

改性活性炭/ H_2O_2 催化氧化法处理焦化废水 RO 浓水

赵宁华, 陈辉洋, 王大林

(上海中耀环保实业有限公司, 上海 200092)

摘要: 以包头某焦化厂的焦化废水经生化、超滤、反渗透系统处理后产生的反渗透浓水为研究对象,分析了改性活性炭/ H_2O_2 催化氧化法对 RO 浓水的处理效果及影响因素。试验结果表明,在初始 pH 值为原水 pH 值、改性活性炭与 H_2O_2 的质量比为 1.0、 H_2O_2 投加量为 120 mg/L、反应时间为 1 h 的条件下,RO 浓水经改性活性炭/ H_2O_2 处理后,COD、色度、 A_{254} 分别由 103 mg/L、103.3 倍、1.021 降至 44 mg/L、39 倍、0.309,去除率分别为 57.3%、62.2%、69.74%,出水 COD 满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)中新建企业水污染物直接排放标准。

关键词: 焦化废水; RO 浓水; 改性活性炭/ H_2O_2 ; 催化氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)01-0094-05

Treatment of RO Concentrate from Coking Wastewater by Modified Activated Carbon/ H_2O_2 Catalytic Oxidation Process

ZHAO Ning-hua, CHEN Hui-yang, WANG Da-lin

(Shanghai Zhongyao Environmental Protection Industry Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: Taking RO concentrate as the study object, which was produced from coking wastewater treated by biochemical, ultrafiltration and RO system in a coking plant in Baotou, the treatment effect of modified activated carbon and H_2O_2 catalytic oxidation process on RO concentrate and the influencing factors were analyzed. When the initial pH was equal to the raw water pH, mass ratio of modified activated carbon and H_2O_2 was 1.0, dosage of H_2O_2 was 120 mg/L and reaction time was 1 h, COD, chromaticity and A_{254} of the RO concentrate treated by the modified activated carbon/ H_2O_2 process were decreased from 103 mg/L, 103.3 times and 1.021 to 44 mg/L, 39 times and 0.309, respectively, with removal rates of 57.3%, 62.2% and 69.74%, respectively. The effluent COD met the direct discharge standards for water pollutants in new enterprises of *Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry* (GB 16171-2012).

Key words: coking wastewater; RO concentrate; modified activated carbon/ H_2O_2 ; catalytic oxidation

近年来,随着膜分离技术的快速发展,以超滤、反渗透为主的双膜法深度处理工艺在城市污水、工业废水回用领域应用日益广泛。有研究表明^[1-3],采用双膜法深度处理焦化废水,RO 出水水质可以满足《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)的要求。焦化废水的 RO 浓水具有难降解、芳香族有机物含量高、COD 浓度高、硬度高、

含盐量高等特点,往往达不到直接排放标准,但常规生化法又难以处理,目前国内针对该问题的研究较少。因此,笔者考察了改性活性炭/ H_2O_2 催化氧化工艺对焦化废水 RO 浓水的处理效果及影响因素。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用 RO 浓水为包头某焦化厂的焦化废水经

生化、超滤、反渗透深度处理后的 RO 浓水,具体水质如下:COD 为 90 ~ 111 mg/L,色度为 86.4 ~ 118.3 倍, A_{254} 为 0.871 ~ 1.156, pH 值为 6.89 ~ 7.53。

试验所需材料:改性活性炭(自制)、活性炭(煤质,柱状,直径为 4 mm)、双氧水。

1.2 试验方法

自制改性活性炭:用电导率 $< 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的除盐水对活性炭进行反复冲洗至无浑浊,然后在蒸馏水中浸泡过夜,在 110°C 下烘干 12 h,将烘干后的活性炭浸入含有 Fe、Mn 等金属离子的溶液中,4 h 后取出,在 110°C 下烘干再转入马福炉中,在 400°C 下煅烧 4 h,即制得所需的改性活性炭。

改性活性炭吸附试验:取 250 mL 的 RO 浓水放入烧杯中,再称取 70 g 催化剂置于其中,采用搅拌器进行搅拌,使得催化剂能够充分发挥吸附作用,测定吸附前后的 COD、色度、 A_{254} 。

改性活性炭催化氧化试验:采用自制的改性活性炭,吸附 1 h 后把烧杯中的 RO 浓水倒掉,重新加入 250 mL 的 RO 浓水,反复吸附至水中 COD 和色度没有明显变化,认为改性活性炭已吸附饱和。将定量的吸附饱和后的改性活性炭置于 500 mL 烧杯中,加入 250 mL 的 RO 浓水及定量的双氧水搅拌,反应一定时间后取上清液进行分析。

1.3 分析项目及方法

COD 浓度采用快速 COD 测试法测定;色度采用 XZ-WS 型色度仪测定; A_{254} 采用紫外分光光度法测定;pH 值采用 PHS-2F 型精密 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 不同反应体系对 RO 浓水的处理效果

在进水 COD、色度和 A_{254} 的平均值分别为 105 mg/L、101.1 倍和 0.995,初始 pH 值为原水 pH 值, H_2O_2 投加量为 120 mg/L,反应时间为 1 h 的条件下,改性活性炭/ H_2O_2 、活性炭/ H_2O_2 、单独 H_2O_2 对焦化废水 RO 浓水的处理效果见表 1。

表 1 不同反应体系对 RO 浓水中污染物的去除率

Tab. 1 Removal rate of pollutants in RO concentrate by different reaction systems %

项 目	改性活性炭/ H_2O_2	活性炭/ H_2O_2	单独 H_2O_2
COD 平均去除率	56.4	23.5	6.6
色度平均去除率	60.3	28.9	5.9
A_{254} 平均去除率	66.5	30.5	7.6

从表 1 可以看出,在相同反应条件下,改性活性

炭/ H_2O_2 反应体系对 RO 浓水的处理效果显著高于活性炭/ H_2O_2 和单独 H_2O_2 体系。活性炭表面的活性位点催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 以降解有机物^[4-5],使得活性炭/ H_2O_2 体系对 RO 浓水的处理效果显著高于单独 H_2O_2 体系。改性活性炭/ H_2O_2 反应体系中,活性炭与负载于其上活性组分的协同催化作用,又使得改性活性炭/ H_2O_2 体系对 RO 浓水的处理效果进一步提高。

2.2 改性活性炭/ H_2O_2 处理 RO 浓水的效果

在初始 pH 值为原水 pH 值、 H_2O_2 投加量为 120 mg/L、改性活性炭与 H_2O_2 的质量比为 1.0、反应时间为 1 h 的条件下,改性活性炭/ H_2O_2 对焦化废水 RO 浓水的处理效果如图 1 所示。

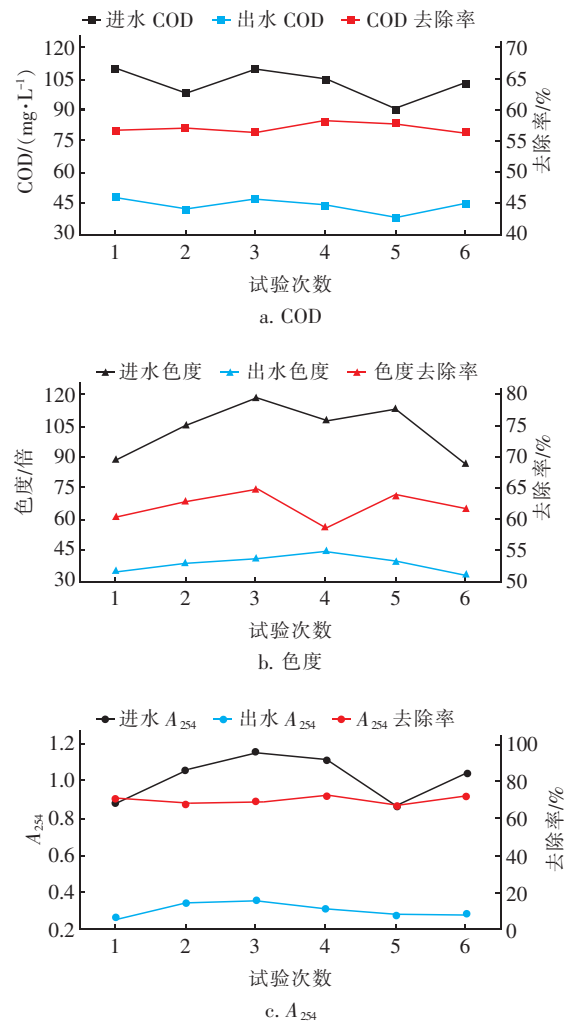


图 1 改性活性炭/ H_2O_2 催化氧化处理 RO 浓水的效果

Fig. 1 Effect of modified activated carbon/ H_2O_2 catalytic oxidation process on RO concentrated water

由图 1 可以看出,RO 浓水经改性活性炭/ H_2O_2

处理以后,其 COD、色度、 A_{254} 由 90 ~ 111 mg/L (均值为 103 mg/L)、86.4 ~ 118.3 倍 (均值为 103.3 倍)、0.871 ~ 1.156 (均值为 1.021) 分别降低至 38 ~ 48 mg/L (均值为 44 mg/L)、33.1 ~ 44.5 倍 (均值为 39 倍) 和 0.268 ~ 0.356 (均值为 0.309), 平均去除率分别为 57.3%、62.2%、69.74%。可见,改性活性炭/ H_2O_2 工艺对 RO 浓水的处理效果较好,出水 COD 满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012) 中新建企业水污染物直接排放标准。

2.3 改性活性炭/ H_2O_2 处理 RO 浓水的影响因素

2.3.1 初始 pH 值的影响

在进水 COD 为 101 mg/L、色度为 109.6 倍、 A_{254} 为 0.946、 H_2O_2 投加量为 120 mg/L、改性活性炭与 H_2O_2 的质量比为 1.0、反应时间为 1 h 的条件下,考察初始 pH 值对 COD、色度和 A_{254} 去除率的影响,结果如图 2 所示。

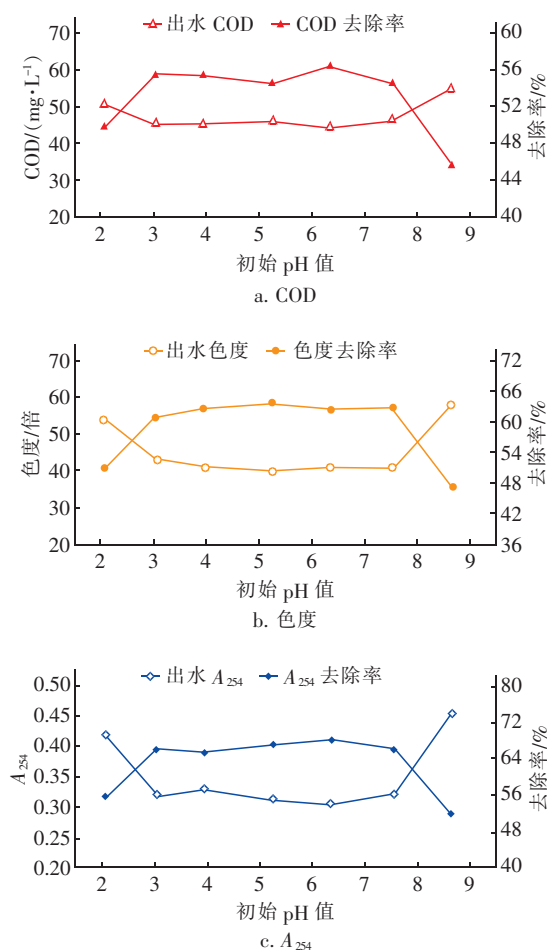


图2 初始 pH 值对改性活性炭/ H_2O_2 处理 RO 浓水的影响

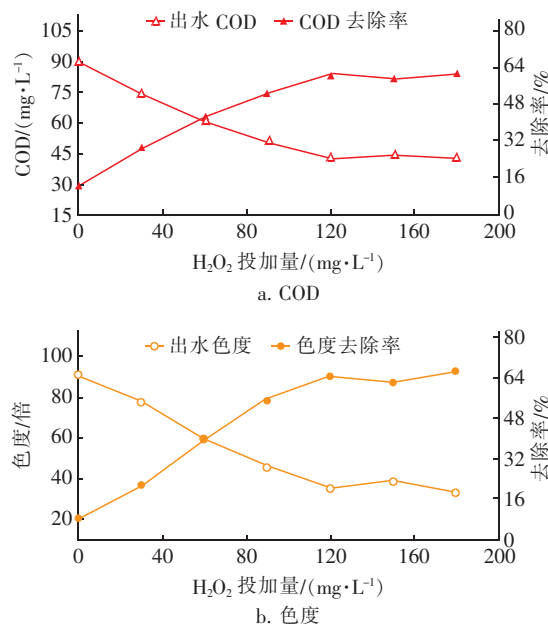
Fig. 2 Effect of initial pH on modified activated carbon/ H_2O_2 process treating RO concentrate

由图 2 可以看出, COD、色度和 A_{254} 的去除率分别在初始 pH 值为 6.35、5.25、6.35 时达到最大值, 去除率依次为 56.4%、63.9%、67.8%。当初始 pH 值为 3.05 ~ 7.53 时, 对 COD、色度、 A_{254} 的去除率相差不大, 分别为 54.5% ~ 56.4%、60.9% ~ 63.9%、65.3% ~ 67.8%。

在改性活性炭/ H_2O_2 催化氧化处理 RO 浓水的过程中, 过酸或者过碱的环境皆使处理效果下降, 当初始 pH 值为 3.05 ~ 7.53 时, 处理效果较好, 可见初始 pH 值的适宜范围较宽。分析原因, 一方面活性炭巨大的比表面积促进了催化剂与污染物之间的传质作用, 增强了催化剂的催化效果; 另一方面, 负载于活性炭上的活性组分在固相载体表面进行了催化作用^[5], 故拓宽了改性活性炭/ H_2O_2 催化氧化体系的适宜 pH 值范围, 为该工艺在实际水处理中的应用奠定了基础, 因此在进行本试验时不调节进水 pH 值。

2.3.2 H_2O_2 投加量的影响

在进水 COD 为 102 mg/L、色度为 99.4 倍、 A_{254} 为 0.937、pH 值为 7.13、改性活性炭与 H_2O_2 的质量比为 1.0、反应时间为 1 h 的条件下, 考察 H_2O_2 投加量对 COD、色度和 A_{254} 去除率的影响, 结果如图 3 所示。改性活性炭/ H_2O_2 催化氧化反应结束后, 分别取上清液并加入适量氢氧化钠溶液调节 pH 值至 10, 再将其分别置于 107 r/min 的摇床上摇动 1 h 后静置, 隔夜后再分别测定 COD、色度和 A_{254} , 以消除反应残余 H_2O_2 对试验结果的影响。



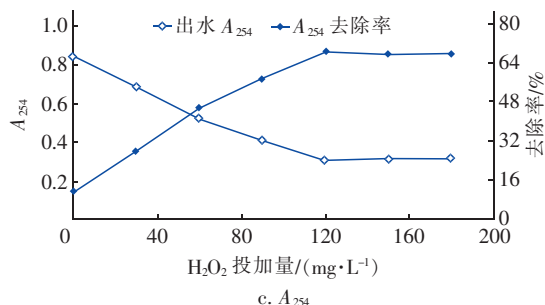
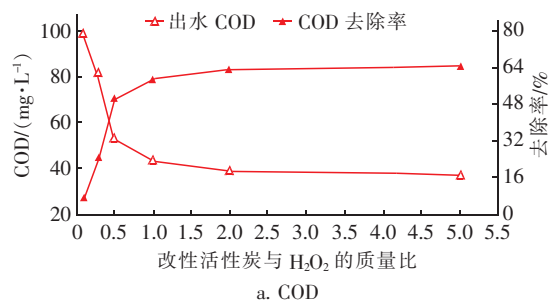
图 3 H_2O_2 投加量对改性活性炭/ H_2O_2 处理 RO 浓水的影响

Fig. 3 Effect of H_2O_2 dosage on modified activated carbon/ H_2O_2 process treating RO concentrate

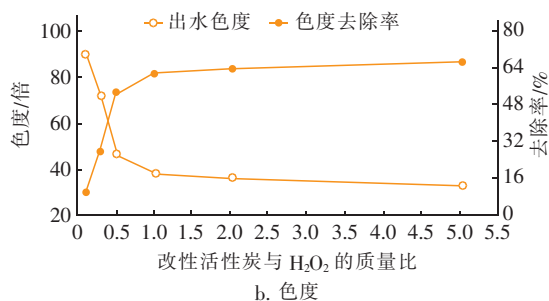
由图 3 可以看出, COD、色度、 A_{254} 去除率随着 H_2O_2 投加量的增加呈现先增大后趋于稳定的趋势。当 H_2O_2 投加量为 120 mg/L 时, 对 COD、色度和 A_{254} 的去除率分别为 61.2% 、 65.2% 、 69.0% , 当 H_2O_2 投加量 $> 120 \text{ mg/L}$ 时, 去除效果基本保持稳定。这是由于 H_2O_2 可在改性活性炭的催化作用下产生 $\cdot\text{OH}$, 但同时也是 $\cdot\text{OH}$ 消除剂^[6], 若 H_2O_2 投加量过多, 则会消耗产生的 $\cdot\text{OH}$, 不仅去除效果没有增加, 而且会提高运营成本。综合经济性及实用性, 本试验确定 H_2O_2 投加量为 120 mg/L 。

2.3.3 改性活性炭与 H_2O_2 质量比的影响

在进水 COD 为 105 mg/L 、色度为 101.3 倍、 A_{254} 为 0.986 、pH 值为 7.05 、 H_2O_2 投加量为 120 mg/L 、反应时间为 1 h 的条件下, 考察改性活性炭与 H_2O_2 质量比对 COD、色度和 A_{254} 去除率的影响, 结果如图 4 所示。



a. COD



b. 色度

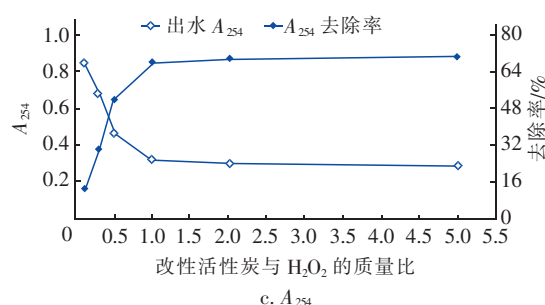
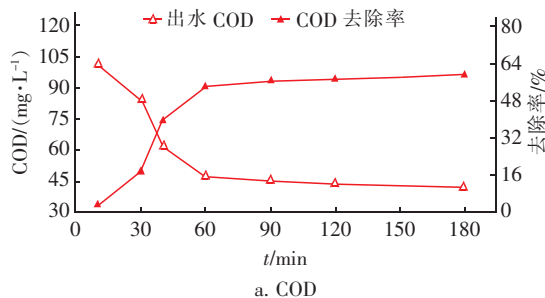
c. A_{254} 图 4 改性活性炭与 H_2O_2 的质量比对改性活性炭/ H_2O_2 处理 RO 浓水的影响

Fig. 4 Effect of modified activated carbon/ H_2O_2 mass ratio on modified activated carbon/ H_2O_2 process treating RO concentrate

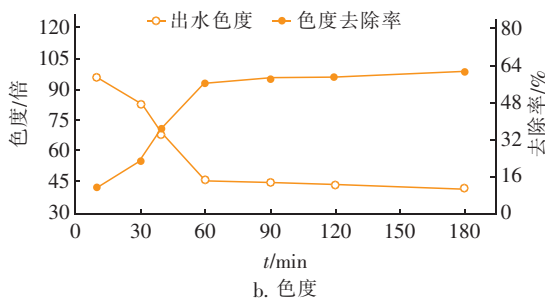
由图 4 可知, 改性活性炭与 H_2O_2 的质量比由 0.1 增加至 1.0 时, 对 COD、色度和 A_{254} 的去除率随着质量比的增加而增大。当质量比 > 1.0 时, 去除效果趋于稳定。当质量比为 1.0 时, 对 COD、色度和 A_{254} 的去除率分别为 59.0% 、 61.8% 、 68.3% 。在该反应体系中, 改性活性炭催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 增加改性活性炭投加量能够提供更多的活性位点以促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 进而提高去除效果。但改性活性炭投加量过多时, 催化氧化效果提高不明显。因此, 本试验确定改性活性炭与 H_2O_2 的质量比为 1.0 。

2.3.4 反应时间的影响

当进水 COD 为 103 mg/L 、色度为 108.1 倍、 A_{254} 为 0.913 、pH 值为 6.89 、 H_2O_2 投加量为 120 mg/L 、改性活性炭与 H_2O_2 的质量比为 1.0 时, 考察反应时间对 COD、色度和 A_{254} 去除率的影响, 结果见图 5。



a. COD



b. 色度

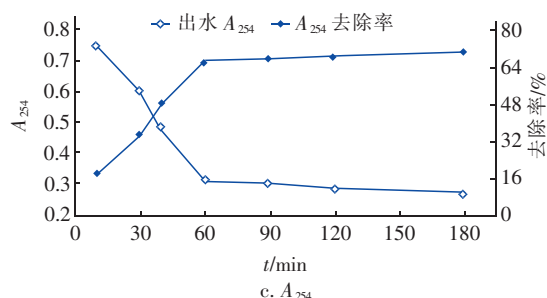


图5 反应时间对改性活性炭/H₂O₂ 处理 RO 浓水的影响

Fig.5 Effect of reaction time on modified activated carbon/H₂O₂ process treating RO concentrate

由图5可知,当反应时间由10 min增加至60 min时,对COD、色度和A₂₅₄的去除率随着反应时间的增加而快速增大。当反应时间>60 min时,去除效果基本保持稳定。当反应时间为60 min时,对COD、色度和A₂₅₄的去除率分别为54.4%、56.8%、65.5%。可见,能够被·OH氧化的有机物在60 min内被快速降解去除,继续增加反应时间难以明显提高·OH的氧化效果。因此,确定反应时间为60 min。

3 结论

改性活性炭/H₂O₂催化氧化工艺对焦化废水RO浓水的处理效果好、反应速度快、操作简单、催化剂可以重复利用。本试验中,在初始pH值为原水pH值、H₂O₂投加量为120 mg/L、改性活性炭与H₂O₂的质量比为1.0、反应时间为1 h的条件下,COD、色度和A₂₅₄由进水时的103 mg/L、103.3倍、1.021分别降至44 mg/L、39倍、0.309,去除率分别为57.3%、62.2%、69.74%,出水COD满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)中新建企业水污染物直接排放标准。由此可见,改性活性炭/H₂O₂催化氧化工艺在焦化废水RO浓水处理方面有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 阮燕霞,魏宏斌,任国栋,等. 双膜法深度处理焦化废水的中试研究[J]. 中国给水排水,2014,30(17):82-84.
Ruan Yanxia, Wei Hongbin, Ren Guodong, et al. Advanced treatment of coking wastewater by double membrane method [J]. China Water & Wastewater, 2014,30(17):82-84(in Chinese).
- [2] 周超,高学理,郭喜亮,等. 双膜法工艺处理回用焦化

废水的中试研究[J]. 现代化工,2012,32(8):81-84,86.

Zhou Chao, Gao Xueli, Guo Xiliang, et al. Pilot-plant test study on treating coking wastewater with double-membranes method [J]. Modern Chemical Industry, 2012,32(8):81-84,86(in Chinese).

- [3] 张国庆,梁文莲,张丕祥,等. 双膜法技术在焦化废水处理中的应用[J]. 云南化工,2010,37(2):87-90.
Zhang Guoqing, Liang Wenlian, Zhang Pixiang, et al. Double permeable membrane technology in coking wastewater treatment [J]. Yunnan Chemical Technology, 2010,37(2):87-90(in Chinese).
- [4] 张娜,王磊,丰娇,等. AC催化H₂O₂处理水中有机污染物的研究进展[J]. 材料导报,2013,27(8):8-12,24.
Zhang Na, Wang Lei, Feng Jiao, et al. Progress on degradation of organic pollutants in wastewater through activated carbon-hydrogen peroxide [J]. Materials Review, 2013,27(8):8-12,24(in Chinese).
- [5] 周丹,王春晖,赵永红. Fe/AC非均相Fenton体系降解BPA[J]. 环境工程学报,2014,8(12):5284-5288.
Zhou Dan, Wang Chunhui, Zhao Yonghong. Degradation of BPA by heterogeneous Fenton-like action using active carbon-Fe [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014,8(12):5284-5288(in Chinese).
- [6] 关晓雨. 非均相Fenton催化剂的制备及其催化性能研究[D]. 大庆:东北石油大学,2014.
Guan Xiaoyu. Study on Preparation and Catalytic Properties of Heterogeneous Fenton Catalysts [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2014 (in Chinese).



作者简介:赵宁华(1990-),男,河南周口人,硕士,工程师,主要研究方向为水和废水处理技术。

E-mail:767172374@qq.com

收稿日期:2019-05-15