



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

$Mn-Co-Ce/\gamma-Al_20_3$ 臭氧催化氧化奶牛养殖废水及其机理

陈舒棋, 宋卫锋, 丘通强, 黄恒新, 杨佐毅, 仇一帆, 白晓燕

引用本文:

陈舒棋, 宋卫锋, 丘通强, 黄恒新, 杨佐毅, 仇一帆, 白晓燕. Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃臭氧催化氧化奶牛养殖废水及其机理[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(4): 868-877.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1159

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

球磨法合成钒基催化剂及其催化生物质制备甲酸

覃潇雅,李佳璐,丁永祯,申锋 农业环境科学学报. 2021, 40(1): 211-218 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0863

不同生育期臭氧熏蒸对水稻光合作用及生长的影响差异

付娆,尚博,张国友,冯兆忠 农业环境科学学报.2021,40(10):2066-2075 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0139

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子旸,徐敏,伍钧 农业环境科学学报.2021,40(4):876-883 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123

种植年限对京郊设施菜地温室气体排放的影响

王学霞, 张磊, 张卫东, 倪小会, 王甲辰, 曹兵, 刘东生 农业环境科学学报. 2021, 40(7): 1601-1610 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1276

作物-鱼共作对淡水养殖系统N₂O排放的影响

鲍婷, 王梦杰, 吴俊男, 刘耀斌, 李凤博, 冯金飞, 方福平 农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1344-1353 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1367



关注微信公众号,获得更多资讯信息

农业环境科学学报 Journal of Agro-Environment Science

陈舒棋, 宋卫锋, 丘通强, 等. Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃臭氧催化氧化奶牛养殖废水及其机理[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(4): 868-877.

CHEN S Q, SONG W F, QIU T Q, et al. Catalytic ozonation of dairy wastewater using Mn–Co–Ce/γ–Al₂O₃ and its mechanism[J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2022, 41(4): 868–877.



━专家/团队介绍=



宋卫锋,男,1972年10月出生,工学博士,教授。2001年至今在广东工业大学环境科学与工程学院从 事水污染控制和资源综合利用领域的教学和科研工作。广东省有色金属产学研创新联盟专家委员会 委员,广东省及广州市、佛山市、东莞市的科技、环保、工信、发改等部门专家, Journal of Hazardous Materials、Science of the Total Environment、Chemosphere、《环境科学学报》《中国环境科学》和《农业环境科学学 报》等期刊审稿人。近年承担广东省重大科技专项、广东省循环经济专项和广东省自然科学基金等科 研项目近10项,承担企业委托的科研项目50余项。在国内外著

名期刊 Science of the Total Environment、Chemosphere、

《中国环境科学》和《环境科学学报》等发表论文80余篇,申请国家发明专利10项,授权7项。

课题组成员中教授2人,副教授2人,研究生近20人,主要致力 于臭氧催化氧化高效催化剂的研制及应用、微生物 EPS 重金属生物 吸附剂性能调控和工业固废基地聚合物合成及应用等方面的研究。



Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃臭氧催化氧化奶牛养殖废水及其机理

陈舒棋1, 宋卫锋1*, 丘通强2, 黄恒新2, 杨佐毅1, 仇一帆1, 白晓燕1

(1.广东工业大学环境科学与工程学院,广州 510006;2.广州华美牛奶有限公司,广州 510940)

摘 要:奶牛养殖废水中因存在难生化降解有机物而难以处理。本研究采用浸渍法制备了一种三元催化剂(Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃),以经三级好氧处理后的奶牛养殖废水为对象,探究了催化剂的焙烧温度和焙烧时间、催化反应时间、pH、臭氧投加量和催化剂用量等对臭氧催化氧化的效果及其影响。结果表明,Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃用量为15g·L⁻¹、pH=9、臭氧投加量为12.5 mg·L⁻¹・ min⁻¹、反应时间30 min时,COD₆-去除率达到50%左右。XRD、SEM、BET和XPS对催化剂的表征表明,金属氧化物可成功负载在 球状γ-Al₂O₃上且高度分散。循环试验表明,催化剂在5次循环后仍保持了较高的活性,催化剂稳定性较好。活性氧淬灭试验表 明,体系中可以生成O₂·、HO·、¹O₂,且¹O₂起主导作用。

关键词:Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃催化剂;臭氧催化氧化;奶牛养殖废水;活性氧物种

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)04-0868-10 doi:10.11654/jaes.2021-1159

Catalytic ozonation of dairy wastewater using Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃ and its mechanism

CHEN Shuqi¹, SONG Weifeng^{1*}, QIU Tongqiang², HUANG Hengxin², YANG Zuoyi¹, QIU Yifan¹, BAI Xiaoyan¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Huamei Milk Co., Ltd., Guangzhou 510940, China)

收稿日期:2021-10-08 录用日期:2021-12-23

作者简介:陈舒棋(1996一),女,广东罗定人,硕士研究生,从事臭氧催化氧化技术研究。E-mail:418513418@qq.com

^{*}通信作者:宋卫锋 E-mail:weifengsong@gdut.edu.cn

基金项目:广东自然科学基金项目(2021A1515010558)

Project supported : The Natural Science Foundation of Guangdong Province , China (2021A1515010558)

869

Abstract: Certain organic compounds are hardly biodegradable in dairy wastewater, rendering it difficult to treat. In this study, a ternary catalyst (Mn-Co-Ce/ γ -Al₂O₃) was prepared using an impregnation method. By selecting tertiary aerobic dairy wastewater as the treatment object, the effects of roasting temperature, roasting time, catalytic reaction time, pH, ozone dosage, and catalyst dosage on the catalytic oxidation effect were investigated. The results showed that the removal rate of COD_{cr} reached approximately 50% in 30 min under optimal reaction conditions : catalyst dosage of 15 g·L⁻¹, pH=9, and ozone dosage of 12.5 mg·L⁻¹·min⁻¹. The catalysts were characterized via XRD, SEM, BET, and XPS, which showed that the metal oxides were successfully supported on spherical γ -Al₂O₃ and highly dispersed. A cycle test was performed and showed that the catalyst maintained high activity even after 5 cycles, indicating its good stability. Reactive oxygen quenching revealed that O₂⁻, HO·, and ¹O₂ could be generated in the system, while ¹O₂ plays a dominant role. **Keywords** : Mn-Co-Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst; catalytic ozonation; dairy wastewater; reactive oxygen specy

随着规模化、集中式的畜禽养殖业的迅猛发展, 畜禽养殖废水已成为继工业废水和生活污水之后的 第三大污染源^[1]。畜禽废水是一类高有机物含量、高 氨氮、高悬浮物的复杂废水,处理难度较高^[2]。传统 工艺方法一般适用于大部分畜禽废水的处理,例如 广东某奶牛养殖场废水采用传统的"厌氧+好氧+化 学氧化+氧化塘"的工艺流程,但好氧出水中COD_G 和色度仍很高,呈红褐色,后续化学药剂用量和成本 较高,因此有必要研究更有效的成本较低的替代 技术。

近年来,高级氧化法得到了广泛的关注。相比物 理及化学方法,高级氧化法降解有机物速率更快,能 有效地将有机物矿化,有利于后续的生物处理。高级 氧化法包括臭氧氧化、臭氧结合过氧化氢(O₃/H₂O₂)、 臭氧催化氧化(O₃/催化剂)、UV/H₂O₂、Fenton(Fe²⁺/ H₂O₂)和光芬顿工艺(Fe²⁺/H₂O₂/H₂O₂/UV)等,各种方法 均已成功用于废水处理^[3],其中臭氧催化氧化法一般 不需要调节原水的pH,且不增加盐分,具有明显的优 势。相对于均相催化剂,非均相催化剂具有较强的分 离回收能力和高效经济的优点,具有良好的应用潜 力^[4-6]。

近年来 Al₂O₃因其低成本、高表面积、中孔度、高 稳定性和路易斯酸位点多等优点,被广泛用作催化剂 的载体^[7]。ZHAO等^[8]制备了 Mn-Cu-Ce/Al₂O₃催化剂 并应用于煤化工废水的臭氧催化氧化处理中,结果表 明 Mn-Cu-Ce/Al₂O₃催化剂的加入使 TOC 去除率提高 31.6%。CHEN等^[9]制备了 Mn-Fe-Cu/Al₂O₃催化剂,用 于炼油厂废水预处理,与单独臭氧氧化相比,Mn-Fe-Cu/Al₂O₃对 COD 的去除率提高了 32.7%。一系列研究 均表明 Al₂O₃负载三元金属催化剂的加入可以显著增 强臭氧催化氧化处理的效果。李家耀等^[10]制备了 Mn-Fe-Ce/γ-Al₂O₃,用于臭氧催化氧化奶牛养殖废 水,结果表明,其有效提高了奶牛养殖废水的可生化 性。Co作为多价氧化态的存在可以增强催化活性且 不容易浸出^[11-13],其具有较强的电子转移能力^[14-15],有 利于增强催化活性。有研究表明 Co 和 Ce 的相互作 用使得其具有高还原性和氧迁移率,能够增加氧化还 原性能,有利于催化^[16-20]。因此,推测 Co 可能比 Fe 有 更高的催化活性和稳定性。

本研究将Mn、Co、Ce 3种金属负载于球状γ-Al₂O₃, 得到一种新型颗粒状Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃催化剂,并 应用于实际奶牛养殖废水臭氧催化氧化试验,探究其 对奶牛养殖废水的催化效果,以期为实际应用提供理 论指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

平均值

标准差

204

16.50

试验所用硝酸锰溶液[50% Mn(NO₃)₂]、硫酸亚铁 铵[Fe(NH₄)₂·(SO₄)₂·6H₂O]、钼酸铵[(NH₄)₂MoO₄· 4H₂O]、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O)、硫酸铝钾 [KAl(SO₄)₂·12H₂O]、氢氧化钠(NaOH)、喹啉均为阿拉 丁公司生产的分析纯级产品;硝酸钴(CoN₂O₆· 6H₂O)、硝酸铈(CeN₃O₉·6H₂O)、硫酸汞(HgSO₄)和硫 酸银(Ag₂SO₄)均为麦克林公司生产的分析纯级产 品;重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)为天津大茂公司生产的分析 纯级产品;甲醇为麦克林公司生产的色谱纯产 品;γ-Al₂O₃小球(粒径 2 mm)为商用产品。试验用 水为广东某奶牛养殖场废水处理系统三级好氧出 水,水质情况见表1。

表1 三级好氧出水的水质情况

Table 1 Tertiary aerobic effluent water quality index 化学需氧量 氨氮 总磷 色度 项目 CODc/ Ammonia/ TP/ pН Chroma Item $(\,mg\!\boldsymbol{\cdot} L^{\scriptscriptstyle -1})$ $(\,mg\boldsymbol{\cdot} L^{\text{--}1})$ $(mg \cdot L^{-1})$ 200~230 6.32~6.59 8.60~8.87 范围 480~512 50~57

53 90

2.43

6.45

0.14

8.70

0.09

www.aer.org.cn

496

14.20

1 CER 870

1.2 试验装置

试验装置见图1,主要由臭氧发生器(广州创环 CH-ZTW5G,臭氧产量5g·h⁻¹)、反应器、回流装置和 尾气收集装置构成。反应器为容积3L的圆柱形有 机玻璃容器,回流装置内配置潜水泵一台,与反应器 组成循环装置,反应器下端安装曝气头。

1.3 催化剂表征

采用扫描电子显微镜(Zeiss Gemini 300)观察催 化剂的微观结构特征;采用全自动比表面积与孔隙度 分析仪(麦克2460)在氮气吸附的条件下测定比表面 积、孔体积和孔径;催化剂的晶态结构使用X射线衍射 仪(日本理学Ultima Ⅶ型)进行分析;采用XPS(Thermo-Fisher,Thermo Scientific K-Alpha+)表征催化剂的表面 元素组成;使用标准酸碱滴定法确定零电荷点pH_{pe}^[21]。

1.4 试验方法

催化剂制备:称取100gγ-Al₂O₃小球,将其加入 硝酸锰、硝酸钴、硝酸铈的混合前驱液中,其中Mn、 Co、Ce占载体的质量分数分别为2%、1%、2%。将上 述溶液放到温度为30℃、180r·min⁻¹的恒温摇床中振 荡12h。振荡完毕后,静置12h。催化剂经过滤和纯 水清洗后于65℃下烘12h,再将其放置于马弗炉中 600℃煅烧4h,制备得Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃。

催化氧化试验:将催化剂放置于反应器内,再注 入一定量的废水,开启潜水泵,臭氧由氧气进入臭氧发 生器制得,待臭氧发生器稳定后,往反应器通入臭氧, 在0、5、10、15、20、30 min时取样,立即滴加数滴硫代硫 酸钠溶液,样品用0.45 μm微孔过滤器过滤,待分析。

淬灭试验:喹啉类物质是奶牛养殖废水中残留的 主要有机物之一,故以喹啉为目标污染物,取1L50 mg·L⁻¹的喹啉溶液于反应器中,并加入一定量的甲醇 (MeOH)、L-组氨酸(L-His)、对苯醌(BQ)以捕获活性 氧物种,通入臭氧,在0、2.5、5、7.5、10、15、20、25 min 时取样,并加入几滴硫代硫酸钠溶液,样品用0.22 μm 有机微孔过滤器过滤,待高效液相色谱分析。

农业环境科学学报 第41卷第4期

1.5 分析方法

采用快速密闭消解法测定 COD_G;采用稀释倍数 法测定色度;采用靛蓝二磺酸钠分光光度法测定液相 臭氧浓度;喹啉的分析采用 HPLC 测定,色谱柱为 C18,流动相为体积比 70:30 的甲醇和水,流速为1 mL·min⁻¹,柱温 40 ℃,紫外检测器的检测波长为 275 nm,保留时间为3 min。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

图 2 为 γ-Al₂O₃和 Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃的 SEM 图 像。图 2(a)和图 2(b)中明显观察到 γ-Al₂O₃表面较 为粗糙,呈疏散的孔隙,内部为片层状褶皱;图 2(c) 和图 2(d)显示,负载了活性金属后,样品的形貌发生 了一定的变化,虽表面依然粗糙,但比起负载前孔隙 变得紧密,内部的片层状减少,其原因一部分可能是 烧结,另一部分可能是金属氧化物填充了表面和内部 的孔隙。这表明金属氧化物成功负载在载体上。

图 3(a)和图 3(b)分别为 γ-Al₂O₃和 Mn-Co-Ce/ γ-Al₂O₃的氮气吸附脱附等温线和孔径分布图。两个 样品均在相对压力 P/P₀为0.4~1.0时形成了闭合的 H2 型滞后环,符合第IV类吸附等温线,表明二者均存在 稳定的介孔结构。结合表2可知,相比于负载金属氧 化物前,Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃的比表面积和孔体积变



1:氧气瓶;2:臭氧发生器;3:钛合金曝气头;4:臭氧催化剂;5:反应柱;6:潜水泵;7:回流装置;8:碘化钾溶液
 1:Oxygen cylinder;2:Ozone generator;3:Titanium aeration head;4:Ozone catalyst;5:Reaction column;
 6:Submersible pump;7:Reflux device;8:KI solution

图 1 试验装置示意图 Figure 1 Schematic diagram of experimental device



2022年4月

(a)和(b)为 γ -Al₂O₃的SEM图,(c)和(d)为Mn-Co-Ce/ γ -Al₂O₃的SEM图 (a) and(b) are the γ -Al₂O₃SEM images,(c) and(d) are the Mn-Co-Ce/ γ -Al₂O₃SEM images



Figure 2 SEM images of y-Al₂O₃ and Mn-Co-Ce/y-Al₂O₃







小了,但孔径反而变大,这是因为金属氧化物占据了 载体的表面和内部。

催化剂的 XRD 图谱如图 4 所示, Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃ 位于 2θ=18.556°、31.081°、37.281°、42.676°、

表 2 γ-Al₂O₃和 Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃的比表面积、孔径和孔容 Table 2 Specific surface area, pore size and volume of γ-Al₂O₃ and Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃

| 样品 Sample | 比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹) | 孔径 Pore diameter/ nm | 孔体积 Pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹) |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------|
| γ -Al ₂ O ₃ | 190.38 | 8.32 | 0.43 |
| $Mn-Co-Ce/\gamma-Al_2O_3$ | 157.82 | 10.20 | 0.42 |



Figure 4 X-ray diffraction spectra of Mn-Co-Ce/y-Al₂O₃

46.334°和67.105°处的衍射峰与γ-Al₂O₃(PDF#29-0063)的(100)、(003)、(200)、(202)、(104)、(214)面吻合,表明Mn、Co、Ce负载并没有改变γ-Al₂O₃的晶体结构。此外,没有发现其他金属氧化物晶体结构,原因可能是金属氧化物在载体上高度分散,该结果与文献[8]类似。

为了进一步确认金属成功负载,用 XPS 对样品进 行了表征。催化剂的 XPS 图谱如图 5 所示。位于 654.0 eV 和642.6 eV 处的 Mn2p峰归属于Mn⁴⁺的 Mn2p_{1/2} 和 Mn2p_{3/2} 跃迁。Mn2p_{3/2}峰可以卷积成两个以 641.4 eV 和 642.56 eV 为中心的峰,分别属于Mn³⁺和 Mn^{4+[22]}。 Co2p 峰由两部分组成,其中 781.8 eV 处为 Co2p_{3/2}, 797.4 eV 处的峰为 Co2p_{1/2},其自旋轨道分裂能差值为 15.6 eV。根据相关文献^[4,23],781.1 eV 处的峰属于 Co²⁺,而在 782.9 eV 的峰属于 Co³⁺。Ce3d 光谱在 879~ 895 eV 和 895~910 eV 处的结合能分别对应于 Ce3d_{3/2} 和 Ce3d_{5/2}。根据相关文献^[8,16],886.5、904.1 eV 处的峰 归因于 Ce³⁺氧化物,882.5、898.6、901.5、906.4、910.1 eV 和 916.2 eV 处的峰与 Ce⁴⁺氧化物相关。由此可以 证明,3种金属均成功负载在载体上。

2.2 最佳制备条件

2.2.1 最佳焙烧温度

焙烧温度的选择是催化剂制备中的关键步骤。 为了探究最佳的焙烧温度,考察了焙烧时间4h、催化



图5 Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃的XPS图谱

Figure 5 XPS spectra of $Mn-Co-Ce/\gamma-Al_2O_3$

剂用量15g·L⁻¹、臭氧投加量为12.5 mg·L⁻¹·min⁻¹条件 下,焙烧温度400、500、600、700 ℃对催化效果的影 响,以单独臭氧为对照组,结果见图6。如图6所示, COD_c的去除率随着焙烧温度的升高呈现先增后减的 趋势,在600 ℃时,催化剂的催化活性最高,温度升至 700 ℃时,催化剂的催化活性反而降低。这是因为硝 酸盐的分解需要达到一定的温度,升高温度有利于硝 酸盐分解成具有活性的金属氧化物,并且较高焙烧温 度能够增强催化剂载体与活性中心之间的相互作用 力,从而进一步增强活性中心在催化剂载体上的分散 度^[24]。但温度过高会导致催化剂烧结,使活性组分在 载体表面团聚,微孔结构堵塞,降低催化剂的表面积, 从而影响催化活性;当焙烧温度过低时,硝酸盐难以 完全分解氧化成金属氧化物^[25]。因此,该催化剂的最 佳焙烧温度为600℃。

2.2.2 最佳焙烧时间

焙烧时间也是制备催化剂过程中影响催化剂活性的重要因素之一,因此进行了制备催化剂的最佳焙烧时间的探究。本试验考察了焙烧温度为600℃、催化剂用量15g·L⁻¹、臭氧投加量为12.5 mg·L⁻¹·min⁻¹条件下,焙烧2、3、4、5h对催化效果的影响,以单独臭氧为对照,结果见图7。如图7所示,随着焙烧时间的



图6 焙烧温度对 Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃臭氧催化氧化的影响 Figure 6 Effects of roasting temperature on Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃ catalytic ozonation



图7 焙烧时间对 Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃臭氧催化氧化的影响 Figure 7 Effects of calcination time on Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃ catalytic ozonation

增加,COD_G去除率逐渐提高,焙烧时间为4h时,COD_G 去除率最大,达到48%左右,但焙烧时间进行至5h 时,COD_G去除率降低至37%左右,催化剂的活性降 低。这可能是由于焙烧时间过长促使催化剂出现烧 结现象,导致催化活性降低^[25]。因此,4h是该催化剂 的最适宜的焙烧时间。

2.3 催化效果影响因素研究

2.3.1 反应时间对催化效果的影响

在反应温度为25℃、初始pH为8.0、催化剂用量 15g·L⁻¹、臭氧投加量为12.5 mg·L⁻¹·min⁻¹的条件下, 进行臭氧催化氧化反应时间对催化效果的影响试验, 以 O_3 和 O_3 +γ-Al₂ O_3 处理为对照试验,结果见图8。如 图8所示,与 O_3 和 O_3 +γ-Al₂ O_3 系统相比, O_3 +Mn-Co-Ce/γ-Al₂ O_3 系统COD_{cr}去除效果有很大的提升。在 O_3 +Mn-Co-Ce/γ-Al₂ O_3 系统的过程中,5 min时去除效 率提升明显,COD_{cr}去除率短时间内达到了20%,10 min之后去除效率增幅明显降低,30 min之后去除效







果提升缓慢。在前10 min里,水中臭氧浓度逐渐增加,污染物与臭氧催化氧化产生的活性氧迅速反应, 表现为CODG中快速去除。在10 min后,臭氧浓度持续 增加,但是去除效率并没有前10 min高,这归因于水 中臭氧浓度达到了饱和,继续通入臭氧也不会增加反 应速率,臭氧的利用率降低。由于30 min后去除效率 非常缓慢,综合考虑选取30 min为最佳反应时间。

2.3.2 pH对催化效果的影响

分别调节体系初始pH为3、5、7、9、11,其他条件 保持一致的情况下进行,试验结果如图9所示。酸性 条件下,CODcr的去除效果略差于碱性条件。在pH为 3~9时CODcr去除效果随着pH的增大而增大,CODcr 去除率从27%升高至40%,但是在pH=11时,去除效 果反而很差,CODcr去除率不到10%,说明pH并非越 高越好。

色度和COD_G呈现相似的结果,在pH为3~9的范 围内,pH值越大色度去除效果越明显,最大去除率可 达98%;pH为11时,色度去除率与pH=3时无明显差 别。色度由有机物分子结构上所带显色基团所致, COD_G是有机物相对含量的综合指标之一,所以两者 有着一定的关联。这也说明了臭氧催化氧化对色度 有非常好的去除效果。因为酸性条件下,该体系以直 接反应为主,臭氧直接与有机物发生反应,而在碱性 条件下以自由基反应为主,由于自由基的无选择性,其 能够更好地与有机物反应。因为OH⁻是产生HO·的引 发剂,在碱性条件下,存在OH⁻,更容易触发自由基链 式反应,产生各种活性自由基如O₂·、HO·、¹O₂。当pH 值过高时,体系内产生的活性自由基浓度过高,很容易 发生淬灭,这使得体系内活性自由基大量损失,导致氧 化效果变差,表现为COD_G去除效果不明显。



www.ger.org.cn

农业环境科学学报 第41卷第4期

2.3.3 催化剂用量对催化效果的影响

催化剂的用量是影响臭氧催化氧化的重要因素 之一,本试验在初始pH为9.0、臭氧投加量为12.5 mg·L⁻¹·min⁻¹的条件下,设置不同的催化剂用量研究 其对催化效果的影响,结果见图10。如图10所示,在 不添加催化剂的体系中,CODG去除效果较差,去除率 仅有14%;在添加5g·L⁻¹催化剂的条件下,COD_{cr}去除 率提高了10个百分点;继续增加催化剂用量到15g· L⁻¹,COD_G去除率达到了最高,为49%,与单独臭氧相 比增加了35个百分点。当催化剂用量增加到25g. L⁻¹时,COD_G去除率并没有继续升高,反而降低至 36%。当催化剂用量<15g·L⁻¹,色度去除率随着催化 剂用量增大而增大,最大去除率达到98%;催化剂用 量为25g·L⁻¹时,色度去除率低于15g·L⁻¹,而单独臭 氧的色度去除率也能达到80%,这说明了单独臭氧对 色度去除有明显的效果,但其效果不及催化氧化。在 合适的范围内,增加催化剂的用量可以提供更多的活 性位点,从而提高催化效率。但是催化剂用量过多, 去除效果反而不好,这是由于产生的活性氧过多,来

不及与有机物反应而淬灭,导致催化效果不如预 期[26-28]

2.3.4 臭氧投加量对催化效果的影响

本试验在初始pH为9.0、催化剂用量为15 mg·L⁻¹ 的条件下,研究臭氧投加量对催化效果的影响,结果 见图 11。如图 11 所示,当臭氧投加量从 6 mg·L⁻¹· min⁻¹ 增加到 12.5 mg·L⁻¹·min⁻¹时, COD_{cr}去除率从 12%提高到49%,色度去除率从70%提高到98%。臭 氧投加量过低时,CODa去除率较低,当增加到10 mg·L⁻¹·min⁻¹时,COD_{cr}去除率有了明显的提高。这是 因为臭氧投加量过低时,催化产生的活性氧少,无法 满足有机物氧化的需求;增加臭氧投加量时,水中溶 解的臭氧增加,臭氧被催化剂分解产生更多的活性 氧,极大提高了有机物的去除效果。色度去除效果比 COD_c的去除效果明显,说明臭氧与发色基团的直接 反应速率高,而COD_G的去除主要是靠催化产生的活 性氧。

催化剂性能的重要指标之一就是催化剂的稳定

2.4 稳定性试验

20

▲ 8 mg • L⁻¹ • min⁻¹

0

5

10

15

时间Time/min

- 6 mg·L⁻¹·min⁻¹

20

25

30

50 100 40 80 Chroma removal rate/% COD_{cr} removal rate/% CODci去除率 色度去除率 30 60 20 40 10 20 0 0 0 5 10 15 20 25 30 Ò 5 10 15 20 25 30 时间Time/min 时间Time/min - \bullet 0 g·L⁻¹ \bullet 5 g·L⁻¹ \bullet 10 g·L⁻¹ \bullet 15 g·L⁻¹ \bullet 25 g·L⁻¹ 图 10 催化剂用量对 Mn-Co-Ce/y-Al₂O₃臭氧催化氧化的影响 Figure 10 Influence of catalyst dosage on Mn-Co-Ce/y-Al₂O₃ catalytic ozonation 60 100 50 80 Chroma removal rate/% COD_{cr} removal rate/% 40 CODa去除率 色度去除率 60 30 40 20

中文核川期刊

10 0

0

5

10

15

时间Time/min

20

25

30

← 10 mg • L⁻¹ • min⁻¹

图 11 臭氧投加量对 Mn-Co-Ce/y-Al₂O₃臭氧催化氧化的影响 Figure 11 Influence of ozone dosage on Mn-Co-Ce/y-Al₂O₃ catalytic ozonation 性,因此在 $Mn-Co-Ce/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的最佳反应条 件下进行循环使用以考察其稳定性。将反应后的催 化剂进行回收,用纯水反复清洗,再将催化剂置于烘 箱65℃下烘2h,以便后续循环试验使用。催化剂的 5次循环试验结果如图12所示,COD。去除率在5次 循环试验后有所下降,可能是由于催化剂表面吸附的 有机物堵塞活性位点影响催化活性[29-30],但不明显, 仅降低5.4个百分点,说明催化剂具有良好的催化稳 定性。

2.5 淬灭试验

催化氧化过程中污染物的降解过程包括自由基 和非自由基的参与。为了鉴定活性氧物种及其对 Mn-Co-Ce/y-Al₂O₃臭氧催化氧化体系的贡献,用捕获 剂进行淬灭试验。奶牛养殖废水所含物质种类 超过3000种,分析难度大,因此本研究选择喹啉作为 目标污染物。

甲醇(MeOH)常用作HO·的捕获剂,两者的反应 速率常数为1.2×10°~2.8×10°L·mol⁻¹·s^{-1[31]}。如图13 所示,在Mn-Co-Ce/y-Al₂O₃+O₃体系中,喹啉去除效



Figure 12 Stability test of catalyst

对照

5

100

80

60

40

20

Quinoline removal rate/%

喹啉去除率

果显著,25 min时达到完全降解。当加入100 mmol· L⁻¹ MeOH 后, 15 min 时喹啉去除率降低至47%, 与添 加前相比,喹啉去除率降低了40个百分点。15 min 之后降解效果不明显,去除率趋于稳定,LIU等^[32]也发 现了相似的规律。因此,可以推断在降解过程中产生 了HO·。加入MeOH并没有完全抑制喹啉的降解,说 明体系中还存在其他活性氧物种参与反应。

对苯醌(BQ)是臭氧系统中O2·的捕获剂,反应速 率常数为8×10°L·mol⁻¹·s^{-1[33]},而与0₃的反应相当慢, 反应速率常数为2.5×10³ L·mol⁻¹·s⁻¹。加入10 mmol· L⁻¹ BQ 后, 喹啉的降解同样受到了抑制, 最终的去除 率只有50%左右,与加入100 mmol·L⁻¹ MeOH的抑制 程度相当。这说明O2·也是Mn-Co-Ce/y-Al2O3+O3体 系的活性氧物种之一。

L-组氨酸(L-His)被认为是¹O₂的捕获剂,反应速 率常数为 3.2×107 L·mol⁻¹·s⁻¹。加入 100 mmol·L⁻¹ L-His后, 喹啉的降解受到了极大的抑制, 最大去除率不 到5%,几乎无降解。显然,添加少量的L-His对喹啉 的降解有强烈的影响,因此认为¹O₂是O₃+Mn-Co-Ce/ γ-Al₂O₃体系中的主要活性氧。

几种捕获剂对喹啉的抑制效果排序为L-His> BQ>MeOH,因此判断 O₃+Mn-Co-Ce/y-Al₂O₃体系中 产生的活性氧物种有 02·、HO·、'02,其中主要的活性 氧物种是¹O₂。其中,HO·具有极高的氧化能力(2.8 V),半衰期约为10⁻⁹s;0⁻²·的半衰期约为3.1~3.9 μs;¹O₂在溶液中的寿命约为4~16 000 μs,比HO·更 长[34]。

在 pH>pH_{pzc}时,催化剂表面为负电荷,而在 pH< pH_m时为正电荷,在pH≈pH_m时为中性。根据标准酸 碱滴定法测得该催化剂的 pH_{pec}为 7.4, 所以在 pH<7.4 时,催化剂表面为正电荷,当pH>7.4时,催化剂表面



图13 3种活性氧的淬灭试验

Figure 13 Quenching experiment of three kinds of reactive oxygen species

www.aer.org.cn

农业环境科学学报 第41卷第4期

821674.

- [4] CHEN H, WANG J. MOF-derived Co₃O₄-C@FeOOH as an efficient catalyst for catalytic ozonation of norfloxacin[J]. J Hazard Mater, 2021, 403:123697.
- [5] YE G, LUO P, ZHAO Y, et al. Three-dimensional Co/Ni bimetallic organic frameworks for high-efficient catalytic ozonation of atrazine: Mechanism, effect parameters, and degradation pathways analysis[J]. *Chemosphere*, 2020, 253:126767.
- [6] ROJAS-CERVANTES M, CASTILLEJOS E. Perovskites as catalysts in advanced oxidation processes for wastewater treatment[J]. *Catalysts*, 2019, 9(3):230.
- [7] BING J, HU C, ZHANG L. Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ-Ti-Al₂O₃ suspension with ozone[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2017, 202:118-126.
- [8] ZHAO K H, MA Y L, LIN F, et al. Refractory organic compounds in coal chemical wastewater treatment by catalytic ozonation using Mn– Cu–Ce/Al₂O₃[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2021, 28 (30) : 41504– 41515.
- [9] CHEN C, YOZA B A, WANG Y, et al. Catalytic ozonation of petroleum refinery wastewater utilizing Mn-Fe-Cu/Al₂O₃ catalyst[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(7):5552-5562.
- [10] 李家耀, 宋卫锋, 李秋华, et al. Mn-Fe-Ce/γ-Al₂O₃催化剂的制备及 其在奶牛养殖废水处理中的臭氧催化氧化性能[J]. 环境工程学 报, 2020, 14(4):875-883. LIJY, SONG WF, LIQH, et al. Preparation of Mn-Fe-Ce/γ-Al₂O₃ catalyst and its ozone catalytic oxidation performance in dairy farming wastewater treatment[J]. Chinese Joural of Environmental Engieering, 2020, 14(4):875-883.
- [11] LV A, HU C, NIE Y, et al. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped γ-Fe₂O₃[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(1/2):62-67.
- [12] TANG Y M, PAN Z Q, LI L S. pH-insusceptible cobalt-manganese immobilizing mesoporous siliceous MCM-41 catalyst for ozonation of dimethyl phthalate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 508:196-202.
- [13] ZHANG Y T, LI Q W, LONG Y J, et al. Catalytic ozonation benefit from the enhancement of electron transfer by the coupling of g-C₃N₄ and LaCoO₃: Discussion on catalyst fabrication and electron transfer pathway[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2019, 254:569–579.
- [14] GAO Y, WANG L, LI G, et al. Taming transition metals on N-doped CNTs by a one-pot method for efficient oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(16):7893-7902.
- [15] ZHAO C, LIU B, LI X, et al. A Co-Fe prussian blue analogue for efficient Fenton-like catalysis: The effect of high-spin cobalt[J]. *Chemi*cal Communications, 2019, 55(50):7151-7154.
- [16] LI S, LI X, WU H, et al. Mechanism of synergistic effect on electron transfer over Co-Ce/MCM-48 during ozonation of pharmaceuticals in water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(27): 23957-23971.
- [17] LIOTTA L F, DI CARLO G, PANTALEO G, et al. Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co₃O₄-CeO₂ interaction and catalytic activity[J]. Applied Catalysis B-

表现为负电荷,由于臭氧的亲电性,此时更有利于催 化剂表面吸附臭氧,进而催化臭氧产生活性自由 基^[5,7,35]。在碱性条件下,自由基链式反应见式(1)~ (4)^[4,33,36]。

| $O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \tag{(1)}$ | ĺ 1 | È |) |
|-------------------------------------------------|-----|-----|---|
| 03 011 1102 02 | < - | L) | / |

 $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2 + HO \cdot + O_2^- \cdot$ (2)

 $HO_{2}^{-}+HO_{2}^{-} \rightarrow {}^{1}O_{2}+H_{2}O_{2}$ (3)

 $O_2^- \cdot + HO \cdot \rightarrow {}^1O_2 + OH^-$ (4)

在本试验中推断¹O₂起主导作用,这与以往的研究结论不同。已有报道认为HO·在催化臭氧中起主导作用,但是并没有检测其他自由基和非自由基是否存在^[37]。最近也有研究证明,¹O₂在其中发挥了重要作用^[38],具体机理尚需进一步深入探究。

3 结论

(1)采用浸渍法制备了Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃催化剂,SEM、BET、XRD和XPS等表征结果说明金属物种Mn、Co和Ce可成功负载在载体上。当焙烧温度为600℃、焙烧时间为4h时,制备得到的催化剂效果最好,对奶牛养殖废水中COD_c的去除率达到50%左右。

(2)催化剂用量为15g·L⁻¹、pH=9、臭氧投加量为 12.5 mg·L⁻¹·min⁻¹、反应时间为30min时,Mn-Co-Ce/ γ-Al₂O₃臭氧催化氧化对奶牛养殖废水中COD_G的去 除效果最佳。经过5次循环使用后,催化性能较为 稳定,COD_G去除率仅降低5.4个百分点,重复利用性 较高。

(3)淬灭试验表明,在O₃+Mn-Co-Ce/γ-Al₂O₃体 系中,存在O₂·、HO·和'O₂3种活性氧,对有机物的氧 化均有贡献,其中'O₂起主要作用,O₂·和HO·的贡献 相当。

参考文献:

- [1] 李亚丽, 赵国强, 武双, 等. 畜禽废水处理技术研究进展[J]. 水处理 技术, 2021, 47(9):18-22. LIYL, ZHAOGQ, WUS, et al. Research progress of livestock and poultry wastewater treatment technology[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(9):18-22.
- [2] 杨慧敏, 王亚坤, 杨存荣, 等. 高效酶促进剂 Accell 应用于 SBR处理 畜禽废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2017, 43(10):8-10, 46. YANG H M, WANG Y K, YANG C R, et al. Study on the application of effective enzyme accelerant accell in the treatment of livestock and poultry wastewater by SBR[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2017, 43(10):8-10, 46.
- [3] MURUGANANDHAM M, SURI R P S, JAFARI S, et al. Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2014:

877

Environmental, 2006, 66(3/4):217-227.

- [18] LIOTTA L F, WU H, PANTALEO G, et al. Co₃O₄ nanocrystals and Co₃O₄-MO₃ binary oxides for CO, CH₄ and VOC oxidation at low temperatures: A review[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(12): 3085-3102.
- [19] WU H, LI C, ZHAO L, et al. Removal of gaseous elemental mercury by cylindrical activated coke loaded with CoO₃-CeO₂ from simulated coal combustion flue gas[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29 (10) : 6747– 6757.
- [20] YANG Q, GU F, TANG Y, et al. A Co₃O₄-CeO₂ functionalized SBA-15 monolith with a three-dimensional framework improves NO_x-assisted soot combustion[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(34):26815-26822.
- [21] FALEH S, GUIZA M, OUEDERNI A. An optimization study of cobalt supported on activated carbon for the catalytic ozonation of oxalic acid: Effect of operating parameters and synergetic combination[J]. Ozone: Science & Engineering, 2018, 41(3):274-285.
- [22] TAO L, ZHANG Z, CHEN P, et al. Thin-felt Al-fiber-structured Pd-Co-MnO_x / Al₂O₃ catalyst with high moisture resistance for highthroughput O₃ decomposition[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 802-810.
- [23] PARROTT L K, ERASMUS E. Metal hexacyanometallate nanoparticles: Spectroscopic investigation on the influence of oxidation state of metals on catalytic activity[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(7):2008– 2018.
- [24] 杨力, 聂玉伦, 胡春, 等. MnO,/介孔 γ-Al₂O₃催化臭氧化降解水中 安替比林的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11):2542-2546. YANG L, NIE Y L, HU C, et al. Catalytic ozonation of phenazone on MnO₄/mesoporous γ-Al₂O₃ in water[J]. Chinese Joural of Environmental Engieering, 2011, 5(11):2542-2546.
- [25] 张耀辉, 涂勇, 唐敏, 等. Fe₂O₃-TiO₂-MnO₂/Al₂O₃催化臭氧化催化剂的制备及表征[J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 3003-3009. ZHANG Y H, TU Y, TANG M, et al. Preparation and characterization of Fe₂O₃-TiO₂-MnO₂/Al₂O₃ catalysts[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(10): 3003-3009.
- [26] 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, 106. GAO M L, XIA L Q, CHEN G F, et al. Study on advanced treatment of flax production wastewaterby ozone catalytic oxidation[J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(6):100-102, 106.
- [27] 何锦垚, 魏健, 张嘉雯, 等. 臭氧催化氧化-BAF组合工艺深度处理 抗生素制药废水[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2385-2392.
 HE J Y, WEI J, ZHANG J W, et al. Advanced treatment of antibiotic pharmaceutical wastewater by catalytic ozonation combined with BAF process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13 (10): 2385-2392.
- [28] 张悦, 王兵, 任宏洋. O₃/Mn₂O₃对钻井废水多相催化臭氧化试验研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(10): 3185-3192. ZHANG Y, WANG B, REN H Y. Experimental study of O₃/Mn₂O₃ heterogeneous

catalytic ozonation on drilling wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(10): 3185-3192.

- [29] 秦航道,肖榕,王勇,等.活性炭的表面性质对CeO./AC催化臭氧 氧化水中苯甲酸的影响机制[J].环境科学学报,2019,39(11): 3786-3793. QIN H D, XIAO R, WANG Y, et al. Effect of activated carbon surface properties on catalytic ozonation of benzoic acid in water with CeO./AC catalysts[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39 (11):3786-3793.
- [30] 孙琪, 朱光灿, 武君, 等. 不同形貌的纳米 Mg(OH)2催化臭氧化降解 甲硝唑[J]. 化工进展, 2020, 39(3):1174-1180. SUN Q, ZHU G C, WU J, et al. Catalytic ozonation of metronidazole using nano-Mg(OH)2 with different morphologies[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(3):1174-1180.
- [31] ZHANG L, ZHANG L, SUN Y, et al. Porous ZrO₂ encapsulated perovskite composite oxide for organic pollutants removal: Enhanced catalytic efficiency and suppressed metal leaching[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 596:455-467.
- [32] LIU J, KE L, SUN L, et al. Unraveling the multiple roles of Ag species incorporation into OMS-2 for efficient catalytic ozonation: Structural properties and mechanism investigation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5):106149.
- [33] CAI C, DUAN X, XIE X, et al. Efficient degradation of clofibric acid by heterogeneous catalytic ozonation using CoFe₂O₄ catalyst in water [J]. J Hazard Mater, 2021, 410:124604.
- [34] 李惠,杨林峰,刘佳佳,等.活化分子氧降解水中典型新污染物研究进展[J].环境科学研究,2021,34(12):2798-2810. LIH, YANGLF,LIUJJ, et al. Research progress of molecular oxygen activation for degradation of typical emerging contaminants in water[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(12):2798-2810.
- [35] MALAKOOTIAN M, SHAHAMAT Y D, MAHDIZADEH H. Purification of diazinon pesticide by sequencing batch moving-bed biofilm reactor after ozonation/Mg-Al layered double hydroxides pre-treated effluent[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242:116754.
- [36] 郭枭杰,方志勇,周鑫,等.NC-PC锚定微量Fe活化PMS降解水中 2,4-二氯苯氧乙酸[J].中国环境科学,2021,41(7):3238-3246. GUO X J, FANG Z Y, ZHOU X, et al. NC-PC anchors trace Fe to activate PMS to degrade 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water[J]. *China Environmental Science*, 2021,41(7):3238-3246.
- [37] 王树涛, 王莹, 孟富臣, 等. MnO₂/Al₂O₃催化剂-微气泡臭氧体系催化降解喹啉及其机理[J]. 环境科学学报, 2020, 40(10): 3651-3657. WANG ST, WANG Y, MENG FC, et al. Degradation of quinoline and its mechanism by catalytic ozonation with MnO₂/Al₂O₃ catalyst[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(10): 3651-3657.
- [38] TIAN X, ZHU J, TANG M, et al. Surface acidity and basicity of Mg/Al hydrotalcite for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation with ozone: Mineralization, mechanism, and implications to practical water treatment[J]. J Hazard Mater, 2021, 402:123475.

(责任编辑:叶飞)