



移动扫码阅读

杜松,金文标,刘宁,等.煤化工高含盐废水有机物的去除研究[J].煤炭科学技术,2019,47(12):221-225. doi:10.13199/j.cnki.cst.2019.12.032

DU Song, JIN Wenbiao, LIU Ning, et al. Study on removal of organic matter from high-salt wastewater in coal chemical industry[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(12): 221-225. doi:10.13199/j.cnki.cst.2019.12.032

煤化工高含盐废水有机物的去除研究

杜松¹,金文标¹,刘宁²,牟伟腾²

(1.哈尔滨工业大学(深圳)土木与环境工程学院,广东深圳 518055;2.大唐(北京)水务工程技术有限公司,北京 100033)

摘要:煤化工高含盐废水中有机物的去除是一项难题,利用臭氧催化氧化技术去除煤化工高盐废水中难降解有机物,过程中无新增盐量,因此优势明显。以高压反渗透浓盐水为研究对象,搭建小试平台,研究了4种主要活性成分为Fe-Mn-K、Mn-MgO、Mn-Co-Cu、Mn的催化剂对臭氧氧化处理高含盐废水的效果,选出效果最佳的Mn-MgO催化剂,在中国石化长城能源化工(宁夏)工业园区现场进行中试试验,研究了气水比及循环运行次数这两项关键工艺参数对有机物去除效果的影响。结果表明:反应120 min后,Mn-MgO催化剂对COD的去除率高达70%左右,废水色度也明显降低,而其他3种催化剂作用下COD的去除率均未超过65%,气水比为1:4时,COD去除率约在25%,而提高至1:2时,COD去除率反而降低,仅为15%。中试运行的结果均表明,随着循环次数的增加COD去除率增大。

关键词:煤化工高含盐废水;催化剂;臭氧催化氧化;废水处理

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2019)12-0221-05

Study on removal of organic matter from high-salt wastewater in coal chemical industry

DU Song¹, JIN Wenbiao¹, LIU Ning², MU Weiteng²

(1. School of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China;

2. Datang (Beijing) Water Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 100033, China)

Abstract: Catalytic ozonation is a kind of advanced oxidation technology, widely used in industrial wastewater treatment process in recent years, which has the advantages of high removal efficiency of organic matter and no secondary pollution. In order to effectively remove organic matter from high-salt wastewater from coal chemical industry, the advantages of catalytic ozonation technology in refractory organic wastewater were utilized. Reverse osmosis concentrated brine was used as the source of wastewater. Four catalysts with different active components (Fe-Mn-K, Mn-MgO, Mn-Co-Cu, Mn) were investigated. The effect of ozone oxidation on high-salt wastewater was studied, and the catalyst with the best catalytic (Mn-MgO) effect was pilot tested in the Sinopec Ningxia Energy Chemical Site. The effects of gas-water ratio and cycle number on the treatment effect were studied. The results showed that after 120 min reaction, the removal rate of COD by catalyst Mn-MgO was as high as 70%, and the color of wastewater was also significantly reduced. The removal rate of COD under the other three catalysts did not exceed 65%, indicating that the best treatment effect is catalyst Mn-MgO. In the pilot test, the COD removal rate was about 25% when the gas-water ratio was 1:4, and the COD removal rate was only about 15% when it was increased to 1:2. The results of the test run for 3 days all showed that the COD removal rate increased with the increase of the number of cycles.

Key words: high-salt wastewater from coal chemical industry; catalyst; catalytic ozone oxidation; wastewater treatment

0 引言

煤化工高含盐废水主要来源于化学水站的排

水、循环水系统的排水以及洗涤煤气的废水等,主要污染物为总溶解性固体物质(TDS)和难降解有机物,TDS质量浓度10 000~100 000 mg/L,甚至高达

收稿日期:2019-05-25;责任编辑:代艳玲

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(51878215)

作者简介:杜松(1987—),男,黑龙江齐齐哈尔人,助理研究员,博士研究生。

通讯作者:金文标(1965—),男,辽宁海城人,教授,博士生导师。E-mail:jinwb@hit.edu.cn

200 000 mg/L 以上, COD 质量浓度为 100~5 000 mg/L^[1-3]。COD 组成成分复杂、浓度较高, 且含有显色基团的有机物使废水色度较高, 可能会造成膜污染以及给后续蒸发结晶带来困难, 如出现严重的起泡现象, 结晶盐品质差, 无法再利用等, 限制了废水的进一步浓缩或者资源化利用^[4-6]。受水资源和水环境问题的双重约束, 国家已对煤化工废水的排放提出“零排放”或“近零排放”的要求^[2]。因此在膜处理和后续蒸发结晶之前, 必须对高含盐废水中的有机物进行去除。然而, 目前常见的水处理技术, 如活性炭吸附法和生物法, 对高含盐废水的处理存在运行费用较高和无法达到预期处理效果的问题^[7-8]。臭氧催化氧化是一种高级氧化技术, 其通过催化剂的催化作用, 提高水中臭氧的溶解量以及臭氧的氧化能力, 从而提高氧化效率, 对有机物具有较好的去除效果^[9-11], 其具有有机物去除效率高、无选择性去除、无二次污染等优点, 广泛应用于工业废水的处理。臭氧催化氧化的关键是选择及开发适用的臭氧催化剂, 高效的催化剂可以激发产生更多的羟基自由基从而提高有机物的去处效率及臭氧使用效率。刘宏等^[12]提出采用 CuO 作催化剂, 催化臭氧氧化降解含微囊藻毒素污水, 结果表明 COD 去除率达到 64% 以上; 陈志伟等^[13]研究了负载 MnO₂ 的陶粒作为催化剂催化臭氧处理食品添加剂废水, 发现废水 COD 质量浓度从 400 mg/L 降到了 220 mg/L, 去除率达 45%。陈炜或等^[14]进行了铁基催化剂催化臭氧深度处理煤化工废水的研究, 发现 pH、催化剂投加量以及臭氧投加量等会对催化氧化产生影响。王兵等^[15]探究了 MgO 催化臭氧氧化降解苯酚的机理, 认为臭氧吸附到 MgO 表面后, 分解产生 ·OH, 一部分释放在溶液中降解苯酚, 一部分则留在其表面增加表面羟基密度。综上可以看出, 目前针对催化臭氧氧化处理废水的研究已经取得了较大的进展。然而, 有关催化臭氧氧化处理煤化工高含盐废水的研究仍尚显不足。因此, 笔者以高压反渗透浓盐水为废水来源, 考察了 4 种催化剂对臭氧催化氧化处理废水的效果, 并对效果最好的催化剂在现场进行中试试验, 探究了气水比及循环运行次数对催化氧化的影响, 以期对煤化工高含盐废水有机物的处理提供方法和技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

煤化工高含盐废水取自中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司高盐水零排放项目高压反渗透浓

盐水, 废水呈淡黄色。考虑到硬度可能在催化剂表面沉淀造成催化剂效率降低, 试验水样经 Ca(OH)₂ 和 Na₂CO₃ 软化去除 Ca²⁺、Mg²⁺, 再经聚合硫酸铁混凝沉淀、过滤备用。选取的 4 种催化剂的比表面积、孔隙容积及主要活性成分见表 1。

表 1 催化剂的种类及其参数

Table 1 Types of catalysts and their parameters

催化剂	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔隙容积/ (cm ³ · g ⁻¹)	主要活 性成分	载体
A	4.5	0.006	Fe-Mn-K	Al ₂ O ₃ -SiO ₂
B	217.1	0.393	Mn-MgO	Al ₂ O ₃
C	151.4	0.376	Mn-Co-Cu	Al ₂ O ₃
D	158.8	0.382	Mn	Al ₂ O ₃

1.2 催化臭氧氧化高含盐废水试验方法

煤化工高含盐废水臭氧催化氧化试验在反应柱中进行。向反应柱填充 600 mL 催化剂(约 600 g), 取 1 L 经软化过滤后的煤化工高盐废水, 用蠕动泵循环, 循环速度约 200 mL/min, 采用纯氧作为臭氧发生器的氧气源, O₃ 投加量为 1.50 g/h, 臭氧发生器开启 10 min 后接入反应柱进行曝气, 并分别在 15、30、60、90、120 min 取样分析 COD, 反应 120 min 后停止。之后, 根据 4 种催化剂的催化效果, 以 COD 为指标, 对催化效果最好的催化剂重复使用 3 次, 以考察其稳定性。

1.3 高含盐废水中试试验方法

根据 4 种催化剂催化臭氧处理高含盐废水的结果, 选择催化效果最好的催化剂在现场进行中试试验, 催化臭氧氧化试验流程如图 1 所示。试验用水采用高压反渗透的浓水经软化混凝处理后的废水, 废水先经过保安过滤器进入溶气泵, 与臭氧在溶气泵中混合均匀后从下端进入催化塔, 从上端出水。催化塔直径 0.2 m, 高 9 m, 体积约 280 L, 催化剂填充量为 180 L。O₃ 发生器氧气源采用纯氧, O₃ 气体浓度 160~180 g/Nm³(标况)。试验过程中, 考察气水体积流量比分别为 1:4 和 1:2 时的废水处理效果, 并研究循环运行下废水 COD、色度的去除变化。

1.4 水质分析方法

化学需氧量 COD 的测定采用 GB 11914—1989《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》; 有机物的分析采用气相色谱-质谱(GC-MS)仪测定^[16]。

2 结果与讨论

2.1 废水有机物成分分析

对高压反渗透浓盐水中的有机物采用气相色

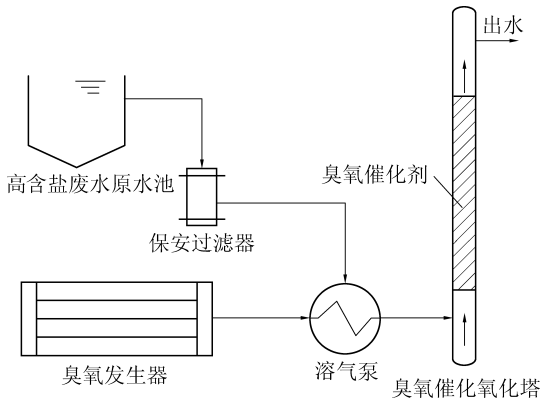


图 1 臭氧催化氧化中试试验流程

Fig.1 Process diagram of catalytic ozone oxidation pilot test

谱-质谱(GC-MS)分析,表 2 为 GC-MS 图谱解析得到的有机物种类及含量。从表 2 可以看出,浓盐水中有机物种类多于 23 种,其中含氮化合物(包括吡咯烷、腈、酰胺等)、醇类、酮类、烷烃、烯烃、醚类、呋喃、酯类共占总有机物总量的 78.35%,另外还含有未知的有机物含量约占 22%,且含氮化合物含量占到总有机物含量的 47.34%。含氮化合物属于难降解有机物^[17],其占比较大,对 COD 贡献多,因此此浓盐水属于难降解废水。

表 2 废水组成成分

Table 2 Wastewater components

类别	质量 分数/%	组成
烷烃类	3.82	乙基环己烷、1-甲氧基己烷、庚烷
烯烃类	3.73	2,3-二甲基-2-丁烯、2,3,6,7-四甲基-4-辛烯、4,4-二甲基-2-己烯
醚类	1.80	甲丙醚、3-叔丁基-4-羟基苯甲醚
醇类	14.27	1,4-二甲氧基-2,3-丁二醇、二甲氧基甲醇、2-甲基-1-戊烯-3-醇
酮类	1.64	2-氧杂环庚酮、3-甲基-2-环戊烯酮
呋喃类	2.13	八氢 2,3-双环呋喃
酯类	3.62	甲基膦酸、2,3-二甲基戊基脂、邻苯二甲酸二甲酯、(E)-2-甲基-2-丁酸乙酯
含氮有机物	47.34	2-羟基甲基吡咯烷、氯化氰、偶氮二异丁腈、N-甲基-2-丙烯酰胺、6-氯-3-羟基邻二氮杂苯、2-苯乙基胍

2.2 高含盐废水有机物与色度去除效果

1) 有机物去除效果。4 种催化剂臭氧催化处理高含盐废水的效果如图 2 所示。从图 2 可以看出,反应前 60 min,催化剂催化效率增速较快,COD 去除率增幅也较大,反应进行到 120 min 时,4 种催化剂对废水 COD 的去除率从大到小依次为催化剂 B (69.4%)>催化剂 A (64.5%)>催化剂 C (60.5%)>催化剂 D (40.9%)。可见催化剂 B 臭氧催化氧化处理

煤化工高含盐废水的效果最好,这可能是由于催化剂 B 具有较大的比表面积和孔隙容积,增大了催化剂与水、臭氧三相接触的面积,从而有利于反应的进行^[14]。另一方面,催化剂 C 虽然较催化剂 A 具有较大的比表面积和孔隙容积,但是处理效果并不如催化剂 A,这可能是由于二者的主要活性成分不同造成的,相关研究也表明^[18-20],催化剂的主要活性成分是影响催化效果的主要因素之一。

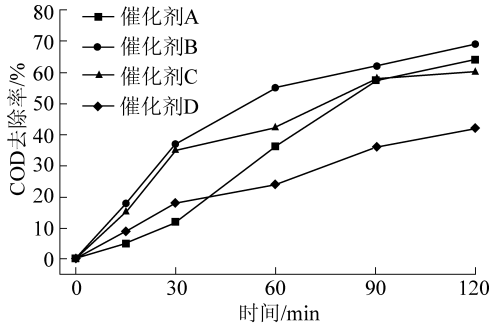


图 2 不同催化剂催化的 COD 去除效果

Fig.2 Removal rate of COD by different catalysts

2) 废水色度去除效果。图 3 展示了 4 种催化剂反应 120 min 后对废水色度的处理效果,可以看出催化剂 B 和催化剂 A 可以显著降低废水色度。图 4 为催化剂 B 重复使用 3 次时,催化臭氧氧化处理废水中有机物的效果,可以看出 3 次重复试验中,COD 去除率相差不大,表明催化剂 B 的稳定性较好。因此,综合考虑废水 COD 和色度的去除效果以及催化剂的稳定性,认为催化剂 B 催化臭氧氧化处理煤化工高含盐废水效果最好。

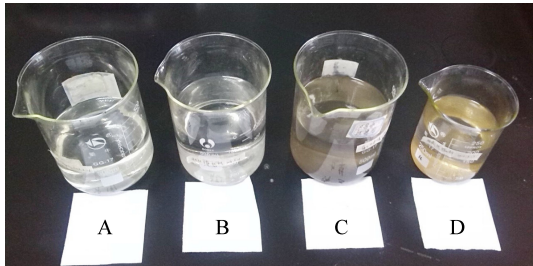


图 3 不同催化剂催化时废水色度的去除效果

Fig.3 Removal results of chromaticity of wastewater by different catalysts

2.3 气水比对臭氧催化氧化处理废水效果的影响

选择催化剂 B 为中试试验催化剂,分别保持气水比为 1:4 和 1:2,即控制废水流量为 240 L/h, O₃ 气体流量分别为 1、2 L/min。气水比对催化臭氧氧化处理煤化工高含盐废水 COD 的去除影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,反应进行 10 h 后,2 种气水比的处理效果明显不同。气水比为 1:4 时,废水

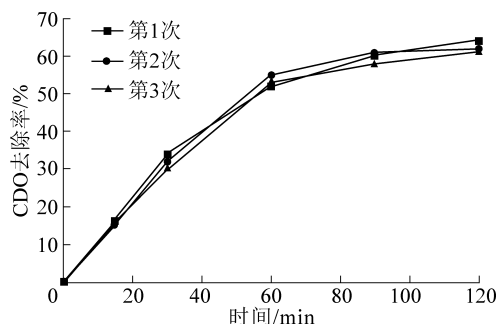


图4 催化剂B重复使用下COD去除效果

Fig.4 Removal rate of COD by catalyst B with repeated use

COD质量浓度从215 mg/L降到了160 mg/L左右,去除率约为25%;相比气水比为1:4的处理效果,气水比为1:2时,废水COD质量浓度从215 mg/L降为180 mg/L左右,去除率仅为15%左右,这是因为该中试试验所用的溶气泵进水最佳气水比的范围为1:10~1:4,所以气水比大于1:4时处理效果并不理想,这与O₃的利用率有关。因此中试试验中气水比为1:4时,臭氧催化氧化处理效果较好。

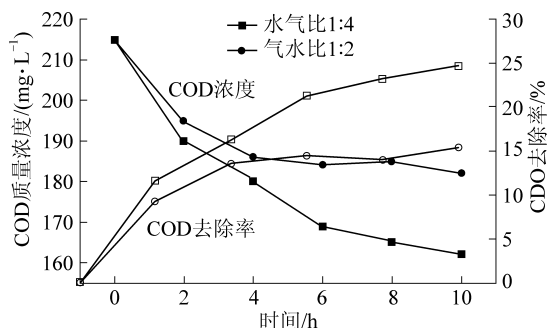


图5 气水比对废水处理效果的影响

Fig.5 Effect of gas-water ratio on wastewater treatment

2.4 循环次数对臭氧催化氧化处理废水效果的影响

循环试验中废水循环通过催化反应塔,废水循环体积为480 L(包括催化剂的体积),废水循环流速为240 L/h,废水循环一次的时间约为2 h,每天循环运行10 h,共进行3 d,且每天换新鲜废水进行试验,结果如图6所示。

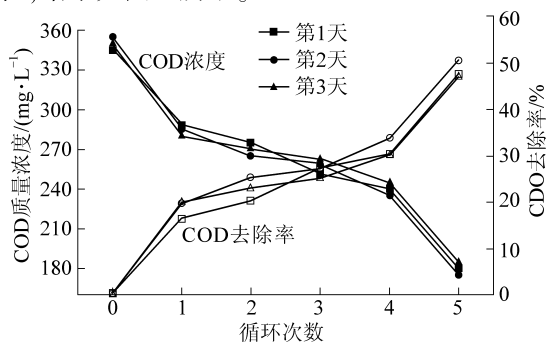


图6 循环次数对废水处理效果的影响

Fig.6 Effect of cycle number on wastewater treatment effect

从图6可知,COD去除率均随循环次数的增加而增大。当废水COD质量浓度为345~355 mg/L,循环2次时,COD去除率达20%~30%;循环4次时,COD去除率达25%~40%;循环5次时,COD去除率达40%~55%。根据现场观察发现,随着循环次数增加,废水色度下降。

3 结 论

1) 中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司高盐水零排放项目高压反渗透浓盐水中含有20多种有机物,且难降解的含氮化合物占比较大,属于难降解有机废水。

2) 4种催化剂中,对煤化工高含盐废水处理效果较好的是以主要活性成分为Mn-MgO,载体为Al₂O₃的催化剂B,其催化条件下,COD去除率高达70%左右,废水色度也明显降低,且其稳定性较好,可重复多次使用。

3) 中试试验中,气水比为1:4时,处理效果较好,在实际应用中确定气水比时应考虑溶气泵进水最佳气水比;循环运行试验中,3 d的运行结果均表明随着循环次数的增加,COD去除率增大。

参考文献(References):

- [1] 王 姣.煤化工企业高含盐废水处理问题研究[J].煤炭技术,2013,32(11):229-230.
WANG Jiao. Research on coal chemical enterprises with high salinity wastewater treatment[J]. Coal Technology, 2013, 32(11): 229-230.
- [2] 纪钦洪,于广欣,张振家.煤化工含盐废水处理与综合利用探讨[J].水处理技术,2014(11):8-12.
JI Qinhong, YU Guangxin, ZHANG Zhenjia. Investigation of the treatment and comprehensive utilization of saline wastewater in coal chemical industry[J]. Technology of Water Treatment, 2014(11):8-12.
- [3] 曲凤臣.煤化工废水“零排放”技术要点及存在问题[J].化学工业,2013,31(2):18-24.
QU Fengchen. The key technologies and problems of wastewater zero discharge in coal chemical industry[J]. Chemical Industry, 2013, 31(2):18-24.
- [4] 王 亮,蒋佩娟,刘华杰,等.煤化工高含盐废水中有机物去除方法探究[J].工业用水与废水,2017,48(2):24-27.
WANG Liang, JIANG Peijuan, LIU Huajie, et al. Study on methods for organic pollutants removal from high salt containing wastewater of coal chemical industry[J]. Industrial Water & Wastewater, 2017, 48(2):24-27.
- [5] 吴唯民,杜 松.现代煤化工废水处理研究进展及展望[J].煤炭科学技术,2018,46(9):1-3.
WU Weimin, DU Song. Research progress and prospects of wastewater treatment from modern coal chemical industry[J]. Coal

- Science and Technology, 2018, 46(9): 1-3.
- [6] 杨静, 王建兵, 王亚华, 等. 高级氧化工艺处理煤化工浓盐水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 3680-3686.
- YANG Jing, WANG Jianbing, WANG Yahua, *et al.* Treatment of reverse osmosis concentrate from coal chemical industry with advanced oxidation processes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(8): 3680-3686.
- [7] 郭富斌. 反渗透浓水处理中试方案的初步研究[J]. 化工管理, 2015(17): 225-225.
- GUO Fubin. Preliminary study on the pilot program of reverse osmosis concentrated water treatment [J]. Chemical Industry Management, 2015(17): 225-225.
- [8] 段锋, 董卫果, 田陆峰, 等. 煤化工高含盐废水去除有机物研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2016(4): 21-24.
- DUAN Feng, DONG Weiguang, TIAN Lufeng, *et al.* Study on removal of organic matter from high-salt wastewater from coal chemical industry[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2016(4): 21-24.
- [9] 王郑, 程星星, 黄雷, 等. 催化臭氧化技术在水处理中的应用研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(6): 1214-1217.
- WANG Zheng, CHENG Xingxing, HUANG Lei, *et al.* Research application progress of catalytic ozonation technology in water treatment[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(6): 1214-1217.
- [10] 胡吉国, 陈亮, 张立涛, 等. 臭氧氧化技术深度处理焦化废水研究进展[J]. 煤炭加工与综合利用, 2016(2): 29-33.
- HU Jiguo, CHEN Liang, ZHANG Litao, *et al.* Research progress in advanced treatment of coking wastewater by ozone oxidation technology[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2016(2): 29-33.
- [11] 陈天翼, 李根, 王卓, 等. 粉末活性炭-陶瓷膜臭氧催化氧化深度处理煤气化废水研究[J]. 水处理技术, 2018(2): 80-83, 99.
- CHEN Tianyi, LI Gen, WANG Zhuo, *et al.* Advanced treatment of coal gasification wastewater by powdered activated carbon - ceramic membrane catalytic ozonation [J]. Technology of Water Treatment, 2018(2): 80-83, 99.
- [12] 刘宏, 黄凯, 依成武, 等. 催化臭氧化降解含微囊藻毒素污水[J]. 环境化学, 2012, 31(3): 341-347.
- LIU Hong, HUANG Kai, YI Chengwu, *et al.* Degradation of microcystin - containing sewage by catalytic ozonation [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(3): 341-347.
- [13] 陈志伟, 汪晓军, 许金花. 臭氧催化氧化-曝气生物滤池工艺深度处理食品添加剂废水[J]. 净水技术, 2008, 27(5): 40-43.
- CHEN Zhiwei, WANG Xiaojun, XU Jinhua. Advanced treatment of food additives wastewater by catalytic ozonation - biological aerated filter process[J]. Water Purification Technology, 2008, 27(5): 40-43.
- [14] 陈伟斌, 李旭芳, 马鲁铭. 铁基催化剂催化臭氧深度处理煤化工废水[J]. 环境工程学报, 2018, 12(1): 86-92.
- CHEN Weiyu, LI Xufang, MA Luming. Advanced treatment of coal chemical wastewater by catalytic ozonation with iron - based catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(1): 86-92.
- [15] 王兵, 周鋈, 任宏洋, 等. MgO 催化臭氧氧化降解苯酚机理研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(11): 4009-4016.
- WANG Bing, ZHOU Yun, REN Hongyang, *et al.* Study on mechanism of MgO catalytic ozonation process for phenol degradation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(11): 4009-4016.
- [16] RICE E W, BAIRD R B, EATON A D, *et al.* Standard methods for the examination of water and wastewater (22nd Edition) [R]. Washington DC: American Public Health Association, 2012.
- [17] 徐春艳, 韩洪军, 姚杰, 等. 煤化工废水处理关键问题解析及技术发展趋势[J]. 中国给水排水, 2014, 30(22): 78-80.
- XU Chunyan, HAN Hongjun, YAO Jie, *et al.* Analysis on key problems in coal gasification wastewater treatment and its technology development tendency[J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(22): 78-80.
- [18] 孟启宇. 臭氧催化氧化催化剂的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [19] 刘艳芳, 张智理, 姜国平, 等. 非均相催化臭氧氧化水中难降解有机物效率与机理研究进展[J]. 煤炭与化工, 2016(9): 29-34.
- LIU Yanfang, ZHANG Zhili, JIANG Guoping, *et al.* Study progress of the efficiency and mechanism of the heterogeneous catalytic ozonation of refractory organic pollutants in water[J]. Coal and Chemical Industry, 2016(9): 29-34.
- [20] 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.
- ZHU Qiushi, CHEN Jinfu, JIANG Haiyang, *et al.* A review of catalytic ozonation: mechanisms and efficiency[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(4): 1010-1014.