

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180102208

铝酸钴/蜂窝陶瓷催化剂的制备 及其在印染废水处理中的应用

张兰河^{1,2}, 张明爽¹, 高伟围¹, 李正¹, 贾艳萍¹, 高敏³, 凌良雄¹

(1. 东北电力大学 化学工程学院, 吉林 吉林 132012; 2. 吉林建筑大学 松辽流域水环境教育部重点实验室, 吉林 长春 130118; 3. 北京农业生物技术研究中心, 北京 100089)

摘要 为提高污水深度处理的臭氧催化氧化效率, 采用涂覆法制备铝酸钴(CoAl_2O_4)/蜂窝陶瓷(CH)催化剂, 考察涂覆次数、催化剂投加量、焙烧时间和温度等因素对催化效率的影响, 优化催化剂的制备条件; 借助X射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜和 N_2 -吸附/脱附等手段分析催化剂的结构, 通过对苯二酚的降解效果评价催化剂的催化性能, 研究催化剂的使用寿命和催化机制。结果表明: 在涂覆6次、700℃焙烧6h、Co与Al的量比为0.4:5的条件下, 铝酸钴/蜂窝陶瓷($\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$)催化剂的催化活性最高, 比表面积和孔容最大(分别达到45.47 m^2/g 、0.05 cm^3/g), 对苯二酚和化学需氧量(COD)去除率分别达到84.51%和50.60%; 制备的 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$ 催化剂晶相属于尖晶石结构, 蜂窝陶瓷涂层为海绵状结构; $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$ 催化剂使用5次以上, 仍保持较高的催化活性和稳定性, 应用前景好。

关键词 铝酸钴/蜂窝陶瓷; 催化剂; 印染废水; 催化氧化; 污水处理

中图分类号: TQ 426.64 文献标志码: A

Preparation of cobalt aluminate/ceramic honeycomb catalyst and application thereof in dye wastewater treatment

ZHANG Lanhe^{1,2}, ZHANG Mingshuang¹, GAO Weiwei¹, LI Zheng¹, JIA Yanping¹,
GAO Min³, LING Liangxiong¹

(1. College of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin, Jilin 132012, China;
2. Key Laboratory of Songliao Aquatic Environment, Ministry of Education, Jilin Jianzhu University,
Changchun, Jilin 130118, China; 3. Beijing Agro-Biotechnology Research Center, Beijing 100089, China)

Abstract In order to increase the catalytic efficiency of advanced wastewater treatment by catalytic ozonation, cobalt aluminate(CoAl_2O_4)/ceramic honeycomb (CH) catalyst was prepared by a coating method. The influence of coating times, the addition amount of catalyst, calcination time and temperature on the catalytic efficiency was investigated to optimize the preparation conditions. The structure of catalysts were analyzed by X-ray diffractometer, field emission scanning electron microscopy and N_2 -adsorption and desorption. The catalytic performance and mechanisms were evaluated by catalytic ozonation of hydroquinone. The results show that the catalytic efficiency of $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$ is the highest under the conditions of coating for 6 times, calcination temperature of 700℃, calcination time of 6 h and molar ratio of Co to Al of 0.4:5. The specific surface area and pore volume are the highest and reach 45.47 m^2/g and 0.05 cm^3/g , respectively. Removal rate of hydroquinone is 84.51% and removal rate of COD is 50.60%. The prepared catalysts belong to the spinel structure and the coating has a sponge-like structure. The catalysts maintain high catalytic activity and stability after repeated use for more than 5 times. Therefore, the application is promising.

Keywords cobalt aluminate/ceramic honeycomb catalyst; catalyst; dye wastewater; catalytic ozonation; wastewater treatment

收稿日期: 2018-01-10 修回日期: 2018-11-08

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20180201016SF, 20180101309JC, 20180101079JC, 20170519013JH)

第一作者: 张兰河(1971—), 男, 教授, 博士。主要研究方向为水处理理论与工艺的研究。E-mail: zhanglanhe@163.com。

臭氧氧化技术在污水深度处理中广泛使用,单独臭氧氧化的臭氧利用率和有机物去除率较低,运行不稳定^[1-2]。非均相臭氧催化氧化克服了单独臭氧氧化的缺点,提高了难降解有机污染物的去除率,其中催化剂在臭氧催化氧化过程中起着关键作用^[3-4]。催化剂的制备方法主要包括溶胶-凝胶法、共沉淀法、浸渍法和涂覆法等,其中涂覆法因工艺简单、成本低、催化剂成分稳定等优点被广泛应用。

催化剂主要由金属或金属氧化物组成^[5],制备催化剂的影响因素较多,如催化剂种类、表面特性、活性组分添加量、焙烧时间和焙烧温度等^[6-8]。金属钴(Co)是一种重要的催化剂活性组成成分,常见化合价有+2价和+3价,具有催化效率高、稳定性好等优点^[9]。将金属或金属氧化物活性组分负载于催化剂载体上可延长催化剂的使用寿命,同时提高污染物的去除率。采用钴氧化物(CoO_x)改性二氧化钛(TiO_2)催化剂进行优化试验发现,过高或过低的温度均会影响催化剂的强度和活性,在300~400℃焙烧温度下催化剂的催化性能最优^[10]。利用Ni/ Al_2O_3 - CeO_2 处理废水时,当二氧化铈(CeO_2)掺杂量为10%时,催化活性最高^[11]。李冰蕊等^[12]通过研究发现, Ce^{3+} 会抑制 TiO_2 结晶,焙烧温度越高, Ce^{3+} 掺杂量对催化剂结构和活性影响越显著。蜂窝陶瓷(Ceramic Honeycomb, CH)具有强耐久性、高耐腐蚀性、高可靠性、高反复利用性、低压降等特性,作为催化剂的载体已成功用于污水处理。利用CuMn/ZrAlTi/堇青石蜂窝陶瓷催化剂处理含酚废水,当活性组分负载率为1%时,化学需氧量(COD)去除率高于94%^[13];采用蜂窝陶瓷负载金属锰(Mn)的催化剂去除硝基苯时,Mn的负载量越大,越有利于硝基苯的去除^[14]。影响制备蜂窝陶瓷催化剂的因素较多,如何优化工艺条件制备稳定高效的催化剂是增加催化效率的重要环节。

近年来利用臭氧氧化法处理染料废水成为研究的热点^[15-16],对苯二酚是一种重要的合成染料原料,生产过程中产生大量的对苯二酚废水^[17-18]。本文研究以对苯二酚模拟废水为目标污染物,采用涂覆法制备铝酸钴/蜂窝陶瓷($\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$)催化剂。利用正交试验优化催化剂的制备条件,考察涂覆次数、活性组分投加量、焙烧时间和温度对对苯二酚和COD去除率的影响。通过X射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)和 N_2 -吸附/脱附等手段分析催化剂的结构,探索催化剂的催化效率和使用寿命,以期对 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$ 催化剂的工业化应用奠定理论基础。

1 试验部分

1.1 试验材料

主要试剂:草酸,天津市永大化学试剂有限公司;六水合硝酸钴,天津市北方化玻购销中心;氢氧化铝,天津市大茂化学试剂厂;铝溶胶,大连斯诺化学新材料有限公司;对苯二酚,北京化工厂。以上试剂均为分析纯。

1.2 试验装置

臭氧催化氧化对苯二酚废水的工艺流程如图1所示。臭氧催化氧化反应器是一个有效容积为1.5 L的有机玻璃容器,臭氧发生器利用空气作为气源产生臭氧(流速为2 L/min),臭氧由反应器底部的曝气板通入反应器,臭氧进气质量浓度为2.5 mg/L,对苯二酚初始质量浓度为100 mg/L, pH值为7.0,温度为(293±3) K。尾气利用质量分数为2%的碘化钾溶液进行吸收。

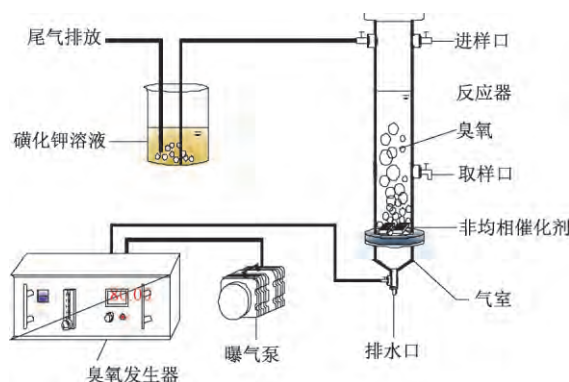


图1 臭氧催化氧化对苯二酚废水流程

Fig.1 Catalytic ozonation process of hydroquinone wastewater

1.3 催化剂的制备

采用质量分数为50%的草酸溶液对CH(尺寸为19.3 mm×19.3 mm×10 mm)进行预处理。冷凝回流,煮沸(时间为1 h),冷却后分别采用自来水和去离子水进行洗涤,直至洗涤液pH值达到7,再置于烘箱中干燥(100℃、24 h)备用。

分别称取1.973 g的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与10.000 g的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶于50 mL去离子水中搅拌1 h,再滴入5 mL铝溶胶进行混合。将预处理的CH浸渍于上述溶液1 h后取出,利用吸耳球吹脱其孔道内的残液,置于烘箱中120℃下干燥2 h,反复重复以上步骤(2、4、6次),置于马弗炉中焙烧,即制备得到 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$ 催化剂^[19]。为分析涂覆次数、活性组分投加量、焙烧时间和温度对催化效率的影响,设计4因素3水平正交试验,如表1所示。

表1 正交试验表

Tab.1 Orthogonal experiment table

水平	A 焙烧 温度/°C	B 焙烧 时间/h	C Co与Al 的量比	D 涂覆次数
1	500	2	0.2:5	2
2	600	4	0.4:5	4
3	700	6	0.6:5	6

1.4 测试方法

采用7000S/L型X射线衍射仪(日本岛津公司)分析催化剂的物相,管电流为30 mA,管电压为40 kV,扫描范围为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$,扫描速率为 $10(^{\circ})/\text{min}$,X射线源为Cu靶的 $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)。利用ASAP-2020 M型全自动比表面积和微孔分析仪(美国Micro-meritics公司)分析样品的比表面积、孔容和孔径,在温度为 110°C 的条件下将催化剂活化4 h,测定77 K下氮气的吸附/脱附曲线。采用BET(Brunauer-Emmett-Telle)方程计算催化剂的比表面积,采用BJH(Barrett-Joyner-Hallender)脱附模型计算催化剂的孔径及分布^[20]。利用XL-30型场发射扫描电镜(美国FEI公司)测定催化剂的粒径和形貌。采用WDW-50型电子拉力机(上海协强仪器科技有限公司)测试催化剂(长、宽和高分别为19.3、19.3、10 mm)的力学性能,测试速度为2 mm/min。

根据CJ/T 3028.2—1994《臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量》,采用碘量法检测气相臭氧浓度;每隔5 min从取样口取样,采用紫外分光光度法($\lambda = 288 \text{ nm}$)检测对苯二酚浓度^[21];采用5B-3BV8型多参数水质分析仪(北京连华永兴科技发展有限公司)直接测定COD浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件的优化

表2示出催化剂制备正交试验结果。可以看出,9[#]催化剂对对苯二酚去除率和COD去除率均最高,分别达到84.63%和50.39%。按照极差大小排序:涂覆次数>焙烧时间>Co与Al的量比>焙烧温度。极差的大小能够反映影响催化效率因素的大小,涂覆次数的极差最大,表明它是影响催化效率的最主要因素。为保证对苯二酚和COD均达到较高的去除率,选取 $A_3B_3C_2D_3$ 进行试验,对苯二酚去除率为84.51%,COD去除率为50.60%。由试验结果可得 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$ 的最优制备条件为:Co与Al的量比为0.4:5,涂覆6次,焙烧温度为 700°C ,焙烧时间为6 h。

表2 催化剂制备正交试验结果

Tab.2 Results of orthogonal experiment for catalyst preparation

试验号	A	B	C	D	COD 去除率/%	对苯二酚 去除率/%
1 [#]	500	2	0.2:5	2	38.69	69.74
2 [#]	600	4	0.4:5	2	41.97	70.90
3 [#]	700	6	0.6:5	2	50.38	74.76
4 [#]	600	2	0.6:5	4	44.20	79.75
5 [#]	700	4	0.2:5	4	48.07	81.87
6 [#]	500	6	0.4:5	4	52.30	81.64
7 [#]	700	2	0.4:5	6	51.61	79.12
8 [#]	600	4	0.6:5	6	49.20	81.53
9 [#]	500	6	0.2:5	6	50.39	84.63
COD 去除率	K_1	47.13	44.83	45.72	43.68	
	K_2	45.12	46.41	48.63	48.19	
	K_3	50.02	51.02	47.93	50.40	
极差	4.90	6.19	2.91	6.72		
对苯二酚 去除率	K_1	78.67	76.20	78.75	71.80	
	K_2	77.39	78.10	77.22	81.09	
	K_3	78.58	80.34	78.68	81.76	
极差	1.28	4.14	1.53	9.96		

2.2 臭氧、催化剂投加量和pH值的影响

在臭氧催化氧化过程中,臭氧(O_3)投加量与臭氧产生活性基团的数量密切相关^[22],从而影响催化效率。考察了 O_3 投加量(质量浓度分别为0、1.3、2.5、3.4、5.3 mg/L)对对苯二酚和COD去除率的影响,结果如图2所示。

从图2可以看出:当 O_3 浓度较高时,对苯二酚去除率较大,这是因为高浓度的 O_3 增强了氧化对苯二酚的能力,提高了对苯二酚和降解中间产物的去除速率;当水中 O_3 浓度低时,有机物的去除率低,主要是因为水中 O_3 浓度未达到污染物完全降解所需的浓度^[23];当 O_3 质量浓度分别为0、1.3、2.5、3.4、5.3 mg/L时, O_3 利用率分别为0、31.13%、52.36%、29.00%、18.03%。当 O_3 质量浓度为2.5 mg/L时,臭氧催化氧化体系中臭氧利用率最高,反应体系中的溶解氧迅速达到了溶解平衡状态,充足的 O_3 与对苯二酚反应,加速了对苯二酚的降解;当 O_3 质量浓度高于2.5 mg/L时, O_3 利用率快速下降,对苯二酚和COD去除率增加较小。这是由于臭氧催化氧化体系中的 O_3 质量浓度较高时,溶解氧在水中达到饱和,残余的 O_3 由尾气排出。

考察了 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$ 催化剂投加量(0、11.50、23.10、34.50、46.00 g/L)对对苯二酚和COD去除率的影响,结果如图3所示。与单独 O_3 氧化相比,当催化剂的投加量为11.50 g/L时,COD和对苯二酚去除率变化小,加入的催化剂量不能使 O_3 产生大量的 $\cdot\text{OH}$, O_3 直接氧化是降解对苯二酚主要原因;当 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CH}$ 催化剂投加量为23.10 g/L时,提高了

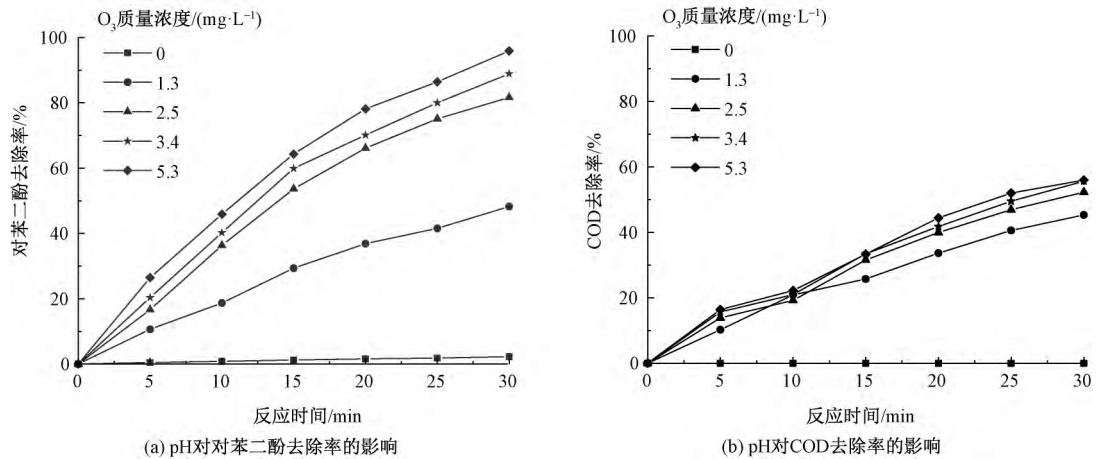


图 2 O₃ 质量浓度对对苯二酚去除率和 COD 去除率的影响

Fig.2 Influence of O₃ concentration on removal rate of hydroquinone and COD

O₃、催化剂和对苯二酚的反应空间,对苯二酚的去除率大大增加,在反应时间为 30 min 的条件下,对苯二酚去除率为 84.51%;但是,当 CoAl₂O₄/CH 催化剂投加量为 46.00 g/L 时,与 CoAl₂O₄/CH 投加量为 23.10 g/L 进行对比,对苯二酚和 COD 去除率仅提高 0.74%。这是因为过多的催化剂影响了臭氧氧化分解产生的·OH 与催化剂的有效接触面积。综合考虑,为既可获得较高的有机物去除率又可节约成本,选用 CoAl₂O₄/CH 催化剂的投加量为 23.10 g/L。

O₃ 分子在水溶液中不稳定,易被分解为 O₂⁻ 和 HO₂⁻ 等中间活性物质,溶液的初始 pH 值显著影响 HO₂⁻ 的产生^[24-26]。在水溶液碱性条件下,O₃ 易形成·OH^[27]。pH 值对 CoAl₂O₄/CH 催化剂催化臭氧氧化去除对苯二酚和 COD 的影响如图 4 所示。当 pH 值由 3.0 提高至 9.0,对苯二酚去除率由 69.50% 提高至 84.51%,COD 去除率从 39.0% 增加至 50.60%。在 pH 值较低的条件,对苯二酚的降解主要依赖于单独臭氧氧化;在 pH 值较高的条件

下,OH⁻ 可以促进 O₃ 分子分解为·OH。pH 值的提高能够促进自由基链式反应过程中·OH 的生成,因此,初始 pH 值对 CoAl₂O₄/CH 催化剂催化氧化对苯二酚和 COD 去除率的影响较大,较高 pH 值下由·OH 氧化引起的降解效率高。在碱性条件下,催化氧化对苯二酚废水,废水由无色逐渐变为浅红褐色,再转化为无色,这表明此过程中生成了醌类物质^[28]。当 pH 值高于 9.0 时,随着溶液 pH 值继续增大,对苯二酚去除率反而降低,太多的 OH⁻ 导致催化剂表面的活性位点失去活性。鉴于上述分析,选取的最佳初始 pH 值为 9.0。

2.3 催化剂的物理性能分析

催化剂的比表面积、孔径和孔容等物理性质均影响臭氧催化氧化效果。催化剂的低温 N₂-吸附/脱附等温线和粒度分布曲线(1[#]和 9[#]催化剂)如图 5 所示。

9[#]催化剂的比表面积(45.47 m²/g)高于 1[#]催化剂的比表面积(41.36 m²/g),涂覆的活性组分对

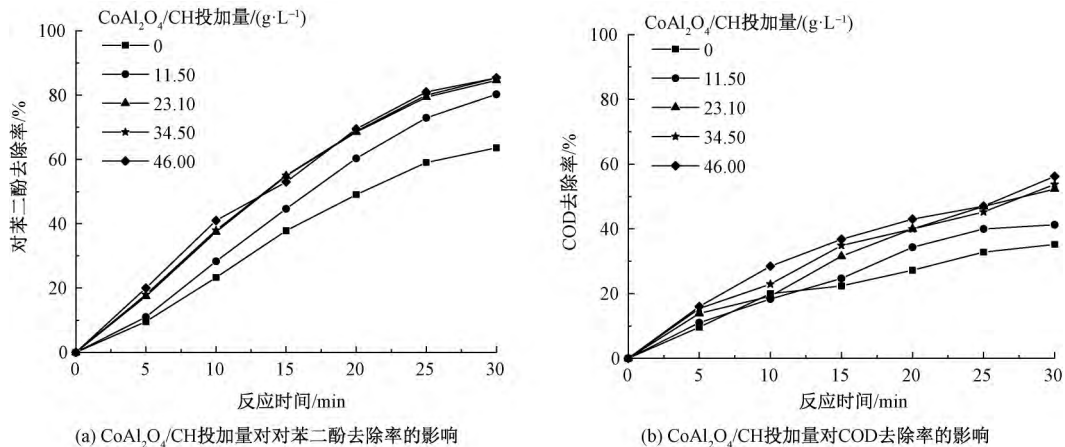


图 3 CoAl₂O₄/CH 投加量对对苯二酚去除率和 COD 去除率的影响

Fig.3 Influence of CoAl₂O₄/CH addition amount on removal rate of hydroquinone and COD

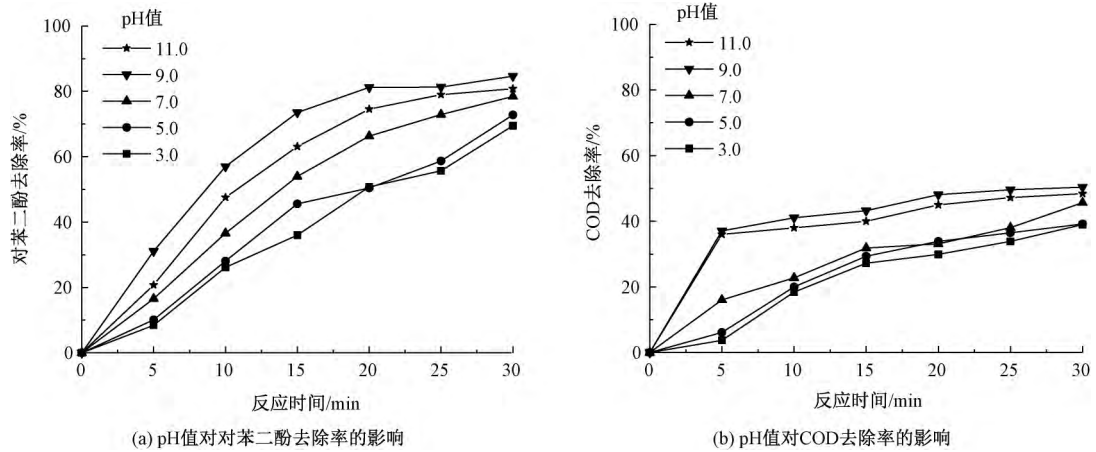


图4 pH 值对对苯二酚去除率和 COD 去除率的影响
Fig.4 Effect of pH value on removal rate of hydroquinone (a) and COD (b)

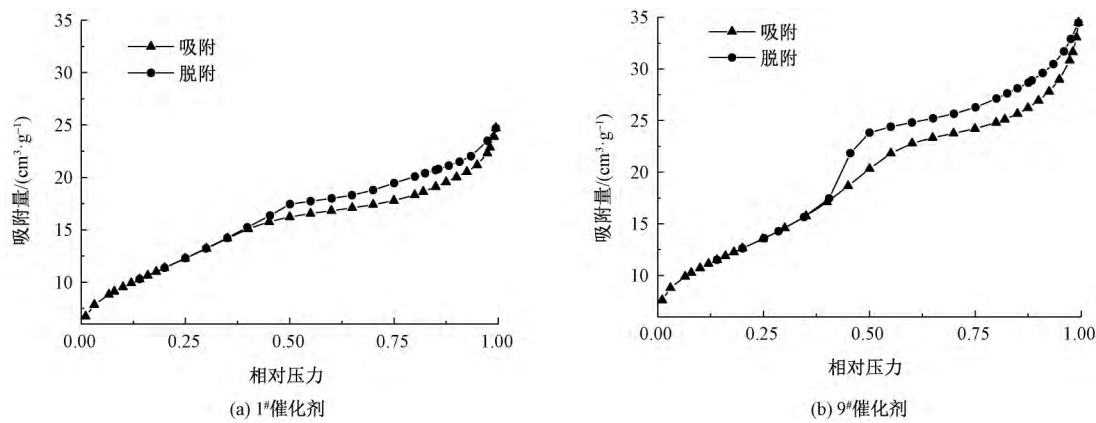


图5 1#和9#催化剂的 N₂ 吸附/脱附等温线
Fig.5 N₂ adsorption/desorption isotherms of 1# catalyst (a) and 9# catalyst (b)

CoAl₂O₄/CH 催化剂的影响较大。1#和9#催化剂的孔径分布在4.00~4.60 nm 之间,属于介孔结构,孔容分别为0.03、0.05 cm³/g。催化剂的比表面积和孔容越大,越容易将有机物吸附在其表面,从而进行有效的催化氧化反应^[29-30]。9#催化剂较1#催化剂吸附量大,孔径孔径大,可吸附更多有机物,加速臭氧催化氧化过程,催化效率更高。

1#催化剂和9#催化剂的XRD 谱图如图6所示。不同条件下制备的CoAl₂O₄/CH 催化剂的主要晶型相似,在2θ 为37.22°处均出现了非常尖锐的强峰。同时,在蜂窝陶瓷表面无其他杂质的衍射峰出现,与JCPDS no. 44-0160 保持一致,这说明制备的CoAl₂O₄ 结晶度好,属于典型的尖晶石结构(主要组分为CoAl₂O₄)。

图7 示出1#催化剂和9#催化剂的FESEM 照片。可以看出,蜂窝陶瓷表面粗糙,经焙烧后生成的活性组分均匀地附着在CH 表面。图7(a) 表明,1#催化剂表面为片层状结构;图7(b) 表明,9#催化剂的晶粒明显变小,呈现出海绵状微孔结构。这是

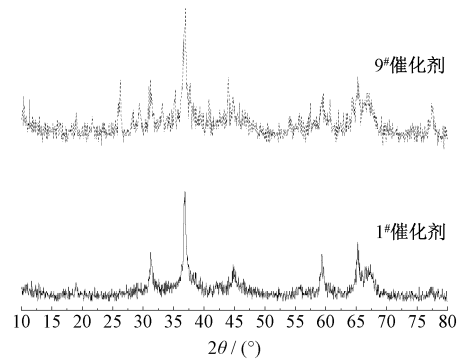


图6 1#和9#CoAl₂O₄/CH 催化剂的XRD 谱图
Fig.6 XRD patterns of 1# and 9# CoAl₂O₄/CH catalysts

因为Co(NO₃)₂·6H₂O 与Al(OH)₃ 在高温焙烧下发生物理化学反应,生成具有催化活性的化合物CoAl₂O₄。

2.4 催化剂的稳定性分析

1#催化剂和9#催化剂力学性能的变化如表3 所示。蜂窝陶瓷的最大压力和抗压强度分别为4 657 N和12.50 MPa。1#催化剂和9#催化剂的最大压力和抗压强度明显增强。这表明添加的活性组分

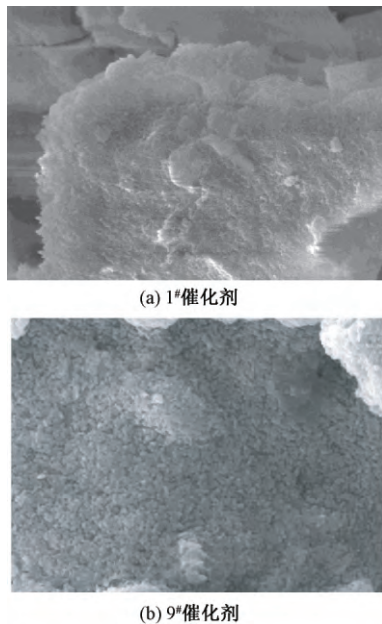


图 7 1# 催化剂和 9# 催化剂 FESEM 照片 (×20 000)

Fig.7 FESEM images of 1# catalyst (a) and 9# catalyst (b) (×20 000)

CoAl₂O₄ 与 CH 紧密结合, 催化剂的抗压强度增加。1# 催化剂和 9# 催化剂使用前后的最大压力和抗压强度无明显变化, CoAl₂O₄/CH 催化剂的抗压能力强, 易于实现工业化。

表 3 不同催化剂材料的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of different catalysts

催化剂类型	最大压力/N	抗压强度/MPa
蜂窝陶瓷	4 657	12. 50
1# 催化剂使用前	6 312	16. 49
1# 催化剂使用后	6 024	16. 17
9# 催化剂使用前	5 918	15. 89
9# 催化剂使用后	5 225	14. 11

CoAl₂O₄/CH 催化剂(9# 催化剂) 稳定性的测定结果如图 8 所示。

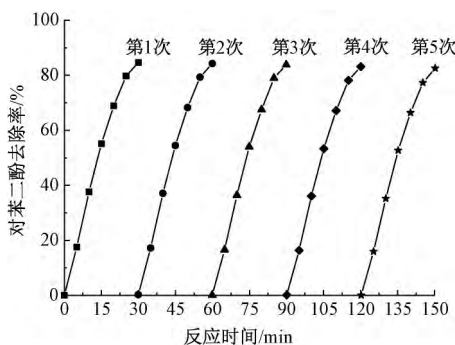


图 8 CoAl₂O₄/CH 催化剂的循环利用次数对对苯二酚去除率的影响

Fig.8 Effect of recycling utilization times of CoAl₂O₄/CH catalyst on removal rate of hydroquinone

催化剂重复使用 5 次后, 对苯二酚去除率变化较小, 这表明 CoAl₂O₄/CH 催化剂经过反复浸渍煅烧, 活性物质与 CH 结合牢固, 重复利用后催化活性未下降; 因此, CoAl₂O₄/CH 催化剂具有较高的催化活性和化学稳定性。

3 结 论

1) 采用涂覆法制备了铝酸钴/蜂窝陶瓷催化剂, 涂覆次数是影响臭氧催化氧化的最大因素。在涂覆 6 次、700 °C 焙烧 6 h、Co 与 Al 的量比为 0. 4 : 5 的条件下, 铝酸钴/蜂窝陶瓷催化剂催化活性最高, COD 和对苯二酚去除率最大, 分别达到 50. 60% 和 84. 51%。

2) 在对苯二酚初始质量浓度为 100 mg/L、pH 值为 7. 0、温度为 (293±3) K 的条件下, 随着臭氧和铝酸钴/蜂窝陶瓷催化剂投加量提高, 对苯二酚和 COD 去除率提高。当臭氧和铝酸钴/蜂窝陶瓷催化剂投加量分别高于 2. 5 mg/L 和 23. 10 g/L 时, 对苯二酚和 COD 去除率提高幅度减小, 臭氧利用率下降。当 pH 值为 9. 0 时, 对苯二酚的去除率最高。

3) 铝酸钴/蜂窝陶瓷催化剂的主要活性组分以 CoAl₂O₄ 为主, 是典型的尖晶石结构; CoAl₂O₄/CH (9#) 催化剂呈海绵状结构, 涂覆均匀且可吸附较多活性组分, 比表面积和孔容最大, 分别达到 45. 47 m²/g 和 0. 05 cm³/g。

4) 采用涂覆法制备的铝酸钴/蜂窝陶瓷催化剂具有较高的催化活性和反应稳定性, 应用前景较好。

FZXB

参考文献:

[1] URBANO V R , MANUERO M G , PEREA M M , et al. Influence of pH and ozone dose on sulfoquinoline ozonation [J]. Journal of Environmental Management , 2017 , 195(2) : 224-231.

[2] 董殿波. 印染废水处理技术研究进展 [J]. 染料与染色 , 2015 , 52(4) : 56-63.

DONG Dianbo. Review on treatment of dyes wastewater [J]. Dyestuffs and Coloration , 2015 , 52(4) : 56-63.

[3] BELTRAN F J , RIVAS F J , MONTERODEESPINOSA R. Ozone - enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts: 1. homogeneous catalytic ozonation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research , 2003 , 42(14) : 3210-3217.

[4] 贾艳萍, 姜成, 郭泽辉, 等. 印染废水深度处理及回用研究进展 [J]. 纺织学报 , 2017 , 38(8) : 172-180.

JIA Yanping , JIANG Cheng , GUO Zehui , et al.

- Research progress on deep treatment and recycling of dye wastewater [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(8): 172-180.
- [5] 李凯歌. 负载型杂多化合物和多组分金属氧化物催化剂的制备及选择氧化性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014: 1-20.
- LI Kaige. Preparation of supported polyoxometalates and multi-component metal oxides catalysts for selective oxidation [D]. Changchun: Jilin University, 2014: 1-20.
- [6] 李旭凯, 谢桂红, 郭转弟, 等. 活性炭及其负载活性组分催化臭氧氧化机理 [J]. *广东化工*, 2012, 39(5): 334-335.
- LI Xukai, XIE Guihong, GUO Zhuandi, et al. Mechanism of catalytic ozonation by activated carbon and supported active component catalyst [J]. *Guangdong Chemical*, 2012, 39(5): 334-335.
- [7] YOSHIDA H, TAKAGI S. Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil [J]. *Journal of the Science of Food Agriculture*, 2015, 75(1): 19-26.
- [8] 雷利荣, 李友明. 臭氧及催化臭氧氧化法处理制浆废水的研究进展 [J]. *中国造纸*, 2013, 32(5): 55-61.
- LEI Lirong, LI Youming. Research progress of pulp mill effluent treatment with ozonation and catalytic ozonation technology [J]. *China Pulp Paper*, 2013, 32(5): 55-61.
- [9] 张耀辉, 涂勇, 唐敏, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧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, TU Yong, TANG Min, et al. 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.
- [10] 吴玉琪, 吕功煊, 李树本. CoO_x 改性 TiO_2 光催化剂的制备、优化及其光催化分解水析氢性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21(3): 309-314.
- WU Yuqi, LÜ Gongxuan, LI Shuben. The preparation, optimization and photocatalytic properties of CoO_x modified TiO_2 photocatalysts for hydrogen generation from photocatalytic water splitting [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21(3): 309-314.
- [11] AGHAMOHAMMADI S, HAGHIGHI M, MALEKI M, et al. Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, nanocatalyst for dry reforming of methane: effect of synthesis method and support promotion [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 431(1): 39-48.
- [12] 李冰蕊, 潘家豪, 王挺, 等. 用吸附相反应技术制备弱光响应的钨掺杂 TiO_2 复合光催化剂 [J]. *纺织学报*, 2018, 39(5): 67-73.
- LI Bingrui, PAN Jiahao, WANG Ting, et al. Preparation of weak-light-driven TiO_2 composite photocatalysts by adsorption phase synthesis [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(5): 67-73.
- [13] 郭松林, 肖素萍, 陈林. $\text{CuMn}/\text{ZrAlTi}$ -堇青石蜂窝陶瓷催化氧化法处理含酚废水 [J]. *化工环保*, 2012, 32(4): 367-371.
- GUO Songlin, XIAO Suping, CHEN Lin. Catalytic oxidation treatment of phenol wastewater using $\text{CuMn}/\text{ZrAlTi}$ -cordierite honeycomb ceramics [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2012, 32(4): 367-371.
- [14] ZHAO L, MA J, SUN Z Z, et al. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008, 83(3): 256-264.
- [15] 陈克强. 乙烯砷型活性染料染色废液的臭氧处理及循环利用 [J]. *纺织学报*, 1994, 15(1): 34-37.
- CHEN Keqiang. Ozone treatment and recycling of vinyl sulfone reactive dyes waste liquid [J]. *Journal of Textile Research*, 1994, 15(1): 34-37.
- [16] COLINDRES P, MADEIRA Y H, REGUERA E. Removal of reactive black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes [J]. *Desalination*, 2010, 258(4): 154-158.
- [17] 李彤, 杨浩, 杨凯文, 等. 铁-锰-碳微电解法处理对苯二酚废水 [J]. *化工环保*, 2015, 35(2): 127-131.
- LI Tong, YANG Hao, YANG Kaiwen, et al. Treatment of hydroquinone-containing wastewater by Fe-Mn-C microelectrolysis process [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2015, 35(2): 127-131.
- [18] 郑可, 周少奇, 杨梅梅. 臭氧降解高浓度腐殖酸动力学 [J]. *环境科学*, 2012, 33(3): 879-884.
- ZHENG Ke, ZHOU Shaoqi, YANG Meimei. Degradation kinetics of ozone oxidation on high concentration of humic substances [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(3): 879-884.
- [19] 张兰河, 高伟围, 陈子成, 等. Mn-Co /蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧氧化对苯二酚性能 [J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3194-3202.
- ZHANG Lanhe, GAO Weiwei, CHEN Zicheng, et al. Preparation of Mn-Co /ceramic honeycomb catalyst and its performance on catalytic ozonation of hydroquinone [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7): 3194-3202.
- [20] 唐祝兴, 薛君. $\text{Fe}_3\text{O}_4@Vc$ 磁性纳米材料的合成及其对水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附性能研究 [J]. *沈阳理工大学学报*, 2013, 32(6): 82-87.
- TANG Zhuxing, XUE Jun. A method to produce magnetic ascorbic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles and the study of removal of $\text{Cu}(\text{II})$ ions from aqueous solution [J]. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2013, 32(6): 82-87.
- [21] 刘鸿健, 钱杰生. 差示-双波长分光光度法及其应用 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 1997, 27(4): 97-100.
- LIU Hongjian, QIAN Jiasheng. Differential-dual

- wavelength spectrophotometry and its application [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition) , 1997 , 27(4) : 97-100.
- [22] POZNYAK T. Microorganisms inactivation by ozone dissolved in aqueous solution: a kinetic study based on bacterial culture lipids unsaturation [J]. Ozone Science and Engineering , 2015 , 37(2) : 119-126.
- [23] 潘璐阳, 王树涛, 张兰河, 等. 掺杂型纳米 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备及催化臭氧氧化处理驱油污水二级出水 [J]. 硅酸盐通报, 2015 , 34(8) : 2260-2266. PAN Luyang , WANG Shutao , ZHANG Lanhe , et al. Preparation of doped nano - $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst and catalytic ozonation of secondary effluent of oil extraction wastewater for advanced treatment [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society , 2015 , 34(8) : 2260-2266.
- [24] 雷利荣, 李友明. 臭氧及催化臭氧氧化法处理制浆废水的研究进展 [J]. 中国造纸, 2013 , 32(5) : 55-61. LEI Lirong , LI Youming. Research progress of pulp mill effluent treatment with ozonation and catalytic ozonation technology [J]. China Pulp Paper , 2013 , 32(5) : 55-61.
- [25] LI X , LIN J , LIN J , et al. Protective effects of dihydromyricetin against $\cdot\text{OH}$ induced mesenchymal stem cells damage and mechanistic chemistry [J]. Molecules , 2016 , 21(5) : 604-610.
- [26] LIU S , SONG H , WEI S , et al. Effect of direct electrical stimulation on decolorization and degradation of azo dye reactive brilliant red X - 3B in biofilm-electrode reactors [J]. Biochemical Engineering Journal , 2015 , 93(2) : 294-302.
- [27] GLAZE W H , KANG J W. Advanced oxidation process , description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide [J]. Industrial Engineering Chemistry Research , 1989 , 28(11) : 134-142.
- [28] LANGLARIS B , RECKHOW D A , BRINK D R. Ozone in water treatment: application and engineering , cooperative research report [J]. Journal of Environmental Quality , 1991 , 20(34) : 881-882.
- [29] 张兰河, 高伟围, 陈子成, 等. CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂的制备及其催化臭氧氧化性能 [J]. 无机化学学报, 2017 , 33(6) : 985-992. ZHANG Lanhe , GAO Weiwei , CHEN Zicheng , et al. CoAl_2O_4 /ceramic honeycomb catalyst: preparation and performance on catalytic ozonation in wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry , 2017 , 33(6) : 985-992.
- [30] KAN J , DENG L , LI B , et al. Performance of Co-doped Mn-Ce catalysts supported on cordierite for low concentration chlorobenzene oxidation [J]. Applied Catalysis A General , 2016 , 530(1) : 21-29.