

国外对污水湿式催化氧化处理的研究进展

杨琦 单立志 钱易

(清华大学环境工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室,北京 100084)

摘要 湿式催化氧化(CWAO)法处理高浓度、有毒、有害和非生物降解的有机物。文中综述了国外 WAO 发展过程、机理以及动力学模型等研究领域的发展动向和应用前景。

关键词 湿式氧化 机理 动力学

Advance in Catalytic Wet Air Oxidation of Wastewater Abroad

YANG Qi SHAN Lizhi Qian Yi

(Environmental Engineering Department State Key Lab on Environment Simulator and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084;)

Abstract Wet air oxidation (WAO) involving oxidation at high temperature and pressure conditions is useful for the treatment of hazardous toxic and non-biodegradable wastewater. This paper reviews the research advances in the mechanism, kinetics and application in this field. The Kinetic model is proposed for the treatment of various kinds of wastewater, thus confirming the proposed reaction mechanisms. It is believed that WAO will find more applications in the future.

Keywords Wet air oxidation; Mechanism; Kinetics

湿式催化氧化工艺最近几年来取得显著进展。在 70 年代和 80 年代,废水生物处理工艺风靡一时。自 80 年代,生物处理工艺受到高浓度、有毒、有害以及生物难降解有机工业废水挑战。近几年来,世界上发达国家都十分重视开发革新的替代技术,以图提高处理效率和降低处理费用。于是湿式催化氧化很快以新的活力出现,从而在美国、日本、欧共体等国进行广泛而深入的研究与开发。

1 湿式氧化技术的发展

湿式氧化是在高温、高压下,利用氧化剂将废水中的有机物氧化成二氧化碳和水。1958 年 Zimmerman^[1]首次采用湿式氧化法处理造纸黑液,其工作条件是控制反应温度 150 ~ 350,压力 5 ~ 20 MPa,使黑液中有有机物氧化降解,处理后废水 COD 去除率达 90% 以上。温度是湿式催化氧化过程的主要影响因素。压力的作用主要是保证呈液相反应。在高温高压下,氧的物理性质发生改变。当温

度高于 150 时,氧的溶解度随温度的升高而增大,传质系数也增大,水的粘度变小,同时有低表面张力。所有这些特点有利氧化反应进行。在国外,WAO 技术已实现工业化。主要应用于活性炭再生、含氰废水、煤气化废水、造纸黑液以及城市污泥及垃圾渗出液处理。至 1992 年仅美国 Zimpro 公司设计开发出 CWAO 装置 200 多套,分布于世界 160 多个国家和地区,处理能力从 200 L/h 到 200 t/h。

2 WAO 反应机理

2.1 WAO 去除有机物的机理

由于 WAO 反应比较复杂,包括传质过程和化学反应 2 个阶段。根据已有的研究,国外学者^[2]提出氧化反应主要属于自由基反应。通常分为 3 个阶段,即链的引发、链的发展或传递和链的终止。

a. 链的引发。由反应物分子生成最初自由基,这个过程因为断裂分子中的键需要一定能量,常加入引发剂,如双氧水、热离解等方法诱发。反应如下:



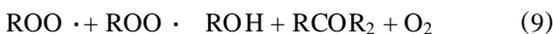
收稿日期:1997-01-14

第一作者:男,1966年生,博士生,讲师

b. 链发展或传递,即自由基与分子相互作用的交替过程。此过程易于进行。

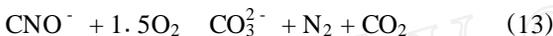
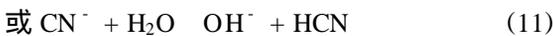
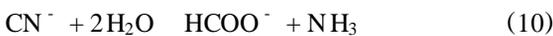


c. 链的终止。若自由基经过碰撞生成稳定分子,则链被终止。



2.2 WAO 去除含氰化合物反应机理

主要分为 2 步进行,第一步水解,第二步氧化。

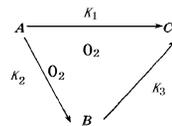


3 湿式催化氧化法处理污水的动力学研究

通过对湿式氧化反应机理研究,国外学者提出动力学模型(见图 1)。

假设反应在一恒温、理想的搅拌良好的间歇反应器中进行,反应速率对 A、B 是一级反应,则由以上方程可知:

$$-\frac{dA}{dt} = (K_1 + K_2)[A] \quad (14)$$



A: 初始和不稳定有机物
B: 酸浓度
C: CO₂ 浓度

图 1 反应动力学模型^[2]

$$-\frac{dB}{dt} = K_3[B] - K_2[A] \quad (15)$$

其中, $\frac{dA}{dt}$, $\frac{dB}{dt}$ 分别表示 A, B 物质反应速率。联立式(14)和(15)不难求出解。但是由于以上模型需要求出 K_1, K_2, K_3 这 3 个动力学参数,且忽略氧气传质作用。近几年来,大多数学者倾向于经验公式,即式(16)。此公式是 Vedprakashs^[3]等人提出的。并对啤酒废水、造纸废水、活性污泥等进行求解,结果见表 1。

$$-\frac{dC}{dt} = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [C]^m [PO_2/H]^n \quad (16)$$

式中: K_0 ——常数;
 E ——反应活化能;
 C ——有机物浓度;
 P_{O_2} ——氧气分压;
 H ——亨利常数;
 m, n ——反应级数。

表 1 WAO 反应动力学求解结果

废水种类	氧化剂	动力学参数	温度 (K)	压力 (MPa)	浓度 (g/L)
活性炭再生	O ₂	$E_a = 35.1 \text{ kJ/mol}$ $m = 0 \quad n = 1$	460 ~ 453	3 ~ 10	15
造纸黑液	O ₂	$E_a = 135 \text{ kJ/mol}$ $m = 0 \quad n = 0.38$ $K_0 = 9.08 \times 10^8$	550 ~ 590	2 ~ 20	125
含氰废水	O ₂	$E_a = 52.1 \text{ kJ/mol}$ $K_0 = 2.43 \times 10^5$ $m = 1$	433 ~ 513	7 ~ 15	
葡萄糖水	O ₂	$E_a = 130 \text{ kJ/mol}$ $m = 0.5 \quad n = 1$	450 ~ 533	10.9	15
含酚废水	O ₂	$E_a = 107 \text{ kJ/mol}$ $K_0 = 1.96 \times 10^9$ $m = 1 \quad n = 1$	453 ~ 483	3.5	1.9 ~ 3.8

4 WAO 处理废水应用举例

WAO 处理废水基本经历湿式空气氧化,湿式催化氧化,超临界萃取等发展过程。目前研究开发较多是催化剂研究,每年都有大量新型催化剂专利发表。催化剂开发主要是均相和非均相催化剂研制。由于均相催化剂存在回收难等弱点,非均相催化剂研究是 CWAO 处理中热点问题。用 CWAO 处理废水主要分为单一有机物和实际废水二类。单一

有机物研究主要针对酚以及羟酸类等物质。实际废水主要针对高浓度、有毒、有害废水。

Imamura^[4,5]等对甲、乙、丙、丁、戊酸等化合物进行催化和非催化研究,催化剂为 Co Bi (5 1),温度为中温,氧气分压为 1 MPa,反应时间为 20 min。实验结果表明有催化剂 TOC 去除率均好于无催化剂去除率。同时并研究催化机理,认为 Bi₂O₃ 对乙酸具有高的亲和性,在催化剂表面进行吸附、活化、

进而得到氧化降解。

Foussard^[6]等人用 CWAO 处理氯酚、硝基苯和十二烷 3 种有机物,在温度 100 ~ 150 ,有双氧水存在情况下,高温能使上述 3 种有机物完全分解,低温几乎不能分解上述有机物。

Sadana^[3]于 70 年代末以酚为底物,其催化剂为在三氧化二铝上负载 19 % 二氧化锰,在三氧化二铝上负载 10 % 氧化铜等 2 类,其活化能分别为 108.9 kJ/mol 和 175.9 kJ/mol,有机物被完全分解。

Katzer^[3]于 1976 年以酚为底物,其催化剂为三氧化二铝上负载 10 % 氧化铜,在 200 ,氧的分压为 0.95 MPa 氧气,99 % 的酚在 9 min 内分解。

M. MaSato^[7]用 WAO 处理有机氮废水,催化剂为 Co_2O_3 ,温度 200 ,通过反应后的产物分析,检测出大量二氧化碳、乙醇、羟酸和氨等物质。实验还发现双官能团有机物比单官能团有机物氧化速度快,溶解于水中有机氮化合物迅速氧化为氨。

Ishii^[8]用 CWAO 处理含 S,N 卤代有机化合物,其催化剂分为 2 组,一组 Fe 和 Co,Ni,Ce,Ag,Pt,Rn,Pa,Ru 中 1 种或几种;另一组为 Fe 和 Ti,Si,Zr 中 1 种或几种,结果表明 2 种催化剂 COD 去除率分别为 98.5 % 和 98.0 %。

Hao^[9]等人由 WAO 处理 TNT(2,4,6-三硝基甲苯)废水,实验结果表明:处理效率是温度的函数,氧的分压影响处理效率较小。在低温时产生乙醇和 1,3-二硝基苯。在温度 260 ,氧气分压为 0.62 MPa,其 TOC 和 COD 去除率分别为 77 % 和 91 %,乙酸和 1,3-二硝基苯含量分别为 60 和 21 mg/L。在 320 ,氧气分压为 0.62 MPa,乙酸和 1,3-二硝基苯分别为 38 和 6 mg/L,TOC 和 COD 去除率分别为 94 %,99 %。

OLiver^[10]等人用 WAO 处理 TNT 废水,结果见表 2,3。

Chen 等人用 CWAO 处理含硫废水,催化剂为天然镁矿石,硫含量为 100 ~ 400 mg/L,pH9 ~ 10,催化剂用量为 100 ~ 150 mg/L,反应 4 h 硫去除率为 94.98 %。

Ishii 等人用 WAO 降解农药废水,其主要含有有机磷,在 180 ~ 230 ,压力 7 ~ 15 MPa,主要有 2 个反应,有机硫变为硫酸,有机磷水解为磷酸。由于有机硫变为硫酸增加酸度,使有机磷氧化速度加快。

Kalman 等人用 WAO 处理木材碳化厂废水进行 WAO 小试,实验表明,COD 含量 100g/L,92 %

~ 96 % 的 COD 被分解,氰化物几乎 100 % 被分解,通过实验可以确定反应速率和氰化物活化能。

表 2 WAO 处理 TNT 废水结果

分析参数	pH	NH ₃ -N	TKN	有机氮	COD	TOC	SS
原废水	7.5	5	92	87	665	413	2550
出水	3.45	32	39.5	7.5	21	66	1915
去除率(%)	—	—	—	87	97	84	25

表 3 WAO 处理 TNT 废水反应后尾气气体组成 %

CO	CO ₂	N ₂ O	N ₂	O ₂	CH 化合物
0.33	3.7	<0.5	14.6	77.7	23

KIMOTO 用 OG 型催化剂处理煤气化废水,反应条件:温度 250 ,压力 7 MPa。OG 型催化剂为 Ti,Mn,Fe,Co,Ni,Ce 中 1 种或几种组成。

5 结语

根据已有研究,认为湿式催化氧化工艺具有如下优点:

- 由于反应在接近绝热状态下进行,出口温度高,停留时间短,氧化反应速度快。
- 装置从静止到正常运行所需时间很短。
- 工艺过程不受污水组分改变的影响。
- 占地面积小,可以产业化。
- 由于反应生成二氧化碳,无二次污染问题。
- 可回收热量。
- 处理效率高适应范围广。
- 经 WAO 处理后生物降解性能提高。

6 参考文献

- Zimmerman. New waste disposal process. Chem Eng, 1958, 65(8).
- Li L, et al. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. J AICHE, 1991, 37(11): 1678.
- Vedprakash. Wet air oxidation. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 2.
- Imamura. Wet oxidation catalyzed by mthenium supported on cerium oxides. Ind Eng Chem Res, 1988, 27(4): 718.
- Imamura. Wet oxidn. Treatment process of wet oxidn. Japan Petrol. Inst, 1982, 25(2): 74.
- Foussard JN. Wet peroxide oxidation for industrial waser water treatment. Genie Renct, 1991, 5(16): 177.
- Masato M. Wet oxidation of oxygen and nitrogen containing organic compounds catalyzed by cobalt oxide. Ind Eng chem Res, 1989, 28(7): 894.
- Ishii. Catalyst for treating organic waste water by wet oxidatin. JPApl, 1991, 19(5): 880.
- Hao. Wet air oxidation of trinitrotolence manufacturing red water. Water Environ Res, 1993, 65(3): 283.
- Oliver J. Wet oxidatin of TNT Red water and Bacterial toxicity of treated waste. Wat Res, 1993, 28(2): 283.