



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180346

数字出版日期: 2019-12-18; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20191218.1723.006.html>

氧化铜催化臭氧氧化模拟费托合成废水

任慧宇, 张鸿敏, 贾青竹
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

摘要: 费托合成废水 COD 高达 40~60 g/L, pH 低至 2~3, 必须采用化学方法进行预处理才能有效续接生物处理方法. 本研究利用氧化铜对模拟费托合成废水进行臭氧催化氧化降解实验, 考察单独臭氧氧化、催化臭氧氧化、催化剂投加量、初始 COD 对模拟费托合成废水 COD 去除率的影响, 并对 COD 的降解动力学进行分析. 实验结果表明: 对于 COD 的定量分析, 与分光光度法相比, 重铬酸钾滴定法测定 COD 的精确性比较高; 单独氧化铜吸附和单独臭氧氧化对模拟废水 COD 的去除率为 20%~30%; 采用氧化铜和臭氧组合工艺, 对模拟费托合成废水 COD 的去除率较高. 当 COD 初始值为 1 000 mg/L 时, 氧化铜投加量为 1 g/L, 反应 120 min 后对模拟费托合成废水的 COD 去除率达到 76.62%; 随着初始 COD 浓度的提高, COD 的绝对降解量也成比例逐渐增大. CuO/O₃ 体系氧化机制分析表明, ·OH 对模拟费托合成废水中小分子有机酸醇的去除发挥了主要作用. 动力学分析结果表明, 采用氧化铜催化臭氧氧化工艺, 模拟费托合成废水 COD 的降解过程符合准一级动力学方程, 相关性系数高达 0.97 以上.

关键词: 费托合成废水; 臭氧; 氧化铜; 重铬酸钾滴定法

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2020)02-0040-05

Ozonating Simulated Fischer-Tropsch Synthetic Wastewater with Copper Oxide

REN Huiyu, ZHANG Hongmin, JIA Qingzhu

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Owing to the high COD concentration of 40-60 g/L and the low pH value of 2-3, Fischer-Tropsch wastewater should be pretreated with chemical technology first, and then the biological treatment. In this study, oxidation degradation of simulated Fischer-Tropsch wastewater was carried out through catalytic ozonation with copper oxide (CuO). The effects of ozone oxidation alone, catalytic ozone oxidation, CuO catalyst dosage and initial COD concentration on the COD removal rate of simulated Fischer-Tropsch wastewater were investigated, and the degradation kinetics of COD concentration was analyzed. Results show that, so far as the quantitative analysis of COD is concerned, the potassium dichromate titration method is more accurate than the spectrophotometry method in determining the concentration of COD. The removal efficiency of COD in simulated wastewater by CuO adsorption or ozone oxidation alone is from 20% to 30%, while, in the CuO/O₃ system, the removal efficiency of COD is increased greatly. The removal efficiency of COD in simulated wastewater reaches 76.62% after 120 minutes of reaction, when the initial COD value is 1 000 mg/L and the CuO dosage 1 g/L. Moreover, the absolute degradation of COD increases proportionally with the increase of the initial COD concentration. The oxidation mechanism of CuO/O₃ system shows that ·OH plays a major role in the removal of small organic acids in simulated Fischer-Tropsch wastewater. Kinetic analysis results indicate that the degradation process of COD in Fischer-Tropsch synthetic wastewater is based on quasi-first-order kinetic equation with the correlation coefficient of 0.97 or more.

收稿日期: 2018-10-09; 修回日期: 2018-11-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21676203)

作者简介: 任慧宇(1993—), 女, 河北沧州人, 硕士研究生; 通信作者: 贾青竹, 教授, jiaqingzhu@tust.edu.cn

Key words: Fischer-Tropsch synthetic wastewater; ozone; copper oxide; potassium dichromate titration

煤炭液化制油是我国能源发展的战略需求^[1]。费托(Fischer-Tropsch)合成反应是煤炭间接液化工艺的核心组成部分;该过程是以合成气(CO + H₂)为原料,生产各种烃类和含氧有机物;但是生产 1 t 烃类产物将产生 1 ~ 1.3 t 的合成废水^[2]。费托合成废水不仅水量大,而且有机物种类复杂,高 COD、低 pH(2 ~ 3)的特点导致费托合成废水的产业化达标处理有一定难度^[3]。因此,为了提高废水的可生化性,降低废水的原始 COD,通常需要采用物理化学法进行预处理才能有效进行后续的生化法处理过程。

目前,针对费托合成废水,研究者常用的预处理方法包括铁碳微电解^[4]、芬顿氧化^[5]和混凝沉淀法等。铁碳微电解和芬顿氧化方法的共性是利用原有废水的低 pH 条件,废水的 COD 去除率达到 20% ~ 30%,但是废水在后续加碱中和沉淀池中会产生大量铁泥。同时,由于原废水的 COD 过高,芬顿氧化过程中需要消耗大量的双氧水,导致废水处理成本过高,该技术很难产业化应用。

作为一种高级氧化技术,臭氧氧化技术可以氧化水中大部分有机物^[6],对于含有双键和苯环的有机污染物,臭氧对其氧化能力强,并且无二次污染。但是,由于臭氧的选择性氧化,单独臭氧氧化过程中臭氧的利用率较低;同时,存在有机物氧化分解不彻底的局限性,致使单一的臭氧氧化技术很难应用到实际高浓度有机废水处理工程中^[7]。金属催化臭氧氧化是近些年来发展起来的一种氧化技术,它能够克服臭氧直接氧化的局限性,通过催化剂能够产生氧化能力更强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)降解有机物,可提高有机污染物的矿化率^[8-9]。党楠楠等^[10]利用半焦催化臭氧氧化可以去除 97% 的酸性品红染料废水;孙亚茹等^[11]利用载锰活性炭催化臭氧氧化草酸废水,在 60 min 内草酸去除率可以达到 91.2%;杨郭等^[12]利用 CeO₂-活性炭催化臭氧氧化去除草酸废水也取得了良好的效果。但是,目前臭氧催化氧化处理费托合成废水的研究尚未见报道。

本工作利用臭氧催化氧化方法对模拟费托合成废水进行处理研究,以 COD 的去除率为考察目标,确定了实验定量分析 COD 的精度和可靠性,考察不同催化剂投加量、原水 COD 对废水处理的影响,并对其动力学过程进行分析,为费托合成废水的工业化处理提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验用模拟废水

本实验用水为人工配制的模拟费托合成废水,废水组成根据中科院山西煤化所费托合成废水成分的测定结果进行配制,模拟废水的 COD_{Cr} 约为 53 g/L,废水主要组成见表 1。

表 1 模拟费托合成废水主要成分

Tab.1 Main components of simulated Fischer-Tropsch synthetic wastewater

成分	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	成分	质量浓度/(mg·L ⁻¹)
甲醇	5 819	丙酮	802
乙醇	13 222	乙酸	6 122
正丁醇	1 902		

在臭氧氧化条件摸索实验过程中,将原始模拟费托合成废水进行了稀释处理,稀释后废水的 COD 为 1 000 mg/L。在此基础上,本研究进一步考察了初始 COD(1 000 ~ 20 000 mg/L)对费托合成废水 COD 去除率的影响。由于原始废水 COD 浓度过高(53 g/L),作者建议实际废水处理工艺的部分出水可以作为循环水对原废水进行稀释。因此,实验中的最高 COD 浓度设定为 20 000 mg/L。

1.2 实验试剂和仪器

硫酸汞,分析纯,国药试剂有限公司;氧化铜、硫酸银、98%浓硫酸、重铬酸钾、邻菲罗啉、硫酸亚铁、硫酸亚铁铵、甲醇、乙醇、正丁醇、丙酮、冰乙酸,分析纯,光复精细化工有限公司;超纯水,实验室自制。

臭氧发生器,青岛萌发科技服务有限公司;Thermoreaktor CR 2200 型消解仪,德国 WTW 公司;T6 新世纪型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 催化臭氧氧化实验方法

实验装置图如图 1 所示。取一定浓度的模拟废水 100 mL,加入购买的 CuO 粉末 0.1 g,开启臭氧发生器进行曝气(O₃产量为 10 g/h),反应一定时间后取样,样品经 COD 消解仪在 148 °C 下消解 120 min 并恢复至室温后,测定 COD,计算 COD 去除率。

本实验分别采用紫外可见分光光度法和重铬酸钾滴定法对 5 个平行模拟废水样品进行 COD 测定分析。紫外可见分光光度法采用外标法测定 445 nm 波

长下消解液的吸光度值,重铬酸钾滴定法使用硫酸亚铁铵溶液滴定消解液。

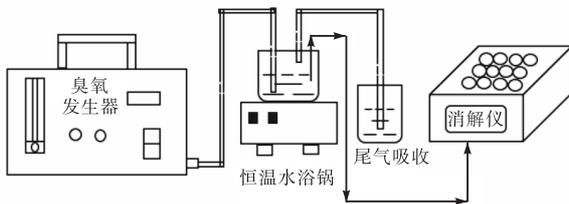


图1 臭氧催化氧化装置

Fig. 1 The ozone catalytic oxidation device

2 结果与讨论

2.1 定量分析精确度评价

通过使用两种不同分析方法对 COD 进行测定,对测定结果进行精确度评价,实验结果和误差分析见表 2。由表 2 可知:对于 5 个平行样品,在利用紫外可见分光光度法测定 COD 时,样品的平行性不是很好,相对标准偏差为 7.20%。而利用重铬酸钾滴定法测定 COD 时,测定的相对标准偏差较小,为 1.11%,精确度较高。

表 2 不同 COD 测定方法的相对标准偏差分析

Tab. 2 Analysis of relative standard deviation of different determining methods for COD

样品	COD/(mg·L ⁻¹)	
	紫外可见分光光度计法	重铬酸钾滴定法
平行样 1	225.57	205.57
平行样 2	190.21	203.47
平行样 3	192.32	202.14
平行样 4	200.43	204.14
平行样 5	211.60	205.21
平均值	204.03	204.11
标准偏差	13.13	1.24
相对标准偏差/%	7.20	1.11

紫外可见分光光度法测定 COD 的优点是试剂消耗少,测定速度快;但是,使用紫外可见分光光度法定量测定 COD 时,当试样中的 COD 为 15 ~ 250 mg/L,在 445 nm 波长下测定重铬酸钾未被还原的六价铬以及被还原产生的三价铬的两种铬离子的总吸光度;试样中 COD 与六价铬的吸光度减少值成正比,与三价铬的吸光度增加值成正比,与总吸光度减少值成正比,将总吸光度换算成试样的 COD。由此可见,紫外可见分光光度法测定 COD 过程中系统误差影响较大。因此,在后续的实验中,COD 测定均采用重铬酸钾滴定法。

2.2 不同体系对模拟费托合成废水的去除效果

催化臭氧氧化体系包含臭氧的直接氧化作用,催化剂的吸附作用和催化剂的催化作用。为了考察不同体系对模拟费托合成废水的降解效果,针对初始 COD 为 1 000 mg/L 的模拟废水,利用 CuO 作为催化剂(1 g/L),考察催化剂的吸附效果、单独臭氧的氧化效果和催化剂催化臭氧氧化目标废水的效果,实验结果如图 2 所示。由图 2 可知:单独 CuO 催化剂对模拟费托合成废水的 COD 有一定的吸附作用,并且在 120 min 达到平衡,120 min 时 COD 的吸附去除率为 20.91%。单独臭氧氧化作用对模拟费托合成废水的 COD 去除率较低,120 min 时 COD 去除率为 35%左右。因此,对单独臭氧+单独 CuO 催化剂的效果进行机械叠加,120 min 时 COD 去除率为 55%左右(对应图 2 中的 CuO+O₃)。在 CuO 催化臭氧(CuO/O₃)体系中,COD 去除率有显著提升,120 min 时高达 76%以上,由此表明,在该体系中 CuO 有显著的催化作用。在 CuO/O₃ 体系中,反应 90 min 时废水中 COD 去除率为 68.83%,反应 120 min 时废水 COD 去除率为 76.62%,在此 30 min 内 COD 去除率的提高量为 7.79%。考虑到反应周期和实际运行反应器大小设计,选定 120 min 为实际反应时间。

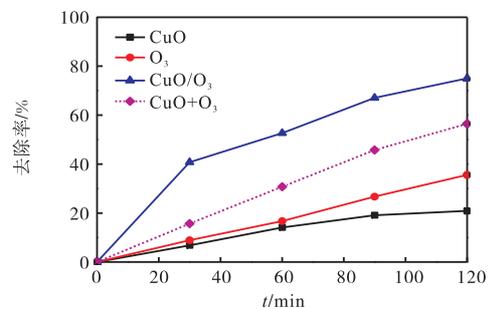


图 2 不同体系中模拟费托合成废水 COD 去除效果

Fig. 2 COD removal efficiency of simulated Fischer-Tropsch synthetic wastewater in different systems

O₃ 与废水中有机物的反应主要有两种途径:

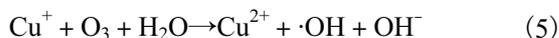
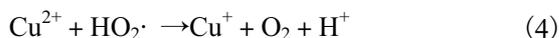
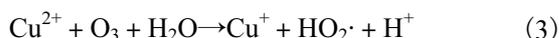
其一,O₃ 与有机物直接发生氧化反应,臭氧分子与有机物的直接反应主要发生在含有双键、苯环、胺以及硫化物等有机物上^[13],通常情况下,臭氧将大分子有机物氧化分解成小分子有机酸,比如乙酸等。该过程反应速率较慢,并且对有机物有一定的选择性,很难实现完全矿化。

其二,在催化剂作用下,O₃ 分子在水环境中经催化分解产生·OH(式(1)),·OH 的氧化能力强($E_0 = 2.8 \text{ V}$),反应迅速,并且对有机物没有选择性,能够实

现对有机物的彻底氧化.



本实验反应体系中,费托合成废水中主要组成为甲醇、乙醇和乙酸等小分子有机物,与臭氧的直接反应活性较低,因此单独臭氧氧化过程中废水 COD 的去除效率较低.而在CuO/O₃体系中,CuO作为一种过渡金属催化剂,促进臭氧分解产生·OH,且Cu²⁺/Cu⁺能促进氧化还原反应的持续进行(式(2)一式(5))^[14].·OH具有强氧化能力,因此CuO/O₃体系能有效促进污染物的降解.



2.3 催化剂投加量的影响

催化剂投加量直接影响着污染物的去除率.本研究在COD为1000 mg/L的条件下通入臭氧120 min,考察催化剂投加量对模拟费托合成废水降解的影响,实验结果如图3所示.

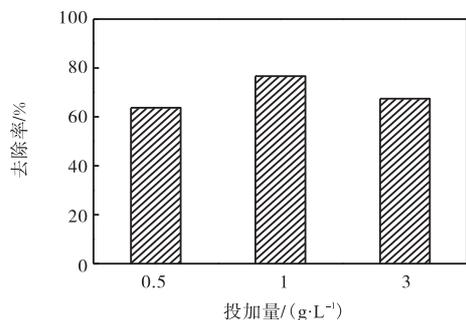


图3 催化剂投加量对模拟费托合成废水 COD 去除率的影响

Fig. 3 Effect of catalyst dosage on COD removal efficiency of simulated Fischer-Tropsch synthetic wastewater

由图3可知:在初始COD为1000 mg/L的条件下,随着催化剂投加量的增加,模拟费托合成废水的去除率呈现先升高后降低的趋势.

Zhao等^[15]认为臭氧分子催化产生的·OH可以与催化剂表面的含氧基团通过氢键、静电作用力等形成五元环,然后通过电子转移的方式分解形成自由基,催化剂表面形成的自由基主要为·OH.臭氧通入量一定时,随着催化剂的增加,臭氧与催化剂的接触频率增加,更多的臭氧被催化产生·OH,提高了臭氧的利用率,从而促进了目标污染物的降解.然而,当催化剂投加量过量时,目标污染物的去除率呈现下降的趋

势,原因可能是当氧化铜投加量持续增加,释放的Cu²⁺的量继续增大,生成的一部分氧化性自由基可能来不及与污染物反应就发生了自我淬灭^[16],导致COD去除率稍有下降.所以,本实验体系确定催化剂的最优投加量为1 g/L.

2.4 初始COD浓度的影响

为考察初始COD浓度对臭氧催化氧化模拟费托合成废水的影响,选定催化剂的投加量为1 g/L,对不同初始COD质量浓度(1000~20000 mg/L)的模拟废水进行降解实验,反应时间为120 min,实验结果如图4所示.

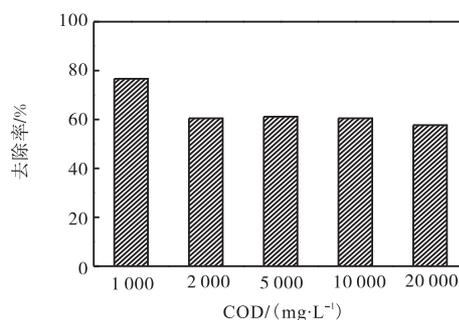


图4 不同初始浓度对模拟费托合成废水 COD 去除率的影响

Fig. 4 Effect of different initial concentration on COD removal efficiency of simulated Fischer-Tropsch synthetic wastewater

由图4可知:当初始COD质量浓度为1000 mg/L时,CuO催化臭氧氧化模拟费托合成废水的COD去除率可以达到76.62%,当COD浓度升高,模拟费托合成废水的COD去除率下降.

事实上,废水COD初始浓度的增加导致去除率下降,但是当COD质量浓度从2000 mg/L升高到20000 mg/L时,COD去除率的变化并不明显,COD去除率的下降程度并未和初始COD浓度的上升程度呈反比关系,即初始浓度成倍提高,去除率下降有限,未成比例.

不同初始COD浓度对模拟费托合成废水COD去除量的影响如图5所示.由图5可知:在投加等量催化剂的条件下,模拟费托合成废水COD的去除量与初始COD浓度呈现良好线性关系(相关性系数 $R^2 = 0.9993$),即随着COD浓度的升高,CuO催化臭氧氧化降解COD的量也成倍增加.这意味着实际COD被去除的量随着废水初始浓度的增加而增加,反应液中的COD浓度大小是整个催化反应过程的主要推动力.

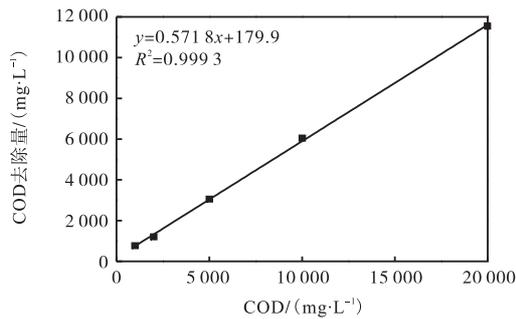


图5 不同初始浓度对模拟费托合成废水 COD 去除量的影响

Fig. 5 Effect of different initial concentration on COD removal in simulated Fischer-Tropsch synthetic wastewater

表3 不同初始 COD 浓度模拟费托合成废水的降解动力学

Tab. 3 Degradation kinetics of simulated Fischer-Tropsch synthetic wastewater with different initial COD concentration

初始 COD/(mg·L ⁻¹)	降解率/%	准一级动力学方程	动力学常数/(min ⁻¹)	半衰期/min	R ²
1 000	76.62	y = 0.011 7 x + 0.085 2	0.011 7	59.23	0.98
2 000	60.50	y = 0.007 6 x + 0.073 9	0.007 6	91.18	0.97
5 000	61.11	y = 0.007 4 x + 0.078 3	0.007 4	93.65	0.97
10 000	60.50	y = 0.007 6 x + 0.073 9	0.007 6	91.18	0.97
20 000	57.73	y = 0.007 1 x + 0.019 6	0.007 1	97.61	0.99

在本实验体系中, COD 为 20 000 mg/L 的费托合成废水 (100 mL) 所需理论臭氧流量为 4 g/h, 而实际臭氧流量为 10 g/h, 远远大于理论臭氧投加量, 因此, 可以忽略臭氧流量对反应动力学的影响. 由表 3 可知: 当初始 COD 质量浓度由 1 000 mg/L 升高到 20 000 mg/L 时, 动力学常数由 0.011 7 min⁻¹ 降低到 0.007 1 min⁻¹, 半衰期由 59.23 min 上升到 97.61 min, 表明随着 COD 浓度的升高, 目标污染物的降解速率逐渐降低. 不同 COD 浓度的动力学方程的相关性系数均能达到 0.97 以上, 说明氧化铜催化臭氧氧化对模拟费托合成废水的降解过程符合准一级动力学.

3 结 论

(1) 模拟费托合成废水中的小分子有机酸和醇导致单独臭氧氧化过程中 COD 去除率很低; CuO/O₃ 对模拟废水 COD 的去除有协同促进作用, 投加 1 g/L 催化剂对模拟费托合成废水 COD (1 000 mg/L) 的去除率高达 76.62%, 对于高浓 COD (20 000 mg/L) 的去除率也达 57.73%, 氧化铜催化臭氧氧化对费托合成废水的处理具有可行性.

(2) 模拟费托合成废水 COD 的去除量与初始 COD 浓度之间呈现良好线性关系, 有机物在催化剂表面的吸附可能更符合分配平衡理论, 而非催化剂表

面竞争吸附理论. 在本实验体系中, 废水 COD 的去除量与初始 COD 浓度之间呈现良好线性关系, 有机物在催化剂表面的吸附可能更符合分配平衡理论, 即分配平衡过程仅仅与溶液中的 COD 浓度大小有关, 并且有机物在催化剂表面也不存在竞争吸附关系. 因此, 单纯利用催化剂表面竞争吸附理论并不能较好地解释这一现象.

2.5 动力学分析

为了进一步探究不同初始 COD 浓度对模拟费托合成废水降解的影响, 本实验在投加 1 g/L 催化剂的条件下分析了 COD 降解过程, 并建立了准一级动力学方程, 结果见表 3.

面竞争吸附理论.

(3) 氧化铜催化臭氧氧化处理模拟费托合成废水, COD 的降解过程符合准一级动力学方程, 相关性系数达 0.97 以上.

参考文献:

- [1] 李文华. 新时期国家能源发展战略问题研究[D]. 天津:南开大学, 2013.
- [2] 段锋. 费托合成废水分离处理技术研究进展[J]. 煤质技术, 2017(6): 5-8.
- [3] 徐浩. 零价铁强化厌氧处理煤化工费托合成废水的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.
- [4] Wang D, Ma W, Han H, et al. Enhanced anaerobic degradation of Fischer-Tropsch wastewater by integrated UASB system with Fe-C micro-electrolysis assisted[J]. Chemosphere, 2016, 164: 14-24.
- [5] Wu L, Ren Y X, Dong G Y, et al. Study on Fischer-Tropsch synthesis waste water treatment by Fenton-UASB-Biological contact oxidation[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2010, 38(4): 508-512.
- [6] 王洋洋. 臭氧-粉煤灰联合氧化体系中粉煤灰改性研究[D]. 保定:华北电力大学, 2016.
- [7] Wang D, Ma W, Han H, et al. Enhanced treatment of

(下转第 56 页)

- [15] 崔双科, 王志刚, 强雪妮, 等. 改进的分光光度法测定退浆废水中的 PVA 含量[J]. 西安工程大学学报, 2014, 28(1): 68-71.
- [16] Zhu X Y, Chen X J, Yang Z M, et al. Investigating the influences of electrode material property on degradation behavior of organic wastewaters by iron-carbon micro-electrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 46-54.
- [17] 蒋霞, 杨智迪, 徐岗, 等. 印染废水的铁碳微电解预处理工艺[J]. 印染, 2015(19): 38-41.
- [18] 曹立伟, 张淑娟, 张有智, 等. 微电解填料的研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(6): 13-17.

责任编辑: 周建军

(上接第 44 页)

- Fischer-Tropsch (F-T) wastewater by novel anaerobic biofilm system with scrap zero valent iron (SZVI) assisted[J]. Biochemical Engineering Journal, 2017, 117: 66-76.
- [8] 郝子兴, 杨文玲. 催化臭氧化处理抗生素废水催化剂的制备[J]. 水处理技术, 2018, 44(3): 39-44.
- [9] 杨霞珍, 刘化章, 唐浩东, 等. Fe、Co 基费托合成催化剂助剂研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(8): 867-870.
- [10] 党楠楠, 蔡会武, 朱金萌, 等. 半焦催化臭氧化模拟酸性品红染料废水[J]. 水处理技术, 2013, 39(7): 39-41.
- [11] 孙亚茹, 黄远星. 载锰污泥活性炭催化臭氧化草酸废水的研究[J]. 水资源与水工程学报, 2016, 27(6): 101-107.
- [12] 杨郭, 曾凡炎, 王淑静, 等. CeO₂-活性炭催化臭氧化降解水中草酸的研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(8): 55-59.
- [13] Von G U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467.
- [14] 周午阳, 张朝升, 孙志民, 等. Cu²⁺助芬顿法处理高浓度邻苯二甲酸二甲酯废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2789-2794.
- [15] Zhao L, Ma J, Sun Z, et al. Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2009, 89(3): 326-334.
- [16] 马莹莹, 吴跃辉, 李锦卫, 等. 镀铜废水中 Cu²⁺-H₂O₂ 体系氧化降解硝基苯[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4775-4782.

责任编辑: 周建军

(上接第 50 页)

- 京: 科学出版社, 2006.
- [21] 傅建顺, 周展云. 含金矿物的氰化浸取动力学[J]. 华东理工大学学报, 1990(2): 145-151.
- [22] 李浩然, 冯雅丽, 罗小兵, 等. 湿法浸出粘土矿中钒的动力学[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(6): 1181-1184.
- [23] Tian Jun, Yin Jingqun, Chi Ruan, et al. Kinetics on leaching rare earth from the weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium sulfate solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 101(3/4): 166-170.

责任编辑: 周建军