

# Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水

孙文静<sup>1,2</sup>, 王亚旻<sup>1</sup>, 卫皇墨<sup>1</sup>, 王森<sup>1,2</sup>, 李旭宁<sup>1</sup>, 李敬美<sup>1</sup>, 孙承林<sup>1\*</sup>, 安路阳<sup>3</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049; 3. 中钢集团鞍山热能研究院有限公司, 炼焦技术国家工程研究中心, 鞍山 114044)

**摘要:** 首次应用 Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水。研究了铁的掺杂质量分数、催化剂质量浓度和底物质量浓度对间甲酚转化率和 TOC 去除率的影响, 并采用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、穆斯堡尔谱、BET 对催化剂的结构性质进行表征。结果表明, 铁的掺杂质量分数对 Fe-MCM-41 在催化臭氧氧化间甲酚中的活性具有较大影响, 最佳掺杂质量分数为 4.4%。随着铁掺杂质量分数的提高, 介孔分子筛的结晶度减弱, 介孔结构晶面间距减小, 比表面积、孔容、平均孔径整体上呈下降趋势, Fe 在介孔分子筛表面仅以  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式存在, 且催化剂具有良好的铁磁性和稳定性。臭氧在反应中既有直接氧化作用也有间接氧化作用, 且二者比近似为 1:1。在模型废水原始 pH 值条件下, 使用 Fe 掺杂质量分数为 4.4% 的催化剂, 当间甲酚初始质量浓度为 500 mg·L<sup>-1</sup>, 催化剂质量浓度为 0.1 g·L<sup>-1</sup> 时, 30 min 内间甲酚转化率为 100%, TOC 去除率为 26.8%。

**关键词:** Fe-MCM-41; 间甲酚; 臭氧; 催化臭氧氧化; 多相催化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)04-1345-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.04.028

## Degradation of *m*-Cresol with Fe-MCM-41 in Catalytic Ozonation

SUN Wen-jing<sup>1,2</sup>, WANG Ya-min<sup>1</sup>, WEI Huang-zhao<sup>1</sup>, WANG Sen<sup>1,2</sup>, LI Xu-ning<sup>1</sup>, LI Jing-mei<sup>1</sup>, SUN Cheng-lin<sup>1\*</sup>, AN Lu-yang<sup>3</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. National Engineering Research Center of Coking Technology, Sinosteel Anshan Research Institute of Thermo-Energy Co., Ltd., Anshan 114044, China)

**Abstract:** Fe-MCM-41 was first used for the treatment of *m*-cresol in catalytic ozonation. The effect of the percentage of Fe doping mass, catalyst dosage and the natural concentration of substrate on *m*-cresol conversion and TOC removal were studied. The structural property of Fe-MCM-41 was characterized by X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, Mössbauer spectra and BET of catalysts. The results showed that Fe doping mass had a great effect on the catalytic activity of Fe-MCM-41 in catalytic ozonation and the optimal percentage of doping mass was 4.4% (wt). The results showed that with Fe doping mass increase, the degree of crystallinity became weaker, the crystal surface distance reduced, as well as the specific surface area, pore volume and aperture.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was the only form staying on the surface of MCM-41, and the catalyst had good ferromagnetism and stability. Ozonation played a role of both direct oxidation and indirect oxidation in the reaction, approximately the same ratio. Under the experimental condition of the natural pH of model wastewater, using 4.4% (wt) Fe-MCM-41 as catalyst, natural concentration of *m*-cresol 500 mg·L<sup>-1</sup>, catalyst dosage 0.1 g·L<sup>-1</sup> and reaction time 30 min, *m*-cresol conversion and TOC removal were 100% and 26.8%, respectively.

**Key words:** Fe-MCM-41; *m*-cresol; ozone; catalytic ozonation; heterogeneous catalysis

间甲酚是煤化工废水中的主要污染物, 具有强烈的腐蚀性和生物毒性, 被美国 EPA 列入环境优先控制污染物黑名单, 也是我国重点控制的污染物之一, 但是传统废水处理技术无法对其进行有效降解<sup>[1-3]</sup>。

高级氧化技术在近 20 年来不断兴起, 其可有效降解各种有机物, 尤其是催化臭氧氧化技术<sup>[4-7]</sup>。催化臭氧氧化是一项可高效降解有机物的绿色低碳技术。但是当臭氧单独降解水中有机污染物时, 存在以下缺陷: 与很多有机化合物的反应速率低、氧化不完全、形成有害副产物<sup>[8,9]</sup>。而催化臭氧氧化技术可以有效避免上述缺点, 其包括均相催化臭氧氧化和非均相催化臭氧氧化, 但均相催化臭氧氧化由于存在金属

离子催化剂的回收对水体的二次污染等问题, 在水处理应用中受到诸多限制; 非均相催化臭氧氧化包括对有机物的吸附和催化双重作用, 它的主要优势在于提高了对水中有机物的降解速率和矿化程度, 并且容易从废水中分离, 因此被广泛用于饮用水和废水处理领域<sup>[10-12]</sup>。催化臭氧氧化在废水处理领域应用的研究很多, 常用的催化臭氧氧化固体催化剂有以下 4 种: 过渡金属氧化物<sup>[13]</sup>、金属负载在金属/非金属氧化物<sup>[14]</sup>、矿物质<sup>[15]</sup>、活性炭<sup>[16]</sup>。

收稿日期: 2014-08-12; 修订日期: 2014-11-10

作者简介: 孙文静(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为催化臭氧氧化工业废水, E-mail: sunwenjing14@mails.ucas.ac.cn

\* 通讯联系人, E-mail: cslsun@dicp.ac.cn

MCM-41 具有有序六方孔道结构和较高的比表面积,在 MCM-41 中引入过渡金属可提高其催化活性<sup>[17~21]</sup>. 结合反应体系中分子尺寸数据,经计算可知臭氧分子大小为 0.2 nm,间甲酚分子大小为 1.2 nm,从 BET 表征数据可知 Fe-MCM-41 孔径为 3 nm 左右,所以臭氧氧化和催化臭氧氧化反应既可以发生在催化剂孔道内,也可以发生在催化剂表面,因此在反应需要等量活性位点下使用 MCM-41 作为催化剂载体可大大降低载体用量. 过渡金属氧化物由于存在变价通常被选作氧化还原反应催化剂,铁作为催化活性物质在催化臭氧氧化废水中被广泛应用<sup>[10]</sup>. 本研究首次应用 Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水. 同时通过铁磁性实验表现出良好的磁性,可通过磁性物质实现对催化剂的回收利用,同时由于铁的负载量较低,因此不会对水体造成二次污染.

本研究对于拓宽 Fe-MCM-41 在催化臭氧氧化间甲酚废水中的应用具有重要意义.

## 1 材料与方法

### 1.1 催化剂的制备

#### 1.1.1 MCM-41 的制备

称取 7.889 5 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (AR, 上海市四赫维化工有限公司) 溶解于 30 mL 去离子水中, 110℃ 下水热处理 6 h 得到 A. 将 2.024 8 g CTAB (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 溶解于 20 mL 去离子水中, 40℃ 下加热搅拌得澄清溶解物 B. 而后将 A 逐滴加入 B 中得溶胶 C, 滴加完成后混合搅拌 1 h. 用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调整 C 的 pH 到 10 左右, 混合搅拌 2 h. 将 C 转移至高压反应釜中, 140℃ 下水热晶化 48 h. 冷却至室温后过滤、洗涤, 110℃ 下干燥 12 h. 将得到的样品在 550℃ 空气气氛中焙烧 6 h, 升温速率为  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 最终得到 MCM-41.

#### 1.1.2 Fe-MCM-41 的制备

在将 B (此时的 CTAB 用 15 mL 水溶解) 加入 A 前, 首先将一定量  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司) 溶解于 5 mL 水中再逐滴加入 B, 其他方法同上, 得到铁的质量分数为  $\omega(\%)$  的 Fe-MCM-41.

### 1.2 催化剂的表征

X-射线衍射测试采用德国布鲁克 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Focus 型),  $\text{CuK}\alpha$  辐射源, 宽角度扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$ , 小角度扫描范围  $2\theta$  为  $1^\circ \sim 6^\circ$ . 采用  $\text{H}_2$ -TPR 研究催化剂表面氧化物, 在浙江泛泰仪器有限公司 TPR 装置上进行, 取一定量样品在室温下

用  $\text{N}_2$  吹扫, 基线走平后换  $\text{H}_2: \text{N}_2 = 5: 95$  (体积比),  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  吸附至饱和,  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $850^\circ\text{C}$ , 记录  $\text{H}_2$ -TPR 图谱. 采用 Topolpgic 500A 型穆斯堡尔谱仪分析反应前后催化剂中 Fe 物种的价态变化. 催化剂比表面积和孔结构使用 Quantachrome 公司生产的 QUADRASORB SI 型仪器, 在 77K 温度下进行  $\text{N}_2$  吸附. 在吸附测试之前, 载体或催化剂在  $300^\circ\text{C}$  下真空处理 3 h, 最后通过  $\text{N}_2$  吸附等温线和 BET 方程计算得到载体或催化剂比表面积.

### 1.3 催化剂的评价

催化臭氧氧化反应在 250 mL 的鼓泡塔中进行, 反应装置见图 1, 实验时待臭氧发生器稳定后再开始实验, 给出氧气流量和臭氧质量浓度均为反应装置进口处稳定数据, 以保证每组实验平行. 反应过程中每隔 5 min 取样 4 mL, 共取样 7 次, 每组实验均从反应开始即开始计时, 在反应器顶端采用带  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜的注射器快速取样而后测定每个取样点出水的间甲酚质量浓度和反应结束时的 TOC 质量浓度. 间甲酚质量浓度采用大连依利特分析仪器有限公司 HPLC-P1201 型高效液相色谱进行分析, 所用色谱柱为  $\text{C}_{18}$  色谱柱 ( $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}, 5 \mu\text{m}$ ), 流动相为甲醇: 水 = 80: 20 (体积比), 流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 检测波长为 272 nm; TOC 质量浓度使用岛津 TOC-V<sub>CPH/CPN</sub> 分析仪进行分析测定.

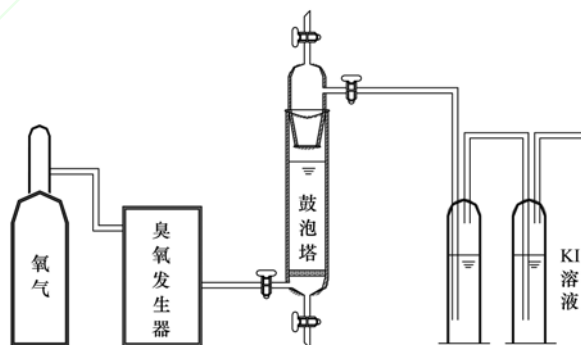


图1 反应装置示意

Fig. 1 Reaction device

### 1.4 催化剂稳定性分析

催化臭氧氧化反应后 Fe 的溶出量采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Optima 7300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD

图2 为水热合成法所制 MCM-41 和 Fe-MCM-

41 催化剂的 XRD 图谱. 从中可以看出,所有催化剂均有明显的 MCM-41 衍射峰,在 2.2°左右有一个强衍射峰,说明该材料的结晶度很高. 在 3.7°和 4.3°左右各有一个弱衍射峰,说明样品具有六方对称性<sup>[22]</sup>. 综上所述,该催化剂为结晶度较高的介孔材料. 随着铁质量分数的增加,强峰逐渐减弱,并且次级峰也相应减弱,在铁的掺杂质量分数为 8.2% 时,3.7°和 4.3°左右的峰基本消失,这是因为引入了铁使分子筛孔道的长程有序性和结晶度减弱的缘故<sup>[23]</sup>,铁的引入,使得纯硅分子筛 MCM-41 的骨架产生变化,影响到孔道的六方结构. 此外随着铁质量分数的增加样品衍射峰逐渐向大角度方向偏移,说明 MCM-41 结构晶面间距减小.

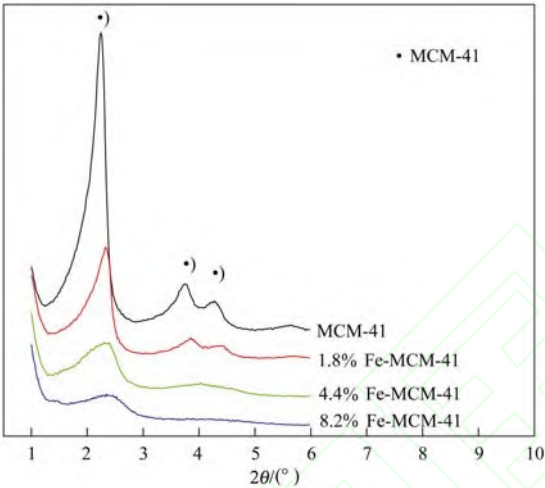


图2 MCM-41 和 Fe-MCM-41 的 XRD 衍射图谱  
Fig. 2 XRD patterns of MCM-41 and Fe-MCM-41

2.1.2 H<sub>2</sub>-TPR

由图 3 可以看出, MCM-41 介孔分子筛在 50 ~ 850℃ 内没有出现还原峰,表明 SiO<sub>2</sub> 在该温度范围内不会被还原. 随着铁质量分数的增加,低温区域的还原峰面积逐渐增大,且铁氧化物的还原峰逐渐向右偏移,这是由于铁与介孔分子筛 MCM-41 晶相相互作用逐渐增强以及铁质量分数逐渐增大造成的. 两个还原峰是由于铁存在变价,发生了分步还原: 低温出现的峰为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 被还原至 FeO

阶段,而更高温度的还原峰为 FeO 被还原为 Fe 的阶段<sup>[24]</sup>. 对催化剂进行铁磁性实验证明: 取定量 8.2% Fe-MCM-41 于样品瓶中,一侧放置磁铁,摇匀后静置 12 h,结果如图 4,结果表明催化剂具有良好的磁性,因此可以采用磁铁进行催化剂回收. 但是晶体表面 Fe 的存在价态需进一步用穆斯堡尔谱仪分析反应前后催化剂中铁物种的价态变化,因为 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 都具有铁磁性.

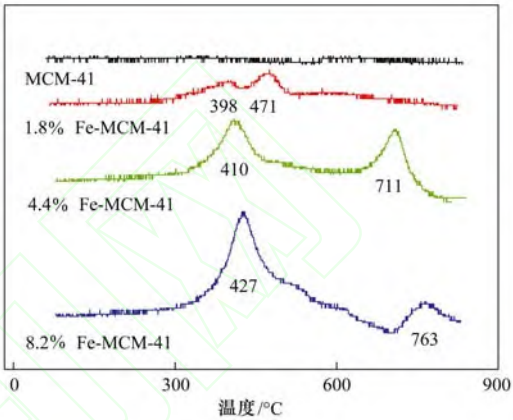


图3 MCM-41 和 Fe-MCM-41 的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱  
Fig. 3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of MCM-41 and Fe-MCM-41



图4 8.2% Fe-MCM-41 的铁磁性  
Fig. 4 Ferromagnetic of 8.2% Fe-MCM-41

2.1.3 穆斯堡尔谱

图 5 为 4.4% Fe-MCM-41 催化剂室温下的穆斯堡尔谱图,表 1 为 Fe-MCM-41 催化剂的穆斯堡尔参数,实验结果表明反应前后催化剂中铁的价态并未发生变化,均为 Fe<sup>3+</sup>,结合铁磁性实验,表明 Fe 在介孔分子筛表面仅以 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式存在,且反应前后保持不变.

表 1 催化剂的穆斯堡尔参数

Table 1 Mössbauer parameters of catalysts before and after the reaction					
MCM-41	组分	同质异能位移 /mm·s <sup>-1</sup>	四级分裂 /mm·s <sup>-1</sup>	线宽 /mm·s <sup>-1</sup>	Fe 中 Fe(Ⅲ) 质量分数 /%
反应前	Fe(Ⅲ)	0.32	1.03	0.68	100.0
反应后	Fe(Ⅲ)	0.31	0.81	0.63	100.0



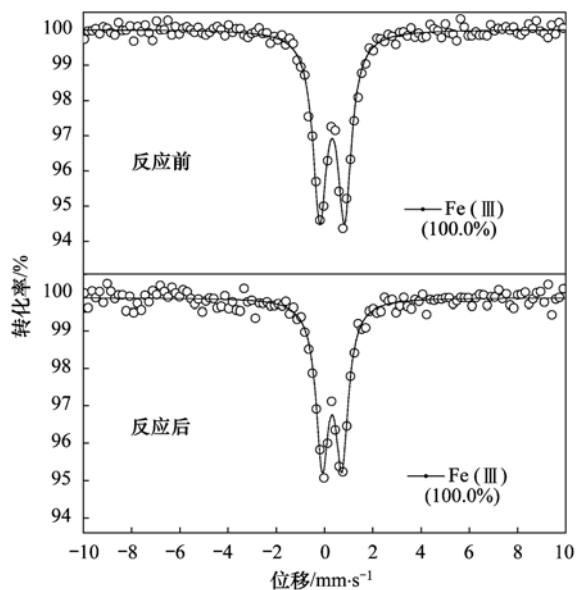


图5 室温下催化剂的穆斯堡尔谱

Fig. 5 Mössbauer spectra of catalysts at room temperature

#### 2.1.4 BET

由表2可以看出,随着铁掺杂质量分数的增加,该介孔分子筛的比表面积、孔容、平均孔径整体上呈下降趋势,Lan等<sup>[25]</sup>在Fe-MCM-41催化臭氧氧化p-CBA的研究中也发现了这种规律.表明了MCM-41材料比表面积和孔容孔径的可调控性.

表2 MCM-41和Fe-MCM-41的BET

Table 2 BET of MCM-41 and Fe-MCM-41

催化剂	比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	孔容 /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	平均孔径 /nm
MCM-41	623.32	0.73	3.32
1.8% Fe-MCM-41	571.99	0.70	3.32
4.4% Fe-MCM-41	543.24	0.72	3.03
8.2% Fe-MCM-41	350.55	0.49	2.77

## 2.2 催化剂评价

### 2.2.1 铁掺杂质量分数的影响

本研究分析了铁掺杂质量分数对间甲酚转化率和TOC去除率的影响,结果见图6.由图6(a)可以看出随着反应时间延长,间甲酚转化率逐渐升高,其中对间甲酚转化率效果最好的催化剂为1.8% Fe-MCM-41,在反应25 min时,500 mg·L<sup>-1</sup>的间甲酚可100%转化.

由图6(b)可以看出Fe-MCM-41中铁的掺杂质量分数对TOC去除率影响较大,其中4.4% Fe-MCM-41对TOC去除率最大,达26.8%;8.2% Fe-MCM-41对TOC去除率最小.结合BET表征结果:4.4% Fe-MCM-41催化剂的孔容相比其他铁掺杂质

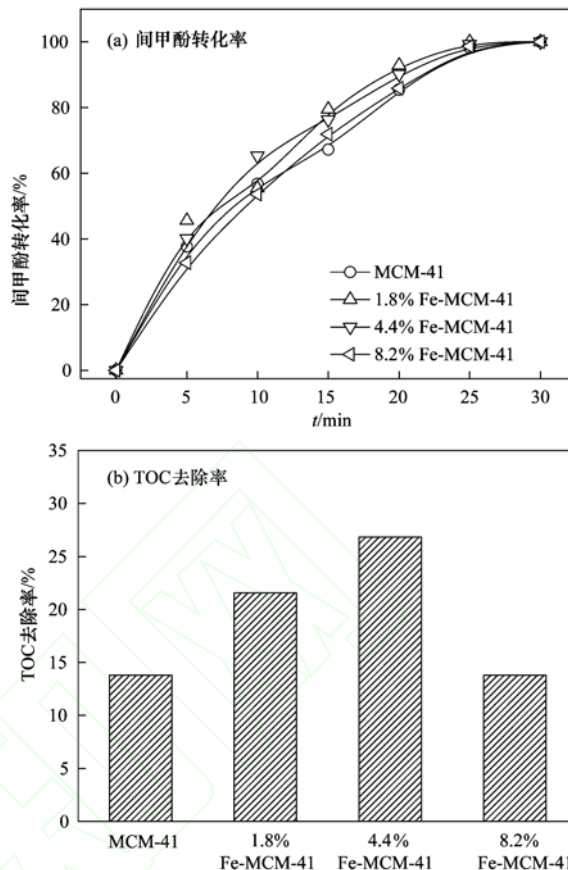


图6 铁的掺杂质量分数对间甲酚转化率和TOC去除率的影响

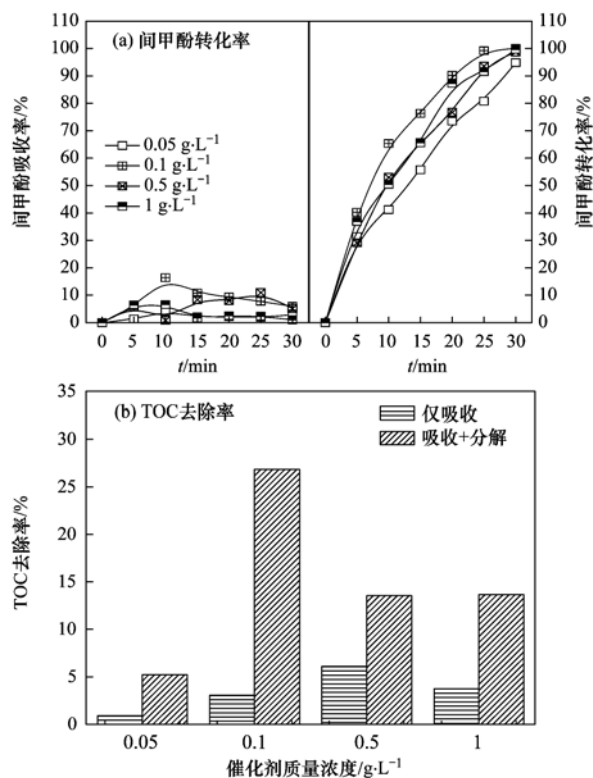
Fig. 6 Effects of Fe doping mass on *m*-cresol conversion and TOC removal

量分数的催化剂大,更有利于臭氧和中间产物的传质并发生反应.

### 2.2.2 催化剂质量浓度的影响

本研究分析了催化剂质量浓度对间甲酚转化率和TOC去除率的影响,结果见图7.由图7(a)可以看出间甲酚在Fe-MCM-41催化剂上存在先吸附后脱附的过程,30 min时尽管有些催化剂没有达到吸附平衡,但吸附量均为5%左右,相比间甲酚转化率所占比例很小,催化剂最佳投加量为0.1 g·L<sup>-1</sup>,30 min时即可把500 mg·L<sup>-1</sup>的间甲酚100%转化.

由图7(b)可以看出催化剂质量浓度对TOC去除率影响较大,催化剂质量浓度过多和过少都不利于TOC的去除,因为催化剂质量浓度过多容易发生团聚从而降低了催化剂的比表面积,与臭氧有效接触面积减小,催化效果下降;催化剂质量浓度过小催化活性位点偏少,也会降低催化效果,由反应结果可知最佳催化剂投加量为0.1 g·L<sup>-1</sup>.



$O_2$  流量:  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $O_3$  质量浓度:  $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 模型废水原始 pH 值: 6; 初始间甲酚质量浓度:  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图7 催化剂质量浓度对间甲酚转化率和 TOC 去除率的影响

Fig. 7 Effects of catalyst dosage on *m*-cresol conversion and TOC removal

### 2.2.3 底物质量浓度的影响

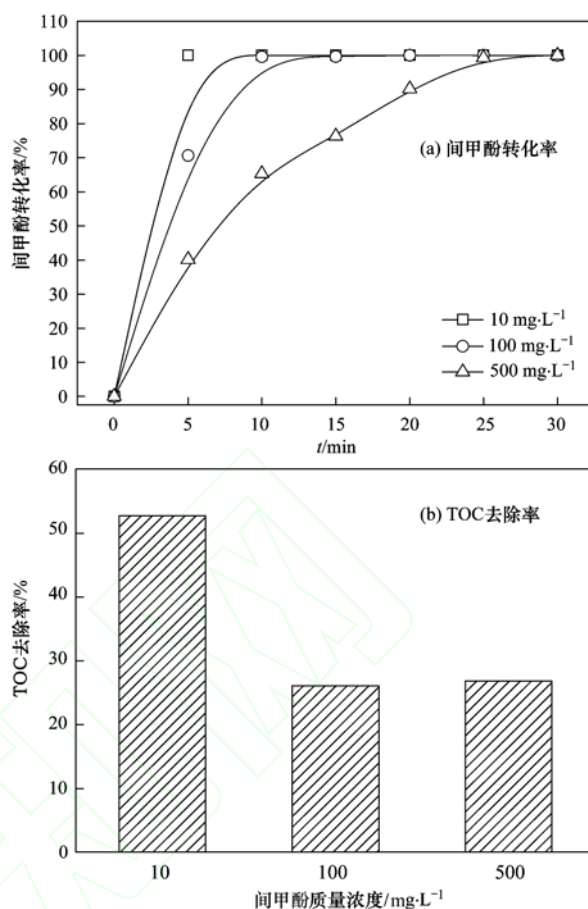
本研究分析了底物质量浓度对间甲酚转化率和 TOC 去除率的影响,结果见图 8. 由图 8(a)可以看出,间甲酚初始质量浓度和其转化率呈反相关,当间甲酚初始质量浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,5 min 即可全部转化;间甲酚初始质量浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,15 min 可全部转化;间甲酚初始质量浓度为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,30 min 才能全部转化.

由图 8(b)可以看出当初始间甲酚质量浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,30 min 时 TOC 去除率达 53%,当初始间甲酚质量浓度大于  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,TOC 去除率为 26% 左右.

### 2.3 TOC 去除率分析

臭氧在反应中起的作用以 4.4% Fe-MCM-41 为例,由图 6(b)可知载体 + 臭氧的 TOC 去除率为 13.8%,催化剂 + 臭氧的 TOC 去除率为 26.8%,由图 7(b)可知载体对 TOC 的吸附为 3.0%. 从而计算出每部分对 TOC 去除的贡献率如图 9.

从图 9 可知,载体吸附作用在 TOC 去除率中贡献最小,TOC 的去除主要是臭氧氧化和催化臭氧氧化



$O_2$  流量:  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $O_3$  质量浓度:  $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 模型废水原始 pH 值: 6; 4.4% Fe-MCM-41 催化剂质量浓度:  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

图8 间甲酚质量浓度对间甲酚转化率和 TOC 去除率的影响

Fig. 8 Effects of the mass concentration of *m*-cresol on *m*-cresol conversion and TOC removal

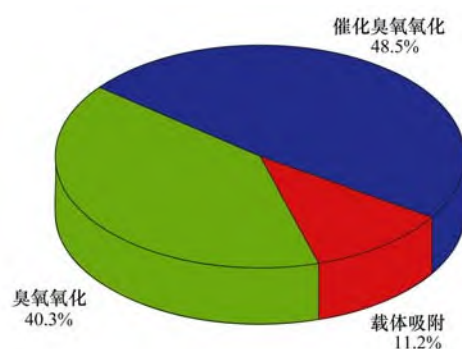


图9 TOC 去除率分析

Fig. 9 Analysis of TOC removal

化的作用,且二者的贡献率近似为 1:1,说明臭氧在反应中既起到了直接氧化作用也起到了间接氧化作用. 从图 6 的间甲酚转化率和 TOC 去除率结果可知,间甲酚转化率 30 min 可达 100%,但 TOC 的去除率整体较低,说明臭氧氧化或是催化臭氧氧化对间甲酚矿化作用较低.

## 2.4 催化剂稳定性

使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析 4.4% Fe-MCM-41 在 2.2.1 节反应条件下 Fe 的溶出量为  $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 催化剂投加量为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算得出铁的溶出率为 1.36%, 催化剂溶出量较少, 另外反应前后催化剂中铁的价态并未发生变化, 说明该催化剂具有良好的稳定性。

## 2.5 反应机制

结合 2.1.3 节和 2.3 节分析结果可知 Fe-MCM-41 在该反应中确实起到了催化臭氧氧化作用, 反应机制如下(图 10): 首先  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  吸附间甲酚(A)生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{A}$ , 而后  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{A}$  内部发生电子转移生成活性物质  $\text{FeO} \cdot \text{A}$ 。  $\text{FeO} \cdot \text{A}$  不稳定解吸为  $\text{A} \cdot$  和  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{FeOOH}$  在酸性环境下催化  $\text{O}_3$  产生  $\cdot\text{OH}$ , 同时自身被氧化为初始构型, 实现催化作用。 整个催化过程产生的  $\cdot\text{OH}$  及  $\text{O}_3$  本身实现对间甲酚的有效降解。

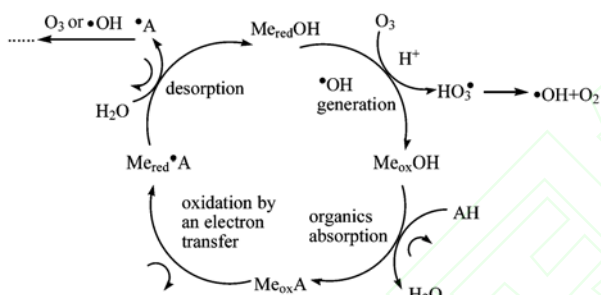


图 10 金属氧化物催化臭氧氧化有机物可能的反应机制<sup>[10]</sup>

Fig. 10 Scheme illustrating the possible mechanism for ozonation process in the presence of Me-support (metal oxide) catalyst

## 3 结论

(1) 铁的掺杂质量分数对 Fe-MCM-41 在催化臭氧氧化中的活性具有较大影响, 最佳掺杂质量分数为 4.4%。

(2) 反应前后催化剂中 Fe 的价态并未发生变化, 均为  $\text{Fe}^{3+}$ , 催化臭氧氧化反应后催化剂中 Fe 的溶出率为 1.36%, 说明催化剂具有良好的稳定性。结合铁磁性实验, 表明该催化剂的活性组分为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

(3) 臭氧在反应中既有直接氧化作用也有间接氧化作用, 且二者比近似为 1:1。

(4) 在模型废水原始 pH 值下, 当间甲酚起始质量浓度为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 催化剂质量浓度为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 30 min 内间甲酚转化率为 100%, TOC 去除率为 26.8%。

## 参考文献:

- [1] 付柳, 任源, 韦朝海. 间甲酚高效降解菌的筛选及其降解特性[J]. 化工进展, 2008, 27(7): 1032-1037.
- [2] Jiang Y, Cai X, Wu D, et al. Biodegradation of phenol and m-cresol by mutated *Candida tropicalis* [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(4): 621-626.
- [3] Jiang Y, Wen J P, Bai J, et al. Phenol biodegradation by the yeast *Candida tropicalis* in the presence of m-cresol [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 29(3): 227-234.
- [4] Lv A H, Hu C, Nie Y L, et al. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(1-2): 62-67.
- [5] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1-2): 27-42.
- [6] Beltrán F J, Aguinaco A, García-Araya J F. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water [J]. Water Research, 2009, 43(5): 1359-1369.
- [7] Crittenden J C, Hu S M, Hand D W, et al. A kinetic model for  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  process in a completely mixed batch reactor [J]. Water Research, 1999, 33(10): 2315-2328.
- [8] von Gunten U. Ozonation of drinking water: part I. oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467.
- [9] von Gunten U. Ozonation of drinking water: part II. disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. Water Research, 2003, 37(7): 1469-1487.
- [10] Legube B, Leitner N K V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 61-72.
- [11] Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4): 639-669.
- [12] Li H N, Xu B B, Qi F, et al. Degradation of bezafibrate in wastewater by catalytic ozonation with cobalt doped red mud: efficiency, intermediates and toxicity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152-153: 342-351.
- [13] Moussavi G, Khosravi R, Omran N R. Development of an efficient catalyst from magnetite ore: characterization and catalytic potential in the ozonation of water toxic contaminants [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 445-446: 42-49.
- [14] Sui M H, Liu J, Sheng L. Mesoporous material supported manganese oxides ( $\text{MnO}_x/\text{MCM}-41$ ) catalytic ozonation of nitrobenzene in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106(1-2): 195-203.
- [15] Wu J J, Chen S H, Muruganandham M. Catalytic ozonation of oxalic acid using carbon-free rice husk ash catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(9): 2919-2925.
- [16] Álvarez P M, Pocostales J P, Beltrán F J. Granular activated

- carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 776-783.
- [17] Lensveld D J, Mesu J G, van Dillen A J, *et al.* Synthesis and characterisation of MCM-41 supported nickel oxide catalysts[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44-45**: 401-407.
- [18] Hsien M, Sheu H T, Lee T, *et al.* Fe-substituted molecular sieves as catalysts in liquid phase pinacol rearrangement [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, **181**(1-2): 189-200.
- [19] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. heterogeneous catalytic ozonation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**(14): 3218-3224.
- [20] Popova M, Szegedi Á, Cherkezova-Zheleva Z, *et al.* Toluene oxidation on titanium-and iron-modified MCM-41 materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 226-232.
- [21] Li M S, Hui K N, Hui K S, *et al.* Influence of modification method and transition metal type on the physicochemical properties of MCM-41 catalysts and their performances in the catalytic ozonation of toluene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **107**(3-4): 245-252.
- [22] Wang Y, Zhang Q H, Shishido T, *et al.* Characterizations of iron-containing MCM-41 and its catalytic properties in epoxidation of styrene with hydrogen peroxide [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **209**(1): 186-196.
- [23] Long R, Yang R T. Pt/MCM-41 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrocarbons in the presence of excess oxygen[J]. *Catalysis Letters*, 1998, **52**(1-2): 91-96.
- [24] Zieliński J, Zglinicka I, Znak L, *et al.* Reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with hydrogen[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **381**(1-2): 191-196.
- [25] Lan B Y, Huang R H, Li L S, *et al.* Catalytic ozonation of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **219**: 346-354.