



移动扫码阅读

郭一好,秦伟华,任明叶,等. Cu基催化剂臭氧氧化深度处理工业园区二级出水的研究[J]. 能源环境保护, 2022, 36(2): 45-51.

GUO Yihao, QIN Weihua, REN Mingye, et al. Advanced treatment of secondary effluent in industrial park by Cu-based catalytic ozonation[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(2): 45-51.

Cu基催化剂臭氧氧化深度处理工业园区 二级出水的研究

郭一好, 秦伟华, 任明叶, 卢宇为, 杨少霞*

(华北电力大学 水利与水电工程学院, 北京 102206)

摘要:采用浸渍法制备Cu基催化剂并将其用于催化臭氧化工艺,探讨了运行参数对工业园区二级出水处理效果的影响,利用三维荧光图(3D-EEM)分析了水质变化特征。结果表明:在单独臭氧氧化反应时间为60 min时,COD去除率及总氮(TN)去除率分别为29.7%和5.3%,芳香化程度 $SUVA_{254}$ 迅速从2.7 L/(mg·m)降至1.0 L/(mg·m);在Cu基催化剂投加量为100 g/L的条件下反应60 min时,COD去除率及TN去除率分别达到84.7%和19.8%, $SUVA_{254}$ 稳定在0.9 L/(mg·m);催化臭氧化反应20 min总荧光强度去除率达到89.5%。

关键词:催化臭氧化;Cu基催化剂;二级出水

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)02-0045-07

Advanced treatment of secondary effluent in industrial park by Cu-based catalytic ozonation

GUO Yihao, QIN Weihua, REN Mingye, LU Yuwei, YANG Shaoxia*

(School of Water Resources and Hydropower Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Cu-based catalyst prepared by impregnation method was used in the catalytic ozonation process. The influences of operating parameters on the treatment effect of secondary effluent in the industrial park was discussed. The three-dimensional emission electron microscope (3D-EEM) was used to analyze the variation characteristics of water quality. The result showed that when the reaction time of ozonation alone was 60 min, the removal rates of COD and total nitrogen (TN) were 29.7% and 5.3%, respectively, and $SUVA_{254}$ indicating the degree of aromatization decreased rapidly from 2.7 L/(mg·m) to 1.0 L/(mg·m). When the dosage of Cu-based catalyst was 100 g/L and the reaction time was 60 min, the removal rates of COD and TN reached to 84.7% and 19.8%, respectively, and $SUVA_{254}$ was stable at 0.9 L/(mg·m). The removal rate of total fluorescence intensity reached to 89.5% after catalytic ozonation reaction for 20 min.

Key Words: Catalytic ozonation; Cu-based catalyst; Secondary effluent

0 引言

工业园区是优化产业空间布局的有力措施和推动区域经济协调发展的重大力量,截至2018年

底,工业园区的工业产出值已占工业产出总值的一半以上^[1]。近年来,随着工业园区规模的进一步扩大,环境保护已成为工业园区的重要发展战略,尤其工业园区废水排放备受关注^[2]。一般而言,工业

收稿日期:2021-12-24;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07101003)

第一作者简介:郭一好(1994-),男,河南洛阳人,硕士在读,主要研究方向为水环境治理。E-mail:857388387@qq.com

通讯作者简介:杨少霞(1973-),女,内蒙古乌海人,博士,教授,主要研究方向为水环境污染控制技术。E-mail:yangshaoxia@ncepu.edu.cn

园区废水成分复杂、难降解有机物(ROMs)含量高以及可生化性差,经污水处理厂处理后其二级出水虽然已达到二级排放标准,但出水中仍含有大量难降解、有害有机物,这些物质对环境存在潜在危害,故二级出水还需进行深度处理,然后排入环境水体^[3-4]。

催化臭氧化是废水深度处理中较为清洁高效的高级氧化技术之一,具有反应迅速、二次污染小、操作简便等优点^[5],在一些废水的深度处理中得到了广泛的应用,包括垃圾渗滤液废水^[6]、煤液化废水^[7]、煤气化废水^[8]、印染废水^[9]和石油化工废水^[10]等二级出水。工业园区废水相较单一废水成分更复杂,因此,对工业园区生物处理后的二级出水进行深度处理的研究具有重大的实际意义。本文采用 Cu 基催化剂作为臭氧催化剂,对北京某工业园区二级出水进行深度处理,优化工艺参数,为催化臭氧化工艺在工业园区废水深度处理中的应用提供参考。

1 实验和方法

1.1 催化剂制备

实验中所用 Cu 基催化剂使用浸渍法制备。以商业 γ - Al_2O_3 小球为载体(直径 3~5 mm),经过去离子水洗涤、干燥,随后在 300 °C 下焙烧 3 h,除去杂质和残渣,得到活化 γ - Al_2O_3 备用。将适量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于去离子水中形成均相溶液,加入活化 γ - Al_2O_3 ,浸渍过夜,过滤、干燥后,在空气氛围下 550 °C 下焙烧 3 h 得到 Cu 基催化剂。其中,Cu 负载量为质量比 0.5%,Ce 和 La 的负载量均为质量比 0.2%。

1.2 废水水质

实验所用废水来自北京某工业园区生物处理后的二级出水,废水为淡黄色,存在少量悬浮颗粒物。水样经过 0.45 μm 水系膜过滤,置于 4 °C 下保存,其主要水质参数详见表 1。

表 1 实验用水水质参数

Table 1 Water quality parameters of experimental water

指标	数值
COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	77.8±3.2
TOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	27.0±1.5
TN/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	16.8±3.2
UV ₂₅₄ / cm^{-1}	0.725±0.032
NO_3^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	25.3±0.5
Cl^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1 600.0±15.0
SO_4^{2-} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	429.7±5.4
无机碳含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7.82±3.52
初始 pH	4.0±0.1

1.3 实验装置及运行参数

臭氧氧化实验采用半间歇式反应,在 500 mL 的柱状有机玻璃反应器中进行,反应器底部设有筛板,筛孔孔径 2 mm,每次处理废水量为 200 mL,反应装置图如图 1 所示。

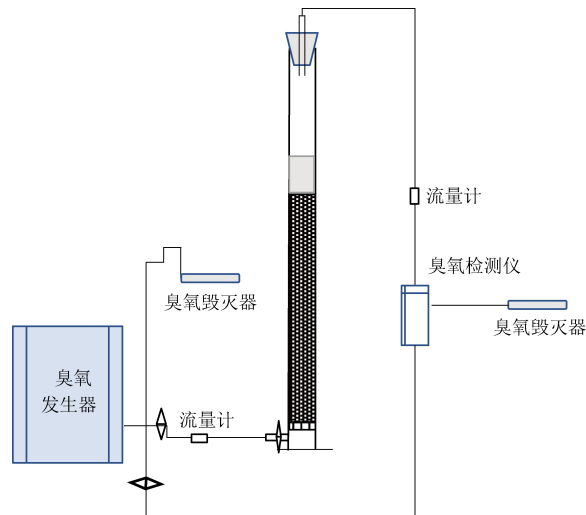


图 1 臭氧化实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of ozonation experimental device

进行催化臭氧化实验时,将 Cu 基催化剂填充在反应器底部,臭氧由臭氧发生器以干燥的空气为气源产生,达到稳定时,气相臭氧浓度为 70 mg/L ,从反应器底部通入。反应开始前先通空气进行催化剂吸附实验,30 min 后达到吸附解吸动态平衡,随后将气体分流,待臭氧浓度稳定后,打开臭氧开关,通入反应器。臭氧氧化反应时间为 60 min。采用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节废水的 pH 值,水样经 N_2 吹脱,过滤后分析。

1.4 分析方法

COD 采用《水质-化学需氧量的测定-快速消解分光光度法》(HJ/T 399—2007) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 快速消解法测定。废水总有机碳(TOC)、无机碳(IC)和总氮(TN)采用日本岛津总有机碳分析仪(TOC-CPH)在 720 °C 高温燃烧条件下测定,其中 TOC 采用 NPOC 法测定。废水中的无机离子 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 用离子色谱仪(Metrohm 761 compace IC)测定。采用 UV-2000 紫外-可见分光光度计进行测定废水中芳香类有机物(UV₂₅₄)。水质的三维荧光光谱分析(3D-EEM)采用 F-7000 荧光光度计进行测定。通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, Prodigy 7, Leeman, USA)检测水样中 Cu^{2+} 的浸出情况。臭氧浓度使用臭氧检测仪进行测定(北京山美水美有限责任公司)。

2 结果与讨论

2.1 单独臭氧化降解二级出水的性能

图 2 为单独臭氧处理二级出水的效果。由图 2(a)可知,单独臭氧氧化降解废水,在臭氧投加量分别为 0.84、2.10、3.36 g/h 下,反应 60 min,废水 COD 浓度从最初的 78.3 mg/L 分别降至 55.8、54.6、54.5 mg/L, COD 去除率均在 28.7% 以上。随着 O_3 投加量的增大,废水 COD 去除率并无明显增加,说明废水中难臭氧降解有机污染物占比较大,采用单独臭氧氧化处理无法得到快速高效地去除。

图 2(b)为不同臭氧投加量(0.84、2.10、3.36 g/h)下臭氧氧化二级出水反应过程中臭氧利用效率($\Delta COD/\Delta O_3$)。反应 60 min 时,臭氧利用效率分别为 0.005 67、0.002 31 和 0.001 36,臭氧投加

量为 0.84 g/h 时具有最高的臭氧利用效率,且明显高于其他臭氧投加量条件下的臭氧利用率。

图 2(c)为不同臭氧投加量下 UV_{254} 和 $SUVA_{254}$ 含量变化情况,结果表明,臭氧能够快速降低 UV_{254} 含量,反应 60 min,从 0.73 cm^{-1} 降至 $0.21\sim 0.24\text{ cm}^{-1}$ 之间, $SUVA_{254}$ 经过臭氧化后从 $2.7\text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$ 降低为 $1.0\text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$ 。

图 2(d)是不同臭氧投加量下,臭氧氧化二级出水 60 min 后废水 TOC 和 TN 的变化情况。反应 60 min 后,TOC 去除率最高仅为 12.3%。通常总氮(TN)在臭氧化过程中较难降解^[11],在本研究中,随臭氧的投加量及浓度的增大二级出水的 TN 去除率从 3.1% 到增大到 7.4%,平均去除率为 5.3%,与已发表研究结果基本一致^[11],单独臭氧化因其矿化率低,产生活性氧物种含量十分有限,故而对废水的降解效果有限。

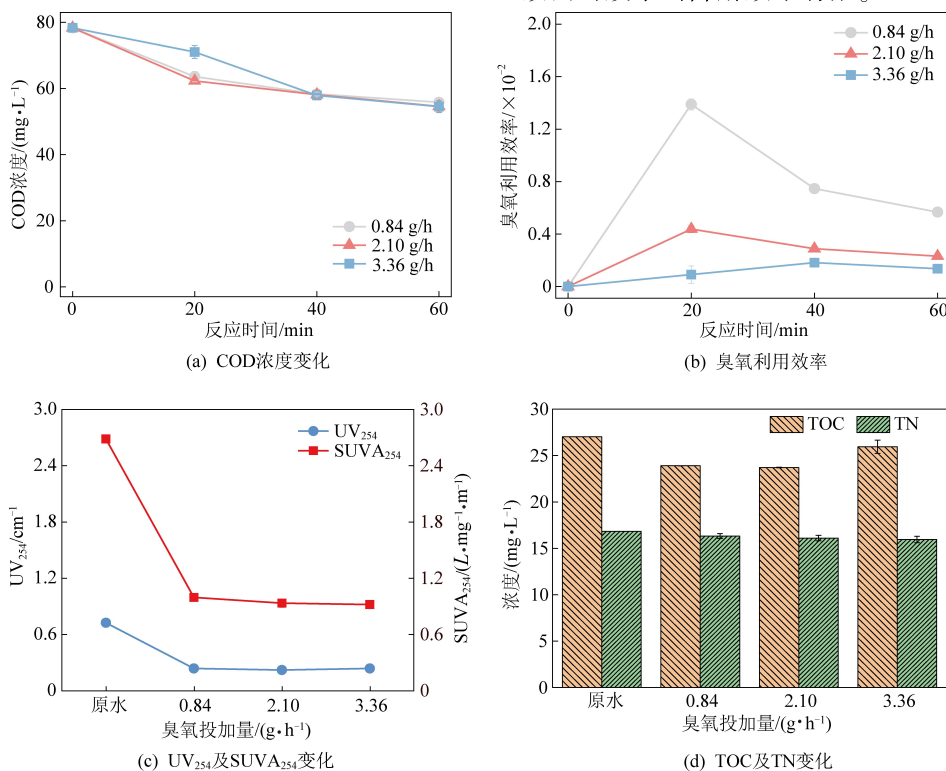


图 2 单独臭氧化对工业园区二级出水的处理效果(初始 pH=4.0)

Fig.2 Treatment effect of ozonation alone on secondary effluent in the industrial parks (initial pH=4.0)

2.2 催化臭氧氧化降解二级出水的性能

2.2.1 催化剂投加量的影响

单独臭氧化的特点是选择性氧化有机物^[12],故对二级出水中的污染物的去除效果较低(COD 去除率低于 30%)。图 3 探讨了不同 Cu 基催化剂投加量下催化臭氧化二级出水的性能。如图 3(a)所示,分别选取 50、100、200 g/L 共 3 个催化

剂投加量,反应 60 min 时,废水 COD 浓度分别为 14.0、12.0、17.6 mg/L,去除率最高为 84.7%。COD 去除率随催化剂投加量的增大先增大后减小。增加催化剂投加量提高了反应的活性位点数量,从而促进了臭氧分解产生氧化物物种(ROS),进而提高降解效率。但过量的催化剂也可能导致 ROS 快速产生后相互反应而猝灭,从而使得催化臭氧

氧化有机物的效率下降^[13]。

图 3(b) 为不同 Cu 基催化剂投加量下反应 60 min 后 UV_{254} 和 $SUVA_{254}$ 的变化情况, 相比单独臭氧氧化, 催化体系中 UV_{254} 进一步降低至 0.11 cm^{-1} , $SUVA_{254}$ 进一步降低至 $0.9 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$, 而催化剂投加量的进一步增加对 UV_{254} 和 $SUVA_{254}$ 去除无明显作用, 分别稳定在 0.11 cm^{-1} 和 $0.9 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$ 。

图 3(c) 为不同 Cu 基催化剂投加量下臭氧氧

化二级出水的 TOC 和 TN 的变化。结果表明, 加入 Cu 基催化剂后, 反应 60 min 时, 催化剂的加入使得矿化程度有了较大的提升, TOC 去除率达到 51.0%。且随着催化剂投加量的增大进一步提高, 200 g/L 催化剂投加量下达到 53.1%, 且园区二级出水的 TN 去除率可到达 19.8%, 相比单独臭氧体系也有了较大提升, Cu 基催化剂可以提高催化臭氧氧化体系的污染物降解效果。

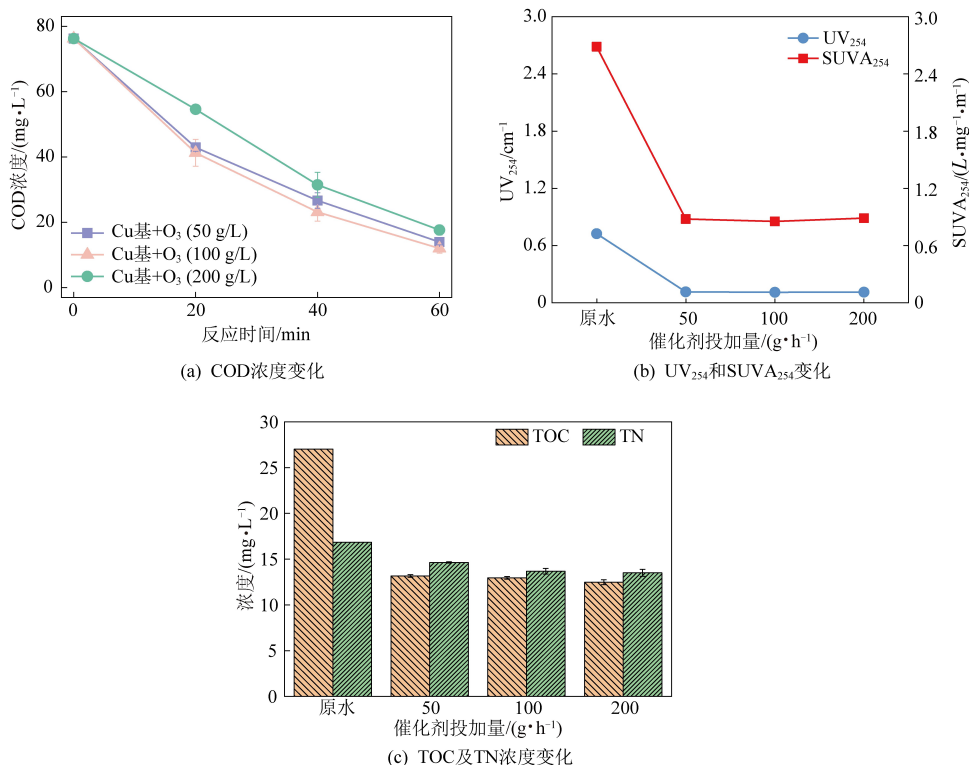


图 3 Cu 基催化剂投加量对催化臭氧氧化降解工业园区二级出水的影响 (臭氧投加量: 0.84 g/h , 初始 $\text{pH}=4.0$)

Fig.3 Effect of Cu-based catalyst dosage on catalytic ozonation degradation of secondary effluent in the industrial park (ozone dosage: 0.84 g/h , initial $\text{pH}=4.0$)

2.2.2 pH 的影响

为探讨 pH 对 Cu 基催化臭氧氧化对工业园区二级出水处理效果的影响, 在臭氧投加量为 0.84 g/h 、催化剂投加量为 100 g/L 的条件下, 调整二级出水废水 pH 分别为 4.0 、 7.0 、 9.0 , 开展催化臭氧氧化实验。由图 4(a) 可知, 随着 pH 的增大, 反应 60 min 时, 废水 COD 浓度呈减小趋势, 分别为 11.2 、 8.4 、 6.1 mg/L , 在碱性条件下体系 COD 去除率最高, 达到 92.2% 。碱性条件下由于 OH^- 的作用, 使得臭氧更加容易分解产生羟基自由基 ($\cdot \text{OH}$), 从而提高废水的 COD 去除效率。图 4(b) 表明, 随着 pH 的增大, UV_{254} 和 $SUVA_{254}$ 不随 pH 的改变而改变, 分别维持在 0.11 cm^{-1} 和 $0.9 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$ 。TOC 浓度进一步降低, pH = 9.0 时, 矿化率最高为

55.3% , 提升程度有限, TN 无明显变化 (图 4(c)), pH 对进一步提高废水污染物指标的效果有限。

2.2.3 催化臭氧氧化过程污染物变化

本研究通过三维荧光 (3D-EEM) 分析, 对单独臭氧氧化和催化臭氧氧化工业园区二级出水的荧光物质进行分析。根据文献, 对荧光图谱进行分区, 将荧光类物质划分为 R1-R5 共 5 类有机物, 分别为芳香类物质 I、芳香类物质 II、富里酸、可溶性微生物代谢物和腐植酸^[14]。研究废水中主要的污染物为芳香类物质 I、芳香类物质 II、和可溶性微生物代谢物。其中芳香类物质 R1 和 R2 大多具有生物毒性, 故此二类物质可用来表征解释废水的环境潜在影响, 而可溶性微生物代谢产物一般随环境毒性的增大而增大^[15]。

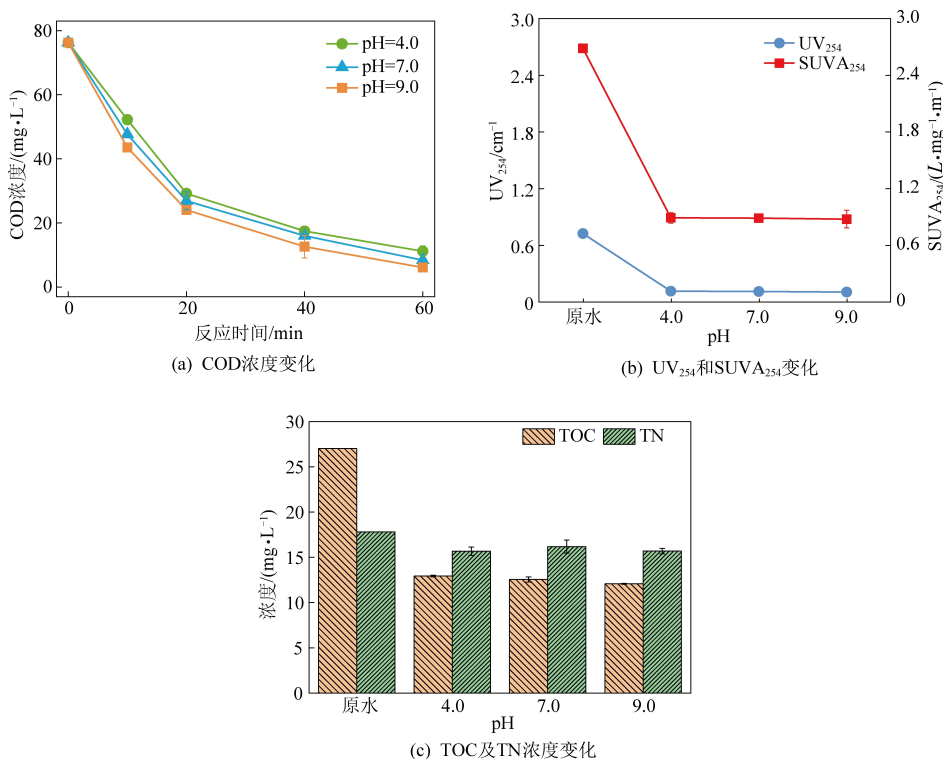


图4 不同 pH 对深度处理某工业园区二级出水降解效果的影响
(臭氧投加量:0.84 g/h, 催化剂投加量:100 g/L)

Fig.4 Effect of different pH on the degradation effect of advanced treatment of secondary effluent in the industrial park (ozone dosage:0.84 g/h, catalyst dosage:100 g/L)

对于单独臭氧化体系来说(图 5(b-c)),可以明显看到随着反应时间的进行,二级出水的荧光强度逐渐降低,反应 20 min 芳香类物质 I、芳香类物质 II 和可溶性微生物代谢物含量都大幅减低,如图 5(f)所示,反应 20 min 时,荧光物质总强度降低了 61.9%,其中芳香类物质的去除率为 49.2%,可溶性微生物代谢产物、富里酸和腐殖酸去除率分别为 62.5%、63.8%、67.9%。反应 60 min 时,荧光物质总强度进一步降低为 76.3%,其中芳香类物质的去除率为 66.8%,富里酸、可溶性微生物代谢产物和腐殖酸去除率分别为 83.6%、77.7%、80.2%。但 COD 结果表明,单独臭氧化体系反应 60 min 后,COD 去除率仅为 29.7%,这说明有相当一部分有机污染物并未表现出荧光特性,并且废水荧光物质有一部分是相对难降解的(主要仍为芳香类物质 I、芳香类物质 II、和可溶性微生物代谢物),反应结束时,仍表现出高的荧光特性。

对于催化臭氧化体系来说(图 5(d-e)),催化剂的加入显著提高了废水中荧光类有机物的去除。从图 5(f)可知,反应 10 min 总荧光强度降低了 86.5%,其中芳香类物质的去除率为 78.8%,富里酸、可溶性微生物代谢产物和腐殖酸去除率分别为 96.0%、87.1%和 90.1%。残留物质中芳香类物质 I、II 和可溶性微生物代谢产物仍是相对较难降解的物质。催化体系反应 20 min 后荧光强度去除率为 89.5%,其中芳香类物质、富里酸、可溶性微生物代谢产物和腐殖酸的去除率分别为 86.2%、100%、89.2%、92.2%。反应 60 min 后总荧光强度去除率达到 90.6%,其中芳香类物质的去除率为 93.4%,富里酸、可溶性微生物代谢产物和腐殖酸去除率分别为 100.0%、90.0%和 94.5%。此结果表明,Cu 催化剂催化臭氧化二级出水,能够迅速提高难降解物质的去除效率,Cu 基催化剂表现出好的催化性能,Cu 溶出在 0.2 mg/L 以内。

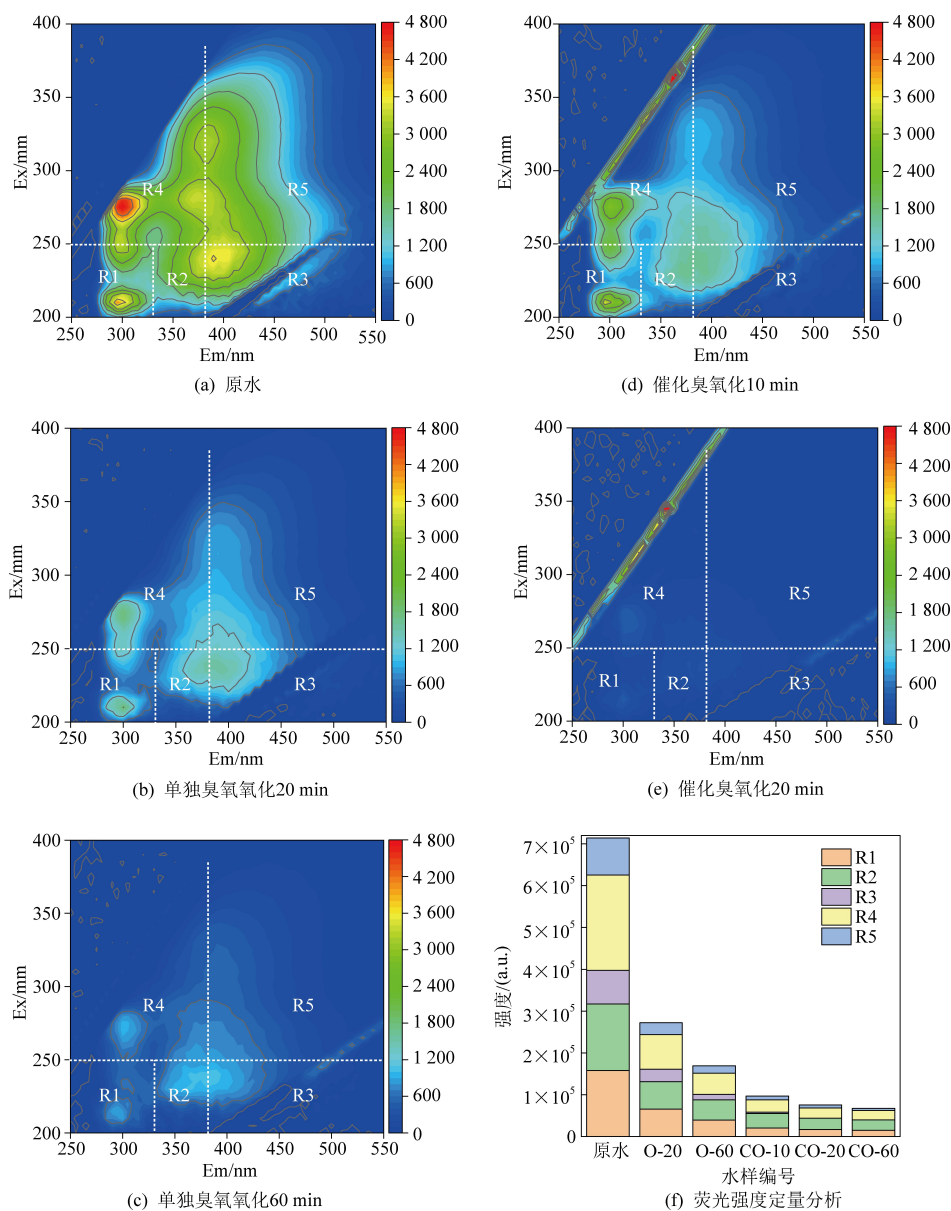


图5 单独臭氧和催化臭氧处理工业园区二级出水的三维荧光谱图

(臭氧投加量:0.84 g/h,催化剂投加量:100 g/L,初始 pH=4.0)

Fig.5 3D-EEM spectrums of secondary effluent in the industrial park treated by ozone alone and catalytic ozonation

(ozone dosage:0.84 g/h,catalyst dosage:100 g/L,initial pH=4.0)

3 结论

本研究开展了 Cu 基催化剂臭氧氧化深度处理某工业园区废水二级出水研究。结果表明,单独臭氧氧化反应 60 min 可达到 29.7% 的 COD 去除率,臭氧选择性去除二级出水中有机污染物,特别是芳香类物质,废水芳香化程度有明显降低, $SUVA_{254}$ 迅速从 2.7 L/(mg · m) 降至 1.0 L/(mg · m)。Cu 基催化臭氧氧化该园区二级出水过程中表现出好的催化性能,催化剂投加量为 100 g/L 时, COD 去除率最高可达 84.7%, $SUVA_{254}$ 稳定在 0.9 L/(mg · m), TN 去除率从 5.3% 进一步提高至

19.8%。3D-EEM 结果显示,单独臭氧氧化体系在反应 60 min 后,总荧光强度去除率为 76.3%,而 Cu 基催化臭氧氧化二级出水在 20 min 内的总荧光强度去除率即达 89.5%。

参考文献

- [1] GUO Y, TIAN J, ZANG N, et al. The role of industrial parks in mitigating greenhouse gas emissions from China [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (14): 7754-7762.
- [2] HU W Q, TIAN J P, LI X, et al. Wastewater treatment system optimization with an industrial symbiosis model: A case study of a Chinese eco-industrial park [J]. Journal of

- Industrial Ecology, 2020, 24 (6): 1338-1351.
- [3] ZHANG B, SHAN C, WANG S, et al. Unveiling the transformation of dissolved organic matter during ozonation of municipal secondary effluent based on FT-ICR-MS and spectral analysis [J]. Water Research, 2021, 188: 116484.
- [4] 孙光溪, 田哲, 丁然, 等. 典型行业高浓度难降解工业废水深度处理技术研究进展 [J]. 环境工程, 2021, 39 (11): 16-27+134.
- [5] ZHANG Y, AN Y, LIU C, et al. Catalytic ozonation of emerging pollutant and reduction of toxic by-products in secondary effluent matrix and effluent organic matter reaction activity [J]. Water Research, 2019, 166: 115026.
- [6] 贺阳. 2 种深度氧化技术在工业废水处理中的应用实例比较 [J]. 工业水处理, 2020, 40 (1): 108-111.
- [7] 薛飘. 催化氧化技术在煤直接液化污水处理中的工业应用 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2019 (3): 57-59+63+58.
- [8] HAN H, ZHUANG H. Heterogeneous catalytic ozonation of COD and quinoline from coal gasification wastewater secondary effluent with carbon supported copper oxides as catalyst [A]. Proceedings of the International Conference on Energy Engineering and Environmental Engineering (ICEEEE 2013) [C]. Hangzhou, PEOPLES R CHINA, 2013: 379-382.
- [9] 周迎科, 夏广洁, 冯雷. 臭氧氧化技术在印染废水回用系统中的应用 [J]. 中国给水排水, 2017, 33 (11): 64-67.
- [10] TENG Y, YAO K, SONG W, et al. Preparation and characterization of Cu-Mn-Ce@-Al₂O₃ to catalyze ozonation in coal chemical wastewater-biotreated effluent [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16 (8): 1439.
- [11] 程晓东, 马和旭, 陈天佐, 等. 三聚氰酸的次氯酸钠氧化研究 [J]. 当代化工, 2021, 50 (6): 1370-1373.
- [12] GUO Z, ZHANG Y, WANG D. A core-shell Mn-C@Fe nanocatalyst under ozone activation for efficient organic degradation: Surface-mediated non-radical oxidation [J]. Chemosphere, 2021, 281: 130895.
- [13] YAN Z, ZHU J, HUA X, et al. Catalytic ozonation for the degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution using catalystbased on copper and manganese [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 272: 122856.
- [14] OUYANG H, XIAO J R, LIN X Y, et al. Compositional characteristics of dissolved organic matter in water treatment systems of water source heat pump based on three-dimensional fluorescence analysis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38 (4): 1146-1152.
- [15] YANG Y Y, YANG C C, WEI X, et al. The release and removal of sludge toxicity by different disintegration methods [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 278: 123578.