



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201812188

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

牛建瑞, 刘浩彬, 刘洁, 等. CuO-Y₂O₃/TS-1 催化臭氧降解对苯二甲酸的机理[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2482-2489.
NIU Jianrui, LIU Haobin, LIU Jie, et al. Mechanism of terephthalic acid degradation by CuO-Y₂O₃/TS-1 catalyzed ozone[J].
Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2482-2489.

CuO-Y₂O₃/TS-1 催化臭氧降解对苯二甲酸的机理

牛建瑞^{1,2}, 刘浩彬^{1,2}, 刘洁^{1,2}, 张亦媛^{1,2}, 张龙^{1,2}, 段二红^{1,2,*}, 李发堂³

1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018

2. 河北省污染防治生物技术实验室, 石家庄 050018

3. 河北科技大学理学院, 石家庄 050018

第一作者: 牛建瑞(1987—), 男, 博士, 讲师。研究方向: 环境催化。E-mail: njrhepjs@163.com

*通信作者: 段二红(1979—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境催化。E-mail: duan_ch@163.com

摘要 针对对苯二甲酸(TA)水污染问题, 通过浸渍法制备 CuO-Y₂O₃/TS-1 催化剂, 利用 XRD、SEM、FT-IR、XRF 等手段表征催化剂结构、形貌及骨架结构; 构建非均相体系催化臭氧氧化降解对苯二甲酸(TA), 考察催化剂的催化性能。结果表明: 当 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Y(NO₃)₃·6H₂O 浸渍液浓度均为 0.5 mg·L⁻¹、臭氧通入量为 6.3 mg·min⁻¹、催化剂投加量为 1.0 g 和 pH=9.0 时, 反应 30 min 后, TA 降解率高达 99.8%。经 5 次循环后, TA 降解率仍稳定在 98.2%。进一步研究表明, CuO-Y₂O₃/TS-1 催化臭氧降解 TA 实验符合一级反应动力学方程。

关键词 浸渍法; CuO-Y₂O₃/TS-1; 催化臭氧氧化; 降解 TA; 机理

对苯二甲酸(TA)是一种石油化工产品, 广泛应用于工业生产, 在自然条件下不易降解且具有累积效应^[1-2]。目前, 含 TA 废水处理办法主要包括生化处理法和物化处理法, 生化处理法有膜生物反应器法^[3]、好氧生物法^[4]以及厌氧生物法^[5-6]等; 物化处理法包括吸附法^[7]、过滤分离法^[8]以及催化臭氧氧化法^[9]等。催化臭氧氧化法与其他方法相比, 具有操作简单、反应时间短、降解效率高和成本低等优点^[10-15]。催化臭氧氧化法可将 TA 高效氧化, 但在非均相条件下, 活性组分易团聚, 活性位点不能充分利用, 严重制约了催化活性。而载体表面性质会影响活性组分的分散状态, 因此, 寻找新型载体材料非常重要。

LOPES 等^[16]研究发现, (Mn, Cu)/TiO₂-CeO₂ 催化剂降解苯酚类污染物有很高的活性。王宇轩等^[17]研究发现, CuO 和活性炭催化过硫酸盐产生的 SO₄⁻ 降解活性艳红 X-3B 染料显示出较好的活性和重复利用性。张坤等^[18]研究发现, Y₂O₃/WO₃ 降解综合废水, 催化剂具有较高的催化活性。陈坦等^[19]研究发现, CuO 活性组分能很好地分散在 HZSM-5 载体上, 达到提高芳烃收率的目的。SASIDHARAN 等^[20]研究发现, 在 H₂O₂ 水溶液作用下, TS-1 与 Ti-ZSM-22、Ti-β 等硅酸盐相比, 氧化醚生成内酯或羧酸实验性能最佳。刘艳芳等^[21]研究发现, 改变臭氧投加量和停留时间 2 个影响因素, 优化 Cu/Y-TS-1 催化臭氧去除 COD、DOC 及 NH₃-N 的效率, 取得了较好的实验结果, 但降解过程和降解机理有待进一步研究。

收稿日期: 2018-12-27; 录用日期: 2019-05-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21776059); 教育部“蓝火计划”(惠州)产学研联合创新资金项目(CXZJHZ201717); 五大平台开放基金课题(2018PT25); 河北省教育厅青年基金资助项目(QN2019089); 河北科技大学研究生创新资助项目

本实验采用浸渍法制备 CuO-Y₂O₃/TS-1 臭氧催化剂, 以 TA 为研究对象, 构建非均相催化体系, 通过考察臭氧通量、单金属与双金属催化剂、不同比例浸渍液浓度及初始溶液 pH 等因素对降解 TA 效果的影响, 深入探讨了催化剂的循环稳定性及催化臭氧降解 TA 机理。本研究通过制备 CuO-Y₂O₃/TS-1, 实现高效降解 TA 的目标, 并详细论述了对降解 TA 的机理, 为降解工业废水中 TA 的研究和应用提供了参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

硝酸钇 (Y(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸铜 (Cu(NO₃)₂·3H₂O)、对苯二甲酸 (TA)、碘化钾 (KI)、无水乙醇均为分析纯; 钛硅分子筛 (TS-1); 高纯氧气 (O₂, 99.999%)。

1.2 催化剂的制备

采用蒸馏水反复冲洗 TS-1 去除杂质, 阴干 24 h, 得到催化剂载体。采用浸渍法配制不同比例的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Y(NO₃)₃·6H₂O 浸渍液 (Cu:Y=0.5:0.5、Cu:Y=0.5:1、Cu:Y=0.5:2、Cu:Y=1:0.5、Cu:Y=2:0.5、Cu:Y=1:1), 取 2 g 粒径为 40~60 目的 TS-1, 放至浸渍液中, 在温度 50 °C 和转速 30 r·min⁻¹ 条件下, 浸渍 24 h, 过滤除去浸渍液, 得到 TS-1, 在马弗炉中 105 °C 下, 干燥 2 h, 煅烧 3 h 得到目标催化剂 (升温速率为 3 °C·min⁻¹, 温度设定为 550 °C)。

1.3 表征技术

X-射线衍射仪 (XRD) 采用 Rigaku-D/max-2400 型衍射仪, 其中 X 射线源为 Cu 靶的 K α 射线, 扫描角度为 5°~90°。X 射线荧光光谱仪 (XRF, AXIOS, 荷兰) 基于莫斯莱定律, 以特征 X 射线为基础进行元素的定性、定量分析。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Bruker Tensor 27, 德国) 在 DTGS 检测器的光谱仪上记录 FT-IR 光谱, 并用 KBr 颗粒测量样品。电子扫描电镜 (SEM, S-4800-I, 日本) 测定催化剂外观形貌, 电子加速 3.0 kV, 放大 2×10⁴ 倍。透射电子显微镜 (TEM, JEM 2100, 日本) 测定催化剂结构。

1.4 催化活性评价

通过高效液相色谱法 (HPLC) (Shimadzu LC-10 VP, 日本) 在反应过程中以规则的时间间隔测量水溶液中 TA 组分的浓度。实验装置如图 1 所示, 氧气从气瓶进入臭氧发生器, 在臭氧发生器产生臭氧, 用气体流量计控制流量, 使稳定的气流进入反应釜, 反应后的尾气先通入废气吸收瓶, 再排放到大气中。TA 浓度为 100 mg·L⁻¹, 臭氧通入量为 6.3 mg·min⁻¹, 催化剂投加量为 1.0 g, pH=9.0 时, 模拟废水量为 250 mL。用高效液相色谱法测定 TA 组分的浓度, 计算去除率。TA 的去除率见式 (1)。

$$y = \frac{c_{\text{进气}} - c_{\text{出气}}}{c_{\text{进气}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: y 为 TA 去除率; $c_{\text{进气}}$ 为进气口 TA 浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $c_{\text{出气}}$ 为出气口 TA 浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

1) XRD 表征。图 2 为 TS-1 和 CuO-Y₂O₃/TS-1 的 XRD 图。从图 2(a) 和图 2(b) 中可以得出, 5 个特征峰均是 TS-1 的峰且显示出较好的结晶度。图 2(b) 与图 2(a) 相比, 7.8°、8.8°、23.2°、23.8°和

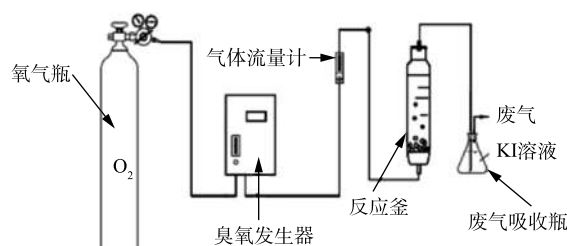


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

24.3°处的5个特征峰的峰强增大,表明CuO、Y₂O₃的引入能够提高TS-1的结晶度。而从图2(b)中未发现CuO的特征峰,表明Cu²⁺半径小于Y³⁺半径,CuO进入到Y₂O₃里面;在29.1°处存在Y₂O₃的峰(标准卡片号#79-1256),且对比图2(a)与图2(b)发现峰向左偏移,由于CuO进入Y₂O₃里面,Cu²⁺与Y³⁺之间离子半径的差异很大,更多的氧进入Y₂O₃晶格中引起峰发生偏移。

2) SEM和TEM表征。由图3可以看出,图3(a)和图3(b)都有球状TS-1颗粒存在,图3(b)中TS-1负载CuO和Y₂O₃后,表面有一层涂层。由于CuO进入Y₂O₃内部,Y₂O₃负载到TS-1表面或内部,使TS-1晶格参数发生变化,晶粒生长过程中形貌结构也会发生差异,大量的晶粒形成紧密形貌结构的颗粒,表现出团聚现象。图3(c)~图3(f)均为CuO-Y₂O₃/TS-1的TEM图,从图3(d)和图3(f)可以看出,CuO-Y₂O₃没有晶格条纹且以氧化物的形式吸附在TS-1表面。其中图3(f)相比于图3(d),吸附在TS-1表面的CuO-Y₂O₃密度增大。由表1可以看出,在不

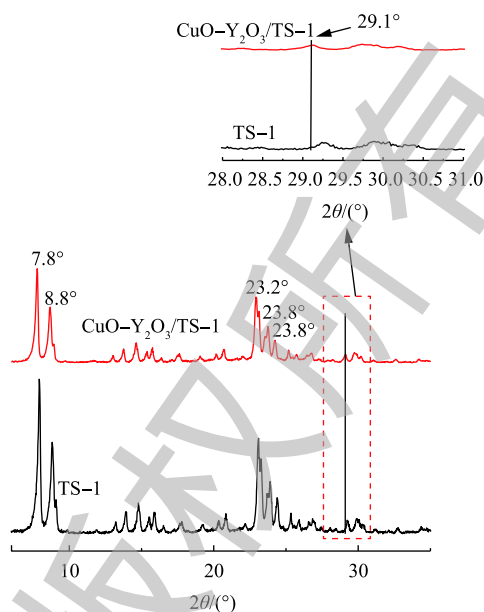


图2 TS-1和CuO-Y₂O₃/TS-1的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of TS-1 and CuO-Y₂O₃/TS-1

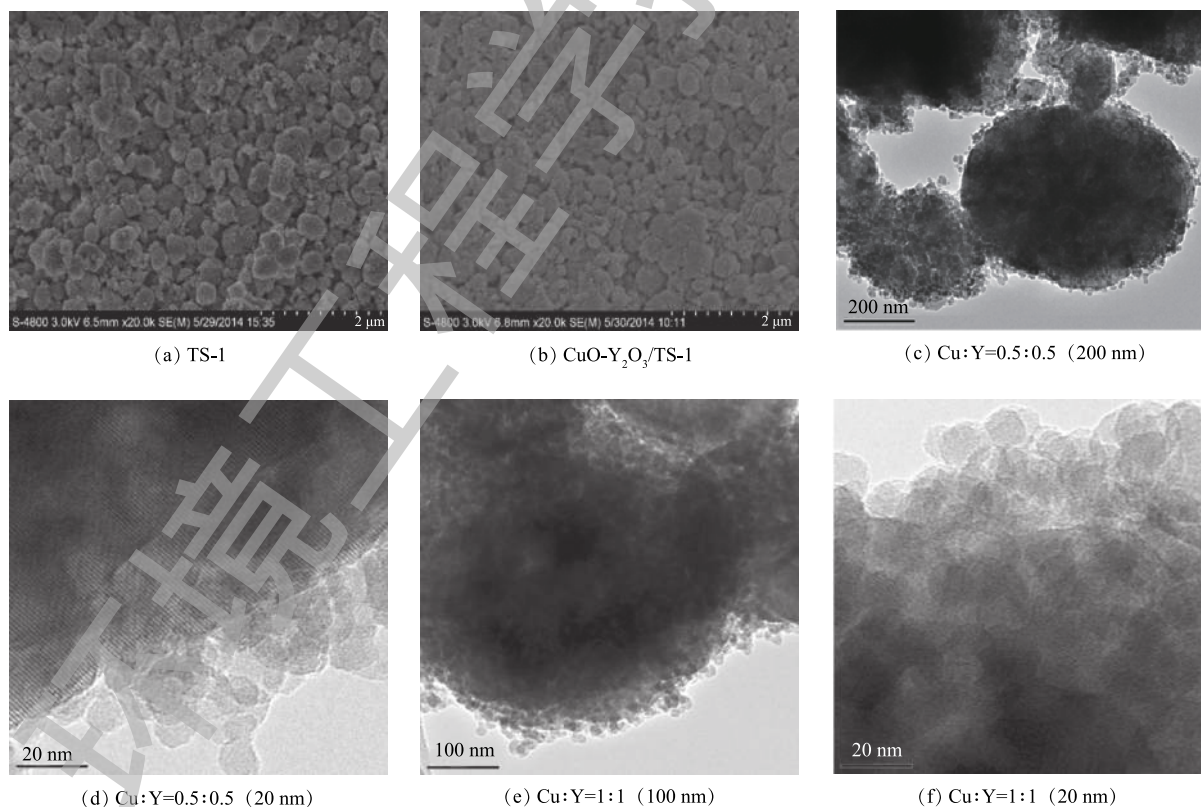


图3 TS-1和CuO-Y₂O₃/TS-1的SEM图及Cu:Y=0.5:0.5和Cu:Y=1:1的TEM图

Fig. 3 SEM images of TS-1 and CuO-Y₂O₃/TS-1 and TEM images of Cu:Y=0.5:0.5 and Cu:Y=1:1

表 1 测试样品 CuO-Y₂O₃/TS-1 的 BET 参数Table 1 BET parameters of CuO-Y₂O₃/TS-1 test sample

测试样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(mL·g ⁻¹)	孔径/nm
TS-1	484.458	0.339	0.524
CuO-Y ₂ O ₃ /TS-1(Cu:Y=0.5 mol·L ⁻¹ :0.5 mol·L ⁻¹)	489.260	0.317	0.545
CuO-Y ₂ O ₃ /TS-1(Cu:Y=1 mol·L ⁻¹ :1 mol·L ⁻¹)	468.601	0.307	0.524

同负载比例情况下, 比表面积、孔容和孔径都发生了变化。主要由于 TS-1 少量负载 CuO-Y₂O₃, 浸渍过程也相当于 TS-1 的水洗过程, 会将孔道中一些溶解物质带出, 焙烧过程将一些结构不稳定的孔道破坏, 焙烧高温会将一些挥发分带走, 导致孔径增加; 同时, 加入的 CuO-Y₂O₃ 会负载到 TS-1 的表面和孔道内, 催化剂负载 CuO-Y₂O₃ 后, 比表面积增大, 孔容减少。当大量负载 CuO-Y₂O₃ 时, 过量加入 CuO-Y₂O₃, 会使颗粒变大进而堵塞孔道, 孔容孔径会变小, TS-1 表面出现活性组分团聚, 表面积降低。

3) FT-IR 表征。图 4 为 TS-1 和 CuO-Y₂O₃/TS-1 的 FT-IR 图。可以看出, 图 4 出峰位置相同, 450、550、800、960、1 100、1 225 cm⁻¹ 均为 TS-1 骨架特征峰^[22], 550 cm⁻¹ 和 1 225 cm⁻¹ 附近的峰归属于 TS-1, 1 110 cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—O 四面体的不对称伸缩特征峰, 8 00 cm⁻¹ 和 450 cm⁻¹ 附近的吸收峰是 [SiO₄] 四面体的 Si—O 弯曲振动峰, 960 cm⁻¹ 吸收峰断定为 Si—O—Ti 键的伸缩振动峰。图 4 中 CuO-Y₂O₃/TS-1 在 450~1 225 cm⁻¹ 处吸收峰变小, 而谱带并未发生位移, 这是由于 CuO 和 Y₂O₃ 负载到 TS-1 表面或内部造成的。而 3 045 cm⁻¹ 峰归属为分子筛内部的硅羟基, 它能够通过氢键合水分子, 该峰的强弱表示分子筛的吸水能力^[23], CuO-Y₂O₃/TS-1 的吸水能力比 TS-1 要弱, 降低水对催化剂活性的影响, 从而提高抗中毒性。

2.2 催化剂活性

利用浸渍法制备催化剂, 浸渍液浓度为 0.5 mol·L⁻¹, 控制反应初始条件: pH 为 9.0, 臭氧通量为 3.6 mg·min⁻¹, 催化剂投加量为 1.0 g。图 5 显示了 TS-1 负载金属催化剂降解 TA 的降解率。单独使用臭氧, 催化降解效率较低, TS-1 负载单金属催化剂的加入提高了降解效率, 当反应时间为 21 min 时, CuO/TS-1 的催化效率最高, 降解率为 91%。CuO-Y₂O₃/TS-1 双金属催化剂降解 TA 的降解率最高, 催化效率优于 CuO/TS-1, 9 min TA 降解率为 49%, 21 min 降解率为 93%。活性顺序为 CuO-Y₂O₃/TS-1>CuO/TS-1>Y₂O₃/TS-1>O₃。钇负载 TS-1 上能提高 Y₂O₃/TS-1 的氧空位, 从而提高臭氧降解 TA 的速

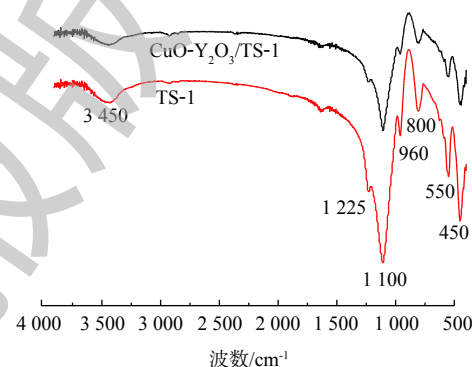
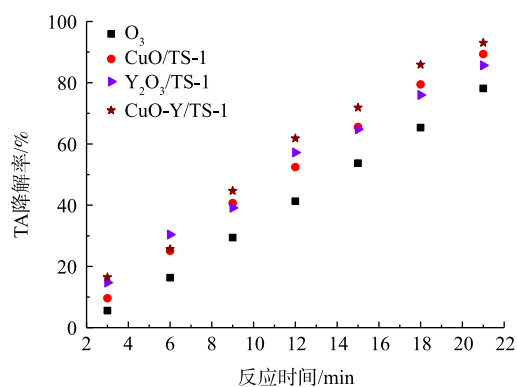
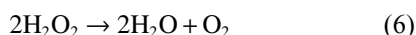
图 4 TS-1 和 CuO-Y₂O₃/TS-1 的 FT-IR 图Fig. 4 FT-IR spectra of TS-1 and CuO-Y₂O₃/TS-1

图 5 单金属片与双金属催化剂催化降解 TA 的催化活性的比较

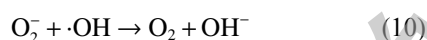
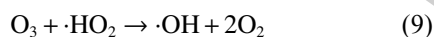
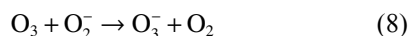
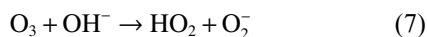
Fig. 5 Comparison of catalytic activity of single metal sheet and bimetallic catalyst for TA catalytic degradation

率；铜负载 TS-1 上能提高 CuO/TS-1 的氧空位，Cu²⁺与臭氧反应，被还原成 Cu⁺，Cu⁺与 O₂ 反应被氧化成 Cu²⁺，Cu²⁺与 Cu⁺之间相互转换，从而提高活性氧的迁移速率，显示出 CuO/TS-1 比 Y₂O₃/TS-1 降解 TA 的速率高^[24]。CuO-Y₂O₃ 降解速率高的原因是 CuO、Y₂O₃ 掺杂到 TS-1 内部，能提高 TS-1 的氧空位，反应的活性位点为 Cu²⁺，Cu²⁺与 Cu⁺之间相互转换，进一步提高了反应速率，晶格氧失去电子被氧化成氧气，原晶格氧变成氧空穴，富氧状态下，氧空穴被还原成晶格氧，氧空穴与晶格氧循环转变是催化还原的关键步骤^[25]。氧在反应过程中起 2 个作用：1) 促进氧迁移，提高反应速率；2) 促进 Cu²⁺与 Cu⁺之间相互转换，提高反应效率。

如图 6 所示，在 pH = 9.0 时，TA 降解率最高。臭氧氧化属于自由基反应，反应^[26-28]见式(2)~式(6)。



碱性介质反应见式(7)~式(10)。



臭氧在弱碱性条件下，易产生 $\cdot\text{HO}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基。 $\cdot\text{OH}$ 氧化能力比臭氧高，更易攻击有机分子，形成中间体和自由基，从而提高臭氧氧化的效率。臭氧与废水中的 OH 反应，产生 $\cdot\text{OH}$ ，再氧化有机废水。

由图 7 可以看出，不同浓度比例 Cu(NO₃)₂·H₂O 和 Y(NO₃)₃·6H₂O 负载到 TS-1 上，对 TA 降解效率顺序为 Cu:Y(0.5:0.5) > Cu:Y(1:1) > Cu:Y(0.5:2) > Cu:Y(2:0.5) > Cu:Y(1:0.5) > Cu:Y(0.5:1)。Cu 与 Y 都是过渡金属，加入后可以提高 TS-1 的氧空位，Cu²⁺与 Cu⁺之间相互转换，从而提高氧化还原速率；Cu:Y=0.5:0.5 时，CuO 与 Y₂O₃ 摩尔比最大为 19.58，氧空位、Cu²⁺与 Cu⁺之间相互转换速率与其内部空间表面积达到最优，从而对 TA 降解效率达到最高。

催化剂活性和寿命是反映催化剂性能的重要指标。催化剂用去离子水及无水乙醇交替洗涤，50℃ 烘干，以备下一次循环使用。在最优条件下，对催化剂进行寿命研究，统计 5 次循环实验结果。结果表明，模拟废液中的 TA 的去除率由 99.8% 降低到了 98.2%，去除率降低 1.6% 左右，表明该催化剂活性稳定性良好。

2.3 降解动力学

温度、pH、催化剂投加量保持不变，在实验中，有 3 种不同的臭氧通量，实验结果符合一级

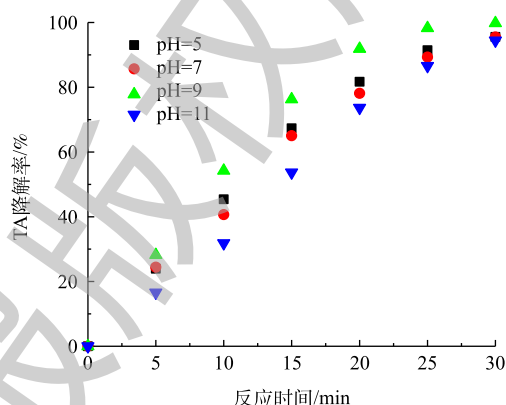


图 6 pH 对催化活性的影响

Fig. 6 Effect of pH on catalytic activity

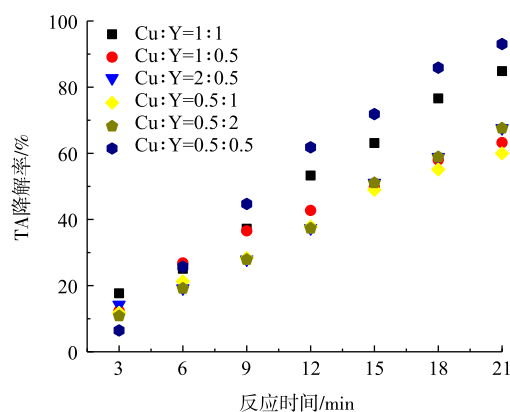


图 7 不同比例的双金属催化剂活性

Fig. 7 Activity of bimetallic catalysts with different proportions

反应动力学方程, 反应动力学曲线见图 8。线性方程的表达式^[29] 见式 (11)。

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = K_t \quad (11)$$

式中: K_t 为表观反应速率常数; c_0 为初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_t 为瞬时浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

如图 8 所示, 臭氧通量对催化剂降解 TA 的顺序为 $6.3 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1} > 3.6 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1} > 1.5 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在 3 种臭氧通量情况下, 通量为 $6.3 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 催化剂降解 TA 最好。由于 TS-1 负载过渡金属, 提高的氧空位是一定的, 臭氧量影响 Cu^{2+} 与 Cu^+ 之间相互转换速率, 当臭氧通量在 $6.3 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$

时, 氧空位、 Cu^{2+} 与 Cu^+ 之间相互转换速率达到最优。各曲线的可决系数接近于 1, 3 组均符合一级动力学反应。同时, 随着臭氧通量的增加, 反应速率常数从 0.039 2 增加到 0.133 7, 这说明臭氧浓度的增大加速了 TS-1 分子筛臭氧催化氧化处理模拟对 TA 废水的反应速率。

2.4 催化臭氧降解 TA 机理

根据 XRD、SEM、FT-IR 和 XRF 等的表征结果, 可推测催化臭氧降解 TA 机理。分析催化剂表面吸附的表面羟基与水中臭氧发生相互作用, 可推测出催化剂活性位点吸附水中的水分子, 使其分解为 H^+ 和 OH^- , 形成表面羟基结构。水中溶解的臭氧分子会由于吸附等原因与催化剂表面的羟基相连, 形成一个五元环的结构, 催化剂表面的 Cu^{2+} 离子通过表面羟基结构传递电子到五元环中, 破坏五元环结构, 使之分解为 $\cdot\text{HO}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 2 种活性物质, 这 2 种活性物质会引发链式反应, 诱发产生具有更强氧化性能的 $\cdot\text{OH}$, 同时 Cu^{2+} 得到电子, 转化为 Cu^+ 离子。催化剂恢复活性过程是由于 Cu^+ 还原催化剂中的晶格氧, 氧化为 Cu^{2+} , 被还原的晶格氧被消耗, 产生的氧空位则会由水中的活性物质补充进来, 整个反应过程的机理^[30-33] 见图 9。

3 结论

1) 本研究采用浸渍法制备 $\text{CuO-Y}_2\text{O}_3/\text{TS-1}$ 催化剂, 通过构建非均相催化臭氧氧化降解 TA ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 体系考察其催化性能。与单金属催化剂及单独臭氧反应相比, 催化臭氧降解 TA 具有明显优势。

2) 当选择 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浸渍液浓度均为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、浸渍时间为 24 h、焙烧温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间为 2h 时, 制备得到的催化剂催化效果最好。臭氧通入量为 $6.3 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 、催化剂投加量为 1.0 g、 $\text{pH}=9.0$ 时, 反应 30 min, TA 降解率高达 99.8%。经 5 次重复实验后, TA 去除率仍然保持在 98.2%, 表明催化剂具有较强的稳定性。

3) 通过对催化臭氧降解机理分析, 在 $\text{CuO-Y}_2\text{O}_3/\text{TS-1}$ 催化臭氧氧化反应过程中, 铜和钇的加入

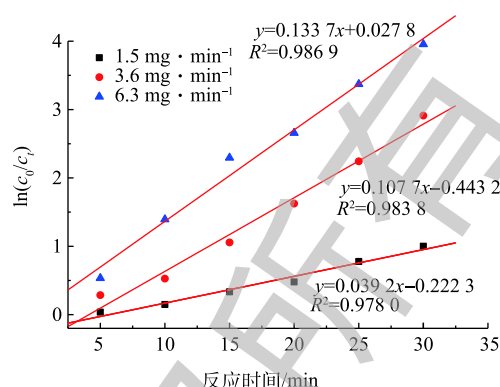


图 8 反应动力学曲线

Fig. 8 Reaction kinetic curves

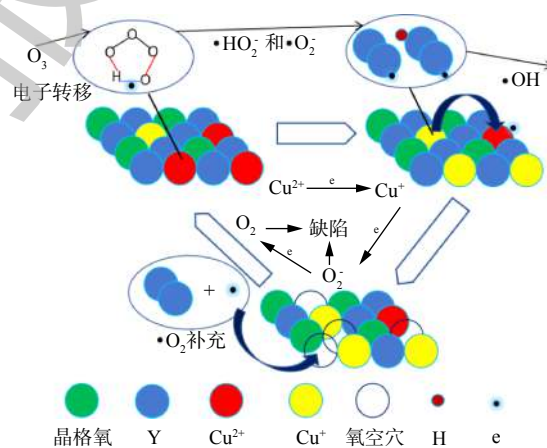


图 9 臭氧在催化剂表面的吸附分解示意图

Fig. 9 Schematic diagram of adsorption and decomposition of ozone on the catalyst surface

能增加氧空穴。同时 Cu^{2+} 和 Cu^+ 之间相互转化可促进氧的迁移速率, 从而能快速生成小分子物质、 H_2O 和 CO_2 , 大大提高了废水的可生化性能。

4) 催化臭氧化处理 TA 实验符合一级反应动力学方程。

参考文献

- [1] 马佳威, 雷玲, 钱枝茂, 等. 精对苯二甲酸生产废水处理及回用技术探讨[J]. 能源化工, 2015, 36(6): 37-41.
- [2] 张丽君, 丁大喜, 钱彦虎, 等. 精对苯二甲酸产品和方法标准的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(6): 2445-2433.
- [3] 李玥, 胡奇, 高大文. 温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(4): 1731-1738.
- [4] 沈万峰. 有机废水的好氧生物处理技术进展研究[J]. 城市道桥与防洪, 2017(9): 105-106.
- [5] 杨忠林, 钟中, 韩萍芳, 等. 厌氧折流板反应器处理PTA废水及其相分离特性[J]. 生物加工过程, 2012, 10(6): 60-64.
- [6] 马凯丽, 李相昆, 张杰. 温度两级厌氧反应系统对精对苯二甲酸废水的处理[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 482-487.
- [7] 王旺阳, 刘聪, 袁珮. 吸附法去除环境中多环芳烃的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 355-363.
- [8] 张家发, 白玲, 范浩军, 等. 超细纤维合成革碱减量废水中对苯二甲酸的分离提纯[J]. 中国皮革, 2016, 45(9): 29-34.
- [9] 李杨, 朱夔, 李晶蕊, 等. 采用臭氧催化氧化法深度处理石化污水[J]. 石化技术与应用, 2016, 34(5): 410-413.
- [10] 牛建瑞, 李文亚, 李宗泽, 等. Cu-Mn/Fe₃O₄@SiO₂@KCC纳米催化剂制备及其催化臭氧化降解对苯二甲酸性能[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(6): 354-360.
- [11] 臧兴杰. 臭氧及同相催化臭氧化降解有机物的动力学研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- [12] 刘梦, 戚秀芝, 张科亭, 等. 非均相催化臭氧化法深度处理染料废水[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(5): 572-576.
- [13] 孙逊, 杨红红. 催化臭氧化工艺深度处理市政污水厂生化出水[J]. 中国给水排水, 2018, 34(1): 74-81.
- [14] 郭瑶, 梁娟, 闫浩, 等. 不同载体对催化臭氧化降解甲基橙的影响[J]. 环境工程, 2018, 36(4): 57-61.
- [15] 许珊珊, 林存旺, 丁亚磊, 等. MgO/活性炭催化臭氧化降解有机物的作用机制[J]. 环境科学, 2018, 39(2): 838-843.
- [16] LOPES R J G, PERDIGOTO M L N, FERREIRAR M Q. Tailored investigation and characterization of heterogeneous(Mn, Cu)/TiO₂ catalysts embedded within a ceria-based framework for the wet peroxide oxidation of hazardous pollutants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 117-118(3): 292-301.
- [17] 王宇轩, 王应军, 方明珠. 活性炭负载CuO催化过硫酸盐去除活性艳红X-3B染料[J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 230-236.
- [18] 张坤, 崔玉民, 张文保, 等. Y₂O₃/WO₃光催化降解污水处理厂综合废水的研究[J]. 稀土, 2011, 32(1): 42-45.
- [19] 陈坦, 陈皓, 傅杰, 等. CuO/HZSM-5催化溴甲烷芳构化制备芳烃[J]. 化工学报, 2017, 68(6): 2344-2351.
- [20] SASIDHARAN M, BHAUMIK A. Catalytic oxidation of cyclic ethers to lactones over various titanosilicates[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 338(1): 105-110.
- [21] 刘艳芳, 张智理, 许欢欢, 等. 连续流催化臭氧化污水处理厂尾水效能研究[J]. 给水排水, 2017, 43(4): 29-34.
- [22] 王清. 不同类型沸石分子筛的OH振动红外光谱研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.

- [23] 朱荣秀. 胺类双官能团催化剂催化作用的理论研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [24] CHEN X, KUO D H, SARAGIH A D, et al. The effect of the Cu⁺/Cu²⁺ ratio on the redox reactions by nanoflower CuNiOS catalysts[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 194: 105-115.
- [25] 刘莹, 何宏平, 吴德礼, 等. 非均相催化臭氧氧化反应机制[J]. *化学进展*, 2016, 28(7): 1112-1120.
- [26] 李磊, 倪晶晶. 臭氧氧化降解对苯二甲酸的试验研究[J]. *天津化工*, 2008, 22(5): 51-54.
- [27] BING J, HU C, NIE Y, et al. Mechanism of catalytic ozonation in Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 aqueous suspension for destruction of ibuprofen[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1690-1697.
- [28] IKHLAQ A, BROWN D R, KASPRZYK H B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154-155: 110-122.
- [29] 姚宁波, 李学艳, 李青松, 等. 超声联合过硫酸钠去除水中三氯生[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3439-3445.
- [30] NIU J R, QIAN H L, LIU J, et al. Process and mechanism of toluene oxidation using Cu_{1-x}Mn₂Ce_xO_x/sepiolite prepared by the co-precipitation method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 332-340.
- [31] 王兵, 周翥, 任宏洋, 等. MgO催化臭氧氧化降解苯酚机理研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(11): 4009-4016.
- [32] 李文妹. 过渡金属催化臭氧氧化的方法[J]. *居舍*, 2018(1): 171.
- [33] 董清. 尖晶石催化臭氧去除水中邻苯二甲酸二丁酯的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Mechanism of terephthalic acid degradation by CuO-Y₂O₃/TS-1 catalyzed ozone

NIU Jianrui^{1,2}, LIU Haobin^{1,2}, LIU Jie^{1,2}, ZHANG Yiyuan^{1,2}, ZHANG Long^{1,2}, DUAN Erhong^{1,2,*}, LI Fatang³

1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China

2. Hebei Province Pollution Prevention Biotechnology Laboratory, Shijiazhuang 050018, China

3. School of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China

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

Abstract Aiming at the water pollution problem of terephthalic acid (TA), a kind of CuO-Y₂O₃/TS-1 catalyst was prepared by impregnation method. Its structure, morphology and framework structure were characterized by XRD, SEM, FT-IR and XRF. Then a heterogeneous system was built to catalyze ozone oxidation and degrade terephthalic (TA) acid, to investigate the catalytic performance of the catalyst. The results showed that the degree of TA degradation was as high as 99.8% at 30 min reaction when the concentrations of Cu(NO₃)₂·3H₂O and Y(NO₃)₃·6H₂O impregnating solution were both 0.5 mol·L⁻¹, the ozone flux was 6.3 mg·min⁻¹, the catalyst dosage was 1.0 g, and pH was 9.0. After 5 cycles of reusing catalyst, TA degradation rate was still remained at 98.2%. Furthermore, ozone treatment of TA with CuO-Y₂O₃/TS-1 catalyst accorded with the first-order reaction kinetics equation.

Keywords impregnation method; CuO-Y₂O₃/TS-1; catalytic ozonation; TA degradation; mechanism