

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.111



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 硝酸锰/活性炭-臭氧微纳米气泡催化氧化 染料废水的影响因素

魏婕<sup>1</sup>, 朱艳丽<sup>1</sup>, 王淑晋<sup>1</sup>, 王若男<sup>2</sup>

(1. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 沈阳 110168; 2. 辽宁中远建筑设计有限公司, 沈阳 110168)

**摘要:**作为处理染料废水的新途径,臭氧催化氧化工艺结合微纳米气泡曝气技术解决了染料废水中有机污染物难降解和色度难去除问题,具有较好的应用前景。以模拟阳离子染料废水为研究对象,采用硝酸锰/活性炭(Mn/GAC)作为催化剂,使用臭氧催化氧化工艺结合微纳米气泡曝气技术处理阳离子染料废水。以色度去除率作为考察指标,在确定阳离子染料废水的初始浓度和臭氧浓度的基础上,对催化剂使用量、废水的初始 pH 值和废水的初始温度 3 个因素进行正交实验,考查其对阳离子金黄 X-GL 染料废水处理效果的影响。结果表明:采用微纳米气泡臭氧催化氧化去除阳离子金黄 X-GL 染料废水色度能达到较好的效果。在催化剂的投加量为 3.5 g/L、初始 pH 值为 9.4、初始温度为 23.6 °C 的条件下进行验证实验,结果表明,最佳色度去除率为 95.6%,说明该工艺处理染料废水能达到预期效果。

**关键词:**臭氧催化氧化;硝酸锰/活性炭催化剂;阳离子染料废水;正交实验;微纳米气泡

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:2096-6717(2025)02-0232-09

## Influencing factors of dye wastewater by catalytic oxidation with Mn/GAC-ozone micro-nano bubbles

WEI Jie<sup>1</sup>, ZHU Yanli<sup>1</sup>, WANG Shujin<sup>1</sup>, WANG Ruonan<sup>2</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, P. R. China;

2. Liaoning Zhongyuan Architectural Design Co. Ltd., Shenyang 110168, P. R. China)

**Abstract:** The catalytic oxidation process combined with micro-nano bubbles is a new method to treat dye wastewater, which solves the problem of difficult biodegradable organic pollutants and reduces the chroma of dye wastewater, and has a good application prospect. Taking simulated cationic dye wastewater as the research object, with manganese nitrate/activated carbon (Mn/GAC) as the catalyst, the cationic dye wastewater was treated by ozone catalytic oxidation process combined with micro-nano bubbles aeration technology. Based on the determination of the initial concentration of cationic dye wastewater and ozone concentration, orthogonal tests of catalyst dosage, initial pH value of wastewater and initial wastewater temperature carried out, and their influence on the treatment effect of cationic gold X-GL dye wastewater was investigated. Experimental results

收稿日期:2023-06-18

基金项目:国家重点研发计划(2022YFC3802404-05);辽宁省教育厅项目(lnjc202011)

作者简介:魏婕(1984-),女,博士,副教授,主要从事水污染治理研究,E-mail:weijie0307@126.com。

Received: 2023-06-18

**Foundation items:** National Key R & D Program (No. 2022YFC3802404-05); Liaoning Provincial Department of Education Project (No. lnjc202011)

**Author brief:** WEI Jie (1984-), PhD, associate professor, main research interest: water pollution control, E-mail: weijie0307@126.com.

show that catalytic oxidation of micro-nano bubbles can have a good effect on the chroma removal of cationic gold X-GL dye wastewater. When the amount of catalyst is 3.5 g/L, the initial pH is 9.4, and the initial temperature is 23.6 °C, the verification experiment is carried out under this optimum combination condition, and the experimental results show that the best chroma removal rate is 95.6%. It shows that the treatment of dye wastewater by this process has achieved the expected effect and has a certain guiding significance.

**Keywords:** catalytic oxidation; manganese nitrate/activated carbon catalyst; cationic dye wastewater; orthogonal experiment; micro-nano bubbles

作为最早出现的合成材料之一,阳离子染料具有色泽鲜艳、水溶性好等特点,专用于腈纶印染<sup>[1]</sup>。随着腈纶制造技术不断发展,阳离子染料的使用量不断增加。其废水具有水量大、色度高、可生化性差、COD浓度高的特点,且毒性较强<sup>[2]</sup>,对人类生命、生活具有不利影响。作为一种典型的阳离子染料,阳离子染料金黄 X-GL 因色彩明亮、牢度高被广泛用于腈纶及其纺织物的染色和印花,其分子式为  $C_{21}H_{27}N_3O_5S$ , 由于含有复杂的芳香酮显色基团而难以降解脱色,一直是染料废水处理的难点之一<sup>[3]</sup>。采用传统的好氧生物法仅能达到 25.8% 的去除率<sup>[4]</sup>,为了实现阳离子染料废水的有效处理,学者们进行了大量研究和探索。

与其他方法相比,高级氧化法中的非均相臭氧催化氧化处理阳离子染料废水具有反应速度快、去除效率高、不产生污泥、无二次污染、工艺简单、占地面积小等优点,因此成了研究热点<sup>[5]</sup>。非均相催化剂具有活性高、有选择性、稳定性强、承受机械强度大等特点,能有效提高臭氧的利用率及氧化能力,能有效去除难降解有机物<sup>[6]</sup>。活性炭作为一种非均相催化剂能明显提高臭氧在水溶液中的分解速率,通过吸附作用不仅能极大提高臭氧利用率,还具有使用周期长、金属浸出率低、活性高和多次重复利用<sup>[7]</sup>等特点,近年来已成为臭氧催化氧化技术中催化剂载体的研究热点<sup>[8]</sup>。Sangjan 等<sup>[9]</sup>证明了活性炭催化剂能提高催化臭氧氧化体系降解活性蓝 49 染料(RB 49)的活性。宋丹等<sup>[10]</sup>证明了锰基活性炭能显著提高臭氧对印染废水的氧化降解能力,  $COD_{Cr}$  去除率达到 66.1%。尽管有部分学者研究采用锰改性活性炭进行臭氧催化氧化处理有机废水,但对 Mn 金属氧化物的负载型催化剂的研究并不完善,还需进一步探索。

笔者利用臭氧催化氧化结合微纳米曝气技术处理模拟阳离子金黄 X-GL 染料废水,通过正交实验研究影响废水色度去除率的主要因素,以期完善对微纳米臭氧催化氧化 X-GL 染料废水的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

阳离子金黄 X-GL:工业纯,杭州前进科技有限公司;碘化钾:分析纯,沈阳市东兴试剂厂;30% 过氧化氢:分析纯,天津市天新精细化工研发中心;高锰酸钾:分析纯,沈阳市东兴试剂厂;硝酸锰:分析纯,沈阳市盛隆富实验设备有限公司;活性炭:分析纯,6~8 目,津东天正精细化学试剂厂。

PTX-FA120 电子天平:上海方瑞有限公司;GZX-9246MEB 电热鼓风干燥箱:上海博讯实业医疗设备厂有限公司;UV-5500 紫外可见分光光度计:上海元析仪器有限公司;SX711 型 pH 计:上海三信仪表厂;XDR-10K 移动式臭氧发生器:石家庄市欧能通用科技有限公司;20QY-1 气液混合泵:南方泵业;4 L 溶气罐:宜兴星火环保科技有限公司;S-4800 扫描电子显微镜:日本日立公司;Autosorb-IQ 比表面积及孔隙度分析仪:美国康塔仪器公司;XRD-7000X 射线衍射:SHIMADZU CORPORATION;ICP-MS 分析仪:珀金埃尔默仪器有限公司。

### 1.2 实验装置

废水脱色反应装置为密闭循环系统,微纳米气泡曝气的气体来源为臭氧发生器产生的臭氧,如图 1 所示。臭氧催化氧化体系主要包括臭氧发生系统、臭氧催化氧化反应系统及多余臭氧吸收系统 3 部分;采用加压溶气、释气的方式产生微纳米气泡,将气液混合泵、溶气罐、微纳米气泡释放器、压力表、阀门、空气流量计、排气阀及真空表计用三型聚丙烯管依次连接,在真空表为 0.003 MPa、出水压力为 0.2 MPa 的条件下,气液混合泵充分混合废水与臭氧,当吸气量为 8%~10% 时,可持续稳定产生 20~30  $\mu m$  的臭氧微纳米气泡<sup>[11]</sup>。实验反应器为有效容积 20 L 的有机玻璃箱。

### 1.3 实验方法

每组实验开始前用蒸馏水将反应装置冲刷干净,向反应容器中加入浓度为 100 mg/L 的阳离子金黄 X-GL 染料废水 20 L,浓度与阳离子染料废水的 3

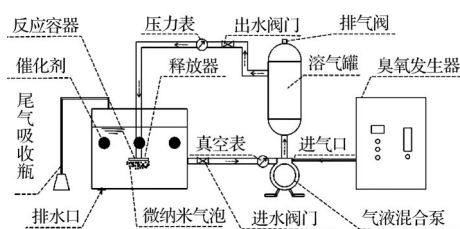


图1 实验装置图

Fig. 1 Experimental setup

级预处理或深度处理阶段的污染物浓度相当<sup>[12]</sup>。在臭氧进气量 2 L/min、未改性颗粒活性炭催化剂投加量 1 g/L、实验曝气时间 120 min 的条件下,分别调节臭氧进口浓度为 4.37、7.49、10.47 mg/L,进行对照实验,每隔 15 min 取样,测定相应的色度去除率,从而确定最佳臭氧投加浓度。之后,在上述最适宜臭氧浓度条件下分别使用未经改性的活性炭、微纳米臭氧、微纳米臭氧+未改性活性炭、微纳米臭氧+锰改性活性炭处理阳离子金黄 X-GL,以探讨不同反应条件下的废水脱色性能。

用网布包裹一定量的硝酸锰/活性炭(Mn/GAC)改性催化剂,固定在反应容器中,产生的微纳米气泡从下到上与催化剂接触,进行臭氧催化氧化实验。通过改变催化剂投加量、pH 值和反应温度,微纳米气泡连续曝气 120 min,进行臭氧催化氧化正交实验。所取水样静置 15 min 后测量脱色率,以减小气泡对水中污染物含量测定的影响。

#### 1.4 分析方法

测试指标主要为色度去除率,用脱色率表示。溶液色度采用分光光度法测定。将待测水样置入比色皿中,在波长 440 nm 条件下,分别选取不同染料浓度废水,对其进行吸光度测定,绘制染料浓度的标准曲线,见图 2。反应过程中,阳离子金黄 X-GL 的脱色率由溶液初始浓度与  $t$  时刻溶液浓度的差值除以溶液初始浓度得出。催化剂表面零电荷点(pHpzc)采用盐滴定法测得。

#### 1.5 催化剂的制备及表征

采用浸渍法制备 Mn/GAC 催化剂。载体的预

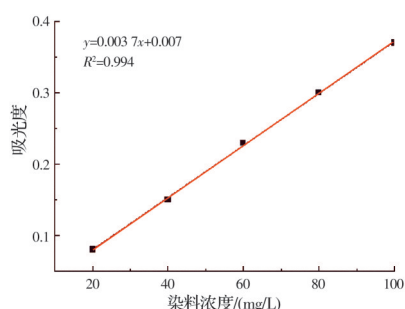


图2 染料浓度的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of dye concentration

处理:取 6~8 目的颗粒活性炭置于烧杯中,用纯水洗涤 2~3 次,除去灰尘等杂质,放在烘干箱中进行干燥。Mn/GAC 催化剂制备:称取一定量已预处理的 GAC 载体浸入硝酸锰溶液中,在常温下放置 6 h,每隔 0.5 h 均匀搅拌;随后,在搅拌情况下加入高锰酸钾溶液,生成二氧化锰沉淀,搅拌 30 min 后放置 6 h;将溶液过滤掉,用蒸馏水清洗 2 次,放入 120 °C 烘箱中进行干燥;取出干燥的 Mn/GAC 复合物,放于马弗炉中 500 °C 煅烧 3 h,完成制备。

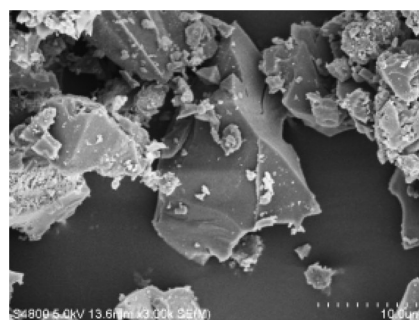
采用日本 HITACHI 公司生产的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜对催化剂进行微观形貌分析检测;采用美国康塔公司生产的 Autosorb-IQ 物理吸附仪测定催化剂微孔孔容积及微孔孔径分布;采用 7000 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析。

## 2 结果与讨论

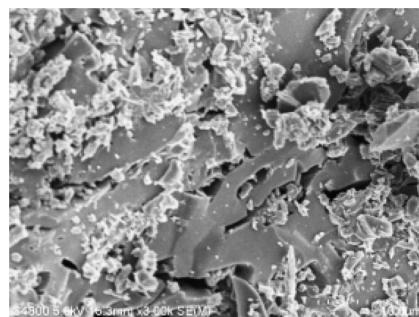
### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 SEM 分析

对催化剂改性前后进行扫描电镜分析,如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,未改性的活性炭表面孔洞较大,有少量杂质。经过硝酸锰改性的活性炭表面不平整,可以清晰看到大量结晶颗粒出现,且孔洞明显减小,金属氧化物负载在活性炭的表面和孔洞内,可能是由于硝酸锰高温分解成  $MnO_2$  所致<sup>[13]</sup>。



(a) 未改性活性炭 SEM 图



(b) 硝酸锰改性活性炭 SEM 图

图3 活性炭改性前后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM results of activated carbon before and after modification



2.1.2 BET 分析

对未改性的活性炭和硝酸锰改性后的活性炭进行 BET 测试,结果如表 1 所示。由表 1 可知,经过硝酸锰改性的活性炭比表面积、孔容、平均孔径表征值均呈下降趋势,说明经过煅烧,活性炭孔洞结构收缩、重新组合,并被负载组分填充进入<sup>[14]</sup>,结果与扫描电镜扫描图像结果一致。

表 1 活性炭改性前后的 BET 检测结果

Table 1 BET results of activated carbon before and after modification			
样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	孔容/ (mm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/ nm
未改性活性炭	35.122	19	2.508
硝酸锰改性活性炭	20.636	13	2.356

2.1.3 XRD 分析

对未改性活性炭和硝酸锰改性活性炭进行 XRD 分析。活性炭改性前后的 XRD 谱见图 4,在未改性活性炭图谱中出现了 SiO<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub> 的特征衍射峰,说明原始活性炭中含有 SiO<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub> 成分。经过硝酸锰改性后的活性炭出现了新的衍射峰,且活性炭衍射峰强度变弱,说明改性活性炭表面逐渐被新负载的金属氧化物覆盖,降低了活性炭的衍射峰峰值。在硝酸锰改性活性炭图谱中,2 $\theta$ =12.80°、18.10°、32.88°处出现了新的衍射峰,根据 X 射线衍射标准卡片(JCPDS:44-0141)对照分析,确定为 MnO<sub>2</sub> 所具有的特征峰<sup>[15]</sup>,说明硝酸锰改性活性炭成功负载了金属氧化物 MnO<sub>2</sub>。通过 XRD 处理软件 Jade6.0 拟合分析,MnO<sub>2</sub> 的平均晶粒大小为 22.9 nm,在活性炭表面形成了体相堆积,晶粒尺寸较大,生长发育充分<sup>[16]</sup>。

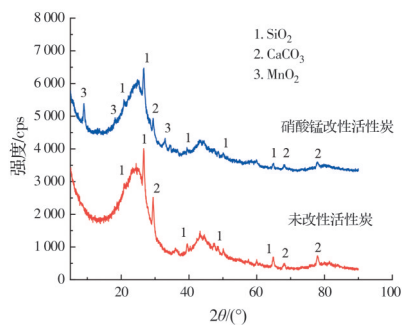


图 4 活性炭改性前后的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of activated carbon before and after modification

2.2 空白对照实验

2.2.1 确定最佳臭氧投加量

分别调节臭氧浓度为 4.37、7.49、10.47 mg/L,各臭氧投加量的色度去除率分别为 54.4%、63.4% 及 69.7%,如图 5 所示。不同臭氧浓度对色度的去

除均有一定效果,都能破坏染料分子的显色基团。阳离子金黄 X-GL 废水的色度去除率随着臭氧浓度的增加而升高,这是因为在臭氧催化氧化反应体系中,臭氧在溶液内会发生气液传质,臭氧进口浓度的增大加强了气液传质速率<sup>[17]</sup>,也加快了臭氧在溶液中的溶解速率,进而促使臭氧催化氧化体系中·OH 增多<sup>[18]</sup>;由实验结果可知,臭氧进口浓度为 10.47 mg/L 时,处理阳离子染料废水效果最佳。

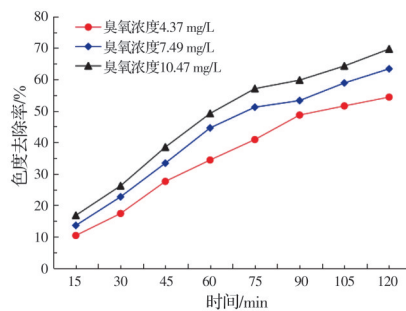


图 5 不同臭氧投加量的色度去除率

Fig. 5 Chroma removal rate of different ozone dosage

2.2.2 确定最优体系

4 种反应体系对染料废水中色度去除率的影响如图 6 所示。当以未改性活性炭作为吸附剂时,色度去除率仅为 11.6%,说明仅依靠活性炭对染料中显色基团进行吸附有一定局限性。对比单独臭氧微纳米气泡的催化作用,在臭氧中添加未改性活性炭能使色度去除率提高 29%,这表明臭氧/活性炭体系存在协同效应<sup>[19]</sup>。由于活性炭具有丰富的孔隙结构和独特的表面化学性质,使得活性炭既能发挥吸附作用,又能促进臭氧催化分解,因此,活性炭的存在提高了臭氧微纳米气泡的传质效率<sup>[20]</sup>。改性 Mn/GAC 催化剂对染料废水色度的去除效果良好,其具有活性炭吸附催化的基础优势,且 Mn 的价态可以从 +2 到 +7 价,能以多种氧化态的形式存在,是一种特殊的多价态过渡金属氧化物<sup>[21]</sup>,这一优势为锰在催化反应中参与臭氧分子的电子转移提供了支持<sup>[22]</sup>。此外,根据表面配位络合理论,有机染料分子可在催化剂及 MnO<sub>2</sub> 表面形成络合物,进而与臭氧分子反应,破坏显色基团,以达到脱色的目的<sup>[23]</sup>。通过催化剂的表征以及 4 种体系的对比,最终确认微纳米臭氧+Mn/GAC 催化剂为最优反应体系。

2.3 正交实验

2.3.1 正交实验设计

催化剂的投加量影响臭氧催化反应的效果与投入成本,初始 pH 值对臭氧微气泡分解速率具有显著影响,初始温度变化是微纳米气泡是否活跃的

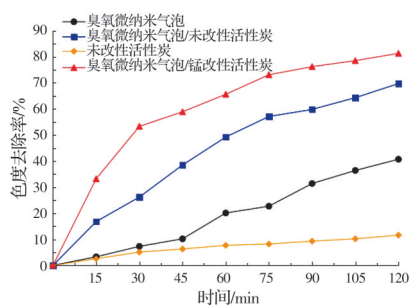


图6 不同催化剂的色度去除率

Fig. 6 Chroma removal rates of different catalyst

关键<sup>[24-26]</sup>,因此,选择催化剂的投加量、初始pH值、初始温度为影响因素,以色度去除率为评价指标进行正交实验<sup>[27]</sup>,实验因素与水平见表2。

表2 正交实验因素水平表

Table 2 Level of orthogonal experimental factors

水平	因素A: 催化剂的投加量/(g/L)	因素B: 初始pH值	因素C: 初始温度/℃
1	3.0	8.5	23.6
2	3.5	9.4	25.2
3	4.0	10.1	27.7

2.3.2 正交实验结果讨论

对正交实验进行极差分析,并观察各组实验的色度去除率。由表3、图7可以看出,实验A3B2C1色度去除效果最好,色度去除率为92.4%。第3号实验A1B3C3色度去除效果最差,色度去除率仅为82.3%。

通过正交实验的直观分析,正交实验表中 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 分别表示每个因素同一水平结果之和, $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 表示各因素在每一水平下的平均色度去除率,根据效应曲线图可以直观看出,最优方案为A2B2C1,也就是用各因素平均色度去除率最高的水平组合方案。由表3可知,初始pH值的极差最大, $R$ 值为4.7;其次为催化剂投加量的极差, $R$ 值为4.5;初始温度的极差最小, $R$ 值为2.6。通过对这3种因素的极差 $R$ 值进行比较,能够确定此3种因素的主次顺序为:初始pH值>催化剂投加量>初始温度。

2.3.3 处理染料废水的影响因素

1)催化剂的投加量。阳离子金黄X-GL染料废水由于具有芳香酮结构的显色基团而色度偏高, $\cdot\text{OH}$ 对显色基团有很好的破坏效果。 $\text{MnO}_2$ 能有效促进体系的氧化反应及臭氧的间接反应<sup>[28]</sup>,催化臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ ,进而提高色度去除率。正交实验效应曲线如图8所示,当体系内Mn/GAC催化剂投加量由3.0 g/L增加到3.5 g/L时,阳离子金黄X-GL染料色度去除率呈上升趋势,从84.4%增至89%。这

表3 正交实验设计及极差分析结果

Table 3 Orthogonal experimental design and results of range analysis

实验号	因素A:催化剂 的投加量/(g/L)	因素B: 初始pH值	因素C: 初始温度/℃	色度去 除率/%
1	3.0(水平1)	8.5(水平1)	23.6(水平1)	84.5
2	3.0(水平1)	9.4(水平2)	25.2(水平2)	86.2
3	3.0(水平1)	10.1(水平3)	27.7(水平3)	82.3
4	3.5(水平2)	8.5(水平1)	25.2(水平2)	87.5
5	3.5(水平2)	9.4(水平2)	27.7(水平3)	91.2
6	3.5(水平2)	10.1(水平3)	23.6(水平1)	88.3
7	4.0(水平3)	8.5(水平1)	27.7(水平3)	83.7
8	4.0(水平3)	9.4(水平2)	23.6(水平1)	92.4
9	4.0(水平3)	10.1(水平3)	25.2(水平2)	87.2
$T_1$	253.0	255.7	265.2	
$T_2$	267.0	269.8	260.9	
$T_3$	263.3	257.8	257.2	
$K_1$	84.4	85.2	88.4	
$K_2$	89.0	89.9	86.9	
$K_3$	87.7	85.9	85.7	
$R$	4.6	4.7	2.6	
因素主 次顺序	初始pH值>催化剂投加量>初始温度			
最佳水平	A2	B2	C1	
最佳组合	3.5	9.4	23.6	

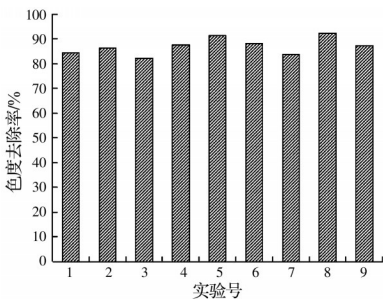


图7 各实验组的色度去除率

Fig. 7 Chroma removal rate of each experimental group

是因为,随着催化剂投加量的增加,在反应体系中将存在更大的比表面积和更多表面活性位点<sup>[29]</sup>,阳离子染料和臭氧分子能更充分地被吸附在催化剂的表面,芳香酮显色基团等污染组分能与臭氧分子发生直接接触氧化反应,从而提高色度的去除率,也能与催化剂吸附臭氧分子所产生的羟基自由基发生间接氧化反应,使染料中的显色基团断裂<sup>[30]</sup>,色度去除率有所增加;当加入的Mn/GAC催化剂由3.5 g/L增加到4.0 g/L时,催化剂对色度的去除率小幅下降,降至87.7%,说明在体系内臭氧投加量一定时,催化剂用量只能在一定范围内提供活性位点,当体系内活性点位量达到需求后,臭氧分子在液相传质的消耗速率减小,投加4.0 g/L的催化剂

相对于溶解臭氧量是过量的,因此,继续投加催化剂不能显著降低废水的色度<sup>[31]</sup>。

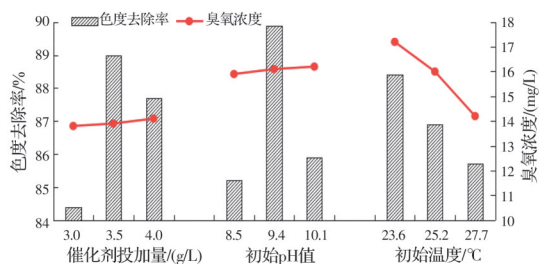


图8 正交实验效应曲线图

Fig. 8 Orthogonal experimental effect

2)pH值。在臭氧催化反应中,pH值被认为是影响反应进程的重要因素之一,当处于酸性环境时,臭氧分解主要遵循臭氧直接氧化机理,而处于碱性环境时,臭氧分解遵循的是羟基自由基机理<sup>[32]</sup>。当染料废水呈碱性时,大量存在的 $\text{OH}^-$ 会消耗水中残存的 $\text{H}^+$ ,避免其包围在催化剂的表面,与Mn/GAC催化剂中的 $\text{Mn}^{2+}$ 争夺活性位点,提升了 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率,有利于臭氧催化氧化反应发生<sup>[20]</sup>,使阳离子金黄X-GL染料中的显色基团断裂,色度的去除效果显著。因此,在臭氧催化氧化体系内,碱性环境更利于色度的去除<sup>[33]</sup>。由图9可见,溶液初始pH值由8.5增加到9.4时,色度平均去除率也随之提高,由85.2%升至89.9%,随着溶液内 $\text{OH}^-$ 浓度的增加,臭氧分子的间接氧化反应加快,溶解在废水内的臭氧分子分解速度也随之加快,臭氧分子容易与 $\text{OH}^-$ 发生直接化学反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。此外,零电荷点(PZC)在催化臭氧氧化过程中起重要作用,溶液pH值和催化剂 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 值的大小关系会影响活性炭的吸附性能,当溶液pH值小于 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,活性炭表面带正电,能吸附周围的阴离子;反之,当溶液pH值大于 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,活性炭表面带负电,能吸附周围的阳离子<sup>[34]</sup>。经检测,改性Mn/GAC催化剂的 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 为6.54,在碱性条件下,催化剂表面均呈现负电,阳离子染料表现为正电,因此会促进Mn/GAC催化剂的吸附效果<sup>[35-36]</sup>。此外,Takahashi<sup>[37]</sup>发现,水溶液的pH值对臭氧微纳米气泡界面 $\zeta$ 电位有很大影响,随着水溶液pH值的提高,界面 $\zeta$ 电位也逐渐增高,气泡直径减小,在水中停留时间增加,传质速率提高<sup>[38-39]</sup>。此外,臭氧微气泡能迅速黏附至Mn/GAC催化剂表面并促进催化,在破碎时释放臭氧和 $\cdot\text{OH}$ ,进而使阳离子金黄X-GL染料显色基团断裂<sup>[40]</sup>。当溶液初始pH值为10.1时,色度去除率降为85.9%,当废水呈强碱性时,过量氢氧根离子可能会与催化剂竞争,消耗臭氧分子,同时还会影响催化剂表面

羟基基团的密度,促进Mn/GAC催化剂表面金属离子的释放,导致具有氧化性的羟基变少<sup>[41]</sup>。在高浓度 $\text{OH}^-$ 存在时,短时间内产生的过量 $\cdot\text{OH}$ 无法及时与有机物充分反应,导致废水中的羟基自由基之间发生速率极快的淬灭反应<sup>[42]</sup>,羟基自由基的浓度不增反降,导致催化活性降低,色度去除率下降。

3)温度。理论上阳离子金黄X-GL染料废水初始温度的适当提高能促进催化剂降低反应活化能<sup>[43]</sup>。随着温度的升高,溶液的黏滞性减弱,染料分子热运动加剧,溶解度和化学势能都增大,增加了固液碰撞的机会,吸附作用更容易发生<sup>[34]</sup>。但是,如图9所示,水的温度从23.6℃增至27.7℃,染料废水去除效率却从88.4%降至85.7%,这是因为温度升高导致微纳米气泡变得活跃,在水体中上浮速度变快,停留时间缩短,瞬间破裂现象更剧烈,加剧了水体中臭氧的逸散流失程度<sup>[26]</sup>,对色度去除效果有一定的消极影响,色度去除率受限。同时,臭氧分子在废水中的溶解度与体系温度成反比<sup>[44]</sup>,水中液相臭氧浓度从17.2 mg/L降至14.2 mg/L。温度越高,臭氧分解越快,气相臭氧转化为液相臭氧的效率下降,臭氧溶解度随之降低,传质速率受到抑制<sup>[45-46]</sup>,降低了Mn/GAC催化剂与臭氧的反应效率,体系内羟基自由基生成反应受到影响,从而对色度的处理效果也有一定负面影响。

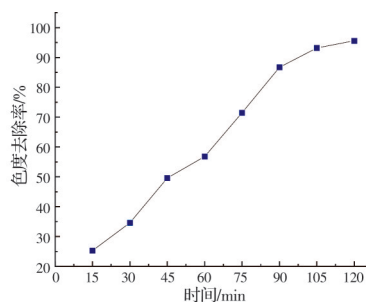


图9 最佳组合下阳离子金黄X-GL染料废水的色度去除率

Fig. 9 Chroma removal rate of cationic golden yellow X-GL dye wastewater under optimal combination

#### 2.3.4 最佳组合下的去除效果

根据正交实验得出催化剂的投加量为3.5 g/L、初始pH值为9.4、初始温度为23.6℃时为最佳水平组合。在最佳水平组合条件下,以Mn/GAC为催化剂,在臭氧进气量2 L/min、臭氧进口浓度10.47 mg/L的基本条件下处理浓度为100 mg/L的20 L模拟染料废水,连续微气泡曝气120 min进行臭氧催化氧化实验,如图9所示,在此组合条件下,最大色度去除率为95.6%。



## 2.4 催化剂稳定性实验

在最优条件下,连续曝气 120 min,并重复 5 次使用催化剂,以考察 Mn/GAC 催化剂的稳定性。由图 10 可知,随着催化剂使用次数的增加,色度去除率仅有小幅度下降,降解性能基本稳定。同时,考察了锰负载的浸出性,在第 5 次使用后,Mn 的浸出率仅为 1.4%,催化剂的活性位点无明显损失。综上所述,Mn/GAC 催化剂在反应过程中具有较好的稳定性及有效性。

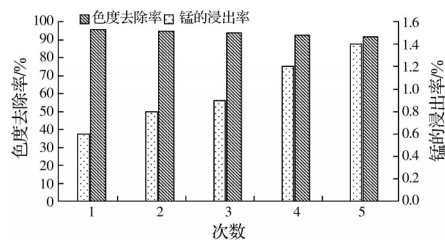


图 10 锰的浸出率及色度去除率

Fig. 10 Manganese leaching rate and chroma removal rate

## 3 结论

通过对 Mn/GAC 催化剂的投加量、废水的初始 pH 值和初始温度 3 种因素进行正交实验,经过直观分析可知:初始 pH 值对阳离子金黄 X-GL 染料废水的色度去除效果影响最大,其次是催化剂投加量,影响程度最弱的为初始温度。适当的 Mn/GAC 催化剂能催化臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ ,使染料中的芳香酮显色基团断裂;染料废水初始 pH 值呈碱性时,有利于臭氧发生氧化反应,产生 $\cdot\text{OH}$ ,提升 Mn/GAC 催化剂的吸附效果,提高微纳米气泡传质速率;适当的温度能提高臭氧的分解速率,促进催化剂吸附臭氧和有机物。3 种因素均对色度去除率有一定影响。

阳离子金黄 X-GL 染料废水的色度去除效果最佳组合为:催化剂的投加量为 3.5 g/L、初始 pH 值为 9.4、初始温度为 23.6℃。在最佳组合条件下进行验证实验,实验结果表明,阳离子黄金染料废水色度去除率为 95.6%,优于各组实验。

重点考察了催化剂使用量、废水的初始 pH 值和初始温度 3 种因素对金黄 X-GL 废水臭氧催化氧化处理效果的影响,从实际应用角度出发,后续需进一步考察无机盐含量等因素对脱色的影响以及 Mn/GAC 催化剂对实际染料废水的处理效果,为实际生产提供可行性支持。

## 参考文献

[1] 刘江红,苏会敏,魏晓航,等.阳离子染料废水处理技

术研究进展[J].化工科技,2021,29(4):60-64.

LIU J H, SU H M, WEI X H, et al. Research progress of cationic dye wastewater treatment technology [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2021, 29(4): 60-64. (in Chinese)

[2] 汤登科,王昕怡,章耀鹏,等.Ce-Fe-AC 复合材料的制备及降解阳离子染料的性能[J].印染,2021,47(6):59-63. TANG D K, WANG X Y, ZHANG Y P, et al. Preparation of Ce-Fe-AC composite material and its degradation of cationic dye [J]. China Dyeing & Finishing, 2021, 47(6): 59-63. (in Chinese)

[3] 冯云姝,李萍,崔爽,等.滑石粉处理阳离子染料废水的试验研究[J].工业用水与废水,2011,42(1):25-27. FENG Y S, LI P, CUI S, et al. Treatment of cationic dye wastewater by talcum powder [J]. Industrial Water & Wastewater, 2011, 42(1): 25-27. (in Chinese)

[4] 曹力,李德祥,邓亚宏,等.基于响应面优化的常压等离子体技术处理模拟染料废水[J].土木与环境工程学报(中英文),2023,45(2):229-238.

CAO L, LI D X, DENG Y H, et al. Response surface optimization of high-efficiency treatment of dye wastewater with non-temperature plasma [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2023, 45(2): 229-238. (in Chinese)

[5] 刘梦,戚秀芝,张科亭,等.非均相催化臭氧氧化法深度处理染料废水[J].环境污染与防治,2018,40(5):572-576,615.

LIU M, QI X Z, ZHANG K T, et al. Advanced treatment of dye wastewater by heterogeneous catalytic ozonation oxidation [J]. Environmental Pollution & Control, 2018, 40(5): 572-576, 615. (in Chinese)

[6] 李振邦,张欢,王全勇,等.多元负载型催化剂的制备及臭氧催化氧化性能[J].工业水处理,2022,42(1):148-153.

LI Z B, ZHANG H, WANG Q Y, et al. Preparation and ozonation performance of multicomponent supported catalysts [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(1): 148-153. (in Chinese)

[7] 汪星志.臭氧非均相催化氧化工艺深度处理印染废水研究[D].广州:华南理工大学,2016.

WANG X Z. Study on advanced treatment of printing and dyeing wastewater by ozone heterogeneous catalytic oxidation process [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016. (in Chinese)

[8] FARIA P C C, ÓRFÃO J J M, PEREIRA M F R. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence of chemical and textural properties [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45 (8): 2715-2721.

[9] SANGJAN S, SRATONGIN M, KAWPAKPOR A, et

- al. Activated carbon as heterogeneous catalyst of catalytic ozonation activity for improvement RB 49 dye degradation [J]. Materials Science Forum, 2016, 860: 105-110.
- [10] 宋丹, 刘杰, 杨忆新, 等. 锰基活性炭催化臭氧氧化处理印染废水研究[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(5): 16-19. SONG D, LIU J, YANG Y X, et al. Treatment of printing and dyeing wastewater by catalytic ozonation with manganese-based activated carbon [J]. Industrial Water & Wastewater, 2018, 49(5): 16-19. (in Chinese)
- [11] 南元泵业. NQY 自吸式气液混合泵[EB/OL]. <http://www.zjnyby.com/product/557.html>, 2022-8-16. Nanyuan Pump Industry. NQY self-priming gas-liquid mixing pump [EB/OL]. <http://www.zjnyby.com/product/557.html>, 2022-8-16. (in Chinese)
- [12] 王苏. 电催化氧化法处理阳离子染料废水试验研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2012. WANG S. Experimental study on treatment of cationic dye wastewater by electrocatalytic oxidation [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [13] 彭爱国, 贺周初, 肖伟, 等. 化学二氧化锰研究进展[J]. 无机盐工业, 2011, 43(3): 8-10, 30. PENG A G, HE Z C, XIAO W, et al. Research progress of chemical manganese dioxide [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(3): 8-10, 30. (in Chinese)
- [14] LEE C G, JAVED H, ZHANG D N, et al. Porous electrospun fibers embedding  $\text{TiO}_2$  for adsorption and photocatalytic degradation of water pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(7): 4285-4293.
- [15] LI P C, HU C C, LEE T C, et al. Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide air cathodes for zinc-air batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 88-97.
- [16] 姜秀榕, 童长青, 张锐明. CuPc/ZnO 纳米复合材料的制备及其可见光光催化活性[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2018, 40(3): 33-38. JIANG X R, TONG C Q, ZHANG R M. Synthesis of CuPc/ZnO nano composite materials and their photocatalytic activity under visible light [J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2018, 40(3): 33-38. (in Chinese)
- [17] 周妹岑, 芦婉蒙, 李攀. 微纳米气泡臭氧氧化处理印染废水产生的 RO 浓水[J]. 中国给水排水, 2022, 38(9): 88-93. ZHOU S C, LU W M, LI P. Micro-nanobubble ozone oxidation for the treatment of RO concentrated water from dyeing wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(9): 88-93. (in Chinese)
- [18] TAKAHASHI M, ISHIKAWA H, ASANO T, et al. Effect of microbubbles on ozonized water for photoresist removal [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(23): 12578-12583.
- [19] 刘冰, 古励, 余国忠, 等. 臭氧/活性炭协同作用去除二级出水中 DON [J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1740-1748. LIU B, GU L, YU G Z, et al. Removal of dissolved organic nitrogen in the secondary effluent by integrated ozone/activated carbon [J]. China Environmental Science, 2014, 34(7): 1740-1748. (in Chinese)
- [20] LI L S, ZHU W P, ZHANG P Y, et al. AC/ $\text{O}_3$ -BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1/2/3): 129-133.
- [21] ROSHANI B, MCMASTER I, REZAEI E, et al. Catalytic ozonation of benzotriazole over alumina supported transition metal oxide catalysts in water [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 135: 158-164.
- [22] 徐圣凯, 毕华奇, 苏本生, 等. 多相臭氧催化氧化反应机理研究进展[J]. 环境工程, 2019, 37(Sup1): 123-127. XU S K, BI H Q, SU B S, et al. Progress in mechanism of heterogeneous ozone catalytic oxidation[J]. Environmental Engineering, 2019, 37(Sup1): 123-127. (in Chinese)
- [23] 刘莹, 何宏平, 吴德礼, 等. 非均相催化臭氧氧化反应机制[J]. 化学进展, 2016, 28(7): 1112-1120. LIU Y, HE H P, WU D L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation reaction mechanism [J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(7): 1112-1120. (in Chinese)
- [24] 王智勇. Mn-Ce@AC 催化剂的制备及臭氧催化氧化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021. WANG Z Y. Preparation of Mn-Ce@AC catalyst and study on ozone catalytic oxidation [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021. (in Chinese)
- [25] 张静, 杜亚威, 茹星瑶, 等. pH 对微气泡臭氧氧化处理染料废水影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(2): 742-748. ZHANG J, DU Y W, RU X Y, et al. Effect of pH on microbubble ozonation treatment of dyeing wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(2): 742-748. (in Chinese)
- [26] 程雯, 全学军, 罗丹, 等. 微泡强化臭氧传质及其对产生羟基自由基的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 2017, 33(5): 458-465. CHENG W, QUAN X J, LUO D, et al. Intensification of ozone mass transfer by microbubbles and its effect on hydroxyl radical production [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2017, 33(5): 458-465. (in Chinese)
- [27] 刘文卿. 实验设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 64-68. LIU W Q. Design of experiments [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005: 64-68. (in Chinese)
- [28] 卢嘉心, 陈硕. 锰基催化剂催化臭氧氧化有机污染物研究[J]. 大连理工大学学报, 2021, 61(6): 576-585. LU J X, CHEN S. Catalytic ozonation study of organic pollutants by manganese-based catalysts [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2021, 61(6): 576-585. (in Chinese)



- [29] 彭娟, 杨永哲, 杨宏勃, 等. Fe-Mn-Ce/GAC 催化剂制备及其在生物制药废水深度处理中的应用[J]. 环境工程, 2019, 37(12): 113-119.
- PENG J, YANG Y Z, YANG H B, et al. Preparation of Fe-Mn-Ce/GAC catalyst and its application in advanced treatment of biopharmaceutical wastewater [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(12): 113-119. (in Chinese)
- [30] VALDÉS H, TARDÓN R F, ZAROR C A. Methylene blue removal from contaminated waters using heterogeneous catalytic ozonation promoted by natural zeolite: Mechanism and kinetic approach [J]. Environmental Technology, 2012, 33(16): 1895-1903.
- [31] 奚影影. 基于锰改性活性炭吸附孔雀石绿效能及机理研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2022.
- XI Y Y. Study on adsorption efficiency and mechanism of malachite green based on manganese modified activated carbon [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2022. (in Chinese)
- [32] 初永宝, 陈德林, 刘生, 等. 分体式流化床催化臭氧-絮凝工艺深度处理焦化废水生化尾水[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2022, 58(1): 177-185.
- CHU Y B, CHEN D L, LIU S, et al. Split fluidized bed catalytic ozone-flocculation process for advanced treatment of biochemical tail water from coking wastewater [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2022, 58(1): 177-185. (in Chinese)
- [33] 马艳, 张鑫, 韩小蒙, 等. 臭氧微纳米气泡技术在水处理中的应用进展[J]. 净水技术, 2019, 38(8): 64-67.
- MA Y, ZHANG X, HAN X M, et al. Application of micro-nano ozone bubble technology in water treatment: A review [J]. Water Purification Technology, 2019, 38(8): 64-67. (in Chinese)
- [34] YU Y K, ZHANG J L, CHEN C W, et al. Effects of calcination temperature on physicochemical property and activity of  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  ammonia-selective catalytic reduction catalysts [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 91: 237-245.
- [35] QI F, CHEN Z L, XU B B, et al. Influence of surface texture and acid-base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(3/4): 684-690.
- [36] PSALTOU S, KAPRARA E, TRIANTAFYLIDIS K, et al. Heterogeneous catalytic ozonation: The significant contribution of PZC value and wettability of the catalysts [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106173.
- [37] TAKAHASHI M.  $\zeta$  potential of microbubbles in aqueous solutions: Electrical properties of the gas-water interface [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(46): 21858-21864.
- [38] 杨建宇, 张瑞玲, 陈林林, 等. 微纳米气泡复合高级氧化技术降解污染物研究进展[J]. 水处理技术, 2022, 48(3): 25-29.
- YANG J Y, ZHANG R L, CHEN L L, et al. Research progress on pollutant degradation by micro-nano bubbles composite advanced oxidation technology [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(3): 25-29. (in Chinese)
- [39] 代朝猛, 张峻博, 段艳平, 等. 微纳米气泡特性及在环境水体修复中的应用[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2022, 50(3): 431-438.
- DAI C M, ZHANG J B, DUAN Y P, et al. Characteristics of micro-nano bubbles and their application in environmental water remediation [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2022, 50(3): 431-438. (in Chinese)
- [40] 钱泽朋. 微气泡-臭氧化-催化剂体系协同处理酸性大红 3R 废水特性[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2020.
- QIAN Z P. Characteristics of synergistic treatment of acid red 3R wastewater by microbubbles-ozonation-catalyst system [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2020. (in Chinese)
- [41] 亓丽丽. 非均相臭氧催化氧化对氯苯酚机理研究及其工艺应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- QI L L. Study on mechanism of heterogeneous ozone catalytic oxidation of p-chlorophenol and its technological application [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013. (in Chinese)
- [42] GUZMAN-PEREZ C A, SOLTAN J, ROBERTSON J. Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 79(1): 8-14.
- [43] BELTRÁN F J, RIVAS F J, MONTERO-DE-ESPINOSA R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous  $\text{TiO}_2$  slurry reactor [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(3): 221-231.
- [44] ZHAO L, MA J, SUN Z Z, et al. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(3/4): 256-264.
- [45] NÖTTE T, FAHLENKAMP H, VON SONNTAG C. Ozonation of wastewater: Rate of ozone consumption and hydroxyl radical yield [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(15): 5990-5995.
- [46] 李婷竹. 微纳米气泡催化氧化法降解 VOCs 效能及机理研究[D]. 西安: 长安大学, 2021.
- LI T Z. Efficiency and mechanism of catalytic oxidation of VOCs by micro-nano bubbles [D]. Xi'an: Chang'an University, 2021. (in Chinese)