

# Cu-Mn-Ce/海泡石的制备及其催化臭氧氧化布洛芬废水性能研究

王洪华<sup>1</sup>, 赵雅晴<sup>2</sup>, 牛建瑞<sup>2\*</sup>

(1.河北省环境科学研究院, 河北 石家庄 050000;

2.河北科技大学环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**利用共沉淀法制备 Cu-Mn-Ce/海泡石催化剂, 利用 XRD、TEM 和 BET 等表征其物化性质, 进一步构建非均相催化臭氧氧化体系。探讨了不同实验条件下布洛芬废水的去除效率。得到的最优反应条件为: Cu-Mn-Ce 负载量为 20%、臭氧通量为 30 mg/min、催化剂添加质量为 0.45 g、pH=7, 此时, 布洛芬废水 TOC 的去除率可达 96.17%。循环实验表明, 催化剂重复利用 5 次后, 降解效率仍为 93.28%, 表明催化剂重复利用性能良好。

**关键词:** Cu-Mn-Ce/海泡石; 非均相; 催化臭氧氧化; 降解; 布洛芬废水

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0136-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.028

## Preparation of Cu-Mn-Ce/sepiolite and its performance in catalyzing ozonation degradation of ibuprofen wastewater

WANG Hong-hua<sup>1</sup>, ZHAO Ya-qing<sup>2</sup>, NIU Jian-rui<sup>2\*</sup>

(1. Hebei Provincial Environmental Scientific Research Institute, Shijiazhuang 050000, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** Coprecipitation method is employed to prepare Cu-Mn-Ce/sepiolite catalyst with sepiolite as carrier. XRD, TEM and BET characterization are carried out to explore the physicochemical properties of the catalyst. On this basis, a heterogeneous catalytic ozonation system is constructed to treat with ibuprofen wastewater. The removal effect of ibuprofen wastewater by the catalyst is explored under different single-factor conditions. The optimum reaction conditions are gained as follows: the load of Cu-Mn-Ce is 20%, the mass flow of ozone is 30 mg·min<sup>-1</sup>, the dosage of the catalyst is 0.45 g, and initial solution pH=7. Under these optimum conditions, the removal rate of TOC in ibuprofen wastewater can reach 96.17%. The catalytic degradation efficiency of Cu-Mn-Ce/sepiolite can still reach 93.28% after five cycles, indicating a good reusability.

**Key words:** Cu-Mn-Ce/sepiolite; heterogeneous; catalytic ozonation; degradation; ibuprofen wastewater

制药废水含有大量难降解有机污染物, 其中布洛芬等具有“三致”等特点<sup>[1]</sup>, 会对生态系统和人们健康造成严重威胁<sup>[2]</sup>。具有较强氧化性能的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )可以彻底分解废水中难降解有机物, 在制药废水处理方面显示出较高的优势。

催化臭氧氧化法是利用催化剂快速分解臭氧产生大量的强氧化性且无选择性的 $\cdot\text{OH}$ , 从而将难降解有机污染物进行彻底分解<sup>[3-4]</sup>。该方法操作简便, 甚至在常温常压下就可将有机污染物矿化<sup>[5]</sup>。且所用的臭氧可直接由空气或氧气产生, 成本低、无污泥产生、无二次污染。催化臭氧氧化技术中催化剂效率高、分解臭氧速率快、产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度高, 可提升难降解有机物的去除率和臭氧利用率<sup>[6-7]</sup>。其催

化剂的选择多集中于具有较强催化活性的负载型金属氧化物<sup>[8]</sup>, 催化臭氧氧化技术是近年处理难降解制药废水的热点技术之一。

笔者以复杂金属氧化物铜锰铈为活性组分、海泡石为载体, 采用共沉淀法制备催化剂<sup>[9-12]</sup>, 构建非均相催化臭氧氧化体系, 研究其对模拟布洛芬废水的降解效率, 探讨了对催化活性的影响因素及催化稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、KI, 天津博迪化工有限公司生产;  $\text{NaOH}$ , 石

收稿日期: 2019-10-15; 修回日期: 2020-06-11

基金项目: 河北省教育厅青年基金项目(QN2019089); 石家庄市科学技术研究与发展计划项目(191240263A)

作者简介: 王洪华(1973-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为水污染研究与控制, 18098337@qq.com; 牛建瑞(1987-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为污水污染研究与控制, 通讯联系人, njrhepjs@163.com。



由表 2 可以看出, 催化剂质量分数为 20% 时, TOC 的去除效果最好。主要原因为催化活性位点增多, 使得 TOC 的去除率升高。当催化剂中铜锰铈质量分数升高至 30% 时, 催化剂孔道会被金属氧化占据, 不利于 TOC 的进一步去除。因此, 最优催化剂质量分数为 20%。

### 2.2.2 臭氧通量对降解效果的影响

臭氧通量的改变会导致液相臭氧浓度的变化, 且臭氧通量增大会导致气液界面搅动加剧, 可以强化催化剂的分散状态, 进一步增加其与臭氧和污染物的接触面积, 有利于反应的快速进行<sup>[11]</sup>。不同臭氧通量对降解效果的影响如表 3 所示。

表 3 不同臭氧通量对降解效果的影响

臭氧通量/ (mg·min <sup>-1</sup> )	TOC 去除率/%					
	18 min	36 min	54 min	72 min	90 min	108 min
20	51.05	66.67	78.70	84.92	92.71	93.53
30	54.57	75.76	85.69	92.94	96.85	99.56
40	59.52	75.46	90.55	95.26	97.58	95.53
50	56.53	66.36	78.02	85.57	91.23	94.15

由表 3 可知, 臭氧通量为 30 mg/min 时, 布洛芬降解效果最好。由于臭氧通量的增大导致溶液中臭氧含量升高, 从而有利于生成高浓度的·OH。同时, 臭氧在水溶液中的溶解度较小, 臭氧通量的不断增大, TOC 的去除率也不会继续提高。在 pH=7、催化剂质量分数为 20%、臭氧通量为 30 mg/min 及催化剂投加质量为 0.35 g 时, TOC 去除率最高为 90.82%。因此, 最优臭氧通量为 30 mg/min。

### 2.2.3 初始溶液 pH 对降解效果的影响

在催化剂投加质量为 0.75 g、催化剂负载量为 20%、臭氧通量为 30 mg/min 时, 废水 pH(5.0、6.0、7.0、8.0、9.0) 对降解效果的影响如表 4 所示。

表 4 不同初始 pH 对降解效果的影响

初始 pH	TOC 去除率/%					
	18 min	36 min	54 min	72 min	90 min	108 min
5	47.42	62.69	71.98	80.38	86.45	91.56
6	50.75	64.89	72.68	80.27	85.48	90.80
7	50.47	66.85	78.30	88.16	90.47	94.03
8	53.26	66.34	73.99	80.11	86.89	83.71
9	46.53	50.00	61.64	72.78	79.69	86.33

从表 4 中可以看出, 在不同 pH 条件下, 布洛芬制药废水中 TOC 去除率总体呈上升趋势, 并且在

108 min 处 TOC 的去除率均达到最高, pH=7 时催化剂的去除效果最佳。因此, 最优溶液 pH 为 7。

### 2.2.4 催化剂投加质量对降解效果的影响

pH=7、臭氧通量为 30 mg/min、催化剂负载量为 20% 时, 催化剂投加质量对降解效果的影响如表 5 所示。

表 5 不同催化剂投加质量对降解效果的影响

催化剂投加 质量/g	TOC 去除率/%					
	18 min	36 min	54 min	72 min	90 min	108 min
0.35	60.44	75.67	84.74	90.15	91.09	95.11
0.45	63.74	72.57	82.39	88.82	94.70	96.17
0.55	57.63	69.07	80.30	92.02	94.35	95.81
0.65	57.76	79.44	86.64	85.85	83.08	94.58
0.75	53.26	66.34	73.99	80.11	86.89	83.71

由表 5 可知, 当催化剂投加质量为 0.45 g 时处理效果最好。主要因为增大催化剂投加质量, 反应体系中起催化作用的活性组分浓度升高。然而, 当催化剂投加质量高于 0.45 g 时, 催化剂易于团聚, 部分活性位点被遮蔽, 从而降低了布洛芬的去除效率。因此, 最优催化剂投加质量为 0.45 g。

### 2.3 催化剂稳定性研究

在最优条件下, 研究催化剂的重复利用率, 结果如表 6 所示。

表 6 Cu-Mn-Ce/海泡石催化剂的多次循环利用实验

重复次数/次	1	2	3	4	5
TOC 去除率/%	96.17	96.05	95.43	94.39	93.28

由表 6 可知, 催化剂重复利用 5 次之后, 仍然具有很高的催化活性, TOC 的去除率较最初使用时仅降低了 2.89%。结果表明, 该催化剂具有很好的循环稳定性。

## 3 结论

成功制备 2 种负载型催化剂, 通过 X-射线衍射、比表面积测定仪及透射电镜表征, 结果表明催化被成功制备。单因素实验结果表明, 当催化剂负载量为 20%、初始溶液 pH=7、臭氧通量为 30 mg/min、催化剂质量为 0.45 g 时, 对布洛芬的去除效率最好。进一步在最优反应条件下进行循环实验, 结果表明, 催化剂在重复利用 5 次后, 催化效率仅降低了 2.89%, 说明催化剂具有较好的循环使用性。

(下转第 143 页)

- 175.
- [3] Rapaport D. Are spent hydrocracking catalysts listed hazardous wastes[J]. *Hydrocarbon Processing*, 2000, 79(7): 49-49.
- [4] He R, Li D, Yang K, *et al.* Process optimization and modeling of recycling Mo(VI) from spent Mo-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by roasting with sodium carbonate using response surface methodology (RSM) [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 87: 105162.
- [5] Marafi M, Rana M S. Refining waste spent hydroprocessing catalyst and their metal recovery [J]. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 2017, 11(10): 979-983.
- [6] Akcil A, Vegliò F, Ferella F, *et al.* A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash [J]. *Waste Management*, 2015, 45: 420-433.
- [7] Chauhan G, Pant K K, Nigam K D P. Metal recovery from hydroprocessing spent catalyst: A green chemical engineering approach [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(47): 16724-16736.
- [8] Park K H, Mohapatra D, Reddy B R. Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(2): 311-316.
- [9] Zhao Z, Guo M, Zhang M. Extraction of molybdenum and vanadium from the spent diesel exhaust catalyst by ammonia leaching method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 402-409.
- [10] Lei C, Yan B, Chen T, *et al.* Silver leaching and recovery of valuable metals from magnetic tailings using chloride leaching [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 181: 408-415.
- [11] Zhang Y, Su Z, Liu B, *et al.* Sodium stannate preparation from stannic oxide by a novel soda roasting-leaching process [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 146: 82-88.
- [12] Kar B B, Datta P, Misra V N. Spent catalyst: Secondary source for molybdenum recovery [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 72(1-2): 87-92.
- [13] Yang Y, Xu S, Li Z, *et al.* Oil removal of spent hydrotreating catalyst CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via a facile method with enhanced metal recovery [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 723-731.
- [14] Shang H, Liu Y, Shi J C, *et al.* Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 250-257.
- [15] Gholami R M, Mousavi S M, Borghei S M. Process optimization and modeling of heavy metals extraction from a molybdenum rich spent catalyst by *Aspergillus niger* using response surface methodology [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(1): 218-224.
- [16] Imam D M, El-Nadi Y A. Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprylammonium hydroxide [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 180: 172-179.
- [17] Ruiz V, Meux E, Diliberto S, *et al.* Hydrometallurgical treatment for valuable metals recovery from spent CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. I. Improvement of soda leaching of an industrially roasted catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(9): 5295-5306.
- [18] 蒋克旭, 邓桂春, 姚林. 硫氰酸盐分光光度法测定钼精矿的含钼量 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2010, 38(4): 52-55.
- [19] Kim J W, Lee H G. Thermal and carbothermic decomposition of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [J]. *Metallurgical and materials transactions B*, 2001, 32(1): 17-24.
- [20] Choi I H, Kim H R, Moon G, *et al.* Spent V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst processing for valuable metals by soda roasting-water leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 292-299. ■

(上接第138页)

### 参考文献

- [1] 陶汶铭. 难降解有机废水的催化氧化研究 [D]. 太原: 中北大学, 2015.
- [2] 张统. 难生物降解有机污水处理新技术 [J]. *给水排水*, 2017(8): 1-4.
- [3] Behnajady M A, Modirshahla N, Ghanbary F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1-2): 98-102.
- [4] Yang L, Hu C, Nie Y, *et al.* Catalytic Ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2525-2529.
- [5] 张兰河, 高伟围, 陈子成, 等. CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/蜂窝陶瓷催化剂的制备及其催化臭氧氧化性能. *无机化学学报*, 2017, 33(6): 985-992.
- [6] 贾秀秀, 何壮, 丁鹏佳, 等. Cu-Mn-Ce/HTS-1 催化剂的制备及其催化臭氧氧化降解布洛芬废水性能 [J]. *科学技术与工程*, 2020, 20(16): 6678-6682.
- [7] Qi Y. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications [J]. *International Journal of Environmental Studies*, 2010(5): 795-796.
- [8] Jung H, Park H, Kim J, *et al.* Preparation of biotic and abiotic iron oxide nanoparticles (IONPs) and their properties and applications in heterogeneous catalytic oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4741-4747.
- [9] 周永强, 李青山. 海泡石的组成、结构、性质及其应用 [J]. *化工时刊*, 1999, 13(12): 7-103.
- [10] 侯立臣, 王继徽. 活化海泡石吸附性能研究 [J]. *污染防治技术*, 1999, 12(1): 40-42.
- [11] 张栋林. 温泉. 改性海泡石除磷及除磷过程热力学的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(2): 82-84.
- [12] Wang Y, Zhang H, Zhang J, *et al.* Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 35-43.
- [13] Hanfeng L U, Zhou Y, Huang H, *et al.* In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(9): 855-860. ■