

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.04.011

臭氧催化氧化-活性炭吸附处理 DDNP 废水^{*}

王时亮^① 杨爱江^{①②} 李 清^② 吴欣琪^③

①贵州大学资源与环境工程学院(贵州贵阳,550025)

②贵州大学环境工程规划设计研究所(贵州贵阳,550025)

③梧州龙达环保工程有限公司(广西梧州,543000)

[摘 要] 采用臭氧催化氧化-活性炭吸附方法处理 DDNP 废水,与单独臭氧氧化相比,催化剂的加入可以提高反应后期酸性环境下臭氧的氧化效率。试验选用 Fe-活性炭催化组合,在曝气量为 70 L/min,臭氧质量浓度为 11.5 mg/L 的情况下处理 500 mL 废水,1 h 后废水中 COD、色度、硝基酚类化合物去除率分别达到 72.6%、94.3%、80.6%;活性炭吸附处理臭氧催化氧化后 DDNP 废水可达到《兵器工业水污染排放标准》。当活性炭饱和导致水质超标时,采用臭氧对活性炭进行再生 20 min,经反复 10 次试验,出水水质中 COD 稳定在 131.47~152.96 mg/L,色度和硝基酚类化合物的含量低于排放标准,处理效果良好,具有可重复性。

[关键词] DDNP; 催化剂; 臭氧催化氧化; 活性炭吸附; 活性炭再生

[分类号] X789; TQ563+.9

引言

二硝基重氮酚,简称 DDNP,具有优良的起爆性能,生产成本低,作为雷管的起爆药在我国被广泛使用^[1]。DDNP 生产废水除了有色度高、成分复杂、可生化性差、处理难度大的特点之外,其有毒物质还有致畸致癌的作用,会破坏植物机体,对植物的呼吸作用和光合作用造成影响^[2]。目前较为普遍的处理方法为燃煤锅炉烟气处理法,但长期使用会造成严重腐蚀,形成二次污染^[3]。不少处理方法对废水中的色度和 COD 有很高的去除率,采用絮凝-微电解法处理 DDNP 废水,最优条件下的 COD 去除率达到 93%^[4],用白腐菌对其进行降解,在最佳条件下 COD 和色度去除率分别达到 73.48% 和 93.75%,但由于废水中底物浓度极高,处理后废水质量与达标排放还存在一定差距。

贵阳市某民爆公司原先用电絮凝联合臭氧曝气的方法处理产生的废水,由于生产工艺中连苯三酚的引入,使废水水质恶化,色度增加,单纯的臭氧氧化在短时间内无法进行达标处理。本试验模拟在原有设备的基础上,加入臭氧催化氧化和活性炭处理装置,并采用臭氧对活性炭再生,减少处理成本。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

试验使用废水采自贵阳市某民爆公司,废水经电絮凝预处理前后水质参数见表 1。

表 1 DDNP 废水电絮凝处理前后水质参数

Tab. 1 Water quality parameters of DDNP wastewater before and after electrocoagulation

样品名称	pH	色度	COD/ (mg·L ⁻¹)	硝基酚类化 合物/(mg·L ⁻¹)
电絮凝 处理前	10.35	11008	3206.5	1142.1
电絮凝 处理后	8.17	2624	1067.2	131.2

活性炭:竹质活性炭,柱状,平均直径 1.2mm,长 3~5mm,国营重庆无机化学试剂厂。

硫酸铜:分析纯,重庆川江化学试剂厂。

硫酸锰:分析纯,重庆茂业化学试剂有限公司。

硫酸亚铁:分析纯,汕头市西隧化工厂。

臭氧发生器:WJ-H-Y10 型,南京盟博环保有限公司。

湿式气体流量计:LML-2 型,长春市仪表总厂。

酸度计:PHS-3C 型,上海大普仪器有限公司。

1.2 试验方法

催化剂制作:活性炭先用去离子水浸泡 48 h,于 105℃ 下烘干至恒重。再分别在 1 mol/L 硫酸铜、硫

* 收稿日期:2013-11-22

基金项目:贵州省社发攻关项目[黔科合字 sy(2012)3015];贵州大学科研项目(H00217)

作者简介:王时亮(1989~),男,硕士研究生,主要从事水污染控制工程研究。E-mail:393245235@qq.com

通信作者:杨爱江(1973~),男,教授,主要从事环境污染效应及污染控制方面的教研工作。E-mail:yangaij8818@sina.com

酸锰、硫酸亚铁溶液中浸泡 8 h, 吸附饱和后烘干, 于马弗炉内在空气中烧结, 烧结温度控制在 600 ℃, 烧结时间为 4 h, 温度过高或烧结时间过长将会造成活性炭破损, 温度过低或时间过短将会导致生成的金属氧化物结晶不完全, 影响吸附效果。烧结后分别制得以金属氧化物为活性组分的 Cu-活性炭、Mn-活性炭、Fe-活性炭组合催化剂, 冷却后用于臭氧催化氧化。

试验装置如图 1 所示。在内径 7 cm, 高 70 cm 的曝气管内加入 500 mL 经过电絮凝处理后的 DDNP 废水与催化剂, 采用曝气量为 70 L/min、臭氧质量浓度为 11.5 mg/L 的臭氧发生器进行曝气。记录 1 h 内 pH、COD、色度和硝基酚类化合物含量的变化及臭氧利用效率。

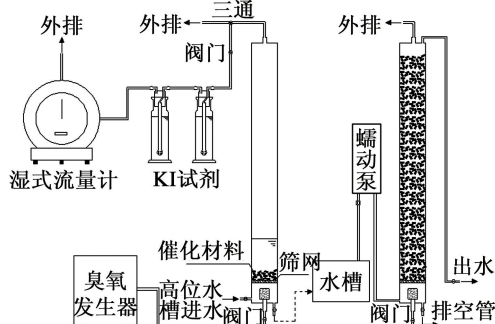


图 1 DDNP 废水处理试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus for DDNP wastewater treatment

将曝气 1 h 后的废水通过蠕动泵以 $v=0.7\text{ mL/s}$ 的速率流入等体积活性炭滤柱(含炭量约 1600 g), 记录 1 h 内 pH、COD、色度和硝基酚类化合物含量的变化。当活性炭吸附饱和度过高,出水水质超标时,通入臭氧对活性炭进行再生,通过测定臭氧的利用效率确定最佳再生时间,重复以上步骤 10 次,考察该方法的可行性和可重复性。

1.3 分析方法

色度采用 GB 11903—1989《水质色度的测定》中的稀释倍数法测定;COD 采用 GB 11914—1989《化学需氧量的测定重铬酸钾法》测定;硝基酚类化合物采用十六烷基三甲基溴化铵分光光度法测定^[4];臭氧浓度采用 CJ/T 3028.2—1994《臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量》测定。其中臭氧利用率采用下述公式计算:

$$\text{臭氧利用率} = \frac{\text{初始臭氧浓度} - \text{尾气臭氧浓度}}{\text{初始臭氧浓度}} \times$$

100%

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化处理

2.1.1 臭氧曝气时间与臭氧利用率、pH 的关系

在没有催化剂条件下,采用臭氧氧化处理 DDNP 废水。如图 2 所示,随着曝气时间的增长,废水 pH 从 8.17 下降到 1.92,这是由于废水中的硝基酚类化合物在臭氧氧化反应条件下生成小分子有机酸,这类酸性物质与废水中的 NaOH 等碱性物质发生中和反应,导致 pH 下降。臭氧利用率由初始的 98.1% 下降至 26.3%,在反应前 20 min 内,臭氧利用率下降最快,20 min 时臭氧利用率为 50.3%,效率降低了 49%,导致臭氧利用率快速下降的原因一方面是底物浓度的降低,反应速率随之下降;另一方面主要原因是由于在碱性条件下,臭氧分解产生自由基($\text{HO}_2 \cdot$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_3$ 、 $\text{HO} \cdot$)的速率加快,臭氧对污染物的氧化反应主要依靠自由基为主的间接氧化,当 pH 降至中性和酸性时,臭氧在水中主要分解为原子氧和氧气,自由基的数量和种类减少,臭氧直接氧化污染物开始起主要作用,氧化能力降低,臭氧利用率下降^[5]。

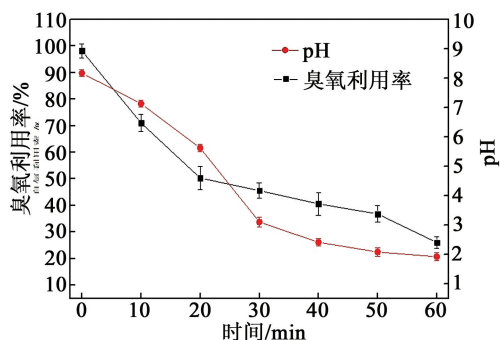


图2 臭氧利用率、pH 与曝气时间关系

Fig.2 Relationship among availability
of ozone, pH and aeration time

2.1.2 臭氧曝气时间对废水中污染物去除的影响

如图3所示,废水中的COD、硝基酚类化合物在臭氧曝气前10min去除效果显著,去除率分别为42.0% 43.2%。色度的去除率在10 min时为

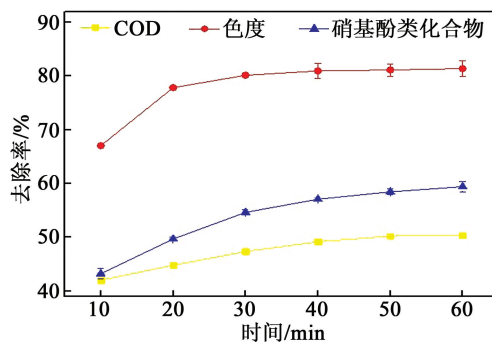


图3 曝气时间对 COD、色度、硝基酚类化合物去除率的影响

Fig. 3 Effect of aeration time on degradation efficiency of COD, chromaticity color and nitro-phenolic compounds

67.1%,继续氧化 20 min 后去除率达到 80.1%。色度去除效果在 10 ~ 30 min 内优于污染物底物的去除效果的主要原因是废水中连苯三酚的羟基在碱性条件下具有强还原性,能够发生自氧化反应,并释放 CO_2 ,生成带色中间产物,这种带色中间产物起初为黄棕色,最终转变为棕褐色的酚醌类化合物^[6]。当 pH 降低至中性时,废水颜色开始发生变化,在酸性环境下,废水从初始的棕红色不透明液体变为棕黄色透明液体,最终变成亮黄色透明液体,再继续氧化,变化效果不明显。

2.2 臭氧催化氧化处理

2.2.1 不同催化剂对催化效果影响

分别称取 20 g Mn-活性炭、Fe-活性炭、Cu-活性炭组合的催化剂和等量未加工过的活性炭用于 DDNP 废水臭氧催化氧化试验,废水量为 500 mL,曝气时间为 1 h。处理结果如图 4 所示。

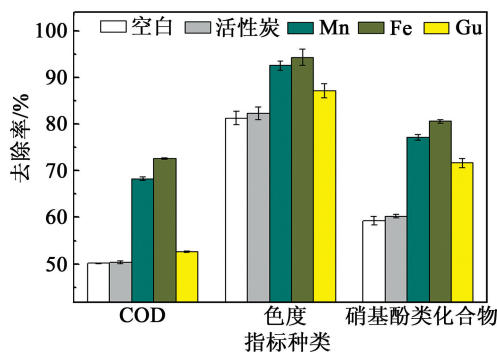


图 4 不同催化剂效果

Fig. 4 Effect of different catalysts

图 4 中,3 种元素都能够对臭氧分解起到催化作用,其中 Fe 元素催化效果最好,这是由于不同过渡金属 d(或 f)轨道的填充电子是不同的,Fe 元素形成的反馈键更加强烈,具有更好的催化效果。在曝气 1 h 后,废水的 COD、色度、硝基酚类化合物去除率分别达到 72.6%、94.3%、80.6%,出水中的 COD、色度、硝基酚类化合物分别为 292.6 mg/L、150、25.5 mg/L,与不加入催化剂的情况相比,去除效果分别提高了 21.3%、3.4%、19.2%。说明 Fe-活性炭能够更好地促进臭氧分解。加入等量未加工过的活性炭,样品中污染物去除率略高于空白样品,这是由于活性炭有促进臭氧氧化分解的能力,但这种催化效果很弱,需要通过负载金属和金属氧化物来提高吸附效果^[7],此外,活性炭本身也具有少量的吸附能力。由于催化剂用活性炭已基本处于吸附饱和状态,用量少,活性炭本身催化成分含量低,所以活性炭自身吸附和催化作用对催化氧化试验的影响极小。

2.2.2 催化氧化与单独氧化效果对比

在反应器中使用臭氧单独处理 500 mL DDNP 废水 1 h,再加入 20 g Fe-活性炭催化组分后用臭氧处理 DDNP 废水 1 h,每 10 min 取样测定废水中的 COD,作图 5。

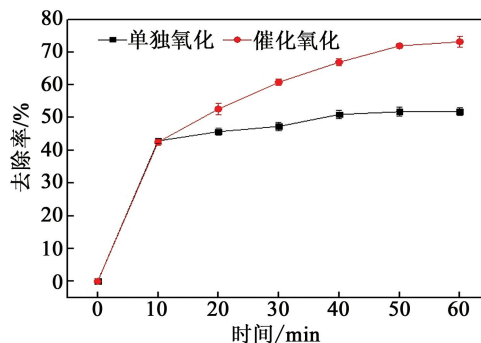


图 5 单独氧化与催化氧化对 COD 去除率的对比

Fig. 5 Comparison of COD degradation efficiency between oxidation and catalytic oxidation

由图 5 可以看出,在发生反应前 10 min 内,废水中的 COD 去除率差异不大,臭氧能够依靠自身分解产生的自由基去除水中的有机物。10 ~ 50 min 时,Fe-活性炭催化组分开始发挥作用,50 min 时催化氧化下 COD 的去除效率比单独氧化提高了 20%,但是继续催化氧化去除率变化不明显。影响去除效率的原因是由于分解产生的有机物难以被继续氧化分解;也可能由于 pH 过低 (<2),影响了催化剂的催化效果。

2.3 活性炭吸附处理及活性炭再生

2.3.1 活性炭吸附处理

采用臭氧催化氧化法处理后,废水中的 COD 在 290 ~ 310 mg/L,硝基酚类化合物质量浓度在 32 ~ 40 mg/L,色度在 150 ~ 170,采用活性炭吸附的方法对废水进行深度处理,碳柱中活性炭的质量约为 1600 g,以 $v = 0.7$ mL/s 的速率将废水注入碳柱,测定 1 h 内出水指标,结果如图 6 所示。

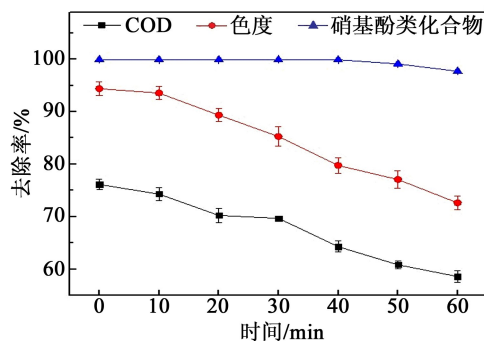


图 6 活性炭吸附时间与水中污染物的去除率关系

Fig. 6 Relationship between activated carbon adsorption time and degradation efficiency of contaminants in wastewater

由图 6 可以看出,在经过活性炭处理后,1 h 后出水中的硝基酚类化合物去除率大于 97.7%。30 min 前,出水中的 COD 去除率基本控制在 69.7% 以上,色度去除率控制在 85.3% 以上,30 min 时出水中的 COD、色度、硝基酚类物质分别为 148.48 mg/L、65.045 mg/L,满足 GB 14470.2—2004《兵器工业水污染排放标准》($\text{COD} \leq 150 \text{ mg/L}$,硝基酚类化合物 $\leq 3 \text{ mg/L}$,色度 ≤ 120)。30 min 后,随着活性炭吸附饱和程度的增加,出水中的 COD 超标,需要对活性炭进行再生。

2.3.2 臭氧再生活性炭

用曝气量为 70 L/min、质量浓度为 11.5 mg/L 的臭氧对装置运行 30 min 后的活性炭柱进行曝气试验,测定臭氧利用率的变化,见图 7。

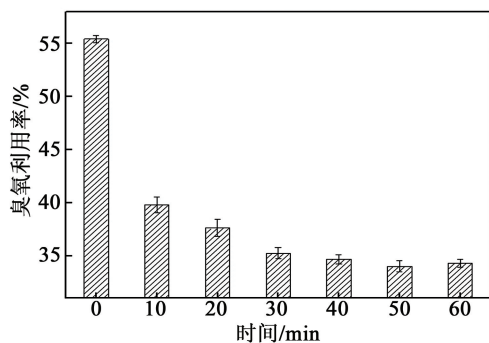


图 7 在活性炭再生时臭氧利用率的变化

Fig. 7 Changes of ozone utilization when activated carbon regenerates

上述试验结果表明,臭氧对活性炭的再生主要发生在反应前 20 min,尤其是在反应前 10 min。20 min 后,活性炭利用率稳定在 34% ~ 36%,这部分被利用的臭氧一部分被活性炭以物理吸附的方式,另一部分分解成为氧气和原子氧。继续延长氧化时间不会提高活性炭的处理能力,臭氧再生活性炭的最佳时间为 20 min,这与前人研究的结果基本上是一致的^[8]。

2.3.3 臭氧再生活性炭可重复性研究

有研究表明,活性炭有促进臭氧氧化分解的能力,在臭氧氧化分解的过程中,会造成活性炭的损耗^[9],所以需要研究系统中臭氧对活性炭再生的可重复性。

如图 8 所示,对连续 10 次再生后的活性炭处理废水的出水 COD 进行测定。试验表明,臭氧对活性炭的再生效果取决于 3 个方面:

1) 当活性炭饱和程度较高时,臭氧不能充分进入到活性炭的孔隙中,再生效率会随之降低;

2) 活性炭周边的残留液体阻碍臭氧对活性炭

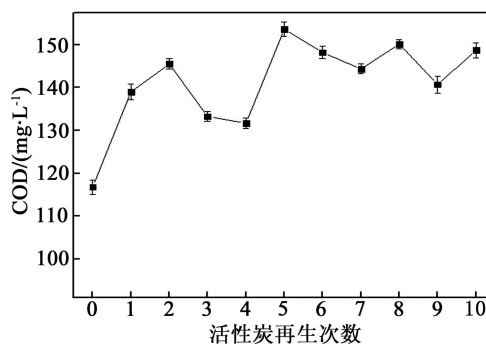


图 8 活性炭再生次数对出水中 COD 的影响

Fig. 8 Influence of times of activated carbon regeneration on COD in the effluent

的再生,有研究表明,环境的湿润与否不影响臭氧对活性炭的再生效果^[10],但是在强酸性条件下,臭氧在溶液中不易电离生成自由基,多余的溶液间接阻碍臭氧分子进入活性炭孔隙中,氧化效果降低;

3) 臭氧在活性炭再生过程中能够与活性炭本身发生反应,破坏活性炭的结构,影响活性炭的吸附能力。

由于上述原因,试验中出水的质量在一定范围内波动,COD 在 131.47 ~ 152.96 mg/L,基本达到出水指标,试验过程中活性炭的损耗不严重,调节 pH 至中性后可排放,具有可重复性。

该厂产生废水量为 60 t/d,生产过程中采用设计容量为 3 t 的活性炭吸附塔,水流速度控制在 1.7 L/s,可采用两套活性炭吸附装置交替作业,每天作业 10 h 可满足生产要求。使用臭氧曝气池尾气对活性炭进行再生处理,可节约运行成本。活性炭价格为 3000 元/吨,每天从吸附塔底部取出碳损较为严重的 0.1 t 活性炭,从吸附塔顶部补充等量活性炭,30 d 完成一个更换周期,平均每处理 1 t 废水的价格为 7.5 元。

3 结论

1) 试验表明,Fe-活性炭催化组分催化效果优于 Cu-活性炭、Mn-活性炭组合催化效果,加入 Fe-活性炭进行臭氧催化氧化 DDNP 废水,与不加入催化剂相比较,COD、色度、硝基酚类化合物去除效果分别提高了 21.3%、3.4%、19.2%。

2) 与活性炭单独氧化相比,催化氧化的优势在于,当溶液进入酸性环境以后,催化剂能够催化臭氧分解为强氧化自由基,由此增强了反应后期臭氧的氧化能力。试验中,Fe-活性炭组合对臭氧的催化效果最好。

3) 臭氧催化氧化-活性炭吸附处理 DDNP 废水效果良好,基本上能够达到 GB 14470.2—2004《兵

器工业水污染排放标准》。当活性炭达到饱和,导致出水水质超标后,采用臭氧对活性炭进行再生处理,再生最佳时间为 20 min,经过连续 10 次再生的活性炭处理 DDNP 废水的出水中, COD 稳定在 131.47 ~ 152.96 mg/L,该方法具有可重复性。

参 考 文 献

- [1] 陈淮银,王代均,梁立达. DDNP 生产及其污水处理新工艺[J]. 爆破器材,1993(1):14-16.
Chen Huaiyin, Wang Daijun, Liang Lida. A Study of the new technologies of production of DDNP and dispose of the waste water[J]. Explosive Materials, 1993(1):14-16.
- [2] 李清,杨爱江,刘方,等. 二硝基重氮酚(DDNP)废水中硝基酚类化合物污染土壤对 2 种蔬菜种子萌发与生长的影响[J]. 西北农业学报,2013,22(2):159-163.
Li Qing, Yang Aijiang, Liu Fang, et al. Effect of the soil with pollution of dinitrodiazophenol (DDNP) wastewater with the itrophenols on the seed germination and growth of two vegetables[J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica, 2013, 22(2):159-163.
- [3] 刘国伟,符九龙. 重氮废水的锅炉燃烧处理[J]. 煤矿环境保护,1997,11(4):28-29.
Liu Guowei, Fu Jiulong. Dinitrodiazophenol wastewater treatment with boiler combustion[J]. Mine Environmental Protection, 1997, 11(4):28-29.
- [4] 林立君,贺君. 絮凝-微电解法处理 DDNP 废水实验研究[J]. 爆破器材,2010,39(2):38-40.
Lin Lijun, He Jun. Study on the treatment of DDNP wastewater by flocculation-microelectrolysis[J]. Explosive Materials, 2010, 39(2):38-40.
- [5] 李秋莲,欧阳润庆. 十六烷基三甲基溴化铵分光光度法测定 DDNP 废水中的硝基酚[J]. 爆破器材,2005,34(2):8-9.
Li Qiulian, Ouyang Runqing. Determination of nitrophenol in DDNP wastewater by cetyltrimethyl ammonium bromide spectrophotometry[J]. Explosive Materials, 2005, 34(2):8-9.
- [6] 张晓光. 臭氧氧化技术在水处理中的应用[J]. 净水技术,1996,58(4):22-25.
Zhang Xiaoguang. Ozone technology in water treatment[J]. Water Purification Technology, 1996, 58(4):22-25.
- [7] 王尚弟,孙俊全. 催化剂工程导论[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [8] 杨融生,蔡金万,孙燕琼,等. 连苯三酚氧化产物及其金属配合物的合成及表征[J]. 光谱学与光谱分析,2000,20(5):645-647.
Yang Rongsheng, Cai Jinwan, Sun Yanqiong, et al. Synthesis and characterization of the oxidation product of the 1,2,3-trihydroxybenzene and its metallic complexes[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(5):645-647.
- [9] 童少平,魏红,刘维屏. 臭氧氧化法再生活性炭的研究[J]. 工业水处理,2005,25(2):31-32.
Tong Shaoping, Wei Hong, Liu Weiping. Study on the regeneration of activated carbon by ozone oxidation[J]. Industrial Water Treatment, 2005, 25(2):31-32.
- [10] 刘海龙,张智烨,张忠明,等. 活性炭分解臭氧机制研究[J]. 环境科学,2012,33(10):3662-3666.
Liu Hailong, Zhang Zhiye, Zhang Zhongming, et al. Effects and mechanism of catalytic decomposition of ozone by activated carbon[J]. Environmental Science, 2012, 33(10):3662-3666.

Treatment of DDNP Wastewater by Ozone Catalyzed Oxidation and Activated Carbon Adsorption

WANG Shiliang^①, YANG Aijiang^{①②}, LI Qing^{①②}, WU Xinqi^③

^①School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University (Guizhou Guiyang, 550025)

^②Planning and Design Institute of Environmental Engineering, Guizhou University (Guizhou Guiyang, 550025)

^③Wuzhou Ronda Environmental Protection Engineering Co., Ltd. (Guangxi Wuzhou, 543000)

[ABSTRACT] DDNP wastewater was treated by ozone catalyzed oxidation and activated carbon adsorption. Experimental results show that compared with ozone oxidation alone, adding the catalyst can improve the oxidation efficiency of ozone in acidic environment of the later stage reaction. Fe-activated carbon was used as catalyst in experiment. When aeration rate is 70 L/min, and concentration of ozone is 11.5mg/L, COD, chromaticity color, nitro-phenolic compounds degradation rates of the wastewater could respectively reach to 72.6%, 94.3% and 80.6% after 1 h treatment. The wastewater after treatment by activated carbon adsorption and zone catalyzed oxidation could meet to "weapons industrial water pollution discharge standards". When the water quality was beyond standard because of the saturated activated carbon, ozone was used to regenerate activated carbon for 20min for 10 times. Then, COD in the yielding water is stable at 131.47-152.96 mg/L, chromaticity color and concentration of nitro-phenolic compounds are below the emission standard. The treatment effect is good, and the materials could be reused.

[KEY WORDS] DDNP; catalyst; ozone catalyzed oxidation; activated carbon adsorption; regeneration of activated carbon