

高浓度难降解乳化废水湿式氧化动力学

唐文伟¹ 曾新平¹ 赵建夫² 顾国维²

(1. 同济大学化学系, 上海 200092; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 以高浓度难降解乳化废水为处理对象, 在 2 L 高压间歇反应釜中, 研究了温度对湿式氧化的影响和动力学特征。结果表明, 升高温度不但促使反应向直接氧化成终产物方向偏移, 也使中间产物加速氧化, 使 COD_{Cr} 和 TOC 去除率显著提高, 220 °C 时可分别达 86.4% 和 79.5%; 通用动力学模型能较好预测湿式氧化过程, 并得到基于 COD_{Cr} 的表观活化能: 有机物直接氧化成终产物为 6.19 kJ/mol; 中间产物氧化成终产物为 24.47 kJ/mol。

关键词 乳化废水 湿式氧化 动力学

Dynamics of wet air oxidation of high-strength refractory emulsification wastewater Tang Wenwei, Zeng Xinping, et al. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092

Abstract A systematic study on wet air oxidation (WAO) of high-strength refractory emulsification wastewater was performed in a 2-litre high-pressure batch autoclave, with emphasis on influence and dynamics characteristic of temperature to wet air oxidation. The experimental results indicated that rising temperature impelled the reaction leaning to oxidizing into the end result directly, making middle result oxidize at higher speed too, and making the removal rate of COD_{Cr} and TOC rise notably, up to 86.4% and 79.5% at the 220 °C. The general kinetic model could better predict wet air oxidation process and get apparent activation energy on COD_{Cr} : it was 6.19 kJ/mol when organic matter was oxidized end result directly and was 24.47 kJ/mol when middle result was oxidized end result.

Keywords: Emulsification wastewater Wet air oxidation (WAO) Dynamics

湿式氧化是在较高的温度 (125~350 °C) 和压力 (0.5~20 MPa) 下, 以空气或纯氧为氧化剂, 将液相中有机物氧化分解成无机物或小分子有机物的方法^[1]。与常规废水处理方法相比, 湿式氧化具有适用有机废水浓度高、处理效率高、二次污染低、反应速度快、可回收能量及物料等特点^[2], 目前受到环境界的广泛重视^[3~5]。

机械工业的乳化废水中有机物浓度高, 含表面活性剂、添加剂、矿物油等, 可生化性差。目前有效的处理方法主要为常规的物化或化学法, 如化学药剂破乳法、电解浮选法、膜分离技术等, 但二次污染较重, 处理成本高。乳化废水是在铝制品加工中产生, 废水水质: pH 9.02, COD_{Cr} 48000 mg/L, TOC 14220 mg/L, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 为 0.072, 属典型高浓度难降解有机废水。本文在研究温度对湿式氧化影响的基础上, 采用通用动力学模型进行分析, 以期能为工程设计提供指导。

1 研究方法

1.1 实验装置

湿式氧化实验装置如图 1 所示。

反应釜为 FYX-2a 型永磁旋转搅拌高压釜 (2 L), 由容器、搅拌装置、加热炉、冷却系统和控制系统等组成。反应釜由直流调速电机带动磁力耦合器进行搅拌, 并由控制器调节, 转速为 500 r/min。反应温度由加热炉通过智能控制器控制 (± 2 °C)。

1.2 实验方法

采用间歇湿式氧化, 氧化剂为氧气。试验时先加入 400

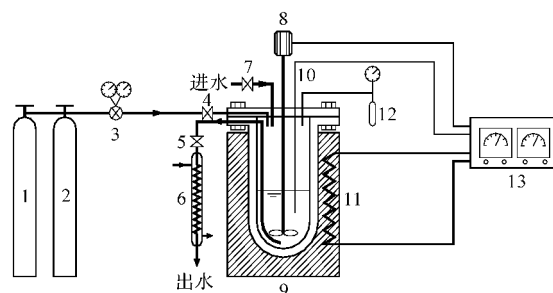


图 1 湿式氧化实验装置示意图

1. 氮气钢瓶; 2. 氧气钢瓶; 3. 减压阀; 4. 进气阀; 5. 出水阀; 6. 冷凝器; 7. 进水管; 8. 搅拌装置; 9. 高压釜; 10. 热电偶; 11. 加热炉; 12. 爆破阀; 13. 温控器

mL 水样, 密封反应釜, 充入过量氧气 (1.25 倍理论供氧量) 后加热, 达到预设温度时开启搅拌并维持在一定转速, 在预定时刻从冷凝器取样分析。

1.3 水质分析方法

COD_{Cr} 采用重铬酸钾法; TOC 采用 TOC 分析仪测定; pH 采用精密数显酸度计测定。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

从动力学分析, 温度对氧化速度的影响大都可用 Arrhenius 公式表示, 由于温度在指数项上, 因此对氧化速度影响比较敏感。从工程应用上看, 温度越高系统总压越大, 动力消

耗和系统热损失越高, 运行费用上升。选择适宜反应温度, 对湿式氧化技术的应用至关重要。温度对乳化废水湿式氧化影响见图 2~3。

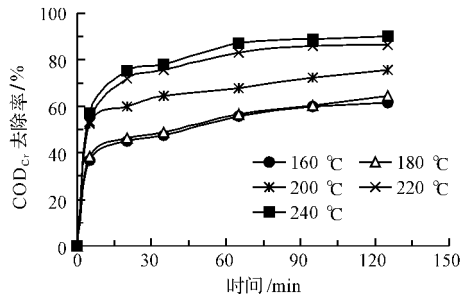


图 2 温度对 COD_{Cr} 去除率的影响

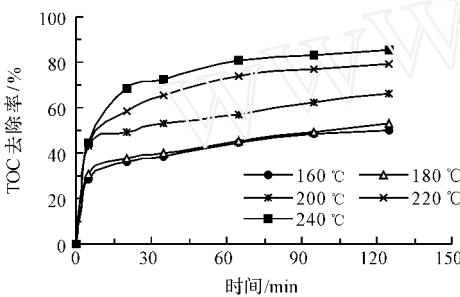


图 3 温度对 TOC 去除率的影响

结果表明, 温度是湿式氧化的关键影响因素, COD_{Cr}和 TOC 去除率随温度升高明显提高, 在 180~220 °C 之间变化极为显著, 220 °C 时分别高达 86.4% 和 79.5%, 从经济高效去除有机物角度看, 反应温度以 220 °C 为宜; 氧化初期速度快, 体现了表观自由基反应特征。

2.2 湿式氧化动力学

动力学研究有助于揭示反应历程, 了解反应机理及反应的限速步骤。对一个复杂废水而言, 从基元反应去推导动力学模式并不现实, 一般研究者均采用各种简化的经验或半经验模型, 以实验数据求解动力学参数。

通用动力学模型^[6](图 4 和公式 1) 以 3 个动力学参数关联了宏观有机物氧化和中间产物有机酸变化, 较好地揭示了一般有机物湿式氧化规律。

$$\frac{[A + B]}{[A + B]_0} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_1 - k_3}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1 + k_2) t} \quad (1)$$

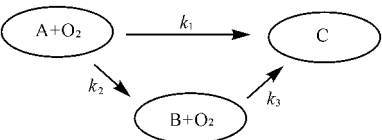


图 4 通用动力学模型图示

图中: A 为初始有机物和不稳定的中间产物(以 COD_{Cr} 或 TOC 表示); B 为低级有机酸(以 COD_{Cr} 或 TOC 表示); C 为氧化最终产物, 如 CO₂。式中下标 0 表示初始值, 且假定 [B]₀ = 0。

水质分析表明, 乳化废水中有机组分为聚醚、酚醚、添加剂及矿物油等, 其中主要有机物聚醚、酚醚等在湿式氧化过程中发生断链、开环及部分氧化, 生成低分子有机酸类、酮

类、醇类、烃类、低聚醚。这些中间产物部分直接氧化成 CO₂ 和水, 部分途径较稳定的中间产物如更低级的有机酸、醇、酮进一步氧化。因此可采用通用动力学模型近似描述乳化废水湿式氧化过程。

以图 2~3 数据用 Levenberg-Marquardt 非线性求解方法计算 k₁、k₂ 和 k₃, 如表 1 所示。结果表明, 基于 COD_{Cr} 或基于 TOC 的速度常数均表现出一致的趋势: k₁ 随温度升高而增大, 表明升高温度有利于有机物氧化成最终产物; k₃ 随温度升高增大更为明显, 说明升高温度更有利于中间产物氧化成最终产物; k₂/k₁ 随温度升高而减小, 可见温度升高更有利于反应向最终产物方向偏移, 有机物去除率显著提高。

表 1 乳化废水湿式氧化通用模型速度常数

指标	温度/°C	k ₁ /m·min ⁻¹	k ₂ /m·min ⁻¹	k ₃ /m·min ⁻¹	k ₂ /k ₁	去除率最大偏差/%
基于 COD _{Cr}	160	0.1664	0.2317	0.0037	1.3927	1.87
	180	0.1884	0.2576	0.0041	1.3673	1.50
	200	0.2123	0.1509	0.0042	0.7108	2.89
	220	0.2003	0.0906	0.0081	0.4526	2.04
	240	0.2247	0.0911	0.0102	0.4056	2.35
基于 TOC	160	0.1155	0.2224	0.0025	1.9255	1.12
	180	0.1399	0.2607	0.0027	1.8638	0.57
	200	0.1475	0.1646	0.0034	1.1158	3.51
	220	0.1480	0.1157	0.0070	0.7818	2.39
	240	0.1596	0.0774	0.0079	0.4850	1.95

从 ln(k) - 1/RT 关系(图 5~6) 可求得表观活化能和频率因子(见表 2)。结果表明, 实验温度范围内, 基于 COD_{Cr} 的表观活化能为: 有机物直接氧化成最终产物为 6.19 kJ/mol; 中间产物氧化成最终产物为 24.47 kJ/mol; 而基于 TOC 相应的表观活化能分别为 6.60 kJ/mol 和 29.87 kJ/mol。结合比较速度常数可知, 在较低温度下有机物氧化成最终产物和中间产物的反应均能较快进行, 因而具有较高有机物去除率, 中间产物氧化成最终产物的速度很慢, 升高温度后, 不但促使反应向直接氧化成最终产物方向偏移, 也使更多的稳定中间产物达到活化态而加速氧化, 这两种因素使有机物去除率显著提高。

采用上述动力学参数预测不同温度湿式氧化情况如图 7~8(图中符号为实验数据, 线为模型预测趋势) 所示。COD_{Cr}

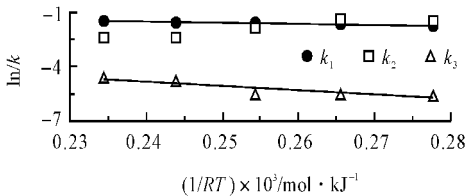


图 5 ln(k) - 1/RT 关系(基于 COD_{Cr})

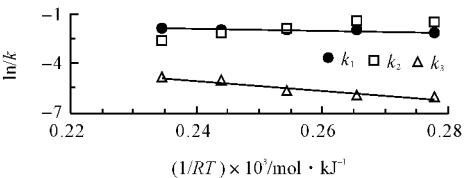


图 6 ln(k) - 1/RT 关系(基于 TOC)

表 2 通用模型表观活化能与频率因子

指标	Ea1/ kJ·mol ⁻¹	A ₁ / min ⁻¹	r ²	Ea3/ kJ·mol ⁻¹	A ₃ / min ⁻¹	r ²
基于 COD _{Cr}	6 19	0 957	0 9363	24 47	2 864	0 9344
基于 TOC	6 60	0 762	0 9276	29 87	8 525	0 9686

和 TOC 的预测值与实验值能较好吻合, COD_{Cr}和 TOC 去除率最大偏差分别为 2 89% 和 3 51% (见表 1), 而且该偏差发生在 200 °C 反应前期 (5 min), 工程上更关心一定反应时间 (如 1h 以后) 的去除率, 这时去除率最大偏差 COD_{Cr} 为 2 35%

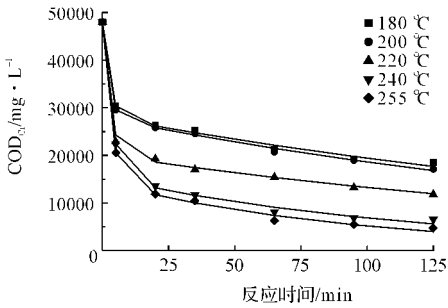


图 7 通用模型 COD_{Cr} 降解模拟值与实验值比较

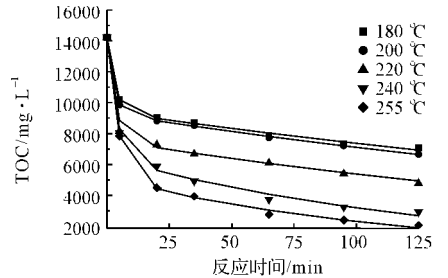


图 8 通用模型 TOC 降解模拟值与实验值比较

(240 °C), TOC 为 2 39% (220 °C), 其偏差较小, 可满足工程预测要求。

3 结 论

(1) 温度是乳化废水湿式氧化的关键影响因素, 升高温度不但促使反应向直接氧化成终产物方向偏移, 也使中间产物加速氧化, 使 COD_{Cr}和 TOC 去除率明显提高, 220 °C 时可达 86 4% 和 79 5%。氧化初期体现了表观自由基反应特征。

(2) 通用动力学模型能较好预测供氧充分的乳化废水湿式氧化过程, 基于 COD_{Cr} 表观活化能: 有机物直接氧化成终产物为 6 19 kJ/mol, 中间产物氧化成终产物为 24 47 kJ/mol。

参考文献

1 Mishra V S, Mahajani V V, Joshi J B. Wet air oxidation. Ind Eng Chem. Res, 1995, 34(1): 2~48
2 唐文伟, 赵建夫, 顾国维. 废水处理中湿式氧化技术研究进展. 上海环境科学, 1999, 18(5): 220~222
3 Debellement H, Foussard J N. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. Waste Management, 2000, 20(1): 15~25
4 Eftaxias A, Font J, Fortuny A, et al. Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 33(2): 175~190
5 Kacar Y, Aday E, Ceylan V K. Pretreatment of afyon alkaloid factory's wastewater by wet air oxidation (WAO). Water Research, 2003, 37(5): 1170~1176
6 Li L, Chen P, Gloyna E F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. J AICHE, 1991, 37(11): 1687~1697

责任编辑: 陈泽军 (收到修改稿日期: 2003-09-27)

(上接第 10 页)

参考文献

1 王罗春, 刘疆鹰, 赵由才等. 城市垃圾填埋场渗滤液特性及其处理. 污染防治技术, 1998, 11(2): 88~90
2 Franz-Josef G. Structural investigation of isolated aquatic fulvic and humic acids in seepage water of waste deposits by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Wat Res, 1997, (7): 1609~1618
3 Benfenati E. Comparative studies of the leachate of an industrial landfill by Gas chromatography/Mass spectrometry, liquid chromatography-nuclear magnetic resonance and liquid chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1999, 83: 1243~1256
4 Jean-Michel Laine. Ultra filtration of lake water: Effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP and flux. Jour AWWA, 1990, 82(12): 82~87
5 Kristina L inde. Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis. Desalination, 1995, 101: 21~30
6 Angelo Chinaese. Treatment of landfill leachate by reverse osmosis. Wat Res, 1999, 33: 647~652
7 Rautenbach R. High-pressure reverse osmosis and nanofiltration, a zero-discharge process combination for the treatment of waste water with severe fouling/scaling potential. Desalination, 1996, 105: 63~70

8 Dorte L. Jensen. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. Water Research, 1999, 33(9): 2139~2147
9 Zhao Youcai, Li Hua, Wu Jun, et al. Treatment of leachate by aged-refuse-based biofilter. Journal of Environmental Engineering, ASCE (USA), 2002, 128(7): 662~668
10 Zhao Youcai, Wang Luochun, Huang Renhua, et al. A comparison of refuse attenuation in laboratory and field scale lysimeters. Waste Management (USA), 2002, 22: 29~35
11 Zhao Youcai, Chen Zhugen, Shi Qingwen, et al. Monitoring and Long-term Prediction for the Refuse Compositions and Settlement in Large-scale Landfill. Waste Management & Research (Denmark), 2001, 19(2): 160~168
12 Zhao Youcai, Liu Jiangying, Huang Renhua, et al. Long-term Monitoring and Prediction for Leachate Concentrations in Shanghai Refuse Landfill. Water, Air, and Soil Pollution (The Netherlands), 2000, 122(3~4): 281~297
13 Li X, Zhao Q. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment. Chemosphere, 2001, 44: 37~43
14 黄君礼, 鲍治宇编. 紫外吸收光谱法及其应用. 北京: 中国科学技术出版社, 1992

责任编辑: 陈泽军 (收到修改稿日期: 2003-10-20)