

臭氧催化氧化去除水中 MTBE 的连续流试验

王 群^{1,2}, 马 军^{1,2}, 翟学东¹, 王静超³, 杨 一¹, 韩雅红², 韩帮军^{1,2}
(1 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090 2 城市水资源开发
利用 <北方> 国家工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090 3 天津自来水集团有限公司,
天津 300040)

摘 要: 通过连续流试验, 考察了流速、臭氧初始浓度、臭氧分解以及甲基叔基醚 (MTBE) 在催化剂上的吸附对高硅沸石、氧化镁、活性氧化铝催化臭氧氧化分解水中 MTBE 的影响。结果表明, 高硅沸石对臭氧和 MTBE 有很强的吸附能力, 经高硅沸石吸附后, 出水臭氧浓度 < 0.2 mg/L, 而氧化镁、活性氧化铝对 MTBE 几乎没有吸附能力; 高硅沸石与氧化镁都具有一定的催化臭氧氧化分解 MTBE 的能力, 且高硅沸石和氧化镁催化臭氧氧化分解 MTBE 的效果均随臭氧初始浓度的增加而提高, 随流速的增大而降低。

关键词: 臭氧催化氧化; 甲基叔基醚; 高硅沸石; 氧化镁; 活性氧化铝

中图分类号: TU 991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)01-0063-04

Continuous Flow Test of Decomposition of MTBE by Catalytic Ozonation

WANG Qun^{1,2}, MA Jun^{1,2}, ZHAI Xue-dong¹, WANG Jing-chao³, YANG Yi¹,
HAN Ya-hong², HAN Bang-jun^{1,2}

(1 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090 China; 2 National Engineering Research Center of Urban Water Resources Harbin 150090 China; 3 Tianjin Waterworks Group Co. Ltd., Tianjin 300040 China)

Abstract Continuous flow test was carried out to investigate the influence of flow velocity, initial concentration of ozone, decomposition rate of ozone and adsorption property of methyl tert-butyl ether (MTBE) on the removal efficiency of MTBE by catalytic ozonation with high-silica zeolite, magnesium oxide and activated alumina. The results indicate that the high-silica zeolite has high adsorption capacity of ozone and MTBE, and the concentration of ozone falls below 0.2 mg/L after the adsorption. However, the magnesium oxide and activated alumina have little adsorption capacity of MTBE. High-silica zeolite and magnesium oxide both have a certain capacity of catalytic ozonation to decompose the MTBE, and the decomposition rate of MTBE by high-silica zeolite and magnesium oxide increases with the rise of initial ozone concentration and decreases with the rise of flow velocity.

Key words catalytic ozonation; methyl tert-butyl ether; high-silica zeolite; magnesium oxide; activated alumina

甲基叔丁基醚 (MTBE) 是一种被广泛使用的石油添加剂, 具有一定的遗传毒性和轻微的生殖毒性,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50578051)

同时还具有很高的化学和生物稳定性以及较高的溶解度, 臭氧很难单独将其氧化, 但臭氧催化氧化可以在反应过程中产生具有强氧化能力的羟基自由基, 故能显著提高臭氧氧化去除水中 MTBE 的效果。笔者考察了在连续流状态下, 高硅沸石、活性氧化铝负载的氧化镁、活性氧化铝这 3 种催化剂催化臭氧氧化去除 MTBE 的效果, 分析了臭氧分解、催化剂吸附、断面流速及臭氧投量等因素对去除 MTBE 的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置及材料

试验装置如图 1 所示。

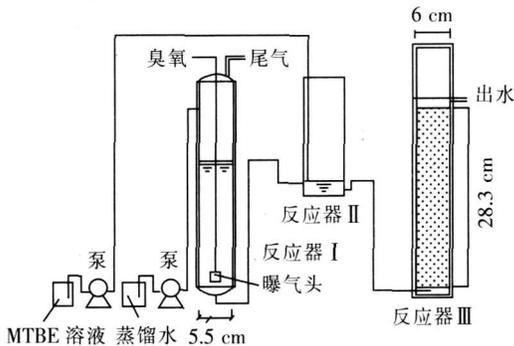


图 1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of experimental reactor

为接近实际情况, 试验采用连续流进行研究。试验温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 所有试验用水均由蒸馏水配制, 并用氢氧化钠溶液调节原水的 pH, 使之 7.0 ± 0.1 。取样前向 50 mL 比色管中加入 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液 1 mL 和 0.04 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 0.6 mL, 取 50 mL 水样并加入 10 g 无水硫酸钠和 3 mL 正戊醇。试验用催化剂为无粘结性高硅沸石、活性氧化铝负载的氧化镁(自制)、活性氧化铝。

1.2 测定方法

MTBE 的浓度: 气相色谱 (Agilent 4890D, GC-FID); O_3 浓度: 紫外分光光度计 (752 型)。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂对水中臭氧的分解效果

研究催化剂存在时臭氧的吸附、分解情况有助于更好地理解臭氧催化氧化有机物的机理。将蒸馏水的 pH 值调为 7.0 ± 0.1 , 把反应器 I 和反应器 III 直接相连, 用蠕动泵控制流速。试验采用的流速为 0.85、1.49、2.13 m/h, 对应的空床停留时间分别为 10.5、7.4 min。

试验发现, 不同浓度的臭氧水溶液通过高硅沸石后, 出水的臭氧浓度在 12 min 内开始稳定, 并在 4 h 内保持在 0.2 mg/L 以下, 且提高臭氧初始浓度和流速对出水的臭氧浓度几乎无影响。即使臭氧初始浓度为 4.83 mg/L , 其出水浓度 $\leq 0.2 \text{ mg/L}$ 。

进一步试验发现, 高硅沸石对水中臭氧有很强的吸附能力, 当臭氧浓度增加到 10 mg/L 时, 其吸附量约为 $0.24 \text{ mg O}_3/\text{g}$ 。Fujiita 发现, 单位体积高硅沸石对臭氧的吸附量是水中臭氧浓度的 80 倍^[1]。Fujiita 认为臭氧在高硅沸石上的吸附主要与高硅沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值及孔隙结构有关, 它的表面存在非极性的憎水 Si-O-Si 基团, 由于硅几乎是电中性的, 高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值降低了高硅沸石表面与水的亲和力, 而臭氧分子的偶极矩 (0.46 D) 比水分子的 (1.85 D) 低得多, 所以臭氧极性较弱, 易被高硅沸石表面吸附。关于臭氧在高硅沸石上的分解及吸附规律还需做进一步研究。

流速对氧化镁、活性氧化铝分解臭氧的影响见图 2。

图 2

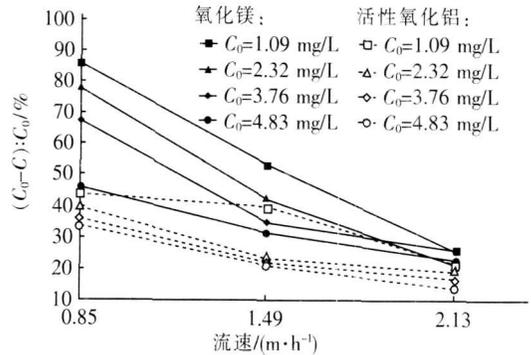


图 2 流速对氧化镁、活性氧化铝催化臭氧分解的影响

Fig 2 Effect of flow rates on decomposition of ozone by MgO and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

由图 2 可知, 氧化镁对臭氧的分解率随流速的增大而显著降低。当流速为 0.85、1.49 m/h 时, 随臭氧初始浓度 (C_0) 的增大, 出水中臭氧浓度 (C) 的增幅增大; 在流速为 2.13 m/h 时, 不同臭氧初始浓度下的出水臭氧浓度相差不大。活性氧化铝对臭氧的分解率降低较缓慢, 在相同流速和不同臭氧初始浓度下, 出水的臭氧浓度都相差不大。在臭氧初始浓度相同的情况下, 催化剂对臭氧的分解率均随流速的增大而降低, 即随着停留时间的缩短而降低。

2.2 催化剂对 MTBE 的吸附

MTBE 有一定的挥发性, 曝气对其有吹脱作用,

且吹脱量随时间的变化难以计算和控制, 所以在反应器 I 后加上了反应器 II, 目的是使每次试验的进水 MTBE 浓度保持一致。在试验所用的流速条件下, 水在反应器 II 中的停留时间仅为 1.1 min 并且初始浓度取样口在混合柱 II 后、反应器 II 前。设置混合柱 II 的目的是使饱和臭氧水与 MTBE 充分混合, 以有效避免曝气对 MTBE 浓度的影响, 使 MTBE 的初始浓度保持稳定。

在吸附试验中, MTBE 的初始浓度为 4 mg/L, 流速均为 0.85 m/h 温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、pH 值为 7.0 ± 0.1 。由于不同类型催化剂的极性不同, 所以对 MTBE 的吸附性能也不同。

试验结果表明, 连续吸附 125 h 后, 高硅沸石出水的 MTBE 浓度才逐渐升高, 因为高硅沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 值较高, 非极性键较强, 所以对 MTBE 的吸附性能很好。Anderson 的研究表明, 高硅沸石的吸附作用优于活性炭^[2]。MTBE 的动力学尺寸为 0.62 nm^[3], 虽然某些沸石的 Si/Al 值很高, 如果它们的孔隙尺寸 < 0.62 nm, 那么也很难吸附 MTBE。试验所用高硅沸石的孔隙尺寸 > 0.62 nm, 而且其微孔形状比较适合 MTBE 通过。

其他两种催化剂对 MTBE 的吸附能力要弱得多, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 90 min 后就达到饱和, $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 150 min 后达到饱和, 可见吸附能力非常有限。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 本身有一定的极性, 吸附性能较差, 当负载催化剂后, 其表面极性及其孔隙度并没有得到大的改善, 所以负载后的吸附性能也不强。

2.3 臭氧催化氧化去除 MTBE 的效果

在温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、pH 值为 7.0 ± 0.1 、流速为 0.85 m/h MTBE 浓度为 2.0 mg/L 的条件下, 不同种类催化剂在不同臭氧初始浓度下催化臭氧氧化去除 MTBE 的效果见图 3。由于各种催化剂对 MTBE 都有不同程度的吸附, 如果催化剂对 MTBE 未达到吸附饱和, 则当溶液通过催化剂后, 吸附与氧化同时存在, 很难分辨出催化剂催化臭氧氧化去除 MTBE 的效果。所以, 图中均为催化剂吸附 MTBE 达到饱和以后的试验结果。

由图 3 可以看出, 随着臭氧初始浓度的增大, 对 MTBE 的去除率相应地都有所提高。高硅沸石对臭氧氧化去除 MTBE 具有很好的催化效果, 而活性氧化铝催化臭氧氧化去除 MTBE 的效果则较差。

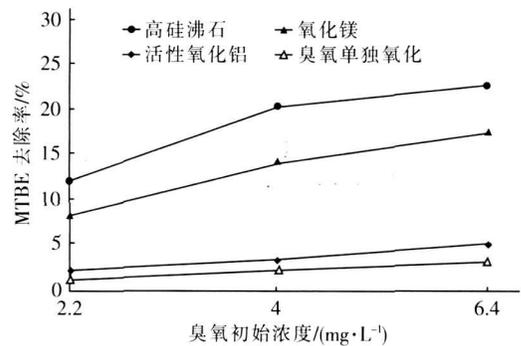


图 3 不同臭氧初始浓度下各种催化剂强化臭氧去除 MTBE 的效果

Fig. 3 Removal effect of MTBE by catalytic ozonation with different ozone dosages

高硅沸石对 MTBE 的去除率较高, 这可能是由于高硅沸石对臭氧及 MTBE 都有很强的吸附能力, 致使单位体积内的臭氧和 MTBE 浓度增大, 使得反应速度加快, 从而提高了对 MTBE 的去除率。这与 Fujita 等人得出的结论相似^[4]。

氧化镁的催化作用相比高硅沸石则弱得多, 活性氧化铝对臭氧几乎没有催化作用。

流速是影响臭氧氧化 MTBE 的关键因素, 当臭氧浓度为 4.0 mg/L, MTBE 浓度为 2.0 mg/L, 温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、pH 值为 7.0 ± 0.1 时, 各种催化剂在不同流速下催化臭氧氧化 MTBE 的效果见图 4。

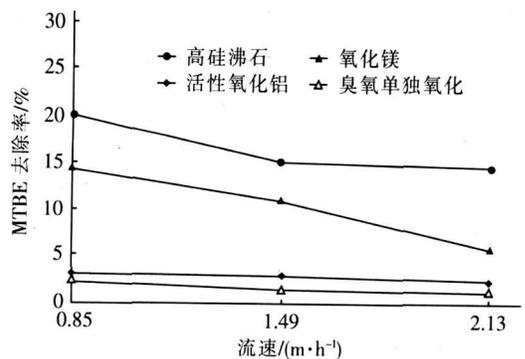


图 4 不同流速下各催化剂强化臭氧去除 MTBE 的效果

Fig. 4 Removal effect of MTBE by catalytic ozonation at different flow rates

经过高硅沸石、氧化镁催化后, 臭氧对 MTBE 的去除率均随流速的增大而降低; 经过活性氧化铝催化及臭氧单独氧化时, 臭氧对 MTBE 的去除率随流速的变化很小。因为活性氧化铝催化臭氧氧化及臭氧单独氧化对 MTBE 的去除率本来就很小。对 MTBE 的去除率之所以随流速的增大而降低, 这是

(下转第 69 页)

参考文献:

- [1] 程荣, 王建龙. 纳米 Fe^0 降解 2,4-二氯酚的影响因素及其机理 [J]. 中国科学 B 辑, 2007, 37(1): 82-87.
- [2] Xiong Y, Stunk P, Xia H Y, *et al*. Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode [J]. Water Res, 2001, 35(17): 4226-4230.
- [3] Kong W P, Wang B M a H Z, *et al*. Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes [J]. J Hazard Mater, 2006, 137(3): 1532-1537.
- [4] Xiong Y, He C, Karlsson H T, *et al*. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol [J]. Chemosphere, 2003, 50(1): 131-136.
- [5] Xiong Y, He C, An T C, *et al*. Removal of formic acid from wastewater using three-phase three-dimensional electrode reactor [J]. Water Air Soil Pollut, 2003, 144(1): 67-79.
- [6] 冯玉杰, 李晓岩, 尤宏, 等. 电化学技术在环境工程中的

的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

- [7] Feng J R, Houk L L, Johnson D C, *et al*. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: the electrochemical incineration of benzoquinone [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(11): 3626-3631.
- [8] Azzam M O, Al Farazi M, Tahboub Y. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution [J]. J Hazard Mater, 2000, 75(1): 99-113.
- [9] Fockede E, van Lierde A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes [J]. Water Res, 2002, 36(16): 4169-4175.
- [10] Connellis C, Pulgerin C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment [J]. J Appl Electrochem, 1991, 21(8): 703-708.

电话: 13575486088

E-mail: buerbu@163.com

责任作者: 王家德

收稿日期: 2009-08-15

(上接第 65 页)

因为随流速的增大, 臭氧、催化剂及有机物的接触反应时间缩短, 臭氧和 MTBE 没有充分反应。

3 结论

① 高硅沸石对水中臭氧和 MTBE 都有很强的吸附能力。当臭氧浓度增加到 10 mg/L 时, 其吸附量约为 0.24 mgO₃/g。试验条件下, 经过高硅沸石吸附的出水臭氧浓度很低, 一般都小于 0.2 mg/L。氧化镁、活性氧化铝对 MTBE 几乎没有吸附能力。

② 高硅沸石催化臭氧氧化去除 MTBE 的效果较好, 氧化镁催化臭氧氧化去除 MTBE 的效果相对较差, 活性氧化铝对臭氧几乎没有催化效果。高硅沸石、氧化镁催化臭氧氧化去除 MTBE 的效果均随臭氧初始浓度的增大而提高, 随流速的增大而降低。

参考文献:

- [1] Fujita H, Izumi J, Sagehashi M, *et al*. Adsorption and de-

composition of water-dissolved ozone on high silica zeolites [J]. Water Res, 2004, 38(1): 159-165.

- [2] Anderson M A. Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolites [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(4): 725-727.
- [3] Kang J W, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(20): 3194-3199.
- [4] Fujita H, Izumi J, Sagehashi M, *et al*. Decomposition of trichloroethene on ozone adsorbed high silica zeolites [J]. Water Res, 2004, 38(1): 166-172.

电话: 15245049437

E-mail: wangqun_80@126.com

通讯作者: 马军

收稿日期: 2009-07-20