

超临界水氧化法去除偏二甲肼条件的研究

李星彩, 葛红光, 郭小华, 甄宝勤

(陕西理工学院 化学系, 陕西 汉中 723000)

[摘要] 在压力 21~30 MPa 和温度 400~500 ℃ 条件下, 以 Cu^{2+} 为催化剂、 H_2O_2 为氧化剂, 在连续流管式反应器中进行了催化超临界水氧化偏二甲肼试验, 研究温度、压力、停留时间和 Cu^{2+} 质量浓度对偏二甲肼氧化降解的影响。结果表明, 在超临界水中偏二甲肼能被有效去除。偏二甲肼的去除率随反应温度和压力的升高、停留时间的延长和 Cu^{2+} 质量浓度的增大而提高。当压力为 30 MPa、温度为 450 ℃、停留时间为 3.9 s、 Cu^{2+} 质量浓度为 15 mg/L 时, COD 去除率可达 97.8%。

[关键词] 超临界水氧化; 偏二甲肼; Cu^{2+} ; 催化剂

[中图分类号] X703.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)11-0128-03

超临界水氧化(Supercritical Water Oxidation, SCWO)是一种新兴的有机废水处理技术。当水处于其超临界点($T_c=374.3\text{ }^\circ\text{C}$, $p_c=22.1\text{ MPa}$)以上的高温、高压环境时, 其物理化学性质会发生显著变化, 能以任意比例与有机物、氧气、氮气、空气及二氧化碳等气体互溶, 且 SCWO 为均相反应, 无相间传质阻力, 可以在很短时间内将难降解的有机物氧化成 CO_2 、 N_2 和 H_2O 等无毒的小分子化合物^[1-3]。但 SCWO 的高温、高压反应条件对金属具有较强的腐蚀性, 对设备材质的要求也较高。因此, 为了加快反应速率, 降低反应温度和压力, 进一步减少反应时间, 优化反应体系, 人们开发出了催化超临界水氧化技术(Catalytic Supercritical Water Oxidation, CSCWO)。目前, 采用催化超临界水氧化法处理废水的研究正日益兴起, 已成为 SCWO 的一个重要发展方向^[4]。在火箭发射及其相关研究中产生的以偏二甲肼为主的推进剂废水, 由于具有很强的生物毒性, 现有的处理方法效果欠佳。本研究以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液提供的 Cu^{2+} 为催化剂, 研究了超临界水氧化法去除偏二甲肼的效果及其影响因素, 旨在为该难生物降解的有毒废水处理, 提供高效的方法和试验参数。

1 材料与试验方法

1.1 试验材料

1.1.1 模拟废水 模拟废水由偏二甲肼(纯度大于

98%)和去离子水配制而成, 其初始化学耗氧量(COD)为 1 403 mg/L。

1.1.2 氧化剂 氧化剂由市售 30% 双氧水配制而成。为保证氧化彻底, 氧化剂(H_2O_2)采用过量使用, n 为 H_2O_2 的实际用量与化学计量之比, 本试验中 H_2O_2 用量均取 $n=1.5$ 。

1.1.3 催化剂 催化剂由 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与去离子水配制而成, 所用试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

本试验在一套连续流管式反应器中进行, 反应器由外径为 3 mm, 内径为 1 mm 的不锈钢管绕制而成, 试验装置见图 1。

试验以双氧水为氧化剂, 在 400~500 ℃、21~30 MPa 条件下分别进行试验。通过控温装置保持反应温度稳定; 用背压阀控制系统压力; 调节计量泵的流量控制停留时间。试验时先将含双氧水的氧化剂和含一定质量浓度 Cu^{2+} 的模拟废水分别装入氧化剂储罐和废水储罐中。氧化剂和废水由高压计量泵加压输入预热器中控制流量, 然后在预热器中预热到反应温度后进入混合器, 经充分混合后进入反应器进行反应。反应器出口物料先经冷却器冷却后再减压, 稳定 30 min 后, 收集液相流出物, 测定其 COD 值。用 COD 去除率表征偏二甲肼的氧化分解效率。

[收稿日期] 2005-07-21

[基金项目] 陕西省教育厅基金项目(04JK307); 陕西理工学院基金项目(SLG0321)

[作者简介] 李星彩(1959-), 女, 陕西佛坪人, 实验师, 主要从事环境化学、水污染控制研究。

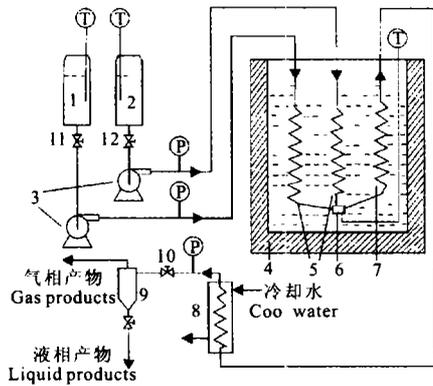


图 1 超临界水氧化实验装置

- 1. 氧化剂储罐;2. 废水储罐;3. 高压计量泵;4. 沙浴;
- 5. 预热器;6. 混合器;7. 反应器;8. 冷却器;
- 9. 气液分离器;10. 背压阀;11,12. 截止阀

Fig. 1 Supercritical water oxidation apparatus

- 1. Oxidant tank;2. Waste water tank;3. High pressure pump;
- 4. Sand bath;5. Pre-heater;6. Mixing tee;7. Reactor;8. Cooler;
- 9. Gas-liquid separator;10. Back-pressure regulator;11,12. Valve

2 结果与分析

2.1 不同质量浓度 Cu²⁺ 对偏二甲肼去除率的影响

在压力 24 MPa、温度 400 °C 条件下,分别采用

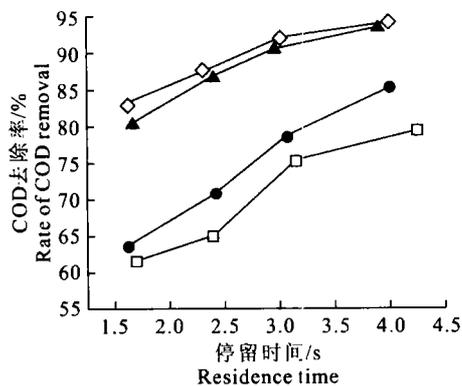


图 2 Cu²⁺ 质量浓度对偏二甲肼去除率的影响

- , 0 mg/L; —●—, [Cu²⁺]=15 mg/L;
- ▲—, [Cu²⁺]=30 mg/L; —◇—, [Cu²⁺]=45 mg/L

Fig. 2 Effect of mass concentration of Cu²⁺ on COD removal

- , 0 mg/L; —●—, [Cu²⁺]=15 mg/L;
- ▲—, [Cu²⁺]=30 mg/L; —◇—, [Cu²⁺]=45 mg/L

2.3 反应压力对偏二甲肼去除率的影响

由图 4 可见,当温度为 450 °C 时,随压力升高偏二甲肼氧化分解越彻底,COD 去除率也随之升高。24 MPa、3.01 s 和 30 MPa、3.07 s 时,COD 去除率

0,15,30 和 45 mg/L Cu²⁺ 进行偏二甲肼催化氧化试验,结果见图 2。

由图 2 可知,随着 Cu²⁺ 质量浓度的增加,偏二甲肼的 COD 去除率增大。当停留时间为 2.42 s,超临界水中添加的 Cu²⁺ 质量浓度由 15 mg/L 增加到 30 mg/L 时,COD 去除率由 70.9 % 提高到 86.7 %;当 Cu²⁺ 质量浓度由 30 mg/L 增加到 45 mg/L 时,COD 去除率增加较少。为了减少催化剂 (Cu²⁺) 引起的二次污染,以下试验均在 Cu²⁺ 质量浓度为 15 mg/L 条件下进行。虽然 15 mg/L 高于 Cu²⁺ 国家排放标准 2 mg/L,但是金属盐在超临界水中的溶解度很小,最终大量以固体形式析出^[5],排出水中 Cu²⁺ 质量浓度仍可保持较低水平。

2.2 反应温度对偏二甲肼去除率的影响

在 30 MPa 和 400~500 °C 条件下,进行了均相催化超临界水氧化偏二甲肼试验,反应温度对偏二甲肼去除率的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,随温度升高水中有机物 COD 去除率增大,氧化反应越彻底。在 400 °C 的低温范围内(水的临界温度为 374.2 °C),COD 去除率较低,当进入高温区(>450 °C)后,COD 去除率有一个较大的飞跃,如果继续升温作用不明显。因此,催化超临界水氧化反应温度选取 450 °C。

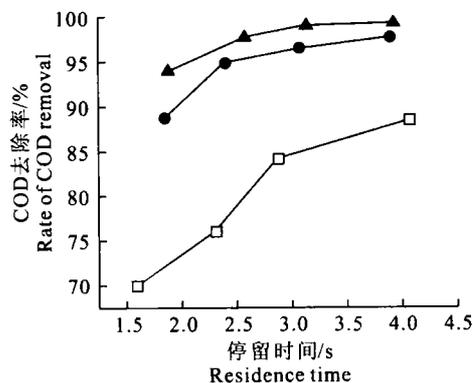


图 3 温度对偏二甲肼去除率的影响

- , 400 °C; —●—, 450 °C; —▲—, 500 °C

Fig. 3 Effect of temperature on COD removal

- , 400 °C; —●—, 450 °C; —▲—, 500 °C

分别为 94.7 % 和 96.6 %,提高了 1.9 %。结果表明,压力对超临界水氧化偏二甲肼的影响没有温度显著。

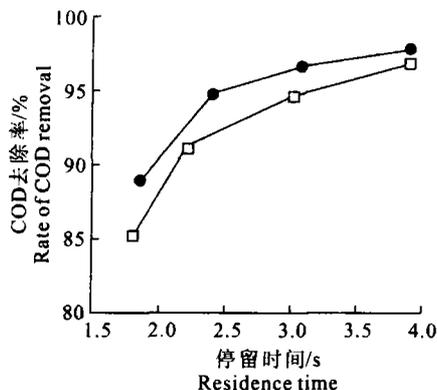


图 4 压力对偏二甲胂去除率的影响

—□— 24 MPa; —●— 30 MPa

Fig. 4 Effect of pressure on COD removal

—□— 24 MPa; —●— 30 MPa

2.4 停留时间对偏二甲胂去除率的影响

在 SCWO 偏二甲胂反应中,停留时间也是影响偏二甲胂分解氧化的重要因素之一。由图 2、图 3 和图 4 可见,在压力为 24~30 MPa,温度为 400~500 C 条件下,偏二甲胂的去除率随停留时间的增加而提高,且都经历了一个先快后慢的过程。这一现象随反应温度的不同而有一定差异,低温操作时,由于反应速率较低,要经历一个较长时间的快速增长期;高温操作时,反应速率较高,在经历一个停留时间较短的快速增长期后,反应很快进入平稳期。虽然增加停留时间可提高有机物的去除率,但单纯通过延长反应时间会导致设备处理量下降,显然是不可取的。因此停留时间的最佳选择应综合考虑。

3 讨 论

(1) 在超临界水中偏二甲胂能被有效去除。在

30 MPa、450 C、 Cu^{2+} 质量浓度 15 mg/L、3.9 s 时,偏二甲胂 COD 去除率可达 97.8% 以上。

(2) Cu^{2+} 对氧化降解偏二甲胂有显著的催化作用。因为 Cu^{2+} 的加入改变了反应路径,降低了偏二甲胂氧化反应的活化能。实际上,本文所说的均相催化并非真正意义上的均相,这是由于金属盐在超临界水中的溶解度比常温、常压下小得多。因此,金属离子在超临界水中大部分会以固体的形式沉积,之所以催化剂质量浓度会对有机物的分解氧化有影响,可能是由于这些金属盐的沉积物同样具有较好的催化效果。

(3) 升高温度有利于偏二甲胂的氧化降解。温度的影响有两个相互消长的因素,一方面,升高温度增加了活化分子数,可提高反应速率;另一方面,因为超临界水氧化反应体系为高温高压气体,温度对体系的密度有很大影响。根据超临界水密度与温度的关系可知^[6],当压力在 30 MPa 和临界压力(22.1 MPa)之间时,在低温区温度的微小升高会引起水密度的大幅下降,而在高温区温度的升高对密度的影响很小。密度的减小引起反应物浓度降低,从而导致反应速率下降。温度对反应的影响正是通过以上两个相反的效应综合起作用的。

(4) 升高压力也有利于偏二甲胂氧化降解。压力升高导致水密度增加,从而增大了有机物和氧的浓度,使反应速率加快;同时,由于水密度的增加,有机污染物在反应器中氧化降解的停留时间有所增加,而反应物浓度和停留时间对反应的影响都具有正效应。因此,提高压力将有利于有机污染物的氧化降解。

[参考文献]

- [1] 向波涛,王 涛,沈忠耀.乙醇废水的超临界水氧化处理工艺研究[J].环境科学学报,2002,22(1):17-20.
- [2] Steven F R, Richard R S. Oxidation rates of common organic compounds in supercritical water[J]. Hazardous Materials, 1998, 59: 261-278.
- [3] 张志杰,葛红光,陈开勋.超临界水氧化处理废水研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(2):41-43.
- [4] Zhang X, Phillip E S. Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water[J]. Catalysis Today, 1998, 40: 333-342.
- [5] Martynova O L, Smirnov O K. Solution of inorganic compounds in supercritical steam[J]. Russ J Inorg Chem, 1964, 9(2): 145-148.
- [6] Shaw R W, Brill T B, Clifford A A, et al. Supercritical water—a medium for chemistry[J]. Chem Eng, 1991, 69: 26-39.

(下转第 136 页)

A breakage mechanism analysis of soil body in antetype resisting draw tests of large-scale iron tower groundwork for transmitting electricity line

SHI Chang-ying^{1,2}, LI Zhan-bin¹, ZHANG Dong²

(1 College of Water Resources and Hydro electric Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710018, China;

2 Department of Water Conservancy, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056021, China)

Abstract: With the design and construction of 500 kV transmit electricity iron tower foundation from Handan to Shijiazhuang as a case, by analyzing the expansive soil cracking surface and surface crack shape in model and live antetype resisting draw tests, the paper reviewed the theory of expansive soil crack thoroughly. Combining the finite element computing method, the paper also revealed the resisting theory, filling soil and resisting draw stress state & destroying form of expansive soil in large-scale resisting draw foundation, and put forward revised ideas against actual prevail views and present criterion, that is, when calculating stabilization of straight line bacilliform tower foundation being drawn, the natural unit weight of dauk and clay of plasticity index over 10 can be adopted.

Key words: transmitting electricity line; expansive soil; groundwork stress; resisting draw test

(上接第 130 页)

Abstract ID:1671-9387(2005)11-0128-EA

Study on the oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine in supercritical water

LI Xing-cai, GE Hong-guang, GUO Xiao-hua, ZHEN Bao-qin

(Department of Chemistry, Shaanxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723000, China)

Abstract: The catalytic oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine in supercritical water was investigated over a catalyst Cu^{2+} and oxidant H_2O_2 in a tubular continuous flow reactor at 24–30 MPa, 400–500 °C. The effects of temperature, pressure, residence time and mass concentration of oxidant Cu^{2+} on the destruction of unsymmetrical dimethylhydrazine were also studied. Results indicated that unsymmetrical dimethylhydrazine could be decomposed effectively by catalytic supercritical water oxidation. The elimination efficiency of unsymmetrical dimethylhydrazine was significantly improved as reaction temperature, pressure, residence time and mass concentration of oxidant Cu^{2+} increased. The 97.8% COD removal was achieved at 30 MPa, 450 °C and 15 mg/L Cu^{2+} in 3.9 s.

Key words: supercritical water oxidation; unsymmetrical dimethylhydrazine; Cu^{2+} ; catalysts