

· 环境综合整治 ·

改性活性炭催化臭氧深度处理化工废水的研究

武倩, 涂勇, 徐军, 张耀辉, 唐敏, 李军, 陈勇

(江苏省环境科学研究院, 江苏省环境工程重点实验室, 江苏 南京 210036)

摘要: 采用非均相催化臭氧氧化工艺深度处理化工废水二级生化出水, 探索负载不同活性组分的活性炭催化剂及该工艺处理化工废水的影响因素。结果表明: 当进水 COD_{Cr} 为85~110 mg/L, 臭氧投加量为60 mg/L, 催化剂投加量为200 mg/L时, 臭氧氧化、ACCA-1、ACCA-2和ACCA-3催化臭氧氧化对出水COD的平均去除率分别为22.46%、32.7%、40.5%和35.7%, 3种催化剂均可强化臭氧氧化效果。活性炭催化剂能提高臭氧利用率, 叔丁醇对ACCA-2抑制效果最明显。

关键词: 活性炭; 臭氧催化; 化工废水; 深度处理

中图分类号: X52

文献标志码: A

DOI:10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2016.05.016

Study of Catalytic Ozonation of Chemical Industrial Wastewater by Modified Activated Carbon

Wu Qian, Tu Yong, Xu Jun, Zhang Yaohui, Tang Min, Li Jun, Chen Yong

(Key Laboratory of Environmental Engineering of Jiangsu Province, Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China)

Abstract: In this paper, heterogeneous catalytic ozonation oxidation was applied in advanced treatment of the secondary effluent of chemical industrial wastewater. Different activated carbon catalytic supported metallic oxide and influencing factors were investigated. The results showed that when COD_{Cr} of the influent was 85~110 mg/L, ozone dose was 60 mg/L and catalyst dose was 200 mg/L, the average removal efficiency of COD in the effluent by such four advanced treatment technologies as catalytic ozonation, ACCA-1, ACCA-2 and ACCA-3 was 22.46%, 32.7%, 40.5% and 35.7% respectively, indicating that catalyst could strengthen the effects of ozone oxidation. Active carbon catalysts could improve the ozone utilization rate, and tert butyl alcohol inhibited the effects of ozone oxidation remarkably, especially for ACCA-2.

Keywords: Activated Carbon; Catalytic Ozonation; Chemical Industrial Wastewater; Advanced Treatment

CLC number: X52

化工行业支撑了我国经济发展, 同时也带了令人堪忧的废水污染问题。化工废水往往含有较多的氯代苯类、硝基苯类、酚类、多环芳烃类化合物, 成分复杂, 可生化性差, 属于典型的难降解工业有机废水^[1-2]。目前该类废水的处理工艺以生化为主, 化工废水经生化处理后仍然具有较高的COD、色度、有毒有害组分, 直接排放会对人体和周围环境造成极大的伤害^[3-4]。

近年来, 我国化工行业的环境污染治理工作取得了较大进展, 废水治理率、排放达标率逐渐增加^[5]。化工行业废水的深度处理工艺包括高级氧

化技术、生物滤池、吸附法、离子交换、混凝沉淀等^[6-8]。其中臭氧催化氧化法是结合臭氧的强氧化性并利用催化剂催化产生的羟基自由基来氧化废水中有机物的一种高级氧化工艺^[9-10], 该工艺简单、催化剂可重复再生使用, 具有降解速率快、无二次污染等优势^[11]。活性炭具有发达的孔隙结构, 巨大的比表面积, 以活性炭为载体有助于改善氧化剂和污染物之间的传质。过渡金属、稀土金属在非均相催化臭氧氧化中表现出良好的活性^[12]。以活性炭为载体, 进行负载金属组分制备催化剂, 由于存在金属组分活化水中的臭氧和活性炭

收稿日期: 2016-02-20

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-003)基金资助

作者简介: 武倩(1989-), 女, 硕士研究生。研究方向: 废水深度处理与资源化。

通信作者: 涂勇(1977-), 男, 硕士研究生。E-mail: 67057591@qq.com

作用发生多相催化氧化,能进一步降解污染物,使得有机物的最终降解产物为二氧化碳、水及其它矿物质^[13]。同时该工艺反应条件温和,降解有机污染物的速度快,是一种较有前途的氧化工艺^[14]。

1 实验部分

1.1 原水水质

实验所采用的化工废水为江苏宜兴某工业园区污水处理厂的二级生化出水,该废水混合了园区内各个化工企业的排水,成分复杂,经预处理和二级生化处理后仍然具有较高的COD和色度,其水质指标见表1。

表1 化工废水二级生化出水指标

指标	出水
COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	85~110
色度/倍	70~100
pH	8~8.5
UV ₂₅₄ /abs	0.30~0.40
Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	300~500

1.2 催化剂的制备

实验采用浸渍法制备催化剂,选用市售优级椰壳活性炭为载体,金属化合物硝酸锰、硝酸铈和硝酸锆为活性组分,活性炭采用10%硝酸和氢氧化钠各浸泡清洗2 h,并在40℃下烘干备用。载体加入金属化合物溶液中,搅拌30 min,静置浸渍12 h,80℃下烘干得前躯体,最后在氮气保护炉箱中按照5℃/min升温至500℃并维持4 h,得活性炭负载金属型催化剂,活性组分见表2。

表2 不同催化剂配比成分

名称	活性炭/g	Mn/%	Ce/%	Pr/%
ACCA-1	200	10		
ACCA-2	200	5	5	
ACCA-3	200	5	3	2

1.3 试验装置

实验用臭氧氧化反应器为容积1 L的平底圆形玻璃反应器A、B和C,其中反应柱B和C中投加150 mL活性炭催化剂,在磁力搅拌下使其处于流化态,实验装置见图1。

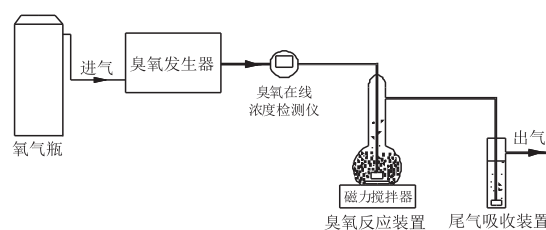


图1 实验装置

臭氧由青岛国林的CF-G-3-10g型臭氧发生装置产生,该装置以纯氧为臭氧源。臭氧浓度采用在线检测仪(MOT500)实时监测,尾气采用碘化钾吸收。

1.4 试验方法

分别向反应器A、B和C加入化工废水二级生化出水1 000 mL,其中A和B反应器按照进气量1 L/min,臭氧浓度2 000 μg/L, HRT=30 min通入臭氧,期间保持催化剂处于流化态,记录0.5 h内进口处臭氧浓度,尾气采用碘化钾吸收,硫代硫酸钠滴定。反应器C作为对照,验证活性炭对COD的吸附作用,实验过程中并不通入臭氧,所有实验在反应过程中每10 min取样一次,测定出水COD、色度、UV₂₅₄和三维荧光等。

1.5 分析方法

COD_{Cr}测定采用国标法GB11914—1989《化学需氧量的测定重铬酸钾法》,色度的测定采用GB11903—1989中的稀释倍数法,UV₂₅₄使用哈希DR6000型分光光度计测得。臭氧利用率可根据以下公式计算:

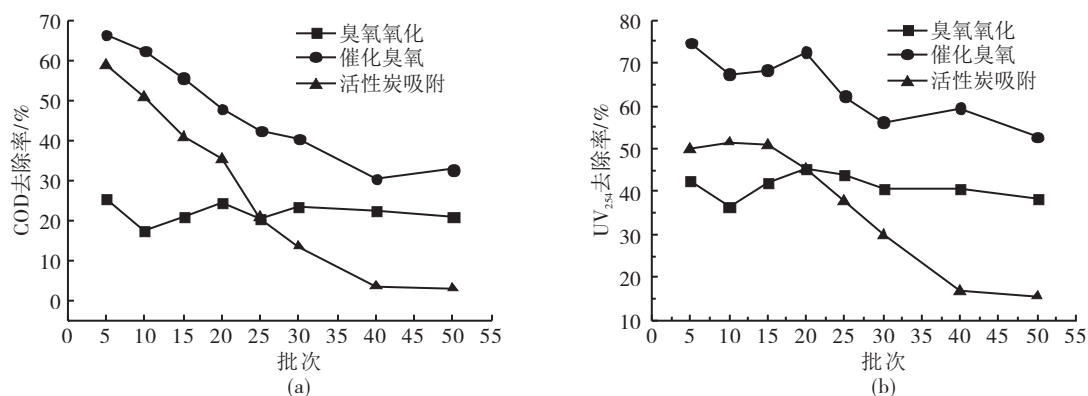
臭氧利用率%=(臭氧通入量-臭氧尾气吸收量)/臭氧通入量

水样的EEM图谱采用荧光光谱仪(F-7000, Hitachi)获得,其中激发波长范围设置为200~450 nm,步长5 nm;发射波长设定范围280~550 nm,步长1 nm,扫描速度600 nm/min,扫描电压700 v。

2 结果与讨论

2.1 活性炭催化臭氧氧化

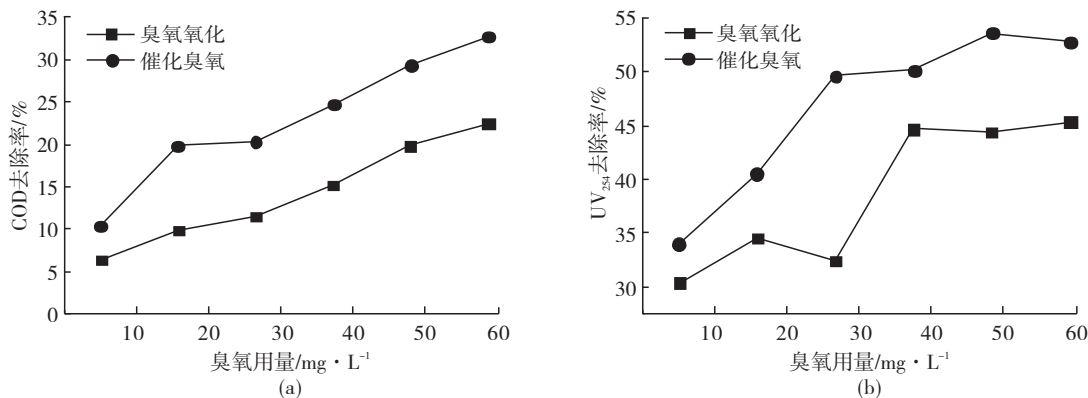
比较了单独臭氧氧化、活性炭催化臭氧氧化(ACCA-1)以及活性炭吸附对化工废水二级生化出水COD和UV₂₅₄的去除效果,见图2。

图2 活性炭对臭氧氧化效果的影响: (a) COD (b) UV₂₅₄

反应初期, 活性炭表现出较强的吸附能力, 初期活性炭吸附作用对COD和UV₂₅₄的去除率可达到60%和50%, 当运行次数由5次增加到20次时, 活性炭吸附对COD和UV₂₅₄的去除率分别由58.7%和50%下降到35.3%和45.13%, 约运行40次后, 活性炭吸附作用可忽略。此时, 活性炭催化臭氧氧化化工废水COD和UV₂₅₄的去除率比单独臭氧氧化高8%和18.64%。活性炭吸附作用对COD去除效果好于UV₂₅₄, 臭氧氧化对UV₂₅₄的去除更为明显。ACCA-1催化剂重复利用性好, 连续运行50次, 催化臭氧氧化对COD的去除率仍可达到32.7%。这表明, 催化剂增强了反应体系的氧化性, 原本难以被臭氧氧化的有机物可被彻底氧化, COD降低明显^[15]。

2.2 臭氧用量对氧化效果的影响

臭氧用量是影响臭氧氧化效果的关键因素,

图3 臭氧投加量对化工废水COD (a) 和UV₂₅₄ (b) 的去除率的影响

2.3 负载不同金属组分的活性炭催化臭氧氧化效果

ACCA-1、ACCA-2以及ACCA-3 3种金属型

通常各类废水COD和UV₂₅₄的去除率均会随着臭氧投加量的增大而增大。当臭氧投加量从10 mg/L升高到60 mg/L时, 单独臭氧氧化废水二级生化出水COD和UV₂₅₄的去除率分别从6.43%和30.38%升高到22.46%和45.33%; 饱和的ACCA-1活性炭催化臭氧氧化对该废水COD和UV₂₅₄的去除率分别从10.45%和34.03%升高到32.7%和52.75%。从COD和UV₂₅₄的去除率随臭氧用量的变化趋势可以看出, 在臭氧用量增加的过程中, COD去除率一直上升, 且在臭氧投加量超过40 mg/L后增加更为明显, 而UV₂₅₄的去除率在臭氧投加量大于40 mg/L时增加不明显, 这表明在臭氧氧化过程中, 臭氧能优先氧化有色物质官能团, 在用量充足的情况下, 臭氧可进一步将中间产物彻底氧化成二氧化碳和水, 实现废水的净化^[16], 见图3。

活性炭催化剂催化降解化工废水对COD的去除率见图4。

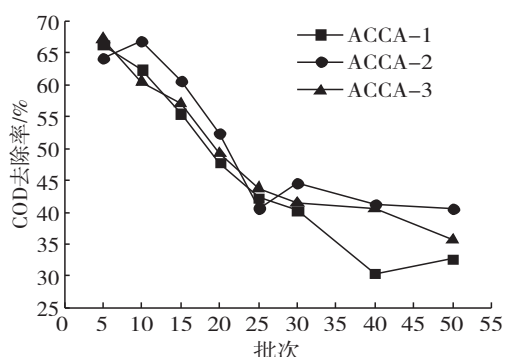


图4 不同活性炭催化剂对臭氧氧化化工废水COD去除率的影响

在批次反应初期,活性炭具有较强的吸附能力,对COD的去除率可达65%,随着运行次数的增加,活性炭表面的可用位点逐渐减少,吸附效果减弱^[17]。3种活性组分的催化剂在5~25个运行周期内吸附作用削减迅速,其催化臭氧氧化对COD的去除率分别从66.3%、64.2%和67.2%降低至42.3%、40.7%和43.8%,当运行次数达到50时,3种催化剂对COD的去除率分别为32.7%、40.5%和35.7%。臭氧氧化及催化臭氧氧化深度处理化工废水中臭氧利用率见图5。

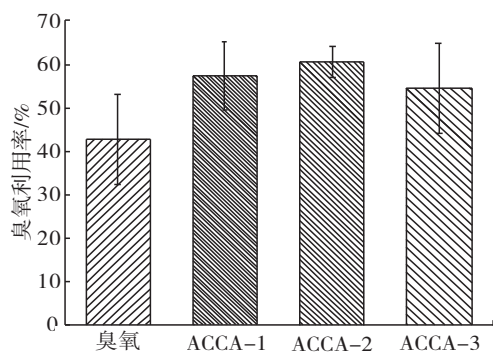


图5 不同活性炭催化剂对臭氧利用率的影响

ACCA-1、ACCA-2以及ACCA-3 3种金属型活性炭催化剂均能提高臭氧利用率,相比单独臭氧氧化,3种催化剂作用下臭氧利用率分别提高14.6%、17.8%和11.9%,其中负载等量Mn和Ce的ACCA-2效果最佳,可见,催化剂表面的活性组分并不是种类越多越好,这可能与金属和过渡金属与活性炭表面的结合有关^[18]。相同实验条件下,臭氧在水中的溶解度相同^[19],催化臭氧氧化臭氧利用率高于单独臭氧氧化表明更多的臭氧分解成自由基,进一步验证了催化剂催化臭氧氧化机理^[20-21]。

2.4 叔丁醇对催化臭氧氧化效果的影响

加入自由基抑制剂叔丁醇后,COD去除结果见图6。

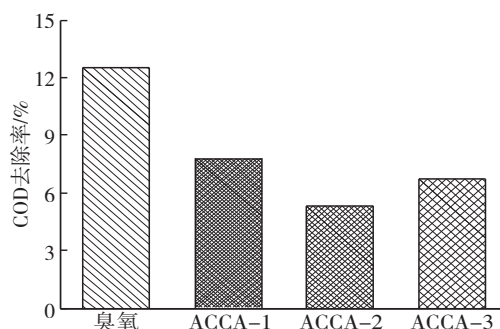
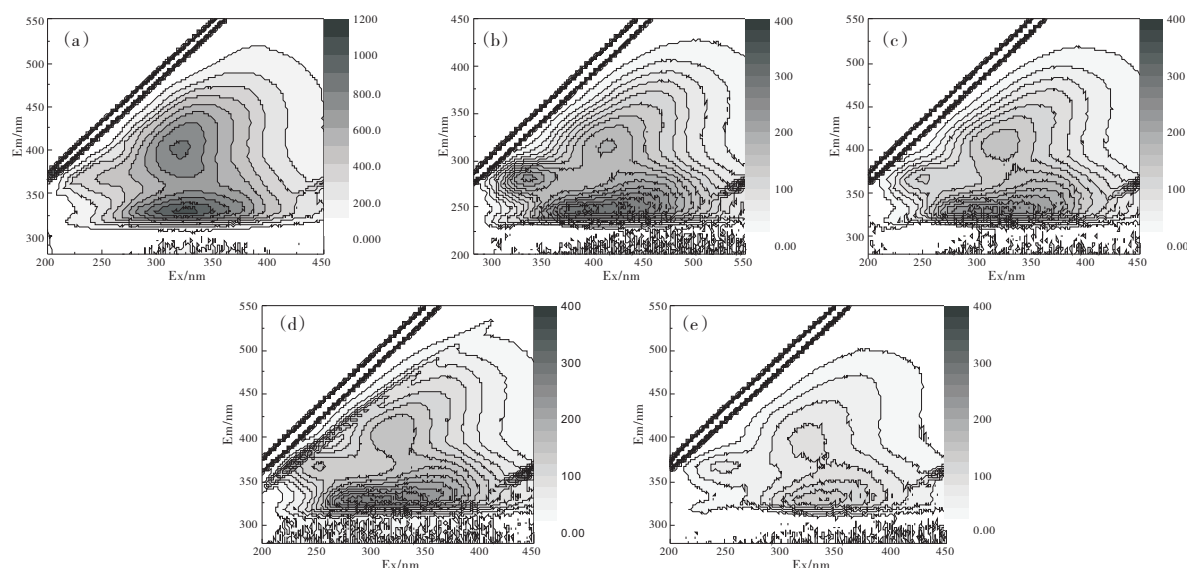


图6 叔丁醇对臭氧氧化化工废水COD去除率的影响

臭氧氧化、ACCA-1、ACCA-2和ACCA-3催化臭氧氧化对COD的去除率分别为12.56%、7.78%、5.3%和6.7%,去除率分别下降8.24%、24.92%、35.2%和29%,这表明自由基参与臭氧氧化过程。相比臭氧氧化,叔丁醇对催化臭氧氧化COD去除率降低更明显,这是因为金属型活性炭催化剂表明的活性组分能引发臭氧分解产生自由基的链式反应,提高臭氧氧化效果^[22]。同时,实验结果表明,ACCA-2和ACCA-3比ACCA-1催化剂具有更多的活性位点,更容易催化臭氧产生自由基。

2.5 臭氧及催化臭氧氧化对化工废水EEM的影响

图7 EEM谱图反映了不同催化剂对化工废水二级生化出水DOM的变化:臭氧及催化氧化能有效削减出水三维荧光强度,Em460 nm/Ex230-380 nm处的腐殖酸峰荧光强度去除率高达90%,该类物质的典型官能团有羧环、偶氮键^[10];Em340 nm处表征蛋白质物质的荧光峰强度经臭氧氧化后也有较大削减^[23]。对比3种催化剂氧化出水可发现:相同条件下,ACCA-2对三维荧光强度削减最明显,这表明ACCA-2更易引发臭氧自由基链式反应,使该体系氧化能力显著增强。有研究指出^[24],废水中蛋白质类物质也是臭氧自由基链式反应的引发剂,故该水体在无催化剂的作用下水中也会形成一定的自由基参与有机物的氧化。



(a)二级生化出水, (b)臭氧氧化出水, (c)ACCA-1出水, (d)ACCA-2出水, (e)ACCA-3出水

图7 氧化前后废水三维荧光图

3 结论与建议

(1) 负载金属活性组分的活性炭能强化臭氧氧化效果, 当臭氧投加量为60 mg/L, 饱和活性炭 (ACCA-1) 催化臭氧氧化深度处理化工废水 COD和 UV_{254} 的去除率比直接臭氧氧化高 11.9%和14.23%。

(2) 随着臭氧用量的增加, 臭氧氧化和催化臭氧氧化对化工废水二级生化出水 COD和 UV_{254} 的去除率增加, COD去除率在臭氧投加量大于40 mg/L后明显, UV_{254} 的去除率集中在臭氧投加量0~40 mg/L。

(3) 饱和 ACCA-1、ACCA-2和 ACCA-3, 3种活性炭催化剂均可强化臭氧氧化效果, COD去除率分别比直接臭氧氧化高11.9%、19.7%和14.9%, 负载等量Mn和Ce的活性炭催化效能最佳。

(4) 自由基抑制率叔丁醇会降低臭氧氧化效果, 其对催化臭氧氧化抑制效果更明显。

(5) 流化态活性炭能增大催化剂与液相、气相的接触, 提高臭氧氧化效果, 而长时间的接触磨损易使表面负载的金属氧化物脱落, 因此, 开发一种高效耐用的催化剂是解决这一问题的有效途径。

参考文献

[1] 芦昱, 张艳, 陆朝阳. 化工废水深度处理技术研究进展[J]. 精细与

专用化学品, 2012, 20(9):31-34.

[2] 丁春生, 李钱达. 化工废水处理技术与发展[J]. 浙江工业大学学报, 2005, 33(6):647-651.

[3] 彭松, 蒋克彬, 陈红艳. 化工废水治理措施综述[J]. 江苏环境科技, 2008, 21(6):122-124.

[4] 朱兆文. 光催化臭氧法对化工制药废水的解毒和降解研究[J]. 化学工程与设备, 2008, 10:143-147.

[5] 周秀峰, 邓志毅, 吴超飞, 等. 精细化工有机废水的臭氧催化氧化[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(5):65-67.

[6] 张蓓, 周琪, 宋乐平. 混凝沉淀-生物接触氧化法工艺处理混合化工废水[J]. 净水技术, 2000, 18(3):17-21.

[7] 胡洁, 王乔, 周珉, 等. 芬顿和臭氧氧化法深度处理化工废水的对比研究[J]. 四川环境, 2015, 34(4):23-26.

[8] 李安峰, 潘涛, 李箭, 等. 化工厂二级出水深度处理与回用[J]. 工业水处理, 2013, 33(8):77-79.

[9] Yang L, Hu C, Nie Y L, et al. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7):2525-2529.

[10] Tizaoui C, Grima N. Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(2):463-473.

[11] Zhang T, Lu J F, Ma J, et al. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water[J]. Water Research, 2008, 42(6-7):1563-1570.

[12] 徐蕴, 丁芳, 刘东, 等. 稀土-碱土金属异核配合物的合成及晶体结构[J]. 淮北师范大学学报, 2015, 36(1):53-55.

[13] 张文海, 杨耀. 活性炭负载Ni-Cu-Mn催化臭氧预处理化工废水的研究[J]. 北方环境, 2011, 23(7):106-108.

[14] 潘敏. 臭氧催化氧化深度处理生化出水中试研究[J]. 四川冶金, 2013, 35(3):67-70.

[15] 朱秋实, 陈进富, 姜海洋, 等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(4):1010-1014.

(下转第95页)

含水率略有降低, 城市污泥中Pb和Zn的总浓度分别为200.7和233.8 mg/kg, 均满足在中性和碱性土壤上 ($\text{pH} \geq 6.5$) 总Pb ≤ 300 mg/kg、总Zn $\leq 2\,000$ mg/kg的限定。

(2) 堆肥处理显著改变了重金属Pb和Zn的形态分布, 使重金属由可交换态、碳酸盐态向更稳定的有机结合态与残渣态转变, 达到了降低生物有效性的目的。

(3) 向污泥中分别加入碳酸铵、硅酸钠和硫酸钾3种无机盐, 并比较这3种无机盐的加入对重金属Pb与Zn的堆肥形态影响。从稳定态含量比较来看, 碳酸铵是最有效的重金属Pb与Zn的钝化剂。

参考文献

- [1]孙玉焕, 骆永明, 吴龙华等. 长江三角洲地区城市污水污泥重金属含量研究[J]. 环境保护科学, 2009, 35(4): 26–29.
- [2]姜泳文. 城市污水处理厂污泥的管道运输[J]. 冶金矿山设计与建设, 2000, 32(2): 32–36.
- [3]周立祥, 沈其荣, 陈同斌. 重金属及养分元素在城市污泥主要组分中的分配及其化学形态[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 269–274.
- [4]李艳霞, 薛澄泽, 陈同斌. 污泥和垃圾堆肥用作林木育苗基质的研究[J]. 农村生态环境, 2000, 16(1): 60–63.
- [5]张清敏, 陈卫平, 胡国臣, 等. 污泥有效利用研究[J]. 农业环境保护, 2000, 19(1): 58–61.
- [6]刘长青, 黄游, 张江山, 等. 污泥土地利用的风险评价探讨[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(4): 188–191.
- [7]李晓晨. 城市污水处理过程中重金属形态分布及潜在迁移性研究[D]. 南京: 河海大学, 2006.
- [8]胡忻, 王超, 陈茂林, 等. 中国部分城市污泥中矿质元素形态与生物可利用性研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(6): 455–457.
- [9]Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844–851.
- [10]Lazzari L, Sperti L, Bertin P, et al. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes[J]. Chemosphere, 2000, 41(3): 427–435.
- [11]中华人民共和国建设部. CJ248–2007城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [12]杨军, 郭广慧, 陈同斌. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. 中国给水排水, 2009, 25(13): 122–124.
- [13]铁梅, 宋琳琳. 城市污泥中重金属有效态分布特征研究[J]. 环境保护科学, 2012, 38(5): 36–40.
- [14]Wagner D J, Bacon G D, Knocke W R, et al. Changes and variability in concentration of heavy metals in sewage sludge during composting[J]. Environmental Technology, 1990, 11(10): 949–960.
- [16]Yang D M, Yuan J M. Advanced treatment of sodium acetate in water by ozone oxidation[J]. Water Environment Research, 2014, 86(2): 141–146.
- [17]吴桂萍, 安文浩, 陆晓华, 等. TiO_2/AC 催化臭氧氧化处理水中的苯酚[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2): 23–25.
- [18]洪浩峰, 潘湛昌, 徐阔, 等. 活性炭负载催化剂臭氧催化氧化处理印染废水研究[J]. 工业用水与废水, 2010, 41(3): 29–33.
- [19]沈耀良, 黄勇, 赵丹, 等. 固定化微生物污水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [20]Zhao L, Sun Z, Ma J, et al. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite-supported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(6): 2047–2053.
- [21]Zhao L, Ma J, Zhai X. Enhanced mechanism of catalytic ozonation by ultrasound with orthogonal dual frequencies for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(1): 84–91.
- [22]Ma J, Sui M H, Zhang T, et al. Effect of pH on MnOx/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. Water Research, 2005, 39(5): 779–786.
- [23]Li W T, Chen S Y, Xu Z X, et al. Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: A comparative study[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(5): 2603–2609.
- [24]黄国忠, 丁月红, 董晓伟, 等. 活性炭催化臭氧氧化去除水中的腐植酸[J]. 化工环保, 2007, 27(3): 200–203.