

2-氯酚在超临界水-NaOH 体系中的脱氯特性

孙治荣 马林 韩延波

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要 研究了2-氯酚在超临界水-NaOH体系中的脱氯特性,考察了NaOH添加对2-氯酚转化率、Cl⁻生成率、脱氯选择性等的影响。实验结果表明,NaOH的添加能够显著提高2-氯酚的转化率、Cl⁻的生成率和脱氯选择性。2-氯酚的转化率随着NaOH添加量的增大而增大,460℃、25 MPa条件下,NaOH添加量与2-氯酚的摩尔比为1:1时,停留时间27 s时可实现2-氯酚的完全转化。

关键词 超临界水 氢氧化钠 2-氯酚 脱氯选择性

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)04-1231-04

Dechlorination characteristics of *o*-chlorophenol in supercritical water-sodium hydroxide system

Sun Zhirong Ma Lin Han Yanbo

(College of Environmental & Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract The dechlorination characteristics of *o*-chlorophenol in supercritical water-sodium hydroxide system were studied. The conversion of *o*-chlorophenol, the yield of chloride ion and the dechlorination selectivity were investigated in the presence of sodium hydroxide. Results indicated that sodium hydroxide could significantly improve the conversion of *o*-chlorophenol, the yield of chloride ion and the dechlorination selectivity. The conversion of *o*-chlorophenol was improved with the increase of the additive amount of sodium hydroxide. *o*-chlorophenol converted completely at residence time of 27 s under the conditions of 460℃, 25 MPa, and the molar ratio of sodium hydroxide to *o*-chlorophenol of 1 to 1.

Key words supercritical water; sodium hydroxide; *o*-chlorophenol; dechlorination selectivity

氯酚类化合物被广泛应用于化工、农药、医药、造纸、防腐剂等工业中。由于污水排放、农药使用、事故泄漏、氯代有机物焚烧、排水氯化消毒等原因,氯酚类化合物污染面很广,土壤、沉积物、固体废弃物、污泥、地下水、地表水中均已检测到氯酚的存在^[1,2]。很多氯酚类化合物被认为具有“致癌、致畸、致突变”效应(三致效应)或可疑的三致效应。同时近年来的研究表明,许多氯代有机物是内分泌干扰物或是潜在的内分泌干扰物,当它们长期低剂量存在时,容易使人和生物的内分泌系统紊乱。美国环保局(USEPA)和我国政府已将氯酚类物质列为优先控制的污染物^[3]。

目前氯酚类化合物的降解方法主要有微生物降解法、高级氧化法、金属还原脱氯法等。由于氯原子的p电子和苯环上的π电子形成稳定的共轭体系,氯酚具有强稳定性和抗降解性。因此,生物法对含氯酚浓度较高的废水的降解效率低。当2-氯酚浓度超过200 mg/L时,由于其对微生物的毒性作用导

致直接生物处理的效果不好,即氯酚类污染物的生物处理效果受进水的冲击负荷影响很大^[4]。湿式空气氧化法、光催化氧化法等高级氧化法降解氯酚类污染物时降解效率高,但易生成其他氯代有机副产物。采用焚烧法处理氯酚类污染物时可能会生成毒性更高的致癌性副产物如多环芳烃、多氯代二恶英和呋喃^[5]。金属还原脱氯法存在着金属离子溶入水中、带来二次污染等问题。

超临界水氧化技术在处理危险有机废物方面已引起了人们的广泛关注^[6-8]。由于超临界水($T_c = 374\text{℃}$, $P_c = 22.1\text{ MPa}$)的特殊性质,如低密度、低离子积、低介电常数、低粘度、高扩散性,它可以和有机物质和氧气互溶。理论上有机废物能在超临界水

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(8082005)

收稿日期:2010-12-15; 修订日期:2011-01-14

作者简介:孙治荣(1969~),女,教授,博士生导师,主要从事水污染控制研究。E-mail:zrsun@bjut.edu.cn

氧化系统的单一流动相内快速地被彻底氧化为二氧化碳、水、氮气和无机酸等。

虽然超临界水氧化技术具有非常大的优点,但它处理氯代有机污染物时会产生两个严重的问题,即反应器的腐蚀问题和可能产生危险副产物。反应器腐蚀是由于氯代有机物反应后其中的氯会生成盐酸,有文献报道^[9],超临界水氧化2,4-二氯酚时生成了多氯代有机副产物。因此,脱氯成为降低毒性和减少多氯代污染物生成的关键步骤。

可以预见,如果氯代有机污染物中的氯在其进入超临界水氧化系统之前先被去除了,就可大大减轻反应器的腐蚀问题、降低多氯代副产物的生成。

因此,本文以2-氯酚为目标污染物,研究了其在超临界水中的脱氯特性,考察了氢氧化钠的添加对2-氯酚转化率及脱氯选择性等的影响。

1 实验

1.1 实验装置

连续流的恒温恒压反应装置如图1所示。

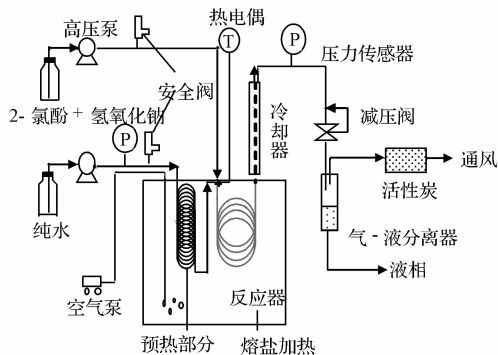


图1 反应装置

Fig. 1 Experimental apparatus

反应器是内径为1.78 mm、长为1.5 m的钛管。预热和冷却部分是内径为1.0 mm的SS 316管。反应器有两股进水,溶解在去离子和脱气水中的2-氯酚溶液和脱气纯水。两股进水分别由高压泵(NP-KX-500-40)压入超临界体系中,2-氯酚溶液不经预热直接进入钛管反应器中,纯水在进入反应器之前先经预热,2-氯酚和纯水的流速比是1:4。

超临界水中脱氯反应结束后,混合液被快速冷却、降压,并分离成气相和液相。

1.2 测试分析方法

2-氯酚和其他副产物用高效液相色谱分析(HP-1100 series,紫外检测器,C8-10 Finapak SIL柱),流动相为5%乙腈,流速1.5 mL/min。氯离子

浓度用离子色谱(IC I-524A柱,Shodex)检测,流动相为2.5 mmol/L邻苯二甲酸,流速0.7 mL/min。

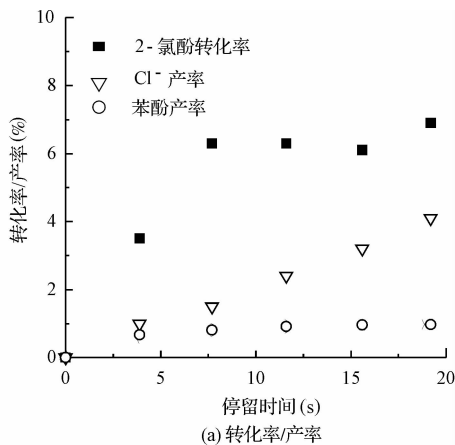
2 结果与讨论

2.1 2-氯酚在超临界水中的脱氯

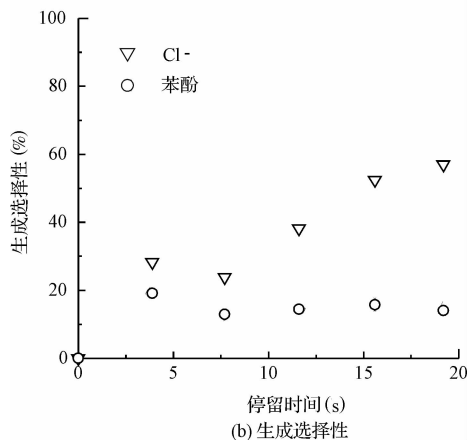
首先研究了没有添加剂时2-氯酚在超临界水中的脱氯效率和脱氯选择性,结果见图2。

在450℃、25 MPa、2-氯酚初始浓度为2 mmol/L时,2-氯酚的转化率很低,停留时间19 s时2-氯酚的转化率只有7%。出水中检出了副产物苯酚、邻-苯二酚、间-苯二酚。苯酚的产率(定义为出水中苯酚摩尔浓度/2-氯酚初始摩尔浓度)是1%,氯离子的产率(定义为出水中氯离子摩尔浓度/2-氯酚初始摩尔浓度)是4%。氯离子的产率小于2-氯酚的转化率,说明有其他氯代有机物生成。氯离子的生成选择性或脱氯选择性(定义为氯离子的产率/2-氯酚的转化率)只有57%。

液相色谱检测中脱氯产物除苯酚外还可检测到微量的邻-苯二酚和间-苯二酚。



(a) 转化率/产率



(b) 生成选择性

图2 无添加剂时2-氯酚在超临界水中的脱氯
Fig. 2 Dechlorination of *o*-chlorophenol in supercritical water without additives

2.2 NaOH添加对2-氯酚在超临界水中脱氯的影响

研究了以1:1摩尔比(NaOH:2-氯酚)添加NaOH时2-氯酚在超临界水中的脱氯。脱氯反应在450℃、25 MPa下进行,2-氯酚初始浓度为2 mmol/L。

2.2.1 对2-氯酚转化率的影响

图3表明,NaOH的添加可大幅提高2-氯酚的转化率。19 s时2-氯酚的转化率由无添加剂时的7%提高至70%,表明NaOH有显著促进2-氯酚分解转化的作用。

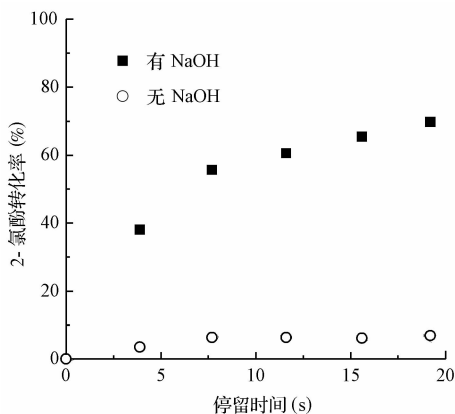


图3 NaOH添加对2-氯酚在超临界水中转化率的影响

Fig. 3 Effects of sodium hydroxide addition on conversion of *o*-chlorophenol in supercritical water

2.2.2 对Cl⁻产率的影响

由图4可知,NaOH的添加有利于Cl⁻的生成,可大幅提高Cl⁻的产率,由未添加时的4%增大至66%。

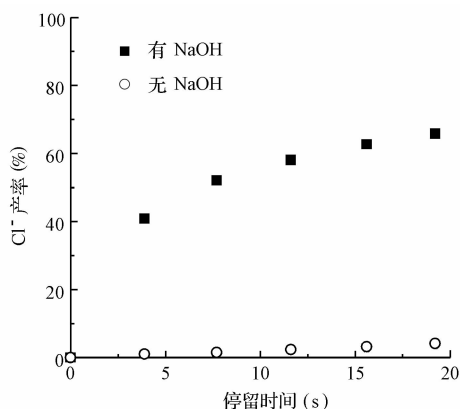


图4 NaOH添加对Cl⁻产率的影响

Fig. 4 Effects of sodium hydroxide addition on yield of chloride ion

2.2.3 对2-氯酚脱氯选择性的影响

NaOH的添加可使Cl⁻的生成选择性(脱氯选择性)由无添加剂时的57%提高至94%,见图5。高的脱氯选择性说明已转化的2-氯酚中的有机氯

大部分变成了无机氯离子,少量存在于其他新生成的氯代有机物中。这说明NaOH的添加可以提高氯酚中的有机氯转化为氯离子,减少其他氯代有机副产物的生成量。因此,脱氯之后,如果将生成的氯离子从系统中排除,则在随后的超临界水氧化过程中生成氯代二恶英和其他氯代有机物的可能性就要大大降低。

NaOH的添加提高了脱氯效率和脱氯选择性,这是因为NaOH可促进2-氯酚的水解脱氯过程和脱氯加氢过程。

NaOH的加入使苯酚生成选择性略有提高,反应19 s时从无添加剂时的14%提高至26%。

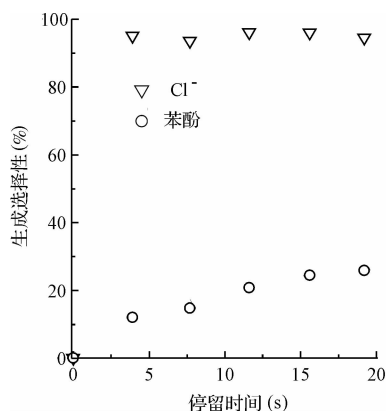


图5 NaOH添加对2-氯酚在超临界水中脱氯选择性的影响

Fig. 5 Effects of sodium hydroxide addition on dechlorination selectivity of *o*-CP in supercritical water

2.2.4 对2-氯酚脱氯产物的影响

液相色谱检测结果表明,在NaOH添加的情况下,脱氯产物除苯酚外还可检测到邻-苯二酚和间-苯二酚。由图6可知,苯酚产率、邻-苯二酚产率、间-苯二酚产率之和远小于氯离子产率,说明还有其他脱氯产物生成或邻-苯二酚、间-苯二酚、苯酚生成后还会继续分解,但实验中液相色谱没有测出,推测可能生成了开环产物。

2.3 NaOH添加量对2-氯酚在超临界水中转化率的影响

脱氯反应在460℃、25 MPa下进行,2-氯酚初始浓度为2 mmol/L。研究了NaOH添加量(以NaOH与2-氯酚摩尔比表示)对2-氯酚在超临界水中的转化率的影响。

图7表明,2-氯酚的转化率随NaOH添加量的增大而增大,460℃、25 MPa条件下,NaOH添加量与2-氯酚的摩尔比为1:1时,停留时间27 s时可实现2-氯酚的完全转化。

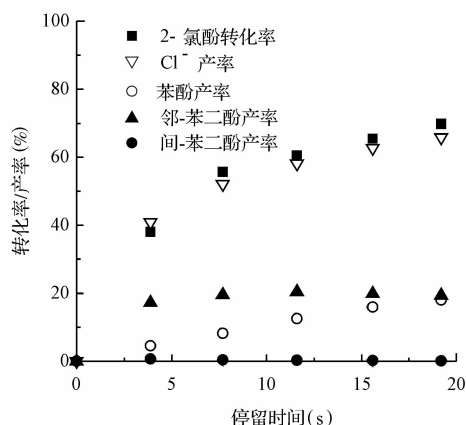


图6 NaOH添加对2-氯酚在超临界水中脱氯产物的影响

Fig. 6 Effects of sodium hydroxide addition on dechlorination products of *o*-CP in supercritical water

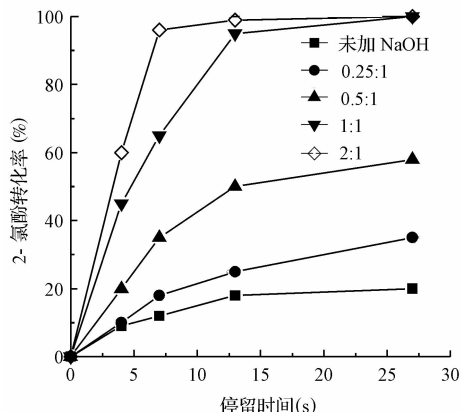


图7 NaOH添加量对2-氯酚在超临界水中转化率的影响 (NaOH与2-氯酚的摩尔比)

Fig. 7 Effects of sodium hydroxide addition amount on conversion of *o*-CP in supercritical water (molar ratio of NaOH to *o*-chlorophenol)

2.4 超临界水-NaOH体系中的脱氯原理分析

2-氯酚在超临界水中的脱氯有两个路径-脱氯加氢和水解脱氯,NaOH的添加既促进了脱氯加氢过程,也促进了水解脱氯过程,进而NaOH的添加可提高脱氯效率和脱氯选择性。

3 结论

NaOH的添加对2-氯酚在超临界水中的脱氯具有很好的促进作用。2-氯酚的转化率由未添加NaOH时的7%提高至70%,氯离子的产率由未添

加时的4%提高至66%,氯离子的选择性由未添加时的57%提高至94%,这说明NaOH的添加可以提高氯酚中的有机氯转化为无机氯离子,减少其他氯代有机副产物的生成量。脱氯产物主要是苯酚、邻-苯二酚和间-苯二酚,并可能生成了开环产物。

参考文献

- [1] Patel U. D., Suresh S. Electrochemical treatment of pentachlorophenol in water and pulp bleaching effluent. *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, 61(2): 115-122
- [2] Pouloupoulos S. G., Korologos C. A., Boulamanti A., et al. Treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions by wet oxidation. *Wat. Res.*, **2007**, 41(6): 1263-1268
- [3] 王连生. 有机污染物化学(下册). 北京: 科学出版社, **1991**
- [4] Mun C. H., He J. Z., Ng W. J. Pentachlorophenol dechlorination by an acidogenic sludge. *Wat. Res.*, **2008**, 42(14): 3789-3798
- [5] Yasuda K., Takahashi M. The emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from municipal solid waste incinerators during the combustion cycle. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **1998**, 48(5): 441-447
- [6] 薄达, 张付申. 超临界水无害化共处理PVC和医疗垃圾焚烧飞灰的可行性探讨. *环境工程学报*, **2010**, 4(1): 178-182
Bo Da, Zhang Fushen. Feasibility of supercritical water treatment on co-detoxification of PVC and medical waste incinerator fly ash. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2010**, 4(1): 178-182 (in Chinese)
- [7] 刘彦华, 申英俊, 杨超, 等. 超临界水氧化处理技术处理焦化废水的实验研究. *环境工程*, **2010**, 28(3): 56-59, 65
Liu Yanhua, Shen Yingjun, Yang Chao, et al. The experimental research on coking wastewater treatment by supercritical water oxidation technology. *Environmental Engineering*, **2010**, 28(3): 56-59, 65 (in Chinese)
- [8] 李瑞虎, 袁越锦. 超临界水氧化法处理麦草制浆黑液. 纸和造纸, **2010**, 29(3): 63-65
Li Ruihu, Yuan Yuejin. Treating black liquor of wheat straw pulping by SCWO technology. *Paper and Paper Making*, **2010**, 29(3): 63-65 (in Chinese)
- [9] Lee H. C., In J. H., Kim J. H., et al. Kinetic analysis for decomposition of 2, 4-dichlorophenol by supercritical water oxidation. *Korean J. Chem. Eng.*, **2005**, 22(6): 882-888