

国外湿式氧化反应系统的研究开发

胡月琳, 李清彪, 孙道华, 邓旭, 侯隼奕

(厦门大学 化工系, 福建 厦门 361005)

摘要: 简要介绍湿式氧化反应系统的应用历史、反应机理及动力学特征, 以及该反应系统的设计及现有反应设备的特点、工业化中面临的难题等。重点介绍了国外主要的已工业化的湿式氧化反应系统, 并针对不同反应系统在反应设备、操作条件、处理效果等方面的特点进行比较总结。在小结湿式氧化反应系统研究应用现状的基础上提出了今后研究开发的方向。

关键词: 湿式氧化; 反应器; 设计; 废物处理

中图分类号: TQ 031.7; X 791

文献标识码: A

文章编号: 1005-9954 (2005) 01-0032-04

Research and development in the reactive systems of wet oxidation abroad

HU Yue-lin, LI Qing-biao, SUN Dao-hua, DENG Xu, HOU Lai-yi

(Department of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract: The history and the reactive mechanism and kinetic properties of wet oxidation processes were introduced, and a general description of wet oxidation processes was given, including the features of reactors and the design of related reactive systems, practical problems, etc. By reviewing the commercial experiences of wet oxidation processes grouped as two types for further introduction, namely, non-catalytic wet oxidation process and catalytic wet oxidation process, several main commercial reaction systems abroad were focally introduced, in which the characteristics of reactors, operating conditions and treating efficiency of each type of reactive system were generalized and compared. The further research and development work were suggested.

Key words: wet oxidation; reactor; design; waste treatment

湿式氧化法 (WO) 是指在较高的温度 (398—593 K) 及较高的压力 (0.5—20 MPa) 下, 利用氧化剂对水相中的悬浮或可溶性物质进行氧化, 生成 CO_2 、 H_2O 及其他生物可降解的可溶于水的物质^[1-2]。若以空气 (氧气) 为氧化剂, 则称为湿式空气氧化法 (WAO); 若加入催化剂, 则称为催化湿式空气氧化法 (CWAO)。湿式氧化法具有反应速率快、二次污染少、占地需求小^[3]等特点。主要用于处理城市污泥^[4]、净化酿酒废水、活性炭及活性土的再生、煤的氧化脱硫、产生能源、制备化学试剂、处理有毒、危险性物质等^[1]。

1 反应机理及反应系统简介

大多数有机物 (羧酸、酚类等) 的湿式氧化反应机理主要是自由基机理, 过程分为链的引发、发展及终止 3 个阶段^[5]。大部分终产物都残留在水相

中^[6]。一般卤素转化成无机卤化物, 磷和硫元素则分别转化成磷酸盐和硫酸盐^[1,6]; 其废气主要含有 N_2 、 CO_2 、水蒸气和氧气, 可能也有 NH_3 、 CO 及从废液中挥发出的小分子化合物, 但不含 NO_x 、 SO_2 、 HCl 、二噁英、呋喃、飞灰等有害成分^[6-7], 反应动力学可参见文献^[1,8]。

湿式氧化反应的机理复杂且时有伴随反应, 影响系统性能的因素相当复杂^[9], 设计反应器需考虑反应物混合程度 (活塞流或全混流) 及相互接触程度、水力情况和催化剂的参与情况等。若设计整体系统, 还应考虑热量回收、锈蚀、空间利用及高温高压处理有害物质存在的安全隐患等问题^[6]。

典型湿式氧化系统的设备主要有反应器、压缩机、热交换器、高压液泵、气液分离器及能量回收装置^[1]。现有反应器的设计及放大大都依靠经验方法, 包括鼓泡塔、环流反应器、滴流床反应器、机械搅

作者简介: 胡月琳 (1977—), 女, 硕士, 电话: (0752) 5596299, E-mail: hu yuelin@cscc.net.cn; 李清彪, 博士, 教授, 通讯联系人, 电话: (0592) 2183751 (O), 13003904222, E-mail: kelqb@jingxian.xmu.edu.cn.

拌反应器等,以鼓泡塔最为广泛^[10]。而垂直并流鼓泡塔的设计最为简单,其高径比一般为 5—20^[7]。

湿式氧化反应条件一般较苛刻(高温高压)且料液有一定腐蚀性,反应设备需使用耐高温高压及耐腐蚀的昂贵材料^[6,11—13]。因此,应尽可能缓和反应条件,降低设备投资以促进湿式氧化技术的推广。

以下分别介绍国外典型的非催化和催化的湿式氧化反应系统。

2 国外湿式氧化反应装置举例

2.1 非催化过程

2.1.1 Zimpro 过程

Zimpro 装置(美国 Zimpro 公司)的使用最广泛,第 1 台商用装置诞生于 1958 年。其反应条件较温和,大部分过程可维持自热操作,部分还设有热量回收系统。在并流鼓泡塔反应器内,料液进行轴向及径向混合^[9],可用挡板调节混合情况。该过程的总氧化效率较低,一般作为生化过程的预处理步骤,主要处理生化污泥及活性炭的再生,亦处理化学试剂厂、石化企业和制药厂废弃物。部分 Zimpro 过程亦使用了均相催化剂。

2.1.2 Vertech 过程

Vertech 过程于 1993 年实现商业化,该装置的设计年处理量为 23 kt 干泥,反应器悬挂于直径为 950 mm 的混凝土深井内^[6]。Vertech 反应器由上升管及下降管 2 个同心管组成,沿中轴垂直安装于 1200—1500 m 深处,用热交换系统封住同心管的二端出口。由此可产生 WAO 反应所需高压,保证换热效率,大大降低能耗且占地面积相对较小。料液和氧气以活塞流形式向下流过反应器,在下降管内呈湍流流动,可保证传质和换热效果。但反应器易生锈,需定期用硝酸清洗;而地下反应器在处理有毒物质时需有更多安全防护措施^[6]。

2.1.3 Wetox 过程

Wetox 过程由 Fassell 和 Bridge 开发于 1970 年,

可完全氧化处理有机物,亦可作为生化过程的预处理步骤^[14]。其水平高压反应釜分为 4—6 个部分,每部分均有机械搅拌和氧补给装置,实际是一系列连续搅拌罐反应器^[9]。由此,可提高料液有效停留时间,减少废液体积,提高换热效率^[15]。Wetox 过程设有热能回收装置,但机械搅拌操作使其能耗和操作要求较高,且需配备高压容器盖;而水平反应器占地面积大。

2.1.4 Kenox 过程

Kenox 过程(加拿大 Kenox 公司)的第 1 台商业装置诞生于 1986 年。该过程采用再循环反应器,能直接分解乙酸并提高 COD(Cr)去除率,且设备投资明显降低^[6]。反应器由 2 个同心圆筒组成,料液和空气从内筒流入,从内外筒的间隙流出。反应器底部的泵叶,用于循环料液和空气;上部的超声波发生器有利于溶解悬浮物及加速反应;内筒的静态混合器有助于气液接触,还可附着非均相催化剂。Kenox 过程用泵进行循环使其能耗和操作要求较高且需配备高压器盖。

2.1.5 Oxyjet 反应系统

Oxyjet 反应系统由西班牙 Universidad Palitecnica de Catalunya 公司及加拿大 Universite de Sherbrooke 公司共同开发。该系统主要由喷射流混合器和管式反应器组成。料液与氧气先进入喷射流混合器,混合后的雾气通过管状反应器,其停留时间少于传统鼓泡塔,此后二相流体均进入混合器,液体被再次雾化^[16—17]。管式反应器的设计有所不同,管式反应器 A(内径 1.25 cm、长 7 m)结合喷射流混合器,酚转化率达 20%—50%,总有机碳 TOC 去除率达 99%^[7]。管式反应器 B(内径 1.021 cm、长 29 m)结合喷射流混合器及另一催化反应器,处理纯酚溶液和纯乙二醇溶液,TOC 去除率达 99%还可处理橄榄油厂、木材加工厂、制药厂废水等^[16,18]。相关反应条件见表 1。

表 1 部分反应装置的典型操作条件比较^[6—7]

Tab 1 Summarization of classical operational conditions for several wet oxidation processes

反应过程	反应温度 /K	压力 /MPa	一般停留时间 /min
Zimpro	420—598	2.0—12.0	20—240
Wetox	480—520	4	30—60
Vertech	550	8.5—11.0	60(30—40 min 于反应区)
Kenox	473—513	4.1—4.7	60
Oxyjet 反应系统 A	413—453		150(处理酚溶液)

续表 1

反应过程	反应温度 /K	压力 /MPa	一般停留时间 /min
Oxyjet反应系统 B	573		2—3 (处理纯酚和纯乙二醇溶液)
Bayer Loprox	473	5. 0—20	60—180
WPO	373	0. 5	60 (处理醋酸)
ORCAN	393	0. 3	
И Enviroscience			
Nippon Shokubai Kagaku	433—543	0. 9—8. 0	60
Kurita	443		

该条件适用于处理 COD (Cr) 为 5—100 g/L 的废水; 用亚硝酸盐处理氨。

2.2 催化过程

根据催化剂的特点,可分成均相催化和非均相催化系统。过渡金属及其氧化物或盐,均可作为湿式氧化反应的催化剂,部分贵金属也可用作助催化剂^[17]。

2.2.1 均相催化系统

使用均相催化剂,操作方便且其传质及动力学特性与非催化反应系统相似,但反应后需将其从废液中去除或回收。

2.2.1.1 Ciba-Geigy 过程

Ciba-Geigy 过程的催化剂为二价铜盐,以硫酸铜形式回收并回流到反应器内,双氧水等可作为辅助催化剂^[6]。20世纪 90年代德国和瑞士的三家药厂使用该装置,用压缩空气作氧化剂,在 573 K 时即可分解乙酸但无法分解氨,氧化率达 95%—99%^[6]。该系统已用于处理工业废水和活性污泥。

2.2.1.2 Bayer Loprox 过程

该过程是由 Bayer AG 公司开发的低压湿式氧化过程,适宜作生化过程的预处理步骤,已有多个装置投入运行^[6]。反应器为多段鼓泡塔,有机物和氧气一般在酸性条件下进行反应,反应温度和压力相对较温和,通常 Fe^{2+} 和生成醌时的中间产物 (H_2O_2) 相结合作催化剂。

2.2.1.3 WPO 过程

该过程用双氧水代替氧气(或空气),消除了气液传质过程的限制。双氧水与金属盐结合,可明显提高总有机碳(TOC)去除率,尤其是低相对分子质量羧酸的分解率。在温和条件(363—406 K, 0.1—0.5 MPa, pH=3)下,双氧水与 Fe^{2+} 结合反应,氧化率达 98%。1992年,该过程在西班牙中试成功(原料流量 5 m³/h),COD 去除率高于 95%^[7]。用 Fe-Cu-Mn 均相催化剂可氧化醋酸、草酸及丁二酸等难氧化副产物,且可在沉淀(pH=9)后回收^[7]。

2.2.1.4 ORCAN 过程

ORCAN 过程是改进的 WPO 过程,主要用于难氧化废弃物的预处理, Fe^{2+} 和少量双氧水 [H_2O_2 质量浓度 / COD (Cr) = 0.20] 作为催化剂。1996年,第 1 台装置试运行的原料流量为 4 m³/h,其 COD 为 7—10 g/L^[6]。

2.2.1.5 И Enviroscience 催化过程

И Enviroscience 催化过程(Dow Chemical Company 公司)采用水溶性辅助催化剂,如含溴化物和硝酸根离子催化剂(1972年)及含溴化物、硝酸根离子和锰离子催化剂(1981年)。催化剂组分与有机物的反应,可加快氧气气液传质过程;溴离子可夺取有机物分子内的氢元素并加速其分解^[7,19]。

2.2.2 非均相催化系统

非均相催化剂有球状、蜂窝状等,载体一般有 Al_2O_3 、活性炭、 TiO_2 、 SiO_2 ^[20]。非均相催化剂不需附加分离(回收)过程,但会因烧结、中毒等原因失活^[6]。

2.2.2.1 Nippon Shokubai Kagaku 过程

该过程由 Nippon Shokubai Kagaku 有限公司开发,至 1996 年已生产 10 套设备。其为气液单层结构反应器,球状或蜂窝状催化剂主要成分为 Pt-Pd、 TiO_2 、 ZrO_2 为载体^[21]。气液二相在垂直单层管内均呈活塞流形式流动,可明显促进传质效果,还能防止固体沉积^[22]。管道壁面和气体间的液膜可保证高传质速率及催化剂颗粒的湿润。典型反应条件下,酚、甲醛、乙酸、葡萄糖等氧化效率可达或超过 99%;若无催化剂,去除率只有 5%—50%^[22—23]。

2.2.2.2 Kurita 过程

加入 NO_2 可在更低压力(与用氧气相比)下将氨转化成 N_2 和 N_2O 。443 K 时,用亚硝酸盐及催化剂(Pt 为载体)可除去氨^[7]。

2.2.2.3 Osaka Gas 过程

Osaka Gas 过程与 Zimpro 过程相似,其使用蜂窝状或球状非均相催化剂,催化剂为 Fe-Co-Ni-Ru-

Pd-Pt-Cu-Au-W 等金属, TiO_2 和 ZnO_2 为载体^[24]。该过程可处理焦煤炉洗气废水、硝酸胺废水、药厂废渣、活性污泥等。处理含氮化合物(氨、氨盐、硝酸盐)的催化剂,可将有机 N 转化为氮气^[25-27]。

2.3 其他湿式氧化过程

ATHOS 过程是 CWAO 过程,主要处理活性污泥($\text{pH} = 7.5-8.0$,铜作催化剂)。1998 年,该装置于法国连续试运行 30 h,在 493 K 下,COD 去除率达 75% (残余 COD 质量浓度为 9 g/L),总凯氏氮 TKN 去除率达 63% (进出口 TKN 值分别为 1320 mg/L 和 490 mg/L);至 508 K, COD 去除率可达 85%—90%^[7]。反应后的污泥可脱水成质量分数 50% DS(干污泥)。

闭合再循环环流 CWAO 反应器结合反渗透膜,可快速分离出有机物和用作催化剂的金属离子^[28],其 CWAO 反应器的高压可作为反渗透膜的推动力。

超临界水氧化法(SCWO),在超临界状态下(24.5 MPa, 673 K)可在很短时间内完全氧化几乎所有的有机物,如 PCB 一类的有害物质和垃圾焚烧过程中产生的二噁英等^[29-31]。目前,SCWO 法主要用于环保方面,能有效去除石油烃等土壤污染物、聚丙烯和阴离子树脂等固体废弃物以及某些有机危险物质等。但是,苛刻的反应条件要求反应器用价格昂贵的特殊合金材料,由此增大设备投资。反应过程中盐的沉淀会引起堵塞,需合理改进反应系统来解决^[1]。

部分湿式氧化过程的典型操作条件如表 1 所示。

3 小结

自 1958 年实现工业化以来,湿式氧化技术以其独特的优势,已得到研究者与工业界的广泛关注,并逐步发展成一种很有前途的废弃物处理技术。而较为苛刻的操作条件及由此造成设备投资昂贵等,目前仍是该技术进一步推广的瓶颈问题。

根据反应中催化剂的特点及参与情况,湿式氧化反应系统可以分为非催化和催化(均相催化、非均相催化)。相应反应器有二相和三相反应器之分,其设计关键均在于保证反应物与氧化剂和(或)催化剂之间的有效接触。

湿式氧化反应具有自由基反应的复杂特性,加上相关的反应机理及动力学特性尚未有深入及系统的研究,因此现有反应器的设计及放大大都依靠经验方法。

因此,今后需继续深入探寻反应机理和动力学的特性,包括均相及非均相催化剂的催化效率。此外,需要全面考察各种因素对反应速率和选择性等的影响,如自由基种类、反应器的几何特征、操作条件、非氧化反应及料液组成等。同时,需要针对实际工业废水的湿式氧化反应过程特性进行广泛系统的研究。目前用于高温高压的物质传递系数的关联式还很少,因此获得更多热力学和动力学基础数据显得尤为重要。此外,建立可预测数学模型亦是重点之一,其将有利于更科学地设计反应器和反应系统。

参考文献:

- [1] Vedprakash S M, Ishra, Mahajani V V, Joshi J B. Wet air oxidation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34(1): 2—48
- [2] Anne Belinda Thom sen. Wet oxidation of quinoline: biotoxicity of intermediates and byproducts [J]. *Wat Res*, 1998, 32(1): 3353—3361.
- [3] Lecheng Lei, Xijun Hu, Po-ock Yue. Improved wet oxidation for the treatment from dyeing wastewater concentrate from membrane separation process [J]. *Wat Res*, 1998, 32(9): 2753—2759.
- [4] 李洪仁,王敬涛,胡晓静. 湿式氧化法处理工业废水的应用与展望 [J]. *工业水处理*, 1999, 19(3): 10—14.
- [5] 杨琦,单立志,钱易. 国外对污水湿式催化氧化处理的研究进展 [J]. *环境科学研究*, 1998, 11(4): 62—64.
- [6] Kolaczowski S T, Plucinski P, Beltran F J, et al. Wet air oxidation: a review of process technologies and aspect in reactor design [J]. *Chem Eng Journal*, 1999, 73(2): 143—160.
- [7] Luck F. Wet air oxidation: past, present and future [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 81—91.
- [8] Li L, Chen P, Gbyan E F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds [J]. *J AICHE*, 1991, 37(11): 1687.
- [9] Rreeman H M. *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal* [M]. New York: McGraw Hill, 1988. 877—890.
- [10] Yue P L. Oxidation reactors for water and wastewater treatment [J]. *Wat Sci Tech*, 1997, 35(4): 189—196.
- [11] Oettinger T P, Fontana M G. *Industrial Applications of Titanium and Zirconium: 4th Vol* [M]. USA, West Conshohocken: ASTM International, 1986.

【下转第 51 页】

参考文献:

- [1] Hatfield T L, Kleven T L, Pierce D T. Electrochemical remediation of metal-bearing waste waters Part 1: Copper removal from simulated drainage waters [J]. Journal of Applied Electrochemical, 1996, 26: 567—574.
- [2] Butter T J, Evison L M, Hancock I C, et al. The removal and recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale [J]. Wat Res, 1998, 32 (2): 400—406.
- [3] Martin P, Karel B, Michal L, et al. Application of a three-dimensional electrode to the electrochemical removal of copper and zinc ions from diluted solutions [J]. Water Environment Research, 2000, 72 (5): 618—625.
- [4] Ruey-shin J, Shio-wen W. Electrolytic recovery of binary metals and edta from strong complexed solutions [J]. Wat Res, 2000, 34 (12): 3179—3185.
- [5] Lanza M R V, Bertazzoli R. Removal of Zn from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30: 61—70.
- [12] Bauer G L, Dahmes G S, Chowdhury A K, et al. A technology and aspects in reactor design, continuous process for wet oxidation of aqueous waste liquors [P]. European Patent: 81110667. 3, 1981-06-03.
- [13] Chowdhury A K, Bauer G L, Lehmann R W, et al. Method of operating pure oxygen wet oxidation systems [P]. USP: 4395, 339, 1983-07-26.
- [14] Moo-Young M. Waste treatment and utilization, theory and practice of waste management [M]. Oxford: Pergamon Press, 1979. 157—172.
- [15] Kohn P M. New processes steal show at Canadian gathering [J]. Chem Eng, 1981, 88 (23): 69—70.
- [16] Kenox Corporation. Wet oxidation and the Kenox process [M]. Ontario, Canada: Company literature, 1988.
- [17] Luck F. A review of industrial catalytic wet air oxidation process [J]. Catalysis Today, 1996, 27 (1): 195—202.
- [18] Gasso S, Baldasano J M, Mgonzalez, et al. Wet oxidation via two-phase flow reactors and high mass-transfer regimes [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31 (8): 2057—2062.
- [19] Ackeman D G, Scinto L L, Bakshi P S, et al. Pollution Technology Review-97 [M]. New Jersey: Noyes Data Corp, 1983. 367—374.
- [20] 毕道毅. 废水处理的湿式氧化催化剂的现状与进展 [J]. 工业催化, 1997, 5 (4): 9—15.
- [21] Van den Berg J, Mulhall E. Wet oxidation and commercial wet oxidation processes for sewage sludge [A]. Meeting of the Metropolitan Branch of the Institution of Water and Environmental Management [C]. London: Imperial College, 1991.
- [22] Hatzantonou V, Andersson B, Schöön N H. Mass transfer and selectivity in liquid-phase hydrogenation of nitro compounds in a monolithic catalyst reactor with segmented gas-liquid flow [J]. Ins Eng Chem Prod Des, 1986, 25 (4): 964—970.
- [23] Nippon Shokubai Technical Leaflet NS-LC Wastewater Treatment System—Catalytic Oxidation [M]. Japan: Nippon Shokubai Kagaku Company Ltd, 1995.
- [24] Zhang Q, Chuang K T. Kinetics of wet oxidation of black liquor over a Pt-Pd-Ce/alumina catalyst [J]. Appl Cat B: Environ, 1998, 17 (3): 321—332.
- [25] Ishii T, Mitsui K, Sano K, et al. Method for treatment of wastewater [P]. European Patent 90313238. 9, 1991-05-07.
- [26] Harada Y, Fujiya H, Hayashi M, et al. Treatment of ammonium nitrate containing waste water [P]. JP: 04200790, 1992-07-21.
- [27] Harada Y, Doi Y, Miura S, et al. Treatment of ammonium nitrate containing waste water [P]. JP: 04 200692, 1992-07-21.
- [28] Mantzavinos D, Metcalfe S. Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment [J]. Catalysis Today, 1999, 53 (1): 93—106.
- [29] 孟令辉, 许银华. 国外超临界水氧化法在有机危险废物处理上的应用 [J]. 化工环保, 2000, 20 (5): 16—18.
- [30] Modell M. A study of resolve of model compound by using SCW [J]. Tappi J, 1992, 75 (6): 195—201.
- [31] 佐古猛ら. 超临界流体を用いた環境クリン化技術 [J]. 化学工学 (JPN), 1997, 61 (2): 140—143.