非均相催化臭氧处理煤化工生化出水

韩洪军，庄海峰，赵 茜，徐春燕，方 芳

（哈尔滨工业大学 城市水资源和水环境国家重点实验室，150090 哈尔滨）

摘 要：煤化工生化出水属于有毒害和难以生物降解的工业废水，为此，采用非均相催化臭氧氧化技术深度处理煤化工生化出水，以负载过渡金属铜和锰的活性炭作为催化剂提高臭氧降解污染物能力.结果表明：该处理对 COD 和氨氮去除率达 60%~72%和 30%~35%，处理后出水 COD 和氨氮平均质量浓度低于 60 和 15 mg/L，显著高于单独臭氧氧化，达到 GB18918—2002 水污染排放一级 B 标准；在酸性条件下，催化剂活性受到限制，碱性条件对其具有促进作用. 与单独臭氧氧化相比，催化剂的使用均提高了臭氧对污染物的降解能力；处理后出水的可生化性得到显著提高，不会对受纳水体产生二次污染.

关键词：煤化工生化出水；臭氧氧化；催化剂

中图分类号：X703.1 **文献标志码**：A **文章编号**：0367-6234(2014)06-0050-05

Research on heterogeneous catalytic ozonation of coal chemical industry wastewater secondary effluent

HAN Hongjun, ZHUANG Haifeng, ZHAO Qian, XU Chunyan, FANG Fang

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: Heterogeneous catalytic ozonation was applied to the treatment of coal chemical industry wastewater secondary effluent. Activated carbon-supported copper and manganese oxide were used as catalysts to assist ozone in degrading COD and NH_3-N of secondary effluent. The results indicated that the presence of catalysts significantly elevated the removal efficiency of ozone on COD and NH_3-N, as compared to the single ozone oxidation. The final effluent removal efficiency of COD and NH_3-N were 60%-72% and 30%-35% respectively, the average concentration of COD and NH_3-N was lower than 60 and 15 mg/L, and met Wastewater Discharge Standard (GB 18918—2002). The catalytic activity was restricted in acidic conditions and promoted in alkali conditions, however, catalysts improved degradation efficiency regardless of acid-base conditions as compared to the single ozone oxidation. The final effluent biodegradability was significantly improved, and no secondary pollution in the receiving water was produced.

Keywords: coal chemical industry wastewater secondary effluent; ozonation; catalyst

煤化工废水水量大且水质复杂，含有大量酚类、长链烷烃、含氮杂环类、氨氮和氰等有毒害物质[1]. 目前，该类废水处理工艺主要是多种物化技术（脱酚、蒸氨、除油等）的预处理和生化处理工艺（A/O 工艺和多级好氧工艺），但是，由于水质复杂和处理技术存在许多问题（如萃取脱酚的稳定性差，会造成酚类物质突然增加；生物过程投资高，废水中有毒害难降解物质降低其使用效率等）[2]，出水往往不能达到国家污水排放标准（COD < 150 mg/L，ρ (NH_3-N) < 25 mg/L）[3]，仍然属于典型有毒害且生物难降解工业废水，成为煤化工行业未来发展的瓶颈.因此，对煤化工废水生化出水进行深度处理，实现废水达标排放已经成为煤化工行业发展的自身需求和社会要求[4].

非均相催化臭氧氧化技术能够克服臭氧水溶

收稿日期：2013-04-02.
基金项目：国际合作项目中-荷研发计划项目经费资助（SDRP：2012-2016）.
作者简介：韩洪军（1964—），男，教授，博士生导师.
通信作者：韩洪军，han13946003379@163.com.

性差、选择性低等缺陷，提高有机物的矿化效率，特别是有毒害和难生物降解物质的去除[5]，广泛应用于水中污染物的降解[6]. 许多研究表明，利用金属氧化物负载于活性炭表面制备的催化剂，能促进臭氧向羟基自由基的分解，有利于难降解物质的降解、矿化和提高臭氧利用效率[7-9]. 该技术特点适用于煤化工生化出水水质，用于深度处理有望实现废水达标排放. 以往对非均相催化臭氧技术的研究主要集中在以蒸馏水为本底，考察催化剂的活性，对于煤化工废水应用效能的考察少有报道. 本实验采用工业活性炭为原料，制备了负载过渡金属铜和锰的活性炭作为催化剂，以煤化工生化出水中 COD 和氨氮为主要考察指标，以 pH 为主要影响因素，研究非均相催化臭氧氧化技术对煤化工生化出水深度处理的效能，为煤化工废水达标排放提供技术支持，为该技术在煤化工废水领域的应用建立理论依据.

1　实　验

1.1　实验水质

实验用水取自中煤龙华哈尔滨煤化工有限公司多级生物处理生化出水，水质特点见表 1.

表 1　生化处理后煤化工废水的水质

COD/(mg · L^{-1})	m(BOD$_5$)/m(COD)	ρ(总酚)/(mg · L^{-1})	ρ(氨氮)/(mg · L^{-1})	ρ(总氮)/(mg · L^{-1})	ρ(总有机碳)/(mg · L^{-1})	pH	温度
100~180	0.05~0.08	30~40	20~30	40~50	60~80	6.5~7.5	25~30

1.2　催化剂的制备

催化剂载体材料选用普通工业级的颗粒活性炭(GAC)，粒径 2~3 mm，采用浸渍法将一定质量活性炭浸入铜和锰的硝酸盐溶液 24 h，使用氮气作为保护气，置于马弗炉内先升温至 200 ℃焙烧 1 h，继续升温至 600 ℃焙烧 3 h 进行高温活化，制备出活性炭负载金属铜(Cu-GAC)和锰(Mn-GAC)的催化剂，比表面积为 545.5 和 594.3 m^2/g，均高于原炭的 425 m^2/g.

1.3　实验装置及工艺流程

使用蠕动泵将煤化工废水生化处理出水注入反应器，反应器为容积 2 L 的有机玻璃圆柱，高径比 10∶1，臭氧发生器(DHX-SS-1G 型，哈尔滨久久电化学有限公司)利用纯氧产生一定质量浓度的臭氧气体通过反应器底部的微孔钛板以微气泡形式均匀进入，催化剂在反应前一次性加入，未反应的臭氧气体于反应器顶部的溢出口排进 KI 溶液吸收瓶. 前期实验得到最佳运行参数为：臭氧进气质量浓度 30 mg/L、进气流速为 60 L/h、催化剂投加量 5 g/L、反应时间 60 min.

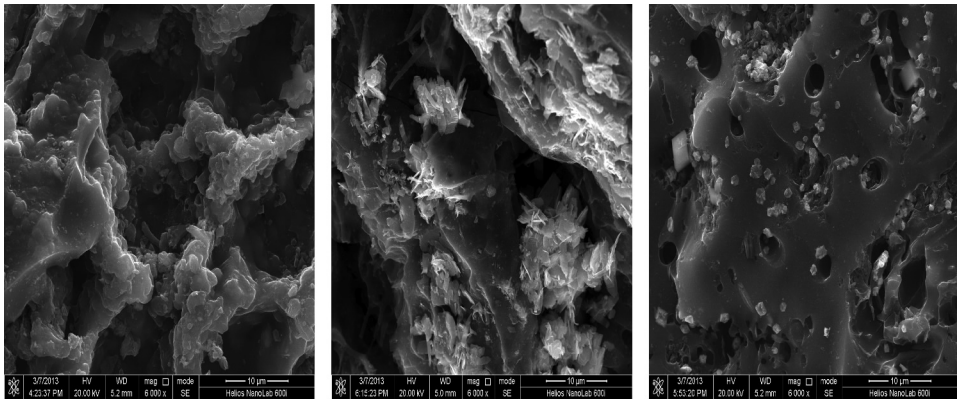
1.4　分析指标及方法

水质分析依据文献[10]进行. 臭氧质量浓度：碘量法；比表面积：采用仪器 Micromeritics ASAP 2020 通过氮气等温吸附-脱附法测定；催化剂外貌表征：场发射扫描电子显微镜(Helios Nanolab600i).

2　结果和分析

2.1　负载金属的活性炭外貌表征

由图 1 可知，所制备的负载金属的活性炭颗粒表面均有较多的白色颗粒物，即活性炭表面所负载的金属离子. 其中 Cu-GAC 表面为多菱角的晶体，呈簇状均匀分布，Mn-GAC 表面上分散的金属颗粒较细小，且分布均匀. 催化剂的表面特性直接影响其催化能力的表达，负载金属的活性炭比表面积明显高于工业原炭，具有更好的吸附性能，且表面均匀地负载金属离子，促进臭氧过程中羟基自由基的产生，加速污染物的降解.



(a)原工业炭　　(b)Cu-GAC　　(c)Mn-GAC

图 1　负载金属的活性炭 SEM 图

2.2 催化臭氧氧化对 COD 和氨氮的降解效能

采用前期得到的最佳运行参数进行操作,研究 Cu-GAC、Mn-GAC 催化臭氧氧化对煤化工生化出水 COD 和氨氮的去除情况,结果如图 2 所示. 可以看出,催化剂的投加显著提高了臭氧对 COD 和氨氮的去除率.相比单独臭氧氧化反应结束时 COD 和氨氮的去除率仅为 45%和 20%,投加催化剂 Cu-GAC 和 Mn-GAC 后, COD 去除率分别提高了 15%和 27%,达 60%和 72%;氨氮去除率分别提高 10%和 15%,达 30%和 35%.非均相催化臭氧过程中会产生大量的羟基自由基,对废水中有机物和氨氮进行氧化降解.氨氧化为氮的化合物,即 $aO_3+NH_3\rightarrow$ QS(含 NO^{3-} 或 NO^{2-} 的产物),甚至少部分的氮气;废水中酚类和含氮杂环类有机物苯环上的 C—C 键被羟基自由基攻击后断裂降解为石油烃类和脂类. 通过 GC/MS 分析原水和处理后出水的有机物组成发现,有机物种类由原水的 210 种减少至催化氧化处理后的 77(Cu-GAC)和 57(Mn-GAC)种, GC/MS 峰面积由原水的 3.45×10^{10} 降至 7.83×10^{9} (Cu-GAC)和 1.27×10^{9}(Mn-GAC),非均相催化臭氧氧化对生化出水中有机物具有显著的降解效能(数据未列出),这是生化出水 COD 经催化臭氧氧化后大幅降低的主要原因.郑俊等[11]的焦化废水生化处理后出水臭氧降解研究表明,COD 和氨氮去除率仅为 30.3%和 21.9%,远低于催化臭氧化处理效果.催化剂加快污染物去除速率,反应 10 min,单独臭氧对 COD 和氨氮去除率只有 25%和 3.2%,投加 Cu-GAC 和 Mn-GAC 后,COD 去除率分别达 29.4%和 52.9%,氨氮去除率分别为 9.6%和 16.5%.催化剂的使用增强了臭氧的降解能力,提高了臭氧的利用速率,对煤化工生化出水有良好的处理效果,处理后出水 COD 和氨氮平均质量浓度低于 60 和15 mg/L,达到 GB18918—2002 水污染排放一级 B 标准.

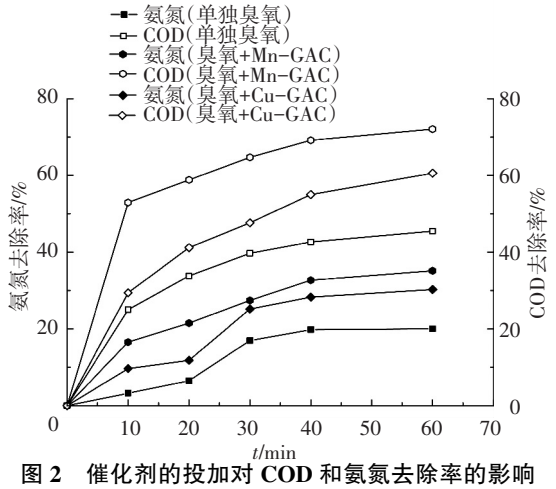


图 2 催化剂的投加对 COD 和氨氮去除率的影响

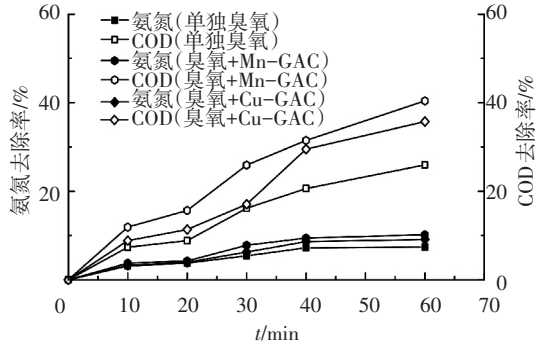
2.3 pH 对催化臭氧氧化效能的影响

臭氧的分解强烈地依赖于反应体系 pH[12], pH 的提高可以促进臭氧的分解,有利于臭氧由气态到液态的转移,增加反应的自由基种类和数量,提高污染物的降解速率[13-15].本实验研究了酸碱条件对催化臭氧氧化 COD 和氨氮去除效果的影响,结果如图 3 所示. 可以看出,相对于原水条件(pH=6.5~7),在酸性条件下(pH=4),单独臭氧和催化臭氧系统中 COD 和氨氮的去除率均大幅下降,其中单独臭氧 COD 和氨氮去除率下降 20%和 12.5%,投加 Cu-GAC 和 Mn-GAC 去除率分别下降 25%、21%和 32%、25%;在碱性条件下(pH=10),COD 和氨氮的去除率均有提高,其中单独臭氧 COD 和氨氮去除率提高 12%和 10%,投加 Cu-GAC 和 Mn-GAC 去除率分别提高 5.6%、4.1%和 4.5%、5.1%. 本实验中不同 pH 对氨氮去除规律与钟理等[16]的研究基本吻合,酸性条件下,臭氧进行直接氧化,氧化能力低,不能广泛去除污染物,COD 和氨氮的去除率下降,投加催化剂系统其下降幅度远超过单独臭氧. 这说明在酸性条件下,催化剂促进臭氧产生自由基的途径被影响,削弱了其催化能力,但是,其对 COD 和氨氮的去除率仍高于单独氧化,证明其在酸性条件下仍具有一定的催化活性.在碱性条件下,溶液中氢氧根离子能促进臭氧自身的分解,间接氧化为主,各系统 COD 和氨氮的去除率均有增加,然而,投加催化剂去除率增加不明显. 这说明 pH 促进臭氧分解在投加催化剂的条件下作用不显著,催化剂活性不受碱性条件的严格限制.煤化工废水经过多级生物处理后其 pH 一般为弱碱性,所制备的催化剂不需要调节溶液 pH 即可具有高效催化活性,达到较高的污染物去除率,适用于工业化的应用.本实验在碱性条件下研究了单独曝气对氨氮吹脱的去除效果,保持与臭氧反应相同的进气量,吹脱作用对氨氮的去除率不超过 7%,证实氨氮的去除主要是通过臭氧氧化对含氮化合物的降解和矿化作用实现.

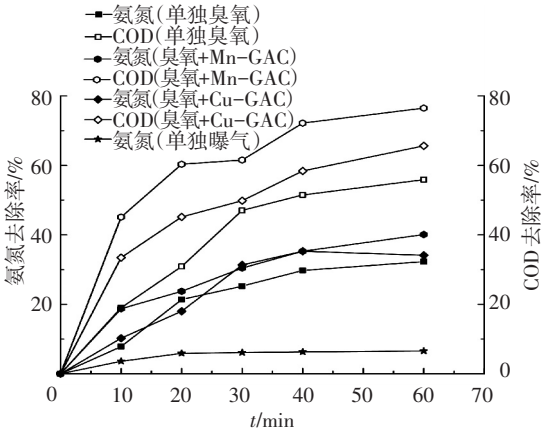
2.4 催化臭氧氧化对可生化性的影响

煤化工废水经传统生物处理后 BOD_5 值较低,具有饱和结构的有机物容易生化降解,而具有非饱和构造的有机物不易生化降解,臭氧氧化优先攻击不饱和键化合物,氧化成结构相对简单的小分子醛类和羧酸类物质,从而提高出水的可生化性.李魁晓等[17]对城市污水厂二级出水臭氧氧化深度处理研究中证实,臭氧处理使可生化性提高(由 0.12 增至 0.24).在本研究中,煤化工生化

出水可生化性极低(平均为 0.06)，对受纳水体产生二次危害，通过催化臭氧氧化技术处理后，难生物降解物质得到高效去除，废水可生化性大幅提高.如图 4 所示，单独臭氧氧化后出水可生化性提高至 0.17，投加 Cu-GAC 和 Mn-GAC 后其可生化性提高至 0.38 和 0.43，不会对受纳水体产生二次污染.而且，催化臭氧氧化技术将难降解的物质分解成生化性高的小分子物质，也提高了催化臭氧氧化技术组合生物处理工艺进一步去除污染物的可能[18].该技术与生物工艺的耦合可以减少臭氧的使用量和反应时间，提高生物工艺的处理效率和稳定性，降低投资成本，对其工业化推广具有现实意义，有望实现煤化工废水零排放的目标.



(a) pH = 4



(b) pH = 10

图 3　pH 对催化臭氧氧化过程的影响

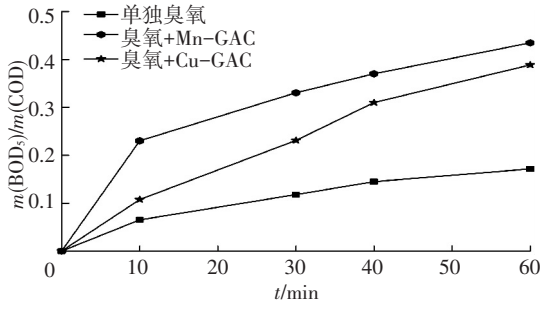


图 4　非均相催化臭氧氧化对可生化性的影响

3　结　论

1)采用 Cu-GAC 和 Mn-GAC 作为催化剂提高臭氧处理煤化工生化出水 COD 和氨氮的去除率，其中，COD 去除率分别达 60%和 72%，氨氮去除率分别达 30%和 35%. 处理后出水 COD 和氨氮平均质量浓度在 60 和 15 mg/L，达到 GB18918—2002 水污染排放一级 B 标准.

2)在废水酸性条件下，催化剂活性受到限制，碱性条件对其具有促进作用. 与单独臭氧氧化过程相比，催化剂的投加在溶液酸碱条件下均促进臭氧对污染物的降解.该特点较适用于煤化工生化出水水质.

3)Cu-GAC 和 Mn-GAC 作为催化剂催化臭氧处理煤化工生化出水，难生物降解物质得到高效去除，可生化性显著提高，出水达 0.38 和 0.43，不会对受纳水体产生二次污染，也提高了催化臭氧氧化技术组合生物工艺进一步去除污染物的可能.

参考文献

[1] WANG Wei, HAN Hongjun, YUAN Min, et al. Enhanced anaerobic biodegradability of real coal gasification wastewater with methanol addition [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(12): 1868-1874.

[2] WANG Wei, HAN Hongjun. Recovery strategies for tackling the impact of phenolic compounds in a UASB reactor treating coal gasification wastewater [J]. Bioresource Technology, 2012, 103:95-100.

[3] LAI Peng, ZHAO Huazhang, YE Zhengfang, et al. Assessing the effectiveness oftreating coking effluents using anaerobic and aerobic biofilms [J]. Process Biochemistry, 2008, 43 (3): 229-237.

[4] 童莉，郭森，周学双. 煤化工废水零排放的制约性问题[J]. 化工环保，2010，30(5)：371-375.

[5] LI Dapeng, QU Jiuhui. The progress of catalytic technologies in water purification: a review[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009 (21): 713-719.

[6] KASPRZYK-HORDERN B, ZIOLEK M, J NAWROCKI J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639-669.

[7] LING Weicui, QIANG Zhimin, SHI Yanwei, et al. Fe (III)-loaded activated carbon as catalyst to improve omethoate degradation by ozone in water[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 342/343:

23-29.

[8] WANG Jianbing, ZHOU Yunrui, ZHU Wanpeng. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 502-507.

[9] MA Jun, SUI Minghao, ZHANG Tao, et al. Effect of pH on MnOx/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. Water Research, 2005, 39 (5): 779-786.

[10] 国家环境保护总局,水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[11] 郑俊, 毛异, 宁靓,等. 焦化废水生化处理后有机物的臭氧氧化降解与转化[J]. 中国给水排水, 2011, 27(21): 72-75.

[12] PERA-TITUS M, GARCIA-MOLINA V, BANOS M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47:219-256.

[13] BELTRAN F J, RIVAS J, ALVAREZ P, et al. Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon [J]. Ozone: Science and Engineering, 2002 (24): 227-237.

[14] CHENG Wei, DASTGHEIB S A, KARANFIL T J. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons [J]. Water Research, 2005, 39(11):2281-2290.

[15] ALVAREZ P M, GARCIA-ARAYA J F, BELTRAN F J, et al. Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 283(2):503-512.

[16] 钟理, KUO C H. 臭氧湿式氧化氨氮的降解过程研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(1): 14-17.

[17] 李魁晓, 白雪, 李鑫玮,等. 城市污水厂二级处理出水深度处理组合工艺研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 63-67.

[18] 蔡少卿, 戴启洲, 王佳裕,等. 非均相催化臭氧处理高质量浓度制药废水的研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(7): 1440-1449.

(编辑 刘 彤)