



Environmental Engineering

第 14卷第 5期 2020年 5月 Vol. 14, No.5 May 2020

(010) 62941074

(www) http://www.cjee.ac.cn

文章栏目:水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201902129

中图分类号 X703 文献标识码

张如玉, 赵颖, 卫皇曌, 等. Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化 O₃-H₂O₂ 协同氧化间甲酚[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1180-1190. ZHANG Ruyu, ZHAO Ying, WEI Huangzhao, et al. Catalytic peroxide and ozone co-oxidation of m-cresol by Fe-Mn/γ-Al₂O₃[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1180-1190.

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化 O₃-H₂O₂ 协同氧化间甲酚

张如玉^{1,2},赵颖²,卫皇曌²,张乃东^{1,*},孙承林²

1.大连海事大学环境科学与工程学院,大连116026 2.中国科学院大连化学物理研究所,大连116023

第一作者:张如玉(1993—),女,硕士研究生。研究方向:高级氧化技术。E-mail: 443435263@qq.com *通信作者:张乃东(1969—),男,博士,教授。研究方向:有机废水高级氧化机理。E-mail: zhangnd@aliyun.com

摘 要 为提高臭氧氧化法对难降解有机污染物的降解效率,采用在催化臭氧氧化体系中引入H₂O₂的方法,建 立催化O₃-H₂O₂联合氧化体系,使O₃与H₂O₂在体系中起协同作用。采用等体积浸渍法筛选制备了具有高催化性 能的 Fe-Mn/γ-Al₂O₃催化剂,应用于O₃/Fe-Mn/γ-Al₂O₃/H₂O₂复合体系协同催化臭氧氧化处理间甲酚模型废水。通 过扫描电子显微镜 (SEM)、物理吸附、X射线衍射 (XRD)、X射线荧光光谱 (XRF)、X射线光电子波谱 (XPS) 对 催化剂的物理化学性质进行表征。考察了O₃投加量、H₂O₂ 投加量、初始 pH、空速等因素对 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化 O₃-H₂O₂氧化间甲酚处理效果的影响,并采用 GC-MS 和 LC-OCD,对 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化 O₃-H₂O₂氧化间甲酚的中 间产物的类型及相对分子质量进行分析。结果表明,当以 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 为催化剂时,协同催化氧化体系的最优 处理参数为:间甲酚浓度 100 mg·L⁻¹,O₃ 投加量 481 mg·L⁻¹,反应时间 10 min,空速 6 h⁻¹,H₂O₂ 投加量 211 mg·L⁻¹, 进水 pH 6.7。在此条件下,TOC 去除率可达 68.37%,间甲酚转化率可达 100%。以上研究结果可为 2 种技术联用 降解煤化工废水提供参考。

关键词 O₃-H₂O₂;催化氧化;间甲酚

间甲酚是酚类化合物中具有代表性的一种物质,广泛存在于煤化工、石油化工、制药废水等 工业废水中,它的存在是造成工业废水难被生物降解的原因之一,具有腐蚀性和强烈刺激性,已 被美国环保署列为11种难降解酚类化合物之一,同时也是我国水污染优先控制污染物黑名单中的 一类。间甲酚的处理技术一般采用高级氧化法,可以在较短的时间内使间甲酚转化为其他小分子 脂肪族化合物或完全矿化,为煤气化废水的治理奠定了基础^[1-3]。

催化臭氧氧化法利用 O₃,在催化剂的作用下,产生了氧化能力极强的 ·OH,以降解水中的有 机物,具有反应速度快、不产生污泥和二次污染、显著提高废水可生化性等优点^[4-6],但其 O₃转化 率较低,工艺成本比较高。在此体系中加入 H₂O₂后,H₂O₂和 O₃协同作用,可以显著加快 O₃分解 产生 ·OH 的速率,既能提高处理效果,又能帮助降低经济成本。为了获得这一优势,可以将 O₃和 H₂O₂进行联用。催化臭氧氧化技术常选用非均相氧化法,催化剂多以金属氧化物、金属负载于载 体上及经金属改进的沸石、活性炭为主^[7]。与均相催化剂相比,非均相催化剂具有活性高、流失 少、便于回收等优点,因此,选用非均相催化剂投入到 O₃/H₂O₂体系中考察其处理效果。

本研究采用等体积浸渍法制备了 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化剂,考察 O₃ 氧化法、催化 O₃ 氧化法、催

化 H₂O₂氧化法以及催化 O₃-H₂O₂氧化法对间甲酚的降解效果,系统分析了 pH、空速等对催化 O₃-H₂O₂氧化间甲酚的影响,同时表征了催化剂的性能,并对比了 4 种催化氧化条件下的氧化产物,为 2 种技术联用降解煤化工废水提供了参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

间甲酚 (99.8%) 购自百灵威化学技术有限公司, H₂O₂ (30%) 购自天津市富字精细化工有限公司, 九水合硝酸铁、硝酸锰、硫代硫酸钠、甲醇、二氯甲烷购自天津科密欧化学试剂有限公司, 草酸钛钾购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 碘化钾购自天津市大茂化学试剂厂, 可溶性淀粉购自沈阳市新西试剂厂, pH 计购自上海精密科学仪器有限公司, 型号为 PHSJ-3F。

1.2 催化剂的制备

使用的 Fe-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂采用等体积浸渍法制备。具体的制备过程为:称取 50 g Al₂O₃ 小球,按 Fe、Mn 质量分数为 4% 和 0.5%,分别加入硝酸铁及硝酸锰,配成等体积的浸渍液,浸渍 24 h,放入 120 ℃ 的电热鼓风干燥箱中,干燥 2 h,把得到的催化剂放入马弗炉中,在空气氛围下,以 3 ℃·min⁻¹的升温速度升至 530 ℃,恒温焙烧 3 h,冷却至室温,得到催化剂 Fe-Mn/ γ -Al₂O₃。

1.3 催化剂的表征

SEM 表征采用 Carl Zeiss Jena 公司的 FE-SEM SUPRA 55 电镜,操作电压为 20 kV。

X 射线衍射 (XRD) 谱图在 Panalytical X'pert PRO型的粉末衍射仪上测定,扫描的角度为 10°~90°,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。

X射线荧光光谱(XRF)采用荷兰 Philips 公司 Magix X型,使用 X射线荧光光谱仪测定无机元素,测定条件:电压 40 kV,电流 40 mA。

X 射线光电子波谱 (XPS) 在 ESCALAB 250Xi 仪器上测定,选用 A1Kα 射线,结合能 (BE) 通过 C1s 峰的位置 ((284.6±0.2) eV) 进行校正。

催化剂的比表面积及孔隙结构使用 Quanta 仪器公司的 NOVAe 型全自动比表面和孔隙度分析 仪测定,将样品预先在真空条件下于 90 ℃和 300 ℃ 分别处理 0.5 h和 5 h,以氮气为吸附质于 77 K 恒温吸附。通过 N₂ 吸附等温线和 BET 方程计算比表面积,采用 t-plot 法计算微孔比表面积,采 用 BJH 法计算总孔容及平均孔径。

1.4 实验方法及计算方法

在反应器床层中加入 100 mL Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化剂,间甲酚溶液加入一定量的 H₂O₂ 后,通过 计量泵将混合溶液通入到玻璃反应器中,O₃ 气体由氧气通过臭氧发生器制得,经反应器底部的曝 气头通入反应器,形成微小O₃ 气泡,与反应液进行充分接触,每隔固定时间,由反应装置尾部的 气液分离罐中取样,通过 0.45 μm 滤膜后,测量出水 TOC、间甲酚的浓度以及出水中剩余 O₃ 和 H₂O₂ 的含量。水中残余 O₃ 及 O₃ 尾气均用碘量法测定。本实验装置流程见图 1。

采用高效液相色谱法对间甲酚的浓度进行测定,选用大连依利特分析仪器有限公司生产的 P1201型高效液相色谱仪进行分析,色谱柱采用依利特 C18 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动 相为甲醇:水=80:20(体积比),流速为 1.0 mL·min⁻¹,紫外检测波长为 272 nm。TOC 采用日本岛津公 司生产的 TOC -V_{CPH/CPN} 分析仪进行测定。使用 GC-MS 法对中间产物进行分析,通过 Thermo DSQ II 型气相色谱/质谱联用仪,色谱柱:DB-5(30 m×0.25 mm)。分析前,将溶液进行处理,用H₂SO₄调节 至 pH= 2,用二氯甲烷萃取,无水硫酸钠脱水后浓缩保存。

出水的有机物相对分子质量采用 LC-OCD 法进行分析,使用德国 DOC-Labor 公司生产的 LC-OCD 液相色谱有机碳联用仪,测定出水中氧化降解生成的物质的相对分子质量。



Fig. 1 Flow diagram of experiment set up

依据我国建设部发布的《臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量》(CJ/T 3028.2-1994)中的规定,采用碘量滴定法对 O₃尾气含量和出水中 O₃含量进行测定。在催化 O₃氧化反应的过程中,O₃转化率的计算方法如式(1)所示。

$$C_{\rm U} = \frac{(C_{\rm T} - C_{\rm R} - C_{\rm G})}{C_{\rm T}} \times 100\%$$
(1)

式中: *C*_U为O₃转化率; *C*_T为O₃总投加量, mg; *C*_R为水中剩余O₃量, mg; *C*_G为尾气中O₃含量, mg。

采用钛盐分光光度法测定 H₂O₂ 浓度^[8],测定仪器采用上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产的 722 型可见分光光度计。H₂O₂ 转化率及出水中 H₂O₂ 含量的计算方法如式 (2) 所示。

$$C_{\rm v} = \frac{(C_{\rm I} - C_{\rm o})}{C_{\rm I}} \times 100\%$$
(2)

式中: C_v 为 H_2O_2 转化率; C_1 为进水 H_2O_2 浓度, mg·L⁻¹; C_0 为出水 H_2O_2 浓度, mg·L⁻¹。

可以看出,催化 O₃氧化和催化 H₂O₂氧化这 2 种高级氧化技术都是在反应过程中首先生成具有 强氧化性的 ·OH,然后再由 ·OH 氧化降解有机污染物。因此,在实验中引入协同因子 AF 值来进行 协同作用的评价^[9]。在 O₃-H₂O₂ 联用体系中,其协同因子 (AF) 值 (*F*_{AF}) 可通过式 (3) 计算得出。

$$F_{\rm AF} = \frac{X_1}{X_2 + X_3}$$
(3)

式中: F_{AF} 为协同因子; X_1 为催化 O_3 - H_2O_2 法处理废水的 TOC 去除率; X_2 为催化 O_3 氧化法处理废水 的 TOC 去除率; X_3 为催化 H_2O_2 氧化法处理废水的 TOC 去除率。

因此,当 F_{AF} 大于1时,说明在此催化剂的作用下, O_3 和 H_2O_2 有协同效果。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 2(a) 和图 2(b) 分别为催化剂载体 γ-Al₂O₃ 的 SEM 图,图 2(c) 和图 2(d) 分别为制备的催化剂

Fe-Mn/γ-Al₂O₃的 SEM 图。可以看出,活性组分在载体表面负载良好,催化剂表面结构规整,粗糙 程度较大,表明制备出的 Fe-Mn/γ-Al₂O₃催化剂活性组分分散均匀,接触面积较大。



Fig. 2 SEM images of γ -Al₂O₃ support and Fe-Mn/ γ -Al₂O₃

图 3 为 Fe-Mn/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 表征图谱。在 2*θ*= 37.604°、45.79°、67.307°出现的衍射峰对 应了 (311)、(400)、(440) 晶面, *d* 值分别为 2.39, 1.98 和 1.39 nm, 归属于 γ-Al₂O₃^[10]; 在 2*θ*= 24.298°、33.389°、35.833°、49.784°和 54.457°出现的衍射峰的 *d* 值分别为 3.66、2.68、2.50、1.83 和 1.68 nm, 对应了 (012)、(104)、(110)、(024) 和 (116) 晶面,归属于赤铁矿型 *α*-Fe₂O₃^[11]。催化剂的 XRD 谱图中未检测到负载 Mn 的衍射峰,这可能是由于 Mn 的负载量较少,在载体表面高度分散以 及各金属颗粒过小等原因造成的。

载体 γ-Al₂O₃ 和催化剂 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 的表面结构性质如表 1 所示。由此可知:载体在浸渍了金属盐溶液制备成催化剂后,比表面积减小,原因可能为载体的孔内负载上了金属氧化物;总孔容和孔径减小是由于金属硝酸盐在焙烧时,硝酸根离子转化为 NO_x 气体析出。制备出的催化剂 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 的比表面积为 181.08 m²·g⁻¹。从平均孔径可以看出,该催化剂为中孔结构。总孔容为 0.44 cm³·g⁻¹,说明该催化剂有较为良好的多孔结构和比表面积,有利于催化反应的进行。



表 1 γ-Al₂O₃ 及 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 的 物理吸附测试

Table 1 Physical adsorption test of $\gamma\text{-}Al_2O_3$ and Fe-Mn/ $\gamma\text{-}Al_2O_3$

材料种类	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
γ -Al ₂ O ₃	189.59	7.95
$Fe\text{-}Mn/\gamma\text{-}Al_2O_3$	181.08	9.77

通过 XRF 对 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化剂中重要化学元素组成及含量进行表征。经分析,催化剂中的活性组分 Fe 在 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化剂的质量分数为 4.013%,活性组分 Mn 在 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化剂的质量分数为 0.537%,另外还含有少量 Na、Ca、Si、S 等元素。

对反应前后的 Fe-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂表面进行 XPS 测试。由图 4 可以看出,新鲜 Fe-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 Fe2p1/2 及 Fe2p3/2 的电子结合能分别为 724.98 eV 和 711.56 eV,参与反应后的催化 剂的 Fe2p1/2 及 Fe2p3/2 的电子结合能分别为 725.98 eV 和 711.95 eV。Fe 的 2p 峰对应于 Fe₂O₃^[12-14],且 Fe2p3/2 存在关联卫星峰,卫星峰的位置比 Fe2p3/2 峰高 8 eV,故反应前、后的催化剂中活性组分 Fe 都是以 Fe₂O₃ 形式存在的,这与 XRD 的表征结果^[14-16]一致,且氧化物在反应前、后无变化,较为稳定。反应前、后 Mn 的 XPS 表征结果如图 5 所示,由于其含量较少,未测出其对应的明显特征峰。

催化剂表面氧的存在形式对催化剂的活性也有着重要的影响。图 6 是反应前、后 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化剂表面的 O1s 的 XPS 图。可以看出,O1s 峰是对称的,说明催化剂表面的氧以化合物状态存在^[17]。 反应后的 O1s 峰结合能从 531.07 eV 升高到 531.53 eV,峰面积有显著减小,O含量从 87.95%下降 到 71.95%,这说明催化剂表面的 O1s 在反应前、后发生了变化。对反应前、后的 O1s 进行分峰拟合, 结果如表 2 所示。可以看出,新鲜及使用后的催化剂表面 O1s 分峰拟合结果可以得到 2 个拟合峰。 随结合能的增加,依次对应晶格氧和吸附氧^[18]。吸附氧含有较高的流动性,能够参与到氧化还原 反应过程中。根据催化剂参与反应后的表面 O1s 分峰拟合结果,可以看出,吸附氧含量略有降 低,说明其催化活性在反应后有下降^[19],但实际差别很小,催化剂性质较为稳定。

2.2 催化氧化处理间甲酚模型废水

首先,在单独使用催化 O₃氧化技术时,考察不同 O₃投加量下对间甲酚的转化率、TOC 去除率、O₃残余量及 O₃转化率的影响,实验结果如图 7 所示。从图 7(a)可以看出,在 O₃流量为



图 4 催化剂参与反应前后 Fe 元素的 XPS 图





图 5 催化剂参与反应前后 Mn 元素的 XPS 图 Fig. 5 XPS Mn spectra of catalyst before and after used



图 6 催化剂参与反应前后 O1s 的 XPS 图

Fig. 6 XPS O1s spectra of catalyst before and after using

37 mL·min⁻¹, 通入间甲酚溶液的流量为 600 mL·h⁻¹,反应时间为 10 min 的条件下, O_3 投加 量越多,对间甲酚的氧化效果越好,当 O_3 浓度达到 60 mg·L⁻¹时,间甲酚转化率接近 100%,TOC去除率接近 45%,在此过程中, 间甲酚被转化成其他有机物,还可以进一步被 降解;当 O_3 浓度达到 130 mg·L⁻¹时,TOC去 除率可达 60% 左右,此时继续增加 O_3 投加

表 2 Fe-Mn/γ-Al₂O₃催化剂表面的 O1s XPS 图谱分析

Table 2 Analysis of O1s XPS spectra on the surface of Fe-Mn/y-Al₂O₃ catalyst

催化剂	电子结合能/eV		峰面积占比/%	
	O _{ad}	OL	O _{ad}	OL
新鲜催化剂	531.37	530.57	84.56	15.44
反应后的催化剂	532.03	530.87	83.08	16.92

量,无法使 TOC 去除率有更大幅度的提高,间甲酚转化率为 100%。从图 7(b)和图 7(c) 可以看出, 尾气及出水中残余的 O₃量也随着 O₃投加量的增加而越来越高,故提高 O₃投加量虽然可使 TOC 的 去除效率得到提高,但过量将会导致过多的 O₃没有被有效利用,引起 O₃转化率下降。当 O₃浓度 为 130 mg·L⁻¹时,尾气及出水中残余 O₃量均较小,O₃转化率也在此时达到最高。





与单独 O₃ 催化氧化相比, H₂O₂ 的量在一定合适范围内,可与 O₃ 反应生成HO₂·/O₂·等物质, HO₂·继而能与 O₃ 反应产生O₃·,其迅速质子化产生·OH,且 H₂O₂ 解离出的HO₂·分解 O₃ 的能力要比 OH⁻高 5 个数量级,故 H₂O₂ 是比传统 OH 更有效的 O₃ 分解引发剂^[20-22]。在 O₃ 投加量设定为 481 mg·L⁻¹ 的条件下,考察 H₂O₂ 的投加量的影响。由图 8 可以看出,随着 H₂O₂ 投加量的增加, TOC 去除率呈先下降后上升的趋势,并在 H₂O₂ 的投加量为 211 mg·L⁻¹ 时趋于平稳,TOC 去除率接

近 70% 且经济合理,间甲酚大部分已被转化为 其他有机物,可能为小分子酸^[23-24]。因此,O₃与 H₂O₂在一定投加配比的条件下,才能充分利用 二者的氧化作用并产生协同效果,即最佳实验 条件:在通入间甲酚溶液的流量为 600 mL·h⁻¹, 反应时间为 10 min,O₃ 投加量 481 mg·L⁻¹时, H₂O₂ 的投加量为 211 mg·L⁻¹。

由图 9 中可以看出,在 3 种 O₃ 投加浓度下,随着 H₂O₂ 投加量的增多,TOC 去除率均 呈先上升再下降再上升的趋势,且均有最佳协 同点。并呈现一定的规律:通入 O₃ 的浓度越 高,对应此现象出现的 H₂O₂ 投加量越小。

此外,由图9可知,在特定O₃投加量的



图 8 催化 O_3 - H_2O_2 氧化条件下 H_2O_2 投加量的影响 Fig. 8 Effects of H_2O_2 dosage on catalytic O_3 - H_2O_2 oxidation

条件下,调节H₂O₂投加量并不能使其去除效果高于更高浓度的O₃投加量的去除效果,即当O₃投加量较低时,即使加入更多的H₂O₂,也不能使TOC及间甲酚有更好的去除效果,也可以得出O₃投加量比H₂O₂投加量对于去除结果的影响更为显著。



Fig. 9 Effects of H₂O₂ dosage at different O₃ concentrations on catalytic O₃-H₂O₂ oxidation

当确定实验最佳 O₃ 投加量为 481 mg·L⁻¹时, H₂O₂ 的投加量为 211 mg·L⁻¹, 在通入间甲酚溶液 的流量为 600 mL·h⁻¹,反应时间为 10 min 的条件下,进一步研究进水的初始 pH对氧化效果的影 响。由图 10 可知, pH对反应的影响并不显著。在不同 pH下,催化 O₃-H₂O₂ 氧化技术对间甲酚的氧 化效果均优于催化 O₃ 氧化和催化 H₂O₂ 氧化技术的效果。由图 11 可以看出,催化 O₃-H₂O₂ 氧化和催 化 H₂O₂ 氧化的出水 pH 均为酸性,说明间甲酚被氧化降解后产生了小分子酸类物质。催化 H₂O₂ 氧 化的出水 pH 高于催化 O₃ 氧化和催化 O₃-H₂O₂ 氧化法的出水 pH,可能原因为间甲酚被氧化分解为 其他芳香族物质,没有进一步氧化成小分子酸,故氧化的效果不如催化 O₃ 氧化和催化 O₃-H₂O₂ 氧化。

为进一步提高 TOC 去除率,考察进水的体积空速对模型废水的降解效果的影响。体积空速是 指在一定的条件下,在单位时间内通过单位体积催化剂处理的废水体积。由图 12 可以看出,当 O,投加量为 481 mg·L⁻¹时,H₂O,的投加量为 211 mg·L⁻¹,在通入间甲酚溶液的流量为 600 mL·h⁻¹,

溶液初始 pH 为 6.7,反应时间为 10 min的条件 下,保证 O₃ 投加量不变,改变空速,间甲酚 均可以完全转化,TOC 去除率随着空速增大而 降低,原因在于气水相与催化剂的接触时间 短,气、液、固三相没有充分反应便脱离反应 器。但总体来说,空速为 1~8 h⁻¹时,空速的影 响不是主要因素。

2.3 中间产物分析及出水有机物分子大小的测定

在 O₃ 投加量为 481 mg·L⁻¹, O₃ 浓度为 130 mg·L⁻¹, 流量为 37 mL·min⁻¹,反应时间为 10 min, 空速为 6 h⁻¹, H₂O₂ 的投加量为 211 mg·L⁻¹,进 水 pH 为 6.7 的最佳实验条件下,以不加催化剂 只通 O₃ 氧化作为空白实验,分别做催化 O₃ 氧 化、催化 H₂O₂ 氧化和催化 O₃-H₂O₂ 氧化处理间



Fig. 10 Effects of initial pH on TOC removal and m-cresol conversion by catalytic O₃-H₂O₂ oxidation





甲酚废水,将出水中间产物分别做 GC-MS 和 LC-OCD 分析。

间甲酚降解产物的总离子色谱图如图 13 所示。从GC-MS结果来看,O₃氧化法将间甲酚转化成二甲基对苯醌(*t*=16.053 min)、邻苯二甲酸二丁酯(*t*=26.733)及长链酸等物质;催化H₂O₂氧化及催化O₃氧化均可将间甲酚完全转化,催化O₃氧化使间甲酚转化为呋喃酮类(*t*=16.053 min)、2-烷基-5-甲基-1,4苯醌(*t*=17.097 min)、邻苯二甲酸二丁酯(*t*=26.773 min)及邻苯二甲酸酯类(*t*=28.302、31.593 min)等。单独O₃氧化、催化O₃氧化及催化H₂O₂氧化这3种氧化技术的中间产物均存在邻苯二甲酸二丁酯 类,这种物质是持久性有机污染物 POPs的一





种,较难生物降解。在催化 O₃ 及 H₂O₂ 的协同作用下,可将中间产物邻苯二甲酸酯类及对苯醌类完 全降解,将间甲酚氧化成链状烷烃类物质。同时,单独 O₃ 氧化、催化 H₂O₂ 氧化这 2 种氧化技术的 出水仍存在大量酯类化学物质,催化 O₃ 氧化法的出水在 = 28~32 min 内的物质几乎被氧化,而在催 化 O₃-H₂O₂ 氧化法的协同作用下,有机物几乎完全被矿化,出水结果明显优于上面 3 种方法。这也 证明了协同作用下的氧化效果更好。

将催化 O₃-H₂O₂ 联用法处理后的出水进行 LC-OCD 分析,出水中有机物的分子的测定谱图如图 14 所示,测出该水样中有机物主要集中在相对分子质量小于 0.35 kDa 的范围内,说明较大分子的有机分子被氧化分解,生成小分子有机酸^[25],其分析结果也与 GC-MS 的结果相吻合。

2.4 催化剂稳定性评价

在最佳实验条件下,考察催化剂通过连续反应的催化活性的变化。图 15 中虚线为在同一条件下不使用催化剂的单独 O₃氧化和 O₃-H₂O₂反应的 TOC 去除率,分别为 15.55% 及 18.53%,并进一步比较催化 O₃氧化和催化 O₃-H₂O₂联用氧化的氧化效果。可以看出,在使用催化剂的条件下,TOC 去除率有很大的提高。催化剂在经过 11 h 的单独催化 O₃氧化连续反应后,TOC 去除率比反应

初始时略有下降;催化剂在经过11h的催化 O₃-H₂O₂联用氧化连续反应期间,反应TOC去 除率基本不变。说明该催化剂在使用一段时间 后,催化性能基本不变,稳定性较好。

在 O_3 投加量为 481 mg·L⁻¹, O_3 浓度为 130 mg·L⁻¹, 流量为 37 mL·min⁻¹, 反应时间为 10 min, 空速为 6 h⁻¹, H₂O₂ 的投加量为 211 mg·L⁻¹, 进水 pH 为 6.7 的最佳实验条件下, 计算出的协同 因子 AF 为 1.17 > 1, 因此, 说明在催化剂的作 用下, O_3 与 H₂O₂起协同作用。

3 结论

1) 实验研究了 O₃ 氧化、催化 H₂O₂ 氧化、 催化 O₃ 氧化和催化 O₃-H₂O₂ 联用氧化技术对间 甲酚的降解处理效果,根据实验结果并通过 GC-MS 分析可知 4 种氧化作用按照以下顺序依 次增强:O₃ 氧化<催化 H₂O₂ 氧化法<催化 O₃ 氧 化<催化 O₃-H₂O₂ 氧化。

2) 在催化 O₃-H₂O₂ 复合氧化体系中,反应温 度为室温,初始 pH=6.7,O₃ 投加量为481 mg·L⁻¹, O₃ 浓度为 130 mg·L⁻¹,流量为 37 mL·min⁻¹,反 应时间为 10 min,空速为 6 h⁻¹,H₂O₂ 投加量为 211 mg·L⁻¹,初始间甲酚浓度为 100 mg·L⁻¹,在 Fe-Mn/γ-Al₂O₃ 催化剂的催化作用下,间甲酚转 化率及 TOC 去除率分别为 100%、66.3%。TOC 去除率在相同条件下比催化 O₃ 氧化高 22.3%。 协同因子 AF=1.17 >1,说明催化 O₃-H₂O₂ 联用 氧化技术具有协同效果。

 3)催化 O₃-H₂O₂协同氧化的最终产物可将
 图 15 催化剂稳

 其余 3 种氧化技术中间产生的持久性难降解有
 Fig. 15 Stability evalu

 机物裂解开环,生成开环链状烷烃类物质,几乎被全部降解,催化效果最好。

参考文献



- [2] 于晨阳,毛缜,蜡状芽孢杆菌菌株SMC的间甲酚降解特性及动力学[J].化工进展,2015,34(5):1453-1458.
- [3] LIU P J, HE S B, WEI H Z, et al. Characterization of α-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of mcresol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 54(1): 130-136.
- [4] CHYS M, OLOIBIRI V A, AUDENAERT W T M, et al. Ozonation of biologically treated landfill leachate: Efficiency and



insights in organic conversions[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277: 104-111.

- [5] LUDDEKE F, HEB S, GALLERT C, et al. Removal of total and antibiotic resistant bacteria in advanced wastewater treatment by ozonation in combination with different filtering techniques[J]. Water Research, 2015, 69: 243-251.
- [6] 韩洪军, 庄海峰, 赵茜, 等. 非均相催化臭氧处理煤化工生化出水[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(6): 50-54.
- [7] 孙文静, 王亚旻, 卫皇曌, 等. Fe-MCM-41催化臭氧氧化间甲酚废水[J]. 环境科学, 2015, 36(4): 1345-1351.
- [8] 孙楚, 李绍峰, CTAIG W, et al. 钛盐光度法测定O₃/H₂O₂高级氧化系统中的过氧化氢[J]. 化学工程师, 2011, 25(6): 27-31.
- [9] 张芳. 电场效应与催化湿式氧化的协同作用及机理研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [10] 商连弟, 王宗兰, 揣效忠, 等. 八种晶型氧化铝的研制与鉴别[J]. 化学世界, 1994(7): 346-350.
- [11] JING Z, HAN D, WU S. Morphological evolution of hematite nanoparticles with and without surfactant by hydrothermal method[J]. Materials Letters, 2005, 59(7): 804-807.
- [12] TAN B J, KLABUNDE K J, SHERWOOD P M A. X-ray photoelectron spectroscopy studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Monometallic iron and bimetallic iron-cobalt particles on alumina[J]. Chemistry of Materials, 2002, 2(2): 186-191.
- [13] OKU M, HIROKAWA K. X-ray photoelectron spectroscopy of Co₃O₄, Fe₃O₄, Mn₃O₄, and related compounds[J]. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 1976, 8(5): 475-481.
- [14] MILLS P, SULLIVAN J L. A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 16(5): 723-732.
- [15] HAWN D D, DEKOVEN B M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides[J]. Surface & Interface Analysis, 2010, 10(2/3): 63-74.
- [16] MUHLER M, SCHLOEGL R, ERTL G. The nature of the iron oxide based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. Part 2. Surface chemistry of the active phase[J]. Cheminform, 1993, 24(14): 413-444.
- [17] LI J, NG D H L, SONG P, et al. Synthesis of hierarchically porous Cu-Ni/C composite catalysts from tissue paper and their catalytic activity for the degradation of triphenylmethane dye in the microwave induced catalytic oxidation (MICO) process[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 64: 236-244.
- [18] LIU P J, WEI H Z, HE S B, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of m-cresol over Fe/γ-Al₂O₃ and Fe-Ce/γ-Al₂O₃[J]. Chemical Papers, 2015, 69(6): 827-838.
- [19] 袁善良, 兰海, 薄其飞, 等. TiO₂掺杂CuMnCe/Al₂O₃催化剂对甲烷催化燃烧脱氧反应的影响[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(2): 243-248.

[21] 皮运正, 王建龙. 对氯苯甲酸用于测量OH·方法探讨1.机理研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1555-1559

[22] PI Y Z, SCHUMACHER J, JEKEL M. Decomposition of aqueous ozone in the presence of aromatic organic solutes[J]. Water Research, 2005, 39(1): 83-88.

[23] 刘智武. 臭氧联用技术降解酚类有机污染物的机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.

[24] 王森, 于杨, 卫皇曌, 等. Fe-Mn/AC催化湿式过氧化氢氧化间甲酚[J]. 环境化学, 2015, 34(4): 678-684.

[25] 栗则, 张宇曦, 吴百春, 等. 分子量分级法在水处理工艺表征中的应用[J]. 油气田环境保护, 2018, 28(4): 7-10. (本文编辑:曲娜,郑晓梅,张利田)

Catalytic peroxide and ozone co-oxidation of m-cresol by Fe-Mn/y-Al₂O₃

ZHANG Ruyu^{1,2}, ZHAO Ying², WEI Huangzhao², ZHANG Naidong^{1,*}, SUN Chenglin²

1. College of Environmental Sciences and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

*Corresponding author, E-mail: zhangnd@aliyun.com

1190

Abstract In order to improve the degradation efficiency of ozone oxidation for refractory organic pollutants, a method of introducing H_2O_2 into the catalytic ozone oxidation system is uesd to establish a catalytic O_3 - H_2O_2 combined oxidation system, so that O_3 and H_2O_3 have a synergistic effect in the system. A type of Fe-Mn/ γ -Al₂O₃ catalyst which was selected because of the high catalytic performance was prepared by incipient impregnation method, and was applied in the O₃/Fe-Mn/γ-Al₂O₃/H₂O₂ composite system to catalytic cooxidation of m-cresol simulated wastewater. Scanning electron microscope (SEM), physical adsorption, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to determine the physical and chemical characteristics of the catalyst. The effect of catalytic O₃-H₂O₂ oxidation with Fe-Mn/ γ -Al₂O₃ were investigated, namely O₃ dosage, H₂O₂ dosage, initial pH and space velocity. The intermediate types and molecular weight of products from the m-cresol catalytic oxidation degradation process by Fe-Mn/y-Al₂O₃ were also analyzed using GC-MS and LC-OCD. The result by optimized experimental analysis shows that when Fe-Mn/ γ -Al₂O₃ is selected as the catalyst, the highest m-cresol conversion rate of 100% and the highest TOC removal of 68.37% were obtained with the O_3 dosage of 481 mg·L⁻¹ of water and H₂O₂ dosage of 211 mg·L⁻¹ water when the concentration of m-cresol was 100 mg·L⁻¹, reaction time is 10 min, space velocity is 6 h^{-1} and initial pH is 6.7. The results of this study provide a reference for the combination of two technologies to degrade coal chemical wastewater.

Keywords O₃-H₂O₂; catalytic oxidation; m-cresol