

# 湿式氧化处理香料废水

杨琦 钱易 陆雍森 赵建夫

[提要] 本文介绍了在中温(160 )、中压(2.8MPa)条件下,采用湿式氧化处理香料厂排放的高浓度有机废水。试验结果表明:香料废水经30min湿式氧化处理,其COD、TOC、色度的去除率分别为48%、51%、95%,可生化性增强。

[关键词] 香料废水 湿式氧化 BOD<sub>5</sub>/COD

## 一、引言

在香料生产中会排放出大量的高浓度有机废水,组成复杂,水质波动大,若直接排放,会严重危害环境,影响人民健康。因此,对于高COD浓度的香料废水,研究其专门的处理工艺是相当必要而紧迫的课题。

湿式空气氧化(WAO, Wet Air Oxidation)工艺是1958年由Zimmerman<sup>[1]</sup>首次将其应用于污水处理的。其工艺是将待处理的物料置于密闭的容器中,在高温高压条件下通入空气或纯度较高的氧作为氧化剂,按湿式燃烧原理使污水中有机物降解。在此之后,日本、欧共体、美国等陆续将该技术运用于造纸废水、化工废水等含高浓度有机物的废水处理中。WAO主要应用于难于生物处理的高浓度有毒有害废水,该法具有相当的市场竞争力。

与传统的厌氧法相比,湿式氧化法不仅能有效处理高浓度有机废水,而且还可处理污泥、活性炭再生等。其优点是:WAO适用于高浓度、剧毒、难降解废水的处理,其处理效率高,选择合适的温度、压力和催化剂,WAO能降解90%以上的有机物,同时,还可去除含硫、含氮等无机物,并能起到杀菌作用。装置从静止到正常运行所需时间很短,氧化速度快、占地少,当COD>2g/L时,能量可回收。WAO在工程上的不足之处是,需耐中温、耐中压的设备,一

次投资大,但其运行费用和管理费用低。

## 二、试验材料与方法

### 1. 香料废水水质(见表1)

香料废水水质					表1
pH	COD(mg/L)	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	TOC(mg/L)	色度(度)	
6.80	65111	12700	3.5 × 10 <sup>4</sup>	1.126 × 10 <sup>5</sup>	

2. 本试验采用ZY-2a高压反应釜,有效容积为2L。装置如图1所示。

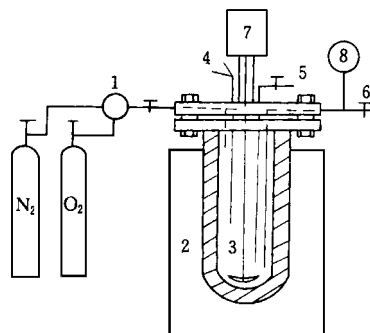


图1 试验装置

1. 调压器 2. 电热套 3. 高压釜 4. 电热偶 5. 进料阀  
6. 出料阀 7. 磁搅拌器 8. 压力表

### 3. 试验步骤

取水样300mL置于反应釜内,充氧至所需压力,开启电热炉和搅拌器,控制一定的加热速度及搅拌转速,加热至所需温度。

### 4. 测试项目

TOC采用日本岛津TOC分析仪,色度采用日本岛津UV-2201型紫外可见分光光度仪,

COD、BOD<sub>5</sub>、pH 按标准法分析。

### 三、结果分析与讨论

#### 1. 试验结果(见表 2)

香料废水湿式氧化处理结果 表 2								
参数	时间 (min)	COD (mg/L)	pH	TOC (mg/L)	色度 (度)	去除率 (%)		
						COD	TOC	色度
加压	15	46685	6.24	2.48 ×10 <sup>3</sup>	2.91 ×10 <sup>3</sup>	28.30	29.15	74.20
	30	33824	5.93	1.70 ×10 <sup>3</sup>	5.47 ×10 <sup>2</sup>	48.05	51.40	95.14
	60	32978	5.71	1.53 ×10 <sup>3</sup>	4.92 ×10 <sup>2</sup>	49.35	56.30	95.63
	90	32133	5.70	1.45 ×10 <sup>3</sup>	4.55 ×10 <sup>2</sup>	50.65	58.60	95.96
不加压	60	42280	6.49	2.58 ×10 <sup>3</sup>	2.78 ×10 <sup>3</sup>	35.06	26.30	75.32

#### 2. 温度影响

Arrhenius 在热力学原理基础上建立了反应速率与温度的关系式:  $k = A e^{-E/RT}$ 。式中,  $E$  为活化能 J/mol,  $k$  为反应速率常数,  $A$  为常数,  $R$  为摩尔气体常数 (8.314 J/mol),  $T$  为热力学温度 (K)。由上式可以看出, 温度越高反应速率越快。反应速度取决于速率常数和反应物浓度。温度主要影响速率常数, 温度升高可以增加氧气的传质速度。在高温下, 液体的物理性质也发生变化, 例如粘度、密度减少, 从而增加氧气的传质速度。因此, 对湿式氧化而言, 温度是起决定作用的因素。本试验选择温度为 160℃, 因为中温在工程中是可以实现的。

#### 3. 压力影响

压力的主要作用是保证液相反应, 使氧的分压保持在一定范围内, 以保证液相中高的溶解氧的浓度。本试验中氧气的分压为 0.98MPa, 反应的最高压力为 3.0MPa。通过测定反应釜尾气中的气体组分, 氧气占总气体的 21%, 表明初始分压选择合适。

#### 4. COD、TOC、色度去除率与时间的关系(见图 2)

##### (1) COD 去除率与时间的关系

从图 2 可以看出, 湿式氧化前 30min 去除率较高, 表明化学反应速度与 COD 去除率几乎成线性关系, 近似于化学反应一级反应。反应

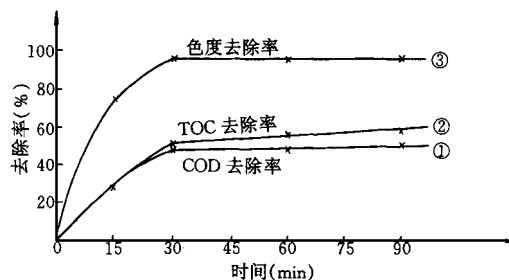


图 2 COD、TOC、色度去除率与时间的关系

30min 后, COD 去除率变化较少, 说明经 30min 氧化后生成难氧化的中间产物, 用反应动力学来描述化学反应速度与 COD 去除率之间近似为零级反应。

(2) 由于 TOC 与 COD 之间存在内在联系, 因此 TOC 与 COD 之间为一定量比值。TOC 的结果与 COD 变化相似, 表明有较好重复性。

(3) 由于香料废水的色度主要是由溶性或不溶性的有机物产生的, 所以有机物去除, 色度随之变化, 这一结果亦由图 2 验证。

#### 5. WAO 对可生化性的改善后果

香料废水经湿式氧化处理前, BOD<sub>5</sub>/COD 比值为 0.195, 难于生物降解。WAO 处理对水样的可生化性具有明显的改善作用。该废水在 160℃ 氧化 30min, 其 BOD<sub>5</sub>/COD 比值为 0.419, 比原水提高 1 倍左右。由此可见, 难用生物法直接处理的高浓度香料废水, 可利用湿式氧化作为预处理, 以提高其可生化性。WAO 处理后的中间产物主要为低级有机酸、醇、酮等, 这一结果可由 pH 从 6.80 降低到 5.93 看出来, 它们难以进一步被氧化, 但它们很容易被生物降解。

### 四、结论

1. 香料废水充氧后反应过程可分为两段, 快速段和慢速段。快速段约持续 30min, 这时 COD 去除很快。其后为慢速段, COD 以较慢的速度降低。

# 电凝聚对悬浮物和有机物去除功效的试验研究

马志毅 刘瑞强

[提要] 本文主要介绍电凝聚对悬浮物及有机物去除方面的试验研究,并对电凝聚的运行费用作了分析计算。试验得出,电凝聚对悬浮物的去除率可高达 96%;对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及  $\text{BOD}_5$  的去除率分别达 81% 和 79.5%;每处理  $1\text{m}^3$  废水的平均运行费用为 0.98 元。

[关键词] 电凝聚 电絮凝 电化学反应器 悬浮物去除 有机物去除

## 一、前言

电凝聚又称电絮凝或电气浮,主要利用电解原理对水进行电化学处理。除凝聚或絮凝功能外,还有气浮、氧化还原、杀菌消毒、调整 pH 和吸附共沉等多种功能,可以去除多种污染物<sup>[1][2]</sup>。在环境保护日益受到重视,而工业和城市迅速发展的今天,针对星罗棋布的乡镇企业和远离市区的别墅、军营、渡假村的需要,电凝聚这类小型、方便的废水处理方法,在小水量给水和废水处理中很有应用前途。

## 二、试验装置

电凝聚反应器主要由反应槽、电极板和直流电源三部分组成。

反应槽 采用聚丙烯制造,长、宽、高分别为 36、27、20cm,有效容积 6.5L。

电极板 是核心部件。尽管从理论和实践

上讲,铁、铝、锌、铜、黄铜、青铜、磷、铝合金、铜合金等导电材料都可以在水处理中作为电极板<sup>[3]</sup>,但考虑到铁极板除价格便宜外,在絮凝沉降性能、适应 pH 范围以及残留毒性等方面,比铜、铝等材料都有优势,所以本研究选定铁为电极。采用 A<sub>3</sub> 钢板 18 块,每块  $24 \times 25 \times 0.3\text{cm}$ ,有效面积  $240\text{cm}^2$ ,板间距 1cm。

电极联结方式 采用混合联结方式,即先分三组各自串联,然后三组并联。这样,既可使总电压控制在安全电压以内,使槽体和出水不致出现带电现象;又可使整流器输出的总电流不致过大;也可减少导线数量,使结构不太复杂,不会出现因极板碰撞发生短路的危险。

直流电源 采用北京电子显示仪器厂造、WV-178 型晶体管稳压电源,输出电压 0~3V,输出电流 0~3A。

2. 经 30min 湿式氧化处理后,香料废水可生化性明显提高, $\text{BOD}_5/\text{COD}$  从 0.195 提高到 0.419。

3. 湿式氧化法处理香料废水,对色度的去除效果较明显。

## 参考文献

- [1] Zimmerman, "New waste disposal process", F. J. Chem. Eng., 1958, (8): 117.
- [2] 赵建夫等, "催化湿式氧化处理染料废水的研究", 《同济大学学报》, Vol. 23, No. 4. (464), 1995.
- [3] Zmmamuras, et al, "Wet oxidation of a ceticacid cat-

alyzed by co-Bi complex oxides", Znd. Eng. Chem. prod., 1988, Vol. 27(4): 718~721.

[4] 《上海工业废水治理最佳实用技术》, 上海科学普及出版社, 1992。

[5] 严煦世主编, 《水和废水技术研究》, 中国建筑工业出版社, 1992。

▲作者通讯处: 杨琦、钱易 100084 清华大学

环境模拟与污染控制国家重点实验室

陆雍森、赵建夫 同济大学环境工程学院

电话: (010) 62785684(O)

收稿日期: 1998-5-11

Automation of Integrated Membrane Aerobic Reactor .....*Shan Lizhi et al* (25)

**Abstract :** For this new reactor of water treatment called Integrated Membrane Aerobic Reactor (IMA) the abstract-absorption cycle and the degree of vacuum are essential to the steady operation. In our study the automatic regulation of abstract-absorption cycle and the degree of vacuum had been carried out by computer aided control and data management system and the steady and reliable operation of the reactor has been completed with average deviation of output flowrate smaller than 0.3 %.

Safety and Data Reliability of GIS System while Maintenance .....*Fang Kunlong* (29)

Operation and Management of Lianpian Wastewater Treatment Plant .....*Wang Yiping* (32)

Wet Oxidation to Treat Wastewater of Spice Production .....*Yang Qi et al* (35)

**Abstract :** The high-concentrated wastewater of spice production was treated by wet oxidation process under operating condition of moderate temperature (160 °C) and medium pressure (2.8MPa). The experimental results showed that 30 min of the wet oxidation could improve the biological treatability of the spice wastewater with removal rates of 48 % , 51 % and 95 % for COD , TOC and colourity respectively.

Study on Electro-Conglomeration to Remove SS and Organic Matters ...*Ma Zhiyi et al* (37)

**Abstract :** The experimental study of Electro-Conglomeration (EC) conducted to remove SS and organic matters and the operation cost of EC process are demonstrated in this paper. It has been proved that the removal rates of 96 % , 81 % and 79.5 % for SS , COD<sub>Cr</sub> and BOD<sub>5</sub> respectively have been obtained with an operating cost of 0.98RMB per cubic meter of treated wastewater.

Membrane Treatment of Dyestuff Wastewater .....*Wu Zhiyun* (42)

New in Fire System .....*Zheng Dahua et al* (43)

**Abstract :** Advances on fire system and agents recently appeared including the fixed light water foam system , the high expansion foam system , clean gas fire system of heptafluoro-propane , carbon dioxide fire system and new fire agent pyrogen etc are presented. Also the feature and the scope of application for each are described.