



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201812170

中图分类号 X703

文献标识码 A

鲁蓝锶, 陈际达, 鄢婷, 等. 催化臭氧氧化降解 PCB 有机废液及其机理[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2130-2141.

LU Lanshi, CHEN Jida, YAN Ting, et al. Performance and mechanism of PCB organic effluents degradation by catalytic ozonation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(9): 2130-2141.

催化臭氧氧化降解 PCB 有机废液及其机理

鲁蓝锶, 陈际达*, 鄢婷, 付登林, 文亚男, 邓智博, 张柔

重庆大学化学化工学院, 重庆 401331

第一作者: 鲁蓝锶(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 催化臭氧氧化技术。E-mail: lulansi@cqu.edu.cn

*通信作者: 陈际达(1963—), 男, 博士, 教授。研究方向: 催化臭氧氧化技术。E-mail: chencqu@cqu.edu.cn

摘要 为了高效、快速治理高浓度难降解 PCB(printed circuit board) 有机废液, 研究了氧化钙非均相催化臭氧氧化降解 PCB 废液的催化机理和催化性能。采用叔丁醇淬灭自由基实验和水杨酸羟基化实验探究催化机理; 通过 GC/MS 研究了 PCB 废液中有机物可能降解途径; 通过单纯形优化法对实验因素进行优化, 并通过 XRD 和 BET 探究催化剂的循环稳定性。结果表明: 氧化钙非均相催化臭氧氧化过程遵循羟基自由基机理; 在 pH 为 12.97、CaO 质量为 1.0 g、废液深度为 11 cm、降解时间为 150 min、臭氧用量为 120 mg·min⁻¹ 时, COD 去除率可达到 90.045%; 氧化钙经过 5 次循环后, 废液的 COD 去除率没有显著降低, 从 92.78% 降低至 84.04%。CaO 应用于催化臭氧氧化过程处理高浓度且难降解的 PCB 废液, 能维持良好的催化性能和循环稳定性, 具有良好的应用前景。

关键词 催化臭氧氧化; 氧化钙; PCB 废液; 羟基自由基

印制电路板行业在生产印制电路板 (PCB) 过程中涉及大量有机溶剂、醚类有机物以及表面活性剂等, 产生的废液中包含的有机污染物组成复杂、浓度高、毒性大且难以降解^[1-2]。目前, 企业针对高浓度难降解 PCB 有机废液的处理方法主要是 Fenton 氧化法, 但该方法存在有机物降解不彻底、Fenton 试剂不能循环利用且处理费用高等问题。因此, 急需寻找高效、安全且低成本的处理技术来对该类废液进行治理。

高级氧化工艺 (AOP) 主要包括 Fenton/photo-Fenton^[3-4]、湿法氧化^[5-6]、光催化氧化^[7-8] 以及臭氧氧化^[9-10] 等技术。其中, 催化臭氧氧化技术克服了臭氧氧化法中存在的不足, 能在常温常压下高效降解大部分有机污染物且无二次污染^[11-14], 从而备受关注。大部分研究^[15-17] 表明, 催化剂的加入会促进活性自由基的产生。其中, 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是催化臭氧氧化过程的主要活性自由基, 对有机物的降解起关键性作用。目前, 使用较为广泛的是非均相催化剂, 主要包括金属和金属氧化物负载、金属氧化物, 活性炭以及其他多孔材料等^[18-19]。金属氧化物催化剂 (如 MnO_2 ^[20-21]、 MgO ^[22-24]、 ZnO ^[25-26]、 TiO_2 ^[27-28]、 Al_2O_3 ^[29-30] 和 CeO_2 ^[31] 等)、金属氧化物载体的材料 (如 Al_2O_3 ^[32]、 TiO_2 ^[33] 等)、多孔材料载体 (如石墨烯^[34]、碳纳米管^[35] 等) 都已经用于催化臭氧氧化过程, 并且已经被证明具有良好的催化活性。然而, 很多催化剂在制备及应用时存在一些缺点, 如制备工艺复杂、成本较高、重复利用率低等, 这些因素限制了催化臭氧氧化技术在实际高浓度难降解工业废液的应用。在催化臭氧氧化过

程中,氧化钙(CaO)很少用于催化臭氧氧化过程;但初步实验表明,CaO结合臭氧氧化法,在处理实际工业废液中有有机污染物时具有很大的优势,并且CaO具有活性高、成本低、毒性低、pH稳定性好和环境友好的特点,因此,将其应用于催化臭氧氧化过程有良好的发展前景^[36]。

本研究探讨了PCB废液降解过程中的催化降解机理以及有机物降解途径,考察了催化剂的循环稳定性并分析催化剂失活的可能原因;通过单纯形优化实验考察了CaO在PCB废液的臭氧氧化过程中的催化性能,包括CaO质量、pH、臭氧浓度、降解时间和废液深度对废液中有有机物降解率的影响;最后,将CaO催化臭氧过程应用于实际高浓度难降解废水并探讨其应用潜能,为实际工业废水的处理提供参考。

1 材料和实验方法

1.1 材料和试剂

氧化钙(CaO)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H₂SO₄)、异丙醇(C₃H₈O)、正己烷(C₆H₁₄)、乙二醇单丁醚(C₆H₁₄O₂)、吐温-80、碘化钾(KI)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、叔丁醇(C₄H₁₀O)和水杨酸(C₇H₆O₃)购于中国成都科隆化学试剂厂。二乙二醇单乙醚(C₆H₁₄O₃)、2,3-二羟基苯甲酸(C₆H₄O₄)和2,5-二羟基苯甲酸(C₆H₄O₄)购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。所有试剂均为分析级,无须进一步处理,所有溶液均是由超纯水净化机(ATsro)获得的去离子水制备。

PCB废液来源于某工厂制造PCB过程,PCB废液为黄色,略带刺激性气味,pH为10.10,COD高达20 246.4 mg·L⁻¹,属于碱性高浓度有机废液,主要成分为异丙醇、正己烷、二乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚和吐温-80等。

1.2 分析表征方法

通过UV光谱(Shimadzu, Japan)检测水杨酸及其与·OH的反应产物,波长扫描范围为260~400 nm。通过LC-MS(LCMS-8060)对水杨酸羟基化产物进行定量分析。PCB废液中的降解过程中的中间产物通过GC/MS(Agilent 7890A)检测。采用扫描电子显微镜(SEM)检测催化剂使用前后的形貌。通过X射线衍射分析仪(Empryeen PANalytical B.V.)检测催化剂使用前后的组成,测定X射线为Cu靶K α 射线($\lambda=0.15418$ nm,加速电压为40 kV,发射电流为40 mA,扫描角度为10°~85°。用重铬酸钾法测量废液处理前后的COD。通过pH计(SevenEasyS20, Mettler Toledo)测定废液pH。

1.3 PCB废液降解实验

催化臭氧氧化过程在半连续反应器(内径可调,总高度25 cm)中进行,该反应器盛有250 mL PCB废液和一定量的CaO用作催化剂,在常温常压条件下进行反应。臭氧由臭氧发生器产生,并通过曝气石将O₃分散到废液中,并且通过磁力搅拌使废液与O₃接触更充分。在实验过程中,气体流速为4 L·min⁻¹,臭氧浓度通过靛蓝法检测,残余臭氧用20%KI溶液吸收。

在催化臭氧氧化过程中,以异丙醇(IPA)、正己烷(nHA)、二乙二醇单乙醚(DGDE)、乙二醇单丁醚(EB)和吐温-80(Tween-80)为原料,模拟PCB实际废液。将3.0 g CaO加入到含有250 mL模拟废液的反应器中,然后通入一定浓度的臭氧以降解废液中的有机污染物。在此过程中,以一定的时间间隔从反应器中取出10 mL的降解液样品,加入Na₂S₂O₃钠溶液淬灭样品中残余臭氧。将获得的样品通过0.22 μ m微孔膜过滤,并将过滤的样品用于GC/MS检测分析。叔丁醇(TBA)用作·OH淬灭剂,水杨酸(SA)用作·OH捕获剂,添加到催化臭氧氧化过程中以研究催化臭氧氧化过程的主要活性自由基。使用过后的催化剂经过过滤、洗涤、50 $^{\circ}$ C干燥后,用于催化剂的稳定性实验。

2 结果与讨论

2.1 催化臭氧氧化过程降解机理

2.1.1 叔丁醇淬灭自由基实验

臭氧与有机物的反应主要有2种途径,即直接反应和间接反应。直接反应是指 O_3 直接氧化有机物,间接反应主要是通过 O_3 分解产生的活性自由基对有机物进行氧化^[37-38]。通过研究 $\cdot OH$ 淬灭剂的影响进行对比实验,研究 $\cdot OH$ 对有机物的降解作用。TBA是一种常见的 $\cdot OH$ 淬灭剂,它与臭氧分子基本不反应,反应速率仅 $3 \times 10^{-3} L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$,而其与 $\cdot OH$ 的反应速率高达 $6 \times 10^8 L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$ 。因此,可以通过加入TBA到臭氧或催化臭氧过程,间接检测体系中是否有 $\cdot OH$ 的产生^[39]。图1为单独臭氧氧化过程以及催化臭氧氧化过程加入TBA前后废液的COD去除率对比图。由此可知,CaO催化臭氧氧化过程和单独臭氧氧化过程加入TBA后,处理180 min后,COD去除率分别降低13.04%和5.71%,表明TBA的加入对2个过程降解率均造成负面影响,从而间接证明单独臭氧氧化过程与催化臭氧氧化过程都有 $\cdot OH$ 产生。此外,从TBA对2个过程的影响程度上可以看出,CaO可以促进 O_3 产生更多的 $\cdot OH$,表明CaO催化臭氧氧化过程遵循羟基自由基机理。

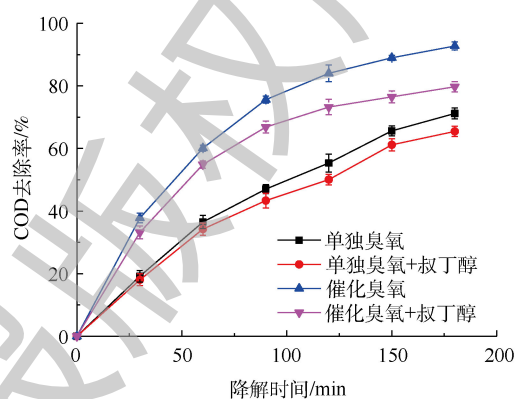


图1 TBA对PCB废液降解率的影响

Fig. 1 Effect of TBA on COD removal ratio of PCB effluents

2.1.2 水杨酸羟基化实验

水杨酸(SA)羟基化实验是另外一种间接检测羟基自由基的方法^[40]。羟基自由基具有存在时间短、不稳定的特点,但SA可以作为 $\cdot OH$ 的捕捉剂,SA与 $\cdot OH$ 反应后会生成较为稳定的2,3-二羟基苯甲酸(2,3-DHBA)和2,5-二羟基苯甲酸(2,5-DHBA)。本研究结合紫外-可见分光光度计跟踪SA与 $\cdot OH$ 反应后产物,再结合液相色谱-质谱联用仪对2,3-DHBA和2,5-DHBA进行定量分析。

图2为SA、2,3-DHBA和2,5-DHBA的紫外-可见吸收光谱图以及CaO催化臭氧氧化处理后的紫外-可见吸收光谱。可以看出,SA在302 nm处有最大吸收峰,而2,3-DHBA和2,5-DHBA分别在315 nm和330 nm处出现最大吸收峰,SA经过催化臭氧氧化处理后最大吸收峰波长向右移动,在2,3-DHBA和2,5-DHBA的大吸收峰处有一定的吸收,证明在该过程中有 $\cdot OH$ 产生。

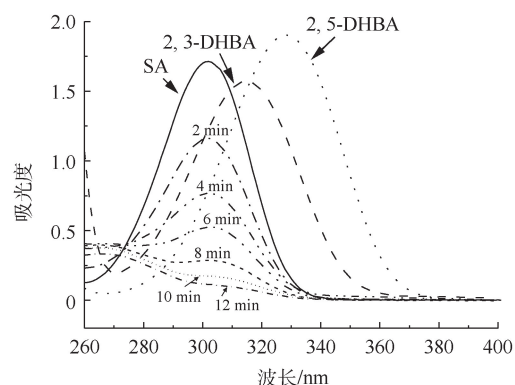


图2 SA、2,3-DHBA、2,5-DHBA以及催化臭氧氧化处理SA后混合溶液的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of SA, 2,3-DHBA, 2,5-DHBA and their mixture solution after SA degradation by catalytic ozonation

从图2中可以观察到2,3-DHBA和2,5-DHBA的存在,接下来使用LC-MS联用仪对2,3-DHBA和2,5-DHBA的含量进行定量分析。图3(a)和图3(b)分别表示2,3-DHBA和2,5-DHBA的液相色谱标准曲线,根据该标准曲线求得CaO催化臭氧处理不同时间溶液中2,3-DHBA和2,5-DHBA的含量,结果如表1所示。从表1中可以看出,CaO催化臭氧处理4、8和12 min后,溶液中2,3-DHBA的含量分别为0.0373、0.0221和0.020 mg·L⁻¹,2,5-DHBA的含量分别为0.0155、0.0144和0.0137 mg·L⁻¹。可以看出,随着时间的增加,2,3-DHBA和2,5-DHBA的含量都不断

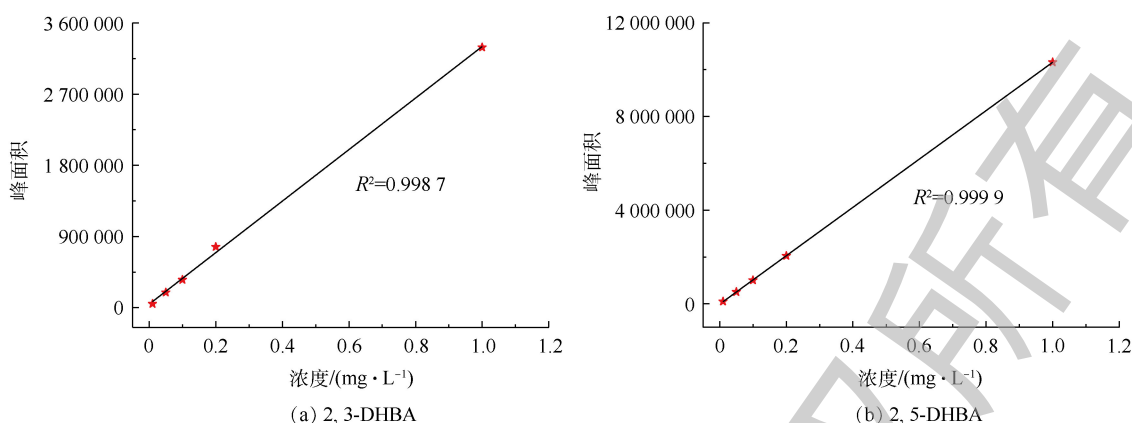


图3 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 的液相色谱标准曲线

Fig. 3 Liquid chromatography standard curves for 2,3-DHBA and 2,5-DHBA

表1 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 不同时间的含量

Table 1 Contents of 2,3-DHBA and 2,5-DHBA at different times

降解时间/min	2,3-DHBA浓度/(mg·L ⁻¹)	2,5-DHBA浓度/(mg·L ⁻¹)
4	0.037 3	0.015 5
8	0.022 1	0.014 4
12	0.020 0	0.013 7

减少，表明催化臭氧过程中 SA 与羟基自由基结合的同时，羟基化产物 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 也被氧化降解。

2.2 有机物降解路径

为了研究废液的降解路径，以废液主要成分异丙醇和乙二醇单丁醚为例进行探讨，对 2 种物质进行降解并对降解产物用 GC/MS 进行检测。

异丙醇降解 30 min 和 60 min 的 GC/MS 结果如图 4 所示，对应的中间产物信息如表 2 所示。异丙醇溶液经催化臭氧氧化降解 30~60 min 后，检测到的中间产物有羟基丙酮、1,2-羟基丙二醇以及乙酸，由此推测出异丙醇的可能降解路径为：异丙醇与·OH 结合形成了 1,2-羟基丙二醇，1,2-羟基丙二醇再被氧化为羟基丙酮，然后再进一步被氧化为小分子酸乙酸，结果如图 5 所示。

乙二醇单丁醚降解 30 min 和 60 min 后的总离子流色谱图如图 6 所示，对应的中间产物信息如表 3 所示。乙二醇单丁醚的降解中间产物主要有 1-丁醇、乙二醇、4-羟基-2-丁酮、丁内酯和乙酸。

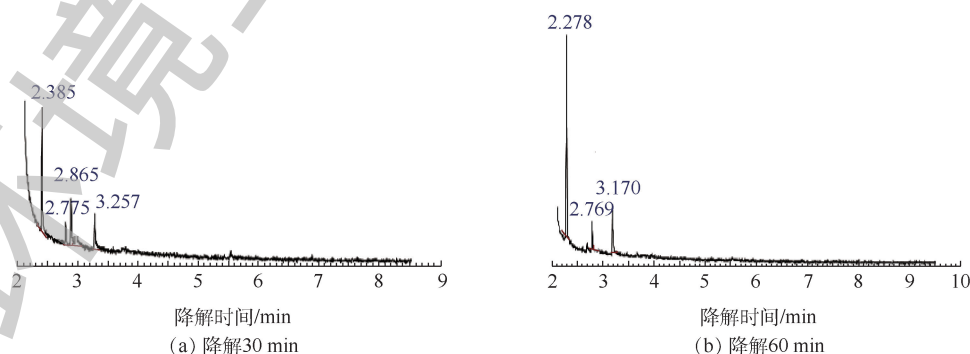


图4 异丙醇降解 30 min 和 60 min 总离子流色谱图

Fig. 4 GC chromatograms of isopropanol effluents at 30 min and 60 min degradation

表2 异丙醇降解30 min和60 min的降解产物
Table 2 Products of IPA at 30 min and 60 min degradation

异丙醇降解30 min质谱结果				异丙醇降解60 min质谱结果			
保留时间/min	分子式	相对分子质量	相对峰面积/%	保留时间/min	分子式	相对分子质量	相对峰面积/%
2.385	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	46.014	2.278	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	68.57
2.775	C ₂ H ₈ O ₂ Si	92.169	9.246	2.769	C ₂ H ₈ O ₂ Si	92.169 2	11.175
2.865	C ₃ H ₆ O ₂	74.08	22.436	3.170	C ₃ H ₈ O ₂	76.09	20.255
3.257	C ₃ H ₈ O ₂	76.09	22.304				

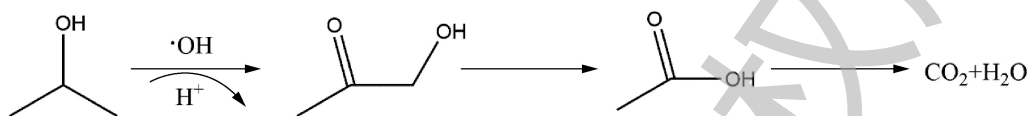


图5 异丙醇降解路径

Fig. 5 Probable degradation pathway of isopropanol

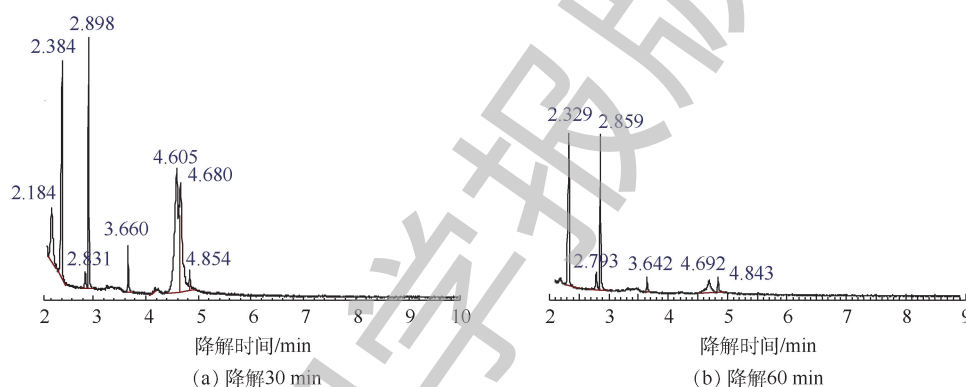


图6 乙二醇单丁醚降解液总离子流色谱图

Fig. 6 GC chromatograms of 2-butoxyethanol effluents at 30 min and 60 min degradation

表3 乙二醇单丁醚降解30 min和60 min的降解产物
Table 3 Products of EB at 30 min and 60 min degradation

乙二醇单丁醚降解30 min质谱结果				乙二醇单丁醚降解60 min质谱结果			
保留时间/min	分子式	相对分子质量	相对峰面积/%	保留时间/min	分子式	相对分子质量	相对峰面积/%
2.184	C ₄ H ₁₀ O	74.12	7.624	2.329	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	42.980
2.384	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	19.742	2.793	C ₂ H ₈ O ₂ Si	92.169	7.158
2.831	C ₃ H ₈ O ₂ Si	92.169 2	1.453	2.859	(CH ₂ OH) ₂	62.068	29.959
2.898	(CH ₂ OH) ₂	62.068	12.649	3.642	C ₄ H ₈ O ₂	88.105	3.316
3.660	C ₄ H ₈ O ₂	88.105 1	2.856	4.692	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.17	12.300
4.605	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.17	28.126	4.843	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.17	4.287
4.680	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.17	25.537				
4.854	C ₄ H ₆ O ₂	86.09	2.013				

由此可以推测乙二醇单丁醚的可能降解路径如图7所示，乙二醇单丁醚的降解一部分是被氧化断链形成乙二醇，然后再接着被氧化为乙酸。另外有一部分乙二醇单丁醚被氧化断链形成1-丁醇，

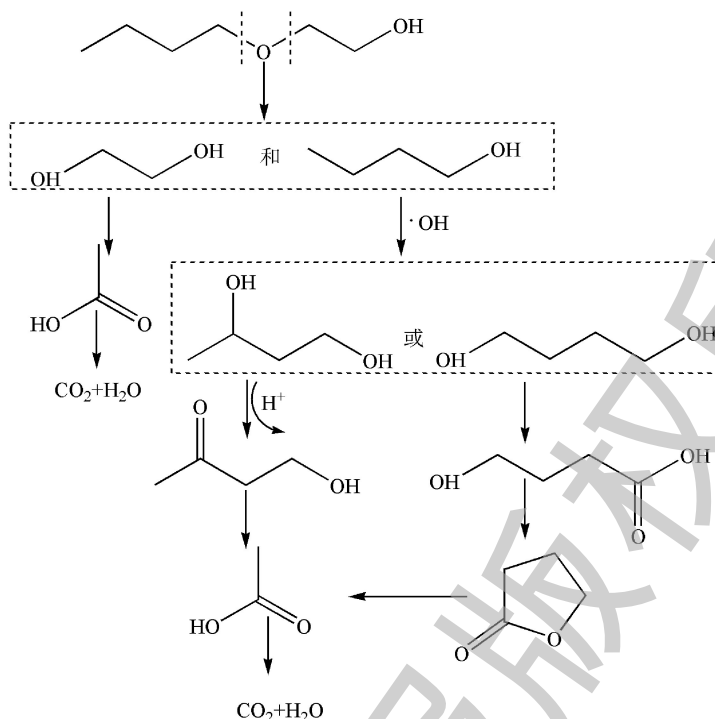


图 7 乙二醇单丁醚降解路径

Fig. 7 Probable degradation pathway of 2-butoxyethanol

1-丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 结合，结合产物再被氧化形成酮或酸，最后再被氧化形成小分子酸乙酸，最后形成 CO_2 和 H_2O 。

2.3 催化剂的循环稳定性测试

在实际应用中，催化剂的稳定性十分重要。催化剂的多次循环使用可以节约催化剂成本，并且减少固废。本实验对催化剂进行了5次循环，每次使用后对催化剂进行过滤、洗涤、干燥后进行循环使用。如图8所示，催化剂在每一次使用时的催化效率分别是92.78%、90.67%、88.98%、86.94%和84.04%。经过多次循环，催化剂活性下降，但每次循环均没有显著下降，表明该催化剂具有良好的循环性能。

为了探讨催化剂失活原因以及催化剂活化的方式，对使用前后的催化剂进行了表征，研究催化剂使用前后的形貌、组成以及比表面积变化。图9(a)显示的是催化剂使用前的形貌，图9(b)和图9(c)表示催化剂使用1次和3次后的形貌。可以看出，使用后的催化剂较使用前的催化剂不易分散，产生的团聚现象更为严重，从而导致催化剂的性能降低。

图10显示的是催化剂使用前后的XRD谱图。图10(a)得到的XRD谱图与标准JCPDS对照可知， 2θ 为 32.3° 、 37.4° 、 53.9° 对应的是 CaO 的特征吸收峰， 2θ 为 18° 、 28.7° 、 34.1° 、 47.1° 和 50.9° 对应的是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰，表明在使用前的催化剂中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰也有一定的吸收强度。使用

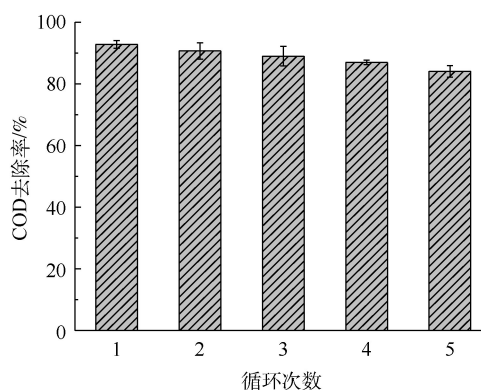
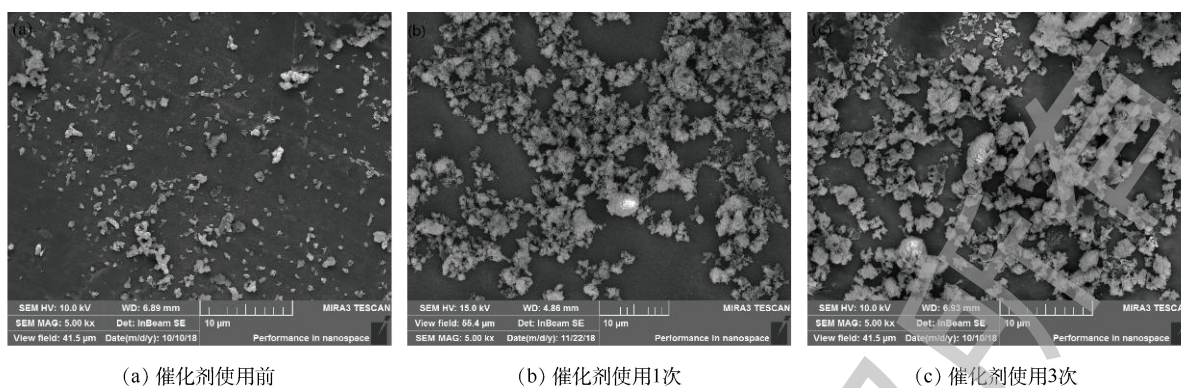


图 8 催化剂循环稳定性

Fig. 8 Stability test of catalyst



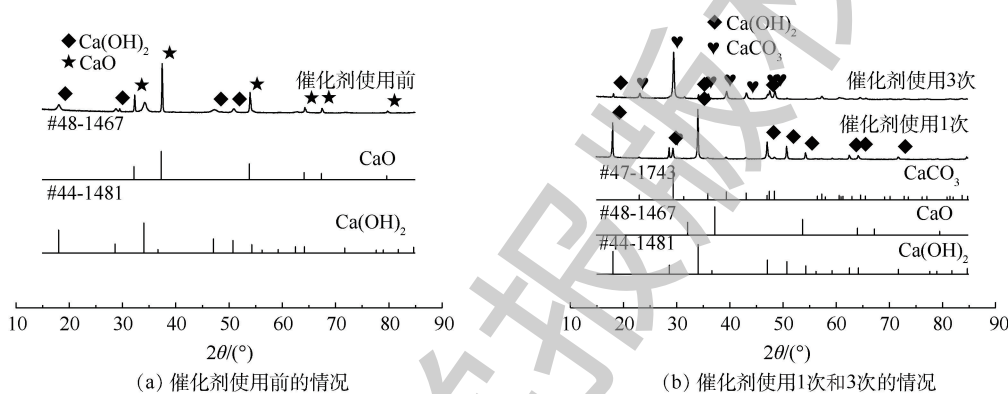
(a) 催化剂使用前

(b) 催化剂使用1次

(c) 催化剂使用3次

图9 催化剂使用前后SEM形貌图

Fig. 9 SEM images of fresh catalyst and used catalyst



(a) 催化剂使用前的情况

(b) 催化剂使用1次和3次的情况

图10 催化剂使用前和使用后XRD模型

Fig. 10 XRD patterns of fresh catalyst and used catalyst

前的催化剂中CaO的特征峰十分清晰且强度较大,表明其主要成分是CaO,但也含有少量的Ca(OH)₂,说明催化剂在存放过程中或者样品测试时受到空气中水分的影响。

图10(b)为催化剂使用1次和使用3次后的XRD图。催化剂使用1次后的XRD谱图在 2θ 为18°、28.7°、34.1°、47.1°和50.9°处存在较强的峰,这些峰与Ca(OH)₂的特征峰一致,表明其主要成分是Ca(OH)₂。而使用3次的催化剂测出的 2θ 为23°、29.4°、39.4°、43.2°和47.1°对应的峰是CaCO₃的特征峰,说明催化剂的失活过程主要是:经过多次循环后的催化剂与水结合变成了Ca(OH)₂,形成的Ca(OH)₂与矿化产物CO₂结合从而变为CaCO₃,最终由于多次反应后CaCO₃含量不断增加从而导致催化剂催化效率逐渐降低。

2.4 PCB废液处理应用

2.4.1 单纯形优化实验

有研究^[41-42]表明,pH变化对催化效率有很大影响,这可能会影响催化剂的表面性质和活性自由基的产生。废液深度的变化会影响O₃分子与废液的接触时间,从而影响废液的降解率。O₃在催化臭氧氧化过程起氧化作用。臭氧用量的增加,可以促进活性自由基的产生并且可以增加臭氧与废液的接触面积,从而促进废液中有机物的降解^[43]。因此,废液pH、CaO质量(m)、废液深度(h)、降解时间(t)、臭氧用量等工艺条件的优化就显得尤为重要。考虑到CaO会造成固废以及时间成本,因此,综合考虑了CaO质量、降解时间和COD去除率(η)三者的关系,以 $0.7\eta+0.1/t+0.2/m$ 为考察指标进行单纯形优化实验。表4显示各因素的初点和步长,即各个因素的初始值以及变化值。表5为根据均匀设计表U₆(6⁵)得到的初始实验条件,经过优化之后得到的优化结果如表6所

示。可以看出，pH为12.6~13.2，降解时间为150~180 min以及臭氧量为120~200 mg·min⁻¹时会取得较好的催化降解率。综合考虑固废以及时间成本，pH为12.97、CaO质量为1.0 g、废液深度为11 cm、降解时间为150 min、臭氧用量为120 mg·min⁻¹时，COD去除率可达到90.045%，并且 $0.7\eta+0.1/t+0.2/m$ 综合效率为0.8703，能够满足在较短时间、较少催化剂用量下取得较高的降解率，可以应用于高浓度难降解有机废水的处理。

表4 因素的初始值和变化值

Table 4 Initial and change values of factors

初始值与变化值	pH	CaO质量/g	废液深度/cm	降解时间/min	臭氧用量/(mg·min ⁻¹)
初始值	12.0	0	7	60	80
变化值	0.2	1.0	2	20	20

表5 初始实验条件

Table 5 Initial experimental conditions

实验序号	pH	CaO质量/g	废液深度/cm	降解时间/min	臭氧用量/(mg·min ⁻¹)
1	12.2	2.0	11	140	200
2	12.4	4.0	13	80	180
3	12.6	6.0	9	160	160
4	12.8	1.0	13	100	140
5	13.0	3.0	9	180	120
6	13.2	5.0	11	120	100

表6 单纯形优化结果

Table 6 Result of simplex optimization

实验序号	pH	CaO质量/g	废液深度/cm	降解时间/min	臭氧用量/(mg·min ⁻¹)	COD去除率/%	标准差	$0.7\eta+0.1/t+0.2/m$
1	12.2	2.0	11	140	200	66.31	0.9876	0.6071
2	12.4	4.0	13	80	180	66.97	0.1202	0.5521
3	12.6	6.0	9	160	160	83.21	0.7208	0.6533
4	12.8	1.0	13	100	140	64.26	2.7162	0.7097
5	13.0	3.0	9	180	120	83.4	1.4193	0.6838
6	13.2	5.0	11	120	100	62.36	1.0070	0.5265
7	12.2	1.4	11	144	200	67.97	1.6899	0.6603
8	12.7	1.36	9	180	150	87.24	1.2253	0.7911
9	13.2	3.38	9	172	100	91.81	1.5654	0.7367
10	12.9	1.0	11	150	120	90.04	0.4313	0.8703
11	13.2	2.77	9	175	100	86.8	0.6717	0.7143
12	13.2	1.0	11	130	120	75.72	2.5173	0.7762
13	13.2	2.804	9	180	100	88.51	2.0264	0.7242

2.4.2 实际PCB废液处理效果

图11显示了CaO催化臭氧氧化处理工厂的实际PCB清槽剂废液的处理效果,其工艺条件如下:pH为13.0、CaO质量为2.0 g、废液深度为11 cm、降解时间为180 min、臭氧用量为 $180 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 。可以看出,处理180 min后,废液COD去除率达到了94.67%,比单独臭氧氧化过程COD去除率高26.92%,CaO作为催化剂加入到臭氧氧化过程大幅度提高了有机物的降解率。上述结果表明CaO催化臭氧氧化处理实际高浓度难降解废液具有可行性,并且对有机物的降解效果显著,具有广阔的应用前景。

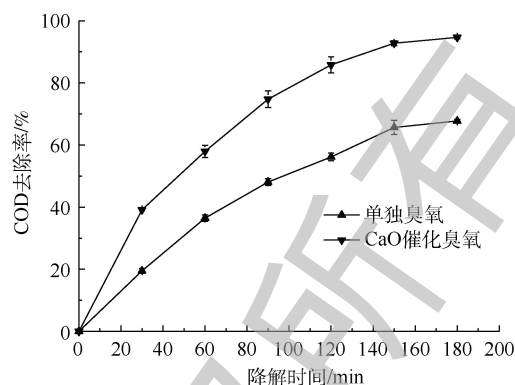


图11 CaO在实际PCB废液中的催化降解率
Fig. 11 Catalytic degradation efficiency in actual PCB effluents by CaO

3 结论

1) 自由基淬灭实验和水杨酸羟基化实验结果表明,CaO催化臭氧氧化体系中存在 $\cdot\text{OH}$,主要是遵循羟基自由基机理。

2) 通过GCMS检测,废液降解后检测出了中间体,如羟基丙酮、乙二醇、正丁醇、乙酸等。因此,有机物可能降解途径是:有机物主要是先与 $\cdot\text{OH}$ 结合,再进一步被氧化形成酮,然后被氧化为乙酸,最后形成 CO_2 和 H_2O 。

3) 催化剂稳定性测试表明,CaO具有优良的循环稳定性,经过5次循环后,催化剂的催化效率可以达到84.04%。SEM、XRD测试结果表明,使用后的催化剂团聚现象明显增大,其主要成分由CaO变为了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 ,从而导致催化效率降低。

4) 单纯形优化实验表明,在优化条件下可以满足在较短时间,使用较少催化剂情况下,催化效率达到90.04%。最后,将CaO催化臭氧氧化技术应用到实际PCB废液中,废液COD去除率可以达到94.67%,表明CaO催化臭氧氧化技术可应用于实际高浓度难降解废液。

参考文献

- [1] GHUGE S P, SAROHA A K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents: Application of mesoporous materials: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 211: 83-102.
- [2] LOU J C, HUANG Y J, HAN J Y. Treatment of printed circuit board industrial wastewater by ferrite process combined with Fenton method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2): 620-626.
- [3] WANG Y, LIX, ZHEN L, et al. Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229-230: 115-121.
- [4] BIANCO B, MICHELIS I D, VEGLIO F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1733-1738.
- [5] MINH D P, GALLEZOT P, AZABOU S, et al. Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents: Treatment and detoxification of real effluents[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(3): 749-757.
- [6] JING G, LUAN M, CHEN T. Progress of catalytic wet air oxidation technology[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9: 1208-1213.

- [7] MEHRJOUEI M, MULLER S, MOLLER D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263(1): 209-219.
- [8] MAMAGHANI A H, HAGHIGHAT F, LEE C S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 247-269.
- [9] WANG Y, XIE Y, SUN H, et al. Efficient catalytic ozonation over reduced graphene oxide for p-hydroxybenzoic acid (PHBA) destruction: Active site and mechanism[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15): 9710-9720.
- [10] LI S, TANG Y, CHEN W, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of clofibric acid using Ce/MCM-48: Preparation, reaction mechanism, comparison with Ce/MCM-41[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 504: 238-246.
- [11] CHEN C, YOZA B A, CHEN H, et al. Manganese sand ore is an economical and effective catalyst for ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2015, 226(6): 182.
- [12] CHAO S, YOU X, MING H, et al. Mesoporous Ce-Ti-Zr ternary oxide microspheres for efficient catalytic ozonation in bubble column[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 261-270.
- [13] EINAGA H, FUTAMURA S. Oxidation behavior of cyclohexane on alumina-supported manganese oxides with ozone[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 60(1): 49-55.
- [14] CAO H, XING L, WU G, et al. Promoting effect of nitration modification on activated carbon in the catalytic ozonation of oxalic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146(1): 169-176.
- [15] UMAR M, RODDICK F, FAN L, et al. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater: A review[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(8): 2197-2207.
- [16] KATSOYIANNIS I A, CANONICA S, GUNTEN U V. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O/HO and UV/HO[J]. *Water Research*, 2011, 45(13): 3811-3822.
- [17] ZHAO L, MA J, SUN Z, et al. Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3): 326-334.
- [18] IKHLAQ A, BROWN D R, KASPRZYK-HORDERN B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154-155(14): 110-122.
- [19] NAWROCKI J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142-143(5): 465-471.
- [20] NAWAZ F, XIE Y, CAO H, et al. Catalytic ozonation of 4-nitrophenol over an mesoporous α - MnO_2 with resistance to leaching[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 595-601.
- [21] NAWAZ F, CAO H, XIE Y, et al. Selection of active phase of MnO_2 for catalytic ozonation of 4-nitrophenol[J]. *Chemosphere*, 2016, 168: 1457-1466.
- [22] HAO Z, MA W, HAN H, et al. Catalytic ozonation of quinoline using Nano-MgO: Efficacy, pathways, mechanisms and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 91-99.
- [23] MOUSSAVI G, MAHMOUDI M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(1): 1-7.
- [24] MASHAYEKH-SALEHI A, MOUSSAVI G, YAGHMAEIAN K. Preparation, characterization and catalytic activity of a

- novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 157-169.
- [25] YUAN X, YAN X, XU H, et al. Enhanced ozonation degradation of atrazine in the presence of nano-ZnO: Performance, kinetics and effects[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 61: 3-13.
- [26] BASHIRI H, RAFIEE M. Kinetic monte carlo simulation of 2, 4, 6-trichloro phenol ozonation in the presence of ZnO nanocatalyst[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, 20(4): 474-479.
- [27] YANG Y, CAO H, PENG P, et al. Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO₂ as catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 444-451.
- [28] GUPTA V K, FAKHRI A, AGARWAL S, et al. Preparation and characterization of TiO₂ nanofibers by hydrothermal method for removal of benzodiazepines (Diazepam) from liquids as catalytic ozonation and adsorption processes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 249: 1033-1038.
- [29] VITTENET J, ABOUSSAOUD W, MENDRET J, et al. Catalytic ozonation with γ -Al₂O₃ to enhance the degradation of refractory organics in water[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 504: 519-532.
- [30] IKHLAO A, BROWN D R, KASPRZYK-HORDERN B. Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: Formation of hydroxyl radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123-124: 94-106.
- [31] DAI Q, WANG J, JIE Y, et al. Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO₂ nanometer catalyst particles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144(2): 686-693.
- [32] 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.
- [33] GOMES J F, BEDNARCZYK K, GMUREK M, et al. Noble metal-TiO₂ supported catalysts for the catalytic ozonation of parabens mixtures[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 111: 148-159.
- [34] LIU Z Q, TU J, WANG Q, et al. Catalytic ozonation of diethyl phthalate in aqueous solution using graphite supported zinc oxide[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 200: 51-58.
- [35] 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: 227-236.
- [36] LIAO M, CHEN J, LI L, et al. Effective degradation of nitrotoluenes in wastewater by heterogeneous catalytic ozonation in the presence of calcium oxide[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2017, 1890(1): 020008.
- [37] BROSEUS R, VINCET S, ABOULFADL K, et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43(18): 4707-4717.
- [38] HUANG X, LI X, PAN B, et al. Self-enhanced ozonation of benzoic acid at acidic pHs[J]. *Water Research*, 2015, 73: 9-16.
- [39] ZHANG S, QUAN X, ZHENG J F, et al. Probing the interphase "HO zone" originated by carbon nanotube during catalytic ozonation[J]. *Water Research*, 2017, 122: 86-95.
- [40] WANG Q, DING F, ZHU N, et al. Determination of hydroxyl radical by capillary zone electrophoresis with amperometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1016(1): 123-128.
- [41] WANG J, BAI Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and

wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 312: 79-98.

[42] BAI Z, QI Y, WANG J. Catalytic ozonation of sulfamethazine using $Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH$ as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300: 169-176.

[43] HUANG Y, CUI C, ZHANG D, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 295-301.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Performance and mechanism of PCB organic effluents degradation by catalytic ozonation

LU Lanshi, CHEN Jida*, YAN Ting, FU Denglin, WEN Yanan, DENG Zhibo, ZHANG Rou

School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China

*Corresponding author, E-mail: chencqu@cqu.edu.cn

Abstract In order to high efficiently and rapidly treat refractory organic effluent generated during manufacturing printed circuit boards (PCB) with high concentration, the performance and mechanism of PCB organic effluents degradation by heterogeneously catalytic ozonation with CaO were studied. The catalytic mechanism was investigated by radical quenching test with tert-butanol and hydroxylation test of salicylic acid. The possible degradation pathway of organic matter was studied by GC/MS. The experimental factors were optimized by simplex optimization method, and the cycle stability of the catalyst was explored by XRD and BET. The results showed that the catalytic ozonation process in the presence of calcium oxide followed hydroxyl radicals mechanism. The COD removal efficiency could reach 90.045% at the pH of 12.97, CaO mass of 1.0 g, the solution height of 11 cm, the degradation time of 150 min, and the ozone dosage of $120 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$. After five cycles, the COD removal ratio of organic matter decreases insignificantly, which changes from 92.78% to 84.04%. CaO can maintain a good catalytic performance and recycle stability during treating refractory organic industrial wastewater with high concentration, which confirms its good prospect in this field.

Keywords catalytic ozonation; calcium oxide; PCB effluents; hydroxyl radicals