

Mn-Ce/Al₂O₃催化剂臭氧催化氧化深度处理漂染废水探析

李婉梅

(泉州市丰泽环境监测站, 福建 泉州 362000)

摘要: 针对某漂染企业生化出水提标改造的需求, 以活性氧化铝为载体, 以Mn为活性组分并掺杂稀土元素Ce构建复合催化剂, 臭氧催化氧化深度处理漂染废水。实验结果表明, 分散红模拟废水, COD_{Cr}为300 mg/L、废水体积为1 L时, 活性组分Mn占催化剂总质量浓度的10%, 催化剂投加量为10 g/L, 臭氧浓度为250 mg/L, 臭氧流量为50 mL/min, 臭氧催化氧化60 min后, 废水中COD_{Cr}、TOC的去除率分别为98.4%、97.1%。采用Mn-Ce/Al₂O₃催化剂臭氧催化氧化法深度处理实际漂染废水, 出水的COD_{Cr}均低于50 mg/L, 达到企业废水深度处理的要求。

关键词: Mn-Ce/Al₂O₃; 臭氧; 催化氧化; 漂染废水

中图分类号: TS5 **文献标志码:** A **DOI:** 10.20025/j.cnki.CN10-1679.2023-24-08

Study on Advanced Treatment of Bleaching and Dyeing Wastewater by Mn-Ce/Al₂O₃ Ozone Catalytic Oxidation

Li Wanmei

(Quanzhou Fengze Environmental Monitoring Station, Quanzhou 362000, China)

Abstract: In order to meet the need of the water standard improvement for upgrading dye wastewater after biochemical treatment, the dye wastewater was treated by catalytic ozonation with activated aluminium oxide as carrier, Mn as active component with the doping of rare earth element Ce as ozone catalytic oxidation of composite catalyst. Treatment results of disperse red-simulated water showed that the removal rate of COD_{Cr} and TOC could reach 98.4% and 97.1% respectively after 60 min reaction, when the concentration of disperse red and COD_{Cr} was 300 mg/L, the volume of wastewater was 1 L, the active component Mn accounted for 10% of the total mass concentration of the catalyst, the catalyst dosage was 10 g/L, the ozone concentration was 250 mg/L and the ozone flow rate was 50 mL/min. Using ozone catalytic oxidation with Mn-Ce/Al₂O₃ catalyst to treat deeply actual dye wastewater, the effluent concentration of COD_{Cr} is less than 50 mg/L in continuous operation, meeting the enterprises requirements in deep treatment.

Key words: Mn-Ce/Al₂O₃; ozone; catalytic oxidation; bleaching and dyeing wastewater

引言

漂染废水组分复杂、有机污染物浓度和色度高, 是较难处理的有机废水之一。漂染废水采用传统的污水处理方法, 如混凝-絮凝法、吸附-吸收法、离子交换法、生化处理法等处理后仍难以达到废水排放标准, 还需要进一步利用高级氧化技术(Advanced Oxidation Process, AOPs)进行深度处理^[1], 如电催化氧化法、臭氧氧化法、芬顿或电芬顿法等被提出用于降解有机物的处理。其中, 臭氧氧化法因不会产生二次污染而极具应用潜力, 其氧化本质是反应生成的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)具有强氧化性^[2]。然而, $\cdot\text{OH}$ 的浓度容易受污染物及反应条件的改变而被消耗, 导致单纯的臭氧氧化技术难以实现有机物的彻底矿化^[3]。

近年来, 在臭氧氧化法基础上, 引入非均相催化剂构建高效的臭氧催化氧化技术, 是进一步提高难降解有机物氧化的一种思路, 该技术将臭氧吸附于非均相催化剂表面的活性位点, 通过催化作用产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 既能高效氧化有机物又能回收催化剂, 因而引起相关研究者的关注^[4]。张轩^[5]等通过喷涂成

膜技术将TiO₂/MnO₂催化剂负载于平板式陶瓷膜表面, 研制成反应性陶瓷膜(TiO₂/MnO₂-CM), 其催化臭氧氧化降解罗丹明B废水的效果远高于空白膜。一般非均相催化剂, 加入金属离子作为活性组分, 如Cu、Mn、Mg等提高催化作用, 但金属离子在污水处理过程容易溶出, 因而降低了催化剂的使用寿命, 并造成了二次污染^[6-7]。由于稀土元素Ce能产生更多的表面空位, 有利于提高催化剂的活性与稳定性, 因此被提出用于强化非均相催化剂。张瀚文等^[1]通过混合法制备Mn-Cu-Ce复合催化剂, 对染料废水进行臭氧催化氧化深度处理, 在中试实验中, 催化剂连续重复使用半个月后, COD_{Cr}的去除率稳定在72%以上, 苯胺去除率稳定在95%以上, 出水COD_{Cr}为65~75 mg/L, 稳定达到了行业排放标准。

本文以Mn为活性组分并掺杂稀土元素Ce构建复合催化剂, 催化臭氧氧化法深度处理漂染废水。以龙盛分散红模拟漂染废水, 探讨臭氧催化氧化法去除废水中COD_{Cr}和TOC的效果, 确定最佳工艺参数, 并考察废水实际处理过程中臭氧催化氧化工艺的稳定性, 为该技术深度处理漂染废水提供技术依据。

作者简介: 李婉梅(1984-), 女, 本科, 工程师, 研究方向: 环境监测。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验采用的活性球状氧化铝 Al_2O_3 、氧化锰 MnO_2 、龙盛分散红、硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等试剂均为分析纯，实验用水均为自制去离子水。

1.2 $\text{Mn-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备

首先制备 Ce -活性氧化铝载体：将一定量的活性氧化铝作载体浸渍在8 wt%的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中，并在30 °C下恒温下振荡6 h，待吸附饱和后静置倒掉上清液，抽滤并用蒸馏水洗涤，并转移到102 °C的真空干燥箱中干燥12 h除去水分，随后转移到300 °C的管式炉氮气氛围中焙烧3 h，制得 $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$ 载体。以 MnO_2 为活性组分，与 $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$ 按照一定的质量配比加水混合制成均匀球体，随后在氮气气氛下，在500 °C管式炉高温中焙烧3 h，制得 $\text{Mn-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[1]。

1.3 臭氧催化氧化实验

实验采用的臭氧催化氧化工艺如图1所示。以龙盛分散红染料配置模拟漂染废水，模拟废水 COD_{Cr} 为300 mg/L，反应器内废水量为1 L；氧气钢瓶释放出 O_2 ，经流量计控制后进入臭氧发生器，产生的臭氧进入催化氧化反应器，在 $\text{Mn-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂作用下催化氧化反应器中的废水，尾气中多余的臭氧用碘化钾溶液吸收后排放。实验通过模拟废水 COD_{Cr} 和TOC的去除率来评价催化氧化能力，其中 COD_{Cr} 采用5B-3C型COD快速测定仪进行测定，TOC采用TOC-L型TOC/TN快速分析仪乾坤行测定。每组实验重复3次，取平均值。

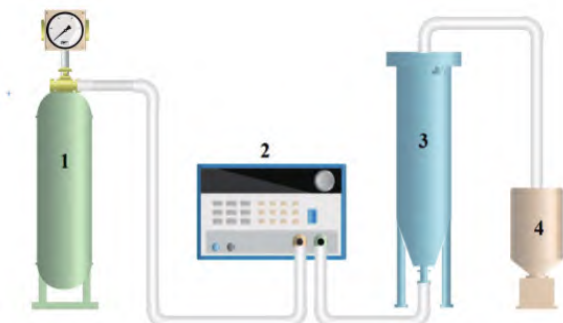


图1 臭氧催化氧化工艺图

(1. 氧气钢瓶；2. 臭氧发生器；3. 反应器；4. 尾气净化装置)

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mn-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂臭氧催化氧化法的工艺条件优化

2.1.1 催化剂组成及投加量对臭氧催化氧化效果的影响

在实验过程中，控制臭氧流量为50 mL/min，臭氧浓度为200 mg/L，考察催化剂投加量为10 g/L，催化剂中不同 MnO_2 质量浓度下（0，5%，10%，15%，20%），臭氧催化氧化处理1 L废水的 COD_{Cr} 、TOC去除效果，实验结果见图2。

由图2可知， COD_{Cr} 和TOC的去除率随着催化剂中 MnO_2 质量浓度的增加而加快。反应60 min后，各种 MnO_2 浓度催化剂对 COD_{Cr} 去除率均超过90%，但TOC去除效果差异比较明显，TOC的最终去除率随着 MnO_2 浓度的增加而增加。不添加 Mn 活性组分的 $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体，联合臭氧反应60 min后，废水的TOC去除率仅为42.0%，添加10 wt% MnO_2 体系的TOC去除率达到96.5%，继续增加 MnO_2 浓度，对TOC去除率的提升不明显。这是因为单一的 $\text{Ce}/$

Al_2O_3 载体联合臭氧后，由于载体吸附、 Ce 的催化作用以及臭氧的氧化，能氧化染料分散红，但由于氧化能力有限而无法实现彻底矿化，因而 COD_{Cr} 的去除率高而TOC去除率仅为42.0%。添加 MnO_2 后， Mn^{2+} 可与 O_3 反应生成水合氧化锰，攻击染料分子并加速其降解，从而表现出高效的TOC去除率^[8]。本实验活性组分 Mn 的最佳质量浓度选为10%。

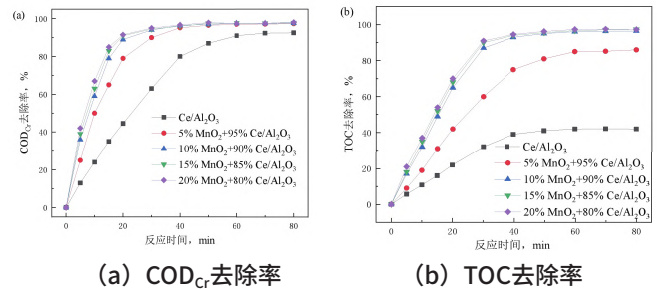


图2 MnO_2 含量对臭氧催化氧化处理分散红效果的影响

当臭氧流量为50 mL/min，臭氧浓度为200 mg/L，活性组分 Mn 占催化剂总质量浓度的10%时，考察不同催化剂投加量时（0，5，10，15，20 g/L），催化氧化60 min后废水TOC的去除效果如图3所示。

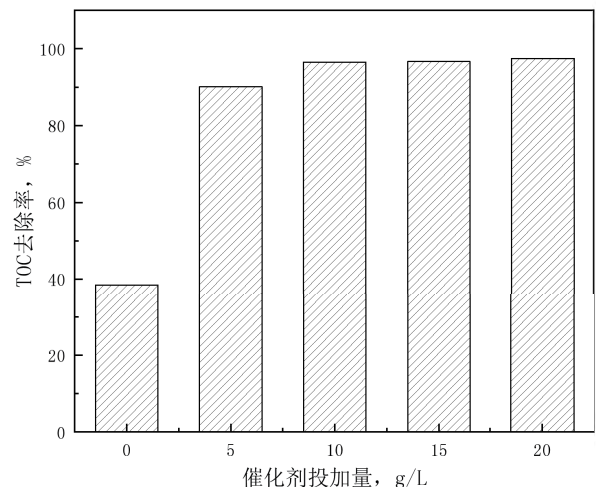


图3 催化剂投加量对TOC去除效果的影响

从图3可知，随着催化剂投加量的增加，TOC去除率不断提高，这是因为增加催化剂的投加量，可以增加水中的水合氧化锰、羟基自由基的含量，从而促进有机物的矿化。催化剂投加量超过10 g/L后，TOC去除率的增加幅度减小，这是因为过量的催化剂会使强氧化剂过量，而废水中的有机物有限，所以无法发挥多余催化剂的催化氧化效果，所以在此实验条件下，最佳的催化剂投加量为10 g/L。

2.1.2 臭氧浓度和臭氧流量对臭氧催化氧化效果的影响

在催化剂投加量为10 g/L、活性组分 Mn 占催化剂总质量浓度10%的实验条件下，考察不同臭氧浓度（100，150，200，250，300 mg/L）和臭氧流量（30，40，50，60，70 mL/min）对催化氧化效果的影响。为了更好地比较不同条件下的差异，仅对比反应30 min后废水中 COD_{Cr} 的去除情况，如图4所示。

从图4可知, 废水 COD_{Cr} 的去除率随着臭氧浓度、臭氧流量的增加而增加。当臭氧浓度超过250 mg/L, 臭氧流量超过50 mL/min时, 废水经过臭氧催化氧化30 min后, 其 COD_{Cr} 去除率已高达95.2%, 继续增加臭氧流量及臭氧浓度对废水 COD_{Cr} 去除率的提升不明显。本实验最佳的臭氧浓度为250 mg/L, 臭氧流量为50 mL/min。

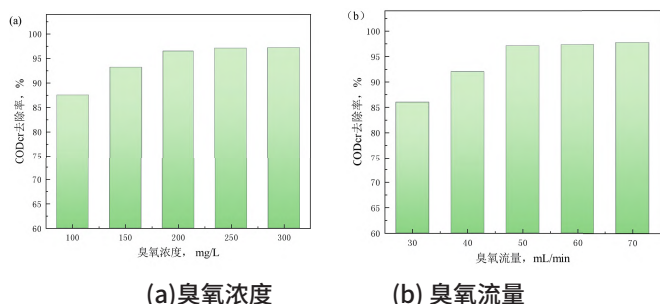


图4 臭氧浓度及流量对 COD_{Cr} 去除率的影响

2.2 不同实验条件下分散红废水的 COD_{Cr} 去除率

在臭氧浓度为250 mg/L、臭氧流量为50 mL/min、催化剂投加量为10 g/L、活性组分Mn占催化剂总质量浓度的10%、反应时间为30 min情况下, 分别测试单独臭氧、单独催化剂Mn-Ce/ Al_2O_3 、催化剂Ce/ Al_2O_3 +臭氧、催化剂Mn-Ce/ Al_2O_3 +臭氧等4种实验条件下, 分散红模拟废水 COD_{Cr} 的去除效果, 实验结果如图5所示。

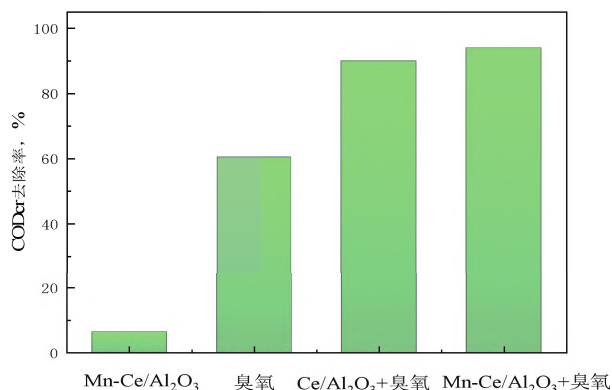


图5 不同实验条件下分散红废水的 COD_{Cr} 去除率

由图5可知, 催化剂Mn-Ce/ Al_2O_3 有一定的吸附能力, 单独使用催化剂时废水 COD_{Cr} 的去除率约为6.4%; 单独使用臭氧氧化时废水 COD_{Cr} 的去除率为60.5%; 臭氧催化氧化的 COD_{Cr} 去除率最高, 特别是Mn-Ce/ Al_2O_3 复合催化剂+臭氧氧化的条件下, COD_{Cr} 的去除率达到94.0%, 去除效果超过单独使用催化剂吸附与单独臭氧氧化的总和, 说明臭氧催化氧化具有明显的优势, 有更强的污染物去除效果。

2.3 实际漂染废水深度处理效果

取泉州市某漂染企业的生化出水水样, 废水 COD_{Cr} 为250~400 mg/L、pH值为6.5~6.8, 企业生产用染料组分主要有龙盛分散红、分散黑等。每天取1 L该种废水, 进入臭氧催化氧化装置, 在最优实验条件下, 即活性组分Mn占催化剂总质量浓度的10%, 催化剂投加量为10 g/L, 臭氧浓度为250 mg/L, 臭氧流量为50 mL/min, 反应为60 min时, 测定进出反应器废水的

COD_{Cr} 值, 并通过 COD_{Cr} 的去除率评价臭氧催化氧化法的稳定性及其深度处理实际漂染废水的可行性, 结果如图6所示。经过10天实验测试, 出水的 COD_{Cr} 值均低于50 mg/L, 废水 COD_{Cr} 每日去除率保持在85%以上, 说明Mn-Ce/ Al_2O_3 复合催化剂在利用臭氧催化氧化技术处理废水时具有很好的稳定性, 并且能够保持高效的污染物降解能力。

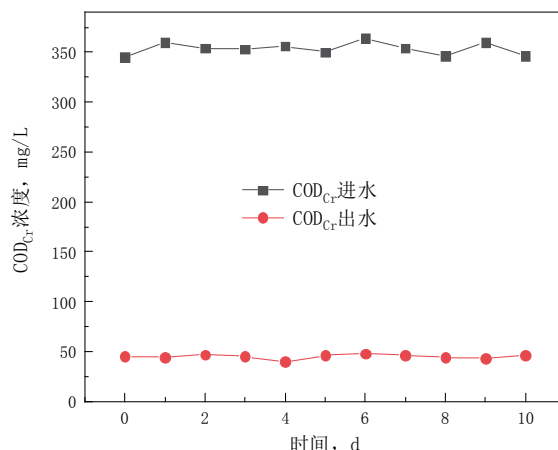


图6 漂染废水深度处理连续实验

3 结论

本文以活性氧化铝为载体, 以Mn为活性组分并掺杂稀土元素Ce构建Mn-Ce/ Al_2O_3 复合催化剂, 用于催化臭氧氧化法深度处理漂染废水。当分散红模拟废水 COD_{Cr} 浓度为300 mg/L, 废水体积1 L时, 最佳工艺条件是活性组分Mn占催化剂总质量浓度的10%, 催化剂投加量为10 g/L, 臭氧浓度为250 mg/L, 臭氧流量为50 mL/min。臭氧催化氧化60 min后, 废水的 COD_{Cr} 去除率为98.4%, TOC去除率为97.1%, 其对 COD_{Cr} 的去除率远高于单独催化剂、单独臭氧氧化工艺。利用该体系深度处理实际漂染生化出水, 连续测试10天, 出水的 COD_{Cr} 值均低于50 mg/L, COD_{Cr} 的每日去除率保持在85%以上, 说明该体系的臭氧催化氧化法能够稳定、深度地处理漂染废水。

参考文献:

- [1]张瀚文, 谢婧怡, 李苗苗, 等. Mn-Cu-Ce复合催化剂高效催化臭氧氧化深度处理印染废水[J]. 天津科技大学学报, 36 (5), 48-53+74.
- [2]孙志强, 袁东, 韩广业, 等. 臭氧处理分散染料生产废水的效率与机理研究[J]. 工业水处理, 2020, 40 (1): 29-32.
- [3]TURHAN K, DURUKAN I, OZTURKCAN S A, et al. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone[J]. Dyes and pigments, 2012, 92 (3): 897-901.
- [4]田鹏飞, 盛依依, 孙杨, 等. Cu/ Al_2O_3 催化剂用于 H_2O_2 分解生成羟基自由基的效率[J]. 化工学报, 2018, 69 (11): 4 713-4 721.
- [5]张轩, 张贤明, 陈鹏, 等. 喷涂法负载 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 陶瓷膜催化臭氧氧化降解染料废水[J]. 环境化学, 2024, 43 (4): 1-12.
- [6]孙磊, 陈大扬, 张鹤清, 等. 非均相Fenton处理有机磷农药污染场地抽出地下水效能及影响因素[J]. 环境工程, 2022, 40 (9): 89-95.
- [7]李树庭, 许振良, 黄婕, 等. 臭氧非均相氧化处理含酚废水效能的研究[J]. 高校化学工程学报, 2019, 33 (5): 1 232-1 239.
- [8]吴鑫明, 安浩, 赵俊宇, 等. Fe/Mn-PAC催化剂的制备及其催化臭氧氧化降解活性艳蓝KN-R性能[J]. 环境工程, 2023, 41 (4): 32-39.