



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201906076

中图分类号 X703

文献标识码 A

马栋, 段锋. 煤化工高盐废水臭氧催化氧化脱除 COD[J]. 环境工程学报, 2020, 14(4): 984-992.

MA Dong, DUAN Feng. COD removal from high-salt wastewater in coal chemical industry by ozone catalytic oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(4): 984-992.

煤化工高盐废水臭氧催化氧化脱除 COD

马栋^{1,2,*}, 段锋³

1. 煤炭科学技术研究院有限公司煤化工分院, 北京 100013

2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013

3. 中国科学院过程工程研究所环境技术与工程研究部, 北京 100190

第一作者: 马栋(1992—), 男, 硕士, 研究实习员。研究方向: 废水处理和催化剂研发。E-mail: 1054140162@qq.com

*通信作者

摘要 针对煤化工高盐废水中有机物难降解问题, 采用浸渍-煅烧法制备了负载有活性金属氧化物的活性氧化铝型催化剂, 探索催化剂的制备工艺和反应操作条件对废水 COD 去除率的影响。结果表明: 活性氧化铝载体催化性能优于陶粒, 活性氧化铝负载 Cu、Mn、Ni 的催化活性较高, 将 2 种活性组分进行组合制得的 $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在经过 60 min 的臭氧催化氧化后, COD 的去除率可达 51.3%; 利用 BET、SEM-EDS、XRD 对催化剂进行了表征和分析, Mn、Ni 成功负载到活性氧化铝表面和孔隙内, 2 种元素负载量摩尔比约为 2:1, 且主要以氧化物形式存在; 通过计算臭氧利用效率, 发现 $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 臭氧催化氧化的 η 值低于单独的臭氧氧化, 这意味着通过 $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可以有效地将臭氧分解成活性氧; 通过优化臭氧和催化剂投加量后发现, 在臭氧为 $350 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 、催化剂投加量为 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水中, 反应 180 min 后, COD 去除率可达到 72.3%; 在连续进行 4 h 的臭氧催化氧化实验后, $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稳定性和重复利用性均较好, COD 去除率能维持在约 42%, 锰、镍离子的溶出量均小于 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以上研究结果可为高效的臭氧催化体系在煤化工高盐废水处理领域的应用提供参考。

关键词 煤化工高盐废水; $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; COD 去除率; 臭氧催化氧化

近年来, 难降解有机污染物的降解问题引起了人们的广泛关注, 因为它们对自然环境和人类健康造成了极大的危害^[1]。特别是, 煤化工生产过程产生的高浓度盐水中含有大量的难降解的有机物(如 PAHs、杂环化合物等), 这些物质通常具有复杂的芳族分子结构, 这使得它们更稳定并且更难以降解。如果不加以处理, 这些有害物质会引起某些健康危害和环境污染^[2]。虽然传统的处理技术, 如物理吸附^[3-4]、化学氧化^[5]和生物方法^[6], 已经研究从废水中去除难降解有机物, 但许多问题仍然是不可避免的, 如二次污染^[7]和伴随污染物的生物降解延迟^[8]。高级氧化过程(AOPs), 定义为利用羟基($\cdot\text{OH}$)进行氧化的那些技术^[9-10], 在过去几十年中, 这些技术在废水处理技术的研究中受到越来越多的关注。这些过程(如光催化氧化, 芬顿化学和臭氧催化氧化^[11-12])已成功应用于去除或降解顽固污染物, 或用作预处理将污染物转化为短链化合物, 然后再通过常规或生物方法处理^[13]。其中之一的经典方法是非均相臭氧催化氧化工艺, 它利用不溶性催化剂对有机污染物进行氧化还

收稿日期: 2019-06-19; 录用日期: 2019-10-21

基金项目: 中国煤炭科工集团科技创新基金资助项目(2018MS002)

原和矿化,臭氧催化氧化因其效率高、操作简单而被认为是一种很有前途的工艺^[14-15]。这一过程的关键因素是制备有效的非均相催化剂,因此,须进一步探索研究,以找出廉价、高效和稳定的非均相催化剂,在催化臭氧氧化中高效降解有机物污染物。

因此,本研究采用浸渍-煅烧法制备了负载活性金属氧化物的活性氧化铝型催化剂,以煤化工高浓盐水为目标污染物,探索催化剂的制备工艺和反应操作条件对高盐废水 COD 去除率的影响,为高效的臭氧催化体系的开发及其在煤化工高盐废水处理领域的应用提供参考。

1 实验材料和方法

1.1 实验水样

实验水样来自某化工企业煤制天然气废水,共分为3种废水:水样1来自二次反渗透浓盐水;水样2来自二沉池出水;水样3来自一次反渗透浓盐水,基本水质指标如表1所示。由表1可知,水样1中TDS超过了3.5%,属于高盐废水,且COD较高;水样2、水样3中的TDS和COD相对降低,采用3种水样对比实验来考察臭氧催化氧化对高盐废水中的COD去除效果。

1.2 催化剂制备

采用浸渍-煅烧的方法制备催化剂,具体制备过程如下:取一定质量的活性 Al_2O_3 或者陶瓷材料球状载体(载体粒径为3~6 mm),浸渍至含有 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Ce等过渡金属的硝酸盐溶液中,室温下,以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡30 min,使其完全混匀,过滤得到固体,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧4 h后,制备所得的催化剂。

1.3 臭氧催化氧化实验装置与方法

臭氧催化氧化实验装置示意图如图1所示。臭氧催化氧化实验分为以下2步。间歇性实验:在1 L废水中加入一定量的催化剂,反应装置为玻璃柱(内径4 cm,高度1.5 m),废水采用蠕动泵循环以便混合均匀,控制臭氧发生器出口 O_3 气体流量为 $0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, O_3 浓度为 $3\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,每隔

表1 实验水样基本水质

Table 1 Basic water quality of experimental water samples

水样序号	pH	电导率/ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	TDS/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	氯离子/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	8.09	14.10	7.05	3 400	457~665
2	7.55	2.97	1.50	570	126~272
3	8.36	4.57	2.28	1 040	285~437

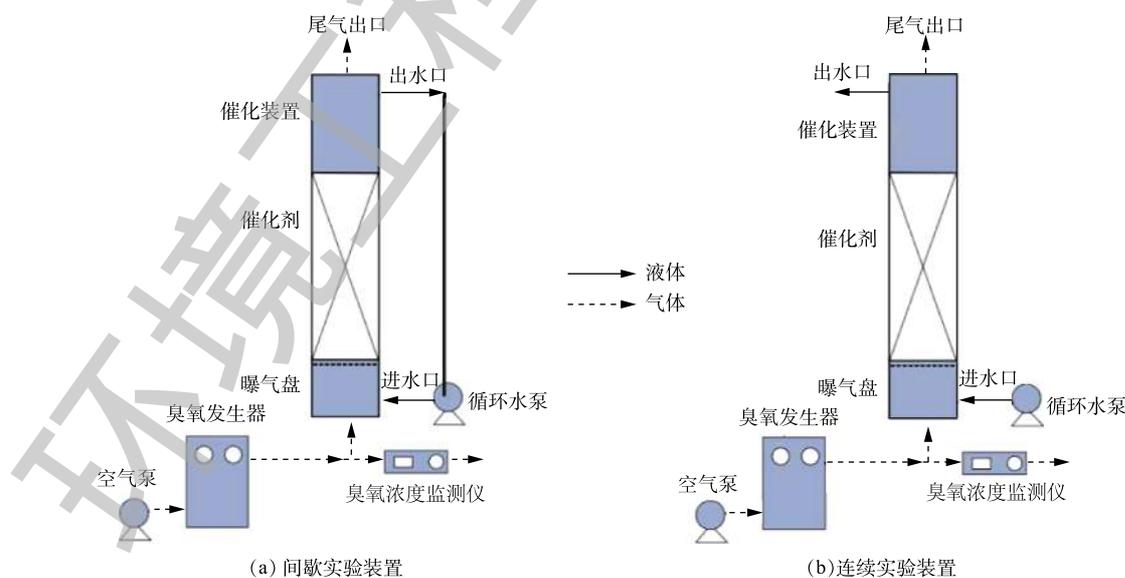


图1 臭氧催化氧化间歇实验装置和连续实验装置示意图

Fig. 1 Ozone catalytic oxidation batch experiment schematic diagram and continuous experiment schematic diagram

一段时间检测 COD 的变化。连续性实验：反应装置连续进出水，出水不返回到进水端，每隔 60 min 检测 COD 的变化。

1.4 分析方法

采用 GB 11914-1989 中重铬酸钾滴定法，测定废水中化学需氧量 (COD)；X 射线衍射分析 (XRD) 由 X 射线衍射仪 (D8 Advance, 布鲁克, 德国) 进行物相分析, 测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描角度为 $3^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $3^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 比表面积和孔径 (BET) 采用 ASAP 2020 型比表面积与孔径测定仪 (麦克仪器公司, 美国) 测试, 在 77 K 液氮温度下, 进行 N_2 吸附-脱附测定; 采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的整体形貌; 采用 Noran7 型 X 射线能谱仪 (EDS) 进行样品微区成分分析; 采用原子吸收光谱法 (AAS) 测定溶液中的金属离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备

首先单独使用活性氧化铝和陶粒进行臭氧催化氧化实验, 以水样 1 为实验水样, 实验发现活性氧化铝对 COD 的去除率达到了 14.6%, 高于陶粒的 8.9%, 而且活性氧化铝能提高污水的可生化性。相比于陶粒, 活性氧化铝臭氧催化氧化污水后, B/C 值为 0.42, 远高于陶粒的 0.23。由此可见, 氧化铝载体催化性能优于陶粒。

以活性氧化铝作为载体制得金属氧化物负载型催化剂, 考虑的活性组分主要有稀土元素 (Ce)、过渡金属 (Mn、Fe、Cu、Ni、Co)。各种金属元素都以氧化物的形式负载于活性氧化铝上, 以水样 1 作为目标污染物, 以反应 60 min COD 去除率为评价因子, 考察不同活性组分对催化剂催化性能的影响, 结果如图 2 所示。实验发现在活性氧化铝表面负载活性组分后的催化活性明显强于未负载活性组分的情况。其中活性氧化铝负载 Cu、Mn、Ni、Fe、Co 的催化活性较高, 反应 60 min 后, COD 去除率分别为 35.29%、34.01%、33.73%、33.01%、31.99%, 明显强于负载 Ce 和 Zn 条件下的去除率, 该结果和 DHANDAPANI 等^[16]的研究结果一致。其可能的原因是, 催化剂表面的羟基相当于 Bronsted 酸, 金属离子和其中的不饱和氧原子相当于 Lewis 酸和碱, 但由于不同氧化物的存在, 使得催化剂表面的酸碱性有所不同, O_3 的作用方式不同, 对产生羟基自由基的促进作用就会有所差别。由于铜、锰、镍氧化物的催化活性高和不饱和氧原子反应较快, 且给出质子的倾向较强, 因此, 在臭氧的结合下对 COD 的去除效果最好。锰、镍等活性组分存在多种价态, 金属氧化物价态变化所转移的电子促进臭氧分子分解产生 $\cdot\text{OH}$, 有利于有机污染物的降解^[17-18]。

此外, 前 30 min, COD 去除较快, 之后去除率变化较小。这主要是因为反应开始前, 废水 pH 为 8.56, 碱性条件有利于臭氧与水溶液中的 OH 反应产生 $\cdot\text{OH}$, 故初始反应速率较快。随着反应的进行, 废水中的有机物逐渐被降解为小分子有机酸、醛、酮, 致使废水的 pH 降低至 6 以下, 从而导致表面 (S) 直接吸附臭氧分子释放出一个氧气分子而不产生 $\cdot\text{OH}$, 导致催化活性降低, 反应如式 (1)~式 (3) 所示。在 30 min 后, 去除率接近稳定^[19]。

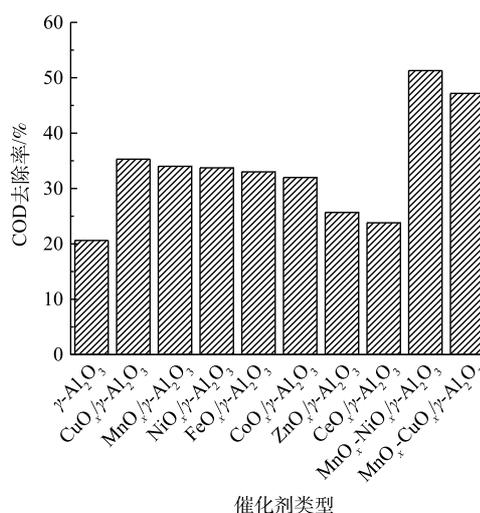


图 2 不同活性组分催化剂的催化效果

Fig. 2 Catalytic effects of catalysts with different active components



2.2 催化剂表征

采用 BET 对活性氧化铝载体催化剂的比表面积、孔容和平均孔径进行检测, 结果表明, $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 的比表面积为 $153.525 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.421 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 6.858 nm , $\gamma-Al_2O_3$ 的比表面积为 $189.997 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.481 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 6.325 nm 。相比未负载的活性氧化铝, $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 的比表面积和孔容降低, 平均孔径增加, 可能的原因是锰、镍等活性金属进入氧化铝的中孔内, 起到了一定的孔支撑作用。同样活性金属进入中孔内, 阻塞了一些中孔通道, 导致催化剂比表面积和孔容降低。而且比表面积越大, 越有利于臭氧分子的吸附, 增加了臭氧在水中的溶解度, 有利于传质反应的进行; 同时强化了臭氧分子与催化剂表面活性位点的接触, 促进了臭氧分子分解产生 $\cdot OH$ ^[20]。

图 3 为 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 的 XRD 图谱。由图 3(b) 可知, 对于 $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$, 在 29.1° 和 56.8° 附近出现的衍射峰主要对应于四方 $\alpha-MnO_2$ (JCPDS 42-1169)。以上结果表明, 负载的 Mn 主要以四方 $\alpha-MnO_2$ 存在。在 $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 的 XRD 图谱中未出现 NiO_x 明显的特征峰, 这可能是镍元素含量过低导致的。在 2 种催化剂的 XRD 图谱中均出现了 $\gamma-Al_2O_3$ 的特征衍射峰 (2θ 为 67.13° 、 45.99° 、 37.56°), 由 Jade5.0 软件根据 Sherrer 公式计算晶粒尺寸大小, $\gamma-Al_2O_3$ 和 $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 的平均晶粒分别为 23.9 nm 和 22.8 nm , 由此可知, 负载 Mn、Ni 后, $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂晶粒略有减小, 这与 BET 结果相吻合。

图 4 为各催化剂的 SEM 表征图。由图 4(a) 和图 4(b) 可知, 500°C 活化的 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 均具有多孔表面, 而后者被紧密堆积的层状颗粒覆盖, 如报道的典型 MnO_x 的形态。鉴于 XRD 图谱中未出现 NiO_x 的特征峰, 进一步采用 EDS 对 $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 进行元素含量测试, 结

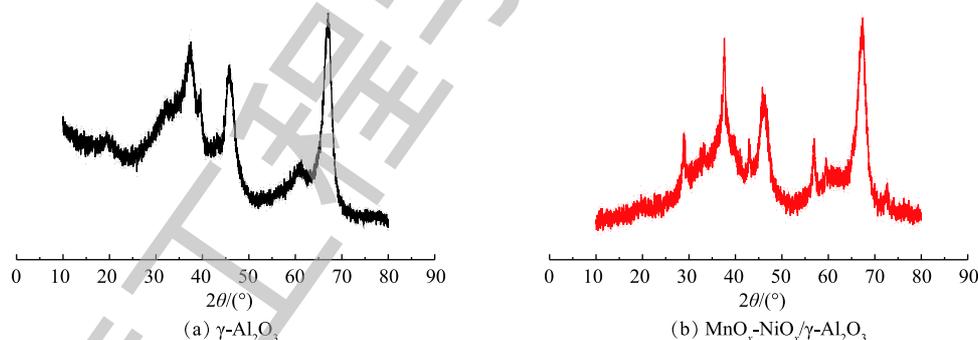


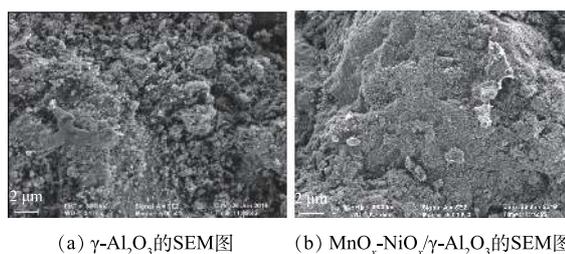
图 3 各催化剂的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of each catalyst

果显示, $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 中 Mn 和 Ni 的元素含量分别为 2.73% 和 1.22% , 2 种元素摩尔比接近 $2:1$, 这说明负载效果较好。

2.3 臭氧催化氧化实验

固定催化剂投加量为 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 废水, 臭氧投加量为 $180 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, 分别比较了臭氧单独氧化与臭氧催化氧化 (以 $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 为催化剂) 对 3 种实际废水的 COD 去除效果, 结



(a) $\gamma-Al_2O_3$ 的 SEM 图 (b) $MnO_x-NiO_x/\gamma-Al_2O_3$ 的 SEM 图

图 4 各催化剂的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of each catalyst

果如图5所示。结果表明,对于不同废水,臭氧催化氧化均比臭氧单独氧化去除COD效果更好。对于水样1,反应60 min后, O_3 单独氧化对于COD去除率仅为12.5%,这是由于臭氧难以直接矿化污染物,更多的是产生了氧化中间产物,而催化氧化去除率为51.3%,比前者高38.8%;对于水样2和水样3,臭氧催化氧化COD去除率分别比单独臭氧氧化高出10.3%和25.1%,这说明臭氧催化氧化能有效去除煤化工高盐废水的COD。通过添加催化剂能明显改善COD的去除率,这是由于3种组分在一定的配比下具有良好的协同作用,能提高臭氧快速分解产生 $\cdot OH$ 的能力,而且在非均相 O_3 催化氧化降解有机污染物过程中,金属氧化物在水溶液中由于水合作用,在其表面覆盖羟基,这些羟基形成具有孤对电子或 π 电子的吸附中心,可使有机物吸附于催化剂表面。同时,金属氧化物表面的羟基也是 O_3 在催化剂表面产生 $\cdot OH$ 的活性点,从而 O_3 在催化剂表面分解为具有更强氧化作用的 $\cdot OH$ 活性物种,生成的 $\cdot OH$ 可以在催化剂表面和溶液中引发自由基链式反应,实现有机污染物降解^[21-22]。

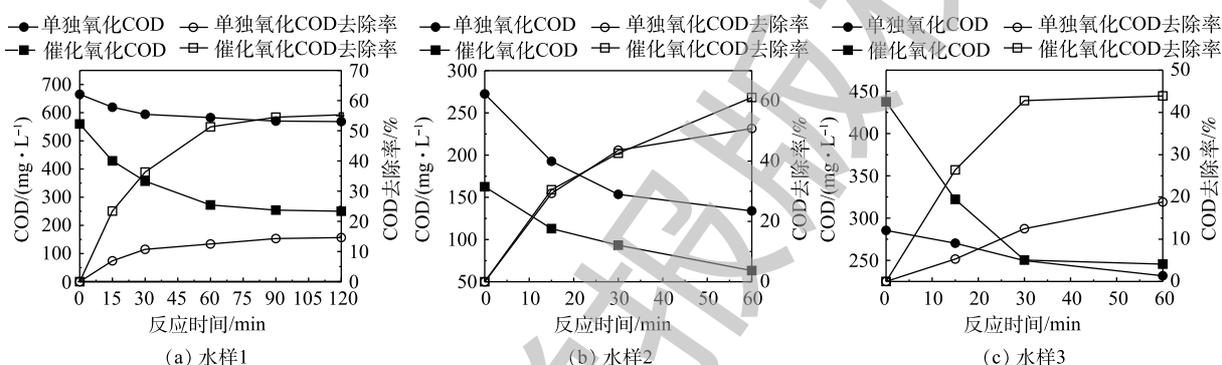


图5 不同水样臭氧单独氧化与臭氧催化氧化工艺效果比较

Fig. 5 Comparison of ozone oxidation and ozone catalytic oxidation process treating different water samples

2.4 臭氧利用效率的比较

本研究对比了单独氧化和臭氧催化氧化2种体系中臭氧的利用效率。在臭氧催化氧化过程中,臭氧在气相和液相中存在质量平衡,计算方法^[23]见式(4)。

$$C_T = C_O + C_R + C_D \quad (4)$$

式中: C_T 、 C_O 、 C_R 和 C_D 分别为初始加入、排出、残余和消耗的臭氧浓度, $mg \cdot L^{-1}$ 。 C_D 可按式(5)进行计算。

$$C_D = C_T - C_O - C_R \quad (5)$$

则臭氧的利用效率(R_u)计算方法^[24]见式(6)。

$$R_u = \frac{\int_0^t v(C_T - C_O) dt - VC_R}{\int_0^t vC_T dt} \times 100\% \quad (6)$$

式中: v 为气体流速, $m^3 \cdot s^{-1}$; V 为溶液体积, m^3 。臭氧单独氧化和臭氧催化氧化去除单位质量COD所消耗的臭氧量的计算方法见式(7)。

$$\eta = \frac{R_u \int_0^t vC_T dt}{V(C_0 - C_t)} \quad (7)$$

式中: η 为臭氧消耗量与COD去除量的比值; C_0 为初始状态废水的COD, $mg \cdot L^{-1}$, C_t 为反应 t 时间

后废水的 COD, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

如图 6 所示, 在 15~120 min 处理过程中, $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 臭氧催化氧化得到较低的 η 。在不同的臭氧化体系中, 易降解物质在初始阶段逐渐被降解。随着时间的推移, 废水中的易降解物质逐渐被消耗, 难降解物质相对含量增多, η 逐渐降低, 但 $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 臭氧催化氧化的 η 仍然低于单独的臭氧氧化, 这意味着 $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可以有效地将臭氧分解成活性氧 (ROS) 而有利于废水中污染物的降解。

2.5 臭氧催化氧化工艺条件优化

以水样 1 为目标污染物, 固定臭氧投加量为 $350 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$, 催化剂分别投加 $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水和 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水, 考察催化剂投加量对废水 COD 去除率的影响, 实验结果如图 7 所示。结果表明, 在 30 min 之前, 随着催化剂投加量的增多, COD 去除率增加, 这可能是由于催化剂投加量的增加, 活性位点增多, 碰撞和接触概率增大, 能吸附更多的有机物和臭氧, 生成更多的 $\cdot\text{OH}$ 。但是随着时间到达 60 min, COD 的去除率随臭氧投加量的增多变化不明显, 可能的原因是催化剂的活性位点已不是限制催化反应的主要因素, 臭氧的投加量等成为主要的限制因素。另外, 过多的催化剂投加量还会降低臭氧的传质效率, 从而降低臭氧的利用率, 这和图 6 的实验结论相一致, 因此, 催化剂最佳投加量应为 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

以水样 1 为目标污染物, 固定催化剂投加量为 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水, 考察臭氧投加量对 COD 去除率的影响, 实验结果如图 8 所示。由图 8 可知, COD 去除率随着臭氧投加量的增加而增加, 当臭氧投加量为 180、274 和 $350 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 时, 反应 180 min 后, COD 去除率为 55.3%、60.9% 和 72.3%。这主要是因为随着臭氧投加量的增多, 溶解在水中的臭氧量增加, 在催化剂的作用下, 产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 从而有利于 COD 去除率的提高, 因此, 臭氧最佳投加量应为 $350 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 。

2.6 催化剂催化效果和稳定性评价

以水样 1 为目标污染物, 固定催化剂投加量为 120 g , 废水流量为 $1.2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 连续进水、出水, 废水下进上出, 反应器底部曝气, O_3 投加量约为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验结果如图 9 所示。可以看出, 进水 COD 约为 $640 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 出水

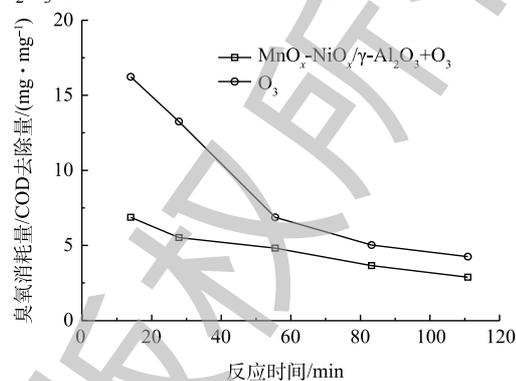


图 6 在单独氧化和臭氧催化氧化体系中臭氧消耗量/COD 去除量的变化

Fig. 6 Changes of ozone consumption / COD removal in the oxidation alone and ozone catalytic oxidation processes

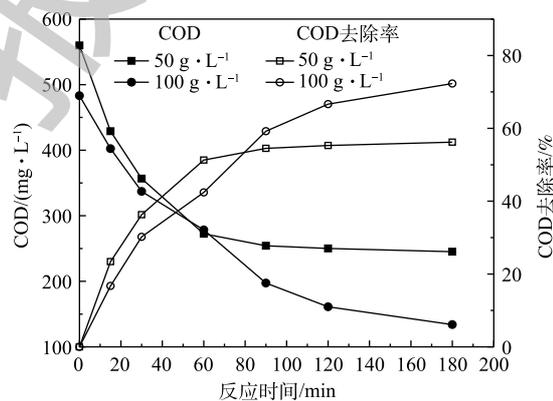


图 7 催化剂投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 7 Effect of catalyst dosage on COD removal rate

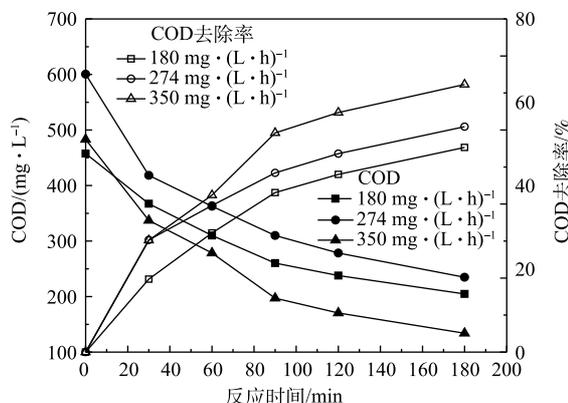


图 8 臭氧投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 8 Effect of ozone dosage on COD removal rate

COD 稳定在 $350\sim 380\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其去除率为 $41\%\sim 45\%$, 催化剂催化性能变化较小。采用原子吸收光谱仪每隔 60 min 测定实验过程中锰、镍活性组分在水中的溶出情况, 结果表明, 锰镍离子在水中的含量均小于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这说明该催化剂的稳定性较好, 重复利用性较高。

3 结论

1) 活性氧化铝载体催化性能优于陶粒, 活性氧化铝负载 Cu、Mn、Ni 的催化活性较高, 将活性组分进行组合制得的 $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 60 min 的臭氧催化氧化能有效去除 51.3% 的 COD。

2) 利用 BET、SEM-EDS、XRD 对催化剂进行表征和分析。结果表明, Mn、Ni 成功负载到活性氧化铝表面和孔隙内, 2 种元素负载量摩尔比约为 2:1, 且主要以氧化物形式存在。

3) 通过计算臭氧利用效率发现, $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 臭氧催化氧化的臭氧利用效率低于单独的臭氧氧化, 这意味着通过 $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可以有效地将臭氧分解成活性氧。

4) 通过优化臭氧投加量和催化剂投加量发现, 催化剂投加量为 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水, 臭氧投加量为 $350\text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ 时, 反应 180 min 后 COD 去除率能达到 72.3%。

5) 连续进行 4 h 的臭氧催化氧化实验后发现, $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稳定性和重复利用性较好, COD 去除率能维持在 42% 左右不变, 锰、镍离子的溶出量均小于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] DENISE M A, ISABELLE M C, DARREN S D, et al. Organic and inorganic composition and microbiology of produced waters from pennsylvania shale gas wells[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 60(4): 116-125.
- [2] ZHANG L, LIU X, GUO X, et al. Investigation on the degradation of brilliant green induced oxidation by NiFe_2O_4 under microwave irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(3): 737-742.
- [3] GUPTA V K, SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2313-2342.
- [4] ADAK A, BANDYOPADHYAY M, PAL A. Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina[J]. *Separation & Purification Technology*, 2005, 44(2): 139-144.
- [5] SLOKAR Y M, MAJGEN L M A. Methods of decoloration of textile wastewaters[J]. *Dyes & Pigments*, 1998, 37(4): 335-356.
- [6] MANAL M A, EL-NAGGAR S, EL-AASAR A, et al. Bioremediation of crystal violet using air bubble bioreactor packed with *pseudomonas aeruginosa*[J]. *Water Research*, 2005, 39(20): 5045-5054.
- [7] LIAO Y, FU M, CHEN L, et al. Catalytic oxidation of toluene over nanorod-structured Mn-Ce mixed oxides[J]. *Catalysis Today*, 2013, 216(18): 220-228.

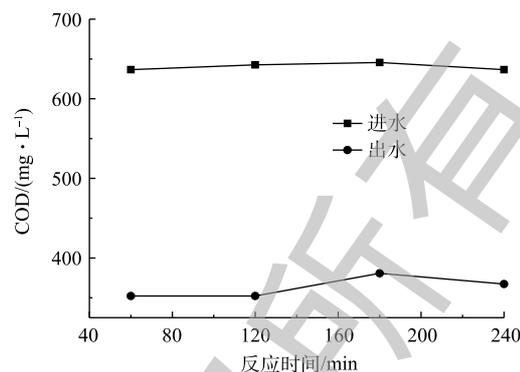


图9 臭氧催化氧化连续实验中进出水中的COD变化
Fig. 9 Changes of COD of influent and effluent water in the continuous experiments of ozone catalytic oxidation

- [8] CHEN C C, LIAO H J, CHENG C Y, et al. Biodegradation of crystal violet by pseudomonas putida[J]. *Biotechnology Letters*, 2007, 29(3): 391-396.
- [9] MEHRJOUEI M, SIEGFRIED M, DETLEV M. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263(1): 209-219.
- [10] ANA M, REY A, FERNANDO J, et al. Solar photo-ozonation: A novel treatment method for the degradation of water pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317(1): 36-43.
- [11] 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.
- [12] 王超, 赵旭, 侯子义, 等. 光电催化氧化处理反渗透浓水[J]. *环境工程学报*, 2014, 1(8): 3189-3194.
- [13] WANG J L, XU L J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(3): 251-325.
- [14] 王利平, 沈肖龙, 倪可, 等. 非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(5): 2297-2302.
- [15] 杜松, 金文标, 王吉坤, 等. 非均相催化臭氧氧化处理煤化工高含盐废水[J]. *煤炭科学技术*, 2018, 46(9): 54-58.
- [16] DHANDAPANI B, OYAMA S T. Gas phase ozone decomposition catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11(2): 129-166.
- [17] CHEN C, LI Y, MA W, et al. Mn-Fe-Mg-Ce loaded Al_2O_3 catalyzed ozonation for mineralization of refractory organic chemicals in petroleum refinery wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 183(1): 1-10.
- [18] 亓丽丽. 非均相臭氧催化氧化对氯苯酚机理研究及其工艺应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [19] 庄海峰. 催化臭氧化-生物组合工艺深度处理煤制气废水效能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [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.
- [21] IKHLAQ A, BROWN D R, KASPRZYK-HORDERN B. Mechanisms of catalytic ozonation: An investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129(1): 437-449.
- [22] QI F, XU B, CHEN Z, et al. Catalytic ozonation of 2-iso-propyl-3-methoxypyrazine in water by $\gamma-AlOOH$ and $\gamma-Al_2O_3$: Comparison of removal efficiency and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219(1): 527-536.
- [23] DAI Q, WANG J, YU J, et al. Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO_2 nanometer catalyst particles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144(1): 686-693.
- [24] AFZAL S, QUAN X, ZHANG J. High surface area mesoporous nanocast $LaMO_3$ ($M=Mn, Fe$) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206(1): 692-703.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

COD removal from high-salt wastewater in coal chemical industry by ozone catalytic oxidation

MA Dong^{1,2,*}, DUAN Feng³

1. Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China

2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China

3. Department of Environmental Technology and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author, E-mail: 1054140162@qq.com

Abstract Aiming at the problem of refractory degradation of organic matters in high-salt wastewater from coal chemical industry, an active alumina-type catalyst loaded with active metal oxide was prepared by an impregnation-calcination method. The effects of catalyst preparation and reaction conditions on COD removal rate from wastewater were investigated. The experimental results showed that the catalytic performance of activated alumina carrier was better than that of ceramsite, and activated alumina supported with Cu, Mn, Ni had high catalytic activity, of which the $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared by the combination of the two active components could catalyze the ozone oxidation reaction with 51.3% COD removal after 60 minutes. The catalyst was characterized and analyzed by BET, SEM-EDS, XRD. The results showed that Mn, Ni elements were successfully loaded on the surface and pores of activated alumina, and their molar ratio was about 2:1, and their oxide forms mainly appeared. Through calculating the ozone utilization efficiency, the η value of the $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was lower than that of ozone alone. This implied that the $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst could effectively decompose ozone into ROS. After optimizing the dosage of ozone and the dosage of the catalyst, the optimum dosages of catalyst and ozone were $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $350 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$, respectively, at which the COD removal rate could reach 72.3% after 180 min reaction. After 4 hours ozone catalytic oxidation, the stability and reusability of $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were good, COD removal rate maintained about 42% and the release amounts of manganese and nickel ions were less than $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. This study can provide a reference for the development of an efficient ozone catalytic system and its application in the field of high-salt wastewater treatment in the coal chemical industry.

Keywords high-salt wastewater in coal chemical industry; $\text{MnO}_x\text{-NiO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst; COD removal rate; ozone catalytic oxidation