

臭氧催化氧化法深度处理焦化废水 工艺研究

贾彪, 颜家保*, 胡杰, 王兴龙, 连冰冰

(武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:以钢渣、粉煤灰、黏土、剩余活性污泥和过渡金属盐类为原料, 利用固相混合法制备得到陶粒催化剂, 并对焦化废水生化尾水进行臭氧催化深度处理研究。以 COD 去除率为评价指标, 考察了催化剂活性组分种类与质量分数、催化剂质量浓度、臭氧投加量、焙烧温度及废水初始 pH 等工艺条件对 COD 去除率的影响。结果表明, Mn-TiO₂ 双活性组分质量分数为 8%、焙烧温度为 1110℃、废水初始 pH 为 7.12、臭氧投加量为 5.81 mg/min、催化剂质量浓度为 20 g/L 时, 陶粒催化剂对焦化废水的处理效果最佳。废水的 COD 从 100.08 mg/L 降至 44.12 mg/L, 去除率高达 55.92%。出水水质满足新修订的焦化废水排放标准。催化剂重复使用 10 次, 活性无明显衰减, COD 去除率均保持在 50% 以上。

关键词: 焦化废水; 臭氧催化氧化; 陶粒催化剂; 深度处理

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)08-0134-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.08.028

Study on advanced treatment of coking wastewater by ozone catalytic oxidation process

JIA Biao, YAN Jia-bao*, HU Jie, WANG Xing-long, LIAN Bing-bing

(Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: A kind of ceramsite catalyst is prepared by means of solid phase mixing method with steel slag, fly ash, clay, residual activated sludge and transition metal-based salts as raw materials. The catalyst is utilized to perform advanced catalytic oxidation treatment against the biochemical tail water of coking wastewater. With COD removal rate as the evaluation index, the effects of the types and additions of active components in the catalyst, catalyst dosage, ozone dosage, the calcination temperature of catalyst and the initial pH of wastewater on COD removal rate are investigated. The results show that the ceramsite catalyst has the optimal treatment effect on coking wastewater as the addition amount of Mn-TiO₂ double active component is 8%, the calcination temperature of catalyst is at 1110℃, the initial pH of wastewater is 7.12, the ozone dosage is 5.81 mg·min⁻¹, and the catalyst dosage is 20 g·L⁻¹. Under the optimal conditions, the concentration of COD in wastewater decreases from 100.08 mg·L⁻¹ to 44.12 mg·L⁻¹, with a removal ratio as high as 55.92%, and the effluent water quality can meet China's newly revised discharge standards of coking wastewater. After the catalyst has been reused for 10 times, its activity does not drop significantly and COD removal rate remains above 50%.

Key words: coking wastewater; ozone catalytic oxidation; ceramsite catalyst; advanced processing

焦化废水是焦炉煤气初冷和焦化生产过程中产生的废水。该类废水具有成分复杂、有毒有害、高浓度、难生物降解等特点^[1]。若直接排放会污染水源, 危害水生生物, 影响人类身体健康, 因此, 对焦化废水的处理显得尤为重要。目前焦化废水主要采用传统的“隔油+气浮+生化”组合工艺处理^[2], 自 2015 年新环保法出台以来, 国家对焦化废水的排放标准进一步提高, 现有处理工艺难以满足日益严格的环保要求。

近年来, 臭氧催化氧化技术因具有反应工艺简

单、反应快速高效、无二次污染等优点受到了广泛地关注和重视^[3], 并在难降解工业废水深度处理中得到了大量的应用。臭氧催化氧化技术是指臭氧在催化剂的作用下, 快速分解产生具有强氧化能力的羟基自由基^[4], 将废水中的难降解有机物氧化降解。传统的臭氧催化采用 Cu²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Ni²⁺ 等金属离子进行均相催化^[5], 该工艺的优点是反应速度快, 缺点是液相中的金属离子难以回收、处理成本高, 且存在二次污染, 而采用非均相臭氧催化能解决均相臭氧催化的弊端^[6]。因此, 非均相臭氧催化技术已

收稿日期: 2019-10-14; 修回日期: 2020-06-07

基金项目: 湖北省科技创新专项重大项目(2017ACA179)

作者简介: 贾彪(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为废水的深度处理, 1435707519@qq.com; 颜家保(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为废水生物强化及深度处理, 通讯联系人, 972787445@qq.com。

成为工业废水深度处理的研究热点。非均相臭氧催化技术的核心是催化剂的制备,为降低催化剂的制备成本,并实现固体废弃物的资源化利用,笔者以活性污泥为造孔剂,钢渣、粉煤灰、黏土及锰钛活性组分为原料,混合后经造粒、高温焙烧制备出催化性能良好的陶粒催化剂,并将其对焦化废水生化后出水进行臭氧催化氧化深度处理。考察了催化剂活性组分种类与质量分数、催化剂焙烧温度、催化剂质量浓度、废水初始 pH 等因素对 COD 去除效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

硫酸亚铁铵、硫酸锰、硫酸银、硫酸汞、氢氧化钠、重铬酸钾、浓硫酸、浓盐酸,均为分析纯;造粒所需材料粉煤灰取自武汉钢铁有限公司;剩余活性污泥(简称污泥)取自中石化洛阳分公司;黏土取自武汉本地;实验用水为纯水;焦化废水取自武汉平煤武钢联合焦化公司生化后出水,废水的 COD 为 92.08~116.32 mg/L, pH 为 6.68~7.36。

1.2 实验装置与方法

实验装置由臭氧发生装置、反应装置、尾气吸收 3 部分组成,如图 1 所示。臭氧发生装置由氧气钢瓶、转子流量计及臭氧发生器组成,其主要作用是产生反应所需臭氧。反应装置是有效容积为 250 mL 的圆柱形有机玻璃容器,装置底部设有陶瓷砂芯曝气头,产生大量微气泡以强化传质,分布板上填充粒径为 3~5 mm 自制的陶粒催化剂,进行气-液-固三相催化氧化反应,未反应完尾气中的臭氧气体采用质量分数为 2% 的 KI 溶液吸收。

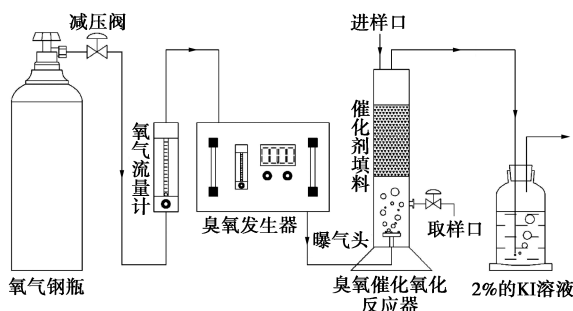


图 1 实验装置示意图

室温下,先用纯水多次冲洗反应器,然后向反应器中加入 250 mL 焦化废水,启动臭氧发生器,打开氧气钢瓶旋钮,调节转子流量计控制臭氧的流量,臭氧经曝气头鼓泡,与陶粒催化剂进行催化氧化反应。在反应过程中,每隔 5 min 取样 1 次,反应时间为

40 min。采用重铬酸钾法(GB/HJ 828—2017)分析废水中的 COD。

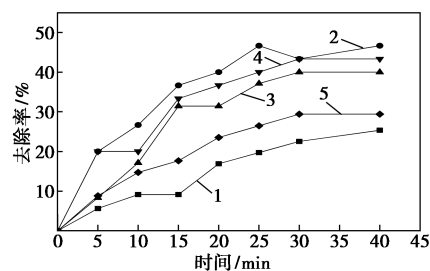
1.3 催化剂的制备

将烘干后的污泥、黏土、粉煤灰、钢渣和活性组分按照一定的质量比经粉碎机粉碎、圆盘造粒、筛分得到粒径为 3~5 mm 的生料球,将其烘干后置于管式炉中高温焙烧,制成实验所需的陶粒催化剂。

2 实验结果与分析

2.1 活性组分的优选

催化剂是臭氧催化氧化技术的核心,催化剂的催化性能主要取决于负载的活性组分,锰、铜、铁、钛等过渡金属氧化物及其盐类对臭氧具有较好的催化作用^[7]。为比较不同过渡金属活性组分对臭氧的催化能力,固定陶粒中锰盐、铁盐、铜盐和 TiO₂ 的质量分数均为 8%,控制其他条件不变,考察焦化生化出水的臭氧氧化效果,结果如图 2 所示。



1—臭氧;2—锰盐+臭氧;3—铁盐+臭氧;4—TiO₂+臭氧;

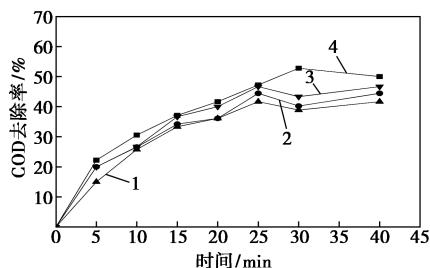
5—铜盐+臭氧

图 2 单活性组分的催化效果

由图 2 可知,单独臭氧的氧化能力有限,反应 40 min 时 COD 的去除率仅为 25%。在陶粒中添加活性组分后,臭氧的氧化能力明显增强,锰盐、铁盐、铜盐和 TiO₂ 为活性组分的陶粒催化剂在相同时间内对废水的 COD 去除率分别提升至 46.67%、40.24%、29.41 和 43.33%,其中催化效果最好的为锰盐,TiO₂ 和铁盐次之,铜盐最差。活性组分的加入大幅提升了废水 COD 去除效果,是因为所添加的金属盐在高温焙烧过程中生成了相应的金属氧化物,高温焙烧过程所形成的丰富活性位点催化臭氧产生大量羟基自由基,生成的羟基自由基比臭氧具有更强的氧化能力。

为进一步提高陶粒催化剂的催化活性,将锰盐、铁盐、TiO₂ 以等质量比两两复合,活性组分总质量分数仍控制为 8%(质量分数之比为 1:1),在相同的工艺条件下制备双活性组分陶粒催化剂,其催化效

果如图 3 所示。



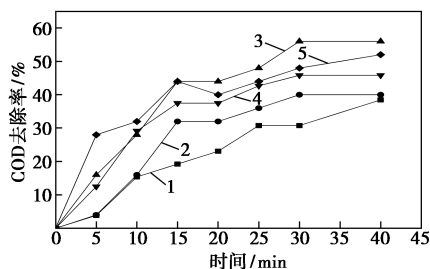
1—铁盐+TiO₂; 2—锰盐+铁盐; 3—锰盐; 4—锰盐+TiO₂

图 3 双活性组分的催化效果

由图 3 可知, Mn-Fe 和 Fe-TiO₂ 双活性组分的 COD 降解曲线位于 Mn 单活性组分曲线的下方, 说明 Mn-Fe 和 Fe-TiO₂ 复合的催化活性不仅没有提高, 反而还略有降低。而 Mn-TiO₂ 复合陶粒催化剂表现出明显的协同作用, 催化活性最好, 因此后续研究 Mn-TiO₂ 双活性组分陶粒催化剂在不同反应条件下对焦化废水去除效果的影响。

2.2 活性组分质量分数的影响

催化剂中活性组分的质量分数影响着催化剂的催化性能, 活性组分质量分数越高, 在反应过程中催化剂上的活性位点越多^[8], 催化臭氧分解产生更多的羟基自由基, 从而加快催化氧化速率。适宜的活性组分质量分数不仅能保证废水中 COD 的有效去除, 而且还能节省运行费用。Mn-TiO₂ 双活性组分的质量分数对 COD 去除效果的影响如图 4 所示。



1—4%; 2—6%; 3—8%; 4—10%; 5—12%

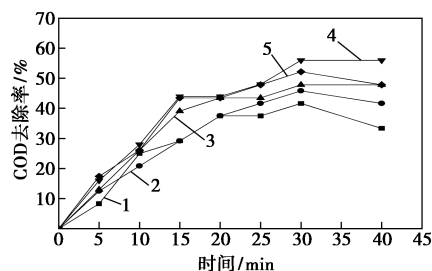
图 4 双活性组分质量分数对 COD 去除效果的影响

由图 4 可知, 当活性组分质量分数为 4% 时, 反应 40 min 时 Mn-TiO₂ 陶粒催化剂对废水中 COD 的去除率仅为 36.12%, 继续增加活性组分质量分数至 8%, COD 的去除率增至 56.35%, 较质量分数为 4% 时增加了 20.23%。这是因为提高活性组分的质量分数, 催化剂表面和内部孔道增加了更多的活性位点, 在催化反应过程中能产生更多的羟基自由基, 增加了催化反应速率。当活性组分质量分数进一步

增至 10%~12% 时, COD 的去除率反而会下降, 其原因是活性组分添加量过多导致焙烧过程中产生的氧化物太多形成团聚, 堵塞了孔道, 降低了催化剂的比表面积和活性位点, 反而使催化剂的催化效果降低。因此选择 Mn-TiO₂ 双活性组分最佳质量分数为 8%。

2.3 焙烧温度的影响

焙烧温度是影响催化剂性能的重要因素, 催化剂在焙烧过程中使添加的活性组分以金属氧化物的形式与载体紧密地结合, 并均匀地分布在其孔道中。适宜的焙烧温度可使催化剂有足够的强度, 还可形成丰富的孔结构。当焙烧温度过低时, 活性组分分解不完全, 且陶粒强度较低、易粉化, 影响正常使用; 相反焙烧温度过高时, 陶粒会出现烧结现象, 原先出现的孔隙塌陷, 比表面积降低, 催化活性下降。在 Mn-TiO₂ 双活性组分质量分数为 8% 时, 不同焙烧温度下制备的陶粒催化剂对 COD 去除效果的影响如图 5 所示。



1—1050°C; 2—1070°C; 3—1090°C; 4—1110°C; 5—1130°C

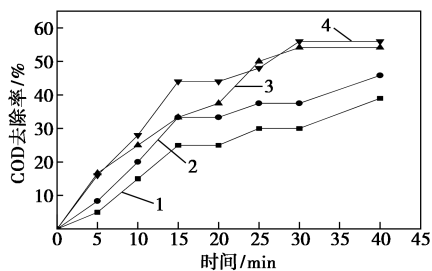
图 5 焙烧温度对 COD 去除效果的影响

由图 5 可知, 焙烧温度为 1110°C 时催化剂的催化性能最优, 反应 40 min 时 COD 的去除率可达到 56.35%。焙烧温度在 1050~1110°C 时, 随着温度的升高, 陶粒催化剂的催化效果越好, COD 去除效果增加明显; 继续升高温度至 1130°C 时, 其 COD 的去除率反而较 1110°C 时下降了近 10%, 这是因为高温使催化剂的孔结构被破坏, 活性位点烧结, 从而使催化剂表面的活性位点减少, 催化活性降低。因此最佳焙烧温度为 1110°C。

2.4 催化剂质量浓度的影响

催化剂能够在臭氧催化氧化过程中提供活性位点, 使得臭氧在活性位点快速分解, 产生羟基自由基, 提高催化剂的催化氧化效率。但催化剂质量浓度过大时不仅会增加成本, 同时还有可能会降低催化效率。在 Mn-TiO₂ 双活性组分质量分数为 8%、焙烧温度为 1110°C 时, 催化剂质量浓度对 COD 去

除效果的影响如图6所示。



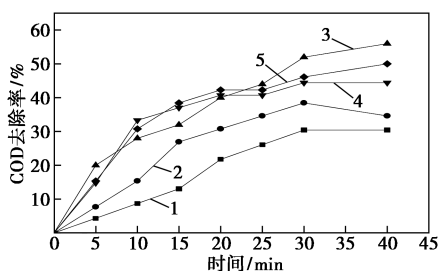
1—12 g/L; 2—16 g/L; 3—20 g/L; 4—24 g/L

图6 催化剂质量浓度对COD去除效果的影响

由图6可知,当催化剂质量浓度为12~20 g/L时,随着催化剂质量浓度的增加,COD的去除效果也相应增加,增加幅度明显,主要是因为增加催化剂质量浓度,反应过程中会产生更多的活性位点^[9],使废水中的有机物和催化剂有更多的接触机会;催化剂质量浓度继续增加至24 g/L时,COD的去除率较20 g/L时仅增加约2%,这是由于反应过程中产生的·OH数目过多,相互之间碰撞导致部分·OH的损耗。从催化剂的性能和成本方面综合考虑,催化剂的最佳质量浓度为20 g/L。

2.5 初始pH的影响

废水初始pH呈酸性时,臭氧催化过程主要以臭氧的直接氧化为主;废水初始pH呈碱性时,则主要是以催化臭氧产生羟基自由基的间接氧化为主。Mn-TiO₂双活性组分质量分数为8%、焙烧温度为1110℃、催化剂质量浓度为20 g/L时,不同水样初始pH对COD去除效果的影响如图7所示。



1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

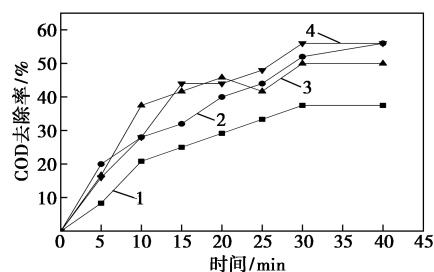
图7 初始pH对COD去除效果的影响

由图7可知,碱性条件下臭氧催化氧化效果明显优于酸性条件下的效果。随着初始pH的升高,其COD去除率呈现先升高后降低的趋势,在pH=7时,COD去除率最高达到56%。酸性条件下处理效果较差的原因是因为臭氧分解产生的羟基自由基数量较少;碱性条件下,自由基引发剂OH⁻的浓度较高,会产生更多具有强氧化能力的·OH,且·OH没

有选择性,能够高效氧化废水中的各种有机物。初始pH=7时的处理效果优于pH=9和pH=11,其原因是碱性太强导致产生的·OH太多,相互之间碰撞几率增加,使·OH有所损耗^[10]。同时体系中高浓度的自由基会成为自由基捕捉剂,从而导致自由基链式反应传递受阻。本研究中的原水pH为7.12,因此无需调节原水的pH。

2.6 臭氧投加量的影响

Mn-TiO₂双活性组分质量分数为8%、焙烧温度为1110℃、催化剂质量浓度为20 g/L、水样初始pH=7.12时,臭氧投加量对COD去除效果的影响如图8所示。



1—4.37 mg/min; 2—5.81 mg/min; 3—6.70 mg/min;

4—7.76 mg/min

图8 臭氧投加量对COD去除效果的影响

由图8可知,臭氧投加量由4.37 mg/min增加到5.81 mg/min时,COD去除率增加22%,这是因为臭氧催化氧化反应主要是通过溶解的臭氧在催化剂表面进行非均相反应,增加臭氧投加量,液相中臭氧浓度也随之增加,催化剂催化臭氧产生更多的羟基自由基^[11],使废水中的有机物能够更好地去除;继续增加臭氧投加量至6.70 mg/min时,COD去除率反而还略有下降,这是因为液相中臭氧浓度已经达到饱和,继续增加臭氧投加量时也不会参与反应,因此,臭氧的最佳投加量为5.81 mg/min。

2.7 陶粒催化剂的稳定性

陶粒催化剂不仅要求对废水具有好的降解效果,而且要能重复利用以便节省臭氧催化氧化工艺的运行成本^[12]。Mn-TiO₂双活性组分质量分数为8%、焙烧温度为1110℃、催化剂质量浓度为20 g/L、水样初始pH=7.12、臭氧投加量为5.81 mg/min时,陶粒催化剂重复使用10次所得到的结果如图9所示。由图9可知,催化剂重复使用10次后,COD的去除率由最初的56%下降至50%,废水中COD的去除效果虽然略有下降,但下降幅度不大,并且在重复使用5次后基本稳定,表明Mn-TiO₂陶粒催化剂

可重复应用,工程应用前景好。

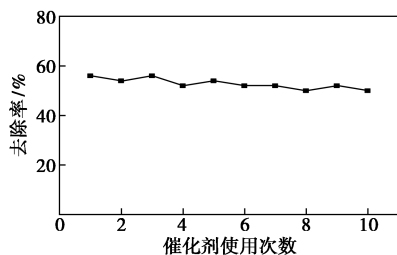


图 9 陶粒催化剂的稳定性

3 结论

(1)以钢渣、粉煤灰、黏土、剩余活性污泥和过渡金属盐类为原料,利用固相混合法制备得到催化性能良好的陶粒催化剂,实现了污泥的资源化、高值化利用。

(2)Mn-TiO₂ 双活性组分质量分数为 8%、焙烧温度为 1 110℃、废水初始 pH 为 7.12、臭氧投加量为 5.81 mg/min、催化剂质量浓度为 20 g/L 时,陶粒催化剂对焦化废水的处理效果最佳,废水的 COD 从 100.08 mg/L 降至 44.12 mg/L,去除率高达 55.92%。

(3)陶粒催化剂重复使用 10 次,废水的 COD 去除率仍保持在 50% 以上,催化剂结构稳定,活性无明显衰减,满足工业应用要求,具有很好的应用前景。

参考文献

[1] 王丽娜,张垒,段爱民,等.焦化废水深度处理及回用技术研究

(上接第 133 页)

[9] Radhakrishnan R, Oyama S T. Ozone decomposition over manganese oxide supported on ZrO₂ and TiO₂: A kinetic study using in situ laser raman spectroscopy[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199: 282-290.

[10] 黄金花,叶丽萍,罗勇. MO_x/Y 催化剂常温催化臭氧氧化甲苯的性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(6): 1132-1137.

[11] Zhang C, He H. A comparative study of TiO₂ supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126(3-4): 345-350.

[12] Kim H S, Kim T W, Koh H L, et al. Complete Benzene Oxidation over Pt-Pd Bimetal Catalyst Supported on γ -alumina: Influence of Pt-Pd Ratio on the Catalytic Activity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 280(2): 125-131.

[13] Einaga H, Maeda N, Nagai Y. Comparison of catalytic properties of supported metal oxides for benzene oxidation using ozone[J]. *Catalyst Science Technology*, 2015, 5: 3147-3158.

[14] 王美艳,朱天乐,樊星.低浓度苯系物在室温下的 MnO_x/Al₂O₃ 催化 O₃ 氧化[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(8): 806-810.

进展[J]. *武钢技术*, 2012, 50(1): 48-51.

[2] 何灿,刘鲤粽,何文丽,等.臭氧催化氧化深度处理焦化废水的试验研究[J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(5): 53-58.

[3] 吴晴,刘金泉,王凯,等.高级氧化技术在难降解工业废水中的研究进展[J]. *水处理技术*, 2015(11): 25-29.

[4] 高祯,吴昌永,周岳溪,等.臭氧预氧化对石化污水厂二级出水水质的作用[J]. *化工学报*, 2013, 64(9): 3390-3395.

[5] 邓凤霞,邱珊,岳秀丽,等.非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2015, 49(3): 555-563.

[6] Dachipally P, Jonnalagadda S B. Kinetics of ozone-initiated oxidation of textile dye, Amaranth in aqueous systems[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2011, 46(8): 887-897.

[7] 白小霞,杨庆,丁昀,等.催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(1): 263-268.

[8] 杨茂成.铈系催化剂的制备及其催化臭氧氧化性能研究[D].北京:中国矿业大学,2016.

[9] Jerry J W, Masten S J. Oxidation kinetics of phenolic and indolic compounds by ozone: Applications to synthetic and real swine manure slurry[J]. *Water Research*, 2002, 36(6): 1 152-1513.

[10] Sun Qiangqiang, Li Laisheng, Yan Huihua, et al. Influence of the surface hydroxyl groups of MnO_x/SBA-15 on heterogeneous catalytic ozonation of oxalic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242: 348-356.

[11] 杨德敏,王兵,袁建梅.臭氧氧化降解水中苯酚的效能及动力学[J]. *石油学报(石油加工)*, 2012(4): 683-690.

[12] Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3): 175-181. ■

[15] 龙丽萍,赵建国,杨利嫻,等.常温下 MnO₂/Al₂O₃ 催化剂催化臭氧氧化甲苯反应[J]. *催化学报*, 2011, 32(6): 904-916.

[16] Einaga H, Futamura S. Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 227(2): 304-312.

[17] Dhandapani B, Oyama S T. Gas phase ozone decomposition catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11: 129-166.

[18] Radhakrishnan R, Oyama S T. Ozone decomposition over manganese oxide supported on ZrO₂ and TiO₂: A kinetic study using in situ laser Raman spectroscopy[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199(2): 282-290.

[19] 司马聪.臭氧低温催化氧化低浓度甲苯的研究[D].北京:北京化工大学,2015:6.

[20] 谭旭,陈晓蓉,朱明,等. Mn 含量对 Cu-Mn-Al 催化丙二醇单甲醚脱氢的影响[J]. *精细化工*, 2019, 36(1): 82-87.

[21] Tanaka Y, Utaka T, Kikuchi R, et al. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 215(2): 271-278. ■