

图1 实验装置流程图

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 O_3 尾气含量和出水中 O_3 含量进行测定。在催化 O_3 氧化反应的过程中, O_3 转化率的计算方法如式(1)所示。

$$C_U = \frac{(C_T - C_R - C_G)}{C_T} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_U 为 O_3 转化率; C_T 为 O_3 总投加量,mg; C_R 为水中剩余 O_3 量,mg; C_G 为尾气中 O_3 含量,mg。

采用钛盐分光光度法测定 H_2O_2 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。 H_2O_2 转化率及出水中 H_2O_2 含量的计算方法如式(2)所示。

$$C_V = \frac{(C_1 - C_0)}{C_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_V 为 H_2O_2 转化率; C_1 为进水 H_2O_2 浓度, $mg \cdot L^{-1}$; C_0 为出水 H_2O_2 浓度, $mg \cdot L^{-1}$ 。

可以看出,催化 O_3 氧化和催化 H_2O_2 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 $\cdot OH$,然后再由 $\cdot OH$ 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 O_3 - H_2O_2 联用体系中,其协同因子(AF)值(F_{AF})可通过式(3)计算得出。

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

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 $\gamma-Al_2O_3$ 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。

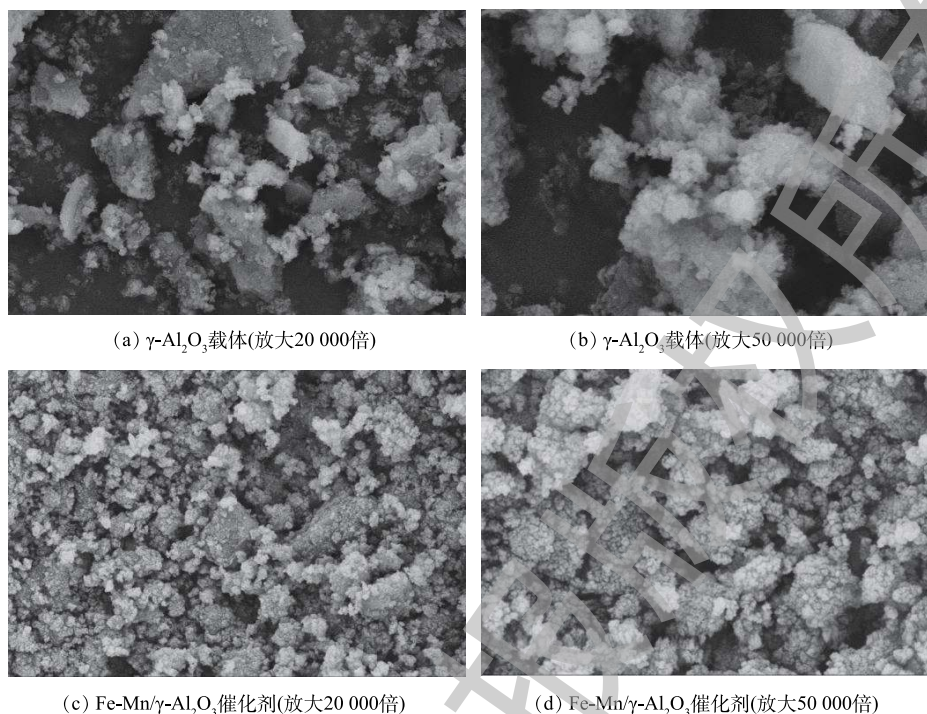


图2 γ -Al₂O₃载体和Fe-Mn/ γ -Al₂O₃催化剂的SEM图

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

图3为Fe-Mn/ γ -Al₂O₃催化剂的XRD表征图谱。在 $2\theta=37.604^\circ$ 、 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 $2\theta=24.298^\circ$ 、 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。

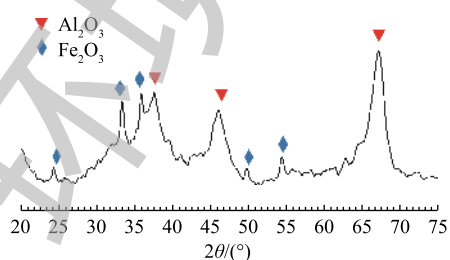


图3 Fe-Mn/ γ -Al₂O₃催化剂的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of Fe-Mn/ γ -Al₂O₃

表1 γ -Al₂O₃及Fe-Mn/ γ -Al₂O₃的物理吸附测试

Table 1 Physical adsorption test of γ -Al₂O₃ and Fe-Mn/ γ -Al₂O₃

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-Mn/ γ -Al ₂ O ₃	181.08	9.77

初始时略有下降；催化剂在经过 11 h 的催化 $O_3-H_2O_2$ 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 $481 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， O_3 浓度为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，流量为 $37 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，反应时间为 10 min，空速为 6 h^{-1} ， H_2O_2 的投加量为 $211 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，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 H_2O_2 起协同作用。

3 结论

1) 实验研究了 O_3 氧化、催化 H_2O_2 氧化、催化 O_3 氧化和催化 $O_3-H_2O_2$ 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： O_3 氧化 < 催化 H_2O_2 氧化法 < 催化 O_3 氧化 < 催化 $O_3-H_2O_2$ 氧化。

2) 在催化 $O_3-H_2O_2$ 复合氧化体系中，反应温度为室温，初始 pH=6.7， O_3 投加量为 $481 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， O_3 浓度为 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，流量为 $37 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，反应时间为 10 min，空速为 6 h^{-1} ， H_2O_2 投加量为 $211 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，初始间甲酚浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在 Fe-Mn/ γ - Al_2O_3 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 O_3 氧化高 22.3%。协同因子 $AF=1.17 > 1$ ，说明催化 $O_3-H_2O_2$ 联用氧化技术具有协同效果。

3) 催化 $O_3-H_2O_2$ 协同氧化的最终产物可将其余 3 种氧化技术中间产生的持久性难降解有机物裂解开环，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

- [1] 樊芳, 刘新民. 厌氧流化床微生物燃料电池处理间甲酚废水及产电性能研究[J]. 可再生能源, 2018, 36(6): 828-835.
- [2] 于晨阳, 毛缙. 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 - Fe_2O_3/γ - Al_2O_3 catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of m-cresol[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

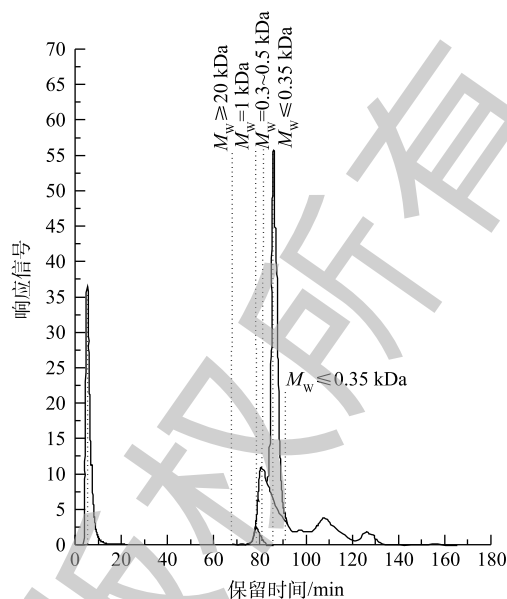


图 14 催化 $O_3-H_2O_2$ 降解间甲酚出水的 LC-OCD 分析谱图

Fig. 14 LC-OCD chromatograms of catalytic $O_3-H_2O_2$ oxidation

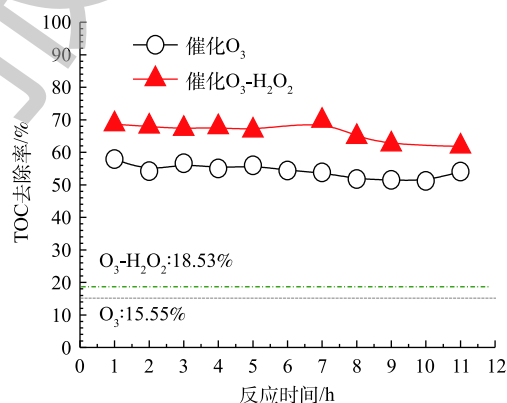


图 15 催化剂稳定性评价

Fig. 15 Stability evaluation of catalyst

- 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, 卫皇翌, 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.

- [20] 王赟, 金伟, 徐祖信, 等. 臭氧氧化有机物反应速率常数的研究[J]. *绿色科技*, 2016(2): 80-83.
- [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, 卫皇墨, 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/ γ -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

Abstract In order to improve the degradation efficiency of ozone oxidation for refractory organic pollutants, a method of introducing H₂O₂ into the catalytic ozone oxidation system is used to establish a catalytic O₃-H₂O₂ combined oxidation system, so that O₃ and H₂O₂ 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 co-oxidation 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/ γ -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 O₃ 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