

高浓度分散蓝染料废水的湿式氧化研究

曾新平¹ 唐文伟² 赵建夫³ 顾国维³

(1. 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092; 2. 同济大学化学系, 上海 200092; 3. 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 在 2 L 高压间歇反应釜中, 研究了湿式氧化对高浓度分散蓝染料废水处理的效果、反应温度的影响和动力学特征。研究表明: 温度是分散蓝染料废水湿式氧化的关键影响因素, 升温有利于氧化效果的提高; 进水 COD_{Cr} 46 710 mg/L 在 255 、1.25 倍理论供氧量下反应 2 h, COD_{Cr} 去除率达 72.1%, 可生化性显著提高, 色度完全被去除。建立了三参数通用动力学模型, 合理解释了湿式氧化过程。

关键词 分散蓝染料废水 湿式氧化 COD_{Cr} 动力学模型

染料种类有硫化、分散、酸性、碱性、中性、直接、还原、活性和阳离子等十多种, 品种达 500 多种。染料废水一般含有苯系、萘系、蒽醌系、卤化物、硝基物、苯胺和酚类等有机物, 有机物浓度和色度高、难降解物质多。一般采用二级生化加物化后处理工艺, 但对难降解有机物处理效果较差。本文的染料废水取自江苏某化工厂, 该厂生产分散兰 60# 染料, 属蒽醌型分散染料, 是以蒽醌酸酐与二甲基甲酰胺、甲基丙胺在乙醇溶剂中缩合而成, 回收溶剂后排放的废水中含有大量蒽醌系、乙醇等原料和中间体, 有机物浓度高, 可生化性差, 属于典型高浓度难降解有机废水, 目前缺乏经济有效的处理技术。

湿式氧化 (Wet Air Oxidation, WAO) 是在较高温度 (125 ~ 350) 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。与常规方法相比, 湿式氧化具有适用有机物浓度高、处理效率高、二次污染低、反应速度快、可回收能量及物质等特点^[1], 因而受到环境界的广泛重视。第一个 WAO 专利是 Strehlenert 于 1911 年提出, 20 世纪 60 年代以后, WAO 在回收纸浆化学品、污水厂污泥氧化和活性炭再生等得到了应用^[2], 从 20 世纪 70 年代至今, WAO 的研究和应用范围迅速扩展到有毒有害废水及废物的处理, 尤其在处理含酚、氰、腈等有毒有害物质方面有大量的文献报导, 研究内容从适用性深入到反应机理及动力学^[3-5]。

本文研究了分散蓝染料废水湿式氧化的处理效果和动力学特征, 为工程应用提供理论依据和技术指导。

1 实验装置、方法与实验水质

1.1 实验装置

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。反应温度由加热炉通过智能控制器控制 (±2)。

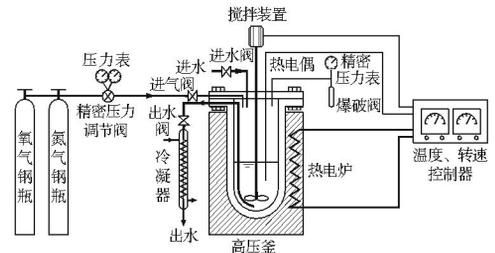


图 1 湿式氧化实验装置示意图

1.2 实验方法

采用间歇湿式氧化, 氧化剂为氧气。试验时首先加入 400 mL 水样, 密封反应釜, 充入定量氧气后加热, 达到预设温度时开启搅拌并维持在 500 r/min, 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。

1.4 废水水质

分散蓝染料废水水质指标见表 1。

表 1 废水水质分析

项目	pH	COD _{Cr} (mg · L ⁻¹)	TOC (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ /COD _{Cr}	TOC/COD _{Cr}
指标	11.07	46 710	12 640	0.150	0.277

第一作者: 曾新平, 女, 1969 年生, 在读博士生, 从事水处理技术教学及其研究开发工作。已发表论文 30 余篇。

2 实验结果与讨论

2.1 温度对湿式氧化的影响

在供氧 $PO_2 = 1.25PO_2^*$ (理论供氧) 下考察了温度对 WAO 的影响(图 2~4)。

结果表明: 温度对有机物氧化的影响非常显著, COD_{Cr} 和 TOC 去除率随温度升高明显提高; 前 20 min 反应速度快, 呈自由基反应特征, 此后反应速度有不同程度减缓; COD_{Cr} 去除率均高于 TOC 去除率, TOC 氧化有滞后。

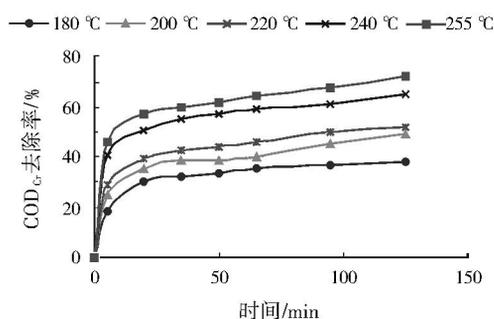


图 2 不同温度 COD_{Cr} 去除率~时间关系

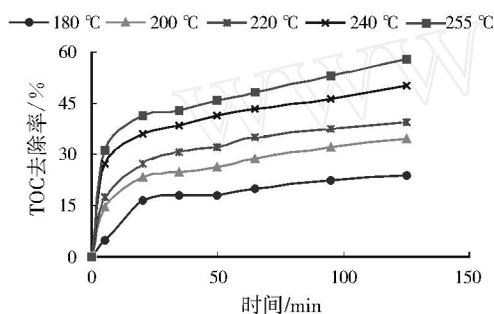


图 3 不同温度 TOC 去除率~时间关系

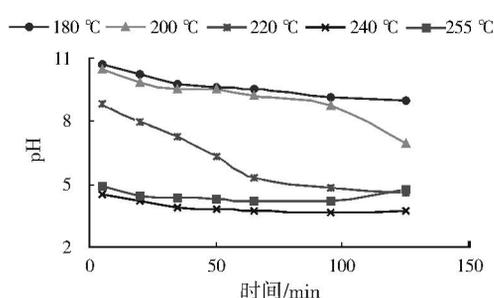


图 4 不同温度出水 pH~时间关系

图 4 显示了 WAO 中间产物有机酸与原水中碱性物质的消长规律: 低温下, 有机物氧化成 CO_2 速度和氧化成有机酸的速度以及有机酸氧化成 CO_2 的速度均较慢, 但产酸速度快于酸氧化速度, 有机酸积累和碱性有机物的氧化使 pH 下降; 温度升高, 有机物氧化速度加快, 因此在 220 °C 下, pH 下降较陡; 240 °C 和 255 °C 时反应初期酸碱物质即接近消长平衡, 反应后期总有机物浓度降低, 产酸速度下降, 最终出水的 pH 有所回升。

2.2 湿式氧化出水水质与可生化性变化

废水湿式氧化出水水质如表 2 所示。

表 2 湿式氧化出水水质 ($PO_2 = 1.25PO_2^*$, 2 h)

反应温度/	180	200	220	240	255
$COD_{Cr}/(mg \cdot L^{-1})$	28 820	23 790	22 300	16 370	13 030
COD_{Cr} 去除率/ %	38.3	49.1	52.3	65.0	72.1
$TOC/(mg \cdot L^{-1})$	9 647	8 279	7 642	6 280	5 334
TOC 去除率/ %	23.7	34.5	39.5	50.3	57.8
$BOD_5/(mg \cdot L^{-1})$	14 030	13 200	13 060	10 700	9 010
BOD_5/COD_{Cr}	0.487	0.555	0.586	0.654	0.691

结果表明: 湿式氧化后, B/C 比显著提高, 且温度越高, 提高幅度越大, 最高 B/C 达 0.691, 可生化性得到显著改善, 这是因为废水中大分子或难降解有机物大多氧化成 CO_2 或小分子易生化有机物; 此外, 出水呈无色透明, 脱色效果非常显著(色度从 5 万倍降到 50 倍以下)。可生化性提高和色度的去除均为后续生化处理提供了极为有利的条件。

2.3 湿式氧化动力学特征

动力学研究有助于揭示反应历程, 了解反应机理及限速步骤, 为工程设计提供指导并预测反应结果。通用动力学模型^[6](图 5 和公式 1) 以三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。

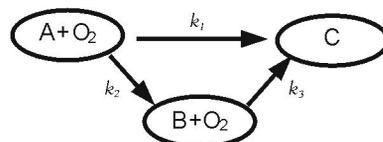


图 5 通用动力学模型图示

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

式中, 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 CO_2 , 式中下标 0 表示初始值, 且假定 $[B]_0 = 0$ 。

基于图 2、3 实验结果, 采用通用动力学模型拟合实验数据, 按 Levenberg-Marquardt (Microcal origin 程序) 非线性求解计算 k_1 、 k_2 、 k_3 列入表 3。

表 3 表明: k_1 、 k_3 随温度升高显著增大, k_2 随温度变化较小, 表明升温有利于有机物直接氧化成最终产物和中间产物氧化成 CO_2 ; 歧点值 k_2/k_1 表征反应途径的选择性, 该值越大, 表明反应偏向于生成中间产物方向, 反之则偏向于直接生成 CO_2 方向, k_2/k_1 随温度升高明显减小, 可见低温下反应偏向于生成中间产物低级酸, 因而有机物去除率不高, 高温下反应向终产物方向偏移。

表 3 分散兰废水湿式氧化通用模型速度常数

指标	温度/ / °C	总去除率 / %	k_1/min^{-1}	k_1 偏差 / min^{-1}	k_2/min^{-1}	k_2 偏差 / min^{-1}	k_3/min^{-1}	k_3 偏差 / min^{-1}	k_2/k_1	去除率最大 偏差/ %
基于 COD_{Cr}	180	38.3	0.055 1	0.004 1	0.125 6	0.011 9	0.001 1	0.000 16	2.281 5	0.82
	200	49.1	0.085 2	0.005 9	0.162 0	0.014 3	0.002 1	0.000 17	1.900 7	2.00
	220	52.3	0.101 8	0.006 5	0.163 0	0.013 4	0.002 2	0.000 18	1.601 7	0.79
	240	65.0	0.163 6	0.009 2	0.166 1	0.012 5	0.003 1	0.000 24	1.015 7	1.49
	255	72.1	0.199 0	0.011 3	0.167 4	0.013 1	0.004 0	0.000 28	0.841 4	0.72
基于 TOC	180	23.7	0.016 2	0.001 9	0.079 2	0.013 3	0.000 7	0.000 14	4.884 6	1.80
	200	34.5	0.048 0	0.004 5	0.173 9	0.020 1	0.001 5	0.000 12	3.627 1	0.62
	220	39.5	0.054 6	0.004 0	0.147 2	0.013 7	0.001 7	0.000 13	2.693 1	1.26
	240	50.3	0.105 2	0.007 2	0.205 8	0.017 7	0.002 4	0.000 15	1.955 2	0.72
	255	57.8	0.128 2	0.008 7	0.215 7	0.018 5	0.003 2	0.000 17	1.682 6	0.76

表 4 表观活化能与频率因子

指标	E_{a1} / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A_1 / min^{-1}	r^2	E_{a2} / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A_2 / min^{-1}	r^2	E_{a3} / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A_3 / min^{-1}	r^2
基于 COD_{Cr}	33.74	427	0.983 1	6.58	0.783	0.868 3	31.60	5.226	0.941 9
基于 TOC	52.21	20 450	0.942 2	23.32	47.163	0.857 2	35.55	10.365	0.941 5

由图 6、7 可得表观活化能 E_a 和频率因子 A (见表 4)。结果表明,基于 COD_{Cr} 的表观活化能为:有机物氧化成终产物为 33.74 kJ/mol,氧化成低级酸为 6.58 kJ/mol,由低级酸氧化成终产物为 31.60 kJ/mol,可见有机物氧化成低级酸的反应能较快进行,而直接氧化或低级酸氧化成终产物的速度很慢,升高温度主要加快了后两种途径的反应速度。

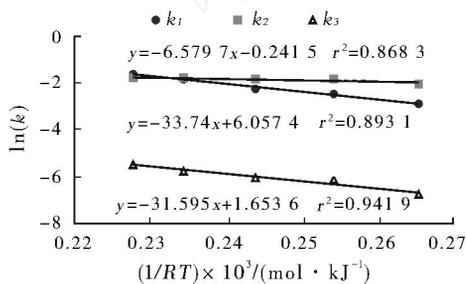


图 6 $\ln(k) - 1/RT$ 关系(基于 COD_{Cr})

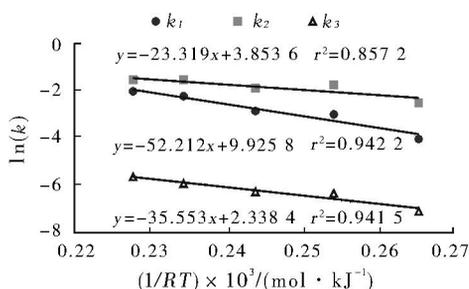


图 7 $\ln(k) - 1/RT$ 关系(基于 TOC)

由表 4 动力学参数预测 COD_{Cr} 和 TOC 降解情况(见图 8、9,图中符号为实验数据,线为模型预测), COD_{Cr} 和 TOC 预测值与实验值相当吻合, COD_{Cr} 和 TOC 去除率最大偏差分别为 2.00% 和 1.80%,说明该模型解释分散兰废水的湿式氧化宏观过程是合理的。

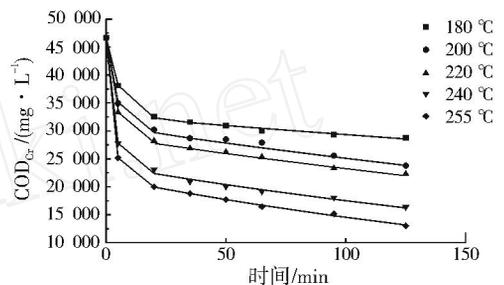


图 8 分散兰废水 COD_{Cr} 降解模拟与实验值比较

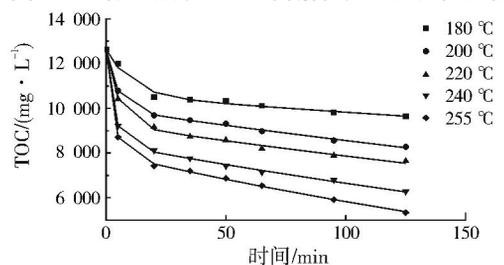


图 9 分散兰废水 TOC 降解模拟与实验值比较

3 结论

(1) 温度是废水湿式氧化的关键影响因素,升温能显著提高氧化效果。

(2) 进水 COD_{Cr} 46 710 mg/L 在 255 °C 反应 2 h, COD_{Cr} 去除率达 72.1%, 废水的可生化性从 0.15 上升到 0.69, 色度完全被去除(色度从 5 万倍降到 50 倍以下), 说明湿式氧化对该废水具有较好的处理效果, 是有效的预处理技术。

(3) 湿式氧化前期呈现自由基反应特征, 建立了三参数通用动力学模型, 该模型预测值与实验值能较好吻合, 基于 COD_{Cr} 的表观活化能: 有机物氧化成终产物为 33.74 kJ/mol, 氧化成低级酸为 6.58 kJ/mol, 由低级酸氧化成终产物为 31.60 kJ/mol。

电化学反应提高生物滤池的城市污水脱氮效果

张乐华^{1,2} 朱又春² 王亚林¹ 朱南文¹ 李勇² 贾金平¹

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 广东 510090)

摘要 为了探明电化学反应对废水生物处理效果的影响, 研制了电极-生物滤池以及相对照的普通生物滤池各一套。通过两套系统的对比试验, 了解电化学反应对生物处理过程的影响。试验结果表明, 电极-生物滤池与对照反应器相比较, COD_{Cr}和氨氮去除率提高不明显, 而总氮的去除率提高了 14.9%。

关键词 电极 电极-生物反应器 脱氮 城市污水

1992年, Mellor^[1]等提出电极-生物反应器的概念。1993年, Sakakibara^[2]等将反硝化细菌固定在阴极表面, 对地面水及饮用水中低浓度 NO₃⁻ 进行处理, 取得了很好的效果。Flora^[3]和 Sakakibara^[2]等在考虑了物质迁移速率、生物反应速率、电化学反应速率及所采用的电解质等各种因素后, 建立了电极-生物膜模型。报导表明, 当电流为 0~20 mA 时, 该模型与试验结果吻合良好, 并推测净脱氮率主要受电流密度的影响。近年来, 国内对生物膜电极法水处理技术的研究进展也较快^[4,5]。同济大学^[6]于 1996 年报道用电极-生物反应器进行反硝化处理的试验研究结果, 探索了阴极生物的驯化挂膜时间、电流密度、反应温度、进水总氮浓度等因素对反硝化效果的影响。高廷耀等研究的电极生物膜反硝化反应器, 获得较好的反硝化效果。曲久辉^[7]等提出了异养-电极-生物膜联合反应器去除地下水中硝酸盐的工艺, 反应器最大反硝化负荷为 10.68 g/(m³·h)。

但是, 上述研究仅仅是将电极生物膜用于地下水或饮用水的反硝化脱氮, 基本未涉及对废水或污水的处理及生物膜对其他污染物的降解能力^[8]。本文在过去研究工作的基础上^[9-11], 拟借鉴上述研究成果, 将电极反应过程引入城市污水的生物处理系

统, 通过试验初步探明在电极反应与生物协同作用下, 城市污水处理效果的变化。

本研究设计的电极-生物滤池是以活性炭生物滤池为主体, 引入电极系统。由于阳极和阴极的不同电化学反应, 使反应器内造成微区域或局部区域的氧化性(好氧)与还原性(厌氧)的交替环境^[11]。从而该反应器在作为普通生物反应器去除有机物的同时, 并达到作为电极-生物反应器具有高效反硝化效果的目的。试验中通过测定电极-生物滤池(对照反应器为生物滤池)对 COD_{Cr}、氨氮和总氮的去除效果, 以说明电化学作用对废水生物处理的影响。

1 试验装置

试验装置如图 1 所示。反应器均为自行研制, 外形尺寸相同, 筒体为 PVC 管, 有效直径为 19.5 cm, 反应区容积为 4.5 L, 属于下进水上出水的升流式反应器。电极-生物滤池在普通生物滤池的基础上加上电极系统。阳极为直径 3 cm 的石墨棒。阴极为均匀地环绕在 PVC 管内壁的 12 片普通铁板, 共宽 30 cm, 铁片长 15 cm, 故阴极电极面积共为 450 cm²。两反应器中均加有填料, 填料的总容积均为 4L。填料是活性炭和瓷珠的混合物, 混合比例

第一作者: 张乐华, 男, 1974 年生, 博士, 从事水处理研究工作。

参考文献

- Mishra V S, Mahajani V V. Wet air oxidation. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(1): 42~48
- Teletzke G H. Wet air oxidation. Chem. Eng. Pro., 1964, 60(1): 33~38
- Dietrich M J. Wet air oxidation of hazardous organics in waste water. Environ. Prog., 1985, 4(3): 171~177
- 唐文伟, 赵建夫, 顾国维, 等. 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

- Tang W W, Zeng X P, Zhao J F, et al. The study on the wet air oxidation of highly concentrated emulsified wastewater and its kinetics. Separation and Purification Technology, 2003, 31(4): 77~82
- Li L. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. J. AICHE., 1991, 37(11): 1687~1697

责任编辑: 陈泽军 (修改稿收到日期: 2004-11-03)