

低温低压下非均相催化氧化 处理焦化废水实验研究

邹东雷, 许猛, 杨忠平, 林学钰
(吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130026)

[摘要] 研究了非均相催化剂在低温低压条件下处理焦化废水的效果, 通过改变催化剂的载体、浸渍溶液的种类及浓度、pH 值、反应时间、催化剂的投加量、 H_2O_2 (质量分数 30%) 的投加量等因素, 得出在低温低压下非均相催化氧化处理焦化废水的最佳条件: 采用经 $Cu(NO_3)_2$ 溶液浸渍后的 $\gamma-Al_2O_3$ 为催化剂、在 pH 值为 3、催化剂体积分数为 40%、 H_2O_2 投加体积分数为 4%、反应时间在 3 h 以上时处理效果较好。原水 COD_{Cr} 由 4 540 mg/L 降至 600 mg/L 以下, 氨氮由 552 mg/L 降至 160 mg/L 以下。

[关键词] 非均相催化氧化; 三氧化二铝; 焦化废水

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2006)01-0052-03

Study on the treatment for coking wastewater with heterogeneous catalytic oxidation under low temperature and pressure

Zou Donglei, Xu Meng, Yang Zhongping, Lin Xueyu
(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: The removal of COD_{Cr} and NH_4^+-N of coking wastewater by the heterogeneous catalytic oxidation under low temperature and pressure has been studied. We got optimal conditions by changing the carrier of catalyst, kinds and concentration of impregnating solution, pH, reaction time, dose of catalyst, dose of H_2O_2 (mass fraction 30%): take the $\gamma-Al_2O_3$ which is impregnated by $Cu(NO_3)_2$ for catalyst, when pH value is 3, volume fraction of catalyst is 40%, volume fraction of H_2O_2 is 4%, reaction time above 3 h, COD_{Cr} is degraded from 4 540 mg/L to lower than 600 mg/L and the ammonia nitrogen is degraded from 552 mg/L to lower than 160 mg/L.

Key words: heterogeneous catalytic oxidation; aluminum oxide; coking wastewater

近年来, 国内外很多学者采用高级催化氧化技术对高浓度有机废水进行处理实验研究^[1-9], 并取得了良好的处理效果。特别是非均相催化氧化法由于具有催化剂和反应介质容易分离和回收、能循环使用、处理效果好等优点, 受到广泛关注。

本实验制备了一系列固载金属非均相型催化剂, 并以焦化废水为对象进行了实验研究。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及分析方法

E-201 型 pH 计, 上海大普仪器有限公司; 722S 分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。

NaOH, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; H_2SO_4 , 分析纯, 北京化工厂; H_2O_2 , 质量分数 30%, 分析纯,

北京化工厂; 硝酸铜及一系列金属硝酸盐, 化学纯, 北京化工厂。

COD_{Cr} 按 GB11914—1989 测定; 氨氮按 GB7479—1987 测定。

1.2 实验废水

实验废水为吉林省某焦化厂的焦化废水, 其 COD_{Cr} 为 4 540 mg/L, 氨氮质量浓度为 552 mg/L, pH 为 7.35。焦化废水中除含有大量的酚类、联苯、吡啶、吡啶和喹啉等有机物外, 还含有氰化物、硫化物等无机污染物, 若直接外排会对环境造成严重污染^[1]。

1.3 催化剂的制备

以活性炭、 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体, 经不同浓度的金属硝酸盐溶液浸渍后, 多次冲洗至无金属离子检出,

[基金项目] 2002 年吉林大学创新基金资助项目

滤干, 置于 110~120 °C 烘箱中烘干 4 h, 再经马弗炉高温焙烧而成。

1.4 实验方法

取废水水样 100 mL, 调节 pH 后, 加入到装有催化剂的 250 mL 锥形瓶中, 滴加氧化剂 H_2O_2 溶液, 并开始计时, 反应一段时间后静置, 取出上清液测定其 COD 和氨氮质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 载体与浸渍液种类对处理效果的影响

催化剂载体与浸渍液种类对 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响见表 1。

表 1 载体和浸渍液种类对处理效果的影响

催化剂	- Al_2O_3 - 钴	活性炭- 铜锰	- Al_2O_3 - 铜	活性炭- 钴
COD_{Cr} 去除率 /%	77.5	78.6	84.6	76.2
氨氮去除率 /%	67.9	52.6	69.2	60.1

由表 1 可见, 以 - Al_2O_3 为载体, 经硝酸铜溶液浸渍的催化剂去除 COD_{Cr} 的效果最佳, 且氨氮的去除率也较理想。处理后废水中 COD_{Cr} 为 700 mg/L, 氨氮质量浓度为 170 mg/L。故本实验采用 - Al_2O_3 - 铜型催化剂。

2.2 硝酸铜浸渍液对 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响

硝酸铜浸渍液浓度对废水的 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响见图 1。

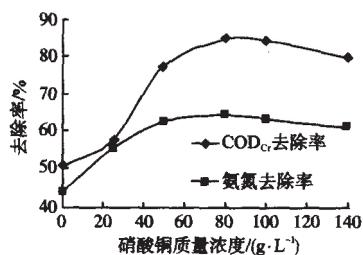


图 1 硝酸铜浸渍液浓度对 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响

由图 1 可知, 当未固载 Cu 时, 整个反应过程中主要是 - Al_2O_3 的吸附作用和 H_2O_2 的氧化作用, COD_{Cr} 和氨氮的去除率都很低。当浸渍液浓度增大时, - Al_2O_3 固载上 Cu, 催化氧化在反应中起了主导作用, COD_{Cr} 和氨氮的去除率逐渐上升。当制备催化剂的硝酸铜浸渍液质量浓度增大到 80 g/L 时, COD_{Cr} 去除率为 85%, 氨氮去除率为 64.4%, 两者同时达到最大值。当浸渍液浓度继续增大时, 处理后的水中有明显的 Cu^{2+} 检出, Cu^{2+} 流失率较高。

实验用质量浓度为 80 g/L 的硝酸铜溶液浸渍 - Al_2O_3 制备催化剂, 制成的催化剂为浅蓝色圆形颗粒, 粒径为 2~4 mm, Cu 的负载量为 0.05 g/g。

2.3 废水 pH 对 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响

废水 pH 对 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响见图 2。

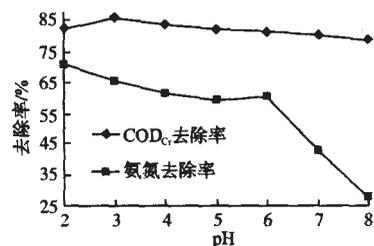


图 2 溶液 pH 对 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响

由图 2 可知, 废水 pH 为 3 时, COD_{Cr} 的去除率达到最大值, 约为 86%。因为在酸性条件下, H_2O_2 的氧化电势较高, 氧化能力较强, H_2O_2 分解的速度适宜, 使之有充分的氧化时间; 随着废水 pH 的增加, $HO\cdot$ 的生成受到了抑制, COD_{Cr} 和氨氮的去除率逐渐下降。

当废水 pH 为 2 时, 氨氮去除率达到最大值, 为 70%; 当废水 pH 为 3 时, 氨氮去除率达 67%, 此时氨氮质量浓度为 180 mg/L。综合考虑, 在本研究中取废水 pH 为 3。

2.4 催化剂加入量对 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响

催化剂加入量对 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响见图 3。

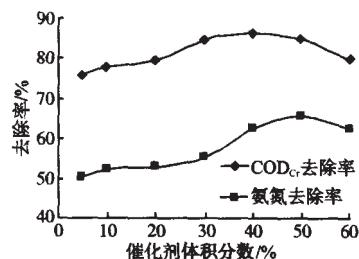


图 3 催化剂加入量对 COD_{Cr} 和氨氮去除率的影响

由图 3 可见, 随着催化剂加入量的增加, COD_{Cr} 和氨氮的去除率均逐渐增加。由于 Cu- Al_2O_3 催化剂具有较大的吸附表面, 且表面上存在以 CuO 为主的活性物质, 有机污染物被吸附在该活性中心上, 发生形变并生成活化络合物, 从而降低了反应的活化能, 加快了化学反应的速度。此外, 由于 Cu- Al_2O_3 催化剂本身具有吸附性能, 可使出水中的有机污染物浓度降低。当催化剂的体积分数为 40% 时, COD_{Cr}

的去除率达到最大值, 为 86%。但催化剂的这种吸附有机物的能力极为有限, 催化氧化效果占主导地位。再增加催化剂的加入量, 过多的催化剂参与反应, 抑制了 HO· 的生成, 导致 COD_O 去除率降低。

氨氮的去除率与 COD_O 的去除率的变化呈相同的规律, 催化剂的体积分数为 50% 时, 氨氮的去除率达到最大值, 为 65.5%。催化剂的体积分数为 40% 时, 氨氮去除率为 62%, 此时氨氮质量浓度为 197 mg/L。本实验取催化剂的体积分数为 40%。

2.5 氧化剂加入量对 COD_O 和氨氮去除率的影响

氧化剂加入量对 COD_O 和氨氮去除率的影响见图 4 和图 5。

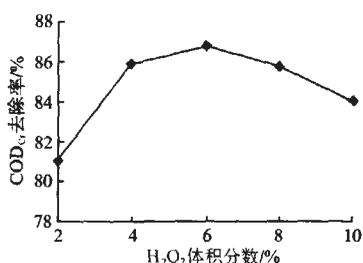


图 4 氧化剂加入量对 COD 去除率的影响

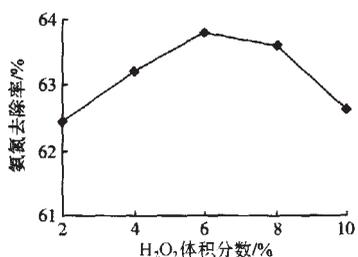


图 5 氧化剂加入量对氨氮去除率的影响

由图 4 可见, H₂O₂ 体积分数为 4% 时, COD_O 去除率较大值, 为 85.9%。其处理效果主要取决于 HO· 的产生量。氧化剂过高则产生许多小气泡, 部分 H₂O₂ 无效分解, 使 COD_O 去除率降低。

由图 5 可见, 当 H₂O₂ 体积分数为 6% 时, 氨氮去除率最大, 为 63.7%。H₂O₂ 体积分数为 4% 时, 氨氮去除率为 63.2%, 此时氨氮质量浓度为 192 mg/L。综合考虑, 本实验中取 H₂O₂ 体积分数为 4%。

2.6 反应时间对 COD_O 和氨氮去除率的影响

反应时间对 COD_O 和氨氮去除率的影响见图 6。由图 6 可见, 随着反应时间的延长, COD_O 和氨氮的去除率均呈逐渐上升的趋势, 反应时间为 3 h 时, 反应接近完全, 再延长反应时间, COD_O 和氨氮去除率基本不变。出水中 COD_O 为 600 mg/L, 其去除率为 86.8%; 氨氮为 160 mg/L, 其去除率为 65.5%。

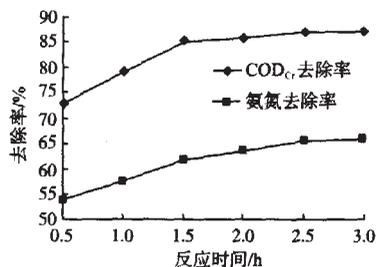


图 6 反应时间对 COD_O 和氨氮去除率的影响

2.7 催化剂的再生

载铜锰活性炭催化剂可以采用制备的方法进行再生, 再生后在 40℃、常压条件下, 反应 3 h, 经 6 次再生后的活性炭催化剂对 COD_O 的去除率仍然较好。

3 结论

采用以活性炭和 γ -Al₂O₃ 为载体的催化剂, 在废水 pH 为 3、催化剂的体积分数为 20%~40%、H₂O₂ 体积分数为 4%~5%、反应时间在 3 h 以上时处理效果较好。此时 COD_O 去除率可达 80%, 氨氮去除率达 60%。

[参考文献]

- [1] 刘红, 周志辉, 吴克明. Fenton 试剂催化氧化 - 混凝法处理焦化废水的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(2): 71-74.
- [2] 谭亚军, 蒋展鹏, 祝万鹏, 等. 用于有机物湿式氧化的铜系催化剂活性研究[J]. 化工环保, 2000, 20(3): 6-10.
- [3] 唐文伟. 高浓度难降解有机废水湿式氧化研究[D]. 上海: 同济大学, 2000.
- [4] 邹东雷. 混凝 - 催化氧化处理含油污水实验研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2005, 35(2): 239-242.
- [5] 何苑, 徐科峰, 奚红霞, 等. 均相和非均相 Fenton 型催化剂催化氧化含酚废水[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2003, 31(5): 51-55.
- [6] 彭书传, 魏凤玉, 邓传芸, 等. 非均相催化氧化法处理氨基 J 酸工业废水[J]. 合肥工业大学学报, 1998, 21(6): 112-116.
- [7] Janez L. Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics an effective method for removal of toxic pollutants from waste water [J]. Catalysis Today, 1995(24): 51-58.
- [8] Bezal JC. Catalytic wet oxidation of wastewaters[C] // 3rd world congress on oxidation catalysis. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1997: 31-37.
- [9] 杜鸿章. 焦化污水催化湿式氧化净化技术[J]. 工业水处理, 1996, 16(6): 11-13.

[作者简介] 邹东雷(1964—), 1994年毕业于北京化工大学化学工程专业, 教授, 环境工程系副主任, 在读博士, 主要从事环境工程和化学工程方面的教学和科研工作。电话: 0431-8499792, E-mail: zoudl8502609@163.com.

[收稿日期] 2005-09-07(修改稿)