

doi:10.3969/j.issn.1672-5425.2011.11.021

汽提与氧化法联用处理 PVC 离心母液废水

朱兆友,牛志芳,高 秀,王德志

(青岛科技大学化工学院,山东 青岛 266042)

摘要:针对 PVC 离心母液废水排放量大、浓度低、难降解等特点,采用汽提法和 Fenton 试剂氧化法联合对 PVC 废水进行处理,考察了塔顶采出量、进料温度、pH 值、 H_2O_2 投加量、 Fe^{2+} 投加量、反应时间等因素对 COD_{Cr} 去除率和能耗的影响。结果表明,当汽提阶段塔顶采出量为 0.5%、进料温度为 90 °C、氧化阶段 pH 值为 4、 H_2O_2 投加量为 $0.5 g \cdot L^{-1}$ 、 Fe^{2+} 投加量为 $0.3 g \cdot L^{-1}$ 、反应时间为 40 min 时,废水 COD_{Cr} 去除率可达 97.9%。

关键词:汽提;Fenton 试剂;氧化;废水

中图分类号:X 703.1

文献标识码:A

文章编号:1672-5425(2011)11-0077-04

聚氯乙烯(PVC)是一种热塑性树脂,其强度高、易于加工且成本较低,应用广泛^[1]。近年来,聚氯乙烯树脂生产和市场需求量呈迅速增长趋势,各地新建或扩建的生产项目逐步增多,在我国 PVC 工业蓬勃发展的同时,环境污染的问题也日益突出,已成为制约该行业可持续发展的重要因素^[2]。

聚氯乙烯是由原料氯乙烯(VCM)在引发剂、分散剂、缓冲剂、终止剂、涂壁液等助剂的作用下聚合而成,反应终止后浆料被送入离心机进行机械脱水得到成品 PVC 树脂。脱水过程中形成的离心母液废水主要含有溶剂甲醇、少量助剂以及聚合的异构体产物和低聚物^[3]等,具有排放量大、生物毒性高、浓度低、难降解等特点,是主要污染来源。现有的处理工艺主要包括活性污泥法、生物膜法、MBR 膜法、电凝聚法、光电解法、氧化法等。但除氧化法外大多存在处理效果差、能耗大、设备成本昂贵等问题,不适宜进行工业化。Fenton 试剂氧化法是一种高级氧化技术,其工艺简单、反应条件温和、 COD_{Cr} 去除率高,能彻底氧化离心母液中的助剂和聚合产物,但单独使用 Fenton 试剂处理废水成本过高,且会产生大量铁污泥。

经过初步试验探索,发现离心母液中的可挥发性有机物,与水能形成均相混合物,采用汽提法可从废水中有效脱除并回收提纯。而汽提残液中剩余的高沸点助剂可采用 Fenton 氧化法进一步处理。将带有热集成的汽提工艺和氧化法联用不仅可以有效地降低

COD_{Cr} 含量,实现有机物的回收,还能够降低能耗和运行成本,实现资源利用最大化和节能减排的环保目标。

1 实验

1.1 离心母液水质分析

样品为某氯碱厂聚氯乙烯生产过程中产生的离心母液废水,料液温度 20 °C,排放量 $120 t \cdot h^{-1}$ 。

表 1 PVC 离心母液水质分析
Tab 1 Water quality analysis of PVC wastewater

项目	浓度	项目	浓度
pH 值	6~7	甲醇/%	0.14
$COD_{Cr}/mg \cdot L^{-1}$	574	过氧化新癸酸异丙苯酯/%	0.0001
$SS/mg \cdot L^{-1}$	150	二乙基羟胺/%	0.00012
$VCM/mg \cdot L^{-1}$	2		

1.2 试剂与仪器

浓硫酸、甲醇、硫酸亚铁、氢氧化钠、30% H_2O_2 等,均为分析纯。

HH-6 型化学耗氧量测定仪,江苏江分电分析仪器有限公司;PH510 型台式酸度计,上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂;GC-14C 型气相色谱仪,日本岛津仪器有限公司。

1.3 方法

原理:离心母液中含有部分甲醇等低沸点物质。在汽提塔中可用高温水蒸气带出离心母液中的甲醇等

收稿日期:2011-08-26

作者简介:朱兆友(1961-),男,江苏洪泽人,副教授,主要研究方向:清洁化工工艺,E-mail:nzf_lolita1986@163.com。

有机物,通过充分的气液传质过程,废水中的有机物穿过气液界面,向气相转移,从而达到脱除有机物的目的。而剩余塔釜残液中的高沸点助剂虽不易汽化但含量较低,可采用 Fenton 试剂继续处理。

取一定量离心母液,从汽提塔塔顶进料,塔釜通蒸汽加热。塔顶有回流后稳定 30 min,设定一定的回流比,当塔顶温度稳定后,收集塔顶馏出物和塔釜残液,并测定其有机物含量和 COD_{Cr} 。

再取 100 mL 汽提后的塔釜残液,调节 pH 值,加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂。待其溶解后按一定的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 质量浓度比加入 H_2O_2 ,用磁力搅拌器搅拌一定时间,至 Fe^{2+} 被完全氧化为 Fe^{3+} 产生混凝沉淀后,静置一段时间,取上清液分析。

1.4 分析与检测

COD_{Cr} 采用重铬酸钾滴定法(GB 11914-89)测定。

有机物组成采用气相色谱法测定。色谱条件:色谱柱 GDX-102;载气 H_2 ;柱前压 0.15 MPa;汽化室温度 120 $^{\circ}\text{C}$;柱室温度 180 $^{\circ}\text{C}$;检测室温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 塔顶采出量对釜液 COD_{Cr} 去除率的影响

在汽提塔理论板数、回流比相同及塔底蒸汽用量可调的条件下,考察塔顶采出量对釜液 COD_{Cr} 去除率的影响,结果如图 1 所示。

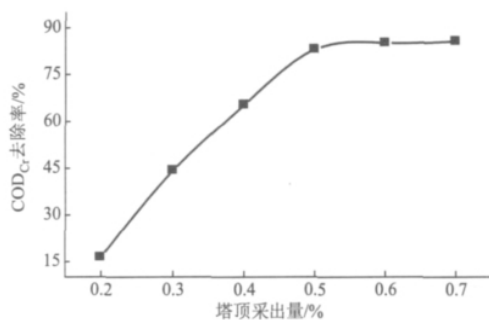


图 1 塔顶采出量对釜液 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 1 The effect of outlet flow on removal rate of COD_{Cr}

从图 1 可以看出,随着塔顶采出量的增加,塔釜残液 COD_{Cr} 去除率逐渐增大,且增大速率较快;但当塔顶采出量超过 0.5% 后,采出量对 COD_{Cr} 去除效果影响不大。这是因为,此时母液中的低沸点有机物已基本全部提至塔顶,继续汽提对塔釜残液 COD_{Cr} 的去除无太大影响。因此,确定适宜的塔顶采出量为 0.5%。

对塔顶馏出液进行色谱分析,测得馏出液中甲醇含量约为 28%,甲醇回收率达到 90% 以上,并可进一

步回收提纯。

2.2 进料温度对釜液 COD_{Cr} 去除率的影响

在汽提塔各参数相同的条件下,考察进料温度对釜液 COD_{Cr} 去除率的影响,结果如图 2 所示。

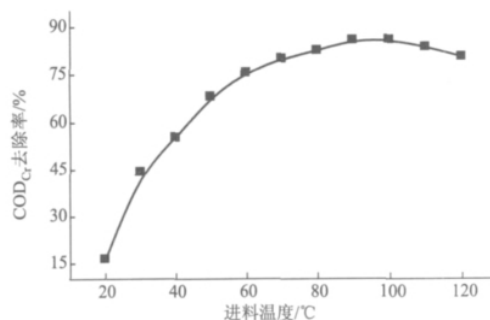


图 2 进料温度对釜液 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 2 The effect of wastewater temperature on removal rate of COD_{Cr}

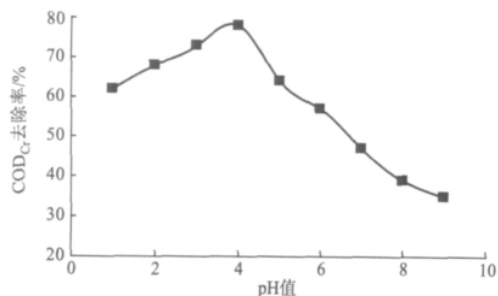
由图 2 可以看出,随着进料温度的升高, COD_{Cr} 去除率逐渐增大,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大, COD_{Cr} 从 574 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从分离效果来讲,进料温度太低,不仅会加大塔底热负荷,还会导致塔底轻组分含量过高,不能达到分离要求^[4];进料温度过高,进料热状态参数 $q < 1$ 时,即汽液混合进料或饱和蒸汽进料时,将使进料口以上塔板的汽相负荷增大,严重时会产生雾沫夹带,造成塔效率降低,分离效果变差,废水去除率降低^[5]。因此,确定合适的进料温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ 。

此外,汽提操作的主要能耗是水蒸气的用量。在汽提塔理论板数、回流比相同及塔底蒸汽用量可调的条件下,通过模拟计算得知,随着进料温度的升高,塔釜新鲜蒸汽用量逐渐降低。如果将废水的进料温度由 20 $^{\circ}\text{C}$ 预热到 90 $^{\circ}\text{C}$,则新鲜蒸汽的消耗量可降低 80%,大大降低了废水的处理成本。

因此,从实现汽提塔最佳分离效果和降低能耗两方面考虑,适宜的进料温度应为 90 $^{\circ}\text{C}$ 。在实际生产中可采用热量集成技术,先将料液和塔顶蒸汽进行一级换热,再与塔釜排水进行二级换热,不仅采用泡点进料降低新鲜蒸汽用量,同时实现塔顶塔底产物的冷凝降温,节约冷却水用量,降低全塔能耗。

2.3 pH 值对釜液 COD_{Cr} 去除率的影响

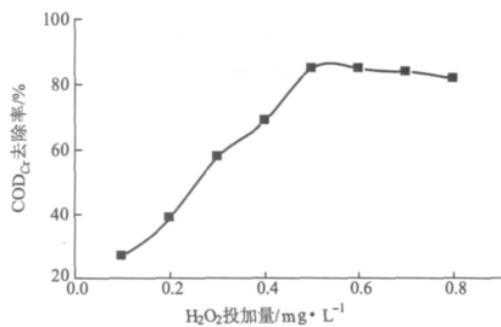
取 COD_{Cr} 为 80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的汽提釜残液,调节到不同的 pH 值,以摩尔比 2:3 的比例^[6] 向其中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 ,反应 1 h 后静置一段时间,取上清液测定 COD_{Cr} ,考察 pH 值对釜液 COD_{Cr} 去除率的影响,结果如图 3 所示。

图3 pH值对釜液 COD_{Cr}去除率的影响Fig. 3 The effect of pH value on removal rate of COD_{Cr}

由图3可以看出,当pH值为4时COD_{Cr}去除率最大,达到78%左右。有研究表明,Fenton试剂在酸性条件下氧化性最强,在中性或碱性条件下Fe³⁺易形成Fe(OH)₃胶体,导致系统的催化活性下降。若pH值过低,H⁺是·OH的清除剂:H⁺+·OH→H₂O,会大量消耗·OH,并且高浓度的H⁺会使反应Fe³⁺+H₂O₂→Fe²⁺+HO₂·+H⁺受到抑制,影响Fe²⁺的催化再生和HO₂·的产生。因此,确定适宜的pH值为4。

2.4 H₂O₂投加量对釜液 COD_{Cr}去除率的影响

在汽提釜残液pH值为4、FeSO₄·7H₂O投加量为0.5g·L⁻¹、反应时间为1h的条件下,考察H₂O₂投加量对釜液COD_{Cr}去除率的影响,结果如图4所示。

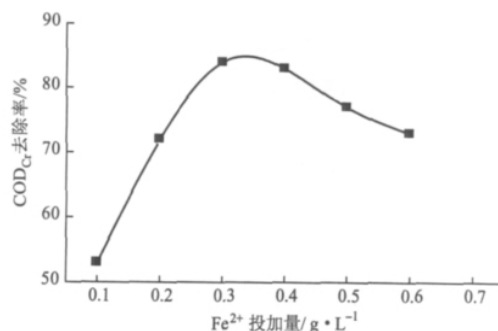
图4 H₂O₂投加量对釜液 COD_{Cr}去除率的影响Fig. 4 The effect of H₂O₂ dosage on removal rate of COD_{Cr}

由图4可以看出,随着H₂O₂投加量的增加,COD_{Cr}去除率不断增大;当H₂O₂投加量为0.5g·L⁻¹时,COD_{Cr}去除率最大。这是因为,H₂O₂浓度增加到一定程度时,过量的H₂O₂会消耗·OH,H₂O₂+2·OH→2H₂O+O₂,降低了羟基自由基攻击有机物的可能性,并使H₂O产生无效分解,最终导致COD_{Cr}去除率有所下降^[7]。因此,确定适宜的H₂O₂投加量为0.5g·L⁻¹。

2.5 Fe²⁺投加量对釜液 COD_{Cr}去除率的影响

在pH值为4、H₂O₂投加量为0.5g·L⁻¹、反应

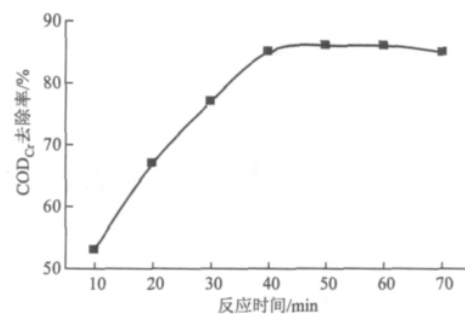
时间为1h的条件下,考察Fe²⁺投加量对釜液COD_{Cr}去除率的影响,结果如图5所示。

图5 Fe²⁺投加量对釜液 COD_{Cr}去除率的影响Fig. 5 The effect of Fe²⁺ dosage on removal rate of COD_{Cr}

由图5可以看出,随着Fe²⁺投加量的增加,釜液COD_{Cr}去除率逐渐增大,且在投加量为0.3g·L⁻¹时达到最大,此后,釜液COD_{Cr}去除率逐渐降低。这是因为,当Fe²⁺投加量较低时,随着Fe²⁺浓度的增大,·OH产生量增加,COD_{Cr}的去除率增大;当Fe²⁺投加量过高时,Fe²⁺在还原H₂O₂的同时自身被氧化成Fe³⁺,发生了反应:Fe²⁺+·OH→Fe³⁺+OH⁻,消耗了体系中可供有效利用的·OH的量,因此COD_{Cr}去除率呈下降趋势^[8]。综合考虑,确定适宜的Fe²⁺投加量为0.3g·L⁻¹。

2.6 反应时间对釜液 COD_{Cr}去除率的影响

在pH值为4、Fe²⁺投加量为0.3g·L⁻¹、H₂O₂投加量为0.5g·L⁻¹的条件下,考察反应时间对釜液COD_{Cr}去除率的影响,结果如图6所示。

图6 反应时间对釜液 COD_{Cr}去除率的影响Fig. 6 The effect of reaction time on removal rate of COD_{Cr}

由图6可以看出,在最初的10~40min,随着反应时间的延长,COD_{Cr}去除率不断增大;反应40min时,COD_{Cr}去除率最大,出水COD_{Cr}降至12mg·L⁻¹;而40min以后,COD_{Cr}去除率基本不再变化,说明反应已经基本完成。因此,确定适宜的反应时间为

40 min。

3 结论

(1)采用汽提法处理 PVC 离心母液废水,可将离心母液废水中的有机物有效脱除,塔顶馏出物中甲醇含量约为 28%,可进一步回收提纯。当塔顶采出量为 0.5%、进料温度为 90 °C 时,COD_{Cr}去除率达到最大值且能耗较低,能将原水 COD_{Cr}从 574 mg · L⁻¹降至 80 mg · L⁻¹。

(2)汽提后的塔釜残液采用 Fenton 试剂氧化法进一步降低 COD_{Cr},适宜的反应条件为:pH 值 4、H₂O₂ 投加量 0.5 g · L⁻¹、Fe²⁺ 投加量 0.3 g · L⁻¹、反应时间 40 min,在此条件下,出水 COD_{Cr}降至 12 mg · L⁻¹。

(3)汽提法和 Fenton 试剂氧化法组合工艺技术成熟、操作简便、易于控制,经联合处理后的 PVC 离心母

液 COD_{Cr}去除率达到 97.9%,符合相关排放标准。

参考文献:

- [1] 徐钧. 聚氯乙烯精馏过程的研究[D]. 北京:北京化工大学,2004.
- [2] 余素林. 厌氧-好氧组合工艺处理 PVC 化工离心母液废水的试验研究[D]. 天津:南开大学,2003.
- [3] 刘凤雷,王树成,刘小刚,等. PVC 离心母液水的回收利用[J]. 中国氯碱,2010,(2):41-43.
- [4] 朱银惠,张现林,张素青. 工业萘初馏塔进料温度对塔操作的影响[J]. 燃料与化工,2004,35(6):35-37.
- [5] 朱宪. 进料温度和回流比对多元精馏塔能耗的影响——计算机设计与模拟[J]. 计算机与应用化学,1988,5(3):168-173.
- [6] 张永利,王庆雨,殷宝,等. 废水处理中 Fenton 试剂配比和用量的研究[J]. 广东化工,2007,34(12):79-81.
- [7] 张竹林. Fenton 试剂处理印染废水的实验研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2009.
- [8] 周赞民. Fenton 试剂氧化法在工业园区污水处理厂的应用研究[D]. 广州:暨南大学,2010.

Treatment of PVC Wastewater Through Steam Stripping Combined with Oxidation Process

ZHU Zhao-you, NIU Zhi-fang, GAO Xiu, WANG De-zhi

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: According to the characteristics of PVC wastewater, such as large discharge amount, low concentration and hard-degradation, a composite method with steam stripping and Fenton reagent oxidation was adopted to carry out the treatment of PVC wastewater. The effects of outlet flow, wastewater temperature, pH value, H₂O₂ dosage, Fe²⁺ dosage and reaction time on the removal rate of COD_{Cr} and energy consumption were discussed. The optimal conditions were obtained as follows: outlet flow was 0.5%, wastewater temperature was 90 °C, pH value was 4, H₂O₂ dosage was 0.5 g · L⁻¹, Fe²⁺ dosage was 0.3 g · L⁻¹, reaction time was 40 min. Under above conditions, the removal rate of COD_{Cr} could reach 97.9%.

Keywords: steam stripping; Fenton reagent; oxidation; wastewater

质子化烟气脱硫溶剂性价比高

一种高效环保型烟气脱硫溶剂——JH-17 可再生质子化液体烟气脱硫溶剂在四川省精细化工研究设计院通过技术鉴定。这种新型脱硫溶剂能够吸收工业排放烟气中的二氧化硫,并将其转化为有用的硫磺、硫酸等产品。该脱硫溶剂由多种化学物质互配而成,安全无毒,不挥发。与市场同类产品相比,其吸收容量高,解吸能耗低,溶剂稳定性好,抗氧化、抗腐蚀性能优,溶剂运行过程中的损耗少,且价格较低,是一种性价比高的烟气脱硫溶剂。

JH-17 可再生质子化液体烟气脱硫溶剂已在一套 2000 Nm³ · h⁻¹ 烟气净化装置上成功应用,取得了令人满意的效果。该溶剂对烟气中 SO₂ 脱除率 ≥ 99%,净化气中 SO₂ ≤ 50 mg · Nm⁻³,脱硫适应范围宽,脱除的 SO₂ 可全部回收制成含量 99% 以上的工业原料。

(摘编)