

燕晓慧, 王文丽, 刘崎峰. 煤化工废水的催化臭氧氧化法处理工艺技术的进展[J]. 净水技术, 2025, 44(11): 19-29, 81.

YAN X H, WANG W L, LIU Q F. Technological progress of catalytic ozonation process for coal chemical wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(11): 19-29, 81.

煤化工废水的催化臭氧氧化法处理工艺技术的进展

燕晓慧, 王文丽, 刘崎峰*

(内蒙古大学生态与环境学院, 内蒙古呼和浩特 010000)

摘 要 【目的】 煤化工废水成分复杂, 含大量难降解有毒物质, 对环境危害大, 且国家对于煤化工废水的处理与排放要求趋严, 研发新型深度净化技术迫在眉睫。文章聚焦于催化臭氧氧化法处理煤化工废水, 旨在为煤化工行业的可持续发展探寻可行的技术路径。【方法】 本文梳理了煤化工行业的发展现状、废水来源、水质特点及现有的废水处理工艺体系, 着重探讨了催化臭氧氧化法的基本原理及均相和非均相(金属基、非金属基、多孔材料)催化剂的作用机制与应用效果, 并进一步总结了影响其处理效率的多种因素。【结果】 金属基催化剂(Fe、Mg、Ce、Mn等金属单质及其氧化物等)、非金属基催化剂(碳质材料、沸石、硅藻土、TiO₂等)及金属有机框架(metal-organic framework, MOF)等不同催化剂具备不同的催化机理与性能表现。针对煤化工废水中典型的污染物苯酚, 纳米铁、CeO₂/Al₂O₃-SiC、生物炭的降解率能达到95%甚至100%。Fe-MOF-C产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的量是单一臭氧系统的48倍, 表现出优异的性能和较高的稳定性。pH、水温、催化剂用量、臭氧浓度等因素影响机制各异, 其中水温和污染物类型及浓度起主导作用, 直接关系反应速率与污染物降解效果。在实际煤化工废水处理时需对这些因素进行合理调控, 以确保处理效率与出水达标。【结论】 未来可继续开发新型复合催化剂或通过纳米技术等不断提高催化剂的活性、稳定性, 以实现催化剂的优化创新。还可借助新型检测技术深入剖析内在机理, 探索各要素之间的相互作用机制。或将催化臭氧氧化法融合到不同废水处理技术开发新型煤化工废水处理技术中, 推动煤化工行业的绿色发展。

关键词 煤化工 难降解废水 臭氧氧化法 催化剂 机理

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)11-0019-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.11.003

Technological Progress of Catalytic Ozonation Process for Coal Chemical Wastewater Treatment

YAN Xiaohui, WANG Wenli, LIU Qifeng*

(School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010000, China)

Abstract [Objective] Coal chemical wastewater is complex in composition, contains a large amount of refractory toxic substances, poses a significant environmental hazard, and national regulations on the treatment and discharge of coal chemical wastewater are becoming stricter. The development of new advanced purification technologies is urgently needed. This paper focuses on the treatment of coal chemical industry wastewater by catalytic ozonation process, aiming to explore feasible technical paths for the sustainable development of the coal chemical industry. [Methods] This paper reviews the development status of the coal chemical industry, the sources of wastewater generated, the characteristics of the wastewater quality, and the existing wastewater treatment process system. This paper focuses on exploring the basic principles of the catalytic ozonation method and the action mechanisms and application effects of various catalysts, including homogeneous and heterogeneous catalysts (metal-based, non-metal-based, and porous materials). Furthermore, it summarizes a variety of factors that affect the treatment efficiency of catalytic ozonation. [Results] Different catalysts, including metal-based catalysts (such as metal elements like Fe, Mg, Ce, Mn and their oxides, etc.), non-metal-based catalysts (such as carbonaceous materials, zeolites, diatomite, titanium dioxide, etc.) and metal-organic framework (MOF), possess

[收稿日期] 2025-01-21

[基金项目] 内蒙古自然科学基金面上项目(2022MS05052)

[作者简介] 燕晓慧(2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制, E-mail: 32415045@mail.imu.edu.cn。

[通信作者] 刘崎峰(1978—), 男, 教授, 研究方向为水污染防治与资源化, E-mail: ndlqf@imu.edu.cn。

different catalytic mechanisms and performance characteristics. Regarding phenol, a typical pollutant in coal chemical industry wastewater, the degradation rates of nano-iron, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ and biochar can reach 95% or even 100%. The amount of hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) generated by Fe-MOF-C is 48 times that of the single ozone system, demonstrating excellent performance and high stability. Factors such as pH, water temperature, catalyst dosage and ozone concentration have different influence mechanisms. Among them, water temperature, as well as the type and concentration of pollutants play a dominant role, which are directly related to the reaction rate and the degradation effect of pollutants. In the actual treatment of coal chemical industry wastewater, these factors need to be reasonably regulated to ensure the treatment efficiency and the effluent meeting the standards. [Conclusion] In the future, the development of new composite catalysts or the improvement of catalyst activity and stability through nanotechnology can continue to achieve optimization and innovation of catalysts. New detection technologies can be used to deeply analyze the internal mechanisms and explore the interaction mechanisms between various elements. Or the catalytic ozonation process can be integrated with different wastewater treatment technologies to develop new coal chemical wastewater treatment technologies, promoting the green development of the coal chemical industry.

Keywords coal chemical industry non-biodegradable wastewater ozonation process catalyst mechanism

煤化工产业在我国能源结构中占据重要地位,然而,其生产过程中产生的大量废水对环境和生态系统造成了严重威胁。由于其废水成分复杂,含大量难降解且有毒有害物质^[1],极大地增加了传统废水处理工艺的难度。且近年来在全面推进生态文明建设的政策支持下,国家提出了一系列政策,诸如2017年发布的《现代煤化工产业创新发展布局方案》以及《煤化工废水处理与回用技术导则》(GB/T 42866—2023)和煤化工废水“零排放”的政策,对于煤化工废水处理与排放的要求愈加严格。因此,研发新型煤化工废水处理技术,特别是针对难降解有机物的深度净化技术,显得尤为关键。

当前,煤化工废水处理采取预处理、生化处理、深度处理及回用处理4个阶段为主的组合工艺体系。而常规的物理、化学或生物法在深度处理阶段不再适用,高级氧化技术(AOPs)作为一种更加高效先进的废水处理技术,能产生具有强氧化性的活性物种,将难降解有机物最终矿化为无害物质^[2],常被用于煤化工废水预处理以及深度处理阶段。臭氧化法作为AOPs之一,具有较强的氧化能力、较快的反应速率且无需引入其他物质、无二次污染等优势。但单一臭氧化会使有机物矿化受限,甚至使水体化学需氧量(COD)和毒性增加,需添加催化剂以显著提高有机物矿化效率^[3]。

本文通过介绍煤化工行业发展现状,结合行业要求,针对煤化工行业废水来源及水质特点进行分析总结。通过归纳催化臭氧化法相关机理、不同催化剂的研究进展以及该方法在实际应用中的影响因

素,指出催化臭氧化法在煤化工废水处理领域未来的研究方向,旨在为煤化工行业的可持续发展和废水的高效净化探索有效路径。

1 煤化工行业概况

1.1 煤化工行业发展现状

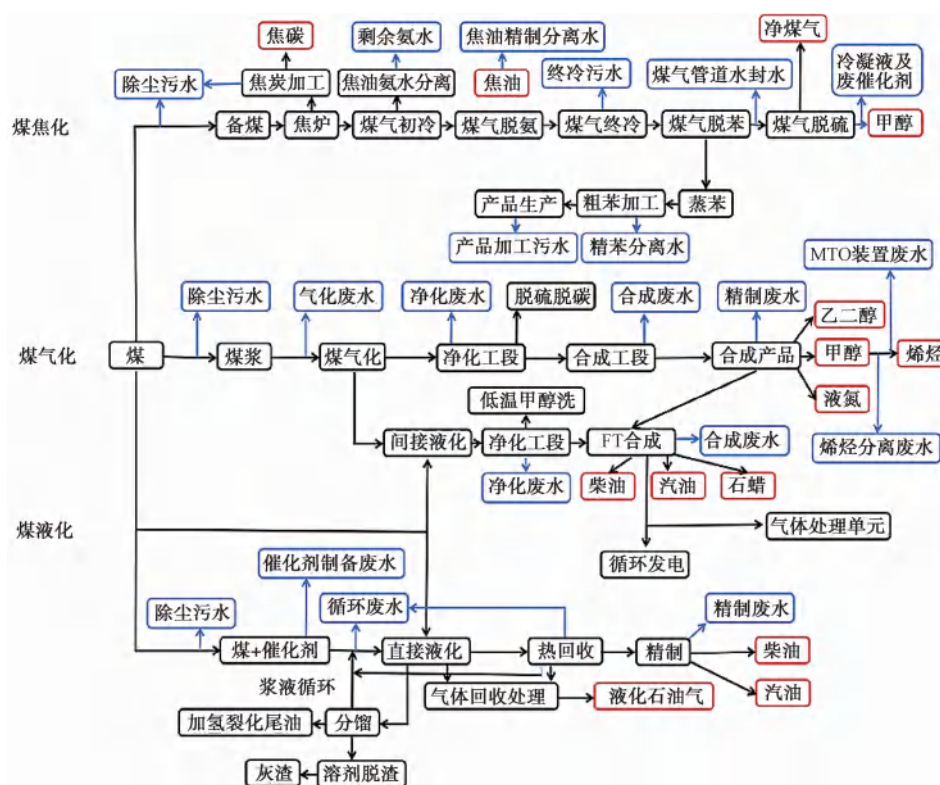
煤炭作为我国能源消费体系中最关键的能源,其在我国的消费量占据了全球煤炭消费总量的一半。煤化工产品在生产过程中需消耗大量水资源,研究^[4]表示每产生1 t石油和1 m³天然气分别需要消耗10 t水和6 t水,而我国煤炭资源和水资源呈逆向分布,如我国的内蒙古、山西、陕西、新疆等地,这些地区煤化工行业的发展无疑加重了水资源的负担。鉴于此,煤化工行业亟需解决两大核心问题:一是如何有效实现煤化工废水的循环利用,以降低水资源消耗;二是如何高效处理煤化工废水,减轻其造成的环境影响,从而达成煤化工废水“零排放”的环保目标。

1.2 煤化工废水来源及水质特点

煤化工包括煤焦化、煤气化和煤液化3类工艺。煤焦化用于生产焦炭、焦油、煤气及甲醇等化学品;煤气化用于生产燃料煤气及合成气;煤液化用于生产液体燃料,可分为直接液化和间接液化2个工艺过程。3种工艺在运行过程中都会产生大量废水,具体各工艺段的废水来源如图1所示,主要集中在洗涤、冷却、净化和产品回收等步骤。废水水质特点如表1所示,COD、氨氮含量高,可生化性差且不同生产工艺的水质波动较大。根据彭若星^[5]测得的数据,绘制煤化工废水中不同有机污染物类型及含量,如图2所示,苯酚类及其衍生物质量浓度最高,

可达 190 mg/L 以上,此外还含有大量喹啉类化合物、苯类及其衍生物等有机污染物。此外,在整个煤化工处理之前,需对所开采的煤炭进行洗选,以去除杂质从而提高煤的品质,在此过程中也会产生

大量含有悬浮物(SS)、硫化物及重金属等污染物的废水。总体上煤化工行业废水产量巨大,成分极为复杂,含有高浓度有机物、高色度及高浓度无机盐,处理难度大。



注:MTO—甲醇制烯烃,FT—费托。

图 1 煤化工行业不同工艺流程及废水来源^[6-7]

Fig. 1 Different Process Flows and Wastewater Sources of Coal Chemical Industries^[6-7]

表 1 煤化工废水水质特点^[6-8]

Tab. 1 Quality Characteristics of Coal Chemical Wastewater^[6-8]

项目	焦化废水	气化废水	液化废水
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	200~380	700~1 200	150~1 000
COD/(mg·L ⁻¹)	630~9 500	200~38 830	60 000~140 000(直接液化); 20 000~40 000(间接液化)
SS/(mg·L ⁻¹)	200~4 000	400~1 500	100~500
氨氮/(mg·L ⁻¹)	50~5 000	100~16 448	200~600
总磷/(mg·L ⁻¹)		450~900	
酚类/(mg·L ⁻¹)	50~80	1 500~12 454	1 000~5 400
挥发性脂肪酸/(mg·L ⁻¹)	200~800	2~300	5~150
硫化物/(mg·L ⁻¹)	20~30	20~300	20~100
氰化物/(mg·L ⁻¹)	20~150	0~101	20~200
pH 值	6.5~8.5	6~9.82	6~9
焦油/(mg·L ⁻¹)	1 000~2 000	5 000~20 000	20~500

注:BOD₅ 为五日生化需氧量。

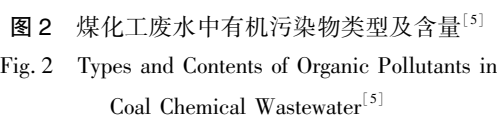


图2 煤化工废水中有机污染物类型及含量^[5]
Fig.2 Types and Contents of Organic Pollutants in
Coal Chemical Wastewater.^[5]

1.3.1 预处理

1.3.2 生化处理

1.3.3 深度处理

解,但易出现膜污染问题增加运维成本^[13]。AOPs能在高温、高压、电、光、声或催化剂等条件下生成高活性、高氧化还原电位的活性氧,如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)、超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)及硫酸根(SO_4^{2-}),它们能将有机污染物无害化处理为 CO_2 、 H_2O 和 NH_3 等小分子物质^[14],对稠环芳烃等复杂有机物有很好的去除效果,反应速度快且不存在二次污染。

对比不同的 AOPs 技术,可以发现每种方法都有其局限性。例如,光催化技术对光源要求严格,对废水水质色度敏感,且催化剂回收难度大,导致运行成本较高;电解法则受限于昂贵且寿命有限的电极材料,特别是在处理高盐废水时面临更多挑战;芬顿氧化技术需要维持酸性环境,并需持续供应硫酸铁和过氧化氢,过程中产生的含铁污泥不仅增加了水体盐分含量,还带来了额外的处理问题^[15]。相比之下,臭氧氧化法能够在较宽的 pH 范围内有效产生 $\cdot\text{OH}$,具有处理效果优异、操作简便及成本相对较低等优点,因此被广泛应用于各类废水处理场合。然而,臭氧的不稳定性及其在应用过程中传质距离短、利用率低的问题依然存在^[12,16]。鉴于此,研究臭氧催化剂及与其他工艺的耦合技术显得尤为重要。这不仅有助于提高臭氧利用效率,克服其固有的缺点,还能拓展臭氧氧化法的应用范围,使其成为更加理想的废水处理方案。

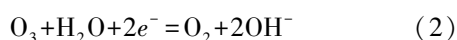
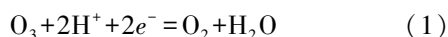
2 催化臭氧氧化法

2.1 臭氧化法

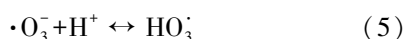
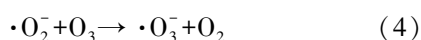
臭氧作为一种强氧化剂,自 20 世纪以来一直被用于水和废水处理,其本身并不稳定,在水中会分解产生反应性更强的活性氧自由基,臭氧和活性氧自由基共同进行氧化反应,分解有机物^[17]。臭氧的氧化性能与氧化还原电位密切相关,而不同 pH 氧化还原电位不同:酸性条件下为 2.07 V,碱性条件下为 1.24 V。且 pH 不同,臭氧化反应也不同,酸性条件下有机物的降解主要依靠臭氧的直接氧化,而碱性条件下主要依靠活性氧自由基的间接氧化^[18]。

由于臭氧分子具有亲电性和偶极性,所以在直接氧化过程中会优先攻击含有 $C=C$ 和苯环的物质,如烯烃类物质和芳香环类物质等等。经臭氧直接氧化将烯烃类物质转化为羰基化合物,将芳香环类化合物开环裂解并转化为脂肪酸^[19]。臭氧直接

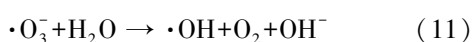
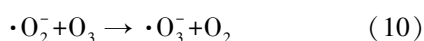
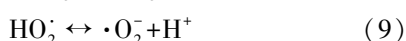
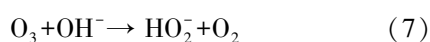
氧化的方程式如式(1)~式(2)。



臭氧的间接氧化主要源于臭氧分子在水中的分解,引发链式反应,进而产生 $\cdot\text{OH}$ 等一系列氧化能力更为强劲的活性氧自由基。这类自由基能够无差别地攻击水中的有机物,发生氧化反应并最终将其矿化为 CO_2 和 H_2O 。此外,中性及碱性条件下臭氧的间接氧化作用遵循不同的模型,在中性条件下遵循由 Staehelin、Buhler 和 Hoigne 等提出的 SBH 模型^[18],其方程式如式(3)~式(6)。



在碱性条件下遵循由 Tomiyasu、Fukutomi 和 Gordon 等提出的 TFG 模型^[18],其方程式如式(7)~式(11)。



需要注意的是,臭氧攻击污染物的不饱和键,同时也会产生某些有害副产物如醛、芳烃和酮^[20]。这些有害物质不能通过单一的臭氧处理来消除,它们在水中积聚,必须改进工艺,引入催化剂或结合其他的处理方法来降解^[21]。

2.2 催化剂的种类及其作用机制

为促进活性氧自由基的产生,增强臭氧氧化能力,提高臭氧利用率,加快反应速率,通常向反应体系中引入催化剂^[22],而不同的催化剂分别涉及不同的催化机理。

常用的均相催化剂包括 Fe、Cu、Cr、Mn、Ni、Co、Zn 等过渡金属的离子^[23],涉及的反应机理主要有 2 种:一种是臭氧与 OH^- 在金属离子的催化作用下反应生成活性氧自由基,进而降解有机污染物;另一种是催化剂先与有机物分子形成络合物,随后经臭氧氧化实现降解^[24]。整个工艺中,催化剂以离子形态

存在,呈现出较高的反应活性^[25],但反应结束后,金属离子难以有效回收,易导致二次污染,因此在工业应用方面受到较大的制约^[26]。

非均相催化剂一般是固体催化剂,涉及的反应机理主要包括 3 种:一种是臭氧吸附在催化剂表面并分解产生活性氧自由基与有机物反应;一种是有有机物吸附于催化剂表面,被臭氧分子或活性氧自由基攻击;一种是臭氧和有机物都吸附在催化剂表面进行反应。此外,废水中一些金属离子本身也会引起活性氧自由基的产生。根据催化剂材料不同将非均相臭氧氧化催化剂分为金属基催化剂、非金属基催化剂以及多孔材料金属有机框架(metal-organic framework, MOF)3 种类型,以下是具体介绍。

2.2.1 金属基催化剂

金属基催化剂主要包括 Fe、Mg、Ce、Mn 等金属单质及其氧化物,一些贵金属也包括在内。贵金属催化剂虽性能优异、稳定性强、使用寿命长,但成本较高不易回收,且多数情况下贵金属元素无法起到活性中心作用,不利于实际应用^[24]。而包括金属氧化物在内的其他非均相催化剂,因其活性高、稳定性强、制备简单、固液分离容易、毒性低且可通过简单热处理或化学清洗实现再生,进而延长寿命、降低成本,近年来受到了广泛研究^[22,27]。

Fe 是典型的金属基催化剂,具有低成本、低毒性、广泛分布、易合成的优势,部分铁基催化剂还具备独特性质,如 Fe_3O_4 的磁性、 Fe^0 的还原性、 FeOOH 的强氧化性^[28]。目前利用铁基催化剂催化臭氧氧化处理废水的研究大多集中在将其与其他金属氧化物混合,结合彼此优势提高催化效率,或在此之后将其制成纳米结构提高孔隙率,亦或是从废弃物中回收铁元素制成催化剂从而节约成本,使废水处理更加低碳环保。Kong 等^[29]结合了 Al_2O_3 的机械稳定性和氧化铁/氢氧化物的显著活性,制备了 Al_2O_3 负载 Fe 的 NS-Fe- Al_2O_3 催化剂,发现催化过程中存在铁氧化物不同晶相(即 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$)的协同作用,能抑制工业废水中高浓度 Cl^- 和 SO_4^{2-} 在催化剂上的积累,有效防止催化剂失活。韦应等^[26]将稻壳作为还原剂,对铬渣进行解毒并将其中的铁成分还原为纳米铁制成催化剂,同时引入臭氧微泡化技术增加催化剂比表面积,提高臭氧利用率,对苯酚废水的降解率达到 99%,在实现

铬渣资源化利用的同时高效处理苯酚废水。

CeO₂ 储氧能力强,能为臭氧分解反应提供更有利的化学环境和反应条件,加速臭氧分解^[30]。Li 等^[31]以 SiC 为载体负载铈和铝的氧化物,合成具有高氧空位的 CeO₂/Al₂O₃-SiC 催化剂并将其颗粒化,用于煤化工废水的深度处理。该催化剂本身具有一定的机械强度,耐磨损,易回收。研究^[31]显示,其对生化处理后 COD 质量浓度超过 600 mg/L 的废水中酚类物质的降解效率接近 100%。

值得注意的是:金属氧化物催化剂长期暴露于废水中可能存在金属部件浸出的问题^[32],进而对生态系统产生毒性效应,添加 Fe 或可增强金属分散性并抑制结晶。此外,还有研究表明,双金属氧化物中的化学键可以减少 2 种金属的溶解。Pan 等^[33]将 Mn 和 Fe 负载在多孔 Al₂O₃ 上,合成 Mn-Fe/Al₂O₃ 催化剂,表征结果表明,Mn、Fe 都能有效负载在多孔 Al₂O₃ 上并形成化学键。催化过程可产生 ·OH、¹O₂、·O₂⁻,金属浸出率合格,并且通过毒理学检测,对生态系统没有明显毒性效应,运行成本低且 COD 去除率高。

2.2.2 非金属基催化剂

非金属基催化剂主要以非金属元素或非金属化合物为主要活性组分或载体,通常包含碳质材料、沸石、硅藻土、TiO₂ 等。碳质材料又包括活性炭、石墨烯、碳纳米管、碳量子点、生物炭等,具有化学稳定性、生物相容性、无金属浸出性和比表面积较大的优势^[34]。其表面含氧官能团、碳缺陷位点、杂原子及离域 π 电子等位点可以活化臭氧产生活性氧自由基,从而高效降解有机污染物^[35],目前已成功应用于各种有机废水的处理。如将活性炭用于催化臭氧氧化处理煤气化废水处理中的反渗透浓缩液^[36],将碳纳米管用于光催化和臭氧氧化耦合体系处理有机废水^[37],也有研究利用焦化废水处理中产生的剩余活性污泥,经 700~900 °C 的高温热解制备生物炭,用于苯酚废水的催化臭氧氧化过程,30 min 内苯酚的去除率达到 95%,表现出优异的催化性能^[38]。

此外,通过静电纺丝工艺可以制备微米甚至纳米级的碳纤维结构,将金属负载在碳纤维表面可增强催化活性,同时减少金属浸出。如 Mn 掺杂 C-Al₂SiO₅ 纤维催化剂^[39]及 Mn 负载 C-SiO₂ 膜催化剂^[40],都能为催化氧化过程提供丰富的活性位点,

具有高催化活性、稳定性和可回收性。但纳米碳在强氧化环境中易受攻击而导致碳骨架破坏,需要通过水洗、超声、加热等方法再生^[41]。此外,也有研究^[42]将金属氧化物(MgO)引入管状陶瓷膜的纳米孔中制备新型催化陶瓷膜,增强了·OH 的富集,发现当孔径减小到 50 nm,布洛芬去除率增加到 90.2%。

沸石具有能够催化臭氧分解产生·OH 的活性成分以及良好的孔隙结构,近年来也被用于臭氧催化剂的研究中。Sun 等^[22]以沸石为载体附载同样具有发达孔隙结构的 Fe-La@ZE 催化剂,用于高盐度且富含 2,4-二氯苯氧乙酸废水的催化臭氧氧化处理,最佳试验条件下,COD、总酚和 2,4-二氯酚的去除率达到 84%以上甚至接近 100%。

硅藻土较为常见,是一种主要成分为无定形 SiO₂ 的黏土矿物,具有三维多孔和中空结构、成本低且含有丰富的二氧化硅羟基。Yin 等^[43]将天然硅藻土作为硅源和多孔模板,利用硅藻土的独特性质,制备了无金属的硅藻土碳基催化剂(DB-SiOC),经过硫酸盐活化,实现了对氯苯酚的超快氧化,其催化氧化活性比常规碳基催化剂高出近一个数量级,具有强大的抗环境基质干扰的能力,电子转移过程在该体系中起主要作用。

TiO₂ 为半导体氧化物,无毒、廉价且具有高度光稳定性、光反应性以及化学和生物惰性^[44],常用于光催化过程。随其臭氧催化能力的发现,近年来也逐渐被用于臭氧氧化或光催化与臭氧氧化结合的反应体系中,对于其不同的晶型,在催化臭氧氧化过程中有不同的性能表现。

2.2.3 多孔材料 MOF

MOF 是由金属中心和有机配体配位形成的一种多孔材料,孔径范围广、活性位点丰富、比表面积大、重量轻且材料结构可高度定制^[45-47],被广泛应用于臭氧催化剂的研究中。但 MOF 材料本身存在脆性和不溶性,与其相关的研究集中在将 MOF 与其他材料[如石墨烯、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)、碳纳米管、纤维素、壳聚糖、沸石等]结合形成复合材料,从而拓宽 MOF 的实际应用上。复合材料往往能够实现优势互补,Jiang 等^[48]对生物质-MOF 复合材料在废水处理、空气净化和电磁辐射吸附中的应用进行了综述,阐明了利用木材及其衍生

物作为生物质与 MOF 材料结合可以同时增强 2 种材料的性能,既利用了木材本身所固有的多孔结构、机械性能和环保特性,又发挥了 MOF 可以定向改性使复合材料具有高度选择性的优势,从而有效吸附污水中的有机物和重金属等有害物质,实现废水高效净化。

MOF 也可与 Fe、Cu、Zn、Ce、Co 等金属结合形成复合材料^[49-51]。Meng 等^[51]将 Fe、Cu、Zn 分别与 MOF 结合制成 Fe-MOF-C、Cu-MOF-C、Zn-MOF-C 3 种材料,发现 Fe-MOF-C 对臭氧的利用效率最高,产生 $\cdot\text{OH}$ 的量是单一臭氧系统的 48 倍。Fe 和 MOF 的结合表现出优异的性能和较高的稳定性,但由于 MOF 材料为粉末状,存在使用后难以从水性体系中回收的问题,需要通过一步原位生长、多步原位生长和直接混合等固定化方法,将 Fe-MOF 固定在有机和无机载体上,调整其形态、大小、成分、质量,进而从水中回收 MOF 材料甚至更多其他矿物^[52]。

3 影响催化臭氧氧化处理污水的因素

3.1 pH

pH 对催化臭氧氧化过程的影响主要体现在 3 个方面。

首先是对臭氧分解的直接影响:根据臭氧氧化处理废水的机理,较低 pH 下发生臭氧直接氧化,高 pH 下反应过程遵循自由基途径,能产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 加快有机物降解和总有机碳(total organic carbon, TOC)去除^[53]。在铁基催化剂催化臭氧氧化处理有机废水的研究中,控制碱性条件有利于臭氧分解^[54]。但需注意,随 pH 升高 $\cdot\text{OH}$ 的增加存在阈值,Hou 等^[55]利用 Fe_3O_4 对煤气化废水进行生物预处理的试验表明,当 pH 值增加到 10.0 时,COD 的去除受到抑制。

其次是对催化剂表面电荷的影响:通过影响电荷状况进而导致不同的吸附效率。当溶液 pH 低于催化剂的零电荷点(pH_{pzc})时,催化剂表面带正电荷,质子化,起阴离子交换作用;反之则带负电荷,去质子化,起阳离子交换作用;接近 pH_{pzc} 时,催化剂表面呈中性。催化剂表面的电荷状况会影响其与反应物分子的相互作用,带正电荷的催化剂更易吸附带负电荷的反应物分子。

最后是对有机化合物电荷状态的影响:溶液 pH 低于有机污染物的解离常数($\text{p}K_{\text{a}}$)时,污染物主要

以分子形式存在,反之则主要以离子形式存在。而离子形式的有机污染物一般具有更高的反应活性,对于一些含有氨基或羧基的有机污染物,碱性条件会使氨基去质子化变为带负电的氨基离子,羧基电离为羧基负离子,而离子化的基团促使有机污染物的电子云密度发生变化,更易与具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,加快有机物的降解。在 Fe_3O_4 /多壁碳纳米管催化臭氧氧化降解对羟基苯甲酸的研究中,催化剂的 pH_{pzc} 为 3.43、pH 值大于 3.43 时, Fe_3O_4 /多壁碳纳米管去质子化带负电,而对羟基苯甲酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值为 4.57,当 pH 值为 3.5 时带正电,催化剂与反应物发生强静电吸附,而后随 pH 升高,两者静电斥力增强^[56]。

3.2 水温

水温对催化臭氧氧化影响显著。适度升温能降低有机物反应活化能,提升反应速率常数,同时加速臭氧分解,促进自由基生成,增加分子碰撞频率,从而提高有机物去除率^[57]。但需警惕臭氧在水中溶解度随温度升高而下降,温度过高反不利于自由基的产生^[58]。Liu 等^[36]探究了反应温度对催化臭氧氧化性能的影响,得到了类似的结论:TOC 去除率随反应温度升高而增加,但超过 20℃后,升温对 TOC 去除的促进效果减弱。因此,控制适宜的温度尤为重要,通常认为 25℃是最佳反应温度^[54]。

3.3 催化剂用量

增加催化剂用量能增加活性位点,提升有机物降解效率,但不宜过量。一方面,过量催化剂可能会堵塞载体内部孔隙,妨碍污染物与活性位点的有效结合;另一方面,过量催化剂可能发生团聚从而限制单位面积上能够参与反应的活性位点,同时限制单位面积有机污染物和臭氧的浓度,最终导致整体催化活性下降和反应速率放缓。根据 Zou 等^[59]的研究,当金属氧化物催化剂($\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)的用量为 20%时,COD 去除率最高,继续增加用量,去除率反而降低。故催化剂用量还需合理选择。

3.4 臭氧浓度

臭氧浓度应当控制在合理范围。在一定条件下,提高臭氧浓度使更多臭氧分子与有机物接触,有助于提高污染物降解效率,但臭氧浓度过高达到饱和状态又会使臭氧利用率降低,对废水中污染物的降解没有明显改善,臭氧浓度过低则大量有机污染

物不能被氧化分解,更不利于催化臭氧氧化反应的进行。合理的臭氧浓度既能保证最高的降解效率,又能削减运行成本。在利用 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 催化剂处理煤化工废水的研究中,输入到反应体系中的臭氧质量分数在 50% 左右降解效率最好^[31]。在 $\text{Mn-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化处理煤化工含酚废水的研究中,臭氧投加量为 3 g/h 时效果最佳^[60]。

3.5 污染物类型及浓度

污染物类型不同,起主导作用的自由基不同。在利用锰镁氢氧化物碳基复合材料催化臭氧氧化降解染料废水中的亚甲基蓝时,起主导作用的自由基为 $\cdot\text{OH}$ ^[61]。在利用 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 催化臭氧氧化处理煤化工废水中的芳香族有机污染物时,起主导作用的自由基为臭氧、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ ^[31],而不是 $\cdot\text{OH}$ 。此外,不同类型的污染物活性不同。对于煤化工废水中的酚类物质,其本身具有一定程度的酸性和活泼的酚羟基,在催化臭氧氧化过程中较易被氧化;对于一些长链烯烃,由于不饱和键的存在,化学活性较高,较易与臭氧直接发生加成反应,使分子链断裂,反应速率较快;而对于长链烷烃以及多环芳烃类有机污染物,其化学性质稳定,反应活性较低,因而需要充足的臭氧及催化剂产生足够的活性氧自由基加快降解过程,提高去除效率。

污染物浓度的影响也不容忽略。对于相同条件下含有同等含量催化剂和臭氧的体系,当废水中的污染物浓度较低时,污染物分子与臭氧及自由基的接触机会相对更多,氧化反应更充分更彻底,能在相对短的时间内实现较高的去除率,且有利于保持催化剂活性。而当废水中污染物浓度较高时,臭氧和催化剂的量不足以满足所有污染物的需求,使得部分污染物无法发生反应,反应速率受限。此外,污染物浓度升高会大量占据催化剂表面的活性位点,中间产物的累积亦与之竞争,导致催化剂活性减弱乃至失活。若废水中存在能够与催化剂发生不可逆吸附或化学反应的污染物,使催化剂中毒,则更进一步降低了催化效率。

3.6 无机阴离子

无机阴离子分布广泛,可带来多重影响。Wu 等^[62]考察了 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 3 种无机阴离子对 TiO_2 催化剂脱除焦化废水中喹啉性能的影响,发现 3 种阴离子均能抑制喹啉的去除, Br^- 的抑制作用更强,

能够降低催化剂上氧空位和活性中心的数量,同时生成溴代副产物,少量的 Cl^- 能够削弱 Br^- 对喹啉降解的抑制作用, SO_4^{2-} 的存在能够加剧 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 的浸出,使催化剂活性和稳定性降低, Br^- 和 SO_4^{2-} 能够使该体系中的主要的 ROS 由 $\cdot\text{OH}$ 转变为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 。其他的无机阴离子如 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4^- 对催化臭氧氧化过程也会产生不同程度的影响^[62-65],综合分析表明, CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4^- 对催化臭氧氧化过程的影响较大, Cl^- 、 NO_3^- 的影响不大, Br^- 、 SO_4^{2-} 对该过程存在一定影响,在实际应用过程中需综合考虑多种阴离子的影响。

综合以上 6 种因素对催化臭氧氧化过程的影响,得到 6 种影响比例分布图,如图 3 所示。水温 and 污染物类型及浓度是影响催化臭氧氧化过程的最主要因素。

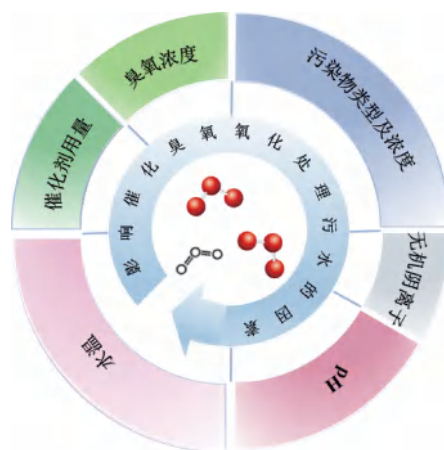


图 3 6 种影响比例分布

Fig. 3 Proportional Distribution of 6 Types of Influences

4 趋势与展望

催化臭氧氧化法在煤化工废水处理领域已展现出显著应用价值,但仍面临催化剂成本高、反应机理复杂、工艺集成度不足等挑战。未来可从催化剂优化、机理解析及技术融合三方面开展深入研究,推动该技术在工程实践中的高效应用。

在实际工程应用中,催化剂成本和稳定性直接影响处理工艺的经济性与可靠性。针对现有问题,一方面,可通过纳米技术对金属基催化剂进行结构优化,制备具有大比表面积和独特晶体结构的催化剂,增加活性位点,强化臭氧氧化分解有机污染物能力,减少失活现象,延长使用寿命,降低成本。另一

方面,要开发经济高效的新型多功能复合催化剂,实现优势互补,协同增效。

深入理解催化臭氧化反应机理是实现工艺精准调控的关键。建议结合原位表征技术开展工程化应用研究:采用在线电子顺磁共振光谱与液相色谱-质谱联用技术,实时监测某煤气化废水处理过程中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等自由基的生成与消耗规律,明确不同 pH 条件下催化剂表面活性位点对臭氧分解的差异化影响。

最后,技术融合是提升处理效率的有效途径。在实际工程应用中,将催化臭氧化技术同 MBR、光催化、电化学等技术结合可以达到更高效的煤化工废水处理效果。

参考文献

- [1] SHI J X, HUANG W P, HAN H J, et al. Pollution control of wastewater from the coal chemical industry in China: Environmental management policy and technical standards[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 143: 110883. DOI: 10.1016/j.rser.2021.110883.
- [2] MERCHANT A I, VAKILI A H, KOCAMAN A, et al. New advancement of advanced oxidation processes for the treatment of petroleum wastewater [J]. Desalination and Water Treatment, 2024, 319: 100565. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100565.
- [3] NIU J M, YUAN R F, CHEN H L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation for the removal of antibiotics in water: A review [J]. Environmental Research, 2024, 262: 119889. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119889.
- [4] 李琨. 纳滤分离煤化工浓盐水的效能及膜污染机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- LI K. Research on separation efficiency of nanofiltration of coal gasification brine and membrane fouling[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [5] 彭若星. 煤化工废水中高浓度有机污染物的削减方法与效果研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2024.
- PENG R X. Study on the reduction method and effect of highconcentration organic pollutants in coal chemical wastewater [D]. Xi'an: Xi'an University of Architectural Technology, 2024.
- [6] 高耀寰, 王勇, 艾珂宇, 等. 煤化工废水来源及电化学方法在处理煤化工废水中的应用[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 801-814.
- GAO Y H, WANG Y, AI K Y, et al. The sources of wastewater from coal chemical industry and application of electrochemical techniques in treating wastewater from coal chemical industry [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(3): 801-814.
- [7] 范利茹. 煤化工废水生物脱氮系统效能优化及微生态机制研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2021.
- FAN L R. Performance optimization and microecology mechanism in the biological denitrification system treating coal chemical wastewater[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2021.
- [8] 徐伟超. 零价铁强化煤化工废水厌氧降解机制研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2021.
- XU W C. Zero-valent-iron enhancing anaerobic biodegradation of coal chemical wastewater and its mechanism[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2021.
- [9] 王伟, 韩洪军, 张静, 等. 煤制气废水处理技术研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(3): 681-686.
- WANG W, HAN H J, ZHANG J, et al. Progress in treatment technologies of coal gasification wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(3): 681-686.
- [10] 孙国平. 煤化工废水中典型难降解有机污染物生物强化处理工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
- SUN G P. Study on biological enhancement technologies for treating typical refractory organic pollutants from coal chemical wastewater[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2020.
- [11] 亓丽丽. 非均相臭氧催化氧化对氯苯酚机理研究及其工艺应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- QI L L. Mechanism research and application process of catalytic ozonation for degradation of 4-chlorophenol [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [12] NAKAZAWA Y, ABE T, MATSUI Y, et al. Differences in removal rates of virgin/decayed microplastics, viruses, activated carbon, and kaolin/montmorillonite clay particles by coagulation, flocculation, sedimentation, and rapid sand filtration during water treatment[J]. Water Research, 2021, 203: 117550. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117550.
- [13] FU C, YUE X D, SHI X Q, et al. Membrane fouling between a membrane bioreactor and a moving bed membrane bioreactor: Effects of solids retention time [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 397-408. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.076.
- [14] 杜英侠. 高级氧化技术降解喹诺酮类抗生素及降解中间产物生物毒性的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2024.
- DU Y X. Research on advanced oxidation processes for degradation of quinolone antibiotics and biotoxicity assessment of degradation products [D]. Wuhan: Central China Agricultural University, 2024.
- [15] 王吉坤, 李阳, 陈贵锋, 等. 臭氧催化氧化降解煤化工高盐废水有机物的机理[J]. 化工进展, 2022, 41(1): 493-502.
- WANG J K, LI Y, CHEN G F, et al. Catalytic oxidation mechanism of organics degradation by ozone in high salt wastewater of coal chemical industry[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(1): 493-502.
- [16] SUN X M, WU C Y, ZHOU Y X, et al. Using DOM fraction method to investigate the mechanism of catalytic ozonation for real wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369:

- 100–108. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.074.
- [17] HEEBNER A, ABBASSI B. Electrolysis catalyzed ozonation for advanced wastewater treatment [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 46: 102638. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102638.
- [18] MA H R, CHEN G F, HUANG F Y, et al. Catalytic ozonation of ammonia nitrogen removal in wastewater: A review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 52: 103542. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103542.
- [19] 陈晓雅. 臭氧/电催化氧化耦合工艺处理煤气化废水的效能和机理[D]. 北京: 中国矿业大学, 2022.
- CHEN X Y. Efficiency and mechanism of catalytic ozonation/electrocatalytic oxidation coupling process for treating coal gasification wastewater [D]. Beijing: China Mining University, 2022.
- [20] DANG T T, DO V M, TRINH V T. Nano-catalysts in ozone-based advanced oxidation processes for wastewater treatment [J]. *Current Pollution Reports*, 2020, 6(3): 217–229.
- [21] JAMIL T. Application of ball Clay/MnO₂ based catalytic ozonation process for textile wastewater treatment [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 318: 100394. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100394.
- [22] SUN Y J, CHENG Y Q, XIE S Q, et al. Catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid wastewater by Fe-La@ZE catalyst [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 61: 105362. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105362.
- [23] GHUGE S P, SAROHA A K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents-application of mesoporous materials: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 211: 83–102. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.01.052.
- [24] 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]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22(5): 586–600.
- [25] 孔涛, 任诺, 陈春茂, 等. 多金属氧化物催化臭氧氧化有机污染物的研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(7): 1–18.
- KONG T, REN N, CHEN C M, et al. Research progress of catalytic ozonation of organic contaminants by poly-metallic oxides [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(7): 1–18.
- [26] 韦应, 蒋章豪, 全学军, 等. 铬渣生物质还原制备臭氧催化剂及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(12): 1–18.
- WEI Y, JIANG Z H, QUAN X J, et al. Preparation of ozone catalyst by thermal reduction of chromium residue with biomass and its performance [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2024, 34(12): 1–18.
- [27] ISSAKA E, BAFFOE J, ADAMS M. Exploring heterogeneous catalytic ozonation: Catalyst types, reaction mechanisms, applications, challenges, and future outlook [J]. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 2024, 8: 100185. DOI: 10.1016/j.sce.2024.100185.
- [28] LI L X, FU R, ZOU J L, et al. Research progress of iron-based catalysts in ozonation wastewater treatment [J]. *ACS ES&T Water*, 2023, 3(4): 908–922.
- [29] KONG X T, GARG S, MORTAZAVI M, et al. Heterogeneous iron oxide assemblages for use in catalytic ozonation: Reactivity, kinetics, and reaction mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(47): 18636–18646.
- [30] ATRAN A A, IBRAHIM F A, HAMDY M S. Functionalization and applications of the versatile CeO₂ nanoparticles: A review [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 163: 112359. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112359.
- [31] LI P F, LIU Y J, YANG Z Z, et al. Preparation of high oxygen vacancies catalyst CeO₂/Al₂O₃-SiC and its mechanism in enhancing the catalytic ozonation of organic pollutants in coal chemical wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 69: 106684. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.106684.
- [32] MADDILA S, DASIREDDY V D B C, JONNALAGADDA S B. Ce-V loaded metal oxides as catalysts for dechlorination of chloronitrophenol by ozone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150/151: 305–314. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.12.036.
- [33] PAN J, NIU X Z, YANG H Y, et al. Pilot test of Mn-Fe/Al₂O₃ catalytic ozonation in tertiary wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 111937–111949.
- [34] ZOU Q Q, WANG B, GAO B, et al. Roles and mechanisms of carbonaceous materials in advanced oxidation coupling processes for degradation organic pollutants in wastewater: A review [J]. *Biochar*, 2023, 5(1): 86.
- [35] 孔艺莲, 侯志昂, 王津南. 碳基材料催化臭氧氧化净水研究进展[J]. *中国环境科学*, 2025, 45(2): 854–869.
- KONG Y L, HOU Z A, WANG J N. Advances in carbocatalytic ozonation for water purification [J]. *China Environmental Science*, 2025, 45(2): 854–869.
- [36] LIU Z Q, HUANG C X, LI J Y, et al. Activated carbon catalytic ozonation of reverse osmosis concentrate after coagulation pretreatment from coal gasification wastewater reclamation for zero liquid discharge [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 286: 124951. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124951.
- [37] ZHU B J, JIANG G F, CHEN S H, et al. Multifunctional Cl-S double-doped carbon nitride nanotube unit in catalytic ozone oxidation synergistic photocatalytic system: Generation of ROS-rich region and effective treatment of organic wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132843. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132843.

- [38] ZHANG F Z, WU K Y, ZHOU H T, et al. Ozonation of aqueous phenol catalyzed by biochar produced from sludge obtained in the treatment of coking wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 224: 376–386. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.07.038.
- [39] REN T F, OUYANG C P, ZHOU Z Y, et al. Mn-doped carbon- Al_2SiO_5 fibers enable catalytic ozonation for wastewater treatment: Interface modulation and mass transfer enhancement [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132307. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.132307.
- [40] CHEN S N, REN T F, ZHOU Z Y, et al. Insights into Mn loaded carbon-silica-membrane based catalytic ozonation process for efficient wastewater treatment: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 145874. DOI: 10.1016/j.cej.2023.145874.
- [41] WANG Y X, DUAN X G, XIE Y B, et al. Nanocarbon-based catalytic ozonation for aqueous oxidation: Engineering defects for active sites and tunable reaction pathways [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(22): 13383–13414.
- [42] LU Z J, BAI H K, LIANG L L, et al. MgO-loaded tubular ceramic membrane with spatial nanoconfinement for enhanced catalytic ozonation in refractory wastewater treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 474: 134842. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.134842.
- [43] YIN K X, YANG J R, LI Y W, et al. Metal-free diatomaceous carbon-based catalyst for ultrafast and anti-interference Fenton-like oxidation [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(12): 109847.
- [44] FRIEDMANN D, MENDIVE C, BAHNEMANN D. TiO_2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(3/4): 398–406. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.014.
- [45] GULBALKAN H C, HASLAK Z P, ALTINTAS C, et al. Assessing CH_4/N_2 separation potential of MOFs, COFs, IL/MOF, MOF/Polymer, and COF/Polymer composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131239. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131239.
- [46] FONSECA J, GONG T. Fabrication of metal-organic framework architectures with macroscopic size: A review [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 462: 214520. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214520.
- [47] AMENAGHAWON A N, ANYALEWECHI C L, OSAZUWA O U, et al. A comprehensive review of recent advances in the synthesis and application of metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive sequestration of pollutants from wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311: 123246. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123246.
- [48] JIANG J X, SHI Y, WU M J, et al. Biomass-MOF composites in wastewater treatment, air purification, and electromagnetic radiation adsorption-A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 152932. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152932.
- [49] KHOSROSHAHI N, ARDAKAN N G, AZADDEHGHAN P, et al. Synergy in action: MOF-derived $\text{CoFeO}_3/\text{Ce-MOF}$ nanocomposites as piezo-photocatalysts for sustainable chromium reduction and nitrogen fixation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6): 114227.
- [50] ZHANG H S, LIU Q Z, ZHOU P L, et al. Co/SH-based MOFs incorporated nanofiltration membranes for efficient selenium uptake in water purification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 485: 136836. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.136836.
- [51] HONGYING M, JING C, SHAOPO W, et al. Fabrication of MOF-carbonized materials as ozone catalysts for water purification: Exploration of catalytic mechanisms [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6): 114632.
- [52] WANG F X, ZHANG Z C, WANG C C, et al. Immobilizing Fe-MOFs for water purification and critical minerals recovery [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 337: 126409. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126409.
- [53] REKHATE C V, SRIVASTAVA J K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, 3: 100031. DOI: 10.1016/j.cej.2020.100031.
- [54] WANG J L, BAI Z Y. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 312: 79–98. DOI: 10.1016/j.cej.2016.11.118.
- [55] HOU S, JIA S Y, JIA J J, et al. Fe_3O_4 nanoparticles loading on cow dung based activated carbon as an efficient catalyst for catalytic microbubble ozonation of biologically pretreated coal gasification wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 267: 110615. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110615.
- [56] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L. Fe_3O_4 /multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 13(2): 483–492.
- [57] WANG P, WANG Y S, ZHOU B, et al. Layered double oxide (CoAl-LDO) catalysis for enhanced ozonation of methyl orange: Performance assessment and mechanistic insights [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 404: 124995. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124995.
- [58] ZHANG N, DONG Y Y, YANG Y, et al. Mn-SR as an ozone catalyst for coal to ethylene glycol organic wastewater treatment: Activity evaluation and reaction mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110701.

(下转第81页)

- 造与多区域特征卷积极限学习机的合成孔径雷达图像变化检测[J]. 光学学报, 2023, 43(12): 210-221.
- LIN Z K, LIU W, NIU C Y, et al. Synthetic aperture radar image change detection based on difference image construction of log-hyperbolic cosine ratio and multi-region feature convolution extreme learning machine [J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(12): 210-221.
- [11] 华杰. 基于 DPSIR-BP 神经网络的中小河流水资源区间多阶段优化配置模型[J]. 微型电脑应用, 2024, 40(7): 200-204.
- HUA J. DPSIR-BP neural network based section multi-stage optimal configuration model of water resources in middle and small rivers [J]. Microcomputer Applications, 2024, 40(7): 200-204.
- [12] 苏振辉, 降亚楠, 吕婧妤, 等. 基于水量水质耦合模拟优化的渠井结合灌区多目标水资源优化配置模型与方法[J]. 节水灌溉, 2023(5): 46-55, 61.
- SU Z H, JIANG Y N, LÜ J Y, et al. A multi-objective optimization model for water resources allocation considering both water quantity and quality issues in canal-well combined irrigation area [J]. Water Saving Irrigation, 2023(5): 46-55, 61.
- [13] 佟文明, 马雪健, 位海洋, 等. 基于磁场解析模型与遗传算法的轴向磁通永磁电机多目标优化设计[J]. 电机与控制学报, 2022, 26(1): 39-45.
- TONG W M, MA X J, WEI H Y, et al. Multi objective optimization design of axial flux permanent magnet motor based on magnetic field analytical model and genetic algorithm [J]. Electric Machines and Control, 2022, 26(1): 39-45.
- [14] 蒋丽忠, 钟不凡, 张云泰, 等. 基于遗传算法的 CRTS II 型无砟轨道简支梁桥纵向抗震简化模型[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023, 54(11): 4424-4435.
- JIANG L Z, ZHONG B F, ZHANG Y T, et al. Simplified seismic model of CRTS II slab ballastless simply supported beam bridge based on genetic algorithm [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2023, 54(11): 4424-4435.
- [15] 刘普仁, 李奇, 孟翔, 等. 基于多向差分进化算法的氢燃料电池市域动车组运行协同优化[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(3): 1007-1020.
- LIU P R, LI Q, MENG X, et al. Collaborative optimization of hydrogen fuel cell urban emu operation based on multi-directional differential evolution algorithm [J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(3): 1007-1020.
- [16] 程强, 高元杰, 初红艳, 等. 基于多目标差分进化算法的机加工柔性作业车间调度[J]. 北京工业大学学报, 2023, 49(3): 335-345.
- CHENG Q, GAO Y J, CHU H Y, et al. Flexible job shop scheduling of machining based on multi-objective differential evolution algorithm [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2023, 49(3): 335-345.
-
- (上接第 29 页)
- [59] ZOU H X, XU Y Y, FAN X, et al. Catalytic removal of chemical oxygen demand during ozonation of the simulated wastewater from coal chemical industry [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 64: 105542. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105542.
- [60] ZHOU J, SUN Y J, SUN W Q, et al. Treatment of phenol-containing coal chemical biochemical tailwater by catalytic ozonation using Mn-Ce/ γ - Al_2O_3 [J]. Catalysts, 2022, 12(9): 1019.
- [61] 张犇, 张瑞峰, 杨川云, 等. 锰镁氢氧化物碳基复合材料催化臭氧降解亚甲基蓝[J]. 功能材料, 2023, 54(9): 9123-9132.
- ZHANG B, ZHANG R F, YANG C Y, et al. Manganese-magnesium hydroxide carbon based composites for catalytic ozonation degradation of methylene blue [J]. Functional Materials, 2023, 54(9): 9123-9132.
- [62] WU Z C, GE S J, HAN Y, et al. Effect of inorganic anions on quinoline removal by catalytic ozonation: Performance and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(4): 113289.
- [63] WANG Z, LI X, MA J, et al. Effect of interlayer anions on NiFe layered double hydroxides for catalytic ozone decomposition [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(19): 8597-8606.
- [64] WANG J, WANG S. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128392. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128392.
- [65] TIAN J, LI B, QU R, et al. Influence of anions on ozonation of bisphenol AF: Kinetics, reaction pathways, and toxicity assessment [J]. Chemosphere, 2022, 286: 131864. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131864.