

非离子表面活性剂的湿式氧化动力学

唐文伟^①, 曾新平^{②*}, 赵建夫^③, 顾国维^③

① 同济大学化学系, 上海 200092;

② 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092;

③ 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

* 联系人, E-mail: zengxp@mail.tongji.edu.cn

收稿日期: 2008-01-23; 接受日期: 2008-04-03

摘要 湿式氧化是处理含非离子表面活性剂的高浓度难降解乳化液废水的有效方法. 本文研究了该类废水中的主要有机物非离子表面活性剂聚醚、酚醚及广泛使用的醇醚的湿式氧化的动力学. 研究表明: 聚醚、酚醚和醇醚随着温度升高, 其氧化速度均显著加快, 在 240℃ 时均能取得良好的氧化效果, 反应 125 min 的 TOC 去除率分别可达 88.0%, 94% 和 91.5%. 在 ≤220℃ 时, 醇醚比聚醚和酚醚更易于氧化, 在 160℃ 时酚醚的氧化速度快于聚醚, 在 180~220℃ 时聚醚的氧化速度快于酚醚, 在 240℃ 时反应后期氧化速度酚醚>醇醚>聚醚. 分段一级动力学模型分析表明, 醇醚前、后段表观活化能均低于聚醚和酚醚, 低温下易于取得较高氧化率; 聚醚与酚醚前段表观活化能较接近, 后段聚醚明显高于酚醚, 反应后期聚醚受温度影响更显著. 采用三参数通用动力学模型分析, 发现聚醚低于醇醚氧化率的原因在于: 过低和过高的温度时聚醚氧化比醇醚更趋于向中间产物方向进行, 而在 200~220℃ 聚醚直接氧化速度和中间产物有机酸的氧化速度明显低于醇醚. 聚醚直接氧化和间接氧化的表观活化能分别为 43.37 和 60.45 kJ·mol⁻¹, 醇醚相应的表观活化能分别为 38.74 和 58.09 kJ·mol⁻¹.

关键词

聚醚
酚醚
醇醚
湿式氧化
动力学特征

来自机械工业的乳化液废水是一种高浓度难降解的有机废水, 往往含有大量非离子表面活性剂. 本文的乳化液废水中主要有机物有聚氧乙烯聚氧丙烯醚(是以丙二醇为起始剂加成环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物, 通式为 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$, 其中 b 至少为 15, 平均分子量约为 3000, 商品名 GPE2035, 以下简称聚醚或 GPE, 废水中 COD 贡献率 53.0%) 和壬基酚聚氧乙烯醚($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, R 为 C_9 , n 为 10, 以下简称酚醚或 TX10, COD 贡献率 25.2%) 等. 这类乳化液废水采用常规的物化、化学或生化法处理难以达到排放标准. 我们前期的研究表

明^[1~4], 湿式氧化(wet air oxidation, WAO)对乳化液废水具有较高有机物去除率, 并显著提高出水的可生化性, 是有效的处理技术. 众多研究表明^[5,6], 湿式氧化特别适于高浓度难降解或有毒有害废水的处理, 目前的研究已深入到纯物质的反应机理及动力学, 并向催化湿式氧化^[7,8](catalytic wet air oxidation, CWAO)和超临界湿式氧化^[5](super-critical wet air oxidation, SWAO) 两个方向发展.

为了进一步研究乳化液废水湿式氧化特性, 本文分别以聚醚和酚醚配成一定浓度溶液, 研究纯物质水溶液的湿式氧化和动力学特征. 聚醚与酚醚是

工业应用非常广泛的典型非离子表面活性剂, 具有普遍性. 虽然该乳化液废水中不含脂肪醇聚氧乙烯醚($\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, R 为 $\text{C}_{12\sim 18}$ 烃链, n 为 1~30, 简称醇醚或 FAE), 但考虑到醇醚产量最大、应用最广, 为使研究成果更具广泛意义, 也对醇醚进行了对比研究.

1 实验部分

1.1 实验装置

反应釜为 FYX-2a 型永磁旋转搅拌高压釜(2L), 由容器、搅拌装置、加热炉、冷却系统和控制系统等组成. 反应釜由直流调速电机带动磁力耦合器进行搅拌, 并由控制器调节转速. 反应温度由加热炉通过智能控制器控制($\pm 2^\circ\text{C}$). 当反应温度超过设定温度时, 智能控制器自动切断加热电路, 必要时启动釜体冷却系统降温. 反应压力由釜上压力表显示. 为防止系统超压而失控, 反应釜设置了爆破阀, 以保障釜体安全.

1.2 实验水样和实验过程

实验水样分别为: (1) 以工业纯聚醚配成 $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液, 其 $\text{COD } 3933\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TOC } 1172\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH } 6.00$; (2) 以工业纯的壬基酚聚氧乙烯醚配成浓度约 $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液, 其 $\text{COD } 4670\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TOC } 1200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH } 6.90$; (3) 以工业纯脂肪醇聚氧乙烯醚(C_{12} , n 为 8)配成浓度约 $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液, 其 $\text{COD } 4689\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TOC } 1196\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH } 7.47$.

常温下先以氮气置换釜内空气, 升温时慢速搅拌($n = 100\text{ r/min}$), 以避免因釜壁过热引起结焦碳化, 升到设定温度立即充入过量氧气($P_{\text{O}_2} = 0.40\text{ MPa}$ @ 25°C), 同时加快搅拌($n = 500\text{ r/min}$)并计时.

1.3 水质分析方法

pH 值采用 PHS-3DC 精密数显酸度计(上海天达电子仪器厂)精密数显酸度计测定; TOC 采用 TOC 分析仪测定.

2 结果与与讨论

2.1 反应温度对表面活性剂湿式氧化影响

2.1.1 温度对聚醚湿式氧化影响

聚醚在 $160\sim 240^\circ\text{C}$ 湿式氧化见图 1.

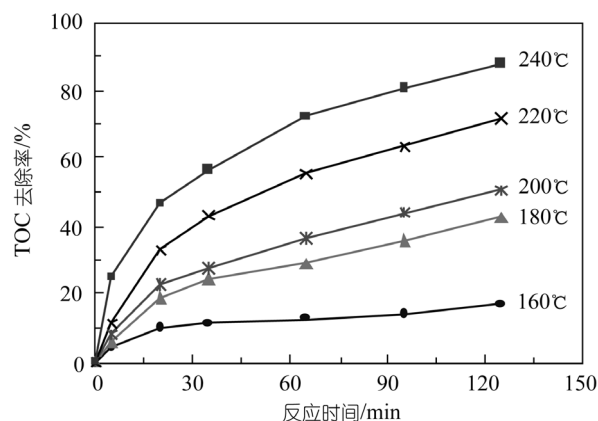


图 1 不同温度聚醚 TOC 去除率-时间的关系

图 1 表明, 温度对聚醚湿式氧化具有非常显著的影响, 升高温度能显著加快聚醚的氧化速度. 160°C 反应 125 min TOC 去除率只有 17.1% , 聚醚分解和直接氧化速度非常缓慢; 180 和 200°C 时氧化速度均有所加快, 反应 125 min TOC 去除率分别为 42.6% 和 51.0% ; 随着反应温度升高, 在 220 和 240°C 时氧化速度明显加快, 反应 125 min TOC 去除率分别为 71.5% 和 88.0% . 因此升高温度明显促进了聚醚分解、直接氧化和中间产物的氧化.

2.1.2 温度对壬基酚聚氧乙烯醚湿式氧化影响

酚醚在 $160\sim 240^\circ\text{C}$ 湿式氧化结果见图 2.

图 2 表明, 温度对酚醚氧化的影响较显著, 在 $220\sim 240^\circ\text{C}$ 之间尤为突出. 对比图 1 和图 2, 酚醚与聚醚在不同温度下氧化速度各有快慢: 160°C 时反应初期酚醚氧化速度与聚醚相当, 但反应后期明显快于

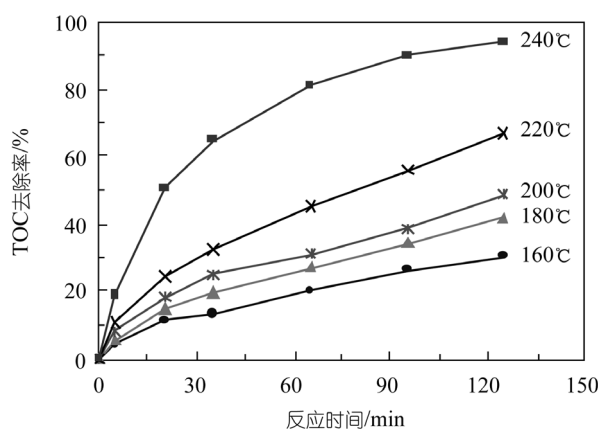


图 2 不同温度酚醚 TOC 去除率-时间关系

聚醚; 180~220℃时酚醚氧化速度慢于聚醚; 240℃时酚醚氧化速度显著加快, 整个反应过程中均明显超过聚醚, 反应 125 min 的 TOC 去除率高达 94.0%, 有机物氧化较为彻底.

2.1.3 温度对醇醚湿式氧化影响

醇醚在 160~240℃湿式氧化情况见图 3.

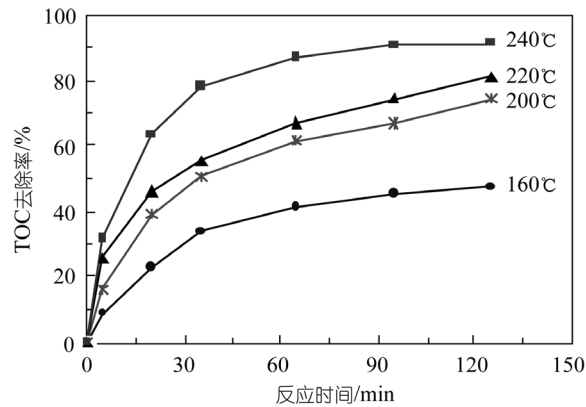


图 3 温度对醇醚 TOC 去除率的影响

比较图 1, 2 和 3 可知: $\leq 220^{\circ}\text{C}$ 时, 醇醚的 TOC 去除率明显高于聚醚和酚醚, 可见该温度范围内醇醚比聚醚和酚醚易于湿式氧化. 在 200°C 反应 125 min 醇醚的 TOC 去除率达 74.6%, 超过聚醚和酚醚 220°C 氧化水平; 240°C 时, TOC 去除率在反应 65 min 时略高于酚醚而远高于聚醚, 在反应 125 min 时 (91.5%) 介于酚醚与聚醚之间.

2.2 非离子表面活性剂湿式氧化动力学特征

动力学研究有助于揭示反应历程, 了解反应机理及反应的限速步骤, 为工程设计参数的选择提供指导并预测反应结果.

2.2.1 分段一级动力学模型

分段一级动力学模型是把反应分为快速反应阶段和慢速反应阶段, 每段均以一级动力学方程拟合^[9,10]. 假定氧气过量, 且有机物氧化速度与浓度呈一级关系:

$$\frac{dC}{dt} = -k_i C \quad \text{或} \quad \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_i t, \quad (1)$$

式中 $k_i (i=1, 2)$ 为各段的速度常数, C 为有机物浓度, 以 TOC 表示($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 从 $\ln(C_0/C)-t$ 图以最小二乘法用直

线拟合, 由斜率可求得不同反应阶段速度常数 k 值(表 1).

基于图 1, 2 和 3 数据, 由 $\ln(C_0/C)-t$ 图拟合求得分段一级动力学参数于表 1. 限于篇幅, 只给出 GPE 求解图(图 4).

表 1 分段一级模型速度常数

有机物	温度/ $^{\circ}\text{C}$	前段		后段	
		k_1/min^{-1}	R^2	k_2/min^{-1}	R^2
GPE	160	0.0050	0.9810	0.0008	0.9807
	180	0.0105	0.9980	0.0032	0.9949
	200	0.0128	0.9916	0.0043	0.9998
	220	0.0198	0.9969	0.0079	0.9956
	240	0.0293	0.9444	0.0140	0.9973
TX10	160	0.0057	0.9852	0.0024	0.9973
	180	0.0080	0.9866	0.0032	0.9949
	200	0.0097	0.9632	0.0041	0.9805
	220	0.0131	0.9662	0.0077	0.9962
	240	0.0350	0.9981	0.0202	0.9979
FAE	160	0.0127	0.9868	0.0034	0.8931
	200	0.0242	0.9855	0.0077	0.9758
	220	0.0282	0.9143	0.0098	0.9983
	240	0.0488	0.9797	0.0134	0.9926

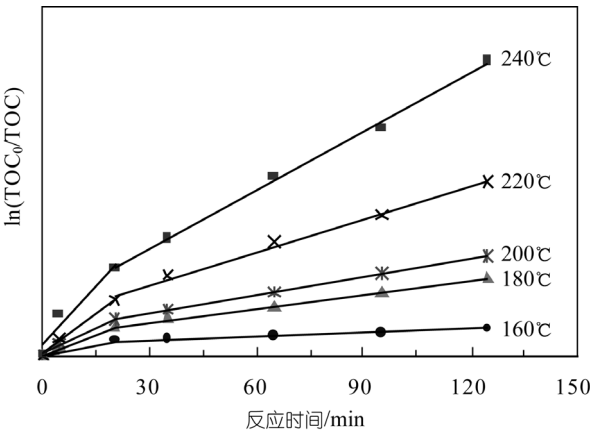


图 4 聚醚分段一级速度常数拟合

分析表 1 可知: 3 种表面活性剂氧化速度均随温度升高而加快, 但不同温度下氧化速度各有差异. 在 $\leq 220^{\circ}\text{C}$ 时, 醇醚比聚醚和酚醚更易于氧化. 在 160°C 时酚醚的氧化速度快于聚醚, 在 $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ 聚醚的氧化速度快于酚醚, 在 240°C 时反应初期氧化速度为醇醚>酚醚>聚醚, 反应后期为酚醚>醇醚>聚醚.

利用表 1 的数据作图于图 5, 以最小二乘法求出表观活化能与频率因子(表 2).

表 2 表明, 醇醚前、后段表观活化能均低于聚醚

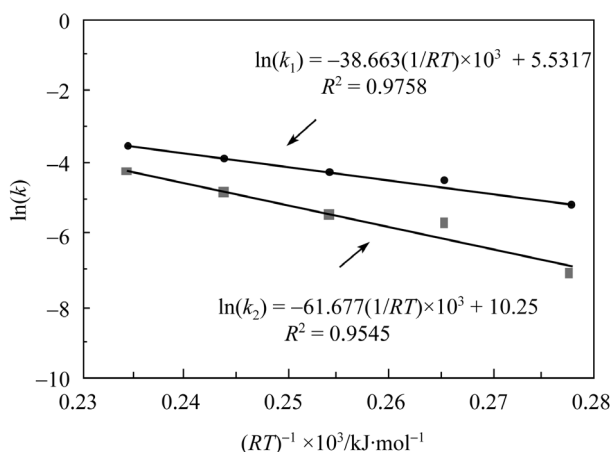
图 5 聚醚分段一级模型 $\ln(k)$ - $1/(RT)$ 关系

表 2 分段一级模型表观活化能与频率因子

有机物	前段			后段		
	E_{a1} /kJ·mol ⁻¹	A_1 /min ⁻¹	R^2	E_{a2} /kJ·mol ⁻¹	A_2 /min ⁻¹	R^2
GPE	38.66	252.6	0.9758	61.68	2.830E+04	0.9545
TX10	37.50	164.9	0.8637	46.73	8.240E+02	0.8910
FAE	29.12	39.89	0.9607	31.46	21.62	0.9956

和酚醚, 因而受反应温度的影响相对较小, 低温下易于取得较高氧化率; 聚醚与酚醚前段表观活化能较接近, 后段聚醚明显高于酚醚, 反应后期聚醚受温度影响更显著, 低温下氧化率不高。

2.2.2 通用动力学模型

分段一级模型有助于分析湿式氧化不同反应阶段的动力学特点, 但因初期拟合存在一定偏差, 难以准确预测整个湿式氧化过程最终有机物氧化率。通用动力学模型^[11]以 3 个动力学参数关联了有机物氧化和中间产物有机酸的变化(我们采用 HPLC 分析氧

表 3 非离子表面活性剂湿式氧化通用模型速度常数

有机物	温度/℃	总去除率/%	k_1 /min ⁻¹	k_1 偏差/min ⁻¹	k_2 /min ⁻¹	k_2 偏差/min ⁻¹	k_3 / min ⁻¹	k_3 偏差/min ⁻¹	k_2/k_1	去除率最大偏差/%
GPE	160	19.1	0.0113	0.0057	0.1157	0.0814	0.0009	0.00026	10.3	1.29
	180	45.6	0.0194	0.0051	0.0915	0.0407	0.0033	0.00037	4.71	2.34
	200	51.0	0.0238	0.0059	0.1056	0.0432	0.0042	0.00037	4.44	1.85
	220	73.5	0.0287	0.0041	0.0563	0.0207	0.0077	0.00079	1.96	1.50
	240	88.0	0.0999	0.0270	0.2873	0.1222	0.0153	0.00080	2.88	1.77
FAE	160	47.2	0.0176	0.0018	0.0253	0.0080	0.0012	0.00099	1.44	1.00
	200	74.6	0.0378	0.0035	0.0433	0.0104	0.0063	0.00085	1.15	1.36
	220	81.2	0.0951	0.0108	0.1533	0.0276	0.0099	0.00059	1.61	0.84
	240	91.5	0.0776	0.0050	0.0335	0.0076	0.0134	0.00204	0.431	2.85

化出水, 证实了在适当的湿式氧化温度时, 低级有机酸是最主要的剩余物), 较好地揭示了一般有机物湿式氧化规律。如图 6 和式(2)所示:

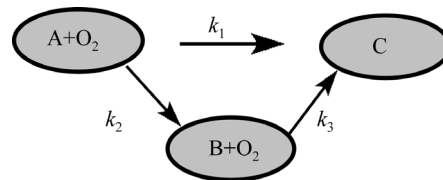


图 6 有机物氧化模型

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \frac{k_2}{k_1+k_2-k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_1-k_3}{k_1+k_2-k_3} e^{-(k_1+k_2)t} \quad (2)$$

A: 初始有机物和不稳定的中间产物(以 TOC 表示), B: 低级有机酸(以 TOC 表示), C: 氧化最终产物, 如 CO₂, 式中下标 0 表示初始值, 且假定[B]₀=0。

以图 1 和图 3 的实验数据用 Levenberg-Marquardt 非线性求解方法计算 k_1 、 k_2 和 k_3 于表 3。

表 3 表明: 在 160℃ 时聚醚与醇醚 k_1 、 k_3 相差均较小, 但聚醚 k_2/k_1 远高于醇醚, 聚醚氧化时更趋于向中间产物方向进行, 中间产物较难氧化, 因此有效去除率不高; 200~220℃ 时聚醚 k_1 、 k_3 明显低于醇醚, 并且聚醚 k_2/k_1 又高于醇醚, 聚醚有机物去除率仍较低, 在 240℃ 时, TOC 去除率差异是由于反应的选择性 k_2/k_1 差别过大所致。同样以表 3 的数据作图于图 7 可求得表观活化能和频率因子(表 4)。

表 4 表明, 实验温度范围内, 有机物直接氧化成终产物和中间产物氧化成终产物的表观活化能均为聚醚高于醇醚。

图 8 表明, 以通用模型预测有机物降解规律, 聚醚氧化时的预测偏差均较小。

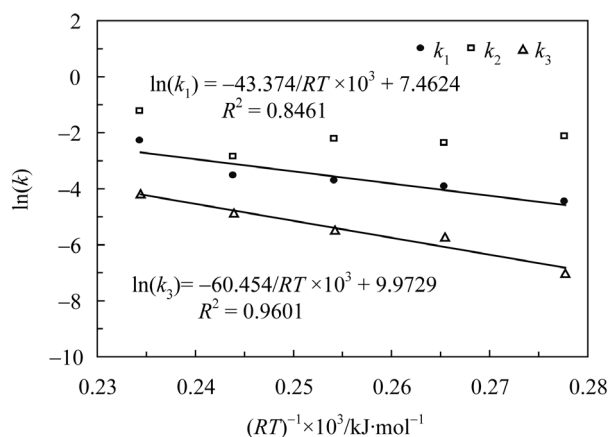
图7 GPE 湿式氧化通用模型 $\ln(k)$ - $1/(RT)$ 关系

表4 通用模型表观活化能与频率因子

有机物	$E_{a1} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A_1 / min^{-1}	R^2	$E_{a3} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A_3 / min^{-1}	R^2
GPE	43.37	1.741E+03	0.8461	60.45	2.144E+04	0.9601
FAE	38.74	835.1	0.8855	58.09	1.313E+04	0.9724

3 结论

(1) 聚醚、酚醚和醇醚的湿式氧化实验表明, 在 240℃ 时均能取得良好的氧化效果, 反应 125 min 的 TOC 去除率分别可达 88.0%, 94% 和 91.5%。聚醚、酚醚和醇醚的氧化速度均随着温度升高而显著加快。在 $\leq 220^\circ\text{C}$ 时, 醇醚比聚醚和酚醚更易于氧化; 在 160℃ 时酚醚的氧化速度快于聚醚; 在 180~220℃ 时聚醚的氧化速度快于酚醚; 在 240℃ 时反应初期的氧化速度为醇醚>酚醚>聚醚, 在反应后期为酚醚>醇醚

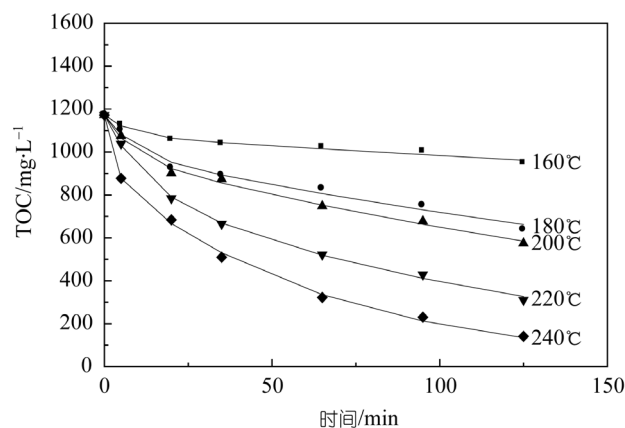


图8 GPE 通用模型 TOC 预测与实验值比较

>聚醚。

(2) 采用分段一级动力学模型能较好地拟合反应后期的实验数据。醇醚前、后段表观活化能均低于聚醚和酚醚, 因而受反应温度的影响相对较小, 低温下易于取得较高氧化率; 聚醚与酚醚前段表观活化能较接近, 后段聚醚明显高于酚醚, 反应后期聚醚受温度影响更显著, 低温下氧化率不高。

(3) 采用三参数通用动力学模型进一步分析, 发现聚醚低于醇醚氧化率的原因在于: 过低和过高的温度时聚醚氧化比醇醚更趋于向中间产物方向进行, 而在 200~220℃ 聚醚直接氧化速度和中间产物有机酸的氧化速度明显低于醇醚。聚醚直接氧化和间接氧化的表观活化能分别为 43.37 和 60.45 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 醇醚直接氧化和间接氧化的表观活化能分别为 38.74 和 58.09 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献

- 曾新平, 唐文伟, 赵建夫, 顾国维. 乳化液废水均相催化湿式氧化动力学. 环境科学, 2006, 27(3): 448—451
- 唐文伟, 曾新平, 胡中华. 芬顿试剂和湿式过氧化氢氧化法处理乳化液废水研究. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1265—1270
- Tang W W, Zeng X P, Zhao J F, Gu G W. The study on the wet air oxidation of highly concentrated emulsified wastewater and its kinetics. Sep Purif Technol, 2003, 31: 77—82
- 唐文伟, 曾新平, 顾国维. 乳化液废水湿式氧化后 SBR 处理研究. 环境科学, 2007, 28(9): 1993—1997
- Mishra V S, Mahajani V V, Joshi J B. Wet air oxidation. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 2—48
- Imamura S. Catalytic and noncatalytic wet oxidation. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 1743—1753
- Bhargava S K, Tardio J, Prasad J, Foger K, Akolekar D B, Grocott S C. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 1221—1258
- Dai Q Z, Zhou M H, Lei L C, Zhang X W. A novel advanced oxidation process-Wet electro catalytic oxidation for high concentrated organic wastewater treatment. Chin Sci Bull, 2007, 52(12): 1724—1727
- Lin S H, Chuang T S. Wet air oxidation and activated sludge treatment of phenolic wastewater. J Environ Sci Health, 1994, A29: 547—564
- Lin S H. Kinetic and performance characteristics of wet air oxidation of high-concentration wastewater. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(1): 307—314
- Li L. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. AIChE J, 1991, 37(11): 1687—1697