



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202306022 中图分类号 X703 文献标识码 A

张耀辉, 陈勇, 蒋永伟, 等. 陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜的制备及表征[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3584-3592. [ZHANG Yaohui, CHEN Yong, JIANG Yongwei, et al. Preparation and characterization of $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ozone catalytic ceramic filtration membranes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3584-3592.]

陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜的制备及表征

张耀辉^{1,✉}, 陈勇¹, 蒋永伟¹, 徐军², 吴梦非¹, 曹蕾¹, 崔韬¹, 涂勇¹

1. 江苏省环境工程技术有限公司, 污染环境修复与生态健康工业和信息化部重点实验室, 南京 210019; 2. 江苏环保产业股份有限公司, 南京 210019

摘要 以陶瓷膜为载体, 采用浸渍-焙烧法制备了 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜, 使用 SEM、EDS 和 XRD 等分析方法对其形貌和结构进行了表征分析。以电镀园区预处理混合废水为处理对象, 考察了所制备的催化过滤膜在同步臭氧催化氧化和膜过滤作用下的催化活性。结果表明, 在浸渍液中 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 的质量比为 2:2:1、焙烧时间为 3 h 和焙烧温度为 800 °C 下制备出的催化过滤膜对电镀园区废水有较好的催化性能。在臭氧投加量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、跨膜压差为 0.15 MPa, 回流比为 90% 的条件下, 废水 COD 的去除率可达到 51.2%, 与未负载催化剂的陶瓷膜相比, COD 去除率提高了 23.8%, 稳定性实验测试结果表明, 以上制备的催化过滤膜具有良好的稳定性能。以上研究结果可实现膜分离技术与催化臭氧氧化技术的耦合, 提高出水水质, 增强催化过滤膜的抗污染能力。

关键词 浸渍; 臭氧氧化; 催化过滤膜; 电镀废水

电镀工业是我国经济发达地区的重要加工行业, 由于其在工业中适用性高, 广泛分布于各个工业部门, 电镀生产在耗费大量工艺用水的同时, 也产生大量的电镀废水^[1]。电镀废水具有重金属含量高、毒性大、污染物杂、环境危害严重等特点^[2-4], 属于难处理的工业废水。目前电镀废水的处理工艺主要采用物化预处理+生化处理+深度处理的组合工艺, 涉及中水回用的主要采用膜分离技术^[5], 淡水回用于生产漂洗工段。常规的废水深度处理工艺不能彻底将其从水中去除, 出水无法稳定达到电镀污染物排放标准 (GB 21900-2008) 的排放标准, 开发高效的深度处理工艺已成为水处理领域的关注点。

臭氧氧化作为一种绿色处理工艺具有易操作、污染物去除效率高、无二次污染等优点已被广泛运用于饮用水和废水深度处理领域^[6-9]。由于臭氧氧化具有一定的选择性^[10-11], 研究人员开发了多相催化臭氧氧化技术克服了上述缺点, 通过在臭氧氧化过程中加入非均相催化剂, 使水中溶解性臭氧在催化剂表面发生链式反应产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[12-13], 从而提高水中有机物的去除率。

常见的非均相臭氧催化剂有金属氧化物 (MnO_2 、 FeOOH 、 TiO_2 等)^[14-16]、多金属负载催化剂 ($\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)^[17-19]、矿物 (Cu/堇青石、Mn/蜂窝陶瓷^[20] 等) 和活性炭 (MnOx/GAC ^[21]、多壁碳纳米管等)。目前工程项目中应用较广的催化剂多以球形陶瓷颗粒为载体负载多金属氧化物, 常装填于固定床形式的反应器^[22] 内进行进行臭氧催化反应, 但其传质效率低, 水流易产生局部短流, 影响臭氧催化氧化对水中有机物的去除效率。为了开发更为高效、稳定和经济的臭氧催化剂, 研究人员除了在催化剂表面负载的活性组进行改进外, 对催化剂的结构也进行了研究及优化。

基于陶瓷膜具有优异的化学性能, 研究人员就臭氧预氧化+陶瓷膜工艺去除有机物和陶瓷膜改性催化臭

收稿日期: 2023-06-05; 录用日期: 2023-09-25

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07202-001); 江苏省环保集团科技项目计划 (JSEP-TZ-2021-1001-RE, JSEP-TZ-2022-1001-RE)

第一作者: 张耀辉 (1987—), 男, 硕士, 高级工程师, fashionzyh@163.com; ✉通信作者

氧化等开展了相关研究。2003 年 SCHLICHTER 等^[23]首次将臭氧氧化和陶瓷膜过滤相结合处理地表水和微污染原水，之后臭氧与陶瓷膜结合的相关研究开始逐渐增多。BYUN 等^[24]对陶瓷膜进行了改性，将氧化锰或氧化铁负载于陶瓷膜制备成催化膜，发现有机物的去除取决于陶瓷膜被金属氧化物纳米粒子包覆的类型，而且氧化锰膜的性能优于其他测试膜。我国对臭氧/陶瓷膜工艺的研究起步较晚，2011 年清华大学的张锡辉课题组首先在国内使用臭氧预氧化/陶瓷膜组合工艺处理水中甲硫醚^[25]，此后该课题组使用该技术在饮用水处理、微污染水净化等领域的研究。

本研究以陶瓷膜为载体，采用浸渍-焙烧工艺制备了多组分臭氧催化过滤膜，实现了膜分离技术与催化臭氧氧化技术的同步耦合，利用陶瓷过滤膜的微米级孔道过滤废水，可实现污染物的定向移动，有效地促进了扩散传质，同时微米级孔道内部负载的催化剂，增大了催化模块的有效催化比表面积。利用 XRD、SEM、DEX 等技术对催化过滤膜进行了表征，并以电镀园区物化预处理后的混合废水为研究对象，考察催化过滤膜在常温下臭氧氧化过程中的催化活性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

陶瓷膜，购自江苏久吾科技股份有限公司； $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ，均为分析纯，购自济宁天亿新材料有限公司； $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、氢氧化钠、硝酸、浓硫酸、重铬酸钾，均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 催化过滤膜的制备及表征

采用浸渍-焙烧法制备催化过滤膜：选用无机陶瓷膜作为催化过滤膜基体，用 8% 的氢氧化钠溶液浸泡，之后用质量百分比为 13% 的稀硝酸溶液浸渍 1~2 h，再用去离子水洗净至出水中性后烘干备用；选用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 作为催化剂活性组分的前驱物，配置不同质量比 (La^{3+} 、 Ce^{3+} 和 Mn^{2+}) 的浸渍液，将烘干后的陶瓷膜在浸渍液中浸泡 24 h 后，在 105 °C 真空烘 4 h，反复浸渍-烘干步骤 5 次；置于马弗炉中，在 400~950 °C 条件下焙烧 2~6 h 即得陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜。

通过 JEOL JSM-6480LV 型扫描电镜 (SEM) 观察催化过滤膜的表面和断面形貌；催化过滤膜活性层的组成和晶体结构由电子能量色散 X 射线光谱 (EDS) 和 X 射线衍射 (XRD, Bruker D8) 进行表征，采用 Cu K_α ($\lambda=0.154 \text{ nm}$) 辐射，扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ ；利用干湿重量法测定催化过滤膜的孔隙率^[26]；测定陶瓷膜对不同尺寸聚苯乙烯微球的截留率，确定陶瓷膜的孔径大小^[27]。

1.3 臭氧催化氧化化工园区废水的实验

1) 目标废水水质。实验所用废水为常州某电镀园区物化预处理后的混合废水，用去离子水稀释 4 倍后用作实验废水。目前该园区共有 28 个电镀车间，32 条生产线，镀种涉及镀镍、镀铜、镀铬、镀锌、镀银和镀金。稀释后的废水 COD 为 $135 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，总镍为 $0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，总铬为 $0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，浊度为 6 NTU，pH 为 7.8，废水中有机物主要来源于镀液中添加的稳定剂、络合剂和光亮剂，包含聚乙二醇、柠檬酸、十二烷基磺酸钠和未知名称含氮杂环类物质等。

2) 实验装置及运行参数。本实验所用装置如图 1 所示，实验在室温 (25 ± 2) °C 下进行，实验装置处理规模为 $200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，不锈钢材质。选用最优条件下制备得到的臭氧催化过滤膜处理废水，采用两支臭氧催化过滤膜并联的形式。通过控制臭氧投加量、回流比、跨膜压差、错流速率等反应条件，具体运行参数为：臭氧投加量 $1\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；回流比 90%；跨膜压差 0.15 Mpa；错流速率 $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。观察废水 COD 降解情况考察催化剂的活性。

1.4 分析测试方法

COD 采用重铬酸钾标准方法^[28]测定；pH 采用酸度计 (pHB-2, 上海雷磁仪器厂) 测定；镍和铬浓度采用火焰原子吸收分光光度法测定 (GB/T5750.6-2006)，所用仪器型号为 (TAS-990MFG, 北京普析通用仪器厂)；浊度采用便携式浊度仪 (2100P, HACH) 测定。

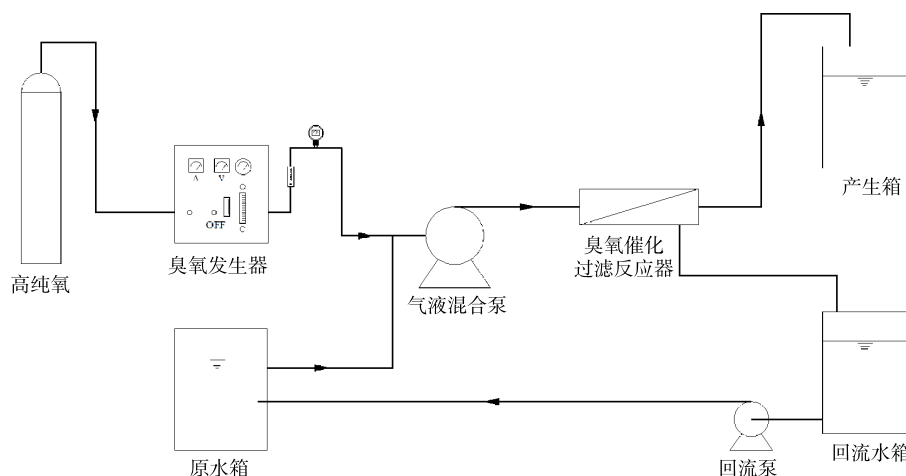


图 1 臭氧催化氧化实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of catalytic ozonation

2 结果与讨论

2.1 臭氧催化过滤膜制备工艺的优化

臭氧催化过滤膜的制备主要分为浸渍和焙烧 2 个主要步骤。笔者在前面的研究中发现催化剂的催化活性与浸渍液活性组分的配比、焙烧温度及焙烧时间有关^[29]。本实验以电镀园区物化预处理出水进行一定比例稀释后的废水的 COD 去除率和臭氧催化过滤膜的膜通量为指标，对陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜的制备工艺进行了优化。

1) 活性组分比例的影响。配制以活性组分 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 不同质量比的浸渍液，保持其他条件相同，焙烧温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ ，焙烧时间 3 h，制备陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜，以一定比例稀释后的电镀园区物化预处理出水为污染物，考察浸渍液中金属离子的质量比与 COD 去除率的关系，结果如图 2 所示。可见，随着 La^{3+} 和 Ce^{3+} 含量的增加，催化剂的催化活性随之增加，在 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 的质量比到 2:2:1，COD 的去除率最高。一方面由于随着浸渍液中硝酸铈浓度的增加，焙烧后 CeO_2 的结构更加有规律，晶核更成熟，镧作为同系元素性状与铈类似。另一方面，有研究^[30-31]表明，金属氧化物的催化活性由高到低依次为 $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{MnO}_2$ 。

但当浸渍液中 Ce^{3+} 和 La^{3+} 的比例进一步增加时，催化效率反而有所下降，一方面随着浓度的增加，催化活性物质的晶核增大，比表面积减小，不利于增加催化反应活性；另一方面由于尾水中特征有机污染物种类较多， MnO_2 对部分有机污染物的催化效果明显。因此，将浸渍液中金属离子 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 的质量比确定为 2:2:1。

2) 焙烧温度的影响。选择适宜的焙烧温度是臭氧催化过滤膜制备中的关键步骤。在浸渍液活性组分 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 的质量比为 2:2:1，焙烧时间 3 h 的条件下，不同焙烧温度下制得的臭氧催化过滤膜在臭氧催化氧化下对废水 COD 的降解影响如图 3 所示。由图 3 可知，随着温度的逐渐升高，催化剂的催化活性先升高后呈现下降趋势。当焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时，陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜的催化活性最高。这是由于硝酸镧在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧得到的产物主要成分为 $\text{La}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ 和 La_2CO_5 ，在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧得到的产物主要是 La_2O_3 ，还含有少量杂质，当温度达到 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 时焙烧产物均是纯度较高的 La_2O_3 。当焙烧温度

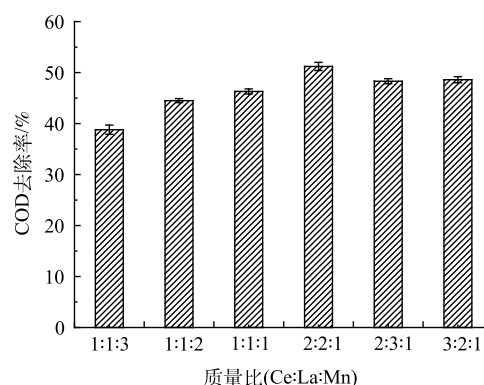


图 2 活性组分比例对催化过滤膜催化活性的影响

Fig. 2 Effect of the ratio of active ingredient on the catalytic activity of the catalytic filtration membranes

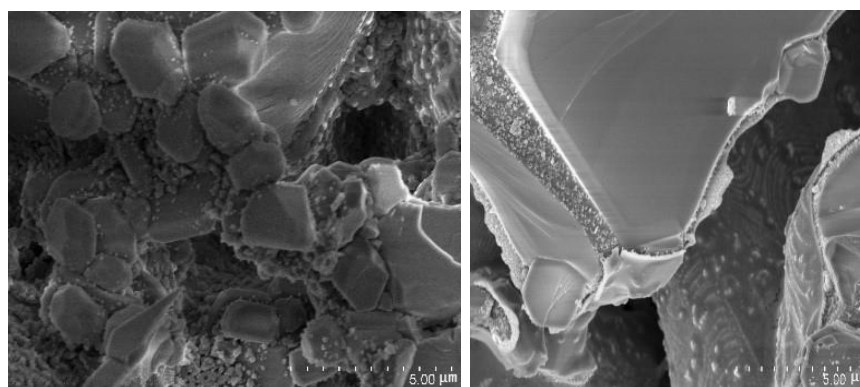
低于 500 °C 时, La_2O_3 和 CeO_2 催化剂尚未完全形成, 且催化剂的结晶差, 颗粒粒径小, 催化剂活性低。随着焙烧温度升高, 催化剂结晶逐渐变好, 颗粒粒径变大, 催化效果增强。900 °C 以上高温焙烧时, CeO_2 催化剂内部结构坍塌, 活性位减少, 催化剂活性降低。另一方面温度过高也容易导致催化剂烧结, 使催化活性组分在载体表面团聚, 降低催化剂的比表面和导致活性位点缺失, 催化效率降低。因此, 本实验中将催化剂的焙烧温度确定为 800 °C。

3) 焙烧时间的影响。催化剂的焙烧时间对活性组分的前驱体能否转变成活性组分及最终催化剂活性有较大影响。在浸渍液活性组分 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 的质量比为 2:2:1 条件下, 分别在 700 °C 下煅烧 0.5、1、2、3、4、6 h 制得的臭氧催化过滤膜在臭氧催化氧化下对废水 COD 的降解影响如图 4 所示。初始时催化剂的活性随着焙烧时间的延长而增加, 当焙烧时间达到 3 h 时, 催化剂的活性趋于稳定, 当焙烧时间进一步增加至 6 h 后, 催化效果反而出现小幅下降。因为焙烧时间较短时反应尚未全部完成, 催化剂强度达不到要求, 无法满足催化剂高温定型的要求, 活性组分易出现粉末化; 若焙烧时间过长, 容易造成已形成的孔道结构塌陷, 表面形貌改变, 活性组分出现烧结或被掩蔽。因此, 本实验中将陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜的最佳焙烧时间定为 3 h。

根据以上的研究结果, 将陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜的最佳制备条件确定为: 将预处理后的无机陶瓷膜浸渍于含有 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的溶液中, 其中 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 的质量比为 2:2:1。室温下浸渍 24 h, 然后在 105 °C 真空烘 4 h, 反复浸渍-烘干步骤 5 次, 在马弗炉中 800 °C 条件下焙烧 3 h, 最后得到负载型金属氧化物臭氧催化剂。

2.2 催化过滤膜的表征

1) SEM 和 EDS 测试结果。图 5 无机陶瓷膜载体及陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜的



(a) 陶瓷膜载体电镜图

(b) 催化过滤膜电镜图

图 5 陶瓷膜载体及催化过滤膜的 SEM 分析

Fig. 5 SEM images of ceramic membrane carrier and catalytic ceramic filtration membranes

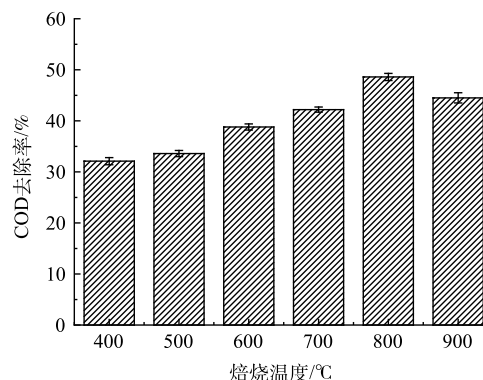


图 3 焙烧温度对催化过滤膜催化活性的影响

Fig. 3 Effect of calcination temperature on the catalytic activity of the catalytic filtration membranes

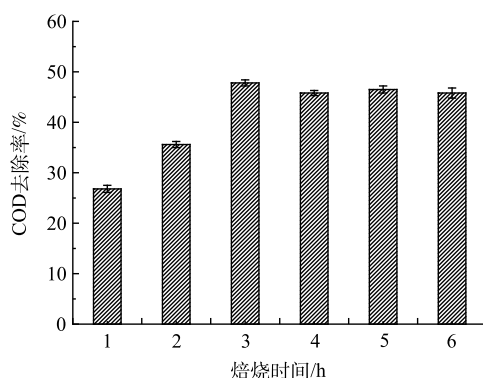


图 4 焙烧时间对催化过滤膜催化活性的影响

Fig. 4 Effect of calcination time on the catalytic activity of the catalytic filtration membranes

SEM 图像。由图 5(a) 可以看出陶瓷膜表面呈疏松多孔结构, 孔道彼此交错贯通, 具有较大的比表面积孔体积, 能提供较多的负载点位。图 5(b) 呈现了负载后催化过滤膜的形貌, 可以明显看出在陶瓷膜表面和孔道内存在大量负载物, 活性组分的晶粒大小匀称且分布均匀, 未在表面发生团簇现象。

EDS 通常被运用于分析物体表面涂层的元素组成。选取浸渍液的金属离子 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 的质量比为 2:2:1, 焙烧时间 3 h, 焙烧温度 800 °C 的催化剂样品, 进行 EDS 表征, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 陶瓷膜载体主要成分为 Al_2O_3 , 载体经浸渍、高温煅烧后, 催化剂表层的 EDS 谱图中增加了 La、Ce 和 Mn 的特征峰。结合表 1 可知, 表层活性组分金属元素占总质量的 11.85%, 从而推测在催化剂的表层形成了 Ti、Mn 和 Fe 的金属氧化物, 且活性组分负载率较高。

为进一步探究催化活性组分在陶瓷膜载体上孔道内的负载情况, 分析了负载后的陶瓷膜截面元素分布情况。对陶瓷膜外部膜层的截面做了元素面分布图 (EDS mapping) 分析。由图 7 中可以清晰发现除了陶瓷膜基材元素 Al 和 O 外, Mn、La、Ce 3 种元素在陶瓷膜孔道内呈现均匀分布。

2) 催化过滤膜性能参数与分析。选用孔径为 50 nm 的陶瓷膜为载体, 选取浸渍液的金属离子 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 的质量比为 2:2:1, 焙烧时间

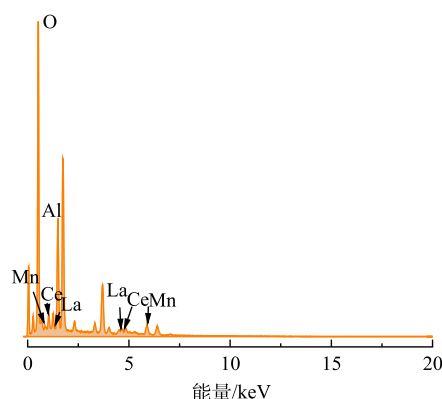


图 6 陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜的 EDS 谱图

Fig. 6 EDS spectrums of $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ catalytic ceramic filtration membranes

表 1 催化过滤膜各活性组分元素含量

Table 1 Element content of active components of the catalytic ceramic filtration membranes

元素	质量分数/%	原子分数/%
O	48.07	65.11
Al	40.08	32.17
Mn	3.65	1.44
La	4.21	0.66
Ce	3.99	0.62

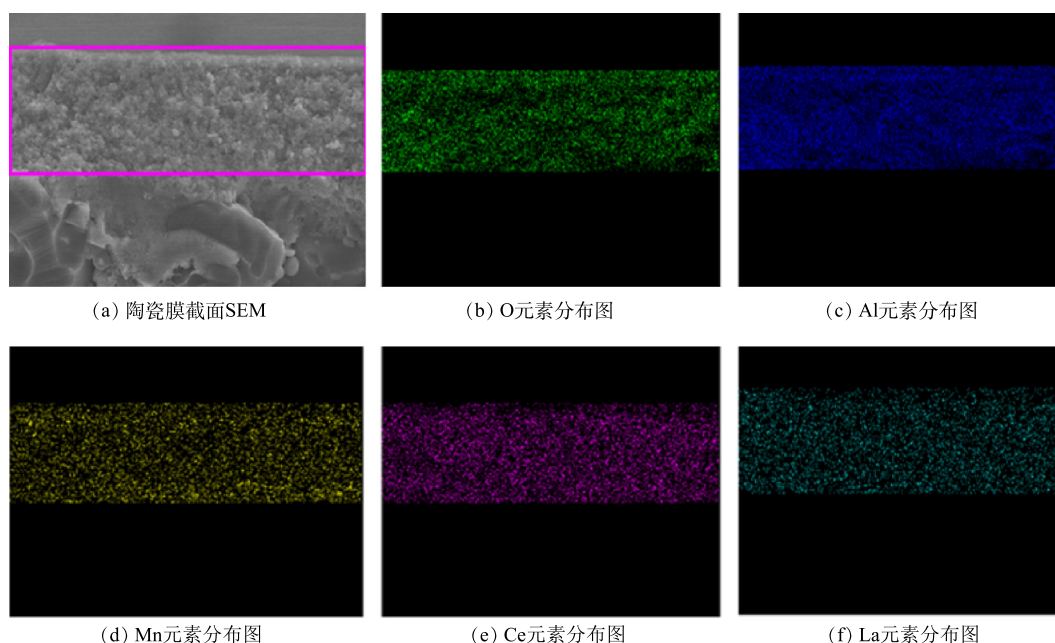


图 7 陶瓷负载型 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 臭氧催化过滤膜的元素分布图

Fig. 7 The element distribution of $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ catalytic ceramic filtration membranes

3 h, 焙烧温度 800 °C 的催化剂样品进行测试。负载前后膜孔径由原来的 50 nm 变为 30 nm(表 2), 膜通量下降 33%。这是因为经负载后,膜孔道被氧化生成的 MnO_2 、 CeO_2 和 La_2O_3 活性组分所占居, 导致膜孔隙率和膜孔径的减少, 从催化剂的 SEM 表征结果也可以证实这一点, 膜通量的下降与孔径的下降有直接关系。负载后陶瓷膜的盐酸可溶率值为 0.6%, 说明了活性组分与陶瓷膜结合紧密, 催化过滤膜稳定性强。

3) XRD 表征结果。将负载后的催化过滤膜表层和孔道内的活性组分刮下进行 XRD 分析, 结果如图 8 所示。可见, 对照 JCPDS 标准卡, 所得物质主相为 Al_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 MnO_2 , 所得产物粉体为灰色, 在 $2\theta=28.8^\circ$ 、 33.1° 、 47.5° 、 56.8° 、 69.4° 、 76.7° 、 79.1° 附近出现的吸收峰属于立方萤石晶相结构的 CeO_2 。在 $2\theta=26.1^\circ$ 、 27.9° 、 46.1° 、 53.7° 、 62.2° 、 73.4° 出现的次强峰属于六方晶型 La_2O_3 , 在 $2\theta=33.3^\circ$ 、 36.9° 、 37.9° 、 42.8° 、 44.1° 、 56.4° 、 64.8° 出现的次强峰属于四方晶系的 α - MnO_2 , 未发现其他晶型是由于反应时间延长可使 δ - MnO_2 向 α - MnO_2 转化。在 $2\theta=35.1^\circ$ 、 57.9° 、 59.1° 、 66.7° 等处出现的一些强峰主要为 Al_2O_3 。这是由于 Al_2O_3 基体陶瓷膜的主要成分。以上表征结果表明, 通过浸渍、焙烧可有效地将 CeO_2 、 La_2O_3 、 MnO_2 活性组分负载于陶瓷膜表面及孔道内。

2.3 催化过滤膜的催化性能评估

1) 催化过滤膜的催化活性。为了评估臭氧催化过滤膜的催化活性, 将其与未负载的普通陶瓷膜进行对比实验, 在臭氧投加量为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 跨膜压差为 0.15 MPa, 回流比为 90% 的条件下进行实验, 观察其膜通量变化和对水中 COD 的去除情况。

图 9 为膜通量的变化趋势。由图 9 可知, 随着反应时间的增加, 普通陶瓷膜和臭氧催化过滤膜的膜通量呈下降趋势, 在臭氧条件下臭氧催化过滤膜的膜通量下降较为缓慢。经过 4 h 的分离后, 在不投加臭氧的情况下, 陶瓷膜的膜通量降低了 63.8%; 在臭氧条件下, 普通陶瓷膜和臭氧催化过滤膜的膜通量分别降低了 57.2% 和 46.2%, 说明臭氧氧化可以缓解膜污染, 同时在催化活性物质的作用下, 膜污染的缓解作用更为明显。究其原因是上述反应为过滤和臭氧氧化反应的同步过程, 在膜分离的过程中大部分有机物被截止在膜表面和孔道内, 臭氧氧化可以降解膜表面的有机物, 从而在一定程度上减缓膜污染。臭氧氧化具有一定的选择性^[10], 因而对膜污染的缓解效果不明显, 而催化臭氧氧化产生的活性氧物种^[32-33]能够无选择性的氧化有机物, 从而更好地缓解膜污染。

图 10 反映了当臭氧投加量由 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐步增加至 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其余实验参数不变的条件下, 水中 COD 的变化趋势。由图 10 可知, 随着臭氧投加量的增加, 催化过滤膜对水中 COD 的去除率不断升高, 当臭氧投加量增加到 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 污水 COD 的去除率达到 51.2%。采用普通陶瓷过滤膜和催化过滤膜进行对比实验, 在不投加臭氧的情况下, 2 种过滤膜对污水 COD 的去除率分别为 5.6% 和 8.4%。这是由于在膜表面发生了过滤的物理反应, 水中部分大分子有机污染物被截留, 催化过滤膜由于负载了活性氧化物导致膜孔

表 2 催化过滤膜的性能参数

Table 2 Parameters of the catalytic ceramic filtration membranes

陶瓷膜种类	孔隙率/ %	孔径/ nm	纯水通量/ ($\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Mpa})^{-1}$)	盐酸可溶率/ %
陶瓷膜基体	33	50	2 000	—
负载后的陶瓷膜	26	30	1 260	0.6

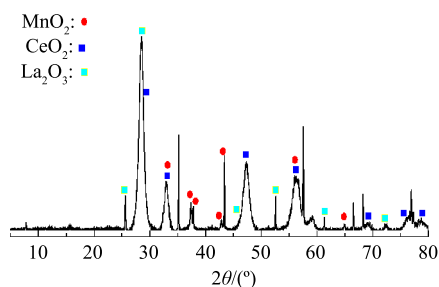


图 8 臭氧催化过滤膜 XRD 谱图

Fig. 8 XRD pattern of the catalytic ceramic filtration membranes

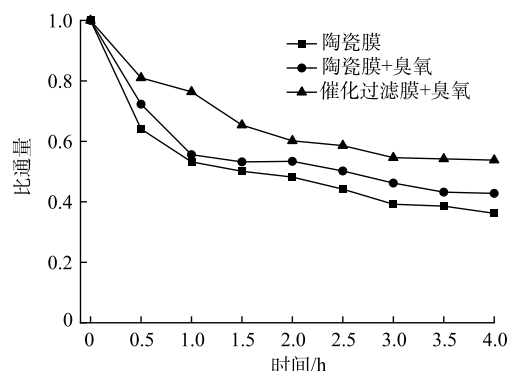


图 9 陶瓷膜催化过滤膜在臭氧催化氧化条件下膜通量变化趋势

Fig. 9 Flux variation trend of the ceramic membrane and the catalytic ceramic filtration membranes under the condition of ozone catalytic oxidation

径更小,对有机污染物截留效率更高。当臭氧投加量逐步增高,催化过滤膜对水中COD的去除率明显高于普通陶瓷过滤膜;在臭氧投加量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,2种过滤膜对污水COD的去除率分别为27.4%和51.2%,由于催化过滤膜上负载的 CeO_2 、 La_2O_3 和 MnO_2 活性组分能够有效地催化臭氧反应生产羟基自由基等活性基团,进而无选择性地氧化降解污水中的有机物污染物。

2) 催化过滤膜稳定性测试。催化过滤膜的稳定性是评价其性能的一个重要指标,是决定催化剂使用寿命和产业化应用的关键因素。在臭氧投加量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,跨膜压差为0.15 MPa,回流比为90%的条件下进行实验,每次反应结束后的催化过滤膜不变,将实验废水更换为初始质量浓度的新鲜实验废水,连续使用5次为1个循环,每次使用1 h。经过6个循环后(每个循环催化剂应用5次),催化过滤膜多次使用对实验废水中COD去除率的影响如图11所示。由图11可知,随着使用次数的增加,催化过滤膜的活性并未有明显减弱,经多次循环后对水中COD的去除率稳定在50%以上,表现出较好的稳定性。对经臭氧催化过滤膜处理后的水样进行多次检测,均未检测出上述负载的金属离子,表明陶瓷膜载体上负载的金属氧化物在此实验条件下不易溶出。

3 结论

1) 以陶瓷膜为载体, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为催化活性成分的前躯体,采用浸渍-焙烧法制备了 MnO_2 - CeO_2 - La_2O_3 臭氧催化过滤膜,实现膜分离技术与催化臭氧氧化技术的耦合。浸渍液中 Ce^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 的质量比为2:2:1,焙烧时间为3 h,焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下制备出的催化过滤膜在臭氧催化氧化工艺中的催化活性最佳。

2) 浸渍后的陶瓷膜经高温焙烧后生成的活性组分均匀地附着在表面及孔道内,陶瓷膜的孔隙率、孔径和通量均有所减小,XRD分析结果表明,催化剂表面形成了活性组分 La_2O_3 、 CeO_2 和 MnO_2 ,表层活性组分金属元素占总质量的比例达到11.85%。

3) 以 MnO_2 - CeO_2 - La_2O_3 臭氧催化过滤膜为研究对象,在常温和常压下,采用同步臭氧催化和过滤工艺处理电镀园区物化预处理后的混合废水取得了良好的处理效果。在臭氧投加量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、跨膜压差为0.15 MPa、回流比为90%的条件下,水中COD的去除率达到51.2%。催化过滤膜经过6次循环后对水中COD的去除率稳定在50%以上,表现出较好的稳定性。

参考文献

- [1] 聂颖. 电镀含镍废水的处理[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [2] VINAY K, DWIVEDI S K. Toxicity potential of electroplating wastewater and its bioremediation approaches: A review[J]. *Environmental Technology Reviews*, 2021, 10(1): 238-254.
- [3] WANG L, LUO Z, HONG Y, et al. The treatment of electroplating wastewater using an integrated approach of interior microelectrolysis and Fenton combined with recycle ferrite[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131543.
- [4] RAJORIA S, VASHISHTHA M, SANGAL V K. Treatment of electroplating industry wastewater: A review on the various techniques[J]. *Environmental science and pollution research international*, 2022, 48(29): 72196-72246.

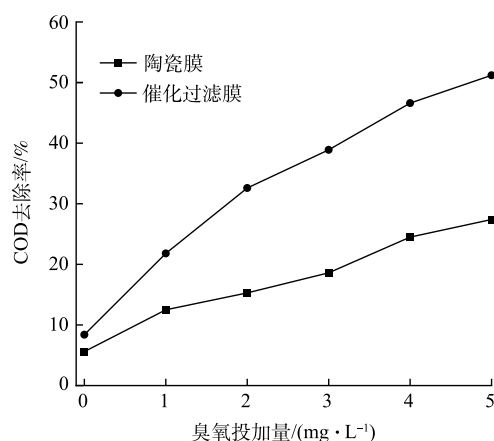


图10 陶瓷膜和催化过滤膜臭氧催化下水中COD的去除率

Fig. 10 COD removal efficiency from wastewater by the ceramic membrane and the catalytic filter membrane

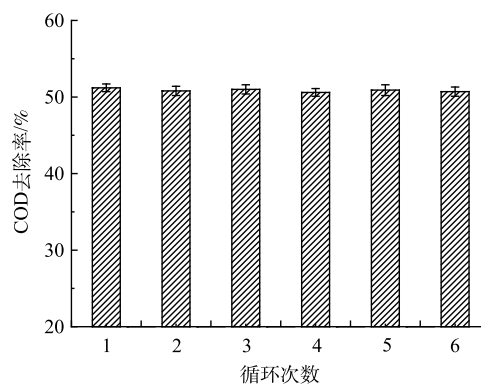


图11 催化过滤膜的稳定性测试

Fig. 11 Stability test of the catalytic ceramic filtration membranes

- [5] ROXANNE E, JAN R, SOMAYEH K, et al. A reverse osmosis process to recover and recycle trivalent chromium from electroplating wastewater[J]. *Membranes*, 2022, 12(9): 853.
- [6] SUNGEUN L, JIANGMING L S, URS V G, et al. Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review[J]. *Water Research*, 2022, 213: 118053.
- [7] BARBAR K H, MARIA Z, JACEK N. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(4): 639-666.
- [8] REBEKKA G, BAPTISTE C, MORENO R, et al. Oxidation of 51 micropollutants during drinking water ozonation: Formation of transformation products and their fate during biological post-filtration[J]. *Water Research*, 2021, 207: 117812.
- [9] WU Q Y, YANG Z W, DU Y, et al. The promotions on radical formation and micropollutant degradation by the synergies between ozone and chemical reagents (synergistic ozonation): A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126327.
- [10] 涂勇, 张耀辉, 徐军, 等. 臭氧对化工园区废水厂二级出水的选择性氧化[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5295-5300.
- [11] XIX Z M, SHENTU J L, LONG Y Y, et al. Effect of dissolved organic matter on selective oxidation of toluene by ozone micro-nano bubble water[J]. *Chemosphere*, 2023, 325: 138400.
- [12] WANG Y X, CHEN L L, CHEN C M, et al. Occurrence of both hydroxyl radical and surface oxidation pathways in N-doped layered nanocarbons for aqueous catalytic ozonation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 283-291.
- [13] 刘雨果, 金鑫, 许建军, 等. 电凝聚臭氧氧化耦合工艺的二级出水处理特性与机理研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(11): 3877-3884.
- [14] SUI M H, SHENG L, LU K X, et al. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96: 94-110.
- [15] GRACIA R, CORTES S, SARASA J, et al. TiO_2 -catalysed ozonation of raw Ebro river water[J]. *Water Research*, 2000, 34: 1525-1532.
- [16] MOHAMMAD A A, AURELIO H M. Comparative study of ozone and MnO_2/O_3 effects on the elimination of TOC and COD of raw water at the Valmayor station[J]. *Desalination*, 2007, 207: 179-183.
- [17] WANG J B, CHENG J Y, WANG C, et al. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate with $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by microwave irradiation[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 4: 1-5.
- [18] GAO E H, MENG R Y, JIN Q, et al. Highly effective mineralization of acetic acid wastewater via catalytic ozonation over the promising $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Chemical Physics Impact*, 2023, 6: 100149.
- [19] CHEN Y H, HSIEH D C, SHANG N C. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192: 1017-1025.
- [20] 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: 256-264.
- [21] JUN M J, SUN M H, ZHANG T, et al. Effect of pH on MnO_2/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 779-786.
- [22] 邹思宇, 凌二锁, 乐淑荣, 等. 臭氧催化氧化反应器模拟与分析[J]. *化工进展*, 2019, 38(9): 3969-3978.
- [23] SCHLICHTER B, MAVROV V, CHMIEL H. Study of a hybrid process combining ozonation and membrane filtration—filtration of model solutions[J]. *Desalination*, 2003, 156(1): 257-265.
- [24] BYUN S, DAVIES S H, ALPATOVA A L, et al. Mn oxide coated catalytic membranes for a hybrid ozonation-membrane filtration: Comparison of Ti, Fe and Mn oxide coated membranes for water quality[J]. *Water Research*, 2011, 45(1): 163-170.
- [25] 谢宇铭, 张锡辉. 陶瓷膜组合工艺对水中甲硫醚去除效果研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(8): 131-133.
- [26] ZOU Y, MALZBENDER J. Development and optimization of porosity measurement techniques[J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 2861-2870.
- [27] 宋颖, 葛圆圆, 韩玉蓉, 等. GPs-PVA/MCE 多功能杂化膜的制备及性能[J]. *化工进展*, 2021, 40(11): 6287-6294.
- [28] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 第 4 版[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [29] 张耀辉, 涂勇, 唐敏, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化催化剂的制备及表征[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(10): 3003-3009.
- [30] 叶苗苗, 陈忠林, 沈吉敏, 等. La_2O_3 和 CeO_2 的制备及催化臭氧氧化对氯硝基苯[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2009, 41(4): 77-80.
- [31] FARIA P C, MONTEIRO D C, Pereira M F, et al. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds[J]. *Chemosphere*, 2009, 74: 818-824.
- [32] CHENG Y Z, WANG B Y, YAN P W, et al. In-situ formation of surface reactive oxygen species on defective sites over N-doped biochar in catalytic ozonation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140232.
- [33] OH S Y, NGUYEN T H. Ozonation of phenol in the presence of biochar and carbonaceous materials: The effect of surface functional groups and graphitic structure on the formation of reactive oxygen species[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 107386.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation and characterization of $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ozone catalytic ceramic filtration membranes

ZHANG Yaohui^{1,*}, CHEN Yong¹, JIANG Yongwei¹, XU Jun², WU Mengfei¹, CAO Lei¹, CUI Tao¹, TU Yong¹

1. Jiangsu Environmental Engineering Technology Co. Ltd., Key Laboratory of Environmental Remediation and Ecological Health, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing 210019, China; 2. Jiangsu Environmental Industry Co. Ltd., Nanjing 210019, China

*Corresponding author, E-mail: fashionzyh@163.com

Abstract $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ozone catalytic ceramic filtration membranes were prepared by impregnation-calcination method using ceramic membranes as carriers, and the morphology and structure were characterized by SEM, EDS and XRD. The catalytic activity of the membranes prepared in this work was explored under the synchronous processes of catalytic ozonation and membrane filtration when the pretreatment mixed wastewater from an electroplating park was taken as the treating object. The results indicated that the catalytic filter membranes prepared at the mass ratio of 2:2:1 for Ce^{3+} , La^{3+} and Mn^{2+} in the impregnation solution, calcination time of 3 h and 800 °C had a good catalytic performance. At the ozone dosage of 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, transmembrane pressure of 0.15 MPa, and reflux ratio of 90%, the COD removal rate of wastewater could reach 51.2%, it increased by 23.8% compared with the ceramic membranes without loading catalysts. In addition, the stability tests demonstrated that the ozone catalytic ceramic filtration membranes had a good stability. Above all, the coupling of the membrane separation technology and catalytic ozonation was realized, and the effluent water quality was improved, and the anti-pollution ability of the catalytic filtration membranes were enhanced.

Keywords impregnation; ozone oxidation; catalytic ceramic filtration membranes; electroplating wastewater