

# 多金属氧化物催化臭氧氧化处理苯酚废水的研究

任燕飞<sup>1</sup>, 付进南<sup>2</sup>, 赵双<sup>3</sup>, 张杉<sup>1</sup>, 王晓慧<sup>1</sup>, 海热提<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学 北京市水处理环保材料工程技术研究中心, 北京 100029; 2. 北京碧水源科技股份有限公司, 北京 102206; 3. 北京市大兴区水务局, 北京 102699)

**摘要:** 自制3种多金属氧化物负载催化剂, 即 MnO-CuO-FeO/活性炭、MnO-CuO-FeO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、MnO-CuO-CeO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 用于催化臭氧氧化处理苯酚废水, 对其影响因素进行了研究, 并与单独臭氧氧化工艺进行对比。结果表明, 在 pH 值为 9.53、臭氧投加量为 14.8 mg/L、催化剂投加量为 7.5 g/L 的条件下, MnO-CuO-FeO/活性炭催化剂催化臭氧氧化工艺对苯酚的去除效果最佳, 去除率高达 94.8%, COD 去除率为 53.4%, 连续使用 6 次后, 苯酚去除率仍可达到 81.6%。通过加入羟基自由基抑制剂叔丁醇的试验可知, 羟基自由基对苯酚的降解起主要作用。

**关键词:** 催化臭氧氧化; 苯酚废水; 多金属氧化物催化剂

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)07-0086-05

## Catalytic Ozonation of Phenol Wastewater by Polymetallic Oxides

REN Yan-fei<sup>1</sup>, FU Jin-nan<sup>2</sup>, ZHAO Shuang<sup>3</sup>, ZHANG Shan<sup>1</sup>, WANG Xiao-hui<sup>1</sup>,  
HAI Re-ti<sup>1</sup>

(1. Beijing Engineering Research Center of Environment Material for Water Purification, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing OriginWater Technology Co. Ltd., Beijing 102206, China; 3. Beijing Daxing Water Resources Bureau, Beijing 102699, China)

**Abstract:** Three kinds of polymetallic oxide supported catalysts, namely MnO-CuO-FeO/activated carbon, MnO-CuO-FeO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MnO-CuO-CeO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , were prepared to catalyze ozonation of phenol wastewater. The influencing factors were explored and compared with a single ozonation process. The results showed that the ozonation process of MnO-CuO-FeO/activated carbon catalyst had the best removal effect on phenol under the conditions of pH value of 9.53, ozone dosage of 14.8 mg/L and catalyst dosage of 7.5 g/L, and the removal rates of phenol and COD were as high as 94.8% and 53.4%, respectively. After 6 times of continuous reuse, the removal rate of phenol could still reach 81.6%. The hydroxyl radical played an important role in the degradation of phenol, which was proved by adding tert-butanol to inhibit hydroxyl radical.

**Key words:** catalytic ozonation; phenol wastewater; polymetallic oxide catalyst

酚类物质是美国环保署(EPA)和我国明确规定 的优先控制污染物, 目前对废水中苯酚及其衍生物

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51408020); 天津市科技计划项目(17YFCZZC00490); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(PT1805&JD1901)

通信作者: 海热提 E-mail: hjzhx@mail.buct.edu.cn

的去除方法主要有物理法、高级氧化法、生化法等,其中,臭氧氧化法已经被广泛用于废水中有机物的矿化。但是苯酚不能被臭氧完全氧化,且苯酚的副产物具有很高的生物毒性和抑制性。为此,研究者们提出了催化臭氧氧化技术。催化臭氧氧化技术具有反应迅速、流程简单、降解效率高、无二次污染等优点<sup>[1]</sup>。多金属氧化物负载催化剂是一种新型的臭氧催化剂,主要利用多种金属氧化物的结构、形态、电子状态等,与载体充分接触,增加催化剂的面积及活性位点<sup>[2]</sup>;该催化剂的活性位点主要由酸碱中心和吸附中心组成,增强了催化剂的活性,可提高催化性能。笔者采用自制的3种多金属氧化物负载催化剂处理模拟苯酚废水,分析了其影响因素和降解机理,并与单独臭氧氧化技术进行对比。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验装置

试验装置如图1所示,臭氧反应器呈圆柱状,由有机玻璃制成,高为60 cm、内径为8 cm,有效容积为2 L。通过臭氧发生器产生臭氧,连接浓度检测仪检测臭氧浓度,臭氧通过底部曝气砂头进入反应器,反应器内设固定挡板,用来承载催化剂,使催化剂与臭氧充分接触。最后采用2%的KI溶液吸收臭氧尾气。反应结束时,需向反应器中加入硫代硫酸钠溶液与剩余臭氧反应,防止二次污染。

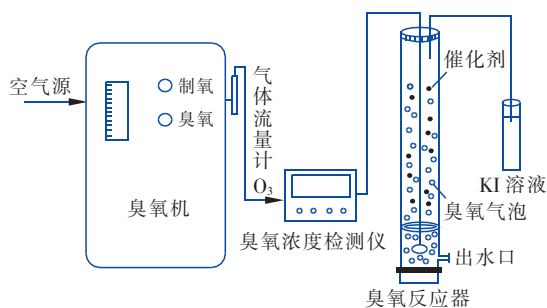


图1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

### 1.2 催化剂的制备

以粒径为2~5 μm的棒状活性炭和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分别作为催化剂载体,首先用蒸馏水将载体洗净,分别在1 mol/L的HCl和NaOH溶液中浸泡40 min,然后用蒸馏水洗至中性晾干,这一步骤主要是为了活化载体<sup>[3]</sup>。将硝酸锰、硝酸铁、硝酸铜及硝酸铈作为前驱物质配制成1 mol/L的溶液,采用浸渍法将4种活性组分分别组合负载到两种载体上,进行加工后

在160℃下烘干,24 h后在600℃下焙烧5 h,得到 $\text{MnO-CuO-FeO/活性炭}$ 、 $\text{MnO-CuO-FeO/Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO-CuO-CeO/Al}_2\text{O}_3$ 这3种催化剂。为了分析多金属氧化物负载催化剂的活性,试验还制备了二元催化剂 $\text{MnO-FeO/活性炭}$ 和一元催化剂 $\text{FeO/活性炭}$ ,制作方法同上,只是将前驱物质分别换为硝酸锰和硝酸铁、硝酸铁。

### 1.3 试验方法

采用苯酚固体配制的模拟苯酚废水作为试验进水,pH值为6.59。在温度一定的条件下,连续反应90 min,研究不同工况下系统对苯酚及COD的去除效果。其中,COD采用重铬酸钾法测定;pH值采用pH电子测定仪测定;苯酚采用4-氨基安替吡啉分光光度法测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 pH值对有机物去除的影响

在催化剂投加量为4 g/L、苯酚初始浓度为500 mg/L的条件下,通过HCl和NaOH调节溶液pH值,考察不同pH值对多金属氧化物负载催化剂催化臭氧氧化去除苯酚及COD的影响,结果见图2。

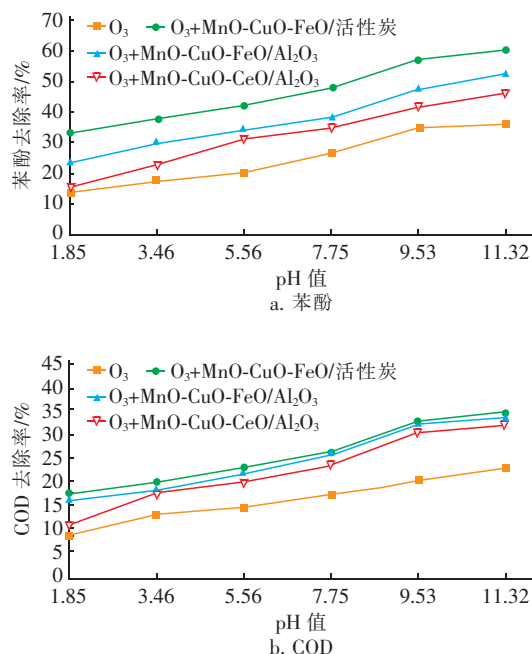


图2 pH值对苯酚和COD降解的影响

Fig. 2 Effect of pH value on removal of phenol and COD

由图2可知,在相同条件下,催化臭氧氧化工艺对苯酚的去除效果明显高于单独臭氧氧化工艺。当pH值从1.85升至11.32时,反应90 min后,单独臭氧氧化以及 $\text{MnO-CuO-FeO/活性炭}$ 、 $\text{MnO-CuO-FeO/}$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO-CuO-CeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化臭氧氧化对苯酚的降解率分别提高了 13.6%、30.4%、28.4%、27.1%，对 COD 的降解率分别提高了 14.0%、11.6%、17.5%、21.2%。 $\text{MnO-CuO-FeO}/\text{活性炭}$  催化剂的催化效果要好于  $\text{MnO-CuO-FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO-CuO-CeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂；从反应现象也可以看出，在反应初期，投加  $\text{MnO-CuO-FeO}/\text{活性炭}$  催化剂的水样最先开始出现颜色的变化，反应速率也明显比其他催化剂要快。与苯酚的去除率相比，4 种氧化方式均对 COD 的去除效果不佳，COD 去除率最高只有 35%，这可能是因为被降解的苯酚生成的小分子有机物残留较多，COD 累积，导致氧化效果差。

pH 值从酸性逐渐变为碱性，苯酚及 COD 的去除率都逐渐增加，表明碱性条件更有利于臭氧氧化降解有机物，这是因为，在酸性条件下臭氧作为主要的氧化剂，具有较高的选择性，不能将有机物完全氧化，而在碱性条件下，臭氧更容易分解产生大量的羟基自由基，从而促进有机物的降解<sup>[4]</sup>。当 pH 值 > 9.53 时，有机物的降解速率变缓，这可能是因为 pH 值升高，导致臭氧的溶解度降低，同时羟基自由基发生碰撞而引起淬灭的概率增大，从而使自由基链式反应传递受阻，而且较高 pH 值环境下会存在较多的碳酸盐，会对羟基自由基的间接氧化起抑制作用。因此基于经济性、处理效果及对反应器的腐蚀性等方面的综合考虑，在后续的催化氧化试验中，pH 值设为 9.53 左右。

## 2.2 臭氧投加量对有机物去除的影响

在 pH 值为 9.53、反应时间为 90 min 的条件下，通过改变臭氧机的功率使臭氧的总投加量分别为 2.2、4.3、6.0、8.1、10.5、14.8、16.4 mg/L，考察臭氧投加量对苯酚及 COD 去除效果的影响，结果如图 3 所示。可以看出，随着臭氧投加量的增加，4 种氧化工艺对苯酚和 COD 的去除率都相应增大；当臭氧投加量由 10.5 mg/L 增加到 14.8 mg/L 时，苯酚及 COD 去除率的增加速率最大；当臭氧投加量继续增加到 16.4 mg/L 时，苯酚及 COD 去除率的增加速率均有所下降，这是因为臭氧投加量过大时会对臭氧利用率产生负面影响，过量的臭氧会占据催化剂表面的活性位点，使得有机物在催化剂表面的吸附及氧化能力降低，并且羟基自由基会与臭氧发生一些复合反应使得臭氧的间接氧化能力降低<sup>[5]</sup>。因此，考虑到臭氧机的负荷、经济效益及处理效果等实

际情况，后续研究中将臭氧投加量设为 14.8 mg/L。

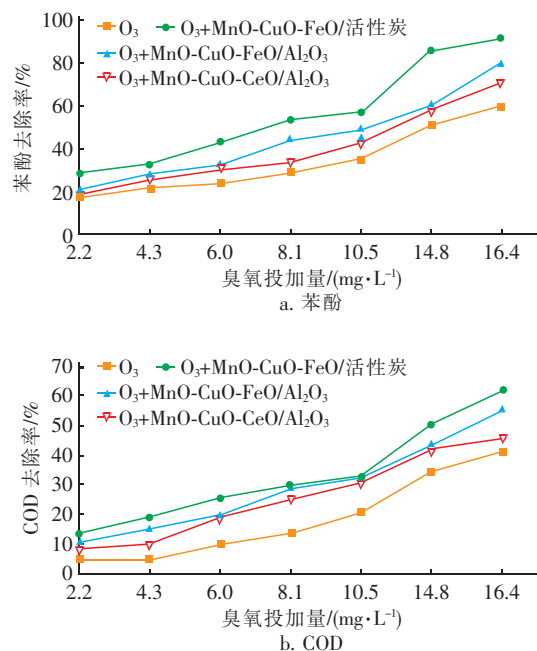


图3 臭氧投加量对苯酚和 COD 降解的影响

Fig. 3 Effect of O<sub>3</sub> dosage on removal of phenol and COD

## 2.3 苯酚初始浓度对有机物去除的影响

在 pH 值为 9.53、催化剂投加量为 4 g/L、臭氧投加量为 14.8 mg/L、反应时间为 90 min 的条件下，考察不同苯酚初始浓度 (300、500、700、1 100、1 300 mg/L) 对催化臭氧氧化降解苯酚的影响。结果表明，苯酚初始浓度的增加不利于有机物的去除，苯酚和 COD 去除率均随着苯酚初始浓度的增加而降低。当苯酚初始浓度为 300 mg/L 时，催化臭氧氧化工艺对苯酚的去除率都在 60% 以上，其中  $\text{MnO-CuO-FeO}/\text{活性炭}$  催化臭氧氧化对苯酚的去除率达到了 89.6%；而当苯酚初始浓度为 1 300 mg/L 时， $\text{MnO-CuO-FeO}/\text{活性炭}$  催化臭氧氧化对苯酚的去除率仅为 57.23%。相比苯酚去除率，COD 的去除率更低，在苯酚初始浓度为 300 mg/L 时， $\text{MnO-CuO-FeO}/\text{活性炭}$  催化臭氧氧化对 COD 的去除率仅为 55.2%。当苯酚浓度较高时，苯酚降解生成的中间产物相应增多，单位有机物所得到的氧化剂将减少，进而导致有机物去除效果降低。

## 2.4 催化剂投加量对有机物去除的影响

在 pH 值为 9.53、臭氧投加量为 14.8 mg/L、苯酚初始浓度为 500 mg/L、反应时间为 90 min 的条件下，考察催化剂投加量分别为 1.5、4、7.5、11 g/L 时对有机物的去除效果。结果表明，随着催化剂投加

量的增加,反应体系中催化剂的表面积增大,提供给臭氧分解的活性位点增加,臭氧分子及羟基自由基活性组分与苯酚的接触面积增大,对催化氧化反应有促进作用,使得苯酚的降解率增加。当 MnO-CuO-FeO/活性炭催化剂投加量从 1.5 g/L 增加至 4 g/L 时,苯酚去除率由 67.5% 增加至 85.8%。另外,随着催化剂投加量的增加,苯酚及 COD 去除率的增加速率逐渐降低,这是因为,当催化剂投加量增加到一定量时,催化剂性能会因为底物浓度的变化而被影响,有限体积的反应器内产生了大量的无效碰撞,降低了对臭氧的吸附,使得传质效率被影响;其次,催化剂在增加到一定量时被充分地分布在活性位点上,如果继续增加,活性位点也不会发生较大的变化,因此对有机物的去除率变化不大<sup>[6]</sup>。

## 2.5 催化剂活性对有机物去除的影响

在 pH 值为 9.53、催化剂投加量为 7.5 g/L、臭氧投加量为 14.8 mg/L、苯酚初始浓度为 500 mg/L、反应时间为 90 min 的条件下,采用 3 种多金属氧化物催化剂以及二元催化剂 (MnO-FeO/活性炭)、一元催化剂 (FeO/活性炭) 和空白载体 (活性炭和氧化铝) 分别进行 6 次催化臭氧氧化试验,研究催化剂活性对有机物去除效果的影响,结果如图 4 所示。

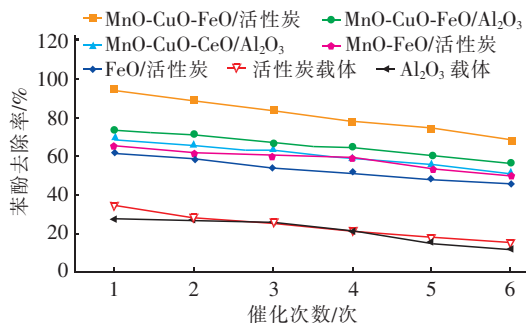


图4 催化剂活性对苯酚降解的影响

Fig.4 Effect of catalyst activity on removal of phenol

由图4可知,金属氧化物负载催化剂的催化活性远远高于两种载体的催化活性。这可能是因为金属氧化物负载催化剂具有d轨道特性,具有d轨道特性的金属离子可以形成强反馈键,使催化剂具有更强的催化性能。另外,三元催化剂的催化性能优于二元及一元催化剂的催化性能,这可能是因为多金属氧化物负载催化剂可以利用每一种金属氧化物的物化特性,使每一种金属氧化物充分发挥效能,提高了催化剂的表面积、热稳定性、机械强度及化学稳定性等,使得催化剂的催化特性增强。

MnO-CuO-FeO/活性炭催化剂连续进行6次催化臭氧氧化试验,对苯酚的平均去除率为81.45%,活性相对稳定,而 MnO-CuO-FeO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO-CuO-CeO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化活性明显低于 MnO-CuO-FeO/活性炭。随着使用次数的增加,3种催化剂的催化效果都降低,可能的原因有:一是随着反应的进行,苯酚降解生成的中间产物累积附着在催化剂表面,使得催化剂的活性降低;二是由于气体在催化剂反应体系内发生碰撞,使得活性成分部分脱落<sup>[7]</sup>。

## 2.6 降解机理

相关研究认为,臭氧催化氧化的机理为臭氧首先吸附在催化剂的表面,并且与其表面基团发生反应,产生了羟基自由基等活性自由基,为了研究本反应体系是否遵循此机理,考察了在羟基自由基抑制剂叔丁醇(TBA)存在的情况下,臭氧氧化及催化臭氧氧化对苯酚的去除效果,结果见图5。

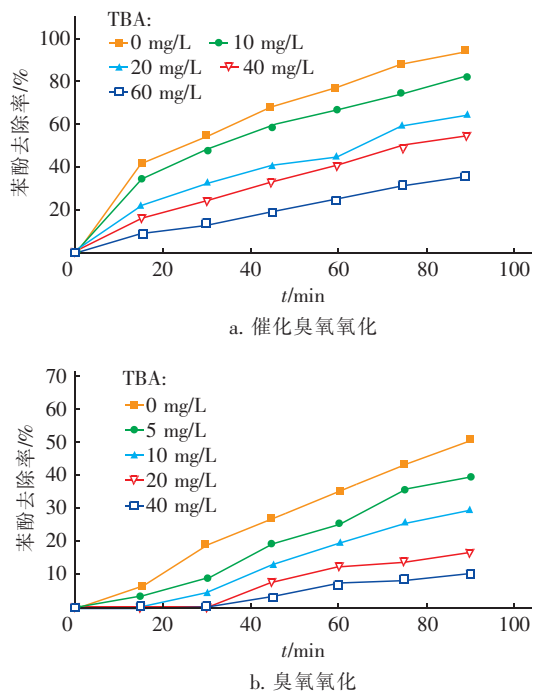


图5 叔丁醇对苯酚降解的影响

Fig.5 Effect of TBA on removal of phenol

由图5可知,无论是臭氧氧化还是催化臭氧氧化,随着叔丁醇浓度的增加,苯酚去除率均逐渐降低。当叔丁醇浓度从零增加到60 mg/L时,反应90 min后,催化臭氧氧化对苯酚的去除率从94.8%降至36.1%;当叔丁醇浓度从零增加到40 mg/L时,臭氧氧化对苯酚的去除率从50.64%下降到8.16%。由此表明,叔丁醇抑制了臭氧的链式分解,



并且消耗了体系中的羟基自由基,使得苯酚去除率显著下降,说明在催化臭氧氧化反应中,羟基自由基对苯酚的氧化降解起重要的作用<sup>[8]</sup>。另外,催化臭氧氧化体系中,当叔丁醇浓度增加到60 mg/L时,苯酚降解率仍有36.1%,说明在此反应体系中,仍存在其他降解机理,如臭氧氧化、催化剂吸附及络合反应等,需要进一步研究。而在单独臭氧氧化过程中,除了臭氧氧化作用,同时也会产生羟基自由基。

### 3 结论

① 3种自制的多金属氧化物负载催化剂对催化臭氧氧化苯酚均有一定的效果,其中MnO-CuO-FeO/活性炭催化剂的催化效果最好,在反应时间为90 min的情况下,苯酚去除率可达到94.8%,COD去除率可达到53.4%。

② pH值、臭氧和催化剂投加量等均对多金属氧化物负载催化剂催化臭氧氧化苯酚的效果有明显影响,碱性条件比酸性条件更有利于苯酚的氧化降解,臭氧和催化剂投加量越大,苯酚去除率就越大,但综合考虑处理效果和成本,选择合适的臭氧和催化剂投加量非常关键。

③ 多金属氧化物负载催化剂的催化效果比单金属氧化物负载催化剂的催化效果更好。另外,通过加入羟基自由基抑制剂叔丁醇的试验可知,羟基自由基对催化臭氧氧化苯酚起主要作用。

### 参考文献:

- [1] Wu J, Ma L, Chen Y, *et al.* Catalytic ozonation of organic pollutants from bio-treated dyeing and finishing wastewater using recycled waste iron shavings as a catalyst: Removal and pathways[J]. *Water Res*, 2016, 92: 140–148.
- [2] 李长波, 赵国峥, 王飞. 负载型臭氧氧化催化剂研究进展[J]. *当代化工*, 2014, 43(3): 453–455.
- Li Changbo, Zhao Guozheng, Wang Fei. Research progress of supported catalysts for ozone catalytic oxidation[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2014, 43(3): 453–455 (in Chinese).
- [3] Chen C, Yoza B A, Wang Y, *et al.* Catalytic ozonation of petroleum refinery wastewater utilizing Mn-Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22(7): 5552–5562.
- [4] Hu E, Wu X, Shang S, *et al.* Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 4710–4718.
- [5] Carbajo M, Beltran F J, Gimeno O, *et al.* Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74(3/4): 203–210.
- [6] 李昊, 周律, 李涛, 等. 臭氧氧化法深度处理印染废水生化处理出水[J]. *化工环保*, 2012, 32(1): 30–34.
- Li Hao, Zhou Lü, Li Tao, *et al.* Advanced treatment of bio-treated dyeing wastewater by ozone oxidation process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2012, 32(1): 30–34 (in Chinese).
- [7] 杨德敏, 袁建梅, 夏宏. 羟基自由基抑制剂对臭氧氧化降解苯酚的影响[J]. *化工环保*, 2014, 34(1): 24–27.
- Yang Demin, Yuan Jianmei, Xia Hong. Effect of hydroxyl radical inhibitor on ozonation of phenol[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014, 34(1): 24–27 (in Chinese).
- [8] 李欣欣. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载金属氧化物催化臭氧氧化水中苯酚[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- Li Xinxin. The Ozone Decomposition of Phenol over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported Transition Metal Oxide Catalysts[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014 (in Chinese).



作者简介:任燕飞(1991–),女,内蒙古包头人,硕士研究生,研究方向为臭氧催化氧化处理有机废水。

E-mail: 18810905386@163.com

收稿日期: 2018–08–13