

实验探讨低浓度有机硅废水的物化氧化处理

Study on physicochemical oxidation treatment of low concentration organic silicon wastewater

王 明 (阿克阿洛玛科技(上海)有限公司工程部, 上海 201612)

Wang Ming (ArcAroma Pure (Shanghai) Co., Ltd, engineering department, Shanghai 201612)

摘 要: 针对某有机硅生产企业的低浓度废水高氯、强酸和低 COD 等性质以及有机硅类物质本身的物化特性, 本文为探求物化处理手段的效果, 实验研究了三相催化氧化技术以及直接氧化对该废水的氧化处理, 分析比较了氧化剂、反应温度、pH、停留时间等对 COD 去除率的影响。实验结果表明, 利用 NaClO 辅热氧化技术可实现 75%COD 去除率, 在三相催化氧化技术结合双氧水的复合氧化体系中, 可实现 80%COD 去除率。

关键词: 有机硅废水; 三相催化氧化; NaClO 辅热氧化; 废水处理

Abstract: Based on the physicochemical characteristic of the wastewater from organic silicon production, the three-phase catalytic oxidation technology and direct oxidation treatment were studied in this paper, to treat the target wastewater with high chlorate, low pH and low COD. The oxidant, reaction temperature, pH, and retention time were investigated on the effect of COD removal rate. The experimental results show that 75% COD removal rate can be achieved by using the technology of NaClO thermal oxidation, and 80% COD removal rate can be achieved in the three-phase catalytic oxidation system combined with H₂O₂.

Keywords: organic silicon wastewater; three-phase catalytic oxidation; NaClO thermal oxidation; wastewater treatment

随着现代科技与生活对相关新兴材料需求的增长, 有机硅材料行业在我国有了长足而迅速的发展。在环保红线的普遍要求下, 生产废水的处理也成为企业发展过程中需要解决的重要问题。有机硅生产企业的废水有着组成复杂、毒性大、难生物降解的特点, 国内对有机硅废水处理的研究报道, 多以 COD > 2000mg/L 较高浓度废水为目标, 物理氧化为常见手段。某公司的有机硅废水浓度较低, 因其特定的生产工艺, 废水中主要的有机物有 CH₃Cl、硅醇、硅醚等, 废水 pH 较低, 主要以无机物盐酸为主, 测得该废水的 BOD₅ 与 COD 的比小于 0.1, 属于难以生化处理的废水。着眼于该废水的特点和企业对其处理的需求, 本文探讨了负载活性炭催化剂的三相催化复合氧化系统和 NaClO 辅热氧化方法对该废水进行处理研究, 探讨了组合物化处理技术对废水 COD 的去除率规律。

1 废水的水质及水量

本实验研究的水样来源某企业在江西的生产基地的有机硅生产废水, 水量为 5000t/d。水质指标如表 1 所示:

表 1 实验废水水质指标

Tab1 Analysis results of the target wastewater on quality index

项目	平均值	备注
COD	950 (mg/L)	氯离子太高, 以 AgNO ₃ 沉淀后测定

Cl ⁻	11746 (mg/L)	
pH	0.68	
酸度	0.72%(mgNaOH/g)	标准氢氧化钠滴定
总盐	0.36%	

2 实验主要装置和概况

2.1 实验主要装置和仪器

三相催化复合氧化为本公司的自主技术, 试验中利用自制的小试装置进行实验。实验仪器主要有三相反应塔 (如图 1 所示), 磁力搅拌器, 恒温水浴锅, 臭氧发生器等。

其中活性炭负载催化剂是来自本公司的工业级成品。实验前, 以 1:20 的质量比, 将活性炭负载催化剂在废水中浸泡 2 天 (100g 活性炭催化剂投加与 2L 目标废水中) 然后自然晾干, 备用。让活性炭充分饱和, 以消除吸附作用对实验结果的影响,

2.2 实验体系设计

针对该废水的水质指标和特性, 考虑从直接使用物化氧化处理手段, 降解该有机硅废水的 COD。考虑废水 pH 低, 结合氧化剂获取的便利性和经济性, 通过试验选定了双氧水、臭氧和 NaClO 三种氧化剂。双氧水和 NaClO 均可在酸性条件较好的发挥氧化能力。

双氧水和臭氧作为三相催化氧化体系的复合催化剂进行应用。其中, 双氧水按比例投加到进水中然后再三

相催化体系发挥氧化效力；臭氧通过效率为 200mg/h 的发生器获取，直接以曝气的方式通入三相催化氧化反应器底部。NaClO 直接氧化则利用烧杯实验进行模拟。实验中所用双氧水（国药集团，AR）和 NaClO（国药集团，CP）均为化学实验室常见试剂。

实验中摸索了催化氧化和直接氧化这两种方式对于该有机硅废水的氧化效果。针对两种不同氧化体系对目标废水 COD 的降解，利用正交试验分析了温度、氧化剂投加量、停留时间、进水 pH 的影响规律。

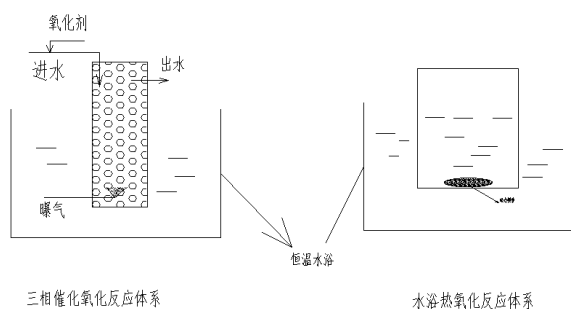


图 1 反应体系简图

Fig1 Sketch of Reaction System

3 实验结果与讨论

3.1 不用氧化技术的氧化效率对比

分别利用 NaClO 热氧化、三相催化氧化（双氧水做氧化剂）和三相催化氧化（臭氧做氧化剂）直接对该有机硅废水进行氧化效果对比试验。实验中的曝气量采用本公司在农药类废水实际工程中的经验数据。其他具体实验操作参数如表 2：

表 2 氧化探讨实验操作参数

Tab2 Operating parameters of oxidation experiments

氧化技术	氧化剂量	温度	停留时间 / (h)	氧化出水 COD (mg/L)	COD 去除率
NaClO 热氧化	NaClO (CP) 投加量: 3% (V/V)	50℃ 水浴	2	247.4	74.0%
催化氧化双氧水	双氧水 (AR) 投加量: 1% (V/V)	常温	2	203.4	78.6
催化氧化臭氧	O ₃ 发生量 100mg/L	常温	0.5	440	53.7%

实验结果表明，常温条件下，三相催化氧化对于该有机硅废水有较好的 COD 去除效果，去除率在 50% 以上。O₃ 的强氧化性在本反应体系中没有表现出优势，原因可能是由于原水酸度太大（H⁺ 的作用）和填料表面的界面效应，限制了 O₃ 氧化性能的发挥。而直接氧化反应体系中，在水浴加热搅拌反应的条件下，NaClO 作为氧化剂能较好的氧化目标废水中的 COD，COD 去除率达到 74%。将在后续实验将进一步探讨温度对于氧化处理该有机硅废水的促进作用的规律。

3.2 NaClO 辅热氧化去除目标废水 COD 规律的影响研究

在直接氧化反应体系中，影响 NaClO 氧化废水中有机硅等还原性物质的因素，有水浴温度、反应体系

pH、NaClO 浓度、反应时间，实验设计这四个因素，分别在三个水平下反应。正交实验结果如表 3：

表 3 NaClO 氧化实验的正交实验 L₉ (3⁴) 结果

Tab3 Orthogonal experimental L₉ (3⁴) results of NaClO Oxidation

序号	NaClO 投加量 (V/V)	水浴温度 /℃	pH	反应时间 /h	出水 COD mg/L	COD 去除率
1	1%	30	0.68	1	750.6	0.210
2	1%	50	7	2	487.5	0.487
3	1%	70	10	4	216.7	0.772
4	3%	30	7	4	457.0	0.519
5	3%	50	10	1	249.0	0.738
6	3%	70	0.68	2	726.8	0.235
7	5%	30	7	2	462.7	0.513
8	5%	50	0.68	4	635.6	0.331
9	5%	70	10	1	204.3	0.785
k ₁	0.490	0.414	0.252	0.578		
k ₂	0.498	0.512	0.597	0.412		
k ₃	0.539	0.597	0.675	0.534		
R	0.046	0.183	0.423	0.166		

由上表的数据可以看出，对于水浴加热条件下 NaClO 氧化目标有机硅废水，影响 COD 的去除率的因素敏感强度依次为：pH > 水浴温度 > 反应时间 > 氧化剂投加量。能耗和化学品耗用等问题是实际工程应用中非常重要的方面。以本实验研究数据出发，若针对该有机硅废水采取 NaClO 辅热氧化技术，可考虑放大试验的初步优化操作条件设定为：pH~7，水浴温度为 50℃，停留时间 2h，氧化剂投加量 1%。

3.3 三相催化复合氧化体系处理目标废水的影响研究

本实验使用的三相催化复合氧化系统，作为一种高级氧化技术，本公司已在多种工业废水物化处理工程进行了应用实践。试验选取对有机硅废水的处理效果产生关键影响的因素：氧化剂的投加量（V/V），体系 pH，反应时间和体系温度，设计了四个因素分别在三个水平下进行反应。正交实验结果如表 4：

表 4 三相催化复合氧化实验的正交实验 L₉ (3⁴) 结果

Tab4 Orthogonal experimental L₉ (3⁴) results of three-phase catalytic combined oxidation experiment

序号	反应时间 /h	水浴温度 /℃	H ₂ O ₂ 投加量 (V/V)	pH	出水 COD mg/L	COD 去除率
1	1	常温	0.2%	0.68	606.2	0.362
2	1	40	0.5%	4	223.3	0.765
3	1	50	1%	7	159.6	0.832
4	2	常温	0.5%	4	392.4	0.587
5	2	40	1%	7	559.6	0.411
6	2	50	0.2%	0.68	143.5	0.849
7	4	常温	1%	4	154.9	0.837
8	4	40	0.2%	0.68	193.8	0.796
9	4	50	0.5%	7	546.3	0.425
k ₁	0.653	0.595	0.669	0.399		
k ₂	0.616	0.657	0.592	0.816		
k ₃	0.685	0.702	0.693	0.738		
R	0.069	0.107	0.101	0.417		

由上表的数据可以看出，利用水浴（下转第 93 页）

试验带入管线时,应按设备试验压力校核管道的强度。

此法适用于下列情况:

- ①设备与管道是焊接连接,无法加入盲板进行隔离;
- ②设备间相连的管线和单个设备的盲肠管。

6.3 试压包并联试验法

此法就是将位置、压力不同的各试压包并联起来,根据试验压力和试压包大小分别按规定装设控制阀和压力表,然后同时进行压力试验的方法。如图2。

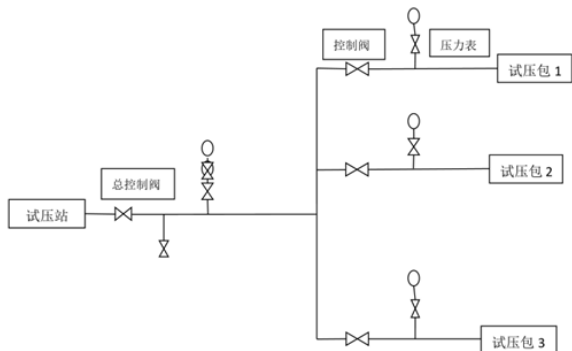


图2 试压包并联压力试验法

试验时要求各系统控制阀处必须有专人负责操作,而且与总控制阀处联系方便,各点控制要及时准确。关闭所有压力低的试压包。先打压力高试压包,合格后,泄放时,打开压力低的试压包的控制阀,严格控制试验压力,保证施工安全,最后将试压包内介质排放至排污处。采用此法利用较少的设备高效地完成大量管道的试验,而且各试压包介质可以相互补充,提高功效。减少

材料使用量,降低工程成本。

6.4 单条管线试验法

就是将一条管线单独划为一个试压包试验的方法。适用于不能带入其他试压包试验的管道,危险性大,检查时间长。此法可以避免安装过多的临时线,但效率较低。

7 结论

管道压力试验的应提前做好准备工作,建立管道压力试验试压包,选择好试验介质。每个试压包应采用DB法确定工程量,合理安排人力和物力资源,根据焊接台账确定安装工作的完成时间。合理安排试压包试验的顺序,做好施工进度计划。石油化工管道工程施工走入程序化、标准化、系列化的轨道。可以起到事半功倍的效果,创造良好的经济效益。实践证明,该模式是行之有效的,具有较强的科学性、实用性和安全性。为石油化工建设的科学组织、管理提供可靠的保证。

参考文献:

- [1] 周志明.管道气压试验储能计算[J].化工施工技术,2011(12).
- [2] 周顺深.钢脆性和工程结构脆性断裂[M].上海:上海科学技术出版社,2012.
- [3] 李培宁.ASME IWB-3650 压力管道缺陷评定规范介绍[J].压力容器,1993(06):67.
- [4] 王健安.金属学与热处理[M].北京:机械工业出版社,2008.

(上接第89页)加热条件下三相催化复合氧化(H_2O_2)体系,氧化处理目标有机硅废水,各因素对COD的去除率产生影响的敏感性依次为:pH>水浴温度>反应时间>氧化剂投加量。结合能耗和化学品耗用等问题,以本实验研究数据出发,若针对该有机硅废水采取复合三相催化氧化系统,可考虑放大试验的初步优化操作条件设定为:pH为4,水浴温度为40℃,停留时间2h,氧化剂投加量0.2%。

4 结论

本实验中,该有机硅废水强酸性,氯离子高,生化处理难度大。本文小实验研究以目标废水的特性为出发点,以后续工程放大应用为着眼,探讨了物化氧化技术对低浓度有机硅废水处理的效果与规律。实验结果显示,直接采用合适的氧化手段,能很好的去除COD。利用NaClO辅助氧化直接氧化,在pH>7,水浴加热到50℃的条件下,反应2h,COD的去除效果显著,去除率能达到75%以上。如果利用负载活性炭催化剂三相催化氧化复合反应体系,在弱酸条件下(pH=4),氧化剂双氧水的投加量(体积比)控制在0.2%,反应2h,即使常温条件下COD的去除率也可以达到80%。本实验研究为后续放大实验和工程设计提供了数据储备。

有机硅废水的处理难度不小,处理手段选择还需要

考虑工程设计和当地环保法规的要求。本实验研究仅在小试阶段,并且废水高盐高氯的问题仍需要解决。需要在氧化技术和组合工艺方面做进一步研究和尝试。

参考文献:

- [1] 幸松民.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [2] Lin S H, L in C M. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation[J]. Water Res,1999,33(7):1735-1741.
- [3] 陈传好,谢波,任源等.Fenton试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J].环境科学,2000,21(3):93-96.
- [4] 徐寿昌.深度氧化技术在处理工业废水中的应用与发展[J].上海环境科学,1985,4(2):18-21.
- [5] 张崇华.我国几种工业废水治理技术研究[M].北京:化学工业出版社,1988.
- [6] 乌锡康,途青萍.有机水污染治理技术[M].上海:华东化工学院出版社,1989.
- [7] 谢娟,胡筱敏,章一丹.铁屑流化床预处理-催化氧化-混凝沉淀组合工艺处理有机硅废水[J].化工环保,2006,26(1):41-44.
- [8] 袁劲松,张在利,吴海峰.高浓度有机硅废水生物处理技术研究[J].污染防治技术,1999,12(1).