

超临界水中乙酸氧化的研究进展

潘志彦 俞尚清 周红艺 林春绵
(浙江工业大学环境工程系, 杭州 310032)

摘要:超临界水氧化技术是一种快速彻底降解废水中有机物质的新型处理技术。在超临界水氧化有机物中,乙酸被认为是一种中间产物,乙酸氧化是反应速率的控制步骤,其氧化动力学的研究对反应器设计具有重要意义。大部分研究都集中在动力学参数和反应条件如温度、压力、密度和停留时间上。最近的研究发现加入二氧化锰等催化剂,可缓和反应温度、压力条件,以达到高效节能的目的。综述了目前在超临界水氧化乙酸动力学方面的研究进展。对连续平推流或间歇反应器中实验数据用幂指数曲线拟合得到的动力学方程表明,乙酸氧化为一级反应。

关键词:超临界水;氧化;乙酸;动力学

中图分类号:X703; X789

文献标识码:A

Acetic acid oxidation in supercritical water

PAN Zhi-yan, YU Shang-qing, ZHOU Hong-yi, LIN Chun-mian

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The supercritical water oxidation (SCWO) is an innovative technology for fast, complete and efficient destruction of organics in wastewater. Acetic acid is identified as a refractory or rate-control byproduct of the complex organic compound's oxidation in supercritical water. In order to design or improve existing reactors, the oxidation kinetics of a given oxidation reaction must be well studied. Most researchers focused on kinetic parameters and reaction conditions including temperature, pressure, density, and residence time. Recently there has been increasing attention to heterogeneous catalysts, e. g. manganese dioxide, in SCWO to lower the process temperature and pressure and thereby reduce the processing cost. Latest advances in the research of oxidation kinetics are reviewed. Most researchers fit experimental data by power exponent curve on the basis of plug-flow or batch reactors. The results show that the oxidation kinetics of acetic acid is a first-order reaction equation.

Key words: supercritical water; oxidation; acetic acid; kinetics

超临界水氧化(SCWO)技术是在处理有毒、有机废水过程中发展起来的一种新的废水处理工艺。有机物和一些气相物质能够在超临界水中互溶形成一个均相系统,在均相系统中化学反应不再受相间传质的限制^[1],使有机物能够得到快速彻底的降解。目前对各种有机污染物如烃类^[2]、醇类^[3,4]、苯类^[5]、苯胺类^[6]、苯酚类^[7,8]、萘类^[9]、糖类^[10]、农药类^[11]等的氧化降解开展了很多的研究。

随着对超临界氧化处理有机废水研究的不断深入,研究的方向由早期的对提高各种有机物在超临界条件下的分解效率的研究转向对有机物降解动力学的研究。因为在技术逐步走向商业化过程中,迫

切需要有关反应动力学方面的理论知识,为工程的可行性评价提供理论依据。在超临界处理有机废水的研究中,乙酸被认为是一种较为特殊的物质。许多有机废水的氧化过程中,大多会生成乙酸这个中间产物,而乙酸在超临界水中的氧化较为困难,因此乙酸的氧化经常被认为是有机废水在超临界条件下彻底氧化的速度控制步骤^[12]。

1 超临界乙酸氧化动力学研究

1.1 微观动力学机理

目前对乙酸的超临界水氧化的动力学研究主要集中在宏观经验方程的拟合和优化方面,而对其微

收稿日期:2002-09-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29677015)

作者简介:潘志彦,男,1962年生,教授,在职博士生,研究领域为环境工程。

观机理的研究较少。在 Boock 等人^[12]的研究中,认为乙酸在超临界水中氧化反应为自由基反应,并将乙酸氧化反应机理分为 8 个步骤,在每步中又包含若干个基元反应。在以此机理推导动力学方程时,需确定大量的参数,而一些中间产物的参数很难用实验方法加以确定,因此在实际应用时受到很大的限制。

1.2 宏观动力学方程的导出

现有的动力学方程大多采用幂指数型经验方程,通过实验数据的曲线拟合,求得动力学参数。由于采用的是经验模型,不同研究者在不同实验条件下对经验模型的理解不同,对其简化处理不同,由此造成所得到的动力学参数相差甚远,即使在同一条件下得到的实验数据有时也较为分散。表 1 为不同研究者所得到的动力学参数^[12~22]。

表 1 超临界水乙酸氧化的动力学参数

研究者	反应器	温度/ ℃	压力/ MPa	指前因 子 lgA	活化能/ kJ·mol ⁻¹	反应级数 乙酸	反应级数 氧 ^c
Wightman ^[13]	—	338~445	39.0~44.0	18.0	231	1	1
Lee 等 ^[14]	间歇式	400~500	24.0~35.0	4.91	106	1	0
Frisch ^[15]	间歇式	380~470	—	9.73	165	1	0
Rice 等 ^[16]	平推流	441~532	26.9~27.6	13.4	205	1	0
Boock 等 ^[12]	间歇式	350~500	—	—	88±21	1	0
Savage 等 ^[17]	间歇式	380~440	6.7~25.0	19.8	308	1.0	0.6
Meyer 等 ^[18]	平推流	425~600	24.6	9.9	168	0.72	0.27
Lee ^[19]	间歇式	400~460	—	9.4	148.5	1.23	0.23
Krajnc 等 ^[20]	平推流	380~430	23.0~25.0	4.4	182	1.0	0.3
林春绵 ^[21]	平推流	380~420	24.0	2.04	94.6	2.33	1.80
Maharrey 等 ^[22]	平推流	450~500	23.0~28.0	9.3	172.2	0.89	0.2 ^o

注:①用 H₂O₂ 作为初始氧化剂。

乙酸氧化的速率方程:

$$r = k \cdot [\text{HAc}]^a \cdot [\text{O}_2]^b \cdot [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (1)$$

根据 Arrhenius 公式

$$k = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2)$$

其中 A 为指前因子; E_a 为反应活化能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数, kJ/(mol·K)。

由于反应在水中,水在体系中远远过量,水的浓度在反应前后的变化可以忽略,因此方程(1)中的 $[\text{H}_2\text{O}]^c$ 项可以看作常数,并将该项并入到速率常数 k 中,这样方程(1)可以写成:

$$r = k \cdot [\text{HAc}]^a \cdot [\text{O}_2]^b \quad (3)$$

实验中反应进程以乙酸的去除率 X 来衡量:

$$X = 1 - \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HAc}]_0} \quad (4)$$

由于反应在等温平推流反应器中进行,则

$$\frac{\tau}{C_{i0}} = \int_0^X \frac{dX_i}{-r_i} \quad (5)$$

将方程(3)、(4)代入到方程(5)中,得到

$$[\text{HAc}]_0^{a+b-1} \cdot k \cdot \tau = \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^a (F-SX)^b} \quad (6)$$

式中 F 为 $[\text{O}_2]_0$ 与 $[\text{HAc}]_0$ 的比值; S 为 O_2 与 HAc 反应的计量系数。

Wightman^[13]首先对乙酸在超临界水中氧化的动力学进行研究,假设反应中乙酸和氧气的反应级数均为一级,根据实验数据关联得到 A 为 10^{18} , 活化能为 231 kJ/mol。但在随后的一些研究中发现,反应级数与 Wightman 的假设相差较大,乙酸浓度变化对反应的影响较大,而氧气浓度变化对反应影响不明显,因此有研究者提出的反应速率仅与乙酸有关,而氧气在反应中表现为零级^[12,14~16], 这样其速率方程可以进一步简化为:

$$r = k \cdot [\text{HAc}]^a \quad (7)$$

这种简化在其他有机物超临界水氧化中常被用到。

对于乙酸,其超临界水氧化速率方程大多采用(3)式。Mayer^[18]、林春绵^[21]、Maharrey^[22]等人采用该式,在不同条件下通过对实验数据的非线性回归得出不同的动力学参数。而 Savage 等人^[17]采用(1)式,并且确定出水的反应级数为二级,但这里水并不是作为反应物在反应中表现为二级,而是用来表示水密度变化对反应的影响。

1.3 乙酸氧化的动力学影响因素

1.3.1 压力

压力变化与水密度变化是相关的。在温度不变时,反应压力升高,水密度增大,引起水的体积流量减少,则相应的停留时间延长和水中各反应物浓度升高,导致乙酸在超临界水中的降解率提高^[18]。但是超临界水的性质较为特殊,水密度的升高会引起某些物化性质的变化^[23](如介电常数),这在临界点附近变化尤为突出,如介电常数的变大会引起反应速率变小,因此,压力对反应的影响是上述各个因素竞争的结果,在不同的反应条件下各个因素对反应的贡献不同^[21]。Koo 等人^[24]在用过氧化氢氧化苯酚的实验中,首次将压力和密度的影响区分开来。他们通过向反应器内注入惰性气体的方法来达到维持压力不变而改变水的密度。研究表明,在水密度不变时,改变压力对反应的影响不大;在恒压下,增大水的密度使反应速率迅速升高,但这在乙酸的氧化中是否适用还有待进一步证实。

1.3.2 温度

与压力的变化相似,温度的变化也会引起水密度的变化。温度升高,水密度变小,水在反应器中的停留时间减小,反应物在水中的浓度减小,会使乙酸降解率下降;但温度的升高对速率常数的增大要远远大于水密度变小所引起的反应减慢。因此温度的升高有利于反应,在不同的反应区域影响程度不同,在近临界点处影响不大,而在远离临界点区域,温度对反应的影响较为显著。

1.3.3 反应停留时间

乙酸的去除率随反应停留时间的延长而升高,在不同停留时间段对乙酸去除率提高的剧烈程度是不同的。赵朝成等人^[25]在超临界水氧化技术处理含油污水的研究中,对停留时间与 COD 去除率进行了研究,表明在 COD 脱除率随反应时间的增加而增加,反应时间在 1~3 min 内 COD 脱除率增加较快,反应时间为 3 min 时 COD 脱除率达到 95.2%,反应时间超过 3 min, COD 脱除率增加趋于平缓,这是由于 COD 的脱除趋于完全所致,当反应时间达 10 min 时, COD 脱除率可达 99.9%。

1.3.4 氧气过量倍数

随着氧气过量倍数的增大,乙酸的去除率明显升高。但氧气过量倍数达到一定值后,对乙酸的去除率影响不明显。同时氧气的增加,会导致体系密度的下降和停留时间的缩短,从而不利于乙酸的氧化。在 Meyer 等人^[18]研究中,当氧气和乙酸摩尔比为 2:1 时,乙酸的去除率为 63%,当摩尔比上升到 4:1 时,乙酸的去除率上升到 76%。在潘志彦等人^[26]的研究中,氧气的过量倍数由 95 上升到 135,而乙酸的去除率仅上升 1%。因为氧已大大过量,且对氧的反应级数为 0.4,故去除率上升不大。

1.3.5 引发时间

Meyer 等人^[18]研究发现,由曲线反推到初始条件时,初始时间并不为零,而是 1~2 s,因此推测可能存在反应的引发时间,因为在氢气的超临界水氧化中存在着一个引发时间。如果真的存在的话,它对我们拟合动力学方程带来很大的难度。Meyer 等人认为所得实验数据的分散在很大程度上是由于引发时间造成的,同样它也会造成所拟合参数的准确性不高。到目前为止,引发时间还无法测量,推测它可能是某些操作参数的函数。

2 超临界乙酸催化氧化动力学研究

超临界水氧化有机废水要求在高温高压下反

应,一般有机物的氧化分解随着温度的升高而加快。高温就意味着高能耗,同时在温度较高的条件下对反应器材质有更高的要求,会造成投资费用和运行费用提高,直接影响工艺的商业化。此外在高温下超临界水对无机盐的溶解度减小,无机盐会在反应器和管道壁上沉积,会导致管道堵塞,影响反应的进行。通过催化剂的作用来提高反应速率、缩短反应时间、降低反应温度和压力等,即通过改变反应历程来实现过程能力及容量的提高,达到节能与高效的目的。因此超临界水催化氧化是超临界水氧化技术未来的发展方向^[27]。

对乙酸在超临界水中的催化氧化研究中, Frisch^[15]用 MnO_2/CeO_2 催化剂,证明催化效果非常明显,在 400℃,停留时间为 5 min,乙酸的去除率从 40% 提高到 95% 以上。Chang 等人^[28]用 $KMnO_4$ 作氧化剂在超临界条件下氧化乙酸时,发现 $KMnO_4$ 是一种很好的氧化剂,它的乙酸去除率明显比其他氧化剂好,并认为可能是由于 $KMnO_4$ 在反应中生成了 MnO_2 , MnO_2 对反应具有催化作用。对于 MnO_2 对超临界水氧化乙酸的催化性能, Yu 和 Savage^[29]作了深入的研究, MnO_2 对乙酸的氧化与在相同条件下不用催化剂相比,其去除率可提高近 100 倍, MnO_2 是一种理想的催化剂。他们同时对动力学进行了研究,在以前的乙酸催化动力学方程中大多采用幂指数式或用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程形式,但在研究中发现乙酸的去除率与乙酸的浓度表现出动力学饱和、氧化的浓度与去除率,随浓度的升高出现一个最大值,越过该点,随氧浓度的提高乙酸的去除率会有所下降,乙酸的去除率与水的密度无关。由此实验数据拟合出动力学速率方程为:

$$r = \frac{k_1 [HAc] \cdot [O_2]}{(1 + k_2 [HAc])(1 + k_3 [O_2]^2)} \quad (8)$$

式中的 k_1 、 k_2 、 k_3 为经验速率参数,无法用具体机理进行解释。 k_i 与温度的关系仍采用 Arrhenius 公式。

反应器壁表面对有机物在超临界水中氧化具有催化作用在以往的文献中早有报道^[30]。Lee^[19]证实了催化作用的确存在,认为催化作用可能来自于器壁表面在氧化条件下形成的一层氧化膜,采用非均相催化模型,假定表面反应过程为速度控制步骤,通过数据的拟合得到动力学速率方程为:

$$r = \frac{kK_{OX}S_0[CH_3COOH] \cdot [O_2]}{1 + K_{OX}[O_2]} \quad (9)$$

式中的 K_{OX} 为氧吸附平衡常数, S_0 为催化剂的活性位, k 为反应速率常数,可根据实验数据拟合而

得。Lee 用此方程对其他文献数据进行预测,能够较好的吻合。

3 结语

从 20 世纪 90 年代以来,在乙酸超临界水氧化动力学研究方面作了不少的努力,并为此提供了不少的数据资料。但限于基础理论研究的限制,对乙酸超临界氧化的研究主要仍集中在宏观动力学方程的拟合和优化,对微观机理的研究还不能深入进行,有待于基础科学发展来加以突破。

参考文献

- [1] Savage Phillip E. Organic chemical reaction in supercritical water[J]. Chem Rev, 1999, 99(2): 603 ~ 621
- [2] Savage Phillip E, Yu Jianli, Stylski Nicole. Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water[J]. Journal of Supercritical Fluids, 1998, 18(12): 141 ~ 153
- [3] Rice S F, Croiset E. Oxidation of simple alcohols in supercritical water (III): formation of intermediate ethanol[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(1): 86 ~ 93
- [4] Anitescu Gheorghe, Zhang Zhouhong, Taviarides Lawrence I. A kinetic study of methanol oxidation in supercritical water[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(6): 2231 ~ 2237
- [5] DiNaro Joanna L, Tester Jefferson W. Experimental measurements of benzene oxidation in supercritical water[J]. AIChE Journal, 2000, 46(11): 2274 ~ 2284
- [6] 丁军委, 陈丰秋, 吴素芳. 苯胺在超临界水中氧化反应动力学的研究[J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(1): 66 ~ 70
- [7] Oshima Yoshito, Tomita Kengo, Koda Seiichiro. Kinetics of the catalytic oxidation of phenol over manganese oxide in supercritical water[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(11): 4183 ~ 4188
- [8] Martino Christopher J, Savage Phillip E. Total organic carbon disappearance kinetics for supercritical water oxidation of monosubstituted phenols[J]. Environ Sci Tech, 1999, 33(11): 1911 ~ 1915
- [9] 林春绵, 袁细宁, 沈雁, 等. ϵ -酸在超临界水中的氧化分解[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(5): 480 ~ 483
- [10] Holgate H Richard, Meyer Jerry C, Tester Jefferson W. Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water[J]. AIChE Journal, 1995, 41(3): 637 ~ 648
- [11] 林春绵, 方建平, 袁细宁. 超临界水氧化法降解甲胺磷的研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(6): 714 ~ 718
- [12] Boock I T, Klein M T. Lumping strategy for modeling the oxidation of C_{1-3} alcohols and acid in high-temperature water[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(11): 2464 ~ 2473
- [13] Wightman T J. Studies in supercritical wet air oxidation[D]. Berkeley: Univ of California at Berkeley, 1981
- [14] Lee D S, Gloyna E F. Efficiency of H_2O_2 and O_2 in supercritical water oxidation of 2,4-dichlorophenol and acetic acid[J]. J Supercritical Fluids, 1990, 10(3): 249 ~ 254
- [15] Frisch M A. Supercritical water oxidation of acetic acid catalyzed by CeO_2/MnO_2 [D]. Austin: Univ of Texas, 1992
- [16] Rice S F, Steeper R R, Lajeunesse C A. Destruction of representative navy wastes using supercritical water oxidation [Z]. Sandia Rep SAND94-8203, UC-402, Sandia National Laboratories, Livermore, CA. 1993
- [17] Savage Phillip E, Smith Michael A. Kinetics of acetic acid oxidation in supercritical water[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(1): 216 ~ 221
- [18] Meyer Jerry C, Marrone Philip A, Tester Jefferson W. Acetic acid oxidation and hydrolysis in supercritical water[J]. AIChE Journal, 1995, 41(9): 2108 ~ 2121
- [19] Lee Dong Soo. Heterogeneous oxidation kinetics of acetic acid in supercritical water[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(12): 3487 ~ 3492
- [20] Krajnc Matjaz, Levec Janez. The role of catalyst in supercritical water oxidation of acetic acid[J]. Applied Catalysis B: Environment, 1997, 13(2): 93 ~ 103
- [21] 林春绵. 超临界水中高浓度有机污染物氧化降解的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2000
- [22] Maharrey Sean P, Miller David R. Quartz capillary microreactor for studies of oxidation in supercritical water[J]. AIChE Journal, 2001, 47(5): 1203 ~ 1211
- [23] 朱白强. 超临界流体技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [24] Koo M, Lee W K, Lee C H. New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction[J]. Chem Eng Sci, 1997, 52(7): 1201 ~ 1214
- [25] 赵朝成, 赵东风. 超临界水氧化技术处理含油污水研究[J]. 干旱环境监测, 2001, 15(1): 25 ~ 28
- [26] 潘志彦, 林春绵, 周红艺. 超临界水中乙酸氧化降解的研究[J]. 浙江工业大学学报, 2000, 28(4): 298 ~ 301
- [27] Aki S N V K, Abraham M A. An economic evaluation of catalytic supercritical water oxidation: comparison with alternative waste treatment technologies[J]. Environmental Progress, 1998, 17(4): 246 ~ 255
- [28] Chang K, Li L, Gloyna E F. Supercritical water oxidation of acetic acid by potassium permanganate[J]. J Hazard Mater, 1993, 33(1): 51 ~ 62
- [29] Yu Jianli, Savage Phillip E. Kinetics of MnO_2 -catalyzed acetic acid oxidation in supercritical water[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(11): 4014 ~ 4019
- [30] Yang H H, Eckert C A. Homogeneous catalysis in the oxidation of *p*-chlorophenol in supercritical water[J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27(11): 2009 ~ 2014 ■

《现代化工》在 2001 年《EI》光盘数据库中的收录情况

据《中国科技期刊研究》2002 年第 5 期报道, 2001 年美国《工程索引(EI)》光盘数据库收录中国科技期刊共有 113 种, 论文数为 9346 篇, 其中《现代化工》排在第 7 位, 收录论文数为 211 篇。