

污水污染物化学焓与常规水质指标的定量关系^{*}

高 旭,郭劲松,方 芳

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400030; 2. 重庆大学 城市建设与环境工程学院,重庆 400030)

摘 要:采用热力学方法研究了污水处理工艺的能量利用,认为其基础是污染物化学能的界定和计算。依据热力学第一定律建立了污染物化学焓概念,统一了化学焓计算的基准,确定了复杂有机物化学焓的计算方法,并将其与常规水质指标 COD 相耦合。通过研究使得污水处理工艺各种过程能量分析的结果、不同形式的能量之间具有了可比性,同时也易于与常规的水质测定手段衔接。

关键词:污水污染物;热力学;化学焓;水质指标;定量关系

中图分类号:X52

文献标识码:A

污水处理是能源密集(energy intensity)型的综合技术。以热力学为研究手段探索污水处理工艺能量利用的本质,目前已成为一种新颖的方法。其目的是按热力学基本原理分析、评价装置、过程中的能量损失的大小、原因及分布情况,确定过程的效率,为提高能量利用率、制定节能措施及实现处理过程最佳化提供依据^[1]。污水生物处理过程主要利用微生物的代谢能力去除有机污染物,这既是物质形态的变化过程,又是微生物的能量转换过程,即将高分子耗氧有机物分解为低能物质,释放的能量被微生物以 ATP 形式贮存或再利用的过程。通过这种途径,微生物获得维持与增殖所需的能量,多余部分则转化为热。微生物在生长过程中,组成微生物细胞的物质也在进行分解,由生物能转化为热与功。通过对这一过程的分析可知,进水污染物质,其中主要是有机污染物包含着可被特定微生物利用的化学能;分解过程的最终产物如 CO_2 和 H_2O 是低能物质;释放的可被细胞利用的能量一般贮存在高能化合物中。进行污染物化学能的研究,是采用热力学方法研究污水处理工艺的基础。

1 污染物化学能的概念

在污水好氧生物处理中,微生物可以利用的底物主要来自于处理单元进水中的溶解性有机污染物。部

分底物在与分子氧结合的过程中释放出能量,这些能量将用于维持细胞形态以及提供微生物同化作用的耗能,也包括反应中所释放的热。底物中的另一部分同化为微生物体。输出该单元的物质包括剩余未利用的底物、 CO_2 和 H_2O ,以及产生的生物体。厌氧(缺氧)处理过程以有机底物作电子给体,以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_2 等无机物质作电子受体,但微生物所需能量的主要来源仍然是有机物。因而与好氧处理分解碳源和能源时所遵守的代谢途径是相同的,差别仅在于氧化反应中产生的电子的最终去向和氧化磷酸化作用形成的 ATP 的数量^[2]。

这两类过程的物质和能量本质上是高度统一的,底物中蕴藏的化学能被转化为生物质能、生物电能、功及热等能量形式,物质化学结构发生了变化,同时产生了新的物质形态(生物体)。但两类过程的物质与能量存在量度上的差别。通常对有机污染物质的量进行度量,常用 COD 或氧当量等指标。这类指标通常用易测定的参数来间接反映有机物量,描述的对象是水基的溶解性物质。因此在进行污水处理单元过程或操作的物料和能量平衡、考察处理系统的用能效率时,必须建立输入输出处理单元物质的能量含量的通用表达,并与广泛应用的水质 COD 和氧当量指标对应,便于实际应用。

^{*} 收稿日期:2004 - 03 - 06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50178069)

作者简介:高旭(1971 -),男,贵州省贵阳人,重庆大学教师,博士,主要从事城市污水处理理论和技术的研究工作。

2 有机物化学能(焓)的表达

对于污水和污泥的内能,其研究始于上世纪 50 年代。美国学者 Owen^[3]认为,污水中有机物总的分子式为 $C_{10}H_{18}O_3N$,细菌细胞为 $C_5H_7O_2N$,把这 2 种“物质”的燃烧值与理论上算出的两种物质的 COD 相联系,得出污水的化学能量势 (Chemical Energy Potential) 为 13.9 kJ/gCOD,细菌细胞为 14.8 kJ/gCOD。德国学者 Loll^[4]测定污泥稳定的热产量为每分解 1 gCOD 产热 14.7 kJ,这一热值与 Owen 所提出的有机物热值相近。

但以上研究都缺乏严格的热力学界定。热力学第二定律认为,处于一定热力学状态的体系,只要其温度、压力、组成等与环境有差别,便会发生传热、膨胀、扩散、化学反应等自发过程,于是该体系也就有了作功能力。这儿的环境专指自然环境,它有别于经典热力学中广义的环境(外界)。自然环境包括大气、天然水、土壤等环境介质,其热力学参数在一定时间内保持恒定;构成环境的物质相互间不发生化学反应,彼此间处于热力学平衡状态。构成环境的物质(称基准物)的作功能力根据以上特性规定为零。如果带有污染物的某体系达到环境介质的温度 T_0 、压力 P_0 和组成时,此体系就与环境介质之间处于热平衡、力平衡和化学平衡。此时,体系再也不能对环境作功了。这种与环境介质达到平衡的状态,即热力学“死态”(dead state)^[5]。

考虑到大量的热力学数据(如标准生成焓 ΔH_f^0 和标准生成自由能 ΔG_f^0 等等)都是在 25 (298.15 K) 和 1 atm 下给出的。因而选取 $T_0 = 298.15\text{ K}$, $P_0 = 1\text{ atm} = 101.3\text{ kPa}$ 作为热力学死态的温度和压力。

1) 对于热力学死态物质(基准物),一般指环境中大量存在的、最为稳定的物质,它是化学变化的最终化合物。将 CO_2 、 $H_2O(l)$ 和 O_2 看成是一切含 C、H 和 O 的物质与过量氧完全燃烧的最终产物。 T_0 、 P_0 下基准物的化学焓为零。注意这与热化学中的规定不同。在热化学中,通常取 T_0 、 P_0 下最稳定的单质为基准物,如对碳元素,以 298.15 K,1 atm 下最稳定的单质——石墨为基准物,令其生成焓为零。此时,燃烧产物 CO_2 的标准生成焓 $\Delta H_{f,298.15}^0 = -393.8\text{ kJ/mol}$,这在能量衡算中是可行的,但很显然,它不能恰当而准确地表示出碳元素的能量价值。现以大气中的 CO_2 为基准物,则碳的化学焓为 393.8 kJ/mol,这样,无论对碳、对 CO_2 以及对一切含碳的物质,均能计算出符合实际能量观点的化学能。

2) 确定了热力学死态物质,就可定义含有 C、H、O

和 N 的物质的化学焓。该值实质上等于高热值 (High Heat Value, HHV) 的负值,也即与能源工程领域评价燃料能量价值的方法是一致的^[6]。但是燃烧热或高热值只能对可燃物质定义和计算,而化学焓对所有物质均可定义并从理论上讲均可计量,它是物质化学能的统一量度。

3) 可以写出求取任一纯化合物摩尔化学焓的通式^[5]:

$$h_{ich}^0 = \Delta H_{f,i}^0 + \sum n_j h_{ch,j}^0 \quad (1)$$

式(1)中, h_{ich}^0 —— i 化合物的摩尔化学焓, kJ/mol;

$\Delta H_{f,i}^0$ —— i 化合物的标准生成焓, kJ/mol;

n_j —— i 化合物中 j 元素的摩尔数;

$h_{ch,j}^0$ —— j 元素的摩尔化学焓, kJ/mol。

显然,已知物质的生成焓和元素的化学焓,即可求得任何纯物质的化学焓。生成焓数值可由手册中查得,故最后的问题在于选择各种元素的基准物,从而确定元素的化学焓。

3 基准物和元素的化学焓

某元素化学焓为零的基准物应该是在 T_0 、 P_0 下含有该元素的最稳定物质,基准物之间无论通过什么样的化学反应都不能再释放出能量。按照这一定义,除了基准物外,一切物质的化学焓均为正值,化学焓为负的物质是不存在的。

表 1 某些元素的化学焓和基准物

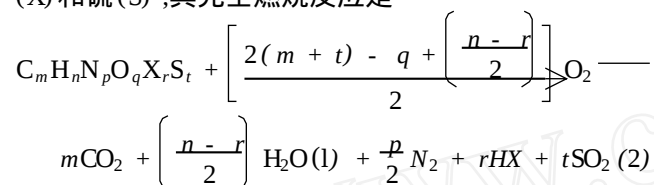
元素	基准物		化学焓/ kJ/mol	
	范良政	山内繁	范良政	山内繁
C	$CO_2(g)$	$CO_2(g)$	398.3	398.3
H	$H_2O(l)$	$H_2O(l)$	143.0	143.0
O	$O_2(g)$	$O_2(g)$	0	0
N	$N_2(g)$	$N_2(g)$	0	0
S	$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$	513.0	638.0
F	$FrF(s)$	$Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot F_2(s)$	353.8	254.4
Cl	$FrCl(s)$	$Cl_2(g)$	265.9	0
Br	$FrBr(s)$	$PtBr_2(s)$	228.2	24.4
I	$FrI(s)$	$KIO_3(s)$	178.0	674.0

J. Szargut^[7], 山内繁^[8]和范良政^[5]等都进行过化学焓的研究,一般先确定 O、N、C、H 4 种元素的基准物和化学焓,其他元素基准物是与已知化学焓的元素形成的各种化合物的比较得出的,表 1 为山内繁与范良政的基准物体系。当然这种选择仅根据现有化合物的生成焓数值,如果有新的化合物可靠的热力学数据,则基准物可能变更。而且,实际上许多物质,尤其是有机化合物,缺少生成焓数据;在许多情况下,物质的结构

很复杂,如污水中的有机污染物、微生物体等等。故必须提出未知生成焓时估算复杂物质化学焓的具体方法。

4 有机物质化学焓的估算法

按照范良政提出的方法,可假设一复杂物质 $C_m H_n N_p O_q X_r S_t$ 含有碳(C)、氢(H)、氮(N)、氧(O)、卤素(X)和硫(S),其完全燃烧反应是



式(2)中,下标 m 、 n 、 p 、 q 、 r 和 t 分别表示 1 mol 物质中 C、H、N、O、X 和 S 元素的摩尔数。在该反应方程中,氮元素的完全燃烧产物为氮气,其原因有二。一是因为氮气是 N 元素在标准状态下最稳定的、自然界中存在的物质,是 N 的基准物;二是虽然 N 元素可氧化为 NO_3^- 等形式,但部分反硝化细菌可利用 NO_3^- 还原为 N_2 得到能量,说明 NO_3^- 还含有可利用的能量,它不是 N 元素最稳定的存在形式。这一选择说明以热力学“死态”为基准来规定物质的化学能(焓),是与自然环境的实际状况相适应的。若该反应体系是 $T = T_0 = 298.15$ K 和 $P = P_0 = 101.3$ kPa 的稳流体系,动能和势能可忽略不计,体系与外界无热、功交换,则标准反应热(燃烧热,高热值)为

$$\Delta H_r^0 = m h_{CO_2}^0 + \left(\frac{n-r}{2} \right) h_{H_2O(l)}^0 + \frac{p}{2} h_{N_2}^0 + r h_{HX}^0 + t h_{SO_2}^0 - \left[\frac{2(m+t) - q + \left(\frac{n-r}{2} \right)}{2} \right] h_{O_2}^0 - h_{ch}^0 \quad (3)$$

由文献[6]查得: $h_{N_2}^0 = 0$; $h_{O_2}^0 = 0$; $h_{H_2O(l)}^0 = 0$; $h_{CO_2}^0 = 0$; $h_{SO_2}^0 = 215.888$ kJ/mol; $h_{HF}^0 = 112.703$ kJ/mol; $h_{HCl}^0 = 158.187$ kJ/mol; $h_{HBr}^0 = 167.320$ kJ/mol; $h_{HI}^0 = 173.594$ kJ/mol,代入上式并以 kJ/mol 表示得到

$$h_{ch}^0 = 215.888 t + (112.703, 158.187, 167.320, 173.594) r - \Delta H_r^0 \quad (4)$$

只要已知反应热(燃烧热),则可求得含有这些元素的复杂物质的化学焓。

但是,有机物燃烧的反应热数据并不完备;而且生物体内的有机物分解反应与燃烧的热量释放方式是有差别的。但可根据复杂物质中各组分以单质状态存在并且其性质具有加和性的假定,得到这类物质化学焓的估算公式为

$$h_{ch} = h_{Cm} + h_{H_2}(n-2q) + h_{N_2}p + h_{S_t} + (h_{F_2}, h_{Cl_2}, h_{Br_2}, h_{I_2})r \quad (5)$$

此时,将表 1 中范良政所采用的元素化学焓数值代入,并为使误差最小,引入修正因子 $\left(1 + 0.15 \frac{16q}{12m + 1.008n + 14p + 16q + W_{Xr} + 32t} \right)$ (W_X 为卤素的原子量),得

$$h_{ch}^0 = \left(1 + 0.15 \frac{16q}{12m + 1.008n + 14p + 16q + W_{Xr} + 32t} \right) \times \left[\frac{393.8m + 143n - 283.68q + 513t}{(353.8, 176.7, 228.2, 178)r} \right] \quad (6)$$

5 化学焓与水质指标的定量关系

笔者用式(6)计算了约 142 种常见有机化合物的化学焓值,这些有机物包括碳氢化合物(直链烷烃、烯烃、炔烃、芳香族化合物、脂环烃、卤代烃以及醇、酚、醚、醛和酮等)、蛋白质、脂肪酸、含氮化合物及部分合成有机物。同时计算了这些有机化合物的理论 COD 值与总有机碳 TOC 值。有机物化学焓与理论 COD 值的关系如图 1 所示,化学焓与 TOC 的关系如图 2 所示。图 1、图 2 中理论 COD 数值实际为根据有机物化学分子式计算求得的理论需氧量 ThOD。虽然在化学需氧量测定条件下,重铬酸钾不能使芳香烃等化合物完全氧化,但对城市污水中的很多有机物来说,所测得的 COD 一般为 ThOD 的 90%~95%左右^[3,9],对化学焓与 COD 的对应结果影响不大,故仍用理论 COD 表示。

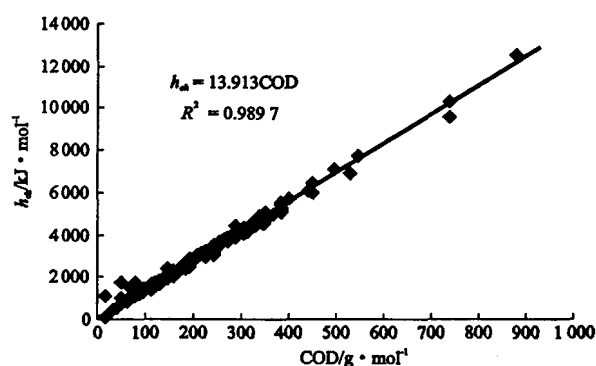


图 1 有机理论 COD 与化学焓关系

从图中可以看出化学焓与 COD 和 TOC 有很好的线性相关性。从图 1 中可得到如下关系

$$h_{ch} = 13.91 \text{ kJ/gCOD} \quad (7)$$

即每 g 有机物可测定的 COD 包含 13.91 kJ 的化学能。这一数值代表了污水中有机物的平均含能水平。由于

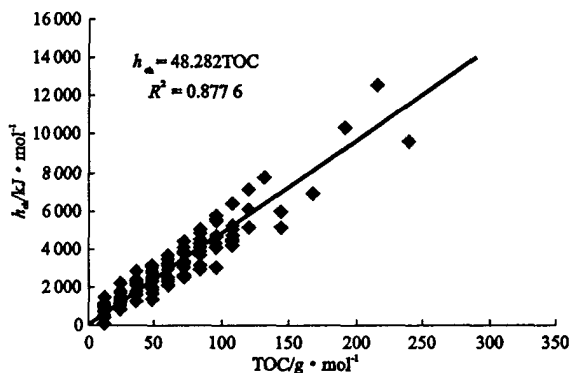


图 2 有机物化学焓与 TOC 关系

COD 分析实现容易,测定时间短(1~2 h),这一对应关系的建立使得根据处理厂日常分析数据进行能量和物料平衡更为方便。

对于污水污泥中的微生物体(细菌),污水处理厂通常采用挥发性悬浮固体(volatile suspended solid, VSS)指标来表示其数量,虽然该指标除了微生物群体外,还包含了一些非活性的难以被微生物降解的有机物质,但该指标很接近于微生物的总的数量,因而仍广为采用。一般用实验式 $C_5H_7NO_2$ 来表示微生物的成分组成^[10],根据这一计量关系,可求得 1 mol 细菌细胞的化学焓 $h_{ch, C_5H_7NO_2} = 2504.65 \text{ kJ}$,其摩尔重量为 113.056 g。若认为这 113.05 g 可由 VSS 指标表示的话,则微生物细胞的平均化学能含量为 22.15 kJ/gVSS。

TOC 代表了氧化过程中可形成的 CO_2 的数量,因而与理论 COD 量密切相关。图 2 中 TOC 与化学焓的关系也是线性的。分析中涉及的 142 种有机物可按不同碳原子数量分为几组,故图中具有相同 TOC 值的有机物其化学焓值沿垂直方向分布,各组按碳原子数量差别间隔。例如,第一组包含 12 g/mol 碳,包括氯仿($CHCl_3$)、甲酸(CH_2O_2)、甲醛(CH_2O)、尿素(CH_4ON_2)、甲醇(CH_4O)、甲烷(CH_4)和甲胺(CH_5N),以及甲硫醇(CH_4S)和盐酸甲胺(CH_6NCl)。这九个点在 $TOC = 12 \text{ g/mol}$ 处垂直分布,分子中氢原子数量越多其化学焓值越高。从图 2 中可得到以下关系,

$$h_{ch} = 42.28 \text{ kJ/gTOC} \quad (8)$$

有机物化学焓与 COD 的相关性要好于与 TOC 的相关性。在未知污水成分的情况下可以用式(7)和式(8)计算其中有机物的化学能值。

6 结 语

在污水处理能量分析的研究中,引入化学能概念,统一和确定化学焓计算的基准,并将其与常规水质指

标相耦合,主要意义有 4 点:

- 1) 统一和简化化学能的计算,使各种过程能量分析的结果以及不同形式的能量之间具有可比性;
- 2) 界定污水污泥有机污染物所含能源的概念,不仅是进行能量平衡分析的需要,也是能源开发、节能和综合利用的需要。例如,可据此有效评价剩余污泥所具有的能量,便于合理利用;
- 3) 采用 COD 这种易于测定的指标来换算污染物的能量水平可较接近于实际,也易于与常规的水质测定手段衔接。一定的污染物 COD 水平与一定的能量水平相对应,这种能量是包含在有机物 COD 中的。这样,污染物的能量定义便有了较为严密的工程内涵,也是进行污水处理工艺能量分析的基础。
- 4) 污水处理的生物化学过程本质上可看作能量的转化过程,这是能量分析的认识基础;化学焓所反映的仍然是能量的量变过程,未超出热力学第一定律范畴。

参考文献:

- [1] 高旭. 合建式完全混合活性污泥工艺的节能技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 1999.
- [2] [美] LARRY D, BENEFIELD, CLIFFORD W, et al. 废水生物处理过程设计[M]. 刑建, 段宁译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1984.
- [3] OWEN W F. 污水处理能耗与能效[M]. 章北平, 车武译. 北京: 能源出版社, 1989.
- [4] KORDS B. Berechnung der energiebilanz von klr-anlagen unter berücksichtigung zeitlicher schwankungen [D]. Dissertation für Doktor-Ingenieurs, Universität Karlsruhe, Schriftenreihe des ISWW Karlsruhe, 1999.
- [5] 蒋楚生, 何耀文. 工业节能的热力学基础和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [6] 陈文威, 李沪萍. 热力学分析与节能[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [7] SZARGUT J. International Progress in Second Law Analysis[J]. Energy, 1980, (5): 709 - 718.
- [8] 山内繁. エネルギー 4 有效利用のための化学熱力学序論[J]. 化学工業(日), 1980, (3 - 5): 25 - 29.
- [9] 顾夏声. 废水生物处理数学模式(第二版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- [10] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.

Research on quantitative correlation between chemical enthalpy of wastewater pollutants and their traditional water quality indexes

GAO Xu , GUO Jin-song , FANG Fang

(1. Key laboratory of the Three Gorges Reservoir Region 's Eco-Environment , Ministry of Education ,
Chongqing University , Chongqing 400030 , China ;

2. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering , Chongqing University , Chongqing 400030 , China)

Abstract : Thermodynamic approach is applied to energy utility of wastewater treatment process , definition and calculation of pollutants ' chemical energy would be primary. According to the First Law of Thermodynamics , the concept of pollutants ' chemical enthalpy advanced , and criterion for calculating chemical enthalpy is integrated , and enthalpy calculation method of complex organic substances established too in this paper. Then enthalpy was coupled with traditional water quality index-COD. Energy analysis conclusions of various processes in wastewater treatment and different classification energy can be comparable through the study , energy index becomes easy to be linked up with traditional water quality mensuration.

Key words : wastewater pollutants ; thermodynamics ; chemical enthalpy ; water quality index ; quantitative correlation

(编辑 姚 飞)

(上接第 115 页)

Experiments on the eutectic salt used as low temperature cool storage material

LI Xin-ren , TONG Ming-wei , WU Bi-rong

(College of Power Engineering , Chongqing University , Chongqing 400030 ,China)

Abstract : Binary eutectic salt is fit for low temperature cool storage in industry based on the theory of thermodynamics. Two sorts of binary eutectic salt were found by the experiments of freezing and melting. The thermophysical properties including freezing point , melting point , super - cooling degree and thermal stability during phase change process were investigated. The results show that these two sorts of binary eutectic salt are hope to be suitable for low temperature cool storage.

Key words : eutectic salt ; cool storage material ; low temperature cool storage

(编辑 陈移峰)