

超临界水氧化法处理糖蜜酒精废液的研究

陈孟林¹, 吴颖瑞¹, 何星存¹, 唐明明², 刘 葵²

(1. 广西师范大学资源与环境学院, 广西 桂林 541004;

2. 广西师范大学化学化工学院, 广西 桂林 541004)

摘要:利用间歇高压反应釜,对超临界水氧化法处理糖蜜酒精废液的过程和动力学进行了研究,结果表明适宜的氧气供应量为理论需氧量的 4~6 倍;COD_{Cr}去除率随着反应温度和反应时间的增加而提高,但反应时间超过 10 min 后,COD_{Cr}去除率的提高变得很缓慢;提高反应温度是提高废液最终处理深度的有效方法;废液 COD_{Cr}的去除动力学可用三阶段动力学模型来描述,COD_{Cr}和氧气的反应级数分别是 1 和 0,每段内的反应速率常数与温度的关系符合 Arrhenius 公式;在 400℃下反应 15 min,COD_{Cr}去除率在 99.93% 以上。

关键词:超临界水氧化;糖蜜酒精废液;动力学

中图分类号:X703.1;X797

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0135-04

Study on supercritical water oxidation in treating molasses alcohol wastewater

CHEN Meng-lin¹, WU Ying-rui¹, HE Xing-cun¹, TANG Ming-ming², LIU Kui²

(1. School of Resources and Environmental Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: The tests for the treatment of molasses alcohol wastewater by supercritical water oxidation (SCWO) were carried out in a batch reactor. The kinetics of the COD_{Cr} removal and the influences of O₂ partial pressure, reaction temperature and reaction time on the SCWO were studied. The results indicate that the proper O₂ supply is 4-6 times of the theoretical required amount. The removal rate of COD_{Cr} increases with the increasing of reaction temperature and reaction time, but it is not significant when the reaction time exceeds 10 minutes, increasing the reaction temperature is useful to improve the final removal rate of COD_{Cr}. The kinetics of the COD_{Cr} removal can be described by three-step reaction kinetic model which is one in COD_{Cr} and zero in oxygen by reaction order. The relationship between the rate constant and reaction temperature can be satisfactorily described as Arrhenius law. The removal rate of COD_{Cr} can be over 99.93% after reacting for 10 min at 400℃.

Key words: supercritical water oxidation (SCWO); molasses alcohol wastewater; kinetics

超临界水氧化法(SCWO)是有机物和空气或氧气等氧化剂在超临界水中进行氧化反应而去除有机物的湿式氧化法,这是一种对高浓度、难降解有机废水处理行之有效且能源可回收的先进治理技术。在美国、德国、日本等国已有不同规模的 SCWO 工业化设备投入运行,主要用于处理城市污泥、各种有机废水(废液)和分解二恶英等^[1]。在我国,科研工作者也进行了 SCWO 的相关研究,如研究 SCWO 处理磺酸萘^[2]、含油废水^[3]等。

制糖业在国民经济中占有重要地位,为了充分利用副产物资源,大部分糖厂利用糖蜜发酵生产酒精,每生产 1 m³ 酒精同时要排放 13~15 m³ 酒精废液。糖蜜酒精废液中有机物质量分数接近 10%,COD_{Cr}和 BOD₅ 浓度分别高达 100~140 g/L 和 50~70 g/L,色度值也很高,是一种很难处理的有机废

水,其治理一直是人们极为关注的课题。先后出现了许多治理方法^[4],如农灌法、浓缩处理法(焚烧、生产有机肥等)、厌氧-好氧法、有效微生物群技术、生产生物制品等,由于这些方法各有利弊且适用场合也有一定的限制,所以目前还没有一种理想的治理方法被厂家所普遍接受。笔者认为超临界水氧化法是治理糖蜜酒精废液潜在的新技术之一,目前尚未发现该方面的研究报道,但对有机物浓度相对较低的其他类型的酒精废水,已有研究者用 SCWO 法进行初步研究^[5-6],如对 COD_{Cr}为 19 826 mg/L 的酒精废水,在 440℃、24 MPa 的超临界条件下氧化 79 s, COD_{Cr}的去除率可达 99.2%。本文利用间歇高压反应釜,对超临界水氧化法处理糖蜜酒精废液的过程和动力学进行了研究。

收稿日期:2005-12-28

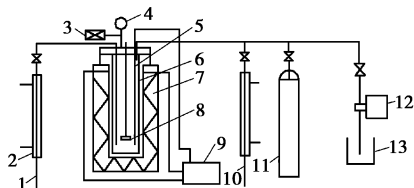
基金项目:广西青年科学基金资助项目(0135031)

作者简介:陈孟林(1965-),男,博士,教授,主要从事水处理技术、传质与分离工程方面的研究, chmlh@gl.gx.cninfo.net。

1 试验部分

1.1 试验装置

图 1 所示为试验装置流程示意图,其中:反应器为大连精艺反应釜有限公司制造的 CQF 0.5 磁力驱动搅拌反应釜,高压泵为慈溪市机泵厂制造的 ZJ-2.5/40.0 柱塞计量泵。



1—水样管;2—水冷器;3—安全阀;4—压力表;5—热电偶;
6—高压釜体;7—加热外套;8—搅拌桨;9—温控仪;
10—气样管;11—氧气瓶;12—高压泵;13—废液槽

图 1 超临界水氧化试验装置流程示意图

1.2 试验方法

糖蜜酒精废液取自广西省柳州拉堡糖厂酒精车间,超临界水氧化试验前经中和、絮凝沉降^[7]及浓缩等预处理,经预处理后的浓缩废液的 COD_{Cr} 为 215 ~ 224 g/L、 $\text{pH} = 8.0$ 。试验时,预先在清洗过的反应釜内加入一定体积的水,然后由高压氧气瓶充入一定量的氧气,加热到一定温度后,用高压泵打入一定体积的经过预处理的糖蜜酒精浓缩废液,浓缩液与预先加入的水混合后 COD_{Cr} 浓度在 120 g/L 左右。反应一段时间后从取样阀(液相阀)取出,得到的处理液用重铬酸钾法测定 COD_{Cr} 。

2 结果与讨论

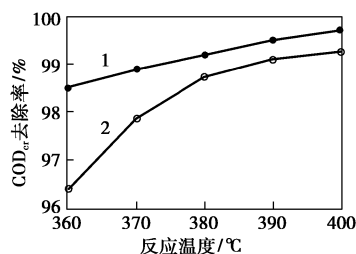
2.1 操作参数对处理过程的影响

2.1.1 反应温度的影响

温度对于超临界水氧化过程是至关重要的影响因素。温度对反应速率常数和反应物浓度产生影响:温度越高,反应速率常数越大,反应速度就越大;对恒压过程,温度升高,反应物浓度降低,反应速度就降低。反应速度总的结果是升高还是降低,取决于两者所占优势。但对该试验系统,反应器为间歇反应釜,容积恒定,温度升高,压力也升高,反应物浓度不会因此而降低,因而不存在后一方面的影响。

在一定条件(相同的氧气初始分压和反应时间,氧气初始分压为 6 MPa)下,对不同的反应温度进行糖蜜酒精废液的超临界水氧化试验,得到图 2 所示的反应温度与 COD_{Cr} 去除率的关系曲线。图 2 表

明:反应温度越高,反应速度越高, COD_{Cr} 去除率越大。这与上面的分析是一致的。同时还可看到:随着反应温度的升高和反应时间的增加,反应温度升高对 COD_{Cr} 去除率提高的影响是逐步降低的。



反应时间:1—5 min;2—1 min

图 2 反应温度对 COD_{Cr} 去除率的影响

2.1.2 氧气分压的影响

充足的氧气浓度是保证氧化过程中有机物分解的必要条件,氧气分压在一定范围内对氧化速度有直接影响,为使有机物快速、充分氧化分解,通常加入过量的氧气,但氧气分压超过一定值后再增加对 COD_{Cr} 去除率的提高已不显著。表 1 所示为反应温度 400℃、反应时间 5 min 条件下,不同初始氧气分压下的试验结果。

表 1 不同初始氧气分压下的超临界水氧化试验结果

初始氧气分压/MPa	2.0	4.0	6.0
COD_{Cr} 去除率/%	99.58	99.68	99.70

由表 1 可知:初始氧气分压从 2.0 MPa 提高到 4.0 MPa 时,可将 COD_{Cr} 去除率提高 0.1%,处理水的 COD_{Cr} 可降低 100 mg/L 以上;当初始氧气分压超过 4.0 MPa 时, COD_{Cr} 去除率的提高已不显著。由此可知,该试验系统适宜的初始氧气分压为 4.0 ~ 6.0 MPa,此时相应的氧气供应量约为理论需氧量的 4 ~ 6 倍。

2.1.3 反应时间的影响

图 3 为反应时间对 COD_{Cr} 去除率影响的关系曲线图(氧气初始分压为 6 MPa)。由图 3 可知:随着反应时间的增加, COD_{Cr} 去除率提高,但糖蜜酒精废液中的有机污染物绝大部分是在最初的 1 min 内被氧化降解,当反应时间超过 10 min 后, COD_{Cr} 去除率的提高速率变得很缓慢,其主要原因是糖蜜酒精废液浓度高,成分复杂,有一部分污染物在试验温度下较难被氧化,反应速度较慢,所以反应一段时间后, COD_{Cr} 去除率的提高变得缓慢,如要提高废液的最终处理深度,有效的方法是提高反应温度。从图 3 显

示所能达到 COD_{Cr} 的去除率及相应出水的 COD_{Cr} 值来看,超临界水氧化法是处理糖蜜酒精废液的有效方法,在 $380^{\circ}C$ 下反应 10 min、 $390^{\circ}C$ 下反应 5 min 或在 $400^{\circ}C$ 下反应 1 min, COD_{Cr} 去除率在 99.30% 以上,处理水可达到《污水综合排放标准 GB 9878—1996》的三级标准;如在 $400^{\circ}C$ 下反应 10 min, COD_{Cr} 去除率达 99.90% 以上,处理水可达到二级排放标准;如在 $400^{\circ}C$ 下反应 15 min, COD_{Cr} 去除率在 99.93% 以上,处理水可达到一级排放标准。

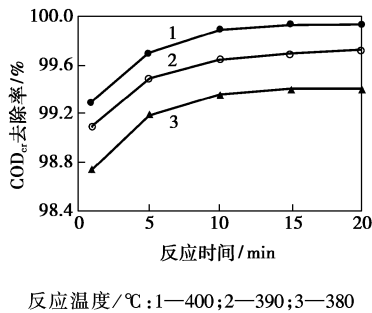
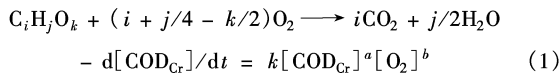


图3 反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

2.2 反应动力学研究

糖蜜酒精废液成分复杂,以总有机物的形式 $C_iH_jO_k$ 来表示所有的污染物,以 COD_{Cr} 表示污染物的浓度。总反应方程式和动力学方程式分别为^[8-9]:



式中: t 为反应时间, min; k 为反应速率常数; a, b 分别是 COD_{Cr} 和氧气的反应级数。

以 x 表示 COD_{Cr} 的去除率,则式(1)可写成:

$$dx/dt = k(1-x)^a[COD]_0^{a-1}[O_2]^b \quad (2)$$

式中: $[COD_{Cr}]_0$ 为初始 COD_{Cr} 浓度 (mg/L)。

从 2.1.2 小节已知,当实际供氧量超过理论需氧量的 4 倍以上时氧气浓度对废水 COD_{Cr} 去除率的影响将不明显。因此,下面仅研究实际供氧量超过理论需氧量 4 倍以上时的情况,此时氧气浓度对 COD_{Cr} 去除率的影响可忽略不计,可认为 $b = 0$, 式(2)变为:

$$dx/dt = k(1-x)^a[COD_{Cr}]_0^{a-1} \quad (3)$$

初始条件为: $t = 0, x = 0$ 。据此对上式积分可得到:

$$a = 1 \text{ 时, } \ln(1-x) = -kt \quad (4)$$

$$a \neq 1 \text{ 时, } (1-x)^{1-a} = k(a-1)[COD_{Cr}]_0^{a-1}t + 1 \quad (5)$$

以 $-\ln(1-x)$ 对 t 作图得到图 4。根据式(2),若 $a = 1$,则 $-\ln(1-x) - t$ 应为直线关系。现图 4 所示虽然在整个研究的时间段内 $-\ln(1-x) - t$ 不

呈线性关系,但存在一个明显的分界点 $t = 10$ min,在此之前与之后 $-\ln(1-x) - t$ 均呈良好的线性关系。从 2.1.3 小节对反应时间影响的分析可知,糖蜜酒精废液浓度高,成分复杂,大部分污染物是在最初的 1 min 内被氧化降解,当反应时间超过 10 min 后, COD_{Cr} 去除率提高的速率变得很缓慢,原因是有一部分污染物在实验温度下较难被氧化。所以,以 $t = 1$ min 和 $t = 10$ min 为分界点将动力学方程分为 3 段,3 段内 COD_{Cr} 的反应级数均为 1,但反应速率常数不同。对图 4 的 $-\ln(1-x) - t$ 曲线分段进行线性拟合,求出各直线的斜率即可得到反应速率常数 k (对 $t < 1$ min 段,间歇反应釜难以得到 $t < 1$ min 的准确的动力学数据,所以用原点和 $t = 1$ min 时的数据拟合直线近似求得),所得结果列于表 2。

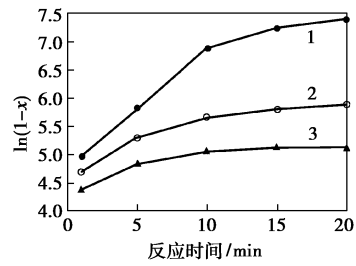


图4 $\ln(1-x)$ 与反应时间的关系

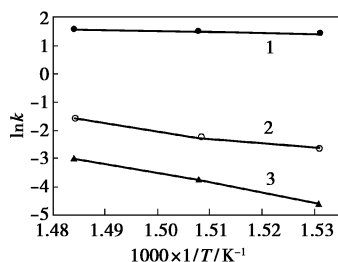
表 2 反应速率常数值

反应温度/ $^{\circ}C$	k/min^{-1}		
	$t < 1$ min	$1 \text{ min} \leq t < 10$ min	$t \geq 10$ min
380	4.38	0.073	0.010
390	4.71	0.103	0.023
400	4.96	0.217	0.051

由表 2 可知:①不同的时间段,反应速率常数相差很大,这充分说明了糖蜜酒精废液所含污染物被氧化降解的难易程度相差很大;②不同温度间反应速率常数的差异,随反应时间段逐步递增,如 $400^{\circ}C$ 与 $380^{\circ}C$ 的反应速率常数之比,依 $t < 1$ min、 $1 \text{ min} \leq t < 10$ min、 $t \geq 10$ min 的时间段分别为 1.13、2.97、5.10,这说明提高反应温度对后阶段去除难氧化污染物尤为重要。

利用表 2 的数据作出 $\ln k$ 与 $1/T$ (T 为反应温度)的关系图,其结果为良好的线性关系,如图 5 所示。因此,反应速率常数 k 与温度 T 的关系符合 Arrhenius 公式。根据 $\ln k - 1/T$ 直线的斜率可得到活化能 E_a 为: $t < 1$ min, $E_a = 24.4 \text{ kJ/mol}$; $1 \text{ min} \leq t$

$< 10 \text{ min}$, $E_a = 216.7 \text{ kJ/mol}$; $t \geq 10 \text{ min}$, $E_a = 331.2 \text{ kJ/mol}$ 。



1— $t < 1 \text{ min}$; 2— $1 \text{ min} \leq t < 10 \text{ min}$; 3— $t \geq 10 \text{ min}$

图 5 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

3 结语

(1) 对糖蜜酒精废液的超临界水氧化过程, 适宜的氧气供应量为理论需氧量的 4~6 倍; 反应温度和反应时间是影响氧化过程的重要因素, COD_{Cr} 去除率随着反应温度和反应时间的增加而提高, 但反应时间超过 10 min 后, COD_{Cr} 去除率的提高变得很缓慢; 尽管提高反应温度对 COD_{Cr} 去除率提高的影响力随着反应温度的升高和反应时间的增加而逐步降低, 但要提高废液的最终处理深度, 有效的方法还是提高反应温度。

(2) 以反应时间 $t = 1 \text{ min}$ 和 $t = 10 \text{ min}$ 为分界点将废液的 COD_{Cr} 去除动力学方程分为 3 段, 每段内 COD_{Cr} 和氧气的反应级数均分别为 1 和 0, 但反应

速率常数相差很大。每段内的反应速率常数与温度的关系符合 Arrhenius 公式。

(3) 超临界水氧化法是处理糖蜜酒精废液的有效方法, 在 400°C 下反应 15 min, COD_{Cr} 去除率在 99.93% 以上, 处理水可达到《污水综合排放标准 GB 9878—1996》的一级标准。

参考文献

- [1] 严桂英, 蒋斌. 超临界水氧化技术及在环境保护中的应用[J]. 污染防治技术, 2005, 18(3): 32-35.
- [2] 林春绵, 王军良, 徐明仙, 等. 磷酸萘在超临界水中氧化降解路径的研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(1): 103-107.
- [3] 王亮, 王树众, 张钦明, 等. 超临界水氧化处理含油废水的实验研究[J]. 环境污染与控制, 2005, 27(7): 546-549.
- [4] 陈孟林, 吴颖瑞, 倪小明, 等. 糖蜜酒精废液治理技术的现状与发展方向[J]. 现代化工, 2002, 22(增): 170-173.
- [5] Goto M, Nada T, Kodama A, Hirose T. Kinetic analysis for destruction of municipal sewage sludge and alcohol distillery wastewater by supercritical water oxidation[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(5): 1863-1865.
- [6] 林春绵, 潘志彦, 周红艺, 等. 超临界水氧化法处理高浓度有机发酵废水[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(4): 23-24.
- [7] 喻赛波, 陈孟林, 夏慧丽, 等. 糖蜜酒精废液的中和-絮凝处理研究[J]. 化工时刊, 2003(10): 18-20.
- [8] 王涛, 刘崇义, 沈忠耀. 超临界水氧化法去除废水 COD 的动力学研究[J]. 环境科学研究, 1997, 10(4): 32-35.
- [9] Juan R. Portela E, Nebot E, et al. Generalized kinetic models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2001, 21: 35-145. ■

江苏省无锡市

南泉制药设备有限公司

主要产品: ZJG 型高效节能内加热搅拌真空干燥器; YZG 圆筒式真空干燥器; 不锈钢反应锅; 多功能提取装置; 酒精蒸馏装置; 圆筒干燥器等

电话: 0510-85952786 013906173348

传真: 0510-85956792

http://www.wxyanda.com

浙江丰利粉碎设备有限公司

主要产品: CWJ 超微粉碎机; CWM 超级涡流磨; HWV 旋风磨; QWJ 气流涡旋微粉机; MTM 冲击式粉碎机; HTC 高效涡轮超微分级机; JTM 微粉粉碎机; 立式砂磨机; WDJ 涡轮式粉碎机; DW 对滚式粗碎机; JSJ 齿式细碎机; 精细胶粉生产线; SVM 强力切碎机等

电话: 0575-3105888 3185888 3100888

http://www.fengli.biz

上海化工研究院化学工程及装备研究所

主要产品: 新型高温高效旋风分离器; 新型脉冲袋式除尘器; 高温高效表面过滤器; 高压天然气/煤气除尘及除油超净化成套装置

电话: 021-52815377-0410 13501804968

传真: 021-52817299

上海康利实业有限公司

主要产品: 配料秤; 音叉料位计; 配料配合一体机; 失重流量秤; 累计定量秤; 包装秤; PVC 配混控制箱; 双蛟龙加料机; 微量添加器; 气锤式料仓破拱器; 树脂石粉配料等

电话: 021-36030603 66301195

http://www.conly.net.cn