

臭氧催化氧化技术介绍及其在水处理中的应用

孙志超, 郭洪涛, 李大强

国电建投内蒙古能源有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯

收稿日期: 2023年7月3日; 录用日期: 2023年8月4日; 发布日期: 2023年8月16日

摘要

本文的重点是对常规水处理技术难以处理的有机物进行催化臭氧化。实验旨在利用臭氧降解产生的活性自由基, 对水中有机物进行分析。与均相催化臭氧化技术相比, 多相催化臭氧化技术具有易于回收、水处理成本较低、活性较高、提高有机物矿化率等优点。本文对臭氧催化氧化剂技术进行概论, 明确臭氧催化氧化处理水中有机物的关键影响因素, 并选用工业废水作为水源, 利用SEM对催化剂活性进行识别和分析, 从相互作用与自身组分等多方面来验证自制催化剂性能与结构稳定性, 为臭氧催化氧化处理水中有机物提供参考。

关键词

臭氧, 催化氧化, 废水处理, 有机物

Introduction to Ozone Catalytic Oxidation Technology and Its Application in Wastewater Treatment

Zhichao Sun, Hongtao Guo, Daqiang Li

China Electric Power Construction Investment Inner Mongolia Energy Co., Ltd., Ordos Inner Mongolia

Received: Jul. 3rd, 2023; accepted: Aug. 4th, 2023; published: Aug. 16th, 2023

Abstract

The focus of this paper is the catalytic ozonation of organics that are refractory to conventional water treatment techniques. The experiment aims to use the active free radicals produced by ozone degradation to analyze organic matter in water. Compared with homogeneous catalytic ozonation technology, heterogeneous catalytic ozonation technology has the advantages of easy recovery, lower cost of water treatment, higher activity, and improved mineralization rate of organic matter. This article

gives an overview of ozone catalytic oxidant technology, clarifies the key influencing factors of ozone catalytic oxidation treatment of organic matter in water, and selects industrial wastewater as the water source, uses SEM to identify and analyze the catalyst activity, and verifies it from the aspects of interaction and its own components. The performance and structural stability of the self-made catalyst provide a reference for the ozone catalytic oxidation treatment of organic matter in water.

Keywords

Ozone, Catalytic Oxidation, Wastewater Treatment, Organics

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,水污染已经成为全球性的环境问题。杀虫剂、医疗保健产品和内分泌干扰物等有机分子在各地的水资源中经常被检测到[1],并被证实对人类健康甚至整个生态系统具有潜在危害。这些高度稳定的有机污染物在水中具有浓度低、不易降解、毒性强、持久性强等特点[2]。去除这些污染物通常受到复杂环境中不同因素的影响,尤其是天然有机物等共存物质。目前大多数水处理工艺都不能有效去除此类污染物,这对水处理领域来说是一个挑战。

臭氧催化氧化是应用最广泛的水污染深度处理技术。臭氧是一种强氧化剂,氧化还原电位为 2.07 eV,其氧化能力高于高锰酸钾、二氧化氯、双氧水和氧气。同时,产物中的臭氧反应为氧气,不会造成二次污染。一般来说,臭氧与水中的有机物主要通过直接反应和间接反应两种方式发生反应。直接反应是臭氧分子与有机物的直接反应,间接反应是臭氧首先在水中分解产生强氧化性自由基(主要是-OH) [3],自由基再与有机物发生反应。通常,臭氧与有机物的直接反应具有很强的选择性,更容易攻击带有双键的有机物。由于-OH 具有强氧化性,与有机物反应迅速,因此在臭氧氧化的基础上产生了一系列旨在促进臭氧分解产生-OH 的高级氧化技术[4]。

本文中采用臭氧催化氧化催化剂,在不同工况条件下,通过臭氧催化氧化处理,来达到处理水中污染物的效果,为工业或饮用水净化设计提供参考,同时进行多组重复实验来论证催化剂的可行性。

2. 基本思路

本文中论述了臭氧催化氧化水中有机污染物的研究和应用。除了传统的介绍和工作介绍外,还结合了一部分文献计量学分析结果,以更好地了解该课题的发展历史和未来趋势。通过 SEM 进行了催化剂表征测试,从实验的角度对臭氧催化氧化展开分析。本概述不包括多相催化分区的特定工程应用的仪器设计和参数优化。

3. 臭氧催化氧化剂技术概论

3.1. 臭氧催化氧化技术

臭氧催化氧化技术的原理是将臭氧气体通过反应器中的催化剂床,使臭氧分解产生自由氧基和臭氧分子。自由氧基是高度活性的氧化物种,能与有机污染物发生反应并将其降解。催化剂能够增加反应速率并降低所需的臭氧浓度,从而提高处理效率[5]。这种技术在水处理中广泛应用,特别是对难以降解的有机污染物具有良好的处理效果。

在臭氧催化氧化过程中, 关键的因素包括臭氧浓度、反应时间、水的 pH 值、温度和催化剂的类型和负荷量。这些因素的优化可以提高有机物的去除效率和反应速率。

臭氧催化氧化技术通过臭氧氧化和催化剂协同作用, 能够高效降解难降解的有机污染物; 同时, 臭氧催化氧化对各种有机污染物都具有一定的适用性, 包括溶解性有机物、挥发性有机物和毒性有机物等 [6]; 臭氧在催化氧化过程中会分解为氧气, 不存在二次污染问题; 此外, 臭氧催化氧化技术可以单独应用或与其他水处理技术结合使用, 以满足不同水质和处理要求。

然而, 臭氧催化氧化技术也存在一些挑战, 如催化剂选择和稳定性、操作成本和能耗等方面的考虑 [7]。因此, 在实际应用中需要综合考虑各种因素, 并进行合理的工艺设计和操作控制。

3.2. 臭氧催化氧化常用底物

催化剂底物可以通过以下三个方面提高催化剂的催化活性:

- 1) 提高催化剂的传质能力, 臭氧和有机物在催化剂表面的富集能力将得到提高;
- 2) 控制活性成分的粒径, 增加活性位点的暴露, 促进臭氧分解转化为活性氧;
- 3) 改善催化剂的氧化还原反应特性, 增强催化剂微界面的电子转移。

4. 臭氧催化氧化处理水中有机物的关键影响因素

臭氧催化氧化是一种高级氧化技术, 用于处理水中的有机物污染物。它结合了臭氧氧化和催化剂的作用, 能够高效地降解和去除有机物, 改善水质, 用于去除水中的有机物 [8]。其关键影响因素包括:

1) 臭氧浓度: 臭氧的浓度是决定催化氧化反应速率的关键因素, 较高的臭氧浓度通常会提高催化氧化的效果。

2) 反应时间: 反应时间指的是有机物与臭氧接触的时间, 较长的反应时间可以增加有机物与臭氧的接触机会, 从而提高催化氧化效果。

3) pH 值: pH 值对催化氧化反应的影响较大, 一些有机物的催化氧化反应在特定的 pH 范围内效果更好。因此, 控制适当的 pH 值可以提高催化氧化的效率。

4) 温度: 温度可以影响催化氧化反应的速率, 通常情况下, 较高的温度会增加反应速率, 但过高的温度可能会对催化剂产生不利影响。

5) 催化剂: 催化剂在臭氧催化氧化中起着关键作用, 常见的催化剂包括金属氧化物如铁、锰和铜。催化剂的选择和使用方法会直接影响催化氧化的效果。与均相催化氧化反应不同, 多相催化氧化反应通常发生在催化剂表面附近的固液界面。催化剂的表面性质在多相催化反应过程中起着重要作用 [9]。活性介质或污染物与催化剂表面的相互作用对于活性物质的产生和污染物的降解非常重要。

除了以上因素, 水中有机物的性质和浓度、水的初始条件以及水处理系统的设计等因素也可能对臭氧催化氧化的效果产生影响。因此, 在进行臭氧催化氧化处理时, 综合考虑这些因素是非常重要的。

5. 实验材料与方法

5.1. 实验水质

本次实验采用的水为工业废水, 由不同生产工段产生的废水经混合调节后采用生化工艺处理后的出水, 其中含有部分固体悬浮物 SS, pH 值为 5~9, COD 质量浓度为 1000~2000 mg/L, 色度为 5000~10,000。

5.2. 催化机制

尽管催化机制不同, 但催化剂的工程设计在很大程度上遵循界面催化反应的基本原理 [10]。因此, 本文采用以下策略来设计用于臭氧催化氧化的敏感催化剂:

1) 催化剂的比表面积是催化反应的关键因素, 因此在设计过程中提高比表面积是必不可少的。纳米材料用于增加比表面积, 而固定化催化剂的载体通常选择具有更大比表面积的物质以提高吸附和反应性能[9]。

2) 为了催化反应, 提高电子转移速率是必不可少的。这可以通过改善催化剂和底物之间的电子交换来实现[8]。此外, 一些底物具有在其表面捕获自由电子的能力, 从而使固定在其上的催化剂能够进行有效反应。

3) 活性组分在基底上的排列和表面活性位点的改变对催化剂的催化效果至关重要。贵金属具有很强的催化能力, 但其成本受到限制。因此, 复合金属和固定化金属催化剂的研究是由掺杂贵金属元素引发的[11]。利用底物不仅可以降低催化剂的成本, 还可以通过底物与催化剂的协同作用提升催化性能[12]。

5.3. 实验方法

将工业废水进行臭氧催化氧化实验, 同时利用 SEM 对催化剂活性进行识别和分析, 从相互作用与自身组分等多方面来验证自制催化剂性能与结构稳定性。所有实验使用相同的负载, 除了洗涤以完成无机碳的回收外, 没有任何再生处理。

5.4. 实验流程

将工业废水和臭氧混合后通入加入催化剂的催化氧化反应塔中, 进行臭氧催化氧化, 出水进入产水箱, 进入后续处理工艺, 如图 1 所示。臭氧催化氧化工艺简单, 操作方便, 适应性强。目前在很多工业废水深度去除有机物工艺中得到了广泛应用。

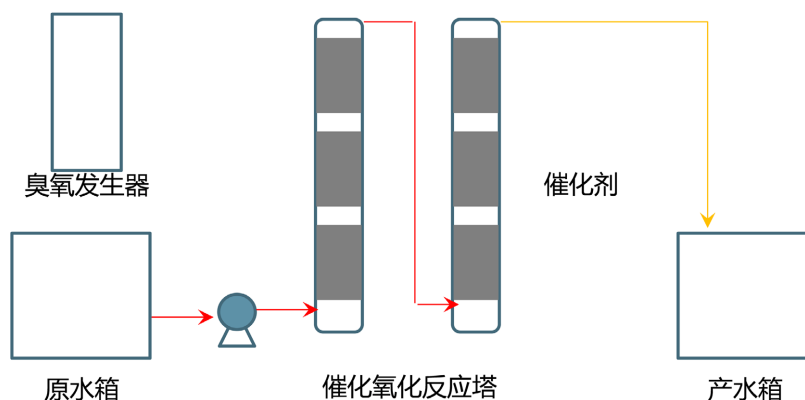


Figure 1. A schematic diagram of the ozone catalytic oxidation process
图 1. 臭氧催化氧化流程简图

6. 实验结果与讨论

从图 2 中可以看出, SEM 显示催化剂活性组分呈现纳米片球簇结构, 具有丰富的比表面积, 可提供较多活性位点, 促进臭氧催化氧化反应。结晶度较弱, 较低的结晶度利于臭氧催化氧化反应进行。

通过 TOC 分析仪测定溶解有机碳(DOC)、溶解无机碳(DIC)和无机氧化碳(IC)来进行催化剂表征, 该分析仪在 720℃ 下进行催化氧化, 然后红外检测 CO₂ (标准方法 NFT90.102), pH 值用 pH 计(pH538WTW)和 pH 电极(Sentix41WTW)测量。

催化剂多次重复实验验证催化剂性能稳定性和结构稳定性实验, 结果表明, 如图 3 所示, 多次评价过程中 COD 去除率维持在 50% 左右, 而催化剂损失质量减少 0.44%, 活性组分离子溶出 <1 mg/L。COD 去除率呈现下降趋势的原因是废水中高浓度的有机物含量影响臭氧的传质效率, 减缓了催化臭氧氧化的反应速率, 从而降低处理效果。

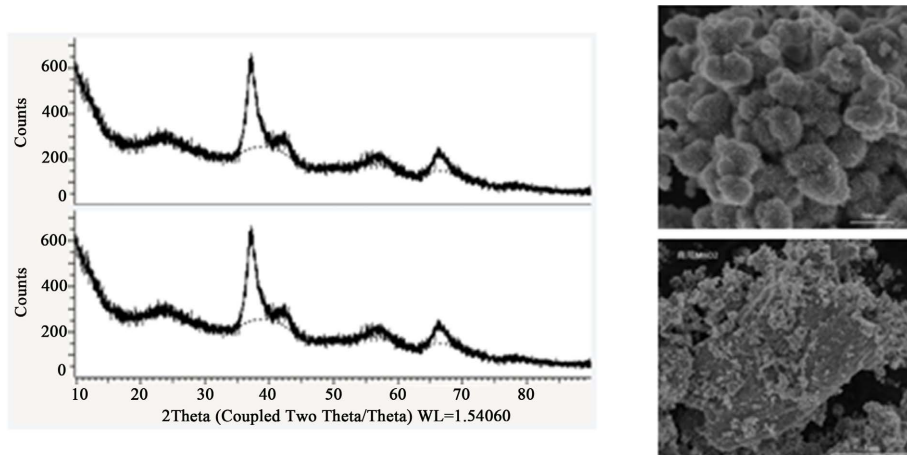


Figure 2. Catalyst XRD and SEM characterization

图 2. 催化剂 XRD 和 SEM 表征

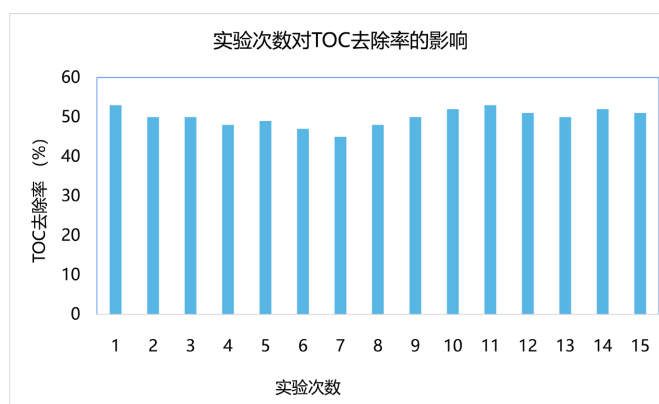


Figure 3. TOC removal rate of the catalyst for repeated use

图 3. 催化剂多次重复使用的 TOC 去除率

图 4 为利用臭氧催化氧化实验，以 TOC = 40~50 mg/L，TDS = 15,000~20,000 mg/L 现场实际水质为考察对象开展连续实验。结果表明，连续实验过程中 TOC 去除率达到 50%，色度去除率>95%，能有效去除高盐度废水中的有机物，为后续处理单元提供重要保障。

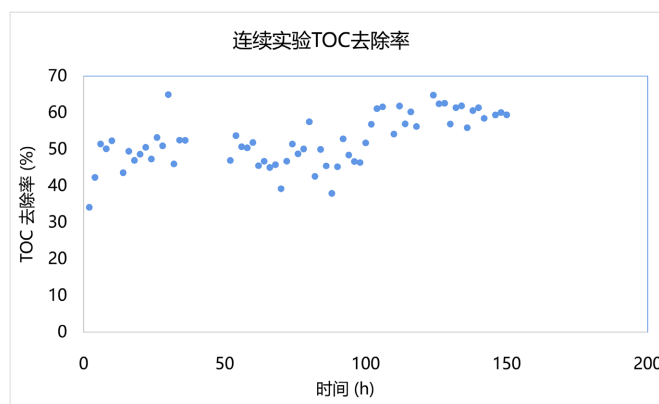


Figure 4. Catalyst laboratory continuous evaluation experiment

图 4. 催化剂实验室连续评价实验

7. 结论

多相催化臭氧化技术具有处理效率高、速度快、无二次污染、连续运行等优点。本文通过催化剂多次重复实验验证催化剂性能稳定性和结构稳定性实验,得出多次评价过程中 TOC 去除率维持在 50% 左右,色度去除率>95%。TOC 去除率呈现下降趋势的原因是废水中高浓度的有机物含量影响臭氧的传质效率,减缓了催化臭氧氧化的反应速率,从而降低处理效果。同时,利用臭氧催化氧化实验,得出结果表明,连续实验 150 h 以上,TOC 去除率~50%,色度去除率>85%;实验出水浊度低于 10 NTU;催化剂损失<0.2%。

参考文献

- [1] 朱崇兵, 楚飞虎, 李升军, 等. 催化臭氧氧化工艺深度处理煤化工废水的实验研究[J]. 山东化工, 2023, 52(5): 236-238.
- [2] 张龙, 翟学东, 闫学亚. 臭氧催化氧化技术在饮用水处理中的应用现状[J]. 当代化工研究, 2023(2): 91-93.
- [3] 刘艳, 王叶鑫, 张源. 臭氧催化氧化技术处理工业废水中典型特征污染物的试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(3): 22-25.
- [4] 张铭, 孙文全, 周俊, 等. 臭氧催化氧化机理及催化剂制备研究进展[J/OL]. 净水技术: 1-9. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1513.TQ.20221223.1315.001.html>, 2023-08-09.
- [5] 袁冰. 臭氧催化氧化技术在废水处理中的应用[J]. 化学工程与装备, 2022(12): 292-293.
- [6] 何灿, 张忠国, 王建兵, 等. 臭氧催化氧化深度处理工艺模式的对比研究[J]. 给水排水, 2022, 58(9): 64-69.
- [7] Li, X.X., Fu, L., Chen, F., et al. (2023) Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment: An Overview. *Catalysts*, **13**, 342. <https://doi.org/10.3390/catal13020342>
- [8] Nawrocki, J. and Kasprzyk-Hordern, B. (2010) The Efficiency and Mechanisms of Catalytic Ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **99**, 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.033>
- [9] Nawrocki, J. and Fijolek, L. (2009) Mechanisms and Efficiency of Catalytic Ozonation in Water Treatment. *Ochrona Srodowiska*, **31**, 3-16.
- [10] 胡映明, 王盼新, 付丽亚, 等. 不同制备方法对铝基催化剂臭氧催化氧化的效果研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(11): 2559-2567.
- [11] Wang, B., Zhang, H., Wang, F., et al. (2019) Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation for Refractory Organics in Wastewater. *Catalysts*, **9**, 241. <https://doi.org/10.3390/catal9030241>
- [12] 韦丹, 陈捷, 孙逊. 非均相催化臭氧氧化同时去除 COD 和氨氮的研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(12): 136-141.