

负载型分子筛催化臭氧氧化深度处理煤气化废水效果研究

许应芊¹, 朱 雷¹, 魏卡佳^{2,3}, 顾婉聪^{2,3}, 唐 强⁴, 曹效鑫^{2,3}, 陈志强^{5,6}, 张潇源^{2,3}, 黄 霞^{2,3}

(1. 武汉科技大学 城市建设学院, 湖北 武汉 430065; 2. 清华大学 环境学院, 北京 100084; 3. 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 4. 北京凯瑞英科技有限公司, 北京 100084; 5. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 6. 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 针对难降解煤气化废水的深度处理, 选择 6 种不同硅铝比的分子筛作为载体, 对应制备了 6 种 Cu/Co 负载型催化剂, 对其开展了催化臭氧氧化深度处理煤气化废水的效果研究, 并对催化剂反应机制进行了深入探讨。试验结果表明, 负载后催化剂的臭氧催化氧化效率皆有提高, 最高可提升 14 倍左右, 其中 ZSM-5 和 SAPO-34 负载的 COD 去除率可达 70% 以上; 进一步研究证明, 负载后催化剂的催化氧化反应点位主要存在其颗粒表面, 但 ZSM-5 负载后有相当部分点位存在本体溶液, 促进了与溶液有机物的接触概率, 从而提高了传质; β 型分子筛具有最高的表面吸附性能, 对 COD 的吸附可达 24%; 臭氧催化反应点位分布和硅铝比对催化剂的臭氧催化性能具有较大影响, 催化剂表面吸附性能对有机物去除贡献较大, 但对臭氧催化活性的提升较弱。

关键词: 煤气化废水; 负载型催化剂; 废水深度处理; 臭氧催化氧化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2018)09-0054-08



Advanced treatment of coal gasification wastewater by catalytic ozonation with supported molecular sieves

XU Yingqian¹, ZHU Lei¹, WEI Kajia^{2,3}, GU Wancong^{2,3}, TANG Qiang⁴, CAO Xiaoxin^{2,3}, CHEN Zhiqiang^{5,6}, ZHANG Xiaoyuan^{2,3}, HUANG Xia^{2,3}

(1. College of Urban Construction of Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. State Key Joint Laboratory for Environmental Simulation and Pollution Control, Beijing 100084, China; 4. Beijing Chemical Reaction Engineering Science & Technology Co., Ltd., Beijing 100084, China; 5. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 6. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (SKLUWRE), Harbin 150090, China)

Abstract: For advanced treatment of the refractory coal gasification wastewater, six kinds of molecular sieves with different Si and Al ratios were selected as the carriers, on which basis, six kinds of Cu/Co supported catalysts were prepared correspondingly. The treatment effect of catalytic ozonation on coal gasification wastewater (prepared solution) was carried out, and the reaction mechanism was deeply discussed. The results of real-wastewater treatment show that the catalytic oxidation efficiency of the catalyst after loading can be improved, the max increment can be about 14 times, and the COD removals of the ZSM-5 and SAPO-34 loads are both up to 70%. Further studies have shown that the main catalytic oxidation reaction sites of the catalyst after loading mainly exist on its particle surface, while there are many reaction sites remaining in the bulk solution after the load of ZSM-5, which promotes the interactive probability with the organic matter of the solution, thus improves the mass transfer efficiency. The β catalyst possesses the best surface adsorption ability, which can be as high as 24% of COD sorption rate. Overall, the experimental results show that the distribution of the ozone catalytic reaction sites and the ratio of silicon and aluminum content have important effects on the catalytic performance of the catalyst, however, although the surface adsorption performance contributes a lot to the pollutants removal, it enhances little to the catalytic abilities.

Key words: coal gasification wastewater; supported catalyst; wastewater advanced treatment; ozone catalytic oxidation

收稿日期: 2018-06-08; 责任编辑: 代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2018.09.009

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600502)

作者简介: 许应芊(1992—), 男, 湖北武汉人, 硕士研究生。通信作者: 张潇源, 副教授, 博士生导师, E-mail: zhangxiaoyuan@tsinghua.edu.cn

引用格式: 许应芊, 朱 雷, 魏卡佳, 等. 负载型分子筛催化臭氧氧化深度处理煤气化废水效果研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 54-61.

XU Yingqian, ZHU Lei, WEI Kajia, et al. Advanced treatment of coal gasification wastewater by catalytic ozonation with supported molecular sieves [J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 54-61.

0 引 言

煤化工废水的成分差异较大,其中煤气化过程中产生的废水称为气化废水^[1],其特点是所含污染物浓度高^[2]、种类繁多,主要有酚类^[3]、氨氮、石油类、氰化物^[4]等,是一种典型难降解的工业废水^[5]。煤气化废水经生化处理后,降解难度更大,继续采用生化处理成本高且效果差,因此一般采用物化方式进行深度处理,如高级氧化技术^[6]。高级氧化过程普遍能够产生具有强氧化性的羟基自由基,将难降解的大分子有机物降解成低毒或无毒的小分子物质^[7]。其中,臭氧高级氧化以其极强的氧化能力^[8],能去除污水中的难降解有机物、色度、气味^[9],提高水质的可生化性^[10]等特点,在当今水处理,尤其是废水深度处理领域得到了广泛的应用^[11]。

臭氧高级氧化技术中,非均相氧化由于催化剂易回收,成本低,出水无金属残留等特点,被广泛用于废水的深度处理领域。非均相氧化的反应体系通常利用固体催化剂达到催化臭氧氧化水体中有机污染物的目的,其中催化剂的选择及应用是该技术的研究重点。常见的催化剂有碳基催化剂、陶瓷/分子筛/沸石催化剂、金属催化剂以及上述材料的改性或复合催化剂等^[12]。其中分子筛具有吸附能力高、选择性强^[13]、耐高温等特点,是一种优良的催化剂及催化剂载体,而分子筛的种类与性质又与其内的 $w(\text{SiO}_2):w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比(硅铝比)相关,除此之外,催化剂表面吸附性能和催化反应点位也对催化性能具有重要的影响。因此笔者以 6 种不同硅铝比的分子筛为载体,对其负载 Cu、Co 金属氧化物活性组分,制备了 6 种对应的臭氧催化剂,并对上述分子筛载体及催化剂进行结构表征与性能评价,同时开展了煤制气生化尾水的非均相臭氧催化氧化试验研究,以期为煤化工废水的深度处理提供相关理论依据及数据支撑。

1 试验材料与方法

1.1 材料与试剂

6 种不同硅铝比的分子筛载体(负载前催化剂)选自北京某工厂,分子筛载体性质见表 1,在此基础上自制了 6 种负载型催化剂。试验药剂均为分析纯化学品。试验用废水由河南某气化厂的煤制气废水配制而成(称作实际废水)。

表 1 6 种分子筛载体性质

Table 1 Characterizations of six molecular sieves carriers

催化剂	SAPO-34	NA-Y	H-Y	β	ZSM-5	MCM-41
硅铝比	0.6	5.1	5.3	25	200	全硅
粒径/ μm	1.5	1.0	1.0	0.2	0.7	0.2
比表面积	550	750	700	640	350	1 000

注:比表面积单位为 m^2/g 。

1.2 负载型催化剂的制备

前驱体确定:分别以碱式碳酸铜(Cu 质量分数约为 55%)和碱式碳酸钴(Co 质量分数约为 46%)为铜源和钴源,以一水柠檬酸为络合剂,选用浓氨水为 pH 调节剂。

浸渍液配制:①分子筛载体负载的金属 Co 与 Cu 物质的量比为 1:1,负载后催化剂中 CuO+CoO 质量分数为 5.0%;②以浸渍 1 kg 载体为例计算,将 40 g 碱式碳酸铜和 44 g 碱式碳酸钴分散在 80 ℃的 200 mL 水中,边搅拌边向其中缓慢加入 145 g 一水柠檬酸,待无气泡放出时(即碱式碳酸铜和碱式碳酸钴已经与柠檬酸反应完全时),向溶液中滴加氨水调节 pH 值(一般调整在 8.5~9.0),并将溶液定容到 500 mL,待用。

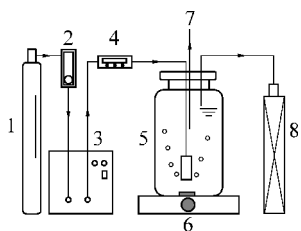
催化剂浸渍:将上述配制好的 500 mL 溶液,喷淋到烘干的 1 kg 载体上,多次搅拌或滚动均匀后(约 30 min),将浸渍好的催化剂封装在塑料袋中,放置 6~12 h,使催化剂中活性组分在载体中充分分散。

催化剂焙烧:将浸渍好的催化剂在 110 ℃下烘干 6 h,然后以 3 ℃/min 升温到 400 ℃焙烧 4 h,降温后即得成品催化剂。按以上方法,6 种载体分别制备成对应的 6 种 Cu/Co 负载型催化剂。下文催化剂载体 SAPO-34、NA-Y、H-Y、 β 、ZSM-5、MCM-41 分别简称为 SAPO、NA-Y、H-Y、 β 、ZSM、MCM;负载后的催化剂分别简称为 SAPO 负载、NA-Y 负载、H-Y 负载、 β 负载、ZSM 负载、MCM 负载。

1.3 试验装置与方法

笔者构建了一套臭氧催化氧化间歇试验装置,如图 1 所示,用以评价不同催化剂的催化氧化效果。臭氧由一台氧气源臭氧发生器提供,氧气流量 1 L/min,臭氧质量浓度 10 mg/L。试验溶液为 1 L,磁力搅拌转速 500 r/min,采用钛合金曝气头曝气。催化剂投加量为 2 g/L,反应时间为 60 min。试验溶液分别采用草酸模拟废水与煤制气实际废水。

模拟废水降解试验:以 100 mg/L 的二水合草酸



1—氧气瓶(纯氧源);2—氧气流量计;3—臭氧发生器;4—臭氧浓度检测器;5—反应器;6—磁力搅拌器;7—取样口;8—臭氧破坏器

图1 催化臭氧氧化反应装置

Fig.1 Catalytic ozonation reactor device

溶液作为模拟废水,开展臭氧催化氧化间歇试验。草酸浓度以总有机碳(TOC)表示。催化剂降解草酸的动力学分析采用一级动力学公式:

$$\ln(C_{t,\text{TOC}}/C_{0,\text{TOC}}) = -k't$$

其中, $C_{t,\text{TOC}}$ 为 t 时刻的TOC浓度,mg/L; $C_{0,\text{TOC}}$ 为 $t=0$ 时刻的TOC浓度,mg/L; k' 为伪一级动力学常数, min^{-1} ; t 为反应时间,min。

催化反应点位判断:在上述100 mg/L二水合草酸溶液中加入320 μmol 的羟基自由基淬灭剂(叔丁醇),通过试验对比与数据分析可以确定羟基自由基的反应场所,推断出催化剂的催化反应位点。草酸含量用高效液相色谱(HPLC)测定。

实际废水降解试验:选用经二级生化反应处理后的煤制气废水,经保安过滤降低浊度后,配制成COD质量浓度为180 mg/L的尾水,作为实际废水对不同催化剂的催化反应效果进行评价。催化剂降解实际废水COD的动力学分析采用二级动力学公式:

$$k'' = 1/C_{t,\text{COD}} - 1/C_{0,\text{COD}}$$

其中, k'' 为伪二级动力学常数,mg/(L·min); t 为反应时间,min; $C_{0,\text{COD}}$ 为 $t=0$ 时刻的COD浓度,mg/L; $C_{t,\text{COD}}$ 为 t 时刻的COD浓度,mg/L。

1.4 催化剂结构表征与分析方法

催化剂表面形貌与元素分布采用配有EDS的JSM7401型场发射扫描电镜仪表征,催化剂的Zeta电位采用Zeta电位仪测定,催化剂表面官能团(羧基、内酯和羟基)的数量采用Boehm滴定法测定。

采用5B-3B(V8)型连华多参数水质测定仪测定COD浓度,岛津LCPH型测定TOC浓度,安捷伦1100型HPLC测定草酸浓度,流动相为pH 2.6(磷酸调节)的20 mmol磷酸二氢钠溶液,分离柱为Atlantis T3,柱箱温度设置为30℃,使用DAD检测器,

波长210 nm,流速1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征结果

1)催化剂表面形态表征。6种分子筛载体以及6种负载型催化剂的扫描电镜表面形貌特征如图2所示。从图2可以看到,随着催化剂载体中的硅铝比降低,催化剂表面由细小的Si—Al—O晶貌逐渐转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主导的六方晶型结构^[14-15](SAPO最为明显)。而对比同种分子筛载体的负载催化剂前后形貌,颗粒尺寸与结构无明显变化,仍展现以载体原有晶貌为主的表面特征,因此可以推测,对催化剂负载后性质的影响主要来自于催化组分的引入,而非催化剂结构的变化。

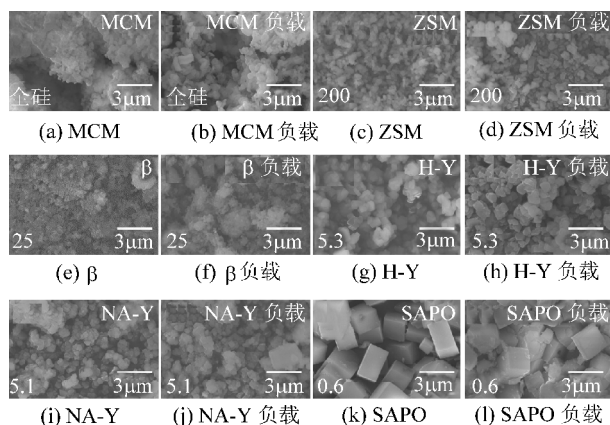


图2 6种分子筛载体及对应负载型催化剂的SEM表面形貌
Fig.2 SEM surface topography of six kinds of molecular sieve carriers and corresponding supported catalysts

2)催化剂表面元素以及官能团分析。对6种分子筛载体以及对应的负载型催化剂进行了EDS表面元素含量分析,结果见表2,可以看出催化剂载体及负载后表面的Si、Al相对含量与原有的硅铝比趋势相似,且负载前后的Al、Si、O元素含量变化不大,占表面元素含量的98%(摩尔分数,下同)以上。Cu与Co总表面含量为2%左右,这与文献^[16-17]报道相近。然而,与其他催化剂不同,MCM负载后的成分组成中,Cu含量略低于Co含量。

进一步观察Cu、Co元素在载体表面的分布,以β负载为例(图3),由图3可以看出,Al、Si、O元素信号明显,表明三者有较高的表面含量。Cu、Co元素信号较弱,但分布相对均匀,无团聚现象,表明催化组分在负载过程中具有良好的分散性。

表 2 催化剂表面主要元素含量 %

Table 2 Molar fractions of main surface elements of catalysts

催化剂	元素含量(摩尔分数)				
	Al	Si	O	Cu	Co
MCM	—	26.61	73.39	—	—
MCM 负载	—	33.45	64.84	0.74	0.97
ZSM	0.32	25.35	74.33	—	—
ZSM 负载	0.91	25.92	71.91	0.81	0.44
β	2.47	28.51	69.02	—	—
β 负载	2.02	24.24	72.14	1.16	0.43
H-Y	6.92	19.93	73.15	—	—
H-Y 负载	7.43	22.49	68.39	1.24	0.54
NA-Y	6.77	18.93	74.30	—	—
NA-Y 负载	7.79	17.20	73.20	1.33	0.48
SAPO	17.50	4.84	77.66	—	—
SAPO 负载	18.93	6.14	73.16	1.03	0.74

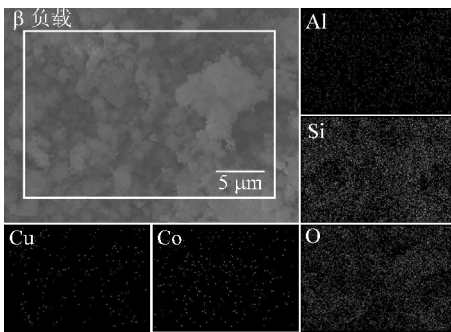


图 3 β 负载型催化剂元素分布

Fig.3 Mapping diagram of the distribution of catalyst elements of β supported catalyst

进一步对 6 种载体及对应催化剂进行了表面官能团滴定,结果见表 3。综合来看,载体羧基含量为 1.4 ~2.04 mmol/g,内酯含量为 1.25 ~2.14 mmol/g。负载后相应基团含量分别升高至 2.6 ~3.25、2.6~3.7 mmol/g,而 NA-Y 特有的羟基基团,负载后也有明显上升,表明催化组分的负载有利于催化剂表面含氧官能团的提高,主要原因可能为催化组分前驱体在空气氛围热解时产生的金属氧化物(CuO、CoO)等,在载体表面及孔隙内重新排列成键,引入了额外的基团,从而促进了含氧官能团含量的提高。

3)Zeta 电位与等电点。在不同 pH 条件下,Zeta 电位可以反映出催化剂在溶液中的稳定性。β 及 β 负载在不同 pH 溶液中的 Zeta 电位如图 4 所示。整体上,β 负载的 Zeta 电位呈现正值,高于 β 对应 pH

下的电位。随着 pH 的上升,两者的 Zeta 电位都呈现下降趋势,逐渐呈现负电性质。其中 β 的等电位($\zeta=0$)约为 pH=1.5 处,而 β 负载则为 pH=10.5,表明催化剂的负载对其表面性质产生了明显的影响。一般认为,当 Zeta 电位的绝对值小于 5 mV 时,催化剂颗粒在溶液中分布不均匀,且容易发生团聚。因此,对于 β 载体及其负载后催化剂,试验 pH 范围设定在 3~9,有利于催化剂的分散,保证臭氧催化氧化效果。综合其他催化剂的 Zeta 电位测定结果,试验 pH 设定在 6~8。

表 3 催化剂表面含氧官能团含量

Table 3 Oxygen-containing functional groups on the surface of catalysts

催化剂	含氧官能团含量/(mmol · g ⁻¹)		
	羧基	内酯	羟基
MCM	1.52	1.90	—
MCM 负载	2.75	3.37	—
ZSM	1.48	1.60	—
ZSM 负载	2.60	3.25	—
β	1.82	1.65	—
β 负载	2.98	3.26	—
H-Y	1.62	2.14	—
H-Y 负载	3.05	2.80	—
NA-Y	1.40	1.25	0.02
NA-Y 负载	2.85	2.60	0.15
SAPO	2.04	1.92	—
SAPO 负载	3.25	3.70	—

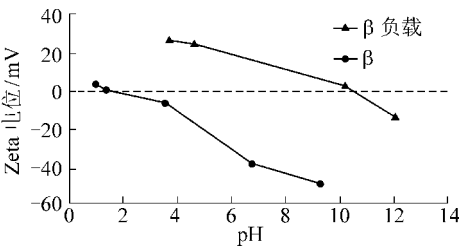


图 4 β 及 β 负载催化剂的 Zeta 电位

Fig.4 Zeta potential diagram of β carrier and β supported catalyst

2.2 不同负载型催化剂催化臭氧氧化降解草酸的效果

1)TOC 浓度去除效果比较。将 6 种分子筛载体分别加入到 100 mg/L 的二水草酸溶液中,进行臭氧催化氧化反应,TOC 浓度变化如图 5a 所示。可以明显发现,所有分子筛载体的 TOC 去除结果与纯臭氧反应类似,草酸浓度基本没有变化,表明载体表

面没有产生或产生很少的羟基自由基,无法有效氧化草酸。之后,对 6 种负载型催化剂进行了同步分析,TOC 浓度变化如图 5b 所示,发现负载型催化剂对 TOC 的去除效果明显提升。ZSM 负载、SAPO 负载与 β 负载型催化剂的 TOC 去除率皆可达到 70% 以上。H-Y 负载、NA-Y 负载型催化剂的处理效果接近,去除率皆在 60% 左右,MCM 负载效果较差,但也达到了 52.2%。这证明了 Cu、Co 等催化组分的负载能够有效促进臭氧至羟基自由基的转换,从而强化了对草酸分子的降解,更高的催化效果可能来自于催化剂表面更多的含氧官能团以及更快的传质速率。按照催化剂载体的硅铝比对 TOC 的去除效果

进行了重新排列,如图 5c 所示。从图 5c 可以看出,TOC 去除效果与材料硅铝比的递增并不相关,具体来看,硅铝含量较为接近(硅铝比 5 左右)的 2 种催化剂(H-Y 负载和 NA-Y 负载)效果也较差,相反,硅铝比较大的催化剂,如 ZSM 负载(硅铝比 200)与 β 负载(硅铝比 25),以及硅铝比较小的 SAPO 负载(硅铝比 0.6)皆显示出了较高的催化效果。但需要注意的是,全硅材料(MCM 负载)的效果最差,这些都可能归结于不同硅铝比造成的催化剂结构与性质差异^[18],包括颗粒孔隙率、孔径、比表面积、有机物亲和性以及表面酸强度等因素^[19]。

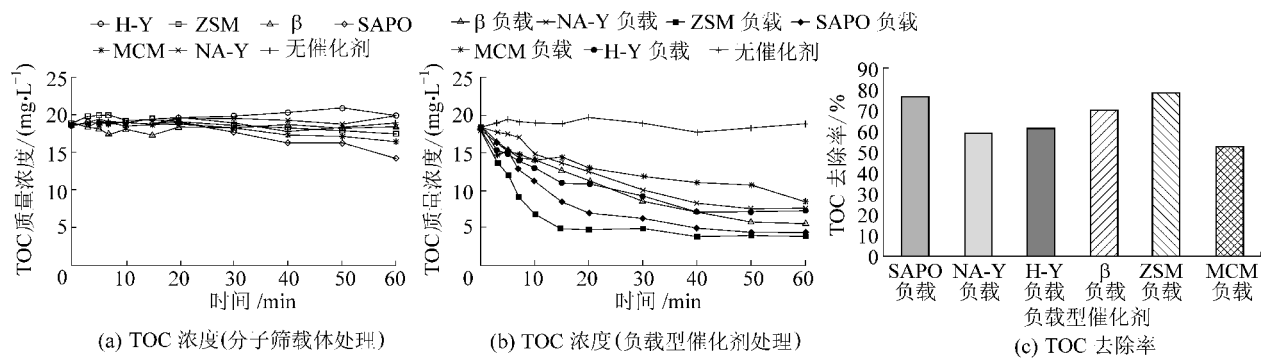


图 5 不同催化剂 TOC 去除效果对比
Fig.5 Comparison of TOC removal efficiency of different catalysts

2) 负载型催化剂的动力学分析。对 6 种负载型催化剂的 TOC 去除过程采用动力学拟合,得到了如图 6a 所示的动力学曲线。催化剂对 TOC 的降解较好地符合伪一级反应动力学,具有较高的相关系数(表 4)。其中,SAPO 负载和 ZSM 负载的伪一级反应速率常数 k' 分别达 0.031 8、0.049 0 min^{-1} ,表明二者具有较快的羟基自由基产生与释放速率。MCM 负载的反应速率仍然最低,仅为 0.008 8 min^{-1} ,这可能是因为全硅材料的界面臭氧催化活性较差,产生羟基自由基较少、较慢的缘故。对比图 6b,可以看到,硅铝比较大或较小的催化剂仍能够具有最佳的反应速率,而硅铝含量接近或者全硅材料的效果相对较差。

表 4 不同负载型催化剂催化氧化 TOC 伪一级反应速率常数

Table 4 Pseudo-first order rate constants for TOC oxidation catalyzed by different supported catalysts						
催化剂	SAPO 负载	NA-Y 负载	H-Y 负载	β 负载	ZSM 负载	MCM 负载
k'/min^{-1}	0.031 8	0.020 9	0.022 4	0.022 2	0.049 0	0.008 8
R^2	0.919 8	0.993 0	0.911 6	0.995 5	0.965 0	0.946 0

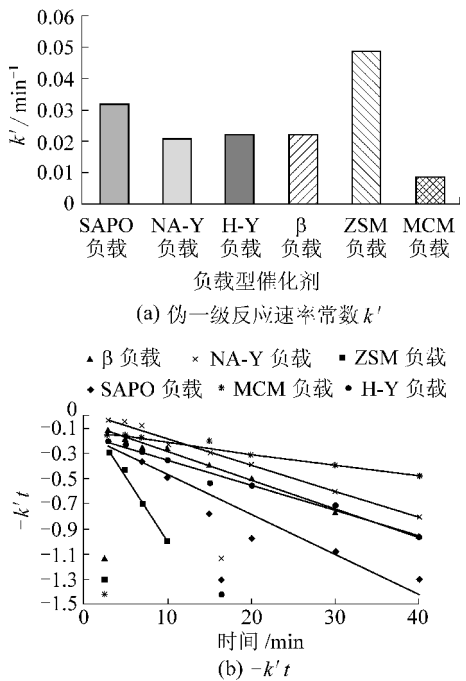


图 6 负载型催化剂催化降解草酸的一级动力学拟合结果
Fig.6 First order kinetic fitting results of oxalic acid catalyzed by supported catalysts

3) 催化剂臭氧氧化反应点位。选取 3 种不同硅铝比的催化剂 H-Y 负载、 β 负载与 ZSM 负载,进行了叔丁醇吸附试验,其中吸附率定义为吸附平衡时刻溶液中 TOC 浓度相较初始时刻的减少率,结果见表 5。从表 5 可看出,各催化剂对叔丁醇的吸附都较弱,皆在 10% 左右。表明叔丁醇在该试验的臭氧催化氧化反应体系内,主要存在于本体溶液中,认为叔丁醇主要掩蔽本体溶液中的羟基自由基,而对催化剂表面自由基的掩蔽效果可以忽略。将上述 3 种负载型催化剂结合臭氧进行单独草酸降解与草酸+叔丁醇降解试验,用以判断催化氧化的反应点位,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,在一个反应周期(60 min)内,H-Y 负载、ZSM 负载与 β 负载对单独草酸的处理效率皆可达到 60%~70%。加入叔丁醇后,发现草酸仍能得到有效的去除,仅比无叔丁醇添加时降低 5%~15%。由于叔丁醇大部分存在于本体溶液,因此认为催化剂颗粒表面是臭氧催化

氧化去除草酸的主要反应点位,本体溶液对其贡献小于 15%。需要注意的是,相较其他 2 种催化剂,叔丁醇对 ZSM 负载本体溶液的掩蔽较大(图 7 中 2 曲线之间的空白区域),表明较高硅铝比的材料其臭氧催化反应点位相对分散,相对其他材料,存在于本体溶液的反应点位较多,因此有利于和溶液中的有机物接触,促进臭氧催化氧化反应的进行。此发现和盖新军等^[20] 研究中反应点位的观点相似。

表 5 催化剂对叔丁醇的吸附

Table 5 Adsorption of tert-butyl alcohol by catalyst

催化剂	H-Y 负载	ZSM 负载	β 负载
吸附前溶液叔丁醇 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	23.68	23.68	23.68
吸附后溶液叔丁醇 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	21.03	21.26	20.40
吸附率/%	11.2	10.2	13.8

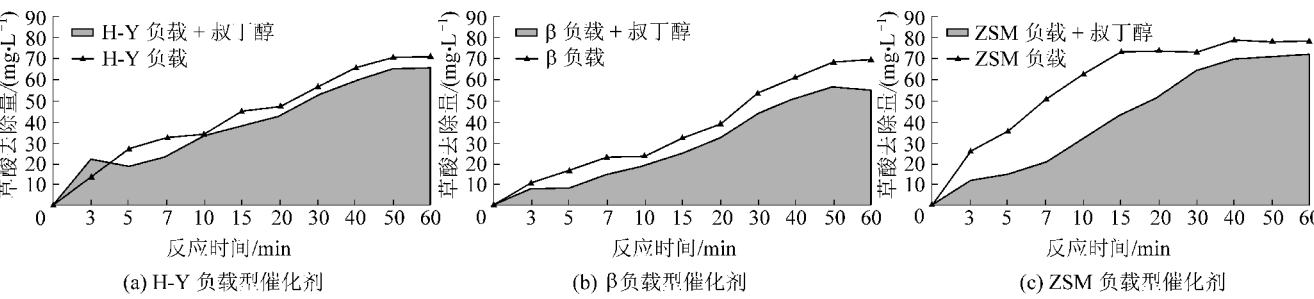


图 7 负载型催化剂催化氧化体系中不同反应点位判定

Fig.7 Determination of different reaction points in supported catalysts for catalytic oxidation

2.3 不同分子筛载体的吸附效果比较

试验配置了 COD 质量浓度 180 mg/L 的煤化工实际废水,对不同分子筛载体进行吸附比较,由于负载型催化剂对载体的孔隙结构影响较小,因此主要考察了不同分子筛载体的吸附效果,结果如图 8 所示。

不同分子筛载体在 5~10 min 可达吸附平衡,其中硅铝比 25 材料(β 型)具有最强的 COD 吸附能力,吸附量为 24%,其他皆在 10% 左右。这表明 β 型分子筛的结构与表面性质更有利于对有机物的吸附,因此会对 COD 的去除有一定的贡献。

2.4 分子筛载体及负载型催化剂催化臭氧氧化降解实际废水 COD 的效果

1) 实际废水 COD 去除效果。6 种不同分子筛载体及负载型催化剂对实际废水的 COD 去除效果如图 9 所示。对比图 9a 与图 9b 可发现,负载型催化剂的 COD 去除效果明显优于单独载体,其中 ZSM、SAPO 和 β 负载的 COD 去除率可达 50% 以上。相较于 TOC 的去除(图 5b), β 负载对 COD 的去除效果提升更为明显,这可能由于其对废水中有机物的吸附量较大导致。进一步将各不同分子筛载体负载后的总 COD 去除率及提升量进行对比,分别如图 9c 和图 9d 所示,可以明显看到,SAPO 负载和 ZSM

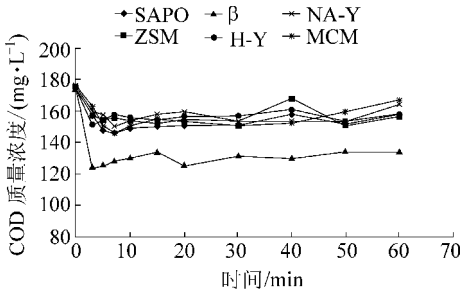


图 8 分子筛载体对实际废水有机物的吸附效果

Fig.8 Adsorption results of organic matters in real wastewater by molecular sieves carriers

负载的 COD 去除率 and 对应单独载体的提升量都较大,表明二者的高 COD 去除主要来自于表面负载组分的催化效果;相反, β 负载虽具有较高的总 COD

去除率,但相对其载体的提升量微弱,表明 β 对 COD 去除主要来自载体的吸附贡献,而非负载组分的催化导致。

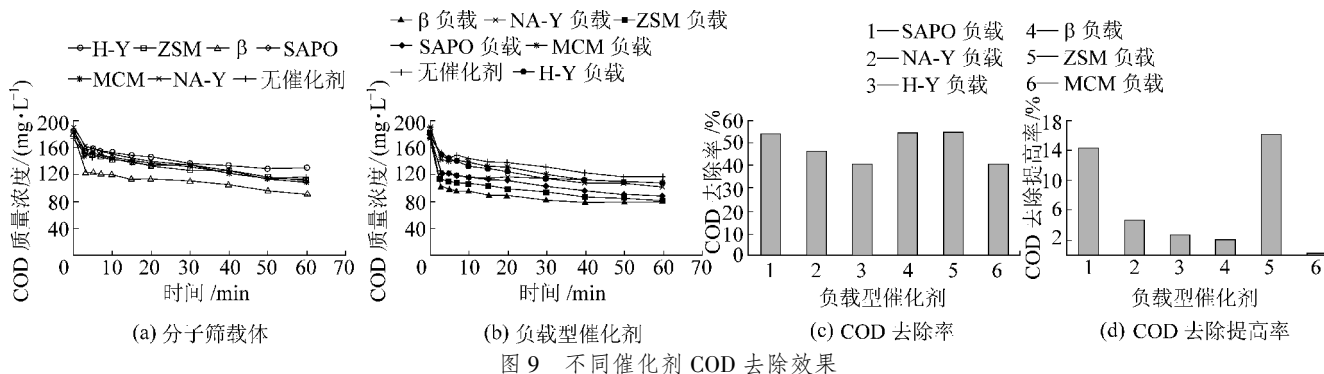


Fig.9 COD removal efficiency of different catalysts

2) 催化剂的动力学分析。对 12 种催化剂的 COD 降解过程进行动力学分析,其伪二级反应速率常数 k'' 如图 10 所示。可以看出负载后 k'' 整体高于未负载,表明催化组分的负载有利于提高 COD 的去除速率,而负载前后 k'' 相差越大,则认为其带来的提升越大。其中,催化剂 SAPO 负载、ZSM 负载与相应的载体相比, k'' 分别增大了 14.3 倍、13.8 倍,表明催化组分的负载对二者催化反应速率的贡献十分明显。而催化剂 β 负载仅提高了 0.5 倍,这是由于其 COD 去除的动力学过程仍以有机物吸附为主导,催化氧化对其去除效率的影响较小。

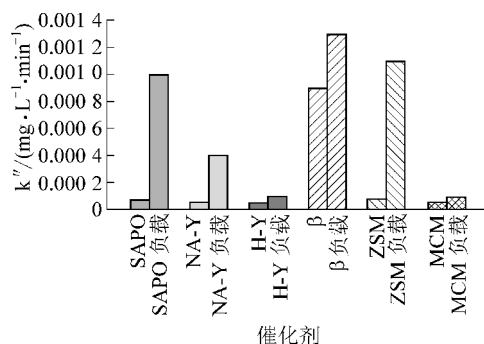


图 10 催化剂催化降解实际废水的伪二级动力学常数对比
Fig.10 Comparison of pseudo-second order kinetic constants for catalytic degradation of real wastewater by catalysts

3 结 论

分子筛载体的硅铝比以及催化组分的负载对材料的臭氧催化氧化效果皆有重要影响,其中硅铝比较大或较小的载体,如 SAPO 和 ZSM,负载后能够展现出良好的羟基自由基生成能力,草酸 TOC 和实际

废水 COD 去除率分别可达 70% 与 50% 以上。其中, ZSM 负载后有较多反应点位存在于本体溶液,促进了与溶液有机物的接触概率,从而提高了传质,相较 ZSM 分子筛载体,其实际废水的臭氧催化氧化速率可提升 14 倍左右。其余硅铝比材料,负载后整体的催化氧化效果提升较弱。硅铝比为 25 的 β 型分子筛载体及负载型催化剂,整体 COD 去除率可与 SAPO 和 ZSM 相当,但负载后对其 COD 去除效率提升较小,仅为 2%,这主要由于其具有较高的废水有机物吸附能力导致。综合以上表明,臭氧催化反应点位相对均匀的分布 (ZSM 负载) 和特定的硅铝比 (SAPO 负载和 ZSM 负载),皆对催化剂的臭氧催化性能具有不同程度的提高,其中硅铝含量差异较大的载体,负载后对臭氧的催化氧化效果提升最为明显。此外,催化剂材料优秀的吸附性能 (β 负载) 能够提高有机物的去除,但对催化剂的臭氧催化性能影响较小。

参考文献 (References):

- [1] 王香莲,湛含辉,刘 浩.煤化工废水处理现状及发展方向[J].现代化工,2014,34(3):1-3.
WANG Xianglian, ZHAN Hanhui, LIU Hao. Current situation and development direction of coal chemical industry wastewater treatment [J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(3): 1-3.
- [2] 何绪文,王春荣.新型煤化工废水零排放技术问题与解决思路[J].煤炭科学技术,2015,43(1):120-124.
HE Xuwen, WANG Chunrong. Zero discharge technology and solution idea of waste water from new coal chemistry [J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(1): 120-124.
- [3] 李 扬,李荣峰,杜娟娟,等.煤化工废水处理技术研究进展[J].山西水利科技,2015(2):55-58.

- LI Yang, LI Rongfeng, DU Juanjuan, *et al.* Research progress of coal chemical industry wastewater treatment technology [J]. Shanxi Hydrotechnics, 2015(2): 55-58.
- [4] 姚 硕, 刘 杰, 孔祥西, 等. 煤化工废水处理工艺技术的研
究及应用进展 [J]. 工业水处理, 2016, 36(3): 16-21.
YAO Shuo, LIU Jie, KONG Xiangxi, *et al.* Progress in the
application of the treatment technology of coal-chemical industrial
wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(3): 16-21.
- [5] 陆小泉. 煤化工废水处理技术进展及发展方向 [J]. 洁净煤技
术, 2016, 22(4): 126-131.
LU Xiaoquan. Progress and development of coal chemical industrial
wastewater treatment technologies [J]. Clean Coal Technology,
2016, 22(4): 126-131.
- [6] 于 海, 孙继涛, 唐 峰. 新型煤化工废水处理技术研究进展
[J]. 工业用水与废水, 2014, 45(3): 1-5.
YU Hai, SUN Jitao, TANG Feng. Research progress of technology for
treatment of wastewater from new type coal chemical industry [J].
Industrial Water & Wastewater, 2014, 45(3): 1-5.
- [7] 叶文旗, 赵 翠, 潘 一, 等. 高级氧化技术处理煤化工废水研
究进展 [J]. 当代化工, 2013, 42(2): 172-174.
YE Wenqi, ZHAO Cui, PAN Yi, *et al.* Research progress in
advanced oxidation technology for treatment of coal chemical indus-
try wastewater [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42
(2): 172-174.
- [8] 刘 莹, 陈 雪, 陈文婷, 等. 臭氧-活性炭工艺深度处理煤制
气废水试验研究 [J]. 工业用水与废水, 2014, 45(2): 14-18.
LIU Ying, CHEN Xue, CHEN Wenting, *et al.* Experimental study
on advanced treatment of coal gasification wastewater by ozone-ac-
tivated carbon combined process [J]. Industrial Water &
Wastewater, 2014, 45(2): 14-18.
- [9] 邓传杰. 臭氧氧化深度处理煤化工废水的应用研究 [J]. 山西
化工, 2014, 34(5): 76-78.
DENG Chuanjie. Applied research of deep treatment of coal
chemical wastewater by ozone oxidation [J]. Shanxi Chemical In-
dustry, 2014, 34(5): 76-78.
- [10] 李 花, 沈耀良. 废水高级氧化技术现状与研究进展 [J]. 水
处理技术, 2011, 37(6): 6-9, 14.
LI Hua, SHEN Yaoliang. Study status and development of ad-
vanced oxidation process for wastewater [J]. Technology of Water
Treatment, 2011, 37(6): 6-9, 14.
- [11] 高 珊, 周集体, 孙丽颖, 等. 臭氧氧化法处理煤化工难降解废
水实验研究 [J]. 辽宁化工, 2013, 42(10): 1179-1180, 1184.
GAO Shan, ZHOU Jiti, SUN Liying, *et al.* Experimental study on
treatment of refractory wastewater from coal chemical process by
ozone oxidation [J]. Liaoning Chemical Industry, 2013, 42(10):
1179-1180, 1184.
- [12] NAWEOCKI J, KASPRZYK-Hordern B. The efficiency and mecha-
nisms of catalytic ozonation [J]. Applied Catalysis B: Environmen-
tal, 2010, 99(1/2): 27-42.
- [13] 尚会建, 张少红, 赵 丹, 等. 分子筛催化剂的研究进展 [J].
化工进展, 2011, 30(S): 407-410.
SHANG Huijian, ZHANG Shaohong, ZHAO Dan, *et al.* Research
progress of molecular sieve catalyst [J]. Chemical Industry and
Engineering Progress, 2011, 30(S): 407-410.
- [14] 石 冈, 林秀英, 范 煜, 等. ZSM-5 分子筛的脱硅改性及加
氢改质性能 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(5): 589-600.
SHI Gang, LIN Xiuying, FAN Yu, *et al.* Desilication modification
of ZSM-5 zeolite and its catalytic properties in hydro-upgrading
[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(5): 589
-600.
- [15] 甘丹丹. 不同晶型氧化铝载体制备及其催化剂对汽油加氢脱
硫性能研究 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2016.
- [16] 高 娜, 张成喜, 李永祥. 负载 Pt 的分子筛催化剂研究进展
[J]. 化工进展, 2016, 35(2): 506-512.
GAO Na, ZHANG Chengxi, LI Yongxiang. Advances in Pt-loading
zeolite catalysts [J]. Chemical Industry and Engineering
Progress, 2016, 35(2): 506-512.
- [17] 王 宁. 高性能分子筛负载金属催化剂及 SAPO-34 分子筛催
化剂的合成与催化性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [18] 柯 明, 汪雯卿, 张凤美. 分子筛孔结构和硅铝比对催化裂化
产品中乙烯选择性的影响 [J]. 石油炼制与化工, 2003, 34
(9): 53-58.
KE Ming, WANG Xieqing, ZHANG Fengmei. The effect of zeolite
structure and silica alumina ratio on ethylene selectivity in FCC
[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2003, 34
(9): 53-58.
- [19] 徐会青, 刘全杰, 贾立明. 分子筛孔结构和酸性对碳八芳烃异
构化反应性能影响 [J]. 分子催化, 2012, 26(3): 252-256.
XU Huiqing, LIU Qianjie, JIA Liming. Effect of pore structure and
acidity of molecular sieves on C₈ aromatic performance [J].
Journal of Molecular Catalysis(China), 2012, 26(3): 252-256.
- [20] 盖新军, 王 莅, 邓建标. 分子筛孔结构和酸性对苯与丙烯烷
基化的影响 [J]. 石化技术, 2006, 13(2): 57-61.
GAI Xinjun, WANG Li, DENG Jianbiao. The effects of molecular
sieve pore and acid on benzene alkylation with propylene [J].
Petrochemical Industry Technology, 2006, 13(2): 57-61.