

废水处理中湿式氧化技术研究进展

Progress of Wet Air Oxidation in Wastewater Treatment

唐文伟 赵建夫 顾国维 (同济大学, 上海 200092)

Tang Wenwei Zhao Jianfu Gu Guowei (Tongji University, Shanghai 200092)

摘要 综述了湿式氧化技术的特点、影响因素、反应机理和动力学,并就其在废水处理中的研究和应用现状,指出湿式氧化是在处理高浓度难降解有机有害废水中较有发展前途的技术。

关键词: 湿式氧化 废水处理 催化剂

Abstract Review on the characteristics, affecting factors, reaction mechanism and kinetics of wet air oxidation were presented, it indicated that wet air oxidation is a prosperous technology for treating organic toxic wastewater of high concentration that could hardly be degraded by microbe on the basis of its present situation and application to wastewater treatment.

Key words: Wet air oxidation Wastewater treatment Catalyst

1 概述

湿式氧化(WAO)是在较高的温度(150~350℃)和压力(0.5~20MPa)下,以空气或纯氧为氧化剂,将废水中有机物氧化分解为无机物或小分子有机物的过程^[1]。基本流程如图1。

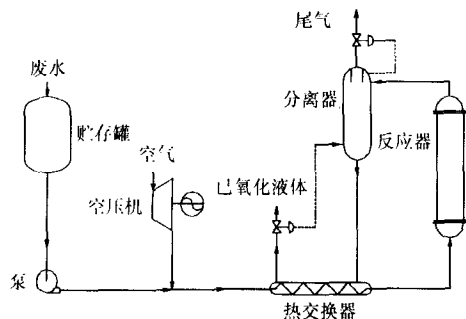


图1 基本的湿式氧化流程

Figure 1 Flow chart of wet air oxidation

WAO 工艺最初由 F.J.Zimmermann^[2]于 1958 年提出。本世纪中叶,国外已有不少工业应用报道,主要用于城市污泥的处理、造纸黑液中碱液的回收、活性炭再生等。研究内容为探索 WAO 的适用性和最佳工艺条件。70 年代后,WAO 应用范围从回收有用物和能量扩展到有毒有害废水及废物的处理^[3],研究内容深入到反应机理及动力学。80 年代中期至今,广泛开展了催化湿式氧化工艺(CWAO)和超临界湿式氧化工艺(SWAO)的研究。国内从 80 年代才开始进行 WAO 的研

究,先后进行了造纸黑液、含硫废水、酚水及煤制气废水、农药废水和印染废水等实验研究。目前WAO技术在国内尚处于试验研究阶段。

2 湿式氧化的反应机理、影响因素与动力学

2.1 WAO反应机理

一般认为, WAO 属于自由基反应, 经历诱导期、增殖期、退化期和结束期 4 个阶段。Shibaeva^[4]等人在含酚废水的 WAO 研究中, 检测到 34mg/L H_2O_2 , 证实了酚的 WAO 为自由基反应。在诱导期和增殖期, 分子态氧参与了各种自由基的形成, 也有学者认为分子态氧只在增殖期才参与自由基的形成^[5]。此外, Li 和 Tufano 等人^[6]则认为, 有机物的湿式氧化首先生成 $O\cdot$ 自由基, $O\cdot$ 自由基与水反应生成 $HO\cdot$ 自由基, 然后与有机物 RH 反应生成低级酸 $ROOH$, $ROOH$ 进一步氧化形成 CO_2 和 H_2O 。

2.2 CWAO 的反应机理

Sadana^[7]等人以负载型 CuO 为催化剂除酚时发现: 反应存在诱导期; 自由基抑制剂对反应速度的影响与它对均相自由基氧化反应的影响相同; 反应速率受 pH 影响。他们提出如下自由基反应机理:

链引发—链传播—过氧化氢物分解

国家“九·五”攻关课题,项目编号:96-909-05-02-02.

第一作者唐文伟,男,1968年7月生,1996年毕业于同济大学,硕士,现为同济大学在读博士生。

研究发现自由基主要通过脱氢形成。加入铜离子通过形成中间络合物脱氢以引发氧化反应自由基链。

Mantzavinos 等人^[8]以负载型过渡金属和贵金属氧化物为催化剂氧化聚乙二醇时认为自由基氧化反应包括引发期、传播期和终止期 3 个阶段。在引发期氧攻击有机物 RH 形成 R·；在传播期 R·与氧结合形成过氧化物自由基 ROO·，它使原始有机物 RH 脱氢形成新的自由基 R·和过氧化氢物，这是限速步骤，过氧化氢物分解生成低分子醇、酮、酸和 CO₂ 等；大多数情况下，两个过氧化物自由基相遇产生链中止。非均相催化剂 (Me⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ 和 Meⁿ⁺) 通过下式的氧化—还原催化循环引起过氧化氢物分解。

还原: $\text{ROOH} + \text{Me}^{(n-1)+} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{Me}^{n+} + \text{OH}^-$

氧化: $\text{ROH} + \text{Me}^{n+} \rightarrow \text{ROO}\cdot + \text{Me}^{(n-1)+} + \text{H}^+$

2.3 湿式氧化的主要影响因素

2.3.1 温度

温度是湿式氧化的主要影响因素。温度越高，反应速率越快，反应进行得更彻底。温度升高还有助于减少液体粘度，增加氧气的传质速度，但过高的温度是不经济的。通常操作温度在 150 ~ 280℃^[9]。

2.3.2 压力

总压不是氧化反应的直接影响因素，它与温度偶合。总压的下限为该温度下水的饱和蒸汽压，以保持液相反应。氧分压应保持在一定范围内，以保证液相中高溶解氧浓度，氧分压不足时供氧过程就成为反应的控制步骤^[10]。

2.3.3 反应时间

有机底物的浓度是时间的函数。提高反应温度或投加催化剂均可使反应速率显著提高，缩短反应时间。

2.3.4 废水性质

有机物氧化与其电荷特性和空间结构有关。Randall^[11]等人的研究表明：氰化物、脂肪族和卤代脂肪族化合物、芳烃（如甲苯）、芳香族和含非卤代基团的卤代芳香族化合物等易氧化；不含非卤代基团的卤代芳香族化合物（如氯苯和多氯联苯）难氧化。今村一郎^[12]等人认为：氧在有机物中所占比例越少，其氧化性越大；碳在有机物中所占比例越大，其氧化越易。

2.3.5 催化剂

高活性催化剂的开发是 CWAQ 研究的关键。催化剂一般分为金属盐、氧化物和复合氧化物三大类。在形式上又分均相和非均相两种。均相催化剂一般比非均相催化剂活性高，反应速度快，但流失的金属离子易引起二次污染。从催化剂的组成来分又有贵金属和非贵金属两种，大部分情况下，贵金属的催化活性高，但价

格昂贵。制备高稳定性、高效非均相负载型催化剂，是当今 CWAQ 研究的热点和 CWAQ 工业应用的关键。

2.4 湿式氧化动力学研究

Li^[6]等人认为自由基攻击有机物将产生低级酸，并提出有机物的氧化遵循图 2 所示的模型。

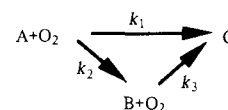


图2 有机物氧化模型

Figure 2 Model of organic matter oxidation

其中 A 为初始有机物和不稳定的中间产物，B 为稳定的中间产物（以乙酸表示），C 为氧化最终产物如 CO₂。大多数情况下，反应 A → C 的活化能为 54 ~ 78 kJ/mol，k₂/k₁ 的值介于 0.15 ~ 1.0 之间。近几年研究者提出了如下指数型模型来拟合的 WAO 动力学经验公式^[13, 14]：

$$-\frac{dC}{dt} = K_0 e^{-E_a/RT} [C]^m [O]^n$$

式中，K₀—指前因子；

E_a—活化能，kJ/mol；

R—气体常数，8.314 kJ/mol·K；

T—温度，K；

C—有机物浓度，mol/L；

O—氧化剂浓度，mol/L；

m, n—反应级数；

t—时间，s。

该模式根据不同有机物或废水有不同的参数值。

3 WAO 的工业应用

3.1 农药、除草剂废水的处理

美国密执安专业化学公司的农药和除草剂废水湿式氧化处理效果见表 1。

3.2 含氰化物、氰酸盐和含腈废水

有关湿式氧化处理氰化物、氰酸盐和含腈废水的处理效果见表 2，其氰化物去除率一般达 99% 以上，可见湿式氧化对这类废水的有毒物去除非常有效。

3.3 造纸黑液的处理与有用物回收

第一个湿式氧化装置于 1958 年建成，它用于处理亚硫酸盐废水，可高效回收化学物质和能量。木质素钠盐在废水中转变成纯碱，回收制浆化学物达 99.9%。硫以无机盐的形式回收并以高压蒸汽回收能量。

4 结论

湿式氧化能极有效地处理那些采用焚烧处理浓度太低而采用生物处理毒性又太大的有毒有害废水。它

表1 农药和除草剂废水湿式氧化处理效果^[15]

Table 1 Treatment effect of wet air oxidation on pesticide and weeds remover wastewater

废水	工艺条件	污染物	进水(mg/L)	出水(mg/L)	去除率(%)
农药废水	温度281℃	COD	110000	5200	95.3
	时间182min	DOC	26600	1010	96
	水量54.5m³/d	地乐酚	37.1	0.186	99.5
		马拉硫磷	93.1	0.130	99.9
除草剂废水	温度245℃	COD	78200	34200	55.0
	时间60min	除草剂副产物	735	5~13.3	98.2~99.3

表2 湿式氧化处理氰化物、氰酸盐和含腈废水^[9]

Table 2 Treatment effect of wet air oxidation on cyanide, cyanic acid salt and nitrile wastewater

报道者	废水	工艺条件	进水污染物(mg/L)	去除率(%)
Dietrich et al. (1985)	焦炭厂废水	T = 275℃	CN ⁻ : 309	>99
		TP = 10.75MPa	乙腈: 1640	98.2
		t = 60min, 催化剂	丙腈: 391	98.2
Chowdhury and Copa (1986)	丙烯腈废水	T = 250℃	COD: 3700~4600	60~65
		TP = 6.9MPa, t = 90min	CN ⁻ : 400~900	>99.9
Chowdhury et al.(1986)	含氰废水	T = 275~300℃, H ₂ O ₂	CN ⁻ : 13.1~2100	97.6~99.9
	炼焦炉废水	T = 270℃, TP = 7.3Mpa, t = 60min	SCN ⁻	97
Copa et al. (1989)	电镀废水	T = 280℃, t = 60min	COD: 29000	84.1
			CN ⁻ : 19010	99.7
	金属萃取废水	T = 280℃, t = 60min	COD: 24400	87.7
			CN ⁻ : 21100	99.9
Mishra(1992)	丙烯腈废水	T = 150~250℃	COD: 120000	65(200℃·8h)
		PO ₂ = 0.68~1.36MPa	丙烯腈: 1330	95(225℃·4h)

具有处理效率高、反应速度快、装置小、适应性广、可回收资源以及二次污染低等优点,是治理高浓度难降解有机有害废水的极有发展前景的技术之一。

5 参考文献

1 Hamoudi H, et al. Wet Oxidation of Phenolic Solutions over Heterogeneous Catalysts: Degradation Profile and Catalyst Behavior. J. Catalysis, 1998,177:247~258.
2 Zimmermann F J. New waste Disposal Process. Chem. Eng., 1958, 65(8):117~121.
3 Dietrich M J, et al. Wet Air Oxidation of Hazardous Organic in Waste Water. Environ. Prog., 1985, 4(3):171~177.
4 Shibaeva L V, et al. Oxidation of Phenol with Molecular Oxygen in Aqueous Solution. Kinetics and Catalysis, 1969,10(5):401~407.
5 Yang H H, et al. Homogeneous Catalysis in the Oxidation of P-Chlorophenol Supercritical Water. Ind. Eng. Chem. Res., 1988,27(11):2009~2014.
6 Lixing Li. Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds. J. AIChE, 1991,37(11):1687~1697.
7 Sadana A, et al. Involvement of Free Radical in Aque-

ous-Phase Catalytic Oxidation of Phenol over Copper Oxide. J. Catalysis, 1974,35:140~152.
8 Mantzavinos D, et al. Catalytic Wet Air Oxidation of Polyethylene Glycol. App. Catal. B: Environ., 1996,11:99~119.
9 Vedprakash S M et al. Wet Air Oxidation. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(1):2~48.
10 Foussard J N, et al. Efficient Elimination of Organic Liquid Wastes; wet-Air-Oxidation. J. Environ. Eng., 1989, 115(2):367~385.
11 Randall T L. Detoxification of Specific Organic Substances by Wet Oxidation. J. WPCF, 1980, 52(8):2117~2130.
12 马承恕. 湿式氧化处理工业废水的进展. 化工环保, 1982, 2(2): 1~8.
13 Barbier J J, et al. Total Oxidation of Acetic Acid in Aqueous Solution over Noble Metal Catalysts. J. Catalysis, 1998, 177: 378~385.
14 Gallezot P, et al. Catalytic wet air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts. J. Catalysis, 1997, 168:104~109.
15 阴和平. 湿式空气氧化法处理有害工业废水. 化工环保, 1987, 7(2): 73~84.

责任编辑 钟月华 (收到修改稿日期: 1999-2-11)