

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

利用含金屬磷鋁分子篩觸媒催化染整廢水濕式氧化反應之研究 Wet Air Oxidation of Dyeing Wastewater by Using the CoAlPO₄-5 Catalyst

計畫編號：NSC 89-2211-E-041-010

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：林秀雄 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系 副教授

共同主持人：陳世雄 張棟江 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系 副教授

一、中文摘要(關鍵詞：濕式氧化、染整廢水、ADMI 色度、耐用性) 待後續進一步探討。

染整廢水很難以傳統理化或生物方法處理，而濕式氧化反應(wet air oxidation, WAO)不僅可去除廢水中一般有機物，對於染整廢水之處理，亦證明可行。本研究利用 CoAlPO₄-5 觸媒，以催化濕式氧化反應中偶氮類染料廢水之去色，結果發現添加觸媒可以將反應之活化能由約 180 kJ/mole(0.0 g)大幅降低至約 50 kJ/mole(1.5 g)。改變反應條件時，發現脫色速率隨溫度及觸媒添加量增加而增加。當反應溫度為 125°C，染料濃度為 200 ppm(ADMI = 54000)，則需以觸媒催化，始有明顯之去色；而當溫度為 135°C 以上，則添加觸媒可在 1hr 內達到 98% 以上去色率，若不使用觸媒，則需 2~3hr 才有相近之去色率。至於廢水中 COD 之去除，結果顯示添加觸媒反而出現較高之 COD 值。若對照未加觸媒廢液之 ADMI 值及顏色變化，卻顯示未加觸媒試樣仍有大量染料存在。此一結果應是 COD 分析方法無法完全破壞染料結構，以致數值較低；而經觸媒破壞結構之染料廢水，則有較高 COD 分析結果。使用過之 CoAlPO₄-5 經 XRD 分析及重複測試並與新鮮觸媒比較，結果顯示此類觸媒在目前反應條件下，雖然結構略有破壞，催化效率略有降低，但其耐用性(durability)仍屬不錯。CoAlPO₄-5 對於其他染料及實際廢水之催化效率以及其催化之動力學結果，仍

Abstract (Keywords: Wet air oxidation, Dyeing wastewater, ADMI color, Durability, Activation energy)

Wet air oxidation of a prepared diazo solution was tested by using the CoAlPO₄-5 catalyst. Addition of CoAlPO₄-5 could effectively catalyze color removal of the dye and the activation energy of the reaction was decreased from about 185 kJ/mole to about 75 kJ/mole as the catalyst loading was increased from 0 g to 1.5g. The performance of color removal would increase with the catalyst loading, especially at the lower reaction temperature. Besides, degradation of the main structure of the dye also needs the catalytic effect of CoAlPO₄-5. Structure of the catalyst was somewhat destroyed under more severe conditions after reactions, this led to a lower but was still moderately good performance and durability.

二、緣由與目的

傳統的廢水處理單元很難有效的將染整廢水中污染成分去除，其他處理方法，如薄膜分離及 UV/H₂O₂ 與 Fenton 法等高級處理程序，亦均有二次污染、效率不佳及鐵污泥等問題，實際應用上都有其限制。濕式氧化反應(WAO)已證明可以有效降解難分解有機物質[1-5]，但是 WAO 以往均需在高溫與高壓之條件下進行，如何降低

操作條件是改良之目標，而添加觸媒確實可以使 WAO 在較溫和條件下進行。CoAlPO₄-5 之良好氧化能力已有報導 [6-8]，本研究擬測試 CoAlPO₄-5 催化含偶氮類染料廢水經由 WAO 反應以去色及去 COD 之能力。文中將探討反應條件之影響、評估觸媒耐受力及推估添加觸媒對去色反應活化能之影響。

三、研究方法及成果

研究方法

觸媒合成是利用恆溫水熱方式於高壓反應器中合成，再煨燒得所需觸媒；觸媒結構鑑定則是利用 XRD 分析。實驗設備如圖 1 所示。WAO 反應是在高壓反應器中進行，反應器中依設計條件加入不同濃度自行配製之染料溶液及添加適量觸媒。升溫至 60°C 時通氮氣除去溶解氧，當溫度達設定溫度即通入氧氣至設定壓力，取樣分析，定義此時為起始時間。反應進行中，需定時取樣分析，分析項目包括色度 (ADMI 值)、COD 及 pH 值等。

成果

本計劃共完成下列成果：

- (一) 以 CoAlPO₄-5 催化染料廢水之去色反應，有效降低反應條件，提高反應效率，不僅提供染整廢水另一處理途徑，更可藉以發展其他難處理有機物之減廢程序。
- (二) 了解染料廢水之色度去除與 COD 值間之關係，即不加觸媒時，提高溫度雖仍可去色，但對於 COD 之降低，卻無法達成，須借助觸媒破壞結構，才可有效降低 COD。
- (三) 訓練工作人員觸媒合成、COD 及 ADMI 分析、濕式氧化程序控制等技術，並增進其對反應動力學及數據分析之技巧。

四、結論與討論

反應溫度及添加觸媒對去色之影響

圖 2 至圖 4 顯示，當反應溫度為

125°C，只有在觸媒存在時，才有顯著之脫色。當反應溫度較高時，雖然未加觸媒之反應在 3 hrs 後仍有明顯去色，但是 2 hrs 內之去色效果，仍需添加觸媒才有較佳之色度去除率。另外，圖中之結果亦顯示，添加觸媒反應在起始時間時即有色度去除，此應是 CoAlPO₄-5 之高氧化能力及表面吸附所致。

觸媒添加量對去色能力之影響

圖 5 及圖 6 顯示，脫色效率隨觸媒添加量增加而增加，特別是在較低溫度時。但是去色效率並未隨觸媒添加量比率提高，此應是由於後續已去色分子之礦化作用亦需佔據觸媒之活性位址，導致增加之觸媒無法全部進行脫色之催化。

觸媒添加量對 COD 去除之影響

圖 7 之結果顯示在低觸媒添加量時，COD 值反而較低。然而若對照圖 6 之結果，則可發現雖然低觸媒添加量系統之初期 COD 值較低，但是其色度卻未明顯下降，且均較高觸媒添加量系統之色度高，顯示低 COD 值並不代表高染料去除率。我們推測這是因為染料相當穩定，其主體結構之破壞需要觸媒催化才能順利進行，而若染料仍保有主體結構，則現行 COD 分析方法並無法完全反應其真正之 COD 值；此亦可由溶液之 pH 值測定結果證明。當未添加觸媒時，反應後之溶液 pH 值並未顯著下降，代表中間產物(有機酸)產量並不高，所以染料主體結構應未顯著破壞。而若添加觸媒時，顯著下降之 pH 值顯示有許多中間產物之有機酸生成，即染料主體結構已被破壞。後續實驗可利用 LC 分析進一步證明。

觸媒耐用性之測試

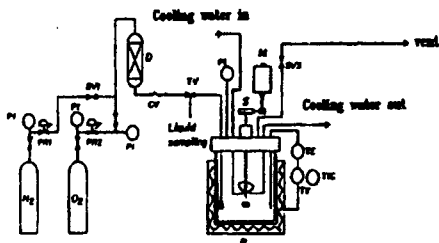
圖 8 為新鮮及使用後觸媒之 XRD 分析結

果，此結果顯示反應中觸媒結構有些許破壞。比較圖 9 之結果亦顯示，使用後觸媒之去色能力略為下降，但催化效率仍然不錯，所以在目前反應條件下， $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ 有不錯之耐受力。若反應溫度為 145°C ，添加量為 $1.5\text{g}/500\text{mL}$ ，則反應 3 hrs 後約有 10ppm 之鈷離子溶出，降低溫度時，則幾乎偵測不到溶出之鈷離子。

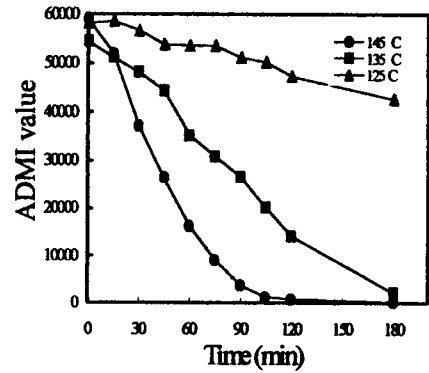
五、參考文獻

1. D. Mantzavinos, A. G. Livingston, R. Hellenbrand and I. S. Metcalfe, Chem. Eng. Sci., **51(18)** (1996) 4219.
2. J. M. Skaates, B. A. Briggs, R. A. Lampater and C. R. Baillod, Can. J. Chem. Eng., **59** (1981) 517.
3. M. J. Dietrich, T. L. Randall and P. J. Canney, Environ. Prog., **4(3)** (1985) 171.
4. J. Levec, Appl. Catal. **63** (1990) L1.
5. T. L. Randall and P. V. Knopp, J. WPCF, **52(8)** (1980) 2117.
6. S. S. Lin and H. S. Weng, Appl. Catal. **105** (1993) 289.
7. S. S. Lin and H. S. Weng, J. Chem. Eng. Jap. **27** (1994).
8. S. S. Lin and H. S. Weng, Appl. Catal. **118** (1994) 21

六、圖表

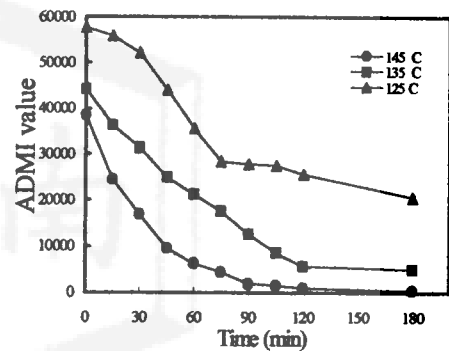


圖一：濕式氧化反應實驗裝置圖



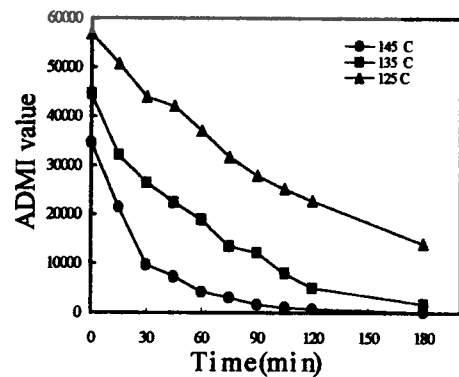
圖二：溫度對脫色率之影響

觸媒量：0 g ; P_{O_2} : 10 atm
染料濃度：200 ppm



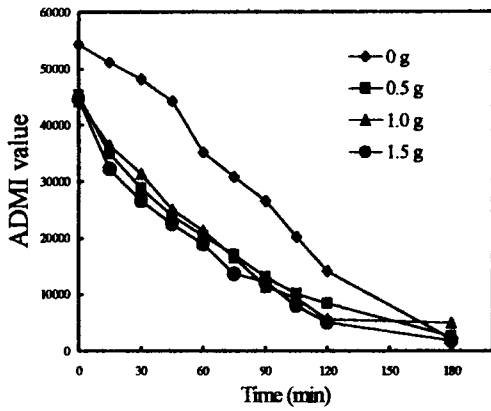
圖三：溫度對脫色率之影響

觸媒量：1.0 g ; P_{O_2} : 10 atm
染料濃度：200 ppm

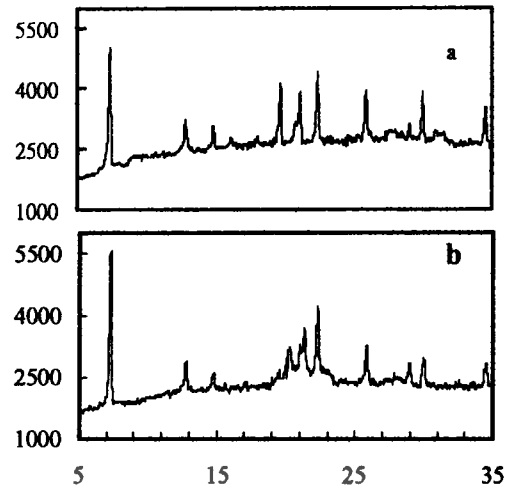


圖四：溫度對脫色率之影響

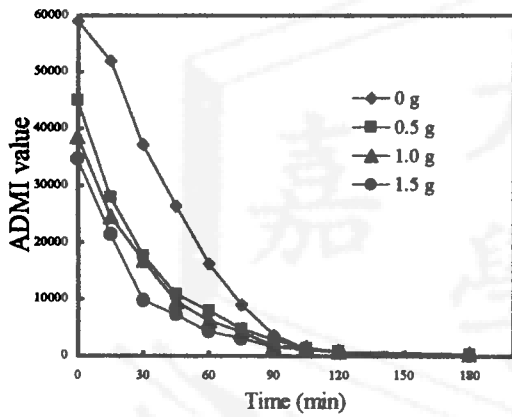
觸媒量：1.5 g ; P_{O_2} : 10 atm
染料濃度：200 ppm



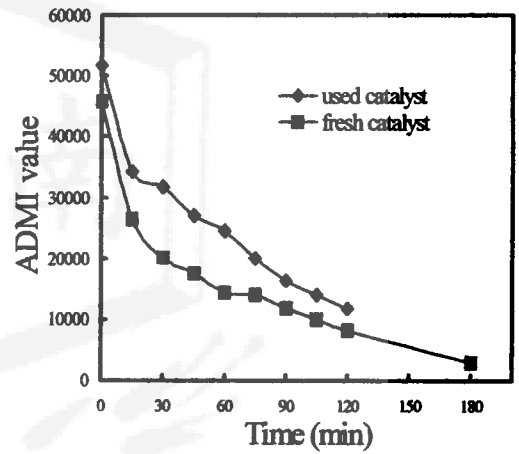
圖五：觸媒添加量對脫色率之影響
 溫度：135 °C g；P_{O2}：10 atm
 染料濃度：200 ppm



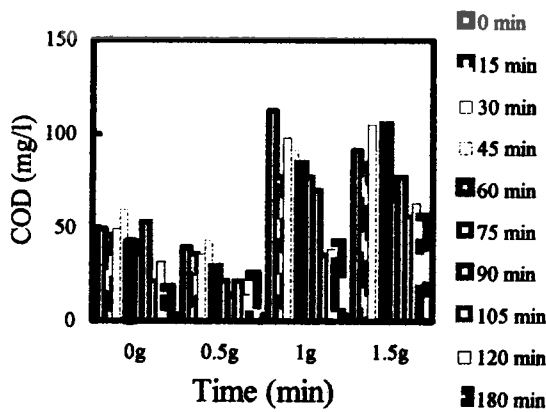
圖八：新鮮(a)及使用過(b)觸媒之 XRD 圖譜比較



圖六：觸媒添加量對脫色率之影響
 溫度：145 °C g；P_{O2}：10 atm
 染料濃度：200 ppm



圖九：新鮮及使用過觸媒之去色率比較
 溫度：125 °C g；P_{O2}：10 atm
 染料濃度：200 ppm



圖七：觸媒添加量對 COD 去除率影響
 溫度：145 °C；P_{O2}：10 atm
 染料濃度：200 ppm