

## Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 催化氧化深度处理制药废水

押玉荣<sup>1,2</sup>, 陈金杰<sup>1,2</sup>, 韩墨菲<sup>1,2</sup>, 王晓磊<sup>1,2</sup>, 王伟燕<sup>1,2</sup>, 李兴美<sup>1,2</sup>,  
李小亚<sup>1,2</sup>, 吴江渤<sup>1,2</sup>

(1. 嘉诚环保工程有限公司, 河北 石家庄 050031; 2. 河北省污水治理与资源化工程技术研究中心,  
河北 石家庄 050031)

**摘 要:** 以活性氧化铝球为载体, 采用静置、搅拌、超声 3 种方法制备了 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 通过 XRD、SEM 等手段比较了不同方法制备的催化剂的性能。并采用以搅拌法制备的 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂与臭氧联用来处理制药废水, 分析了臭氧投加量、Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂投加量、pH 值和反应时间对处理效果的影响, 同时对反应过程进行了动力学分析。试验结果表明, 当制药废水体积为 1 L、臭氧投加量为 4.8 g/h、Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂投加量为 300 g、pH 值为 7、反应时间为 30 min 时, 对 COD 的去除率高达 55.6%, 且 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 催化氧化过程符合拟一级动力学方程, 对 COD 的降解速率常数为 0.026 41 min<sup>-1</sup>。

**关键词:** Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 臭氧; 催化氧化; 制药废水; COD

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)03-0106-05

## Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater by Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> Catalytic Oxidation

YA Yu-rong<sup>1,2</sup>, CHEN Jin-jie<sup>1,2</sup>, HAN Mo-fei<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-lei<sup>1,2</sup>,  
WANG Wei-yan<sup>1,2</sup>, LI Xing-mei<sup>1,2</sup>, LI Xiao-ya<sup>1,2</sup>, WU Jiang-bo<sup>1,2</sup>

(1. Jiacheng Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Shijiazhuang 050031, China; 2. Hebei Wastewater Treatment and Resource Engineering Technology Research Center, Shijiazhuang 050031, China)

**Abstract:** Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by standing, stirring and sonication methods by using activated aluminum oxide balls as the carrier, and properties of the catalyst prepared by different methods were compared by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Pharmaceutical wastewater was treated by the Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by stirring method combined with ozone. Meanwhile, the effect of ozone dosage, catalyst dosage, pH value and reaction time on treatment efficiency was explored, and kinetics of the reaction process was analyzed. The results showed that the removal rate of COD was up to 55.6% when volume of the pharmaceutical wastewater was 1 L, the dosage of ozone was 4.8 g/h, the dosage of the catalyst was 300 g, pH value was 7 and reaction time was 30 min. Moreover, the Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> catalytic oxidation process conformed to pseudo-first-order kinetic equation, and the degradation rate constant of COD was 0.026 41 min<sup>-1</sup>.

**Key words:** Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ozone; catalytic oxidation; pharmaceutical wastewater; COD

由于制药废水成分复杂、难降解有机污染物种类较多、生物可降解性差、毒性大、色度高、水量波动大,因此处理难度较大<sup>[1-2]</sup>。臭氧作为一种高级氧化技术,因其对该类废水的处理效果较好而得到广泛应用<sup>[3]</sup>。但单独采用臭氧的方法存在臭氧利用效率低、反应活性差、处理成本高等问题,而臭氧催化氧化技术可有效解决上述问题。非均相催化体系由于无二次污染、催化剂易于回收利用等优点得到了科研人员的关注<sup>[4]</sup>。但是粉体和小颗粒状的非均相催化剂,由于尺寸较小,易堵塞曝气孔,且可能增加废水中的悬浮物,不利于工程应用。大量研究表明<sup>[5-7]</sup>,过渡金属锰不论是离子态还是金属氧化物态均具有一定的催化活性,能够提高臭氧的利用效率,从而增加对有机物的去除率。

笔者以活性氧化铝球为载体,比较了采用静置、搅拌、超声3种方法制备的氧化锰负载型催化剂(Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的性能。同时探究了Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂投加量、臭氧投加量、pH值和反应时间对降解制药废水的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试验所用废水取自某头孢制药厂二沉池出水,颜色为黄色,COD为180~220 mg/L,pH值为7.24。试验试剂包括活性氧化铝、硝酸锰,试验过程中使用的水均为实验室自制蒸馏水。

仪器:202-00型电热恒温干燥箱、7F-3型制氧机、KH3200B型超声波振荡器、JJ-4A型精密电动搅拌器、SXL-1008T型程控箱式电炉、Phenom Pro电镜能谱一体机、5B-3C型化学需氧量快速测定仪、D8-ADVANCE型X-射线粉末衍射仪。

### 1.2 催化剂的制备

称取442 g活性氧化铝球放于烧杯中,加入206 mL的硝酸锰溶液(5%),分别采用静置、搅拌(转速为20 r/min)、超声(频率为50 Hz)3种方法处理后,将浸有锰离子的氧化铝球放入烘箱(105℃)中烘干6 h。将烘干后的氧化铝球放入程控箱式电炉中煅烧(500℃)4 h,再经过冷却、洗涤、烘干后得到氧化锰负载型催化剂。

### 1.3 臭氧催化氧化试验

Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub>催化氧化试验流程见图1。本试验以氧气为气源,经过臭氧发生器产生臭氧,臭氧通过硅胶管自下而上进入反应器中,由普通曝气头进

行曝气。每次试验取1 L制药废水,探究了臭氧投加量、催化剂投加量、pH值和反应时间对COD去除效果的影响。

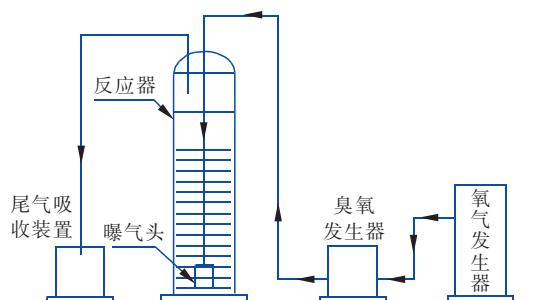


图1 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub>催化氧化试验流程

Fig.1 Flow chart of Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> catalytic oxidation test

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD表征

分别对静置法、搅拌法和超声法制备的Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂进行XRD表征,结果如图2所示。直接购买的氧化铝球与标准卡片号PDF10-0425以及PDF52-0803基本相符,说明氧化铝球中含有γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。而采用不同方法制备的Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂与标准卡片号PDF10-0425一致,说明只含有γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,这是因为β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在高温过程中发生了转变。另外,Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中没有明显的氧化锰特征峰,这可能是因为氧化锰的负载量较低,难以被检测出来<sup>[8]</sup>。

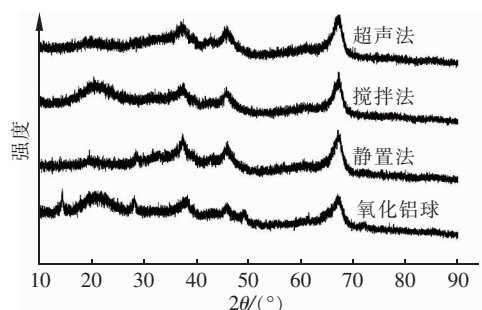


图2 不同方法制备的Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的XRD图谱

Fig.2 XRD spectrums of Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by different preparation methods

#### 2.1.2 SEM表征

图3为不同方法制备的Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的SEM照片。可以看出,未经处理的氧化铝球的表面凹凸不平,而Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的表面均出现了氧化锰白色颗粒。其中,静置法制备的催化剂颗粒大小

不一、颗粒较为集中、分散性较差;搅拌法制备的催化剂颗粒较大、分散性较好;超声法制备的催化剂颗粒较小、分散性较好,且氧化锰的数量也明显多于另外两种方法制备的催化剂。

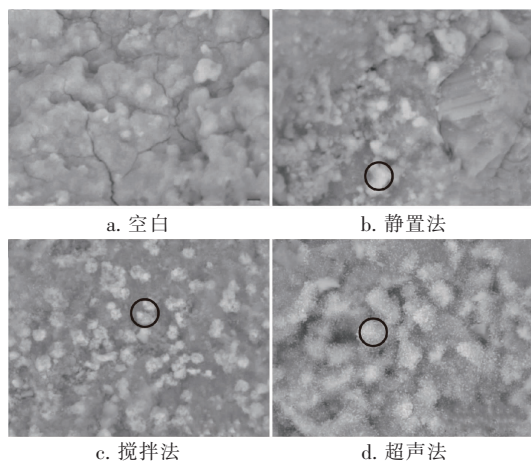


图3 不同方法制备的  $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of  $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  catalyst by different preparation methods

### 2.1.3 $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂均匀度分析

不同方法制备的  $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的照片如图4所示。

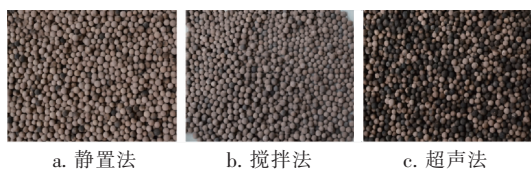


图4 不同方法制备的  $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的照片

Fig. 4 Photographs of  $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  catalyst by different preparation methods

由图4可知,超声法所得的催化剂颜色较深,而静置法和搅拌法的颜色较浅。利用 Image J 软件分析这些照片,结果表明静置法、搅拌法和超声法的 RGB 平均值分别为 90.849、88.351、57.917,相应的标准方差(SD 值)分别为 10.902、6.715、6.813。可见,超声法制备的  $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 RGB 平均值最小,说明其颜色最深,进而证明氧化锰负载量最高,这与 SEM 的结果一致。超声法和搅拌法制备的催化剂的 SD 值均小于静置法制备的催化剂,说明超声和搅拌有利于载体与浸渍液的混合。其中搅拌法制备的 SD 值更低,这说明搅拌法制备的催化剂颜色更加均匀。超声法制备的催化剂的 SD 值略高于搅拌法,这可能是因为超声作用下产生的空化

气泡和高速微射流使更多的  $\text{Mn}^{2+}$  负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上<sup>[9]</sup>。综合考虑能耗及操作的繁易程度,选择搅拌法制备催化剂。

## 2.2 不同因素对制药废水处理效果的影响

### 2.2.1 臭氧投加量的影响

当  $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  催化剂投加量为 400 g 时,臭氧投加量对制药废水 COD 去除率的影响如图5所示。可以看出,随着臭氧投加量的增加,COD 去除率大幅增加。在反应进行 20 min、臭氧投加量为 2.4 g/h 时,对 COD 的去除率为 26.5%。当臭氧投加量增加至 4.8 和 7.2 g/h 时,对 COD 的去除率分别为 44.3% 和 52.6%。分析原因,随着臭氧投加量的增加,参与反应的稳态臭氧浓度增大,提高了对 COD 的去除率<sup>[10]</sup>。虽然臭氧投加量为 7.2 g/h 时, $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$  方法对制药废水中 COD 的去除率较高,但其与臭氧投加量为 4.8 g/h 时达到反应平衡的时间相同,且过量的臭氧会造成运行成本和设备负荷的增加,因此选择 4.8 g/h 为最佳臭氧投加量。

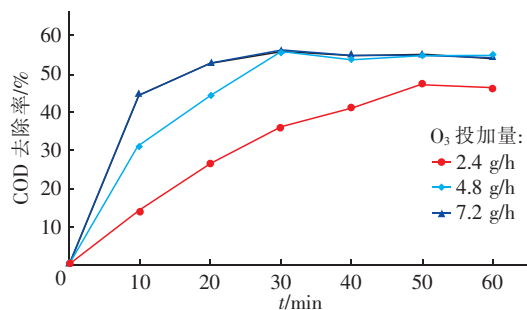


图5 臭氧投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 5 Effect of ozone dosages on COD removal rate

### 2.2.2 $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂投加量的影响

当臭氧投加量为 4.8 g/h 时, $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  催化剂投加量对制药废水 COD 去除率的影响如图6所示。可以看出,随着催化剂投加量的增加,对 COD 的去除率也逐渐增加。反应 20 min 后,催化剂投加量为 100 g 时,对 COD 的去除率为 18.4%。催化剂投加量增加至 300 g 时,对 COD 的去除率为 46.2%。这是因为增加催化剂投加量后,使催化剂表面的活性位点数量增多,从而增大了臭氧、污染物、催化剂三者之间的接触概率<sup>[11]</sup>。当催化剂投加量增加到 400 g 后,对 COD 的去除率没有明显升高,这是因为  $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$  催化剂提供的活性位点已满足了臭氧催化氧化的需要<sup>[12]</sup>,此时影响反应速率的因素主要为臭氧投加量、pH 值等。综上所述,确定催化剂的最

佳投加量为 300 g。

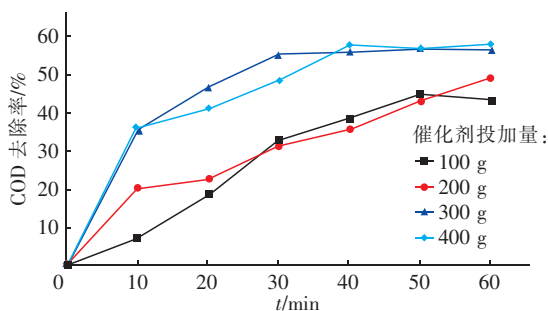


图6 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 6 Effect of Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst dosages on COD removal rate

### 2.2.3 pH 值的影响

在臭氧投加量为 4.8 g/h、Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂投加量为 300 g 条件下,pH 值对制药废水 COD 去除率的影响如图 7 所示。可以看出,pH 值对 COD 去除率的影响较大,当 pH 值为 7 时,反应系统对 COD 的去除速率最快,且去除率最大,为 55.6%。而当 pH 值为 3 时,对 COD 的去除率仅为 46.16%。分析原因,在酸性条件下,由于水中存在大量 H<sup>+</sup> 离子,不利于 ·OH 的产生,因此反应过程中臭氧直接氧化起主要作用。随着 pH 值的升高,臭氧产生了更多的 ·OH,催化氧化速率提高。但若 pH 值过高,又会发生淬灭反应,从而降低催化剂的活性<sup>[13]</sup>。同时过高的 pH 值还会增加运行成本和操作难度,由于制药废水自身的 pH 值接近于 7,因此后续试验不调节制药废水的 pH 值。

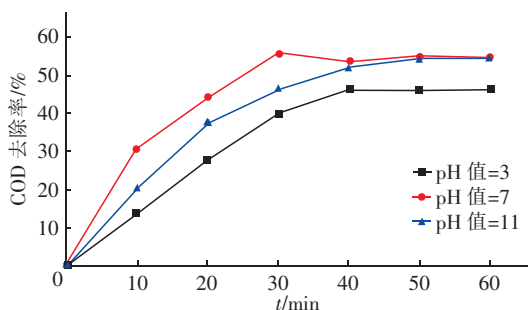


图7 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig. 7 Effect of pH value on COD removal rate

### 2.2.4 反应时间的影响

在初始 pH 值为 7.24、催化剂投加量为 300 g、臭氧投加量为 4.8 g/h 条件下,考察反应时间对制药废水中 COD 去除率的影响。结果表明,随着反应时间的增加,COD 去除率逐渐增大,直至趋于平衡。采用单独臭氧处理制药废水过程中,反应在 50 min

时达到平衡,此时对 COD 的去除率为 40.9%。采用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 处理制药废水过程中,反应在 40 min 时达到平衡,此时对 COD 的去除率为 43%。而采用 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 催化氧化制药废水过程中,在 30 min 时反应即达到平衡,此时对 COD 的去除率高达 55.6%,比同时刻单独臭氧氧化和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 催化氧化处理制药废水的 COD 去除率分别提高了 25.9% 和 19.7%。因此,确定反应时间为 30 min。

### 2.3 动力学分析

在最佳试验条件下,分析 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 降解制药废水中 COD 的动力学,结果如图 8 所示。可以看出,Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 降解 COD 的过程符合拟一级动力学方程,速率常数为 0.026 41 min<sup>-1</sup>,分别为单独臭氧氧化和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 催化氧化的 2.54 倍和 1.95 倍。Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的加入促进了催化氧化反应的进行,提高了 COD 去除率,说明制备的 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对制药废水具有很好的催化效果。

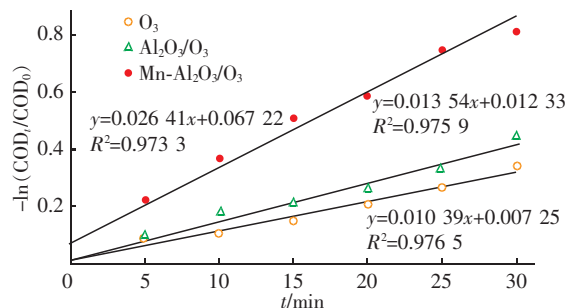


图8 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 降解 COD 的动力学

Fig. 8 Kinetic of COD degradation by Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub>

### 3 结论

① 以搅拌法制备的 Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的颗粒较大,且分散较为均匀。

② 当臭氧投加量为 4.8 g/h、Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂投加量为 300 g、pH 值为 7、反应时间为 30 min 时,Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 处理制药废水的效果最佳,对 COD 的去除率为 55.6%,比相同时间下单独臭氧氧化、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 催化氧化分别提高了 25.9% 和 19.7%。

③ 在最佳试验条件下,Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 去除制药废水中 COD 的过程符合拟一级动力学模型,该过程的反应速率常数是单独臭氧氧化的 2.54 倍。

### 参考文献:

[1] 郜子兴,姚露霞,杨文玲,等. 用于臭氧催化氧化处理抗生素废水的催化剂的制备[J]. 工业水处理,2017,

- 37(3):52-55.
- Gao Zixing, Yao Luxia, Yang Wenling, *et al.* Preparation of the catalysts used for treating antibiotic wastewater by ozone catalytic oxidation [J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(3):52-55 (in Chinese).
- [2] 李亚峰, 高颖. 制药废水处理技术研究进展[J]. *水处理技术*, 2014, 40(5):1-4.
- Li Yafeng, Gao Ying. Research progress in the treatment technologies of pharmaceutical wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40(5):1-4 (in Chinese).
- [3] 宋鑫, 任立人, 吴丹, 等. 制药废水深度处理技术的研究现状及进展[J]. *广州化工*, 2012, 40(12):29-31.
- Song Xin, Ren Liren, Wu Dan, *et al.* The present situation and research progress in the advanced treatment of pharmaceutical wastewater [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(12):29-31 (in Chinese).
- [4] 程晓东, 嵯青倩, 余正齐, 等. 非均相催化臭氧化污水处理技术研究进展[J]. *工业用水与废水*, 2017, 48(1):6-9.
- Cheng Xiaodong, Zhuo Qingqian, Yu Zhengqi, *et al.* Research progress of sewage treatment by heterogeneous catalytic ozonation [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2017, 48(1):6-9 (in Chinese).
- [5] Zhao L, Ma J, Sun Z Z, *et al.* Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83(3):256-264.
- [6] Xing S T, Hu C, Qu J H, *et al.* Characterization and reactivity of  $\text{MnO}_x$  supported on mesoporous zirconia for herbicide 2,4-D mineralization with ozone [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(9):3363-3368.
- [7] Alsheyab M A, Muñoz A H. Comparative study of ozone and  $\text{MnO}_2/\text{O}_3$  effects on the elimination of TOC and COD of raw water at the Valmayor station [J]. *Desalination*, 2007, 207(1/3):179-183.
- [8] 王焱, 杨文忠.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载氧化锰催化臭氧化苯酚的研究[J]. *工业用水与废水*, 2017, 48(2):32-37.
- Wang Ye, Yang Wenzhong. Catalytic ozonation of phenol in water by  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported manganese oxide [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2017, 48(2):32-37 (in Chinese).
- [9] 刘越男, 吕效平, 韩萍芳. 超声浸渍法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂及其表征、活化研究[J]. *化工学报*, 2007, 58(11):2805-2809.
- Liu Yuenan, Lü Xiaoping, Han Pingfang. Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst by ultrasonic impregnation and its characterization and catalytic activity [J]. *CIESC Journal*, 2007, 58(11):2805-2809 (in Chinese).
- [10] 尚会建, 蒋梁鹤, 允川, 等. 活性炭催化臭氧化处理含氰废水的试验研究[J]. *黄金*, 2011, 32(3):56-59.
- Shang Huijian, Jiang Lianghe, Yun Chuan, *et al.* Catalytic ozonation with activated carbon for treating cyanide wastewater [J]. *Gold*, 2011, 32(3):56-59 (in Chinese).
- [11] Shukla P R, Wang S B, Sun H Q, *et al.* Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(3/4):529-534.
- [12] 王春雨, 侯永江, 刘璇, 等. 不同晶型二氧化锰催化臭氧降解亚甲基蓝废水[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2):908-914.
- Wang Chunyu, Hou Yongjiang, Liu Xuan, *et al.* Degradation of methylene blue by catalytic ozonation with different crystalline  $\text{MnO}_2$  [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(2):908-914 (in Chinese).
- [13] 王宏伟, 王天来, 齐岩, 等. 臭氧催化氧化工艺中 pH 值对催化剂活性的影响研究[J]. *化工科技*, 2017, 25(5):53-56.
- Wang Hongwei, Wang Tianlai, Qi Yan, *et al.* Effect of pH value on catalytic activity in catalytic ozonation process [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2017, 25(5):53-56 (in Chinese).



作者简介: 押玉荣 (1968-), 女, 河北保定人, 本科, 高级工程师, 研究方向为废水处理技术。

E-mail: 1194397740@qq.com

收稿日期: 2018-07-23