

# 超声波改性强化 Mn/AC 催化臭氧氧化降解苯酚效能分析

占小翠, 旷文君, 丁 丁, 周大凯, 张 洁\*

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:**为提高臭氧氧化降解含酚废水的效能,对载体活性炭进行超声改性,并利用浸渍沉淀法制备 Mn/AC 催化剂,通过 BET、SEM、EDS、XRD 表征分析超声处理对其结构的影响,同时用苯酚模拟废水考察超声改性对其去除效能的影响。结果表明,超声改性起到清灰造孔作用,载体孔道增多,比表面积和孔体积增高,强化了负载,Mn 的负载量由 2.40% 升至 3.85% 并以 MnO<sub>2</sub> 形式存在,增大分散度;超声改性增强了催化剂的吸附及催化臭氧氧化能力,提高体系的吸附-催化臭氧氧化协同效应,Mn/U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub> 体系在催化剂质量浓度为 2 g/L、苯酚初始质量浓度为 100 mg/L、温度为(25±1)℃、臭氧质量浓度为 3 mg/L、气体通入流量为 4 mL/min、pH=10、水体积为 1 L 的条件下反应 24 min,苯酚的去除率高达 99.64%,比 Mn/AC+O<sub>3</sub> 体系提高了 16%。

**关键词:** 超声改性; Mn/AC; 催化臭氧氧化; 苯酚

**中图分类号:** X783

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)02-0103-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.023

## Effect of ultrasonic modification on catalytic ozonation of phenol over a Mn/AC catalyst

ZHAN Xiao-cui, KUANG Wen-jun, DING Ding, ZHOU Da-kai, ZHANG Jie\*

(School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** Activated carbon (AC) is firstly modified via ultrasound and then Mn/AC catalyst is synthesized by means of impregnation precipitation method, aiming to improve the degradation efficiency of phenol-containing wastewater by catalytic ozonation. Influences of ultrasound modification on catalyst structure are inspected through characterization of SEM, BET, EDS and XRD. Imitated phenol-containing wastewater is used to evaluate the potency of ultrasonic modification. Results illustrates that ultrasonic modification of AC carrier can play a role in cleaning and making hole, bringing the number of holes, surface area and pore volume to increase, which in turn enhances the load of Mn to increase from 2.40% to 3.85%. Mn, in the form of MnO<sub>2</sub>, exists more uniformly on the carrier, implying an increase of dispersity. The adsorption and catalytic ozonation abilities of catalyst are also improved by ultrasound modification, and the synergy of adsorption-catalytic ozonation are improved too. The removal rate of phenol can reach as high as 99.64% when the wastewater has been treated for 24 h over Mn/U<sub>60</sub>-AC under the conditions that the mass content of catalyst is 2 g·L<sup>-1</sup>, the initial phenol concentration is 100 mg·L<sup>-1</sup>, temperature is at 25±1℃, the concentration of ozone is 3 mg·L<sup>-1</sup>, gas flow rate is set at 4 mL·min<sup>-1</sup>, pH=10 and water volume is 1 L. The removal rate is 16 percentage higher than that over Mn/AC under the same conditions.

**Key words:** ultrasound modification; Mn/AC; catalytic ozonation; phenol

煤焦化、煤化工等生产过程中会产生大量含酚废水,酚类物质对人体、水生生物及农业都会造成灾害,其中苯酚毒性和污染最为突出<sup>[1-2]</sup>。这类废水处理方法较多,高级氧化(AOPs)是最常用的方法之一<sup>[3-4]</sup>。非均相催化臭氧氧化能高效破坏不饱和结构、无二次污染,从而受到广泛关注,但如何提高催化剂催化效能成为该技术研究的新热点。

负载型催化剂比表面积大、制备简易、寿命长,是最佳选择,载体尤以价格低廉、孔隙发达的活性炭为佳,但活性炭表面可用于负载活性组分的位点有

限,庞大的内部孔隙有待开发,目前该部分研究较少。为了强化催化剂的负载能力,有研究者对活性炭进行酸改性、碱改性、氧化改性<sup>[5-9]</sup>,但操作繁杂、化学试剂污染严重。超声波的空化作用对载体微孔和晶体微观结构有一定的影响<sup>[10-11]</sup>,理论上能缩短浸渍时间,促进活性成分的均匀分布及负载,提高催化剂的催化活性。鉴于此,笔者利用超声改性活性炭,强化活性炭表面活性位点和内部孔隙对金属组分的负载能力,强化催化臭氧氧化难降解有机物。

收稿日期:2018-06-05;修回日期:2018-12-10

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(51602344);国家级大学生创新训练计划(201710290036)

作者简介:占小翠(1994-),女,硕士研究生,研究方向为催化臭氧氧化降解有机废水,zxc\_94@126.com;张洁(1979-),女,博士,副教授,研究方向为高浓有机废水治理,通讯联系人,Zhangjie743@126.com。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

SXL-1208 马弗炉,上海精密实验设备有限公司生产;722 型紫外分光光度计,上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产;SK3210HP 超声波清洗机,上海科导超声仪器有限公司生产;D8ADVANCE X-射线衍射仪,德国布鲁克公司生产;Quanta-250 扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产;ASAP-2460 全自动快速比表面积与孔隙仪,美国赛默飞世尔科技公司生产;COM-AD-01 臭氧发生器、COM-6000-OEM 臭氧检测仪,辽宁鞍山安思罗斯环保有限公司生产;吸附-催化臭氧氧化反应器(内径 5 cm、高 1 m 的圆柱体,底部有臭氧曝气石和布气板),自制。

苯酚及测定所需药剂、硝酸锰、碘化钾,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;活性炭(粒径 2~3 mm,长 0.5~0.6 mm),徐州市洁强活性炭有限公司生产;高纯氧(99.99%),徐州路友气体有限公司生产。

### 1.2 试验装置

催化臭氧氧化降解苯酚试验装置如图 1 所示。电晕放电使  $O_2$  反应产生  $O_3$ ,控制臭氧发生器的电流和流量调节臭氧的浓度,臭氧检测仪测定气态臭氧浓度,待浓度稳定后通入吸附-催化臭氧氧化反应器,通过曝气石和布气板对反应器进行布气,确保臭氧与水及催化剂充分接触,尾气利用碘化钾吸收,减少实验过程对环境的污染。

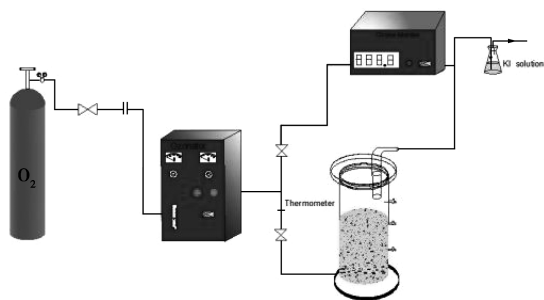


图 1 试验装置

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 催化剂的制备和表征

制备:选用粒径 3 mm、长度 5 mm 的活性炭为载体,多次洗涤,在 105℃ 下烘干 12 h,至干燥箱备用,记为 AC。

负载:500 mL 5% 的  $Mn(NO_3)_2$  与 5 g AC 混合浸渍 24 h 后,加入 1 mol/L 的 NaOH 至 pH=10,洗涤,烘干,空气气氛下 600℃ 焙烧 3 h,记 Mn/AC。

载体改性:在 150 W、53 Hz、45℃ 下对 AC 超声处理 60 min,多次清洗、烘干备用,记为  $U_{60}$ -AC,按上述步骤负载,记为 Mn/ $U_{60}$ -AC。

表征:利用 BET 分析载体的比表面积、总孔体积及平均孔径;利用扫描电子显微镜(SEM)观测超声改性前后载体和所制催化剂的表观形貌变化;利用 X 射线分析负载在载体上的金属形态及晶型;利用 EDS 能谱仪分析催化剂元素组成。

#### 1.3.2 催化臭氧氧化降解苯酚工况优化试验

选择影响较大的 3 个因素(苯酚初始质量浓度、臭氧质量浓度、pH)设计了 3 因素 3 水平试验,如表 1 所示。催化剂质量浓度为 2 g/L,反应温度为  $(25 \pm 1)$ ℃,臭氧流量为 4 mL/min,进行 1 L 的小试实验。

表 1 响应面试验设计

因素	代号	水平		
		-1	0	1
pH	A	9	10	11
苯酚初始质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	B	75	100	125
臭氧质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	C	2	3	4

#### 1.3.3 催化臭氧氧化降解苯酚效能试验

最优条件下分别进行 AC、 $U_{60}$ -AC、Mn/AC、Mn/ $U_{60}$ -AC 体系催化臭氧氧化降解苯酚试验,反应时间为 30 min,每隔 3 min 取样测剩余苯酚质量浓度。同时进行单纯臭氧氧化和催化剂吸附试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 载体 BET 分析

对比分析  $U_{60}$ -AC 与 AC 比表面特性,结果如表 2 所示。与 AC 相比, $U_{60}$ -AC 比表面积由 528.716  $m^2/g$  提升至 616.686  $m^2/g$ ,孔容由 0.251  $cm^3/g$  提升至 0.343  $cm^3/g$ ,平均孔径由 2.323 nm 降低至 2.223 nm。超声处理清除了原有孔道的杂质,原孔径增大,但活性炭属于易脆粒子,在超声冲击作用下粒子脱落,形成新孔道,因此比表面积和孔容增加,但平均粒径降低。载体的微观结构对金属的负

表 2 载体比表面积及孔容孔径

载体	BET 比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	孔体积/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/ nm
AC	528.716	0.251	2.323
$U_{60}$ -AC	616.686	0.343	2.223

载和臭氧的气液传质均有影响,一般情况下,较大的比表面积和孔容能提供更多的负载吸附位点<sup>[12]</sup>,强化负载,同时加强臭氧的传质<sup>[13]</sup>。

### 2.1.2 催化剂 SEM 分析

Mn/AC 和 Mn/U<sub>60</sub>-AC 的表观形貌如图 2 所示。由图 2 可以看出,负载在载体中的活性组分 Mn (具有明显亮光的白色颗粒物质) 主要分布在表面塌陷或孔洞附近,在相对平整的表面基本没有分布,锰的形态主要以碎粒状为主。与 Mn/AC 相比,Mn/U<sub>60</sub>-AC 表面白色颗粒物粒径较大,分布相对分散,负载量较大。说明载体超声处理能有效提高活性组分的分散度和负载量。

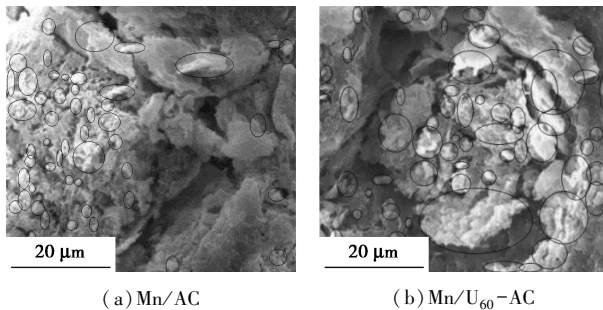
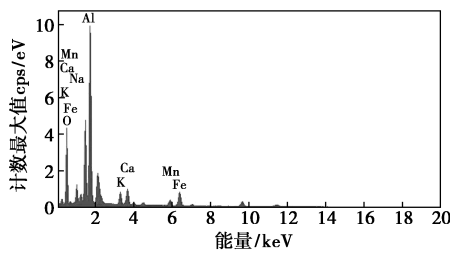


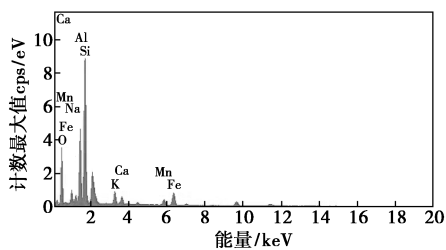
图 2 催化剂表面形貌特征

### 2.1.3 催化剂 EDS 分析

Mn/AC 和 Mn/U<sub>60</sub>-AC 的 EDS 能谱分析如图 3 和表 3 所示。由图 3 可以看出,催化剂中除 Mn 元素外,还有 Si、O、Al、Fe、K、Na 等元素,这些主要是工业活性炭高温煅烧后残余元素。Mn/U<sub>60</sub>-AC 与 Mn/AC 相比,表面的 Si、Al、Fe、K、Na 等杂质减少,负载的 Mn 相对质量分数由 2.40% 增至 3.85%,说



(a) Mn/AC



(b) Mn/U<sub>60</sub>-AC

图 3 催化剂的 EDS 谱图

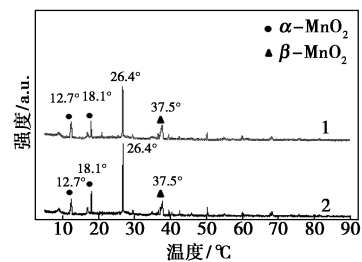
表 3 EDS 元素质量分数分布 %

催化剂	O	Si	Al	Fe	K	Na	Ca	Mn
Mn/AC	44.92	21.30	14.24	5.54	2.43	4.53	4.65	2.40
Mn/U <sub>60</sub> -AC	50.79	21.12	11.31	5.07	1.18	3.38	3.30	3.85

明载体的超声处理可一定程度上减少杂质,从而增强活性炭的吸附性能,提高 Mn 的负载量,这与前面的结论高度一致。

### 2.1.4 催化剂的 XRD 分析

Mn/AC 和 Mn/U<sub>60</sub>-AC 的 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可以看出,催化剂的衍射峰出现在 2θ 为 12.7、18.1、26.4、37.5° 处,且 2 种催化剂的衍射峰一致,说明超声处理不改变催化剂中活性组分的晶型结构。其中 2θ 为 12.7、18.1° 对应的是 α-MnO<sub>2</sub>; 37.5° 对应的是 β-MnO<sub>2</sub>,说明该实验制备的催化剂的主要活性组分为 MnO<sub>2</sub>; 2θ 为 26.4° 对应的是 SiO<sub>2</sub> 的特征峰,主要是工业活性炭煅烧后残留的杂质。大量学者已证实 MnO<sub>2</sub> 由于 Mn<sup>4+</sup> 具有强的催化性能,催化臭氧分解产生·OH,这种自由基具有强的氧化性,能无选择的降解有机污染物<sup>[14-17]</sup>。



1—Mn/AC; 2—Mn/U<sub>60</sub>-AC

图 4 催化剂的 XRD 图谱

## 2.2 反应条件优化

用响应面法研究反应的最佳条件,结果如图 5 和表 4 所示。模型的  $Pro>F$  值 = 0.004 3 < 0.01,表明该模型高度显著;失拟项的  $Pro>F$  = 0.068 > 0.05,表明模型的失拟项不显著,从而说明实验中的残差是因随机误差产生的,模型对臭氧催化氧化苯酚的

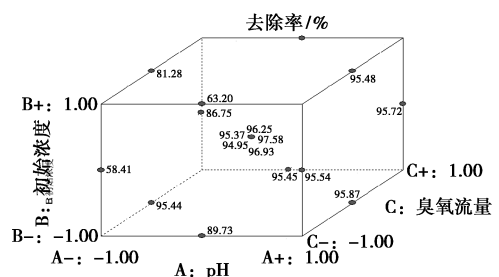


图 5 响应面试验分布图

表 4 回归方程系数显著性检验及方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Pro>F 值
A	568.69	1	568.69	22.81	0.002
B	267.04	1	267.04	10.71	0.0136
C	616.53	1	616.53	24.73	0.0016
AB	40.26	1	40.26	1.61	0.2444
AC	173.71	1	173.71	6.97	0.0334
BC	126.23	1	126.23	5.06	0.0592
A <sup>2</sup>	0.14	1	0.14	5.78	0.9415
B <sup>2</sup>	12.20	1	12.20	0.49	0.5067
C <sup>2</sup>	205.73	1	205.73	8.25	0.0239
模型	2006.67	9	222.96	8.94	0.0043
失拟	139.94	3	46.65	5.39	0.0686
纯误差	34.60	4	8.65		
总和	2181.21	16			

注:Pro>F 值小于 0.01 为高度显著,0.01<Pro>F 值<0.05 为显著,R<sup>2</sup>=0.92,R<sub>adj</sub><sup>2</sup>=0.8171,信噪比=11.366。

试验结果拟合度好;信噪比(Adeq Precision)为 11.366>4,说明该模型有足够强的响应信号;因此,该模型回归方程可以用于分析和预测臭氧催化氧化反应过程中最佳反应条件。

数据处理分析后得到苯酚去除率 Y 与各因素之间的关系:

$$Y = 91.733 + 8.43A - 5.78B + 8.78C + 3.17AB - 6.59AC + 5.62BC - 0.18A^2 + 1.70B^2 - 6.99C^2 \quad (1)$$

经模型拟合得到的最佳反应条件为:pH=10,臭氧质量浓度为 3 mg/L,苯酚初始质量浓度为 100 mg/L。在该最佳条件下进行 4 次平行试验,苯酚去除率平均值为 96.215%,实验值与预测值基本一致。

### 2.3 超声改性强化苯酚去除效能分析

考察了 AC、U<sub>60</sub>-AC、Mn/AC、Mn/U<sub>60</sub>-AC 对苯酚单纯吸附和催化臭氧氧化的效能,结果如图 6 所示。由图 6(a)可以看出,AC、U<sub>60</sub>-AC、Mn/AC 和 Mn/U<sub>60</sub>-AC 对苯酚的吸附效率均不超过 4%,吸附过程中不断出现吸附-脱附现象。在各体系中,对目标物的单独吸附作用均不显著。由图 6(b)可以看出,Mn/U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub> 体系在反应 24 min 时苯酚去除率高达 99.64%,比 Mn/AC+O<sub>3</sub> 高 16%,比 AC+O<sub>3</sub> 高 27%,比单纯 O<sub>3</sub> 高 31%,说明催化剂协同臭氧处理苯酚的效果显著。

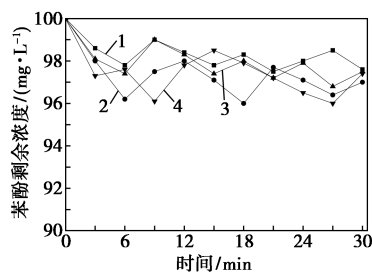
由图 6(b)可以看出,AC+O<sub>3</sub> 和 U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub> 体系在反应时间为 3 min 时苯酚质量浓度分别升高到

8 mg/L 和 11 mg/L,这是由于体系去除苯酚过程中存在吸附平衡和催化臭氧氧化双重作用,即吸附-催化臭氧氧化体系<sup>[18]</sup>;由图 6(a)可以看出,各催化剂单纯吸附作用不超过 4%,说明臭氧的加入增强了催化剂对目标污染物的吸附,整个过程中,仅在反应初期存在苯酚质量浓度升高现象,表明反应初期协同作用较明显;Mn/AC+O<sub>3</sub>、Mn/U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub> 体系在反应过程中苯酚质量浓度并未升高,其原因是负载的活性组分 MnO<sub>2</sub> 增强了反应体系中臭氧转化为·OH 的反应速率,强化了体系中的氧化能力,从而掩盖了这一现象。为了进一步反映体系中的吸附-催化臭氧氧化协同效应,引入协同因子<sup>[18]</sup>:

$$R = (\text{催化臭氧氧化去除苯酚效率}) /$$

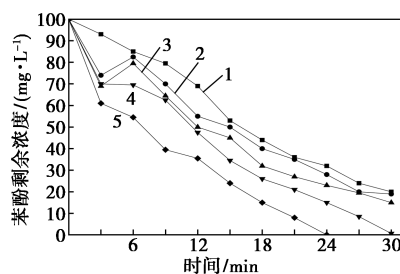
$$(\text{单纯臭氧氧化苯酚效率} + \text{催化剂吸附苯酚效率}) \quad (2)$$

其中:R>1,表明臭氧催化氧化反应过程中存在吸附-氧化的协同作用,且 R 值越大协同效应越明显。



1—AC;2—U<sub>60</sub>-AC;3—Mn/AC;4—Mn/U<sub>60</sub>-AC

(a) 催化剂吸附苯酚



1—O<sub>3</sub>;2—AC+O<sub>3</sub>;3—U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub>;4—Mn/AC+O<sub>3</sub>;

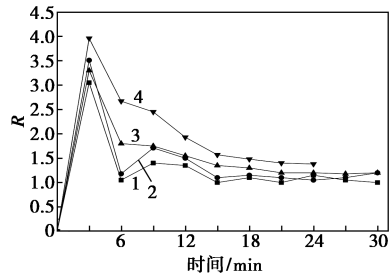
5—Mn/U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub>

(b) 催化臭氧氧化苯酚

图 6 苯酚去除率

协同因子如图 7 所示。由图 7 可以看出,各体系中 R≥1,说明各体系中均存在吸附-催化臭氧氧化的协同作用。在反应 3 min 时协同因子最大,说明在反应初期这种协同性能最强,与上述分析一致。U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub> 体系的协同因子明显大于 AC+O<sub>3</sub> 体系,这是由于超声处理增加了载体表面的中孔比例、孔隙和比表面积,加强了载体对表面的吸附作用,提高了臭氧的气液传质;Mn/U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub> 体系的协同因

子大于 Mn/AC+O<sub>3</sub> 体系,这是因为超声处理改变了载体的表面结构,提高了活性组分的负载量和分散度,强化了催化剂表面效应<sup>[19-20]</sup>,使得吸附在载体表面的目标物与臭氧接触更充分,较快被降解,从而使催化剂吸附正向进行。



1—AC+O<sub>3</sub>; 2—U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub>; 3—Mn/AC+O<sub>3</sub>;  
4—Mn/U<sub>60</sub>-AC+O<sub>3</sub>

图7 吸附-催化臭氧氧化协同因子

### 3 结论

对载体超声改性以提高 Mn/AC 催化臭氧氧化去除苯酚的效能,结果显示,超声波改善了载体微观结构,增加孔道,提高比表面积和孔容,增强活性组分 Mn 的负载量和分散度,由相对质量分数 2.40% 增至 3.85%,从而提高臭氧传质和催化 O<sub>3</sub> 产生·OH 的能力,提高催化臭氧氧化体系的吸附、氧化和吸附-氧化协同效应,致使 Mn/U<sub>60</sub>-AC 在最优条件下催化臭氧氧化反应 24 min,对苯酚的去除率高达 99.64%,比 Mn/AC、AC 和单纯 O<sub>3</sub> 体系分别高 16%、27% 和 31%。

载体超声改性工艺简单、易操作、成本低,对强化负载型催化剂催化臭氧氧化效能效果明显,具有一定的工程应用价值,载体官能团等分析和 MnO<sub>2</sub> 晶型对催化性能的影响本文未涉及,有待进一步研究。

### 参考文献

[1] 王韬,李鑫钢,杜启云,等.含酚废水治理技术研究进展[J].化工进展,2008,27(2):231-235.  
[2] Mantzavinos D, Kassinos D, Parsons S A. Applications of advanced oxidation processes in wastewater treatment[J]. Water Research, 2009, 43(16):3901-3901.  
[3] 高超,王启山,夏海燕.国内外高级氧化技术降解含酚废水的研究进展[J].工业水处理,2011,31(5):9-12.  
[4] 石岩,邓淑仪,许丹宇,等.臭氧催化氧化法处理含酚废水的研究进展[J].水污染防治,2015,3:17-20.

[5] Rie N, Yoko N, Naoto O, et al. Modification of pore structure in activated carbons by heat treatment with thermoplastic resins[J]. New Carbon Materials, 2006, 21(4):289-296.  
[6] Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon[J]. Carbon, 2005, 43(15):3132-3143.  
[7] Cui Xiaojing, Jiang Chengfa. Adsorption of phenol on organobentonites wrapped with osmotic membrane[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2006, 43:645-647.  
[8] 刘健松,张静,刘春,等.硝酸改性活性炭特征及其催化臭氧氧化性能[J].环境科学与技术,2013,12:105-109.  
[9] 赵晓媛,张亚平,仲佳鑫.超声浸渍法制备 MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂低温选择性催化还原 NO[J].东南大学学报(自然科学版),2011,41(6):1225-1230.  
[10] Jeong H B, Young W K. Ultrasound-assisted copper deposition on a polymer membrane and application for methanol steam reforming[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20:472-477.  
[11] Rosal R, Gonzalo S, Santiago J, et al. Kinetics and mechanism of catalytic ozonation of aqueous pollutants on metal oxide catalysts[J]. Ozone-Science & Engineering, 2011, 33(6):434-440.  
[12] Yaping Zhou, Guojun Lan, Bin Zhou, et al. Effect of pore structure of mesoporous carbon on its supported Ru catalysts for ammonia synthesis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013(34):1395-1401.  
[13] Sui M, Liu J, Sheng L. Mesoporous material supported manganese oxides (MnO<sub>x</sub>/MCM-41) catalytic ozonation of nitrobenzene in water[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 106(1):195-203.  
[14] Rosal R, Gonzalo M S, Rodríguez A. Catalytic ozonation of fenofibrin acid over alumina-supported manganese oxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1):271-278.  
[15] Sui M, Xing S, Sheng L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227-228(227-228):227-236.  
[16] Fujita H, Izumi J, Sagahashi M, et al. Decomposition of trichloroethene on ozone adsorbed high silica zeolites[J]. Water Research, 2004, 38(1):166-172.  
[17] 唐建可,马春蕾.正交设计与响应面优化萃取精馏分离苯-噻吩的模拟[J].现代化工,2016,(12):162-166.  
[18] 夏哲韬.吸附-催化臭氧氧化去除印染废水特征污染物的研究[D].杭州:浙江大学,2012.  
[19] Huang Yajing, Xu Wenjun, Hu Lingling, et al. Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of endocrine disrupting compounds over MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites[J]. Catalysis Today, 2017(15):143-150.  
[20] Álvarez P M, Beltrán F J, Masa F J, et al. A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone-regeneration processes for wastewater treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 92(3):393-400. ■