

周康,霍明昕,汪小雄,等. 2013. Si-FeOOH 催化臭氧氧化降解活性艳红 MX-5B 的效能研究[J]. 环境科学学报, 33(4): 997-1003
Zhou K, Huo M X, Wang X X, et al. 2013. Catalytic ozonation of active red MX-5B in water with Si-FeOOH[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(4): 997-1003

Si-FeOOH 催化臭氧氧化降解活性艳红 MX-5B 的效能研究

周康^{1,3}, 霍明昕¹, 汪小雄², 姜成春^{2,*}

1. 东北师范大学城市与环境科学学院, 长春 130024
2. 深圳职业技术学院建筑与环境工程学院, 深圳 518055
3. 中国市政工程东北设计研究总院, 长春 130021

收稿日期: 2012-07-04 修回日期: 2012-11-22 录用日期: 2012-12-11

摘要: 通过共沉淀的方法在羟基氧化铁(FeOOH)合成过程中掺入硅(Si)来制备硅羟基氧化铁(Si-FeOOH)催化剂, 比较其与 FeOOH 在物理强度等方面的差异, 同时研究 Si-FeOOH 催化臭氧氧化降解活性艳红的效能、推断反应机理、考察各种因素对脱色率的影响。结果表明: 相对于 FeOOH, Si-FeOOH 的物理强度有所提高, 在水溶液中不易破碎; Si-FeOOH 催化臭氧氧化降解活性艳红效果显著, 比单独臭氧氧化的脱色率有较大提高; 催化过程遵循自由基反应机理; 脱色率随着臭氧浓度的增加而升高, 在应用 Si-FeOOH 催化臭氧对染料脱色时存在最佳催化剂投量; Si-FeOOH 在中性条件下其催化活性显著, 催化剂性能稳定, 可重复利用。

关键词: 臭氧; Si-FeOOH; 活性艳红 MX-5B; 催化氧化

文章编号: 0253-2468(2013)04-997-07 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Catalytic ozonation of active red MX-5B in water with Si-FeOOH

ZHOU Kang^{1,3}, HUO Mingxin¹, WANG Xiaoxiong², JIANG Chengchun^{2,*}

1. School of Urban and Environmental Sciences, Northeast Normal University, Changchun 130024
2. School of Civil and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055
3. China Northeast Municipal Engineering Design and Research Institute, Changchun 130021

Received 4 July 2012; received in revised form 22 November 2012; accepted 11 December 2012

Abstract: In this study, Si was added into FeOOH to prepare Si-FeOOH, and the physical intensity and other properties of Si-FeOOH and FeOOH were compared. The influencing factors of Si-FeOOH-catalyzed ozone on red MX-5B degradation were studied, and the reaction mechanism and the efficiency of decolorization ratio were investigated. The result indicated that, compared with FeOOH, Si-FeOOH had higher physical intensity and was not likely to be crushed in water solution. The iron dissolution was effectively prevented because of the addition of Si, and the effect of Si-FeOOH-catalyzed ozone on red MX-5B degradation was obvious. The decolorization ratio of Si-FeOOH was improved. and the catalytic process followed free radical reaction mechanism. The decolorization ratios increased in response to the increased ozone concentration, whereas the dosage of the catalyst existed an optimum value. Si-FeOOH had a distinct catalytic activity under the neutral condition. The capability of the catalyst was stable, and the catalyst can be recycled and reused.

Keywords: ozone; Si-FeOOH; reactive red MX-5B; catalytic ozonation

1 引言(Introduction)

非均相臭氧氧化技术是近年来因其高效和广谱性而发展起来的一种新型高级氧化技术, 与单独

臭氧氧化技术相比, 它克服了单独臭氧氧化降解有机物具有很强选择性的局限性, 同时也提高了臭氧的利用率和反应速率, 改善了生物降解性能。因此, 该技术受到越来越多研究者的关注(张华等, 2010;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 50978169); 深圳市科技工贸和信息化委员会资助项目(No. JC200903180722A)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 50978169) and the Program of Shenzhen Economic Trade and Information Technology Commission(No. JC200903180722A)

作者简介: 周康(1983—), 女, E-mail: zhoukang0402@126.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: jiangcc_szpt@126.com

Biography: ZHOU Kang(1983—), female, E-mail: zhoukang0402@126.com; * **Corresponding author**, E-mail: jiangcc_szpt@126.com

朱丽勤等,2005).

非均相催化臭氧氧化体系中,研制高效稳定的催化剂是至关重要的一步.目前非均相催化剂的研究主要集中在两个方面:①金属氧化物的催化作用,包括 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO_2 和 FeOOH 等(杨忆新等,2006;周云端等,2006;Beltrán *et al.*,2005;Dong *et al.*,2009);②负载贵金属的催化作用,包括 Pt、Ru 和 Co 等在 Al_2O_3 、 SiO_2 及活性炭等上的负载(Avramescu *et al.*,2008;Wang,2009;Naydenov *et al.*,2008).其中铁系氧化物因其制备工艺简单、价格低廉、表面羟基含量高、在中性条件下具有零电荷电位等特性而得到广泛关注.例如 FeOOH 在催化臭氧氧化降解硝基苯、控制三氯甲烷生成势、甲基橙脱色等方面均取得了良好效果(马军等,2005;鲁金凤等,2006;蒋蓉等,2007).但是在研究中发现 FeOOH 存在易晶化、物理强度低、水溶液中易破碎、铁溶出较多等缺点.我们在前期研究中通过在制备 FeOOH 过程中掺入硅(Si)制备 Si-FeOOH ,其在物理强度和铁溶出方面具有一定的优势(高真等,2011;刘强等,2012).鉴于此,本文以活性艳红 MX-5B 为目标去除物,研究 Si-FeOOH 的催化性能,考察并分析不同影响因素对此催化反应体系脱色效能的影响.

2 材料和方法(Materials and methods)

2.1 实验药品和仪器

活性艳红 MX-5B(购于美国西格玛公司)配成 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 储备液,在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中保存备用,其结构式如图 1 所示.其它试剂均为分析纯.实验用水为超纯水,每次反应体积为 500 mL .实验过程中 pH 值均用磷酸盐缓冲液调节.

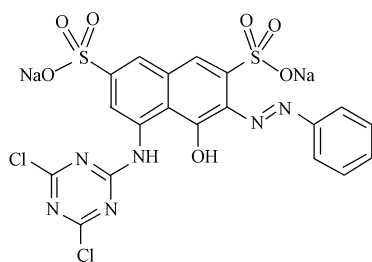


图 1 活性艳红 MX-5B 的化学结构式

Fig. 1 The structure of reactive red MX-5B

pH 值由 pHS-3C 型 pH 计(上海雷磁)测定.分光光度计为新世纪-T6 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司).臭氧来源由 TOG C2B

型(OZONIA TRIOGEN LTD GLASGOW)臭氧发生器产生,气源为氧气,通过调节氧气流量和通气时间控制臭氧投量.

2.2 实验方法

2.2.1 催化剂制备 硅羟基氧化铁(Si-FeOOH)的制备采用改进的共沉淀法(Zeng,2003),即按照不同 Si/Fe 摩尔比称取一定量的硅酸钠,加入到适量的氢氧化钠溶液中,在不断搅拌下将配好的硝酸铁溶液缓慢滴加到上述混合液中,强烈搅拌使其充分接触反应,形成胶状的 Si-Fe 络合沉淀物,继续搅拌 2 h 左右后,放置 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中活化 24 h.将活化后的样品用蒸馏水反复离心冲洗 4~5 次,将此沉淀物置于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,即得 Si-FeOOH 催化剂,研磨过筛取粒径 $0.075\sim 0.3\text{ mm}$ 部分备用.

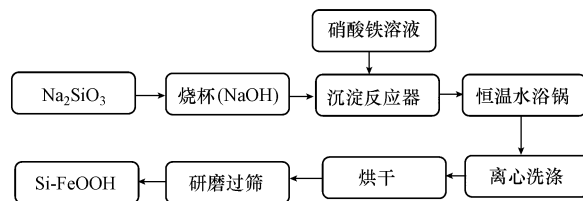


图 2 催化剂 Si-FeOOH 制备流程图

Fig. 2 Schematic diagram of the preparation process of Si-FeOOH

2.2.2 分析方法 液相臭氧浓度采用靛蓝法测定(Bader *et al.*,1981),活性艳红采用分光光度法测定,在最大吸收波长 $\lambda = 538\text{ nm}$ 处测定其吸光度.

2.2.3 催化降解实验 催化臭氧反应器为 1 L 的平底烧瓶,反应体积为 500 mL ,恒温水浴保持温度在 $(20 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$,开启臭氧发生器,排空 5 min 后,待臭氧发生器稳定后,通入反应器中一定时间后,立即取样测定臭氧浓度,同时加入目标物和催化剂,计时反应,分时间段取样,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止臭氧反应.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 FeOOH 与 Si-FeOOH 的形态结构分析

实验中对 Si-FeOOH 进行了 XRD 表征,包括不同硅铁比(Si:Fe 物质的量比)的 Si-FeOOH XRD 图谱测定,考察 Si 掺杂对铁氧化物微观晶态结构的影响.作为对比,同时对 FeOOH 也做了 XRD 表征,图谱如图 3 所示.

图 3 中由上到下,催化剂合成条件依次为:

① FeOOH ,活化温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,干燥温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$.

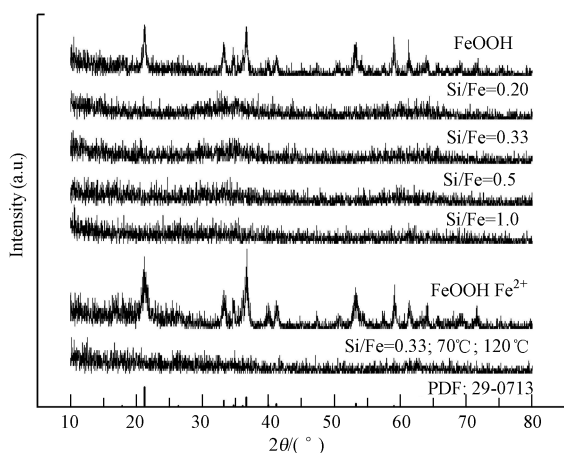


图3 Si-FeOOH、FeOOH 的 XRD 分析

Fig. 3 XRD spectra of Si-FeOOH and FeOOH

②Si: Fe = 0.20, 活化温度为 50 °C, 干燥温度为 70 °C.

③Si: Fe = 0.33, 活化温度为 50 °C, 干燥温度为 70 °C.

④Si: Fe = 0.5, 活化温度为 50 °C, 干燥温度为 70 °C.

⑤Si: Fe = 1:1, 活化温度为 50 °C, 干燥温度为 70 °C.

⑥FeOOH, NaOH 滴加 Fe²⁺ 盐中, 活化和干燥温度与①相同.

⑦Si: Fe = 0.33, 活化温度为 70 °C, 干燥温度为 120 °C.

由图 3 可以看出:

(1)从 1、6 号样品对比看, 无论以 Fe³⁺ 盐还是以 Fe²⁺ 盐为原料合成 FeOOH 最终产物都相同, 均为 FeOOH(针铁矿), 而且均表现为晶型相; 略有不同的是, 以 Fe²⁺ 盐为原料合成的 FeOOH 物相的结晶度稍高, 表现为谱图的强度略高一点.

(2)Si 掺杂进来后, 起到了很好的隔离作用, 使得 Si-FeOOH 均处于无定形相; 同时 Si 也没有形成自己的结晶相, 可能原因是 Si、Fe 的氢氧化物物种形成了交联的聚合物结构, 相互制约, 彼此都难形成良好的结晶相.

(3)从 2~5 号样品对比看, 无定型化随 Si/Fe 比例的变化不明显, 看不出准确的规律.

3.2 FeOOH 与 Si-FeOOH 的物理强度比较

分别称取 0.05 g 不同硅铁摩尔比的 Si-FeOOH 于装有 100 mL 超纯水的 250 mL 锥形瓶中, 在转速为 150 r·min⁻¹ 下搅拌 1 h 后取样, 观察其物理强度

指标, 实验结果如表 1 所示.

由图 3 和表 1 得知, 由于 Si 的掺入使 FeOOH 的晶型结构转变为 Si-FeOOH 的无定型结构, 有效的提高了催化剂的物理强度, 改善了 FeOOH 在水中易破碎、物理强度低和浑浊度高等缺点. 考虑到物理强度和催化活性之间适宜度, 在后续的催化效能实验中, 均选用硅铁摩尔比为 0.33 的 Si-FeOOH 作为催化剂.

表 1 不同硅铁物质的量比的 Si-FeOOH 物理强度比较

Table 1 Comparison of physical strengths in different Si/Fe ratios

样品编号	Si: Fe	破碎度	浑浊度	强度
A	0	高	大	低
B	0.20	低	一般	较高
C	0.33	低	清晰	高
D	0.5	低	清晰	高
E	1	低	清晰	高

3.3 Si-FeOOH 催化臭氧氧化降解活性艳红 MX-5B 的效能分析

选择超纯水配水, 在中性条件下, 分别进行单独臭氧氧化、Si-FeOOH 吸附、Si-FeOOH 催化臭氧氧化降解活性艳红 MX-5B 的研究, 结果如图 4 所示.

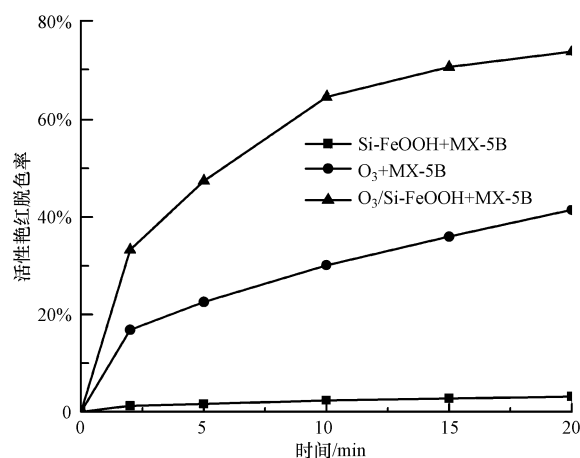


图 4 Si-FeOOH 催化臭氧对活性艳红 MX-5B 脱色率的影响 (pH = 6.8, [O₃]₀ = 1.0 mg·L⁻¹, [MX-5B]₀ = 30 mg·L⁻¹, [Si-FeOOH]₀ = 100 mg·L⁻¹, T = 20 °C)

Fig. 4 Effect of color removal of reactive red MX-5B by Si-FeOOH catalyzed ozonation

由图 4 可见, 单独臭氧氧化降解活性艳红 MX-5B 的脱色率并不高, 仅为 41% 左右, 而 Si-FeOOH 对活性艳红的吸附能力很小, 仅为 3% 左右, Si-FeOOH 催化臭氧氧化体系对活性艳红的脱色率最高, 达到 70% 以上, 其脱色率明显高于单独臭氧氧

化体系和单独 Si-FeOOH 吸附体系中脱色率的叠加之和,推断 Si-FeOOH 催化臭氧过程中生成了强氧化性的物质,例如羟基自由基,该强氧化性物质进一步氧化活性艳红 MX-5B,大大提高了活性艳红脱色率.

3.4 Si-FeOOH 催化臭氧氧化降解活性艳红 MX-5B 的影响因素分析

3.4.1 臭氧浓度对催化体系中活性艳红 MX-5B 脱色率的影响

保持其它实验条件一致,改变臭氧投加量来考察其对催化体系中活性艳红 MX-5B 脱色率的影响,实验结果如图 5 所示.

由图 5 可见,臭氧浓度由 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,活性艳红 MX-5B 的脱色率在逐渐增加.一般臭氧浓度增加,使得反应溶液中臭氧分子增多,促进了臭氧的链式反应,进而生成的强氧化性和无选择性的羟基自由基增多,加快了反应速率,使得活性艳红 MX-5B 的脱色率增大.考虑到催化活性的体现和臭氧投加量的一致性,本实验采用最佳臭氧投量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

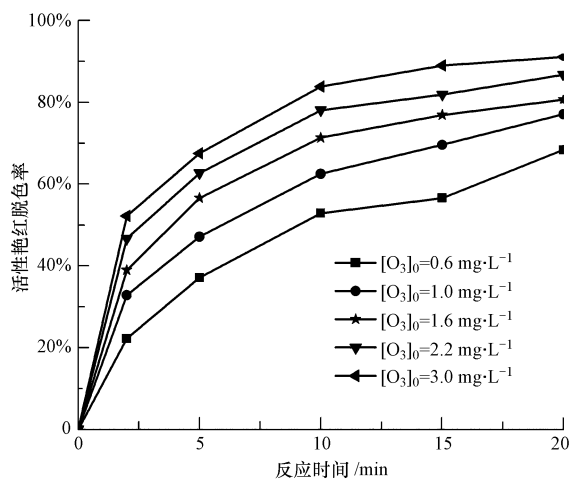


图 5 臭氧浓度对催化体系中脱色率的影响 ($\text{pH} = 6.8$, $[\text{MX-5B}]_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Si-FeOOH}]_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 5 Effect of ozone dosage on color removal in the catalytic system

3.4.2 活性艳红 MX-5B 初始浓度对催化体系的影响

保持其它实验条件一致,改变活性艳红 MX-5B 的初始浓度来考察其对催化体系中脱色率的影响,结果如图 6 所示.

由图 6 可见, Si-FeOOH 催化臭氧氧化体系中,活性艳红的初始浓度分别为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其脱色率分别为

77.10% 、 56.93% 、 46.67% 和 42.34% ,活性艳红的脱色率随着浓度的增加而逐渐降低,活性艳红的浓度增加到一定时,其脱色率的变化不大.刘亚纳等 (2010) 认为染料浓度越高,需氧化的目标物及降解的中间产物的量越大,使得臭氧耗用量增大,影响了染料的脱色率.因此,应用 Si-FeOOH 催化臭氧降解染料时,最佳反应条件需实验确定.

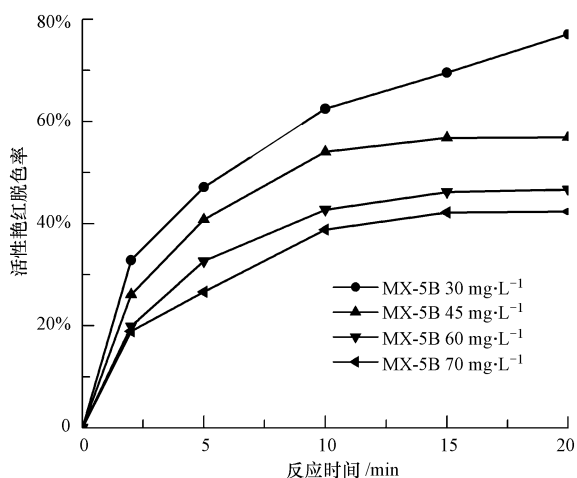


图 6 活性艳红初始浓度对催化体系中脱色率的影响 ($\text{pH} = 6.8$, $[\text{O}_3]_0 = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Si-FeOOH}]_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 6 Effect of initial dye concentration on color removal in the catalytic system

3.4.3 催化剂投量对催化体系中脱色率的影响

保持其它实验条件一致,改变催化剂投量考察其对催化体系中脱色率的影响,实验结果如图 7 所示.

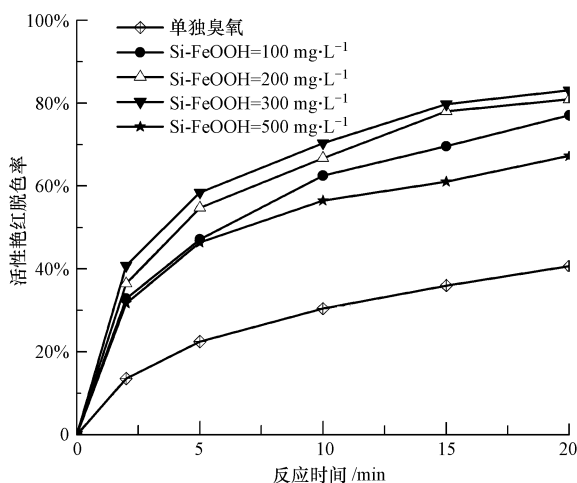


图 7 催化剂投量对催化体系中脱色率的影响 ($\text{pH} = 6.8$, $[\text{O}_3]_0 = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MX-5B}]_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 7 Effect of Si-FeOOH dosage on color removal in the catalytic system

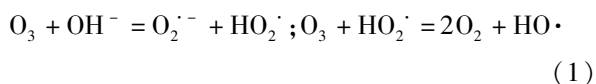
由图 7 可见,催化剂投量分别为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,催化体系中活性艳红的脱色率随着催化剂投量的增加而增大,这可能是因为催化剂的投量增加时,催化剂的表面积增加,表面活性位点增大,使得反应体系中 $\text{HO} \cdot$ 生成的机会增多;值得注意的是当催化剂浓度达到 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,催化体系中脱色率反而下降,这一方面可能是因为催化剂的增加,阻碍了臭氧分子由气相向液相传质,降低了反应体系液相中臭氧浓度(周云端等, 2006). 另一方面催化体系中 $\text{HO} \cdot$ 的增多,会导致其自身发生复合反应,从而降低反应体系中 $\text{HO} \cdot$ 的有效浓度(Andreozzi *et al.*, 1992). 因此,催化剂投量对催化体系中脱色率存在最佳条件,在应用 Si-FeOOH 催化臭氧降解染料时,催化剂投量也需实验确定.

3.4.4 pH 值对催化体系中活性艳红脱色率的影响

保持其它实验条件一致,改变溶液 pH 值考察其对催化反应体系中活性艳红脱色率的影响,实验结果如图 8 所示.

由图 8 可见,随着溶液 pH 值的增加,两种体系中活性艳红的脱色率逐渐增加,单独臭氧体系中脱色率由 21.93% 升高到 92.46%,催化氧化体系中脱色率由 34.75% 升高到 88.30%. Si-FeOOH 在中性条件下表现出较高的催化活性,这也是水处理中常用的 pH 范围. 在碱性条件下, Si-FeOOH 催化体系的脱色率低于单独的臭氧氧化,主要原因如下.

单独臭氧体系中:酸性条件下臭氧氧化有机物以直接氧化为主,主要与带有不饱和键的有机物及带有供电子取代基的芳香族化合物发生选择性反应;在碱性条件下由于 OH^- 对臭氧分解的催化作用,其氧化有机物以间接自由基氧化为主(Park *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2004; Balcio ğ lu *et al.*, 2001), 主要反应包括:



因此,单独臭氧在酸性条件下氧化能力较弱,而在碱性条件下氧化能力较强.

在 Si-FeOOH/ O_3 体系中:中性条件下表面羟基具有零电荷,其催化臭氧分解能力较强. 而在酸性和碱性条件下表面羟基分别带上正电荷和负电荷,影响其催化效能(Zhang *et al.*, 2008). 碱性条件下催化氧化体系中脱色率低于单独臭氧体系的另一可能原因是催化剂表面形成的羟基自由基在向溶

液迁移的过程中可能部分相互复合,失去氧化能力.

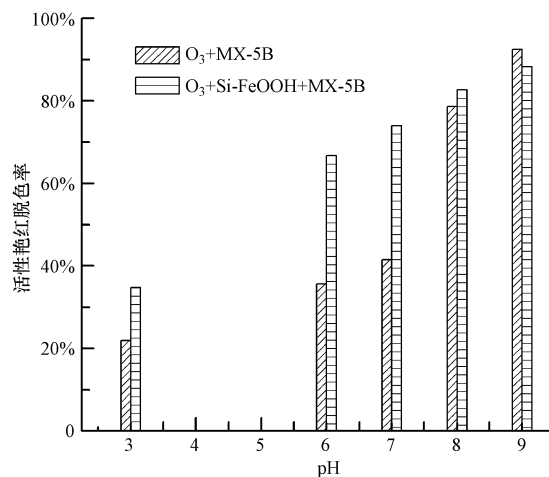


图 8 pH 值对催化体系中脱色率的影响 ($[\text{O}_3]_0 = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MX-5B}]_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Si-FeOOH}]_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 8 Effect of initial pH on color removal in the catalytic system

3.4.5 催化剂重复使用性能分析 催化剂能否重复利用是衡量催化剂性能的一项重要性能指标,本实验在现有条件下将催化剂回收利用 4 次,考察其对活性染料 MX-5B 脱色率影响情况,实验结果如图 9 所示. 从图 9 可见,催化剂重复利用 4 次后,脱色率呈略微减小的趋势,相对减小了 5% 左右. 这说明 Si-FeOOH 催化剂在有限的回用次数下其催化性能可保持相对稳定. 因此,在优化合成及应用的条件下,可望实现 Si-FeOOH 催化剂的回收和利用.

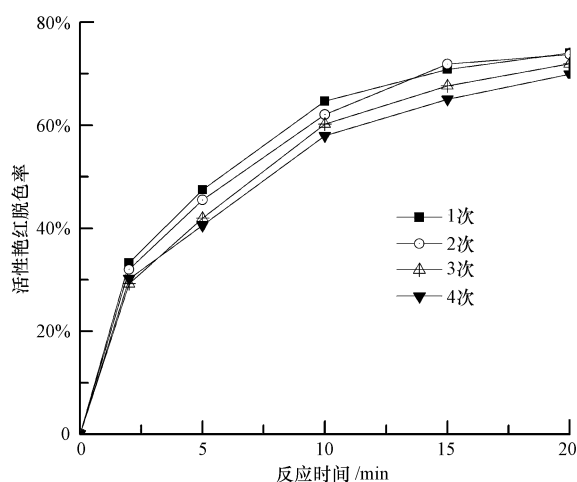


图 9 催化剂重复利用次数对催化体系中脱色率的影响 ($\text{pH} = 6.8$, $[\text{O}_3]_0 = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MX-5B}]_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Si-FeOOH}]_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 9 Effect of reuse time on color removal in the catalytic system

3.5 Si-FeOOH 催化臭氧氧化去除活性艳红 MX-5B 的机理探讨

臭氧氧化反应一般分为臭氧的直接氧化方式和臭氧分解以生成羟基自由基为特征的间接氧化方式(Wu *et al.*, 2000). 上述分析结果显示,在中性条件下单独臭氧氧化体系的脱色率很低, Si-FeOOH 催化体系的活性艳红脱色率较好,同时 Si-FeOOH 吸附对活性艳红的脱色率很小. 因此,可以推断中性条件下活性艳红 MX-5B 的降解不是臭氧的直接氧化,而是催化过程中产生强氧化性物质HO·的间接氧化.

叔丁醇是一种典型的自由基猝灭剂,其与羟基自由基的反应常数为 $k_R = 5 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Langlais *et al.*, 1991). 能够与羟基自由基反应生成一些惰性中间物质,从而中断了臭氧分解的链式反应,进而降低目标物的去除率. 因此常用添加叔丁醇的方法来间接验证羟基自由基的存在以及羟基

自由基反应机理(马军等,2005;周宁娟等,2011).

本实验也采用投加自由基猝灭剂来验证这一反应机理. 在催化体系中投加叔丁醇,对3种反应体系中的反应历程进行假一级动力学方程模拟,其 $\ln(A/A_0)$ - t 的关系如图10所示. 由图10可见,叔丁醇的引入,催化体系中活性艳红脱色率显著下降,反应速率常数由 0.064 min^{-1} 降低至 0.0355 min^{-1} , 因此叔丁醇的存在有效抑制了HO·的生成以及它对活性艳红 MX-5B 的氧化降解,这间接证明了 Si-FeOOH 催化臭氧过程遵循自由基反应机理.

4 结论(Conclusions)

1) 由于 Si 的掺入使 FeOOH 的晶型结构转变为 Si-FeOOH 的无定型结构,有效的提高了催化剂的物理强度和表面积,使得 Si-FeOOH 的催化效能显著提高.

2) Si-FeOOH 催化体系中活性艳红 MX-5B 的脱色率随着臭氧浓度和活性艳红初始浓度增大而分别呈增大及减小趋势;在应用 Si-FeOOH 催化臭氧对染料脱色时存在最佳催化剂投量;在中性条件下, Si-FeOOH 表现出明显的催化活性,而在酸性和碱性条件下,其催化活性均没有显示出来;催化剂性能稳定,可以重复利用.

3) Si-FeOOH 催化臭氧氧化活性艳红 MX-5B 具有明显的催化作用,通过投加叔丁醇间接验证了 Si-FeOOH 促进臭氧分解生成羟基自由基的过程,其降解机理遵循自由基反应机理.

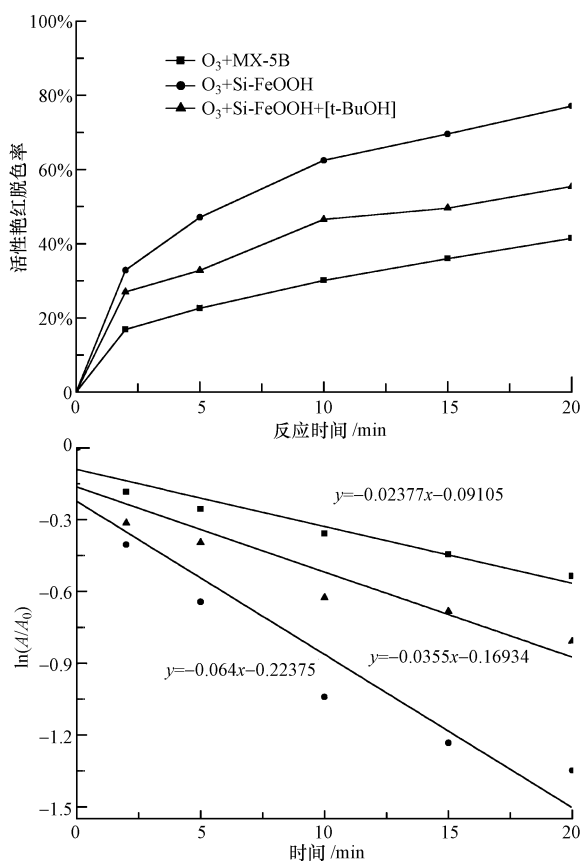


图10 叔丁醇对 Si-FeOOH 催化臭氧降解活性艳红 MX-5B 的影响 ($\text{pH} = 6.8$, $[\text{O}_3]_0 = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MX-5B}]_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Si-FeOOH}]_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 10 Effect of tert-butyl alcohol on Si-FeOOH catalyzed ozonation of reactive red MX-5B

责任作者简介:姜成春,男,博士,教授,研究方向为水和废水高级氧化技术研究. E-mail:jiangcc_szpt@126.com.

参考文献(References):

- Andreozzi R, Insola A, Caprio V, *et al.* 1992. The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution[J]. Water Research, 26(7): 917-921
- Avramescu S M, Bradu C, Udrea I, *et al.* 2008. Degradation of oxalic acid from aqueous solutions by ozonation in presence of Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. Catalysis Communications, 9(14): 2386-2391
- Azbar N, Yonar T, Kestioglu K. 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent[J]. Chemosphere, 55(1): 35-43
- Bader H, Hoigné J. 1981. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. Water Res, 15(4): 449-456
- Balcioglu I, Arslan I. 2001. Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye-bath by the O₃ and O₃/H₂O₂ processes[J].

- Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 43(2):221-228
- Dong Y, Yang H, He K, *et al.* 2009. β -MnO₂ nanowires: A novel ozonation catalyst for water treatment [J]. Applied Catalysis (B: Environmental), 85(3):155-161
- 高真, 雷国元, 姜成春. 2011. Si-FeOOH 非均相 Fenton 降解活性艳红 MX-5B 的效能研究[J]. 环境科学学报, 31(4):765-769
- 蒋蓉, 孙振亚, 吴吉权. 2007. 氧氢氧化铁在水处理及环境修复中的应用研究[J]. 武汉理工大学学报, 29(8):70-74
- 鲁金凤, 张涛, 马军, 等. 2006. 羟基氧化铁催化臭氧氧化对滤后水 THMs 生成势的控制作用[J]. 环境科学, 27(5):935-940
- 刘亚纳, 司岸恒, 裴永波. 2010. 催化臭氧氧化染料溶液的研究[J]. 环境工程学报, (8):1846-1850
- Langlais B, Reckhow D A, Brink D R. 1991. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering: Cooperative Research Report [M]. Michigan USA: Lewis Publisher. 18-19
- 刘强, 孙英平, 汪小雄, 等. 2012. 对苯二酚强化多相类-Fenton 过程降解活性艳红 MX-5B 的效能与机理[J]. 环境科学学报, 32(7):1589-1595
- 马军, 张涛, 陈忠林, 等. 2005. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨[J]. 环境科学, 26(2):78-82
- Naydenov A, Konova P, Nikolov P, *et al.* 2008. Decomposition of ozone on Ag/SiO₂ catalyst for abatement of waste gases emissions [J]. Catalysis Today, 137(2/4):471-474
- Park H S, Hwang T M, Kang J W, *et al.* 2001. Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate [J]. Water Res, 35(11):2607-2614
- Wang J, Zhou Y, Zhu W, *et al.* 2009. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC[J]. Journal of hazardous materials, 166(1):502-507
- Wu J, Rudy K, Spark J. 2000. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase [J]. Advances in Environmental Research, 4(4):339-346
- 杨亿新, 马军, 秦庆东, 等. 2006. 臭氧/纳米 TiO₂ 催化氧化去除水中微量硝基苯的研究[J]. 环境科学, 27(10):2028-2034
- 张华, 石锐, 臧兴杰, 等. 2010. CuO-Ru/Al₂O₃ 催化臭氧氧化降解苯乙酮的研究[J]. 环境科学, 31(3):715-719
- 朱丽勤, 何瑾馨, 陈小立. 2005. 染色废水臭氧氧化催化剂研制及其应用性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 31(1):72-75
- 周云端, 祝万鹏. 2006. Al₂O₃ 催化臭氧氧化处理邻苯二甲酸二甲酯[J]. 环境科学, 27(1):51-56
- Zeng L. 2003. A method for preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal[J]. Water Res, 37(18):4351-4358
- Zhang F, Yediler A, Liang X, *et al.* 2004. Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: A comparative study using hydrolyzed C. I. Reactive Red 120[J]. Dyes and Pigments, 60(1):1-7
- Zhang T, Ma J. 2008. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite [J]. Journal of Molecular Catalysis (A: Chemical), 279:82-89
- 周宁娟, 薛罡, 卜聃, 等. 2011. 羟基化锌催化臭氧氧化去除水中痕量磺胺嘧啶[J]. 中国环境科学, 31(2):233-238