



Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化臭氧氧化处理煤化工废水

乔 函¹, 孟一帆², 余思泽¹, 杨忆新¹

(1. 北京石油化工学院燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617;

2. 北京中关村国际环保产业促进中心有限公司, 北京 100071)

[摘要] 以浸渍法制备金属复合催化剂 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃, 采用 SEM-EDS、XPS、BET 对复合催化剂的表观形貌、原子组成、金属元素的存在状态、比表面积和平均孔径进行表征, 并测定了其 pH_{zpc}。之后将其作为多相催化剂用于催化臭氧氧化处理煤化工废水, 对其催化效果进行研究, 考察了催化剂投加量、O₃ 流速、溶液初始 pH 对其催化效能的影响, 并对其稳定性进行了研究。结果表明, Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 复合催化剂对于催化臭氧氧化处理煤化工废水效果较好, 催化剂投加量和臭氧流速的增加有利于提高煤化工废水 COD 的去除率, 废水在碱性条件下更易被处理。经过催化臭氧氧化处理之后, 废水的 pH 显著降低, 导致催化剂中金属活性成分溶出, 催化剂活性降低。在温度 22 °C、溶液初始 pH 7.8、催化剂投加质量浓度 10 g/L、臭氧流速 1.0 mg/min、反应时间 40 min 条件下, 采用 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化臭氧氧化处理煤化工废水, 处理后废水的 COD、BOD₅、NH₃-N 等指标满足炼焦化学工业污染物排放标准(GB 16171—2012)。GC-MS 分析结果表明, 煤化工废水中有机污染物主要包括酚类、烷烃类等物质, 催化臭氧氧化过程使废水中的有机污染物得到良好的降解。

[关键词] 金属负载; Al₂O₃; 催化; 臭氧; 煤化工废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0114-10

Treatment of coal chemical wastewater by Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ catalyzed ozonation process

QIAO Han¹, MENG Yifan², YU Size¹, YANG Yixin¹

(1. *Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China*; 2. *Beijing Zhongguancun International Environment Industry Promotion Center Co., Ltd., Beijing 100071, China*)

Abstract: Metallic composite catalyst Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ was prepared by impregnation method and characterized by SEM-EDS, XPS, BET to display the appearance and investigate the atomic composition, existence of metal elements, specific surface area and the average pore size. In addition, the pH_{zpc} of composite catalyst was analyzed. The composite catalyst was used for catalytic ozonation treatment of the coal chemical wastewater and the catalytic activity was evaluated. The effects of catalyst dosage, O₃ flow rate and initial pH of solution on its catalytic performance were investigated, and its stability was also studied. The results showed that the Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ composite catalyst had a good effect on catalytic ozonation treatment of coal chemical wastewater. The increase of catalyst dosage and ozone flow rate was conducive to improving the removal rate of COD in coal chemical wastewater, and the wastewater was easier to be treated under alkaline conditions. The pH of wastewater declined after the catalyzed ozonation process, which caused the metal cation leaching and deactivation of composite catalyst. Under the conditions of temperature 22 °C, initial pH of the solution 7.8, catalyst dosage mass concentration 10 g/L, ozone flow rate 1.0 mg/min, and reaction time 40 min, Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ was used to catalyze ozonation treatment of coal chemical wastewater, the COD, BOD₅, NH₃-N and other indicators of the treated wastewater met the Emission Standard of Pollutants for Coking Chemical Industry (GB 16171—2012). GC-MS analysis results showed that the organic pollutants of coal chemical wastewater were mainly phenols, alkanes and other substances, and Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ catalyzed ozonation

process could cause well degradation of organic pollutants in the wastewater.

Key words: metal load; Al₂O₃; catalysis; ozone; coal chemical wastewater

煤炭在我国能源结构中占首要地位,煤化工产业通过化学加工等方式,将煤炭转化为气、液、固燃料及多种化工产品。产业的不断深化发展保障了我国能源和化工原材料的需求,却也产生了大量的煤化工废水。煤化工废水色度高、成分复杂、可生化性差,此外还含有高浓度酚类、多环芳烃、杂环烃、氨氮、氰化物、硫化物等有毒有害污染物,属于典型的难降解工业废水^[1]。随着行业废水排放标准的逐步提高,我国目前以“物化+生化”为主体的处理工艺已很难将煤化工废水处理至达标排放,对煤化工废水进行深度处理愈发必要。

多相催化臭氧氧化技术对难降解有机物去除效率高、操作简单、成本较低、无二次污染,是目前最有应用前景的煤化工废水深度处理技术之一^[2]。其所使用的催化剂一方面可以提高臭氧由气相至液相的传质效率,另一方面可以促进臭氧分解转化为氧化能力更强的羟基自由基、超氧自由基、单线态氧等物质^[3-4],因此,催化剂的活性是决定废水处理效率的关键因素。负载型过渡金属氧化物是最受关注的多相催化剂,其活性成分以锰、铁、铜、钛等的氧化物为主,载体包括活性炭和氧化铝等^[5-7]。由于煤化工废水中有机污染物的种类繁多,采用单一成分催化剂催化氧化效能有限,而复合催化剂因性能互补有助于提高对废水的处理效率而备受关注。

Mn元素具有多种氧化态,Mn³⁺/Mn⁴⁺氧化还原电对与臭氧之间的电子转移过程可有效促进臭氧分解^[8]。TiO₂表面Lewis酸性较强,而臭氧具有Lewis碱性,可被物理吸附或化学吸附在TiO₂表面,进而发生分子扭曲和分解^[9]。MgO属于碱土金属氧化物,它在水中可以提高溶液pH,从而促进臭氧的均相分解反应^[10]。虽然催化机制可能有所不同,但Mn、Ti、Mg的氧化物均表现出良好的催化臭氧氧化活性。将这3种氧化物复合在一起,有可能发挥协同催化作用并获得更优的废水处理效果。因此,本研究拟以氧化铝为载体制备Mn、Ti、Mg复合催化剂,并考察其催化臭氧氧化深度处理煤化工废水的效能。

1 材料与方法

1.1 实验材料

活性 γ -Al₂O₃小球,粒径3~5 mm,购自上海麦克林生化科技有限公司;硝酸锰、硝酸镁、钛酸丁酯等试剂均为分析纯,购自阿拉丁试剂公司。煤化工废水取自内蒙古某煤企废水处理工艺中的生化池出水,废水pH=7.8, COD、BOD₅、TOC、NH₃-N分别为156.0、23.8、40.12、5.7 mg/L, UV₂₅₄为1.25 cm⁻¹。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备和表征

采用浸渍法制备复合催化剂Mn-Ti-Mg/Al₂O₃。量取20 mL钛酸丁酯、5 mL浓硝酸、8 mL去离子水,依次在剧烈搅拌的条件下逐滴加入到100 mL无水乙醇中,形成TiO₂溶胶。之后称取1.5 g硝酸锰、2.0 g硝酸镁溶解于10 mL无水乙醇中,再与TiO₂溶胶混合。在上述混合液中加入10 g活性Al₂O₃小球,放入恒温振荡箱中于30℃、180 r/min振荡条件下浸渍24 h,之后取出Al₂O₃小球在65℃的干燥箱中烘烤12 h,再放入马弗炉中于550℃焙烧4 h得到复合催化剂Mn-Ti-Mg/Al₂O₃。

为了考察Mn-Ti-Mg/Al₂O₃复合催化剂的性能,另外还制备了Mn/Al₂O₃、Mg/Al₂O₃、Ti/Al₂O₃ 3种单组分催化剂与之进行对比。称取1.5 g硝酸锰、2.0 g硝酸镁分别溶解于100 mL去离子中得到Mn/Al₂O₃、Mg/Al₂O₃催化剂的浸渍液,Ti/Al₂O₃催化剂的浸渍液为TiO₂溶胶。之后参照Mn-Ti-Mg/Al₂O₃复合催化剂的制备过程,使各浸渍液与载体反应制备单组分催化剂。

采用场发射扫描电镜(蔡司,Supra 55)分析催化剂的表面形貌;采用物理吸附仪(BELSORP)测试催化剂的比表面积和平均孔径;采用X射线光电子能谱仪(Thermo ESCALAB 250XI)分析催化剂中金属元素的存在状态,键能的测量值参考C 1s能带(284.7 eV);采用Zeta电位仪(MALVERN, Nano ZS9)测试催化剂的等电点(pH_{zpc})。

1.2.2 臭氧催化氧化实验流程

臭氧催化氧化实验装置如图1所示,将小球状

催化剂放置于柱状玻璃反应器(高 450 mm, 内径 47 mm)底部的砂芯板(平均孔径 3~4 μm)上, 反应器中加入 500 mL 煤化工废水。高纯氧气经臭氧发生器产生臭氧, 由反应器中的砂芯板曝气释放到溶液中, 臭氧尾气排出后被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液吸收。臭氧与氧气混合气体流量为 0.1 L/min, 通过调节发生器的电流改变臭氧气体浓度, 反应过程中计时取样并检测水质。

催化剂对臭氧的分解实验在恒温振荡箱中进行。将臭氧气体持续通入纯水中, 30 min 后得到饱和臭氧水溶液, 分别量取 200 mL 饱和臭氧水溶液放入 6 个三角烧瓶中, 再依次称取均为 5 g 的 Al_2O_3 、 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn-Ti-Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分别放入 5 个三角烧瓶中, 未放催化剂的三角烧瓶作为臭氧自分解的空白对照。将密封后的三角烧瓶放入恒温振荡箱振荡 4 h (20 $^\circ\text{C}$, 100 r/min), 然后采用靛蓝法测定溶液中的臭氧浓度, 根据臭氧浓度的降低比率衡量臭氧的分解情况。

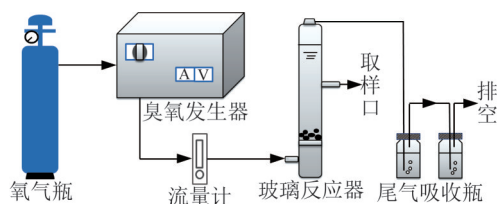


图1 实验装置

Fig. 1 The schematic diagram of experimental setup

1.2.3 水质分析方法

采用多参数水质分析仪(连华科技, 5B-3C)测定煤化工废水的 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等指标; 采用紫外可见分光光度计(莱伯泰科, Blue Star A)测定 UV_{254} ; 采用总有机碳分析仪(岛津, TOC-VCPH)测定废水 TOC; 采用酸度计(赛默飞世尔, 410C-01A)检测废水的 pH; 采用稀释接种法测定废水 BOD_5 ; 采用 GC-MS 分析废水中有机污染物。

煤化工废水 GC-MS 分析的预处理: (1) 量取 100 mL 水样, 用浓 HCl 调至 $\text{pH} \leq 2$, 加入 10 mL 二氯甲烷振荡萃取 40 min, 静置分层后取出有机相, 重复萃取 2 次, 合并有机相。(2) 用 0.1 mol/L NaOH 溶液将上述萃取后水相调至 $\text{pH} \geq 11$, 加入二氯甲烷 5 mL 振荡萃取 40 min, 静置分层后取出有机相, 重复萃取 2 次, 合并有机相。(3) 将上述有机相合并, 过 0.45 μm 滤膜,

用旋转蒸发仪(水浴 60 $^\circ\text{C}$, 真空度 0.05 MPa)浓缩至近干, 加入二氯甲烷定容至 1 mL 待测。

GC-MS (Agilent 6890/5973N) 分析条件: 采用石英毛细管柱 (50 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 载气为氦气, 流速 1 mL/min, 进样口温度 250 $^\circ\text{C}$, 柱温 40 $^\circ\text{C}$, 程序升温速度 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 进样量 1 μL , 分流比 10:1, 传输线温度 280 $^\circ\text{C}$, EI 离子源, 发射电子能量 70 eV, 扫描 m/z 范围 45~500。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂的表征

2.1.1 SEM 表征

对载体 Al_2O_3 、单组分催化剂 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及复合催化剂 $\text{Mn-Ti-Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的微观形貌进行 SEM 表征, 结果见图 2。

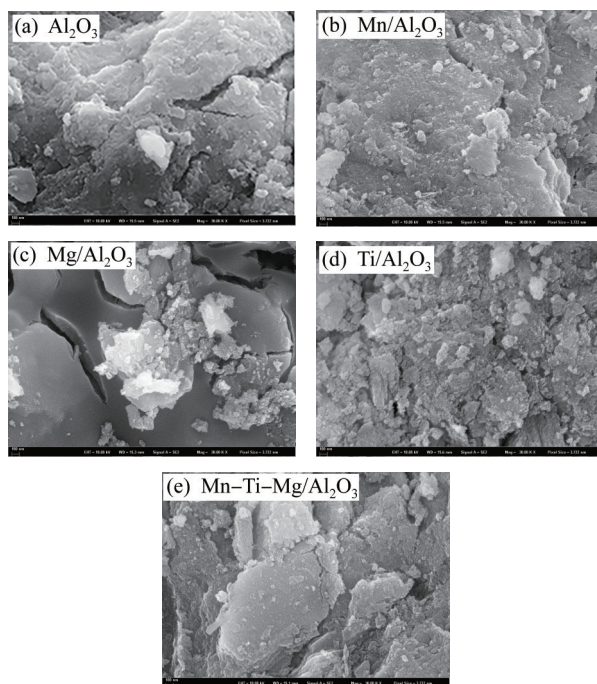


图2 载体及催化剂的 SEM

Fig. 2 SEM spectra of support and catalysts

由图 2 可知, Al_2O_3 载体的表面并不平整, 高低起伏并分布有沟壑、孔隙; 与载体相比较, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表面存在更多比较分散的细微颗粒, 推测可能是负载于载体上的 MnO_2 或 MgO 颗粒; $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面更加致密化, 并且存在非常明显的龟裂缝, 推测可能是由于 TiO_2 凝胶在载体表面包裹比较密实, 因此在后续焙烧过程中形成了致密而分裂

的表面形貌; Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化剂的表面形貌与 Mn/Al₂O₃、Mg/Al₂O₃ 比较相似, 有细小颗粒物质分散分布于载体上。

对单组分催化剂 Mn/Al₂O₃、Mg/Al₂O₃、Ti/Al₂O₃ 以及复合催化剂 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 的组成进行 EDS 表征, 结果见表 1。

表 1 催化剂的 EDS 分析

Table 1 The EDS analysis of catalysts

催化剂	原子分数/%				
	Al	O	Mn	Mg	Ti
Mn/Al ₂ O ₃	40.01	58.00	1.09	—	—
Mg/Al ₂ O ₃	41.20	57.67	—	1.13	—
Ti/Al ₂ O ₃	38.19	58.50	—	—	3.31
Mn-Ti-Mg/Al ₂ O ₃	40.18	57.80	0.23	0.74	1.05

如表 1 所示, 对于 3 种单组分催化剂, Mn、Mg、Ti 元素的原子分数分别为 1.09%、1.13%、3.31%, 复合催化剂中, Mn、Mg、Ti 元素的原子分数分别为 0.23%、0.74%、1.05%。由此可知, 3 种金属元素被成功负载于 Al₂O₃ 载体上, 但由于是表面负载, 因此金属负载量不高。另外, 复合催化剂中 3 种金属元素的负载量均低于单组分催化剂, 说明载体表面的金属负载量是相对有限的。

2.1.2 XPS 表征

对复合催化剂 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 进行 XPS 表征, 并与单组分催化剂 Mn/Al₂O₃、Mg/Al₂O₃、Ti/Al₂O₃ 的 XPS 谱图进行对比, 结果见图 3。

图 3(a) 所示为催化剂 Mn/Al₂O₃ 和 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 的 Mn 2p 谱图。由图 3(a) 可知, 2 类催化剂的 Mn 2p 谱图均由 2 组峰组成, 分别对应 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2} 的特征峰。根据文献[11]报道, Mn 2p_{3/2} 峰可对应 Mn²⁺[MnO 或 Mn(OH)₂]、Mn³⁺(Mn₂O₃ 或 MnOOH) 和 Mn⁴⁺(MnO₂), 其中, MnO₂ 中 Mn 2p_{3/2} 标准电子结合能为 642.1 eV。图 3(a) 中 Mn/Al₂O₃ 和 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化剂中 Mn 2p_{3/2} 的电子结合能分别为 642.2、641.9 eV, 非常接近 MnO₂ 的标准结合能, 说明 Mn 元素在单组分催化剂和复合催化剂中主要以 MnO₂ 的形式存在。

图 3(b) 所示为催化剂 Mg/Al₂O₃ 和 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 的 Mg 1s 谱图。根据文献[12]报道, MgO 中 Mg 1s 的标准电子结合能为 1 303.1 eV。Mg/Al₂O₃、Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 中 Mg 1s 特征峰的电子结合能分别为 1 303.7、1 304.1 eV,

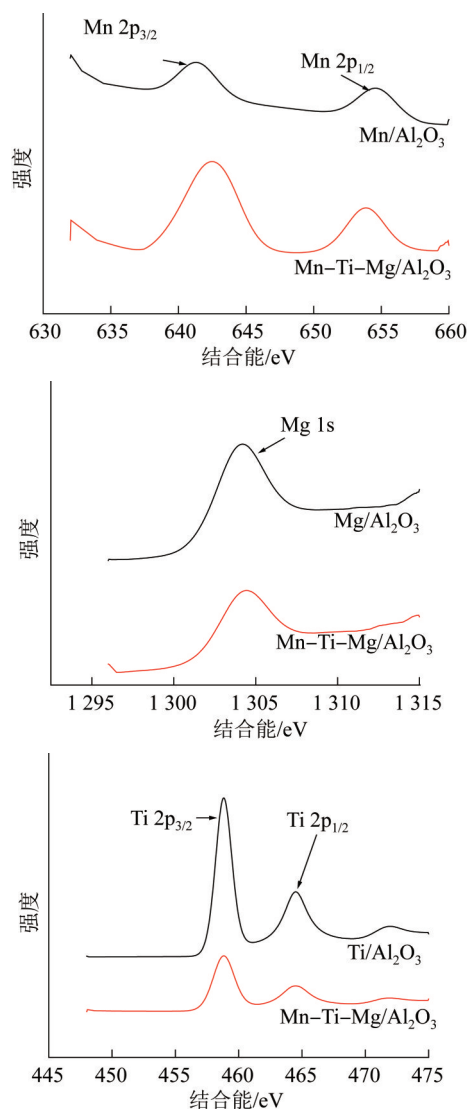


图 3 催化剂的 XPS

Fig. 3 XPS spectra of catalysts

非常接近 MgO 的标准结合能, 说明 Mg 元素在催化剂中主要以 MgO 的形式存在。

图 3(c) 所示为催化剂 Ti/Al₂O₃ 和 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 的 Ti 2p 谱图。Ti/Al₂O₃、Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化剂中的 Ti 2p 谱图均由 2 组峰组成, 分别对应 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 的特征峰。其中 2 类催化剂 Ti 2p_{1/2} 峰的电子结合能分别为 464.48、464.40 eV, Ti 2p_{3/2} 峰的电子结合能分别为 458.80、458.80 eV。根据文献[13]报道, TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 的 2p_{1/2}、2p_{3/2} 标准电子结合能分别为 464.20、458.50 eV, 说明 Ti 元素在催化剂中主要以 TiO₂ 的形式存在。

2.1.3 BET 分析和 pH_{zpc} 测定

对载体 Al₂O₃、单组分催化剂 Mn/Al₂O₃、Mg/Al₂O₃、Ti/Al₂O₃ 以及复合催化剂 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 进行 BET 分

析和 pH_{zpc} 的测定, 结果见表 2。

表 2 载体及催化剂的 BET 分析和 pH_{zpc} 测定

Table 2 BET analysis and pH_{zpc} determination of support and catalysts

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	pH_{zpc}
Al_2O_3	327.22	0.49	5.72	7.3
$\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	287.97	0.54	6.18	5.3
$\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$	222.09	0.45	6.81	5.2
$\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$	267.73	0.48	6.13	5.0
$\text{Mn-Ti-Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$	292.45	0.59	6.77	6.6

由表 2 可知, 活性 Al_2O_3 载体具有较大的比表面积, 约为 $327.22 \text{ m}^2/\text{g}$, 但是负载金属活性成分之后, 催化剂的比表面积均有所降低。这可能是因为浸渍、焙烧过程中, 载体的孔结构发生了变化, 平均孔径增大, 导致比表面积减小。3 种单组分催化剂按照比表面积大小排序为 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。复合催化剂 $\text{Mn-Ti-Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积约为 $292 \text{ m}^2/\text{g}$, 高于 3 种单组分催化剂的比表面积。

由表 2 还可知, 活性 Al_2O_3 载体的等电点为 7.3, 与文献[14]报道比较相符。复合催化剂和 3 种单组分催化剂的等电点均明显低于 Al_2O_3 载体等电点, 而复合催化剂的等电点略高于单组分催化剂等电点。显然, 负载金属活性成分的过程使催化剂的等电点降低, 究其原因, 对于 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 来讲, 一方面 MnO_2 和 TiO_2 的等电点分别位于 2~5、4~6 的范围^[15-16], 明显低于 Al_2O_3 载体, 因此它们负载于 Al_2O_3 表面导致催化剂等电点下降, 另一方面催化剂等电点的变化可能与比表面积的降低有关, 催化剂表面的金属原子可以吸附溶液中的水分子并使其发生解离, 成为与金属原子配位的表面羟基和游离质子^[17], 催化剂的比表面积降低, 表面金属原子的数量减少, 那么所生成的表面羟基和游离质子的数量也随之减少, 固相表面倾向于在较低的 pH 条件下达到电荷平衡, 因此催化剂的等电点较低。对于 $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 来讲, MgO 的等电点一般为 9~11^[18], 处于碱性范围。负载 Mg 元素应该使催化剂的等电点升高, 但由于 $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积比 Al_2O_3 减小了 32%, 因此它的等电点也低于 Al_2O_3 载体。相对于 Al_2O_3 载体, $\text{Mn-Ti-Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比表面积的减小幅度最低, 它的等电点下降程度也最低。

2.2 复合催化剂的效能

为考察复合催化剂催化臭氧氧化处理煤化工废水的效能, 在温度 22°C 、初始 pH 7.8、催化剂投加质量浓度 10 g/L 、 O_3 流速 1.0 mg/min 、反应时间 40 min 条件下, 分别采用单独 O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 、 $\text{Mn-Ti-Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 体系对煤化工废水进行处理, 实验结果见图 4。

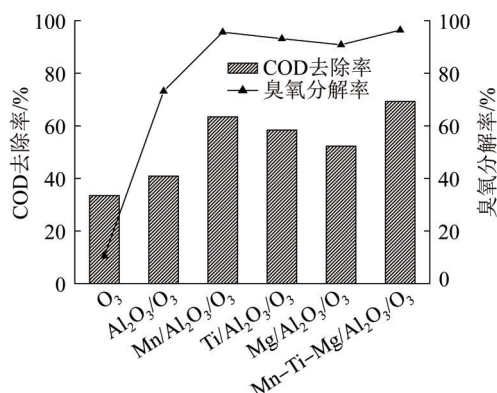


图 4 各反应体系对煤化工废水的处理效能

Fig. 4 Treatment efficiency of various reaction systems for coal chemical wastewater

由图 4 可知, 在反应时间为 40 min 时, 单独 O_3 氧化和 Al_2O_3 催化臭氧氧化过程分别使废水 COD 降低了 33.47%、40.89%, 说明 Al_2O_3 载体自身就有一定的催化能力。这是因为, 一方面活性 Al_2O_3 小球在溶液中提供了较大的固相界面, 臭氧分子在固液界面上的吸附、转移有利于促进臭氧气体溶于液相, 另一方面, Al_2O_3 表面的 Lewis 酸位也可能成为催化臭氧氧化反应的活性中心, 促进臭氧分解并转化为自由基类物质^[19]。 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化过程分别使废水 COD 的去除率达到 63.41%、52.58%、58.39%, 3 种单组分催化剂的活性均强于 Al_2O_3 载体催化活性, 其中 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化性能最优, 其对废水 COD 的去除率比 Al_2O_3 载体相应的值提高了约 22.52%。相比之下, 复合催化剂的活性比单组分催化剂更强, $\text{Mn-Ti-Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化过程使废水 COD 的去除率达到 69.27%, 体现出了 3 种金属活性成分的协同作用。

虽然 Al_2O_3 载体及几种金属负载催化剂具有较大的比表面积, 但是它们对废水中有机污染物的吸附能力并不高, 前期研究表明, 催化剂的固相吸附作用对废水 COD 的去除率均低于 4.00%, 因此有机

物的去除过程主要依赖于催化臭氧氧化反应。由图4(a)还可以看出,在没有催化剂存在的条件下,液相臭氧分子的自分解消耗率仅为10.46%;Al₂O₃载体可使臭氧的分解率达到73.19%,说明它对臭氧分子具有较强的分解作用;相比之下,复合催化剂和3种单组分催化剂对臭氧的分解能力更强,其中Mn-Ti-Mg/Al₂O₃使臭氧的分解率达到96.42%。对比表2和图4中的数据可以发现,催化剂的比表面积、对臭氧的分解能力、催化活性三者之间保持了良好的相关性。这意味着,金属负载催化剂的比表面积对它的催化性能具有显著影响。催化剂的比表面积越大、表面活性位越丰富,则它对臭氧的分解作用越强,可促使臭氧转化为更多的自由基类物质,从而更高效地降解废水中的有机污染物。

2.3 工艺参数的影响

为进一步探讨Mn-Ti-Mg/Al₂O₃复合催化剂催化臭氧氧化处理煤化工废水的影响因素,考察了催化剂投加量、O₃流速、溶液初始pH对其催化效能的影响。因在实际工程中,为了控制处理成本,臭氧氧化反应的停留时间一般为30~60 min,故而本实验选择反应时间为40 min,以考察催化臭氧氧化过程在较短时间内的处理效果。

2.3.1 催化剂投加量

在温度22℃、初始pH 7.8、O₃流速1.0 mg/min条件下,考察了Mn-Ti-Mg/Al₂O₃催化剂的投加量对煤化工废水处理效果的影响,实验结果见图5。

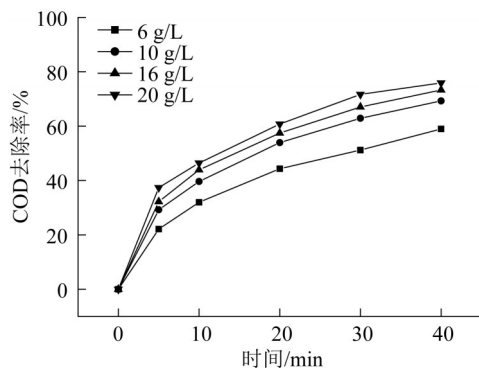


图5 催化剂投加量对COD去除率的影响

Fig. 5 Effect of catalyst dosage on COD removal rate

由图5可知,随着催化剂投加量的增加,体系对废水COD的去除率逐渐提升,这说明催化臭氧氧化反应效率随着固相表面催化活性位的增多而提高。当

催化剂投加质量浓度为20 g/L,在反应时间40 min时废水COD的去除率达到75.92%。此外,从图5还可以看出,当催化剂投加质量浓度由6 g/L增大至10 g/L时,废水COD的去除率提高了10.31%,继续提升催化剂投加质量浓度至20 g/L,COD去除率仅提高了6.65%,增幅明显减小。说明当催化剂投加量达到一定程度时,其就不再是催化臭氧氧化反应效率的限制因素,因此在工程应用中可以根据处理成本选择适宜的催化剂投加量。本研究中综合考虑反应经济性,后续实验采用的催化剂投加质量浓度为10 g/L。

2.3.2 臭氧流速

在温度22℃、初始pH 7.8、催化剂投加质量浓度10 g/L条件下,考察了臭氧流速对煤化工废水处理效果的影响,实验结果见图6。

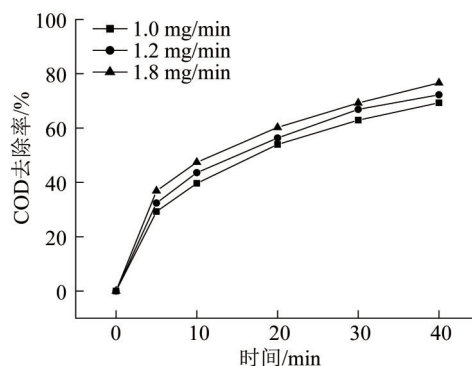


图6 臭氧流速对COD去除率的影响

Fig. 6 Effect of ozone flow rate on COD removal rate

由图6可知,废水COD去除率随着臭氧流速的增加而有所提升,但提升幅度不大。当反应40 min,臭氧流速由1.0 mg/min增加至1.8 mg/min时,废水COD去除率由68.9%提升至76.61%,废水初始COD约为156.0 mg/L,计算得到单位臭氧对COD的去除量约由1.34 mg/mg降至0.83 mg/mg,对于工业废水处理而言^[20-21],二流速下臭氧的利用率都比较高,说明Mn-Ti-Mg/Al₂O₃催化臭氧氧化技术具有实际应用价值。

虽然增大臭氧流速可以提高废水处理效率,但综合考虑臭氧利用率等问题,后续实验中仍然选择臭氧流速为1.0 mg/min。

2.3.3 溶液初始pH

煤化工废水原水的初始pH约为7.8,采用酸、碱调节废水pH,考察溶液初始pH对煤化工废水处理

效果的影响。由于极端酸、碱条件均不利于催化臭氧氧化反应的进行,因此确定 pH 的调节范围约为 2~11,其它实验条件为温度 22 ℃、催化剂投加质量浓度 10 g/L、臭氧流速 1.0 mg/min、反应时间 40 min,实验结果见图 7。

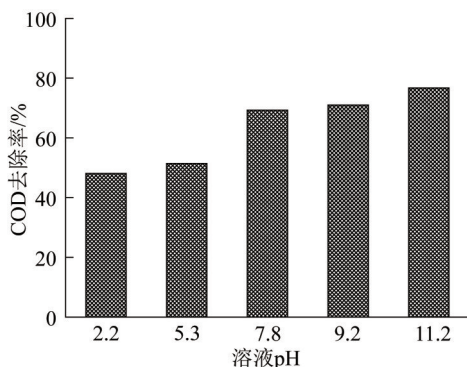


图7 溶液初始 pH 对 COD 去除率的影响

Fig. 7 Effect of initial pH of solution on COD removal rate

由图 7 可知,废水 COD 的去除率随着溶液 pH 的升高而提高。当溶液初始 pH 为 11.2 时,废水 COD 去除率可以达到 76.73%。由表 2 可知,Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化剂的等电点为 6.6,催化剂表面在酸性溶液中显正电性,在中性和偏碱性条件下显负电性。根据实验结果推测,可能有 2 个原因导致有机物在碱性环境下更易被臭氧催化氧化降解:(1)催化剂显负电性的羟基化表面(Me-O⁻)具有较高的局部电荷密度,更易和亲电性的臭氧分子发生相互作用,导致臭氧更易被催化剂吸附、分解,进而产生强氧化性的自由基类物质;(2)随着溶液 pH 的升高,溶液中 OH⁻ 的浓度不断增大,对臭氧分子的均相催化作用增强,促使臭氧分子转化为更多的羟基自由基,从而对有机物进行更彻底的氧化降解。

由图 7 还可以看出,煤化工废水由原水 pH 调至 11.2 过程中,COD 的去除率虽有所提高,但提高幅度并不大,为节约成本,同时减少操作的复杂性,因此选择原水 pH(7.8)为研究的最佳 pH。

2.4 复合催化剂的稳定性

为考察复合催化剂的稳定性,在温度 22 ℃、溶液初始 pH 7.8、催化剂投加质量浓度 10 g/L、臭氧流速 1.0 mg/min、反应时间 40 min 条件下将 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化剂连续重复使用,煤化工废水 COD 去除率的变化情况见图 8(a)。

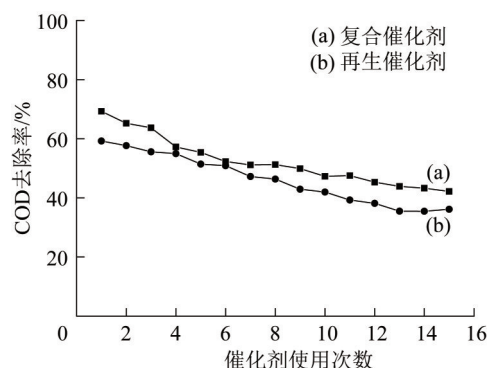


图8 复合催化剂的重复使用结果

Fig. 8 Reuse results of composite catalyst

由图 8(a)可知,随着催化剂使用次数的增加,其催化效率逐渐降低。循环使用 15 次后,催化剂对煤化工废水 COD 的去除率降低至 42.17%。Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化剂使用前后的 EDS 分析对比如表 3 所示,催化剂中的 Mn、Mg、Ti 元素均有流失现象,其中 Mn 元素的流失程度最高,它在催化剂中的原子分数由 0.23% 降低至 0.09%,流失率约为 61%。Mg、Ti 元素的流失率相对较低,分别为 51%、8%。因此推测,金属活性成分的流失是导致催化剂活性降低的主要原因。

表3 使用前后复合催化剂的 EDS

Table 3 EDS of composite catalyst before and after use

	原子分数/%				
	Al	O	Mn	Mg	Ti
使用前	40.18	57.80	0.23	0.74	1.05
使用后	39.22	59.36	0.09	0.36	0.97

对使用后的 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化剂再次进行金属负载(与初次负载方法相同),在相同的实验条件下考察其重复使用性,结果已显示在图 8(b)中。由图 8(b)可知,再生催化剂初次使用对废水 COD 的去除率为 59.21%,比新鲜催化剂的效率降低了约 10.06%,但比循环使用 15 次后催化剂的效率提高了 17.04%。该实验结果进一步印证了复合催化剂的失活与金属元素流失有关。再生催化剂的效率也在重复使用过程中逐渐降低,在第 15 次使用时,废水 COD 的去除率仅为 36.14%。

监测煤化工废水在催化臭氧氧化过程中 pH 的变化,发现处理后废水 pH 被大幅降低,说明废水中有较大量的酸性物质生成。废水环境由中性转至酸

性是导致催化剂中 Mn、Mg 元素大量溶出的关键原因。因此,为了提高催化剂的稳定性,可在处理过程中适量投入无机碱以减轻酸性物质的影响。

2.5 煤化工废水的处理效果

2.5.1 常规指标分析

在温度 22 ℃、溶液初始 pH 7.8、催化剂投加质量浓度 10 g/L、臭氧流速 1.0 mg/min、反应时间 40 min 条件下,采用 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化剂催化臭氧氧化处理煤化工废水,处理后常规水质指标分析结果见表 4。

表 4 处理前后煤化工废水的常规水质指标

Table 4 Regular water quality indexes of coal chemical wastewater before and after treatment		
项目	原水样	处理后水样
COD/(mg·L ⁻¹)	156.0	53.6
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	23.8	—
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	1.25	0.13
TOC/(mg·L ⁻¹)	40.12	20.07
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	5.7	2.3
pH	7.8	3.4

如表 4 所示,煤化工废水进水 COD 平均值约为 156.0 mg/L,经过催化臭氧氧化处理之后降低至 53.6 mg/L,进水 BOD₅ 平均值约为 23.8 mg/L,处理之后未检出,废水 UV₂₅₄ 和 TOC 的去除率分别达到 90.01%、49.98%。以上 4 种有机污染指标的变化情况说明 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化臭氧氧化对煤化工废水具有良好的深度处理效果。另外,废水中的 NH₃-N 含量较低,经过处理后得到更进一步的降低。根据炼焦化学工业污染物排放标准(GB 16171—2012),处理后废水的 COD、BOD₅、NH₃-N 等指标满足排放要求。

2.5.2 GC-MS 分析

为了解煤化工废水中有机污染物的成分变化,采用 GC-MS 对处理前后的废水进行分析,结果见表 5、表 6。

由表 5 可以看出,煤化工废水中共检出 28 种有机污染物,其中包含 5 种酚类物质、11 种烷烃类物质、8 种酮酯酸醇类物质和 4 种胺类物质。GC-MS 谱图中有机物的峰面积可以在一定程度上反映有机物的含量,因此可以得出结论,煤化工废水中的有机污染物以酚类、烷烃类、酮酯酸醇类和胺类等物质为主。经过 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化臭氧氧化处理之后,

表 5 煤化工废水原水中检出的有机物种类

Table 5 The detected organic matters in raw water of coal chemical industry wastewater			
编号	分子式	有机物名称	有机物类别
1	C ₆ H ₆ O	苯酚	酚类
2	C ₇ H ₈ O	2-甲基苯酚	酚类
3	C ₇ H ₈ O	4-甲基苯酚	酚类
4	C ₈ H ₁₀ O	3-乙基苯酚	酚类
5	C ₁₄ H ₂₂ O	2,4-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚	酚类
6	C ₁₀ H ₂₂	癸烷	烷烃类
7	C ₁₃ H ₂₈	2-甲基十二烷	烷烃类
8	C ₁₅ H ₃₂	十五烷	烷烃类
9	C ₁₈ H ₃₈	2,6,10-三甲基十五烷	烷烃类
10	C ₁₆ H ₃₄	十六烷	烷烃类
11	C ₁₇ H ₃₆	2-甲基十六烷	烷烃类
12	C ₂₀ H ₄₂	2,6,10,14-四甲基十六烷	烷烃类
13	C ₁₇ H ₃₆	十七烷	烷烃类
14	C ₁₉ H ₄₀	2,6-二甲基十七烷	烷烃类
15	C ₁₈ H ₃₈	十八烷	烷烃类
16	C ₂₀ H ₄₂	二十烷	烷烃类
17	C ₆ H ₈ O ₃	3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮	酮类
18	C ₇ H ₁₀ O	2,3-二甲基-2-环戊烯酮	酮类
19	C ₉ H ₆ O ₃	4-甲基-1,3-异苯并呋喃二酮	酮类
20	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	邻苯二甲酸二甲酯	酯类
21	C ₃₀ H ₆₃ O ₄ P	磷酸三癸基酯	酯类
22	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	邻苯二甲酸二异丁酯	酯类
23	C ₈ H ₁₆ O ₂	辛酸	酸类
24	C ₂₀ H ₃₄ O	香叶基香叶醇	醇类
25	C ₁₆ H ₁₃ N	N-苯基-1-萘胺	胺类
26	C ₈ H ₉ N	N-苯亚甲基甲胺	胺类
27	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	4-(吗啉磺酰)苯胺	胺类
28	C ₁₉ H ₂₃ NO	N-苄基-N-乙基-对异丙基苯甲酰胺	胺类

表 6 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化臭氧氧化处理后废水中有机物的种类

Table 6 The organic matters in wastewater after catalytic ozonation treatment by Mn-Ti-Mg/Al ₂ O ₃			
编号	分子式	有机物名称	有机物类别
1	C ₁₄ H ₂₂ O	2,5-双(1,1-二甲基乙基)苯酚	酚类
2	C ₁₀ H ₂₀	1-甲基-2-丙基环己烷	烷烃类
3	C ₁₃ H ₂₈	2-甲基十二烷	烷烃类
4	C ₁₈ H ₃₈	2,6,10-三甲基十五烷	烷烃类
5	C ₁₉ H ₄₀	2,6,10,14-四甲基十五烷	烷烃类
6	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	邻苯二甲酸异丁酯	酯类
7	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	丁基仲-丁基邻苯二甲酸酯	酯类
8	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	邻苯二甲酸二异辛酯	酯类
9	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	14-甲基十五烷酸异丙酯	酯类
10	C ₁₉ H ₂₃ NO	N-苄基-N-乙基-对异丙基苯甲酰胺	胺类

废水中检出有机物的种类数降低为10种,比进水减少了18种。如表6所示,废水中酚类减少了4种,烷烃类减少了7种,酮酯酸醇类减少了4种,胺类减少了3种。有机物的总峰面积降低了75.78%,其中酚类、烷烃类、酮酯酸醇类、胺类的峰面积分别降低了98.65%、42.51%、43.50%、75.78%(如图9所示)。可以看出,复合催化剂对废水中的各类有机污染物均有良好的催化臭氧氧化降解效能,对酚类、胺类的催化降解效果尤其突出。

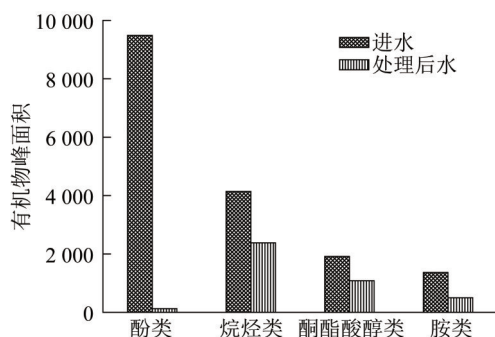


图9 废水GC-MS图谱中有机物峰面积的变化情况

Fig. 9 Variation of peak area of organic matters in GC-MS spectra

3 结论

(1) 采用浸渍法制备复合金属催化剂 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃, 并对煤化工废水进行催化臭氧氧化降解, 可使废水 COD 的去除率达到 69.27%, 分别比单独臭氧化、Al₂O₃ 催化臭氧氧化效果提高了 35.80%、28.38%。Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 的催化活性明显强于单组分催化剂, 说明 3 种金属复合具有协同催化作用。催化剂的比表面积、分解臭氧的能力与其催化活性之间存在着良好的相关性。

(2) 提高催化剂投加量和臭氧流速有助于提高对煤化工废水的处理效果, 废水在碱性条件下的处理效率高于在中性和酸性条件下的处理效率。Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化剂在使用过程中会出现金属活性成分溶出现象, 其中 Mn、Mg 元素流失比较严重, Ti 元素相对负载得比较牢固。

(3) 经过 Mn-Ti-Mg/Al₂O₃ 催化臭氧氧化处理之后, 废水的 COD、BOD₅、NH₃-N 等指标满足炼焦化学工业污染物排放标准 (GB 16171—2012), GC-MS 检出的有机物种类数由 28 种降低至 10 种, 且 Mn-Ti-

Mg/Al₂O₃ 催化臭氧氧化对酚类和胺类的去除效果非常显著。

参考文献

- [1] 李俊, 刘晓晶, 贺正泽, 等. 煤化工废水难降解有机物的处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(12): 2786-2790.
LI Jun, LIU Xiaojing, HE Zhengze, et al. Research progress in the treatment of refractory organic compounds in coal-chemical industrial wastewater[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(12): 2786-2790.
- [2] 舒展. 催化臭氧法处理煤化工废水的研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(6): 75-79.
SHU Zhan. Research progress in treating coal chemical effluent by catalytic ozonation[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(6): 75-79.
- [3] YU Guangfei, WANG Yuxian, CAO Hongbin, et al. Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(10): 5931-5946.
- [4] GUO Yang, ZHANG Yixin, YU Gang, et al. Revisiting the role of reactive oxygen species for pollutant abatement during catalytic ozonation: The probe approach versus the scavenger approach[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119418.
- [5] 陈晓飞, 王蕊, 何广湘, 等. 改性 ZSM-5 分子筛催化臭氧化含硅间甲酚[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 155-162.
CHEN Xiaofei, WANG Rui, HE Guangxiang, et al. Catalytic ozonation silicon-containing *m*-cresol by modified ZSM-5 molecular sieve[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(2): 155-162.
- [6] 王吉坤, 李阳, 陈贵锋, 等. 臭氧催化氧化降解煤化工生化进水有机物的实验及机理[J]. 化工进展, 2021, 40(10): 5837-5844.
WANG Jikun, LI Yang, CHEN Guifeng, et al. Experimental and mechanism studies on degradation of the organics in biochemical influent of coal chemical industry by ozone catalytic oxidation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(10): 5837-5844.
- [7] 王吉坤, 李阳, 陈贵锋, 等. 臭氧催化氧化降解煤化工高盐废水有机物的机理[J]. 化工进展, 2022, 41(1): 493-502.
WANG Jikun, LI Yang, CHEN Guifeng, et al. Catalytic oxidation mechanism of organics degradation by ozone in high salt wastewater of coal chemical industry[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(1): 493-502.
- [8] AFZAL S, QUAN Xie, ZHANG Jianlin. High surface area mesoporous nanocast LaMO₃ (M=Mn, Fe) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 692-703.
- [9] BING Jishuai, HU Chun, ZHANG Lili. Enhanced mineralization of

- pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ -Ti-Al₂O₃ suspension with ozone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 118-126.
- [10] 韩洪军,朱昊,徐春艳,等. 纳米 MgO 催化臭氧氧化深度处理煤化工废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(23): 110-113.
HAN Hongjun, ZHU Hao, XU Chunyan, et al. Nano-MgO catalytic ozonation for advanced treatment of coal gasification wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(23): 110-113.
- [11] CHEN Chunmao, LI Yang, MA Wenfeng, et al. Mn-Fe-Mg-Ce loaded Al₂O₃ catalyzed ozonation for mineralization of refractory organic chemicals in petroleum refinery wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 183: 1-10.
- [12] MOUSSAVI G, AGHAPOUR A A, YAGHMAEIAN K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 302-310.
- [13] 张静. 金属掺杂改性 TiO₂ 催化臭氧氧化水中有机污染物研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
ZHANG Jing. Catalytic ozonation by metal doped-TiO₂ for degradation of organic pollutants in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [14] 宋阳. 载铈活性氧化铝对水中氟离子的吸附特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
SONG Yang. Adsorption of fluoride ions from aqueous solutions by Ce(III)-impregnated activated alumina[D]. Jinan: Shandong University, 2012.
- [15] 马江雁. 锰氧化物改性沸石(MOCZ)对罗丹明 B 和 4-氯苯酚的吸附研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
MA Jiangyan. Study of biosorption of rhodamine B and *p*-chlorophenol from the aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite(MOCZ)[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010.
- [16] 刘玉灿, 苏苗苗, 张岩, 等. 不同 UV 工艺中阿特拉津的降解效果与机理研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35(5): 60-66.
- LIU Yucan, SU Miaomiao, ZHANG Yan, et al. Degradation effect and mechanism of atrazine in UV-based oxidation processes[J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(5): 60-66.
- [17] SUI Minghao, SHENG Li, LU Kexiang, et al. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(1/2): 94-100.
- [18] DÍEZ R, MEDINA O E, GIRALDO L J, et al. Development of nanofluids for the inhibition of formation damage caused by fines migration: Effect of the interaction of quaternary amine (CTAB) and MgO nanoparticles[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5): E928.
- [19] BING Jishuai, HU Chun, NIE Yulun, et al. Mechanism of catalytic ozonation in Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 aqueous suspension for destruction of ibuprofen[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1690-1697.
- [20] 贺万里, 武书彬, 万金泉. 臭氧催化氧化处理造纸厂二级生物处理出水[J]. 中国造纸学报, 2022, 37(1): 79-86.
HE Wanli, WU Shubin, WAN Jinquan. Ozone catalytic advanced oxidation technology for secondary effluent of paper-making mill[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2022, 37(1): 79-86.
- [21] 陆静怡, 何成达, 张伟, 等. 臭氧-铁碳催化氧化法深度处理难降解化工废水研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(4): 98-103.
LU Jingyi, HE Chengda, ZHANG Wei, et al. Study on advanced treatment of refractory chemical wastewater by ozone-iron-carbon catalytic oxidation process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(4): 98-103.
- [作者简介] 乔函(1993—), 硕士研究生. E-mail: qiaohan2014@163.com。通讯作者: 杨忆新, 副教授, 博士. E-mail: young_wst@163.com。
- [收稿日期] 2022-12-22(修改稿)