

催化湿式氧化技术处理 V_C 制药废水的试验研究

蒋展鹏 杨宏伟 谭亚军 祝万鹏

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 分别以 $Ti-Ce-Bi$ 和 CuO/Al_2O_3 作为催化剂, 考察了不同催化剂、反应温度、反应压力和废水的初始 pH 对催化湿式氧化处理 V_C 制药废水的影响。试验结果表明: 加入催化剂后废水的 COD 去除率可以提高 23 % 左右, 同时处理后废水的 BOD/ COD 从 0.17 提高到 0.6 以上。但 CuO/Al_2O_3 溶出问题比较突出, 而 $Ti-Ce-Bi$ 则较稳定。在以 $Ti-Ce-Bi$ 作为催化剂的湿式氧化处理 V_C 制药废水时, 当反应温度为 150~250 $^{\circ}C$, 废水的处理效果与温度成正比; 在保证供氧量超过理论需氧量的 1.4 倍, 系统总压在 4~8 MPa 时, 对 V_C 废水的处理效果基本没有影响。最后确定催化湿式氧化处理 V_C 制药废水的适宜条件为: 催化剂 $Ti-Ce-Bi$, 反应温度 200 $^{\circ}C$, 氧分压 3.5 MPa, 总压 5.5 MPa, 反应时间 60 min。

关键词 V_C 制药废水 催化湿式氧化 反应温度 反应压力

Research on catalytic wet air oxidation treating pharmaceutical wastewater of V_C production

Jiang Zhan-peng, Yang Hong-wei, Tan Ya-jun, Zhu Wan-peng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $Ti-Ce-Bi$ and CuO/Al_2O_3 are chosen as catalyst for wet air oxidation (WAO) process treating pharmaceutical wastewater of Vitamin C production. The effects of diversified catalysts, working temperature and pressure and the initial pH of the treated wastewater are investigated. The experimental results show that the catalyst improved COD removal by 23 % and increased the BOD/ COD ratio from 0.17 to more than 0.6. Although the CuO/Al_2O_3 seems so stripping while the $Ti-Ce-Bi$ works much stably. Under $Ti-Ce-Bi$ catalyzing at reaction temperature in range of 150~250 $^{\circ}C$, the pollutant removal of wastewater in WAO process is proportional to the temperature. Under condition when the oxygen supply is excess 1.4 times of the theoretical oxygen demand and the systematic total pressure is at range of 4~8 MPa, the WAO treatment of V_C wastewater is steady, free to the oxygen and pressure. Finally the suitable working condition of WAO process treating V_C wastewater is confirmed as catalyst: $Ti-Ce-Bi$, reaction temperature: 200 $^{\circ}C$, partial pressure of oxygen: 3.5 MPa, systematic total pressure: 5.5 MPa and reaction time: 60 min.

Keywords: Pharmaceutical wastewater of V_C production; Catalytic wet air oxidation; Reaction temperature; Reaction pressure

0 前言

V_C 制药废水主要成分为 V_C 钠盐 ($C_6H_7O_4Na$)、甲醇、微量金属离子等, COD 浓度高达近 10 万 mg/L,

国家 863 项目 (2002AA601260)。

颜色呈棕黑色, 可生化性较差, 很难直接采用生化技术来处理, 因此考虑采用物化预处理技术降低废水 COD 浓度, 提高废水的可生化性, 后续用生物技术来处理。

湿式氧化工艺 (WAO) 最初由美国的 Zimmermann^[1]

于 1944 年研究提出,目前在环境保护领域已被用于处理城市污泥及造纸黑液、炼焦、化工、石油及轻工等工业废水,特别是对高浓度、难生物降解废水的治理。但是,湿式氧化处理系统设备投资和运行费用较高,其实际推广应用仍受到一定的限制。针对这些缺陷,在传统的湿式氧化处理工艺中,加入适宜的催化剂以降低反应所需的温度与压力,提高氧化分解能力,缩短反应时间,这就是催化湿式氧化技术。在催化湿式氧化技术中所使用的催化剂可分为三类,一是贵金属系列催化剂,如铂等;二是过渡金属催化剂,如铜等;三是稀土金属催化剂,如铈等。考虑到贵金属系列催化剂价格方面的因素,采用稀土金属和过渡金属作为湿式氧化技术中的催化剂研究 V_C 制药废水的处理。

1 试验装置和分析方法

湿式氧化反应器采用 GS - 0.5 型磁力搅拌高压釜,结构见图 1。反应釜用不锈钢 1Cr18Ni9Ti 制成,附有电加热磁力传递搅拌装置和温度自动控制装置。

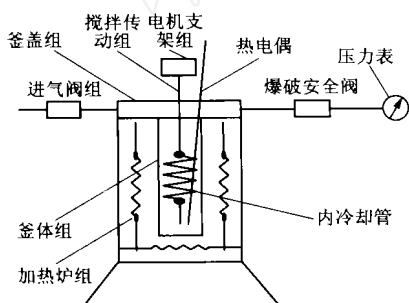


图 1 试验装置示意

操作步骤如下:

- (1) 打开釜盖,向釜内加入定量一定初始浓度的待处理水样,同时加入催化剂。
- (2) 合上反应釜盖,并用螺母固定;连接冷却水管路、充氧管路和取样管路。
- (3) 充入氮气(保护升温),打开电源,设定反应温度及加热功率,加热升温。
- (4) 待达到反应温度后,打开氧气瓶阀,充氧至设定压力,开启搅拌器,开始取水样,此时作为反应时间的起始点。
- (5) 按照试验计划每隔一定反应时间通过液体取样管取水样。
- (6) 试验结束后关闭电源,待釜体冷却至室温后

打开釜盖,放出残液,用蒸馏水小心清洗,用丙酮清洗密封面,以备下次试验用。

催化剂采用 CuO/Al_2O_3 和 $Ti-Ce-Bi$,用共沉淀法制备^[2]。 CuO/Al_2O_3 催化剂中 CuO 占 6%, $Ti-Ce-Bi$ 催化剂中,三种元素的摩尔比为 1:5:0.5。

试验水样取自石家庄某制药厂 V_C 生产线废水。此废水为解析后残酸液,流量为 $10\sim 15\text{ m}^3/\text{d}$,COD 83 000 mg/L,色度约为 1 600 倍,pH=4,颜色呈棕黑色,可生化性较差。分别采用 CuO/Al_2O_3 (10 g/L) 和 $Ti-Ce-Bi$ (8 g/L) 催化剂进行催化湿式氧化处理研究。

试验中 COD 采用 TL-1A 型污水 COD 测定仪用速测法测量,比色采用 721 分光光度计,BOD 采用标准法,pH 采用电极法测量。

2 结果与讨论

考察了不同催化剂、反应时间、反应温度、反应压力、进水 pH 等因素对催化湿式氧化技术处理 V_C 制药废水的影响。

2.1 不同催化剂的影响

催化剂分别采用 $Ti-Ce-Bi$ 和 CuO/Al_2O_3 。反应条件:温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,进水 pH=4,氮保护压 2 MPa,氧分压为 3.5 MPa,反应时间 1 h。结果见图 2。

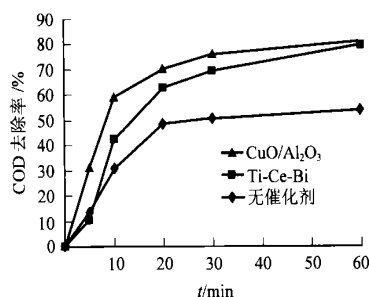


图 2 V_C 废水催化湿式氧化处理效率

从图 2 可知,投加 $Ti-Ce-Bi$ 进行湿式氧化反应,1 h 后处理出水 COD 去除率达 79%,比相同反应条件下未投加催化剂提高了 23%。对比相同反应条件下 CuO/Al_2O_3 的处理效果,可以看出 $Ti-Ce-Bi$ 虽然在反应初期催化活性明显较低,但是到反应后期催化活性与 CuO/Al_2O_3 相当。

试验后分别取 60 min 出水水样测定其中的 Ti , Ce , Bi , Cu 含量,结果见表 1。

由表 1 可知, $Ti-Ce-Bi$ 中 Ti , Ce 和 Bi 在催化湿

表1 催化剂催化V_C废水中的金属离子溶出量

催 化 剂		金属溶出量/ mg/L
Ti-Ce-Bi	Ti	0.03
	Ce	0.08
	Bi	0.01
CuO/ Al ₂ O ₃	Cu	82

式氧化中非常稳定,溶出量很少,但是 CuO/ Al₂O₃ 中的 Cu²⁺ 溶出量却很大。

对于高浓度有机废水,采用催化湿式氧化处理很难做到一次达标排放,但是经催化湿式氧化处理能有效地提高废水的可生化性。通过测定废水的 BOD,在两种催化剂条件下 BOD/ COD 随反应时间变化的曲线见图 3。

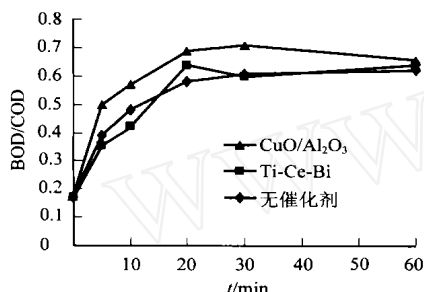


图3 V_C废水可生化性随反应时间变化曲线

从 V_C 废水处理后出水的可生物降解性能来看,湿式氧化和催化湿式氧化后出水的可生化性都能大大提高,但以催化湿式氧化略显更高。V_C 废水的 BOD/ COD 从原水的 0.17 升至 0.6 以上,大大提高了用生物法作后续处理的能力并降低了后续处理负荷。

由于 CuO/ Al₂O₃ 催化剂较高的溶出,不仅会造成催化剂的流失,同时会造成二次污染。因此 Ti-Ce-Bi 更适合用在催化湿式氧化中来处理 V_C 制药废水。以下只考察 Ti-Ce-Bi 催化湿式氧化中的影响因素。

2.2 反应温度的影响

温度是湿式空气氧化过程至关重要的因素,废料的氧化深度主要取决于反应能达到的最高温度。温度越高,分子运动越剧烈,化学反应速率也越大,同时温度对氧的溶解度也有很大的影响。表 2 给出了不同温度下氧在水中的溶解度^[3]。

表2 不同温度下氧在水中的溶解度

温度/ °C	25	100	150	200	250	300	320	335
溶解度/ mg/L	190	145	195	320	565	1 040	1 325	1 585

注:氧分压为 0.5 MPa。

由表 2 可知,当温度 < 100 °C 时,氧的溶解度随温度的升高而降低;而当温度 > 150 °C 时,废水中溶解氧浓度随着温度升高而增大。温度升高还可以减少液体粘度,增加氧气向液体中的传质速度。因此,这些性质有助于高温下液体氧化反应的进行。

以 Ti-Ce-Bi 作催化剂,反应条件为:进水 pH = 4,氧分压为 3.5 MPa,温度为 150~250 °C,对 V_C 制药废水进行了催化湿式氧化试验,结果见图 4。

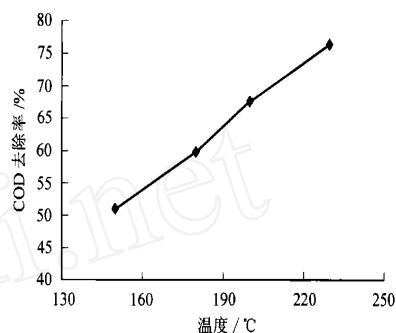


图4 不同温度下V_C废水的处理效果

由图 4 可知,在温度 150~250 °C 之间,催化湿式氧化处理 V_C 制药废水的效果与温度基本成线性关系。温度越高,去除有机污染效果越好。当然,也不能一味地增高温度。温度越高,反应的压力就越高,进水和进气的动力消耗也就越大,由此产生的高压对反应器的耐温耐压性能要求也会提高。对于放热可逆反应,升高温度,反应将向不利的平衡点移动。高峰^[4]在用湿式氧化法治理棉浆黑液试验中发现当温度超过 260 °C 时,反应器中会出现蒸干和结焦现象。从图 3 已知,在温度 200 °C 下,废水经过催化湿式氧化处理后,BOD/ COD 就可提高到 0.6 以上,完全可以在后续处理中采用生物处理技术。因此在催化湿式氧化处理 V_C 制药废水中,温度宜采用 200 °C。

2.3 反应压力的影响

湿式氧化系统必须保证在液相中进行反应。保持一定的空气分压不仅能防止废水汽化,而且能保持废水中有足够的溶解氧,维持所需的反应温度。因此随反应温度的提高,必须相应地提高反应压力。氧分压在一定范围内对氧化速度有直接影响,因为它能提供足够的反应所需氧气,同时还能推动氧气在水相中的溶解,从而决定了溶解氧的浓度。胡克

源^[5]指出氧分压对湿式催化氧化反应速度影响的强弱视体系温度而定,温度越高影响愈不显著。许多研究表明^[6]在保证充足的氧气条件下,氧分压对COD去除率影响很小。为使有机物快速、充分氧化,通常维持使氧气供应量与理论需氧量比值为1.1~1.4即可,超过此量再增加氧分压已很难进一步提高反应效率。因此本试验为了维持系统供氧充足,采用氧分压3.5 MPa,是理论需氧量的1.42倍,完全可以满足要求。系统总压对氧化反应影响不显著,在对乙酸配水及多种高浓度难降解有机废水的湿式氧化试验发现,在4~8 MPa范围内,COD去除率基本不变,说明总压的作用主要是保证反应器内呈液相反应。

2.4 进水pH的影响

为了考察进水pH对催化湿式氧化的影响,进行了不同进水pH的试验研究。反应条件:温度200℃,氧分压为3.5 MPa,100 mL废水。结果见图5。

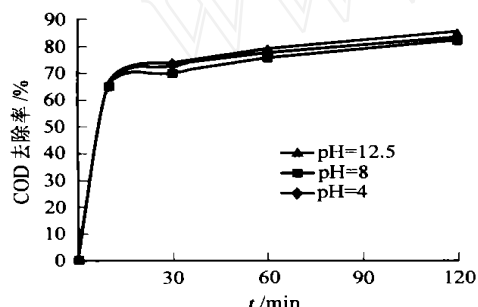


图5 pH对V_C废水催化湿式氧化去除效果的影响

从图5可知,试验pH对废水COD去除率的影响甚小,碱性条件下(pH为12.5)的处理效果略好。

3 结论

(1)在湿式氧化处理V_C制药废水中,分别加入Ti-Ce-Bi和CuO/Al₂O₃后,废水的COD去除率可以提高23%左右,同时处理后废水的BOD/COD从0.17提高到了0.6以上。

(2)在催化湿式氧化过程中,CuO/Al₂O₃溶出问题比较突出,不仅造成了催化剂的流失,同时造成了二次污染,因此采用催化湿式氧化处理V_C制药废水时,以Ti-Ce-Bi作为催化剂更合适。

(3)在以Ti-Ce-Bi作为催化剂的催化湿式氧化处理V_C制药废水时,在150~250℃,废水的处理效果与温度成正比;在保证供氧量超过理论需氧量

的1.4倍时,系统总压在4~8 MPa时,对V_C制药废水的处理效果基本没有影响。

(4)催化湿式氧化处理V_C制药废水的适宜条件为:催化剂Ti-Ce-Bi,反应温度200℃,氧分压3.5 MPa,总压5.5 MPa,反应时间60 min。

参考文献

- Zimmermann F J. New waste disposal process. Chem Eng, 1958, (6): 117~120
- 蒋展鹏,付宏祥,谭亚军. Ti-Ce系列催化剂上乙酸的催化湿式氧化反应. 环境科学, 2002, 23(1): 54~57
- 杨琦. 催化湿式氧化处理城市污水厂剩余活性污泥的研究: [学位论文]. 上海:同济大学环境科学与工程学院, 1997
- 高峰,等. 湿式氧化法治理棉浆黑液中试及反应器工艺设计原理. 化学反应工程与工艺, 1988, 4(3): 81~88
- 陈东顺,等. 湿式氧化-生化法处理有机高分子化合物生产废水的研究. 化工环保, 1987, 7(3): 130~134
- 肖志成. 湿式空气氧化法及其应用. 化工环保, 1987, 7(4): 228~234

※电话:(010)62772987

收稿日期:2003-9-17

辽宁葫芦岛市拟建5万m³/d海水淡化工程

葫芦岛市5万m³/d海水淡化工程项目估算总投资为2.346亿元人民币。该项目建设目标是解决葫芦岛市当前和未来城市供水不足问题。拟选厂址位于葫芦岛市龙港区北港镇小白马石东侧沿海滩涂地带,项目占地总面积24亩。

该工程采用反渗透复合膜处理工艺。主要建设内容包括:水源取水工程,建设22眼海水深井,日取海水能力14.4万m³/d;海水提升输送系统,包括海水储存池(有效容积2400m³)和海水输送泵(8台);海水过滤系统;反渗透膜脱盐装置,安装21套反渗透高压泵,建设20套反渗透脱盐装置;存水储存输送设施,建2400m³存水池和输水管道5km。项目建设期为1年。

建设资金来源为建设单位自筹1.426亿元,葫芦岛市政府水资源建设费投入500万元,申请银行贷款4000万元,申请国家和省资金扶持4700万元。

项目建成后年产饮用水1800万m³。年实现销售收入9000万元,实现利税3240万元,项目投资回收期为7年。

(水工)