

## 超临界氧化技术处理吐氏酸生产废水

孙春宝<sup>1)</sup>✉ 张嫔婕<sup>1)</sup> 李晨<sup>1)</sup> 俞洋<sup>2)</sup>

1) 北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室,北京 100083 2) 国电铜陵发电有限公司,铜陵 244153

✉通信作者, E-mail: suncb@ustb.edu.cn

**摘要** 为更好地处理难降解的高浓度有机废水,研究了在间歇式超临界水反应装置内,超临界水氧化技术处理吐氏酸生产废水的最佳条件及其处理效果.通过单因素试验和正交试验,系统地研究了不同条件下废水COD和色度的去除率.当温度为380℃、压力为24MPa、时间为150s以及过氧比为1.8倍时,COD去除率可达96.7%,色度去除率可达97.5%,且反应后废水的可生化性有极大改善.

**关键词** 废水处理;吐氏酸;超临界水氧化;化学需氧量(COD)

**分类号** X789

## Treatment of wastewater from Tobias acid production with supercritical water oxidation

SUN Chun-bao<sup>1)</sup>✉, ZHANG Pin-jie<sup>1)</sup>, LI Chen<sup>1)</sup>, YU Yang<sup>2)</sup>

1) Key Laboratory of the Ministry of Education of China for High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Guodian Tongling Power Generation Co. Ltd., Tongling 244153, China

✉Corresponding author, E-mail: suncb@ustb.edu.cn

**ABSTRACT** In order to better treat high-concentration refractory organic wastewater, the optimum conditions and treatment effect for treating wastewater from Tobias acid production were studied in a batch-type supercritical water oxidation (SCWO) device by SCWO technology. Through single factor and orthogonal tests, the removal rates of COD and chrominance were investigated under different experimental conditions. When the temperature is 380℃, the pressure is 24MPa, the residence time is 150s and the excess oxygen rate is 1.8, the removal rates of COD and chrominance reaches 96.7% and 97.5%, respectively, and the biodegradability of the wastewater is improved greatly.

**KEY WORDS** wastewater treatment; Tobias acid; supercritical water oxidation; chemical oxygen demand (COD)

吐氏酸(Tobias-acid,即2-萘胺-1-磺酸)是合成多种偶氮染料、色酚、介酸和 $\gamma$ 酸等萘系染料衍生物的重要中间体,通常以8-萘酚为原料,在低温条件下经磺化、酰化、碱中和及胺基化,最后经酸解反应而制得.每生产1t吐氏酸约产生4~5t含吐氏酸及其前体的深红色酸性有毒废水,其废水具有萘系染料中间体生产废水的典型特征.

(1) 污染物的水溶性大、浓度高以及成分复杂.萘系染料中间体废水中萘环化合物通常带有亲水性的磺酸基、羟基和氨基,其水溶性很大.废水中含有

多种有机物及其异构体,并含有大量的无机盐,COD高达10000~30000mg·L<sup>-1</sup>.

(2) 色泽深.萘系染料中间体废水一般都呈棕色至红褐色,色度为500~1200倍.

(3) 酸(碱)性强.萘系染料中间体生产废水常为强酸性或强碱性,如含2-萘酚的吐氏酸生产废水的pH值约为14,而吐氏酸离心母液的pH值<1.

(4) 毒性大.萘系染料中间体废水中的萘系化合物属于稠环芳烃,对人体有较大的危害.1-萘胺

和 2-萘胺均已证明为强致癌物质, 萘酚对皮肤黏膜具有强烈的刺激作用, 吞咽或皮肤吸收具有高毒性. 因此, 这类废水如未经处理直接排放将严重污染环境, 危害人体健康.

(5) 不易生物降解. 由于萘环是由 10 个碳原子组成的离域共轭键, 结构相当稳定, 难以降解. 吐氏酸生产废水的  $BOD_5/COD$  极低, 生化性差, 且对微生物有毒性, 难以用一般的生化方法处理.

由于具有上述的特性, 以吐氏酸生产废水为代表的萘系染料中间体的废水治理是世界性的难题之一. 目前国内对印染和染料废水多采用生化、电解、络合萃取、树脂吸附和絮凝脱色<sup>[1-4]</sup> 等方法进行处理, 但处理效果均不理想.

超临界水氧化 (SCWO) 技术是 20 世纪 80 年代中期美国学者 Modell 首次提出的一种新型氧化技术<sup>[5]</sup>, 利用水在超临界状态 ( $T \geq 374.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P \geq 22.1\text{ MPa}$ ) 下具备的特殊性质: 易改变的密度、介电常数, 特殊的溶解性, 极低的黏度, 极大的离子积, 氢键几乎完全消失等, 使有机物在超临界水中可以与氧化剂完全接触, 彻底被氧化为  $H_2O$  和  $CO_2$ , 其分解效率高, 且在有机物质量浓度较高时 ( $COD \geq 10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 有机物自身氧化产生的热量可以维持反应的持续进行. 超临界水氧化法对设备要求

较高, 目前只有美国与日本已有成熟的超临界水氧化工业化设备投入运行, 近几年我国对超临界水氧化技术的研究也趋于成熟, 已有中试规模的工业化设备投入应用.

超临界水氧化技术为印染和染料废水的处理提供了新的处理方法. 本研究以难降解的吐氏酸生产废水为研究对象, 以  $H_2O_2$  为氧化剂, 采用间歇式超临界水氧化反应釜进行超临界水氧化实验, 系统研究了温度、压力、氧化剂量和停留时间等处理条件对  $COD$  和色度去除效果的影响, 得到了超临界水氧化技术处理吐氏酸生产废水的最佳处理效果和处埋条件.

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

实验用废水采自河北海江集团萘系染料中间体——吐氏酸生产中的酸解离心母液, 外观为深红棕色, 带有刺激性气味. 采用高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography) 进行分析. 废水中主要含有吐氏酸 (2-萘胺-1-磺酸)、羟基吐氏酸 (2-萘酚-1-磺酸) 和 2-萘胺三种物质, 另含有苯酚、萘酚、萘磺酸、萘胺和硝基萘酚等多种芳香族物质. 废水水质指标如表 1 所示.

表 1 染料中间体废水水质

Table 1 Water quality of dye intermediate wastewater

$COD_{Cr}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$BOD_5/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	色度/倍	氨氮/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	含盐量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	挥发酚/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH 值
25 300	1 235	4 200	171	21 300	780	2.1

$COD$  采用国标重铬酸盐法 GB11914—89 测定,  $BOD_5$  采用稀释与接种法 GB7488—87 测定, 色度采用国标稀释倍数法 GB11903—89 测定, 氨氮采用环境保护行业标准气相分子吸收光谱法 HJ/T195—2005 测定, 含盐量采用环境保护总局标准重量法 HJ/T51—1999 测定, 挥发酚采用蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法 GB7490—87 测定, pH 值采用国标玻璃电极法 GB6920—86 测定.

实验用氧化剂采用质量分数 30% 的分析纯  $H_2O_2$ .

### 1.2 实验装置

实验装置采用江苏华安公司生产的间歇式超临界反应装置, 其结构如图 1 所示, 反应釜容积为 500 mL, 最大压力为 40 MPa, 最高温度可达 500  $^\circ\text{C}$ .

### 1.3 实验方法

先打开实验装置温度调节器, 将反应器预热到实验设置的温度, 将吐氏酸生产废水与  $H_2O_2$  按

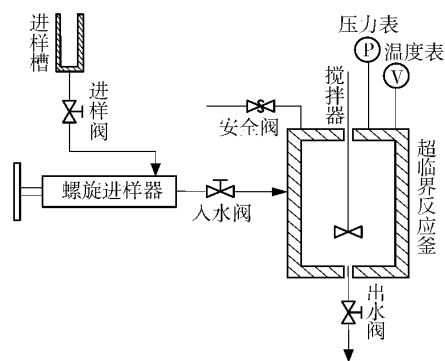


图 1 间歇式超临界水氧化反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the batch-type supercritical water oxidation device

照设定比例混合后充分搅拌倒入进样槽, 再经螺旋进样器打入超临界反应釜内, 打入过程中观察压力表, 接近实验压力时停止进样, 当系统压力升高到指定值时开始计时. 反应结束后打开出水阀

收集水样。

进、出水 COD 采用国标 GB11914—89 重铬酸钾法测定,色度采用国标 GB11903—89 稀释倍数法测定。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氧化剂用量对 COD 和色度去除率影响

在压力 22 MPa、温度 380 °C 和反应 150 s 的条件下,不同氧化剂加入量对 COD 和色度去除效果的影响如图 2 所示。在不加入氧化剂  $H_2O_2$  条件下,COD 和色度的去除率分别为 43.21% 和 81.75%;随着氧化剂  $H_2O_2$  的加入,COD 和色度的去除率快速增加,当  $H_2O_2$  的体积分数为 25% 时,二者去除率分别达到 94.74% 和 95.63%,在此阶段由于  $H_2O_2$  体积分数的增加,反应过程中活性自由基数量增加,加快了氧化反应的速度,COD 和色度的去除率得以提高;而当  $H_2O_2$  体积分数继续增加时,COD 去除率上升趋势减缓,色度去除率有一定下降趋势,这表明氧化剂  $H_2O_2$  的投加量已经充足,过量投加反而会引起设备腐蚀的加剧,使出水色度的去除率降低。因此,氧化剂  $H_2O_2$  的体积分数为 25%,将其换算成过氧比为 1.41 倍。

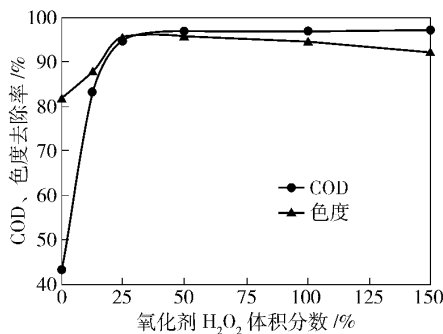


图 2 氧化剂  $H_2O_2$  体积分数对 COD 和色度去除率影响

Fig. 2 Effect of the volume fraction  $H_2O_2$  on the degradation rates of COD and chrominance

### 2.2 反应温度对 COD 和色度去除率影响

在压力 22 MPa、过氧比 1.13 倍和反应 150 s 的条件下,不同反应温度对 COD 和色度去除效果的影响如图 3 所示。为防止过氧化现象产生,过氧比取值低于最佳过氧比,导致两指标去除率稍低,但不影响温度对两指标去除率的影响规律。随着温度的升高,COD 去除率逐渐增加,在 380 °C 时已接近 90%,虽然在 380 ~ 420 °C 温度段内有下降趋势,最低值为 86%,温度超过 420 °C 后 COD 去除率又随着温度的升高而增加,在 460 °C 达到 95%;色度去除率随着温度的升高逐渐增加,在 460 °C 时,去除率接近 99%。

由于反应温度的升高可以使反应过程中的活化分子数量增加,改变反应速度常数,从而提高了氧化反应速度,有利于有机物的去除,但超过水的超临界温度 (374.3 °C) 后,在 380 ~ 420 °C 的温度范围内,COD 去除率不再升高甚至下降,其他苯系物废水和印染废水处理中也有类似现象<sup>[6-9]</sup>,具体机理尚有待进一步研究。反应温度过高会带来无机盐沉积、设备堵塞和耗能加大等负面影响,因此反应温度应选择 380 °C 左右。

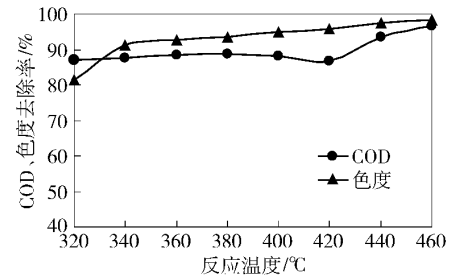


图 3 温度对 COD 和色度去除率影响

Fig. 3 Effect of temperature on the degradation rates of COD and chrominance

### 2.3 反应压力对 COD 和色度去除率影响

在温度 380 °C、过氧比 1.13 倍和反应 150 s 的条件下,不同反应压力对 COD 和色度去除效果的影响如图 4 所示。由图可以看出,COD 去除率在亚超临界段上升趋势明显,在超临界点 22 MPa 的反应压力下到达最高值 89.5%,之后随着反应压力的升高 COD 去除率下降,26 MPa 时又升高到 88%,这种现象在其他苯系物废水中也存在<sup>[8-10]</sup>。一方面,压力的升高可通过改变反应速率常数影响反应进程;另一方面,超临界状态下水是一种均一向的流体,在一定程度上可以用气体状态方程表征,压力的增加是由水浓度增高引起,单位体积内传质介质的增加是提高有机物转化率的主要原因,这在 Koo 等<sup>[11]</sup>的实验中已经证实。色度在亚超临界状态 (12 ~ 20 MPa) 的反应压力下去除率达 95% 以上,进入超临界状态的反应压力后,色度去除率下降趋势明显,最后稳定

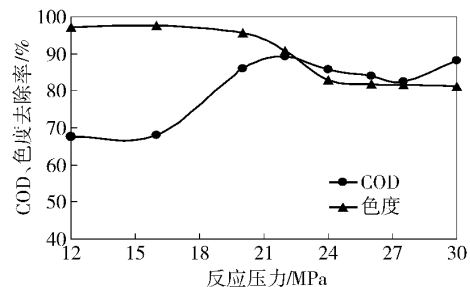


图 4 反应压力对 COD 和色度去除率影响

Fig. 4 Effect of reaction pressure on the degradation rates of COD and chrominance

在 80% 左右. 这主要是反应压力达到超临界状态后, 反应容器壁氧化程度加大, 引起色度去除率下降. 较适宜的反应压力为 22 ~ 24 MPa.

### 2.4 反应时间对 COD 和色度去除率影响

在温度 380 °C、压力 22 MPa 和过氧比 1.13 倍的条件下, 不同反应时间对 COD 和色度去除效果的影响如图 5 所示. 由图可以看出, COD 去除率在前 150 s 内上升趋势明显之后趋于平缓. 色度去除率随着反应时间的增加逐渐上升, 在 90 s 时达到最大值 96%, 此后去除率有缓慢的下降趋势. 这是由于反应容器壁氧化腐蚀造成的. 因此较适宜的反应时间为 150 s.

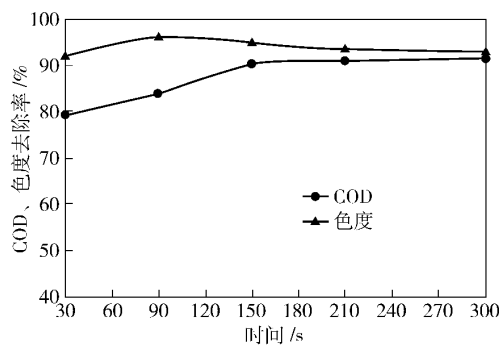


图 5 反应时间对 COD 和色度去除率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on the degradation rates of COD and chrominance

### 2.5 正交试验

选择反应温度、时间、压力和过氧比四因素, 每因素选择三水平进行正交试验, 考察其对 COD 和色度去除率的影响, 各因素的取值范围分别为 360 ~ 420 °C、20 ~ 28 MPa、90 ~ 240 s 和 1.2 ~ 1.8 倍.

对于 COD 去除率而言, 以上四因素的影响程度由高到低顺序为过氧比、反应压力、反应温度和反应时间; 对于色度去除率而言, 四因素的影响程度由高到低顺序为过氧比、反应温度、反应压力和反应时间. 氧化剂作为参加反应的主要物质, 加入量多少直接决定了反应进行的程度, 对反应的影响最大. 压力通过改变反应速率常数和反应器内的水密度, 因此对反应也有较大影响.

由正交试验结果可知: COD 最佳去除率为 96.7%, 条件为反应温度 380 °C、压力 24 MPa、时间 150 s 以及过氧比 1.8 倍; 色度最佳去除率为 97.8%, 实验条件是温度 420 °C、压力 22 MPa、时间 150 s 以及过氧比 1.2 倍.

考虑到 COD 为主要指标, 且色度去除率在 COD 最佳去除率的条件下也达到 97.5%, 与最佳去除率 97.8% 相差不大, 因此综合考虑两种指标, 最佳去除条件为反应温度 380 °C、压力 24 MPa、时间 150 s 以及过氧比 1.8 倍, 测定该条件下的出水水质如表 2 所示.

表 2 最佳条件时出水水质

Table 2 Water quality under the optimum condition

COD <sub>Cr</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	色度 / 倍	氨氮 / (mg·L <sup>-1</sup> )	含盐量 / (mg·L <sup>-1</sup> )	挥发酚 / (mg·L <sup>-1</sup> )	pH 值
809	243	106	58	8805	2.5	2.8

### 2.6 反应沉积物成分分析

超临界反应后的气态产物主要是 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CO. 利用 GS-MS 对反应后水样检测, 其有机成分含量较少, 主要为未反应的酚类物质和乙酸物质, 还含有少量的小分子醇和醚.

本研究发现, 超临界反应后水样中会产生一定量的沉积物, 过氧比较低时沉积物多为黑褐色, 随着过氧比的增加沉积物的量逐渐减少, 颜色变浅为红褐色和黄褐色. 选取过氧比为 1.2 倍时的沉积物, 晾干后置于导电体上在 20 kV 电压下进行电镜能谱扫描分析, 结果如图 6 所示, 白色部分为残渣.

分析表明, 该沉积物的主要组成元素为 C 和 Fe 元素, 其质量分数分别为 40% ~ 45% 和 33% ~ 37%, 另有质量分数 9% ~ 14% 的 O 和少量的 S、Cl 等元素. 这可能是由于在有机物浓度过高或氧化剂

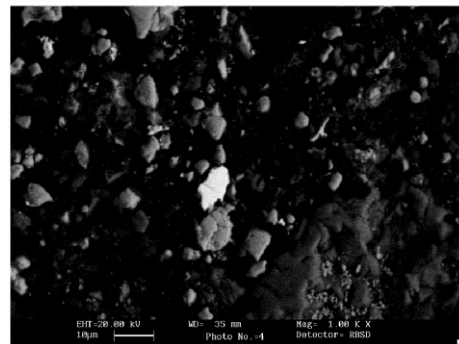


图 6 出水残渣扫描电镜像

Fig. 6 SEM image of the out-flow slag

不充足的条件下, 有机物来不及发生氧化反应, 在极高的温度和压力下迅速碳化结焦形成碳粒, 与反应器壁腐蚀下来的含铁材料和超临界条件下沉积下来的盐类物质结合在一起形成沉积物, 影响它的进一步氧化.

### 3 结论

(1) 超临界水氧化法对染料中间体废水有良好的处理效果, COD 和色度的最佳去除率分别为 96.7% 和 97.8%, 在 COD 去除率最佳条件下色度去除率也达到了 97.5%, 且在 3 min 内基本可以完成反应过程.

(2) 超临界水氧化反应对设备腐蚀严重, 温度和压力应宜维持在超临界点附近. 过氧比选择至关重要, 适宜值应在 1.2 ~ 1.5 范围; 过氧比太低会造成氧化不完全, 碳化结焦, 堵塞设备管道, 过氧比太高时会使设备腐蚀程度加剧.

(3) 用超临界水氧化法对染料中间体废水进行处理, 虽处理后指标达不到排放标准, 但处理后出水 COD 仅有  $809 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 且  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  达到 0.3 左右, 可接生化处理或进入市政污水管网进行深度处理.

### 参 考 文 献

- [1] Li Y, Xi D L. Studies on facultative-aerobic technology for dye-wastewater treatment. *Res Environ Sci*, 2003, 16(2): 39  
(李因, 奚旦立. 兼氧-好氧工艺处理染料废水的研究. 环境科学研究, 2003, 16(2): 39)
- [2] Jing X H, Cai Z S. Wastewater treatment of reactive dyes with three-dimensional-electrodes method. *Dyeing Finish*, 2006, 32(14): 1  
(景晓辉, 蔡再生. 三维电极法降解活性染料废水. 印染, 2006, 32(14): 1)
- [3] Xu Z Y, Zhang H C, Wang Y, et al. Advances in treatment of wastewater from the production of naphthalene series dyestuff intermediates by macroporous resin adsorption process. *Environ Prot Chem Ind*, 1999, 19(1): 20  
(许昭怡, 张慧春, 王勇, 等. 大孔树脂吸附法处理萘系染料中间体生产废水的进展. 化工环保, 1999, 19(1): 20)
- [4] Li Z H, Zhu W P, Yang Z H, et al. Research on a process for recovery of resources from waste Tobias Acid mother liquid. *Environ Prot Chem Ind*, 1998, 18(6): 327  
(李中和, 祝万鹏, 杨志华, 等. 吐氏酸废液资源化技术的研究. 化工环保, 1998, 18(6): 327)
- [5] Modell M. *Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water*: US Patent, 4543190. 1982-07-06
- [6] Yan W R, Wang P, Yu Z H. Study on process of treatment of wastewater containing dyestuff by supercritical water oxidation technique. *J Harbin Univ Commer Nat Sci Ed*, 2006, 22(4): 30  
(颜婉茹, 王鹏, 丁泽华. 超临界水氧化法处理含染料废水的工艺研究. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2006, 22(4): 30)
- [7] Gong W J, Li F, Xi D L. Oxidation of wastewater containing reactive dyes in supercritical water. *Dyeing Finish*, 2007, 33(11): 11  
(龚为进, 李方, 奚旦立. 超临界水氧化法处理活性染料废水的研究. 印染, 2007, 33(11): 11)
- [8] Gong W J, Li F, Xi D L. Treatment of wastewater containing high-concentration Acrylic Acid by supercritical water oxidation process. *Environ Prot Chem Ind*, 2007, 27(5): 413  
(龚为进, 李方, 奚旦立. 超临界水氧化处理高浓度丙烯酸废水. 化工环保, 2007, 27(5): 413)
- [9] Zhao C C, Zhao D F. Study on Nitrobenzene wastewater disposal by supercritical water oxidation. *Chongqing Environ Sci*, 2001, 23(3): 45  
(赵朝成, 赵东风. 超临界水氧化技术处理硝基苯废水研究. 重庆环境科学, 2001, 23(3): 45)
- [10] Quan K, Cang D Q, Cheng Z W, et al. Study on the wastewater with high Phenol-tar content from coking process by batch-type SCWO treatment. *Technol Water Treat*, 2009, 35(5): 83  
(全魁, 苍大强, 成泽伟, 等. 间歇式超临界水氧化技术处理焦油高酚水的试验研究. 水处理技术, 2009, 35(5): 83)
- [11] Koo M, Lee W K, Lee C H. New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction. *Chem Eng Sci*, 1997, 52(7): 1201