

学校编号：10384
学 号：200033003

分类号 _____ 密级 _____
UDC^{注册} _____

学 位 论 文

商用染色机湿式氧化法处理 高浓度染色废水

胡月琳

指导教师姓名与单位

李清彪 教授

(厦门大学化学工程系)

Professor Po-Lock Yue

陈国华 副教授

(香港科技大学化工系)

申请学位级别 硕士 专业名称 化学工程

论文提交日期 _____ 论文答辩日期 _____

学位授予单位和日期 _____

答辩委员委主席 _____

论文评阅人 _____

二零零三年六月

Master's Thesis

SUBMITTED FOR M.Eng. DEGREE IN CHEMICAL ENGINEERING

**Wet Oxidation Process of High-Concentration Dyeing
Wastewater in a Commercial Dyeing Machine**

Yuelin Hu

Supervised by

Prof. Qingbiao Li (XMU)

Prof. Po-Lock Yue (HKUST)

Associate Prof. Guohua Chen (HKUST)

Department of Chemical Engineering
Institute of Chemistry and Chemical Engineering
Xiamen University(Amoy University), P.R.China

JUNE 2003

摘要

印染废水因其水量大、色度深、碱性强、有机污染物含量高且成分复杂、含少量有毒物质等特点，一直是国内外难处理的工业废水之一。近年来更因增加了大量生物难降解物质，使得原有废水处理系统的效率大大降低。新兴的湿式氧化技术以其反应速率快、处理范围广、无二次污染、占地面积小等优势备受关注。

本文先后采用两种商用染色机（CAS-85-4 气垫式筒子纱染色机和 Sampad-3 筒子纱小样机）作为反应器，分别用 WPO 法和 CWPO 法处理高浓度的染色废水，以期实现“一机二用”的设想，即用染色机直接在线处理染色废水。针对不同的反应器和处理方法，本文考察了几个重要因素对反应结果的影响，进而确定了相应的较优反应条件。

若用 CAS-85-4 气垫式筒子纱染色机，WPO 的优化反应条件是：循环泵功率为 100% 额定功率，pH 值为 3 左右，温度 130℃，染液达到反应温度后一次性加入 100% 双氧水计算用量。对于 0.5g/L 活性艳蓝染液，反应 90min 后的色度(4 倍)和 COD_{Cr}(42.74mg/L)均可满足 GB8978-88 一级标准（色度（80 倍）、COD_{Cr}（150 mg/L）），反应 2h 后的色度去除率和 COD_{Cr} 去除率超过 99.9% 和接近 90%；对于 2.5g/L KN-R 染液，处理 3h 后的色度去除率高于 99.9%，而 COD_{Cr} 去除率接近 85%，反应 90min 后的色度(39 倍)可以满足 GB8978-88 一级标准。

若用 Sampad-3 筒子纱小样机，CWPO 的优化反应条件是：循环泵功率为 100% 额定功率，pH 值为 3 左右，温度 60℃，Fe²⁺ / H₂O₂（摩尔比）为 0.05，染液达到反应温度后一次性加入硫酸亚铁而在 t=0min 和 t=30min 时分二次加入 100% 双氧水理论用量。低浓度染液如 0.5g/L 活性艳蓝溶液（COD_{Cr} 约 400 mg/L），则可在 t=0min 一次性加入所需的硫酸亚铁和双氧水，其反应 5min 后的 COD_{Cr} 去除率和色度去除率分别为 65.96% 和 99.71%，且 COD_{Cr}

(140.32mg/L) 和色度 (32 倍) 均可达标 (GB8978-88 一级标准)。

与 WPO 法相比, CWPO 法 (硫酸亚铁为催化剂) 能在温和的条件下更快速有效地处理染色废液。

用 CWPO 法和 WPO 法的处理结果表明, 活性染料 (红、黄、黑、蓝) 比分散染料 (红、黑) 更容易被氧化处理; 而对于高浓度的染色废水 ($\text{COD}_{\text{Cr}} > 1000 \text{ mg/L}$), 则需结合有效的预 (后) 处理才能取得较好的结果, 实验结果表明絮凝沉淀是相当不错的选择。

染色助剂对反应结果的影响较为复杂, 相关实验均采用 CWPO 法。对于活性艳蓝染液, 分散剂、柔软剂、碱油、匀染剂、消泡剂等助剂的存在可使其更容易被氧化处理; 分散剂可以显著提高分散染料模拟废水的处理效果; 而消泡剂对活性染料模拟废水的影响则有所不同。

此外, 对两种实际染色废水的实验发现, 采用联合流程 (如絮凝沉淀 + CWPO + 絮凝沉淀) 可以明显改善处理效果, 并降低调节酸和双氧水的用量, 有利于降低处理成本。

关键词: 印染废水; 湿式过氧化氢氧化; 染色机

Abstract

The printing and dyeing wastewater is always hard to be treated efficiently because of its complicated nature. The available options for the treatment of such wastewater can be grouped as physical methods, chemical methods and biological methods. But it is rather pitiful to find that those early systems cannot treat the effluent perfectly any more due to more and more pollutants recalcitrant to be biodegraded going into the effluent. Among the new methods developed, more attentions are paid to various Wet Oxidation processes because of their obvious advantages, which include fast oxidation rate, no further pollution and less land area required and so on.

The main purpose of this research is to find a way to treat dyeing wastewater online without going to waste treatment department for further operation. In this thesis, Wet Peroxide Oxidation (WPO) and Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) were employed to treat dyeing effluent (simulated dyeing wastewater or true wastewater). Two commercial dyeing machines were used as the reactors for some commercial reasons. The main research results were listed as follows.

When CAS-85-4 Air Pad Package dyeing machine was used as the reactor in the WPO process, the preferable reaction conditions were: initial pH 3.0, at 130 °C, the highest power of circulation pump and the total H₂O₂ calculated injected at zero time. For 0.5g/L of KN-R (Reactive Brilliant Blue) solution, the ultimate color removal efficiency was higher than 99.9% and the COD_{Cr} removal efficiency was about 90% after being treated for 120 min. And with 90 min treatment, the COD_{Cr} and color of this treated solution had met the requirements in GB8978-88. For 2.5g/L of KN-R solution, more than 99.9% of the color was removed and about 85% of the COD_{Cr} was reduced after being treated for 180 min. In addition, the color was also acceptable after this solution was treated for

90 min.

When Sampad-3 Package dyeing machine was used as the reactor in the CWPO process, the optimum reaction conditions were: initial pH 3.0, at 60 , the highest power of circulation pump, 0.05 of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (molar ratio), the total H_2O_2 calculated injected for twice at $t=0\text{min}$ and $t=30\text{min}$ respectively, the total catalyst ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) injected for once at $t=0\text{min}$. But for the low-concentration dyestuff solution ($\text{COD}_{\text{Cr}} < 500 \text{ mg/L}$), it seemed better to add the total amount of H_2O_2 and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ required into the reaction system at $t=0\text{min}$. For 0.5g/L of KN-R solution ($\text{COD}_{\text{Cr}} \approx 400\text{mg/L}$), the color removal efficiency and COD_{Cr} removal efficiency reached 99.71% and 65.96% respectively with only 5 min treatment, which already made this treated solution meet the requirements in GB8978-88.

It was also found that CWPO ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ used as catalyst) process was the better option to treat dyeing wastewater than WPO process. And the reactive dyestuffs (brilliant blue, yellow, red and black) were easier to be oxidized by CWPO (or WPO) than the disperse dyestuffs (red and black). For the high-concentration dyeing effluent, the effective pre-treatment (or post-treatment) was required to be combined with CWPO process. And the flocculation process was testified to be a good alternative. The involvement of dyeing additives was helpful to the oxidation of simulated KN-R solution and simulated disperse dyestuff wastewater when they were treated with CWPO. In addition, the integrated process such as flocculation + CWPO + flocculation, was found better for the treatment of true dyeing effluent, especially for the high-concentration dyeing effluent.

Key words: printing & dyeing wastewater, wet peroxide oxidation, dyeing machine

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 印染废水的特点和处理方法	1
1.1.1 印染废水的来源、性质及危害性	1
1.1.2 印染废水的传统处理方法	2
1.1.2.1 物理法	2
1.1.2.2 化学法	3
1.1.2.3 生物法	4
1.2 湿式氧化技术的特点、现状及发展趋势	6
1.2.1 发展简史	6
1.2.2 湿式氧化反应和反应器的特点及研究进展	7
1.2.3 湿式氧化反应机理的研究进展	9
1.2.3.1 大多数有机物的反应机理	9
1.2.3.2 氰类化合物的反应机理	12
1.2.4 湿式氧化反应动力学的研究现状	12
1.2.4.1 概述	12
1.2.4.2 反应动力学模型与速率表达式	14
1.2.5 湿式氧化技术的改进与发展	15
1.2.5.1 催化湿式氧化法	16
1.2.5.2 湿式过氧化物氧化法	17
1.2.5.3 超临界氧化法 (SCWO)	18
1.2.5.4 WAO 与其它技术联合使用	19
1.3 本文的研究背景与意义	20
第二章 实验材料与方法	21
2.1 采用 CAS-85-4 气垫式筒子纱染色机为反应器	21
2.1.1 实验流程	21
2.1.2 实验步骤	22
2.2 采用 Sampad-3 筒子纱小样机为反应器	23
2.2.1 实验流程	23
2.2.2 实验步骤	24
2.3 分析测试仪器与试剂	25
2.4 分析方法	26
2.4.1 色度 (稀释倍数法)	26
2.4.2 COD _{Cr} 值	26

2.4.3	pH 值	26
2.5	计算方法	27
2.5.1	染液残余浓度	27
2.5.1.1	活性染料	27
2.5.1.2	分散染料	27
2.5.2	双氧水用量	28
2.5.3	X_n 与 Y_n	28
2.6	参考标准	28
第三章	湿式过氧化物氧化法处理染液	29
3.1	几个重要因素对染液的 WPO 处理效果的影响	29
3.1.1	循环泵功率	29
3.1.2	染液初始 pH 值	30
3.1.3	反应温度	31
3.1.4	双氧水加入方式	33
3.1.5	反应时间	35
3.1.6	染液浓度	36
3.1.7	染料类型	38
3.2	小结	42
第四章	催化湿式过氧化物氧化法处理染色废水	43
4.1	几个重要因素对染液的 CWPO 处理效果的影响	43
4.1.1	反应器类型	43
4.1.2	循环泵功率	46
4.1.3	Fe^{2+}/H_2O_2 (摩尔比)	48
4.1.4	染液初始 pH 值	51
4.1.5	双氧水用量	52
4.1.6	反应温度	55
4.1.7	催化剂类型	57
4.1.8	染液浓度	64
4.1.9	染液中 Fe^{2+} 浓度	66
4.1.10	双氧水和硫酸亚铁的加入方式	67
4.1.11	反应时间	72
4.1.12	染料类型	72
4.2	后处理方式的影响	77
4.2.1	过滤	77
4.2.2	絮凝沉淀	78

4.2.3	多级 CWPO 处理	82
4.2.3.1	二级 CWPO 处理	82
4.2.3.2	四级 CWPO 处理	84
4.3	含染色助剂模拟废水的处理	87
4.3.1	含助剂的活性艳蓝模拟废水	87
4.3.1.1	添加单一助剂	87
4.3.1.2	添加多种助剂	89
4.3.2	含助剂的活性染料模拟废水	90
4.3.3	含助剂的分散染料模拟废水	92
4.4	实际废水的处理	94
4.4.1	东莞福安染厂废水	95
4.4.2	汽巴公司的染色废水	96
4.5	小结	100
第五章	结论	101
	参考文献	103
附录 I	实验数据	111
附录 II	处理成本	137
	致谢	138
	研究生简历	139

第一章 文献综述

1.1 印染废水的特点和处理方法

1.1.1 印染废水的来源、性质及危害性

印染废水是印染厂、毛纺厂、针织厂等对纤维进行加工而产生的各种废水的总和。印染加工包括预处理（又叫漂炼，含退浆、煮炼、漂白、丝光等操作）、印花、染色、整理四道工序。相应地，预处理阶段分别排出退浆、煮炼、漂白、丝光等废水，而染色、印花、整理阶段则分别排出染色、印花、整理等三种废水，其组成如表 1-1 所示^[1,2]。

表 1-1 印染各工序排出废水之特性

预处理 工序	退浆废水	主要污染物 特征	各种浆料及浆料分解物、纤维屑、淀粉、碱、各种助剂 水量少，呈碱性，略带黄色；BOD，COD，SS 为每升数千至数万毫克，总固体高；以淀粉为浆料则可生化性较好，以 PVA 为浆料则可生化性差
	煮炼废水	主要污染物 特征	纤维素、果酸、蜡质、油脂、碱、表面活性剂、含氮化合物 水量大，呈强碱性，水温高，深褐色，污染物浓度高，BOD、COD 很高，通常每升为数千至数万毫克
	漂白废水	主要污染物 特征	残余漂白剂、少量醋酸、草酸、硫代硫酸钠 水量大，污染轻，BOD 大约为 200 mg/L 左右
	丝光废水	主要污染物 特征	纤维屑、剩余碱、BOD、COD、SS 含碱量高，浓度达 3%~5%，一般通过多效蒸发浓缩后回收，故排出量很少，但经多次重复使用后，排出的丝光废水的 pH 仍在 12~13，BOD、COD、SS 均较高
染色 工序	染色废水	主要污染物 特征	残余染料、助剂、表面活性剂、浆料 水量较大，碱性，色深，COD 值高，BOD 值较低，可生化性差，SS 小
印花 工序	印花废水	主要污染物 特征	染料、助剂、氨氮、浆料 强碱性，浓度很高，COD 值远高于 BOD 值，可生化性差、氨氮含量高
整理 工序	整理废水	主要污染物 特征	残余整理剂等 水量较小，对整个印染废水的水质影响不大

印染行业是工业废水的排放大户。据不完全统计，全国印染废水排放量约为每天三百万至四百万立方米^[3]。该废水因水量大、色度深、碱性强、有机污染物含量高且成分复杂、含少量有毒物质等特点，一直是国内外难处理的工业废水之

一。印染废水通常含有残余染料、助剂、表面活性剂和整理剂等，且水质随着所用纤维、染料、浆料等的不同而变化很大。而废水中的高浓度有机物降解时需要消耗水中大量的溶解氧，将严重威胁水生生物的正常生长。残余染料产生的颜色会严重干扰光在水中的传递，且会在自然水体中不断累积，影响水体生态系统^[4]。因此，必须对印染废水进行有效且经济地处理。

1.1.2 印染废水的传统处理方法

1.1.2.1 物理法

吸附法 利用多孔性吸附剂吸附废水中的一种或几种溶质，但其处理成本高，吸附剂再生困难，且不利于处理高浓度废水，一般用作废水处理后的深度处理过程^[6]。最常用的是**活性炭吸附法**（主要用于三级处理），对去除水中溶解性物质非常有效，但很难去除水中的胶体和疏水性染料，若废水的 BOD_5 大于 200 mg/L ，使用这种方法是不经济的^[5]。利用粉状活性炭可使一般印染厂的废水 COD 去除率达到 $93\%\sim 95\%$ ，BOD 去除率达到 $95\%\sim 96\%$ ，色度去除率达到 27.5% ^[7]。常用的吸附材料还有活性硅藻土、煤渣和活性煤等。与活性炭相比，用活性硅藻土和煤渣处理传统工艺废水时的费用较低，脱色效果也较好，但是会产生大量难处理的泥渣^[8]。

膜分离法 利用一种特殊的半渗透膜分离水中的离子和分子，具有高效、节能的优点^[6]。它已被用于处理印染废水，采用该方法所得的再生水可以重复使用，由此可削减水的消耗量及排放费用^[9]。在合适的条件下，部分膜分离后的浓缩废水可以循环使用，从而降低原材料的消耗量。但活性染料的浓缩液因其活性下降而无法再次使用^[4]。此外，因为浓缩液中的 COD 浓度大大增加，所以可能造成的环境问题比未分离前更为严重，必须进行后续处理。

1.1.2.2 化学法

现有的主要化学处理方法包括：混凝沉淀法、混凝气浮法、光（催化）氧化法、臭氧氧化法、电解浮选法等。

混凝沉淀法与混凝气浮法 是较常用的方法，它使污水中的可溶性或胶体物质变成较大的矾花而沉淀去除^[6]。混凝剂以铝盐或铁盐为主，碱式氯化铝（PAC）的架桥吸附性能最好，而硫酸亚铁作为絮凝剂最为便宜。此外，高分子混凝剂如阴离子型高分子混凝剂的适用范围广且与硫酸铝合用时的效果更佳，但因价格昂贵还未能广泛使用。混凝法的主要优点有：工艺流程简单、操作管理方便、设备投资省、占地面积小、对疏水性染料（如硫化染料、还原染料、分散染料等）的脱色效率很高^[5]。但其运行费用较高，泥渣产量大且难处理，对亲水性染料的处理效果差。

光（催化）氧化法 是深度氧化技术中研究较多的一项技术。常见的组合有： H_2O_2/UV 、 O_3/UV 、 $O_3/H_2O_2/UV$ 、 UV/TiO_2 等^[10]。在适合条件下，光（催化）氧化法能将废水中的有机物完全氧化成 CO_2 、 H_2O 和无害的无机盐，因此不会产生二次污染。此外，因其是物理化学过程，所以很容易根据处理量需要加以控制。但该方法在设备和电耗等方面的问题，对其推广应用有一定影响。

臭氧氧化法 对多数染料均有较好的脱色效果，但对疏水性染料（如硫化染料、还原染料、分散染料等）的脱色效果欠佳。目前，国外已有较多应用实例且均有较好的处理效果，但耗电量等问题仍是其大规模推广的主要阻力^[5]。

电解浮选法 能较好地处理含酸性染料的废水，脱色率为 75%~95%，COD 去除率为 50%~70%，但是其对 COD 浓度较高、颜色较深的废水，处理效果较差^[11]。因此这种方法的推广价值仍需进一步论证。

铁碳微电极过滤法 的脱色效果佳，运行费用低，但 COD 去除效果较差，难以单独使用^[5,12]。活性炭纤维（ACF）三维电极法^[13] 对难溶染料的处理效果较好，且效果较稳定。其中，对还原蒽醌染料、直接双偶氮染料的 TOC 去除率较高，但对偶氮染料的 TOC 去除效果较差。活性炭纤维（ACF）—铁复合电极法^[14] 处理印染废水（电压 15V，pH=6.0，电解时间 60min），COD_{Cr} 去除率为 62%~85%，脱色率可达 95%~100%。

萃取、焚烧等可作为印染废水的预处理步骤与生物法联用,但这些方法在实际运行中不够经济,技术上难以过关,且生化出水难以满足排放要求^[15]。

1.1.2.3 生物法

生物法,其中以好氧生物法居多,目前仍然是国内外印染废水的主要处理方法。传统的氧化塘法、生物膜法(生物接触氧化法、生物滤池、生物转盘、生物流化床)活性污泥法等在我国已有研究和应用,其中以表面加速曝气和接触氧化法为主^[5,16]。其 COD 去除率一般为 70%~90%,但色度去除率一般只有 50%^[17]。好氧法的 BOD₅ 去除率一般可达 80%,对色度和 COD 去除效果较差,且由于印染废水的水质变差,造成好氧法的处理效果大大下降。此外,好氧法的运行费用高,产生的剩余污泥的处理费用也相当高^[18]。因此,改进的好氧技术及厌氧生物处理技术已逐步受到重视。

高浓度活性污泥法可提高普通活性污泥曝气池内的污泥浓度^[5]。生物铁法是在曝气池内加入适量的氢氧化铁,逐步驯化形成具有特殊结构的生物铁污泥。目前,生物铁法已完成小试和中试,效果不错,且具有很好的抗负荷冲击能力^[3]。

优良脱色菌及 PVA 降解菌的选育和应用已受到重视,现已分离了数百株脱色菌^[18,19]。有些脱色菌或 PVA 降解菌投入废水处理池后,脱色率高达 80%,PVA 降解率可达 75%~90%,远高于普通生物处理系统^[5]。但是,存在的主要问题是这些优良菌种能否长期在生物处理系统中占优势并保持其优良特性^[3]。

间歇活性污泥法(SBR)的装置简单、设备及运转费用低、曝气池容积较小、不易发生活性污泥膨胀,对进水浓度要求不严格,即使对 COD 为 2000mg/L 左右的进水也能有较高去除率^[5]。但对操作质量和操作时机的掌握等要求较高。

厌氧-好氧联合处理工艺利用了厌氧消化反应可以较好地降低色度、降解 PVA、降低 pH 值及提高可生化性等显著特点,在其中的厌氧消化阶段,仅发生水解和酸化,可改善废水的可生化性,较好地解决了 PVA 和染料的处理问题^[18,20]。目前,厌氧—好氧生物接触工艺已较成熟,而厌氧—好氧生物转盘工艺尚处于

中试阶段。

固定微生物反应器 (IMBRs)^[21] 采用了带孔的薄膜反应器,经选择的细菌群接种在反应器上,其固体填料上的突出球体之间的孔穴可以成为微生物的附着地,使系统中的部分微生物得到保护,即当细菌因中毒等发生脱落时,孔穴内部的微生物重新附着在球体表面。目前,已申请专利的 *IMBRs* 系统能使污水处理后不需再加任何化学药剂就可以直接利用^[22]。

人造湿地技术 开发于二十世纪七十年代,已被应用于处理纺织废水等工业废水,能够改善废水水质,降低纺织废水的长期毒性^[23]。人造湿地技术可以去除大量色素、降低废水的 COD 值和铜含量,还能大大减少阴离子表面活性剂 (MBAS) 和非离子表面活性剂 (CTAS) 的浓度;但又会增添其它颜色,且使 TOC 值提高^[23]。

生物处理系统的占地面积大,会产生大量难处理的剩余污泥;抗负荷冲击能力差,对有毒有害废水的处理效果较差且易发生失活。一般采用联合方法(如国内应用较多的混凝沉淀/气浮法 + 好氧活性污泥法,或混凝沉淀/气浮法 + 接触氧化法等串联系统),其处理效果稳定,脱色率和 COD 去除率均较高,管理操作较方便但处理费用较高^[5]。此外,在空余土地较少的地区,要推广生物法较为困难。

印染废水中的颜色很难单独用普通的物理或化学方法脱除,而生物法去除颜色的效率也相当低。近年来,随着化学纤维织品种类的增加、仿真丝系列的市场需求加大以及印染后整理技术的不断改进,大量的 PVA (聚乙烯醇) 浆料、人造丝碱解物(主要是邻苯二甲酸类物质) 新型助剂等生物难降解物质进入印染废水中,使其 COD 浓度从原来的每升几百毫克上升到每升二千至三千毫克^[5]。这些变化造成原有废水处理系统的处理效率下降,如生化系统的 COD 去除率从 70% 下降至 50%,甚至更低;而沉淀、气浮等方法的效率则更低^[5]。因此,寻求高效、经济的处理方法显得尤为重要,其中占地需求小、反应速率快、氧化效果佳的湿

式氧化技术备受关注。

1.2 湿式氧化技术的特点、现状及发展趋势

1.2.1 发展简史

湿式氧化法(Wet oxidation, 简称 WO), 指在较高温度(398 K~593 K)及较高压力(0.5 MPa~20MPa)下, 利用氧化剂对水相中悬浮或可溶性物质进行氧化, 生成 CO_2 、 H_2O 及其它生物可降解的可溶于水的物质^[24,25]。若添加催化剂, 则称为催化湿式氧化(Catalytic Wet Oxidation, 简称 CWO)。若用空气或氧气作为氧化剂, 则称为湿式空气氧化(Wet Air Oxidation, 简称 WAO); 若用双氧水作催化剂, 则称为湿式过氧化氢氧化(Wet Peroxide Oxidation, 简称 WPO)。

Strehlenert^[26]在 453K 下, 用压缩空气对纸浆生产中的亚硫酸盐溶液进行氧化处理, 并于 1911 年取得第一个湿式氧化技术专利。

1927 年, Hanglin 和 Stauf^[27]用 WAO 法净化含金属盐和有机杂质的溶液, 其反应温度高于 403K, 反应压力高于 0.2 MPa。

1954 年, 瑞典的 Stora Kopparbergs BA 公司^[28]和美国的 Sterling Drug Inc. 公司^[29,30]采用各自的专利技术, 分别对湿式氧化技术的工业应用展开研究。

1958 年, 挪威的 Borregaard 建成第一个应用 WAO 技术的工厂, 用于处理亚硫酸盐废水, 但后来因为实际运行中的经济问题而倒闭^[24]。

1958 年, Zimmermann^[31]用 WAO 法处理造纸黑液, 反应温度为 423K~623K, 压力为 5 MPa~20 MPa, COD 去除率超过 90%。由此, 揭开了湿式氧化技术进行工业应用的序幕。1960 年代早期, 利用 WAO 技术已能够成功处理造纸黑液, 也能氧化处理活性污泥, 因此大大推动了 WAO 技术的商业应用。此时, 著名的 Zimpro 公司已经建立了数家处理活性污泥的 WAO 工厂。到了 1970 年代早期, WAO 技术在处理有害废弃物方面也实现了工业化。

早期的湿式氧化技术主要用于处理造纸废液, 活性污泥, 人粪尿等^[32]。经过

不断的研究与改进,湿式氧化技术以其反应速率快、无二次污染、占地面积小^[33]等优势备受关注,由此不仅拓宽其应用范围,更加快了工业化进程。至1992年,仅美国 Zimpro 公司设计开发的 CWAO 装置就有 200 多套,分布于世界上 160 多个国家和地区^[32]。目前,湿式氧化技术的工业应用已包括:城市污泥的处理、酿酒废水的净化、活性炭和活性土的再生、煤的氧化脱硫、产生能源、化学药剂的回收、有毒及危险性物质的处理等等^[24]。不过,WAO 技术仍主要用于处理活性污泥,超过 50%的 WAO 工厂均用于此目的^[34]。近 20 年来,湿式氧化技术在污水处理方面的研究亦有了新进展,如处理香料废水^[35]、三环唑废水^[36]、乐果废水^[37]、棉浆黑液^[38]等,其效果均不错。

目前,美国、日本、欧共体等国家的湿式氧化技术已实现工业化,在我国亦展开了工业应用。

1.2.2 湿式氧化反应和反应器的特点及研究进展

经过数十年的改进,湿式氧化法已成为一种颇具吸引力的废弃物处理技术。Phull^[39]指出,在合适的条件下,湿式氧化反应可以氧化分解几乎所有的有毒废弃物,分解率可达 90%~99%。若处理液的 COD_{Cr} 值高于 20,000 mg/L,在 WAO 反应中无须添加其它辅助燃料,其可以维持自身能耗;若 COD_{Cr} 值足够高,则 WAO 过程还能以高压蒸汽等形式产生能量^[40]。其它研究还表明^[24,32],湿式氧化技术可以直接处理那些对焚烧法太稀而对生物法太浓的废水,氧化反应可以大幅度降低 BOD₅、COD_{Cr} 等,并提高 BOD₅ 与 COD_{Cr} 的比值,即提高废水的可生化性。根据不同的处理要求可以选择合适的反应条件,因此湿式氧化法可以作为直接末端处理技术,也可以作为生化处理前的预处理步骤。

湿式氧化反应的大部分终产物都残留在水相中^[41]。一般地,卤素转化成无机的卤化物,磷和硫元素则分别转化成磷酸盐和硫酸盐^[24,41]。处理后的废液,一般继续进行生化处理以去除大部分的氨和有机物。反应后的废气主要含有 N₂、CO₂、

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库