



多元负载型催化剂的制备及臭氧催化氧化性能

李振邦, 张 欢, 王全勇, 彭锦玉

(中国城市建设研究院有限公司, 北京 100120)

[摘要] 为了解决臭氧催化剂效率低、易流失等问题,采用焙烧法制备 $\text{FeO}_x\text{-CuO}_x\text{-MnO}_x$ /活性炭-蒙脱土臭氧催化剂。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱分析(EDS)等方法对所制备臭氧催化剂进行表征,并将该催化剂应用于臭氧催化氧化深度处理垃圾渗滤液实验。分别考察了臭氧催化剂载体中粉末活性炭与蒙脱土质量比、活性组分 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 物质的量比、载体与活性组分的质量比、焙烧温度与时间等因素对催化剂性能的影响。结果表明,当载体组分中粉末活性炭与蒙脱土质量比为 1:1,活性组分 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 物质的量比为 3:1:1,载体与活性组分质量比为 4:1,焙烧温度为 600 ℃,焙烧时间为 60 min 时,所制备臭氧催化剂孔道结构清晰,活性组分 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 负载率高且分布均匀;在深度处理垃圾渗滤液时,臭氧催化剂投加量为 5 g/L,臭氧投加量为 100 mg/L,垃圾渗滤液 COD 去除率达到 67.46%,有较高的催化效率,且臭氧催化剂经过多次重复使用后,催化性能仍保持稳定。

[关键词] $\text{FeO}_x\text{-CuO}_x\text{-MnO}_x$; 活性炭; 蒙脱土; 臭氧催化氧化

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0148-06

Preparation and ozonation performance of multicomponent supported catalysts

LI Zhenbang, ZHANG Huan, WANG Quanyong, PENG Jinyu

(China Urban Construction Design & Research Institute Co., Ltd., Beijing 100120, China)

Abstract: In order to solve the problems of low efficiency and easy loss of the ozone catalyst, the $\text{FeO}_x\text{-CuO}_x\text{-MnO}_x$ /activated carbon-montmorillonite ozone catalyst was prepared by the roasting method. The prepared ozone catalyst was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy spectrum analysis (EDS) and other methods, and the catalyst was applied to the experiment of advanced treatment of landfill leachate by ozone catalytic oxidation. The effects of the compound ratio of powdered activated carbon and montmorillonite in the ozone catalyst carrier, the molar ratio of active components Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , the compound ratio of carrier to active component, the calcination temperature and time, on the performance of the catalyst were respectively investigated. The results showed the prepared ozone catalyst had a clear pore structure, and the active components Fe^{2+} , Cu^{2+} , and Mn^{2+} had high loading rates and uniform distribution under the condition of mass ratio of powdered activated carbon to montmorillonite in the carrier component 1:1, the molar ratio of active components Fe^{2+} , Cu^{2+} , and Mn^{2+} 3:1:1, and the mass ratio of carrier to active component 4:1, the calcination temperature 600 ℃ and the calcination time was 60 minutes. When the landfill leachate was deeply treated, the dosage of ozone catalyst was 5 g/L, the dosing amount of ozone was 100 mg/L, the COD removal rate of landfill leachate reached 67.46%, and it had a high catalytic efficiency. After repeated use of the ozone catalyst, the Performance remained stable.

Key words: $\text{FeO}_x\text{-CuO}_x\text{-MnO}_x$; activated carbon; montmorillonite; ozone catalytic oxidation

垃圾渗滤液具有化学成分复杂、有机物和盐分含量高、可生化性差等特点,其高效处理一直是个难题^[1-2]。目前国内外基本采用“物化预处理+二级生化处理”的传统工艺对其进行处理,但是二级生化后

的废水仍含有较多难降解的有机物,难以达到污染物排放标准,因此还需对废水进行深度处理。

非均相臭氧催化氧化技术因其具有较强的氧化能力而被广泛关注^[3-4]。臭氧在催化剂作用下,能产

生更多羟基自由基($\cdot\text{OH}$),加快氧化反应速度与降解深度,有效去除难降解有机物^[5-6]。活性炭(AC)可显著提高臭氧在水溶液中的分解速率,近年来已成为臭氧催化氧化技术中催化剂或催化剂载体的研究热点^[7]。范举红^[8]以活性炭为载体,催化臭氧氧化处理垃圾渗滤液生物处理出水,明显提高了臭氧的氧化能力和臭氧的利用效率;A. REY等^[9]制备了Fe/AC催化剂,Fe的引入激起了催化剂更高的氧化活性,实现了高效降解苯酚废水的目的;李民等^[10]将双金属Fe-Ce负载在颗粒活性炭上,催化臭氧降解高浓度腐殖酸废水,有机物的去除率提高了40.3%。然而较多的研究发现,活性炭催化剂虽具备较高的催化性能,但存在催化剂或活性组分易流失、吸附易饱和的缺点^[11-12],同时,活性组分的研究主要集中在Fe、Mn、Cu、Ni等几种金属氧化物,而对不低于3种金属活性组分协同复配的负载型催化剂鲜有报道。

本研究从解决催化剂易流失、改善催化活性等方面入手,对多元负载型催化剂在臭氧催化氧化体系处理垃圾渗滤液中的应用展开研究。采用焙烧法制备了多元负载型催化剂 $\text{FeO}_x\text{-CuO}_x\text{-MnO}_x/\text{活性炭-蒙脱土}$,通过电子显微镜(SEM)、X射线能谱分析(EDS)等表征手段分析了催化剂的结构和物理化学特性;探究了合成条件对催化剂性能的影响,并以垃圾渗滤液生化出水作为处理对象考察催化剂的臭氧催化性能;此外,对所制备催化剂的稳定性能进行测试,为臭氧催化氧化深度处理垃圾渗滤液生化出水工程提供设计参数与技术依据。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

实验试剂:九水硝酸铁、三水合硝酸铜、乙二醇均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;50%硝酸锰溶液,购于天津市大茂化学试剂厂;蒙脱石,分析纯,购于广东瀚江化学试剂有限公司;羧甲基纤维素钠,分析纯,购于罗恩试剂有限公司;活性炭,分析纯,购于山东冠宝林炭业集团有限公司。

实验用水:山东某垃圾厂垃圾渗滤液生化出水,其中COD为630~700 mg/L;氯离子为5 300~6 000 mg/L;pH为7.88~8.34。

1.2 催化剂的制备

采用焙烧法制备多元负载型催化剂 $\text{FeO}_x\text{-CuO}_x\text{-MnO}_x/\text{活性炭-蒙脱土}$ 。首先,将总质量为20 g的硝酸铁、硝酸铜与硝酸锰按照一定的物质的量比复配后溶于乙二醇中,然后再加入适量粉末活性炭,搅拌均匀得悬浊液;再将所得悬浊液封装于聚四氟乙烯反应釜中,在200℃条件下反应一定时间,得固体;取适量蒙脱土、羧甲基纤维素钠以及适量水与所得固体进行混合并定型成粒径为2~5 mm的颗粒;最后,将固体颗粒放入烘箱中,升温至60℃,烘30 min去除大量水分,再升温120℃继续烘干60 min,以防止颗粒干裂,然后于马弗炉中一定温度下焙烧,即得 $\text{FeO}_x\text{-CuO}_x\text{-MnO}_x/\text{活性炭-蒙脱土}$ 催化剂。

活性炭-蒙脱土催化剂与单一活性组分样品的制备参照上述方法,其中单一组分催化剂依照负载量为20%(质量分数)制备。

1.3 臭氧催化氧化深度处理垃圾渗滤液实验

实验所用臭氧催化氧化装置见图1。

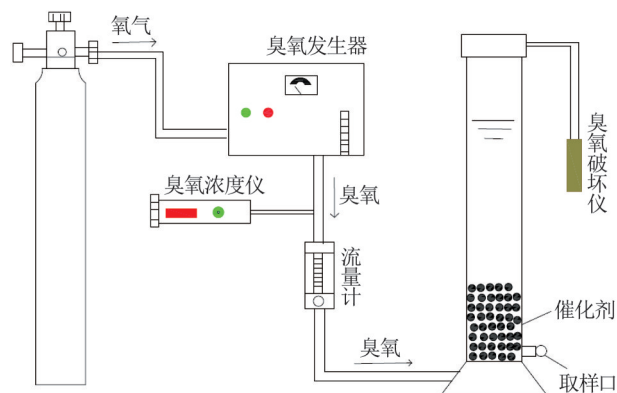


图1 臭氧催化氧化实验装置

Fig. 1 Experimental device of ozone catalytic oxidation

由图1可知,臭氧催化氧化实验装置主要由臭氧发生器、催化氧化反应器、臭氧尾气破坏仪组成。实验过程中,以99.99%纯氧作为氧源,经臭氧发生器产生臭氧,通过微孔曝气头充入臭氧催化反应器中;催化氧化反应器为玻璃材质,高径比为10:1,有效容积为2 L。废水处理过程中,反应器内填充10 g催化剂;臭氧投加量为100 mg/L,通过控制臭氧发生器的出口浓度和进气流量来调节;催化氧化时间为15 min;结合进出水COD变化考察催化剂性能。

催化剂及载体使用前通实验用水进行预处理,催化剂及载体近似饱和后,置入清水中通入大剂量

的臭氧进行氧化,直至其对实验用水的吸附性能不变为止,以达到减少吸附作用对实验的影响。

1.4 分析检测方法

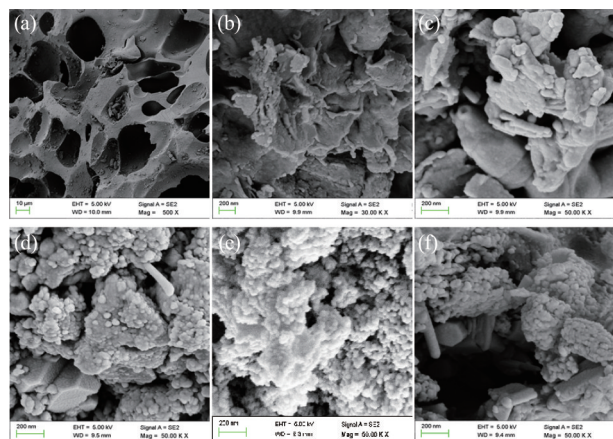
采用扫描电子显微镜(SEM, SUPRATM55, 德国蔡司公司)对催化剂的微观形貌进行分析,并采用配套的X射线能谱分析(EDS)进行表面活性层金属元素含量的测定。水质COD采用重铬酸钾法(HJ 828—2017)测定;氯离子采用硝酸银滴定法(GB 11896—89)测定;pH采用雷磁酸度计(pH S-25, 上海雷磁仪器厂)测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 SEM分析

选取臭氧催化剂载体中粉末活性炭与蒙脱土质量比为1:1,活性组分 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 物质的量比为3:1:1,焙烧时间为60 min时,在不同煅烧温度下的一系列样品,进行SEM表征,并与活性炭及活性炭+蒙脱土(质量比为1:1)进行对比分析,结果见图2。



(a) 活性炭; (b) 活性炭+蒙脱土(600 °C); (c) 400 °C 催化剂;
(d) 600 °C 催化剂; (e) 800 °C 催化剂; (f) 使用后催化剂

图2 不同条件下制备催化剂的SEM表征

Fig. 2 SEM characterization

由图2(a)可知,单纯的粉末活性炭表面光滑、疏松,孔道结构较为清晰;当其与蒙脱土按质量比1:1掺杂后[图2(b)],表面多呈不规则的光滑片状结构,孔隙结构缩小、整体结构更为紧密,说明添加蒙脱土后可改变单纯活性炭易烧结、粉碎的性质,有助于催化剂塑型,增加载体硬度;图2(c)~(e)为不同煅烧温度下形成的催化剂,由图中可以看出,随着

煅烧温度的升高,催化剂表面结构不断发生变化,层状结构逐渐消失,孔道也逐渐缩小。在400 °C时,表面结构及孔道结构与图2(b)基本相同,说明低温条件下,不利于金属氧化物的形成及负载;在600 °C时,可明显看到催化剂表面及孔道结构中有均匀的球形颗粒分布其上,结合EDS分析可知,在加入各类金属盐溶液后,通过高温煅烧,形成的金属氧化物负载于催化剂载体上,因此,片层表面及孔道上呈现出凹凸不平;继续升高温度至800 °C,清晰可见的孔道结构基本已经消失,球形颗粒大面积团聚,说明过高的煅烧温度会造成催化剂结构变形甚至孔道塌陷。结合后续实验处理效率,确定600 °C为最佳煅烧温度。图2(f)为600 °C下制备的催化剂在多次使用后的表征图,与图2(d)相比,多次使用后的催化剂形貌保持完好,表面结构虽略有团簇,但孔结构仍清晰可见。

2.1.2 EDS分析

选取载体中粉末活性炭与蒙脱土质量比为1:1,活性组分 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 物质的量比为3:1:1,焙烧时间为60 min,煅烧温度为600 °C的催化剂样品,进行EDS表征,并与活性炭及活性炭+蒙脱土(质量比1:1)进行对比分析,结果见图3。

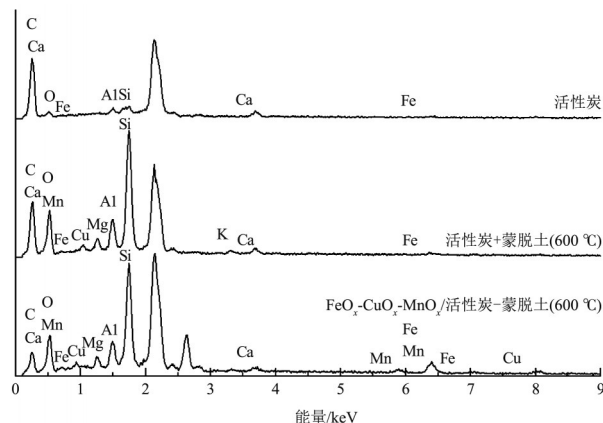


图3 催化剂EDS表征

Fig. 3 Characterization of catalyst by EDS

由图3可知,粉末活性炭除了主要成分C外,同时还含有少量的Al、Si、Fe等;焙烧法制备的 FeO_x - CuO_x - MnO_x /活性炭-蒙脱土催化剂,催化剂表层的EDS谱图中增加了Cu、Mn的特征峰,同时Fe元素的峰值也有所增加;结合表1可知,各原子质量占到催化剂总质量的19.58%(扣除载体中所含有的元素质

量),与制备过程中添加的元素总质量基本一致。说明催化剂表层中负载了Fe、Cu和Mn的金属氧化物,且活性组分负载率较高。

表1 催化剂Mn、Fe、Cu元素含量					
Table 1 Content of Mn、Fe、Cu element in catalyst					
催化剂	元素	理论质量 分数/%	质量 分数/%	理论原子 分数/%	原子 分数/%
活性炭	Mn	—	—	—	—
	Fe	—	3.35	—	1.04
	Cu	—	—	—	—
活性炭+蒙脱土	Mn	—	0.94	—	0.38
	Fe	—	4.17	—	1.33
	Cu	—	0.37	—	0.13
FeO _x -CuO _x -MnO _x / 活性炭-蒙脱土	Mn	4.94	4.85	2.19	2.15
	Fe	16.17	16.15	6.80	6.79
	Cu	4.37	4.06	1.65	1.53

2.2 催化剂制备条件优化

2.2.1 焙烧温度的影响

选取载体中粉末活性炭与蒙脱土质量比为1:1,活性组分Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺物质的量比为3:1:1,催化剂焙烧时间为60 min时的催化剂样品,在催化臭氧化条件:催化剂投加量为5 g/L,臭氧投加量为100 mg/L,氧化时间为15 min时,考察样品制备过程中焙烧温度对COD去除率的影响,结果见图4。

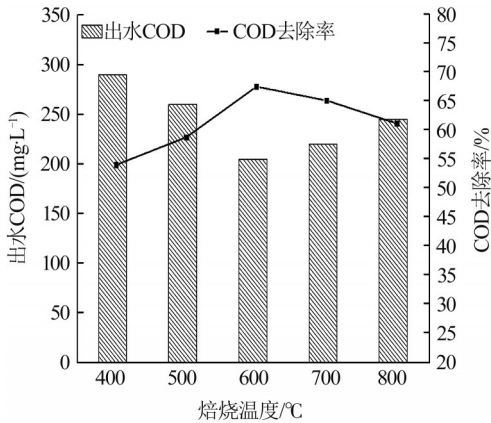


图4 不同焙烧温度下制备的催化剂对COD的去除率

Fig. 4 COD removal efficiency of catalysts prepared at different calcination temperatures

由图4可知,随着焙烧温度的升高,催化活性呈现先升高后下降的趋势,结合SEM分析,在低温焙烧条件下,由于金属盐溶液未形成结晶良好的金属氧化物^[13],在催化过程中易分散,所以催化效率略低;继续升高温度至600℃,催化剂表面活性组分分

布均匀,可实现与有机物和臭氧的良好结合,催化效率提高至67.46%;继续升高温度导致孔道结构坍塌,活性点位被隐蔽,催化效率下降^[14-16]。因此,确定600℃为最佳催化剂焙烧温度。

2.2.2 焙烧时间的影响

选取载体中粉末活性炭与蒙脱土质量比为1:1,活性组分Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺物质的量比为3:1:1,催化剂焙烧温度为600℃时的催化剂样品,在催化臭氧化条件为催化剂投加量5 g/L,臭氧投加量100 mg/L,氧化时间15 min时,考察样品制备过程中焙烧时间对COD去除率的影响,结果见表2。

表2 不同焙烧时间下制备的催化剂性能对比				
Table 2 Performance comparison of catalysts prepared under different calcination time				
焙烧时间/ min	进水COD/ (mg·L ⁻¹)	出水COD/ (mg·L ⁻¹)	COD 去除率/%	备注
20	—	—	—	催化剂粉末化
40	630	265	57.94	强度一般
60	630	205	67.46	坚硬
80	630	220	65.08	坚硬
100	—	—	—	催化剂粉末化

由表2可知,在600℃下,焙烧时间在20 min和100 min时均会出现催化剂粉末化的现象,焙烧时间从40 min增至80 min催化剂机械强度随着焙烧时间的延长而增加,对COD去除效率先提升后降低,焙烧时间为60 min时,出水COD为205 mg/L,催化性能最优。因为焙烧时间较短时,无法满足催化剂高温定型的要求,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,活性组分被掩蔽。因此,将催化剂焙烧时间定为60 min。

2.2.3 蒙脱土与活性炭质量比的影响

选取活性组分Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺物质的量比为3:1:1,焙烧温度为600℃,焙烧时间为60 min时制备的催化剂样品,在催化臭氧化条件为催化剂投加量5 g/L,臭氧投加量100 mg/L,氧化时间15 min时,考察蒙脱土与活性炭质量比对COD去除率的影响,结果见图5。

由图5可知,随着蒙脱土与粉末活性炭两者的质量比减小,臭氧催化剂的催化效率逐渐增强。而单独的蒙脱土作催化剂时,使用过程中易发生表面皸裂,造成出水水质浑浊;当两者质量比为1:1时,出水COD去除率可达67.46%;继续增加活性炭的比

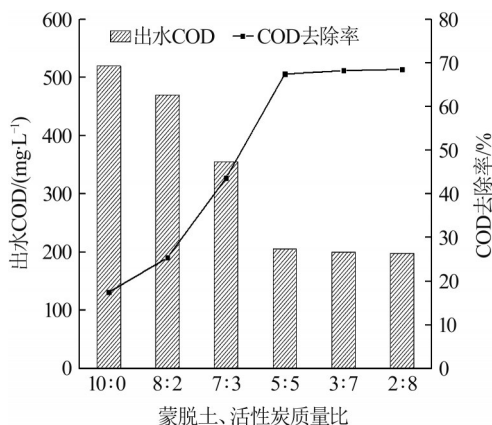


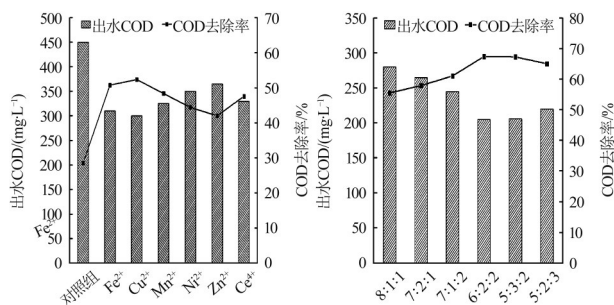
图5 蒙脱土与活性炭质量比对出水COD及其去除率的影响

Fig. 5 Effect of different ratio of montmorillonite and activated carbon on COD and its removal rate

例,对COD的去除率虽略有增加,但在实验过程中,制备的粒状催化剂强度降低、耐冲击能力减弱。说明适量的蒙脱土可保证催化剂颗粒的机械强度,这与SEM表征结果一致,在蒙脱土、活性炭质量比为1:1时,催化剂表面结构更为密实。因此,确定蒙脱土、活性炭质量比为1:1。

2.2.4 金属活性组分的影响

选取载体中粉末活性炭与蒙脱土质量比为1:1,焙烧温度为600℃,焙烧时间为60 min时制备的催化剂样品,在催化臭氧化条件为催化剂投加量5 g/L,臭氧投加量100 mg/L,氧化时间15 min时,考察活性组分配比对COD去除率的影响,结果见图6。



(a)单一金属活性组分实验 (b)Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺物质的量比

图6 不同金属活性组分对COD去除率的影响

Fig. 6 Effect of different metal active components on COD removal rate

由图6(a)可知,单独臭氧化处理垃圾渗滤液超滤出水,对其COD去除率仅为27.94%,使用单一金属活性组分制备的催化剂,COD去除效率明显增

加,且处理效率表现为含CuO_x催化剂>含FeO_x催化剂>含MnO_x催化剂>含CeO_x催化剂>含NiO_x催化剂>含ZnO_x催化剂>对照组,最优催化剂对COD的去除率为52.38%。为进一步提高催化效率,采用不同金属活性组分分配的方式制备多组分/活性炭-蒙脱土催化剂,选用处理效率较优的前三者,即硝酸铁、硝酸铜、硝酸锰溶液作为活性组分的前驱物,将三者分别按照物质的量比为8:1:1、7:2:1、7:1:2、6:2:2、5:3:2、5:2:3与活性炭和蒙脱土经混合、干燥、高温煅烧制成相应的金属氧化物/活性炭-蒙脱土催化剂;由图6(b)可知,当Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺物质的量比为3:1:1和5:3:2时,催化剂对COD的去除率均可达67%以上,考虑到Fe²⁺廉价易得,二次污染低,因此,确定Fe、Cu、Mn物质的量比为3:1:1。

2.3 催化剂稳定性能测试

催化剂的稳定性是评价催化剂性能的一个重要指标,是决定催化剂使用寿命和工程化应用的关键。在催化剂投加量为5 g/L,臭氧投加量为100 mg/L的条件下,对最优条件下制备的FeO_x-CuO_x-MnO_x/活性炭-蒙脱土催化剂进行稳定性能测试,重复使用催化剂15次,每次氧化时间15 min,比较COD去除率,结果见表3。

表3 催化剂稳定性能测试

Table 3 Stability test of catalyst

使用次数/次	COD去除率/%
1	67.46
5	65.64
10	65.53
15	65.50

由表3可知,随着催化剂使用次数的增加,催化剂活性并未有明显的减弱,多次使用后催化效率仍可保持在65%以上,表现出较好的稳定性。结合SEM对使用后的催化剂形貌分析可知,多次使用后的催化剂表面形貌保持完好,并未出现孔道堵塞、塌陷等问题,说明制备的FeO_x-CuO_x-MnO_x/活性炭-蒙脱土催化剂具有良好的稳定性能。

3 结论

(1)采用焙烧法制备出多元负载型催化剂FeO_x-CuO_x-MnO_x/活性炭-蒙脱土,催化剂孔道结构清晰,金属活性组分均匀地负载在片层表面及孔道

结构中。

(2)以垃圾渗滤液超滤出水作为目标降解物,对催化剂制备条件进行优化。结果表明,催化剂制备的最优条件为焙烧温度 600 ℃,焙烧时间 60 min,活性炭与蒙脱土质量比 1:1, $\text{Fe}^{2+}:\text{Cu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ 物质的量比 3:1:1,载体与活性组分质量比 4:1。

(3)最优条件下制备的 $\text{FeO}_x\text{-CuO}_x\text{-MnO}_x$ /活性炭-蒙脱土催化剂相比于活性炭-蒙脱土催化剂、单一金属活性组分/活性炭-蒙脱土催化剂在臭氧催化氧化反应中可显著提高对垃圾渗滤液超滤出水 COD 的去除效率;在废水初始 pH 为 8.34, COD 为 630 mg/L 时,当催化剂投加 5 g/L、臭氧投加量为 100 mg/L 时, COD 去除率为 67.46%,且催化剂经 15 次循环使用后,对 COD 去除效果保持稳定,催化剂表面基本无结垢和形变。

参考文献

- [1] 周敏,孙文全,陆曦,等. 臭氧化技术在垃圾渗滤液深度处理中的应用研究[J]. 工业安全与环保, 2015, 41(2): 10-12.
ZHOU Min, SUN Wenquan, LU Xi, et al. Application of ozone oxidation in advanced treatment of landfill leachate [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2015, 41(2): 10-12.
- [2] 钟璟,韩光鲁,陈群,等. 高盐有机废水处理技术研究新进展[J]. 化工进展, 2012, 31(4): 920-926.
ZHONG Jing, HAN Guanglu, CHEN Qun, et al. Recent developments in treatment technology for highly saline organic wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(4): 920-926.
- [3] 张楚. 高盐有机废水生物处理技术研究进展[J]. 河北农业科学, 2009, 13(9): 78-80.
ZHANG Chu. Research progress on biological treatment technology of organic wastewater with high salinity [J]. Journal of Hebei Agricultural Sciences, 2009, 13(9): 78-80.
- [4] 汪星志,汪晓军,王蓓蓓,等. 含锰氧化物的陶粒催化臭氧氧化苯甲酸废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7): 3653-3656.
WANG Xingzhi, WANG Xiaojun, WANG Beibei, et al. Catalytic ozonation of benzoic acid wastewater by ceramsite containing manganese oxide [J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(7): 3653-3656.
- [5] LIU Yang, LI Xiaosong, SHI Chuan, et al. Ozone catalytic oxidation of adsorbed benzene over AgMnHZSM-5 catalysts at room temperature [J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(8): 2589-2598.
- [6] WANG He, LIN Xiaozhi, HUNG Yuanxin, et al. Two advanced oxidation pathways of modified iron-shavings participation in ozonation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 244: 116838.
- [7] PEREIRA M F R, ORFAO J J M, FARIA P C C. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence of chemical and textural properties [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(8): 2715-2721.
- [8] 范举红. 活性炭催化臭氧氧化垃圾渗滤液生物处理出水的研究 [D]. 北京:清华大学, 2016.
FAN Junhong. Study on biological treatment of landfill leachate by ozonation catalyzed by cyclic activated carbon journal of environmental engineering [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [9] REY A, FARALDOS M, CASAS J A, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over FeAC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2009, 86(1/2): 69-77.
- [10] 李民,陈炜鸣,蒋国斌,等. Fe-Ce/GAC 催化臭氧降解高浓度腐殖酸废水 [J]. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3409-3418.
LI Min, CHEN Yiming, JIANG Guobin, et al. Ozonation treatment of high humic acid wastewater catalyzed by Fe-Ce/GAC [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(9): 3409-3418.
- [11] KASPRZYK-HORDERN B, ZIOEK M, NAWROCKI J, et al. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2003, 46(4): 639-669.
- [12] GHORBAN A, FATEME S, MOH A, et al. Catalytic ozonation of pentachlorophenol in aqueous solutions using granular activated carbon [J]. Applied Water Science, 2017, 7(1): 393-400.
- [13] 张耀辉. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧化催化剂的制备及表征 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 3003-3009.
ZHANG Yaohui. Preparation and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. China Environmental Science, 2016, 36(10): 3003-3009.
- [14] 王振东,刘东方,李文姣,等. 金属氧化物膨润土催化剂臭氧催化处理高盐废水 [J]. 水处理技术, 2019, 45(1): 85-88.
WANG Zhendong, LIU Dong, LI Wenjiao, et al. Fang high salinity wastewater treatment by catalytic ozonation with catalyst metal oxide/bentonite [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(1): 85-88.
- [15] 杨文玲,邵子兴,吴超,等. $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 催化氧化深度处理制药二级生化出水 [J]. 化工进展, 2018, 37(6): 2399-2405.
YANG Wenling, GAO Zixing, WU Jiu, et al. Advanced treatment of secondary biochemical effluent by $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ [J]. Progress in Chemical Industry, 2018, 37(6): 2399-2405.
- [16] JIANG Liying, ZHANG Lu, CHEN Jianmeng, et al. Degradation of 17 β -estradiol in aqueous solution by ozonation in the presence of manganese (II) and oxalic acid [J]. Environmental Technology, 2013, 34(1/2/3/4): 131-138.

[作者简介] 李振邦(1990—), 硕士, 工程师。E-mail: lzb1688sdu@163.com; 通讯作者: 王全勇, 教授级高级工程师。E-mail: hkyys@vip.sina.com。

[收稿日期] 2021-11-11(修改稿)