

# Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备及其 催化臭氧氧化布洛芬废水性能研究

贾秀秀,何 壮,丁鹏佳,朱津玉,潘子欣,李再兴,牛建瑞\*

(河北科技大学环境科学与工程学院,河北省污染防治生物技术实验室,河北 石家庄 050018)

**摘要:**以 $\gamma$ -氧化铝( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为载体,采用共沉淀法制备 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,构建臭氧-Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧氧化降解体系。在不同条件下,考察 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对布洛芬废水处理效果的影响,并对催化剂进行 XRD、TEM 和 BET 表征。结果表明,在反应初始溶液 pH=7、臭氧投加量为 30 mg/min、Cu-Mn-Ce 负载量为 20% 及催化剂质量为 0.45 g 的条件下,布洛芬废水中 TOC 的去除率最高可达 80.96%; Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂重复使用 5 次后,废水中 TOC 的去除率从 80.96% 降低至 75.31%,表明该催化剂的稳定性和重复利用性较好。

**关键词:** Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂;布洛芬废水;非均相体系;催化臭氧氧化

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0124-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.026

## Preparation of Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its performance in catalytic ozonation degradation of ibuprofen wastewater

JIA Xiu-xiu, HE Zhuang, DING Peng-jia, ZHU Jin-yu, PAN Zi-xin,  
LI Zai-xing, NIU Jian-rui\*

(Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:**  $\gamma$ -Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is used as a carrier to make Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst through co-precipitation method. An ozone-Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic ozonation degradation system is constructed. Ibuprofen wastewater is treated with Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ozone under different catalytic performance conditions to explore the influence of different conditions on the treatment effect. The catalysts are characterized by XRD, TEM and BET. The experimental result shows that the removal rate of TOC in ibuprofen wastewater can reach up to 80.96% under the conditions that the initial pH of solution is 7, the adding velocity of ozone is 30 mg·min<sup>-1</sup>, the dosage of catalyst is 0.45 g and the catalyst loads 20% of Cu-Mn-Ce. Reuse experiment shows that the removal rate of TOC in wastewater can still reach 75.31% after the catalyst has been used for five times, indicating a good stability and reusability.

**Key words:** Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; ibuprofen wastewater; heterogeneous system; catalytic ozonation

布洛芬废水是一种较难生化降解的有机废水,具有致畸、致癌和致突变等特点<sup>[1-2]</sup>,对生态和人体健康都会产生较大危害<sup>[3]</sup>。目前布洛芬废水的处理技术主要有膜生物处理法<sup>[4]</sup>、高级氧化法<sup>[5]</sup>、光电催化降解法<sup>[6-7]</sup>和活性炭吸附法<sup>[8]</sup>等。臭氧氧化法是高级氧化法的一种,具有反应速度快、净化率高、不产生二次污染等优点<sup>[9]</sup>。由于臭氧具有选择性,若只采用以臭氧直接氧化为主的技术则难以去

除某些性质稳定的有毒物质<sup>[10]</sup>。

非均相催化臭氧氧化技术是把具备高效处理效果的催化剂加入到臭氧氧化体系中,用来增进臭氧的分解,从而产生更多具有强氧化性和无选择性的羟基自由基( $\cdot$ OH)<sup>[11]</sup>,再通过加入催化活性较强的负载型金属氧化物来提高污染物去除率和臭氧利用率<sup>[12]</sup>。研究发现,Cu、Mn、Ce等过渡金属元素具有很高的催化活性<sup>[13]</sup>,活性氧化铝载体是一类使用最

收稿日期:2019-10-12;修回日期:2020-06-05

基金项目:五大平台开放基金课题(2018P125);河北省教育厅青年基金项目(QN2019089);石家庄市科学技术研究与发展计划项目(191240263A)

作者简介:贾秀秀(1993-),女,硕士研究生,研究方向为水污染研究与控制,946912675@qq.com;牛建瑞(1987-),男,博士,副教授,研究方向为水污染研究与控制,通讯联系人,njrhpejs@163.com。

为广泛的催化剂惰性载体。其中  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较高的孔容、比表面积和热稳定性,其微孔表面具备催化作用所要求的特性<sup>[14]</sup>。因此,可在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上引入 Cu、Mn、Ce 元素制备 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型催化剂。

笔者选用  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,采用共沉淀法制备 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型催化剂,利用 TEM、XRD 和 BET 等对催化剂进行表征。构建非均相催化臭氧氧化体系,以降解布洛芬废水中的 TOC 为目标,考察不同的金属负载量、初始溶液 pH、臭氧投加量和催化剂投加量等因素对催化臭氧氧化性能的影响,并研究其重复利用性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

布洛芬,萨恩化学技术有限公司生产;硝酸铜、硝酸锰、硝酸铈、碳酸氢钠、碳酸钠、碘化钾,天津博迪化工有限公司生产;UP 水,天津娃哈哈食品有限公司生产; $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和无水乙醇,天津市永大化学试剂有限公司生产;氢氧化钠,石家庄华迪化工工贸有限公司生产;碘化钾,天津标准科技有限公司生产。以上所有试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 催化剂的制备

以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,采用共沉淀法制备 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂<sup>[15]</sup>,具体的制备过程如下:

(1)称取 2 g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,分别按质量分数 10%、20%、30%的铜、锰、铈称取相应质量的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,后置于烧杯(500 mL)中,继续加入 350 mL 蒸馏水于磁力搅拌器中,常温、匀速搅拌 2 h。

(2)加入适量浓度为 0.25 mol/L 的 NaOH 溶液,使溶液 pH 稳定在 10,后继续搅拌 24 h。

(3)对混合液进行真空抽滤,所得滤饼先用无水乙醇清洗后用蒸馏水进行润洗,直至洗至中性。

(4)把润洗后的滤饼置于 80℃ 的烘箱中烘 3 h。

(5)将烘干后的滤饼放入坩埚中后置于马弗炉内,在 550℃ 下焙烧 3 h,待自然降温后取出。

#### 1.2.2 催化剂的表征

利用日本 JEOL 生产的 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜对 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的形态结构进行表征,加速电压为 80~200 kV;利用日本 Rigaku 生产的 D/max-2500 型 X 射线衍射仪对 Cu-

Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行测定,X 射线源为 Cu 靶 K $\alpha$  射线,扫描范围为 10~80°;利用美国 Quantachrome 公司生产的 ASIQM000100-6 型表面分析仪测定样品的比表面积。

#### 1.2.3 非均相催化臭氧氧化实验

评价指标选用布洛芬废水中的 TOC 去除率,其代表布洛芬的降解效果。通过研究反应溶液的初始 pH、Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的投加量以及臭氧投加量对实验结果的影响,确定布洛芬的最优反应条件。在最优反应条件下,对 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂开展重复利用实验,以探究其可重复利用性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 透射电子显微镜分析

通过对 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行 TEM 测试,探究金属氧化物是否负载到活性氧化铝表面,结果如图 1 所示。

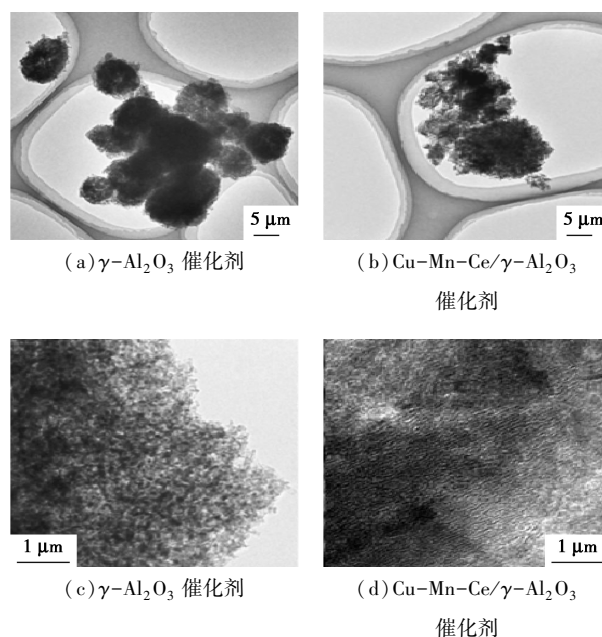
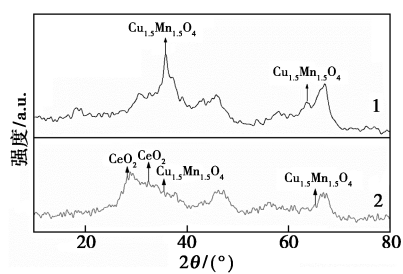


图 1  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 TEM 图

从图 1(a)和图 1(b)中可以看出,负载后的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面较负载前粗糙,说明金属或金属氧化物成功负载到  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面。从图 1(c)和图 1(d)中可以看出, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面负载了大量细小的颗粒物,颗粒大小约为 5  $\mu$ m,这些颗粒状物质就是金属或金属氧化物。

### 2.1.2 X 射线衍射(XRD)

对金属浸渍液质量分数为 20% 的 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂和 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行 XRD 表征,结果如图 2 所示。由图 2 中谱线 1 可以看出,在  $2\theta$  为 36.04° 及 63.88° 处有明显的 Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 峰;由图 2 中谱线 2 可以看出,在  $2\theta$  为 35.67° 和 63.97° 处同样发现了属于 Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰,同时在  $2\theta$  为 28.62° 和 34.37° 处又新增了 CeO<sub>2</sub> 峰。结果表明 Mn 在 2 种催化剂表面都形成了小晶体形态的铜锰尖晶石,Ce 也成功负载到  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上。同时,Ce 的掺杂谱图中的衍射峰强度明显变弱,说明加入 Ce 后,铜锰尖晶石更好地分散在载体表面,Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化活性要优于 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。同时,由测试结果可知,Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性组分为 CeO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>。



1—Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 2 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 图

### 2.1.3 比表面积分析

对金属负载量为 20% 的 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行了比表面积测试,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,所制得的 2 种催化剂均在介孔材料范围内。结果表明,Ce 的掺杂使催化剂的比表面积减少了 14.435 m<sup>2</sup>/g,孔容减少了 0.06 cm<sup>3</sup>/g,孔径增大了 1.797 cm<sup>3</sup>/g。这是由于 Ce 的掺杂堵塞了催化剂的部分孔道,从而影响了 N<sub>2</sub> 吸附,使得催化剂的比表面积和孔容有所减少;同时,由于金属铈的掺杂会破坏活性氧化铝的稳定性,在焙烧过程中会导致部分孔道坍塌,从而使孔径有所增大。在介孔范围内,适当增大催化剂的孔道半径,有助于反应分子在催化剂的表面活性位点上进行吸附和脱附,从而对催化反应的进行更有利<sup>[16]</sup>。所以选用加 Cu-Mn-Ce 的催化剂对布洛芬废水进行降解研究。

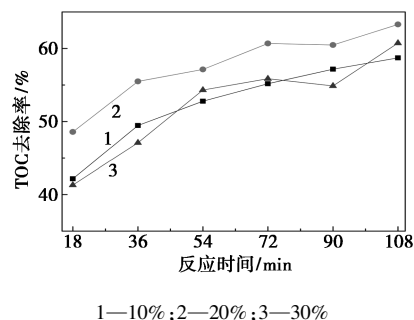
表 1 催化剂的比表面积、孔容和孔径

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> )	孔径/ nm
Cu-Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	258.102	0.618	3.830
Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	243.667	0.558	5.627

## 2.2 不同实验条件对非均相催化臭氧氧化体系降解效率的影响

### 2.2.1 不同金属负载量对布洛芬降解效果的影响

以自主研发的三相内循环流化床用作性能探究的实验反应器。在流速为 0.2 m/s 的条件下加入 1.5 g/L 的布洛芬模拟废水溶液,保持臭氧投加量为 30 mg/min、催化剂质量为 0.75 g,分别调节金属浸渍液质量分数分别为 10%、20%、30%,依次进行臭氧实验,每隔 18 min 取 1 次样并测定过滤后试样的 TOC 去除率,从而得出不同金属负载量对布洛芬废水的降解效果,得出活性负载量最佳的催化剂,结果如图 3 所示。



1—10%; 2—20%; 3—30%

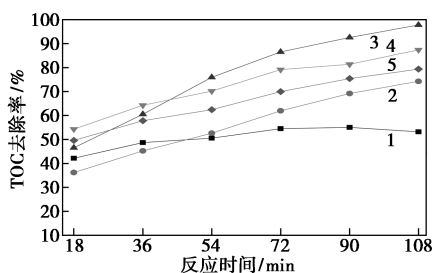
图 3 不同金属负载量对布洛芬降解效果的影响

由图 3 中可以看出,在负载金属质量分数为 20% 时,整个过程 TOC 的去除率相对较高,即降解布洛芬的效果最佳。这是由于随着金属浸渍液质量分数的增加,催化剂中的活性位点也会增多,从而提高了催化剂的活性,使 TOC 去除率升高。但当金属浸渍液质量分数增加到一定程度后继续增加时,即金属浸渍液质量分数超过 20% 时会引起催化剂孔道堵塞,从而也会使 TOC 的去除率下降。故选择金属浸渍液质量分数为 20% 的催化剂作为最优催化剂进行后续实验。

### 2.2.2 溶液初始 pH 对降解效率的影响

在催化臭氧氧化反应中,溶液的初始 pH 是重要的影响因素。当 pH 趋于催化剂表面电荷为 0 时对应的溶液 pH 时,催化效果最好<sup>[17]</sup>。并且,在不同的 pH 下催化臭氧氧化反应遵循的机理也不同。

不同初始 pH (pH = 5~9) 条件下对催化降解效能的影响如图 4 所示。



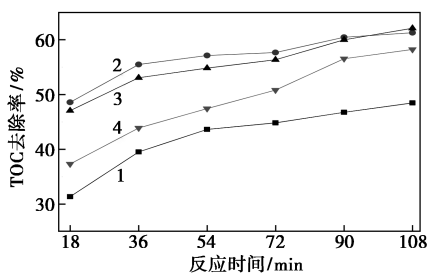
1—pH=5; 2—pH=6; 3—pH=7; 4—pH=8; 5—pH=9

图 4 溶液初始 pH 对布洛芬降解效果的影响

由图 4 中可以看出,随着溶液初始 pH 的增加,TOC 的降解效果先增加后降低。当 pH = 7 时催化降解效果达到最佳,这主要是由于当溶液为酸性时,反应以臭氧分子直接氧化为主,而在弱碱条件下可催化臭氧生成氧化性更强的·OH 参与反应,因此降解效果随着 pH 的增加逐渐增加<sup>[18]</sup>;另一方面则是因为 pH = 7 比较接近于催化剂表面电荷为 0 时对应的溶液 pH。但是当 pH 进一步增加后,催化降解效果反而下降,这是由于此时溶液中的·OH 过多,从而抑制反应的进行<sup>[19-20]</sup>。

### 2.2.3 臭氧投加量对降解布洛芬效果的影响

臭氧通量决定着臭氧的液相浓度和·OH 产生量,且增加臭氧投加量后气液界面搅动加剧,可以增加臭氧与污染物和催化剂的接触频率,从而促进反应<sup>[17]</sup>。臭氧通量在 20~50 mg/min 范围内的臭氧催化降解效能如图 5 所示。



1—20 mg/min; 2—30 mg/min; 3—40 mg/min; 4—50 mg/min

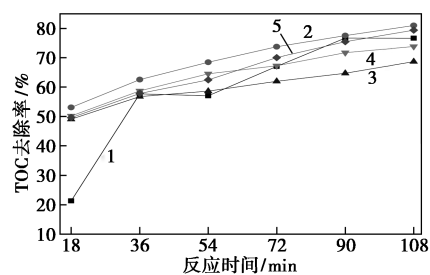
图 5 不同臭氧投加量对布洛芬降解效率的影响

由图 5 可知,通入反应体系中的 O<sub>3</sub> 越多,TOC 的去除率越高,这是因为传质推动力随着 O<sub>3</sub> 通量的增大而增大,使得溶液中含有更多的 O<sub>3</sub>,从而分解出更多的·OH 使有机物得以去除。同时,随着 O<sub>3</sub> 通入量的增大,O<sub>3</sub> 与溶液中污染物的接触面积也增大,从而提高降解效果。然而,当 O<sub>3</sub> 通入量大于 30 mg/min 后,TOC 去除率反而开始降低,这主要是

因为 O<sub>3</sub> 达到饱和后,继续增大 O<sub>3</sub> 通入量并不会提高处理效果,故最终选择 O<sub>3</sub> 通入量为 30 mg/min 进行后续实验。

### 2.2.4 催化剂质量对降解布洛芬效果的影响

在金属浸渍液质量分数为 20%、臭氧通入量为 30 mg/min、催化剂质量浓度为 30 mg/L 和初始溶液 pH 为 7 的条件下,催化剂的投加量对布洛芬废水中 TOC 的去除率的影响如图 6 所示<sup>[21]</sup>。



1—0.35 g; 2—0.45 g; 3—0.55 g; 4—0.65 g; 5—0.75 g

图 6 不同催化剂质量对布洛芬降解效率的影响

由图 6 中可以看出,Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在投加量为 0.45 g 时对布洛芬废水的处理效果最好。同时随着催化剂投加量的增加,废水中 TOC 的去除率也随之增加,这是因为增加催化剂投加量为反应提供了更多的活性位点,也增加了催化剂与污染物的接触面积。然而,当催化剂的投加量大于 0.45 g 后 TOC 的去除率反而下降,这是因为过量的催化剂会引起催化剂的团聚现象,从而减小了催化剂和污染物的接触面积,使得催化臭氧化效果降低。

### 2.3 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的重复性实验

催化剂性能的重要指标之一就是催化剂的稳定性。将反应后的混合溶液进行抽滤回收催化剂。将回收的催化剂滤饼用蒸馏水和无水乙醇冲洗多次以去除杂质离子,将滤饼放在烘箱中,于 60℃ 下烘 3 h 后取出放入干燥器中,供后续循环实验使用。在 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的最佳应用条件下进行重复性实验研究,催化剂的 5 次循环实验结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,TOC 去除率在 5 次循环实验后由 80.96% 降低至 75.31%,仅降低 5.65%,说明 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有良好的催化稳定性。

表 2 Cu-Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂重复利用性实验

重复次数/次	1	2	3	4	5
TOC 去除率/%	80.96	79.93	78.26	77.63	75.31

### 3 结论

(1) 以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体, 硝酸铜、硝酸锰和硝酸铈为金属前驱体, 采用共沉淀的方法成功将 Cu、Mn、Ce 元素负载到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上制得复合负载型非均相催化剂。

(2) 通过 XRD 测试可以看出, Cu-Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活性组分主要为  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , 且 Ce 的掺杂可以改善催化剂活性组分的分散状态。通过 BET 测定可以看出, Cu-Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂与 Cu-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂均为介孔材料, Ce 的掺杂改变了 Cu-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的比表面积、孔容以及孔径, 使催化剂具有更好的催化性能。通过 TEM 测试可以看出, 制得的负载型催化剂与没有负载时的活性氧化铝相比具有更加粗糙的表面形貌, 说明 Cu、Mn、Ce 元素均匀的负载于活性氧化铝上。

(3) 通过性能实验得出, Cu-Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的最佳实验条件为催化剂中金属负载量为 20%、臭氧通入量为 30 mg/min、初始溶液 pH 为 7、催化剂质量为 0.45 g。在此条件下布洛芬废水中的 TOC 去除率最高可达 80.96%。经 5 次循环使用后, 催化效率由 80.96% 降低至 75.31%, 仅降低 5.65%, 表明 Cu-Mn-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂具有较强的稳定性, 重复利用性较高。

### 参考文献

- [1] Guedidi H, Reinert L, Lévêque J M, *et al.* The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen [J]. *Carbon*, 2013, 45: 432-443.
- [2] Madhavan J, Grieser F, Ashokkumar M. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178 (1): 202-208.
- [3] Motoc S, Remes A, Pop A, *et al.* Environmental detection and degradation from water on multi-walled carbon nanotubes-epoxy composite electrode [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25 (4): 838-847.
- [4] 刘蕊. 离子对纳滤去除布洛芬的影响及聚酰胺纳滤膜耐氯性能分析 [D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2015.
- [5] Asu Z, Ince N H. Catalytic ozonation of ibuprofen with ultrasound and Fe-based catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2015, 240: 2-8.
- [6] Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Giménez J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton [J]. *Water Research*, 2010, 44 (2): 589-595.
- [7] Ciríaco L, Anjo C, Correia J, *et al.* Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54 (5): 1464-1472.
- [8] Mulhern R E, Summers R S, Dickenson E R V. Evaluating and modeling the activated carbon adsorption of wastewater-derived N-Nitrosodimethylamine precursors [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017, 3 (5): 844-856.
- [9] 代莎莎, 刘建广, 宋武昌, 等. 臭氧氧化法在深度处理难降解有机废水中的应用 [J]. *水科学与工程学报*, 2007, (2): 24-26.
- [10] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-De-Espinosa R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water [J]. *Water Research*, 2005, 39 (15): 3553-3564.
- [11] 牛建瑞, 李文亚, 李宗泽, 等. Cu-Mn/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@KCC 纳米催化剂制备及其催化臭氧氧化降解对苯二甲酸性能 [J]. *科学与技术*, 2018, 18 (6): 1671-1815.
- [12] Kasprzykhordern B, Ziolk 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.
- [13] Niu J R, Jia X X, Zhao Y Q, *et al.* Adsorbing low concentrations of Cr(VI) onto CeO<sub>2</sub>@ZSM-5 and the study of adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics [J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2018, 77 (9): 2327-2340.
- [14] 唐国旗, 张春富, 孙长山, 等. 活性氧化铝载体的研究进展 [J]. *化工进展*, 2011, 30 (8): 1756-1764.
- [15] Hanfeng L U, Zhou Y, Huang H, *et al.* In-situ synthesis of monolithic Cu-Mn-Ce/cordierite catalysts towards VOCs combustion [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29 (9): 855-860.
- [16] Choi P G, Nunotani N, Imanaka N. High catalytic efficiency in liquid-phase oxidation of 1, 4-dioxane using a Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SBA-16 catalyst [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14 (1): 9-15.
- [17] Zhao L, Ma J, Sun Z, *et al.* Mechanism of influence of initial pH on the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb catalytic ozonation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (11): 4002-4007.
- [18] Kasprzykhordern B, Ziolk 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.
- [19] Qi Y. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications [J]. *International Journal of Environmental Studies*, 2010, (5): 795-796.
- [20] Jung H, Park H, Kim J, *et al.* Preparation of biotic and abiotic iron oxide nanoparticles (IONPs) and their properties and applications in heterogeneous catalytic oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (13): 4741-4747.
- [21] Wu J J, Muruganandham M, Chang L T, *et al.* Catalytic ozonation of oxalic acid using SrTiO<sub>3</sub> catalyst [J]. *Ozone Science and Engineering*, 2011, 33 (1): 74-79. ■