

微波诱导活性炭催化氧化在化学品洗箱废水处理中的应用研究

蒋文新^{1,2}, 张光玉², 季 民¹, 李艳丽², 郝凤平³, 陈 艳³

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 交通运输部天津水运工程科学研究所
水路交通环境保护技术实验室, 天津 300456; 3. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

[摘要] 考察了微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水的处理效果及影响因素, 结果表明, 该技术对化学品洗箱废水具有良好的处理效果。增加微波功率和进气量可以有效提高处理效果, 但进水流量的增加会缩短废水与活性炭的接触时间, 致使污染物很难被氧化完全而影响出水水质。在一定的运行参数下, 该技术可使废水 COD 和 TOC 的去除率均达到 90% 以上, 使出水满足回用水要求。

[关键词] 微波; 活性炭; 催化氧化; 化学品洗箱废水

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2012)03-0035-04

Application of microwave induction activated carbon catalytic oxidation process to the treatment of chemicals container cleaning wastewater

Jiang Wenxin^{1,2}, Zhang Guangyu², Ji Min¹, Li Yanli², Hao Fengping³, Chen Yan³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. Laboratory of Environmental Protection in Water Transport Engineering, Tianjin Research Institute for Water Transport Engineering, Tianjin 300456, China; 3. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The treatment effect and influencing factors of the microwave induction activated carbon catalytic oxidation process on the treatment of chemicals container cleaning wastewater have been investigated. The results show that this process has pretty good treatment effectiveness on chemicals container cleaning wastewater. Increasing the microwave power and air input can improve the treatment effectiveness of the system, but increasing the influent flow can shorten the contact time between the wastewater and activated carbon. Since the pollutants are difficult to be oxidized completely, the effluent water quality is adversely affected. With certain operation parameters, this wastewater COD and TOC removing rates can be more than 90% by using this process, meeting the requirements of effluent water quality.

Key words: microwave; activated carbon; catalytic oxidation; chemicals container cleaning wastewater

港口和水运行业的迅猛发展极大地促进了化学品的运输, 而装运化学品的集装箱在清洗过程中将产生高浓度化学品废水。由于化学品种类繁多, 其废水成分极其复杂, 且多为有毒、有害或致癌物质, 如不进行有效处理, 将严重威胁港口生态环境和人类健康。目前港口废水的处理多采用隔油、混凝、电化学、氧化、吸附、气浮及生化等传统处理工艺, 而由于

化学品集装箱清洗废水为间歇操作, 且产生的废水也因货种的不同变化较大, 传统组合工艺很难达到处理要求, 因此迫切需要开发一种高效且普遍适用的洗箱废水处理技术。

微波诱导催化氧化作为一种新型的高级氧化技术具有无选择性、降解速度快、降解程度高等诸多优势, 其对染料废水^[1-2]、苯酚废水^[3-4]、焦化废水^[5-6]和

农药废水^[7]等的处理效果已得到广泛认可和证实。将微波诱导催化氧化技术用于港口化学品洗箱废水处理中, 以此技术为核心开发普遍适用的化学品洗箱废水的处理和回用装置, 无疑为港口化学品洗箱废水的资源化处理开辟了新的途径。

为此本研究以实际化学品洗箱废水为研究对象, 研究了微波-活性炭催化氧化技术对洗箱废水的处理效果, 重点考察了不同运行条件下的微波-活性炭催化氧化能力, 探究了活性炭在催化氧化体系中的作用, 分析了处理前后活性炭理化特性的变化和作为“敏化剂”的使用活性, 以期为后续处理装置的设计开发提供重要信息和依据。

1 试验部分

1.1 试验仪器及材料

试验仪器: 哈希 DR2800 分光光度计, 美国哈希公司; DRB200 消解仪, 美国哈希公司; Liqui TOC 总有机碳分析仪, 德国元素分析系统公司; 微波反应装置, 中国南京汇研微波系统工程有限公司; BT100-2J 恒流泵, 中国保定兰格; Mill-Q Element 超纯水系统, 德国密理博公司; TD5002A 电子天平, 天津市天马仪器厂; AT460 分析天平, 瑞士梅特勒公司。

水样: 废水水样取自天津某化学品集装箱清洗公司, 其 COD 为 1 516~4 935 mg/L, TOC 为 190~225 mg/L。

活性炭: 试验所用活性炭为上海活性炭厂的原煤破碎炭, 粒径为 0.83~2.8 mm, 比表面积为 902.9 m²/g, 孔容积为 0.44 cm³/g, 平均孔径为 0.98 nm。使用前用超纯水洗净, 于 120 ℃ 下烘干。

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。

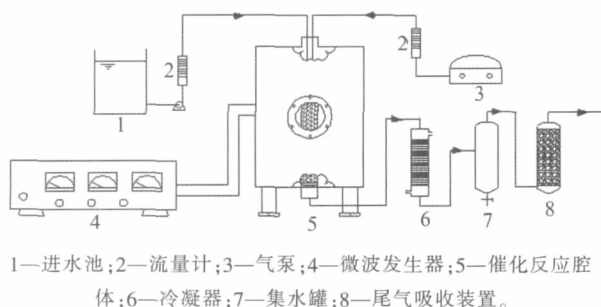


图1 微波诱导催化氧化试验装置

本系统由微波发生器、环形器、水负载、双定向耦合器、三螺钉调配器和反应腔体组成, 微波发生器与反应腔体之间由相关波导和电缆连接, 其微波入

射电流和反射电流显示在微波发生器控制面板上。微波能从微波发生器的激励腔输出后经环形器进入双定向耦合器, 再经过三螺钉调配器进入馈能波导, 然后辐射进入反应腔体 (30 cm×30 cm×40 cm)。待处理水样从反应柱 ($ID=3$ cm, $H=50$ cm) 上端进入, 采用气液同向进气方式; 出水经过冷凝后由水样收集罐接收, 尾气经活性炭柱吸附后排空。

2 结果与讨论

2.1 活性炭吸附对化学品洗箱废水的处理效果

活性炭作为一种高效吸附剂被广泛应用于废水处理中。试验首先考察了单独活性炭吸附对化学品洗箱废水的处理效果, 其中吸附柱直径为 3 cm, 填装高度为 30 cm, 活性炭填装量为 100 g, 进水流量为 3.2 mL/min, 试验结果如图 2 所示。

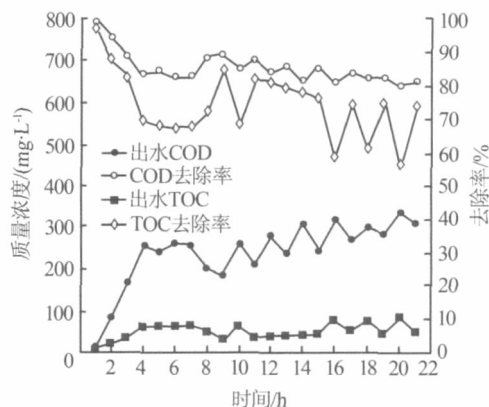


图2 活性炭吸附对化学品洗箱废水的处理效果

由图 2 可知, 当进水 COD 和 TOC 分别为 1 516 mg/L 和 203 mg/L 时, 经活性炭柱处理 2 h 后出水 COD 为 86.5 mg/L、TOC 为 23.7 mg/L, 4 h 后出水 COD 达到 255 mg/L、TOC 为 61.2 mg/L, 随着处理时间的延长, 炭柱出水污染物浓度呈显著上升趋势。由此分析可知, 活性炭对该化学品洗箱废水有一定的吸附能力, 但由于污染物浓度较高, 活性炭很容易达到吸附饱和, 其出水无法满足排放标准及回用要求; 另外从处理成本上看也是非常不经济的。

2.2 微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水的处理效果

试验研究了微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水的处理效果, 运行参数分别为: 微波功率 142 W, 进气量 120 mL/min, 进水流量 3.2 mL/min, 炭柱直径 3 cm, 填装高度 30 cm, 活性炭填装量 100 g。试验结果如图 3 所示。

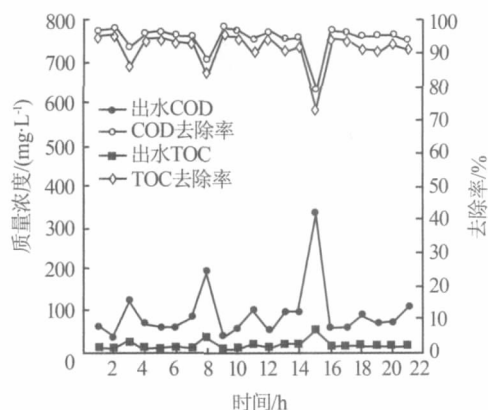


图3 微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水的处理效果

由图3可以看出,微波诱导活性炭对该化学品洗箱废水具有非常好的处理效果,当进水COD和TOC分别为1 516 mg/L和203 mg/L时,该系统对COD和TOC的去除率基本在90%以上。微波诱导活性炭对COD和TOC的处理效果呈现明显的一致性,由此可以推断,去除的COD没有因催化氧化形成中间产物,而是被完全矿化成 CO_2 和 H_2O 。

在进水COD为1 516~1 694 mg/L、TOC为203 mg/L的条件下,进一步对比了活性炭单独吸附和微波诱导活性炭对化学品洗箱废水的处理效果,结果表明,微波诱导活性炭对化学品洗箱废水的处理效果明显好于活性炭单独吸附,处理21 h后,其出水COD仍在100 mg/L,TOC维持在20 mg/L以下,出水水质满足废水回用要求。由此可知,微波作用下,以活性炭作为“敏化剂”可使高浓度有机废水获得良好的处理效果,微波活性炭的“热点效应”应该是产生如此去除效果的主要原因。

2.3 不同工况下微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水的处理效果

研究表明,微波功率和进气量是微波诱导活性炭工艺的关键参数,通过试验分别考察了不同微波功率和进气量对处理效果的影响,运行参数设计如表1所示。不同运行条件下微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水COD的处理效果如图4所示。

结合表1和图4可以看出,将微波功率由142 W降至110 W时,COD去除率从90%以上迅速降至70%以下,而将进气量从120 mL/min增加至250 mL/min时,COD去除率迅速上升至90%以上。由此可以推断,增加微波功率,活性炭表面“热点”吸收的能量变多,同时随着微波功率的升高,“热点”的数量

也随之增加,进而提高了COD去除率^[8];进气量的增加可以有效提高微波-活性炭系统中羟基自由基的产生量,进而提高处理效果^[9]。

表1 微波诱导活性炭催化氧化处理洗箱废水工况

运行时间/h	功率/W	水量/(mL·min ⁻¹)	进气量/(mL·min ⁻¹)	进水水质/(mg·L ⁻¹)	
				COD	TOC
0—7	142	3.2	120	1 516	203
8—14	142	3.2	120	1 694	203
15—21	142	3.2	120	1 660	203
22—26	110	3.2	120	1 660	203
27—28	110	3.2	250	1 660	203
29—31	174	4.3	120	4 955	223
32—35	174	4.3	250	4 955	223
36—42	78	4.3	250	4 955	223
43—49	206	6.3	250	4 765	223
50—56	238	6.3	250	4 935	223

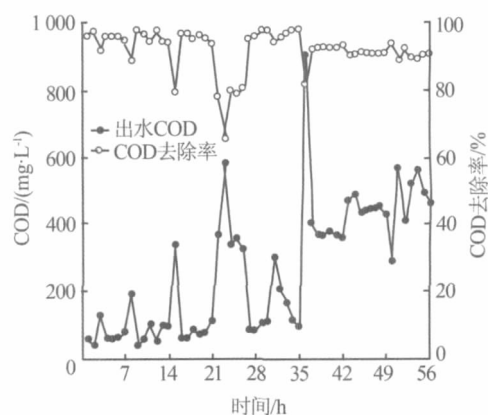


图4 不同运行条件下微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水COD的处理效果

另外,结合表1和图4还可看出,当进水COD由1 660 mg/L增加至4 955 mg/L时,将微波功率分别增加到174 W和206 W,处理水量分别增加至4.3 mL/min和6.3 mL/min,COD去除率仍维持在90%以上。由此可知,微波-活性炭系统对高浓度有机废水具有良好的处理效果,且微波功率与处理水量具有一定的相关性。另外,在相同的进水和进气量下,当微波功率由206 W增加到238 W时,出水COD未见明显下降,其原因是增加进水流量势必缩短废水与活性炭的接触时间,使之很难被充分氧化。

不同运行条件下微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水TOC的处理效果如图5所示。

结合表1和图5可以看出,虽然进水COD差别较大,但进水TOC变化不大,TOC去除趋势与COD基本一致,但处理能力有所差别。当进水COD(1 516~1 694 mg/L)较小时,TOC去除率基本在90%以上,而当进水COD(4 765~4 955 mg/L)较大时,TOC去除率明显降低,维持在60%左右。造成此现象的原

因可能是进水流量的增加缩短了废水与活性炭的接触时间,致使污染物很难被氧化完全,形成的中间产物导致出水 TOC 偏大。

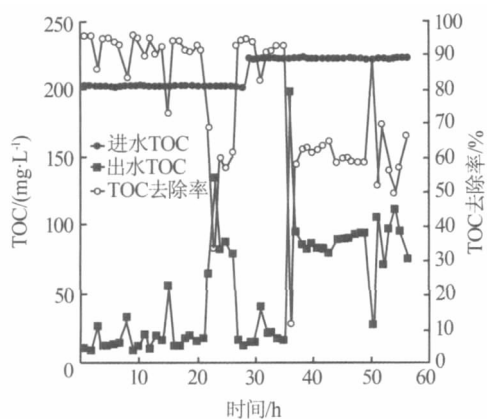


图5 不同运行条件下微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水 TOC 的处理效果

3 结论

(1)微波诱导活性炭催化氧化对化学品洗箱废水具有良好的处理效果,COD 和 TOC 去除率均达到90%以上。

(2)微波功率和进气量对微波诱导活性炭催化氧化系统影响很大,增加微波功率和进气量可以有效提高该系统的处理能力。

(3)进水流量的增加缩短了废水与活性炭的接触时间,导致污染物很难被氧化完全,形成的中间产物容易使出水水质变差。

(4)微波诱导活性炭催化氧化对于处理高浓度有机废水具有明显优势,但在处理效果、处理能力以及运行成本优化方面尚需进一步研究。

[参考文献]

- [1] 张耀斌,全婵,薛大明,等. 流动态微波催化反应器处理染料废水的工艺稳定性[J]. 中国环境科学,2002,22(3):235-238.
- [2] 张亚平,蔡慧农,韦朝海,等. 微波诱导活性炭氧化降解阳离子红 GTL 废水的特性[J]. 生态环境,2008,17(5):1792-1795.
- [3] 吴慧英,施周,陈积义,等. 活性炭-微波辐射法去除苯酚的机理研究[J]. 环境工程学报,2009,3(1):67-71.
- [4] 刘龙,赵浩,徐炎华. 微波-H₂O₂-活性炭协同催化氧化处理苯酚废水[J]. 南京工业大学学报:自然科学版,2010,32(1):46-58.
- [5] 曲晓萍,吴晓辉,陆晓华,等. 活性炭-微波辐射深度处理焦化废水[J]. 华中科技大学学报:城市科学版,2005,24(4):79-81.
- [6] 吴高明,曲晓萍,黄卫红,等. 载铜活性炭-微波降解焦化废水 COD 的研究[J]. 环境科学与技术,2007,30(2):77-83.
- [7] 张朝红,凌洪洁,臧树良,等. 硫酸铁改性活性炭催化微波降解对硫磷的研究[J]. 中国给水排水,2006,22(11):26-30.
- [8] 董磊,乔俊莲,闫丽,等. 微波协同活性炭处理蒽醌类染料废水研究[J]. 水处理技术,2010,36(1):40-43.
- [9] Quan Xie,Zhang Yaobin,Chen Shuo,et al. Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2007,263(1/2):216-222.

[作者简介] 蒋文新(1979—),2008年毕业于华东理工大学,博士,副研究员,主要研究方向为水环境污染控制技术研究。E-mail:wenxjiang@yahoo.com.cn。

[收稿日期] 2011-10-31(修改稿)

• 水处理知识讲座 •

为什么冷却水的化学处理技术不易完全解决壳程冷却器的腐蚀和结垢问题?

化工生产中用的换热器种类较多,应用最广泛的是列管式换热器。列管换热器根据水流流程又可分为管程和壳程,水走换热管内的称为管程换热器,水走换热管外的称为壳程换热器。为了提高壳程换热器的传热效率,在壳内往往设有折流板,迫使水的流速与方向不断改变,这就形成了折流板附近的涡流区和滞流区。在这些流向改变和流速慢的地方,水中的污泥和黏泥就容易沉积下来,垢下出现坑蚀会使换热管很快锈穿。

由于壳程冷却器中换热管外的空间较大,故壳程换热器的平均水流速度都较低,一般只有 0.3~0.6 m/s,流速过低容易引起沉积,沉积物不仅隔绝药剂对金属表面的作用,且易发生垢下腐蚀。

壳程换热器的换热管要穿过折流板,管与板之间的缝隙易于氯离子富集,如果换热管是不锈钢材质,氯离子的富集易使不锈钢材遭受缝隙腐蚀。有时在设备制造上选用了不同材质的折流板和换热管,电位较负的金属就遭受电偶腐蚀。

综上所述,由于壳程换热器的特点容易产生沉积和沉积下的腐蚀,不锈钢材质的壳程换热器还存在缝隙腐蚀和电偶腐蚀的可能,以上问题都不是单纯用冷却水的化学处理技术所能解决的。故相对来说,壳程冷却器的腐蚀和结垢都比管程冷却器严重,使用的寿命也比管程短。

(摘自《工业水处理技术问答及常用数据》)