

固定床中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载金属氧化物催化臭氧氧化研究

齐文灿, 王晶, 全燮*, 陈硕, 于洪涛

(大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 非均相催化臭氧氧化技术是一种高效的废水处理技术,但目前非均相臭氧催化剂主要为粉体形态,常用于静态或半连续态反应器中,其于固定床中的催化性能并不明确.设计了连续态固定床反应体系,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒为载体, Mn、Fe、Ce 的氧化物为活性组分制备负载型催化剂,并以对硝基苯酚(PNP)为目标污染物,探究其不同工艺条件下的催化性能.实验结果表明,负载 CeO_2 的催化剂催化效果最好;化学需氧量(COD)和总有机碳(TOC)的去除率随着活性组分 CeO_2 负载量、水力停留时间(HRT)、 O_3 浓度的增加而增加;当 CeO_2 负载量为 12.3%、HRT 为 15 min、 O_3 浓度为 16.2 mg/L 时,6 h COD 和 TOC 平均去除率分别达到 86.3% 和 91.7%;此外,该体系在 pH 为 5.0~9.0 均表现出良好催化性能,并具有良好的长时间运行能力.

关键词: 非均相催化臭氧氧化;固定床;金属氧化物; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

中图分类号: X703.5

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201906005

0 引言

臭氧(O_3)因其消毒潜力和强氧化能力($E^0 = 2.07\text{ V}$)在饮用水和废水处理中受到广泛关注^[1-2].但单独臭氧在水中的稳定性低且其高选择性可能导致污染物与臭氧发生不完全矿化反应甚至产生有毒的中间产物,从而限制了单独臭氧氧化的应用^[3].羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是早已被证实的活性最强($E^0 = 2.80\text{ V}$)的氧化物之一,它与多种化合物的反应是快速且无选择性的^[4].相比于臭氧分子与污染物的直接反应,臭氧在水溶液中先转化为 $\cdot\text{OH}$,然后再与污染物反应的间接反应能更好地实现污染物的矿化^[5].与单独臭氧氧化相比,催化臭氧氧化可以通过臭氧的可控分解和 $\cdot\text{OH}$ 的有效生成来强化难降解污染物的降解和矿化^[6].

按照催化剂的相态分类,催化臭氧氧化可分为均相和非均相^[1].均相催化臭氧氧化技术由于其主要发挥作用的金属离子在溶液中循环回收较困难,而使该技术受到限制.相反,通过固体催化剂实现催化过程的非均相催化臭氧氧化近年却受

到日益广泛的关注.诸如锰氧化物、锌氧化物、铝氧化物、铁氧化物和铈氧化物等金属氧化物在催化臭氧方面都表现出了巨大的应用潜力^[7].同时近年来大量研究发现某些载体($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、AC)优良的表面性能可以显著提高催化剂性能而使金属/金属氧化物负载型催化剂得到迅猛发展^[8-10].其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不仅具有丰富的孔隙结构和较大的比表面积,为反应物提供更多的活性位点,而且 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 本身对臭氧也具有较好的催化活性^[11].Rosal 等发现 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂在应用于催化臭氧氧化时能明显提高臭氧产生 $\cdot\text{OH}$ 的效率^[12].Chen 等通过浸渍法成功制备了 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,并通过污染物降解实验发现 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的存在使其矿化效率显著增强^[13].Alhayek 等发现在催化臭氧氧化降解草酸的实验中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的存在能显著提高草酸的降解效率^[14].此外,其他金属氧化物如 CeO_2 、 Co_3O_4 等作为活性组分对难降解污染物的降解也十分有效^[15-16].然而,在众多研究中,催化剂一般都是纳米级或微米级尺寸,其催化性能通常在半连续反

收稿日期: 2019-04-11; 修回日期: 2019-09-18.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21590813);辽宁省兴辽英才计划资助项目(XLYC1801003).

作者简介: 齐文灿(1994-),女,硕士生,E-mail: qiwencan@mail.dlut.edu.cn;王晶(1990-),女,博士生,E-mail: jingwong@mail.dlut.edu.cn;全燮*(1960-),男,教授,E-mail: quanxie@dlut.edu.cn;陈硕(1974-),女,副教授,E-mail: shuochen@dlut.edu.cn;于洪涛(1977-),男,副教授,E-mail: yuhongtao@dlut.edu.cn.

应体系中考察,其在适应于实际废水处理的固定床中的催化性能并不明确。

本文以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒为载体,锰、铁、铈的氧化物为活性组分,制备一种可实用化的负载型臭氧催化剂.以对硝基苯酚(PNP)为主要污染物,在连续流固定床反应器中考察不同催化剂的催化臭氧性能.通过不同的表征方法分析催化剂的结构、形态和表面性质,研究活性组分的种类、活性组分的负载量、水力停留时间(HRT)、臭氧浓度及溶液 pH 对 PNP 降解和矿化的影响.此外还考察体系长时间运行性能。

1 实验部分

1.1 实验材料和试剂

实验中催化剂载体选用直径范围为 2~3 nm 的商用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,购自广州鑫瓷环保材料有限公司;活性组分选用硝酸铈六水合物($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),购自天津市大茂化学试剂厂;硝酸铁九水合物($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),同样购自天津市大茂化学试剂厂;50% 硝酸锰溶液($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 50%),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.模拟废水用对硝基苯酚配制,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.实验中所用药品均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

本实验采用浸渍-煅烧法制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂.首先, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体经超纯水洗去表面可溶性杂质,随后置于 393 K 的烘箱内干燥.然后,将完全干燥的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒浸渍于不同活性组分前驱体溶液(10%)中.在室温下浸渍 15 h 后,过滤样品并在 393 K 下干燥 6 h.最后,将干燥好的样品置于马弗炉内在空气氛围中煅烧 2 h,不同活性组分对应的煅烧温度分别为: Mn 673 K, Fe 823 K, Ce 503 K,煅烧完成后即获得实验所需的不同活性组分负载的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 臭氧催化剂.此外,为考察活性组分负载量对催化性能的影响,活性组分前驱体溶液浓度还调整至 30% 和 50%,其他操作步骤不变,以制备不同活性组分负载量的臭氧催化剂。

1.3 表征方法

催化剂的比表面积和孔径分布采用全自动氮气吸附脱附分析仪(NOVA 3000, Quantachrome, 美国)进行分析.催化剂的表面形貌采用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S4800, 日本)进行分析。

O_3/O_2 气流中的臭氧浓度采用碘量法进行测量^[17].样品中的总有机碳(TOC)采用 TOC 分析仪(Multi N/C 2100S, Analytik Jena, 德国)进行测量.化学需氧量(COD)采用 COD 快速测定仪(5B-3C, 莲华科技, 中国)进行测量.各催化剂的活性组分负载量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)进行测量.溶液的 pH 采用 pH 计(FP20, Mettler Toledo, 瑞士)进行测量。

1.4 实验设计

催化臭氧氧化实验在连续流固定床反应器中进行,该系统主要由氧气源、臭氧发生器、连续流固定床臭氧反应器和尾气吸收装置 4 部分组成,如图 1 所示.该臭氧反应器的内径为 7.0 cm, 体积为 1.0 L. 首先打开氧气阀通入 10 min 的纯净氧气,待系统中获得稳定的氧气流后,打开 OZOMAT[®] 臭氧发生器,气体流速设置为 200 mL/min, 5 min 稳定后可正式开始运行实验.此时 O_3/O_2 混合气流通过反应器底部的砂芯多孔板连续不断地通入到固定床反应器中.另外,尾气中过量的臭氧通过 2% 碘化钾(KI)溶液吸收.为模拟城市污水的二级出水,实验将 PNP 固体加入到自来水中溶解,控制废水的 COD 和 TOC 分别为 150 和 50 mg/L.模拟废水由标准蠕动泵(LongerPump[®] YZ1515x)以 20 mL/min 的进水流速泵入,出水水样经 0.22 μm 过滤膜过滤后进行进一步的分析.吸附实验除了将 O_3/O_2 混合气流替换为 O_2 之外,其他操作与上述相同.在本实验中,除非有特别说明,催化剂的体积均为 200 mL。

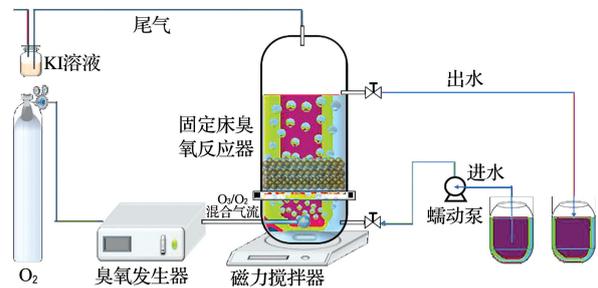


图 1 催化臭氧氧化实验装置图

Fig. 1 A schematic representation of the experimental set-up for the catalytic ozonation

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

不同催化剂的孔径分布、比表面积、活性组分

含量等特征如图 2 和表 1 所示。从图 2 和表 1 中可以得出,对于不同活性组分负载的催化剂,除 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 外, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都展现出了与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类似的孔径分布,平均孔径在 26.2~29.0 nm,而 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的平均孔径增加到 50.1 nm,可能是由于浸渍后的催化剂团聚所致^[18];4 种催化剂的比表面积大小依次为 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,孔体积变化不大。随着 CeO_2 负载量的增加,孔径分布基本保持一致,但孔体积和比表面积都相应减小,这可能是由于活性组分的增加使得在煅烧过程中金属氧化物晶体堵塞了载体的孔道。此外,对使用前后的催化剂的活性组分进行了 ICP 检测,其结果如表 1 所示,可以得出,载体通过一次简单浸渍后,铈氧化物的有效负载量最多;且各催化剂活性组分的流失量均未明显检出。

图 3 为不同活性组分及不同 CeO_2 负载量催

化剂的 SEM 图,从图 3(a)~(d)中可以看出, $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面有团聚颗粒的形成, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形貌与负载

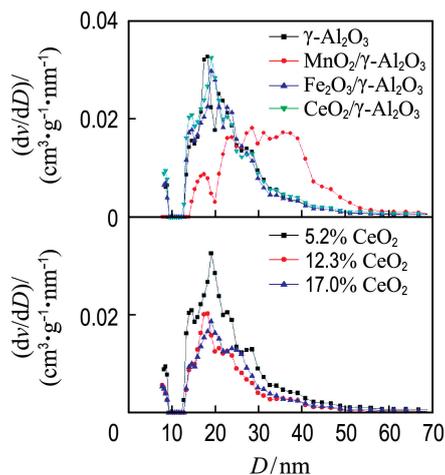


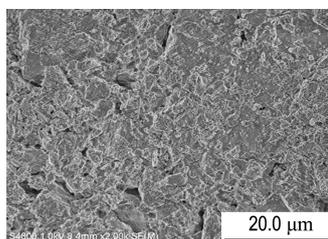
图 2 催化剂孔径分布

Fig. 2 The pore size distribution of catalysts

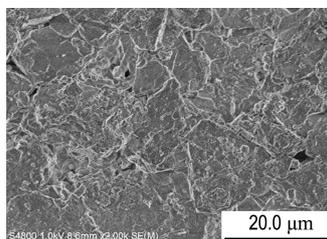
表 1 催化剂的基本特性

Tab. 1 Basic properties of catalysts

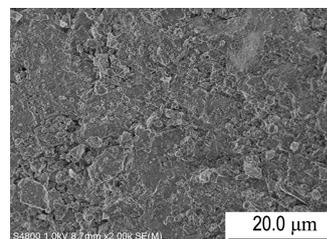
催化剂	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm	使用前活性组分含量/%	使用后活性组分含量/%
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	317.8	0.4	29.0	—	—
$\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	189.9	0.4	50.1	1.3	1.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	337.9	0.4	26.8	1.6	1.6
$\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	387.1	0.5	26.2	5.2	5.2
$\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	212.8	0.3	26.9	12.3	12.3
$\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	226.7	0.3	27.6	17.0	17.0



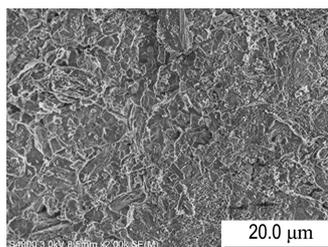
(a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



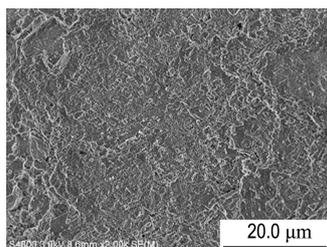
(b) 1.3% MnO_2 负载



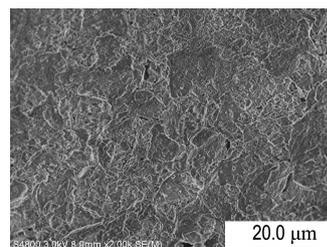
(c) 1.6% Fe_2O_3 负载



(d) 5.2% CeO_2 负载



(e) 12.3% CeO_2 负载



(f) 17.0% CeO_2 负载

图 3 不同活性组分及不同 CeO_2 负载量催化剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of catalysts with different active components and CeO_2 loading contents

前相比并无明显变化. 另外从图 3(e)、(f)中可以看出, 活性组分负载量的增加并未对催化剂的表面形态产生明显影响.

2.2 活性组分催化性能研究

首先以 PNP 为目标污染物, 在气相臭氧浓度为 12.0 mg/L、HRT 为 10 min 条件下, 考察 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载不同金属氧化物催化臭氧氧化性能 (其中 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性组分负载量为 5.2%). 图 4、5 分别显示了在不同催化剂作用下出水 COD 和 TOC 随时间的变化情况.

从图 4、5 中可以看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 PNP 的吸附情况有所不同. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸附饱和时间较短, 基本在 2~3 h; $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 PNP 的吸附持续时间较长, 接近 6 h; $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 PNP 的吸附量最低, 可能由于比表面积较小导致的. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对废水 COD 的最高吸附去除率分别为 32.1%、2.8%、25.4% 和 35.1%, TOC 吸附结果基本与 COD 保持一致.

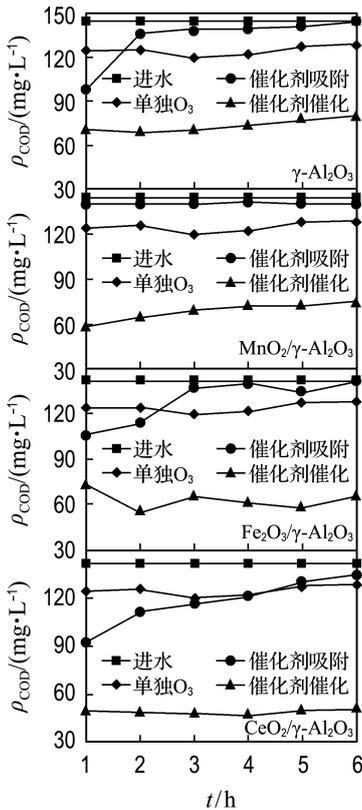


图 4 不同条件下的出水 COD 随时间变化情况
Fig. 4 Effluent COD values as a function of time during different processes

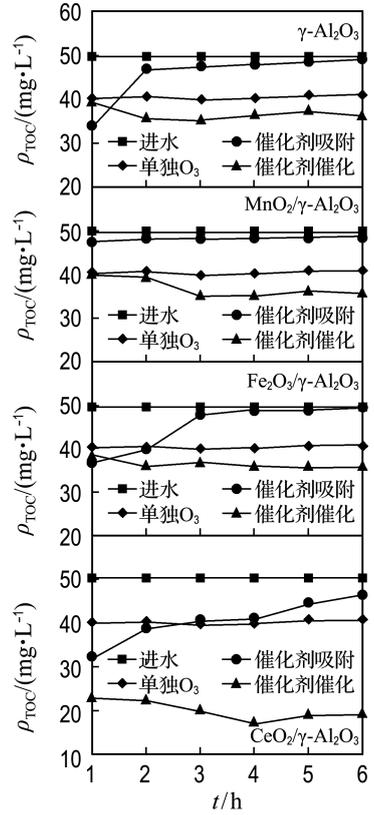


图 5 不同条件下的出水 TOC 随时间变化情况
Fig. 5 Effluent TOC values as a function of time during different processes

考察不同活性组分下催化臭氧氧化过程中出水 COD 和 TOC 随时间的变化, 结果发现, 单独臭氧氧化过程中 COD 和 TOC 平均去除率分别为 13.9% 和 18.5%. 当加入不同催化剂 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 时, 污染物的去除效率都得到了不同程度的提高, 且 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化臭氧氧化效果最好, COD 和 TOC 的平均去除率分别达到了 65.4% 和 58.9%, 明显高于单独臭氧氧化去除效率. $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 去除效率次之且两者相差不大, COD 和 TOC 的平均去除率分别为 52.3%、25.6% 和 55.9%、26.4%. 同时, 从图中也可看出, 单独的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 也具有一定的催化臭氧氧化活性, COD 和 TOC 的平均去除率分别为 50.6% 和 26.3%. 此外, 对比催化剂的吸附曲线和催化降解曲线可以发现: 催化剂吸附饱和后, 出水 COD 和 TOC 保持稳定, 并未受到影响, 这表明催化剂主要是通过催化过程提高了对 COD 和 TOC 的去除.

2.3 活性组分负载量对催化效果的影响

上述实验已经得出, 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Al_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 这 4 种催化剂中, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性最高. 为了进一步提高催化剂的活性, 探究了不同活性组分负载量对催化效率的影响. 实验室分别配制了 10%、30% 和 50% 3 种浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 前驱体溶液, 浸渍煅烧后的催化剂经 ICP 检测, CeO_2 含量分别为 5.2%、12.3% 和 17.0%. 应用于催化臭氧氧化实验结果如图 6 所示, 在连续反应 6 h 内, 当 CeO_2 的负载量从 5.2% 增加到 12.3% 时, COD 和 TOC 的平均去除率分别从 65.4% 和 58.9% 增加到 74.2% 和 67.9%, 但进一步增加 CeO_2 的负载量到 17.0% 时, COD 和 TOC 的平均去除率无明显增加, 分别为 73.2% 和 69.5%. 这很可能是由于催化剂的活性位点有限, 尽管活性组分被有效负载到了载体上, 但能够与臭氧或污染物接触的位点已达到饱和, 故再进一步提升活性组分负载量至 17.0% 时已经达不到促进催化的效果. 因此, 从经济性考虑, 后面的实验采用 12.3% CeO_2 负载量的催化剂.

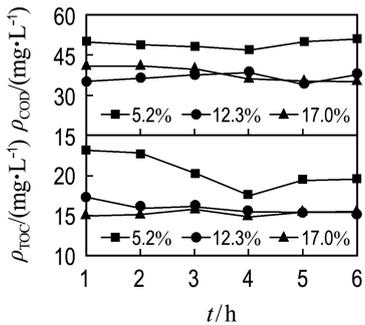


图 6 CeO_2 负载量对 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化过程中 COD 和 TOC 去除的影响

Fig. 6 The effect of CeO_2 loading content on the removal of COD and TOC during catalytic ozonation on $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.4 水力停留时间对催化性能的影响

在实际水处理过程中, HRT 与单位时间内处理废水量息息相关, 是非常重要的工艺参数之一. 本实验考察了不同 HRT 下催化剂的催化性能, 具体反应条件为: 催化剂为 12.3% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 气相 O_3 浓度为 12.0 mg/L. 运行结果如图 7 所示. 随着 HRT 的增加, PNP 的去除效果也相应增加. 当 HRT 从 10 min 增加到 15 min 时, COD 的平均去除率由 74.2% 稍增至 79.5%, 而 TOC 的平均去除率由 58.9% 明显增至 80.2%. 这说明 HRT 在此范围内的增加能明显增强催化

剂对污染物的矿化. 但当 HRT 继续增加至 20 min 时, COD 的平均去除率已基本不再增加, 此时 TOC 的平均去除率达到 90.0%. 因此, 后续实验中 HRT 设置为 15 min.

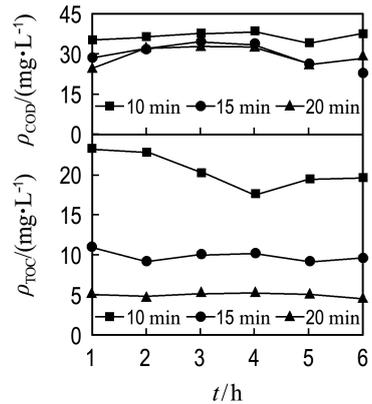


图 7 HRT 对 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化过程中 COD 和 TOC 去除的影响

Fig. 7 Effect of HRT on the removal of COD and TOC during catalytic ozonation on $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.5 臭氧浓度对催化性能的影响

为进一步探究其他工艺参数对催化剂催化性能的影响, 实验还在以 12.3% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂、HRT 为 15 min 条件下探究了不同臭氧浓度下的污染物去除效果, 结果如图 8 所示. 可以看出, 当 O_3 浓度由 12.0 mg/L 增至 14.0 mg/L 时, 出水 COD 和 TOC 并未有明显提升; 继续增加 O_3 浓度至 16.2 mg/L 时, COD 的平均去除率由 79.5% 增至 86.3%, TOC 的平均去除率由 80.2% 增至 91.7%. TOC 的平均去除率增幅大

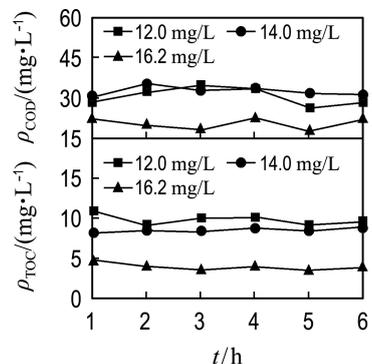


图 8 O_3 浓度对 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化过程中 COD 和 TOC 去除的影响

Fig. 8 Effect of O_3 concentration on the removal of COD and TOC during catalytic ozonation on $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

于 COD 的,这说明在此情况下矿化作用受臭氧浓度的影响更为明显。

2.6 进水 pH 对催化性能的影响

臭氧的催化氧化一般具有很强的 pH 依赖性,尤其在非均相臭氧氧化过程中,pH 会影响臭氧在水中的稳定性,同时也会对金属氧化物表面性质产生影响.考虑到在实际工程应用过程中,调节废水 pH 会增大废水处理成本,因此本实验中探究了不同进水 pH 对催化剂催化臭氧氧化去除污染物的影响,以考察催化剂在不同酸碱条件下的催化活性是否稳定.实验在 12.3% $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,HRT 为 15 min,气相 O_3 浓度为 16.2 mg/L 下运行.实验结果如图 9 所示.从中可以看出, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 pH 为 5.0~9.0 均表现出良好的催化性能,当 pH 由 5.0 增加到 9.0 时,COD 的平均去除率由 85.4% 增加到 90.0%,TOC 的平均去除率由 85.0% 增加到 93.0%.该实验结果表明本实验所制备的 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 适用于不同 pH 的废水环境,具有实际应用意义.

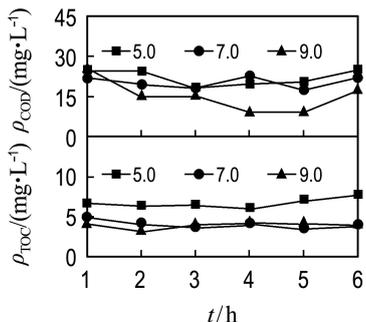


图 9 进水 pH 对 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化过程中 COD 和 TOC 去除的影响

Fig.9 Effect of the influent pH on the removal of COD and TOC during catalytic ozonation on $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.7 长时间运行实验

从上述实验可得出该催化体系的最佳工艺参数和操作条件:活性组分为 CeO_2 ,负载量为 12.3%,HRT 为 15 min, O_3 浓度为 16.2 mg/L,初始废水为中性.为了进一步考察 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的稳定性,本研究在上述最优条件下进行了长期(30 h)运行实验.实验结果如图 10 所示,在反应 30 h 内,COD 和 TOC 的平均去除率基本保持在 80.2% 和 81.8%,说明制备的 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有良好的长期运行能力.

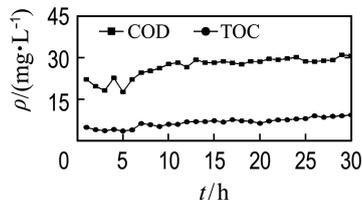


图 10 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 长时间运行实验
Fig.10 Long-term tests of $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3 结 语

本实验通过浸渍法制备了几种金属(Mn、Fe、Ce)氧化物负载 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的臭氧催化剂,并将之填充于连续流固定床反应器中用于对硝基苯酚的去除,达到了良好的催化效果.随着 CeO_2 负载量、HRT、 O_3 浓度增加,该体系的 COD 和 TOC 的平均去除率会进一步增加.结合绿色经济的理念,确定 12.3% CeO_2 负载量、HRT 15 min 以及初始 O_3 浓度 16.2 mg/L 为最佳反应条件.此外, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 适用于不同 pH 的废水环境,且具有良好的长期运行能力.综上所述,本实验制备的 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有效率高、易制备、稳定性高以及价格低廉等优点,应用前景广阔.

参 考 文 献:

- [1] KASPRZYK-HORDERN B, ZIOLEK M, NAWROCKI J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **46**(4): 639-669.
- [2] QU Ruijuan, XU Bingzhe, MENG Lingjun, *et al.* Ozonation of indigo enhanced by carboxylated carbon nanotubes: Performance optimization, degradation products, reaction mechanism and toxicity evaluation [J]. *Water Research*, 2015, **68**: 316-327.
- [3] SHOKRI A, MAHANPOOR K. Degradation of ortho-toluidine from aqueous solution by the TiO_2/O_3 process [J]. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2017, **8**(1): 101-108.
- [4] MA Jun, GRAHAM N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation — influence of radical scavengers [J]. *Water Research*, 2000, **34**(15): 3822-3828.
- [5] NAWROCKI J, KASPRZYK-HORDERN B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **99**(1/2): 27-42.
- [6] AGHBOLAGHY M, SOLTAN J, SUTARTO R.

- The role of surface carboxylates in catalytic ozonation of acetone on alumina-supported manganese oxide [J]. **Chemical Engineering Research and Design**, 2017, **128**: 73-84.
- [7] NAWROCKI J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2013, **142-143**: 465-471.
- [8] EINAGA H, FUTAMURA S. Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides [J]. **Journal of Catalysis**, 2004, **227(2)**: 304-312.
- [9] RODRIGUEZ J L, VALENZUELA M A, TIZNADO H A, *et al.* Synthesis of nickel oxide nanoparticles supported on SiO₂ by sensitized liquid phase photodeposition for applications in catalytic ozonation [J]. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2014, **392**: 39-49.
- [10] LI Laisheng, YE Weiyang, ZHANG Qiuyun, *et al.* Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, **170(1)**: 411-416.
- [11] KASPRZYK-HORDERN B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment [J]. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2004, **110(1/2)**: 19-48.
- [12] ROSAL R, GONZALO M S, RODRIGUEZ A, *et al.* Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnO_x/Al₂O₃ and MnO_x/SBA-15 in a fixed bed reactor [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2010, **165(3)**: 806-812.
- [13] CHEN Y H, HSIEH D C, SHANG N C. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO₂/Al₂O₃ catalyst [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2011, **192(3)**: 1017-1025.
- [14] ALHAYEK N, LEGUBE B, DORE M. Catalytic ozonation (Fe-III/Al₂O₃) of phenol and its ozonation by-products [J]. **Environmental Technology Letters**, 1989, **10(4)**: 415-426.
- [15] CHEN I P, LIN S S, WANG C H, *et al.* Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2004, **50(1)**: 49-58.
- [16] BELTRAN F J, RIVAS F J, MONTERO DE ESPINOSA R. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation [J]. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2003, **42(14)**: 3218-3224.
- [17] SHAN Chao, XU You, HUA Ming, *et al.* Mesoporous Ce-Ti-Zr ternary oxide millispheres for efficient catalytic ozonation in bubble column [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2018, **338**: 261-270.
- [18] WANG Ye, YANG Wenzhong, YIN Xiaoshuang, *et al.* The role of Mn-doping for catalytic ozonation of phenol using Mn/γ-Al₂O₃ nanocatalyst: Performance and mechanism [J]. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2016, **4(3)**: 3415-3425.

Study of catalytic ozonation by metal oxides supported on γ-Al₂O₃ in fixed-bed reactor

QI Wencan, WANG Jing, QUAN Xie*, CHEN Shuo, YU Hongtao

(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Heterogeneous catalytic ozonation is an efficient technology in water treatment. However, most of the researches are focused on powder catalysts and operated in static or semi-continuous reactors, which are impractical in real application. Herein, continuous fixed-bed reaction system with γ-Al₂O₃ pellets as carrier and Mn/Fe/Ce oxide as active components is designed. Its catalytic performance is determined in different conditions with *p*-nitrophenol as a model pollutant. Results show that among the three supported catalysts and γ-Al₂O₃ carrier, CeO₂/γ-Al₂O₃ shows the best catalytic performance. Chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) removal efficiencies are increased with the increase of CeO₂ loading content, hydraulic retention time (HRT) or O₃ concentration. With CeO₂ loading content of 12.3%, HRT of 15 min and O₃ concentration of 16.2 mg/L, the COD and TOC average removal efficiency in 6 h reaches to 86.3% and 91.7%, respectively. Moreover, the catalyst shows good catalytic performance under a wide pH range of 5.0-9.0 and the catalytic performance of this system remains stable during a long running time.

Key words: heterogeneous catalytic ozonation; fixed bed; metal oxides; γ-Al₂O₃