

催化湿式氧化处理碱渣废水的研究

杨民 杜书 王贤高 杨旭 杜鸿章 吴鸣

(中科院大连化学物理研究所, 辽宁 116023)

摘要 以催化湿式氧化(CWO)技术对碱渣废水进行治理,考察了各种反应条件对废水处理效果的影响。结果表明,在 230 ℃,6.6 MPa,空速 8 h^{-1} 的反应条件下, COD_{Cr} 的去除率 78%,硫的去除率达到 99%, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 超过 0.8,并对 CWO 处理后的尾气进行了分析,表明除空气和 CO_2 以外没有其它有害气体。

关键词 废水治理 催化湿式氧化 碱渣废水

1 引言

空气湿式氧化(WAO)及催化湿式氧化(CWO)是治理高浓度有机废水的先进技术,是利用空气在一定的温度及压力下对废水中的有机物进行液相氧化转变成 CO_2 和 H_2O 。WAO 技术不加催化剂,需要较高的温度(280 ~ 320 ℃)和压力(7.0 ~ 10.0 MPa),CWO 技术是国际上八十年代中期在 WAO 基础上发展起来的新技术,由于采用了催化剂,降低了温度(200 ~ 280 ℃)和压力(3.0 ~ 7.0 MPa),因而减少了设备投资和处理费用。

碱渣废水是在炼油厂、石油化工厂、焦化厂等在生产过程中产生的高化学耗氧量的含硫污水。这种污水具有强烈的恶臭和较大的毒性。据文献报道,WAO 与 CWO 技术在石油化工厂碱渣废水的治理方面发展很快^[1,2],这是因为 WAO 及 CWO 技术对碱渣废水的处理不会造成任何二次污染,效率高,占地面积小。在国内,CWO 技术处于研究、开发、推广阶段^[3-5]。

2 试验方法及装置

试验所用的废水为某石化公司的碱渣废水。由于此公司液态烃碱渣废水与汽油碱渣废水年排放量相同,因此试验所采用的废水是这 2 种废水 1:1 的混合样。其水质见表 1,湿式催化氧化的尾气分析采用气相色谱分析方法。

表 1 原水样分析结果

$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	硫化物/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	酚/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	色度/倍
263390	45561	7500	>14	4766

催化湿式氧化实验装置见图 1。采用固定床鼓泡式反应器,为抗酸、碱腐蚀钛钢加工而成,内装 15 mL 自制的抗盐耐硫的合金催化剂,来自气瓶的高

压空气经前压力调节阀调至所需压力,经质量流量计计量后与高压流量进料泵输来的原水混合,从底端进入反应器,进行氧化反应。反应器的物料由反应器上端流出,依次经冷却器及分离器冷却、分离,液体进入储水罐取样分析,气体经后压力调节器减压放空。

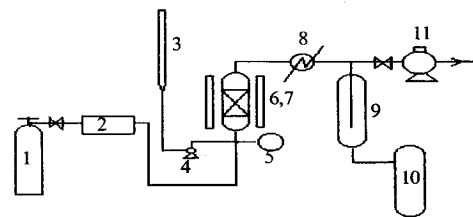


图 1 催化湿式氧化反应装置流程

1—气瓶;2—质量流量计;3—水计量表;4—水泵;5—压力表;6—炉子;7—反应器;8—冷却器;9—分离器;10—储水罐;11—尾气表。

湿式催化氧化处理废水试验每次在温度、压力升到预定条件后反应 4h,放非平衡样,然后再每 4h 取恒定样,分析测试处理后废水的 COD_{Cr} 含量。

3 结果与讨论

3.1 反应压力的影响

在反应温度 230 ℃ 时,考察了反应压力的改变对 CWO 处理碱渣废水的影响。结果表明随着压力的增加, COD_{Cr} 的去除率增加(图 2)。

在一定的反应温度下,随着反应压力的增加,系统中 O_2 的分压增加,以至使液体中的溶解氧量增加,从而提高了 COD_{Cr} 的去除率。从图 2 中可以看出,当压力从 5.0 MPa 增至 6.6 MPa, COD_{Cr} 的去除率从 64.1%,增加至 78.3%。其中,当压力从 5.0 MPa 增加至 5.8 MPa 时, COD_{Cr} 的去除率有了较大地提高,从 64.1%增加至 75.7%;而压力从 5.8 MPa 增加至 6.6 MPa 时, COD_{Cr} 去除率的提高幅度不大,仅从 75.7%增加至 78.3%。

这一现象与以前在处理焦化废水及H酸母液废水中所遇到的情况相似^[3,5]。可见当反应压力达到某一定值后,其对 COD_{Cr} 的去除率影响就变小了。因此在实际操作中可采用较低的反应压力,以降低能耗,但压力的选择,又要超过反应温度下水蒸汽分压,以确保反应在液相氧化条件下进行。

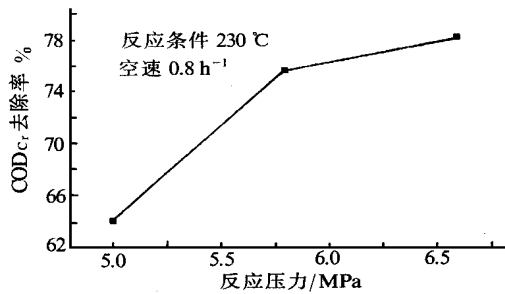


图2 COD_{Cr} 去除率随反应压力的变化

3.2 反应温度的影响

在反应压力为6.6 MPa条件下,温度变化对 COD_{Cr} 去除率的影响见图3。

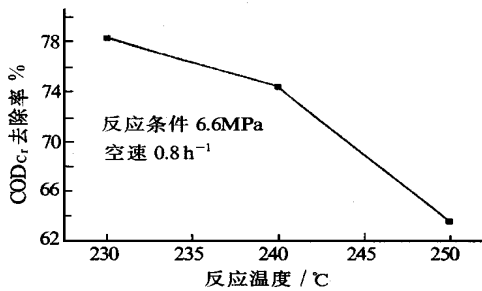


图3 COD_{Cr} 去除率随反应温度的变化

在试验所选定的230~250 °C温度范围内,随着温度升高 COD_{Cr} 的去除率逐渐降低。由于选择实验条件的局限性,没有取得较低温度下数据。

认为在处理碱渣废水中压力保持6.6 MPa不变的条件下,温度在230~250 °C范围内,随着温度的升高,液体的饱和蒸汽压升高, O_2 的分压降低,以至使废水中的溶解氧量减少的这一过程起到了主导作用,从而降低了废水 COD_{Cr} 的去除率,未能出现极大值。

3.3 空速的影响

当空速从 0.8 h^{-1} 提高至 1.6 h^{-1} (反应条件:6.6 MPa,230 °C), COD_{Cr} 去除率有了较大幅度的下降,从78.3%降至64.8%,见表2。

这是因为,当其它反应条件保持不变时,随着空速的增加,减少了废水与催化剂的接触时间,缩短了反应时间,从而降低了废水 COD_{Cr} 的去除率。从78.3%降至64.8%,表明空速对 COD_{Cr} 的去除率有

较大的影响,说明催化氧化反应是控制步骤,因此在实际操作中为了保证一定的 COD_{Cr} 去除率,只有在较低的空速下进行反应。

表2 空速对CWO处理碱渣废水的影响

$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	空速/ 0.8 h^{-1}	空速/ 1.6 h^{-1}
处理前	125 943	125 943
处理后	27 309	44 329
去除率/%	78.3	64.8

从表中可看出,经过CWO一步处理后, COD_{Cr} 值仍然较高,为适应后续的生化处理,在实际应用时可采用二段或三段串联的CWO处理工艺。

3.4 CWO脱S情况

CWO技术对碱渣废水的脱硫效果很好,当反应前S含量为22 724 mg/L,反应条件:空速 0.8 h^{-1} 、4.2 MPa时,取温度为150 °C时,反应后S含量为965 mg/L;取温度为200 °C时,反应后S含量为233 mg/L。

3.5 反应尾气的分析

利用气相色谱法分析了湿式催化氧化处理碱渣废水所产生的尾气。作为参照,也分析了干冰气样品。2种气体的分析结果示于图4。

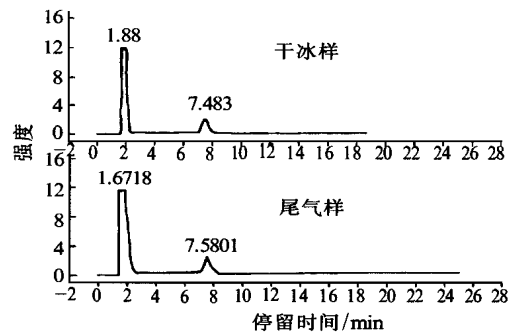


图4 反应尾气的色谱分析

从图可知CWO尾气中仅含有空气(停留时间为1.67 min)和 CO_2 (7.58 min)两个峰,说明用催化湿式氧化处理碱渣废水的排放尾气中不存在其它的有害气体,不会造成任何二次污染。

3.6 处理后废水的可生化性

经对处理后废水的 BOD_5 测定,可知 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的值较高(>0.5),说明废水中的有机物大分子经过CWO处理大部分降解为小分子,可生化性能良好,可以进入生化池进一步处理。

此外,还针对此种废水的浓度、气/水值的选择、多段氧化联用技术和生化的处理配套问题进行了研究,取得了较好的实验结果。

采用间歇曝气工艺改进 AB 法工艺氮磷 脱除功能的试验研究

华光辉 张波

沈晓南

(青岛建筑工程学院环境工程系, 青岛 266033) (青岛海泊河污水处理厂, 青岛 266021)

摘要 针对 AB 法工艺氮磷脱除功能较弱的特点, 提出了采用间歇曝气工艺改进 AB 法工艺氮磷脱除功能的试验方案, 并以 AB 法工艺污水厂实际污水为研究对象进行了小试研究。结果表明, 连续流间歇曝气工艺简便易行, 在碳源满足脱氮除磷要求的条件下, 能明显提高氮磷的去除率。

关键词 污水处理 脱氮除磷 AB 法 间歇曝气

1 引言

AB 法(Adsorption Biodegradation)工艺不设初沉池, 由污泥负荷率很高的 A 段和污泥负荷率较低的 B 段二级活性污泥系统串联组成, 并分别有独立的污泥回流系统。但由于 AB 法工艺不具备深度脱氮除磷功能, 其出水尚达不到防止水体富营养化的要求

为了防治日益严重的氮磷污染及水体富营养化, 我国现行的污水综合排放标准(GB8978-1996)对城市二级污水处理厂出水的氮磷指标提出了较严格的要求。因此, 不仅新建城市污水处理厂应具备氮磷脱除功能, 原无脱氮除磷设施的污水厂也须进行技术改造, 使其具有氮磷脱除功能。连续流间歇曝气工艺是在对传统活性污泥法的改造中发展起来的。该工艺在反应池中实行间歇曝气, 并连续进出水。曝气期完成有机物和氨氮的氧化及微生物吸磷, 停气期完成反

硝化及释磷。间歇曝气工艺的显著特点是, 硝化、反硝化、释磷、吸磷过程在同一反应池内完成, 无须设置专门的缺氧、厌氧池, 而且内循环与污泥回流合并为一个回流系统, 因此流程简单。采用该工艺在对污水处理厂改造时, 原有设施可不作更动, 只需定时供气、停气, 或数组曝气池通过阀门的切换交替轮流供气, 即可达到去除 COD_{Cr} 、 BOD_5 、SS 等常规指标, 并增加脱氮除磷功能的目的。所以, 用间歇曝气工艺改造原有污水厂非常方便。

2 试验装置及方法

试验流程见附图。试验进水取自青岛海泊河污水处理厂(AB 法工艺)的 A 段出水, 并倒入贮水箱。进水由微型泵送入曝气池, 取水管头部设置网罩, 以阻截大颗粒, 防止微型泵及进水阀门的堵塞。增氧泵由时间继电器控制启闭, 以实现间歇曝气。在停气过

4 结论

(1) 对 CWO 处理碱渣废水的反应压力、温度、空速等进行了考察。在 6.6 MPa, 230 °C, 空速 0.8 h^{-1} 条件下, COD_{Cr} 的一步氧化去除率为 78.3%。

(2) CWO 处理碱渣废水脱 S 效果很好, 在 4.2 MPa, 200 °C 条件下, 合金催化剂对 S 的脱出率可达到 99%。

(3) 反应尾气中除 CO_2 外, 不含有其它有害气体。

(4) 经 CWO 处理后排出的废水的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}} > 0.8$, 可生化性良好。

参考文献

1 D. J. De Angelo and A. Q. Wilhelm, . Wet Air Oxidation of Caustic

Liquors. Chemical Engineering process, 1983. 79(3) .

2 R. Grover, and H. M. Goma. Technologies Manage Olefin Plant's Spent Causlic, Hydrocarbon processing, 1993. 72(9) .

3 杜鸿章等. 难降解高浓度有机废水催化湿式氧化技术 II 反应工艺条件的研究. 水处理技术, 1997. 23(3) :160.

4 谭亚军, 蒋展鹏. 废水湿式氧化法影响因素的分析. 上海环境科学, 1999, 18(3) .

5 杜鸿章等. 催化湿式氧化处理 H-酸母液废水的研究. 第六届海峡两岸环境保护研讨会论文集, 1999. 1082.

第一作者 杨民, 男, 1971 年 6 月生, 1997 年毕业于大连理工大学超细纳米材料及精细无机合成专业, 获得硕士学位, 现为助理研究员, 主要从事以催化湿式氧化方法治理高浓度有机废水的研究。

TREATMENT OF THE MICROBIAL RETTING OF KENAF FIBERS WASTE WATER BY USING SBR PROCESS Zhang Shenghong *et al*(7)

Abstract Through the trace of COD_{Cr} and $\text{NH}_3\text{-N}$ degradation, the general rule of waste water degradation was studied. The decreasing of COD_{Cr} and $\text{NH}_3\text{-N}$ during the anaerobic phase in SBR was the main function of the absorption, and the dilution of the mixture. The results showed that the effluent of SBR can be recycled when the influent concentration of COD_{Cr} was below 1 500 mg/L, the load of COD_{Cr} was no more than 0.74 kg/kg·d. It was also possible to save the dilution water.

Keywords SBR process, microbial retting of kenaf fibers waste water, anaerobic phase of SBR and recycling of effluent

STUDY ON FAST START-UP OF ASBR Sun Jianhui *et al*(10)

Abstract The purpose of this research is to find the quickest way of start-up. The laboratory-scale ASBR was seeded with anaerobically digested biosolids, and fed a synthetic substrate consisting of sucrose as the sole carbon source. Granular activated carbon was added to the ASBR to aid in start-up. Rather, the HRT was decreased and the OLR was increased as quick as possible. As a result, the granulation occurred, and the load of the reactor reached 6 kg/m³·d after 68 days. The removal rate of COD_{Cr} (s) was 95%. The effluent VFA concentrations were under 200 mg/L. The time required to form granules was reduced greatly and the SRT of the system was more than 10 days.

Keywords anaerobic sequencing batch reactor, quick start-up and granulation

THE INVESTIGATION ON CATALYTIC WET AIR OXIDATION OF SPENT CAUSTIC WASTE WATER

..... Yang Min *et al*(13)

Abstract The effects of all kinds of reaction conditions on catalytic wet air oxidation (CWO) of spent caustic waste water have been investigated. It was found that the reduction of COD_{Cr} was 78%, the reduction of sulfides was 99% and the ratio of $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}} > 0.8$ under 230 °C, 6.6 MPa and $\text{SV} 0.8 \text{h}^{-1}$. The tail gas has also been studied by GC technique, and it was found that there was no other harm gas except carbon dioxide and air in the tail gas.

Keywords treatment of waste water, CWO and spent caustic waste water

ENHANCEMENT OF THE REMOVAL EFFECT ON NITROGEN AND PHOSPHOROUS OF AB PROCESS BY INTRODUCING INTERMITTENT AERATION PROCESS Hua Guanghui *et al*(15)

Abstract In the light of the low removal efficiency of nitrogen and phosphorous, the experiment project of enhancing the N-P removal efficiency of AB process by introducing intermittent aeration process was put forward. Lab-scale experiment was conducted with the real sewage of AB process. The results of experiment showed that the intermittent aeration process was easy to be practised. Satisfactory removal efficiencies of N-P were realized under the condition of enough carbon source.

Keywords wastewater treatment, biological phosphorus and nitrogen removal, AB process and intermittent aeration

DESIGN OF BREWERY WASTE WATER TREATMENT STATION FOR OULIAN HAOMEN GROUP IN TANGSHAN Zou Qixian *et al*(18)

Abstract Brewery wastewater treatment station for Oulian Haomen Group in Tangshan is designed to treat 10 000 m³/d brewery waste water. The influent COD_{Cr} and BOD_5 are 2 000 mg/L and 1 000 mg/L respectively. The effluent COD_{Cr} and BOD_5 are 150 mg/L and 60 mg/L respectively after being treated by upflow anaerobic sludge bed reactor (UASB) and biological contact oxidation process.

Keywords UASB, biological contact oxidation tank and brewery wastewater