

高浓度苯酚废水的均相催化湿式氧化研究

柏亚成, 陈 晔*

(南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要:在 13 L 高压反应器中, 以非贵金属盐作为均相催化剂, 以高浓度苯酚有机废水为处理对象, 研究了高浓度难降解酚类废水的催化湿式氧化。结果表明, 单一金属盐催化活性为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, 催化湿式氧化适用于较宽的初始 COD 浓度范围(20 000 ~ 60 000 mg/L); 铜盐的均相催化湿式氧化最佳工艺条件为 220℃、2.5 MPa、pH 6.0、2 h 的 COD 去除率可达到 97.2%。

关键词:均相催化; 催化湿式氧化; 高浓度苯酚废水; 非贵金属盐

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0136-03

Study on homogeneous catalytic wet air oxidation of high-strength phenol wastewater

BAI Ya-cheng, CHEN Ye*

(School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: With non-precious metallic salts as catalyst, a systematic study on catalyzed wet air oxidation of high-strength phenol wastewater is performed in a 13 litre high-pressure batch autoclave. The catalytic reactivity of single-metallic salts are found: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. CWAO has a good performance in a wide range of initial COD (20 000 – 60 000 mg/L). The optimum process conditions of CWAO are shown as follows: 220℃ of reaction temperature, 4 MPa of pressure and 6.0 of pH value of wastewater. The COD removal rare can reach 97.2%.

Key words: homogeneous catalysis; catalytic wet air oxidation; high-strength phenol wastewater; non-precious metallic salts

酚类废水是一种较为常见的有害工业废水, 在我国被列为重点解决的有害废水之一^[1]。对于这种高浓度难降解的有机废水处理, 传统的工艺以湿式氧化法为代表。但是传统湿式氧化工艺需要较高的温度和压力, 增加了工业化的难度和成本。

催化湿式氧化(CWAO)能实现有机污染物的高效降解, 同时可以大大降低反应的温度和压力, 极大地推动湿式氧化的发展和运用, 为高浓度难生物降解有机废水的处理提供了一种高效新型技术。催化反应按反应形式可分为均相催化反应和多相催化反应。两者本质是一样的^[2], 均相催化可作为多相催化的模型反应, 为负载型催化剂的研制提供实验依据^[3-4]。村上辛夫^[5]就以甲醛、甲醇为反应物, 对 Cu、Co、Ni、Fe、Mn、V 的盐的催化能力进行研究比较, 发现铜盐有良好的催化作用。Imamura^[6]以乙酸为底物, 研究了多种硝酸盐的催化作用, 发现硝酸铜的催化作用最好, 硝酸铁次之, 而其他盐类几乎没有催化效果。

本文中对高浓度苯酚废水进行催化湿式氧化研究, 探讨该工艺的可行性。并以 COD 降解率为处理

指标, 对催化湿式氧化的影响因素进行研究。

1 实验部分

1.1 实验装置

CWAO 实验装置工艺流程如图 1 所示, 主要由以下 3 部分组成。

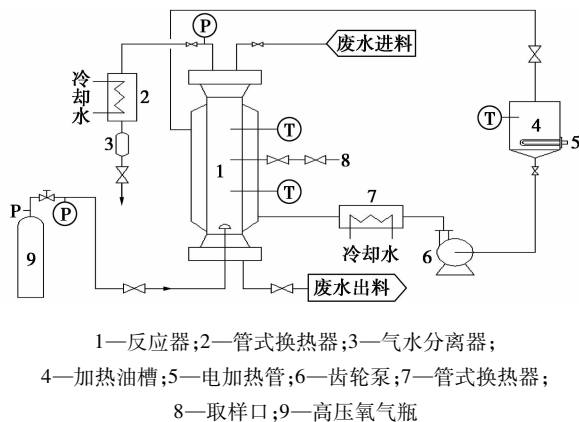


图 1 催化湿式氧化装置工艺流程图

(1) 反应器

反应器材质为 316L 不锈钢, 以满足高温高压条

件下的耐腐蚀性要求。采用多个温度和压力传感器便于观察和控制反应温度和压力。

(2) 进出料系统

废水通过离心泵由原料槽泵入反应器。所需氧气则由高压氧气瓶提供;反应排放的高温高压气体流经冷凝器后进入气液分离器中分离液体和不凝气体。

(3) 加热及冷却循环系统

利用热电阻加热反应器,并采用导热油循环保证反应器内温度保持在设定温度。

1.2 实验试剂

苯酚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸铜,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸锰,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸锌,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸,质量分数98%工业级,南京化学试剂厂。

1.3 实验方法

在反应器内进行间歇催化湿式氧化,氧化剂为氧气。在反应器中加入10 L废水,加入适量催化剂,打开高压氧气瓶使反应器内达到指定压力;通过导热油加热反应器内废水,当达到指定温度后,向反应器内持续供氧;每隔20 min,从取样口取样分析。

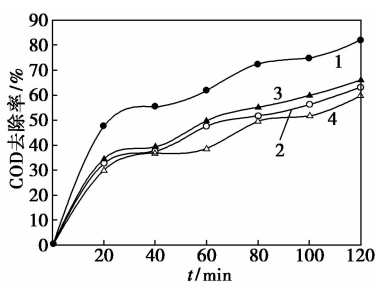
1.4 水质分析方法

COD采用微波密封消解COD快速测定仪测定;pH采用精密数显酸度计测定。

2 结果与讨论

2.1 不同金属盐的催化性能比较

选用几种常用的具有催化氧化性能的非贵金属盐 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 ZnSO_4 进行催化活性的比较实验。实验中将苯酚废水(COD为40 000 mg/L)在反应温度为200℃,初始氧分压2 MPa,催化剂(以金属离子计)投加质量浓度为150 mg/L的条件下进行催化湿式氧化。不同金属盐催化剂对COD去除



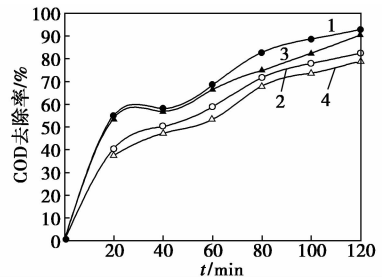
1— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 2— MnSO_4 ; 3— ZnSO_4 ; 4—无催化剂

图2 180℃不同催化剂的COD去除率与时间的关系

率的影响如图2所示。为便于比较,进行了不加催化剂的空白实验。

从图2可见, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 ZnSO_4 和无催化剂情况下,前20 min有机物氧化速度较快,20 min后趋于平缓,到40 min后有机物氧化速度再次提升,而无催化剂时到70 min才第二次提升,说明催化剂在40 min时才体现催化活性;以2 h的COD去除率来衡量金属盐的催化性能顺序为: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (82.1%) > ZnSO_4 (66%) > MnSO_4 (63.3%),与不用催化剂(59.9%)相比,这3种催化剂的COD去除率分别提高了22.2%、6.1%、3.4%, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 ZnSO_4 的催化活性比较明显,而 MnSO_4 不明显。

不同催化剂在不同温度下的催化活性可能出现变化^[7],为了得到全面可靠的结果,研究了200℃其他条件相同的情况下COD的去除效果。结果如图3。



1— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 2— MnSO_4 ; 3— ZnSO_4 ; 4—无催化剂

图3 200℃不同催化剂的COD去除率与时间的关系

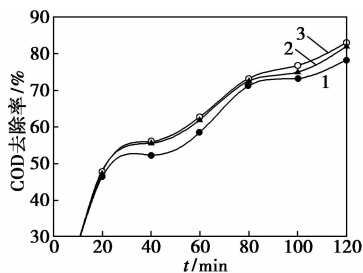
如图3可见,曲线趋势与180℃时相同;以2 h的COD去除率衡量催化剂性能顺序为: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (92.9%) > ZnSO_4 (90.5%) > MnSO_4 (82.5%)。与空白实验(79%)相比,3种金属盐催化剂的COD去除率分别提高了13.9%、11.5%、3.5%, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 ZnSO_4 的催化活性比较明显,而 MnSO_4 不明显。

单一催化剂的性能比较实验表明,3种金属盐催化剂中,铜盐的催化活性最高,为了更加全面地研究酚类废水的均相催化湿式氧化的特点,下面以COD去除率为指标,考察反应条件对催化湿式氧化的影响。

2.2 反应压力对COD去除率的影响

反应压力是影响催化湿式氧化一个很重要的因素。为了满足催化湿式氧化的条件,反应压力必须高于反应温度所对应的水的饱和蒸汽压。本实验选择在180℃对苯酚废水(COD为40 000 mg/L, pH 6.0)进行催化湿式氧化处理, Cu^{2+} 投加量为

150 mg/L,考察反应压力(1.5 ~ 2.5 MPa)对 COD 去除率的影响。结果见图 4。



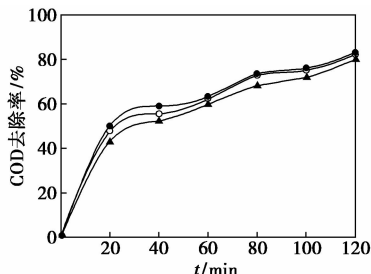
1—1.5 MPa;2—2.0 MPa;3—2.5 MPa

图 4 反应压力对 COD 去除率的影响

由图 4 可见,反应压力从 1.5 MPa 提高至 2.0 MPa 时,COD 去除率从 78.2% 提高到 82.1%,升高了 3.9%。而压力升高到 2.5 MPa 时,2 h 内的 COD 去除率与 2.0 MPa 的相比几乎没有变化。反应压力的提高使废水中的溶解氧增加,有利于提高反应速率和有机物的降解率。但是当压力达到一定数值后,氧气在水中的溶解接近饱和,过多的氧气并不能增大 COD 去除率^[8]。

2.3 反应物浓度对 COD 去除率的影响

对苯酚废水(COD 为 20 000 ~ 60 000 mg/L,pH 6.0)在 180℃,1.5 MPa 下,Cu²⁺ 投加量为 150 mg/L,进行催化湿式氧化处理,结果如图 5。



1—20 000 mg/L;2—40 000 mg/L;3—60 000 mg/L

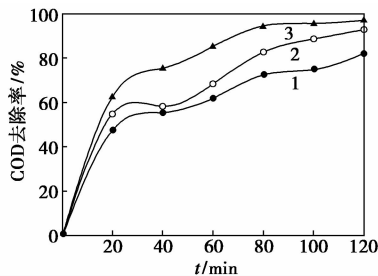
图 5 废水初始浓度对 COD 去除率的影响

从图 5 中不难看出,低初始 COD 浓度的苯酚废水在反应初期的 COD 去除率增加较快,随着反应的进行,反应后期 COD 去除率增加缓慢,而高初始 COD 浓度的苯酚废水,在反应初期的 COD 去除率增加缓慢,但随后 COD 去除率增加较快。在初始 COD 浓度在 20 000 ~ 60 000 mg/L,2 h 的 COD 去除率在 80.1% ~ 83.0%。由此可见,催化湿式氧化适用于较宽的 COD 浓度范围内。

2.4 反应温度对 COD 去除率的影响

反应温度是 CWAO 的重要影响因素之一^[9]。实验考察了苯酚废水(COD 为 40 000 mg/L、pH

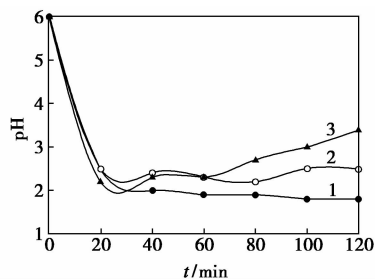
6.0)在 2.5 MPa 反应压力下,Cu²⁺ 投加量为 150 mg/L 时,不同反应温度(180 ~ 220℃)对催化湿式氧化的影响,结果如图 6。



1—180℃;2—200℃;3—220℃

图 6 反应温度对 COD 去除率的影响

由图 6 可知,反应温度从 180℃ 升高到 220℃,180℃ 时 2 h 的 COD 去除率为 82.1%,200℃ 时 2 h 的 COD 去除率为 92.9%,比 180℃ 增加 10.8%,220℃ 时的 COD 去除率为 97.2%,比 200℃ 增加了 4.3%,增加得没有 180℃ 到 200℃ 明显,说明铜盐催化剂的活性在 220℃ 时已经充分发挥了出来。而 97.2% 的 COD 去除率已经能够很好地满足废水的处理要求,故而反应温度在 220℃ 时效果最好。



1—180℃;2—200℃;3—220℃

图 7 不同温度下水样的 pH 与时间的关系

由图 7 可知,在初始 pH 相同的情况下,温度越高,最终的出水 pH 也越大,说明废水湿式氧化所产生的中间产物有机酸被氧化越充分。由于苯酚转化为有机酸类的表观活化能低于有机酸类消解为 CO₂ 和 H₂O 的活化能,且在 CWAO 的工艺条件下中间产物并不能全部转化为最终产物,故在苯酚的 WAO 反应中,随反应时间的延长,废水的 pH 将不断下降^[10]。180℃ 和 200℃ 时的 pH 在 2 h 内一直在降低,说明该过程是一个一直产酸的过程,反应没有完全进行,而 220℃ 时,0 ~ 60 min 的 pH 一直降低,从 60 min 开始一直升高,表明 220℃ 时催化剂在初期加快产酸的速度,在反应后期加快氧化有机酸的速度,使得苯酚废水的 COD 去除率显著提高。

(下转第 140 页)

2 废旧 PCB 传统回收处理工艺

目前,回收废旧 PCB 常用的技术有机械破碎、湿法冶金、火法冶金、高压静电粉碎回收、生物分解或几种技术相结合^[7],其中高压静电粉碎技术和生物分解还未见实用报道。

国内有关机械破碎处理回收 PCB 的发明专利相关报道,采用常温下循环机械粉碎的方法,其设备投资大,消耗的能量大,且在常温破碎和磨碎过程中不但金属物质黏附氧化严重,而且容易产生有毒气体,污染环境;若采用液氮制冷,进行低温粉碎。这种方式液氮制冷和电力驱动极大地增加了系统工艺的能耗。

相对于传统的热处理 PCB 的相关报道,采用机械破碎后再热解进一步分离,其处理过程能耗较高,氮气气氛下热解电路板易发生二次热解,产生大量含卤气体,且需消耗大量氮气,前期粗碎时也会产生有害气体污染环境^[8];采用真空条件下热裂解后回收废旧 PCB 不仅对操作条件要求严格,同时热解能耗也相对较高,很难实现大规模生产。

德国 Daimler—Benz Ulm Research Centre 公司开发的四段式处理工艺——预破碎、液氮冷冻后粉碎、分类、静电分选,先将废弃电路板拆卸后进行预破碎,然后进行磁选,液氮冷冻再粉碎,筛分,静电分选后使得金属与非金属分离。该公司^[9]研制的电

分选设备可以分离尺寸小于 0.1 mm 的颗粒。用低温破碎的方法减少了有害气体的产生并使得废弃电路板更易破碎,解决了传统的机械破碎产生有毒气体的问题,但这种工艺流程长,并且对设备要求极高,制冷过程消耗能量大,成本高。

上述一系列方法对废弃 PCB 组分进行分离回收方法和装置,其回收过程均难以避免能耗高、易污染环境、操作条件苛刻难实现等缺点。其存在的主要问题是,要在不造成液气等污染情况下实现低温粉碎,并且要求实现较高的金属回收率(本设计要求在 95% 以上),需要消耗更多的机械能,因此提高了回收成本。因此笔者在目前国内天然气盛行的前提下,提出了将天然气压力能用于回收废旧 PCB 的工艺思路。

3 新型处理工艺研究

3.1 新型回收处理工艺的提出

随着天然气在能源结构中的地位逐步提升和“西气东输”工程的逐步推进^[10],我国天然气管网的输送压力也不断提升,如“西气东输”一线输送压力为 10 MPa,二线输送压力提高至 12 MPa^[11]。天然气在逐级降压的过程会产生巨大的压力能,当管网压力能为 10 MPa 时^[12],天然气从管网进入不同压力用户端所产生的最大压力能经 Aspen Plus 模拟后如图 1 所示。

(上接第 138 页)

综上所述,温度对苯酚废水的催化湿式氧化影响显著,均相催化反应在 220℃ 较为适宜。

3 结论

(1) 不同金属盐在苯酚废水的催化湿式氧化中的催化性能顺序为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{ZnSO}_4 > \text{MnSO}_4$ 。

(2) 催化湿式氧化适用于较宽的初始 COD 浓度范围(20 000 ~ 60 000 mg/L)。

(3) 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为催化剂的均相催化湿式氧化的最佳工艺条件为:220℃、2.5 MPa、pH 6.0,最终的 COD 去除率可达到 97.2%。

参考文献

[1] 张威,张文卿.国内外含酚废水处理技术的研究与进展[J].环境保护与循环经济,2008,28(2):29-31.

[2] 钱延龙,廖世健.均相催化进展[M].北京:化学工业出版社,1990.

[3] Mishra V S, Mahajani V V, Joshi J B, et al. Wet air oxidation[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(1): 2-48.

[4] 吴越.催化化学(上)[M].北京:科学出版社,1990.

[5] 村上幸夫.合成有机化合物废水の湿式酸化処理の研究[J].水处理技术,1978,19(10):901-909.

[6] Imamura S. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by copper salts[J]. Japan Petrol Inst, 1982, 25(2): 74-80.

[7] 唐文伟,王贞贞,曾新平,等.乳化液废水的均相催化湿式氧化[J].环境污染与防治,2006,28(8):595-597.

[8] 曹宇.湿式氧化技术处理氟磺胺草醚农药废水的研究[D].北京:中国地质大学,2012:25-26.

[9] 唐文伟,赵建夫,顾国维.废水处理中湿式氧化技术研究进展[J].上海环境科学,1999,18(5):220-222.

[10] Devlin H R, Harris I J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen[J]. Ind Eng Chem Fundam, 1984, 23(4):387-392. ■