

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.01.004

CH-Al-Cu整体式催化剂催化臭氧氧化环己酮肟废水

盛丹娜^{1,2}, 孙景彤^{1,2}, 邹金儒^{1,2}, 耿男男^{1,2}, 刘永泽^{1,2}

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院 水体污染源控制技术北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 北京林业大学环境科学与工程学院 污染水体源控制与生态修复技术北京市高等学校工程研究中心, 北京 100083)

摘要: 整体式催化剂的制备及其持续运行性能是催化臭氧氧化应用的关键问题。采用蜂窝陶瓷(CH)作为载体、以 γ - Al_2O_3 为涂层材料、以铜(Cu)为活性组分制备了CH-Al-Cu整体式催化剂,并调控工艺运行参数对其在连续流催化臭氧氧化过程中的性能进行了评价。催化剂表征结果显示, γ - Al_2O_3 涂层使催化剂的比表面积从 $2.478\text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $21.657\text{ m}^2/\text{g}$,Cu元素经过煅烧后主要以CuO形态存在于CH-Al-Cu催化剂表面,含量高达48.40%。CH-Al-Cu在连续流反应器中表现出优异的催化活性,最佳工艺操作参数:进气臭氧浓度为 18.6 mg/L 、HRT为 35 min 、催化剂填充在底部且布设2层(40 g),在此条件下对环己酮肟的去除率达95.3%,COD去除率为39.3%,是单独臭氧氧化的3.2倍,催化氧化体系的O/C为1.1,可大大降低臭氧消耗成本。CH-Al-Cu催化剂能够促进臭氧传质和强化 $\cdot\text{OH}$ 产生,且具备良好的循环稳定性和耐磨性。

关键词: 催化臭氧氧化; 整体式催化剂; 连续流; 环己酮肟; 催化剂填充位置; $\cdot\text{OH}$

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)01-0025-07

Efficiency of Cyclohexanone Oxime Wastewater Treatment by Honeycomb CH-Al-Cu Monolithic Continuous Catalytic Ozonation Process

SHENG Dan-na^{1,2}, SUN Jing-tong^{1,2}, ZOU Jin-ru^{1,2}, GENG Nan-nan^{1,2}, LIU Yong-ze^{1,2}

(1. Beijing Key Lab for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Engineering Research Center for Water Pollution Source Control & Eco-remediation, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The current situation of integral catalysts preparation and their continuous operational effectiveness are critical aspects in catalytic ozonation applications. The monolithic CH-Al-Cu catalyst was prepared using honeycomb ceramic (CH) as catalyst carrier, γ - Al_2O_3 as coating material, and copper (Cu) as active component. The performance of CH-Al-Cu catalyst in continuous flow catalytic ozonation process was evaluated by adjusting operating parameters. The results of catalyst characterization showed that γ - Al_2O_3 coating increased the specific surface area of the catalyst from $2.478\text{ m}^2/\text{g}$ to $21.657\text{ m}^2/\text{g}$, and the Cu element in CH-Al-Cu catalyst existed on the surface mainly in the form of CuO after calcination, where Cu content was as high as 48.40%. CH-Al-Cu showed excellent catalytic ozonation

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070014)

通信作者: 刘永泽 E-mail: liuyongze@bjfu.edu.cn

activity in the continuous flow reactor. The optimal operating parameters were 18.6 mg/L of ozone concentration, 35 min of HRT, and the best laying position of catalyst was set at the bottom with 2 layers (40 g). Under these conditions, the removal rate of cyclohexanone oxime reached 95.3%, the removal rate of COD was 39.3%, which was 3.2 times that of ozone alone. The O/C of catalytic oxidation system was 1.1, which could greatly reduce the cost of ozone consumption. CH-Al-Cu catalyst can promote ozone mass transfer and strengthen $\cdot\text{OH}$ production, and has good cycle stability and wear resistance.

Key words: catalytic ozonation; integral catalyst; continuous flow; cyclohexanone oxime; catalyst laying position; $\cdot\text{OH}$

己内酰胺是一种重要的化学纤维原料和有机化工产品,但在其生产过程中会产生大量难降解有机废水,含有环己酮肟、甲苯、环己烷等成分^[1]。目前该废水主要采用A/O法^[2]处理,然而环己酮肟等难降解有机物尚不能被有效去除,需进行深度处理才能达到排放标准。非均相催化臭氧氧化技术在去除难降解有机物方面表现出显著的优势^[3]。目前,非均相催化臭氧氧化的研究大多集中在粉末和颗粒状的催化剂上,其活性组分的可变价态金属和表面羟基等表面活性位点可以诱导臭氧分解产生高活性物种,从而增强污染物的降解。但在实际工程应用中存在回收困难、潜在浪费和床层扩散阻力大的挑战。蜂窝陶瓷(CH)整体式催化剂具有相互平行、规则的直通孔道,这使其具有床层压力降较低、传质强及拆卸方便等特点,其催化组分以超薄涂层的形式涂覆于孔道内壁,结合了载体所具有的高强度和活性组分催化活性的优点。此外,许多研究采用序批式实验来评估催化性能^[4],这与实际应用中连续流模式的处理效果不一致。故实际非均相催化臭氧氧化应该着重于整体催化剂和连续流操作模式,但这方面的研究是目前局限。

为此,以蜂窝陶瓷为整体式催化剂载体,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为涂层,以铜(Cu)为活性组分,制备了CH-Al-Cu整体式臭氧催化剂,并通过连续流运行考察了其催化臭氧氧化环己酮肟的性能。首先,对制备的整体式催化剂进行表征,随后对催化臭氧氧化过程的操作参数进行优化,最后对CH-Al-Cu的循环稳定性及耐磨性进行评价。该研究对催化臭氧氧化技术在实际废水处理中的应用具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料及试剂

制备催化剂所用的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 购自上海麦

克林生化有限公司;蜂窝陶瓷购自苏州国宏泰环保科技有限公司,截面直径为5 cm、高为2.2 cm,单块质量为20 g,蜂窝孔通透一致,单个孔径为2 mm,孔隙率为40%;纳米氧化铝溶胶粉(JHALH-15)购自德州晶火科技玻璃有限公司;其他检测所用试剂如乙醇、碘化钾、硝酸、氢氧化钠、靛蓝二磺酸钠、阿特拉津(ATZ)和叔丁醇购自中国医药集团。

实验用水采用环己酮肟(纯度为98%)配制而成。调研发现工业己内酰胺废水的生物段出水COD一般为150~200 mg/L,因此控制模拟用水的环己酮肟浓度为50 mg/L、COD为165~170 mg/L。

1.2 CH-Al-Cu 催化剂制备方法

催化剂采用预处理、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂覆、活性组分负载的方法制备:将CH浸渍在0.1 mol/L的硝酸中,清水冲洗并干燥;随后将预处理后的CH浸入纳米氧化铝溶胶后干燥煅烧得到CH-Al催化剂;最后将CH-Al催化剂浸渍在不同浓度 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 前驱液中,取出干燥后在马福炉中以550 °C煅烧3 h得到CH-Al-Cu整体式催化剂。

1.3 连续流催化氧化实验

采用如图1所示的连续流催化臭氧氧化装置,它由臭氧生成、催化臭氧氧化和残余臭氧气体吸收三个单元组成。臭氧接触反应器高为60 cm,直径为5.5 cm,有效容积为1.2 L。臭氧由青岛国林臭氧发生器制备,混合的 O_3/O_2 气体从反应器底部通过气体分布器以0.25 L/min的流速扩散,采用德国GM-6000-OEM型臭氧分析仪连续监测臭氧浓度,反应过程中残余臭氧被过量KI溶液吸收。同时环己酮肟废水从反应器底部进入,从上部出口排出,通过蠕动泵调节流速来控制水力停留时间(HRT)。催化剂填充位置设置在曝气口上方2、12、22、32 cm处。实验开始前溶液以稳定的速率流动,随后打开

预热的臭氧发生器进行曝气,每隔一段时间采集出水水样,用高纯氮气快速吹脱残余 O_3 ,然后用 $0.22\ \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯膜过滤进行分析。需要注意的是,连续流反应过程中,在反应开始的前 20 min 出水污染物浓度逐渐降低,之后趋于稳定。研究中依据稳定后的污染物去除效率来考察催化性能,采用单因素控制变量法,每组连续流实验运行一次。

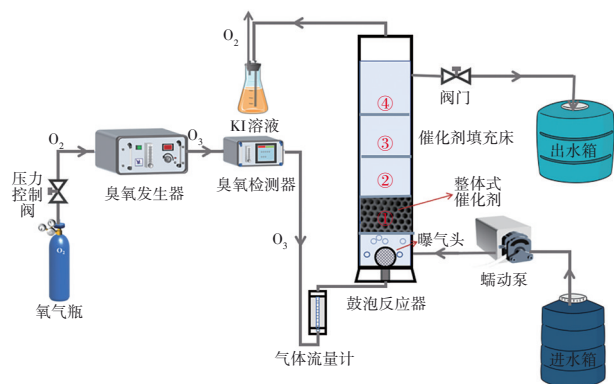


图1 连续流实验装置

Fig.1 Continuous flow experimental device

1.4 分析方法

采用靛蓝二磺酸钠分光光度法^[5]测定液相臭氧浓度,采用 Agilent-1100 高效液相色谱仪(HPLC)检测环己酮肟和阿特拉津浓度,Cu 离子浓度采用原子吸收光谱仪(Spectra-220, VARIAN)进行检测。其中,环己酮肟的检测条件如下:检测波长为 210 nm,流动相为甲醇:水=65:35,柱温为 30 °C,流速为 0.8 mL/min,保留时间为 8 min;ATZ 的检测条件如下:检测波长为 222 nm,流动相为甲醇:水=70:30,柱温为 30 °C,流速为 0.5 mL/min,保留时间为 3.56 min。

臭氧利用效率(OUE)采用公式(1)计算:

$$\text{OUE} = \frac{\int_0^t [Q_{O_3}([O_3]_{\text{in}} - [O_3]_{\text{out}}) - V[O_3]_{\text{diss}}] dt}{\int_0^t Q_{O_3} \cdot [O_3]_{\text{in}} dt} \quad (1)$$

式中: $[O_3]_{\text{in}}$ 、 $[O_3]_{\text{out}}$ 、 $[O_3]_{\text{diss}}$ 分别为入口、出口和溶液中的 O_3 浓度,mg/L; Q_{O_3} 为气体流速,L/min; V 为反应体积,L; t 为取样时间,min。

$O_3/\text{COD}(O/C)$ 即去除单位 COD 所需臭氧量(质量比),其反映了工艺的运行效率,计算公式为:

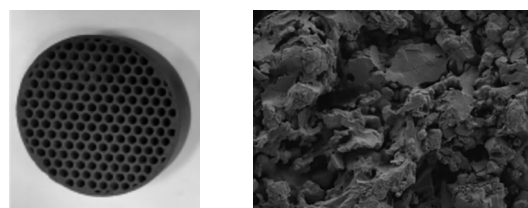
$$O/C = \frac{R_u \int_0^t v C_T dt}{V(C_0 - C_t)} \quad (2)$$

式中: R_u 为臭氧利用率; C_T 为进气臭氧浓度,mg/L; v 为气体流速, m^3/s ; V 为液体体积, m^3 ; C_0 和 C_t 分别为初始与反应结束时废水的 COD 浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 CH-Al-Cu 催化剂结构特征

CH-Al-Cu 催化剂(20 g)整体上呈蜂窝状(见图 2)。SEM 分析显示,经硝酸预处理的蜂窝陶瓷表面比较粗糙;涂覆 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后其表面变得致密光滑,某些位置可能因为高温焙烧而在涂层表面产生了少许裂痕;负载 Cu 活性组分的 CH-Al-Cu 表面存在大量无规则小颗粒晶体,尺寸为 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$,且与载体结合紧密。



a. 整体形貌

b. CH

c. CH-Al

d. CH-Al-Cu

图2 CH-Al-Cu 催化剂形貌以及不同材料的 SEM 图像
Fig.2 Morphology of CH-Al-Cu catalyst and SEM images of different materials

元素分析(EDS)结果显示,CH-Al 中 C、O、Al、Si 的含量分别为 6.84%、40.80%、44.76%、7.60%,主要元素为 Al 和 O,说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成功负载;而在 CH-Al-Cu 中 C、O、Al、Si 元素的含量分别为 5.18%、21.88%、21.73% 和 2.18%,还检测到含量高达 48.40% 的 Cu 元素,表明 Cu 已成功负载。X 射线衍射谱图(XRD)显示,CH 和 CH-Al 的衍射峰属于堇青石,分别位于 2θ 为 21.8° 、 26.3° 、 29.5° 、 38.6° 和 54.3° 处,与 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (PDF#89-1487)相匹配。经改性后,CH-Al-Cu 在 2θ 为 35.7° 、 38.8° 、 49.0° 、 61.9° 、 66.4° 和 68.1° 处观察到衍射峰,与 CuO (PDF#89-2529)相匹配,证实了 Cu 在载体材料上成功负载,且铜活性组分以 CuO 的形式存在。

经 BET 测定,CH、CH-Al 和 CH-Al-Cu 均具有

纳米级孔径,分别为0.721、6.135和5.441 nm。经 γ - Al_2O_3 涂层改性后孔径结构发生了从微孔向介孔的转变。 CuO 的负载使得CH-Al-Cu的孔径减小,这可能是由于 CuO 纳米颗粒在负载过程中使得催化剂表面的一些小孔被堵塞^[6],增加了孔壁厚度。CH-Al和CH-Al-Cu催化剂的比表面积分别高达19.325和21.657 m^2/g ,是CH载体(2.478 m^2/g)的8倍左右。

2.2 催化臭氧氧化体系工艺参数的影响及优化

2.2.1 臭氧浓度的影响

设置进气臭氧浓度分别为8.4、13.5、18.6和22.8 mg/L ,填充1层CH-Al-Cu催化剂(20 g)于距曝气头12 cm的床层处,设置HRT为25 min,对环己酮肟的去除效果如图3所示。当臭氧浓度为8.4 mg/L 时,环己酮肟去除率为37.7%。随着臭氧浓度的增加,环己酮肟去除率逐渐提升,在13.5、18.6 mg/L 的进气臭氧浓度下分别提高到51.6%和77.3%。臭氧投加浓度的提高增加了水中溶解臭氧量(由0.676 mg 增加到0.991和1.189 mg),催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 也逐渐增加,提高了对污染物的去除效果。当进气臭氧浓度继续升高到22.8 mg/L 时,去除率为78.2%,与臭氧浓度为18.6 mg/L 相比,环己酮肟去除率仅提高了不到1%,去除效果增加并不明显,这可能是由于受气液传质影响,气态臭氧溶入液相过程成为限速步骤^[7],过剩臭氧随尾气排出(溶解臭氧量为1.207 mg),造成能耗与处理成本增加。故确定最佳臭氧浓度为18.6 mg/L 。

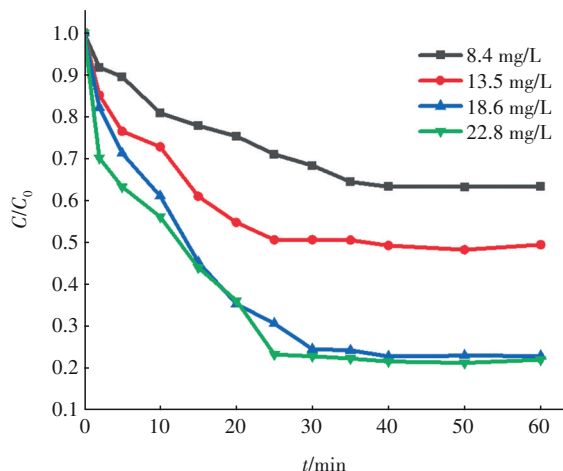


图3 不同臭氧浓度下CH-Al-Cu催化降解环己酮肟的效果

Fig.3 Efficiencies of cyclohexanone oxime ozonation by CH-Al-Cu catalyst at different ozone concentrations

2.2.2 HRT的影响

通过控制蠕动泵转速,设置HRT分别为15、25、35和45 min,探究其对连续流CH-Al-Cu催化臭氧氧化环己酮肟效能的影响,结果见图4。在臭氧浓度为18.6 mg/L 的条件下,当HRT从15 min增加到25和35 min时,环己酮肟去除率由45.4%分别提升到59.3%和74.8%,延长HRT促进了臭氧与污染物之间的接触和反应,强化了对污染物的降解^[8]。但当HRT进一步增加到45 min时,环己酮肟去除率的增幅降低,与HRT为35 min相比,去除率只提升了2.3%。其原因可能是由于随着HRT的增加,水中易降解有机物浓度降低,催化氧化速率增加缓慢。随着停留时间从15 min延长到45 min,臭氧利用率不断升高,分别为81.7%、84.6%、88.4%和89.2%,这说明延长HRT增加了污染物与臭氧的接触时间,提高了臭氧的传质效率与臭氧利用率^[9]。综合考虑处理效果和经济性,确定最佳HRT为35 min。

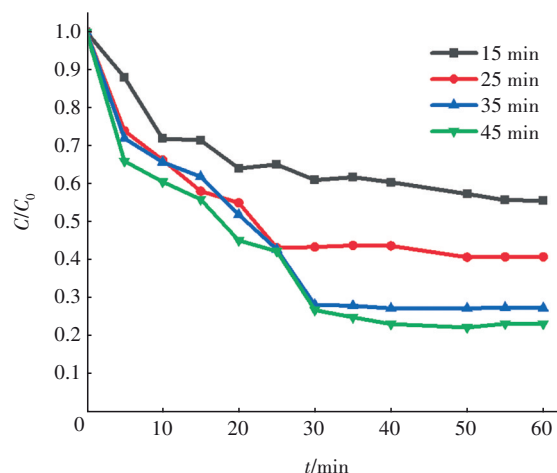


图4 不同HRT下对环己酮肟的去除效果

Fig.4 Cyclohexanone oxime removal by catalytic ozonation process at different HRTs

2.2.3 催化剂填充位置的影响

合适的填充位置可以确保水流与催化剂充分接触,提高反应效率,从而更有效地去除污染物,同时可以减少反应器内的死角和流动不均匀现象,有利于维持反应器的运行稳定性和提高处理效率。CH-Al-Cu催化剂可以填充在4个不同位置,即底部距离曝气口上方分别为2、12、22、32 cm处。在臭氧浓度为18.6 mg/L 、HRT为35 min的条件下,当催化剂填充在最底部时,催化降解环己酮肟的效果最好,去除率为95.3%;当设置在其他三个位置时,环

己酮肟去除率分别为91.1%、82.9%和78.6%。以上4种填充方式的臭氧利用效率分别为89.7%、85.9%、80.1%和78.3%,可见催化剂床填充位置越高,其臭氧利用效率越低。这可能是由于底部的催化剂接触到的臭氧最多,提高了 O_3 传质效率,加快了 O_3 分解为 $\cdot OH$ 的速度^[10]。

此外,采用阿特拉津作为 $\cdot OH$ 探针,以其去除效率来间接表示 $\cdot OH$ 的产出量^[11],结果如图5所示。可见,当将CH-Al-Cu催化剂置于催化剂床底部时,对阿特拉津的去除效率最高,即生成的 $\cdot OH$ 量最多。以上结果表明,催化剂床设置在反应器底部最有利于臭氧传质,促进 $\cdot OH$ 的生成。

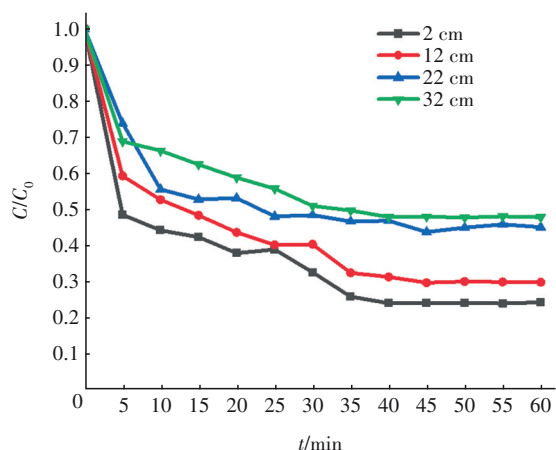


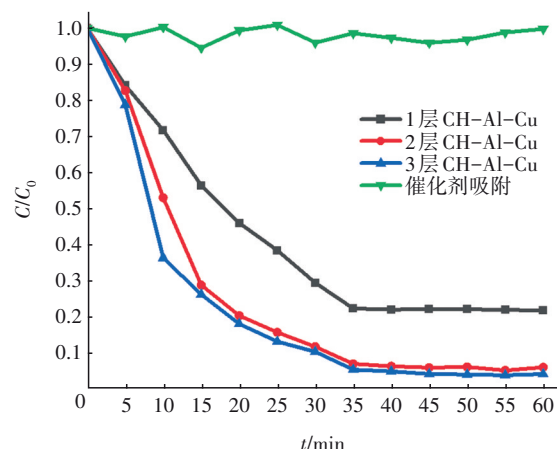
图5 不同填充层下臭氧氧化降解阿特拉津的效果

Fig.5 ATZ removal by CH-Al-Cu catalytic ozonation at different catalyst positions

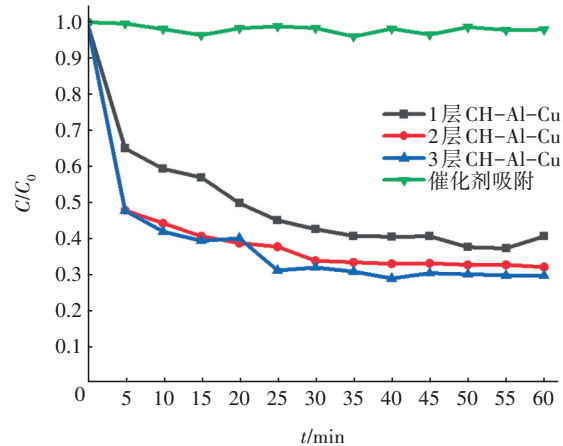
2.2.4 催化剂投量的影响

在臭氧浓度为18.6 mg/L、HRT为35 min的条件下,将不同数量的CH-Al-Cu填充在最底部,探究催化剂投加量(以层计,分别为1、2和3层)对环己酮肟去除率和 $\cdot OH$ 生成的影响,同时探究无臭氧投加时催化剂对环己酮肟与阿特拉津的吸附去除贡献,结果见图6。CH-Al-Cu催化剂对环己酮肟的吸附微乎其微,仅为1.3%左右,对阿特拉津也无明显吸附作用,即单纯物理吸附对催化臭氧氧化体系中污染物的去除贡献可忽略不计。而填充1层(20 g)、2层(40 g)和3层(60 g)催化剂时,对环己酮肟的去除率分别为78.3%、95.3%和96.6%,指示 $\cdot OH$ 产量的ATZ去除率分别为63.1%、68.4%和69.2%。这说明随着催化剂填充量的增加,污染物去除率提高、 $\cdot OH$ 产量增加。这可以解释为,CH-Al-Cu催化剂投量的增加提高了气液固三相之间的接触面积,增

强了溶液和催化剂表面的反应,为催化臭氧氧化提供了更多的活性位点,强化了 $\cdot OH$ 的产生和污染物的降解^[12-13]。但催化剂投加量从40 g增加到60 g时环己酮肟去除率仅提高了1.3%,说明催化活性位点已不是限制因素。因此,CH-Al-Cu催化剂最佳投量为2层(40 g)。



a. 环己酮肟去除效果



b. 阿特拉津去除效果

图6 不同催化剂填充量下臭氧氧化去除环己酮肟和阿特拉津的效果

Fig.6 Cyclohexanone oxime and ATZ removal efficiencies by catalytic ozonation using CF-Al-Cu catalyst located with different layers

2.3 催化剂的稳定性

鼓泡塔反应装置中设置2层催化剂,在臭氧浓度为18.6 mg/L、HRT为35 min的条件下进行重复利用,即每次循环后将催化剂洗涤、干燥,并在下一次循环中重复使用。结果表明,在4次循环使用中,环己酮肟的去除效果基本保持稳定,连续流运行60 min后,去除率分别为96.3%、94.7%、95.9%和

93.5%。同时,后续进行了150 min的连续流实验,也证实了CH-Al-Cu催化剂具备良好的稳定性,未来将在实际废水背景下进行中试研究,通过长时间运行来进一步评价催化剂的稳定性。

同时探究了催化剂体系中的金属离子溶出情况,反应60 min后,4次循环出水中的Cu离子浸出浓度分别为1.365、0.963、1.023和0.829 mg/L,未超过《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)要求。将CH-Al-Cu催化剂置于锥形瓶内用水浸没并封口,放置于摇床内,当转速增大至100 r/min时,其损失率仅为1.02%,属于轻度磨损,表明所制备的CH-Al-Cu催化剂具备良好的耐磨损性能。

2.4 催化臭氧氧化去除COD效果及经济评估

在最优工艺参数下探究CH-Al-Cu对50 mg/L环己酮肟废水中COD的去除效果。反应达到稳定状态之后,单独臭氧氧化对COD的去除率仅为12.3%,而CH-Al-Cu催化臭氧体系的COD去除率为39.3%,是单独臭氧氧化的3.2倍。

CH-Al-Cu催化臭氧氧化体系的COD由267 mg/L降至162 mg/L,计算得到O/C为1.1;单独臭氧氧化的COD降至234 mg/L,O/C为2.9。O/C值越小,臭氧工艺成本相对越低,故采用O/C进行整体式催化剂的性能及经济评估。同时,选取采用不同催化剂的催化臭氧氧化工业废水处理工程实例进行比较,结果见表1。可见,CH-Al-Cu催化剂去除单位COD所需臭氧量低于其他实际工程中所使用的粉末或颗粒状催化剂,说明其在具有优良催化特性的同时,还降低了臭氧生产成本,更有利于应用。

表1 非均相催化氧化在实际工业废水处理中的应用

Tab.1 Engineering application of heterogeneous catalytic oxidation in practical industrial wastewater

项目	去除COD/ mg	臭氧量/ (mg·min ⁻¹)	时间/ min	催化剂种类	O/C
环己酮肟废水	136.5	4.25	35	CH-Al-Cu	1.1
煤化工高盐废水 ^[14]	103.9	5.00	90	Fe-Mn/Al ₂ O ₃	4.3
重油炼制废水 ^[15]	30.8	0.75	60	FAC(铁基活性炭)	1.5
工业园区印染废水 ^[16]	237.5	5.54	60	Mn/沸石	1.4
化工企业染料废水 ^[17]	200.2	13.32	30	Mn-Cu-Ce/AC	2.0
再生造纸废水 ^[18]	178.0	15.30	30	Mn/海泡石	2.6

3 结论

① 采用浸渍涂层法成功制备了CH-Al-Cu蜂

窝整体式催化剂, γ -Al₂O₃的涂覆增大了催化剂载体的比表面积,CH-Al-Cu催化剂中的Cu元素主要以CuO形态存在于催化剂表面,含量高达48.40%。

② CH-Al-Cu催化体系的最佳臭氧浓度为18.6 mg/L,HRT为35 min,在反应器底部床层填充2层催化剂(40 g),此时对环己酮肟的去除率可达95.3%,催化体系对臭氧传质和·OH产生有较好的促进作用。

③ 催化剂具备良好的稳定性及耐磨损性能,在催化剂的4次循环使用中,对环己酮肟的去除率均达到90%以上,在100 r/min的摇床转速下,催化剂仅损失1.02%,可满足实际工程应用要求。

④ 采用连续流处理含环己酮肟废水时,CH-Al-Cu催化臭氧氧化体系对COD的去除率达39.3%,为单独臭氧体系的3.2倍,O/C为1.1,低于其他实际工程中所使用的粉末或颗粒状臭氧催化剂,降低了臭氧消耗。

参考文献:

- [1] 商欢涛,叶露阳,邓丽军,等.己内酰胺生产废水处理研究[J].化工设计通讯,2019,45(9):153-154.
SHANG Huantao, YE Luyang, DENG Lijun, et al. Study on the treatment of caprolactam production wastewater [J]. Chemical Engineering Design Communication, 2019, 45(9): 153-154 (in Chinese).
- [2] 吴成强,熊珺莹,沈奇杰.深度水解/MBR工艺用于处理高浓度己内酰胺废水[J].中国给水排水,2019,35(4):93-95.
WU Chengqiang, XIONG Junying, SHEN Qijie. Application of deep hydrolytic acidification/MBR process to treat caprolactam wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35 (4): 93-95 (in Chinese).
- [3] ISSAKA E, AMUDARKO J, YAKUBU S, et al. Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants: a review [J]. Chemosphere, 2022, 289: 133208.
- [4] SAEID S, TOLVANEN P, KUMAR N, et al. Advanced oxidation process for the removal of ibuprofen from aqueous solution: a non-catalytic and catalytic ozonation study in a semi-batch reactor [J]. Applied Catalysis B—Environmental, 2018, 230: 77-90.
- [5] 刘永泽.高级氧化过程中OH·和SO₄^{·-}定量分析及溴代副产物生成规律研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大

- 学, 2015.
- LIU Yongze. Research on $\text{OH}\cdot$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ Quantitative Determination and Brominated Byproducts Formation in Advanced Oxidation Processes [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [6] CAO Q, LOU F Y, LIU N, *et al.* Continuous catalytic ozonation of antibiotics using Mn and Cu oxides on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pellets in a micropacked bed reactor [J]. ACS ES&T Water, 2021, 1(8): 1911–1920.
- [7] CHEN K C, DAVIES S H, MASTEN S J. Mass transfer of ozone in it hybrid ozonation-membrane system [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2007, 10(2): 287–296.
- [8] DAI Q Z, WANG J Y, YU J, *et al.* Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO_2 nanometer catalyst particles [J]. Applied Catalysis B—Environmental, 2014, 144: 686–693.
- [9] WANG S, ZHU G W, YU Z C, *et al.* Mineralization of petrochemical wastewater after biological treatment by ozonation catalyzed with divalent iron tartaric acid chelate [J]. Water Science and Technology, 2020, 81(10): 2211–2220.
- [10] AN W H, LI X F, MA J T, *et al.* Advanced treatment of industrial wastewater by ozonation with iron-based monolithic catalyst packing: from mechanism to application [J]. Water Research, 2023, 235: 119860.
- [11] YANG Y, LU X L, JIANG J, *et al.* Degradation of sulfamethoxazole by UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{persulfate}$ (PDS): formation of oxidation products and effect of bicarbonate [J]. Water Research, 2017, 118: 196–207.
- [12] SUN W Q, SUN Y J, ZHU H, *et al.* Catalytic activity and evaluation of Fe-Mn@Bt for ozonizing coal chemical biochemical tail water [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 239: 116524.
- [13] 沈方方, 刘永泽, 马军, 等. 非均相催化剂催化臭氧产生 $\cdot\text{OH}$ 性能评价体系构建[J]. 中国给水排水, 2023, 39(13): 25–31.
- SHEN Fangfang, LIU Yongze, MA Jun, *et al.* Development and application of evaluation method for hydroxyl radical formation during heterogeneous catalytic ozonation [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(13): 25–31 (in Chinese).
- [14] 王吉坤, 陈贵锋, 李阳, 等. 臭氧催化氧化去除煤化工高盐废水难降解有机物工艺研究[J]. 煤化工, 2021, 49(3): 81–85.
- WANG Jikun, CHEN Guifeng, LI Yang, *et al.* Study on removal of refractory organics from high salt wastewater of coal chemical industry by ozone catalytic oxidation [J]. Coal Chemical Industry, 2021, 49(3): 81–85 (in Chinese).
- [15] CHEN C, CHEN H, GUO X, *et al.* Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 2782–2791.
- [16] 耿翠玉, 周俊强, 赵爱雪, 等. O_3 催化氧化技术深度处理工业园区印染废水[J]. 广东化工, 2022, 49(1): 150–153.
- GENG Cuiyu, ZHOU Junqiang, ZHAO Aixue, *et al.* Advanced treatment of dyeing wastewater in industrial parks by O_3 catalytic oxidation technology [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(1): 150–153 (in Chinese).
- [17] 张瀚文, 谢婧怡, 李苗苗, 等. Mn-Cu-Ce复合催化剂高效催化臭氧氧化深度处理印染废水[J]. 天津科技大学学报, 2021, 36(5): 48–53, 74.
- ZHANG Hanwen, XIE Jingyi, LI Miaomiao, *et al.* Advanced treatment of dye wastewater by Mn/Cu/Ce composite catalyst with high efficient ozone catalytic oxidation [J]. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2021, 36(5): 48–53, 74 (in Chinese).
- [18] CHENG Z, YANG R, WANG Y. Mn/sepiolite as the heterogeneous ozonation catalysts applied to the advanced treatment of regenerated-papermaking wastewater [J]. Water Science and Technology, 2017, 75(5): 1025–1033.
-
- 作者简介: 盛丹娜(2000–), 女, 山东德州人, 硕士研究生, 主要研究方向为非均相催化臭氧氧化污水深度处理技术。
- E-mail: shengdanna0118@163.com
- 收稿日期: 2024-04-22
- 修回日期: 2024-05-08

(编辑: 李德强)