

乳化液废水均相催化湿式氧化动力学

曾新平¹, 唐文伟^{2*}, 赵建夫³, 顾国维³

(1. 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092; 2. 同济大学化学系, 上海 200092; 3. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 在 2L 高压间歇反应釜中, 以高浓度难降解乳化废水为处理对象, 研究了温度对铜盐均相湿式氧化的影响和动力学特征。结果表明: 升高温度对加快后期反应速度更为有利, 催化剂有利于中间产物氧化, 在 200℃催化活性最高, 在进水 COD 48 400mg/L, 反应 2h 去除率为 86.6%; 催化剂在不同温度作用下机制有所差别: 200℃时 3 个途径反应速度均加快, 中间产物加速氧化更明显; 220~240℃时反应向生成中间产物方向偏移, 活性降低; 通用模型能较好地预测均相催化过程。

关键词: 均相催化湿式氧化; 乳化废水; 动力学特征; COD 去除率; 活性; 预测

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0448-04

Dynamics Characteristic of Homogenous Catalytic Wet Air Oxidation of Emulsification Wastewater

ZENG Xin ping¹, TANG Wen wei², ZHAO Jian fu³, GU Guo wei³

(1. School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2 Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Catalytic wet air oxidation of high-strength refractory emulsification wastewater was performed in a 2L high-pressure batch autoclave, with emphasis on influence and dynamics characteristic of temperature to homogenous catalytic wet air oxidation of Cu salts. The experimental results indicate that rising temperature speeds up the later period reaction rate advantageously, the catalyst is advantageous to the intermediary product's oxidation, the Cu salts exhibit the most effective reactivity at 200℃, 86.6% COD removal (initial COD: 48 400mg/L) is obtained after two hours oxidation; The catalyst has a different function mechanism in the different temperature: at 200℃, reaction rate of three ways speed up, the intermediary product is accelerated to oxidizing more obviously; at 220~240℃, it impels the reaction leaning to oxidizing into the intermediary product and the activeness is reduced; The general model can forecast the process of homogenous catalytic wet air oxidation well.

Key words: homogenous catalytic wet air oxidation; emulsification wastewater; dynamics characteristic; COD removal; activeness; forecast

湿式氧化(Wet Air Oxidation, WAO)是在较高的温度(125~350℃)和压力(0.5~20MPa)下,以空气或纯氧为氧化剂,将液相中有机物氧化分解成无机物或小分子有机物的方法^[1]。湿式氧化法需要较高温度及压力,增加了实现工业化的难度。为了使反应在温和的操作条件下完成,并缩短反应时间,上世纪 80 年代初发展了催化湿式氧化(CWAO)工艺,催化湿式氧化能实现有机污染物的高效降解,极大地推动湿式氧化的发展和应用。

机械工业的乳化废水中有机物浓度高,含表面活性剂、添加剂、矿物油等有机物,可生化性差。目前的处理方法主要为常规的物化或化学法,如化学药剂破乳法、电解浮选法、膜分离技术等,但二次污染较重,处理成本高。本文中乳化废水是在铝制品加工中产生,废水水质: COD 53 570~74 110 mg/L, BOD₅/COD 0.072~0.124,属典型高浓度难降解有

机废水。

研究表明^[2~4],湿式氧化对乳化液废水有较高的有机物去除率。为进一步降低处理成本,进行了乳化液废水的铜盐均相催化湿式氧化研究^[5]。本文在研究温度对铜盐均相湿式氧化影响的基础上,采用分段一级动力学模型和通用动力学模型对其进行分析,为后续催化湿式氧化技术的研究提供指导。

1 材料与方法

1.1 实验装置

湿式氧化实验装置如图 1 所示。

反应釜为 FYX-2a 型永磁旋转搅拌高压釜(2L),由容器、搅拌装置、加热炉、冷却系统和控制

收稿日期: 2005-09-01; 修订日期: 2005-10-19

作者简介: 曾新平(1969~),女,博士研究生,讲师,主要研究方向为水处理技术。

* 通讯联系人, E-mail: Tangww@mail.tongji.edu.cn

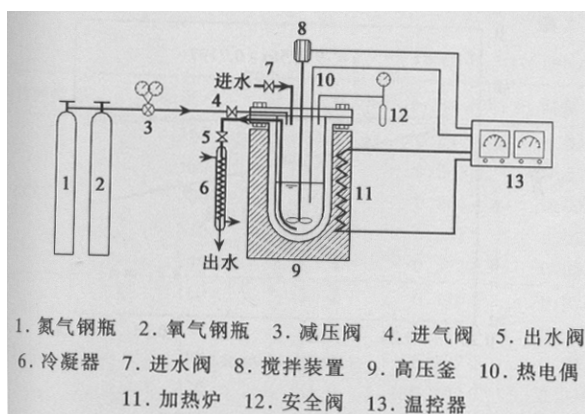


图 1 湿式氧化实验装置示意

Fig. 1 Experimental Equipment of WAO

系统等组成. 反应釜由直流调速电机带动磁力耦合器进行搅拌, 并由控制器调节转速为 500r/min. 反应温度由加热炉通过智能控制器控制 ($\pm 2^\circ\text{C}$).

1.2 实验方法

采用间歇湿式氧化, 氧化剂为氧气. 试验时先加入 400mL 经适当稀释的乳化液废水水样, 密封反应釜, 充入过量氧气 (1.25 倍理论供氧量) 后加热, 达到预设温度时开启搅拌并维持在一定转速, 在预定时刻从冷凝器取样分析.

1.3 水质分析方法

COD 采用重铬酸钾法; TOC 采用 TOC 分析仪测定; pH 值采用精密数显酸度计测定.

2 结果与讨论

均相催化剂筛选结果表明, 在单一金属盐中铜盐活性最高, 为全面把握乳化液废水均相催化特点, 系统考察了不同反应条件对铜盐均相催化的影响.

2.1 温度的影响

温度对乳化液废水湿式氧化有显著影响, 催化剂在不同温度下的催化活性也有较大差别, 首先考察了乳化液废水 (COD 48 400mg/L、TOC 14 270 mg/L, pH9.05) 在 1.2 倍理论供氧量下, 反应温度 ($160^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$) 对其氧化效果的影响 (图 2, 图 3).

不同温度时有机去除率存在显著差异 (图 2, 图 3): 160°C , 2h, COD 和 TOC 去除率分别为 62.1% 和 51.2%; 180°C 去除率 (68.5%、57.6%) 比 160°C 各提高 6.4 个百分点; 200°C 与 180°C 相比有显著差异, 去除率分别提高 18.1 个百分点和 23.1 个百分点; 而 220°C 和 240°C 在前 20min 存在诱导期, 氧化速度比非催化慢, 0.5h 后才显示活性, 220°C 去除率 (90.0%、85.9%) 比 200°C 分别提高 3.4 个百分点

和 5.2 个百分点, 240°C 比 220°C 分别提高 3.4 个百分点和 4.1 个百分点.

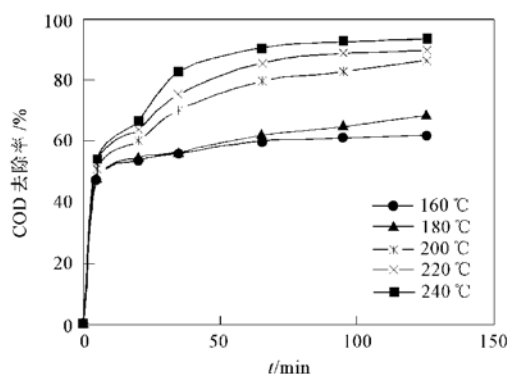


图 2 不同温度下 COD 去除率与时间关系

Fig. 2 Influence of temperature on COD removal rate

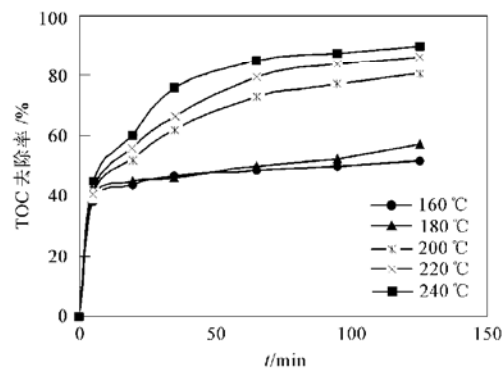


图 3 不同温度下 TOC 去除率与时间关系

Fig. 3 Influence of temperature on TOC removal rate

2.2 乳化液废水均相催化湿式氧化动力学特征

采用分段一级动力学模型^[6,7]和通用动力学模型^[8]进行分析, 以揭示催化与非催化的表现及本质差异, 从催化反应本质上讲, 这些分析结果也有助于理解多相催化的反应机制.

2.2.1 分段一级动力学模型

根据图 2、3 实验数据, 求得分段一级动力学参数如表 1 所示. 为便于比较, 表 1 还列出了未加催化剂的分段一级模型速度常数.

从表 1 可知: ①低温时 ($\leq 180^\circ\text{C}$) 前期反应速度略快于非催化, 后期反应速度略慢于非催化, 催化剂尚不足以促使中间产物加速氧化; ② 200°C 时前期反应速度略快于非催化, 后期反应速度比非催化提高 1 倍以上. 从 pH 值较快回升表明, 该温度下中间产物有机酸能较快氧化, 因而表观反应速度常数增大, 由此可知, 能否促进有机酸氧化是决定湿式氧化处理效果优劣的关键; ③ $220 \sim 240^\circ\text{C}$ 时前期反应速度

略低于非催化(诱导期),因为催化剂使反应向生成有机酸方向偏离,而生成有机酸并不表现为 TOC 去除,后期反应速度比非催化提高约 1 倍,因此仍表现一定催化效果,但不及 200 °C 显著;④总体说来, k_1 、 k_2 随温度升高增大, k_2 更显著,表明升高温度对加快后期反应速度更为有利。

表 1 分段一级模型速度常数

Table 1 Rate parameters of sectional one order model

反应方式	$t/^\circ\text{C}$	以 COD 计的速度常数		以 TOC 计的速度常数	
		前段 k_1/min^{-1}	后段 k_2/min^{-1}	前段 k_1/min^{-1}	后段 k_2/min^{-1}
CWAO	160	0.031 5	0.001 9	0.023 7	0.001 3
	180	0.032 8	0.003 5	0.024 3	0.002 3
	200	0.038 7	0.009 9	0.031 5	0.008 5
	220	0.043 0	0.020 1	0.035 4	0.017 4
	240	0.047 3	0.027 7	0.040 0	0.020 5
WAO	160	0.025 3	0.003 6	0.019 3	0.002 4
	180	0.025 8	0.004 0	0.020 1	0.002 7
	200	0.037 5	0.004 5	0.027 5	0.003 9
	220	0.058 2	0.011 5	0.038 8	0.010 0
	240	0.062 5	0.014 6	0.062 9	0.010 9

从 $\ln(k)-t$ 关系(图 4、图 5)可得表观活化能与频率因子(表 2)。为便于比较,表中也列出了未加催化剂的表观活化能与频率因子。

结果表明,由 COD 计算的前后段表观活化能(E_{a1} 、 E_{a2})分别为 9.98kJ/mol、65.90kJ/mol,由 TOC 计算的相应活化能分别为 13.10kJ/mol、70.07kJ/mol,由于催化剂促进了有机酸的产生,前

表 2 分段一级模型表观活化能(E_a)与频率因子(A)

Table 2 Apparent activation energy and frequency factor of sectional one order model

反应方式	计算指标	前段			后段		
		$E_{a1}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A_1/min^{-1}	r^2	$E_{a2}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A_2/min^{-1}	r^2
CWAO	COD	9.98	0.487	0.970 0	65.90	1.64E+ 05	0.949 7
	TOC	13.10	0.859	0.982 0	70.07	3.60E+ 05	0.956 4
WAO	COD	24.11	18.26	0.918 0	35.13	50.18	0.851 4
	TOC	27.50	33.94	0.908 7	39.78	124.62	0.898 2

段活化能低于非催化,后段高于非催化。

2.2.2 通用动力学模型

图 2、图 3 实验数据采用非线性求解法计算 k_1 、 k_2 和 k_3 如表 3 所示。

从表 3 可知:①不同温度比较, k_1 、 k_2 随温度升高略有增大, k_3 则显著增大,表明升温加快了有机物氧化成终产物和中间产物速度,但更有利于加速中间产物氧化,因此去除率显著提高;②与非催化比较^[2],铜盐在不同温度下催化作用有所差别:160~180 °C 时 k_1 有所增大, k_2 变化较小, k_3 有所减小,即有机物直接氧化成终产物速度加快,中间产物氧化

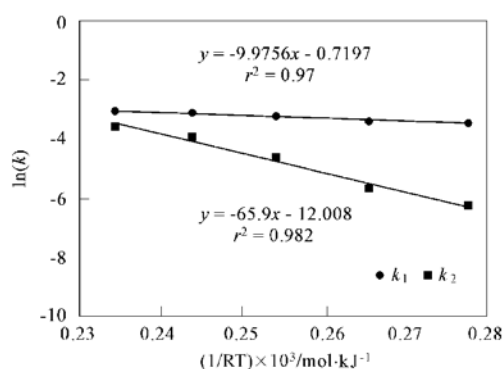


图 4 分段一级模型 $\ln(k)-1/RT$ 关系(由 COD 计算)

Fig. 4 Relationship between $\ln(k)$ and $1/RT$ of sectional one order model(to COD)

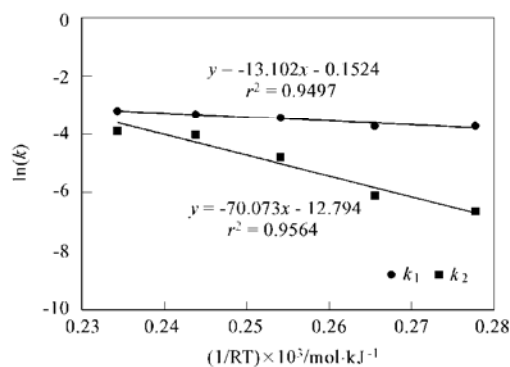


图 5 分段一级模型 $\ln(k)-1/RT$ 关系(由 TOC 计算)

Fig. 5 Relationship between $\ln(k)$ and $1/RT$ of sectional one order model(to TOC)

速度有所减慢,催化活性难以有效体现;200 °C 时 k_1 和 k_2 均有所增大,与非催化反应相比选择性(k_2/k_1)变化小, k_3 增大 2 倍,即 3 种途径反应速度均加快,但中间产物的加速氧化更明显,使 TOC 去除率提高值超过了 COD,充分体现了铜盐催化活性;220~240 °C 时 k_1 增大不足 1 倍, k_2 增大约 2 倍, k_3 增大约 1 倍,表现出有机物去除率有所提高,但由于反应的选择性 k_2/k_1 从非催化的 0.452 6 变为 0.915 8(基于 220 °C 的 COD),即催化剂使反应向生成中间产物方向偏移,这与有机物直接氧化是竞争的,因此活性不及 200 °C 明显。

表 3 通用模型速度常数
Table 3 Rate parameters of the General Kinetic Model

计算指标	温度/℃	总去除率/%	k_1/min^{-1}	k_1 偏差/ min^{-1}	k_2/min^{-1}	k_2 偏差/ min^{-1}	k_3/min^{-1}	k_3 偏差/ min^{-1}	k_2/k_1
COD	160	62.1	0.241 4	0.033 3	0.213 4	0.059 8	0.002 0	0.000 7	0.883 9
	180	68.5	0.245 8	0.039 7	0.227 3	0.070 3	0.003 5	0.000 7	0.924 7
	200	86.6	0.265 4	0.032 7	0.227 8	0.057 6	0.011 2	0.001 4	0.856 3
	220	90.0	0.372 1	0.027 1	0.340 8	0.030 6	0.016 2	0.002 1	0.915 8
	240	93.4	0.372 8	0.034 8	0.348 9	0.042 3	0.024 4	0.003 8	0.937 6
TOC	160	51.2	0.176 6	0.021 0	0.229 3	0.066 0	0.001 3	0.000 5	1.298 1
	180	56.8	0.197 0	0.038 9	0.231 7	0.012 9	0.002 3	0.000 6	1.175 0
	200	80.7	0.197 2	0.037 6	0.234 3	0.064 5	0.006 4	0.001 1	1.187 8
	220	85.9	0.202 7	0.036 0	0.251 8	0.012 3	0.013 9	0.001 5	1.242 2
	240	90.0	0.213 8	0.042 4	0.251 9	0.010 8	0.017 6	0.002 1	1.178 0

以通用模型预测有机物降解情况(图 6、图 7), COD 和 TOC 的预测值与实验值也能较好吻合,但高温后期($\geq 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 120min) 偏差增大, COD 和 TOC 去除率最大偏差为 3.93%、3.97%, 其中原因可能在于此时有机物氧化率较高, 氧浓度下降较多,

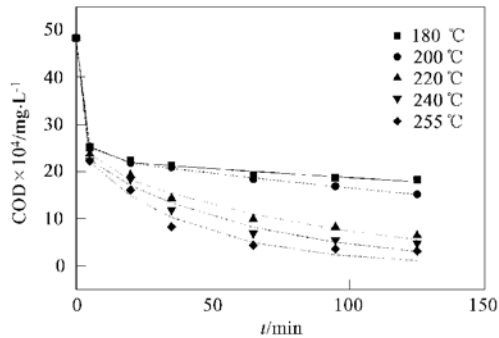


图 6 通用模型 COD 降解模拟值与实验值比较
Fig. 6 Comparison between the experimental data and forecasting data of COD removal

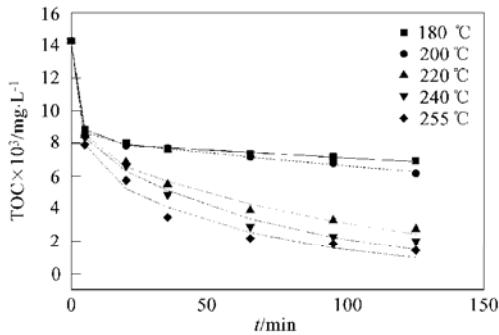


图 7 通用模型 TOC 降解模拟值与实验值比较
Fig. 7 Comparison between the experimental data and forecasting data of TOC removal

供氧已成为湿式氧化限制因素之一, 使实际氧化率下降.

3 结论

(1) 乳化液废水的铜盐均相催化动力学研究表明, 升高温度对加快后期反应速度更为有利, 催化剂有利于中间产物氧化, TOC 去除率提高更显著.

(2) 催化剂在不同温度条件下作用机制有所差别, 200℃时 3 个途径反应速度均加快, 但中间产物加速氧化更明显, 使 TOC 去除率提高值超过 COD; 220~ 240℃时反应向生成中间产物方向偏移, 活性降低. 通用模型能较好地预测均相催化过程.

参考文献:

[1] Mishra V S, Mahajani V V, Joshi J B. Wet Air Oxidation[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(1): 2~ 48.

[2] Tang Wenwei, Zeng Xiping, ZHAO Jianfu, et al. The Study on the Wet Air Oxidation of Highly Concentrated Emulsified Wastewater and Its Kinetic [J]. Separation and Purification Technology, 2003, 4: 77~ 82.

[3] 曾新平,唐文伟,赵建夫,等. 湿式氧化处理高浓度难降解有机废水研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6): 945~ 949.

[4] 曾新平,唐文伟,赵建夫,等. 高浓度难降解乳化废水湿式氧化影响因素研究[J]. 环境科学研究, 2004, (3): 38~ 41.

[5] 唐文伟. 高浓度难降解有机废水(乳化液废水等) 湿式氧化研究[D]. 上海: 同济大学, 2000.

[6] Lin S H, Chuang T S. Wet Air Oxidation and Activated Sludge Treatment of Phenolic Wastewater[J]. Environ., Sci. Health, 1994, A29: 547~ 564.

[7] Lin S H. Kinetic and performance Characteristics of Wet Air Oxidation of High-Concentration Wastewater[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35(1): 307~ 314.

[8] Li L. Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds[J]. AIChE, 1991, 37(11): 1687~ 1697.