

催化湿式氧化处理 H-酸溶液的反应动力学*

宾月景, 祝万鹏, 蒋展鹏, 殷彤(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084, E-mail: byj@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

摘要: 两阶段一级反应动力学模型和广义动力学模型被用来描述湿式氧化(WAO)及催化湿式氧化(CWAO)反应过程, 并确定了动力学参数。2 个模型的计算值均与实验值相符, 而广义动力学模型相对更准确些。2 个模型均表明反应分 2 个步骤: 首先是 H-酸被迅速氧化成小分子有机酸, 后者再缓慢氧化。这 2 个步骤由模型参数加以表征, 因而模型可被用来对 CWAO 催化剂进行评价。

关键词: 两阶段一级反应动力学模型, 广义动力学模型, 湿式氧化, 催化湿式氧化。

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0077-04

Reaction Kinetic of the Catalytic Wet Air Oxidation Treatment of H-acid Solution*

Bin Yuejing, Zhu Wanpeng, Jiang Zhanpen, Yin Tong(State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Dept. of Environ. Sci & Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: byj@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

Abstract: The Two-step First-order Reaction Kinetic Model and the Generalized Kinetic Model are employed to simulate the experimental processes of the Wet Air Oxidation(WAO) and the Catalytic Wet Air Oxidation(CWAO). The kinetic parameters are determined. The values calculated from the two models are well correspondent with the experimental data, and the Generalized Kinetic Model is relatively more accurate. Both models show the reaction has two steps: firstly the H-acids are rapidly oxidized as intermediate products and then these low molecular organic acids are slowly oxidized. Two steps are evaluated by the models' parameters. So the models can be used to evaluate the catalyst used in the CWAO of H-acid solution.

Keywords: Two-step First-order Reaction Kinetic Model, Generalized Kinetic Model, wet air oxidation(WAO), catalytic wet air oxidation(CWAO).

湿式氧化从本世纪 50 年代开发成功以来已经广泛应用于各种高浓度有机废水及废物的处理中^[1,2]。目前, 湿式氧化的研究更多的是注重新型催化剂的开发和工艺条件优化而很少涉及反应动力学^[3,4]。通过反应动力学可以预测反应过程, 了解反应机理, 指导反应器设计等。现在应用于湿式氧化的反应动力学模型主要有两阶段一级反应动力学模型和广义动力学模型^[5-7], 本文分别应用 2 种模型对试验进行模型计算并得出动力学参数。

1 试验方法

试验装置为 GS-0.5 型高压反应釜, 有气样和水样 2 个取样口, 搅拌及冷却盘管。为便于研究, 排除杂质干扰, 试验采用萘系染料中间体的代表物质 H-酸纯品配

制水样, 并采用共沉淀法制备的粉末状催化剂。

把 H-酸按一定浓度配成溶液, 调节溶液初始 pH 值。取 300ml 溶液和一定量的催化剂一同加入高压反应釜中加热至设定温度, 充入氧气至设定压力, 同时反应计时开始, 每隔一定时间取样分析。以 COD 为指标, 代入模型通过计算机模拟计算, 求出反应动力学参数。

2 两阶段一级反应动力学模型

2.1 模型基本形式

* 国家“九五”科技攻关项目(The National Key Science and Technology Project during the Ninth Five-year Plan Period): 96-909-05-02-02
作者简介: 宾月景(1975~), 男, 硕士研究生。
收稿日期: 1999-06-08

在湿式氧化处理系统中,温度、氧浓度、反应物的种类及浓度是影响氧化反应速率的主要因素,因此,有如下形式的反应速率方程^[5]:

- d[c]/dt = k₀exp(- E_a/RT)[c]^m[O]ⁿ (1)

式中, c 为反应物浓度,或以 COD、TOC、TOD 为指标(mol/L 或 mg/L); k₀ 为指前因子(与 m、n 有关); E_a 为反应活化能(kJ/mol); O 为氧的浓度(mol/L 或 mg/L); m、n 为反应速率与有机物浓度反应指数; t 为时间(s); T 为反应温度(K); R 为 8.314kJ/(mol·K)。

据文献报道,湿式氧化的反应速率与有机物浓度呈一级反应关系。

所以 m = 1, 则式(1)可以简化为:

- d[c]/dt = k₀exp(- E_a/RT)[c][O]ⁿ (2)

多数情况下, n 非常小或氧是过量的,即 n = 0, 则氧的浓度项[O]是常数, 因此有:

- d[c]/dt = A exp(- E_a/RT)[c] (3)

- d[c]/[c] = A exp(- E_a/RT)dt (4)

当 t = 0 时, [c] = [c₀], 对式(4)积分有:

ln([c]/[c₀]) = kt (5)

式中, k 是反应速率常数,可由阿累尼乌斯方程决定, 即:

k = A exp(- E_a/RT) (6)

式(5)就是湿式氧化一级反应动力学模型的基本形式。

根据 Joglekar^[6]对 9 种取代酚进行湿式氧化处理试验结果,表明不同温度下进行的湿式氧化的反应模式有 3 种: ① 初始慢速引导期接一个快速反应期; ② 没有引导期; ③ 初始快速反应期接慢速反应期。反应模式①、②和③分别对应于图 1 中 a、b 和 c 曲线。

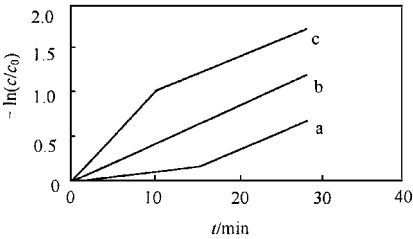


图1 湿式氧化反应动力学的 3 种基本模式

2.2 试验数据拟合结果与分析

(1) 实验数据拟合结果 图 2 为不同温度下 H-酸溶液湿式氧化处理实验数据用式(5)拟合的结果, 表 1 列出了相应反应速率常数。实验条件为 H-酸浓度 10g/L, 样品原始 pH 值 12.0, 充氧分压 3.0MPa。

图 3 为不同初始 pH 值的 H-酸溶液湿式氧化实验

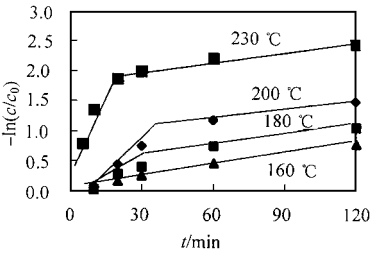


图 2 不同温度下 H-酸湿式氧化反应动力学模型

表 1 不同温度下 H-酸湿式氧化反应速率常数/m in⁻¹

反应温度/℃	阶段I	阶段II
160	0.00621	同阶段I
180	0.019	0.00517
200	0.034	0.00517
230	0.111	0.00550

数据用式(5)拟合的结果, 表 2 列出了相应的反应速率常数。实验条件为 H-酸浓度 10g/L, 温度设定 200℃, 充氧分压 3.0MPa。

表 2 不同 pH 值下 H-酸湿式氧化反应速率常数/m in⁻¹

原水 pH 值	阶段I	阶段II
2.5	0.18	0.00257
8.0	0.094	0.00270
12.0	0.034	0.00517

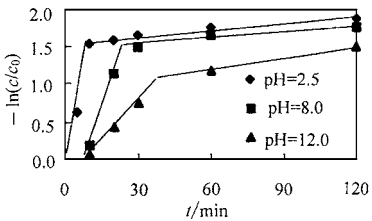


图 3 不同 pH 值下 H-酸湿式氧化反应动力学模型

表 3 为使用不同催化剂的催化湿式氧化 H-酸溶液的实验数据用式(5)拟合的结果。实验条件为 H-酸浓度 10g/L, 样品 pH 值 12.0, 温度设定 200℃, 充氧分压 3.0MPa。

表 3 催化剂催化湿式氧化反应速率常数/m in⁻¹

催化剂		阶段I	阶段II
单组分	Cu	0.0860	0.0027
	Ce	0.1284	0.0051
多组分	CeMn	0.1436	0.0071
	Ce3Cu1	0.1753	0.0063
	CdCeCu	0.1504	0.0072

(2)结果与分析 从上面以 COD 为指标得到的各种情况下反应速率常数阶段I 的 k_1 和阶段II 的 k_2 来看,除了反应温度为 160℃,无催化剂存在时进行的反应属于 3 种模式中的第 2 种,即无引导期存在的反应外($k_1 = k_2$),其余都属于第 3 种,即初始快速反应阶段接慢速反应阶段的反应($k_1 > k_2$)。第一阶段反应速率常数 k_1 越大,初期氧化反应进行得越快,COD 去除得也越快,这样会在整体上提高湿式氧化反应的效果。因此,第 3 种反应模式中,阶段I 的反应对整个反应的影响至关重要。文献中报道的各种物质的湿式氧化反应动力学参数,一般都是指阶段I 的反应动力学参数。当然,人们希望获得较大的 k_2 值,因为在相同的条件下(阶段I 的反应速率相同、持续的时间相同), k_2 越大,则意味着反应进行得越彻底,污染物去除效率越高。从反应过程产物分析可以知道,在第一阶段有机物氧化分解,一部分转化为最终产物,另一部分生成难分解的中间产物,如乙酸。由于阶段I 易于进行,反应速度快,表现为有较大的 k_1 值;阶段II 为难分解的中间产物继续分解,反应速度较慢,表现为 k_2 值很小。

表 2 表明,样品原始 pH 值对反应的影响非常大,pH 值越小,反应速度越快,表现为有较大的 k_1 值;同时,由于第一阶段的快速反应产生了大量的中间产物,使得进一步反应变得困难,表现为 k_2 值较小。表 1 中温度为 200℃ 的项与表 3 比较可发现,催化性能好的催化剂可以有效地提高 k_1 值。表 3 列出的各系列催化剂的反应速率常数表明:催化剂不仅可以明显提高初期反应速率,而且第 2 阶段反应速率亦有提高。

3 广义动力学模型

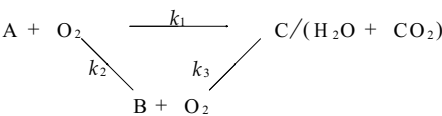
3.1 模型推导

复杂大分子有机物的湿式氧化过程中会产生许多小分子中间产物,它们大多数易于降解,但也有不少难以降解的中间产物生成。现已公认乙酸是最难在湿式氧化条件下降解的小分子羧酸,其活化能在各种小分子羧酸中最高,为 167.7 kJ/mol。因此,乙酸的降解成为湿式氧化反应的控制步骤^[7]。为此,Levens^[5]提出了一个新的湿式氧化反应动力学模型——广义动力学模型(Generalized Kinetic Model)。

模型是在以下假设的基础上建立,即在湿式氧化反应系统的液相中,可以将各种有机物和产物分为 3 类: A 类包括原始有机物和除乙酸外的所有不稳定的中间产物; B 类包括以乙酸为代表的难降解中间产物; C 类包括氧化反应最终产物($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)。

A 类与 B 类的有机物降解成 C 类的反应途径简单

表示如下:



如果 A、B、C 3 类均以浓度表示,则:

[A] = [原始反应物与所有中间产物] - [乙酸]

[B] = [乙酸]

[C] = [氧化反应最终产物]

上述浓度可以用 COD、TOC(总有机碳)或 TOD(总化学需氧量)表示。

按照模型I,由 A→C 和由 B→C 的反应均是一级反应。那么在一个理想的釜式反应器或柱塞流反应器中,有:

$$-d[A]/dt = k_1^0 e^{-E_1/RT} [A][O_2]^{n_1} + k_2^0 e^{-E_2/RT} [A][O_2]^{n_2} \quad (8)$$

$$-d[B]/dt = k_3^0 e^{-E_3/RT} [B][O_2]^{n_3} - k_2^0 e^{-E_2/RT} [A][O_2]^{n_2} \quad (9)$$

式(8)、(9)也可以写成如下形式:

$$-d[A]/dt = (k_1 + k_2)[A] \quad (10)$$

$$-d[B]/dt = k_3[B] - k_2[A] \quad (11)$$

其中:

$$k_1 = k_1^0 e^{-E_1/RT} [O_2]^{n_1} \quad (12)$$

$$k_2 = k_2^0 e^{-E_2/RT} [O_2]^{n_2} \quad (13)$$

$$k_3 = k_3^0 e^{-E_3/RT} [O_2]^{n_3} \quad (14)$$

在大多数情况下,氧是过量的。于是,方程(12)、(13)、(14)中 $[O_2]$ 可以视为常数。

当 $t = 0$ 时, $[A] = [A_0]$, $[B] = [B_0]$, 则方程(10)、(11)有解:

$$[A] = [A_0] e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$[A] = [B_0] e^{-k_3 t} + k_2 [A_0] \cdot$$

$$[e^{-k_3 t} - e^{-(k_1 + k_2)t}] / (k_1 + k_2 - k_3) \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{[A + B]}{[A + B]_0} &= \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} \left[\frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \right. \\ &\quad \left. \frac{k_1 - k_3}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1 + k_2)t} \right] + \frac{[B]_0}{[A]_0 + [B]_0} e^{-k_3 t} \quad (17) \end{aligned}$$

若 $[B_0] = 0$, 则式(17)可以简化为:

$$\frac{[A + B]}{[A + B]_0} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} +$$

$$\frac{k_1 - k_3}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (18)$$

其中 k_1 、 k_2 、 k_3 可利用实验数据由非线性最小二乘法回归得到,以确定 k_1 、 k_2 、 k_3 。 k_1 通常是由反应的初始速率决定,实际上大部分文献中的反应速率常数只列出 k_1 。

3.2 点选择性系数 α

由 $A \rightarrow C$ 或由 $A \rightarrow B$ 可以看作是 2 个平行的反应, 即:



因此, Li 将形成乙酸的反应速率与形成 $CO_2 + H_2O$ 的反应速率之比定义为点选择性系数 α (point selectivity)^[5]. 若反应均是一级反应, 则 $\alpha = k_2/k_1$, k_2 与 α 可由试验确定. α 越大, 则表示乙酸形成的速率越大, 一般 $\alpha = 0 \sim 1$. 因此 α 可以作为 WAO 系统湿式氧化反应程度的表征. 若系统废水中短链有机物(包括含有 2 个 C 原子除乙酸外的有机物) 较多, 则 α 值将较大, 有机物完全氧化的程度就较低.

研究表明 α 是一个与温度有关的参数, Li 用下面的方程描述温度对 α 的影响:

$$\alpha = m \exp(n/T)$$

式中, m 、 n 为常数.

3.3 试验数据拟合与分析

采用非线性最小二乘法写出计算机程序^[8]. 表 4 列出了部分反应速率常数(为便于比较, 表 4 中也列出

了两阶段动力学模型参数), 图 4 为广义动力学模型计算值与试验结果比较.

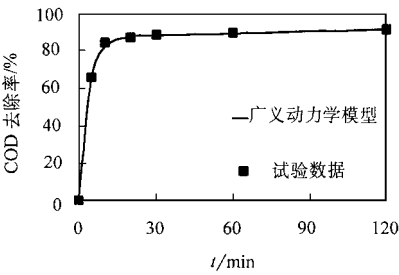


图4 Ce 催化广义动力学模型与实验结果的比较

从表 4 数据可以看到, 在广义动力学模型与两阶段反应动力学模型中, k_1 与 k_2 之间的数值相对大小关系是一致的, 即均有 $k_1 > k_2$; 在计算中发现 k_3 非常小, 远小于 k_1 ; 通过广义动力学模型计算值与实验数据的比较发现, 该模型能非常好地描述反应过程中的变化. 在 200℃ 反应温度下, 上述 3 种催化剂催化的湿式氧化反应点选择性系数 α 值均较小, 其中 $Ce3Cu1$ (800℃) 催化的湿式氧化反应的 α 值最小, 说明氧化反应进行的程度更完全一些.

表 4 催化湿式氧化反应动力学模型

催化剂	广义动力学模型参数/ $m \cdot \text{in}^{-1}$				两阶段反应动力学模型参数/ $m \cdot \text{in}^{-1}$	
	k_1	k_2	k_3	α	k_1	k_2
Ce(600)	0.24516	0.03730	0.00363	0.152	0.1284	0.0051
CoBil(600)	0.09799	0.01652	0.00298	0.169	0.0827	0.0041
Ce3Cu1(800)	0.52924	0.02833	0.00457	0.053	0.1753	0.0043

4 结论

湿式氧化反应过程首先是 H-酸被迅速氧化分解成小分子有机酸后再被缓慢氧化, 两阶段一级反应动力学模型和广义动力学模型都能很好地符合实际反应过程, 而后者更准确些, 两个模型都能被用来指导反应工艺设计. 两者的动力学常数表明, 体现小分子有机酸氧化的常数 k_2 非常小, 因而对催化剂的评价, k_2 将是重要考察因素.

参考文献

1

Mishra V S et al. Wet Air Oxidation. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(1): 2~ 48.

2

张彭义, 祝万鹏, 余刚, 蒋展鹏. 染料中间体废水的催化臭氧化预处理. 环境科学, 1996, 17(4): 14~ 17.

3

高峰等. 湿式氧化法处理棉浆黑液中试及反应器工艺设计原理. 化学反应过程与工艺, 1988, 4(3): 81~ 88.

4

宾月景等. 催化湿式氧化催化剂及处理技术研究. 环境科学, 1999, 20(2): 42~ 44.

5

Li L et al. Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds. AIChE Journal, 1991, 37(11): 1687~ 1697.

6

Joglekar H S et al. Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substituted Phenols. Water Res., 1991, 25(1): 135.

7

Lin S H et al. Kinetic and Performance Characteristics of Wet Air Oxidation of Highconcentration Wastewater. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 307~ 314.

8

李庆扬等. 高等数值分析. 北京: 高等教育出版社, 1995. 285~ 288.