

温度对 WAO/CWAO 处理垃圾渗滤液的影响

李海生¹, 刘亮², 李鱼^{2*}, 刘光辉², 王健², 刘鸿亮¹

(1. 北京化学工程大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130023)

摘要:催化湿法氧化(CWAO)是用于处理有机废水十分有效的物理化学方法, 本实验将该方法用于垃圾渗滤液的处理. 使用 CWAO 处理垃圾渗滤液, 温度是一个重要的影响因素, 因此本研究着重研究温度对污染物去除效率、降解速率的影响, 建立了温度与速率常数之间的定量关系, 并初步考察了催化剂(Co/Bi)在降解垃圾渗滤液过程中的作用. 实验中利用高压反应釜并使用催化剂, 在封闭条件下对垃圾渗滤液进行处理, 研究温度对降解反应的影响. 结果表明: 有、无催化剂存在的条件下, 随着温度的升高, 总有机碳(TOC)和 COD 的去除率均显著增大; 用 Elovich 方程可以描述垃圾渗滤液降解反应的动力学过程, 速率常数 k 值随着温度的升高而逐渐增大, 并建立了速率常数 k 与温度的定量关系式; 反应液 pH 值在反应过程中先迅速降低, 之后缓慢上升, 主要由于反应初期生成了大量的有机酸, 而随着有机酸逐渐被降解, 反应液 pH 值缓慢上升. 通过本研究可知, 以 Co/Bi 作催化剂, 利用 CWAO 降解稀释后的垃圾渗滤液, 可以在较为温和的条件下达到较好的处理效果, 但本研究仅探讨了温度对催化湿法氧化降解垃圾渗滤液有较大的影响, 其它反应条件如氧化剂、催化剂用量以及垃圾渗滤液浓度等对 CWAO 法降解效率的影响还有待于进一步研究.

关键词:湿法氧化; 催化湿法氧化; 垃圾渗滤液; 温度

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0134-05

Effect of Temperature on Decomposition of Leachates by WAO/CWAO

LI Hai-sheng¹, LIU Liang², LI Yu², LIU Guang-hui², WANG Jian², LIU Hong-liang¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology; Beijing 100029, China; 2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: catalytic wet air oxidation(CWAO) is a very effective physical chemistry method to treat organic wastewater. In this experiment, CWAO is employed to reduce the organic compounds in the landfill leachates. Temperature is an important factor in treating leachates by CWAO, so the effect of temperature on the reduction efficiency and decomposition rate of organic pollutants is investigated emphatically and the quantificational relationship is established between the decomposition rates and temperatures used in this study. The function of Co/Bi catalyst for the reduction of landfill leachates is also discussed. The influence of temperature on the degradation of landfill leachates by CWAO is carried out in a sealed environment using catalyst. The resulted information shows that the reduction rate of total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) increases notably with increase in temperature with or without the catalyst, and that the Elovich equation can describe dynamics course of landfill leachates degradation well. Rate constant k also increases with increase in temperature and the quantificational relationship is established between the rate constant k and temperature; the main reason of pH value reducing rapidly at first and later rising slowly is that a large amount of organic acid is produced in the early period in the reaction and the organic acid is degraded gradually later. Degradation of landfill leachates by CWAO can reach better treatment efficiency in gentle condition with catalyst Co/Bi in this study. The temperature's relatively great impact on the reaction using CWAO is discussed only in the paper and the effects of the other reaction conditions such as oxidant and catalyst dosage and the concentration of wastewater on degrading efficiency by CWAO are to be focused on.

Key words: WAO; CWAO; landfill leachates; temperature

垃圾填埋过程中产生垃圾渗滤液是一种危害较大的高浓度有机废水, 对垃圾渗滤液进行有效地处理是十分迫切的问题^[1~3]. 目前对于垃圾渗滤液的处理方法主要有生物处理法和物理化学法^[4], 由于垃圾渗滤液中有机的浓度高、毒性大, 且会有较高浓度的氨氮, 因而采用生物法受到较大的限制. 目前常用于垃圾渗滤液处理的物理化学方法主要有光催化氧化、膜处理法、化学沉淀法、渗滤液回灌技术等, 其中膜处理的最大问题是膜污垢, 会堵塞膜孔, 对处理效率有很大影响, 化学沉淀法则易受 pH 值等条

件的限制, 而国内外关于光催化降解有机物的研究尚处于理论探索阶段^[7~10], 且垃圾渗滤液水质水量变化大, 有机物的浓度高、毒性大, 因此目前还没有十分切实有效的方法对其进行处理. 湿法氧化(WAO)是用于处理工业废水十分有效的物理化学

收稿日期: 2003-10-01; 修订日期: 2004-01-14

基金项目: 国家环保总局环境工程评估中心和吉林省环境保护补助资金资助项目.

作者简介: 李海生(1964~), 男, 博士研究生, 副研究员, 主要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.

* 联系人

方法,是指在高温、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,而近年来催化剂的加入——催化湿法氧化(CWAO)使其对高温、高压的条件大大降低了,从而应用更加广阔^[9],而且湿法(催化)氧化反应过程中也不会产生 NO_x 、 SO_2 、 HCl 、飞灰等二次污染物。本实验将该方法用于垃圾渗滤液的处理,其中,采用湿法氧化(WAO)、催化湿法氧化(CWAO)处理高浓度有机废水,温度是一个重要的影响因素^[10-12]。因此,本文着重考察温度对湿法氧化降解垃圾渗滤液中高浓度有机物质的影响,为预测不同温度下湿法氧化反应的速率以及建立湿法氧化工艺提供科学依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器

本实验采用 GSHA 型 1 L 强磁力搅拌高压釜(山东威海恒达化工仪表厂),配备磁力搅拌器、加热装置、冷却装置、气体、液体取样装置,见图 1。

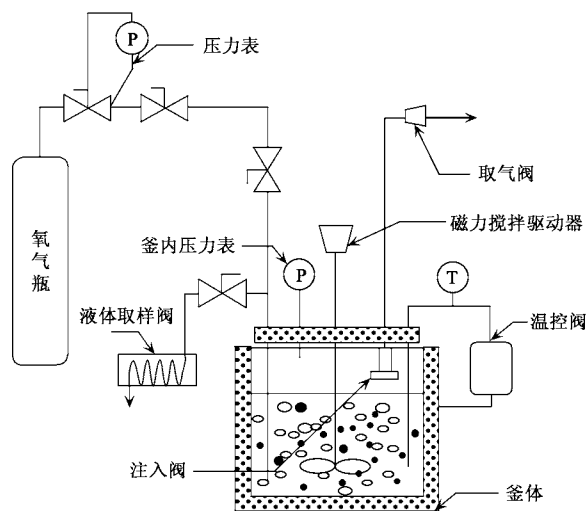


图 1 反应设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

1.2 催化剂的制备和表征

本实验采用多相催化剂(heterogeneous catalyst) Co/Bi 的混合氧化物,并利用金属硝酸盐分解的方法来制备,Co 和 Bi 的摩尔比为 5:1^[13]。

对该催化剂进行 XRD 的测试结果显示(图 2),XRD 主要检测到 Co_3O_4 晶形,而谱图上 Bi_2O_3 的晶形不明显,表明 Bi_2O_3 均匀分散在 Co_3O_4 表面上,并与 Co_3O_4 紧密结合,促进了 Co_3O_4 的催化能力。

1.3 垃圾渗滤液简介

实验所用垃圾渗滤液取自深圳电力集团公司垃

圾填埋场,原液化学需氧量($\text{COD}: 4.0 \times 10^4 \sim 4.4 \times 10^4 \text{ mg/L}$),总有机碳($\text{TOC}: 1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4 \text{ mg/L}$),将原液稀释 40 倍之后作为反应液进行相应实验。

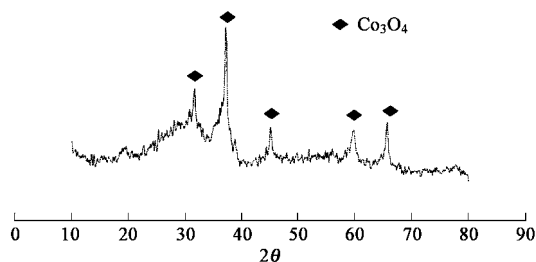


图 2 Co/Bi 催化剂的 X 射线衍射

Fig.2 XRD pattern for Co/Bi catalyst

1.4 实验步骤

在每次实验开始之前,须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 600 mL 于反应釜中(用催化湿法氧化法降解时,须加入 0.5 g 的 Co/Bi 催化剂),加盖密封,搅拌速度为 500 r/min,氧气分压为 0.5 MPa,加热到设定温度(220 ~ 300 °C),作为 0 点计时取样,之后测定反应液 TOC(岛津 TOC-5000A 型总有机碳测定仪)和 COD(重铬酸钾法)。

2 结果与讨论

2.1 温度与垃圾渗滤液中有机物去除率的关系

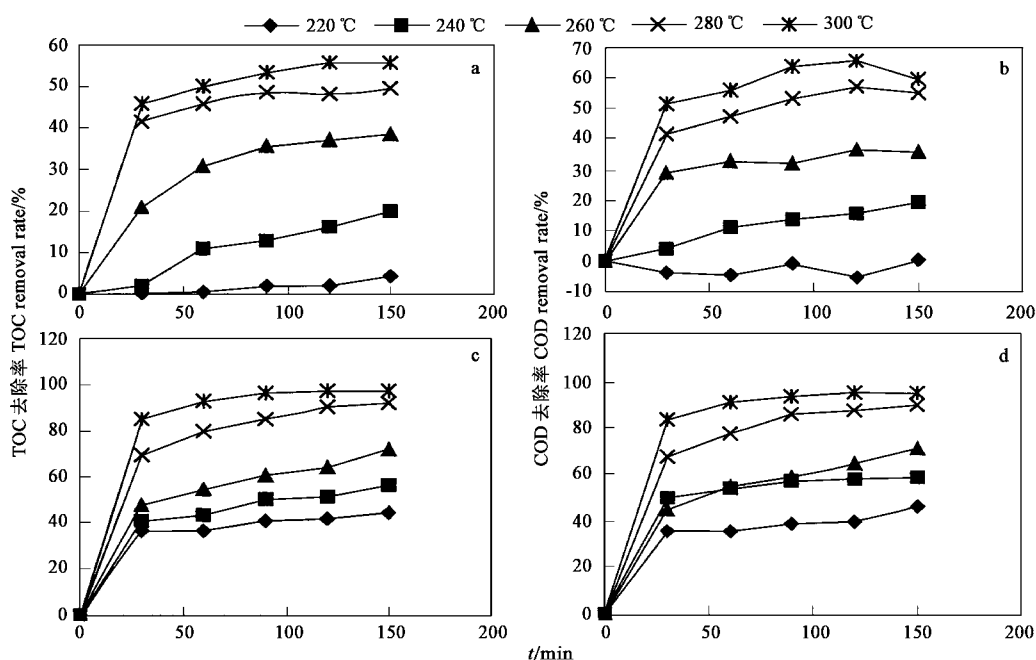
不同温度下,反应液 TOC 和 COD 的去除率见图 3。由图 3 可以看出,在有催化剂或无催化剂情况下,随着温度的增加,垃圾渗滤液 TOC 和 COD 的去除率均明显增大,如在无催化剂时,220 °C、150 min 时 TOC 和 COD 的去除率分别为 4.25 % 和 0.31 %,而 300 °C、150 min 时 TOC 和 COD 的去除率已达到 55.58 % 和 60.15 %,分别提高了 51.33 % 和 59.84 %。同时由图 3 还可以看出,在有或无催化剂情况下,温度越高,降解反应越快。

2.2 同温下催化剂对垃圾渗滤液有机物去除率的影响

图 4 为有催化剂和无催化剂情况下,反应时间为 150 min 的 TOC 去除率随温度变化的曲线。由图 4 可以看出,催化剂的加入明显增加了反应液 TOC 的去除效率;在 220 °C 时,无催化剂时,TOC 的去除率仅为 4.25 %,而有催化剂时,TOC 的去除率可以达到 44.69 %,提高了 40.44 %;在 300 °C 条件下,有催化剂时 TOC 的去除率比无催化剂时提高了

41.75%,表明催化剂的加入提高了垃圾渗滤液的降解效率,即催化剂的使用降低了反应条件,使得湿法

氧化降解有机物可以在较为温和的条件下达到相应的去除效果。



(a. kinetics of TOC at different temperatures with oxygen only; b. kinetics of COD at different temperatures with oxygen only; c. kinetics of TOC at different temperatures with cat. present; d. kinetics of COD at different temperatures with cat. present)

图3 温度对 TOC 和 COD 去除效率的影响

Fig.3 Effect of temperature on the removal efficiencies of TOC and COD

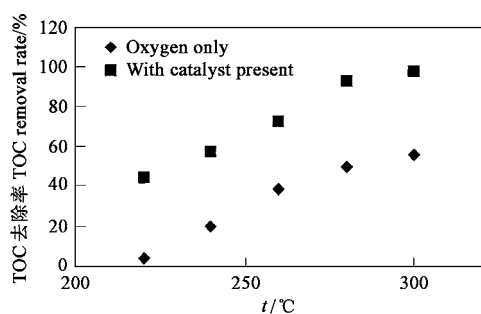


图4 催化剂对 TOC 去除率的影响

Fig.4 The effect of catalyst on the TOC removal efficiencies

2.3 温度对反应液 pH 值的影响以及 pH 与 TOC 去除率的关系

图5为有催化剂存在的条件下,220 °C时,TOC去除率与pH值之间的关系。从图5可以看出,在从0~30 min,TOC的去除率迅速达到44.69%,随后缓慢上升;而与之相对应pH值在0~30 min迅速下降至6.9,经过一段缓慢下降后开始缓慢上升,表明在CWAO降解垃圾渗滤液的过程中,有机物分解的初期同时会产生大量的有机酸^[10],因而使pH值

迅速降低;随着反应的继续,有机酸逐渐被降解,反应混和液的pH值缓慢上升,TOC的去除率也缓慢上升,降解反应速度较慢。

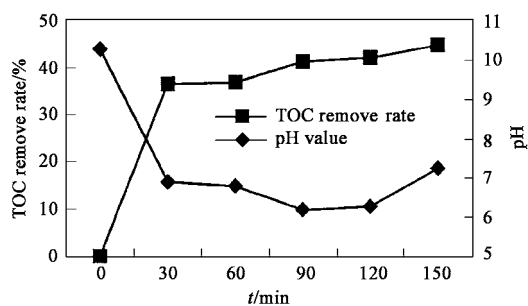


图5 反应液 pH 值与 TOC 去除率的影响

Fig.5 Relationship between pH and the TOC removal efficiencies

图6为各温度下pH值随时间的变化趋势。由图6可以看出,随着时间的推移,pH呈现出首先迅速降低至最低点,之后缓慢上升,最后趋向平衡的趋势。温度越低,pH值达到最低点的时间越长,最低点pH值越小,pH值达到平衡时的值也越小,表明温度

越低,降解反应越慢,因而下降到最小 pH 所用时间越长;温度越低,降解的选择性越差,有机酸生成较多,因而最低点和最终 pH 值越小^[10].

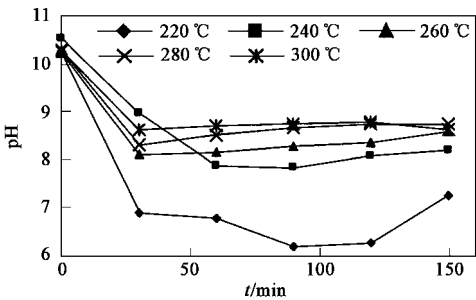


图 6 不同温度条件下反应液 pH 随时间的变化

Fig. 6 Time-varying pH in reaction solutions at different temperatures

2.4 垃圾渗滤液降解动力学

用 Elovich 方程 ($H = a + b \ln t$) 对 WAO/CWAO 降解垃圾渗滤液在各温度下的 TOC 去除量 (浓度的降低量来表示) 的动力学数据进行拟合,拟合的参数见表 1.

表 1 不同温度下 TOC 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of TOC at different temperatures						
t/ °C	Oxygen only			With catalyst present		
	K	a	r	k	a	r
220	0.4057	-0.1869	0.8763	2.0004	7.053	0.9287
240	1.3985	-1.0379	0.8374	3.5509	2.6769	0.9573
260	3.0473	-0.4852	0.9879	5.2720	-1.1691	0.9792
280	3.8826	0.7424	0.9862	7.3945	0.6297	0.9973
300	4.3758	0.6944	0.9905	7.6214	1.7456	0.9806

由表 1 可以看出,Elovich 方程可以较好地描述 WAO 和 CWAO 法降解垃圾渗滤液的动力学过程 (置信水平 $\alpha = 0.01$, 样本数 $n = 6$, 线性相关系数 $r > 0.8374$). 参数表中 k 值与反应的速率常数直接相关, k 值越大,反应速率越快.从表 1 可以看出随着温度的升高, k 值逐渐增大,即随着温度的增加,反应速率增大,温度的升高加快了反应的进行.同时从表中还可以看出,在同样的温度下,有催化剂条件下的反应速率比无催化剂时高得多,即催化剂的使用加快了湿法氧化反应的速率.

以上是从实验得到反应速率随温度的升高呈显著增大的趋势,也可从碰撞理论和过渡态理论解释温度与反应速率之间的关系.

(1) 碰撞理论 碰撞理论认为分子之间必然要

经过有效碰撞才能发生化学反应,即只有那些移动能远高于平均移动能的气体分子,由于碰撞比较剧烈,才足以破坏反应物分子的化学键而变为产物分子,有效碰撞才能发生.将在一定温度下气体分子中能量超过一定数值 (活化能 E) 的分子所占的分数当作有效碰撞在总碰撞中所占的分数,根据能量分配定律 $\frac{n_E}{n} = e^{-E/Rt}$,按照碰撞理论分子反应速率为 $r = Z_{AB}e^{-E/Rt}$,其中 Z_{AB} 为双分子在单位时间单位体积的总碰撞数.

(2) 过渡态理论 过渡态理论认为,反应物分子在有效碰撞中形成一个不稳定的活化络合物 (过渡态),该活化络合物极不稳定,一方面能分解为原来的反应物分子,另一方面也可能分解为产物,认为反应速率正比于单位时间单位体积内活化络合物分解的分子数.考虑双分子反应: $A + B \rightleftharpoons X^\ddagger \rightarrow \text{产物}$,因而过渡态的浓度为 $c_x^\ddagger = K^\ddagger c_A c_B$,最终反应速率取决于平衡浓度 c_x^\ddagger 和分解速率 k^\ddagger ,即 $r = k^\ddagger c_x^\ddagger$,该理论认为活化络合物的分解可以看作其中一个比较松懈的键因震动而发生断裂引起的,因此 k^\ddagger 可以通过单位时间内导致活化络合物分解的振动频率来计算,由量子力学知道,分子中振动自由能 (ε) 与振动频率 (ν) 来计算,即 $\varepsilon = h\nu = (R/N_0) T$,因而

$$k^\ddagger = \frac{Rt}{hN_0}, \text{ 所以 } r = \frac{Rt}{hN_0} c_x^\ddagger = \frac{Rt}{hN_0} K^\ddagger c_A c_B.$$

由上述理论可知,随着温度升高,分子有效碰撞所占比例越大,活化络合物分解越快,因而反应速率越快.

2.5 温度与反应速率之间的关系

速率常数 k 与温度 T 之间存在如下关系: $\ln(k) = a - b/Rt$ ^[10, 11],因而用 $\ln(k)$ 对 $1/t$ 作图,就可以求出 a 和 b 的值,从而得到 k 与温度 t 的定量关系模式,其中 R 是气体常数.经计算得到结果见表 2,其中 $a = 0.01$, $n = 6$, $r > 0.9408$.

表 2 温度与反应速率 k 定向的关系

Table 2 Correlation of solution temperature and k				
	a	b	r	Equations
Oxygen only	16.291	68998	0.9408	$\ln(k) = 16.291 - 68998/Rt$
With cat. present	10.693	40486	0.9718	$\ln(k) = 12.717 - 49092/Rt$

3 结论

(1) 有、无催化剂存在的条件下,随着温度的升高,TOC 和 COD 的去除率均显著增大;不同温度条

件下,有催化剂时,TOC 和 COD 的去除率比无催化剂时有明显地提高,即催化剂加快了降解反应.

(2)用 Elovich 可以描述垃圾渗滤液降解反应的动力学过程,速率常数 k 值随着温度的增加而逐渐增大,建立了速率常数(k)与温度的定量关系式.

(3)pH 值在反应过程中先迅速降低,随后缓慢上升,主要由于反应初期生成了大量的有机酸,随着有机酸逐渐被降解,反应液 pH 值缓慢上升.

(4)以 Co/Bi 作催化剂,利用 CWAO 降解稀释后的垃圾渗滤液,可以在较为温和的条件下,达到较好的处理效果,例如初始垃圾渗滤液 COD 浓度为 1000 mg/L,在温度为 280 °C,氧分压 0.5 MPa,催化剂用量为 0.5 g 的条件下反应,反应后垃圾渗滤液 COD 浓度为 94.31 mg/L,且反应在全封闭条件下进行,未产生 NO_x、SO₂、HCl、飞灰等二次污染物.但本文仅探讨了温度对垃圾渗滤液降解的影响,其它反应条件如氧化剂、催化剂用量以及垃圾渗滤液浓度等对 CWAO 法降解效率的影响以及对垃圾渗滤液中氨氮的降解还有待于进一步的研究.

参考文献:

- [1] 张懿. 城市垃圾填埋场渗滤液的处理技术综述[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(5): 63 ~ 65.
- [2] Davoli E, Gangai M L, Morselli L, Tonelli D. Characterization of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS [J].

Chemosphere, 2003, 51: 357 ~ 368.

- [3] Butt T E, Oduye mi 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] 唐受印. 废水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [5] 蒋彬, 吴浩汀, 徐亚明. 浅谈城市垃圾填埋场渗滤液的处理技术[J]. 江苏环境科技, 2002, 15(1): 32 ~ 34.
- [6] 赵庆良, 李湘中. 垃圾渗滤液中的氨氮对微生物活性的抑制作用[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(6): 1 ~ 4.
- [7] 罗建中, 齐水冰. 光催化氧化法处理垃圾填埋场渗滤液的研究[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(2): 63 ~ 65.
- [8] 张跃升, 松全元. 物理化学法处理垃圾填埋场渗滤液研究进展[J]. 城市环境, 2002, 16(1): 38 ~ 40.
- [9] 潘胜胜, 汤金辉. 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中氨氮的试验研究[J]. 桂林工学院学报, 2003, 23(1): 89 ~ 91.
- [10] Zhu Wan-peng, Bin Yue-jing. Application of catalytic wet air oxidation for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater[J]. Water Research, 2002, 36: 1947 ~ 1954.
- [11] Wu Qiang, Hu Xi-jun. Kinetics study on catalytic wet air oxidation of phenol[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 923 ~ 928.
- [12] Tang Wen-wei, Zeng Xing-ping. The study on the wet air oxidation of highly concentrated emulsified wastewater and its kinetics[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31: 77 ~ 82.
- [13] Imanura 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.