

臭氧化含苯酚污水投加水镁石沉淀出草酸镁的实验研究

朴海涛¹, 尹琳¹, 杨玉珍¹, 张亚平¹, 何其慧²

(1. 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏南京 210023; 2. 南京大学化学化工学院, 江苏南京 210023)

摘要: 本文通过两组不同水镁石-苯酚投料比的实验, 研究固体沉淀物与水质变化的关系。实验显示, 水镁石解离出的 Mg^{2+} 与苯酚降解的中间产物能形成难溶盐, 并发生沉淀分离, 促进含苯酚废水臭氧化降解的效率。当苯酚的初始浓度为 47 g/L, 初始碳镁原子比 (C/Mg) 为 30 时, 经 3 小时充分臭氧化曝气后, 投加的水镁石全部耗尽。XRD、TG/DSC 结果显示新形成的沉淀物为草酸镁。反应终点的 pH 值在 4 以下, TOC 去除率为 40%。当体系的初始 C/Mg (原子比) 为 1, 苯酚的初始浓度为 1.5 g/L 时, 同样的臭氧化曝气过程体系残留的沉淀物仍是水镁石。反应终点的 pH 值在 10 左右, TOC 去除率为 92.8%。研究证明, 苯酚臭氧化过程也是体系酸化的过程, 至少在高 C/Mg 比条件下新生的质子能与水镁石解离出的羟基中和, 水镁石解离出的 Mg^{2+} 可与草酸根结合沉淀出草酸镁。

关键词: 水镁石, 苯酚, 臭氧化, 沉淀物, 草酸镁

中图分类号: P578.4⁺95; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0952-05

Experiment studies of glushinskite sediments from ozonation of phenolic wastewater in the presence of brucite

PIAO Hai-tao¹, YIN Lin¹, YANG Yu-zhen¹, ZHANG Ya-ping¹ and HE Qi-hui²

(1. School of Earth Science & Engineering, Nanjing University, State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing 210023, China; 2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Phenolic wastewater is one of the common industrial pollution sources. Ozonation with brucite and natural hydroxide magnesium has more effective impact than single ozonation of phenol degradation. The function of brucite in ozonation of phenolic wastewater was discussed previously as OH^- from hydrolyzed $Mg(OH)_2$ forming basic catalyst and raising the activities of O_3 . In this study, two batch experiments with different brucite-phenol ratios were carried out with close attention paid to the final sedimentary products. The experiments show that Mg^{2+} from hydrolyzed $Mg(OH)_2$ could combine with intermediate products of phenol oxidation to form indissoluble deposits and raise the processes of phenol degradation. When the initial concentration of phenol was 47 g/L, and the controlled dosage of brucite by C/Mg (atoms ratio of carbon to magnesium) equal to 30, the only residual solid after 3 hours O_3 aeration was glushinskite (magnesium oxalate dihydrate) which substituted for the brucite, as supported by XRD and TG/DSC examination. At the terminal of the reaction, the test solution showed pH below 4 and removal of nearly 40% of TOC (Total Organic Carbon). In a comparative experiment changing the initial concentration of phenol to 1.5 g/L with C/Mg (atoms ratio) equal to 1 and

收稿日期: 2013-04-23; 修订日期: 2013-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(40972032, 41230640, 50474036); 南京大学开放测试基金

作者简介: 朴海涛(1985-), 男, 朝鲜族, 硕士研究生, 研究方向环境矿物学, E-mail: piaohat@live.com。

under the same condition of O_3 aeration, the residual solid of the exam was still brucite, the terminal pH was 10 and 92.8% of TOC was removed. The results from two examinations reveal that the process of ozonation of phenolic wastewater is characterized by continued acidification. At least under the higher initial C/Mg ratio condition, the primary proton can neutralize hydroxyl from hydrolyzed brucite. In this case the terminal sediments are only glushinskite. Obviously, Mg^{2+} is derived from hydrolyzed of brucite; however, glushinskite is stable in an acidic environment. Both Mg^{2+} and OH^- from brucite play a role of degrading phenol in water.

Key words: brucite; phenol; ozonation; sediment; glushinskite

苯酚,又名石炭酸、羟基苯,分子式为 C_6H_6O ,在水溶液中呈弱酸性。苯酚是重要的工业原料及中间产物,在各类工业废水中普遍存在。苯酚及其衍生物对人体危害很大,具有致畸致癌致突变的“三致”效应。苯酚分子结构简单,溶解度高,适合在实验室环境模拟有机污染物废水。臭氧化是降解苯酚及其衍生物的重要途径(Gould and Weber, 1976; Esplugas *et al.*, 2002; He *et al.*, 2008)。工业制取臭氧的成本较高,催化臭氧化技术能显著提高有机废水的降解效率,达到节约成本的目的(Legube and Karpel, 1999; Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003)。前人研究发现,“水镁石-臭氧-有机物”体系的 COD 去除效果明显强于“臭氧-有机物”体系(Lin *et al.*, 2005; Dong *et al.*, 2007; He *et al.*, 2008)。天然矿物水镁石 $Mg(OH)_2$ 在中国有比较丰富的储量,在辽宁、山西和广西等地产量丰富,价格在每吨两千元的水平,是比较廉价的矿物原料。通常 O_3 -苯酚体系的作用机理被解释为碱催化过程(Weiss, 1935),即 $Mg(OH)_2$ 水解后 pH 值在 10.2 左右,苯酚和其氧化产物(小分子有机酸)在此弱碱性环境下具有弱电负性,会加速与带正电荷的 O_3 直接发生氧化反应,进而加速臭氧化进程(Mvula and Von Sonntag, 2003)。前人的工作重点主要在于水镁石水解产生 OH^- 引发的碱催化臭氧化作用和由此提高的苯酚降解效率。而本文在前人的基础上,进一步探讨水镁石水解产物 Mg^{2+} 与苯酚臭氧化降解产物的相互作用,希望从 Mg^{2+} 的沉积物角度,研究水镁石对于苯酚臭氧化降解的贡献。

体粉末中 MgO 的含量为 65.56%,烧失量为 31.22%,其他杂质主要为含钙和含硅的矿物成分。

水镁石的 XRD 图见图 1, TG-DSC 曲线见图 2。

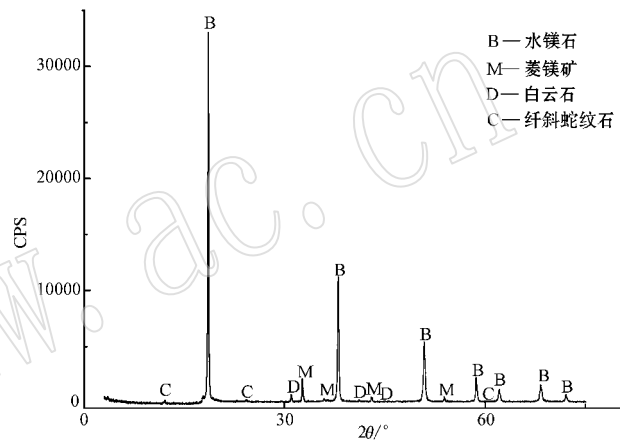


图 1 水镁石的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of brucite

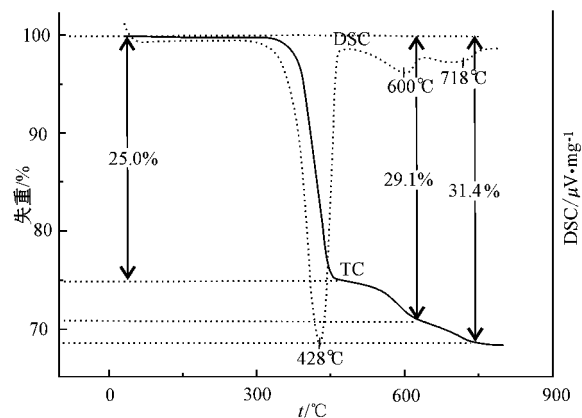


图 2 水镁石的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 Thermo-gravimetric curve of brucite

1 实验

1.1 实验材料

实验用天然水镁石采自辽宁省凤城县小西沟矿,研磨成 150~200 目粉末。

XRF 分析结果显示,经过 1 150°C 的灼烧后,固

结合 XRF 和 XRD 分析结果,小西沟水镁石的纯度应在 95% 以上,杂质为菱镁矿、斜纤蛇纹石和白云石。TG-DSC 图谱显示 450°C 之前由水镁石脱水引起的失重达 25%,较 $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ 反应的理论脱水失重量 30% 低。到 620°C 时总失重到达 29.1%,新增 4.1% 失重应为菱镁矿脱 CO_2 引起

的失重(Dubrawski, 1991; 鲁仁予等, 2009)。到 750℃时的总失重量达到 31.4%, 新增失重 2.3% 被认为是少量白云石(Gunasekaran and Anbalagan, 2007)和蛇纹石族(Martin, 1977)的脱气和失水。

实验用含苯酚水溶液由南京化学试剂有限公司生产的分析纯(AR)苯酚试剂配制。实验用水为煮沸(去除溶解的 CO₂)后冷却的蒸馏水。

1.2 实验装置及流程

实验中, 氧气源采用纯氧, 通过压力阀将钢瓶出口氧气压力控制为 0.1 MPa。通过流量调节阀控制纯氧气以 80 L/h 的流量通过臭氧发生器进入反应器玻璃管中。经碘量法(CJ/T 322-2010)测定, 臭氧浓度恒定为 17.34 mg/L。反应器内径为 16 mm, 高度(反应段)为 105 cm。参与反应的溶液计量为 100 mL, 其中加入 0.5832 g 水镁石粉末[为了在反应终止时能够收集到足够量的固体产物, 且每组实验投加量相同, 故选择 0.5832 g 作为投加量。并且 0.5832 与水镁石的主要成分 Mg(OH)₂ 的化学式量程整数比例关系, 便于计算]。

实验在室温下进行。开启臭氧发生器前先通入少量氧气, 使水镁石粉末与含苯酚水均匀混合。臭

氧接通开始计时, 定时测 pH 值并取 TOC 水样。当 pH 值基本不变时记为实验终点。静置澄清后取固体沉淀物, 55℃烘干 12 小时后备用。

1.3 实验用仪器

水镁石成分由 ThermoFisher 公司生产的 ARL 9900 XRF 型 X 射线荧光光谱仪测定仪器。XRD 使用 ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪测定。热分析由德国耐驰仪公司的 STA449C 同步热分析仪, 空气(Air)环境, 10 K/min 升温速率。水溶液的 pH 值使用 DENVER INSTRUMENT UB-7 pH/mV Meter UltraBasic 测定。TOC 值由美国哈希公司生产的 IL550 总有机碳(TOC)分析仪测定。CF-G-3-010g 型臭氧发生器由青岛国林实业有限公司生产。

2 实验结果

根据初始反应物水镁石和苯酚的比例关系, 设计了两种 C/Mg(原子比)的实验(表 1)。在 100 mL 反应液中, 水镁石的投加量恒定(均为 0.5832 g), 改变苯酚的浓度, 考察两种环境下镁离子对酸根(苯酚臭氧化产物)的固化效果。

表 1 设计的两组实验中反应物添加量及 TOC 去除效果对比

Table 1 Comparison of the removal of TOC in processes between two C/Mg atom ratio experiments

	水镁石/g·L ⁻¹	苯酚/g·L ⁻¹	原子比 C/Mg	pH 值		TOC/g·L ⁻¹		去除率/%
				始	终	始	终	
实验一	0.5832	1.5685	1	9.34	9.94	8.22	0.594	92.8
实验二	0.5832	47.0550	30	7.90	2.59	270.25	147.75	45.3

2.1 C/Mg = 1 的实验结果

臭氧曝气 30 min 时体系酸度达到最低点 pH = 6, 随后 pH 值逐步增加, 3 h 后体系 pH 值恒定在 10 左右(图 3, C/Mg = 1 曲线), 记为实验终点。固体沉淀物的 XRD 和 TG-DSC 曲线(图谱略)与初始反应物水镁石相比, 固体沉淀物的 XRD 图谱形态不变, 只是 XRD 图谱纵坐标(峰强度 Intensity/CPS)的绝对值降低。TG-DSC 曲线与水镁石初始反应物完全一致。同时, 溶液中总有机碳已基本消耗殆尽耗尽(TOC 去除率可达 92.8%)。

2.2 C/Mg = 30 的实验结果

连续监测发现体系的酸度在曝气 25 分钟时达到局域低点 pH = 3.6 后, 大约在 1 小时反弹到 pH = 4.2, 然后一直缓慢降低, 在 6 h 维持在 2.5 左右(图 3, C/Mg = 30 曲线), 记为实验终点。臭氧化使

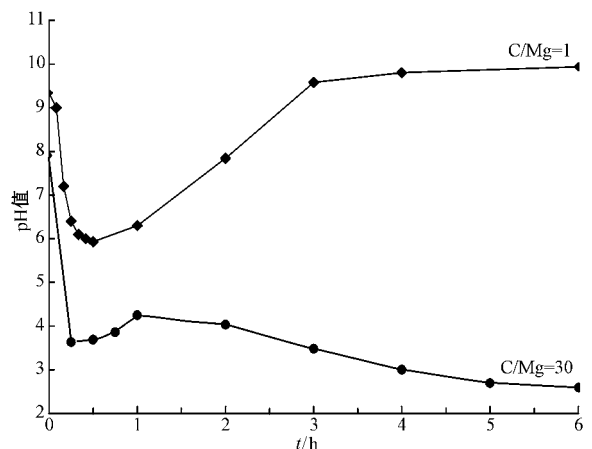


图 3 碳/镁原子比为 1 和 30 时臭氧化过程中水溶液 pH 值的变化

Fig. 3 pH changes during the ozonation of two C/Mg atom ratio experiments

含苯酚水溶液不断酸化。固体沉淀物的 XRD 图谱显示,除少量残留的白云石蛇纹石外,新生成的固体产物只有草酸镁($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, glushinskite or magnesium oxalate dihydrate),水镁石完全消失(图 4)。TG-DSC 曲线(图 5)与草酸镁的热重曲线相吻合(Diefallah *et al.*, 2002; Mohandes *et al.*, 2010)。苯酚的初始浓度为 47.055 g/L,反应终点时溶液的 TOC 浓度从 270.25 g/L 降至 147.75 g/L,去除率 40%。本实验证明当苯酚过剩时,在酸性环境下 Mg^{2+} 有机会与苯酚的臭氧化产物 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 结合形成了新的固态相:草酸镁。

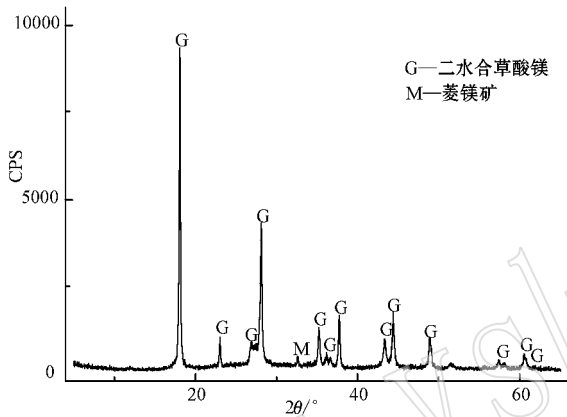


图 4 碳镁原子比为 30 时固体产物 XRD 图谱
Fig. 4 XRD spectrum of the ozonation products when the C/Mg is 30

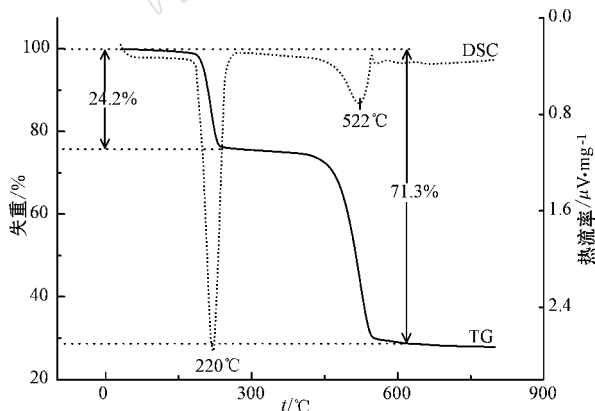


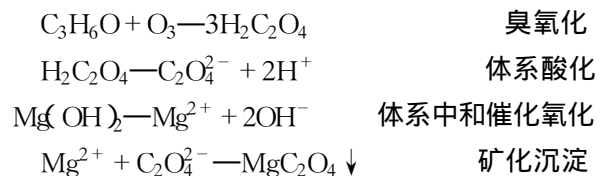
图 5 碳镁原子比为 30 时固体产物 TG-DSC 图谱
Fig. 5 Thermo-gravimetric curve of the ozonation products when the C/Mg is 30

阶段后又回到水镁石主导的弱碱性条件。反应终止时,水中的苯酚可被完全臭氧化降解,甚至转化为无机碳形式(TOC 去除率达到 92.8%)。初始投加的水镁石只是部分被消耗掉(表现为 XRD 峰强度降低),水溶液中的 Mg^{2+} 没达到过饱和状态。在此条件下并未见到新的镁盐矿物。

当体系的 C/Mg 足够大时,伴随着苯酚的臭氧化过程和有机酸的生成,水溶液持续酸化。在此酸性条件下水镁石全部溶解, Mg^{2+} 与苯酚终级氧化物草酸根($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)结合以草酸镁的形式沉淀出来,降低体系的 TOC。

传统理论上苯酚等有机质氧化的最终氧化产物为 CO_2 和水(Barrault *et al.*, 2000)。前人的研究已发现,在有限的实验室条件下臭氧并不能将苯酚全部氧化为水和二氧化碳(Ramseier and Von Gunten, 2009)。单独臭氧化时,持续不断的臭氧化过程确实使体系的 TOC 或 COD 值下降,但 TOC 或 COD 仍有残值,不能完全降解成 CO_2 和水。残留在水中的苯酚臭氧化的终端产物多是一些小分子有机酸(如醋酸、蚁酸、草酸等),它们会使体系进一步酸化。尽管在各种温度和 CO_2 分压条件下,菱镁矿都是 $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系中最稳定的相态(Bénézeth *et al.*, 2011),本研究却显示至少在 $\text{pH} < 4$ 的酸性环境下,草酸镁比菱镁矿更稳定。

臭氧-苯酚-水镁石体系的相互作用过程可以理解为:



从 TOC 或 COD 的角度看,臭氧-苯酚体系中添加水镁石后,水镁石的水解产物 OH^- 和 Mg^{2+} 从两个方面发挥了降解苯酚的作用。羟基调控 pH 值抑制体系的酸化,起到碱催化臭氧化的功效;镁离子与草酸根发生矿化,沉淀出草酸镁。

References

Barrault J, Bouchoule C, Tatibouët J, *et al.* 2000. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed(Al-Fe) pillared clays[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130: 749~754.
Bénézech P, Saldi G D, Dandurand J, *et al.* 2011. Experimental determination of the solubility product of magnesite at 50 to 200 °C[J].

3 讨论与结论

控制水镁石投加量($\text{C}/\text{Mg} = 1$)的批次实验说明,充分臭氧化的过程中,水溶液的 pH 值经过酸化

- Chemical Geology, 286(1):21~31.
- CJ/T 322-2010. 2010. Ozone Generator for Water and Waste Water Treatment[S].
- Diefallah E, Mousa M A, El-Bellihi A A, *et al.* 2002. Thermal decomposition of iron(II) oxalate-magnesium oxalate mixtures[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62(2):205~214.
- Dong Y, He K, Yin L, *et al.* 2007. Catalytic degradation of nitrobenzene and aniline in presence of ozone by magnesia from natural mineral[J]. Catalysis Letters, 119(3~4):222~227.
- Dubrawski J V. 1991. Thermal decomposition of some siderite-magnesite minerals using DSC[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 37(6):1 213~1 221.
- Espulgues S, Gimenez J, Contreras S, *et al.* 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation[J]. Water Research, 36(4):1 034~1 042.
- Gould J P and Weber Jr W J. 1976. Oxidation of phenols by ozone[J]. Journal (Water Pollution Control Federation), 47~60.
- Gunasekaran S and Anbalagan G. 2007. Thermal decomposition of natural dolomite[J]. Bulletin of Materials Science, 30(4):339~344.
- He K, Dong Y M, Li Z, *et al.* 2008. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesia[J]. Journal of Hazardous Materials, 159(2):587~592.
- Kasprzyk-Hordern B, Ziótek M and Nawrocki J. 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 46(4):639~669.
- Legube B and Karpel Vel Leitner N. 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 53(1):61~72.
- Lin Y, Zhao B and Li Z. 2005. Effects of brucite on ozonation treatment of dye wastewater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement, 69:629.
- Lu Renyu and Dong Jun. 2009. Kinetics of thermal decomposition of magnesite in nitrogen[J]. Journal of Guizhou University (Natural Science Edition), 26(2):45~47 (in Chinese with English abstract).
- Martin C J. 1977. The thermal decomposition of chrysotile[J]. Mineralogical Magazine, 41(320):453~459.
- Mohandes F, Davar F and Salavati-Niasari M. 2010. Magnesium oxide nanocrystals via thermal decomposition of magnesium oxalate[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71(12):1 623~1 628.
- Mvula E and Von Sonntag C. 2003. Ozonolysis of phenols in aqueous solution[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 1(10):1 749~1 756.
- Ramseier M K and Von Gunten U. 2009. Mechanisms of phenol ozonation-kinetics of formation of primary and secondary reaction products[J]. Ozone: Science & Engineering, 31(3):201~215.
- Weiss J. 1935. Investigations on the radical HO₂ in solution[J]. Transactions of the Faraday Society, 31:668~681.

附中文参考文献

- 中华人民共和国城镇建设行业标准. 2010. CJ/T 322-2010 水处理用臭氧发生器[S].
- 鲁仁予, 董俊. 2009. 菱镁矿在氮气气氛中的热分解动力学[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 26(2):45~47.