

碳基催化剂活化过硫酸盐降解煤化工高盐废水工艺及再生研究

徐颜军^{1,2}, 卓佐西^{1,2}, 高强生^{1,2}, 董莹^{1,2}, 李宇航^{1,2}, 刘春红^{1,2*}

(1. 浙江省白马湖实验室有限公司, 浙江 杭州 310051;

2. 工业新水源技术浙江省工程研究中心, 浙江 杭州 310012)

摘要:采用碳基催化剂活化过硫酸盐的高级氧化技术处理煤化工高盐有机废水,考察碳基催化剂的吸附性能,研究了不同种类氧化剂、停留时间(HRT)、过一硫酸盐(PMS)投加量、进水pH和反应温度等工艺参数对有机物降解效果的影响。将失活后的碳基催化剂进行原位再生,考察不同工艺条件对再生后催化剂性能的影响。结果表明,碳基催化剂吸附能力较强;PMS相较于过二硫酸盐(PDS)对有机物去除率更高,停留时间越长、反应温度越高PMS催化氧化有机物去除率越高;TOC去除率随PMS投加量增加先上升后下降,最佳投加量为5 g/L,pH为酸性条件更有利于PMS催化氧化反应进行。微波辅助比热循环辅助的催化剂再生效果略强但损耗率高,热循环辅助再生效果和PMS浓度、反应温度和循环流量呈正相关关系,循环时间为1.5 h再生效果最佳,催化剂再生后催化性能提升35%左右,且再生后循环稳定性较好。

关键词:高盐有机废水;碳基催化剂;过硫酸盐;高级氧化;再生

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0294-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.054

Research on carbon-based catalyst activated persulfates for degradation of high salinity coal chemical wastewater and regeneration

XU Yan-jun^{1,2}, ZHUO Zuo-xi^{1,2}, GAO Qiang-sheng^{1,2}, DONG Ying^{1,2},
LI Yu-hang^{1,2}, LIU Chun-hong^{1,2*}

(1. Zhejiang Baima Lake Laboratory Co., Ltd., Hangzhou 310051, China;

2. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for New Industrial Water Resources, Hangzhou 310012, China)

Abstract:High salinity organic wastewater in the coal chemical industry has complex composition and is difficult to degrade. Advanced oxidation technology using carbon-based catalyst activated persulfates is used to treat with high salinity organic wastewater from the coal chemical industry, and the adsorption performance of carbon-based catalyst is researched. The influences of different types of oxidants, residence time (HRT), peroxymonosulfate (PMS) dosage, influent pH, and reaction temperature on the degradation efficiency of organic matters are studied. In addition, the deactivated carbon-based catalyst is regenerated in situ, and the effects of different process conditions on the properties of regenerated catalyst are evaluated. Results indicate that carbon-based catalyst has strong adsorption capacity; Compared to peroxydisulfate, PMS exhibits a higher removal rate for organic matters. The longer the residence time and the higher the reaction temperature, the higher the removal rate. With the increasing dosage of PMS, the removal rate of organic matters firstly increases and then decreases. The optimal dosage of PMS is 5 g·L⁻¹. Acidic pH condition is more conducive to PMS catalytic oxidation reaction. Microwave assisted regeneration shows slightly stronger effect than thermal cycling assisted regeneration, but suffers a higher loss rate. The effect by thermal cycling assisted regeneration is positively correlated with PMS concentration, reaction temperature and circulation flow rate, and the regeneration effect is the best when the cycle time is 1.5 h. The performance of catalyst is improved by about 35% after regeneration, and the recycling stability is good.

Key words: high salinity organic wastewater; carbon-based catalyst; persulfate; advanced oxidation process; regeneration

煤化工在生产过程中会产生大量高盐废水,通常煤化工废水具有成分复杂、有机物浓度高、毒性强、降解困难、排放量大等特点,一般采用“预处理+生化+深度处理”并结合浓盐水处理的“膜浓缩+蒸发结晶”组合工艺进行处理实现零排放^[1],经膜浓缩后的废水虽然在COD或TOC数值上表现不是

特别高,实际都是更难降解的低分子有机物,为保证后序工艺的顺利进行,需要对膜浓缩后高盐有机废水进行进一步处理。高级氧化法(AOPs)在煤化工废水深度处理过程中因其高效且经济的特点已被广泛应用^[2-3],其中过硫酸盐高级氧化技术产生的硫酸根自由基(SO₄⁻)具有高氧化还原电位及更长寿

收稿日期:2024-02-04;修回日期:2024-06-25

基金项目:浙江省重点研发计划项目(2021C03170)

作者简介:徐颜军(1993-),女,硕士,工程师,研究方向为能源化工废水处理及资源化,xuyanjun1220@163.com;刘春红(1965-),女,硕士,正高级工程师,研究方向为能源化工和环保工业废水高级氧化与资源化,通讯联系人,Lch3333@sina.com。

命,对难降解有机物有更高去除率^[4-5]。过硫酸盐包括过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS)2种,常见的活化过硫酸盐产生硫酸根自由基的方式有热活化、光/波活化、过渡金属活化及碳材料活化^[6]。近年来碳材料负载金属催化剂(碳基催化剂)活化方式因综合金属活化和碳材料活化的优点被研究众多^[7-9],但是实际使用过程中,由于碳基催化剂载体本身的特性,导致催化剂催化活化性能下降明显而后失活,而失活后碳基催化剂的再生研究缺乏。

本文选取市面上某知名品牌碳基催化剂活化过硫酸盐降解煤化工实际废水,考察其关键工艺参数对有机物去除效率的影响,并将失活后的碳基催化剂进行原位再生,研究了原位再生的工艺条件对再生后催化剂性能的影响,以及再生后的稳定性,为碳基催化剂活化过硫酸盐降解煤化工高盐有机废水产业化应用提供技术支持。

1 实验部分

1.1 煤化工高盐废水水质

实验所用原水为新疆某煤化工公司生产废水先经一级生化处理及臭氧催化氧化深度处理后再经膜浓缩后的排水,该煤化工废水水质成分十分复杂,一级生化及深度处理将大分子长链化合物分解为难降解小分子短链有机物,主要包含低分子有机酸、酯类、饱和卤代烃,且经过膜浓缩后盐浓度也增加,具体水质如表1所示。

表1 实验所用废水水质

项目	TOC/ (mg·L ⁻¹)	浊度/ NTU	电导率/ (ms·cm ⁻¹)	pH	Cl ⁻ /ppm
数值	380~450	20.2	18.0~25.2	7.1~8.4	8000~10000

所选用市售碳基催化剂基本性能如表2所示。

表2 实验所用碳基催化剂理化性能

项目	形状	直径/ mm	长度/ mm	强度/ (N·cm ⁻¹)	堆密度/ (kg·L ⁻¹)	主要活性 组分
数值	柱状	4.0	3.0~5.0	86.45	0.498	Fe ₂ O ₃ 、Fe ₃ O ₄

1.2 试剂与仪器

试剂:单过硫酸氢钾(KHSO₅·0.5KHSO₄·0.5K₂SO₄)、过硫酸钠(Na₂S₂O₈)、硫酸(H₂SO₄)和氢氧化钠(NaOH),分析纯。

仪器:InnovOx ES型总有机碳分析仪,美国苏伊士水务技术有限公司;ASAP 2020 Plush 2.00型比

表面积和孔径分析仪,美国麦克仪器公司;Nicolet iS10型红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;pH3310型pH计,德国WTW公司;DDSJ-308F型电导率仪,上海仪电科学仪器股份有限公司;HH-600型水浴锅,力辰科技仪器有限公司;定制微波反应器,南京澳润微波科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 碳基催化剂活化过硫酸盐降解煤化工高盐废水

吸附过程:为了有效评价碳基催化剂的催化性能,首先对碳基催化剂进行动态吸附,吸附所用反应柱的容积为500 mL,向反应柱内加入质量为300 g的催化剂,利用蠕动泵实现原水在反应柱中的循环流动吸附,调整各反应柱进水流量为5 L/h,进水方向为下进上出。以总有机碳(TOC)来表征废水中有机物浓度,实验前测定原水的TOC,实验开始后每隔一定时间取样测定TOC,当原水的TOC不再明显下降时,认为达到吸附平衡。

催化过程:催化过程采用固定床连续流方式进行,向原水箱中按照实验设计参数投加定量的过硫酸盐(PMS和PDS),溶解后利用蠕动泵向装有吸附平衡后催化剂的反应柱中进水,根据预设停留时间HRT设定进水流量,将反应柱整体置于水浴箱内,根据设置反应温度加温,测定出水TOC,具体流程见图1。原水pH由0.1 mol/L的H₂SO₄和0.1 mol/L的NaOH调节。分别考察了不同工艺参数,主要包括停留时间(0.5、0.75、1和1.5 h)、PMS投加量(3、5、7.5和10 g/L)、进水pH(3、5、7、10)、反应温度(25、50和80℃)对有机物降解效果的影响。

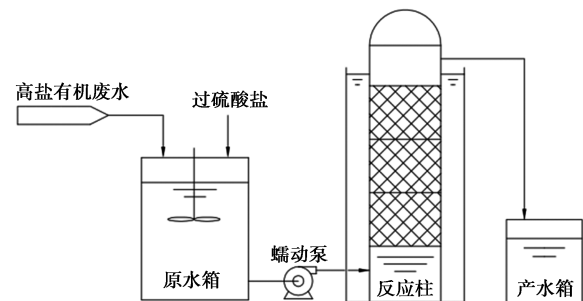


图1 碳基催化剂活化过硫酸盐降解高盐有机废水工艺流程示意图

1.3.2 碳基催化剂再生

当碳基催化剂催化性能下降较明显后,认为其失活,对碳基催化剂进行再生。

微波再生过程:配置特定浓度的PMS水溶液,

将失活催化剂装在微波反应柱中,利用蠕动泵向微波反应柱中进水,进水流量 8 L/h,设置目标温度,功率 800 W,循环 1 h。用去离子水继续冲洗 1 h,于 80℃ 烘箱中烘干。

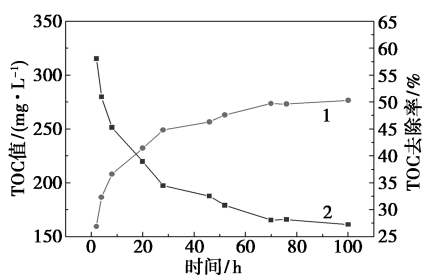
热循环再生过程:配置特定浓度的 PMS 水溶液,将失活催化剂装在催化反应柱中,反应柱置于水浴箱中,利用蠕动泵向催化反应柱中进水,根据实验设置进水流量和温度,循环一定时间。用去离子水继续冲洗 1 h,于 80℃ 烘箱中烘干。

再生后催化性能评价过程:向原水中投加 5 g/L 的 PMS,溶解后利用蠕动泵向装有再生后催化剂的反应柱中进水,进水 pH=7, HRT=0.75 h,反应温度为 80℃。

2 结果与讨论

2.1 碳基催化剂吸附性能评价

由于碳基催化剂的载体为活性炭,所以在不投加过硫酸盐的情况下研究碳基催化剂对煤化工废水的动态吸附性能,结果见图 2,发现所选碳基催化剂在前期 20 h 吸附能力较强,吸附出水 TOC 值下降较快,之后吸附能力逐渐减缓,最后 70 h 之后基本趋于稳定,70 h 至 100 h 的吸附测试 TOC 去除率大概在 28% 左右。基于吸附性能测试结果可知,在评价碳基催化剂的催化性能之前,避免前期碳基催化剂的吸附干扰,应该先保证碳基催化剂处于吸附脱附平衡状态。因此,以下所有催化性能测试之前都对碳基催化剂进行动态吸附 72 h。



1—出水 TOC 值;2—TOC 去除率

图 2 碳基催化剂对废水的吸附性能

2.2 不同工艺参数对过硫酸盐降解煤化工高盐废水的影响

2.2.1 过硫酸盐氧化机理

过硫酸盐溶于水后可以产生具有强氧化能力的过硫酸根离子($E^\circ = 2.01 \text{ V}$),在一定活化条件下可原位生成具有强极性、强电子亲和性、高氧化还原电位的硫酸根自由基($E^\circ = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$),进而对有机

污染物进行氧化降解。过硫酸盐活化的基础是结构中—O—O—的断键,过程中—O—O—的键能从 140 kJ/mol 到 213.3 kJ/mol^[10]。因此经热量换算,可通过提高温度来加快过硫酸盐的活化速率。另外,利用过渡金属活化是通过电子转移的方式生成硫酸根自由基,如图 3 所示,所选用碳基催化剂的主要活性组分为铁的金属氧化物,相较于银、钴等过渡金属,铁和铁氧化物因其具有环境无害和低成本的特点被研究最多,其活化过硫酸盐的基本原理是利用固体表面的 Fe^{2+} 与过硫酸盐反应产生氧化性自由基。铁的金属氧化物活化单过硫酸盐的机理为^[11]:

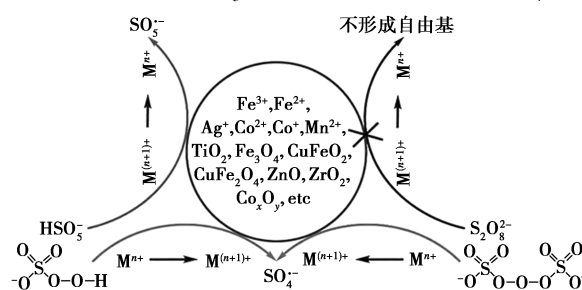
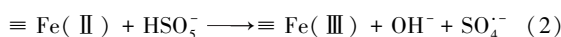
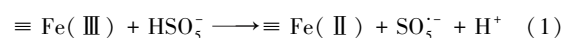
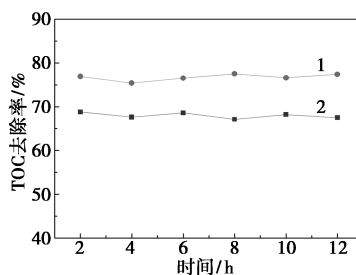


图 3 过渡金属(M)活化过硫酸盐示意图^[12]

过渡金属非均相活化选用催化剂以活性炭为载体,由于其结构的优异性,一方面可将有机物吸附到表面,另一方面通过活化过硫酸盐氧化降解有机物。

2.2.2 过硫酸盐种类对有机物去除效果的影响

以过硫酸钠作为过二硫酸盐,单过硫酸氢钾作为过一硫酸盐,考察 2 种氧化剂对于有机物去除效率的影响,结果如图 4 所示,相同反应条件下,以 PMS 作为氧化剂时对煤化工有机废水 TOC 的去除率更高,基本上在 76% 左右, PDS 作为氧化剂时 TOC 去除率为 68% 左右,总体效果稍差。主要原因应该这是由于相较于 PDS 来讲, PMS 具有不对称结构,稳定性较差,更容易被活化生成硫酸根自由基^[13],去除效率较高。PMS 作为氧化剂在实际应用



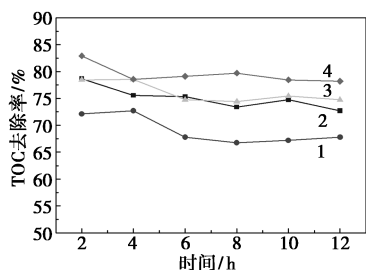
1—PMS 作为氧化剂;2—PDS 作为氧化剂

图 4 不同氧化剂对 TOC 去除率的影响

中也比较常见,且市场价格比 PDS 更低,故考察工艺参数时我们选取了 PMS 作为氧化剂。

2.2.3 停留时间(HRT)对有机物去除效果的影响

固定床动态连续流实验不同停留时间主要靠水流量控制,调整不同进水流量考察对有机物去除的影响,结果如图 5 所示,停留时间越长对 TOC 去除率越有利,即 HRT 和 TOC 去除率是成正比的,这是因为 HRT 增加,流量降低,催化剂表面 PMS 产生的自由基能够有充足时间和更多有机物进行反应,有利于废水中更多有机物被降解。HRT 为 0.5 h, TOC 去除率最低,为 67.5% 左右,当 HRT 增加到 0.75 h, TOC 去除率有明显提升,提高到 74% 左右,但当 HRT 增加到 1 h 后,较 0.75 h 没有大幅度提升,当 HRT 增加到 1.5 h 后, TOC 去除率提升到 78.5%,虽然效率提升幅度只有 4.5%,但表现趋于稳定,如果考虑到实际处理量问题,选择停留时间为 0.75 h 比较合适。



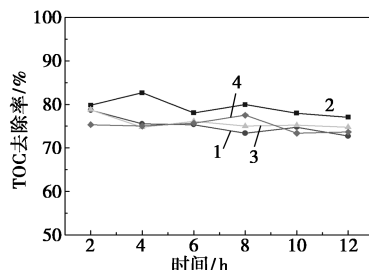
HRT 为:1—0.5 h;2—0.75 h;3—1 h;4—1.5 h

图 5 不同 HRT 对 TOC 去除率的影响

2.2.4 PMS 投加量对有机物去除效果的影响

PMS 投加量对有机物去除的影响如图 6 所示, PMS 投加量从 3 g/L 增加到 10 g/L, TOC 去除率随着 PMS 投加量的增加先增加后降低,在 PMS 投加量为 3 g/L 时 TOC 去除率最高为 73% 左右, PMS 投加量为 5 g/L 时 TOC 去除率最高为 82%, 此时 PMS 投加量增加, 催化剂量保持恒定, 催化剂能够与 PMS 充分接触并将其活化产生更多的硫酸根自由基, 但是当 PMS 投加量继续增加 TOC 去除率不增返降, 投加量 7.5 g/L 和 10 g/L 时 TOC 去除率均降到 78% 左右, 推测可能有 2 种原因: 一是因为 PMS 浓度增加时, 催化剂的量成为影响降解的限制因素, 催化剂表面活性点位已被完全利用^[14]; 二是 PMS 在催化剂作用下产生更多的硫酸根自由基和单过硫酸氢根后, 由于未及时和废水中有机物反应便已相互猝灭^[15], 导致对有机物降解效率降低。因此, 在催化剂装填量为 300 g 时 PMS 投加量为 5 g/L 是最

优选择。

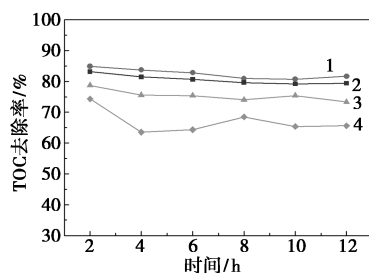


PMS 投加量为:1—3 g/L;2—5 g/L;3—7.5 g/L;4—10 g/L

图 6 不同 PMS 投加量对 TOC 去除率的影响

2.2.5 进水 pH 对有机物去除效果的影响

不同 pH 对 TOC 去除率的影响见图 7, 可看到, 调节进水 pH 从低到高, 对应 TOC 去除率呈下降趋势, 即 pH=3 时对应 TOC 去除率最高为 82% 左右, pH=5 时 TOC 去除率比 pH=3 时下降 2%, pH=7 时 TOC 去除率下降较为明显, 下降到 75%, pH=10 时对应 TOC 最低为 65%。因此, pH 为酸性条件时更有利于 PMS 催化降解, 酸性条件下 PMS 活化产生硫酸根自由基, 溶液中以硫酸根自由基为主, 同时碳基催化剂的吸附能力较强, 去除效果更好, 而当 pH 较高时, 溶液中的 OH⁻ 被硫酸根自由基氧化为 ·OH, ·OH 氧化还原电位更低, 寿命更短, 因此降低有机物去除率^[16]。但是考虑到催化剂本身金属活性组分的特性, 酸性条件可能会造成活性组分流失, 以及过低 pH 会导致实际工程中管道腐蚀, 故不宜采用过低 pH 环境, 根据实际选择 pH 5~7 较合适。



1—pH 3;2—pH 5;3—pH 7;4—pH 10

图 7 不同 pH 对 TOC 去除率的影响

2.2.6 温度对有机物去除效果的影响

当调节不同反应温度时, 对于 PMS 活化的速率是不同的, 反应温度升高时更有利于催化活化 PMS 生成硫酸根自由基, 因此也更有利于提高降解有机物效率, 具体可见图 8, 当反应温度为 80℃ 时 TOC 去除率为 75%, 50℃ 时 TOC 去除率为 68%, 但当反应温度为 25℃ 时 TOC 去除率下降到 60%, 所以 TOC 去除率和反应温度成正比, 可根据现场实际目标要

求选择合适温度。

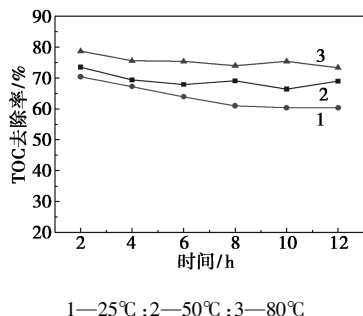


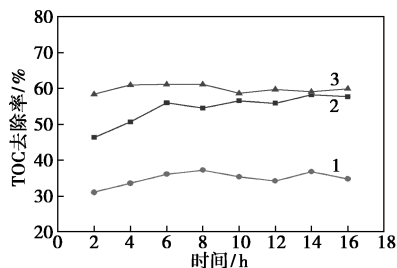
图 8 不同反应温度对 TOC 去除率的影响

2.3 不同条件再生效果分析

由于长时间运行,碳基催化剂吸附饱和,表面活性位点被有机污染物覆盖,内部孔道被堵塞^[17],不能进一步催化降解更多有机物。为了使碳基催化剂能够持续发挥作用,采用 PMS 水溶液对碳基催化剂在加热条件下进行原位再生,再生的主要依据是利用热或微波活化 PMS 后对吸附在催化剂内部的有机物进行降解脱除,恢复碳基催化剂载体的孔道结构,暴露活性位点。再生后进行性能评价,考察不同再生方式及不同再生条件产生的效果。

2.3.1 再生条件的影响

分别采用热循环辅助和微波辅助 2 种方式对失活催化剂进行再生,再生后催化剂对 TOC 去除效果如图 9 所示,失活后的碳基催化剂对于 TOC 去除率只有 30%~37%,热循环和微波再生方式对于失活碳基催化剂性能都有较大提升,热循环方式再生后 TOC 去除率约为 56%,微波再生后的 TOC 去除率可达到 60%,可恢复催化剂失活前的性能。由此可见,微波活化 PMS 降解碳基催化剂内部有机物更加彻底,活性炭载体的微波吸收能力非常强,通过微波辐射产生的热点可以快速活化 PMS,进而将吸附在活性炭载体上的有机物氧化降解^[18],但是实验过程中发现,微波再生方式会造成催化剂的粉化,损耗



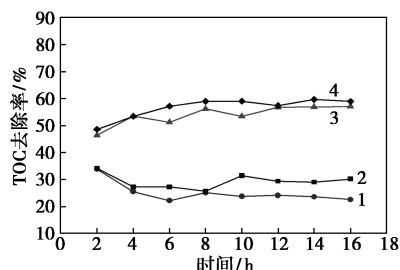
1—催化剂失活后;2—热循环再生催化剂;3—微波再生催化剂

图 9 不同再生方式再生后碳基催化剂 TOC 去除率

率为 0.2%。热循环再生条件较温和,而且不需要更换反应器,考虑到后续工程应用,更倾向于热循环再生方式。

进一步考察热循环再生方式的影响条件,包括温度、PMS 浓度、循环流量和时间。

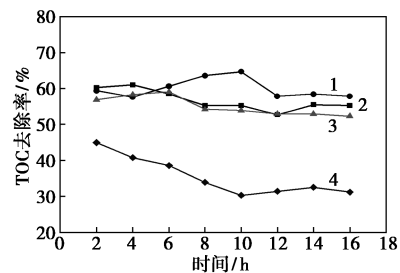
不同浓度 PMS 再生后碳基催化剂 TOC 去除率见图 10。由图 10 可看到,和过硫酸盐催化氧化煤化工废水实验不同的是,对 TOC 的去除率是随再生时 PMS 浓度的增加而增加的,当 PMS 浓度只有 5 g/L 时再生效果较差,较失活后的 TOC 去除率(22%~25%)仅提高 8%左右,当 PMS 浓度增加到 10 g/L 时再生效果显著提升,TOC 去除率为 57%,PMS 浓度继续增加到 15 g/L,TOC 去除率为 59%,较 10 g/L 提升不大,有机物被富集到碳基催化剂上,需要高浓度的活化后 PMS 进行氧化。



1—催化剂失活后;2—PMS 投加量 5 g/L 再生;
3—PMS 投加量 10 g/L 再生;4—PMS 投加量 15 g/L 再生

图 10 不同浓度 PMS 再生后碳基催化剂 TOC 去除率

不同温度对催化剂再生效果的影响见图 11,热活化 PMS 的作用已经在 2.2.6 表述,为了加强活化能力,使得吸附在碳基催化剂内部的有机物快速且彻底被氧化,需提高反应温度,当再生温度到 90°C 时最高 TOC 去除率达 65%,再生后碳基催化剂较失活后的催化剂 TOC 去除率提升最多为 35%,和失活之前的催化剂性能(70%~80%)相比,可恢复原来性能的约 80%,再生反应温度 60°C 和 70°C 再生效果

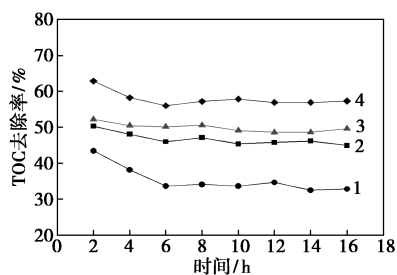


1—90°C;2—70°C;3—60°C;4—催化剂失活后

图 11 不同温度再生后碳基催化剂 TOC 去除率

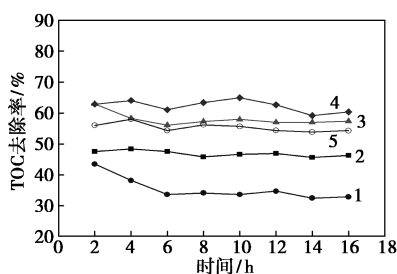
略差,再生后 TOC 去除率分别为 52% 和 55% 左右,因此提高反应温度更有利于碳基催化剂再生。

碳基催化剂再生过程是动态循环过程,考察循环流量及循环时间对于再生效果的影响。经考察碳基催化剂再生后 TOC 去除率与循环流量呈正相关关系,如图 12 所示,循环流量越大,再生后效果越好,循环流量 8 L/h 再生后去除率为 58%。循环流量越大反应越充分,碳基催化剂上富集的有机物被氧化的越完全。再生过程循环时间从 0.5 h 增加到 1.5 h 时,再生后碳基催化剂 TOC 去除率是随时间增长而提高的,从 46% 增加到 62% (见图 13),循环时间增加即反应时间增加,反应向有机物被氧化方向进行,但是循环时间为 2 h 时 TOC 去除率却下降到 54%,和 1 h 再生后去除率(57%)相差无几,当碳基催化剂内部有机物被氧化降解成小分子物质从碳基催化剂上解吸后,随着循环时间增加,被氧化后的小分子物质又进一步被碳基催化剂吸附,造成再生后效果较差的现象^[19]。



1—催化剂失活后;2—循环流量 3 L/h 再生;
3—循环流量 5 L/h 再生;4—循环流量 8 L/h 再生

图 12 不同循环流量再生后碳基催化剂 TOC 去除率

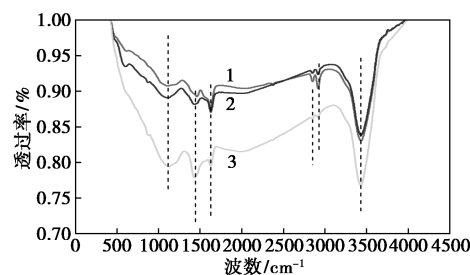


1—催化剂失活后;2—循环 0.5 h 再生;3—循环 1 h 再生;
4—循环 1.5 h 再生;5—循环 2 h 再生

图 13 不同循环时间再生后碳基催化剂 TOC 去除率

不同状态下的碳基催化剂(原始、失活后和再生后)红外图谱见图 14,分析发现,无论是哪种状态的碳基催化剂各个峰的位置基本上都一样,波长 3 450 cm^{-1} 附近为—OH(酚羟基)的伸缩振动吸收

峰,2 700~2 900 cm^{-1} 附近为—OH(羧基中羟基)的伸缩振动吸收峰,1 635 cm^{-1} 附近为 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 400 cm^{-1} 附近为—COOH 的伸缩振动吸收峰,1 070 cm^{-1} 附近为 C—O 的伸缩振动吸收峰^[20],碳基催化剂因为载体活性炭本身在制备过程中带有含氧官能团^[21],有报道称这些官能团同样可以作为活性位点催化活化 PMS^[22],原始碳基载体催化剂的峰面积较大,失活后峰面积减小,再生后在低波段处的峰面积稍有增大,说明失活后催化剂表面官能团数量有所减少,再生后表面官能团数量稍有恢复,含氧官能团对于碳基催化剂再生的性能影响不占主要因素。



1—失活后的催化剂;2—再生后的催化剂;3—未使用的催化剂

图 14 不同状态下碳基催化剂红外谱图

BET 表征分析数据如表 3 所示,原始碳基催化剂的比表面积和总孔容最大,失活后比表面积和总孔容明显降低,经再生后两者均又增大,其中比表面积由 615.961 m^2/g 增加到 674.735 m^2/g ,总孔容由 0.428 cc/g 增大到 0.490 cc/g ,平均孔径变化不大,由此可见,比表面积和孔容可影响其吸附性能^[23-24],进而影响其催化降解性能,再生后表面活性位点被恢复,催化性能也随之提升。

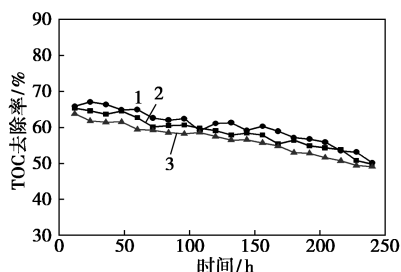
表 3 碳基催化剂再生前后比表面积、孔容和平均孔径

状态	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	总孔容/ $(\text{cc} \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
原始	736.457	0.524	3.824
失活后	615.961	0.428	3.840
再生后	674.735	0.490	3.858

2.3.2 再生循环稳定性

将已经运行到失活的碳基催化剂(TOC 去除率为 35%)再生后测试 240 h,共再生并测试 3 次,考察其再生后稳定性,再生条件为:PMS 水溶液浓度为 10 g/L ,温度为 90 $^{\circ}\text{C}$,流量为 8 L/h ,循环时间为 1.5 h。结果如图 15 所示,TOC 去除率在 240 h 测试过程中均呈现缓慢下降趋势,下降约 15% 左右,每次再生均可以将性能恢复至测试初期水平,经过 3

次再生循环测试, TOC 去除率总体较刚再生时下降 5% 左右, 因此碳基催化剂在性能下降到一定程度时可以循环再生使用。



1—第一次再生后;2—第二次再生后;3—第三次再生后

图 15 碳基催化剂连续再生后 TOC 去除效果及稳定性

3 结论

(1) 碳基催化剂吸附能力较强, 有利于过硫酸盐催化氧化过程; PMS 相较于 PDS 更易被活化因而对有机物去除率更高, 平均 76%, 比 PDS 作为氧化剂高 8%。

(2) 不同工艺参数对 PMS 催化氧化效果的影响主要包括: 停留时间越长、反应温度越高越有利于 PMS 催化氧化反应进行, TOC 去除率越高; TOC 去除率随 PMS 投加量增加先上升, 后因催化剂量不够或者过多硫酸根自由基猝灭而导致 TOC 去除率略有下降, 最佳投加量为 5 g/L; pH 为酸性条件时以氧化还原电位更高的硫酸根自由基为主, 更有利于 PMS 催化氧化反应进行, 为避免活性组分流失及管道腐蚀, pH 选择 5~7。

(3) 碳基催化剂使用过程中由于有机物未被完全催化氧化导致阻塞孔道, 比表面积和孔容降低, 进而出现降解效率降低现象, 可利用 PMS 进行原位再生, 微波辅助比热循环辅助效果略强但损耗率高, 热循环辅助再生效果和 PMS 浓度、反应温度和循环流量呈正相关关系, 循环时间为 1.5 h 再生效果最佳, 再生后比失活后性能提升 35% 左右, 且再生后循环稳定性较好, 运行 240 h 后去除率仅下降 15%。

参考文献

[1] 任同伟, 俞彬, 阳春芳, 等. 煤化工高含盐废水资源化处理技术的工程应用研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(2): 96-99.
 [2] 刘春红, 王毅, 孙伟钢, 等. 煤化工废水的盐分对两种高级氧化技术的影响试验研究[J]. 水处理技术, 2023, 49(11): 136-141.
 [3] 黄沈虎, 徐颜军, 冉亚玲, 等. 固相生长碳纳米管小球的制备及其催化降解废水的研究[J]. 现代化工, 2023, 43(9): 85-90.

[4] Watts R J, Ahmad M, Hohner A K, et al. Persulfate activation by glucose for in situ chemical oxidation[J]. Water Research, 2018, 133: 247-254.
 [5] 向肖伟. 活化过硫酸盐高级氧化技术在污水处理中的研究进展与应用[J]. 生物化工, 2022, 8(2): 135-137, 151.
 [6] 李姝杰, 魏宏艳, 陈丽珠. 过硫酸盐高级氧化技术活化方式的研究进展[J]. 化纤与纺织技术, 2022, 51(7): 68-70.
 [7] 吕志超, 宋秀兰, 赵青云. 颗粒活性炭激活过硫酸盐氧化法深度处理焦化废水[J]. 工业水处理, 2021, 41(2): 88-91, 96.
 [8] 杨世迎, 张翱, 任腾飞, 等. 炭基材料催化过氧化物降解水中有机污染物: 表面作用机制[J]. 化学进展, 2017, 29(5): 539-552.
 [9] 姚淑华, 陈艺文, 董毅, 等. 生物炭负载纳米零价铁活化过硫酸盐去除废水中环丙沙星[J]. 化工环保, 2023, 43(6): 773-779.
 [10] 姚晨辉, 郭有顺, 杨余维. 过硫酸盐氧化技术反应机理研究进展[J]. 天津化工, 2021, 35(4): 5-6.
 [11] 王肖磊, 吴根华, 方国东, 等. 过渡金属活化过硫酸盐在环境修复领域的研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(2): 145-154.
 [12] 王海鑫, 吕宗祥, 钟道旭, 等. 过硫酸盐高级氧化技术活化机理的研究进展[J]. 西部皮革, 2022, 44(13): 90-93.
 [13] Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants—ScienceDirect[J]. Chem Eng J, 2018, 334: 1502-1517.
 [14] 李姝, 李亚峰. 锰的氧化物活化过硫酸盐处理有机废水[J]. 辽宁化工, 2022, 51(6): 780-783.
 [15] 高静滢, 蔡怡婷, 李卫平, 等. Fe²⁺ 活化过硫酸盐预处理焦化废水试验研究[J]. 应用化工, 2022, 51(7): 2008-2013.
 [16] Huie R E, Clifton C L. Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, SO₄⁻ alkanes and ethers[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2010, 21(8): 611-619.
 [17] 范明霞, 张智. 活性炭对焦化废水的吸附特性研究[J]. 能源环境保护, 2011, 25(1): 23-25, 28.
 [18] Duan X, Srinivasakannan C, Qu W, et al. Regeneration of microwave assisted spent activated carbon: Process optimization, adsorption isotherms and kinetics[J]. Chem Eng Process, 2012, 53: 53-62.
 [19] 洗学权, 杜芳黎, 唐培朵, 等. 木质素基活性炭对染料废水中结晶紫的吸附研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(9): 48-52, 57.
 [20] Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon[J]. Carbon, 2005, 43(15): 3132-3143.
 [21] 李兆强, 王仲宇, 孙嘉炜, 等. 煤研石-污泥基活性炭对苯酚的吸附[J]. 化工环保, 2023, 43(4): 470-477.
 [22] 刘子乐, 曾泽泉, 杨洁杨, 等. 表面改性活性炭活化过硫酸盐降解苯酚[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(7): 1241-1248.
 [23] 卓佐西, 徐颜军, 刘春红, 等. 影响活性炭吸附处理高盐有机废水性能的结构因素探究[J]. 工业水处理, 2023, 43(7): 144-151.
 [24] 徐颜军, 翁建明, 董莹, 等. 不同载体的催化剂对臭氧催化氧化性能的影响[J]. 浙江化工, 2021, 52(5): 31-36. ■