

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告
以 CoAlPO_4-5 催化染料廢水之 WAO 反應-觸媒中不同金屬
之影響與動力學之探討

CoAlPO_4-5 Catalyzed WAO of Dyeing Wastewater-Effect of Various Metal and
Study of Kinetics

計畫編號：NSC 89-2211-E-041-018

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：林秀雄 嘉南藥理科大環境工程衛生系 副教授

共同主持人：陳世雄教授 張棟江 副教授 嘉南藥理科大環境工程衛生系

一、中文摘要(關鍵詞： CoAlPO_4-5 觸媒；
COD；色度去除；動力學；濕式氧化反應)

利用 CoAlPO_4-5 觸媒進行濕式氧化反應處理直接性染料，可以大幅提昇色度的去除效率，以及降低所需之活化能。

如果單純運用傳統濕式氧化反應來處理直接性染料會有耗時間、耗能源、效果不好等問題，而添加 CoAlPO_4-5 觸媒可以在較短時間及較低溫度下，達到不錯之色度與 COD 去除率。

在動力學的研討方面，對色度的去除可以由下式表示： $\text{rate} = k \times [\text{dye}]^{0.8} \times W^{0.5} \times P^n$ (145 °C) 或 $\text{rate} = k \times [\text{dye}]^{0.8} \times W^0 \times P^n$ (135 °C)；其中 k 表速率常數，[] 表示濃度，W 代表觸媒量，P 表示氧氣壓力以及 n 代表不確定值。

Abstract (Keywords): CoAlPO_4-5 ; COD removal; Color removal; Kinetic study; Wet air oxidation.)

Wet air oxidation (WAO) of a prepared direct dye solution was tested by using the CoAlPO_4-5 catalyst. Addition of CoAlPO_4-5 could effectively improve rate of color removal and the activation energy of color removal could decrease from about 110 kJ/mole to about 75 kJ/mole as the catalyst loading was increased from 0.0 g/L to 3.0 g/L. Performance of WAO on color removal would somewhat increase with catalyst loading at 145 °C whereas the effect of catalyst loading was not significant at 135 °C. With no addition of CoAlPO_4-5 , the chemical oxygen demand (COD) value was low. This was due to difficulty of exactly measuring the true COD value of dye solution if the dye was not degraded. Via CoAlPO_4-5 , COD of dye solution could be effectively decreased. The rate of COD removal would increase with catalyst

loading, oxygen pressure and reaction temperature. Furthermore, a maximum COD value observed, which was due to catalyzed degradation of dye molecule via $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$, could be characterized by a consecutive reaction scheme. Kinetic study of color removal is expressed as follows: rate = $k \times [\text{dye}]^{0.8} \times W^{0.5} \times P^n$ (145 °C) or rate = $k \times [\text{dye}]^{0.8} \times W^0 \times P^n$ (135 °C); where k means rate constant, $[]$ means concentration, W means catalyst loading, P means oxygen pressure and n means uncertain number.

二、緣由與目的

傳統廢水處理程序很難有效處理染整廢水，其他處理方法，如薄膜分離(1)、Fenton法(2)等高級處理程序，也都有效果不佳或二次污染等問題。濕式氧化反應(WAO)(3-4)雖能有效降解難分解有機物質，但都需在高溫、高壓等高耗能條件下進行，如何降低操作條件，並且提高其效率為其改良之目標，而添加觸媒確實可以使濕式氧化反應在較溫和條件下即可達到預期的效果。

本研究探討利用濕式氧化反應添加 $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ 觸媒催化直接性與反應性染料去色及 COD 去除率之能力。並嘗試推導脫色反應之速率表示式。

三、研究方法及成果

研究方法

3.1 含鈷磷鋁分子篩合成：

利用恆溫水熱方式於高壓反應器中合成，再煅燒得所需觸媒。

3.2 WAO 應用以及 ADMI、COD 的測定：

將染料廢水與觸媒混合於高壓反應爐之中，利用攪拌機均勻的混合並持續加熱，升溫至 60°C 時通入氮氣去除廢水中

溶氧。繼續升溫到設定溫度，通入氧氣至設定之壓力，此為反應起始時間。定時取樣分析，分析項目包括 ADMI 值、COD 值，皆利用標準分析方法(5-6)，pH 值則以 pH 測定儀測定。

成果

本計劃共完成下列成果：

- (一) 利用 WAO，配合添加 $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ 觸媒催化染料廢水，確實有明顯的去色成效，且不需添加多量觸媒即可得到相當的去除率。
- (二) 添加 $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ 觸媒後活化能明顯降低，並且有隨添加量降低的趨勢。
- (三) 加入觸媒後染料分子會氧化分解為較小分子，化學需氧量(COD)初期會增加，而隨著降解後小分子之礦化，COD 值再漸漸降低。
- (四) 經由動力學之研究，可獲得染料之脫色速率式，並可顯示出觸媒對於染料分子的降解機制。
- (五) 訓練工作人員觸媒合成技術，並增進其對濕式氧化反應及動力學研究之能力。

四、結論與討論

- (一) 利用 $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ 觸媒催化染料廢水確實有明顯的成效。如圖 1 至圖 4 所示，未加觸媒反應後去色率遠不及在相同條件下添加 $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ 觸媒的反應，而使用 $\text{MnAlPO}_4\text{-5}$ 或 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 時效果亦不佳。
- (二) $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ 觸媒的催化活性可由去色反應之活化能降低間接證明，如圖 5 所示。而且，活化能有隨觸媒添加量增加而降低的趨勢，尤其是在反應溫度較高時。
- (三) 圖 6 顯示，分析化學需氧量(COD)

可得一有趣的結果：在未加入觸媒的反應中，COD 值直至反應結束並無顯著降低，且數值並非最高。若對照其脫色率，可知多數染料分子仍未被破壞，此所以 COD 值沒有太大變化；至於 COD 值較低，則是由於現行分析方法無法完全反映真正之 COD 值所致。而加入觸媒後的反應，COD 值會先上升，之後再逐漸降低，推論為染料分子被破壞及中間產物的生成引起。圖 6 亦顯示 COD 的去除效率有隨觸媒添加量增加而增加的趨勢。圖 7 則顯示增加氧氣壓力對 COD 的去除並未有明顯提昇的效果，這是因為礦化反應速率慢，氧氣的需求並不大所致。

(四) 溫度的變化是影響 COD 值的重要因素。如圖 8 所示，高溫時，染料分子即提早被破壞，故 COD 值較低，而較低溫時則 COD 值較高。溫度也影響 COD 最大值的發生時間，高溫時較早產生，推論為中間產物因溫度提高而提早產生。

(五) 動力學之研究，圖 9 顯示，濃度與去色率作圖斜率為 0.8，接近於一次反應，推論染料之脫色乃是經由觸媒活性位址的吸附及氧化分解。而在觸媒量與去色率作圖中，圖 10 顯示，反應溫度高時，觸媒量的增加可讓反應位址增加，去色率因而提高；反應溫度低時，由於單位活性位址之速率較低，且觸媒量增加對外表面積增加有限，所以脫色率未明顯提昇。動力學方程式為 $\text{rate} = k \times [\text{dye}]^{0.8} \times W^{0.5} \times P^n$ (145 °C) 或 $\text{rate} = k \times [\text{dye}]^{0.8} \times W^0 \times P^n$ (135 °C)；其中 k 表示速率常數值，[] 表示濃度，W 代表觸媒量，P 表示氧氣壓力以及 n 代表不確定值。

五、參考文獻

1. Ben, R. A.; Liu M. G. and Vigneswaran S. Recent Development of Membrane Processes for Water and Waste Water Treatment. *Water Sci. Technol.*, 1993, 27(10), 141-149.
2. Kuo, W. G. Decolorizing Dye Wastewater With Fenton's Agent. *Wat. Res.*, 1992, 26(7), 881-886.
3. Skaates, J. M., Briggs B. A., Lampater R. A. and Baillood C. R. Wet Oxidation of Glucose. *Can. J. Chem. Eng.*, 1981, 59, 517-521.
4. Dietrich, M. J.; Randall T. L. and Canney P. J. Wet Air Oxidation of Hazardous Organics in Wastewater. *Environ. Prog.*, 1985, 4(3), 171-177.
5. American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste water*, 19th Ed, Method 2120E, 1989, 2-7~2-8. APHA, Washington, DC.
6. American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Ed., 1992, 5-6 ~ 5-8. APHA, Washington, D.C., U.S.A.

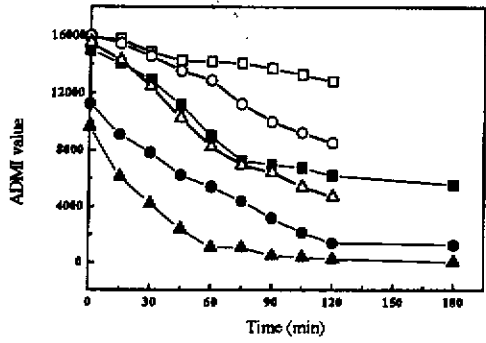


Fig. 1 Effect of reaction temperature on the rate of color removal.
 P_{O_2} : 1MPa, Co:Al:P = 0.15:1.0:1.0
 —■— 125°C; —●— 135°C; —▲— 145°C (Catal. loading 2.0 g/L)
 —□— 125°C; —○— 135°C; —△— 145°C (Catal. loading 0.0 g/L)

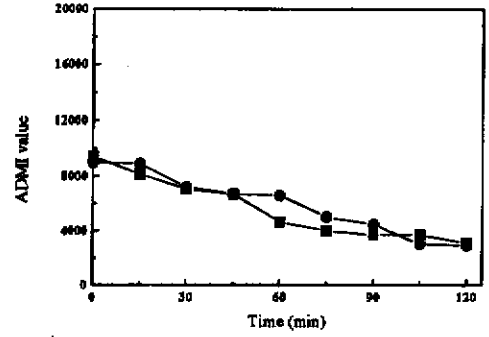


Fig. 4 Effect of plugging pores of $AlPO_4-5$ on the rate of color removal.
 Reaction temperature: 135 °C, P_{O_2} : 1MPa, Catalyst loading: 2.0 g/L
 —■— (retained); —●— (unloaded)

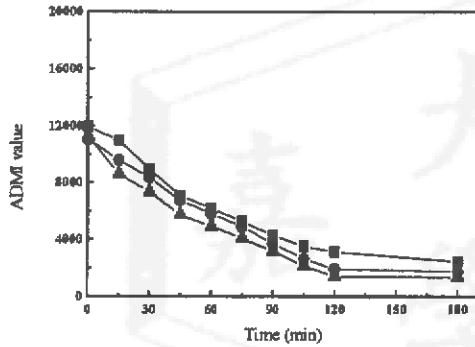


Fig. 2 Effect of catalyst loading on the rate of color removal.
 Reaction temperature: 135 °C; P_{O_2} : 1MPa; Co:Al:P = 0.15:1.0:1.0
 —■— 1.0 g/L; —●— 2.0 g/L; —▲— 3.0 g/L

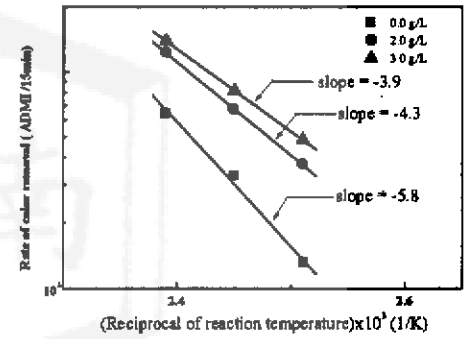


Figure 5. Correlation of rate of color removal and reciprocal of Reaction temperature. P_{O_2} : 1 MPa; Conc. of dye: 200 mg/L

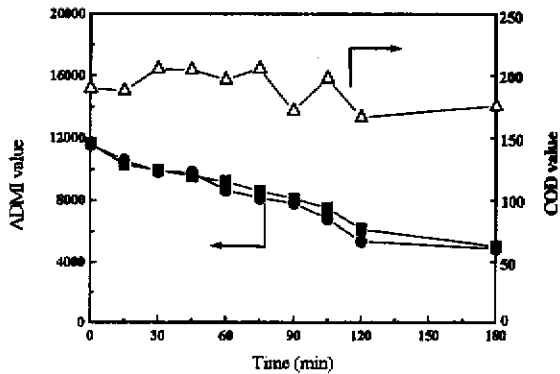


Fig. 3 Effect of adding $MnAlPO_4-5$ on the rate of color and COD removal.
 Reaction temperature: 135 °C; P_{O_2} : 1MPa; Mn:Al:P = 0.15:1.0:1.0
 —●— 1.0 g/L; —■— 2.0 g/L; —▲— 3.0 g/L

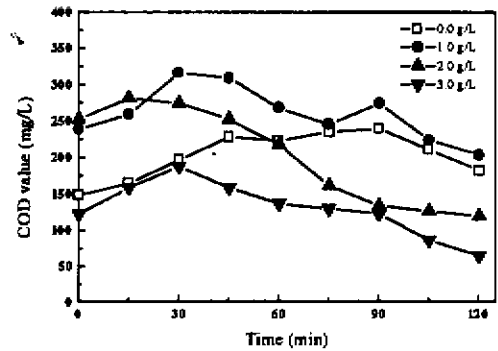


Figure 6. Effect of catalyst loading on the rate of COD removal.
 Reaction temperature: 145 °C; P_{O_2} : 1 MPa; Conc. of dye: 500 mg/L

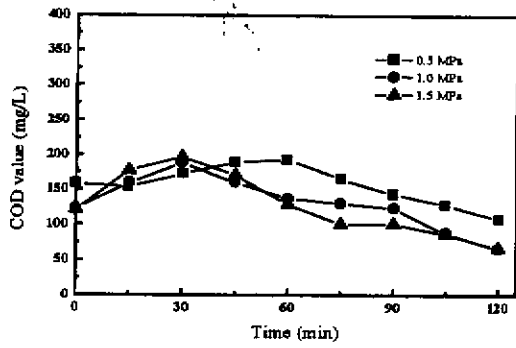


Figure 7. Effect of oxygen pressure on the rate of COD removal. Reaction temperature: 145 °C; Catalyst loading: 3.0 g/L; Conc. of dye: 500 mg/L

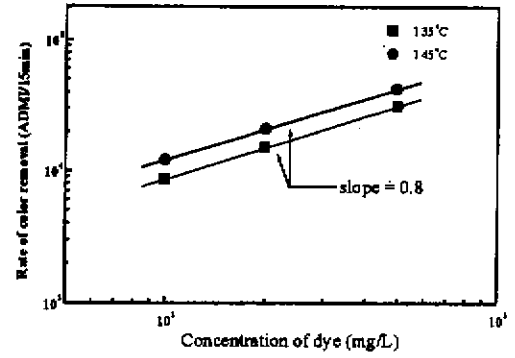


Figure 9. Correlation of rate of color removal and concentration of dye. Catalyst loading: 3.0 g/L; P_{O_2} : 1 MPa

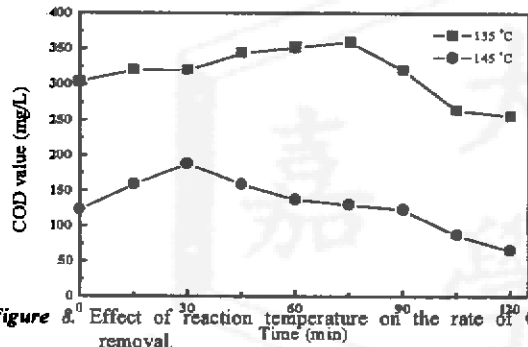


Figure 8. Effect of reaction temperature on the rate of COD removal. Catalyst loading: 3.0 g/L; P_{O_2} : 1.5 MPa; Conc. of dye: 500 mg/L

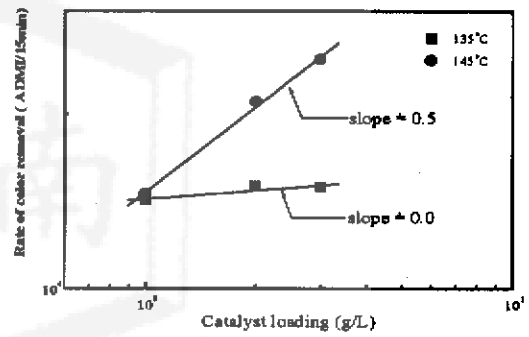


Figure 10. Correlation of rate of color removal and catalyst loading. P_{O_2} : 1 MPa; Conc. of dye: 200 mg/L