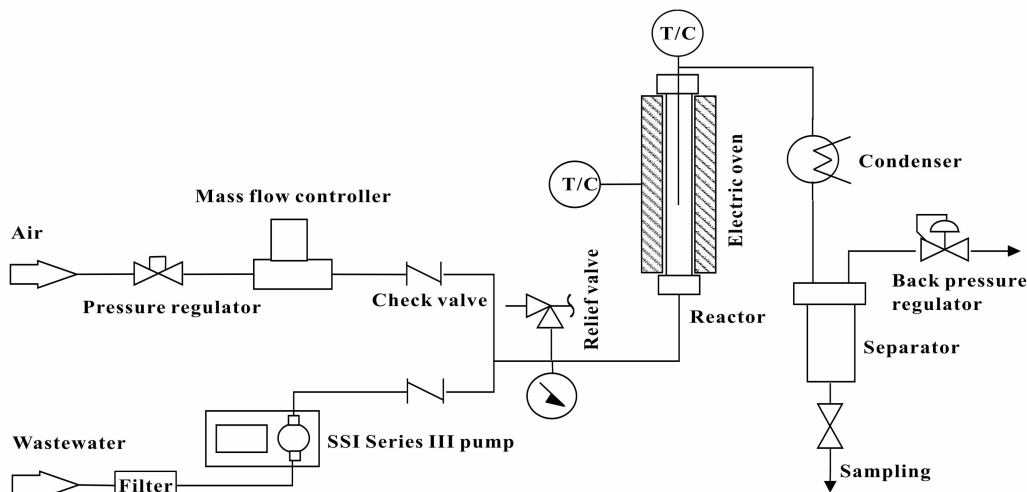


图 1 固定床催化剂评价装置图

Fig. 1 The fixed bed catalyst evaluation unit

1.3 催化剂表征

催化剂中 Pt 和 Ce 含量用 5 300 V 等离子质谱仪检测, 催化剂的孔结构及比表面积用 SSA-4200 型孔径、比表面积分析仪检测。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析使用英国 Kratos 公司的 XSAM 800 多功能表面分析电子能谱仪, Al 靶 (1 253.6 eV,

1 486.6 eV), X 光枪工作在 12 kV × 15 mA 功率下, 分析室本底真空 2×10^{-7} Pa, 谱仪用 C1s 284.8 eV 校正。高分辨率透射电镜 High resolution TEM (HR TEM) 配有 HAAD 附件 (Tecnai G² F20 S-Twin device with 200 kV accelerating voltage)。XRD 测试采用荷兰帕纳科公司 X'pert pro MPD X 射线衍射仪, Cu

靶($K\alpha$), 加速电压 40 kV, 管电流 20 mA, 扫描速度为 0.15°/min, 扫描步幅为 0.03°.

草甘膦含量、甲醛浓度、COD 含量和 pH 分别用紫外可见光光度计[WFZ2000, 龙尼柯(上海)仪器有限公司]、COD 测定仪(CM-02 北京双晖京承电子产品有限公司)和酸度计(PHS-3C, 成都世纪方舟科技有限公司)检测.

2 实验结果与讨论

2.1 实验条件的选择

2.1.1 催化剂的选择 表 1 给出了 4 种不同催化剂湿式催化氧化处理 2.5% HCHO 溶液的试验结果, 可以看出, 釜式湿式催化氧化后, 4 种催化剂

对于 HCHO 转化率影响相差不大, 都达到 99.9% 以上; 0.5% Pt-4% CeO₂-0.3% Bi/AC 催化剂处理后溶液的 COD 含量最小, pH 值最大, 说明 HCHO 氧化更彻底. 因此 0.5% Pt-4% CeO₂-0.3% Bi/AC 催化剂催化性能最强, 适合含 HCHO 废水的湿式催化氧化反应.

2.1.2 反应条件的选择 表 2 给出了不同条件下 0.5% Pt-4% CeO₂-0.3% Bi/AC 催化剂湿式催化氧化 HCHO 废水的实验结果, 可以看出, 釜式湿式催化氧化反应的较佳实验条件为反应温度 120 °C, 压力 1.2 MPa, 反应时间 3 h. 因此以下釜式湿式催化氧化反应条件均以此条件进行实验.

表 1 不同催化剂处理 2.5% HCHO 溶液结果
Table 1 The results of 2.5% HCHO solution treated by different catalysts

Catalysts	$C_{\text{HCHO}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{COD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH
Pt/AC	22.40	913	5.51
Pt-CeO ₂ /AC	21.31	828	5.25
Pt-Bi/AC	25.40	985	5.01
Pt-Bi-CeO ₂ /AC	12.40	758	5.84

Note: reaction temperature 120 °C, pressure 1.2 MPa, reaction time 3 h. Initial HCHO concentration was 2.5%, and the initial COD was 45 000 mg/L. Reaction in the autoclave.

表 2 Pt-Bi-CeO₂/AC 催化剂在不同反应条件下处理 2.5% HCHO 溶液实验结果
Table 2 The results of 2.5% HCHO solution treated by Pt-Bi-CeO₂/AC catalyst under different reaction conditions

Reaction conditions			Reaction results		
$T/^{\circ}\text{C}$	P/MPa	t/h	$C_{\text{HCHO}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{COD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH
90	1.0	3	45 ^a	2600	4.87
90	1.2	3	32 ^a	2100	4.90
120	1.0	3	25 ^a	1560	5.18
120	1.2	1	0.54% ^a	10520	3.56
120	1.2	2	22.03 ^a	5795	5.67
120	1.2	3	12.40 ^a	1058	5.84
90	1.0	3	160 ^b	10250	3.97
120	1.0	3	95 ^b	6058	4.05
120	1.2	3	78 ^b	4950	4.17

Note: a. Initial HCHO concentration of HCHO solution (pH=3.92) was 2.5%, and the initial COD was 45 000 mg/L; b. Initial HCHO concentration of industrial PMG wastewater (pH=2.02) was 1.75%, the initial COD was 22 800 mg/L and the initial PMG concentration was 50 mg/L. Reaction in the autoclave.

2.2 0.5%Pt-4%CeO₂-0.3%Bi/AC 处理废水

以空气氧化法制备 PMG 的生产废水经过膜过滤后的膜淡液作为样品溶液, HCHO 含量 1.75%, pH=2.04, PMG 含量 50 mg/L, 进行釜式湿式催化氧化处理, 结果如图 2 所示.

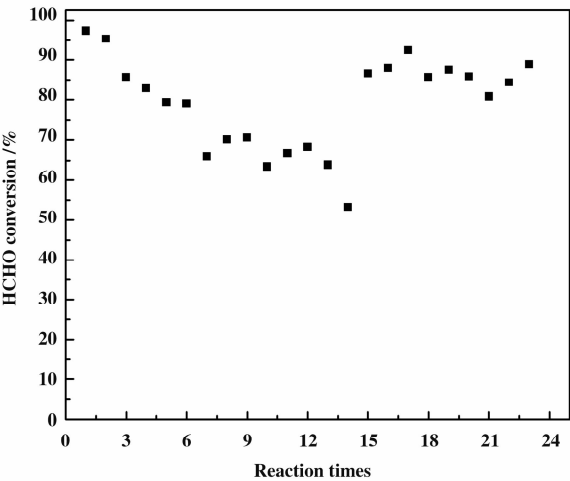


图 2 Pt-CeO₂-Bi/AC(粉末)催化剂处理工业 PMG 废水试验结果

Fig. 2 The results of the PMG industrial waste water treated by the 0.5% Pt-0.3% Bi-4% CeO₂/AC (powder) catalyst

0.5%Pt-4%CeO₂-0.3%Bi/AC 粉末状催化剂共套用 22 次, 每次反应 3 h. 前 13 次套用由于催化剂质量损失 0.131 g, HCHO 转化率由 97.37% 降到 53.26%, 而第 15 次我们补加催化剂使其达到开始的 0.675 g; 之后每次添加 0.042 g, 使催化剂质量保持不变; HCHO 转化率稳定在 85% 左右, pH 值在 3.00 ~ 3.50 之间. 此 PMG 工业废水 COD 含量为 22 800 mg/L, 第 1 次反应后, 滤液 COD 含量为 250 mg/L; 第 23 次反应后, 滤液 COD 含量为 3 260 mg/L; COD 去除率分别为 98.9% 和 85.7%. 反应后滤液中 HCHO 含量低于 0.34%.

2.3 利用固定床反应器处理 HCHO 溶液及 PMG 废水

从表 2 中数据可以看出, 对于 HCHO 溶液以及 PMG 工业废水在反应温度为 120 ℃ 时, HCHO 转化率较高, 因此选用 120 ℃ 做为固定床反应温度, 具体考察液体样品进样流量对 HCHO 转化率的影响.

2.3.1 处理 HCHO 溶液

2.3.1.1 处理 2.2% HCHO 溶液 图 3 给出了不同条件下固定床反应器上处理 2.2% HCHO 溶液的试验结果, 可以发现, HCHO 转化率和 pH 值变化趋势随着流量增大而减小. 在进样流速为 0.15 mL/min 时, 连续反应 51 h, HCHO 转化率仍然在 99.9% 以上, pH 值在 5 以上, 可见催化剂短期内稳

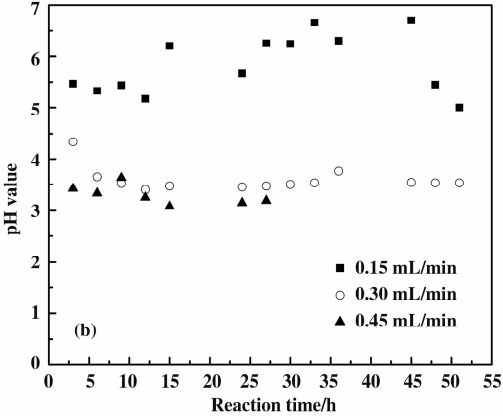
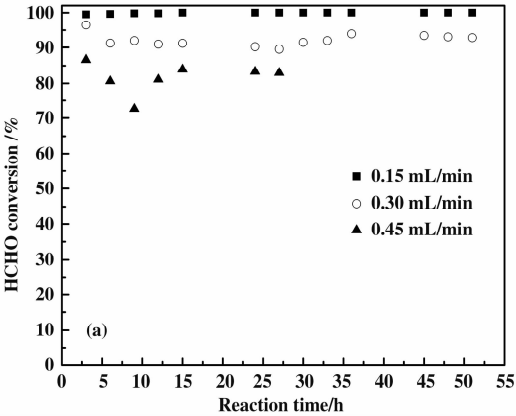


图 3 不同进样流速处理 2.2% HCHO 溶液结果

Fig. 3 The results of 2.2% HCHO solution treated at different sample flow speeds
(a) HCHO conversion (b) pH value

定性能良好.

2.3.1.2 处理 4.3% HCHO 溶液 处理 4.3% HCHO 溶液时, 催化剂的量(30 mL)比处理 2.2% HCHO 溶液时增加一倍, 处理结果如图 4 所示. 在

进样流速为 0.15 mL/min 时, HCHO 转化率达到 99.6%, 且 pH 值在 5.50 左右; 在进样流速为 0.30 mL/min 时, HCHO 转化率仍然达到 89.1%, 但 pH 值只有 3.50 左右, 说明 HCHO 氧化不彻底^[10].

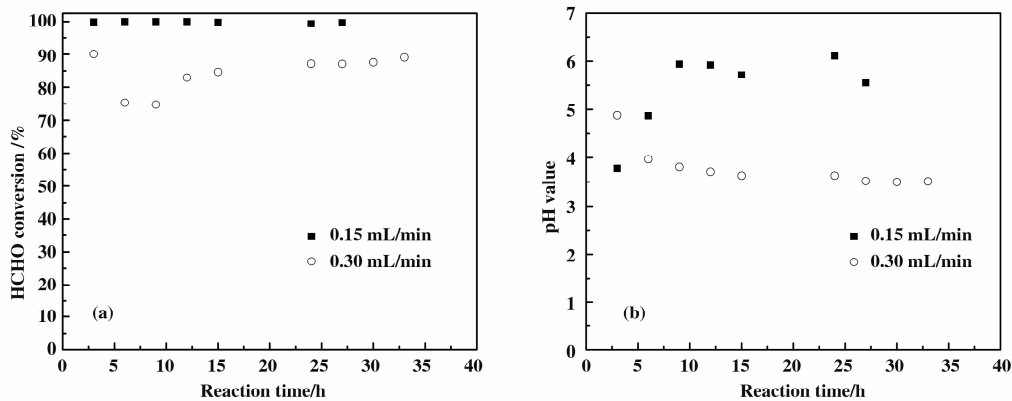


图4 不同进样流速处理4.3% HCHO 溶液实验结果
Fig.4 The results of 4.3% HCHO solution treated at different sample flow speeds
(a)HCHO conversion (b) pH value

2.3.2 处理 PMG 废水

2.3.2.1 处理配置的 PMG 废水 进样流速为 0.15 mL/min，不同含量 PMG 和 HCHO 的 PMG 溶液处理结果如图 5 所示. HCHO 浓度为 2.4% 不变，PMG 浓度分别为 50、100 和 150 mg/L 时，HCHO 转化率分别为 97.6%、92.0% 和 82.8%，HCHO 转化率呈逐步的降低趋势；但反应在 51、51 和 45 h 内，HCHO 转化率都比较稳定，分别为 97.6% ~ 100%、92.0% ~ 99.0% 和 82.7% ~ 86.0%，证明催化剂的稳定性能较好. 这也间接证明图 2 中 Pt-CeO₂-Bi/AC(粉末) 催化剂处理工业 PMG 废水开始 HCHO 转化率明显降低的主要原因是催化剂流失，而非催化剂活性下降.

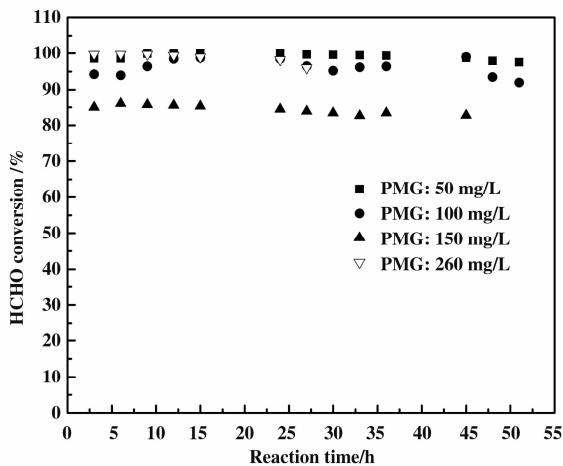


图5 不同含量 PMG 和 HCHO 的 PMG 溶液 HCHO 转化率
Fig.5 HCHO conversions of PMG solution containing different PMG and HCHO contents

在进样流速为 0.15 mL/min，HCHO 浓度为 4.3%，PMG 浓度为 260 mg/L，催化剂由 7.8 g 增至 16.2 g 时，连续反应 27 h 后，HCHO 转化率仍有 96.0%，也证明催化剂在短期内稳定性能良好.

2.3.2.2 处理工业 PMG 废水 图 6 给出了固定床反应器上湿式催化氧化 HCHO 浓度为 4.0%，PMG 浓度为 260 mg/L，pH 值为 3.12 的工业 PMG 废水的试验结果. 当催化剂用量为 30 mL(16.2 g)，进样流速为 0.15 mL/min 时，连续反应大于 40 h，HCHO 转化率由 99.0% 降到 84.0% 左右，pH 值保持在 6 以上. 催化剂催化氧化能力由 22.0 mg_{HCHO}/(g_{cats} · min) 降到 18.7 mg_{HCHO}/(g_{cats} · min). HCHO 转化率降低的主要原因可能是 PMG 工业废水中未反应完全的双甘膦(PMIDA)、反应副产物氨甲基磷酸 (AMPA)、N-甲基-N-(膦酰甲基) 甘氨酸 (MPMG) 等有机大分子含量较高时，易于 Pt 络合而使 Pt 流失，从而使催化剂活性降低；催化剂的 ICP 表征结果也表明 Pt 含量较反应前有所降低. 而有机大分子浓度较低时则直接被催化氧化，避免了 Pt 的流失，从而保证了催化剂的活性和稳定性.

2.4 处理后的 PMG 废水回用与 PMG 生产

利用 Pt-Bi-CeO₂/AC 催化剂湿式催化氧化法处理溶剂 2(溶液中 HCHO 1.59%，PMG 0.38 mg/L，pH=2.04)，反应 180 min 后的滤液作为溶剂 3 进行双甘膦(PMIDA) 空气氧化法制备 PMG 的反应，实验结果与以去离子水为溶剂 1 实验结果相比较，结果如表 3 所示. 反应条件为双甘膦(PMIDA) 18.7 g，活性炭催化剂 4.0 g，蒸馏水 300 g，反应温度 65 ℃，压力 0.6 MPa，转速 800 r/min，空气流速

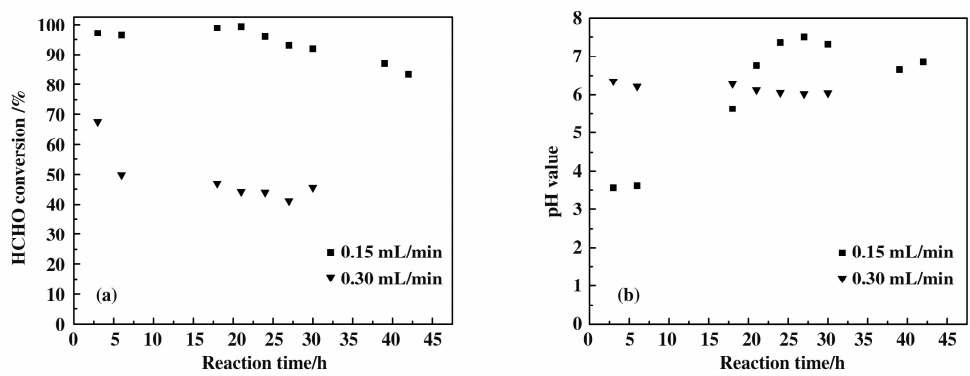


图 6 工业 PMG 废水处理结果

Fig. 6 The results of treating the PMG industrial waste water

(a) HCHO conversion (b) pH value

表 3 处理后废水回用结果

Table 3 The results of the treated wastewater reuse

Reaction solution	Before reaction			After reaction			Reaction time/min
	$C_{\text{HCHO}}/\%$	pH	$C_{\text{PMG}}/\%$	$C_{\text{HCHO}}/\%$	pH	$C_{\text{PMG}}/\%$	
1	—	—	—	0.52	1.51	2.87	85
2	1.59	2.04	38 mg/L	71 mg/L	4.19	—	180
3	0.0071	4.19	—	0.71	1.41	2.85	98

Note: solution 1: deionized water; solution 2: PMG solution; solution 3: solution 2 treated over Pt-Bi-CeO₂/AC catalyst for 3 h by wet air oxidation.

Reaction conditions: PMIDA 18.7 g, solution 300.0 g, activated carbon 4.0 g, reaction temperature 65 °C, pressure 0.6 MPa, rotate speed 800 r/min.

150 mL/min. PMG 过滤母液中 PMG 浓度相差无几, HCHO 浓度有所增大, pH 值略有降低, 反应时间有所增长. 由此可以看出, 含低浓度 PMG 的 PMG 废水经过湿式催化氧化法处理后回用与 PMG 生产, 具有一定的可行性.

2.5 催化剂表征

2.5.1 ICP 及 BET 表征 表 4 给出了催化剂的

ICP 和 BET 表征结果, 可以看出, 0.5% Pt-4% CeO₂-0.6% Bi/AC 催化剂处理不同浓度 HCHO 溶液 (HCHO 2.5%-4.3%) 以及配置的 PMG (PMG 浓度 ≤150 mg/L) 废水 720 h 后, 催化剂中 Pt 在反应前后几乎没有变化, 而反应后 Ce 流失较多, Bi 也有所流失. Bi 为 XPS 分析所得结果, 其含量为催化剂表面质量含量.

表 4 ICP 与 BET 表征

Table 4 Characterizations of the ICP and BET

Catalysts	Content of metal elements			Pore structure		
	Pt/%	Ce/%	Bi/%	BET/(m ² · g ⁻¹)	V/(cm ³ · g ⁻¹)	A/nm
0.5% Pt/AC (a)	0.38			958	0.67	1.40
0.5% Pt-4% CeO ₂ /AC (a)	0.46	2.40		884	0.65	1.48
0.5% Pt-4% CeO ₂ -0.6% Bi/AC (a)	0.44	1.18	0.026	934	0.67	1.44
0.5% Pt-4% CeO ₂ -0.6% Bi/AC (b)	0.45	0.89	0.031	854	0.43	1.01
0.5% Pt-4% CeO ₂ -0.6% Bi/AC (c)	0.45	0.17	0.019	900	0.49	1.10

Note: a. powder; b. particle size 1.25 ~ 0.90 mm; c. particle size 1.33 ~ 0.90 mm, recovery after continuously reacting for 720 h.

2.5.2 Pt-CeO₂-Bi/AC 催化剂 HRTEM 表征 图 7 给出了催化剂的 HRTEM 表征结果，可以看出 3 种金属原子分布都很均匀，通过计算软件可计算出金属元素颗粒的平均粒径为 4.1 nm，图 7c 高角度环

形暗场扫描透射电镜图像选择 Pt-CeO₂-Bi/AC 催化剂中同一微区的 HAADF-STEM 表明，Pt 与 Bi 的分布基本相同。

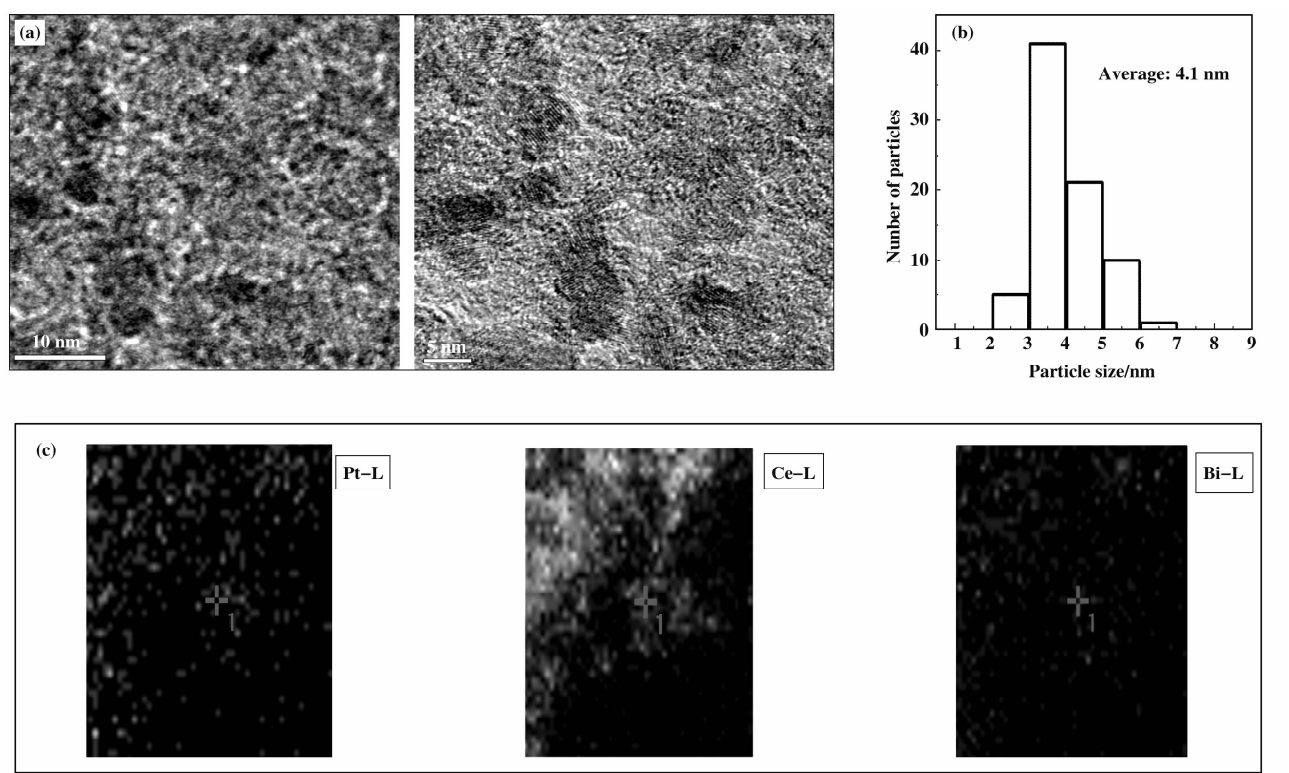


图 7 Pt-CeO₂-Bi/AC 粉末催化剂表征

Fig. 7 The characterization results of the Pt-Bi-CeO₂/AC (powder) catalyst

(a) HRTEM (b) Particle size distribution of Pt-Bi-CeO₂/AC obtained by HRTEM (c) HAADF-STEM

2.5.3 XPS 表征 图 8 分别为 0.5% Pt-0.3% Bi-4% CeO₂/AC 催化剂中 Pt 4f, Ce 3d 和 Bi 4f XPS 谱图。Pt 4f 在 71.0 和 74.4eV 处有两个特征峰，应

为 Pt⁰特征峰；在 72.8 和 76.2 eV 处有两个特征峰，应为 PtO 或 Pt(OH)₂ 特征峰；在 74.7 和 77.9 eV 处有两个特征峰，应为 PtO₂ 特征峰^[11-12]。

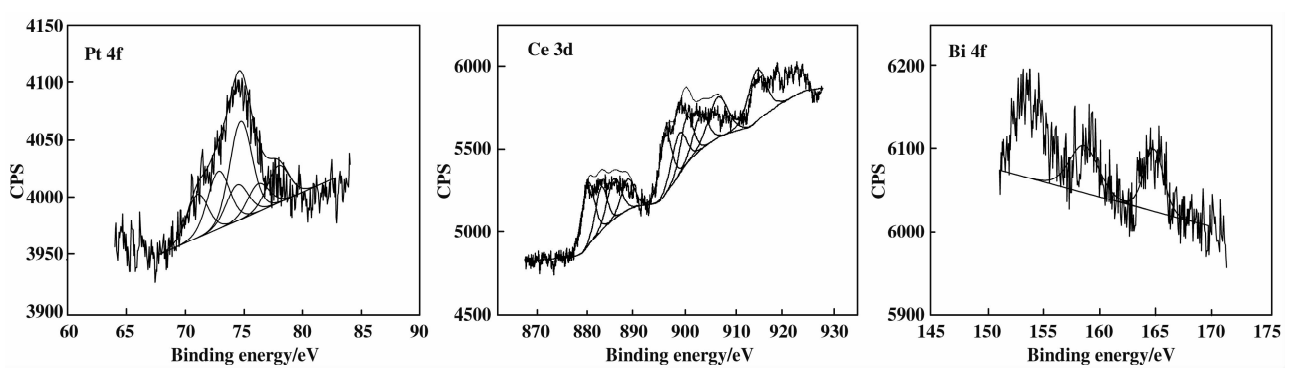


图 8 0.5% Pt-0.3% Bi-4% CeO₂/AC 催化剂 XPS 图谱

Fig. 8 XPS Spectra of the 0.5% Pt-0.3% Bi-4% CeO₂/AC catalyst

Bi 4f 有两个明显的特征峰, 分别在 158.9 eV 和 164.5 eV, 但明显比 Park^[13] 和 Kim^[14] 等报道的 Bi 4f 电子能要大; 而与 Feng^[15] 等报导的 Bi 4f 在 158.9 eV 和 164.1 eV 有两个特征峰相近似, 他们认为这是由于在 Pt-Bi/C 催化剂中存在 Bi₂O₃ 造成电子能的增大。

Ce 3d 在 880.64、885.9、899.0 和 903.4 eV 处有 4 个特征峰, 应为 Ce³⁺ 特征峰; 在 883.32、888.69、896.29、902.61、906.9 和 914.7 eV 处有 6 个特征峰, 应为 Ce⁴⁺ 特征峰^[16-17]。且 Ce³⁺ 占有 38.5%, Ce⁴⁺ 占有 61.5%; 可见大部分 Ce³⁺ 都氧化为 Ce⁴⁺。

XPS 结果表明, Ce 与 Bi 都是主要以氧化物的形式存在, 且 Bi 以 Bi₂O₃ 的形式存在, Ce 以 CeO₂ 和 Ce₂O₃ 的形式存在。

2.5.4 XRD 表征 从图 9 中 3 种催化剂的 XRD 谱图可以看出, Pt/AC 催化剂中 Pt 在 $2\theta = 39.8^\circ$, 46.5° 和 67.5° 处对应 Pt 的 (111)、(200) 和 (220) 晶型结构^[23-24]; Pt-CeO₂/AC 和 0.5% Pt-0.3% Bi-4% CeO₂/AC 催化剂的 XRD 谱图中 Pt 的衍射峰越来越弱。从 Pt-CeO₂/AC 催化剂 XRD 谱图可以观察到在 $2\theta = 28.3^\circ$, 47.5° 和 56.3° 对应 CeO₂ 的 (111)、(200) 和 (220) 晶型结构; 而 0.5% Pt-0.3% Bi-4% CeO₂/AC 催化剂中 CeO₂ 的 XRD 衍射峰强度也相对减弱。PtBi 金属间相互作用, 使得在 $2\theta = 23.8^\circ$, 51.3° , 59.8° 和 68.3° 处有较弱的衍射峰, 这也符合 Roychowdhury^[25] 和 Casado-Rivera 等^[26] 的报导。

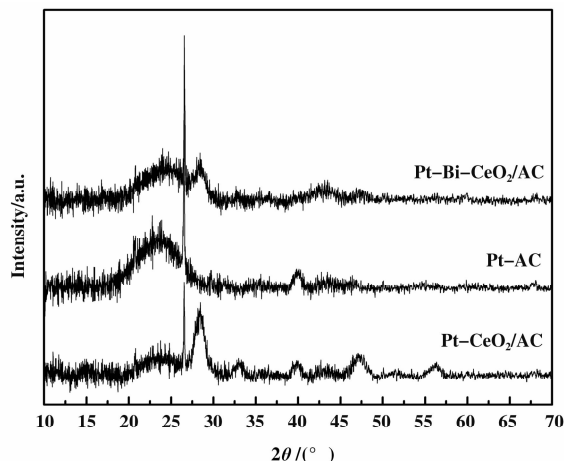


图 9 三种催化剂 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of three kinds of catalysts

添加 CeO₂ 后催化剂的活性明显增强, 这主要是由于 CeO₂ 结构中的表面空穴具有良好的储氧和

供氧能力以及提高 Pt 的分散度^[18-21]。从表 1 可以看出, Pt/AC 催化剂添加 CeO₂ 后 HCHO 转化率有所提高, COD 有所降低, pH 有所减小, 说明 Pt-CeO₂/AC 催化剂活性有所增强, pH 有所减少可能是由于有微量 HCHO 转化为 HCOOH 所致。从图 7 (c) 中 Pt-CeO₂-Bi/AC 粉末催化剂同一微区的 HAAD-STEM 图像可以直观看出, Pt、Ce 和 Bi 元素的具体分布状态; Pt 与 Bi 的分布位置几乎相同。从表 1 可以看出 Pt/AC 催化剂添加 Bi 后活性反而下降可能就是 Pt 与 Bi 部分相互接触或结合, 使 Pt 裸露在外的比表面减少造成 Pt-Bi/AC 催化剂活性降低。添加 Bi 后 Pt-CeO₂/AC 催化剂稳定性提高的主要原因可能是, Pt 与 Bi 可能形成金属合金。Bi 的未配对 s 电子调变 Pt 的 d 带空穴, 从而改变 Pt 的性质, 包括改变 Pt 的电子特性和还原特性, 使 Pt 保持在 0 价态, 降低了与 PMG 等有机大分子络合、流失的可能性^[22], 从而增加了催化剂的活性和稳定性。这也证明了 Pt/AC 与 Pt-Bi/AC 催化剂同样实验条件下分别处理同样的 PMG 工业废水, HCHO 转化率分别为 38.9% 和 68.1% 的原因。由于 CeO₂ 具有储氧供氧能力使得 Pt-CeO₂-Bi/AC 在同等条件下处理此种 PMG 工业废水 HCHO 转化率达到 98.5%。

3 结 论

以 Pt-Bi-CeO₂/AC 催化剂釜式湿式催化氧化法处理 2.5% HCHO 溶液, 催化剂活性和稳定性较优。因而采用此催化剂釜式湿式催化氧化法直接处理含低浓度草甘膦 (50 mg/L) 的工业废水, HCHO 去除率稳定在 85% 左右, COD 去除率在 98.9% ~ 85.7% 之间, 催化剂的稳定性能良好。

为了便于工业化处理 PMG 废水, 我们采用 Pt-Bi-CeO₂/AC (粒径 1.25 ~ 0.90 mm) 催化剂在固定床中直接进行湿式催化氧化反应。在进样流速为 0.15 mL/min, HCHO 浓度为 2.2% 时, HCHO 去除率达到 99.9% 以上; 对于 HCHO 浓度为 2.4%, PMG 含量为 50 mg/L 的自配 PMG 溶液, HCHO 去除率达到 97.6% 以上; 对于膜过滤后 HCHO 含量为 4.0%, 低浓度 PMG (260 mg/L) 工业废水, HCHO 去除率稳定在 85% 左右, 催化剂的稳定性表现良好。

Pt-Bi-CeO₂/AC (粒径 1.25 ~ 0.90 mm) 催化剂连续反应 720 h, 催化剂的活性和稳定性都没有明

显降低,通过 ICP 和 XPS 表征检测, Pt 几乎没有流失, Bi 有少量流失, Ce 流失较多。

参考文献:

- [1] Xu Guo-ming (徐国明), Zhou Liang (周良), Zheng Duan-xiao (郑端箫), *et al.* Process for preparation of glyphosate by iminodiacetic acid[J]. *Agrochem Icales* (农药), 2007, **46**(10): 656-658.
- [2] Hu Zhi-peng(胡志鹏). Comparison of process technologies of producing glyphosate[J]. *Journal of fine chemical raw materials and intermediates* (精细化工原料及中间体), 2008, **3**: 21-23.
- [3] Mao Qing-wen(茆庆文). Developmental trend and producing status of carbonate in China[J]. *Anhui Chemical Industry* (安徽化工), 2008, **34**(3): 5-7.
- [4] Shi Feng(石峰), Chen Tian-yun(陈天云), Hu Zheng-hui(胡正辉), *et al.* Glyphosate synthesis by oxidizing of oxygen[J]. *Journal of Hefei University of Technology, Sci. Ed.* [合肥工业大学学报(自然科学版)], 2008, **31**(8): 1257-1259.
- [5] Zhao Jing-wei(赵经纬), Liu He-de(刘和德), Gan Jian-wen(干建文), *et al.* Treatment and resource reuse of wastewater from Glyphosate production[J]. *Journal of applied science and technology* (应用科技), 2009, **17**(5): 15-17.
- [6] Zhang Hai-bing(张海滨), Zhang Xiao-hong(张小宏), Shen Shu-qun(沈书群), *et al.* Resource utilization research of the glyphosate mother liquid by membrane technology[J]. *Pesticide Science and Administration* (农药科学与管理), 2011, **32**(2): 31-34.
- [7] Collins J J, Ness R, Tyl R W, *et al.* A review of adverse pregnancy outcomes and formaldehyde exposure in human and animal studies[J]. *Regul Toxicol Pharm*, 2001, **34**(1): 17-34.
- [8] Greenberg S R. The renal response of formalinization[J]. *Urol Int*, 1982, **37**(1): 45-48.
- [9] Wei Ri-chu(魏日出), Chen Hong-lin(陈洪林), Zhang Xiao-ming(张小明). Treatment of glyphosate waste stream by the distillation-catalytic oxidation coupling process[J]. *Industrial Catalysis* (工业催化), 2012, **20**(10): 68-71.
- [10] Christoskova S T, Stoyanova M J. Elimination of formaldehyde from waste waters[J]. *Environ Protect Ecology*, 2002, **3**(2): 501-506.
- [11] Wu F, Liu Y H, Wu C. Nanostructure and formation mechanism of Pt-WO₃/C nano-catalyst by Ethylene Glycol method[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*
- gy-Mater Sci. Ed.*, 2011, **26**(3): 377-383
- [12] Scibioh M A, Kim S K, Cho E A, *et al.* Pt-CeO₂/C anode catalyst for direct methanol fuel cells[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **84**(3/4): 773-782.
- [13] Hamm U M, Kramer D, Zh vai R S, *et al.* On the valence state of bismuth adsorbed on a Pt (111) electrode: an electrochemistry, LEED and XPS study[J]. *Electrochim Acta*, 1998, **43**(16/20): 2969-2978.
- [14] Schmidt T J, Grgur B N, Behm R J, *et al.* Bi adsorption on Pt(111) in perchloric acid solution: a rotating ring-disk electrode and XPS study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **2**: 4379-4386.
- [15] Feng Y Y, Li Z, Huang C D, *et al.* Ordered intermediate compound PtBi-modified Pt/C catalyst for 2-propanol electro-oxidation in alkaline medium [J]. *Ionics*, 2011, **17**: 617-625.
- [16] Reddy B M, Thrumurthulu G, Katta L. Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline Ceria-Praseodymia solid solutions [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(36): 15882-15890.
- [17] Larachi F, Pierre J, Adnot A, *et al.* Ce 3d XPS study of composite CexMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2002, **195**(1/4): 236-250.
- [18] Machida M, Murata Y, Kishikawa K, *et al.* On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot oxidation [J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(13): 4489-4494.
- [19] Korotkikh O, Farrauto R J. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications [J]. *Catal Today*, 2000, **62**: 249-254.
- [20] Dyakonov A J, Little C A. Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures: III. Oxidation on Pd-CeO₂/C and CeO₂/C catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **67**(1/2): 52-59.
- [21] Neto A O, Linardi M, dos Anjos D M, *et al.* Electro-oxidation of ethanol on PtSn/CeO₂-C electrocatalyst[J]. *Appl Electrochem*, 2009, **39**(7): 1153-1156.
- [22] Abner J R, LeiBo M A, All K-T, *et al.* Depth reduction of oxidation catalyst and its application in catalytic liquid phase oxidation reaction use [P]. CN1962673, 2006.
- [23] Guo J W, Zhao T S, Prabhuram J, *et al.* Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Electrochem Acta*, 2005, **50**: 1973-1983.
- [24] Yu H B, Kim J H, Lee H I, *et al.* Development of nanophase CeO₂-Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell[J]. *J Power Sources*, 2005, **140**: 59-65.

- [25] Roychowdhury C, Matsumoto F, Zeldovich V B, *et al.* Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity of PtBi and PtPb nanoparticles prepared by borohydride reduction in methanol [J]. *Chem Mater*, 2006, **18** (14): 3365–3372.
- [26] Casado-Rivera E, Gál Z, Angelo A C D, *et al.* Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface [J]. *Chem Phys Chem*, 2003, **4**(2): 193–199.

Treatment of Glyphosate Wastewater Containing High Concentration Formaldehyde by the Catalytic Wet Air Oxidation

WEI Ri-chu^{1,2}, CHEN Hong-lin², ZHANG Xiao-ming^{2*}

(1. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*;

2. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China*)

Abstract: The glyphosate (PMG) content of the treated PMG wastewater by distillation or nanofiltration concentrate was 50 ~ 200 mg/L, but the formaldehyde (HCHO) was not treated, and it has become a serious problem of the PMG production enterprises. The Pt-Bi-CeO₂/AC catalyst was selected from four kinds of prepared catalysts by impregnation method. The 2.5% HCHO solution was treated by the catalytic wet oxidation, the removal rate of HCHO was above 99.9%, the removal rate of COD was 96.6%, and pH value was 5.50. Waste water with low concentration (50 mg/L) of PMG was directly treated by Pt-Bi-CeO₂/AC catalyst by the catalytic wet oxidation process, the HCHO removal rate was stable at about 85%, the removal rate of COD was stable at about 87%, and the catalyst exhibited well stability when the catalyst was used for 23 times. The treated PMG wastewater was used for the PMG production. By using the fixed bed apparatus in the treatment of HCHO solution and PMG wastewater, the effect of the treatment was very ideal, and the stability of the catalyst was good using for 720 h. And the characterizations of the catalysts were detected by the XRD, N₂ adsorption desorption, HRTEM, ICP-OES and XPS analysis methods.

Key words: formaldehyde; glyphosate wastewater; catalytic wet air oxidation; wastewater reuse; environmental protection