doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2011.06.016

石化废水深度处理用臭氧催化氧化体系的研究*

肖春景[1] 吴延忠[1] 万维光[1] 刘 靖[1] 杜秋平[2] 马文臣[2] 杨 健[2] 李 菲[2]

(1. 中国石油兰州石化公司; 2. 北京世纪华扬能源科技有限公司)

摘 要 文章就臭氧催化氧化体系在石化废水处理中的作用进行了深入研究,对催化剂载体、催化剂配伍体系以及臭氧的投加方式进行了优化筛选。根据实验,多元催化掺杂体系较一元催化体系氧化效果好,COD_{Cr}的去除率可由一元催化时的 20%提高到多元催化时的 33%;在臭氧的投加方式上,分段投加要优于单级投加,臭氧投加分配比例为 6∶3∶1 时,COD_{Cr}的去除率可由单一投加时的 9%提高到分级投加时的 19%。

关键词 石化废水 臭氧催化氧化 催化剂载体

中图分类号: X703.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-3158(2011)06-0047-04

0 引 言

化工废水由于其水量大、水质成分复杂,且污染物多为有毒、有害物质,可生化性较差,从而导致降解处理困难。目前,国内该类废水一般采用预处理、二级生化处理,处理出水 COD 在 120 mg/L 以下,由于国家对废水排放浓度指标限制逐年提高,以及面临的水资源短缺难题等原因,废水的深度处理已成为企业不可回避的问题。

臭氧具有很强的氧化能力,较传统的氧化剂具有反应速度快等特点,一般反应速率常数大于 1×10^9 L/(mol·s),能在很短时间内达到处理要求;无选择性,不产生二次污染等,既可单独处理,又可与其它处理过程相匹配,如作为生化处理的预处理,可降低处理成本。与光氧化、超声化学氧化以及超临界水氧化等高级氧化技术相比,臭氧氧化技术更加成熟完善,为最方便、安全、实用的废水深度处理技术之一。但臭氧氧化也具有氧化效率不高,臭氧利用率较低的缺点,为提高臭氧氧化效率,在实验室开展了臭氧催化氧化和分级氧化的研究工作[1-2]。

1 催化剂载体的筛选

1.1 实验材料及规格参数

实验选取活性炭、火山岩、锰砂、陶粒以及分子筛五种催化剂载体常用材料进行对比实验研究,以获取最佳载体材料。催化剂载体材料相关物理参数如表 1 所示。

表 1 不同催化剂载体材料相关物理参数

材质	空隙容积/(mL/g)	比表面积/(m^2/g)	空隙率/%
活性炭	1.5	1000	50
火山岩	1.35	13.6～25.5	40
分子筛	0.4～0.6	400～750	30～40
锰砂	0.5	—	—
陶粒	0.6	2.8～5	30

1.2 实验结果分析

将五种载体材料分别进行催化剂 Ni-K 的负载,加入臭氧接触塔,然后将以化工废水连续进水的方式进行臭氧催化氧化处理,每 10 min 取样一次测量 COD 值。最后与不加催化剂的臭氧氧化出水 COD 去除率进行对比,如图 1 所示。

由图 1 可知,臭氧接触塔水力停留时间为 1 h 左右,曲线显示,当臭氧氧化 1 h 左右后,COD 去除率曲线基本保持不变,此时单独臭氧氧化不加催化剂的出水 COD 保持在 9%,接触塔催化剂载体分别为活性炭、分子筛、火山岩、陶粒、锰砂时,出水 COD 去除率分别为 20%、17%、14%、11%、12%左右。通过对比分析,得出添加催化剂后可以显著提高臭氧氧化化工废水难降解物质的能力,并得出催化剂载体优劣顺序为:活性炭>分子筛>火山岩>锰砂>陶粒,活性炭的催化效果显著,因此中试实验选用活性炭为催化剂载体。

* 本研究为中国石油科技开发项目"臭氧-生物活性炭工艺处理难降解石化废水的研究"资助课题,编号 2009D-4707-02

肖春景,1988 年毕业于兰州大学化学专业,高级工程师,现在中国石油兰州石化公司技术处,从事技术管理工作。通信地址:甘肃省兰州市西固区玉门街 10 号兰州石化公司,730060

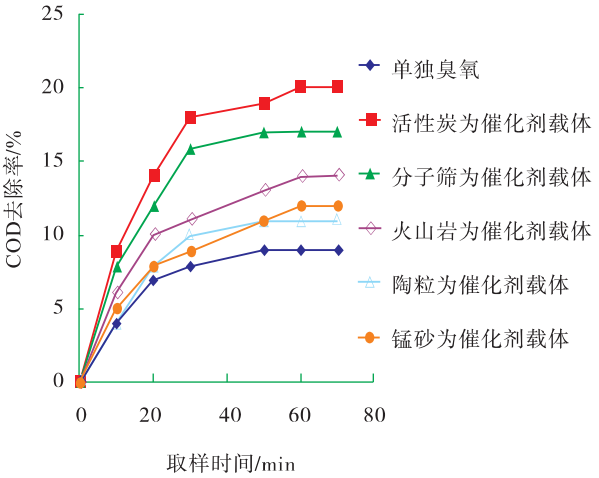

图 1 不同催化剂载体条件下 COD 去除率变化

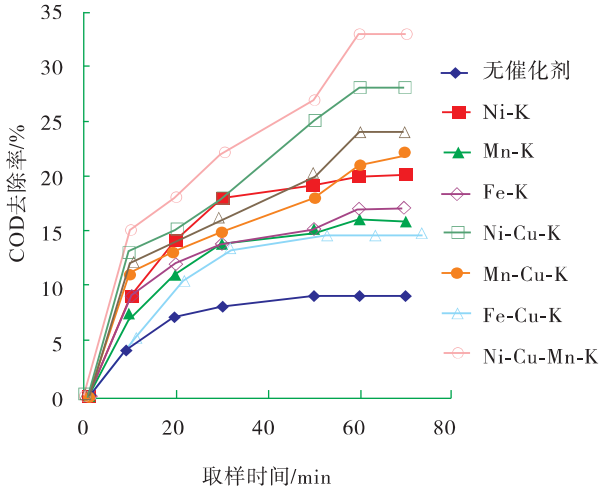

图 2 不同催化剂配伍化工废水 COD 的去除效果

2 催化剂的筛选研究

2.1 催化剂体系的选择与制备

过渡金属因为其独特的原子结构而经常被用作催化剂，如 Ni、Mn、Cu、Mo、Ag 等；据文献报道，双组分催化剂的催化性能较之单组分的要好，而在金属配伍中的加入助催化剂后，催化效果会有更显著的提高[3-5]。

实验选取 Ni、Mn、Fe 三种过渡金属进行催化剂组分配伍，主要分为一元掺杂体系，二元掺杂体系和三元掺杂体系三大类，分类如下：

一元掺杂体系：Ni-K；Mn-K；Fe-K；

二元掺杂体系：Ni-Cu-K；Mn-Cu-K；Fe-Cu-K；

三元掺杂体系：Ni-Cu-Mn-K。

分别选取金属盐 $Ni(NO_3)_2$、$Mn(NO_3)_2$、$Cu(NO_3)_2$、$Fe(NO)_3$ 和 KNO_3，分别配置浓度为 6%（质量分数）的硝酸盐溶液。分别取体积比 $Ni(NO_3)_2$ ∶ $Cu(NO_3)_2$ ∶ KNO_3、$Mn(NO_3)_2$ ∶ $Cu(NO_3)_2$ ∶ KNO_3 和 $Fe(NO)_3$ ∶ $Cu(NO_3)_2$ ∶ KNO_3 为 20 ∶ 5 ∶ 2 的溶液，配制 Ni-Cu-K；Mn-Cu-K；Fe-Cu-K 三种混合溶液，稀释备用[6]。

2.2 催化剂实验效果分析

将载有不同配伍催化剂的活性炭载体投放于实验用臭氧接触塔内，密封后通入臭氧进行接触氧化，平均每 10 min 进行一次出水 COD 及色度的取样检测。经过 70 min 后停止取样。对取样结果进行分析，如图 2、图 3 及表 2 所示。

不同催化剂配伍条件下 COD 去除率变化曲线比较见图 2。从图 2 可看出臭氧的催化接触氧化远比单纯的臭氧接触氧化效率要高；催化剂不同体系比较下，三元掺杂体系要优于二元掺杂体系，二元掺杂体系要优于一元掺杂体系；同元体系下，催化性能比较从优到差依次为：Ni-K，Fe-K，Mn-K 和 Ni-Cu-K，Fe-

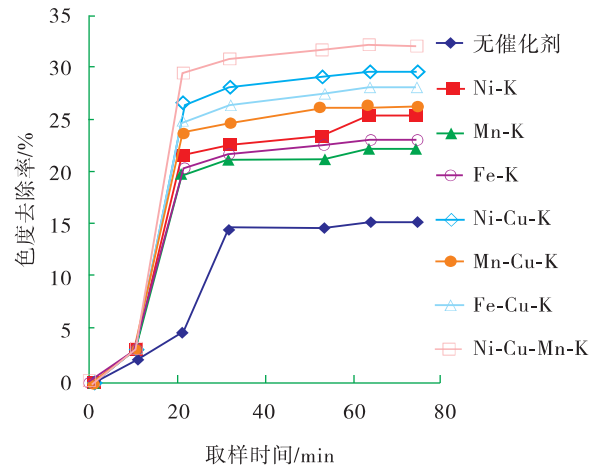

图 3 不同催化剂配伍化工废水色度的去除效果

表 2 不同催化剂配伍化工废水 COD 及色度的去除效果

催化体系	催化剂配伍	COD 去除率/%	色度去除率/%
单独臭氧	—	9	35
一元催化体系	Ni-K	20	59
	Mn-K	16	51
	Fe-K	17	53
二元催化体系	Ni-Cu-K	28	68
	Mn-Cu-K	22	60
	Fe-Cu-K	24	65
三元催化体系	Ni-Cu-Mn-K	33	74

Cu-K，Mn-Cu-K；不同配伍催化剂 COD 及色度的平均去除率如表 2 显示，单独臭氧接触氧化 COD 的去除率只有 9%左右；一元体系中以 Ni-K 效果较好，运行稳定后，COD 降解效果可达 20%；较单独臭氧效果高一倍多，二元体系中 Ni-Cu-K 的催化效果更好，COD 降解效果可达 28%；较一元体系效果最好的 Ni-K要高；三元催化体系催化效果最好，COD 降解效果可达到 33%，较二元体系中效果最好的 Ni-Cu-K 要高。

实验对不同催化剂的催化氧化作用对色度去除效果进行研究，结果如图 3 所示，图 3 曲线显示，采用催化剂后臭氧氧化对色度的去除取得了显著效果，不仅大大提高了色度去除效率，而且还大幅提高了反应速度，反应 60 min 后一元体系中降解色度最好的催化剂配伍是 Ni-K，色度去除率可以提高到 59%；二元体系中效果最好的催化剂配伍是 Ni-Cu-K，色度去除率可以提高到 68%；应用三元体系 Ni-Cu-Mn-K 催化剂后，废水的色度去除率达到了 74%。

3　臭氧投加工艺研究

3.1 实验设计

实验工艺流程及臭氧装置如图 4 所示，采用化工污水二级生化处理出水经气浮池去除悬浮物和大部分胶体污染物后进入臭氧氧化单元，臭氧接触塔采用下进水上出水的进水方式。通过流量调节，90%的废水经过污水提升泵直接进入臭氧接触塔，10%的污水通过射流器与臭氧发生器产生的污水充分混合后通过位置不同的三个进水口进入臭氧接触塔，通过进水口上的阀门流量计调节水量大小，以获得较好的氧化效果，废水在塔内经过臭氧接触氧化后由接触塔上部的出水口排出[7-8]。

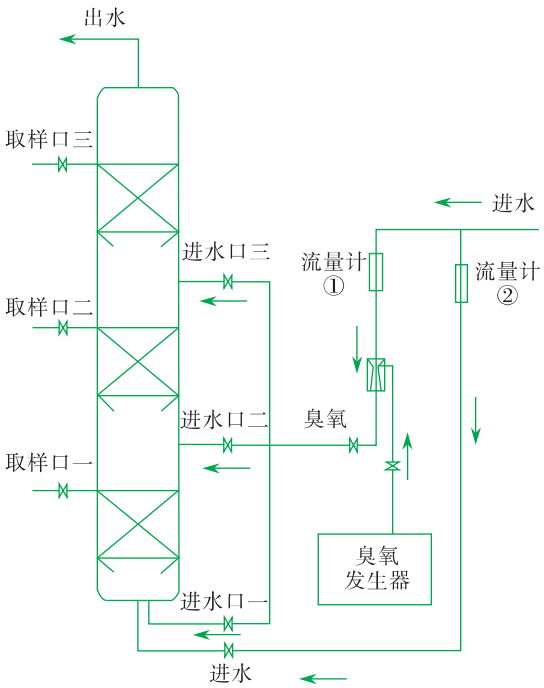

图 4　臭氧分段投加工艺流程

为测定臭氧分段氧化的效果，分别通过调节臭氧接触塔三个进样口的进水量来改变臭氧在接触塔内的分布，待系统运行稳定后，分别取进水、取样口一、取样口二以及接触塔出水进行 COD 检测，然后进行对比分析，得出最佳的臭氧投加方式。实验设定的几种投加方式如表 3 所示。

表 3　臭氧分段投加方式

分类	各进水口进水量占经过射流器的总进水量的百分数/%		
	进水口一	进水口二	进水口三
投加方式一	100	0	0
投加方式二	65	30	5
投加方式三	60	30	10
投加方式四	50	30	20
投加方式五	40	30	30

3.2 实验结果与分析

臭氧采用不同投加方式下废水 COD 变化的曲线见图 5。

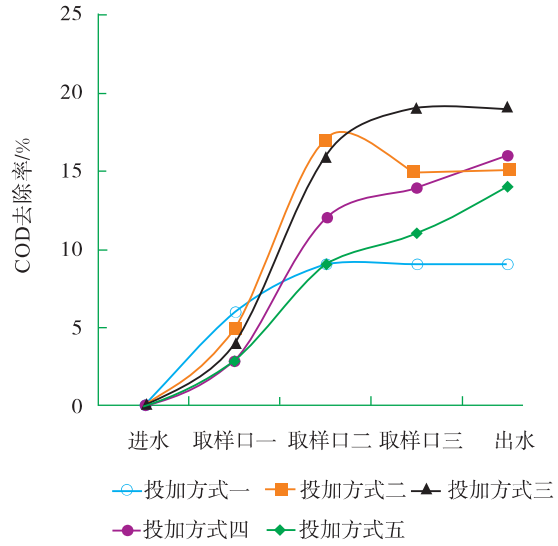

图 5　臭氧不同投加方式下废水 COD 变化曲线比较

由图 5 可知，采用分段投加方式的 COD 去除效果要好于一次性投加方式；采用投加方式一（单一投

加)时,COD 初始去除效果好于其它投加方式,达到 6%以上,但后期由于臭氧消耗和自解原因,COD 去除效率急剧降低,取样口二到出水阶段显示 COD 去除率基本没有变化,保持在 9%左右。说明这种投加方式臭氧利用率和接触塔利用率都不高。

采用臭氧投加方式二时,废水 COD 变化曲线显示,虽然 COD 初始去除效果不及投加方式一,但取样口二的臭氧补充使得废水 COD 去除效果获得较大的提高,达到了 17%左右,较其它投加方式都好,但是由于从进水口三进入的废水和臭氧补充的不足,反而使最终出水的 COD 略有上升,COD 去除率出现下降,降至 15%左右。

采用臭氧投加方式三时,废水 COD 变化曲线显示,臭氧初始投加,以及臭氧取样口二和取样口三补充达到了较好的平衡,最终出水 COD 去除率达到 19%,说明这种投加方式在臭氧利用以及接触塔利用上达到了较高的利用效率,是适合此类废水处理的投加方式。

臭氧投加方式四和方式五曲线显示,废水初始 COD 去除效果较差,臭氧接触塔没有得到较好的利用,虽然后续投加大量臭氧,但是由于三次投加后接触时间过短,臭氧没有得到充分利用就排出接触塔,导致最终出水 COD 去除率只有 16%和 14%左右。

4 结 论

◆ 实验所选 5 种催化剂载体的优劣次序依次为活性炭>分子筛>火山岩>锰砂>陶粒,其中以活性炭的性能最佳。可能是活性炭的吸附功能提高了效果。

◆ 过渡金属配伍的活性炭载体催化氧化体系对石化化工废水的氧化效果明显,COD 及色度的去除率均有相当大的提高。其中一元体系中以 Ni-K 配伍为最佳,较之单纯的臭氧接触氧化,COD 的去除率由 9%提高到了 20%,色度去除率由 35%提高到了 59%;二元体系中以 Ni-Cu-K 配伍催化剂效果最佳,COD 以及色度的去除率分别为 28%和 68%,较无催化剂时分别提高了 18%和 33%;应用三元体系 Ni-Cu-Mn-K 催化剂后 COD 以及色度去除率分别达到了 33%和 74%,较不使用催化剂时分别提高了 24%和 39%。

◆ 臭氧分级投加接触氧化的效果要优于臭氧一次性投加的氧化效果,当臭氧投加分配比例为 6∶3∶1 时,臭氧对化工废水接触氧化效果最佳,污水的 COD_{Cr} 去除率可达 19%。

参 考 文 献

[1] 叶炳林. 活性炭催化氧化法去除废水中 COD 的研究[J]. 化工环保, 1989, 9(3): 136-141.

[2] 聂长明. 载银木屑活性炭的水处理研究[J]. 海湖盐与化工, 1997, 26(2): 6-9.

[3] 聂长明. 载银煤质颗粒活性炭的水处理研究[J]. 中南工学院学报, 1997, 11(1): 26-28.

[4] 清山哲郎. 金属氧化物及其催化作用[M]. 安徽: 中国科技大学出版社, 1991.

[5] 吴春. 活性炭负载磷钨酸催化合成 3-皮考林-1-氧[J]. 精细化学, 2000, 17(11): 676-678.

[6] 徐高杨. 活性炭担载镍金属簇催化剂的研究[J]. 淮海工学院学报, 1998, 6: 51-53.

[7] F. Lucking. Iron Power, Graphite and Activated Carbon as Catalysts for the Oxidation of 4-chlorophenol with Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution[J]. Water Research, 1998, 32(9): 2607-2614.

[8] Heng. h. Lin. Catalytic Oxidation of Dye wastewater by Metal Oxide Catalyst and Granular Activated Carbon[J]. Environmental International, 1998, 25(4): 631-637.

(收稿日期 2011-05-20)
(编辑 李 娟)

英国推出纸质葡萄酒瓶重量仅为 55 克

曾经牛奶是用玻璃瓶进行包装,随着人们生活节奏的加快,用塑料袋或纸盒包装的牛奶对人们来说更为方便,普及得也更快。而如今,葡萄酒的包装方式也在寻求新的突破,最近,英国首次推出了一种纸质葡萄酒瓶,实用性和环保性俱佳。

纸质酒瓶的重量为 55g,仅为 500g 重玻璃酒瓶的十分之一多一点,能极大的节约葡萄酒运输成本。此外,这种可分解酒瓶的碳足迹仅为玻璃酒瓶的 10%。设计者采用纸质外衣加包塑料内衬来保持葡萄酒的鲜美。

目前,纸质葡萄酒瓶生产商正在与一些超市进行协商,有望于 2012 年问世。

(摘编自 EP 环保网 2011-11-28)