

研究简报

pH 值对催化湿法氧化降解垃圾渗滤液的影响

李海生¹, 刘 亮², 李 鱼², 刘光辉²,
王 健², 王 月², 刘鸿亮³, 陈 复³

(1 北京化工大学化学化工学院, 北京 100029; 2 吉林大学环境与资源学院, 长春 130023;

3 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 研究了不同初始 pH 值对催化湿法氧化降解垃圾渗滤液总有机碳(TOC)去除率的影响及其原因, 分析了催化剂溶解与反应液 pH 值变化的对应关系, 并利用 Elovich 方程描述了降解反应的动力学过程, 建立了速率常数 k 值与初始 pH 值之间的关系

关键词: pH 值; 催化湿法氧化; 垃圾渗滤液; 污水处理

中图分类号: X505 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5489(2004)01-0147-03

Effect of pH value on decomposition of leachates by CWA O

L I Hai-sheng¹, L I U L iang², L I Yu², L I U Guang-hui²,
WANG Jian², WANG Yue², L I U Hong-liang³, CHEN Fu³

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology; Beijing 100029, China;

2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130023, China;

3. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: The effect of initial pH values on the degradation efficiency of the landfill leachates by catalytic wet air oxidation (CWA O) was studied and the relationship between pH value and the dissolution of the catalyst was investigated. Meanwhile, the kinetic process of the decomposition is described with Elovich equation, and the correction relationship is also described between initial pH value and the removal rate of the dissolution of the landfill leachates used.

Keywords: pH value; catalytic wet air oxidation; landfill leachates; sewerage treatment

卫生填埋由于运输管理方便、处理费用低、技术成熟, 因而成为我国垃圾的主要处理方式^[1], 但在填埋过程中产生的垃圾渗滤液是一种危害较大的高浓度有机废水, 对周边环境及填埋场地下水污染严重, 且污染持续时间长, 容易造成严重的二次污染问题^[2,3], 因而对渗滤液进行有效收集和处理已成为城市环境中亟待解决的问题。湿空气氧化法是在高温、高压有氧气或空气存在的条件下降解高浓度、高毒性、生物难以降解的有机废水十分有效的方法, 而催化剂的使用对高温、高压条件大大降低, 从而使其应用更加广泛^[4]。目前使用的催化剂主要分为两大类: 一种是均相催化剂, 其中铜离子是

收稿日期: 2003-09-09

作者简介: 李海生(1964~), 男, 博士研究生, 副研究员, 从事环境规划和战略评价方法、政策研究与制订、城市生活垃圾处理技术的研究, E-mail: lih2003@vip.sina.com. 联系人: 李 鱼(1965~), 男, 博士后, 副教授, 从事环境污染与控制化学、环境规划与评价、环境污染物形态研究, E-mail: liyuxx@mail.jlu.edu.cn

基金项目: 国家环保总局环境工程评估中心基金(批准号: 02220100000549)和吉林省环境保护补助基金(批准号: 吉环科学第03-07号)。

十分有效的均相催化剂,但其明显的缺陷就是需要进一步分离;与之相比,多相催化剂则不需要从反应混合物中进行分离,多相催化剂主要是一些过渡金属如Ce, Ru, Mn, Co和Bi等的氧化物,但是存在的问题是在一些腐蚀性的反应混合物中,容易发生催化剂溶解^[4-6]。此外,采用催化湿法氧化(CWAO)处理高浓度有机废水, pH 值是一个重要的影响因素^[4,7,8]。本文着重研究了反应液初始pH 值对CWAO降解垃圾渗滤液的有机污染物去除效率的影响,以及反应液pH 值与催化剂溶解的关系,为应用CWAO处理垃圾渗滤液提供工艺参数

1 实验部分

1.1 仪器 实验采用GSHA型强磁力搅拌高压釜(山东威海恒达化工仪表厂产品),配备磁力搅拌器、加热装置、冷却装置、气体、液体取样口等。

1.2 催化剂的制备 采用金属硝酸盐分解的方法制备多相催化剂 $\text{Co}(\text{Co}_2\text{O}_4)/\text{Bi}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ 的混合氧化物,其中Co和Bi的摩尔比为5:1^[9]。

1.3 实验步骤 在每次实验前需用二次去离子水将反应釜洗3~5次,之后加入待降解的垃圾渗滤液(用0.01 mol/L的 HNO_3 和 NaOH 调节反应液初始pH值为12, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4;反应液利用稀释40倍后的渗滤液,主要参数浓度分别为 $\text{BOD}_5 < 300 \text{ mg/L}$, $\text{COD} < 1100 \text{ mg/L}$, $\text{TOC} < 380 \text{ mg/L}$) 600 mL于反应釜中,再加入0.5 g的Co/Bi催化剂,加盖密封,氧气分压为0.5 MPa,加热到设定温度(240℃),作为零点计时并间隔一定时间取样,利用岛津TOC-V_{CPH}型总有机碳测定仪测定反应液有机物浓度,以总有机碳(TOC)表示,同时利用ICP-AES(PE1000)测定反应液中催化剂(Co/Bi)的溶解量

2 结果与讨论

2.1 初始pH 值对TOC去除率的影响 图1显示了不同反应时间TOC去除率随初始pH值变化的趋势,随着反应液初始pH值的增大,TOC的去除率随反应时间均呈现出先逐渐增大,到达峰值后再逐渐减小的趋势。在初始pH=8时,TOC的去除率达最大值(对于不同pH值,TOC的去除率也稍有不同)。pH值对CWAO降解有机废水影响复杂,通常pH值越小,有机物质去除率相对较高,即低pH值能够加速反应的速度及进度;但pH值越小,多相催化剂溶解量会相对增加,增大催化剂的损失^[4],从而降低CWAO降解垃圾渗滤液的效率,因此在不同初始pH值条件下,TOC去除率呈现较为复杂的规律,只有在酸度以及催化剂溶解量达到一定平衡时,才会促进有机物的降解。由图1还可以看出,反应时间小于60 min时,pH值对TOC降解率的影响较小,60 min之后,TOC的降解率受pH影响较大。

2.2 不同初始pH 值条件下TOC降解反应动力学 图2为不同初始pH值条件下,TOC去除率随反应时间的变化,反应的初级阶段(60 min前),不同初始pH值TOC的去除率没有显著性差异,但随着反应的进行,TOC去除率呈现出较大差异,即初始pH值在降解反应进行一段时间后会对其TOC的去除率产生明显影响。

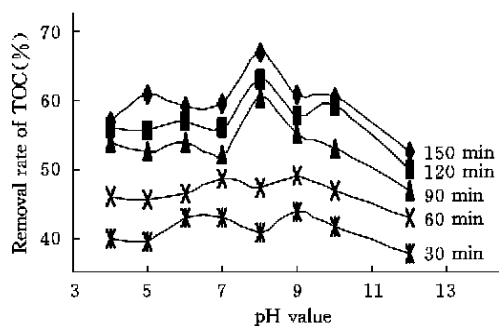


Fig 1 Variation of removal rate with pH at different times

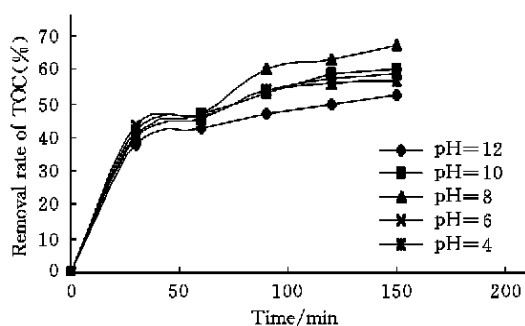


Fig 2 Variation of TOC removal rate with times

利用Ebvich方程对各初始pH值条件下CWAO降解垃圾渗滤液的TOC去除量(用浓度降低量表示)的动力学数据进行拟合,拟合参数见表1。由表1可见,Ebvich方程可描述各初始pH条件下CWAO降解垃圾渗滤液的动力学过程($\alpha = 0.01$, $n = 6$, $r > 0.8343$)。随着pH值增大,CWAO降解垃圾渗滤液的反应速率 k 呈现先增加、之后逐渐下降的趋势,在pH=8时,其反应速率达最大值。

Table 1 Kinetic parameters of TOC at different initial pH values

Initial pH	TOC			Initial pH	TOC		
	K	a	r		K	a	r
4	35.016	0.254	0.998 4	8	42.145	- 4.747	0.991 6
5	39.288	- 1.72	0.997 8	9	40.368	1.475	0.999 1
6	37.486	1.526	0.997 5	10	35.844	- 0.210 1	0.993 9
7	38.795	2.087	0.998 2	12	35.621	1.565	0.998 9

2.3 pH 值对催化剂溶解量的影响 图3为不同初始 pH 值条件下, 反应进行150 m in 后, 反应液 pH 值与反应液中溶解的催化剂量(只给出反应液Bi的溶解程度, Co 均在检测限之下)之间的对应关系

由图3可见, 反应液中溶解的催化剂量与反应液 pH 值之间具有较明显的负相关关系, 即反应液的 pH 值越大, Bi的溶解量越小 当 pH 值达到峰值时, Bi的溶解量最低, 主要由于催化剂易在酸性腐蚀性条件下溶解^[4]. 此外, 在初始 pH 值为5, 8和10处, 最终反应液的 pH 值与Bi的溶解量达到较好平衡, TOC 去除率也达到相应峰值, 与图1结论吻合. 因而实验中选取 pH = 8作为反应液的酸度条件, 有利于降解反应的进行.

综上, 反应液初始 pH 值对CWAO 降解垃圾渗滤液的影响较大且复杂. 随着初始 pH 值的增加, 不同反应时间 TOC 去除率呈现出先逐渐增加, 到达峰值后逐渐减小的总趋势. 不同初始 pH 值条件下垃圾渗滤液降解反应的动力学符合 Elovich 方程, 降解反应速率常数 k 值的变化趋势与 TOC 去除率相一致. 反应150 m in 后, 反应液的 pH 值与反应液中溶解的催化剂量(Bi的浓度)呈现出较明显的对应关系, 反应液 pH 值降低, Bi 浓度增加, pH 值的最低点即是Bi浓度的最高值, 反之亦然. 对于此反应, 初始 pH = 8时, 降解反应效率最高, 因此, 在进一步的实验中可以选 pH = 8

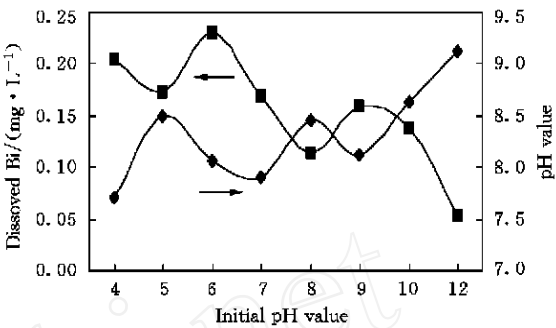


Fig 3 Correlation relationship between final pH value and dissolved Bi

参 考 文 献

[1] ZHANG Yi(张 懿). Treatment on landfill leachate(城市垃圾填埋场渗滤液的处理技术综述) [J] *Congqing Environmental Sciences*(重庆环境科学), 2000, 22(5): 63-65

[2] Davoli E, Gangai M L, Morselli L, *et al*. Characterization of odorants emissions from landfills by SPM E and GC/MS [J] *Chemosphere*, 2003, 51: 357-368

[3] Butt T E, Oduyemi K O K. A holistic approach to concentration assessment of hazards in the risk assessment of landfill leachate [J] *Environment International*, 2003, 28: 597-608

[4] ZHU Wan-peng, B N Yue-jing. Application of catalytic wet air oxidation for the treatment of H⁺-acid manufacturing process wastewater [J] *Water Research*, 2002, 36: 1947-1954

[5] Neri G. Wet air oxidation of *p*-coumaric acid over promoted ceria catalysts [J] *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 38: 321-329

[6] ZHU Zhen-lü(朱振旅), MA Hong-chao(马红超), ZHU Wan-chun(朱万春), *et al*. Dehydrogenation of 2-butanol on catalyst Cu-ZnO-Cr₂O₃/SD₂ (仲丁醇在 Cu-ZnO-Cr₂O₃/SD₂ 催化剂上的脱氢) [J] *Journal of Jilin University (Science Edition)* [吉林大学学报(理学版)], 2002, 40(3): 308-312

[7] Cezar Catrinescu, Camen Teodosiu. Catalytic wet oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite [J] *Water Research*, 2003, 37: 1154-1160

[8] Kacar Y, Aday E. Pre-treatment of afyon alcahide factory's wastewater by wet air oxidation (WAO) [J] *Water Research*, 2003, 37: 1170-1176

[9] Inanura S, Hirano A, Kawabata N. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by Co/Bi complex oxides [J] *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1982, 21: 570-575

(责任编辑: 李桂英)