

催化湿式氧化技术处理焦化废水

袁金磊¹, 杨学林¹, 黄永茂¹, 董文庚²

(1. 河北化工医药职业技术学院, 河北 石家庄 050026; 2. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要 以非贵金属氧化物 CuO 、 Co_3O_4 、 La_2O_3 为主要活性成分, 以 TiO_2 - ZrO_2 为载体, 制备了 $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合负载型催化剂, 用该催化剂采用催化湿式氧化技术处理焦化企业在生产过程中产生的焦化废水。系统考察了工艺条件如催化剂加入量、反应温度、反应时间和氧气分压等对催化湿式氧化反应的影响, 得到最佳的工艺条件为: 催化剂加入量 10 g/L , 反应温度 220°C , 氧气分压 3.5 MPa 。在此条件下反应 2 h , COD 去除率达到 98.7% , $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到 97.9% 。反应 15 次 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率分别维持在 90% 和 88% 左右, 表明使用该催化剂在处理焦化废水时显示出良好的催化活性和稳定性。

关键词 催化湿式氧化 焦化废水 废水处理

中图分类号 X703.1 **文献标识码** B **文章编号** 1004-6933(2009)04-0051-04

Catalytic wet oxidation of coking wastewater

YUAN Jin-lei¹, YANG Xue-lin¹, HUANG Yong-mao¹, DONG Wen-geng²

(1. Hebei Chemical and Pharmaceutical Vocational Technology College, Shijiazhuang 050026, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Containing non-noble metals CuO , Co_3O_4 , and La_2O_3 as the main activated components and TiO_2 - ZrO_2 as the carrier, a $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ compound catalyst was prepared to treat the coking waste water from a coking factory with the catalytic wet oxidation technique. After systematic investigation of the factors influencing the catalytic wet oxidation process, such as catalyst dosage, reaction temperature, reaction time and oxygen partial pressure, the optimal reaction conditions were found to be a catalyst dosage of 10 g/L , a reaction temperature of 220°C and an oxygen partial pressure of 3.5 MPa . The removal rate reached 98.7% for COD and 97.9% for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ after two hours' reaction time under the optimal reaction conditions. The removal rate remained at about 90% and 88% for COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$, respectively, after 15 reactions. This showed that the compound catalyst $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ has higher efficacy and stability in treating coking waste water.

Key words: catalytic wet oxidation; coking wastewater; wastewater treatment

焦化废水是由原煤高温干馏、煤气净化和化工产品精制过程中产生的, 近年来焦化废水的处理越来越受到人们的重视和关注。焦化废水含有的污染物包括酚类、多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环化合物等, 是一种典型的含有难降解有机化合物的工业废水。目前焦化废水一般按常规方法先进行预处理, 然后进行生物脱酚二次处理。但是, 焦化废水经上述处理后, 外排废水中 COD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等指标

仍然很难达标^[1-3]。

催化湿式氧化技术是一种治理高浓度有机废水的新技术, 是在一定温度、压力和催化剂作用下, 以空气或纯氧为氧化剂将废水中的有机物氧化成二氧化碳、氮气和水等无害物质, 达到净化的目的^[4-7]。催化剂是催化湿式氧化的核心, 研究开发新型、高效、稳定及廉价的湿式氧化催化剂无疑是推广此技术的关键问题^[8-9]。金属铜是过渡金属元素中对氧

化反应具有最佳催化能力的活性组分,本文以铜、钴为活性组分,镧为电子助剂, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 为载体制备了 $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合负载型催化剂,探讨采用催化湿式氧化技术处理河北某焦化企业在生产中产生的实际焦化废水的适宜反应工艺条件。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂制备采用浸渍法。将硝酸铜、硝酸钴、硝酸镧按实验预先确定的比例混合配置成浸渍液,在浸渍液中加入载体,然后加入一定量尿素作为络合剂,在 70℃ 恒温水浴中浸渍 12 h,过滤,然后在 110℃ 下干燥 12 h,最后焙烧得到催化湿式氧化处理焦化废水所使用的复合负载型催化剂。

1.2 实验设备与步骤

实验使用设备为大连自控设备厂生产的 GCF 系列永磁旋转搅拌反应釜,功率 2.0 kW,容积 2 L,最高工作温度 400℃,最高工作压力 40 MPa,搅拌速度 600 r/min。实验用废水为焦化企业在生产过程中产生的实际焦化废水,废水 COD 质量浓度为 7 860 mg/L 左右, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 3 483 mg/L, pH 值为 9.6。

在高压釜内加入 1 000 mL 废水及一定量催化剂,通入一定量氮气保护升温,达到设定温度后,开动搅拌器,通入反应所需的氧气达到给定值,此时作为反应的‘零’时刻,以后每隔一定反应时间通过阀门取样分析并测定废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度,以 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率高低表示催化剂的反应活性。

1.3 分析方法

按照 GB 11914—1989《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》,采用重铬酸钾法测定废水中 COD 按照 GB 7479—1987《水质铵的测定纳氏试剂比色法》,采用纳氏试剂法测定废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$;废水中溶出的 Cu^{2+} 用美国热电公司 IRIS 型等离子发射光谱仪测量 进水及出水的 pH 值用 PHS-3B 型数字酸度计测定 采用 BET 法测定催化剂比表面积。

2 实验结果与讨论

2.1 载体的确定

实验选用 CuO 作为主活性组分,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 作为载体,采用浸渍法制备催化剂,浸渍液 Cu 质量分数为 3%,在反应温度 200℃、催化剂加入量 8 g/L、氧气分压 3.0 MPa、反应时间 2 h 下进行催化湿式氧化反应,考察不同载体对催化剂催化活性的影响,并与无催化剂的湿式氧化反应进行比较,结果见表 1。

表 1 不同载体对催化剂催化活性的影响 %		
催化剂	COD 去除率	$\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率
$\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	42.6	40.3
CuO/TiO_2	51.7	48.7
$\text{CuO}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	68.9	54.6
WAO(无)	21.6	17.3

由表 1 可以看出,在相同反应条件下,在任何一种载体上负载活性组分 CuO 后废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率都明显增加,而采用 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 作为催化剂载体处理效果更佳,因此实验选用 CuO 作为催化剂主活性成分,选用 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 作为催化剂载体。

2.2 第二活性组分及电子助剂的添加对催化性能的影响

根据过渡金属氧化物对氧化反应的活性模型,实验以 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 为载体,以 CuO 为活性主组分, Co_3O_4 为第二活性组分, La_2O_3 为电子助剂,复合制备催化剂,选用浸渍液质量分数 Cu 为 3%、Co 为 2%、La 为 1%,在反应温度 200℃、催化剂加入量 8 g/L、氧气分压 3.0 MPa、反应时间 2 h 条件下用制备的复合负载型催化剂处理实际焦化废水,考察添加第二活性 Co_3O_4 和掺入电子助剂 La_2O_3 时 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率和废水中 Cu^{2+} 流失情况,实验结果见表 2。

表 2 第二活性 Co_3O_4 和电子助剂 La_2O_3 的添加对催化性能的影响

催化剂	COD 去除率/%	$\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率/%	$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
$\text{CuO}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	68.9	54.6	16.8
$\text{CuO-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	75.4	67.3	9.7
$\text{CuO-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	73.6	72.1	1.6
$\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	84.3	79.6	1.8

由表 2 可知,第二活性 Co_3O_4 和电子助剂 La_2O_3 的添加能大大提高催化剂的催化活性 加入电子助剂 La_2O_3 后, $\text{CuO}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂 Cu^{2+} 质量浓度降低到 1.6 mg/L, $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂 Cu^{2+} 质量浓度降低到 1.8 mg/L,表明电子助剂 La_2O_3 能大大降低活性组分 Cu^{2+} 的流失,从而有利于催化剂的稳定。

2.3 催化剂焙烧温度的影响

制备得到的 $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂在不同温度下进行焙烧,在反应温度 200℃、催化剂加入量 8 g/L、氧气分压 3.0 MPa、反应时间 2 h 条件下,考察不同焙烧温度对催化剂的比表面积、 Cu^{2+} 流失、COD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响,实验结果如表 3。

从表 3 可以看出,随着焙烧温度的升高,废水 COD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率随温度的升高先迅速增加,在 600℃ 左右达到最大值,此后随着焙烧温度的升高, COD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率开始下降 而比表面积和 Cu^{2+}

流失随着焙烧温度的增加逐渐在减少。催化剂焙烧温度过高会导致活性组分晶粒的长大和载体的烧结,从而堵塞载体孔道,使催化剂的比表面积减少,造成催化活性下降 而焙烧温度太低,载体与各活性组分间的相互作用力就变弱,对催化剂的稳定不利,因此同样影响反应活性。通过实验选择催化剂的最佳焙烧温度为 600℃。

表 3 焙烧温度对催化性能的影响

焙烧温度/℃	COD 去除率/%	NH ₃ -N 去除率/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	ρ(Cu ²⁺)/(mg·L ⁻¹)
400	38.7	43.6	189.6	18.6
450	58.9	54.3	180.2	14.6
500	68.4	62.8	175.8	9.2
550	79.8	73.6	165.6	2.1
600	84.3	79.6	168.7	1.8
650	80.2	75.3	143.6	1.5
700	72.1	63.5	119.6	1.3
750	53.2	58.6	95.6	1.0

2.4 操作参数对处理过程的影响

2.4.1 催化剂加入量

在反应温度 200℃、氧气分压 3.0 MPa、反应时间 2 h 条件下,考察催化剂 CuO-Co₃O₄-La₂O₃/TiO₂-ZrO₂ 的加入量对废水 COD 和 NH₃-N 去除率的影响,实验结果见图 1。

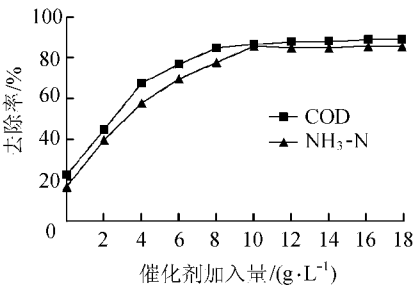


图 1 催化剂加入量对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响

图 1 显示,增加催化剂的加入量会提高 COD 和 NH₃-N 的去除率。当催化剂用量从 0 增加到 10 g/L 时,COD 去除率从 21.6% 上升到 88.7%,NH₃-N 去除率从 17.3% 上升到 85.4%。当加入量大于 10 g/L 时,COD 和 NH₃-N 去除率的提高已不大。为了降低处理费用,催化剂的投加量以 10 g/L 为佳。

2.4.2 反应温度

温度对催化湿式氧化反应影响至关重要。实验考察了在催化剂加入量 10 g/L、氧气分压 3.0 MPa、反应时间 2 h 条件下,不同反应温度对废水 COD 和 NH₃-N 去除率的影响,实验结果见图 2。

催化湿式氧化反应温度越高,反应速度就越快,COD 和 NH₃-N 去除率也就越高。从图 2 可以看出,反应温度从 140℃ 升高到 220℃ 时,COD 去除率从 40.3% 增加到 95.9%,NH₃-N 去除率从 30.1% 增加

到 94.3%。继续提高反应温度对两者去除率增加已经不明显,但是会提高能耗,因此实验选择催化湿式氧化反应温度为 220℃。

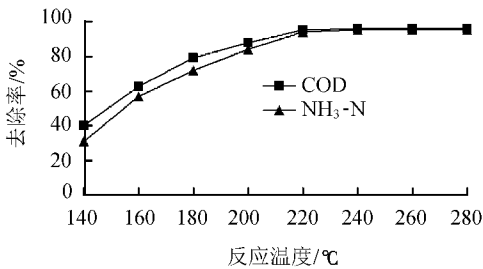


图 2 反应温度对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响

2.4.3 氧气分压

催化氧化过程中必须提供充足的氧气,氧气分压在一定范围内对氧化速度也有比较重要的影响,但氧气超过一定量后对 COD 和 NH₃-N 去除率影响不再显著。实验在催化剂加入量 10 g/L、反应温度 220℃、反应时间为 2 h 条件下,考察了氧气分压对 COD 和 NH₃-N 的去除率的影响,实验结果见图 3。

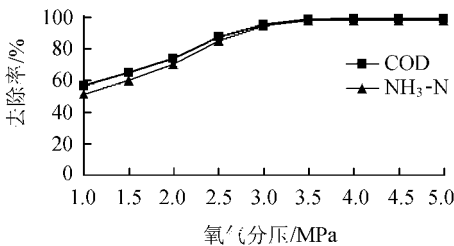


图 3 氧气分压对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响

由图 3 可见,当初始氧气分压从 1.0 MPa 增加到 3.5 MPa 时,COD 去除率由 56.7% 提高到 98.7%,NH₃-N 去除率从 51.4% 增加到 97.9%。但是继续增加氧气分压对 COD 和 NH₃-N 去除率几乎没有影响,通过实验选择反应氧气分压在 3.5 MPa 下进行。

2.4.4 反应时间

在催化剂投加量 10 g/L、反应温度 220℃、氧气分压 3.5 MPa 条件下,考察了反应时间对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响,实验结果见图 4。

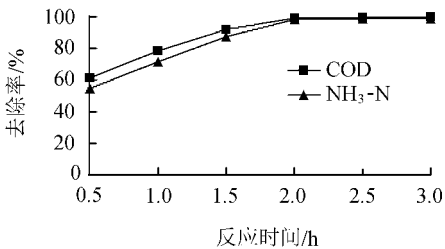


图 4 反应时间对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响

由图 4 可见,当反应时间从 0.5 h 提高到 2 h 时,COD 去除率由 60.8% 提高 98.7%,NH₃-N 去除率从

54.3% 增加到 97.9%，继续增加反应时间对 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率几乎没有影响。因此实验选择催化湿式氧化反应时间为 2 h。

2.5 催化剂稳定性考察

在催化剂投加量 10 g/L、反应温度 220℃、氧气分压 3.5 MPa、反应时间 2 h 条件下，实验采用间歇反应反复使用催化剂，考察催化剂重复使用次数对废水 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的影响，实验结果见图 5。

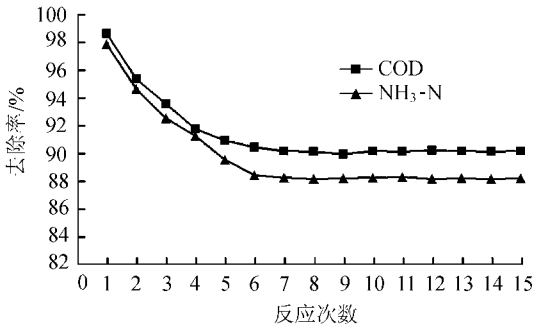


图 5 催化剂稳定性考察

从图 5 看出，催化剂在首次反应时 COD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率分别达到 98.7% 和 97.9%，随着反应次数的增加去除率逐渐下降，最后 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率分别维持在 90% 和 88% 左右。同时通过对出水 Cu^{2+} 质量浓度的测定发现，第一次反应时出水 Cu^{2+} 质量浓度达到 1.8 mg/L，随着反应次数的增加出水 Cu^{2+} 质量浓度逐渐下降，最后维持在 0.2 mg/L 左右。实验表明，制备的 $\text{CuO-C}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合负载型催化剂在催化湿式氧化处理实际焦化废水时有较高的催化活性和稳定性。

3 结 论

a. 以非贵金属氧化物 $\text{CuO-C}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ 为主要活性成分，以 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 为载体，制备的 $\text{CuO-C}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合负载型催化剂催化湿式氧化处理在焦化企业中产生的焦化废水时具有较好的催化活性。

b. 以该催化剂处理实际焦化废水，得到最佳的工艺条件为：催化剂用量 10 g/L，反应温度 220℃，氧气分压 3.5 MPa，反应时间 2 h。在此条件下 COD 去除率达到 98.7%， $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到 97.9%。

c. 采用间歇式反应反复利用催化剂，在最佳反应条件下反应 15 次，COD 去除率维持在 90% 左右， $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率维持在 88% 左右，表明制备的催化剂在处理废水时具有较高的催化活性和稳定性。

参考文献：

[1] 周静,李素芹. 新型复合絮凝深度处理焦化废水的效果

研究[J]. 工业水处理,2008,28(5) 35-37.
[2] 吴高明,刘汉杰,陆晓华. 活性污泥法处理焦化废水 COD 不达标原因分析[J]. 环境科学与技术,2008,31(1) 62-64.
[3] 刘娅琳,吴慧,林玉斌. 焦化废水处理技术研究进展[J]. 中国环境管理干部学院学报,2008,18(3) 72-74.
[4] 温东辉,祝万鹏. 高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展[J]. 环境科学,1993,15(5) 88-91.
[5] LUCK F. Wet air oxidation: past, present and future [J]. Catalysis Today,1999,53(1) 81-91.
[6] 宾月景,祝万鹏,蒋展鹏,等. 催化湿式氧化催化剂及处理技术研究[J]. Environmental Science,1999,20(2) 42-44.
[7] ZHU Wang-peng, BIN Yue-jing, LI Zhong-he, et al. Application of catalytic wet oxidation for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater [J]. Water Research,2002,36(8) 1947-1954.
[8] 钱俊峰. 催化湿式氧化法处理工业废水的研究[D]. 南京 南京工业大学,2006.
[9] 钱仁渊,钱俊峰,云志. 催化湿式氧化高浓度十二烷基苯磺酸钠废水催化剂的研究[J]. 现代化工,2006,26(9) : 41-44.

(收稿日期 2008-12-08 编辑 傅伟群)

(上接第 50 页)

参考文献：

[1] BEUN J J, HENDRIKS A, Van LOOSDRECHT M C M, et al. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor [J]. Water Res,1999,33(10) 2283-2290.
[2] LIU Yong-qiang, TAY J H, MOY B Y P. Characteristics of aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor with variable aeration[J]. Appl Microbiol Biotechnol,2006,71 761-766.
[3] IVANOV V, WANG Xiao-hui, TAY S T L, et al. Bioaugmentation and enhanced formation of microbial granules used in aerobic wastewater treatment [J]. Appl Microbiol Biotechnol,2006,70 374-381.
[4] JIANG He-long, TAY J H, LIU Yu, et al. Ca^{2+} augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors[J]. Biotechnology Letters,2003,25 95-99.
[5] 孙寓姣,左剑恶,杨洋,等. 好氧亚硝化颗粒污泥中硝化细菌群落结构分析[J]. 环境科学,2006,27(9) :1858-1861.
[6] HULSHOFFPOL L W, de CASTROLOPES S I, LETTINGA G, et al. Anaerobic sludge granulation[J]. Water Res,2004,38 1376-1389.

(收稿日期 2008-05-02 编辑 傅伟群)