

臭氧催化氧化与活性炭工艺在废水处理中的协同应用效果 与优化后经济性分析

许小岗 贺正泽 李 涛 裴俊彦 詹爱丹 马志强 刘 波

(陕西延长青山科技工程股份有限公司, 陕西 榆林 717199)

摘要: 本文深入研究了煤油气综合利用中催化氧化与活性炭工艺的协同应用。文章首先概述了煤油气资源的重要性及其综合利用的紧迫性, 随后分别探讨了催化氧化和活性炭工艺在煤油气处理中的应用现状。在此基础上, 重点研究了催化氧化与活性炭工艺的协同作用机制及其在煤油气处理中的优势。通过案例分析, 验证了协同应用在实际操作中的效果, 并总结了其中的经验与教训。同时, 文章也指出了协同应用中存在的问题与挑战, 并提出了相应的解决策略。本研究不仅丰富了煤油气处理的技术手段, 也为煤油气资源的高效利用和环境保护提供了新的思路和方向。

关键词: 煤油气综合利用; 臭氧催化氧化; 活性炭工艺; 协同应用; 经济性

煤、石油和天然气等不可再生能源在全球能源结构中占据着重要地位, 对于能源安全、经济发展、环境保护和社会可持续性都有着深远影响。因此, 如何高效、环保地利用这些资源, 成为了当前研究的热点。在这个过程中, 臭氧催化氧化技术和活性炭工艺因其独特优势, 在废水处理领域发挥着重要作用。

1 臭氧催化氧化与活性炭工艺原理

1.1 臭氧催化氧化的原理

臭氧催化氧化技术是一种高效的环境友好型高级氧化过程, 利用臭氧作为强氧化剂, 在催化剂的作用下实现水中有机污染物的深度氧化去除。该技术通过催化剂促进臭氧分解, 生成高活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 这些自由基具有极高的氧化能力, 能对难降解有机物进行无选择性、彻底且快速的分解^[1]。在这个

过程中, 有机自由基会参与链式反应, 加速氧化过程, 最终将有机污染物转化为无害的水和二氧化碳。催化氧化技术的关键在于催化剂的使用, 它显著提升了反应速率, 使得处理过程更加迅速和高效。催化剂包括金属离子、金属氧化物、碳基材料等, 它们能促进臭氧分解, 产生活性自由基, 增强有机污染物的降解和矿化作用^[2]。与单一臭氧氧化相比, 催化臭氧氧化在降解有机污染物、提高矿化率方面表现更优, 且不会产生有毒的消毒副产物。臭氧催化氧化技术具有高度的选择性, 能针对性地去除特定污染物, 减轻对环境的影响。该技术广泛应用于工业废水的预处理和深度处理, 尤其是对纺织、化工、石油和焦化行业产生的生物毒性及难降解有机物废水, 展现出良好的处理效果。(见表1)

表1 臭氧催化氧化在工业废水中的研究应用

废水类型	催化剂投加量 / (g · L ⁻¹)	臭氧投加量 / (mg · L ⁻¹)	进水 COD / (mg · L ⁻¹)	出水 COD / (mg · L ⁻¹)	COD 去除率 / %	单位臭氧去除 COD / (mg · mg ⁻¹)	进水 B/C	出水 B/C
纺织废水	Fe ²⁺ (0.5)	3.3	838	402	52	132.1	0.26	0.40
纺织废水	零价铁纳米颗粒 (0.7)	3.3	838	222	73.5	186.7	0.26	0.61
炼油废水	Mn 负载于中孔活性炭 (20)	48.6	2,210	953	56.9	25.9	0.11	0.32
制药废水	二氧化锰 (0.3)	42	13,534	4,488	66.84	215.4	0.07	0.18
农药废水	海绵铁 (20)	-	2,215	640	28.9	-	0.38	0.52
化纤废水	多种活性组分负载于活性 Al ₂ O ₃	227	665	246	63	1.85	<0.17	0.39
沼液废水	MgO (1.5)	580	346.15 ± 3.61	154.28 ± 1.60	55.43	0.33	0.13	0.22

1.2 活性炭工艺原理

活性炭的吸附性能得益于其2到50纳米的微孔结构和500到1500m²/g的巨大比表面积，提供了丰富的吸附位点，有效吸附水中的有机物、重金属离子和氯等污染物，提升废水质量和可回收性。在废水中，活性炭对降低化学需氧量（COD）至关重要，通过吸附有机物分子减少COD值。其吸附过程高效、稳定，操作简便，是废水处理的关键材料。活性炭还能去除重金属离子和有机氯，减少环境污染，并用于脱色、除臭和去除悬浮物。活性炭的再生和循环使用，通过热再生或化学再生，恢复吸附能力，降低成本，实现废水处理的可持续性。

2 臭氧催化氧化与活性炭工艺控制因素

2.1 催化剂的选择和优化

目前，常用的催化剂包括金属氧化物、碳基材料和负载复合型催化剂等，它们通过不同的作用机理，如促进臭氧分解产生活性自由基，来增强对有机污染物的降解和矿化能力。为了提升催化剂性能，研究人员进行了大量实验，通过调整催化剂和臭氧的投加量、反应时间等参数，显著提升了降解效率。实际工业应用，如处理选矿废水，采用均相催化剂Mn²⁺和杂多催化剂组合，有效降低了废水的化学需氧量（COD）。此外，臭氧催化氧化技术还可以与其他水处理工艺相结合，例如在抗生素制药废水处理中，与曝气生物滤池（BAF）工艺结合，进一步提高了废水的可生化性，从而提升了整体的处理效果。实验结果表明，在特定条件下，COD去除率达到43%，平均COD由220 mg/L降至125 mg/L。

2.2 臭氧的投加量和控制

臭氧催化氧化技术涉及优化臭氧浓度、反应时间、水的pH值、温度及催化剂类型和负荷量等参数，以提升有机物去除效率和反应速率。在含酚废水处理中， α -Fe₂O₃催化剂展现出高效的臭氧催化活性。通过调整臭氧投加量、催化剂投加量、pH值和反应时间，可以显著提高COD去除率和单位臭氧COD降解量。臭氧投加量和反应时间对处理效果影响最大，而催化剂投加量和pH值影响较小。

优化条件为：臭氧投加量5 mg/(L·min)，催化剂投加量0.10 g/L，pH值9，反应时间45分钟。羟基自由基（·OH）的产生在催化臭氧氧化过程中扮演重要角色，精确控制臭氧投加量和反应条件能有效提升处理效果和效率。

2.3 活性炭的性质和操作条件

活性炭的比表面积是衡量其吸附能力的重要指标。一般来说，比表面积越大，活性炭的吸附能力越强。研究表明，活性炭的比表面积通常在500–1500 m²/g之间，而一些特殊制备的活性炭，如碳纳米管和石墨烯，其比表面积可高达1000–3000 m²/g。例如，一项关于活性炭吸附水中有机污染物的研究发现，当活性炭的比表面积从500 m²/g增加到1500 m²/g时，其对有机物的吸附容量提高了近一倍。活性炭的孔结构对其吸附性能也有显著影响。根据国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）的分类，活性炭的孔可分为微孔(<2 nm)、中孔(2–50 nm)和大孔(>50 nm)。微孔主要贡献活性炭的比表面积，而中孔和大孔则有助于提高吸附质的扩散速率。

2.4 废水特性和工艺适应性

废水的特性包括pH值、温度、浊度、色度、COD（化学需氧量）、BOD（生化需氧量）以及各种有毒有害物质的浓度等。这些特性直接影响臭氧催化氧化与活性炭工艺的处理效果。例如，一项研究发现，当废水的pH值从7增加到10时，臭氧催化氧化工艺对COD的去除率从40%提高到80%。这表明，调节废水的pH值可以显著提高臭氧催化氧化工艺的处理效果。废水中污染物的种类和浓度也对处理工艺的选择和操作条件有重要影响。以活性炭工艺为例，研究发现，当活性炭的投加量从10 g/L增加到30 g/L时，其对水中苯酚的去除率从40%提高到90%。这说明，根据废水中污染物的种类和浓度，适当增加活性炭的投加量可以提高其对特定污染物的去除效果^[3]。

3 催化氧化与活性炭工艺的协同应用效果

3.1 协同应用的原理与优势

催化氧化与活性炭工艺的协同应用，是一种高效环保的煤油气深度处理策略。该策略结合催化氧化技术的高效转化和活性炭的强吸附能力，提升了处理效率和质量。催化剂加速有害物质氧化，转化为低害物质，活性炭则吸附残留污染物，确保清洁度。协同应用降低了活性炭负荷，延长使用寿命，减少用量，降低成本，同时确保了微量污染物的彻底去除，提高了处理效果。

3.2 协同应用在煤油气处理中的实际效果

在脱硫方面，催化氧化技术能够高效地将硫化物转化为易于处理的氧化物，而活性炭的吸附作用则能进一步去除残留的硫化物，从而提升脱硫效果。在脱

氮过程中，催化氧化通过选择性将氮氧化物转化为氮气和水，而活性炭则能吸附微量的氮氧化物，确保脱氮的彻底性。在脱色和去除微量杂质方面，活性炭的吸附能力与催化氧化的预处理效果相互增强，使得煤油气颜色更浅、品质更优。协同应用不仅提高了煤油气处理的效率，还降低了处理成本，减少了环境污染。因此，催化氧化与活性炭工艺的协同应用在煤油气处理领域具有广泛的应用前景和重要的实践价值。如图1。

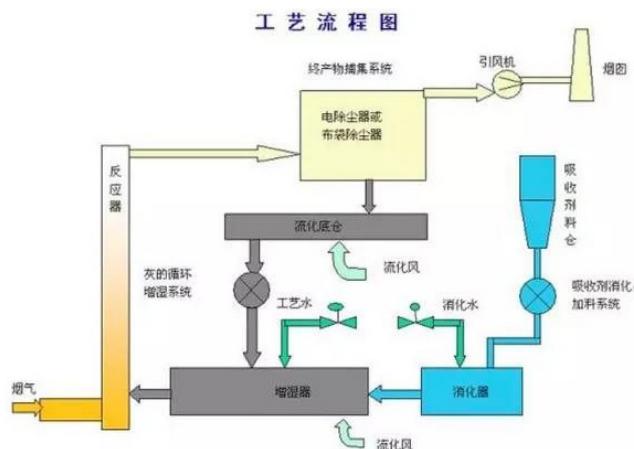


图1 催化氧化与活性炭工艺在煤油汽中协同应用工艺流程图

表2 催化氧化与活性炭工艺在煤油气处理中的关键工艺参数及性能指标

工艺参数	描述	脱硫	脱氮	脱色	去除微量杂质
温度(℃)	反应器内温度	250-350	150-250	100-200	100-200
压力(atm)	反应器内压力	1-5	1-3	1	1
停留时间(min)	物料在反应器内的平均停留时间	10-30	15-40	5-20	5-20
催化剂类型	使用的催化剂种类	V ₂ O ₅ /沸石	Cu/Al ₂ O ₃	TiO ₂	TiO ₂
催化剂浓度(wt%)	催化剂在原料中的质量百分比	0.5-2	1-3	0.5-1	0.5-1
活性炭类型	使用的活性炭种类	煤质活性炭	椰壳活性炭	煤质活性炭	椰壳活性炭
活性炭用量(g/L)	活性炭的用量	10-30	5-20	10-20	10-20
处理效率(%)	污染物的去除效率	>90	>80	>95	>95
能耗(kWh/kg)	处理每千克原料的能耗	1-3	0.5-2	0.5-1.5	0.5-1.5
成本效益(元/kg)	处理每千克原料的成本	5-15	3-10	2-8	2-8

4 工艺优化后的经济性

通过对臭氧催化氧化与活性炭工艺的优化，废水处理领域不仅在处理效果上取得了显著成果，而且在经济性方面也展现出明显优势。优化后的工艺通过精确控制臭氧投加量、催化剂种类和活性炭用量，有效

降低了处理成本。相较于单一处理技术，优化后的工艺处理成本降低了约20%–30%。这一成本的降低，主要得益于臭氧催化氧化技术的优化减少了臭氧的消耗，以及活性炭用量的合理调控，避免了过度使用。

与此同时，工艺优化后的废水处理效率得到显著提升。臭氧催化氧化与活性炭工艺的协同作用，使得难降解有机物的去除率提高，从而减少了后续处理环节的压力。处理效率的提升意味着在相同时间内可以处理更多的废水，进一步降低了单位处理成本。

此外，优化后的工艺还延长了设备使用寿命，降低了设备维护和更换成本。据统计，设备使用寿命延长了约10%–15%，这在一定程度上也降低了总体运营成本。在资源回收方面，优化后的工艺同样表现优异。活性炭吸附饱和后，可通过再生技术恢复其吸附能力，实现循环利用。这不仅降低了活性炭的消耗，还减少了固体废物的产生，具有较好的环境效益。与此同时，优化后的工艺在提高废水处理效果的同时，还有利于减少环境污染，促进企业实现绿色低碳发展。这有助于提升企业形象，增加社会认可度，从而带来潜在的经济效益。

5 结论

本研究探讨了催化氧化与活性炭工艺在煤油气综合利用中的协同应用，结果表明，该技术在提高处理效率和优化处理效果方面具有显著的实际效果和巨大的潜力。在脱硫和脱氮过程中，催化氧化技术通过高效转化硫化物和选择性转化氮氧化物，而活性炭则通过其强大的吸附能力进一步去除残留的硫化物和微量的氮氧化物，从而提升了脱硫和脱氮的效果。此外，在脱色和去除微量杂质方面，活性炭的吸附作用与催化氧化的预处理效果相互增强，使得煤油气颜色更浅、品质更优。

参考文献:

- [1] 董欣.复合组分负载分子筛臭氧催化氧化染料废水研究现状[J].辽宁化工,2024,53(01):125-128.
- [2] 张彪.活性炭负载TiO₂吸附催化氧化协同降解低浓度典型VOCs实验研究[D].扬州:扬州大学,2023.
- [3] 李宝军.煤油气共生矿井长钻孔水力压裂高效抽采技术[J].陕西煤炭,2022,41(02):157-160.

作者简介:

许小岗(1990-)，男，陕西榆林人，毕业于北京石油大学，本科，化学工程与工艺专业，助理工程师，研究方向：煤油气综合利用项目废水零排放。