



移动扫码阅读

张琳洁,金琼,黄东东,等. 合成革 DMF 精馏塔残液超/亚临界水氧化及出水生化处理研究[J]. 能源环境保护, 2022, 36(3): 37-45.
ZHANG Linjie, JIN Qiong, HUANG Dongdong, et al. Study on super/subcritical water oxidation of DMF distillation residue of synthetic leather and biochemical treatment of effluent[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(3): 37-45.

合成革 DMF 精馏塔残液超/亚临界水氧化及出水生化处理研究

张琳洁¹, 金琼², 黄东东³, 魏将群¹, 金生鑫¹, 汤烨¹, 贝克^{1,*}

(1.温州大学 生命与环境科学学院, 浙江 温州 325035; 2.浙江九寰环保科技有限公司, 浙江 杭州 310012; 3.温州市生态环境局泰顺分局, 浙江 温州 325500)

摘要:针对合成革企业 DMF 精馏塔残液处理难题, 采用高温高压反应釜开展精馏塔残液超/亚临界水氧化处理研究, 通过 MBBR 工艺对氧化处理出水进行生化处理。结果表明: 优化反应温度、反应时间、过氧系数均可显著提高残液的降解率, 降解均呈先快后慢趋势; 固液比对降解率的影响相对较小, 与降解率呈负相关。最优反应条件为固液比 1:14、反应温度 400 °C、过氧系数 175%, 反应时间 10 min, 液相产物 TOC、COD 降解率为 98.7%、99.5%。MBBR 对 COD、TN、NH₄⁺-N、TP 具有较好的去除效果, 最佳去除率分别为 71.3%、92.9%、99.5% 和 55.6%。

关键词:超/亚临界水氧化; 合成革; DMF 精馏塔残液; 移动床生物膜反应器

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2022)03-0037-09

Study on super/subcritical water oxidation of DMF distillation residue of synthetic leather and biochemical treatment of effluent

ZHANG Linjie¹, JIN Qiong², HUANG Dongdong³, WEI Jiangqun¹, JIN Shengxin¹,
TANG Ye¹, BEI Ke^{1,*}

(1. College of Life and Environmental Science, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China;

2. Zhejiang Jiuhuan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 310012, China;

3. Taishun Branch of Wenzhou Ecological Environment Bureau, Wenzhou 325500, China)

Abstract: In order to solve the treatment problem of DMF distillation residue in synthetic leather enterprises, high temperature and high pressure reaction kettle was used to treat DMF distillation residue with the supercritical water oxidation technology and subcritical water oxidation technology, and the oxidized effluent was treated by MBBR process. The results show that optimizing temperature, reaction time and peroxide coefficient can significantly improve the degradation rate of residual, and the trend is fast firstly and then slow. The effect of solid-liquid ratio on the degradation rate is relatively small, and they are negatively correlated. The optimal conditions are at 400 °C for 10 min with a solid-liquid ratio of 1:14 and peroxide coefficient of 175%. The degradation rates of TOC and COD in liquid products are 98.7% and 99.5%. Moving bed biofilm reactor (MBBR) process has obvious removal effects on COD, TN, NH₄⁺-N and TP, with highest removal rates of 71.3%, 92.9%, 99.5% and 55.6%, respectively.

Key Words: Super/subcritical water oxidation; Synthetic leather; DMF distillation residue; Moving bed biofilm reactor

收稿日期: 2022-04-10; 责任编辑: 金丽丽

基金项目: 温州市基础性工业科技项目 (G20190027)

第一作者简介: 张琳洁 (1997-), 女, 浙江台州人, 硕士, 主要研究方向为超临界流体技术。E-mail: 631355461@qq.com

通讯作者简介: 贝克 (1990-), 男, 江苏徐州人, 博士, 主要研究方向为水污染/固体废物治理与资源化。E-mail: beike@wzu.edu.cn

0 引 言

合成革具有近似天然皮革的特性,光泽柔和、质地柔软、真皮感强、耐磨性好,被广泛应用于鞋服、箱包、家具等行业。2000~2019 年国内合成革生产量由 41 万 t 迅速增长至 340 余万 t,中国已成为全球最大的合成革生产国和出口国,产量约占世界总产量的 73%。聚氨酯合成革(简称 PU 合成革)是一种用 PU 树脂与基布为原料生产的合成革,约占我国合成革市场份额的 55%。PU 合成革生产过程中会产生大量浓度为 20% 的 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide,简称 DMF)废液^[1-2]。三塔串联精馏回收工艺是目前合成革厂最常采用的 DMF 回收方法^[3],该方法在 DMF 精馏回收过程中会产生一定量的精馏塔残液^[4]。

精馏塔残液是一种黑色黏稠状半固体物质,其成分为 DMF、聚氨酯树脂、木质纤维、布毛等有机物、CaCO₃ 粉末等无机物和水分。根据《国家危险废物名录(2021 年版)》的划分属于 HW11 精(蒸)馏残渣 900-013-11 一类,属危险固废。目前,DMF 精馏塔残液的处置方法主要有填埋^[5-6]、焚烧^[7]和掺入煤中燃烧^[8]。在对精馏塔残液进行填埋前,需要对其进行固化稳定处理,大幅增加了处理物体积及处理成本。同时填埋是一种不彻底的处置方式,一旦包容体发生破裂,可能会造成空气、土壤及地下水等的二次污染,因此该方法已逐渐不被接受。焚烧是国内主要的精馏塔残液处理技术,其优点是可以较大程度使残液减量化并降低其毒害性。目前,我国合成革产业较集中的温州、丽水等地都已建立了专门的合成革精馏塔残液处置中心,但残液焚烧过程需要添加辅助燃料以保持温度恒定,是一种不经济的方式(处置成本约 2 000~3 500 元/t)。残液焚烧产生的废气中含有多环芳烃、二噁英等持久性有机污染物。将精馏塔残液掺入到燃煤锅炉中燃烧,既利用了残液的热量,又使残液得到了处置,但残液中的无机盐在燃烧过程中析出,并积聚在锅炉壁上易对锅炉造成危害。当燃烧温度较低时,同样易产生二次污染。因此研发更加经济、高效、环保的 DMF 精馏釜残液处理技术对合成革行业的发展具有重要意义。

超/亚临界水氧化技术以超/亚临界水作为反应介质,使水中的有机物与氧化剂在超临界体系中发生强烈氧化反应,能够在短时间内将有机物

的碳氢组分转化为二氧化碳(CO₂)和水(H₂O),氮组分转化为氮气(N₂),杂原子组分转化为相应的酸或无机盐^[9-11]。该方法具有反应快、耗时短、降解彻底、无二次污染等优点,且相比焚烧等传统方法更加经济、高效^[12-13]。该技术在固体废物处理方面的应用已受到国内外广泛重视,研究主要集中在对市政污泥以及工业污泥的处理^[14-16],并开展了中试研究及工业化示范^[17-19]。然而,对于合成革企业 DMF 精馏塔残液超/亚临界水氧化的研究还未见报道。

本文研究了 DMF 精馏塔残液的超/亚临界水氧化,考察了固液比、反应温度、过氧系数、反应时间等对精馏塔残液降解率的影响,获得了最优反应条件。本实验将氧化处理出水和黑水(粪便污水)混合,采用移动床生物膜反应器(Moving-Bed Biofilm Reactor, MBBR)进行生化处理,进一步降低污染物浓度,为 DMF 精馏塔残液的减量化和无害化处理提供新思路。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

精馏塔残液取自浙江温州某合成革厂 DMF 精馏塔塔底,粘稠状黑色固体,经 100 目筛网过滤后混合均匀后待用。黑水(冲厕水)取自温州大学学生宿舍楼,经化粪池和生物滴滤池预处理,原水化学需氧量(COD)约 990 mg/L、总氮(TN)约 310 mg/L、氨氮(NH₄⁺-N)约 235 mg/L、总磷(TP)约 28 mg/L。

实验使用的试剂为双氧水,分析纯,质量浓度 30%,购于西陇科学股份有限公司;磷酸、盐酸、硫酸、邻苯二甲酸氢钾、硫酸汞、重铬酸钾、过硫酸钾、氢氧化钠、溴化钾等用于产物定量分析,分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室超纯水仪(美国默克)自制。

实验使用的主要仪器有 50 mL 高温高压反应釜(南通华兴石油)、AUW120D 电子分析天平(日本岛津)、TOC-L 总有机碳分析仪及 SSM-5000A 固体进样单元(日本岛津)、UV-1900 紫外可见分光光度计(日本岛津)、TRENSOR-27 傅立叶变换红外吸收光谱仪(德国布鲁克)、Pyris Diamond TG/DTA 热重/差热综合热分析仪(美国珀金埃尔默)。

1.2 实验方法

1.2.1 DMF 精馏塔残液超/亚临界水氧化

精馏塔残液置于 105 ℃ 烘箱干燥 48 h,称取

干燥后的固体 1.00 g 于高温高压反应釜中,并根据实验设定条件添加一定量的去离子水和双氧水。关闭反应釜,并将其放入电加热套中进行升温。待热电偶示数达到实验设定的反应温度后,维持一定的反应时间,取出反应釜淬冷至室温。收集反应后的液相产物,测定 COD、TOC 浓度,固相产物置于 60 ℃ 烘箱烘干后测定 TOC,并进行红外光谱分析(FT-IR)。

实验探索固液比(1:12~1:20)、反应温度(280~480 ℃)、过氧系数(125%~200%)、反应时间(2~30 min)等对精馏塔残液降解率的影响,每组实验条件进行 2 次平行实验。过氧系数定义为双氧水的实际投加量与按残液有机元素分析计算的理论量之比。液相产物的 TOC 使用总有机碳分析仪测定,COD 浓度测定采用 GB 828—2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》,通过紫外可见分光光度计测定吸光度换算得到浓度。在最佳反应条件下,对固相产物进行 TOC 浓度测定及 FT-IR 分析。

残液的降解率定义为:

$$\text{降解率}(\%) = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100\% \tag{1}$$

表 1 MBBR 处理工艺小试实验条件

Table 1 Experimental conditions of MBBR

装置编号	填料投加率/%	曝气量/ (L·min ⁻¹)	HRT/h	装置编号	填料投加率/%	曝气量/ (L·min ⁻¹)	HRT/h
1	20	0.3	48	10	20	0.6	32
2	33	0.3	48	11	33	0.6	32
3	45	0.3	48	12	45	0.6	32
4	20	0.6	48	13	20	0.3	16
5	33	0.6	48	14	33	0.3	16
6	45	0.6	48	15	45	0.3	16
7	20	0.3	32	16	20	0.6	16
8	33	0.3	32	17	33	0.6	16
9	45	0.3	32	18	45	0.6	16

$$\text{去除率}(\%) = \left(1 - \frac{c}{c_1}\right) \times 100\% \tag{2}$$

式(2)中:c 为反应过程中的浓度,mg/L;c₁为混合污水的初始浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 DMF 精馏塔残液理化性质分析

为了更好地了解精馏塔残液的理化性质,本实验对预处理后的残液样品开展了固体 TOC 测

式(1)中:c 为反应后产物浓度,mg/L;c₀为残液的初始浓度,mg/L。

1.2.2 超/亚临界水氧化出水生化处理

精馏塔残液经过超/亚临界水氧化处理后,COD 等指标仍然较高,无法到达排放标准,需要对氧化处理出水进一步处理。为了增加氧化处理出水的可生化性,本实验将出水与黑水按照 1:3 的比例(25 mL:75 mL)进行混合,提高污水 BOD/COD 浓度比值。开展混合污水 MBBR 处理小试研究,选取 K1 填料,启动阶段使用黑水在 30 ℃ 下恒温进行连续自然挂膜 20 d,挂膜成功后通入混合污水。实验运行阶段包括进水、反应、出水 3 个阶段,其中反应阶段先静置厌氧,后曝气好氧相同时间(如厌氧 8 h、好氧 8 h),单个反应周期为 16~48 h,每隔 8 h 取 5 mL 水样,测定水样 COD、TN、NH₄⁺-N、TP 浓度。

实验针对不同超/亚临界水氧化温度(320、360、400 ℃)下的处理出水,探索了填料投加率(20%、33%、45%)、曝气量(0.3 L/min、0.6 L/min)、水力停留时间(HRT,16、32、48 h)对污染物去除率的影响,设计全因子实验共 3×18 组(表 1)。水质指标的测定方法均采用现行国家标准,去除率定义为式(2)。

定、工业分析、元素分析和热重分析。固体 TOC 含量约为 0.338 g/g,有机质含量较高,采用填埋处理易污染土壤和水体。工业分析(表 2)结果表明,样品水分含量较低,表明烘干去除了残液中所含的游离水,剩余水分基本为内部结合水;挥发分含量较高,质量分数 69.35%,反应产出的残液具有较好的燃烧特性。元素分析(表 3)结果表明,残液中碳、氢、氧元素的含量较高,氮、硫元素含量较低,与固体 TOC 测定、工业分析结果一致。根

据元素质量分数计算得到 1.00 g DMF 精馏塔残液的理论需氧量(100% 过氧系数) 约为 7.5 mL 的 30%过氧化氢。

表 2 DMF 精馏塔残液工业分析(质量分数)

Table 2 Proximate analysis results of DMF distillation residue(mass fraction)				%
水分 M_{ad}	灰分 A_{ad}	挥发分 V_{ad}	固定碳 FC_{ad}	
1.96	23.39	69.35	5.31	

表 3 DMF 精馏塔残液元素分析

Table 3 Ultimate analysis results of DMF distillation residue(mass fraction)						%
元素	N	C	H	S	O	
质量分数	1.02	37.61	6.46	1.97	39.45	

热重分析曲线如图 1 所示,TG 曲线表明残液在升温过程中质量持续下降,总失重率为75.09%,DTG 曲线表明 550 ℃ 以下有 2 个明显的失重峰,分别在 265 ℃、400 ℃ 左右,550 ℃ 以上的失重峰相对较小。因此,本实验将超/亚临界水氧化反应温度设定在 280~480 ℃。

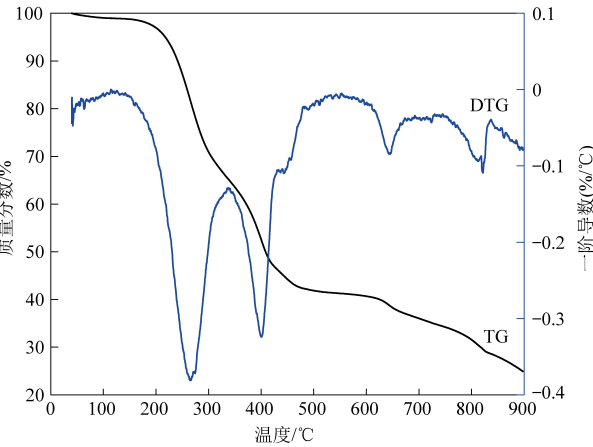


图 1 DMF 精馏塔残液热重分析

Fig.1 TG-DTG plots of DMF distillation residue

2.2 固液比对 DMF 精馏塔残液降解率的影响

本实验在过氧系数 150%,反应时间 10 min,反应温度 400 ℃ 和 440 ℃ 条件下,研究了不同固液比(1 : 12~1 : 20,即双氧水 11.25 mL、去离子水 0.75~8.75 mL)对 DMF 精馏塔残液降解率的影响。液相产物的 TOC、COD 降解率如图 2 所示,产物的降解率随固液比的增加总体呈下降趋势,可能是因为体系中水的增加导致反应物浓度下降,反应速率减慢,降解效果变差。反应温度 400 ℃ 条件下,固液比从 1 : 12 增加到 1 : 20 时,TOC 的降解率从 98.4%降低到 90.7%,COD 的降解率从

97.1%降低到 93.3%。反应温度 440 ℃,固液比 1 : 12 条件下,TOC 的浓度从 28 633 mg/L 降低到 327.9 mg/L,COD 的浓度从 106 923 mg/L 降低到 1 170.9 mg/L。固液比的减小不仅可以减少超临界水氧化装置的体积,显著降低设备成本及反应能耗,也可以减少出水的处理量。因此,结合处理效果和经济性,本实验范围内的最优固液比为 1 : 12。

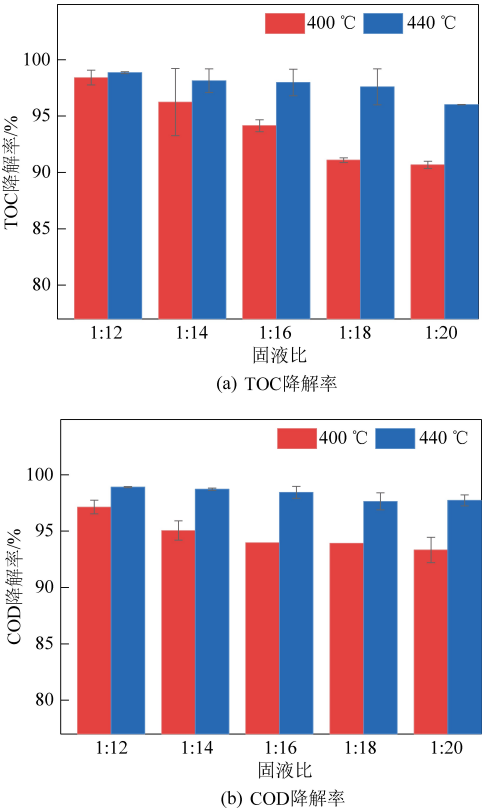


图 2 固液比对 DMF 精馏塔残液 TOC 和 COD 降解率的影响

Fig.2 Effect of solid-liquid ratio on the degradation rates of TOC and COD of DMF distillation residue

2.3 反应温度对 DMF 精馏塔残液降解率的影响

本实验在固液比 1 : 12,反应时间 10 min,过氧系数 125%~200%条件下,研究了不同反应温度(280~480 ℃)对 DMF 精馏塔残液降解率的影响。由于处理 1.00 g 精馏塔残液,过氧系数 175%、200%时分别需要加入双氧水 13.13 mL、15.00 mL,所以分别使用固液比 1 : 14 及 1 : 16 进行实验。如图 3 所示,产物的降解率随反应温度的上升总体呈上升趋势,这与大量学者已开展的超/亚临界水氧化实验研究结果一致。由于温度升高,分子的运动碰撞更加激烈,其平均动能增大,在一定反应时间内反应进行得更快。实验结果表明,温度对反应体系的影响非常显著,过氧系数 150%条件

下,温度从 280 ℃ 上升到 400 ℃ 时,TOC 的降解率从 70.3% 提高到 98.4%,COD 的降解率从 78.1% 提高到 97.1%。温度继续上升到 480 ℃ 时,TOC 的降解率仅提高到 98.9%,COD 的降解率仅提高到 99.1%,可见温度继续升高对增加 TOC 和 COD

的降解率影响不大。反应温度 400 ℃,过氧系数 175% 条件下,TOC 的浓度从 24 543 mg/L 降低到 325.4 mg/L,COD 浓度从 91 649 mg/L 降低到 439.8 mg/L。综合实验结果和经济性,最优反应温度为 400 ℃。

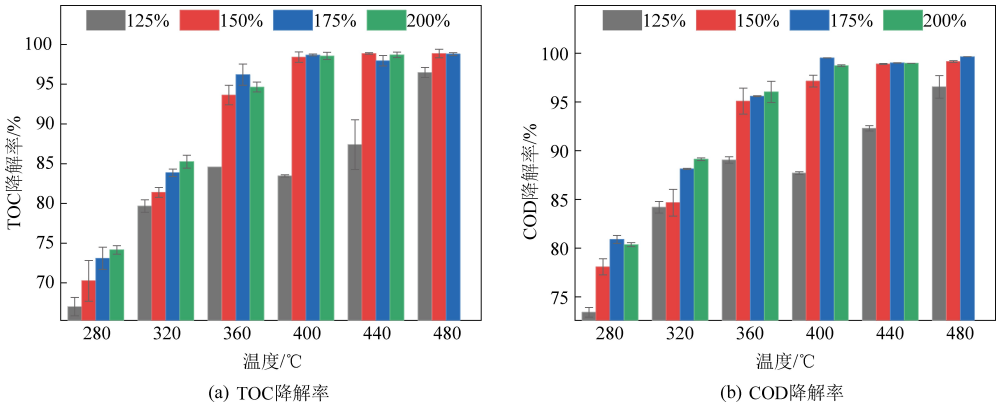


图 3 反应温度对 DMF 精馏塔残液 TOC 和 COD 降解率的影响

Fig.3 Effect of temperature on the degradation rates of TOC and COD of DMF distillation residue

2.4 过氧系数对 DMF 精馏塔残液降解率的影响

在超/亚临界水氧化过程中,为促进有机物迅速氧化、完全降解,通常需要加入超过理论需氧量的氧化剂,过氧系数一般在 100%~300%。本实验在固液比 1 : 12,反应时间 10 min,反应温度 280、360、440 ℃ 条件下,研究了不同过氧系数(125%~200%)对 DMF 精馏塔残液降解率的影响。如图 4 所示,产物的降解率随过氧系数的增加先上升后趋于稳定。体系中氧化剂含量的增加可以促进有

机物降解转化,当氧化剂过量时,进一步增大过氧系数对残液降解率的提升影响不大,此时温度成为影响降解率的主要因素。440 ℃ 时,过氧系数从 125% 增加到 150% 时,TOC 的降解率从 87.4% 迅速提高到 98.9%,COD 的降解率从 92.3% 提高到 98.9%;当过氧系数继续增加到 200% 时,TOC 和 COD 的降解率未提高。综合实验结果和经济性考虑,选取过氧系数为 150% 或 175% 为宜。

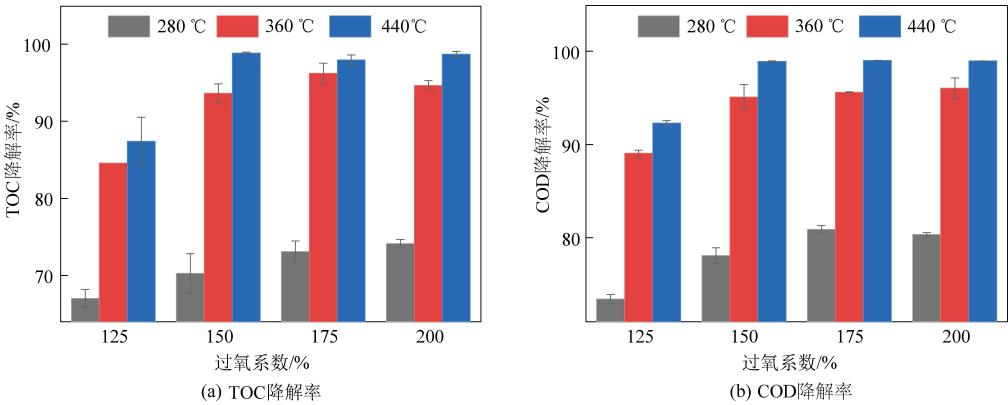


图 4 过氧系数对 DMF 精馏塔残液 TOC 和 COD 降解率的影响

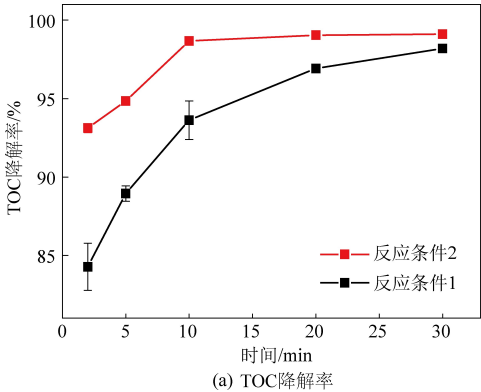
Fig.4 Effect of peroxide coefficient on the degradation rates of TOC and COD of DMF distillation residue

2.5 反应时间对 DMF 精馏塔残液降解率的影响

根据以上研究,选取固液比 1 : 12,反应温度 360 ℃,过氧系数 150% (反应条件 1) 和固液比 1 : 14,反应温度 400 ℃,过氧系数 175% (反应条件 2) 两种实验条件,探索不同反应时间(2~30 min)对 DMF 精馏塔残液降解率的影响。如图

5 所示,产物的降解率随着反应时间增加先上升后趋于稳定。反应条件 1 下,在 2~30 min 内残液的降解率随反应时间延长逐步增加,增速逐步减缓。在反应条件 1 下 20 min 时,TOC 的浓度从 28 633 mg/L 降低到 883.3 mg/L,COD 的浓度从 106 924 mg/L 降低到 2 095 mg/L;反应条件 2 下,

在 2~10 min 内残液的降解率显著提升,10 min 后



降解率不再上升,此时残液内的有机物基本矿化。

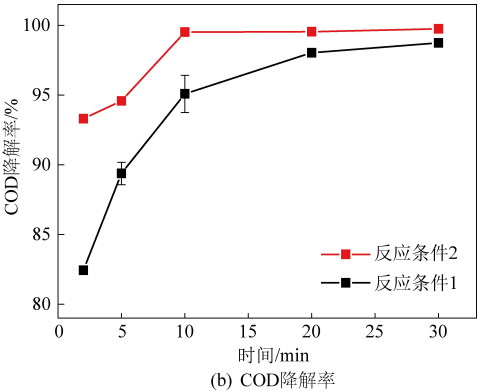


图 5 反应时间对 DMF 精馏塔残液 TOC 和 COD 降解率的影响

Fig.5 Effect of time on the degradation rates of TOC and COD of DMF distillation residue

2.6 DMF 精馏塔残液超/亚临界水氧化最优实验条件

反应条件 1 下反应时间 20 min 和反应条件 2 下反应时间 10 min,均能实现对 DMF 精馏塔残液的有效降解。其相应产物的降解率如表 4 所示,相比于前者,后者在更高的反应温度下,即使反应时间较短,也可以达到更高的 TOC、COD 降解率,分别为 98.7%、99.5%,故最优条件定义为固液比 1:14,反应温度 400 ℃,过氧系数 175%,反应时间 10 min。两种条件下的固相产物 TOC 含量均极低,分别为 0.027 8 g/g 和 0.011 9 g/g,说明采用超亚临界水氧化法,可以极大降低精馏塔残液体积,实现固体废物的减量化和无害化。

固相产物 FT-IR 分析结果如图 6 所示,通过对比两种条件下固体产物的红外吸收峰,固相产物成分基本相同。3 326 cm^{-1} 和 1 566 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,805 cm^{-1} 处存在小峰,说明精馏塔残液结构中含有芳香族 O—H 键和胺类 N—H 键,而反应后的固相产物在该区域的吸收峰减弱,并偏移至 3 678 cm^{-1} ,可能是因为反应温度升高,残液分解导致酚类、醇类、胺类结构断裂,和氨基相连的化学键被羟基自由基攻击,断裂形成游离氨并进入水环境,致使氧化处理出水中氨氮的浓度始终维持在较高水平。2 930 cm^{-1} 附近的吸收峰表明体系中存在饱和 C—H 键,而反应后的固相产物在该处的吸收峰消失,可能是残液中大分子有机物反应降解完全。1 400 cm^{-1} 左右的双峰表示体系中存在烷基,固相产物在 1 438 cm^{-1} 处的峰减弱变宽,可能是烷基参与反应导致。1 107 cm^{-1} 处的吸收峰被判定为仲醇 C—O 键的伸缩振动,固相产物在 1 010 cm^{-1} 处的吸收峰减弱,3 678 cm^{-1}

处的吸收峰加强,可能是温度升高,醇类结构断裂生成酚类,并产生 CO_2 。

表 4 DMF 精馏塔残液的产物降解率

Table 4 Degradation rate of DMF distillation residue

反应条件				固相降解率/%		
固液比	过氧系数/%	温度/℃	时间/min	液相降解率/%		
				TOC	TOC	COD
1:12	150	360	20	99.6	96.9	98.0
1:14	175	400	10	99.9	98.7	99.5

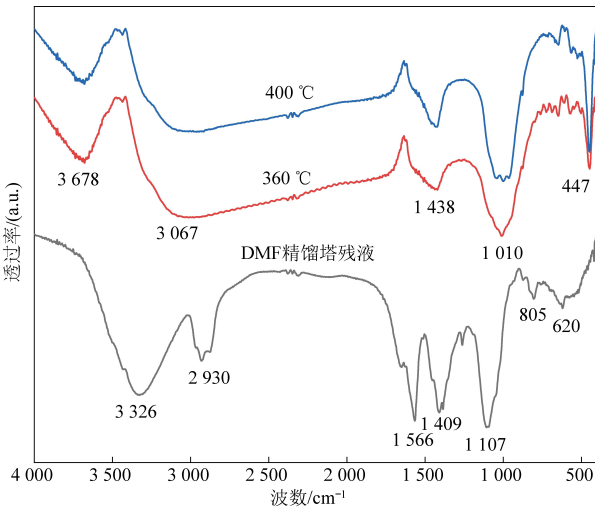


图 6 精馏塔残液及固相产物红外光谱图

Fig.6 FT-IR spectrum of DMF distillation residue and solid residues

2.7 超/亚临界水氧化出水生化处理

根据 DMF 精馏塔残液超亚临界水氧化实验研究结果,反应温度与残液降解率呈正相关,然而更高的温度对设备材质要求及操作要求更高,相应的设备成本和运行成本更大。因此,本实验采用生化法对氧化处理出水进行处理,进一步降低

出水中的污染物浓度,以达到相关排放标准。为了增加可生化性,氧化处理出水与黑水按照 1 : 3 的比例 (25 mL : 75 mL) 进行混合,并采用 MBBR 工艺对混合污水进行处理。

混合污水 COD、TN、NH₄⁺-N、TP 去除率如图 7 所示。对于 COD 的去除,当 HRT 为 16 h 或 32 h 时,320 ℃ 氧化处理出水与黑水的混合污水中 COD 的去除率低于 360 ℃ 和 400 ℃ 时的去除率,可能是因为 320 ℃ 反应温度下的出水中仍残留较多难被微生物分解的大分子有机物,在更高的温度下这些大分子有机物被进一步氧化为小分子物质,更加容易被微生物分解。随着水力停留时间的增加到 48 h,微生物对大分子有机物降解效果有所提高;在 TN 的去除效果上,400 ℃ 氧化处理

出水与黑水的混合污水去除率最高,可能是因为更高的反应温度下,出水中剩余的有机氮较少,有机氮被氨化细菌转化生成 NH₄⁺-N,后经过微生物的硝化反硝化作用对 TN 去除更加彻底;微生物对混合污水中的 NH₄⁺-N 表现出极佳的去除效果,在 HRT 为 48 h 时,污水中 NH₄⁺-N 去除率接近 100%;而对于 TP 的去除,320 ℃ 氧化处理出水与黑水的混合污水对 TP 去除效果较好,可能是因为该反应温度下的出水中有机物含量相对较高,保证了聚磷菌的生长。全因子实验中,COD、TN、NH₄⁺-N、TP 的最佳去除率分别为 71.3%、92.9%、99.5%和 55.6%,处理后的出水浓度分别为458.3、14.9、0.92、12.3 mg/L,MBBR 工艺对混合污水表现出较好的处理效果。

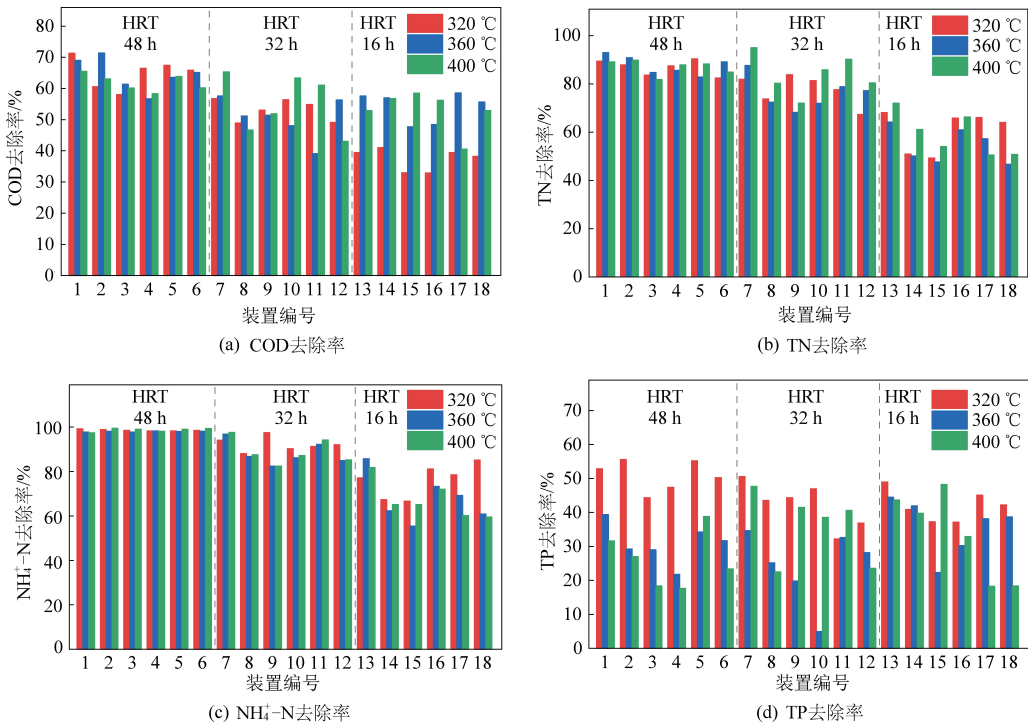


图 7 氧化处理出水和黑水混合污水的 COD、TN、NH₄⁺-N、TP 去除率

Fig.7 The removal efficiencies of COD, TN, NH₄⁺-N and TP of the mixture of oxidation effluent and fecal sewage

不同填料投加率 (20% ~ 45%)、曝气量 (0.3 L/min、0.6 L/min)、HRT (16~48 h) 对混合污水的 COD 去除率的影响如图 8 所示。当填料投加率为 20% 时,装置对混合污水 COD 的去除效果最好,达到 71.3%。填料投加过多会降低其流化程度,影响氧的传递和利用,增加填料碰撞频率使其表面生物膜不正常脱落,在增大体系负荷的同时增

加处理成本;两种曝气量下,装置对混合污水的 COD 的去除效果相当,可能是因为实验设定的曝气量已超过装置中好氧微生物所需的氧气量;水力停留时间越长与 COD 的去除率呈正相关。对比单个反应周期,COD 的去除主要发生在好氧阶段,有机物被填料表面的好氧微生物吸附并降解去除。

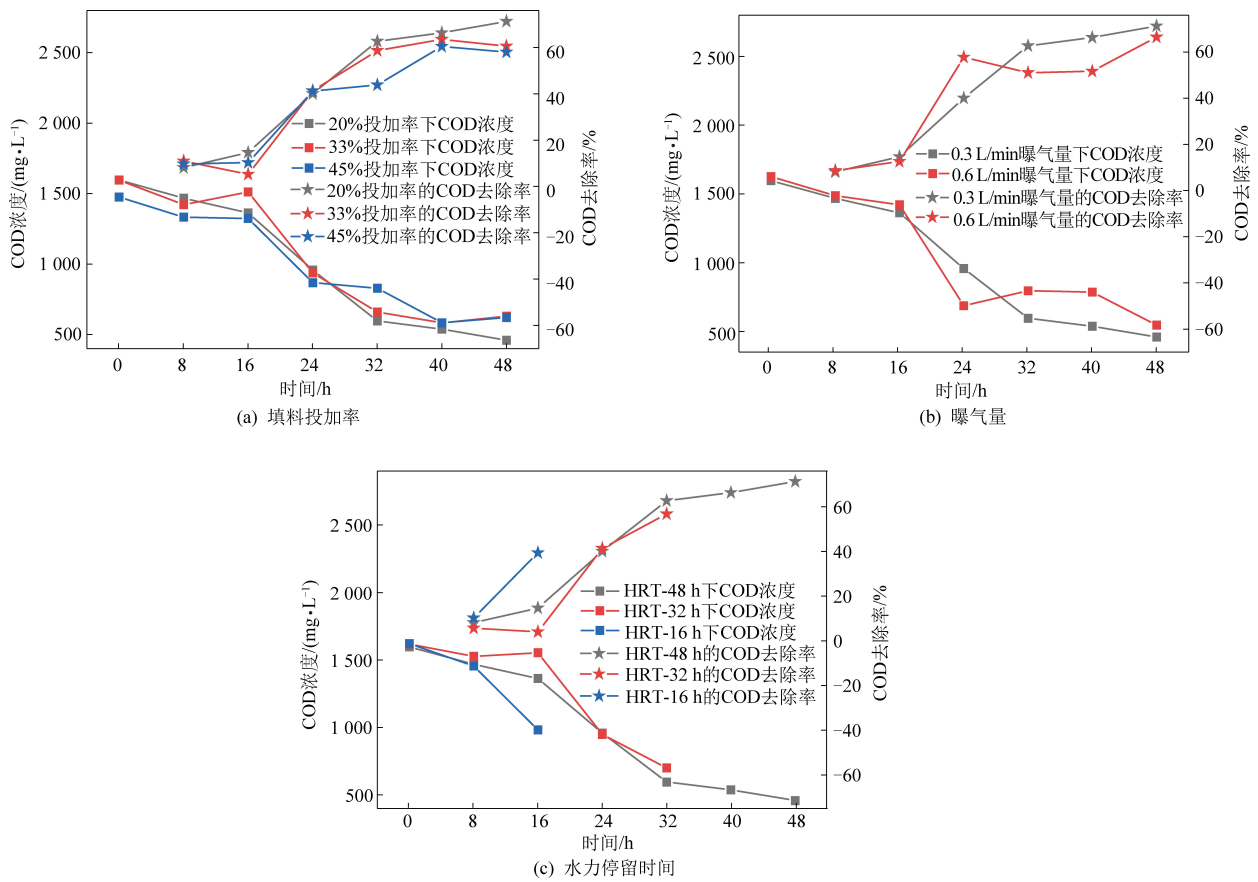


图 8 氧化处理出水和黑水混合污水在不同影响因素下 COD 的变化

Fig.8 COD and its removal efficiency of the mixture of oxidation effluent and fecal sewage under different factors

3 结 论

本实验采用高温高压反应釜开展 DMF 精馏塔残液超/亚临界水氧化处理研究,并对氧化处理出水进行生化处理小试实验研究,创新发展更加经济、高效、环保的处理技术,实现精馏塔残液的减量化和无害化。具体结论如下:

- (1) 反应温度、时间、过氧系数对合成革 DMF 精馏塔残液的降解率的影响较大,增加反应温度、延长反应时间、提高过氧系数能够显著提高残液的降解率,降解趋势均先快后慢;固液比对降解率的影响则相对较小,与降解率呈负相关。
- (2) DMF 精馏塔残液超/亚临界水氧化处理的最优反应条件为固液比 1 : 14, 反应温度 400 ℃, 过氧系数 175%, 反应时间 10 min, 液相产物 TOC、COD 降解率为 98.7%、99.5%。FT-IR 结果表明,残液的 C—O 键、O—H 键和 N—H 键变弱, C—H 键变强,说明超/亚临界水氧化过程中酚类、醇类、胺类物质降解生成小分子有机物、游离氨、CO₂。
- (3) 采用 MBBR 工艺对氧化处理出水和黑水

混合污水中的 COD、TN、NH₄⁺-N、TP 具有较好的去除效果,最佳去除率分别为 71.3%、92.9%、99.5%、55.6%,处理后的出水浓度分别为 458.3、14.9、0.92、12.3 mg/L。

参考文献

[1] Zhang Q, Xu R, Xu P, et al. Performance study of ZrO₂ ceramic micro-filtration membranes used in pretreatment of DMF wastewater [J]. Desalination, 2014, 346: 1-8.

[2] 吕泽瑜, 陈晨, 吕竹明, 等. 人工革生产废水处理及回收利用现状 [J]. 皮革科学与工程, 2021, 31 (5): 39-43 +54.

[3] 江英英, 孙铭, 吴亮. 聚氨酯合成革工艺过程及环境影响分析 [J]. 广东化工, 2011, 38 (7): 252-253.

[4] Jiang H Y, Liu J S, Han W. The status and developments of leather solid waste treatment: A mini-review [J]. Waste Management & Research, 2016, 34 (5): 399-408.

[5] Nanda S, Berruti F. Municipal solid waste management and landfilling technologies: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 19: 1433-1456.

[6] Kamaruddin M A, Yusoff M S, Rui L M, et al. An overview of municipal solid waste management and landfill leachate treatment: Malaysia and Asian perspectives [J]. Environmental

Science and Pollution Research, 2017, 24: 26988–27020.

[7] 薛琦. 危险废物焚烧处置技术的分析 [J]. 化工管理, 2022 (2): 44–46+59.

[8] 潘志彦, 厉凤旦. 聚氨酯合成革生产中 DMF 精馏釜残的特性及处理技术研究 [J]. 浙江工业大学学报, 2014, 42 (2): 157–161.

[9] Medoll M. Treatment for oxidation of organic material in supercritical water [P]. 1982, US: 4338199.

[10] Ma H R, Li X J, Zhu C, et al. Liberation and recovery of Cr from real tannery sludge by ultrasound–assisted supercritical water oxidation treatment [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 267: 122064.

[11] Li Y H, Wang S Z, Xu T T, et al. Novel designs for the reliability and safety of supercritical water oxidation process for sludge treatment [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 149: 385–398.

[12] 施悦, 李宁, 李永峰. 环境氧化还原处理技术原理与应用 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2013: 221.

[13] Gong W J, Zhou Z Z, Liu Y, et al. Catalytic gasification of sewage sludge in supercritical water: Influence of K_2CO_3 and H_2O_2 on hydrogen production and phosphorus yield [J]. ACS Omega, 2020, 5 (7): 3389–3396.

[14] Zhang J, Wang S Z, Li Y H, et al. Supercritical water oxidation treatment of textile sludge [J]. Environmental Technology, 2017, 38 (15): 1949–1960.

[15] Lin G K, Xu D H, Ma Z J, et al. Effect of oxidation coefficient on products of sewage sludge treatment in supercritical water [J]. Energy Procedia, 2017, 107: 357–362.

[16] Qian L L, Wang S Z, Xu D H, et al. Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review [J]. Water Research, 2016, 89: 118–131.

[17] Xu D H, Wang S Z, Tang X Y, et al. Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90 (2): 288–297.

[18] Marrone P A. Supercritical water oxidation—current status of full–scale commercial activity for waste destruction [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2013, 79 (7): 283–288.

[19] 石德智, 张金露, 胡春艳, 等. 超临界水氧化技术处理污泥的研究与应用进展 [J]. 化工学报, 2017, 68 (1): 37–49.