

印染污泥的活性炭负载过渡金属化合物 非均相催化臭氧化

伏振宇^a 李志光^a 郭开^a 夏兴良^a 彭海军^a 何纯莲^{b*}

(^a湖南农业大学理学院 长沙 410128; ^b湖南师范大学医学院 长沙 410006)

摘 要 采用湿式浸渍法,将6种含过渡金属(Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce)元素的化合物负载在活性炭(AC)上,制得6种催化剂AC/M(M = Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce),在室温条件下,催化臭氧化处理苯酚溶液和印染污泥。催化剂AC/M通过Boehm滴定、XRD和BET分析进行表征。苯酚的3种降解方法中,AC/M催化剂的臭氧催化最好,AC/M吸附处理次之,单独臭氧处理的效果最差。在苯酚的降解处理过程中,AC/M催化臭氧化处理苯酚溶液的效率依次为:AC/Fe > AC/Zn > AC/Ni > AC/Ce > AC/Cu > AC/Mn。AC/M催化剂催化臭氧化效果随溶液pH值的增大而增强。AC/M催化剂处理印染污泥的效率依次为:AC/Fe > AC/Zn > AC/Ce = AC/Ni > AC/Cu > AC/Mn, AC/Fe催化臭氧化处理印染污泥可使污泥中有机质含量降低8.17%。

关键词 活性炭, 苯酚, 催化臭氧化, 非均相催化, 印染污泥

中图分类号:O643.4; X791

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)10-1169-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20606

印染污泥是印染工业废水处理过程中的副产物,它含有染料、浆料和表面活性剂等组分,属于危险固体废弃物,具有较大的生物毒性,如果不规范处理,将会对生态环境造成严重的潜在威胁^[1]。印染行业的废水及污泥中含有大量的酚类染料。苯酚作为一种典型的有机污染物,因其有毒性、致癌性、突变性、致畸性和难降解性被美国环保部列为“优控污染物”^[2]。

高级氧化技术(AOPs)常用来处理水体中难降解有毒有机物。其中光催化氧化技术和催化湿法氧化技术由于处理成本昂贵,很难满足实际工业生产运行的需求^[3-4]。而催化臭氧化技术在处理难降解有机物方面具有简单易行和很高矿化速率特点,比传统的高级氧化技术利用臭氧的效果好,因此受到广泛的关注^[5-6]。催化臭氧化技术是将臭氧与具有吸附和氧化性质的金属氧化物结合起来,在常态条件下将难降解的有机物降解为二氧化碳、水和小分子物质,且无需紫外光、高温和高压的反应条件^[7]。水体污染物酚类的臭氧化降解是一个传质速率受限的反应^[8-9],不仅取决于反应动力学,而且也取决于各相间的传质速率^[10]。因此,通过改进技术提高臭氧传质效率,增加臭氧吸附的动力学性能,对有机物的臭氧化降解是至关重要的^[7]。为了提高催化剂和有机物之间的传质速率,有关文献报道了不同的金属及其氧化物(如Ru, TiO₂, Co₃O₄)负载在多孔材料(矾土,活性炭,碳纤维)上制备非均相催化剂^[11-14],但鲜有文献比较系统地用几种过渡金属化合物负载在活性炭上制备催化剂对印染污泥臭氧化研究的报道。由于从过渡金属元素(Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce)化合物制备的催化剂中表现出来的高催化活性和低成本的特点^[15],本文选取苯酚作为一种典型的污染物,采用湿式浸渍法制备了6种含过渡金属元素的催化剂AC/M(M = Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce),比较系统地研究了这些催化剂对苯酚和印染污泥的臭氧化效率,在这些催化剂中,AC/Fe与臭氧协同处理印染污泥表现了最好的催化效果,是一种很有前景的处理印染污泥的催化剂。

2012-12-25 收稿,2013-01-31 修回

国家自然科学基金(21176063, 21246009)资助项目;湖南省教育厅重点项目(12A085);湖南省科技厅科技计划项目(2013SK3134)

通讯联系人:何纯莲,教授; Tel:0731-88912473; E-mail:chunlianhe68@163.com; 研究方向:固体废弃物深度处理及资源化利用

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

QuadraSorb SI 型比表面分析仪(美国 Quantachrome 公司),XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司),WJ-H-Y20 型臭氧发生器(南京盟博环保有限公司)。

活性炭,国药化学试剂有限公司;苯酚、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 KMnO_4 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

活性炭经 10% KOH 活化后,加入 5% HNO_3 中和,蒸馏水冲洗,383 K 下干燥至恒重。分别称取 10.0 g 活化后的活性炭,分别用 100 mL 0.02 mol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 KMnO_4 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 过量浸渍,在 323 K 恒温振荡箱中振荡 12 h,过滤,烘干。将改性活性炭放到坩埚中,在 573 K 马福炉中煅烧 5 h,制得催化剂,分别标记为 AC/Cu、AC/Fe、AC/Zn、AC/Ni、AC/Mn 和 AC/Ce(统称为 AC/M(M = Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce))。未经浸泡过渡金属盐溶液的活性炭在 573 K 温度下煅烧 5 h,标记为 AC。经过筛,催化剂粒径 ≤ 0.15 mm。

1.3 催化剂的表征方法

用 QuadraSorb SI 比表面分析仪在 77 K 通过氮吸附,测定催化剂的比表面积、孔体积以及孔径。采用 X 射线衍射仪对催化剂 AC/M 进行扫描,X 射线衍射仪的测量参数为:铜靶射线($\lambda = 0.15406$ nm),加速电压 40 kV,电流为 30 mA,扫描角 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。催化剂中的晶型通过比对 JCPDS 粉末衍射标准图谱进行分析^[16]。催化剂表面的酸性基团(羧基,内酯基,苯酚基)和碱性基团(羰基)是通过 Boehm 滴定法^[17]测得的。

1.4 臭氧化实验

实验中所用臭氧采用氧气源的臭氧发生器制得。臭氧含量采用碘量滴定法^[18]测定,控制溶液中臭氧浓度为 11.2 mg/L,浓度为 250 mg/L 的苯酚溶液 100 mL,催化剂的用量为 0.3 g,采用国标重铬酸盐法(GB 11914-89)测定反应液中的化学需氧量(COD)。

COD 的去除率通过以下公式计算得出:

$$\text{COD 去除率} / \% = \frac{\text{COD}_i - \text{COD}_f}{\text{COD}_i} \times 100 \quad (1)$$

式中, COD_i 为苯酚溶液的初始化学需氧量, COD_f 为经处理后的苯酚溶液的化学需氧量。

印染污泥取自佛山市三水区大塘污水处理有限公司,污泥含水率为 98.19%。污泥性质:pH 值为 7.2,滤液 COD 值为 1582 mg/L,色泽为黑色。印染污泥成分复杂,其中有机物主要有酚类化合物、胺类化合物、芳香烃和有机酸。印染污泥的有机质含量采用 Walkley-Black^[19]方法测定,干污泥中的有机质含量为 476.3 g/kg。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

表 1 显示了 AC 和 AC/M(M = Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce) 催化剂的化学表面基团的分布。

从表 1 可以看出,相对于 AC,经过浸渍法制备的 AC/M 催化剂有更多的含氧基团。碱性基团在 AC 和 AC/M 催化剂中占主要地位,酸性基团含量较小,且酸性基团中的羧基基团含量占很小的一部分。所制备的催化剂碱性基团的含量依次为:AC/Ni > AC/Fe > AC/Mn > AC/Zn > AC/Cu > AC/Ce > AC,酸性基团的含量依次为:AC/Fe > AC/Cu > AC/Zn > AC/Ni = AC/Ce > AC/Mn > AC。AC/Fe 催化剂有较高的碱性基团,它要比 AC 高 61%。AC/Fe 的酸性基团含量比 AC/Cu 高 2.3%,并且碱性基团的含量比 AC/Cu 高 11.6%。因此,AC/Fe 要比 AC/Cu 更加功能化。AC/Ni 催化剂和 AC/Ce 催化剂有相同含量的酸性基团,但 AC/Ni 催化剂的碱性基团含量比 AC/Ce 催化剂高 19.3%。AC/Mn 催化剂的碱性基团含量比 AC/Zn 催化剂的高 3.2%,而酸性基团含量比 AC/Zn 催化剂低 19.2%。

表 1 催化剂的化学表面基团分布

Table 1 Surficial functional groups of the AC/M catalysts obtained by Boehm method

Catalysts	Carboxylic/(mmol·g ⁻¹)	Lactone/(mmol·g ⁻¹)	Phenolic/(mmol·g ⁻¹)	Carbonyl/(mmol·g ⁻¹)
AC	0.03	0.18	0.33	0.88
AC/Cu	0.13	0.27	0.46	1.21
AC/Fe	0.14	0.25	0.49	1.35
AC/Zn	0.13	0.27	0.38	1.24
AC/Ni	0.07	0.31	0.32	1.42
AC/Mn	0.05	0.23	0.35	1.28
AC/Ce	0.08	0.33	0.29	1.19

在 77 K,通过 N₂的平衡等温吸附线测得的 AC 和 AC/M 催化剂的结构性质,见表 2。

表 2 催化剂的比表面积、总孔体积、孔径

Table 2 Surface areas, pore volume and pore radius of AC/M catalysts

Catalysts	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore radius/nm
AC	1 071	0.237	15.6
AC/Cu	873	0.203	15.6
AC/Fe	804	0.214	15.6
AC/Zn	833	0.225	15.6
AC/Ni	740	0.181	15.5
AC/Mn	388	0.106	15.6
AC/Ce	731	0.217	15.5

整体而言,浸渍法使 AC/M 催化剂的比表面积和总孔体积比 AC 催化剂的小,而催化剂的孔径几乎没有变化。在所制备的催化剂中,催化剂的比表面积依次为:AC > AC/Cu > AC/Zn > AC/Fe > AC/Ni > AC/Ce > AC/Mn;催化剂的总孔体积依次为:AC > AC/Zn > AC/Ce > AC/Fe > AC/Cu > AC/Ni > AC/Mn。通过 KMnO₄浸渍制备 AC/Mn 的比表面积和总孔体积降低最大,AC/Mn 催化剂比 AC 催化剂的比表面积小 63.8%,总孔体积小 55.3%,可能是由于 KMnO₄的氧化性使活性炭的孔结构遭到破坏所致。

图 1 为 AC 和 AC/M 催化剂的 X 射线粉末衍射图谱。载体活性炭呈现出无定形态,由于载体活性炭中矿物质 SiO₂的存在^[20],出现的小的吸收峰是在 20.8°、26.6°、36.5°、50.1°和 68.1°。

在 AC/Cu 催化剂的 X 射线粉末衍射图中,主要衍射特征峰出现在 38.8°、48.7°、63.4°和 75.3°,这是 CuO(JCPDS #410254)的特征峰。对于 AC/Fe 催化剂,主要衍射特征峰出现在 40.8°、50.2°、64.5°和 77.7°,这是 Fe₂O₃(JCPDS #391346)的特征峰。对于 AC/Zn 催化剂,主要衍射特征峰出现在 2θ 为 26.4°、38.1°、44.0°和 64.3°,这是 ZnO(JCPDS #211486)的特征峰。对于 AC/Ni 催化剂,主要衍射特征峰出现在 43.3°、64.2°和 77.9°,这是 NiO(JCPDS #655745)的特征峰。对于 AC/Mn 催化剂,主要衍射特征峰出现在 36.0°、60.1°、32.5°和 28.8°,这是 Mn₃O₄(JCPDS#160154)的特征峰。对于 AC/Ce 催化剂,主要衍射特征峰出现在 2θ 为 28.6°、33.1°、47.5°、56.4°和 76.8°,这是 CeO₂(JCPDS#340394)的特征峰。以上结果说明,AC/M(M = Cu,Fe,Zn,Ni,Mn,Ce)催化剂分别有以 Cu、Fe、Zn、Ni、Mn 和 Ce 的金属氧化物形式负载在活性炭上。但在 XRD 图谱上出现的各过渡金属氧化物的特征峰不是很明显,原因可能是各金属氧化物的负载浓度比较低,并且分散在活性炭的孔隙中,从而使晶粒太小,低于仪器的检测下限。

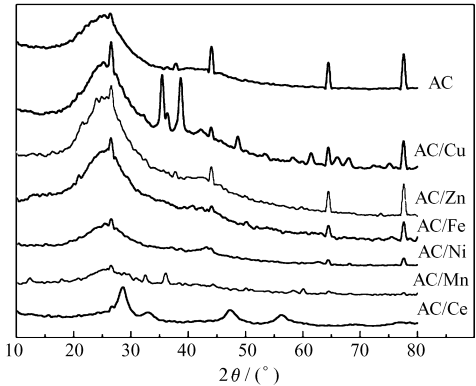


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of AC/M catalysts

在 AC/Cu 催化剂的 X 射线粉末衍射图中,主要衍射特征峰出现在 38.8°、48.7°、63.4°和 75.3°,这是 CuO(JCPDS #410254)的特征峰。对于 AC/Fe 催化剂,主要衍射特征峰出现在 40.8°、50.2°、64.5°和 77.7°,这是 Fe₂O₃(JCPDS #391346)的特征峰。对于 AC/Zn 催化剂,主要衍射特征峰出现在 2θ 为 26.4°、38.1°、44.0°和 64.3°,这是 ZnO(JCPDS #211486)的特征峰。对于 AC/Ni 催化剂,主要衍射特征峰出现在 43.3°、64.2°和 77.9°,这是 NiO(JCPDS #655745)的特征峰。对于 AC/Mn 催化剂,主要衍射特征峰出现在 36.0°、60.1°、32.5°和 28.8°,这是 Mn₃O₄(JCPDS#160154)的特征峰。对于 AC/Ce 催化剂,主要衍射特征峰出现在 2θ 为 28.6°、33.1°、47.5°、56.4°和 76.8°,这是 CeO₂(JCPDS#340394)的特征峰。以上结果说明,AC/M(M = Cu,Fe,Zn,Ni,Mn,Ce)催化剂分别有以 Cu、Fe、Zn、Ni、Mn 和 Ce 的金属氧化物形式负载在活性炭上。但在 XRD 图谱上出现的各过渡金属氧化物的特征峰不是很明显,原因可能是各金属氧化物的负载浓度比较低,并且分散在活性炭的孔隙中,从而使晶粒太小,低于仪器的检测下限。

2.2 单独臭氧、AC/M 吸附和 AC/M 臭氧催化氧化 3 种处理方法的比较

为了研究催化剂对臭氧化降解的影响效果,对苯酚进行了单独臭氧、AC/M 吸附和 AC/M 的臭氧催化氧化 3 种处理方法的实验。加入 0.3 g 不同的催化剂到 100 mL 浓度为 250 mg/L 苯酚溶液中,催化臭氧化时间为 15 min。

从图 2 可以看出,单独臭氧、AC/M 吸附和 AC/M 臭氧催化氧化均对苯酚的降解有一定的作用。AC/M 催化剂吸附苯酚的降解效果优于单独臭氧处理苯酚的效果;AC/M 的臭氧催化氧化苯酚的效果优于 AC/M 催化剂吸附苯酚的效果。比起单独的臭氧处理,催化剂 AC/M (M = Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce) 的存在能够提高苯酚的降解效果。如图 2 所示,在苯酚臭氧化的过程中,由于 AC/Fe 催化剂的存在,苯酚得到很大程度上的降解,在 15 min 的催化氧化反应中,COD 的去除率达到了 67%;使用催化剂 AC 作臭氧化处理,COD 的去除率为 37%;单独使用臭氧的 COD 去除率仅为 26%。这些结果表明,在苯酚的催化臭氧化过程中,臭氧和催化剂是协同作用的。这表明 AC/M 催化剂促进臭氧分解,产生 $\cdot\text{OH}$,使溶液中的链式反应得以继续进行^[21-24]。前人的研究^[13,25-26]也揭示了活性炭中的金属矿物质可能在臭氧化过程中充当催化位点的作用。

AC/M 催化剂吸附处理苯酚的效果要比单独臭氧处理好一些。这说明在降解苯酚的过程中,催化剂 AC/M 中的载体活性炭对苯酚的吸附起到了很重要的作用。而 AC/M 催化剂的降解效果要比 AC 好,说明制备的 AC/M 催化剂中金属氧化物有利于苯酚的降解。通过比较 AC 与 AC/M 催化剂对苯酚的催化臭氧化,发现 AC/M 催化剂的催化效果均比 AC 好。这可能是由于 AC/M 催化剂中的过渡金属氧化物(如 Fe_2O_3 , CuO , ZnO 等)能够将臭氧转化为 $\cdot\text{OH}$,从而加速苯酚的降解。

2.3 苯酚溶液 pH 值的影响

为了考察在不同 pH 值条件下催化剂 AC/M 的催化效率,用硫酸和氢氧化钠调节苯酚溶液的 pH 值,进行苯酚的催化臭氧化实验。

图 3 为不同初始 pH 值对催化臭氧化苯酚降解的影响。由图 3 可知,6 种催化剂 AC/M 对苯酚的催化臭氧化效果随着 pH 值的增加而提高。在 15 min 的催化臭氧化苯酚过程中,AC/Fe 催化剂在苯酚溶液的 pH 值为 11,比在 pH 值为 7 时的 COD 去除率高 10.3%,比在 pH 值为 3 时的 COD 去除率高 17.4%。催化臭氧化处理苯酚溶液的效率依次为:AC/Fe > AC/Zn > AC/Ni > AC/Ce > AC/Cu > AC/Mn > AC。在催化臭氧化过程中,溶液的酸碱度对 $\cdot\text{OH}$ 的形成有很大的影响^[27]。可以推测,在碱性条件下,催化剂增强了 $\cdot\text{OH}$ 的形成,从而引发对苯酚及其中间产物的间接攻击机理,这使得在溶液中有机物的降解增强。值得一提的是,在酸性条件下会增强催化剂 AC/M 中的一些金属氧化物从活性炭材料中溶出,从而不利于催化剂的重复使用。

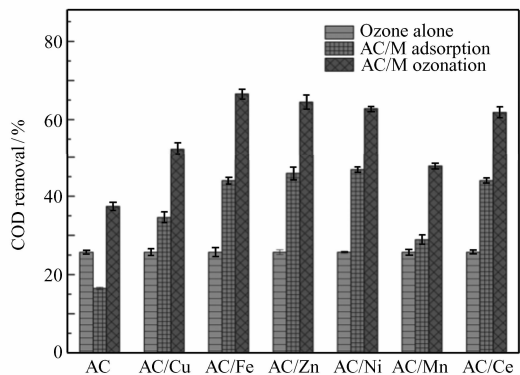


图 2 单独臭氧、催化剂吸附和催化臭氧化处理苯酚效果的比较

Fig. 2 Comparison of phenol removal after treatment of O_3 alone, AC/M adsorption and AC/M catalytic ozonation

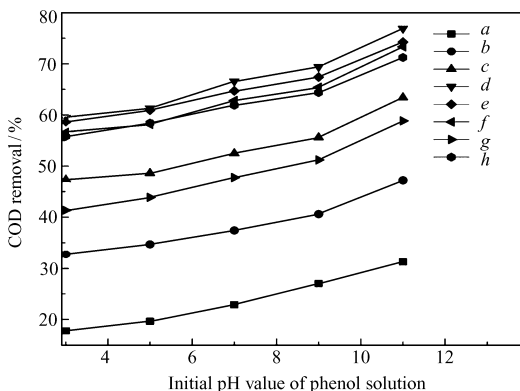


图 3 苯酚溶液 pH 值对催化臭氧化的影响

Fig. 3 Effect of initial pH on the efficiency of catalytic ozonation of phenol

a. ozone; b. AC; c. AC/Cu; d. AC/Fe; e. AC/Zn; f. AC/Ni; g. AC/Mn; h. AC/Ce

2.4 O₃-AC/M 联合处理印染污泥后滤液 COD 的影响

臭氧与 AC/M 联合处理含水率为 98.19% 的印染污泥一定时间后,对污泥抽滤,根据国标重铬酸钾法测定过滤后滤液的 COD。

从图 4 可看出,随着反应时间的延长,O₃ 与 AC/M 联合处理印染污泥的滤液的 COD 去除率升高,说明 O₃ 与 AC/M 联合处理印染污泥能够有效的降低滤液中的 COD,其中 O₃ 与 AC/M 联合处理印染污泥的效果要比臭氧单独的效果好。经过 25 min 的催化臭氧化,处理印染污泥的效率为:AC/Fe > AC/Zn > AC/Ce > AC/Ni > AC/Cu > AC/Mn > AC,AC/Fe 催化剂对印染污泥滤液 COD 去除率比 AC 催化剂高 26.3%。

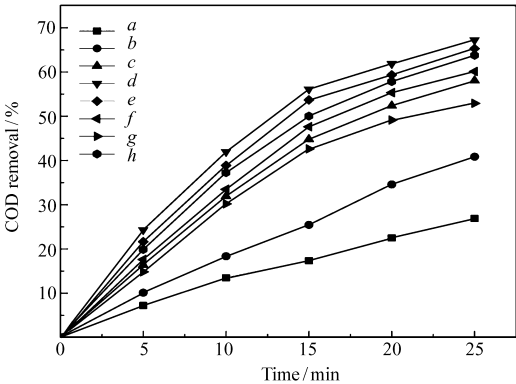


图 4 AC/M 催化剂对催化臭氧化印染污泥滤液 COD 的影响

Fig. 4 Effect of AC/M catalysts on the catalytic ozonation of textile dyeing sludge filtrate

a. ozone; b. AC; c. AC/Cu; d. AC/Fe; e. AC/Zn; f. AC/Ni; g. AC/Mn; h. AC/Ce

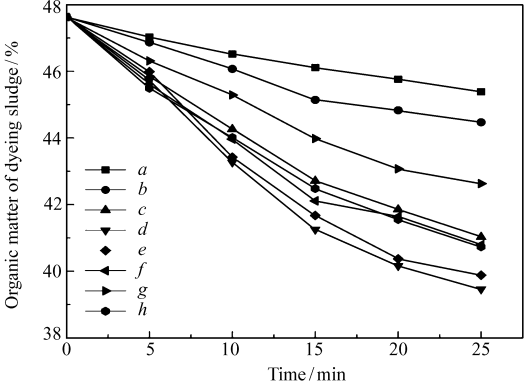


图 5 AC/M 催化剂对催化臭氧化印染污泥有机质含量的影响

Fig. 5 Effect of AC/M catalysts on the catalytic ozonation of organic matter of textile dyeing sludge

a. ozone; b. AC; c. AC/Cu; d. AC/Fe; e. AC/Zn; f. AC/Ni; g. AC/Mn; h. AC/Ce

2.5 O₃-AC/M 联合处理印染污泥的有机质含量的影响

臭氧与 AC/M 联合对含水率为 98.19% 的印染污泥处理一定时间后,将污泥抽滤、烘干,对滤饼进行有机质含量测定。从图 5 可以看出,随着催化臭氧化反应的进行,印染污泥中的有机质含量逐步降低,说明 O₃ 与 AC/M 联合处理印染污泥能够有效的降解印染污泥中的有机物,其中 O₃ 与 AC/M 联合处理印染污泥的效果要比臭氧单独的效果好。6 种催化剂的催化效果也不尽相同,经过 25 min 的催化臭氧化,处理印染污泥的效率为:AC/Fe > AC/Zn > AC/Ce = AC/Ni > AC/Cu > AC/Mn,其中 AC/Fe 催化臭氧化处理印染污泥可使污泥中有机质含量降低 8.17%。

3 结 论

通过湿式浸渍法,制备 6 种以活性炭为载体的催化剂 AC/M (M = Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce),并将其用于苯酚和印染污泥的催化臭氧化处理中。在苯酚的 3 种降解方法中,AC/M 催化剂的臭氧催化最好,AC/M 吸附处理次之,单独臭氧处理的效果最差。臭氧与 AC/M 催化剂的相互作用促进·OH 的产生,从而使苯酚的降解速率和 COD 去除率增强。AC/M 催化剂催化臭氧化效果随溶液 pH 值的增大而增强。O₃-AC/M 联合处理印染污泥的效率为:AC/Fe > AC/Zn > AC/Ce ≈ AC/Ni > AC/Cu > AC/Mn。作为一种催化剂,AC/Fe 在处理印染污泥中是一种切实可行和环境友好型的催化剂。

参 考 文 献

[1] Lotito A M, Frattino U, Mancini A, et al. Effective Aerobic Granular Sludge Treatment of a Real Dyeing Textile Wastewater [J]. Int Biodeter Biodegr, 2012, 69: 62-68.

- [2] Santos A, Yustos P, Rodriguez S, *et al.* Wet Oxidation of Phenol, Cresols and Nitrophenols Catalyzed by Activated Carbon in Acid and Basic Media[J]. *Appl Catal B*, 2006, **65**:269-281.
- [3] Thiruvenkatachari R, Kwon T O, Jun J C, *et al.* Application of Several Advanced Oxidation Processes for the Destruction of Terephthalic Acid (TPA) [J]. *J Hazard Mater*, 2007, **142**:308-314.
- [4] Lei L C, Li G, Zhang X W, *et al.* Catalytic Oxidation of Highly Concentrated Real Industrial Wastewater by Integrated Ozone and Activated Carbon[J]. *Appl Catal A*, 2007, **327**:287-294.
- [5] Li L S, Ye W Y, Zhang Q Y, *et al.* Catalytic Ozonation of Dimethyl Phthalate over Cerium Supported on Activated Carbon [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **170**:411-416.
- [6] Legube B, Leitner N K V. Catalytic Ozonation; a Promising Advanced Oxidation Technology for Water Treatment[J]. *Catal Today*, 1999, **53**:61-72.
- [7] Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment[J]. *Appl Catal B*, 2003, **46**:639-669.
- [8] Singer P C, Gurol M D. Dynamics of the Ozonation of Phenol: I. Experimental Observations[J]. *Water Res*, 1983, **17**:1163-1171.
- [9] Gurol M D, Singer P C. Dynamics of the Ozonation of Phenol: II. Mathematical Simulation[J]. *Water Res*, 1983, **17**:1173-1181.
- [10] López L A, Pic J S, Debellefontaine H. Ozonation of Azo Dye in a Semi-batch Reactor; a Determination of the Molecular and Radical Contributions[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**:2120-2126.
- [11] Wu C H, Kuo C Y, Chang C L. Homogeneous Catalytic Ozonation of C. I. Reactive Red 2 by Metallic Ions in a Bubble Column Reactor[J]. *J Hazard Mater*, 2008, **154**:748-755.
- [12] Fernando J B, Francisco J R, Ramón M. A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst to Improve the Ozonation of Oxalic Acid in Water[J]. *Appl Catal B*, 2004, **47**:101-109.
- [13] Ma J, Sui M H, Zhang T, *et al.* Effect of pH on MnO_x/GAC Catalyzed Ozonation for Degradation of Nitrobenzene[J]. *Water Res*, 2005, **39**:779-786.
- [14] Rakitskaya T L, Bandurko A Y, Ennan A A, *et al.* Carbon-fibrous-material-supported Base Catalysts of Ozone Decomposition[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, **43**:153-160.
- [15] Matheswaran M, Balaji S, Chung S. Moon, Studies on Cerium Oxidation in Catalytic Ozonation Process; a Novel Approach for Organic Mineralization[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**:1497-1501.
- [16] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)-International Centre for Diffraction Data (ICDD) (2010) [DB].
- [17] Kalijadis A M, Vukčević M M, Jovanović Z M, *et al.* Characterisation of Surface Oxygen Groups on Different Carbon Materials by the Boehm Method and Temperature Programmed Desorption[J]. *J Serb Chem Soc*, 2011, **76**:757-768.
- [18] Rakness K, Gordon G, Langlais B, *et al.* Guideline for Measurement of Ozone Concentration in the Process Gas from an Ozone Generator[J]. *Ozone Sci Eng*, 1996, **18**:209-229.
- [19] Magdoff F R, Tabatabai M A, Hanlon E D. Soil Organic Matter: Analysis and Interpretation[J]. *SSSA Special Publication*, 1996, **46**:21-31.
- [20] Shukla P R, Wang S B, Sun H Q, *et al.* Activated Carbon Supported Cobalt Catalysts for Advanced Oxidation of Organic Contaminants in Aqueous Solution[J]. *Appl Catal B*, 2010, **100**:529-534.
- [21] Oh B S, Song S J, Lee E T, *et al.* Catalyzed Ozonation Process with GAC and Metal Doped-GAC for Removing Organic Pollutants[J]. *Water Sci Tech*, 2004, **49**:45-49.
- [22] Gül Ş, Özcan Ö, Erbatur O. Ozonation of C. I. Reactive Red 194 and C. I. Reactive Yellow 145 in Aqueous Solution in the Presence of Granular Activated Carbon[J]. *Dyes Pigm*, 2007, **75**:426-431.
- [23] Li L S, Zhu W P, Zhang P Y, *et al.* AC/O_3 -BAC Processes for Removing Refractory and Hazardous Pollutants in Raw Water [J]. *J Hazard Mater*, 2006, **135**:129-133.
- [24] Li L S, Zhu W P, Zhang P Y, *et al.* Comparison of O_3 -BAC and AC/O_3 -BAC Processes for Removing Organic Pollutants in Secondary Effluents[J]. *Chemosphere*, 2006, **62**:1514-1522.
- [25] Polo M S, Rivera U J. Ozonation of Naphthalenetrisulphonic Acid in the Presence of Activated Carbons Prepared from Petroleum Coke[J]. *Appl Catal B*, 2006, **67**:113-120.
- [26] Rivera U J, Polo M S. Ozonation of 1,3,6-Naphthalenetrisulphonic Acid Catalysed by Activated Carbon in Aqueous Phase [J]. *Appl Catal B*, 2002, **39**:319-329.
- [27] Martins R C, Rosa M Q. Phenolic Wastewaters Depuration and Biodegradability Enhancement by Ozone over Active Catalysts[J]. *Desalination*, 2011, **270**:90-97.

Catalytic Ozonation of Textile Dyeing Sludge with Heterogeneous Catalysts of Carbon-supported Transition Metal Compounds

FU Zhenyu^a, LI Zhiguang^a, GUO Kai^a, XIA Xingliang^a, PENG Haijun^a, HE Chunlian^{b*}
(^a*College of Science, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;*
^b*College of Medicine, Hunan Normal University, Changsha 410006, China*)

Abstract Six transition metal (Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce) compounds were loaded on activated carbon (AC) by impregnation method to yield six catalysts (AC/M (M = Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Ce)) that were assessed as ozonation catalysts for the removal of aqueous phenol solution and textile dyeing sludge at room temperature. The resultant products were characterized by Boehm titrations, XRD and BET analyses. The presence of AC/M catalysts considerably improved their degradation in the ozonation of phenol and textile dyeing sludge. The phenol decomposition were evaluated using three catalytic systems: a) ozone (O₃), b) AC/M catalysts, and c) a mixture of AC/M catalysts and O₃. It was found that catalytic activity toward the degradation of phenol decreased in the order of c > b > a. Among the six catalysts for phenol decomposition, the order of AC/Fe > AC/Zn > AC/Ni > AC/Ce > AC/Cu > AC/Mn was followed. For all the catalysts, their catalytic activities toward phenol degradation increase with the increase of pH value of phenol solution. For practical textile dyeing sludge, the similar order for the decomposition of phenol could be maintained except the catalytic activities of AC/Ce and AC/Ni are comparable. Using AC/Fe catalyst, together with ozone, the organic matter of textile dyeing sludge could be reduced by 8.17%.

Keywords activated carbon, phenol, catalytic ozonation, heterogeneous catalysis, textile dyeing sludge