

Fe₂O₃/Al₂O₃ 修饰的混合金属氧化物降解维 C 生化废水

韩永辉¹, 王艳魁¹, 刘姿伶¹, 岳琳¹, 何淑妍², 邱珊³

(1. 河北科技大学 环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 河北碧蓝环保工程有限公司, 河北 石家庄 050041;
3. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150006)

摘 要:针对维 C 废水在二级生化处理后很难达到排放标准的问题, 以铁铝混合粉末作为载体 (Fe₂O₃/Al₂O₃, FA) 与其他金属氧化物粉末混合掺杂, 通过滚动造粒法制备混合金属氧化物 (MMO) 臭氧催化剂, 用于降解维 C 生化废水。结果表明, CuO、Ni₂O₃ 协同催化, 所制备的 MMO 臭氧催化剂 Cu-Ni/FA 具有较好的催化性能和力学性能。通过 SEM、TEM、BET、XRD、XPS 对样品的理化性能进行表征, 发现催化体系中 NiFe₂O₃ 和 Cu₄O₃ 发挥了重要作用。在废水 COD 浓度为 248.31 mg/L, pH 为 7, 催化剂投加量 35 g/L 以及臭氧浓度 10 mg/L 条件下, 60 min 时 COD 去除效率达到 70%。超声 120 min 后催化剂脱落率为 2.724%, 对每次超声后的催化剂进行催化臭氧氧化实验, COD 去除率为 65%~69%, 表明该催化剂具有良好的抗脱落性和稳定性。

关键词:金属氧化物; 混合掺杂; 臭氧催化氧化; 维 C 生化废水

中图分类号: TQ 426; X 703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2024)06-1347-05

Degradation of vitamin C biochemical wastewater by Fe₂O₃/Al₂O₃ modified mixed metal oxides

HAN Yonghui¹, WANG Yankui¹, LIU Ziling¹, YUE Lin¹, HE Shuyan², QIU Shan³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Bilan Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Shijiazhuang 050041, China; 3. College of Municipal Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006, China)

Abstract: To address the problem that vitamin C wastewater is difficult to meet the discharge standard after secondary biochemical treatment. The mixed metal oxide (MMO) ozone catalysts were prepared for the degradation of vitamin C biochemical wastewater by using mixed iron and aluminum powders as the carriers (Fe₂O₃/Al₂O₃, FA) doped and mixed with other metal oxide powders by the rolling granulation method. The results showed that the MMO ozone catalyst Cu-Ni/FA prepared by the synergistic catalysis of CuO and Ni₂O₃ had better catalytic and mechanical properties. The physicochemical properties of the samples were characterized by SEM, TEM, BET, XRD, and XPS, and it was found that NiFe₂O₃ and Cu₄O₃ played an important role in the catalytic system. Under the conditions of wastewater COD concentration of 248.31 mg/L, pH 7, catalyst addition of 35 g/L, and ozone dosage of 10 mg/L, the COD removal efficiency reached 70% at 60 min. The catalyst shedding rate was 2.724% after 120 min of ultrasonication, and the catalytic ozone oxidation experiments were carried out on the catalyst after each ultrasonication. The COD removal rate was 65%~69%, which indicated that the catalyst had good anti-shedding properties and stability.

Key words: metal oxide; mixed doping; ozone catalytic oxidation; vitamin C wastewater

我国是维生素 C 生产大国, 其生产废水因具有高色度、高盐度、高 COD 以及可生化性差等特点^[1], 在二级生化处理之后很难达到排放标准^[2]。目前, 常见的处理方法主要有 Fenton 法^[3]、电化学法^[4]、混凝法^[5]以及臭氧催化氧化工艺^[6]。其中臭氧催化氧化工艺通过产生氧化性极强的羟基自由基对有机物进行氧化, 相比其他工艺该技术具有加强降解和矿化有机污染物的作用^[7-8]。

本文采用多种金属氧化物进行混合、成型制备整体式臭氧催化剂, 在实现催化剂层层催化, 提高

耐磨性、抗脱落性的同时探究不同金属之间的协同作用以期有效提高臭氧利用率、降低处理成本。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

铝粉 (Al₂O₃)、铁粉 (Fe₂O₃) 粒度 60~70 μm 购于河北传城金属材料有限公司; 锆粉 (ZrO₂)、镍粉 (Ni₂O₃)、铜粉 (CuO)、钛粉 (TiO₂)、锰粉 (MnO₂)、钴粉 (Co₃O₄)、铈粉 (CeO₂)、铬粉 (Cr₂O₃) 粒度 15~30 μm 购于清河县兴荣源金属材料公司; 铝溶胶

收稿日期: 2023-10-25 修改稿日期: 2023-12-19

基金项目: 河北省省级科技计划项目 (20373602D); 石家庄市科学技术研究与发展计划项目 (211240173A)

作者简介: 韩永辉 (1980-), 男, 河北保定人, 高级工程师, 博士, 主要从事水污染防治方向研究。电话: 13785160693, E-mail: hebeihyh@126.com

(pH3.6 ~ 4.5), 购于德州市晶火技术玻璃有限公司。

CF-G-3-10g 型臭氧发生器; BMT864 型臭氧浓度分析仪; YB-400 型圆锅造粒机; JJ-1 型电动搅拌器; KC-1A 型针式强度测定仪; KBF1700 型箱式炉; KQ-250 超声波振荡仪; 臭氧催化氧化装置见图 1。

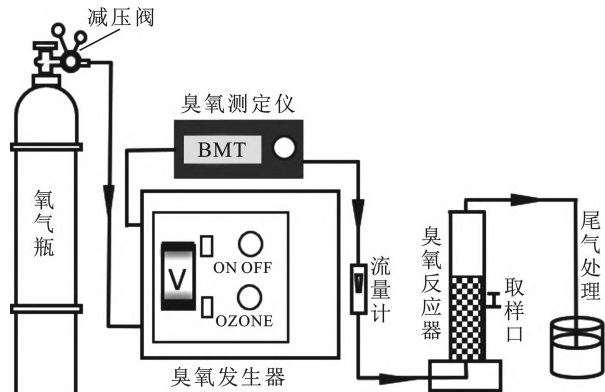


图 1 臭氧催化氧化实验装置

Fig. 1 Ozone catalytic oxidation experimental setup

1.2 MMO 催化剂制备

在电动搅拌器 2 500 r/min 的转速下将铬、钼、镍、铜、钛、锰、钴、铈等金属氧化物粉末按照相同质量占比逐一与铁铝粉(铁粉、铝粉质量比为 1:2)均匀混合。将混合物料投加到圆锅造粒机中,调整转速在 15 ~ 20 r/min,喷洒一定量的铝溶胶粘结剂,形成催化剂颗粒母体;增加转速达到 25 ~ 30 r/min,重复投加混合物料和粘结剂,直至催化剂粒径达到 3 ~ 5 mm,得到成型的催化剂球体;延长造粒机转动时间 2 ~ 3 h,提高催化剂机械强度。之后烘箱 80 °C 干燥 12 h,马弗炉 600 °C 煅烧 3 h,冷却后得到 MMO 催化剂成品。

1.3 分析与表征

采用快速分辨分光光度法(HJ-T 399—2007)测定 COD,采用指针强度测试仪决定催化剂强度,采用超声波振荡仪(40 kHz/250 W)测试催化剂的抗脱落性能,用透射电子显微镜(TEM)观察催化剂晶体结构,用 X 射线衍射(XRD)确定催化剂晶体结构,用 X 射线光电子能谱(XPS)分析催化剂表面元素的电子态和表面组成。

2 结果与讨论

2.1 金属协同筛选

2.1.1 单金属掺杂催化效果影响 过渡金属的活性与外部电子构型和内在电荷分布密切相关常被用作催化剂使用^[9]。因此,本文在 FA 的基础上逐一添加金属氧化物,制备 8 种单金属掺杂的 MMO 臭氧催化剂,并对维 C 二级出水进行 COD 降解实验以及催化剂本身进行强度测评,结果见图 2。

由图 2a 可知,掺杂 Ni、Co 和 Mn 金属所制备的 MMO 臭氧催化剂相比较 FA、其他金属氧化物掺杂以及单独臭氧氧化对 COD 降解具有一定的提升效果,降解效率依次是 Ni(61%) > Co(56%) > Mn

(55%), Ni 的 COD 去除率相比 Co 和 Mn 只是单纯提高了 5 ~ 6 个百分点,但是由图 2b 可知在催化剂强度方面, Ni 的添加要比 Co 和 Mn 高 10 个百分点。综合考虑,选取 Ni 作为单金属掺杂,制备 MMO 臭氧催化剂 Ni/FA。

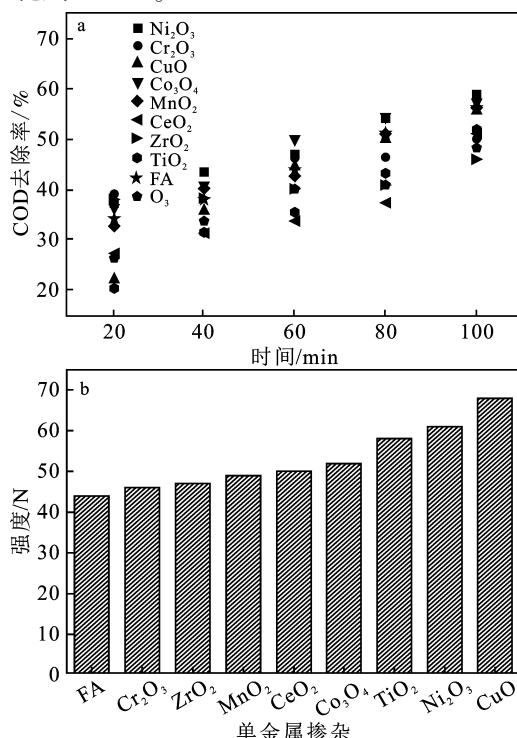
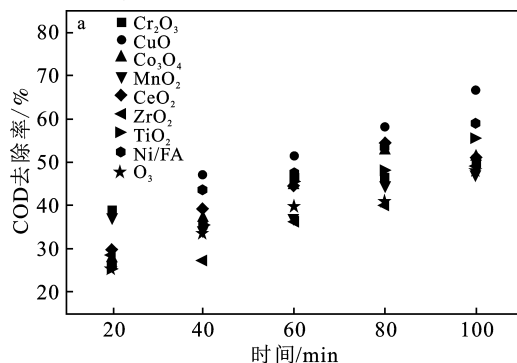


图 2 单金属 MMO 臭氧催化剂对维 C 二级出水及催化剂强度的效果影响

Fig. 2 Effect of monometallic MMO ozone catalyst on the effect of vitamin C secondary effluent and catalyst strength

2.1.2 双金属掺杂催化效果影响 不同金属氧化物的加入会改变催化剂表面的物理化学性质,如表面基团的变化会导致氢键及表面静电引力的增强从而促进臭氧分解^[10]。因此,在确定 Ni 金属掺杂的情况下,进行双金属掺杂,结果见图 3。

由图 3a 可知, Cu 的掺杂相比其他金属对提升臭氧催化性能的效果更加突出;其在 100 min 时 COD 的去除率达到 67%,相比较单金属 Ni 和 Cu 掺杂时 61%, 55% 的 COD 去除率,双金属掺杂则更具优势。此外, Ni、Cu 双金属掺杂的催化剂强度在 Ni/FA 和 7 种双金属 MMO 臭氧催化剂中也是尤为突出的(见图 3b)。综上,选取 Ni 和 Cu 作为活性组分掺杂到 FA 中,得到 MMO 臭氧催化剂 Cu-Ni/FA。



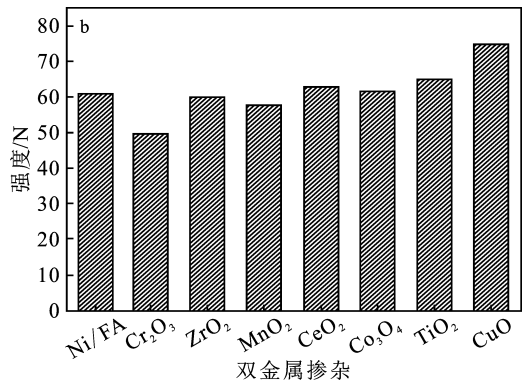


图3 双金属 MMO 臭氧催化剂对维 C 二级出水及催化剂强度的效果影响

Fig. 3 Effect of bimetallic MMO ozone catalyst on the effect of vitamin C secondary effluent and catalyst strength

2.2 催化剂表征

2.2.1 XRD 分析 由图 4 可知,Cu-Ni/FA 样品在衍射角 35.653°(202)处检测出 Cu₄O₃ 的特征衍射峰;在 18.417°(111)、35.689°(311)处发现 NiFe₂O₄ 的特征衍射峰。这两种物质改善了臭氧的催化性能,使臭氧催化剂催化效果提高。此外,对比 FA 图谱存在大量的 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 的特征衍射峰,这是因为 Cu-Ni/FA 催化剂其主要成分为 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 所导致。

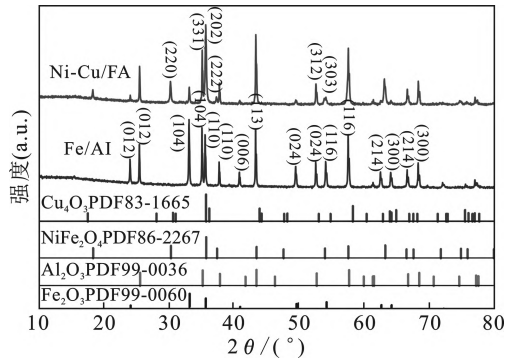


图4 FA、MMO 臭氧催化剂的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of FA and MMO ozone catalysts

2.2.2 BET 分析 由表 1 和图 5 可知,FA 掺杂 CuO、Ni₂O₃ 之后比表面积、孔径增加,孔容变小。这是因为 CuO、Ni₂O₃ 是以 15 ~ 30 μm 的粒径与 60 ~ 70 μm 粒径的 FA 掺杂,整体粒径变小,导致比表面积变大^[11]。

表 1 FA 载体和 Cu-Ni/FA 催化剂的 BET 结果分析
Table 1 Analysis of BET results of FA support and Cu-Ni/FA catalyst

样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	孔径/nm
FA	9.520	0.029	3.056
Cu-Ni/FA	10.159	0.026	3.406

两种催化剂曲线都属于 III 类吸附等温线,回滞环属于 H3 类型,通过 BJH 孔径分析可知催化剂结构有狭小的裂隙孔缝存在,属于介孔结构^[12]。从孔径分布图得出:掺杂 Cu、Ni 之后相比未掺杂前介孔相对增多,大孔相对减少。此外,两者的回滞环较

小,FA 回滞环相对压强出现在 0.6 ~ 1.0 相对压强之间,属于中孔及大孔吸附;MMO 回滞环相对压强出现在 0.8 ~ 1 之间属于大孔吸附^[13]。

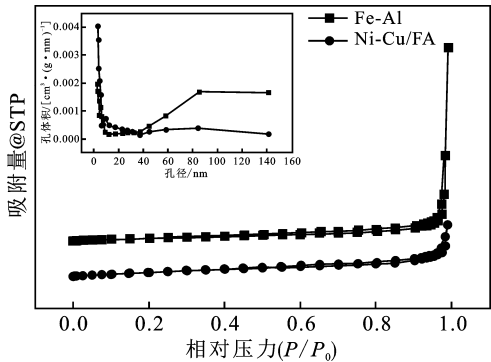


图5 FA、MMO 催化剂的 N₂ 吸附脱附曲线及孔径分析图

Fig. 5 N₂ Adsorption and desorption curves and pore size analysis of FA and MMO catalysts

2.2.3 TEM 分析 根据图 6 透射电子显微镜照片,可以看出大量黑点活性组分氧化物出现在催化剂颗粒边缘,放大到 10 nm 时出现明显晶格条纹为 0.235,0.46,0.21 nm,与标准 NiFe₂O₃ 和 Cu₄O₃ 进行对比,确定为对应的氧化物晶体,与 XRD 结果一致。

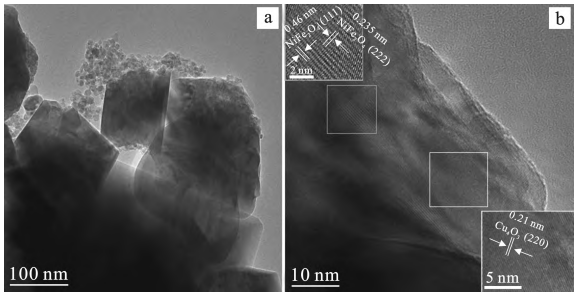
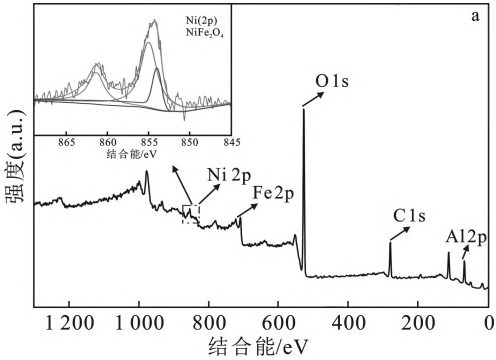


图6 Cu-Ni/FA 的 TEM 图

Fig. 6 TEM image of Cu-Ni/FA catalyst

2.2.4 XPS 分析 在图 7 XPS 测试结果中可以看出 6 种不同的特征峰,表明催化剂表面含有 Ni、Cu、Fe、O、Al、Cl 6 种元素。由图 7a 可知,Ni 2p 经分峰拟合后在结合能 853.99,861.33,854.96 eV 处出现特征峰与 NiFe₂O₃ 相符^[14]。由图 7b 可知,Cu 元素拟合后结合能出现在 934.5,932.90 eV 对应的是 Cu²⁺、Cu⁺,同时在结合能比 Cu²⁺ 主峰高 7.19 eV 处有卫星峰出现^[15]。



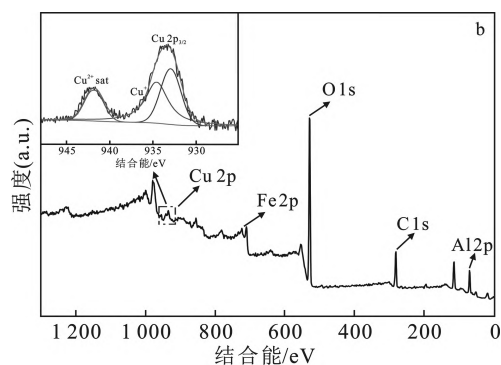


图 7 Cu-Ni/FA 催化剂的 XPS 图谱
Fig. 7 XPS test of the Cu-Ni/FA catalyst
a. Ni 2p; b. Cu 2p

2.3 催化剂性能研究

2.3.1 初始 pH 对 COD 的影响 由图 8 可知,当 pH 值升至 7 时不仅加速了溶液体系中 OH^- 浓度的增多,还导致臭氧在 OH^- 作用下产生更多的羟基自由基^[16],此时反应速率常数由 0.006 79 增加到 0.008 84。但是当 pH 继续增加时,一方面过量的 $\cdot\text{OH}$ 会产生猝灭效应^[17],降低对有机物的处理效果;另一方面会影响催化剂表面羟基密度,所以反应速率常数并未增加。由此,臭氧催化氧化体系中最佳初始 pH 为 7。

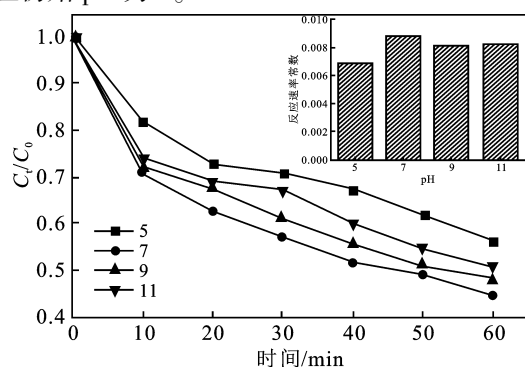


图 8 初始 pH 对 COD 去除的影响
Fig. 8 Effect of initial pH on COD removal

2.3.2 催化剂投加量对 COD 的影响 催化剂投加量对 COD 去除的影响见图 9。

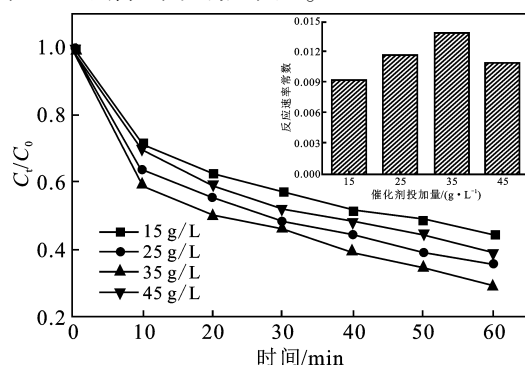


图 9 催化剂投加量对 COD 去除的影响
Fig. 9 Effect of catalyst dosage on COD removal

由图 9 可知,当催化剂由 15 g/L (55.5%) 增加到 35 g/L (70.9%) 时, COD 去除率上升,溶液反应速率常数由 0.009 21 增加到 0.013 78。当催化剂增加到 45 g/L 时, COD 去除率和反应速率常数均有

所下降。这是因为当催化剂投加量达到饱和值时,继续增加会降低体系中气液传递效率,导致催化剂与臭氧之间的有效接触^[18-19],从而降低臭氧氧化效应。因此,最佳臭氧投加量为 35 g/L。

2.3.3 臭氧浓度对 COD 的影响 在溶液 pH 为 7, 催化剂投加量 35 g/L 时,调节臭氧浓度。由图 10 可知,臭氧投加量由 5 mg/L 上升至 10 mg/L 时,溶液反应速率常数由 0.011 增加至 0.013, COD 去除率由 50% 上升至 70% 且达到最大。继续增加会导致体系内因 O_3 过多发生猝灭效应,活性物质数量下降^[20],导致 COD 去除率下降的同时也造成资源的浪费。所以,臭氧最佳浓度为 10 mg/L。

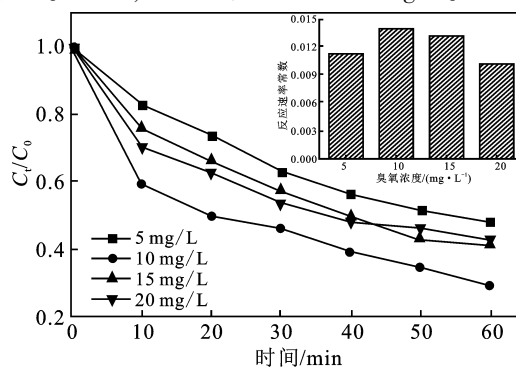


图 10 臭氧浓度对 COD 去除的影响
Fig. 10 Effect of ozone dosage on COD removal

2.3.4 催化剂抗脱落性能及稳定性测试 图 11 为连续超声条件下 Cu-Ni/FA 催化剂的脱落率情况及相对应的 COD 去除效果图。

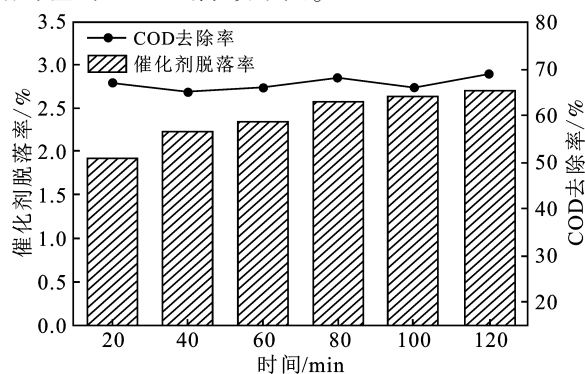


图 11 催化剂脱落率及稳定性曲线
Fig. 11 Catalyst shedding rate and corresponding COD removal rate

由图 11 可知,在最初 60 min 内,催化剂的脱落率呈上升趋势,一方面由于混合氧化物催化剂是典型的脆性材料抗冲击能力差^[21],另一方则是因为催化剂采用滚动造粒法制备,最外层粘黏性不够^[22],而催化剂内层随着转动时间的延长,一层一层紧密压实不易脱落,所以随着反应时间的延长,脱落率逐步趋于稳定,120 min 相比 100 min 时脱落率仅上升 0.068%。此外,对每次超声之后的 Cu-Ni/FA 催化剂进行催化臭氧氧化实验, COD 的去除率在 65% ~ 69%,表明该催化剂具有良好的抗脱落性能及稳定性性能的同时也验证了催化剂层层催化的可能性。

3 结论

采用滚动造粒法制备的球形 MMO 臭氧催化剂 Cu-Ni/FA 对维 C 制药废水具有良好处理效果且易于回收。Cu-Ni/FA 催化臭氧氧化废水的最佳工艺参数为:pH = 7, 催化剂投加量为 35 g/L, 臭氧浓度为 10 mg/L。在此条件, 废水的 COD 去除率为 70%。催化剂脱落率在超声 120 min 后稳定在 2.724%, 每次超声处理后的催化剂进行催化臭氧氧化实验, 相应的 COD 去除率为 65% ~ 69%。该催化剂验证了层层催化的可能, 具有良好的催化稳定性, 可用于工业化生产。

参考文献:

- [1] 王大勇, 陈武, 梅平. 制药废水处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2011, 40(12): 2202-2205.
- [2] 王祥清, 孙自谦, 周新宇, 等. UASB + HTO 工艺处理维生素 C 废水工程实例[J]. 工业水处理, 2019, 39(6): 100-103.
- [3] 李海松, 毛圣捷, 王敏, 等. 非均相 Fenton 催化剂深度处理维生素 C 废水的试验[J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1391-1395.
- [4] 李颖. 周期转向电凝聚法处理维生素 C 废水的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [5] 王晓辉, 刘冬芹, 胡小兵. 混凝法深度处理维生素 C 废水的脱色研究[C]. 北京: 中国农业大学出版社, 2012: 1771-1776.
- [6] 韩永辉, 周淋友, 岳琳, 等. Cu-Co/ γ -Al₂O₃ 催化臭氧氧化深度处理维生素废水研究[J]. 应用化工, 2023, 52(5): 1420-1425.
- [7] HE Y, WANG L, CHEN Z, et al. Novel catalytic ceramic membranes anchored with MnMe oxide and their catalytic ozonation performance towards atrazine degradation[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 648: 120362.
- [8] 陈蕊, 刘春, 杨旭, 等. 臭氧氧化法预处理工业废水研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(4): 1168-1173.
- [9] GAWANDE M B, PANDEY R K, JAYARAM R V. Role of mixed metal oxides in catalysis science-versatile applications in organic synthesis[J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2(6): 1113-1125.
- [10] 胡映明, 王盼新, 付丽亚, 等. 不同制备方法对铝基催化剂臭氧催化氧化的效果研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(11): 2559-2567.
- [11] 李荣柱, 马艳红, 卢成. BET 法测定氧化铝比表面积的研究[J]. 轻金属, 2020(9): 13-16.
- [12] 周欢喜, 王鑫, 罗胜耘, 等. 介孔结构 CeO₂ 对丙酮的敏感响应研究[J]. 分析试验室, 2023, 42(6): 711-716.
- [13] 徐青松. 负载型催化剂催化臭氧降解二氯芬酸[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2021.
- [14] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2717-2730.
- [15] XU J F, JI W, SHEN Z X, et al. Preparation and characterization of CuO nanocrystals[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 147(2): 516-519.
- [16] BUFFLE M, SCHUMACHER J, MEYLAN S, et al. Ozonation and advanced oxidation of wastewater: Effect of O₃ dose, pH, DOM and HO·-scavengers on ozone decomposition and HO· generation[J]. Ozone: Science & Engineering, 2006, 28(4): 247-259.
- [17] LUO Z, WANG D, ZENG W, et al. Removal of refractory organics from piggery bio-treatment effluent by the catalytic ozonation process with piggery biogas residue biochar as the catalyst[J]. Science of the Total Environment, 2020, 734: 139448.
- [18] HALEH M, GHOLAMREZA M, MEGHDAD K, et al. Development of a magnetic Ce-Zr bimetallic MOF as an efficient catalytic ozonation mediator: Preparation, characterization, and catalytic activity[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 315: 123670.
- [19] 高明龙, 夏立全, 陈贵锋, 等. 臭氧催化氧化深度处理亚麻生产废水实验研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(6): 100-102.
- [20] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L. Fe₃O₄/Multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, 13: 483-492.
- [21] WU D, LI Y, ZHANG J, et al. Effects of the number of testing specimens and the estimation methods on the Weibull parameters of solid catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(24): 7035-7044.
- [22] 刘瑶瑶, 马潇, 程益波, 等. 催化剂成型影响因素的研究进展[J]. 浙江化工, 2021, 52(2): 9-13.