

湿式氧化技术处理化工废水的研究

钱仁渊, 钱俊峰, 云 志

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要 :采用湿式氧化技术处理在生产磺胺间二甲氧嘧啶过程中产生的高浓度有机废水。在反应温度为 250℃, 初始 $\rho(\text{COD})$ 为 4575 mg/L, 反应时间为 2 h, pH 值为 7~8 时, 采用湿式双氧水氧化和催化湿式氧化, COD 去除率分别为 78.3% 和 92.0%。表明催化湿式氧化具有较好的 COD 去除效果。同时考察了催化湿式氧化中反应温度、反应时间、废水 pH 值对 COD 去除率的影响。

关键词 :废水处理 ;湿式氧化 ;有机废水

中图分类号 :X703.1 文献标识码 :A 文章编号 :1004-693X(2007)01-0084-03

Study on treatment of chemical industrial wastewater by wet oxidation technology

QIAN Ren-yuan, QIAN Jun-feng, YUN Zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract :Wet oxidation technologies were used to treat high concentration organic wastewater from the production of sulfamethoxine. The removal rates of COD were 78.3% and 92.0% respectively by wet peroxide oxidation method and catalytic wet oxidation method when the reaction conditions were 250℃, initial $\rho(\text{COD})$ 4575 mg/L, reaction time 2 h, and initial pH value 7-8. The removal efficiency of COD by the catalytic wet oxidation method was better. The main affecting factors on the removal of COD were investigated respectively, including temperature, reaction time, and initial pH value.

Key words :wastewater treatment ; wet oxidation ; organic wastewater

高浓度工业有机废水的净化处理是目前国内外环保领域中的难题之一。据报道,1995 年我国工业废水(不包括乡镇企业)排放量为 223 亿 t,含 COD 770 万 t,重金属 1823 t,砷 1132 t,氰化物 2504 t,挥发酚 6366 t,石油 64341 t。其中仅 123 亿 t 废水达标排放^[1]。这类废水一般由造纸、皮革、食品工业及化学工业产生,通常含有高浓度难降解有机污染物以及氮氮化合物、悬浮物等污染物,对环境水体的污染程度大,采用常规的生物或物理化学净化方法处理已难以或无法满足净化处理的技术和经济要求。因此,这类高浓度工业有机废水的净化处理问题,越来越受到人们的关注^[2-4]。

催化湿式氧化法是 20 世纪 80 年代开发的一项水处理技术,主要应用于高浓度难降解有机废水、氨氮废水生化处理的预处理及有毒有害工业废水^[5-9]。它是在一定温度、压力下,在催化剂作用下,经空气

氧化,使污水中的有机物及氨分别氧化分解成 CO_2 , H_2O 及 N_2 等无害物质,达到净化目的,具有净化效率高、流程简单、占地面积少等特点,而且不产生污泥,同时还可以脱色、除臭及杀菌消毒,因此这一技术在 20 世纪 90 年代初期已经达到了工业化水平。

本研究采用自制的高压湿式氧化小型实验装置,用湿式双氧水氧化和催化湿式氧化对某化工企业的高浓度有机废水进行实验研究,实验结果表明:催化湿式氧化具有较高的 COD 去除率。同时考察反应时间、反应温度和废水 pH 值等工艺条件对废水 COD 去除率的影响。

1 实验部分

1.1 实验仪器

HCA-100 标准 COD 消解器(姜堰市光大仪器厂制造);湿式氧化反应装置(自制),实验温度误差

± 0.5℃。

1.2 分析方法

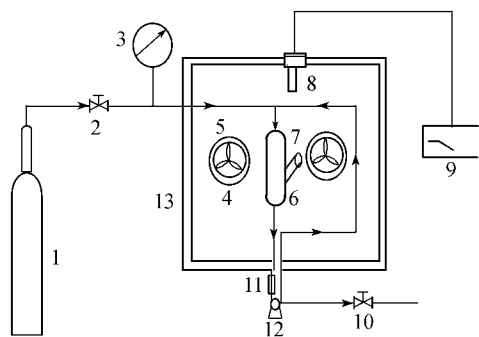
COD 的测量采用重铬酸钾法,按照 GB 11914—89《COD 测定重铬酸盐法》,ρ(COD)低于 50 mg/L 的水样可以通过稀释滴定剂和氧化剂来提高精确度,ρ(COD)高于 1000 mg/L 的水样可以通过水样的比例稀释来完成测定。

1.3 催化剂的组成与制备

催化剂组成是以过渡金属氧化物 CuO 为主活性组分,同时复合第二活性组分 MnO₂ 和掺入电子助剂 CeO₂ 而制得的非贵金属复合型催化剂。催化剂制备采用浸渍法,将 Cu(NO₃)₂、Mn(NO₃)₂、Ce(NO₃)₃ 按一定比例混合配制成浸渍液,将 γ-Al₂O₃ 载体浸渍在浸渍液中,同时加入一定量的尿素作为络合剂,在恒温水浴中浸渍一定时间后过滤,然后在一定温度下干燥、焙烧得到 CuO-MnO-CeO₂/Al₂O₃ 复合催化剂。

1.4 实验方法

实验废水为在生产磺胺间二甲氧嘧啶过程中产生的高浓度有机废水,其主要成分为醋酸乙酯、氯乙酰氯、三乙胺、异喹啉、氰化钾、苯甲酰氯等,废水 ρ(COD)为 17830 mg/L 左右,pH 值为 7~8。实验装置如图 1 所示。



1—高压氧气瓶 2—进气阀 3—压力表 4—加热器 5—风扇 6—反应器 7—固定装置 8—温控装置 10—取样阀 11—冷却套; 12—循环泵 13—恒温箱

图 1 有机废水处理装置

将有机废水预先加入到装有一定量催化剂的反应器中,打开阀门 2 充入一定压力的氧气后升至设定温度,此时开始计时。每隔一段时间打开阀门 10 定量取样并分析。

2 实验结果与讨论

2.1 湿式双氧水氧化(WPO)处理有机废水

2.1.1 反应温度对 COD 去除率的影响

图 2 为湿式双氧水氧化不同温度下有机废水中 COD 去除率与反应时间的关系变化曲线。由图 2 可知,温度对湿式双氧水氧化降解有机废水起着至关重要的因素。在温度为 200℃时,反应 3 h 后 COD 去除率为 72.7%,当温度为 225℃时,COD 去除率达到 81.4%;再提高温度到 250℃时,COD 去除率增加

已不明显,原因可能是温度升高到一定程度双氧水自身开始产生无效分解。从图 2 中还可以看出,当反应时间为 0.5 h 时,温度在 250℃时的 COD 去除率明显比低温时高,可能是高温促使双氧水加速产生·OH 自由基。实验表明:在湿式双氧水氧化中,并不是温度越高对废水 COD 去除效果就越好。

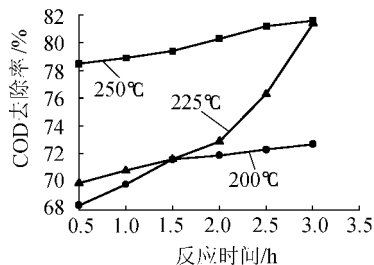


图 2 湿式双氧水氧化在不同温度下有机废水中 COD 去除率与反应时间的关系

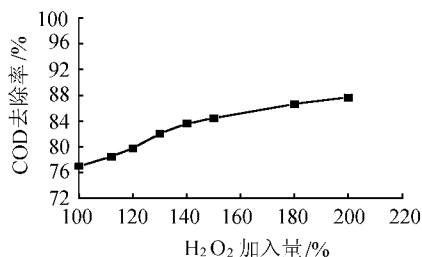


图 3 湿式双氧水氧化中 COD 去除率与双氧水加入量的关系

2.1.2 双氧水加入量对 COD 去除率的影响

图 3 为湿式双氧水氧化中 COD 去除率与双氧水加入量的关系变化曲线。根据废水的 COD 可确定反应理论需氧量,从而可以确定双氧水理论用量。由图 3 可见,当双氧水的加入量为所需理论量时,COD 去除率为 77.0%,随着双氧水加入量的增加,COD 去除率也有所增加,但不是很明显;当双氧水加入量为所需理论量的 200%时,COD 去除率仅上升到 87.7%,说明加入过量双氧水并不能明显提高有机物中 COD 去除率。

2.2 催化湿式氧化(CWAO)处理有机废水

2.2.1 反应温度对催化湿式氧化 COD 去除率的影响

图 4 为催化湿式氧化中有机废水 COD 去除率

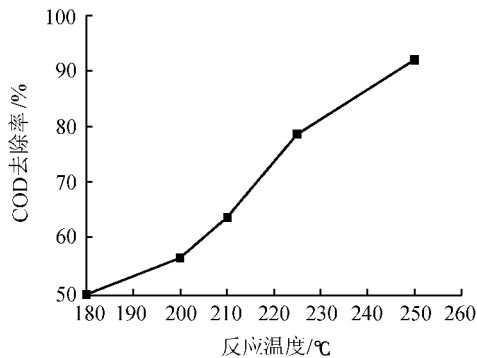


图 4 催化湿式氧化中 COD 去除率与反应温度的关系

与反应温度的关系变化曲线。由图 4 可知,温度是有机废水催化湿式氧化反应主要的影响因素。在温度为 180℃ 时,反应 2 h,有机废水 COD 去除率仅为 49.7%;当温度升高到 225℃ 时,COD 去除率为 78.6% 温度升高到 250℃ 时,COD 去除率提高到 92%,表明温度越高越有利于反应进行。但考虑到设备要求和经济性,温度不宜太高。本实验温度选择 250℃。

2.2.2 反应时间对催化湿式氧化 COD 去除率的影响

图 5 为催化湿式氧化中反应时间对有机废水中 COD 去除率的关系变化曲线。由图 5 可以看出,在反应时间为 1 h 时,出口废水 COD 去除率为 68.3%,反应时间为 2 h 时,COD 去除率上升到 92%,继续增加反应时间到 3 h,COD 去除率为 96.1%,增加不是很明显。从经济能耗上考虑,选用反应时间为 2 h。

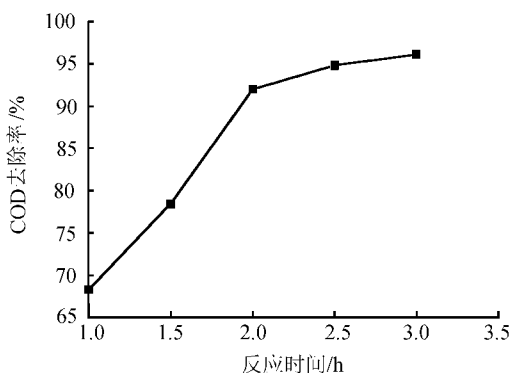


图 5 催化湿式氧化中 COD 去除率与反应时间的关系

2.2.3 废水 pH 值对催化湿式氧化的影响

在其他基准条件相同的情况下,考察废水 pH 值对 COD 去除率的影响,实验结果见表 1。

由表 1 可知,提高废水 pH 值有利于提高 COD 去除率,但由于加入碱之后出水颜色相对较深,从经济上和对设备的腐蚀上考虑,仍选用 pH 值为 7~8 的原水反应。

表 1 pH 值对 COD 去除率的影响

| pH 值 | 进水 $(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 出水 $(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | COD 去除率/% |
|-------|---|---|-----------|
| 3~4 | 10080 | 4247 | 57.9 |
| 7~8 | 10080 | 3572 | 64.5 |
| 12~13 | 10080 | 2320 | 77.0 |

2.2.4 CWAO 与 WPO 的比较

采用 Cu-Mn-Ce 作为催化剂的催化湿式氧化(CWAO)和直接双氧水氧化(WPO)对有机废水进行处理,比较结果见表 2。

反应条件:反应温度 250℃,反应时间 2 h,CWAO 中氧气压力 3.8 MPa,WPO 中双氧水用量为理论用量。

表 2 WPO 与 CWAO 的比较

| 处理方式 | 进水 $(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 出水 $(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | COD 去除率/% |
|------|---|---|-----------|
| CWAO | 4575 | 368 | 92.0 |
| WPO | 4575 | 993 | 78.3 |

由表 2 可以看出,加入催化剂后催化湿式氧化(CWAO)COD 的去除率达到 92%,远远大于直接双氧水氧化(WPO)。

3 结论

a. 实验表明,湿式双氧水氧化不能达到较高的 COD 去除率,而在自制的 Cu-Mn-Ce 非贵金属复合催化剂存在的条件下进行的催化湿式氧化,COD 去除率达到 92.0%,显示该催化剂具有极大的活性。

b. 同时考察了催化湿式氧化中反应温度、反应时间、废水 pH 值对废水 COD 去除率的影响,得出最适宜的反应条件为:反应时间 2 h,反应温度 250℃,pH 值 7~8。

参考文献:

- [1] 别如山,李柄熙,陆慧林,等.处理高浓度有机废水流化床焚烧炉[J].锅炉制造,2000(1):40-44.
- [2] 唐文伟,顾国维.废水处理中催化湿式氧化技术研究进展[J].上海环境科学,1999,18(5):220-222.
- [3] 杜鸿章.难降解高浓度有机废水催化湿式氧化净化技术:1.高活性、高稳定性的湿式氧化催化剂的研制[J].水处理技术,1997,23(2):83-87.
- [4] 杨民,杜书.催化湿式氧化处理碱渣废水的研制[J].环境工程,2001,19(1):13-15.
- [5] 温东辉,祝万鹏.高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展[J].环境科学,1993,15(5):88-91.
- [6] LUCK F. Wet air oxidation: past, present and future[J]. Catalysis Today,1999,53:81-91.
- [7] 宾月景,祝万鹏,蒋展鹏,等.催化湿式氧化催化剂及处理技术研究[J].Environmental Science,1993,5:42-44.
- [8] ZHU Wang-peng, BIN Yue-jing, LI Zhong-he et al. Application of catalytic wet oxidation for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater[J]. Water Research,2002,36:1947-1954.
- [9] 谭亚军,蒋展鹏,祝万鹏,等.用于有机污染物湿式氧化铜催化剂的稳定性研究[J].化工环保,2000,20(8):6-10.

(收稿日期:2005-06-02 编辑:傅伟群)