

253-256

## 湿式空气氧化法的几种改进途径

### Improvements of Wet Air Oxidation

谭亚军 蒋展鹏<sup>✓</sup> 余刚 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要** 湿式空气氧化法处理污泥和高浓度难降解有毒有害有机废水已经得到广泛应用, 但是对反应器温度和压力要求苛刻并且对某些废物处理效率仍然不理想。改进途径主要有三: 进一步提高温度的超临界湿式氧化法, 加入催化剂的催化湿式氧化法和改用强氧化剂(如  $H_2O_2$ ) 的湿式过氧化物氧化法。

**关键词** 湿式空气氧化法 催化湿式氧化法 湿式过氧化物氧化法 超临界湿式氧化法

有机废水 污泥

**Abstract** Wet air oxidation (WAO) is a high efficiency treatment of sludge and the high strength organic wastewater. Supercritical water oxidation (SCWO) is a technology being developed for the ultimate destruction of organic wastes in water. To abate the acuity reaction condition, Catalytic wet air oxidation (CWAO) and Wet peroxide oxidation (WPO) were proved to be useful.

**Keywords** Wet air oxidation (WAO) Catalytic wet air oxidation (CWAO) Wet peroxide oxidation (WPO) Supercritical water oxidation (SCWO)

#### 1 湿式空气氧化法

湿式空气氧化法<sup>[1]</sup>(Wet air Oxidation, WAO)是在高温、高压下, 在液相中用氧气或空气作为氧化剂, 氧化水中溶解态的或悬浮态的有机物或还原态的无机物的一种处理方法。湿式氧化法可以有效地处理各类高浓度有机废水, 特别适合于毒性大、难以用常规方法处理的废水如农药废水、染料废水、制药废水、煤气洗涤废水和造纸废水等; 也可用于吸附剂的再生、电镀金属的回收, 放射性废物处理等。

传统的湿式氧化法对于高浓度、有毒有害、难生物降解的有机废水的处理比较有效, 但其实际推广应用仍受到限制: (1) 一般要在高温高压的条件下进行, 设备材料要求耐高温、高压并耐腐蚀, 设备费用大, 系统的一次性投资大, 并且维持高温高压下进行, 仅适于小流量高浓度的废水处理; 对于低浓度大水量的废水, 则不是很经济。(2) 即使在很高的温度下, 对某些有机物如多氯联苯、小分子羧酸的去除效果也不理想, 难以做到完全氧化。

降解创造良好的条件。

#### 4.5 厌氧—好氧流化床工艺

随着环境工程技术的日趋进步, 流态化技术在污水处理工艺中也得到了初步推广和应用, 在好氧与厌氧生物处理工艺中的研究已有了报导, 厌氧—好氧流化床工艺就是借鉴流态化技术的一种生物反应装置。采用厌氧流化床—好氧流化床—生物碳床工艺处理废水中的染料, 色度和 COD 的去除率都在 78% 以上。

流化床中生物量浓度的高低与所采用载体粒径的大小、床层膨胀率的高低、污水的性质、流化操作方法、施加负荷的大小等因素有关<sup>[4]</sup>。流化床优点是可以保持高浓度的生物固体, 传质效率高, 具有比传统活性污泥法高 6~10 倍的体积负荷和较强的适应性。而且, 流化床具有较大的高径比, 反应器体积和

占地面积均可大大地减小。其缺点是操作难控制。

对于染料废水这样的难降解有机废水的处理, 采用单一的处理方法, 出水很难达到国家排放标准。因此, 采用适当的预处理手段、投加和固定难降解有机物的特种微生物、发展生化处理与物化处理的协同工作以提高生化处理的适应性及处理能力将是染料废水处理的发展方向。

#### 5 参考文献

- 1 吴文军. 污染防治技术. 1994;7(1):26~27
- 2 曹中钊. 城市环境和城市生态, 1993;6(3):10~14
- 3 竺建荣. 环境科学, 1994;15(4):31~34
- 4 郑元景. 污水厌氧生物处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987

冀滨弘 在读博士生, 已发表论文 7 篇。

(收稿日期 1998-07-15)

70年代以来研究人员采取了一些改进措施。为降低反应温度和压力,同时提高处理效果,出现了使用高效、稳定的催化剂的催化湿式氧化法(Catalytic wet air oxidation, CWAO)和加入更强的氧化剂(过氧化物)的湿式过氧化物氧化法(Wet peroxide oxidation, WPO)。为彻底去除一些WAO难以去除的有机物,出现了将废液温度升至水的临界温度以上,利用超临界水的良好特性来加速反应进程的超临界湿式氧化法(Supercritical wet oxidation, SCWO)。本文着重介绍了超临界湿式氧化(SCWO)和湿式过氧化物氧化(WPO)这两种改进途径的研究和发展历程。

## 2 催化湿式氧化法

传统的湿式氧化法因为需要较高的温度与压力、较长的停留时间,尤其是对于某些难氧化的有机化合物反应条件要求更为苛刻。自70年代以来,在传统的湿式氧化法的基础上发展了催化湿式氧化处理技术,使反应能在更温和的条件下和更短的时间内完成。催化湿式空气氧化法是在传统的湿式氧化处理工艺中,加入适宜的催化剂以降低反应所需的温度与压力,提高氧化分解能力,缩短时间,防止设备腐蚀和降低成本。应用催化剂加快反应速度,一是降低了反应的活化能,二是改变了反应历程。由于氧化催化剂有选择性,有机化合物的种类和结构不同,因此要对催化剂进行筛选评价。国外每年都有大量新型催化剂专利发表,且不断得到应用。目前应用于WAO的催化剂主要包括过渡金属及其氧化物,复合氧化物和盐类。根据所用催化剂的状态,可将催化剂分为均相催化剂与非均相催化剂两类。均相催化剂与反应物处于同一物相之中;而非均相催化剂多为固体,与反应物处于不同的物相之中。

在均相催化湿式氧化系统中,催化剂混溶于废水中。为避免催化剂流失所造成的经济损失以及对环境的二次污染,需进行后续处理以便从出水中回收催化剂,流程较为复杂,提高了废水处理的成本。使用非均相催化剂时,催化剂以固态存在,催化剂与废水的分离比较简便,可使处理流程大大简化。

## 3 超临界湿式氧化法

超临界湿式氧化技术是在八十年代由美国的Modell<sup>[2]</sup>提出的,它是一种能彻底破坏有机物的新型氧化技术。超临界水氧化(SCWO)是指在水的超临界状态下(水的临界温度是374.1℃,临界压力是22.7MPa)进行氧化的工艺过程,极高的反应温度(400℃~600℃)几乎可在几秒钟之内使有机物完全

氧化为水和二氧化碳。在超临界状态下,其密度、介电常数、粘度、扩散系数、电导率和溶解能力都明显不同于普通的水,具有低的介电常数、高的扩散性和传输扩散系数、电导率和溶解能力都明显不同于普通的水,具有低的介电常数、高的扩散性和传输能力,使得超临界水成为一种具有很好溶剂化特征的理想反应介质。一些难溶于普通水的气体,如氧气,可以完全溶于超临界水,所以有机物与氧的反应可不受传质速度的限制。对于含氮的有机物,若反应的温度低(400℃~500℃),有机氮一般转化为氨;温度高于600℃时,则被氧化为氮气和一氧化二氮。无机盐难溶于超临界水中,可沉淀出来回用;出水可直接排放,尾气也十分清洁。

Modell<sup>[3]</sup>用SCWO法处理有毒的卤代烃,TOC去除率达99.99%。Thomason<sup>[4]</sup>和Modell<sup>[3]</sup>,曾用SCWO处理多种有害化学品,Johnston<sup>[5]</sup>用SCWO法处理生化制药废水,均获得较满意的结果。用SCWO法处理有毒的卤代烃,TOC去除率达99.99%。Staszak<sup>[6]</sup>用SCWO法处理多氯联苯(PCBs)的变压器油和其它的美国EPA优先污染物,去除率达99.9%以上。Swallow<sup>[7]</sup>等在600℃~630℃,25.6MPa的条件下,用连续流反应器研究氯代二苯并-*P*-二英其前驱物的超临界水氧化,废水中含有0.4mg/L~3mg/L的四氯代二苯并-二英(TCDBD)和八氯代二苯并-*P*-二英(OCDBD)以及1g/L~50g/L的几种可能的前驱分子(如氯代苯、酚和苯甲醚)。结果99.9%的OCDBD、TCDBD被破坏。Yang<sup>[8]</sup>等人在超临界状态下研究了*P*-氯酚的湿式氧化和均相湿式氧化动力学,发现当氯酚浓度较低时反应呈一级反应,浓度高时反应呈二级反应,并且反应速度与氧气浓度无关。Crain<sup>[9]</sup>等用连续流反应系统,温度426℃~525℃,压力27.6MPa下对吡啶采用超临界湿式氧化法处理,研究了其反应机理和动力学。Earnest<sup>[10]</sup>等总结了超临界湿式氧化的研究和发展过程,提出目前研究重点是反应动力学、催化剂、反应器材质、能量利用、副产物回收和反应安全性等问题。Gloyna<sup>[11]</sup>等在2.5L/min的超临界湿式氧化反应器上研究了工艺过程,包括了有机物降解、无机物溶解性、腐蚀、催化剂、热传导、反应器设计和过程控制等。Kodra<sup>[12]</sup>等通过比较湿式氧化和超临界湿式氧化的能量需求,得出超临界湿式氧化耗能很大而近乎于焚烧法;所以对于浓度较低的废水处理用超临界湿式氧化则需要外加燃料以达到反应温度。

九十年代以来,为了缓和其苛刻的反应条件和提高处理能力,许多人进行了催化 SCWO 研究。Jin<sup>[7]</sup>研究了用  $V_2O_5$  作催化剂的超临界氧化技术处理 1,4-二氯联苯,发现氧化过程包括了催化剂表面的多相氧化和溶剂内的均相氧化,超临界状态水阻碍催化剂表面吸附有机物并且加速脱附。南斯拉夫 Krajnc<sup>[13]</sup>用等温推流式固定床反应器研究几种有毒化合物的超临界湿式氧化,发现多相催化氧化下反应中间产物明显减少,而是更直接地转变为  $CO_2$  和水。Ding<sup>[14]</sup>等发现  $MnO_2/CeO$  或  $V_2O_5$  催化剂能促进反应物直接转化为  $CO_2$ ,而且在超临界状态下  $MnO_2/CeO$  催化剂非常稳定。

国内有关超临界湿式氧化技术的研究报道还很少见,余刚<sup>[15]</sup>等介绍了超临界水的特性和超临界湿式氧化的原理和工艺装置,综述了这一高新技术在有毒有机污染物、工业废水和污泥处理方面的研究成果,并对这一新型氧化技术的发展前景作了展望。向波涛<sup>[16]</sup>等全面介绍了超临界水及其溶液性质和超临界水化学反应的特点;论述了 SCWO 工程技术的研究进展及现存问题;讨论了用 SCWO 法处理有机废水的发展趋势和前景。王涛<sup>[17]</sup>等用超临界湿式氧化法在高于水临界点下用过量氧气作为氧化剂,对含多元酚类等有机物的废水进行氧化处理。主要研究了反应动力学,发现实验条件下对 COD 去除是一级,对  $O_2$  去除是零级。

1994 年 8 月<sup>[10]</sup>,世界上第一座商业性的处理工业废水的 SCWO 装置(1100 L/h)由美国生态废物研究所研制成功并开始运行;目前基本上还处于实验室研究阶段,其商业化应用还需进一步研究,主要的难题是解决制造反应器所需的耐蚀、耐温、耐压材料和研制在超临界状态下保持高活性和稳定性的新型催化剂。Modar 公司专门已组成了一个由化学、冶金、环境工程等领域的科学家队伍联合攻关,目前已经取得了较大的进展。

#### 4 湿式过氧化物氧化法

对于室温条件下使用强氧化剂(如  $O_3$ 、 $H_2O_2$ 、 $NaClO$ 、 $NaClO_3$  等)及其组合氧化剂处理染料、造纸等有机废水的催化氧化技术在国内也受到了广泛研究。王炳坤等人<sup>[18]</sup>用  $O_3$  和  $H_2O_2$  作氧化剂,处理高浓度分散染料废水,他们首先实验了向处理系统内投加  $FeSO_4$ 、 $MnSO_4$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 $CuSO_4$  等溶解性盐作催化剂,发现效果不错,后来通过沉淀法制造这些金属的固体催化剂,进行多相催化氧化实验。黄化等人<sup>[19]</sup>针对染料及其中间体生产过程中产生的废水,

采用某些金属氧化物、金属盐、 $H_2O_2$ 、 $NaClO$  与  $O_3$  组成复合催化氧化体系,实验取得较好结果。

在催化氧化技术和湿式氧化技术基础上,为了进一步提高氧化效果,出现了使用其它种类比  $O_3$  氧化能力更强的氧化剂(如  $SO_3^{2-}$ 、 $H_2O_2$ 、 $NaClO_3$ 、 $NO_3^-$  等)来处理废水,其中研究较多的是加入过氧化物作为氧化剂。印度人 Kulkarni. U. S<sup>[20]</sup>在湿式氧化中添加了助氧化剂  $SO_3^{2-}$  处理含酚废水,温度  $80^\circ C \sim 110^\circ C$ ,氧化压 0.46 MPa,在 15~20 min 内能将酚全部氧化分解。Leavitt 等人<sup>[21]</sup>研究发现硝酸铵作为氧化剂和催化剂,可使水中有有机物,如 2,4-二氯氧基乙酸等农药通过均相催化氧化法完全分解为  $CO_2$  和其它无害气体。氧化剂浓度、温度、酸浓度、pH 等条件对该过程有影响。此外,向系统内投加少量的金属盐(如  $MnSO_4$ )可使有机物分解率提高到 99% 以上。

为了进一步缓和反应条件,最近出现了用过氧化物取代氧气作为氧化剂的低温湿式氧化法,称为湿式过氧化物氧化法(Wet Peroxide Oxidation),尤其是在法国得到了大量研究。Debellefortaine<sup>[22]</sup>尝试使用  $H_2O_2$  取代  $O_2$ ,在  $100^\circ C \sim 120^\circ C$ , $Fe^{2+}$  催化下针对含酚废水取得了良好 TOC 去除效果。David. L 等人<sup>[23]</sup>挑选出可以覆盖常用染料的 90% 的代表性化合物,使用 Fenton 试剂成功对 5 种模拟染料废水进行脱色处理。结果表明,脱色反应的最佳 pH 在 3.5 以下,此时 COD 平均去除率在 90% 左右,色度去除率大于 97%;另还发现温度对脱色速率影响很大,即温度越低,脱色所需时间越长。Al-Hayek<sup>[24]</sup>等研究了催化湿式过氧化物氧化处理含酚废水,通过对催化剂  $Fe/Al_2O_3$  和  $Fe-Cu/Al_2O_3$  制备和催化性能的研究,发现在氧化气氛下制备的催化剂溶出较大,反应是均相催化和多相催化的共同作用结果。Fajerweg<sup>[25~26]</sup>等采用  $Fe-ZSM-5$  沸石作为催化剂湿式过氧化物氧化法处理含酚废水,在  $90^\circ C$  和常压下 TOC 有明显地去除,同均相催化反应相比也能有效的控制二次污染。该研究着重分析了 pH 的影响作用,发现 pH 值较高时去除效率变差,pH 值较低时引起的 Fe 溶出导致催化剂流失。

国内目前有关湿式过氧化物氧化的研究几乎刚起步,湘潭大学的杨润昌<sup>[27]</sup>等采用低压(0.1~0.6 MPa)湿式催化氧化法处理含酚废水。当  $H_2O_2$ :COD(重量比)小于 1.2 时,对 COD 大于 14000 mg/L 的含酚废水,COD 去除率比单纯的 Fenton 法相比提高 20% 左右。实验还证实硫酸在加温、加压

条件下对 Fenton 试剂去除 COD 具有协同作用,用该法还进行了部分染料和农药废水的处理研究。

### 5 小结

在高温下利用高压氧气或空气将污染物氧化分解的湿式氧化法是处理高浓度、有毒有害、难降解废水的一种有效手段。

研制适于湿式氧化的高活性催化剂,可以达到提高处理效率、加快反应速度、降低设备投资和运行费用的目的。

超临界湿式氧化法作为一种新型的有害废物处理技术,在常规方法不能完全清除或难以彻底处理的污染物的处理上有着良好的应用前景。

由于湿式过氧化物氧化法大大降低了对反应器的苛刻要求,再加上催化剂的催化作用,虽然耗用了过氧化物,但仍然有助于推进湿式氧化法的应用。

### 6 参考文献

- 1 Dietrich, N. J., Wet Air Oxidation of Hazardous Organics in Wastewater, *Environ. Prog.* 1985, 4(3): 171
- 2 Model, M., Treatment for Oxidation of Organic Materials in Supercritical Water. *Usp* 4147946, 1981
- 3 Modell, M., Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water, *Usp*, 433819, 1982
- 4 Tomason, T. B., Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes, *Hazard Water*, 1984, 1: 453~464
- 5 Johnston J. B. et al., Destruction of Pharma and Biopharma Wastes by the MODAR Supercritical Water Process. *Biotechnology*, 1988, 6: 14231427
- 6 Staszak, C. N. et al., The Destruction of Hazardous Organic Waste Materials Using the MODAR Process. EPA 600/9-87/018F, 1987
- 7 Jin, L. et al., Catalytic Supercritical Water Oxidation of 1,4-Dichlorobenzene. *Chem. Eng. Sci.* 1992, 47: 2659
- 8 Helen H. Yang, et al., Homogeneous Catalysis in the Oxidation of p-Chlorophenol in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem.* 1988, 27: 2009~2014
- 9 Neil Crain, et al., Kinetics and Reaction Pathways of Pyridine in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32: 2259~2268
- 10 Earnest F, et al., Supercritical Water Oxidation Research and Development update. *Environmental Progress*, 1995, 14(3): 182~192
- 11 E. F. Gloyna, et al., Engineering Aspects of Supercritical Water Oxidation. *Wat. Sci. Tech.* 1994, 30(0): 1~10
- 12 Dusan Kodra, et al., Autothermal Oxidation of Dilute

- Aqueous Wastes under Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994 33: 575~580
- 13 Matjaz Krajnc Catalytic Supercritical Water Oxidation: Phenol Conversion and Product Selectivity. *Environ. Sci. Tehnol.* 1995, 29: 2748~2753
- 14 Zhong Dingyi, et al., Catalytic Supercritical Water Oxidation: Phenol Conversion and Product Selectivity. *Environ. Sci. Tehnol.* 1995, 29: 2748~2753
- 15 余刚, 超临界水氧化技术及其应用. *上海环境科学*, 1995;14(9):13~16
- 16 向波涛, 一种新兴的高效废物处理技术—超临界水氧化法. *化工进展*, 1997;3:39~44
- 17 王涛, 超临界水氧化法去除废水 COD 的动力学研究. *环境科学研究*, 1997;10(4):32~35
- 18 苏宏, 催化氧化法处理染料废水. *工业水处理*, 1989,9(5):26
- 19 黄化, 复合催化氧化法处理生物难降解性有机废水. *南京大学学报*, 1995;31(2): 248~254
- 20 Kulkarani, U. S., et al., Destruction of Phenol from Wastewater by Oxidation with  $\text{SO}_3^{2-}\text{O}_2$ . *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991; 30, 1916~1920
- 21 Leavitt, D. D., et al., Homogeneously Catalyzed Oxidation for the Destruction of Aqueous Organic Wastes. *Environ. Prog.* 1990, 9(4): 222~226
- 22 Debellefontaine, et al., Treatment of Organic Aqueous Wastes; Wet Air Oxidation and Wet Peroxide Oxidation. *Environmental Pollution*, 1996; 92(2):155~164
- 23 Kuo, W.G. et al., Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent *Wat. Res.* 1992; 26(7): 881~886
- 24 N. AL-hayek, et al., Catalytic Oxidation of Phenols with Hydrogen Peroxide. *Water Res.* 1985; 19(5): 657~666
- 25 K. Fajerweg, et al., Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide Using Heterogeneous Catalysis Fe-ZSM-5; a Promising Catalyst. *Applied Catalysts B: Environmental*, 1996; 10: L229~L235
- 26 K. Faferweg, et al., Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide; the Key Role of pH on the Catalytic Behaviour of Fe-ZSM-5. *Wat. Sci. Tech.* 1997; 35(4):103~110
- 27 杨润昌, 高浓度难降解有机废水低压湿式催化氧化处理. *环境科学*, 1997;18(5):71~74

谭亚军 1972年8月生,现为助教,博士生。

(收稿日期 1998-10-20)

(责任校对 陈建平)