高浓度难降解有机废水湿式氧化可行性研究

唐文伟[1], 曾新平[1], 赵建夫[2], 顾国维[2]
(1. 同济大学化学系,上海 200092; 2. 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] 选择四种高浓度难降解有机废水,在 2 L 高压间歇反应釜中,研究了湿式氧化效果与技术可行性。结果表明:从氧化的容易程度来看,乳化液废水 > 丙硫咪唑废水 > 甲胺磷废水 > 分散蓝废水;各废水湿式氧化后可生化性得到显著改善;Cu^{2+}有不同程度的催化作用;甲胺磷废水和丙硫咪唑废水对不锈钢反应釜腐蚀严重,乳化液废水最适宜湿式氧化。反应温度显著影响废水湿式氧化效果,温度越高氧化率越高。

[关键词] 高浓度有机废水;湿式氧化;难降解;可行性
[中图分类号] X783 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2003)12-0022-05

Study on the feasibility of the wet air oxidation of high-strength refractory organic wastewater

Tang Wenwei[1], Zeng Xinping[1], Zhao Jianfu[2], Gu Guowei[2]
(1. *Department of Chemistry*, *Tongji University*, *Shanghai* 200092, *China*;
2. *State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse*, *Tongji University*, *Shanghai* 200092, *China*)

Abstract: A systematic study on the efficiency and technique feasibility of wet air oxidation (WAO) have been performed in a 2 L high-pressure batch autoclave by choosing four kinds of high-strength refractory organic wastewater. The experimental results indicate that the order of oxidation difficulty is that emulsification wastewater > albendazole wastewater > methamidopho wastewater > dispersing blue dye wastewater. Biochemistry nature of each wastewater could the improved notably after wet air oxidation. Cu^{2+} has catalysis in various degree. methamidophos wastewater and albendazole wastewater corrode stainless steel cauldron seriously. The emulsification wastewater is suitable for wet air oxidation mostly. The higher the temperature is, the higher the oxidation is, too.

Key words: highly concentrated organic wastewater; wet air oxidation; refractory; feasibility

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,湿式氧化具有适用浓度高、处理效率高、二次污染低、反应速度快、可回收能量及物料等特点,受到环境界广泛重视[2~5]。

1 高浓度难降解废水

高浓度难降解有机废水大都来自有机合成、石油化工等行业,笔者从有机磷农药废水、制药废水、染料废水和乳化液废水选择有代表性的甲胺磷废水、丙硫咪唑废水、分散蓝染料废水和含表面活性剂的乳化液废水,分析其产生的工艺过程、来源和水质特点。

(1)有机磷农药废水。有机磷农药是最重要的一类广谱化学农药,占农药总产量的 80%以上,排放的废水污染物浓度高,毒性大,常规生物处理难度大。甲胺磷是有机磷农药的主要品种之一,由三氯硫磷、甲醇、碱液经氯化、酰胺化和异构三步合成,废水中主要含有机磷、有机硫等原料和中间产物。目前一般采用吸附、酸解、碱解等物化预处理,再高倍稀释进行生化处理。但该工艺二次污染重,处理装置庞大,成本较高,处理率和达标率低。

(2)制药废水。可分为合成药物生产废水、抗菌素生产发酵废水和中成药生产废水等。丙硫咪唑废水属合成药物生产废水。丙硫咪唑是以邻羟基苯胺经氯磺酸磺化、铁还原、碱溶、醚化、酸化、中和等多道工序合成,废水中主要含苯胺、氯磺酸、硫醇、卤代

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

烃等原料和副产物，有机物浓度高且大多是生物毒性高的难降解有机物,可生化性极差,目前缺乏经济有效的处理技术。

(3)染料废水。目前主要染料种类有硫化、分散、酸性、碱性、中性、直接、还原、活性、阳离子等 10 多类 500 多种。废水中含有苯系、萘系、蒽醌系、卤化物、硝基物、苯胺、酚类等有机物和无机盐,有机物浓度高、色度高、难降解物质多,治理率和治理达标率较低。目前一般采用二级生物处理加物化后处理,但对难降解有机物处理效果较差。分散蓝染料属蒽醌型分散染料,是以蒽醌酸酐与二甲基甲酰胺、甲基丙胺在乙醇溶剂中缩合而成，回收溶剂后排放的废水中含大量蒽醌系、乙醇等原料和中间体,有机物浓度极高,处理难度较大。

(4)乳化液废水。一般来自机械加工业。在金属切削、机床清洗、金属制品清洗等生产工序中,使用切削液或清洗液而产生乳化液废水。废水中有机物浓度高，其 COD_{Cr} 质量浓度一般为 5 000～100 000 mg/L,含各种类型的表面活性剂、添加剂、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。目前有效的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、膜分离技术等,但二次污染重,处理成本高。

笔者以上述四种高浓度难降解有机废水为处理对象,研究了湿式氧化效果及其技术可行性,以期为工程应用提供理论依据。

2　实验部分

2.1　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 采用精密数显酸度计测定。

2.2　废水水质

甲胺磷废水取自上海某农药厂生产车间，丙硫咪唑废水和分散蓝染料废水取自江苏某化工厂,乳化液废水取自上海某汽车空调有限公司，主要水质指标见表 1。

由表 1 可知,这 4 种废水具有如下特点:有机物含量高,B/C 低,可生化性差,属于典型的高浓度难降解有机废水;从反映可生化性的 B/C 看,甲胺磷废水<丙硫咪唑废水、乳化液废水<分散蓝废水。

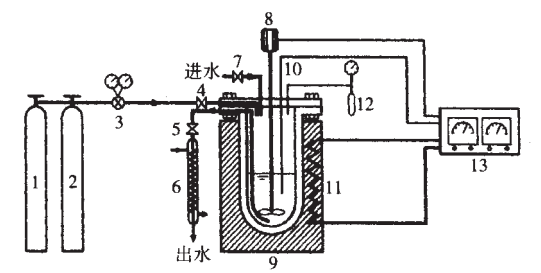
表 1　废水水质

项 目	pH	COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	BOD_5/(mg·L^{-1})	TOC/(mg·L^{-1})	BOD_5/COD_{Cr}	TOC/COD_{Cr}
甲胺磷废水	13.14	20 850	227	2 780	0.011	0.133
丙硫咪唑废水	2.48	30 620	2 300	2 340	0.075	0.076
分散蓝废水	12.58	187 700	28 120	52 000	0.150	0.277
乳化液废水	9.09～9.88	53 570～74 110	5 340～6 640	15 620～20 840	0.072～0.124	0.281～0.292

注:乳化液废水为多次取水样,水质有所波动。

2.3　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(大连第四仪表厂),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-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

2.4　实验方法

采用间歇湿式氧化,氧化剂为氧气。试验时加入 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转速为 500 r/min,在预定时刻从冷凝器取样分析。

3　结果与讨论

3.1　不同废水的湿式氧化效果

废水能否适宜采用湿式氧化处理,与废水水质、氧化难易程度及是否腐蚀设备等因素相关。考察了 4 种废水在 220 ℃、供氧量为理论供氧量的 120%,

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

反应 1 h 的湿式氧化和均相催化湿式氧化效果,结果见表 2、表 3,催化剂 Cu^{2+}质量浓度为 200 mg/L(以硝酸铜溶液投加)。投加催化剂的目的是为了降低反应活化能,提高反应速度。湿式氧化中常用的催化剂一般分为金属盐、氧化物和复合氧化物 3 大类,在形式上有均相和非均相两种,硫酸铜和硝酸铜常作为均相催化剂使用,非均相催化剂可分为过渡金属和贵金属系 2 大类。本实验中采用了湿式氧化中常用的过渡金属催化剂硝酸铜。

由表 2 可知:从 COD_{Cr} 去除率看,乳化液废水>丙硫咪唑废水>甲胺磷废水>分散蓝废水,其中分散蓝废水 COD_{Cr} 去除率只有 45.8%,而乳化液废水达 82.8%;TOC 去除率为乳化液废水>甲胺磷废水>丙硫咪唑废水>分散蓝废水,且 COD_{Cr} 去除率均高于 TOC,可见湿式氧化不仅能氧化废水中含碳有机物,还有含氮、磷或硫有机物的氧化;各废水湿式氧化后 B/C 均大幅度提高,可生化性得到显著改善。

由表 2、表 3 可知:对均相催化湿式氧化而言,4 种废水 COD_{Cr} 去除率顺序比较与未加催化剂一致,且 Cu^{2+}表现出不同程度的催化作用,其中分散蓝废水从 45.8%提高到 68.0%,甲胺磷废水从 66.4%提高到 79.7%,丙硫咪唑废水从 73.4%升至 80.6%,乳化废水提高了 4.8%。

表 2　4 种废水湿式氧化效果

废水种类	进水			出水				处理效果		
	pH	COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	TOC/(mg·L^{-1})	pH	COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	TOC/(mg·L^{-1})	BOD_5/(mg·L^{-1})	COD_{Cr} 去除率/%	TOC去除率/%	B/C
分散蓝废水	11.68	44 340	12 200	5.30	24 030	7 905	13 250	45.8	35.2	0.551
甲胺磷废水	13.14	20 850	2 780	3.72	7 010	1 280	2 510	66.4	54.0	0.358
丙硫咪唑废水	6.80	30 620	2 340	1.23	8 155	1 180	3 350	73.4	49.6	0.411
乳化液废水	9.05	51 020	14 240	4.38	8 775	3 600	5 040	82.8	74.7	0.574

注:1)温度为 220 ℃;2)供氧量为理论供氧量的 120%;3)时间 1 h。

表 3　4 种废水均相催化湿式氧化效果

废水种类	进水			出水			处理效果	
	pH	COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	TOC/(mg·L^{-1})	pH	COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	TOC/(mg·L^{-1})	COD_{Cr} 去除率/%	TOC去除率/%
分散蓝废水	11.68	44 340	12 200	4.44	14 200	5 673	68.0	53.5
甲胺磷废水	13.14	20 850	2 780	4.18	4 230	1 020	79.7	63.3
丙硫咪唑废水	6.80	30 620	2 340	3.52	5 938	880	80.6	62.4
乳化液废水	9.05	51 020	14 240	4.50	6 326	2 492	87.6	82.5

注:1)温度为 220 ℃;2)供氧量为理论量的 120%;3)时间 1 h;4)Cu^{2+}质量浓度为 200 mg/L。

实验中发现,甲胺磷废水和丙硫咪唑废水对不锈钢反应釜腐蚀严重,这与甲胺磷废水和丙硫咪唑废水生产中以氯气或盐酸为原料,且含盐量较高有关。从处理效果看,作为一种大幅度降低废水有机物浓度,并显著提高可生化性的预处理手段,湿式氧化仍具有相当大的吸引力,但反应器等设备需采用更耐腐蚀的材质(如内衬钛材等)。

从废水有机物浓度、湿式氧化效果、可生化性和对设备的腐蚀性综合分析,湿式氧化处理的废水以乳化液废水最为适宜,分散蓝废水次之,因此对这两种废水进行进一步研究。

3.2　温度对乳化液废水湿式氧化的影响

温度对乳化液废水(COD_{Cr}48 000 mg/L,TOC 14 220 mg/L,pH 为 9.02,供氧量为理论量的 125%)湿式氧化的影响见图 2、图 3。

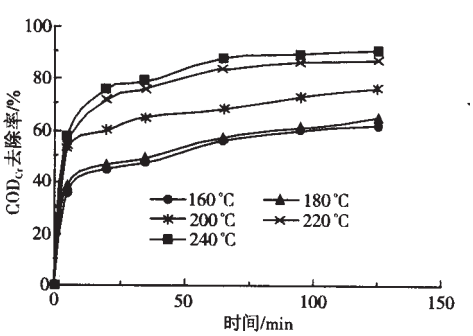


图 2　温度对乳化液废水 COD_{Cr} 去除率的影响

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

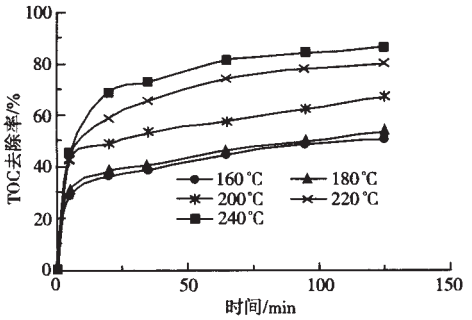


图 3　温度对乳化液废水 TOC 去除率的影响

由图 2、图 3 可知:(1)反应温度显著影响湿式氧化效果,温度越高处理效果越好,如最终 COD_{Cr} 和 TOC 去除率在 160 ℃只有 61.5%,50.2%;200 ℃达 75.4%,66.4%;220 ℃时高达 86.4%和 79.5%,在 240 ℃提高不显著,从经济高效去除有机物角度看,温度以 220 ℃为宜;(2)COD_{Cr} 和 TOC 去除率具有一致性,但 TOC 去除率均低于 COD_{Cr} 去除率;(3)初期氧化速度很快,体现了自由基反应特征,后期渐趋平缓,不同温度下氧化速度的变化有所差别;(4)湿式氧化均表现明显的放热效应,反应初期有机物浓度高,氧化速度快,放热剧烈,有利于降低处理能耗。

3.3　温度对分散蓝废水湿式氧化的影响

温度对分散蓝废水 (COD_{Cr}46 710 mg/L,TOC 12 640 mg/L,pH11.07,供氧量为理论量的 125%)湿式氧化的影响如图 4、图 5 和表 4。

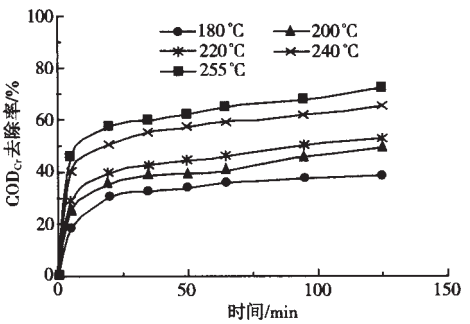


图 4　温度对分散蓝废水 COD_{Cr} 去除率的影响

由图 4、图 5 可知, COD_{Cr} 和 TOC 去除率均较低,这与废水中含有较多难氧化的蒽醌、乙醇等有机物有关;温度对有机物氧化的影响较显著,氧化效果随温度升高明显提高;前 20 min 反应速度快,此后不同温度下氧化速度有不同程度减缓,温度越高,时间越长越接近平衡。

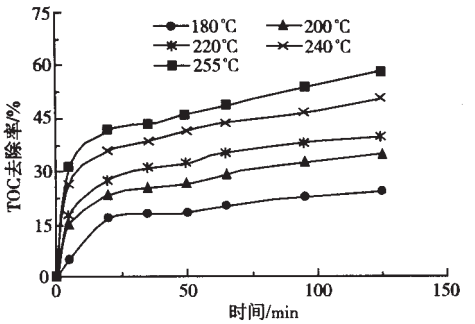


图 5　温度对分散蓝废水 TOC 去除率的影响

表 4　分散蓝废水湿式氧化出水水质

反应温度/℃	180	200	220	240	255
pH	8.92	6.94	4.59	3.70	4.69
COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	28 820	23 790	22 300	16 370	13 030
COD_{Cr}去除率/%	38.3	49.1	52.3	65.0	72.1
TOC/(mg·L^{-1})	9 647	8 279	764 2	6 280	5 334
TOC去除率/%	23.7	34.5	39.5	50.3	57.8
BOD_5/(mg·L^{-1})	14 030	13 200	13 060	10 700	9 010
BOD_5/COD_{Cr}	0.487	0.555	0.586	0.654	0.691

注:1)供氧量为理论量的 125%;2)时间为 2 h。

由表 4 可知,湿式氧化后,B/C 显著提高,且温度越高,提高幅度越大,这是因为废水中大分子或难降解有机物大多氧化成 CO_2 或小分子易生化有机物;此外,不同温度下的脱色效果均非常显著。可生化性提高和色度显著降低均为后续生化处理提供了极为有利的条件。

4　结论

1)从氧化的容易程度来看,乳化液废水 > 丙硫咪唑废水 > 甲胺磷废水 > 分散蓝废水;各废水湿式氧化后可生化性得到显著改善;Cu^{2+}表现出不同程度的催化效果。

2)甲胺磷废水和丙硫咪唑废水对不锈钢反应釜腐蚀严重,反应器需采用更耐腐蚀的钛材。湿式氧化处理的废水以乳化液废水最为适宜 (220 ℃时 COD 去除率为 86.4%),分散蓝废水次之。

3)反应温度显著影响乳化液废水和分散蓝废水湿式氧化效果,有机物氧化率随温度升高明显提高;COD_{Cr} 和 TOC 去除率具有一致性;氧化初期体现了自由基反应特征。

[参考文献]

[1]Mishra V S, *et al*. Wet air oxidation[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(1):2-48

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

摇床试验法对聚天冬氨酸的生物降解性研究

黄远星[1], 雷中方[1], 薛丹青[2]

(1. 复旦大学环境科学与工程系,上海　200433; 2. 上海石化科技开发公司,上海　200540)

[摘要] 用摇床培养试验方法,以 COD_{Mn} 指数为指标,研究了一种聚天冬氨酸(PASP)在不同条件下的生物降解性。结果表明:聚天冬氨酸是一种易于生物降解的物质,但不能在摇床试验条件下被完全无机化。

[关键词] 聚天冬氨酸; 生物降解性; 摇床培养试验法

[中图分类号] TQ317.4　[文献标识码] B　[文章编号] 1005-829X(2003)12-0026-03

Study on the biodegradability of polyaspartic acid by shaking-bottle incubating test

Huang Yuanxing[1], Lei Zhongfang[1], Xue Danqing[2]

(1. *Department of Environmental Science and Engineering*, *Fudan University*, *Shanghai* 200433, China;
2. *Shanghai Petrochemical Technology Company Limited*, *Shanghai* 200540, *China*)

Abstract: With COD_{Mn} being organic substance contents, the biodegradability of a kind of polyaspartic acid (PASP) under different conditions has been investigated by the shaking-bottle incubating test. The results indicate that PASP is biodegradable, but could not be mineralized completely under the experimental conditions.

Key words: polyaspartic acid; biodegradability; shaking-bottle incubating test method

20世纪 90 年代初期,聚天冬氨酸(PASP)类阻垢剂在美国问世[1],这类物质无毒,可生物降解[2],阻垢性能优越[3],热稳定性好,除作为阻垢剂应用于水处理工业外[4],还可以作为缓蚀剂[5]、降粘剂、洗涤剂添加剂[6]、肥料增效剂[7]等广泛应用于农业、日用化学、医药等多个领域。

实际应用中的聚天冬氨酸以钠盐形式存在,为有粘性的棕红色液体。聚天冬氨酸有直接法和间接法两种合成路线[3],通过不同的合成路线及在不同的合成条件下(如有无催化剂、反应温度不同等)生成的聚天冬氨酸产品在结构、性能、相对分子质量大小等方面都不相同[1]。作为绿色产品,聚天冬氨酸的生物降解性是它的一个重要属性。笔者研究了在不同条件下一种聚天冬氨酸的生物降解情况, 并对其生物降解性进行了合理评价。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

仪器:DSHZ-300 多用途水浴恒温振荡器;试剂:聚天冬氨酸样品,由上海石化科技开发公司淼清水处理公司提供。

磷酸盐缓冲液:8.50 g KH_2PO_4,21.75 g K_2HPO_4, 33.40 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 及 1.70 g NH_4Cl, 溶于蒸馏水,稀释到 1 000 mL,其 pH 应保持在 7.4 左右。溶液中各组分质量浓度:KH_2PO_4 为 8.50 g/L, K_2HPO_4 为

[2]唐文伟,等. 废水处理中湿式氧化技术研究进展[J]. 上海环境科学,1999,18(5):220

[3]Debellefontaine H, Foussard J N. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe[J]. Waste Management, 2000,20(1):15-25

[4]Eftaxias A, *et al.* Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2001,33(2):175-190

[5]Kacar Y, Alpay E, *et al.* Pretreatment of afyon alcaloide factory's wastewater by wet air oxidation (WAO)[J]. Water Research, 2003, 37(5): 1 170-1 176

[作者简介] 唐文伟(1968—),2000 年毕业于同济大学,博士学位,讲师。电话:021-68982592,65981594。E-mail:tangww@mail.tongji.edu.cn。

[收稿日期] 2003-06-23

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net