

高乐, 蔡佳男, 王琛, 等. 非均相臭氧催化氧化降解水中盐酸四环素效果[J]. 净水技术, 2025, 44(4): 62-70,133.

GAO L, CAI J N, WANG C, et al. Effect of heterogeneous ozone catalytic oxidation on degradation of tetracycline hydrochloride in water [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(4): 62-70,133.

非均相臭氧催化氧化降解水中盐酸四环素效果

高乐^{1,2,*}, 蔡佳男¹, 王琛², 张山凤¹, 游晓旭¹, 柴文¹

(1. 北京市自来水集团有限责任公司, 北京 100012; 2. 中国地质大学<北京>水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要 【目的】近年来,地表水中频繁检出四环素类抗生素,由于其在环境中难降解,对人类饮水安全及健康造成了严重威胁,采用非均相臭氧(O₃)催化氧化技术处理抗生素污染源是有效途径之一,非均相催化剂可有效提高O₃的利用率,催化O₃分解产生氧化活性极强的羟基自由基(HO·),从而实现高效降解微污染、难降解的有机物,此外非均相催化剂本身还具有一定的吸附性,可去除部分有机物。【方法】通过浸渍煅烧法制备了粉末活性炭负载金属铁、锰(Fe-Mn/AC)的非均相催化剂,利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)和比表面积及孔径分析(BET)对催化剂进行了表征分析。【结果】分别以活性炭(AC)、Fe-Mn/AC、O₃、O₃+Fe-Mn/AC这4种体系降解盐酸四环素(TCH)溶液,初步验证了在O₃中增加Fe-Mn/AC催化后有助于提升对TCH的去除效果。通过单因素变量试验优化Fe-Mn/AC催化O₃氧化TCH的反应条件,结果为,当催化剂投加量为0.30 g/L,溶液初始pH值为9,O₃投加量为4.0 mg/L时,能最大化发挥Fe-Mn/AC催化O₃氧化TCH的效果,TCH的去除率可达73.2%。自由基淬灭试验及催化剂活性位点探测试验结果表明,在Fe-Mn/AC催化O₃氧化体系中,主要是通过O₃在Fe-Mn/AC表面的活性位点相互作用产生了自由基活性物质,增加了活性自由基的产量,进而提升了体系对TCH的降解效果。在水源水加标试验中,Fe-Mn/AC催化O₃氧化降解水源水中的TCH,反应20 min去除率可达到82.8%。【结论】O₃+Fe-Mn/AC降解TCH的效果受催化剂投加量、溶液初始pH和O₃投加量的影响且存在最佳值;Fe-Mn/AC可以催化O₃产生活性自由基,所以相较于单独O₃体系,O₃+Fe-Mn/AC体系可显著提升对TCH的去除率;Fe-Mn/AC催化O₃氧化在降解含有TCH水源水方面具有很大的应用潜力。

关键词 臭氧催化氧化 浸渍煅烧法 非均相催化剂 盐酸四环素 自由基

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)04-0062-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.04.008

Effect of Heterogeneous Ozone Catalytic Oxidation on Degradation of Tetracycline Hydrochloride in Water

GAO Le^{1,2,*}, CAI Jianan¹, WANG Chen², ZHANG Shanfeng¹, YOU Xiaoxu¹, CHAI Wen¹

(1. Beijing Waterworks Group Co., Ltd., Beijing 100012, China;

2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences <Beijing>, Beijing 100083, China)

Abstract [Objective] In recent years, tetracycline antibiotics are frequently detected in surface water. They are difficult to degrade in environment, which poses a serious threat to human drinking water safety and health. heterogeneous ozone (O₃) catalytic oxidation technology is one of the effective ways to treat antibiotic-contaminated water sources, Heterogeneous catalyst can effectively improve the utilization rate of O₃ and catalyze the decomposition of O₃ to produce hydroxyl radical (HO·) with strong oxidation activity, thus achieving efficient degradation of micro-polluted and refractory organic matter. In addition, heterogeneous catalyst itself has certain adsorbability and can remove part of organic matter. [Methods] The heterogeneous catalysts of metal iron and manganese oxides (Fe-Mn/AC) supported by powdered activated carbon were prepared by impregnation calcination method. The catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and specific surface area detection (BET). [Results] Tetracycline hydrochloride (TCH) solution was degraded by activated carbon

[收稿日期] 2024-03-14

[通信作者] 高乐(1996—),女,助理工程师,研究方向为水处理技术,E-mail:gaole1030@163.com。

(AC), Fe-Mn/AC, O₃, O₃+Fe-Mn/AC, respectively. The addition of Fe-Mn/AC catalysis in ozone had been preliminarily verified to improve the removal effect of TCH. The reaction conditions of Fe-Mn/AC catalyzed ozone oxidation of TCH were optimized by single factor variable test. The result showed that when the dosage of catalyst was 0.30 g/L, the initial pH value of the solution was 9, and the dosage of ozone was 4.0 mg/L, the effect of Fe-Mn/AC catalyzed ozone oxidation of TCH could be maximized, and the removal rate of TCH could reach 73.2%. The result of free radical quenching test and catalyst active site detection test showed that in Fe-Mn/AC catalyzed ozone oxidation system, free radical active substances were generated mainly through the interaction of ozone at the active site on the catalyst surface, which increased the production of active free radicals and improves the degradation effect of TCH. In the test of source water labeling, Fe-Mn/AC catalyzed O₃ oxidation to degrade TCH in source water, and the removal rate reached 82.8% in 20 min. [**Conclusion**] The degradation effect of TCH by O₃+Fe-Mn/AC is affected by the dosage of catalyst, initial pH of solution and O₃ dosage, and there is an optimal value; Fe-Mn/AC can catalyze O₃ to produce active free radicals, so compared with O₃ system alone, O₃+Fe-Mn/AC system can significantly increase the removal rate of TCH; Fe-Mn/AC catalyzed O₃ oxidation has great application potential in degradation of TCH source water.

Keywords ozone catalytic oxidation impregnation calcination method heterogeneous catalyst tetracycline hydrochloride free radical

抗生素多应用在医疗和畜牧业中,未被人体和动物完全代谢的抗生素会以各种方式进入到水环境中^[1-2],近年来地表水中频繁检出四环素类抗生素,由于其在环境中难降解,这对人类饮水安全及健康造成了严重威胁。因此,研究四环素类抗生素的高效处理方法成为研究热点。

非均相臭氧(O₃)催化氧化是处理抗生素污染源的有效方法,非均相催化剂可有效提高 O₃ 的利用率,催化 O₃ 分解产生氧化活性极强的羟基自由基(HO·),从而实现高效降解微污染、难降解的有机物,非均相催化剂本身还具有一定的吸附性,可去除部分有机物^[3]。

本试验采用浸渍煅烧法制备了 Fe-Mn/粉末活性炭(AC)非均相催化剂,以盐酸四环素(TCH)为目标污染物,考察不同催化体系差异、催化剂投加量、溶液初始 pH、O₃ 投加量对水中 TCH 降解效果的影响,通过自由基淬灭试验及催化剂活性位点探测试验分析 Fe-Mn/AC 催化 O₃ 氧化的反应机理,并考察 Fe-Mn/AC 催化 O₃ 氧化实际水源水中 TCH 的效果。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器: Aquelix5 型纯水机,德国默克密理博;232FQTD-120 型超声波清洗机,广东固特超声股份有限公司;Orion Star A211 型 pH 计,美国赛默飞;DL-101-2BS 型真空电热干燥箱,天津中环;FA1004 型分析天平,上海精科;D40-2F 型机械搅拌器,杭州仪表电机有限公司;XL-8A 型马弗炉,杭州卓驰;Sigma 360 场发射扫描电子显微镜,德国蔡司;

SmartLab SE 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞;ASAP 2460 型比表面积与孔径分析仪,美国麦克仪器;HMJ-CY-3 型臭氧发生器,北京海美钜电器有限公司;LGJ-18 型真空冷冻干燥机,北京松源华兴科技有限公司;XMTD203 型恒温水浴锅,江苏科析仪器;SHA-B 型恒温水浴振荡器,江苏国华;UVmini 1280 型紫外分光光度计,日本岛津公司。

主要试剂:活性炭,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸,分析纯,西陇化工化学股份有限公司;硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸亚铁,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸锰,分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;氢氧化钠,分析纯,西陇化工化学股份有限公司;碘化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫代硫酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;TCH,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;叔丁醇(TBA),分析纯,上海麦克林有限公司;磷酸二氢钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

筛分出 180~300 目的 AC,用去离子水洗掉 AC 表面的粉尘等杂质,将过滤后的 AC 放入稀释 20 倍的盐酸:硝酸=3:1 的酸溶液中超声 1 h,用去离子水不断冲洗 AC 直到上清液的 pH 接近中性为止,将 AC 于 104 ℃ 烘干,恢复室温备用。称取一定量的硫酸亚铁和硫酸锰,置于含有 100 mL 去离子水的烧杯中,对装有混合液的烧杯进行水浴恒温磁力搅拌(水浴温度为 60 ℃,搅拌速度为中速),用 1 mol/L

的氢氧化钠缓冲液调节溶液 pH 值为 7~8, 搅拌 2 h 使其完全反应。加入经预处理后的 AC 载体浸渍 8 h, 而后用去离子水洗涤 3 次, 经干燥后置于马弗炉内, 以 5 °C/min 的升温速率加热至 500 °C 下焙烧 2 h。待温度降低至室温后取出即为 Fe-Mn/AC。

1.3 试验方法

(1) 饱和 O₃ 水制备: 反应器是一个有效容积为 500 mL 的密闭式平底烧瓶, 将其放置在水浴槽内, 通过循环低温恒温槽和水浴控制反应温度为 4 °C。O₃ 发生器产生的 O₃ 通过曝气头通入平底烧瓶的纯水中, 常温常压条件下约 30 min 制得饱和 O₃ 水溶液, 未吸收的 O₃ 尾气通入盛有饱和碘化钾溶液的洗气瓶中, 避免 O₃ 对周围环境造成污染。配制完成后立即测定饱和 O₃ 水溶液浓度, 需现配现用。

(2) O₃ 催化氧化 TCH 试验: 在带有乳胶密封塞的避光容器中, 加入一定体积 TCH 使用液, 用 1 mol/L 的盐酸和氢氧化钠缓冲液调节溶液 pH, 通过计算快速加入一定体积 O₃ 饱和水溶液来控制 O₃ 投加量, 加入一定量的 Fe-Mn/AC 或 AC, 用调节好 pH 的纯水定容至 100 mL (O₃ 催化氧化含 TCH 水源水试验采用某水厂的水源水进行试验), 放入恒温振荡器中, 设置转速为 150 r/min, 温度为 25 °C, 开始反应, 每隔一段时间用取样针取样, 水样过 0.45 μm 滤膜后加入硫代硫酸钠终止反应, 检测 TCH 浓度。

(3) 自由基淬灭试验及催化剂活性位点探测试验: 自由基淬灭试验是鉴定活性氧物种的常用方法, 在溶液中 TBA 可与 HO· 快速反应生成惰性物质, 因此选择 TBA 作为 HO· 清除剂^[4]。已有文献^[5]证明催化剂表面的路易斯酸位点是 O₃ 吸附和分解的活性位点, 作为一种比水更强的路易斯碱, 磷酸盐 (PO₄³⁻) 可以防止 O₃ 和催化剂表面的活性位点之间的作用^[6-7], 因此选择 PO₄³⁻ 作为催化剂表面活性位点阻断剂。试验过程与上述 (2) 中 O₃ 催化氧化 TCH 试验一致, 通过在体系中额外加入过量 TBA 进行自由基淬灭试验, 额外加入过量 PO₄³⁻ 进行活性位点探测试验。

1.4 检测方法

1.4.1 O₃ 水溶液浓度的检测

该方法适用于澄清 O₃ 水溶液的检测, 原理是 O₃ 在 200~300 nm 短波紫外区吸收哈特雷波段紫外光,

当波长为 253.7 nm 时具有最大吸收值, 且 O₃ 吸收系数为 302.4 L/(cm·mol), 因此可由比尔-朗伯 (Beer-Lambert) 定律求得 O₃ 水溶液浓度^[8], 如式 (1)。

$$A = Klc \quad (1)$$

其中: A——吸光度;

K——吸收物质对该光线波长的吸收系数, 302.4 L/(cm·mol);

l——通过样品的光程长度, 此处 l 取 1 cm;

c——O₃ 水溶液的浓度, mol/L。

1.4.2 TCH 浓度检测

使用紫外分光光度计对 TCH 的标准溶液进行全波段扫描, 得到最佳的检测波长为 356 nm, 配置不同质量浓度的 TCH 溶液 (5、10、15、20、25、30 mg/L), 测定其在 356 nm 下的吸光度, 拟合得到 TCH 的标准曲线 (图 1), 标准曲线回归方程为 $Y = 0.0246X - 0.0046$, 线性相关系数 R^2 为 0.9996。后续的试验中在 356 nm 下测得样品的吸光度, 通过方程可以计算 TCH 的浓度。

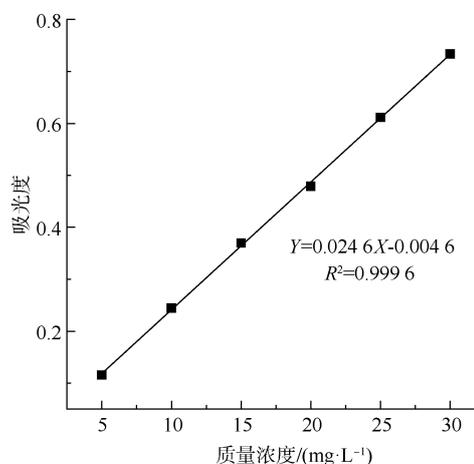


图 1 TCH 的标准曲线

Fig. 1 Standard Curve of TCH

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征分析

2.1.1 表面形貌分析

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察 AC 及 Fe-Mn/AC 的表面形态和微观结构, 图 2(a)、图 2(b) 分别为 AC 和 Fe-Mn/AC 的 SEM 图, 可以看出 AC 表面具有丰富的孔道结构, 孔道清晰可见, 而 Fe-Mn/AC 表面会产生许多形状不规则的小颗粒, 这可

能是金属元素通过高温焙烧后形成了 Fe、Mn 氧化物成功负载到了 AC 的表面上。Fe-Mn/AC 的能谱分析(EDS)结果如图 2(c)、图 2(d)所示,Fe-Mn/

AC 的 O、Fe、Mn 的质量分数分别为 89.06%、10.27%、0.67%,结果进一步证明了 Fe、Mn 被成功负载到了 AC 表面。

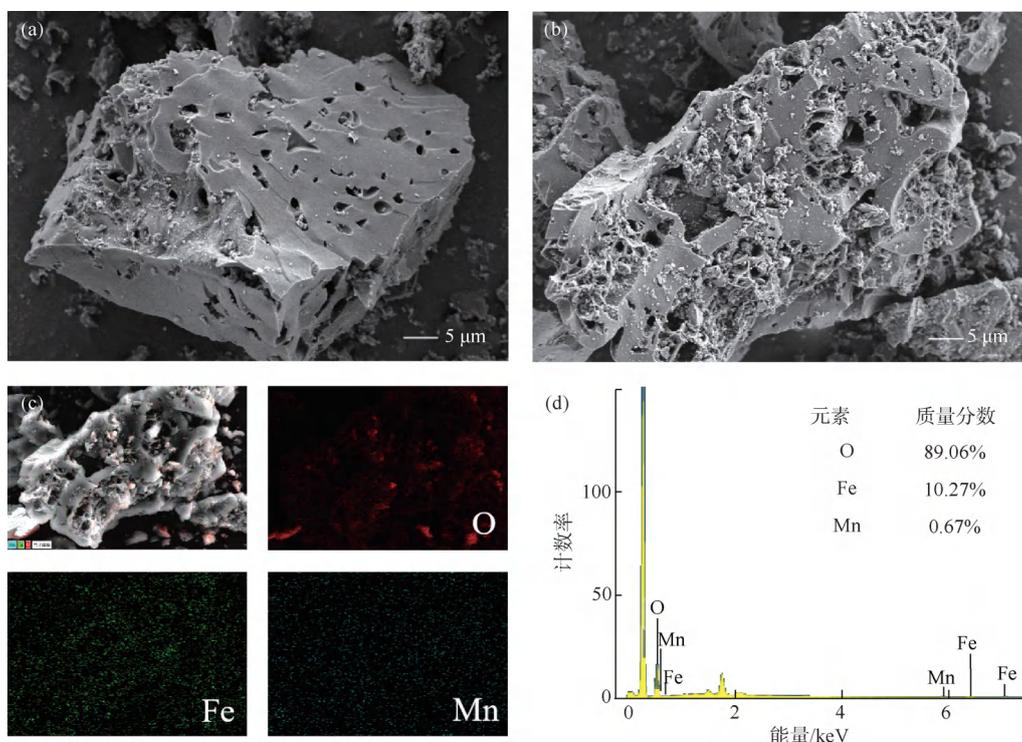


图 2 (a) AC;(b)Fe-Mn/AC 的 SEM;(c) Fe-Mn/AC 的元素分布;(d) Fe-Mn/AC 的 EDS

Fig. 2 SEM of (a) AC; (b) Fe-Mn/AC; (c) Element Distribution of Fe-Mn/AC; (d) EDS of Fe-Mn/AC

2.1.2 晶体结构分析

AC 和 Fe-Mn/AC 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图如图 3 所示,对比 AC 的 XRD 谱图可以看出,Fe-Mn/AC 在 2θ 角为 33.82° 和 36.7° 处的衍射峰为 Fe_2O_3 (PDF#00-040-1139) 的特征峰,分别对应 Fe_2O_3 的 (116) 和 (204) 晶面,在 2θ 角为 28.96° 处的衍射峰为 MnO_2 (PDF#00-050-0866) 的特征峰,对应 MnO_2 的 (110) 晶面。对比 AC,Fe-Mn/AC 在 26.62° 处的衍射峰强度下降,这表明 Fe、Mn 的负载可能会造成 AC 中炭晶体的位错或缺陷,进而影响 AC 的结晶度^[9]。

2.1.3 表面元素组成分析

图 4 的 X 射线光电子能谱(XPS)谱图分析了 Fe-Mn/AC 的表面元素组成和化学价态,所有数据均由 C 1s(284.8 eV)校正。图 4(a)中 C 1s 谱图被解卷积为碳组分的 3 个峰,分别为 C—C/C—H (284.80 eV)、C—O(286.39 eV)和 C=O(289.38 eV)。图 4(b)中 O 1s 谱图在 532.04、533.10 eV 和 534.12 eV

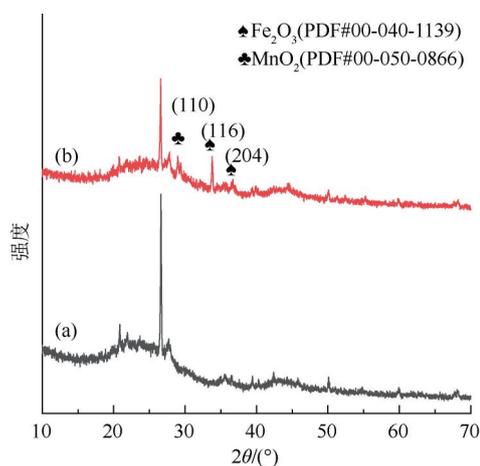


图 3 (a) AC 和(b)Fe-Mn/AC 的 XRD

Fig. 3 XRD of (a) AC and (b) Fe-Mn/AC

的峰归因于材料表面 Metal—O、C—O 和 C=O 的存在^[10-11],这说明材料表面的 Fe、Mn 经过高温焙烧后与 O 之间形成了新的化学键。图 4(c)中的 Fe 2p 谱图可以看出 Fe 2p 自旋轨道具有不同的峰,分别

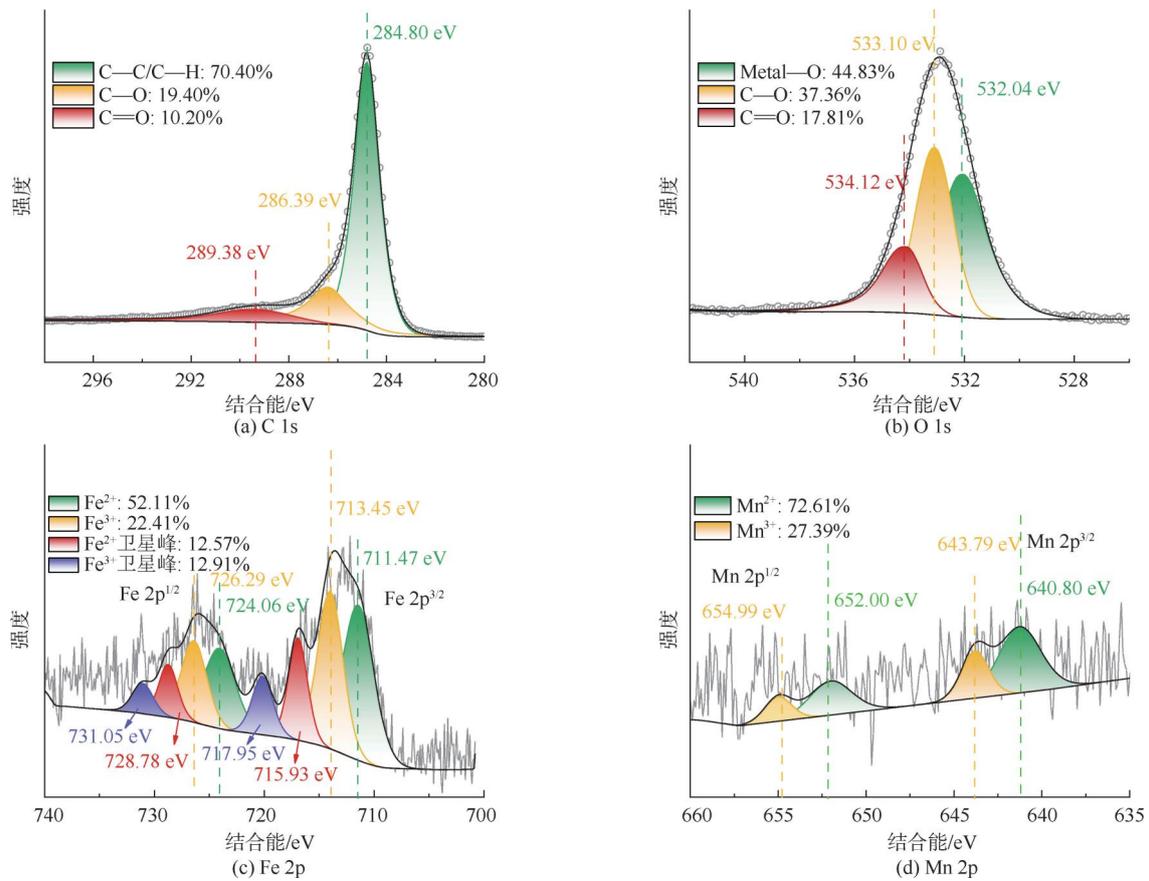


图4 Fe-Mn/AC的XPS谱图
Fig. 4 XPS Spectrum of Fe-Mn/AC

属于 $Fe\ 2p^{3/2}$ 和 $Fe\ 2p^{1/2}$, 可以拟合为 Fe^{2+} (711.47 eV 和 724.06 eV) 和 Fe^{3+} (713.45 eV 和 726.29 eV) 的 2 个对峰, 以及他们对应的卫星峰^[12]。图 4(d) 中的 Mn 2p 谱图表现出 $Mn\ 2p^{3/2}$ 和 $Mn\ 2p^{1/2}$ 的特征峰, 可以拟合为 Mn^{2+} (640.80 eV 和 652.00 eV) 和 Mn^{3+} (643.79 eV 和 654.99 eV) 的混合氧化态^[13]。XPS 的表征结果进一步说明了 Fe、Mn 成功负载到了 AC 表面上。

2.1.4 比表面积及孔径分析(BET)

利用 BET 分析 AC 及 Fe-Mn/AC 的比表面积和孔径分布, 2 种材料所得到的氮气吸附-脱附等温线如图 5(a)、图 5(b) 所示, 为典型的 IV 型曲线, 迟滞回线为 H4 型, 说明材料富含多孔结构。

AC 及 Fe-Mn/AC 的孔径分布图如图 5(c)、图 5(d) 所示, 比表面积、孔容和平均孔径数据如表 1 所示, 可以看出, Fe-Mn/AC 的比表面积为 545.55 m^2/g , 具有较大的比表面积, 且 Fe-Mn/AC 的比表面积和孔容皆大于 AC, 较大的比表面积和孔容为

后续催化氧化提供了更多的活性位点。

2.2 Fe-Mn/AC 催化 O_3 降解 TCH

2.2.1 不同试验体系

为初步验证 Fe-Mn/AC 催化剂的催化效果, 分别以 AC、Fe-Mn/AC、 O_3 、 O_3 +Fe-Mn/AC 这 4 种不同试验体系处理 TCH 溶液, 反应条件统一设定为: TCH 质量浓度为 10 mg/L, O_3 投加量为 4.0 mg/L, AC 或 Fe-Mn/AC 催化剂投加量为 0.20 g/L, 溶液初始 pH 值为 7。

如图 6 所示 (C 代表 TCH 剩余浓度, C_0 代表 TCH 初始浓度), AC、Fe-Mn/AC、 O_3 、 O_3 +Fe-Mn/AC 这 4 种试验体系下反应 15 min 后, TCH 去除率分别为 15%、17%、35%、52%。可以看出, 仅投加 AC 或仅投加 Fe-Mn/AC 时, 去除率均低于单独 O_3 体系, 说明 AC 或 Fe-Mn/AC 仅通过吸附去除 TCH 的能力较低。对比单独 O_3 体系, 在 O_3 中加入 Fe-Mn/AC 后 TCH 的去除率有了明显提升, 初步验证了 Fe-Mn/AC 催化 O_3 氧化体系有效。

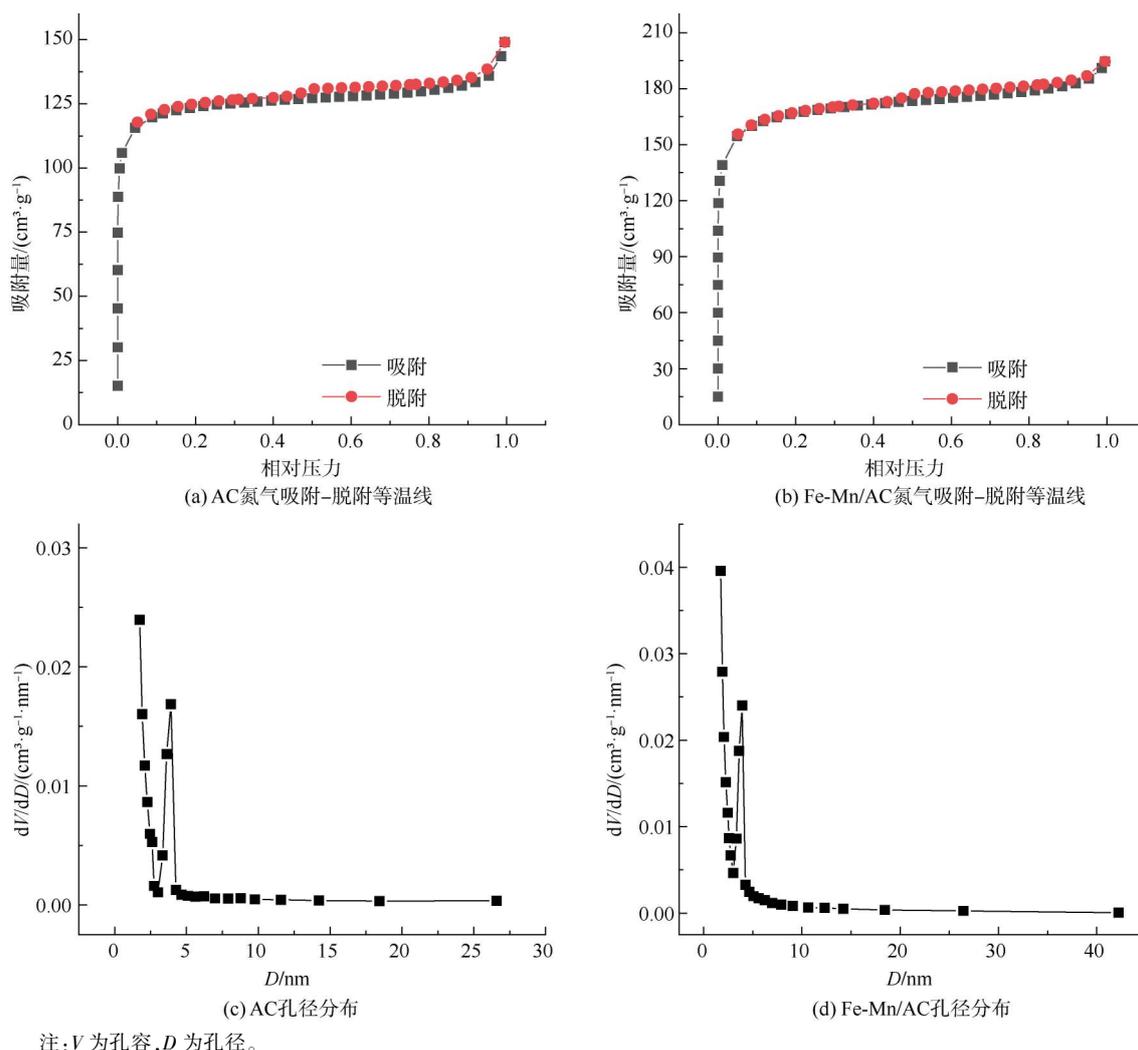


图 5 氮气吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 5 Nitrogen Adsorption-Desorption Isotherm and Pore Size Distribution

表 1 比表面积、孔容和平均孔径

Tab. 1 Specific Surface Area, Pore Volume and Average Pore Diameter

项目	AC	Fe-Mn/AC
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	428.29	545.55
孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.17	0.21
平均孔径/nm	1.89	1.85

2.2.2 不同催化剂投加量

为探究催化剂投加量对 Fe-Mn/AC 催化 O_3 氧化 TCH 效果的影响,反应条件统一设定为:TCH 质量浓度为 10 mg/L , O_3 投加量为 4.0 mg/L ,溶液初始 pH 值为 7, Fe-Mn/AC 催化剂投加量分别为 0.05 、 0.10 、 0.20 、 0.30 、 0.40 g/L 进行试验。

由图 7 可知,将催化剂投加量从 0.05 g/L 逐渐

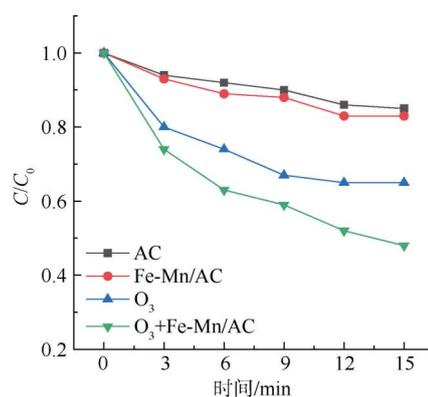


图 6 不同试验体系对 TCH 降解效果的影响

Fig. 6 Effects of Different Test Systems on Degradation of TCH 增加到 0.30 g/L , TCH 的去除效果逐渐提升,这是因为随着催化剂投加量的增加,活性位点和活性自由基也随之增多, TCH 去除率也会得到提升^[14];但

当再增加催化剂的投加量至 0.40 g/L 时,对 TCH 的降解并没有产生明显的促进效果,这可能是催化剂在试验体系中的分散程度有限^[15],在 O₃ 投加量保持一定时,催化剂的投加量在到达一定值时,所提供的活性位点已足够与 O₃ 反应;另一方面,过量催化剂的加入导致同一时间内体系中催化剂浓度较高,短时间内催化剂催化 O₃ 产生过多的自由基,但自由基相互间会发生淬灭,导致自由基未能有效地作用于目标污染物^[16],从而并未明显提升 TCH 的降解效果。因此,在充分考虑试验效果及资源合理利用的前提下,本研究将催化剂的最佳投加量选择为 0.30 g/L。

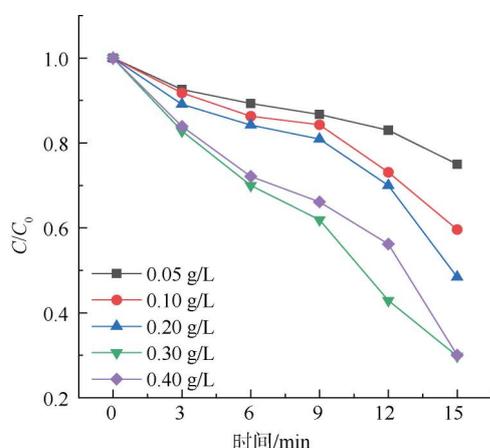


图7 催化剂投加量对 TCH 降解效果的影响

Fig. 7 Effect of Catalyst Dosage on Degradation of TCH

2.2.3 不同溶液初始 pH

为探究溶液初始 pH 对 Fe-Mn/AC 催化 O₃ 氧化 TCH 效果的影响,反应条件统一设定为:TCH 质量浓度为 10 mg/L, O₃ 投加量为 4.0 mg/L, Fe-Mn/AC 催化剂投加量为 0.30 g/L,调节溶液初始 pH 值分别为 3、5、7、9 进行试验。

由图 8 可知,在不同的 pH 条件下反应 15 min 后,TCH 的去除率有着略微差异,试验体系在碱性及中性条件下催化效果要好于酸性条件,随着 pH 值从 3 逐渐升高到 9,TCH 的去除率从 67.6% 提高到了 73.2%,本研究将最佳溶液初始 pH 值选择为 9。

如式(2),在中性和碱性条件下,O₃ 更容易分解产生 HO·^[17],进而提高了 TCH 的去除率。另外,TCH 的酸度系数 pK_{a1}、pK_{a2} 和 pK_{a3} 分别为 3.3、7.68 和 9.3,因此,不同 pH 下 TCH 的存在形态不同^[18],在偏碱性的条件下,TCH 的存在形态更容易

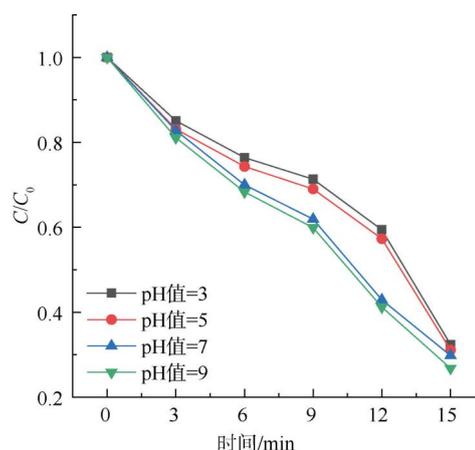
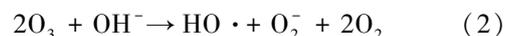


图8 pH 值对 TCH 降解效果的影响

Fig. 8 Effect of pH value on Degradation of TCH

被氧化降解。

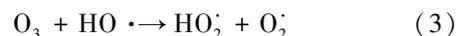


虽然经试验证明了升高 pH 能提高 TCH 的去除率,但提升幅度并不大,说明反应体系受水源酸碱性的影响较小,由于试验所在地区的水源水 pH 值一般为 7.9~8.5,所以建议 Fe-Mn/AC 催化 O₃ 氧化应用于实际给水处理时可不特定调节 pH。

2.2.4 不同 O₃ 投加量

为探究 O₃ 投加量对 Fe-Mn/AC 催化 O₃ 氧化 TCH 效果的影响,反应条件统一设定为:TCH 质量浓度为 10 mg/L, Fe-Mn/AC 催化剂投加量为 0.30 g/L,溶液初始 pH 值为 9, O₃ 投加量分别为 0.5、1.0、2.0、4.0、5.0 mg/L 进行试验。

由图 9 可知,随着 O₃ 投加量的增加,系统中 TCH 的去除率逐渐增加,但当 O₃ 投加量由 4.0 mg/L 提高至 5.0 mg/L 时,TCH 的去除率并未大幅提升,这是由于当催化剂投加量一定时,催化剂表面的活性位点数量是有限的, O₃ 利用率达到饱和^[19];还有可能是过量的 O₃ 会与 HO· 反应而消耗掉部分 HO·,如式(3),使得 HO· 没有有效地作用于目标污染物,所以 TCH 的去除率并未大幅提升。因此,本研究将 O₃ 的最优质量浓度选择为 4.0 mg/L。



其中:HO₂——过氧化羟基自由基;

O₂⁻——超氧阴离子自由基。

2.3 自由基淬灭试验及活性位点探测试验

设置 5 组不同体系进行试验,分别为 O₃、O₃ +

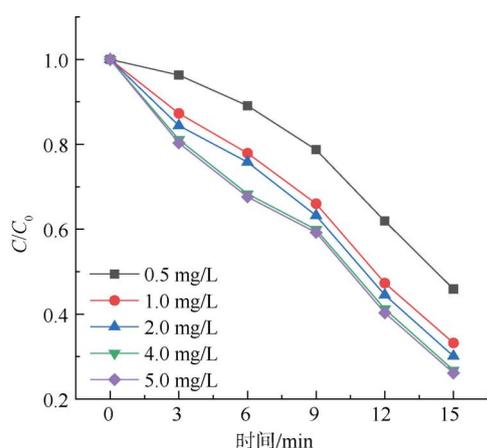


图9 O₃投加量对TCH降解效果的影响

Fig. 9 Effect of Ozone Dosage on Degradation of TCH

TBA、O₃+Fe-Mn/AC、O₃+Fe-Mn/AC+TBA、O₃+Fe-Mn/AC+PO₄³⁻,其他反应条件保持一致:TCH质量浓度为10 mg/L,O₃投加量为4.0 mg/L,Fe-Mn/AC催化剂投加量为0.30 g/L,溶液初始pH值为9,反应时间为15 min。

如图10所示,在O₃和O₃+TBA体系中对TCH的降解率分别为34.7%和31.1%,加入TBA后对TCH的降解有略微的抑制作用,说明在单独O₃氧化中,主要是依靠O₃的强氧化性起到了降解TCH的作用,而O₃自身只能分解生成少部分HO·起到了降解水中TCH的作用。

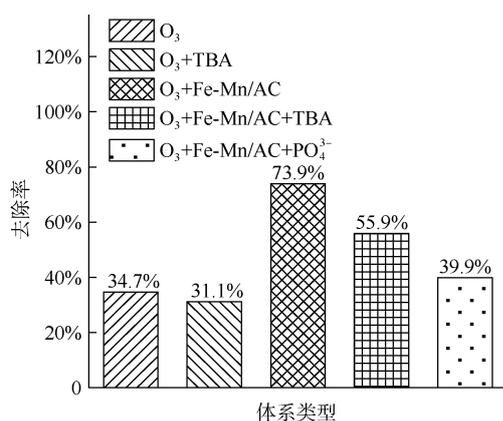


图10 自由基淬灭试验及活性位点探测试验

Fig. 10 Free Radical Quenching Test and Active Site Detection Test

在O₃+Fe-Mn/AC体系中,TCH的降解率为73.9%,高于O₃氧化体系,说明加入Fe-Mn/AC后能提升体系降解TCH的能力。在O₃+Fe-Mn/AC和O₃+Fe-Mn/AC+TBA的降解率分别为73.9%和

55.9%,说明Fe-Mn/AC催化剂能催化O₃促进其分解生成HO·,进而大幅提升了对TCH的降解率。然而O₃+Fe-Mn/AC+TBA体系对TCH的去除率(55.9%)仍高于O₃+TBA体系(31.1%),说明在非均相O₃催化氧化体系中HO·不是唯一的活性物种^[20]。

在O₃+Fe-Mn/AC和O₃+Fe-Mn/AC+PO₄³⁻体系中对TCH的降解率分别为73.9%和39.9%,这可能是因为PO₄³⁻可以与O₃争夺催化剂表面的活性位点,阻止活性自由基的产生。这也能进一步说明Fe-Mn/AC催化剂的表面活性位点在催化氧化过程中起着至关重要的作用,其机理主要是通过O₃在Fe-Mn/AC表面的活性位点相互作用产生了自由基活性物质,增加了活性自由基的产量,进而提升了体系对TCH的降解效果。

2.4 非均相O₃催化氧化含TCH水源水效果

为了评价Fe-Mn/AC催化O₃氧化在处理含TCH水源水时的效果,分别采用北方某水厂的水源水和纯水配样进行试验,其他反应条件为:TCH质量浓度为0.5 mg/L,O₃投加量为4.0 mg/L,催化剂投加量为0.30 g/L,不调节溶液初始pH。

如图11所示,在反应时间为15 min时,纯水配制的TCH溶液去除率为83.9%,水源水配制的TCH溶液去除率为61.3%;当反应时间延长至20 min时,纯水配制的TCH溶液去除率为84.3%,水源水配制TCH溶液去除率为82.8%,这可能是水源水中存在其他小分子物质及污染物,这些物质也会消耗O₃和活性自由基^[18],当增加反应时间时,水源水中TCH的去除率也得到提升,这也进一步证明了Fe-Mn/AC催化O₃氧化具备处理含TCH水源水的能力。

3 结论

(1)分别以AC、Fe-Mn/AC、O₃、O₃+Fe-Mn/AC 4种体系降解TCH(其他反应条件保持一致),结果表明,单独AC和单独Fe-Mn/AC仅通过吸附去除TCH能力较低,在O₃体系中增加Fe-Mn/AC催化后有助于提升对TCH的去除效果。

(2)从催化剂投加量、溶液初始pH、O₃投加量3方面优化Fe-Mn/AC催化O₃氧化TCH的效果,最终得到最佳反应条件为:催化剂投加量为0.30 g/L,溶液初始pH值为9,O₃投加量为4.0 mg/L。

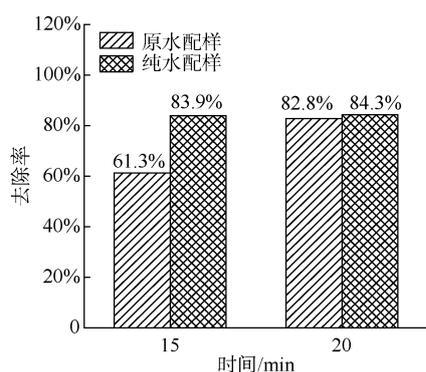


图 11 不同水源配制 TCH 溶液对降解效果的影响

Fig. 11 Influence of TCH Solution Prepared from Different Water Sources on Degradation Effect

(3) 自由基淬灭试验结果表明在单独 O_3 氧化体系中,主要是依靠 O_3 自身发挥大部分氧化作用,产生少部分 $HO\cdot$ 发挥氧化作用;在 $Fe-Mn/AC+O_3$ 氧化体系中,是通过 O_3 在催化剂表面的活性位点相互作用产生活性自由基,提升了活性自由基的产量,进而提升了降解 TCH 的能力。

(4) 通过原水加标和纯水加标对比试验,考察了 $Fe-Mn/AC$ 催化 O_3 氧化含 TCH 水源水的效果,当 TCH 初始质量浓度为 0.5 mg/L , O_3 投加量为 4.0 mg/L , 催化剂投加量为 0.30 g/L , 不特定调节水源水 pH, 反应 20 min 后对水源水中的 TCH 降解率可达 82.8%, 可见 $Fe-Mn/AC$ 催化 O_3 氧化降解含 TCH 水源水方面具有很大的应用潜力。

参考文献

[1] RONG S, SUN Y, ZHAO Z. Degradation of sulfadiazine antibiotics by water falling film dielectric barrier discharge[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(1): 187-192.

[2] WANG H, ZHANG J, WANG P, et al. Bifunctional copper modified graphitic carbon nitride catalysts for efficient tetracycline removal: Synergy of adsorption and photocatalytic degradation [J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(10): 2789-2794.

[3] 王书欢,周理龙,李正杰,等. 催化臭氧氧化降解水中有机污染物的研究进展[J]. 过程工程学报, 2022, 22(5): 586-600.

WANG S H, ZHOU L L, LI Z J, et al. Research progress on degradation of organic pollutants in water by catalytic ozonation [J]. Journal of Process Engineering, 2022, 22(5): 586-600.

[4] CHEN C, MA T, SHANG Y, et al. In-situ pyrolysis of *Enteromorpha* as carbocatalyst for catalytic removal of organic contaminants; Considering the intrinsic N/Fe in *Enteromorpha* and non-radical reaction [J]. Applied Catalysis B;

Environmental, 2019, 250: 382 - 395. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.03.048.

[5] FARIA P C C, ORFO J J M, PEREIRA M F R. A novel ceria-activated carbon composite for the catalytic ozonation of carboxylic acids[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(11/12): 2121-2126. DOI:10.1016/j.catcom.2008.04.009.

[6] MA J, GRAHAM J N. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation—influence of radical scavengers[J]. Water Research, 2000, 34(15): 3822-3828.

[7] WANG Y, XIE Y, SUN H, et al. Efficient catalytic ozonation over reduced graphene oxide for *p*-hydroxybenzoic acid (PHBA) destruction: Active site and mechanism [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2016, 8(15): 9710-9720.

[8] 石晓荣,朱天宇,陈家财. 水中臭氧浓度的检测方法[J]. 淮海大学常州分校学报, 2007, 21(1): 48-52.

SHI X R, ZHU T Y, CHEN J C. Method for determination of ozone concentration in water[J]. Journal of Hohai University Changzhou, 2007, 21(1): 48-52.

[9] TANG S F, YUAN D L, ZHANG Q, et al. Fe-Mn bi-metallic oxides loaded on granular activated carbon to enhance dye removal by catalytic ozonation [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23: 18800-18808. DOI: 10.1007/s11356-016-7030-5.

[10] SCHINDLER M, HAWTHORNE F C, FREUND M S, et al. XPS spectra of uranyl minerals and synthetic uranyl compounds. II: The O 1s spectrum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(9): 2488-2509.

[11] BORONIN A I, KOSCHEEV S V, ZHIDOMIROV G M. XPS and UPS study of oxygen states on silver[J]. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 1998, 96(1/2/3): 43-51. DOI:10.1016/s0368-2048(98)00221-7.

[12] ANDREA A, BEATA L, JÓZSEF T. Magnetite nanoparticles functionalized with citrate: A surface science study by XPS and ToF-SIMS [J]. Applied Surface Science, 2022, 602(3): 154366. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154366.

[13] LEWANDOWSKI T, ŁAPIŃSKI M, WALAS M, et al. Role of MnO in manganese-borate binary glass systems: A study on structure and thermal properties [J]. Bulletin of Materials Science, 2017, 40(5): 933-938.

[14] DU C, ZHANG Z, YU G, et al. A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis [J]. Chemosphere, 2021, 272: 129501. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129501.

[15] ZHANG L F, ZHANG L H, SUN Y L, et al. Porous ZrO_2 encapsulated perovskite composite oxide for organic pollutants removal: Enhanced catalytic efficiency and suppressed metal leaching[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 596: 455-467. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.03.171.

(下转第 133 页)

- [10] KRUK M, JARONIEC M, GADKAREE K P. Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions[J]. *Langmuir*, 1999, 15(4): 1442–1448.
- [11] SAEED K, HAIDER S, OH T J, et al. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(2): 400–405.
- [12] WORSTER M G, WETTLAUER J S. Natural convection, solute trapping, and channel formation during solidification of saltwater[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(32): 6132–6136.
- [13] MULLINS W W, SEKERKA R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy [J]. *Journal of Applied Physics*, 1964, 35(2): 444–451.
- [14] QI P, PICHLER T. Sequential and simultaneous adsorption of Sb(III) and Sb(V) on ferrihydrite: Implications for oxidation and competition [J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 55–60. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.057.
- [15] BISWAS B K, INOUE J, KAWAKITA H, et al. Effective removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 721–728. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.055.
- [16] KHALFA L, CERVERA M L, BAGANE M, et al. Modeling of equilibrium isotherms and kinetic studies of Cr(VI) adsorption into natural and acid-activated clays [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2015, 9(1): 75. DOI: 10.1007/s12517-015-2104-0.
- [17] KAMEDA T, KONDO E, YOSHIOKA T. Equilibrium and kinetics studies on As(V) and Sb(V) removal by Fe²⁺-doped Mg-Al layered double hydroxides[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 303–309. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.12.050.
- [18] LIU R, LIU F, HU C, et al. Simultaneous removal of Cd(II) and Sb(V) by Fe-Mn binary oxide: Positive effects of Cd(II) on Sb(V) adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 847–854. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.020.
- [19] SALEH T A, SARı A, TUZEN M. Effective adsorption of antimony(III) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 230–238. DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.070.
- [20] QI Z, JOSHI T P, LIU R, et al. Synthesis of Ce(III)-doped Fe₃O₄ magnetic particles for efficient removal of antimony from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 193–204. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.020.
- [21] DU Y C, WANG L P, WANG J S, et al. Flower-, wire-, and sheet-like MnO₂-deposited diatomites; Highly efficient adsorbents for the removal of Cr(VI) [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 29: 71–81. DOI: 10.1016/j.jes.2014.06.047.
- [22] GUO J, WANG L, TU Y, et al. Polypyrrole modified bentonite nanocomposite and its application in high-efficiency removal of Cr(VI) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106631. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106631.
- [23] SHABAN M, ABUKHADRA M R, RABIA M, et al. Investigation the adsorption properties of graphene oxide and polyaniline nano/micro structures for efficient removal of toxic Cr(VI) contaminants from aqueous solutions; kinetic and equilibrium studies [J]. *Rendiconti Lincei Scienze Fisiche e Naturali*, 2018, 29(1): 141–154.
- [24] ABUKHADRA M R, SAYED M A, RABIE A M, et al. Surface decoration of diatomite by Ni/NiO nanoparticles as hybrid composite of enhanced adsorption properties for malachite green dye and hexavalent chromium [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 577: 583–593. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.06.018.

(上接第 70 页)

- [16] 董康妮, 谢更新, 晏铭, 等. 磺化生物炭活化过硫酸盐去除水中盐酸四环素[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(8): 3650–3657.
- DONG K N, XIE G X, YAN M, et al. Removal of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions by sulfonated biochar-activated persulfate[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(8): 3650–3657.
- [17] 巩合松, 胡昊, 潘顺龙. 催化臭氧氧化用于降解水中抗生素污染物研究进展[J]. *净水技术*, 2022, 41(11): 22–32.
- GONG H S, HU H, PAN S L. Research progress of catalytic ozonation for degradation of antibiotic pollutants in water[J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(11): 22–32.
- [18] 詹洪生, 李伟, 董丛健, 等. 溶液 pH 对高锰酸钾降解四环素动力学、产物和生物毒性的影响[J]. *环境化学*, 2024, 43(9): 1–9.
- ZHAN H S, LI W, DONG C J, et al. Effect of solution pH on kinetics, product and biotoxicity of tetracycline degradation by potassium permanganate [J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(9): 1–9.
- [19] 李炜琦. 催化臭氧氧化降解废水生化尾水中腐殖酸的研究[D]. 南京: 南京大学, 2019.
- LI W Q. Study on catalytic ozonation to degrade humic acid in biochemical tail water of wastewater [D]. Nanjing: Nanjing University, 2019.
- [20] ZHANG J, WU Y, LIU L P, et al. Rapid removal of *p*-chloronitrobenzene from aqueous solution by a combination of ozone with zero-valent zinc [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 151: 318–323. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.07.060.