

高浓度难降解乳化废水湿式氧化影响因素研究

曾新平¹, 唐文伟², 赵建夫³, 顾国维³, 倪亚明²

(1. 同济大学 生命科学与技术学院, 上海 200092; 2. 同济大学 化学系, 上海 200092;

3. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 在 2 L 高压间歇反应釜中, 系统地研究了湿式氧化对乳化液废水的 COD_{Cr}、TOC 去除效果及影响因素。研究表明: 温度是影响湿式氧化效果的关键因素, 湿式氧化温度以 220 ℃ 为宜, 进水 COD_{Cr} 质量浓度为 48 000 mg/L 时反应 2 h, COD_{Cr} 和 TOC 去除率分别达 86.4%、79.5%; 供氧不足氧化受到显著限制, 供氧量以 (1.0 ~ 1.25) p(O₂)^{*} 为宜; 该法在较宽浓度范围内仍具有良好的处理效果; 进水 pH 值对有机物氧化影响较小。

关键词: 乳化液废水; 湿式氧化; 温度; 供氧量; pH

中图分类号: X703.1, X76 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6929(2004)02-0038-04

Study on Influence Factors of Wet Air Oxidation of Highly Concentrated Emulsification Wastewater

ZENG Xir-ping¹, TANG Wen-wei², ZHAO Jian-fu³, GU Guo-wei³, NI Ya-ming²

(1. School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092; 2. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A systematic study on wet air oxidation (WAO) of highly concentrated emulsification wastewater was performed in a 2 L high-pressure batch autoclave, with emphasis on the removal effect of COD_{Cr}, TOC and influence factors. The experimental results indicated that the temperature was the key factor and the best feasible temperature was 220 ℃, and that 86.4% of COD_{Cr} and 79.5% of TOC (initial COD_{Cr} 48 000 mg/L) in the wastewater were removed in 2 h. Oxidation was restricted without enough oxygen, it was fitting when the supply of oxygen was (1.0 ~ 1.25) p(O₂)^{*}. WAO had a good performance in the treatment of emulsified wastewater in a wider range. The pH of input water had little influence on the oxidation efficiency.

Key words: emulsification wastewater; wet air oxidation; temperature; supply of oxygen; pH

乳化液废水一般来自机械加工工业。在金属切削、机床清洗和金属制品清洗等工序中, 使用切削液或清洗液产生乳化液废水。废水中有机物浓度高, COD_{Cr} 一般为 5 000 ~ 100 000 mg/L, 含各种类型表面活性剂、添加剂和矿物油等有机物, 可生化性极差, 属于典型的高浓度难降解有机废水。常用处理方法主要为常规的物化或化学法, 如化学药剂破乳法、电解浮选法和电解凝聚法、膜分离技术、活性炭吸附和化学氧化等。这些处理方法虽然都有一定效果, 但均存在明显缺点。

湿式氧化(Wet Air Oxidation, WAO)是在较高的温度(125 ~ 350 ℃)和压力(0.5 ~ 20 MPa)下, 以空气或纯氧为氧化剂, 将液相中有机物氧化分解成无机物或小分子有机物的方法^[1]。与常规方法相比, 湿式氧化具

有适用范围广、处理效率高、二次污染低、反应速度快和可回收能量及物料等优点, 因而受到环境界的广泛重视。20 世纪 70 年代至今, WAO 的研究和应用范围迅速扩展到有毒有害废水及废物的处理, 尤其在处理含酚、氰和腈等有毒有害物质方面有大量的文献报道^[2-5]。

笔者以难降解高浓度有机废水——乳化液废水为对象, 研究了湿式氧化的处理效果和影响因素, 为工程应用提供理论依据和技术指导。

1 实验装置、方法与实验水质

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。反应釜为 FYX-2a 型永磁旋转搅拌高压釜(2 L), 由容器、搅拌装置、加热炉、冷却系统和控制系统等组成。反应釜由直流调速电机带动磁力耦合器进行搅拌, 并由控制器调节转速。反应温度由加热炉通过智能控制器控制(±2 ℃)。

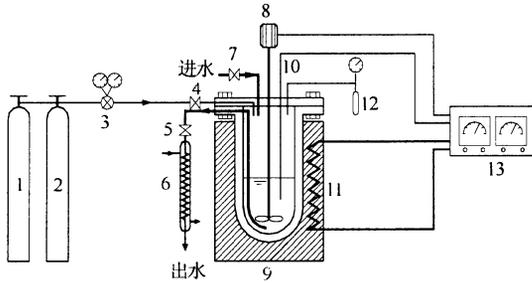
1.2 实验方法

收稿日期: 2003-05-26

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目
(20010247004)

作者简介: 曾新平(1969-), 女, 湖南邵东人, 讲师, 博士研究生。

采用间歇湿式氧化,氧化剂为氧气。实验时先加入 400 mL 水样,密封反应釜,充入定量氧气后加热,达到预设温度时开启搅拌并维持在一定转速,在预定时刻从冷凝器取样分析。



1—氮气钢瓶;2—氧气钢瓶;3—减压阀;4—进气阀;5—出水阀;6—冷凝器;7—进水阀;8—搅拌装置;9—高压釜;10—热电偶;11—加热炉;12—爆破阀;13—温控器

图 1 湿式氧化实验装置示意图

Fig. 1 Experimental Equipment of WAO

1.3 水质分析方法

COD_{Cr}采用重铬酸钾法测定;TOC采用 TOC 分析仪测定;pH值采用精密数显酸度计测定。

1.4 原废水水质

实验用乳化液废水是在铝制品加工的切削、机床冲压和清洗过程中,采用含非离子表面活性剂的净洗剂而产生的。原废水水质指标如表 1 所示,属典型高浓度难降解有机废水。水质成分分析表明,主要污染物为聚醚(COD_{Cr}贡献率 53.0%),其次为酚醚(25.2%),添加剂(11.7%)和矿物油(10.1%)。实验中根据需要对原废水进行了适当稀释。

表 1 废水水质

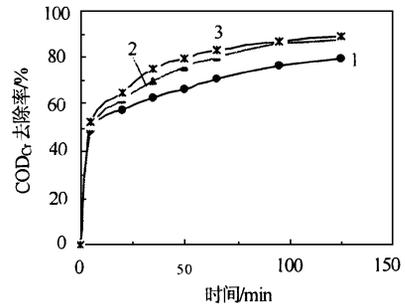
Table 1 Quality of the emulsified wastewater

pH	(COD _{Cr})/ (mg L ⁻¹)	(BOD ₅)/ (mg L ⁻¹)	(TOC)/ (mg L ⁻¹)	(BOD ₅)/ (COD _{Cr})
9.09~	53 570~	5 340~	15 620~	0.072~
9.88	74 110	6 640	20 840	0.124

2 实验结果与讨论

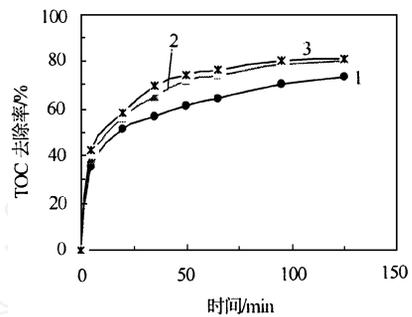
2.1 搅拌的影响

搅拌是为了使废水中有机物与氧气充分接触,削弱传质的影响。搅拌速度对废水(COD_{Cr} 51 120 mg/L, TOC 14 280 mg/L, pH=9.08)湿式氧化(220 °C, p(O₂) = 1.2 p(O₂)^{*} (p(O₂)^{*}为理论供氧量,全文同))的影响见图 2~4。结果表明:搅拌速度越快,传质影响越弱,有机物去除率越高,500 r/min 下的 COD_{Cr}和 TOC 最终去除率比不搅拌分别提高约 9.1%和 7.6%,250 r/min与 500 r/min 的后期处理效果接近,可以认为 500 r/min基本消除传质影响;搅拌速度越慢,出水 pH 值越小,且最小值也小,中间产物有机酸氧化明显滞后。



转速/(r min⁻¹):1—0;2—250;3—500
图 2 搅拌对 COD_{Cr}去除率的影响

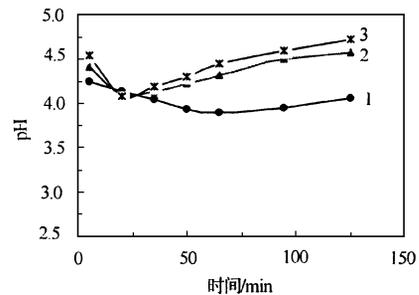
Fig. 2 The influence of blend to COD_{Cr} removal rate



注:1,2,3 同图 2

图 3 搅拌对 TOC 去除率的影响

Fig. 3 The influence of blend to TOC removal rate



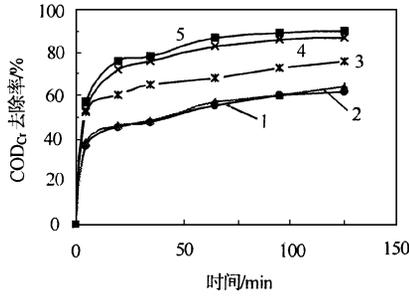
注:1,2,3 同图 2

图 4 搅拌对出水 pH 值的影响

Fig. 4 The influence of blend to pH of output water

2.2 温度的影响

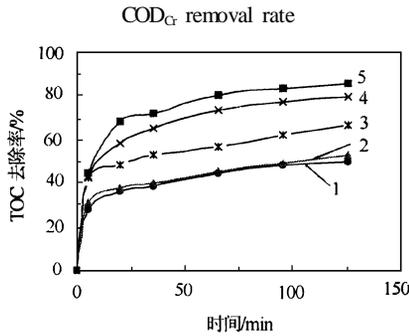
从动力学分析,温度对氧化速度的影响大都可用 Arrhenius 公式表示,由于温度在指数项上,因此它对氧化速度影响十分显著。从工程应用上看,温度越高系统总压越大,动力消耗和系统热损失越高,使运行费用上升,因此选择适宜的反应温度,对湿式氧化技术的应用至关重要。温度对废水(COD_{Cr} 48 000 mg/L, TOC 14 220 mg/L, pH=9.02)湿式氧化(搅拌转速 500 r/min, p(O₂) = 1.25 p(O₂)^{*})的影响见图 5~6。结果表明:COD_{Cr}和 TOC 去除率随温度升高明显提高,在 180~220 °C 之间变化极为显著,220 °C 时高达 86.4%和



温度/ :1—160;2—180;3—200;4—220;5—240

图 5 温度对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 5 The influence of temperature to



注:1,2,3,4,5 同图 5

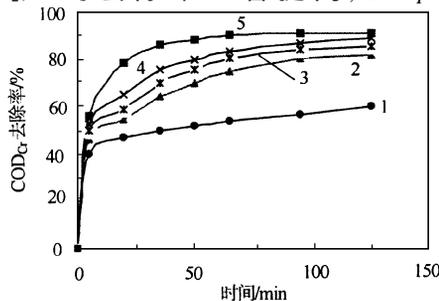
图 6 温度对 TOC 去除率的影响

Fig. 6 The influence of temperature to TOC removal rate

79.5%,在 240 时提高不显著,从经济高效去除有机物角度看,湿式氧化温度以 220 为宜;初期氧化速度快,体现了表观自由基反应特征; WAO 均表现出明显的放热效应,有利于降低处理能耗。

2.3 供氧量的影响

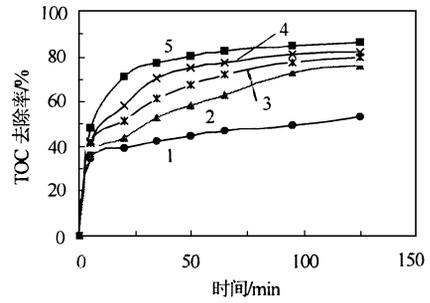
供氧量对废水 (COD_{Cr} 51 120 mg/L, TOC 14 280 mg/L, pH=9.05) 湿式氧化 (220) 的影响见图 7~9。结果显示:随着供氧量增大,反应速度加快。在 0.5 p(O₂)^{*} 时湿式氧化效果受到显著限制, 0.75 p(O₂)^{*} 时去除率显著提高, 1.0 p(O₂)^{*} 与



1—0.5p(O₂)^{*}; 2—0.75p(O₂)^{*}; 3—1.0p(O₂)^{*}; 4—1.25p(O₂)^{*}; 5—1.5p(O₂)^{*}

图 7 供氧量对 COD_{Cr} 去除率的影响

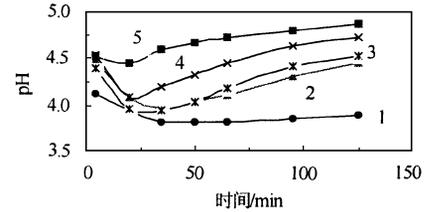
Fig. 7 The influence of initial partial supply of oxygen to COD_{Cr} removal rate



注:1,2,3,4,5 同图 7

图 8 供氧量对 TOC 去除率的影响

g. 8 The influence of initial partial supply of oxygen to TOC removal rate



注:1,2,3,4,5 同图 7

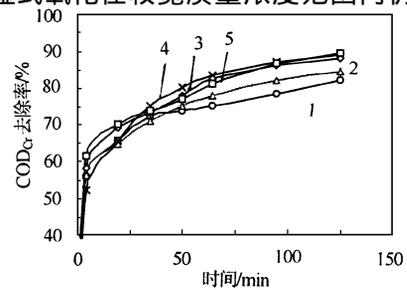
图 9 供氧量对出水 pH 值的影响

Fig. 9 The influence of initial partial supply of oxygen to pH of output water

1.25 p(O₂)^{*} 时有机物去除率相差 3%,当供氧不成为限制因素时,1 h 后有机物去除率渐趋接近,供氧量以 (1.0~1.25) p(O₂)^{*} 为宜。出水 pH 值也呈现明显规律:供氧量越高,产酸速度越快,因此最小 pH 值越早出现,当氧不成为限制因素时,有机酸氧化越充分,出水 pH 值越高,这一特点在反应后期尤为明显。

2.4 进水有机物浓度的影响

质量浓度对乳化液废水 (COD_{Cr} 8 948~74 110 mg/L) 湿式氧化 (220 , p(O₂) = 1.2 MPa (25)) 的影响见图 10~12。结果表明:进水 COD_{Cr} 为 8 948~74 110 mg/L 时,反应 2 h,相应的 COD_{Cr} 去除率为 81.8%~89.3%,进水质量浓度越高,最终出水有机物去除率越高,可见湿式氧化在较宽质量浓度范围内仍具有良好

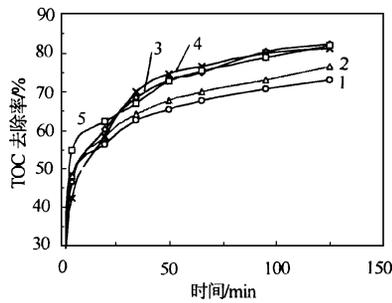


(COD_{Cr})/(mg L⁻¹): 1—8 948; 2—

18 060; 3—37 060; 4—51 120; 5—74 110

图 10 进水质量浓度对 COD_{Cr} 去除率的影响

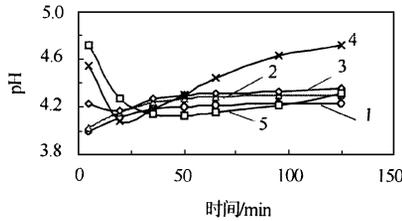
Fig. 10 The influence of initial COD_{Cr} mass concentration to COD_{Cr} removal rate



注:1,2,3,4,5 同图 10

图 11 进水质量浓度对 TOC 去除率的影响

Fig. 11 The influence of initial COD_{Cr} mass concentration to TOC removal rate



注:1,2,3,4,5 同图 10

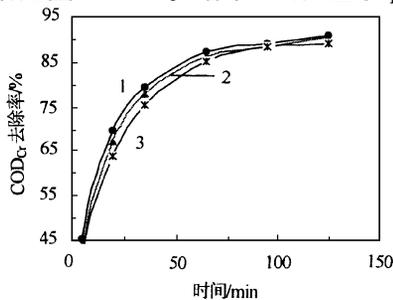
图 12 进水质量浓度对出水 pH 的影响

Fig. 12 The influence of initial mass concentration COD_{Cr} to pH of output water

的处理效果,更适于处理相对较高浓度的废水,不但可提高有机物去除率,且易于维持能量平衡;较低质量浓度进水(COD_{Cr} 18 060 mg/L)的出水值 pH 值变化平缓,较高质量浓度(COD_{Cr} 37 060 mg/L)的出水 pH 值均先降后升,高浓度出现最小 pH 值的时间有所滞后,显示有机酸和碱性物质消长平衡点滞后(见图 12)。

2.5 进水 pH 值的影响

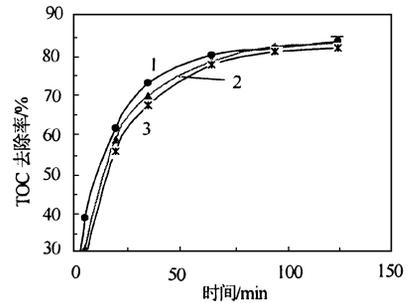
进水 pH 值对乳化液废水(COD_{Cr}46 550 mg/L, TOC 13 040 mg/L)湿式氧化(220 °C, p(O₂) = 1.2 MPa (25 °C))的影响见图 13 ~ 15。结果表明:进水 pH 值对有



pH:1—5.07;2—6.88;3—9.31

图 13 进水 pH 值对 COD_{Cr} 去除率的影响

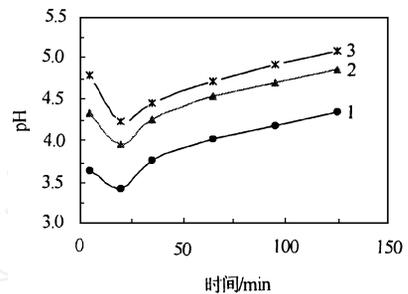
Fig. 13 The influence of pH of inflow water to COD_{Cr} removal rate



注:1,2,3 同图 13

图 14 进水 pH 值对 TOC 去除率的影响

Fig. 14 The influence of pH of inflow water to TOC removal rate



注:1,2,3 同图 13

图 15 进水 pH 值对出水 pH 值的影响

Fig. 15 The influence of pH of inflow water to pH of output water

有机物氧化影响较小,低 pH 值进水的有机物去除率略高,出水 pH 值低,出水 pH 值差异主要由进水引起。

3 结论

a. 温度是影响湿式氧化效果的关键因素,湿式氧化温度以 220 °C 为宜,进水 COD_{Cr} 质量浓度为 48 000 mg/L 时反应 2 h, COD_{Cr} 和 TOC 去除率达 86.4 %, 79.5 %。

b. 供氧不足氧化受到显著限制,供氧量以 (1.0 ~ 1.25) p(O₂)^{*} 为宜。

c. 湿式氧化在较宽浓度范围内仍具有良好的处理效果,且更适于处理浓度相对较高的废水。

d. 进水 pH 值对有机物氧化影响较小。

参考文献:

[1] Misha V S, Mahajani V V, Joshi J B. Wet air oxidation[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(1): 2 - 48.
 [2] Dietrich MJ, Randall TL, Canney PJ. Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater[J]. Environ Prog, 1985, 4(3): 171 - 177.
 [3] Eftaxias A, Font J, Fortuny A, et al. Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing[J]. Appl Catal B: Environ, 2001, 33(2): 175 - 190.
 [4] Kacar Y, Alpay E, Ceylan V K. Pretreatment of afyon alcaolide factory's wastewater by wet air oxidation (WAO) [J]. Water Res, 2003, 37(5): 1170 - 1176.