

催化超临界水氧化处理 焦化废水试验研究

王红涛

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:采用 H_2O_2 为氧化剂, $Cu(NO_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_2$ 和 $Mn(NO_3)_2$ 等为催化剂, 对焦化废水进行了催化超临界水氧化试验研究。分别考察催化剂种类、温度及压力等因素对废水 COD、 NH_4-N 去除效果的影响, 进而揭示催化超临界水氧化的反应机理。结果表明, 在超临界水中添加 $Cu(NO_3)_2$ 和 $Fe(NO_3)_2$ 催化剂后有机物的去除效率与无催化剂时相比有显著的提高。

关键词:催化超临界水氧化; 焦化废水; 均相催化

中图分类号: TQ028.39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0134-04

Catalytic supercritical water oxidation process for treating coking wastewater

WANG Hong-tao

(School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Coking wastewater is oxidized in supercritical water using H_2O_2 as a oxidant and $Cu(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2$ and $Mn(NO_3)_2$ as catalysts in a packed-bed flow reactor. The effects of the catalyst concentration, reaction pressure on degradation efficiency of COD and NH_4-N are investigated. The mechanism of catalytic supercritical water oxidation (CSCWO) is revealed. The results indicate that in supercritical water, the efficiency of removing COD and NH_4-N is much better after adding metal ions such as $Fe(NO_3)_2$ and $Mn(NO_3)_2$ catalysts.

Key words: CSCWO; homogeneous catalysts; coking wastewater

焦化废水是煤在高温炼焦、煤气净化、化工产品回收和精制过程中产生的废水。焦化废水中主要成分是含酚化合物, 同时还包括萘、氮杂联苯、蒽、二氮杂苯、吡啶、喹啉等多环以及杂环芳烃等较难处理的有机物。针对焦化废水的高毒性和难降解性, 国内外学者提出了很多的处理技术, 这些技术主要可以分为物理化学法和生物方法。目前采用的方法主要集中在生物处理方法, 但是生物方法对进水水质要求严格, 而且操作条件对细菌生长发育影响很大, 而且生化法处理成本高。20世纪80年代初由美国Modell提出超临界水氧化(supercritical water oxidation, SCWO)技术, 是一种能快速、彻底去除有机物的方法^[1-3]; 由于超临界水具有高度可压缩性、对有机物和气体有极强的溶解能力、黏度低、扩散系数高等特点, 使化学反应在均相中进行, 能大幅度提高反应速率, 可将废水中难降解的有机物降解为 CO_2 和 H_2O 等小分子化合物^[4]。许多研究者^[5-7]发现加入催化剂能进一步加快反应速率, 减少反应时间, 降低反应温度。本文中考察以 $Cu(NO_3)_2$ 和 $Fe(NO_3)_2$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 催化剂引入超临界水氧化技术处理焦化

废水中难降解的有机物, 并以此揭示催化超临界水氧化的反应机理。

1 试验

1.1 装置

本试验采用连续式超临界水氧化试验装置, 实验装置实物及工艺流程见图1。

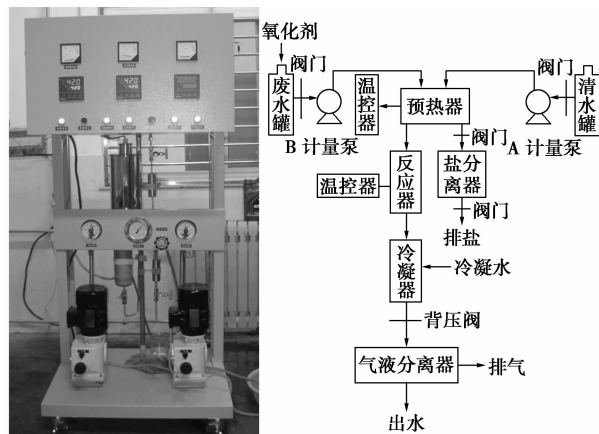


图1 超临界水氧化装置实物及工艺流程图

试验装置主要由5部分组成: 进样部分、预热部

分、反应部分、冷却部分、气液分离部分。

1.2 原料

焦化废水取自山西焦化厂,原焦化废水经初步沉淀、隔油等简单处理后,水质指标如表1所示。

表1 某焦化厂废水水质指标

COD/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	氰化物/ (mg·L ⁻¹)	硫氰化物/ (mg·L ⁻¹)	pH
3300	580	6.3	520	8.9

注:表中各项水质指标均为平均值,试验水样为原水稀释5倍的水样。

催化剂为分析纯 Cu(NO₃)₂、Fe(NO₃)₂、Mn(NO₃)₂,氧化剂为 H₂O₂,根据不同浓度的试验要求进行稀释配制。

1.3 方法

试验装置选用连续流固定床反应器,反应装置为 φ6 mm × 2 mm 的 316L 不锈钢管,总容积 10 mL,耐压 35 MPa,耐温 600℃,采用电加热形式。温度 450℃、反应压力 29 MPa、过氧倍数 2.5 倍、停留时间 40 s 条件下,以 H₂O₂ 为氧化剂进行试验。试验时首先将称量好的催化剂、双氧水的氧化剂与焦化废水水样配置成各种浓度的试验水样;试验水样被高压泵打入预热器中预热;水样达到反应温度后首先进入混合器;经充分混合后进入反应装置中进行反应。最终反应的产物经冷凝、气液相分离后取样分析。

1.4 仪器

COD 的测定采用 5B-3F 型 COD 快速测定仪,氨氮的测定采用 5B-3(N) 氨氮快速测定仪。

2 结果与讨论

2.1 超临界水氧化焦化废水

试验温度 420、440、460、480℃;压力 26 MPa;废水流量 0.5 ~ 1.5 L/h;氧化剂为双氧水;过氧倍数 $N=2.0$ 。研究反应压力、停留时间、温度 3 因素对焦化废水降解效果的影响。

试验原水水质见表 1,不同条件下 COD、氨氮的降解结果见表 2。

由以上试验结果可以看出,系统反应压力 26 MPa,过氧倍数 2.0 倍,480℃ 时,COD、氨氮的去除率分别达到 78.16%、9.67%,依据《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级排放标准,仅采用超临界处理焦化废水时,废水出水水质无法达到排放标准。

表2 不同条件下 COD、氨氮的降解结果

温度/ ℃	压力/ MPa	停留时间/ s	COD 去除率/ %	氨氮去除率/ %
420	26	28.50	53.40	1.02
		34.16	59.63	2.71
		43.27	63.51	2.87
		56.34	63.87	3.43
440	26	28.50	65.76	4.82
		34.16	68.27	5.70
		43.27	68.69	6.17
		56.34	69.56	6.63
460	26	28.50	68.62	5.65
		34.16	71.30	6.82
		43.27	71.71	7.26
		56.34	72.07	7.52
480	26	28.50	69.90	7.64
		34.16	73.00	8.52
		43.27	75.03	9.44
		56.34	78.16	9.67

注:过氧倍数 $N=2.0$ 。

2.2 催化剂的筛选

催化剂主要分为 2 类,一类是金属盐(均相催化剂),如 Cu²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺ 等;另一类是金属氧化物(非均相催化剂),如 Pt/γ-Al₂O₃、MnO₂、V₂O₅、MnO₂/CeO₂ 等。本试验采用金属盐(均相催化剂) Cu(NO₃)₂、Fe(NO₃)₂、Mn(NO₃)₂。

催化剂分别以 20、25 mg/L 质量浓度加入,实验条件为:反应压力 26 MPa、过氧倍数 2.0 倍、停留时间 40 s,反应温度从 420℃ 升温到 480℃。试验过程中温度每升高 10℃ 取样分析。表 3 为在不同催化剂作用下 COD、氨氮的去除率。

表3 不同催化剂作用下 COD、氨氮的去除率 %

催化剂种类	Cu(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₂	Mn(NO ₃) ₂	不添加催化剂
COD 去除率	91.20	92.30	89.70	68.80
氨氮去除率	70.90	71.50	70.20	8.00

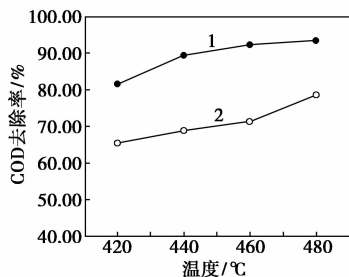
由表 3 可知,加入催化剂后,COD 的去除率增加了 20% 左右,3 种催化剂催化效果差不多,其中以 Fe²⁺ 催化效果最好。氨氮的去除率增加幅度较大,增加了 60% 左右,其中还是 Fe²⁺ 催化效果最好。但是以 Fe²⁺ 作催化剂时,出水水质颜色在刚开始阶段有红色,几分钟后又无色,另外使用了 Fe²⁺ 催化剂

几次,反应器有腐蚀现象。分析原因是过量的 Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+} ,最后无色是因为 H_2O_2 的脱色作用;当 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 时,在温度较高时水解对反应器有腐蚀性。 Fe^{2+} 作为催化剂时,当有强氧化剂存在能被氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 的存在制约 Fe^{2+} 作为催化剂使用。对比其他 2 种催化剂试验结果,最终选择 Cu^{2+} 作为催化剂进行单因素试验,并对催化临界氧化反应机理进行探讨。

2.3 催化超临界水氧化焦化废水

2.3.1 反应温度对焦化废水中污染物去除率的影响

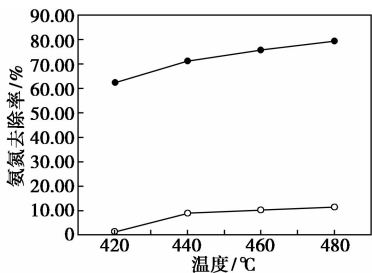
经比选后选用 Cu^{2+} 为催化剂,水样质量浓度控制为 20 mg/L,反应压力为 26 MPa,停留时间 40 s,过氧倍数为 2.0 倍,考察反应温度对 COD、氨氮去除效率的影响。



1—加催化剂;2—未加催化剂

图 2 COD 去除率随反应温度变化曲线

由图 2 知,添加催化剂与未加催化剂反应相比,加入催化剂后 COD 的去除率明显提高,去除率最高达到 93.5%;加入 Cu^{2+} 催化剂后的曲线在 440°C 时候,COD 去除率升高变缓,460°C 后 COD 去除率基本保持不变,当温度在 460°C 出水的 COD 为 53.6 mg/L,满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级排放标准;未加催化剂时,COD 去除率随温度的升高而升高,COD 在 480°C 时去除率最高达到 80.5%。试验结果表明,加入催化剂能够降低系统反应的温度和提高 COD 的去除效率。



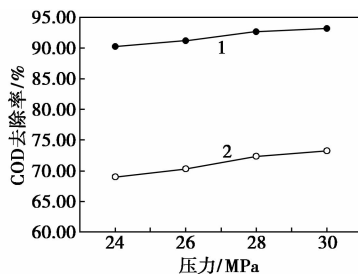
1—加催化剂;2—未加催化剂

图 3 氨氮去除率随温度变化曲线

由图 3 知,添加催化剂后氨氮的去除率比未添加催化剂增加 7~8 倍,480°C 的时候,氨氮的去除率可达到 79.3%,出水的氨氮质量浓度 30 mg/L;420~460°C 去除率曲线上升较大,460~480°C 去除曲线趋于平缓。

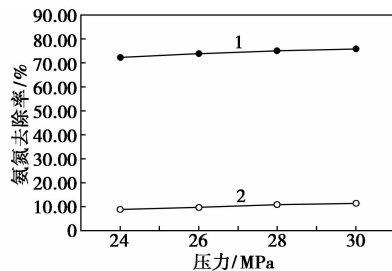
2.3.2 反应压力对污染物去除率的影响

以 Cu^{2+} 为催化剂,催化剂质量浓度控制为 20 mg/L,反应温度为 460°C,停留时间 40 s,过氧倍数 2.0 倍,考察反应压力对 COD、氨氮去除效率的影响。



1—加催化剂;2—未加催化剂

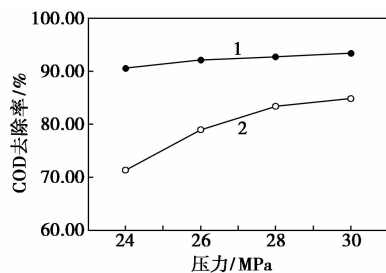
图 4 COD 去除率随反应压力变化曲线



1—加催化剂;2—未加催化剂

图 5 氨氮去除率随反应压力变化曲线

由图 4、图 5 知,在温度 460°C 的条件下,加入催化剂后 COD 和氨氮去除率随反应压力的增大变化并不明显,仅有缓慢的增长。分析原因,高温时对催化剂的活性影响主要是温度,压力对废水中有机物的活性影响不大,所以在温度 460°C 的条件下压力对 COD 和氨氮去除率的影响较小。



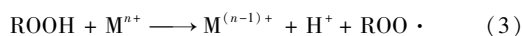
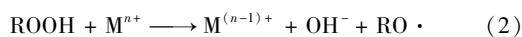
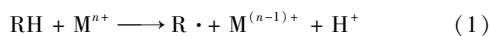
1—460°C;2—420°C

图 6 不同温度下反应压力对 COD 去除率的影响

由图6可知,温度在420℃时,随着反应压力升高,COD去除率也增加,但是去除率增加趋势变缓;温度在460℃条件下,COD的去除率受压力影响较小。分析原因,在高温时,温度是催化剂活性的主导因素。低温时,催化剂的活性受温度和压力共同影响,所以COD的去除率随反应压力增加而增加。

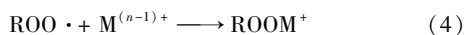
2.4 均相催化机理

均相催化超临界水氧化法采用可溶性的金属盐为催化剂,金属离子外层电子与有机物的电子、分子氧结合形成配合物,配合物能提高分子氧和有机物的活性。其反应机理如下:



加入催化剂 M^{n+} 后, M^{n+} 主要是作用在分子链的传递过程中, M^{n+} 得到或失去电子伴随着生成自由基,加快反应速率。

但 M^{n+} 的浓度不宜过高, M^{n+} 浓度过高时会抑制氧化反应:



3 结论

针对焦化废水有机物难降解的特点,以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 等可溶性的金属盐为催化剂采用催化超临界水氧化法处理焦化废水。试验结果表明,催化剂 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 起到催化作用的是 Cu^{2+} 等金属离子,加入可溶性的金属盐为催化剂,金属离子外层电子与有机物的电子、分子氧结合形成配合物,利用电子的转移提高分子氧和有机物的活性。

选用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 3种催化剂对焦化废水中的COD和氨氮的脱除进行试验研究,试验结果表明,采用3种催化剂后COD和氨氮的去除率都增加,对比分析3种催化剂,最终确定其中 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为本次选用的催化剂。本文中 Cu^{2+} 为催化超临界氧化法的催化剂,讨论温度和压力对COD和氨氮的去除率的影响,结果显示:①加入催化剂后氨氮和COD的去除率都增加,其中氨氮去除增加程度远大于COD。②加入催化剂反应温度对氨氮和COD的去除率影响较大;温度在460℃条件下,COD的去除率受压力影响较小。③低温时(440℃),COD的去除率随反应压力的升高而增加。

参考文献

- [1] Modell M. A study of resolve model compound by using SCW[J]. Tappi J,1992,75(96):195-201.
- [2] Sang-Hwan Lee. Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls based on the redox reactions promoted by nitrate and nitrate salts[J]. J of Supercritical Fluids,2006,39(1):54-62.
- [3] 葛红光. 超临界水氧化高浓度含氮有机废水研究[D]. 西安:西安科技大学,2004.
- [4] Motonobu G, Takatsugu N, Akane O, et al. Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excesssludge and alcohol distillery wastewater of molasses[J]. Supercritical Fluids,1998,13(3):277-282.
- [5] Yu Jianl, Savage P E. Catalytic oxidation of phenol over MnO_2 in supercritical water[J]. Ind Eng Chem Res,1999,38(10):3793-3801.
- [6] 杨玉敏,董秀芹,张敏华. 苯酚在超临界水中的催化氧化反应[J]. 石油化工,2004,33(10):987-991.
- [7] Ding Z Y, Frisch M A, Li L, et al. Catalytic oxidation in supercritical water[J]. Ind Eng Chem Res,1996,35(10):3257. ■

伊士曼化工中国区总部在沪落成

2014年3月31日,伊士曼化工公司中国区总部在上海张江高科技园区落成。伊士曼化工公司首席执行官 Mark-Costa 表示,选择进一步投资中国,是因为公司看到了中国市场的巨大发展潜力。

据介绍,2013年伊士曼化工公司收入达到94亿美元,亚太地区销售额占其总销售额的28%,其中中国市场贡献巨大。伊士曼化工公司中国总部和旗下各生产基地共有1000多名员工。新总部将把原本分散在上海各地的员工聚在一起,以增进不同部门间的合作与交流,同时为众多员工提供一个舒适愉快的工作环境。该总部建有一个技术中

心,一个品牌展览厅,咖啡厅和用餐区,会议室和健身中心。除了中国总部,伊士曼化工公司在中国还设有7个生产制造基地,其中包括从美国首诺公司收购的独资公司以及与跨国公司和中国企业合资的公司。

增加对亚太地区的投资是伊士曼化工公司全球发展战略的一个重要组成部分。2013年5月,伊士曼化工公司在新加坡设立了亚太区技术中心,随后又在新加坡、孟买和东京设立了新的办公室。2012年收购美国首诺公司更增强了伊士曼化工公司在全球范围的实力,奠定了其在全球化工产业的领先地位。(张力)