

纳米 MgO 催化臭氧氧化深度处理煤化工废水

韩洪军^{1,2}, 朱 昊², 徐春艳¹, 李 琨², 麻微微²

(1. 哈尔滨工业大学 水资源国家工程研究中心有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 针对煤化工废水的生化出水, 开发了以纳米 MgO 为催化剂的催化臭氧氧化系统, 分析了纳米 MgO 催化臭氧氧化处理废水的机理。采用均匀沉淀法制备纳米 MgO 臭氧催化剂(平均粒径为 17.1 nm), 并从臭氧传质以及叔丁醇和磷酸盐对催化剂催化活性影响等方面开展了相关研究。试验结果表明, 纳米 MgO 的加入不但可以降低尾气中的臭氧浓度、提高臭氧转移率, 而且能够加速水中臭氧分解、降低水中臭氧饱和浓度至 1.1 mg/L, 从而强化水中污染物对臭氧的利用。当 pH 值接近催化剂表面零电荷点时, 催化臭氧氧化处理废水的效能最高, 系统对 COD 的去除率为 75.1%, 且催化臭氧氧化系统内引入叔丁醇和磷酸盐能够明显降低 COD 去除率, 说明催化过程遵循 $\cdot\text{OH}$ 机理, 即 MgO 表面的羟基基团是其发挥催化作用的活性位点, 臭氧与催化剂表面羟基反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 与废水中的污染物快速反应, 从而提升对废水的处理效果, 这为煤化工废水的高效深度处理提供了一种切实可行的方法。

关键词: 煤化工废水; 纳米 MgO; 催化臭氧氧化; $\cdot\text{OH}$; 深度处理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)23-0110-05

Nano-MgO Catalytic Ozonation for Advanced Treatment of Coal Gasification Wastewater

HAN Hong-jun^{1,2}, ZHU Hao², XU Chun-yan¹, LI Kun², MA Wei-wei²

(1. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The catalytic ozonation system with nano-MgO as catalyst was developed to treat biologically pretreated coal gasification wastewater, and the mechanism of catalytic ozonation was explored. Nano-MgO (mean particle size of 17.1 nm) was prepared by homogeneous precipitation method, and the effects of mass transfer by ozone, tert-butanol (TBA) and phosphate on activity of the catalyst were explored. The addition of nano-MgO not only reduced the exhaust ozone concentration and increased ozone transfer rate, but also accelerated the ozone decomposition, decreased the dissolved ozone concentration to 1.1 mg/L and improved the ozone utilization efficiency. When the pH value was closed to the zero charge point on the surface of the catalyst, the efficiency of catalytic ozonation process was the highest, achieving 75.1% of COD removal, and the introduction of TBA and phosphate in the system significantly reduced the COD removal efficiency. It was revealed that the catalytic ozonation

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0602804)

通信作者: 朱昊 E-mail: zhuhaohit@163.com

followed the $\cdot\text{OH}$ mechanism. The hydroxyl group on MgO surface was the active site. Ozone reacted with the hydroxyl groups on catalyst surface to generate $\cdot\text{OH}$, which degraded pollutants rapidly to improve wastewater treatment efficiency. This provided an efficient method for advanced treatment of coal gasification wastewater.

Key words: coal gasification wastewater; nano-MgO; catalytic ozonation; $\cdot\text{OH}$; advanced treatment

煤化工废水经传统多级生化系统处理后仍含有大量有毒、难生物降解污染物,生化出水的可生化性比原水更低,继续采用生物工艺很难进一步提高水质^[1]。对煤化工废水生化出水的有效处理不但可以减少废水对环境的严重污染,而且有利于实现废水的资源化利用。因此,寻求性能高效、运行稳定的煤化工废水深度处理技术具有重要意义。

非均相催化臭氧氧化技术利用固体催化剂强化臭氧对废水中有毒、难生物降解污染物的去除效能,具有催化效率高、反应速度快和催化剂易分离等特点^[2]。金属氧化物能够有效催化臭氧氧化水中难降解污染物,此外采用金属氧化物作为催化剂的另一优点为:没有向工艺中引入其他能量,且易于操作管理^[3]。如若掌握金属氧化物催化臭氧氧化水中污染物的某些规律,会为其其他类型催化剂的制备提供一定的理论基础。

Dong 等^[4]发现, MnO_2 能使臭氧氧化苯酚的速率提高 2 倍。Yin 等^[5]的研究结果表明, Fe_3O_4 能显著提升臭氧对水中磺胺甲噁唑的去除效果。然而,将纳米 MgO 应用于催化臭氧氧化处理难降解工业废水的研究却鲜有报道,针对煤化工废水生化出水的处理更是缺乏一定的理论基础和应用支撑,亟待开展相应研究。笔者从臭氧传质以及 pH 值、叔丁醇(TBA)和磷酸盐对催化剂催化活性影响等方面入手,深入探讨纳米 MgO 催化臭氧氧化处理煤化工废水生化出水的机理。

1 试验材料与方法

1.1 煤化工废水生化出水水质特点

试验用水为某煤化工废水处理厂多级生化系统的出水,其 COD 平均浓度为 180.0 mg/L, pH 值为 7.6, SS 为 7.8 mg/L。

1.2 纳米 MgO 催化剂的制备方法

试验采用均匀沉淀法制备纳米 MgO 催化剂,具体步骤参见文献[6],制备的纳米 MgO 催化剂在长期储存过程中没有发现团聚现象,储存前后催化剂

的平均粒径均约为 17.1 nm。

1.3 催化臭氧氧化试验装置与方法

催化臭氧氧化处理废水的试验装置如图 1 所示,该套装置包括臭氧发生单元、废水处理单元以及尾气处理单元。氧气瓶供给的氧气通过臭氧发生器的高压放电作用产生臭氧,臭氧经过臭氧浓度测定仪后进入废水处理单元。反应器主体的内径为 9 cm,高度为 25 cm,有效容积为 1 L。从反应器底部进入的臭氧与水中污染物发生反应,从反应器顶部逸出的臭氧经过臭氧浓度测定仪后进入尾气处理单元,尾气处理单元内的 KI 能够吸收臭氧以达到净化尾气的目的。

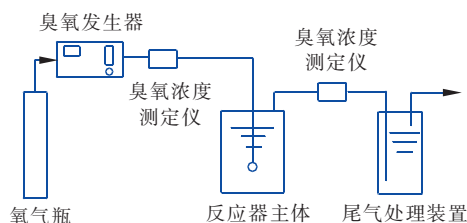


图 1 催化臭氧氧化试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of catalytic ozonation experimental device

催化臭氧氧化处理煤化工废水生化出水的条件如下:进气臭氧浓度为 4 mg/L,进气流量为 40 L/h,催化剂投量为 0.2 g/L,处理时间为 90 min。为了考察催化剂对废水中污染物的吸附作用,试验中进入反应器的气体用氧气代替臭氧,其他条件不变。

1.4 分析项目及方法

COD 浓度按照《水和废水监测分析方法》(第 4 版)中规定的方法进行检测;pH 值采用 pH S-3C 型 pH 计测定;溶液中臭氧浓度采用靛蓝二磺酸钠分光光度法测定;催化剂的表面零电荷点(pH_{pzc})采用粉末投加法测定;臭氧利用率为进气臭氧总量减去尾气臭氧总量和水中臭氧总量后与进气臭氧总量的比值,而臭氧转移率为进气臭氧总量减去尾气臭氧总量后与进气臭氧总量的比值。

2 结果与讨论

2.1 催化臭氧氧化过程的臭氧传质

图2为臭氧氧化和催化臭氧氧化过程中水中臭氧浓度的变化。可以看出,当进气臭氧浓度为4 mg/L时,臭氧系统水中臭氧饱和浓度约为2.6 mg/L,而催化臭氧氧化系统中该值约为1.1 mg/L,与不加催化剂时的臭氧饱和浓度相比降低了57.7%。由此可见,纳米MgO的引入促进了水中臭氧的分解,降低了水中臭氧饱和浓度。

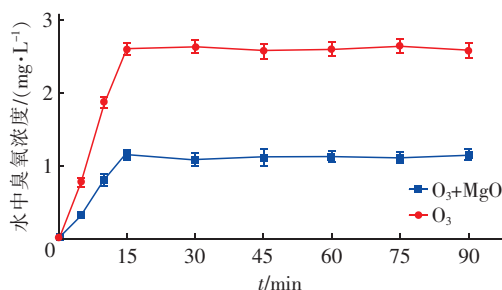


图2 臭氧氧化和催化臭氧氧化过程中水中臭氧浓度的变化

Fig.2 Change of dissolved ozone concentration in ozonation and catalytic ozonation systems

尾气臭氧浓度和臭氧利用率的结果表明,在进气臭氧浓度为4 mg/L、反应时间为30 min条件下,臭氧氧化和催化臭氧氧化系统的尾气臭氧浓度分别为2和0.8 mg/L,说明纳米MgO催化剂的引入促进了催化臭氧氧化系统中臭氧由气相向液相的转移,提高了臭氧转移率。臭氧氧化和催化臭氧氧化系统对臭氧的利用率分别为46.8%和78.6%,即催化剂的加入,使臭氧利用率提高了31.8%。试验中臭氧利用率的升高和水中臭氧饱和浓度的降低暗示催化臭氧氧化系统内水中臭氧分解会引发生成新的活性物种。

2.2 pH 值对催化臭氧氧化处理废水效能的影响

在反应时间为90 min条件下,考察了pH值对纳米MgO催化臭氧氧化处理废水效能的影响,结果如图3所示。可以看出,当溶液pH值为4.5时,系统对COD的去除率为62.7%;当pH值为7.6时,对COD的去除率达到最大,为75.1%;而在碱性条件下,随着pH值的增大,对COD的去除率呈现下降的趋势,当溶液pH值为11.3时,对COD的去除率为64.5%。酸性条件下,臭氧在水中的溶解度降低,对水中污染物的直接氧化和间接氧化作用减弱,且金属氧化物在pH值为4.5时会与溶液中H⁺反

应,导致纳米MgO的催化活性降低。当溶液为碱性时,催化剂表面呈脱质子化状态,造成催化剂表面的中性羟基密度减少,尽管碱性条件下OH⁻能加快臭氧向·OH的转化,但对水中污染物的去除效果仍不如中性条件,说明催化剂表面电荷特性对催化臭氧氧化处理废水效能的影响要大于OH⁻。相比之下,溶液pH值为7.6时系统的处理效果更佳,其原因是当pH值接近pH_{pzc}(7.2)时,纳米MgO表面的中性羟基密度增大,有利于臭氧的快速分解,提高了·OH的生成速率。

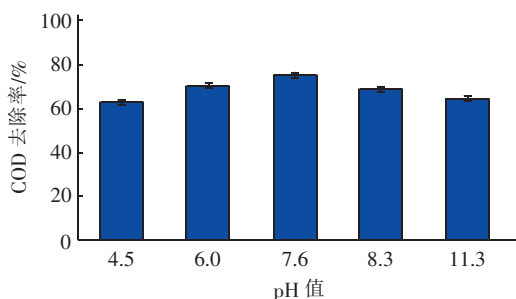


图3 pH值对催化臭氧氧化去除COD的影响

Fig.3 Effect of pH value on COD removal by catalytic ozonation

2.3 TBA 对催化臭氧氧化处理废水效能的影响

在TBA投加量为1 g/L、反应时间为90 min条件下,考察TBA对催化臭氧氧化处理废水效能的影响,结果如图4所示。

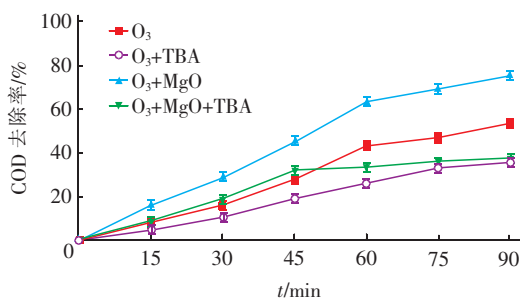


图4 TBA对催化臭氧氧化去除COD的影响

Fig.4 Effect of TBA on COD removal by catalytic ozonation

从图4可以看出,相比于未投加TBA的系统,投加TBA的臭氧氧化系统和催化臭氧氧化系统对水中COD的去除率分别降低了17.2%和37.6%,即TBA的加入造成了各系统污染物去除效能的普遍下降,且催化臭氧氧化系统内COD去除率的降低幅度更大。TBA在臭氧系统和催化臭氧氧化系统内优先与·OH反应,生成了选择性更高、惰性更强的中间产物,从而终止了臭氧的链式分解反应,阻碍

了 $\cdot\text{OH}$ 与水中污染物的进一步反应,这说明臭氧氧化和催化臭氧氧化系统内水中污染物的降解遵循 $\cdot\text{OH}$ 氧化机理,且催化臭氧氧化系统内产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量更多。

2.4 磷酸盐对催化臭氧氧化处理废水效能的影响

当磷酸盐投加量为 1 g/L 、反应时间为 90 min 时,考察磷酸盐对纳米 MgO 催化臭氧氧化处理废水效能的影响,结果如图5所示。可以看出,投加磷酸盐的臭氧系统对COD的去除率比未投加的系统降低了 10.6% ,这是因为磷酸盐作为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,消耗了臭氧系统内的部分 $\cdot\text{OH}$,减少了 $\cdot\text{OH}$ 与水中污染物的反应几率,进而降低了COD去除率。在催化臭氧氧化系统中,磷酸盐的存在对纳米 MgO 催化活性抑制程度更为明显,投加磷酸盐的催化臭氧氧化系统对COD的去除率比未投加的系统降低了 21.3% 。除对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获外,磷酸盐可络合并置换纳米 MgO 的表面羟基,占据催化剂表面的活性位点^[7],从而降低催化剂的催化活性,间接证明了纳米 MgO 的表面羟基是其发挥催化作用的主要活性位点。

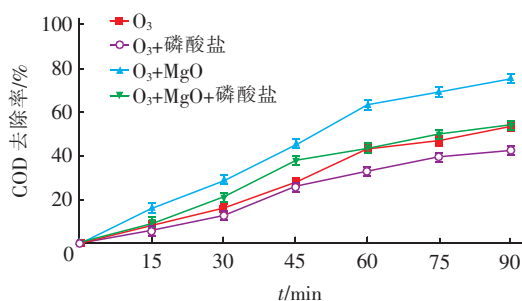


图5 磷酸盐对催化臭氧氧化去除COD的影响

Fig. 5 Effect of phosphate on COD removal by catalytic ozonation

2.5 催化臭氧氧化机理

本试验中纳米 MgO 的吸附作用仅能去除约 1% 的COD,相比催化臭氧氧化对污染物的去除效能,吸附作用的影响很小,可忽略不计。图6为催化臭氧氧化的反应机理。当纳米 MgO 投加到水中后,其表面金属离子和晶格氧原子将水分子离解成 H^+ 和 OH^- ,进而形成一层致密的表面羟基。臭氧与纳米 MgO 表面羟基反应形成五元环结构,然后该结构释放1个 O_2 分子,形成 $-\text{HO}_2^-$ 。同时水中臭氧分子与 $-\text{HO}_2^-$ 反应最终生成 $\cdot\text{OH}$ 和表面羟基,此时完成了一个反应周期循环,生成的 $\cdot\text{OH}$ 与水中污染

物快速反应,从而提高对废水的处理效果。

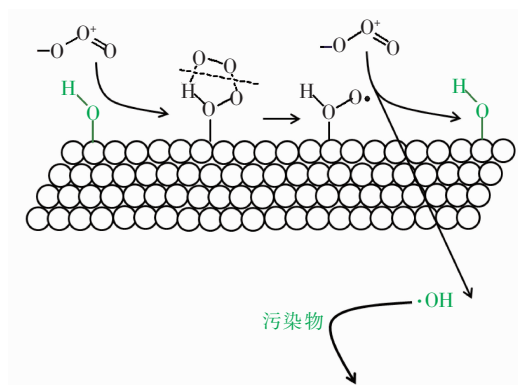


图6 催化臭氧氧化的反应机理

Fig. 6 Mechanism of catalytic ozonation

3 结论

① 纳米 MgO 能促进水中臭氧的分解,降低水中臭氧饱和浓度至 1.1 mg/L ,提高臭氧转移率和臭氧利用率。

② 当pH值接近 pH_{pzc} 时,催化臭氧氧化系统对COD的去除率最高为 75.1% ,该系统内由于TBA和磷酸盐的加入可导致COD去除率明显降低。

③ 纳米 MgO 表面的羟基基团是其发挥催化作用的活性位点,臭氧与催化剂表面羟基反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 与废水中的污染物快速反应,提高了对废水的处理效果。

参考文献:

- [1] 侯保林. SAC-Fe催化粒子电极三维电Fenton处理煤化工废水二级出水效能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
Hou Baolin. Advanced Treatment of Biologically Pretreated Coal Chemical Industry Wastewater by Three-dimensional Electro-Fenton with SAC-Fe Catalytic Particle Electrodes[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016(in Chinese).
- [2] 赵雷. 超声强化臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化去除水中有机物的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
Zhao Lei. Enhancement of Ceramic Honeycomb Catalytic Ozonation by Ultrasound for the Degradation of Organic Compound in Water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008(in Chinese).
- [3] 齐飞. 铝氧化物催化臭氧氧化水中嗅味物质的效能与机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
Qi Fei. Investigation of Catalyzed Ozonation of Taste and

(下转第119页)