

电场效应与催化湿式氧化协同作用研究

王华, 李光明, 张芳, 黄菊文

(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: 在自行研制开发的一套固定床和复合三维电场一体化连续式催化湿式氧化反应器中, 采用浸渍法制备的 $\text{Mn-Sn-Sb-3}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 实验研究了苯酚催化湿式氧化、电催化氧化以及电场效应下的催化湿式氧化过程的行为. 结果表明, 一体化反应器在较低反应温度 ($T = 130^\circ\text{C}$) 和氧分压 ($p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ MPa}$) 下即可获得相当满意的处理效果, 空时仅为 27 min 时苯酚和 TOC 的去除率就分别可达到 94.0% 和 88.4%. 电场效应下的催化湿式氧化协同降解苯酚的反应速率常数大于单独电催化或催化湿式氧化降解苯酚的反应速率常数, 而且还大大超过两者之和, 电催化氧化对催化湿式氧化工艺存在明显的协同增效作用.

关键词: 催化湿式氧化; 电催化氧化; 协同作用

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-1925-06

Research on Synergy of Combining Electrochemical Oxidation and Catalytic Wet Oxidation

WANG Hua, LI Guang-ming, ZHANG Fang, HUANG Ju-wen

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A new catalytic wet oxidation fixed-bed reactor combined with three-dimensional electric-field was developed to investigate catalytic wet oxidation, electrochemical oxidation and electroassisted catalytic wet oxidation of the solution containing phenol in the presence of a catalyst $\text{Mn-Sn-Sb-3}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Good electroassisted catalytic wet oxidation efficiency was obtained in the setup for the combination system even at mild conditions ($T = 130^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ MPa}$) that the phenol conversion and TOC reduction were up to 94.0% and 88.4% after 27 min treatment, respectively. The result also shows that the rate constants of electroassisted catalytic wet oxidation are much higher than that of not only both catalytic wet oxidation and electrochemical oxidation process alone but also additive efficiencies of catalytic wet oxidation and electrochemical oxidation processes, which indicates an apparent synergetic effect between CWO and ECO processes.

Key words: catalytic wet oxidation; electro-chemical oxidation; synergy

我国目前正处于工业化快速发展时期, 污染物排放量急剧增长, 来自化学、石化、制药工业的许多废水含有有毒、难生物降解的有机污染物或者是有机污染物浓度太高, 无法直接应用传统的生物处理法, 作为高级氧化技术之一的湿式氧化 (wet oxidation, WO) 成了目前处理高浓度难降解有机废水的最佳方法. 而非均相催化湿式氧化 (catalytic wet oxidation, CWO) 技术由于能有效降低反应的温度和压力备受关注. 同时, 近年来还兴起了应用电化学方法降解有机废水的研究, 在常温常压下, 通过有催化活性的电极反应直接或间接产生 $\text{HO}\cdot$, 可有效降解难生化有机污染物^[1,2]. 并且电化学反应器也已从传统的二维形式, 发展到了三维粒子反应器^[3~10]. 目前对于电场效应与固定床的催化湿式氧化相结合处理难降解有机废水的研究, 至今相关的报道仅有一篇文献, 是日本学者考察了将电场效应与间歇式反应釜的催化湿式氧化工艺联合^[11], 但鉴于在反应过程生成的氢气停留在反应釜内无法排出, 与外源氧混合存在爆炸的危险性, 致使研究无法继续开展下去.

本研究将在自行研制开发的一体化复合式反应器中分别采用电催化氧化 (ECO)、催化湿式氧化 (CWO) 及叠加电场的催化湿式氧化 (CWO/ECO) 工艺方法对苯酚进行降解, 以对比去除效果从而考察 CWO 与 ECO 协同作用. 目的是想在 CWO 过程中, 通过“叠加”新的物理场 (复合三维电场) 效应, 刺激 $\text{HO}\cdot$ 的产生, 同时又能促进吸附在催化剂活性位上的有机物分子发生进一步活化, 即将复合三维电场效应与催化湿式氧化作用巧妙结合并达到“ $1 + 1 > 2$ ”的协同效果, 使 CWO 反应在较低的温度和压力下进行并保持较高的有机物去除效果, 进而推进 CWO 技术的工业化应用进程.

1 材料与方法

1.1 催化剂制备

收稿日期: 2008-10-17; 修订日期: 2008-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50378066)

作者简介: 王华 (1966~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水污染处理高级氧化技术, E-mail: huawang@mail.tongji.edu.cn

将载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒先后在稀酸、稀碱中煮沸 0.5 h,再用蒸馏水反复冲洗并浸泡 12 h,并不时搅动,让杂质尽可能地解吸,倾去上层混浊溶液以清洗其中的杂质和细小粉末.将清洗后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体置于烘箱中以 105℃干燥 12 h,烘干后的载体保存备用.载体的平均粒度 1.43 ~ 2 mm(也即 10 ~ 14 目),比表面积 186 m^2/g ,总孔体积 0.488 9 cm^3/g . Mn-Sn-Sb-3/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备是首先把预处理过的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体浸渍于 50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (0.570 mol/L)溶液中,经过 90℃干燥 2 h、550℃焙烧 4 h 后;再浸渍于 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.285 mol/L) + SbCl_3 (4.38 mmol/L) + HCl (0.5 mol/L) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶胶中,再经过 105℃干燥 12 h、550℃焙烧 4 h 后,最后洗涤烘干制得 Mn-Sn-Sb-3/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

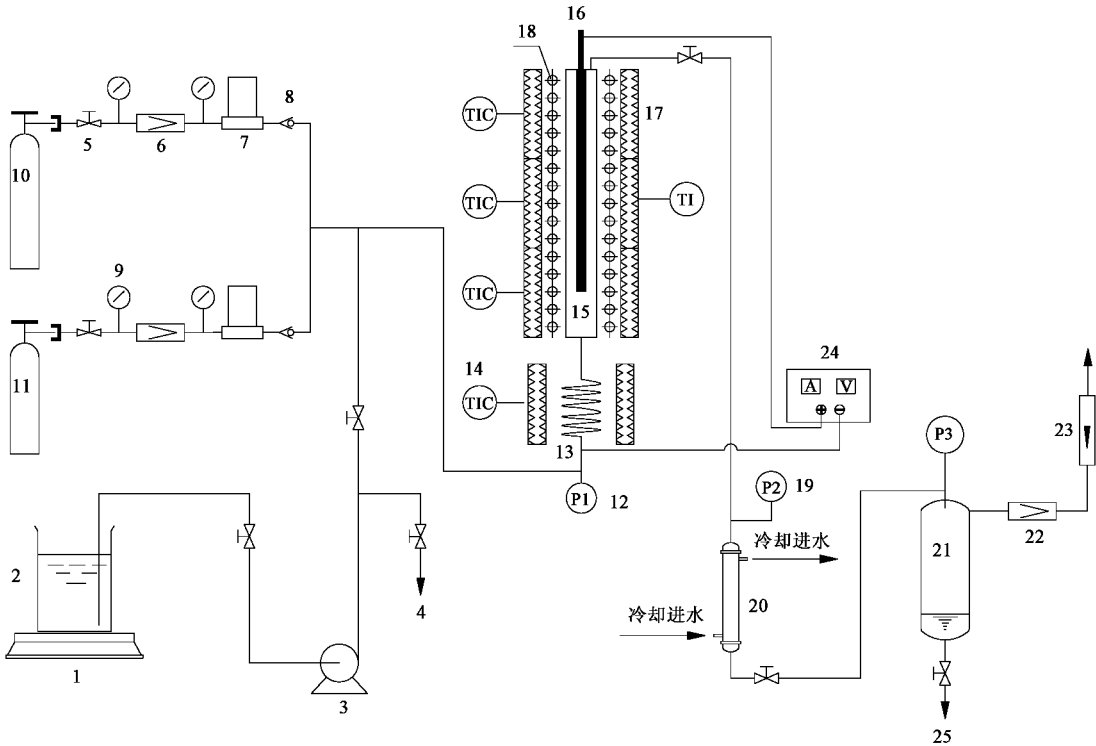
1.2 试验装置与试验步骤

自行研制开发的一体化复合式反应器降解苯酚废水的可行性研究的试验装置如图 1,废水置于贮槽内,由微量计量泵送出,其流量由减重电子天平配以计时设备计算,所需气体由高压钢瓶提供,经减压阀减压后通过质量流量计控制其流量,在三通处与

柱塞泵送出的高压液体混合;气液混合后物由共同管道送入预热盘管,经预热后进入固定床反应器;预热盘管和反应器均置于加热元件内,由相关的仪表控制加热程序,整个反应器由三段分别控制加热,以实现整个反应器轴向温度的均匀与稳定;气液在反应器内反应后,反应出流由反应器上部流出,高温的反应出流经冷凝器由水冷冷却,最后进入气液分离罐中;其中反应尾气经背压阀放空(或采集用于气相分析),背压阀同时还起到稳定整个系统压力的作用;液相产物由气液分离罐的底部阀门采样分析.由于采用上向流的形式,流动的液相和气相流可将电催化过程中生成的 H_2 从反应器管中带出,有效地解决了 H_2 和 O_2 在反应器管内长时间混合的危险.

所采用的催化剂为 Mn-Sn-Sb-3/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,实验中其它各项操作参数如表 1 所示.由于催化剂失活将造成催化剂对苯酚配水处理效果的下降,从而影响到后续的苯酚协同作用下氧化反应规律探讨及动力学分析,因而为保证数据的可靠性,本研究利用出水水质相对稳定后采集的数据作相应的分析.

1.3 分析方法



1.电子天平; 2.贮槽; 3.微量计量泵; 4.旁路放空; 5.球阀; 6.减压阀; 7.气体质量流量计; 8.止逆阀; 9.分压压力表; 10.高压氧气瓶; 11.高压氮气瓶; 12.进口压力表; 13.预热盘管; 14.热电偶; 15.反应器; 16.钛基电极; 17.加热元件; 18.铜套管; 19.出口压力表; 20.冷凝器; 21.气液分离罐; 22.背压阀; 23.气体流量计; 24.直流电源; 25.液相采样

图 1 上向流电场效应与催化湿式氧化一体化反应器工艺流程示意

Fig.1 Experimental set-up of electroassisted CWO (up-flow)

表 1 一体化复合式反应器的反应条件

参数	数值
反应器内径/mm	16
反应器高度/mm	420
电极直径/mm	8
电极有效长度/mm	300
苯酚浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2 500
氧分压/MPa	0.6, 1.0, 1.4
催化剂床层高度/mm	300
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	130, 140, 150
空时/min	2.4 ~ 60
液相流量/ $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$	36 ~ 900
气相流量(STP)/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	250
催化剂颗粒平均直径/mm	1.70
催化剂投加量/g	36
LHSV/ h^{-1}	1 ~ 25

1.3.1 苯酚

采用标准 4-氨基安替吡啉直接光度法测定苯酚浓度: 首先将样品的苯酚浓度稀释到 5 mg/L 以下, 加入 0.5 mL 缓冲溶液, 混匀, 加 4-氨基安替吡啉溶液 1.0 mL 混匀. 再加入 1.0 mL 铁氰化钾溶液, 充分混匀, 放置 10 min 后立即于 510 nm 波长测定.

1.3.2 化学需氧量 COD

本实验中采用重铬酸钾法测定化学需氧量 COD.

1.3.3 总有机碳 TOC

TOC 值是较全面反映溶液中有机物降解程度的指标, 在废水处理上能表征废水毒性的高低. 本实验中 TOC 的测定采用日本 SHIMADZU 公司的 TOC-VCPN 型分析仪, 测定范围为 0 ~ 100 mg/L. 该分析仪首先通过高温燃烧测定每个样品所含的总碳(TC), 然后再利用 H_3PO_4 与样品中的无机碳反应以测定样品中的无机碳(IC), 通过 TC 与 IC 之差即可得到有机碳(TOC)的浓度.

2 结果与讨论

实验于 130、140 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 这 3 个温度条件下分别采用电催化氧化(ECO)、催化湿式氧化(CWO)及叠加电场的催化湿式氧化(CWO/ECO)工艺方法对苯酚进行降解, 以对比去除效果从而考察 CWO 与 ECO 协同作用.

图 2 显示了初始浓度为 2 500 mg/L 的苯酚在温度为 130 $^{\circ}\text{C}$ 条件下分别在 CWO、ECO 和 CWO/ECO 氧化 3 种工艺下的降解情况. 单独 ECO 处理的实验条件: 电流 $I = 0.5\text{ A}$, 温度 $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 6.5$, 氧气流量 $Q_g = 250\text{ mL/min (STP)}$; CWO 处理的实验条件: 温度 $T = 130^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 6.5$, 氧分压 $p_{\text{O}_2} = 1.0\text{ MPa}$, 氧气流量 $Q_g = 250\text{ mL/min (STP)}$; CWO/ECO 处理的实验条件: 电流 $I = 0.5\text{ A}$, 温度 $T = 130^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 6.5$, 氧分压 $p_{\text{O}_2} = 1.0\text{ MPa}$, 氧气流量 $Q_g = 250\text{ mL/min (STP)}$.

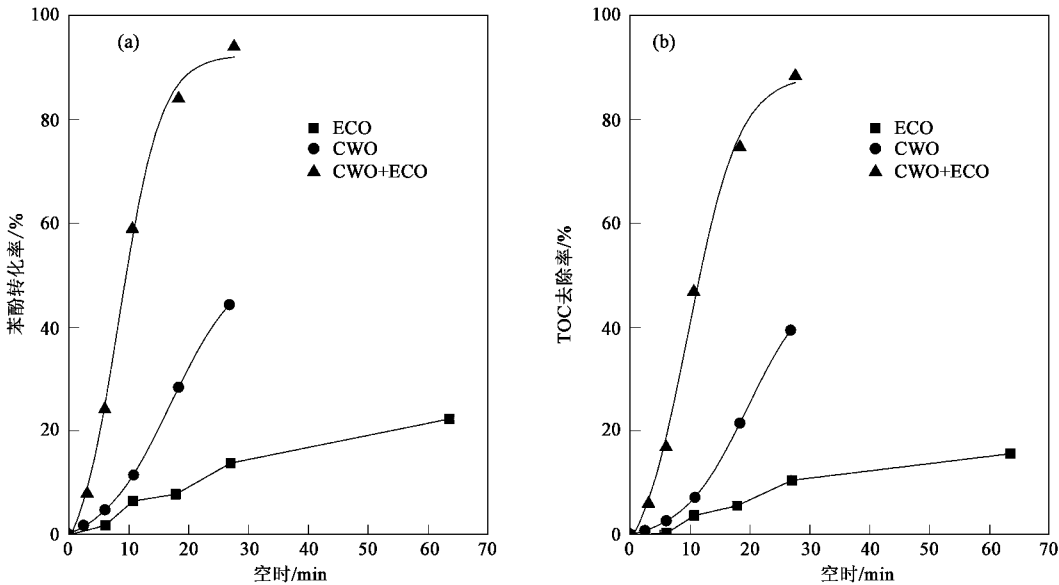


图 2 130 $^{\circ}\text{C}$ 条件下 CWO/ECO 系统对苯酚的去除效果

Fig.2 Phenol removals at 403 K and 1.0 MPa under CWO/ECO process

由图 2(a)可以看出, 采用不同的处理方法当反应空时为 6 min 时, 苯酚转化率分别为 1.8%(ECO)、

4.8%(CWO)、24.2%(CWO/ECO); 当反应空时为 10.7 min 时, 苯酚转化率分别为 6.5%(ECO)、

11.5%(CWO)、58.9%(CWO/ECO);另外,当反应空时为 27 min 时,苯酚转化率分别为 13.8%(ECO)、44.3%(CWO)、94.0%(CWO/ECO).由此可以看出,在本研究时间范围内,单独催化湿式氧化和电催化氧化方法处理苯酚时转化率的总和远远小于 CWO/ECO 系统催化氧化技术对苯酚的转化率,即空时为 6 min 时 $24.2\% \geq 1.8\% + 4.8\%$;空时为 10.7 min 时 $58.9\% \geq 6.5\% + 11.5\%$;空时为 27 min 时 $94.0\% \geq 13.8\% + 44.3\%$.这说明 CWO/ECO 系统催化氧化技术具有明显的协同效应,也就是通常所说的“1 + 1 $\geq$ 2”.

苯酚的三维电催化降解反应符合准一级动力学^[12],而苯酚的催化湿式氧化降解过程也可用准一级动力学反映^[13],因此可以尝试用表观拟一级反应动力学方程拟合苯酚在上述 3 种工艺下的降解.

$$\ln(c_0/c) = kt$$

式中, c_0 和 c 分别为苯酚的初始浓度和在空时 t 时的浓度(mg/L), k 为表观拟一级反应动力学常数(s^{-1}).所拟合的动力学曲线及表观拟一级反应动力学常数分别如图 3 和表 2 所示.

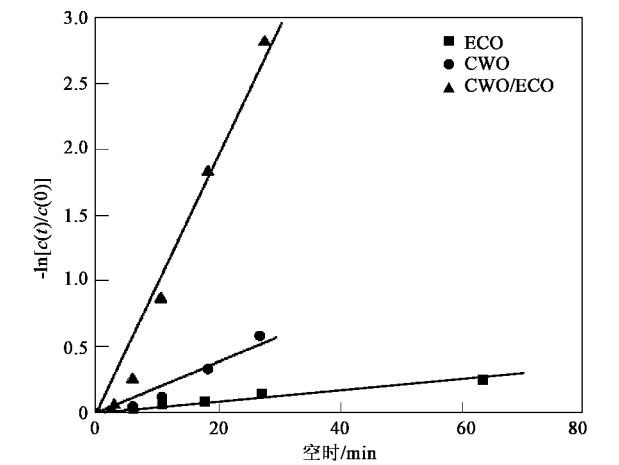


图 3 不同处理条件下的苯酚去除动力学

Fig.3 Phenol removal kinetics for various processes

由表 2 中的数据不但可以明显看出协同作用下的苯酚表观反应速率常数明显高于单独电催化体系或催化湿式氧化体系的表观反应速率常数,且由表还可计算出 CWO/ECO 工艺中还存在 CWO 和 ECO 的协同作用,如果因协同作用而额外增加的苯酚表观反应速率常数用 $k_{CWO-ECO}$ 表示,则有:

$$-\frac{dR}{dt} = k_{CWO/ECO}[R] = k_{CWO}[R] + k_{ECO}[R] + k_{CWO-ECO}[R]$$

式中, k_{ECO} 、 k_{CWO} 和 $k_{CWO/ECO}$ 分别表示苯酚在 ECO、CWO 氧化和 CWO/ECO 3 种工艺下的表观反应速率常数(s^{-1}).在 CWO/ECO 系统催化氧化工艺中其总的反应速率常数可表示为上述三者作用的线性加和.根据本实验研究结果并综合文献资料表明,催化湿式氧化和电催化氧化这 2 种氧化技术都是在反应过程中首先生成强氧化剂 $HO\cdot$,然后再由 $HO\cdot$ 氧化降解有机污染物,因而可用 $k_{CWO/ECO}$ 表示 $HO\cdot$ 作用于苯酚降解的反应速率常数(s^{-1}).在 CWO/ECO 系统催化氧化工艺中,其协同因子 SF 可表示为:

$$SF = \frac{k_{CWO/ECO}}{k_{CWO} + k_{ECO}}$$

如果 $SF > 1$,此时证明体系中存在着催化湿式氧与电化学氧化的协同效应.显示协同因子 SF 越大,协同效应也越大.相反, $SF \leq 1$,此时证明体系中便不存在协同效应.

表 2 各种反应体系的动力学回归方程及其参数

Table 2 Kinetic regression equations and parameters in various processes

氧化方法	回归方程	回归系数	表观速率常数 (k)/ s^{-1}
ECO	$y = 4.26 \times 10^{-3} t$	0.980 7	4.26×10^{-3}
CWO	$y = 1.94 \times 10^{-2} t$	0.980 2	1.94×10^{-2}
CWO/ECO	$y = 9.74 \times 10^{-2} t$	0.993 0	9.74×10^{-2}

由表 2 可计算出 SF 为 4.12,因此,在 130℃ 条件下 CWO/ECO 系统催化氧化工艺的协同作用是非常明显的.CWO/ECO 系统催化氧化工艺较单独的催化湿式氧化或电催化氧化工艺处理苯酚废水有较好的实际应用前景.

图 4 显示了初始浓度为 2 500 mg/L 的苯酚在反应温度为 140℃ 条件下分别在 CWO、ECO 和 CWO/ECO 3 种工艺下的降解情况.其实验条件除催化湿式氧化(CWO)和 CWO/ECO 催化氧化技术的处理温度为 140℃ 外,其余条件与 130℃ 反应温度时的条件相同.

由图 4(a)可知,当反应空时为 6 min 时,苯酚转化率分别为 1.8%(ECO)、8.6%(CWO)、30.6%(CWO/ECO);当反应空时为 10.7 min 时,苯酚转化率分别为 6.5%(ECO)、21.4%(CWO)、60.8%(CWO/ECO);当反应空时为 27 min 时,苯酚转化率分别为 13.8%(ECO)、78.7%(CWO)、98.6%(CWO/ECO).由此同样可以看出,在本研究时间范围内,单独催化湿式氧化和电催化氧化方法处理苯酚时转化率的总和远远小于 CWO/ECO 系统催化氧化技术对苯酚的转化率,即空时为 6 min 时 $30.6\% \geq 1.8\% + 8.6\%$;空

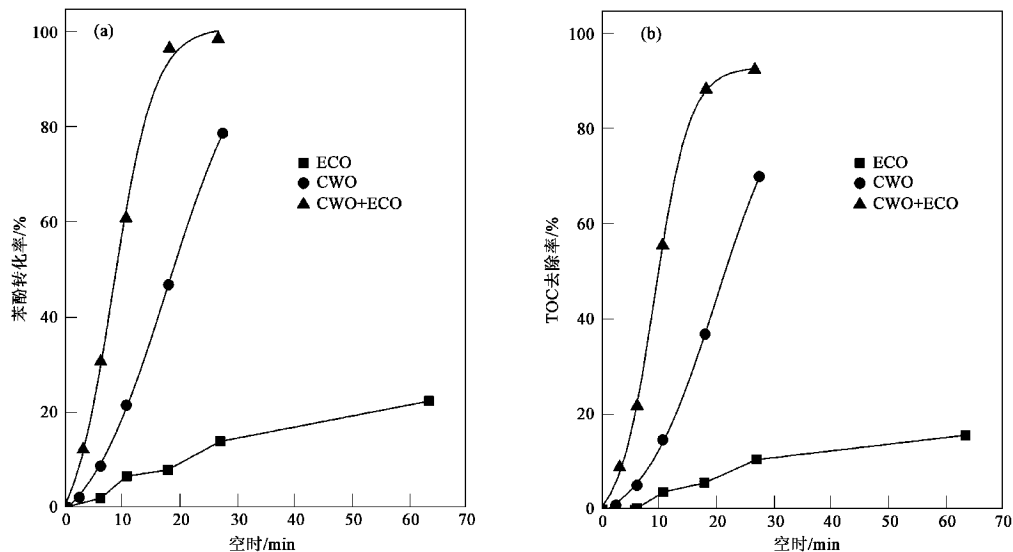


图 4 140℃条件下 CWO/ECO 系统对苯酚的去除效果
Fig.4 Phenol removal at 413 K and 1.0 MPa under CWO/ECO process

时为 10.7 min 时 $60.8\% \geq 6.5\% + 21.4\%$; 空时为 27 min 时 $98.6\% \geq 13.8\% + 78.7\%$. 同样说明 CWO/ECO 系统催化氧化技术具有明显的协同效应.

由上述方法同样可以计算出 140℃ 条件下的 k_{ECO} 、 k_{CWO} 和 $k_{CWO/ECO}$, 分别为 4.26×10^{-3} 、 4.62×10^{-2} 和 1.57×10^{-1} , 则由此可以计算出相应的增强因子 SF 为 3.11. 比较 130℃ 和 140℃ 条件下的增强因子可以发现, 随着温度的升高电场效应下的催化湿式氧化对工艺的协同降解作用的增加作用已减弱, 这一点在后面 150℃ 条件下 CWO/ECO 催化氧化技术的研究也得到了进一步的证实.

图 5 是温度为 150℃ 条件下分别在 CWO、ECO

和 CWO/ECO 3 种工艺下的降解情况, 其余反应条件同前. 从中可知, 系统在低空时 (≤ 18 min) 条件下系统无论是对苯酚的转化率还是对 TOC 的去除率都表现出了较强的协同作用, 反应空时为 18 min 时系统对苯酚的去除率为 $98.6\% (CWO/ECO) \geq 13.8\% (ECO) + 78.7\% (CWO)$, 对 TOC 的去除率 $89.6\% (CWO/ECO) \geq 5.6\% (ECO) + 74.6\% (CWO)$. 但当反应空时为 27 min 时, 系统对苯酚的去除率为 $99.8\% (CWO/ECO) \leq 13.8\% (ECO) + 90.6\% (CWO)$, 对 TOC 的去除率 $93.4\% (CWO/ECO) \leq 10.5\% (ECO) + 83.1\% (CWO)$. 同时, 同样可以计算出 150℃ 条件下的 k_{ECO} 、 k_{CWO} 和 $k_{CWO/ECO}$, 分别为 4.26×10^{-3} 、 $8.63 \times$

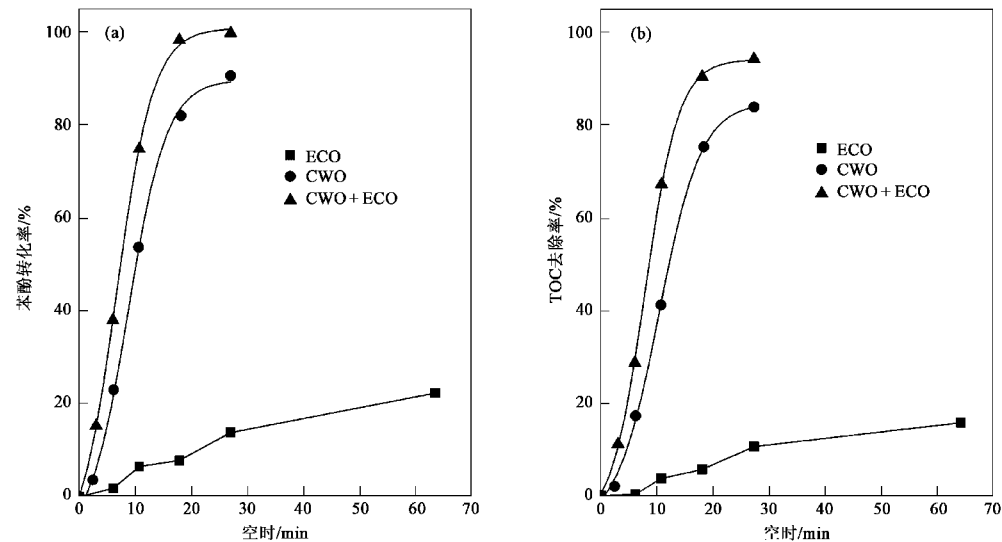


图 5 150℃条件下 CWO/ECO 系统对苯酚的去除效果
Fig.5 Phenol removal at 423 K and 1.0 MPa under CWO/ECO process

10^{-2} 和 2.14×10^{-1} , 则相应的增强因子 SF 为 2.36. 进一步说明电场效应下的催化湿式氧化对工艺的协同降解作用有一定的限度. 原因是高温低液时空速条件下催化湿式氧化作用对苯酚的降解已趋于完全, 反应结束后仅剩一些难以彻底降解的中间产物, 这些中间产物即使在协同氧化作用下也难以完全降解, 因而在此条件下导致去除率无法再提高, 使协同作用表现不明显. 但值得一提的是, 在 150°C 处理温度下催化湿式氧化才达到的去除效果, 用电助 CWO 方法在较低温度下就能够实现, 在一定程度上协同作用使得催化湿式氧化高温的反应条件得到了相当的改善, 从这方面来看也使协同作用更具研究价值.

总而言之, 一体化连续式反应器较普通催化湿式氧化具有更高的处理效率, 在较短的停留时间(27 min)和较温和的反应条件下($T = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ MPa}$)苯酚和 TOC 的去除率就可分别达到 94.0% 和 88.4%. 而在同样的反应器中无外加电场时, 在同样的停留时间下反应温度为 150°C 时, 苯酚和 TOC 的去除率才达到 90.6% 和 83.1%, 比一体化反应器所需温度超过 20°C . 相对于微型滴流床来说, 使用外加电场的一体化反应器可以将催化湿式氧化反应的苛刻条件进一步缓和, 达到了研究预期的目标.

3 结论

(1) 叠加了三维电场的催化湿式氧化对苯酚降解具有相当好的效果, 在较短的停留时间(27 min)和较温和的反应条件下($T = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1.0 \text{ MPa}$), 可使目标有机物的去除率达 94.0%, TOC 去除率也达到 88.4%. 而在同样的反应器中无外加电场时, 在相同的停留时间下反应温度为 150°C 时, 苯酚和 TOC 的去除率却才可达到 90.6% 和 83.1%, 所需反应温度比一体化反应器高出 20°C .

(2) 电场效应下的催化湿式氧化工艺降解苯酚废水, 其效率远远高于单一的催化湿式氧化和电催

化氧化对苯酚的处理效率, 且电催化氧化对催化湿式氧化工艺存在明显的协同增效作用, 其增强因子 SF 在 130°C 时高达 4.12.

参考文献:

- [1] Vitt J E, Johnson D C. The importance of anodic discharge of H_2O in acidic oxygen-transfer reactions[J]. J Electrochem Soc, 1992, **139**: 774-780.
- [2] 周明华, 吴祖成, 汪大翠. 电化学高级氧化工艺降解有毒难生化有机废水[J]. 化学反应工程与工艺, 2001, **17**(3): 263-271.
- [3] Fockede E, Van Lierde A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes[J]. Water Res, 2002, **36**(16): 4169-4175.
- [4] Sharifian H, Kirk D W. Electrochemical oxidation of phenol[J]. J Electrochem Soc, 1986, **133**(5): 921-924.
- [5] 赵国华. 氧化物修饰电极电催化氧化降解有机废水[D]. 上海: 同济大学, 1999.
- [6] Xiong Y, He C, Hans T. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol[J]. Chemosphere, 2003, **50**(1): 131-136.
- [7] Tennakoon C L K, Bhardwaj R C, Bockris J O M. Electrochemical treatment of human wastes in a packed bed reactor[J]. J Appl Electrochem, 1996, **26**(1): 18-29.
- [8] Zhou D. Study on the use of bipolar-particles-electrodes in decolorization of dyeing effluents and its principle[J]. Water Sci Technol, 1987, **19**(3/4): 391-400.
- [9] Maluleke M A, Linkov V M. Partial electrochemical oxidation of phenol on ceramic-based flat-sheet type electromembrane reactors[J]. Sep Purif Technol, 2003, **32**(1/3): 377-385.
- [10] 刘会娟, 曲久辉, 雷鹏举. 锰砂催化电化学方法对染料 K2G 脱色效果的研究[J]. 环境化学, 2002, **21**(1): 68-71.
- [11] Serikawa R M, Isaka M, Su Q. Wet electrolytic oxidation of organic pollutants in wastewater treatment[J]. J Appl Electrochem, 2000, **30**: 875-883.
- [12] 张芳. 电场效应与催化湿式氧化协同作用及其机理研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [13] 李光明, 赵建夫, 王华, 等. 滴流床催化湿式氧化苯酚的动力学[J]. 环境科学, 2004, **25**(3): 53-56.