

# 双金属催化剂催化臭氧化苯甲酸钠的研究

徐增益<sup>1</sup>,余金鹏<sup>1,2,3,4</sup>,张佳<sup>1,2</sup>,李森<sup>1</sup>,王士勇<sup>1</sup>,尤雅芳<sup>1</sup>,王鹏飞<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1.上海化工研究院有限公司,上海200062;2.上海绿强新材料有限公司,上海201608;

3.聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室,上海200062;

4.上海市聚烯烃催化技术重点实验室,上海200062)

**摘要:**以碱改性后的ZSM-5分子筛为载体,采用等体积浸渍法制备双金属负载型催化剂,并利用SEM、XRF、XRD、BET、FT-IR等技术对其进行表征,探究其催化臭氧对废水降解效果的影响。结果表明,以Fe、Co双金属为活性组分制备的Fe-Co/ZSM-5催化性能较好,其表面颗粒组分均匀分布,具有较大的比表面积及良好的孔隙结构。用于处理300 mL质量浓度为100 mg/L的苯甲酸钠废水时,当反应温度为50℃、溶液pH在6~7之间、臭氧质量浓度为4.0 mg/L、臭氧通量为2.0 L/min、催化剂投加质量浓度为1.0 g/L时,废水的降解效果最佳;在80 min时,苯甲酸钠的去除率可达93.8%,废水COD的降解率可达91.3%。

**关键词:**臭氧;碱改性;双金属负载型催化剂;ZSM-5;苯甲酸钠

**中图分类号:**X703.1;X52

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)10-0162-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.033

## Catalytic ozonation of sodium benzoate by bimetallic catalysts

XU Zeng-yi<sup>1</sup>, YU Jin-peng<sup>1,2,3,4</sup>, ZHANG Jia<sup>1,2</sup>, LI Sen<sup>1</sup>, WANG Shi-yong<sup>1</sup>,

YOU Ya-fang<sup>1</sup>, WANG Peng-fei<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1.Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China;

2.Shanghai Luqiang New Materials Co., Ltd., Shanghai 201608, China;

3.State Key Laboratory of Polyolefin Catalytic Technology and Performance Materials, Shanghai 200062, China;

4.Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China)

**Abstract:**The supported bimetallic catalysts are prepared through an equal volume impregnation method by using ZSM-5 as carrier, and characterized by means of SEM, XRF, XRD, BET and FT-IR. The catalytic activity of the catalysts for ozonation of sodium benzoate in wastewater is evaluated. The results show that Fe-Co/ZSM-5 catalyst prepared with Fe and Co as active components has better catalytic performance, with uniform distribution of surface particle components, large specific surface area and good pore structure. The degradation effect of wastewater reaches the best if the catalyst is used to treat with 300 mL of sodium benzoate-containing wastewater with a concentration of 100 mg·L<sup>-1</sup> under the conditions that reaction temperature is at 50℃, pH of the solution is between 6 and 7, ozone concentration is 4.0 mg·L<sup>-1</sup>, ozone flux is 2.0 L·min<sup>-1</sup>, and the catalyst dosage is 1.0 g·L<sup>-1</sup>. The removal rate of sodium benzoate can reach 93.8% and the degradation rate of COD in wastewater can reach 91.3% when the reaction has performed for 80 minutes.

**Key words:**ozone; alkaline modified; supported bimetallic catalyst; ZSM-5; sodium benzoate

苯甲酸及其盐类是常用的精细化工原料,广泛应用于染料、化工、医药等领域<sup>[1-2]</sup>,同时产生了多种含苯甲酸及其盐类工业废水,由于苯甲酸盐是一种抑菌剂,用常规生化方法难以处理这类废水。

国内外学者对苯甲酸盐类废水的处理进行了大量研究<sup>[3-6]</sup>,主要包括电化学法<sup>[7]</sup>、光催化氧化法<sup>[8-9]</sup>、活化过硫酸盐法<sup>[10]</sup>等,但该废水的降解效率不高、能耗较大、操作繁琐。Wang等<sup>[11]</sup>、Tang等<sup>[12]</sup>、Zeng等<sup>[13]</sup>分别用陶粒(含锰氧化物)、Fe/MCM-41、Co/MCM-41等催化剂催化臭氧降解苯甲

酸类废水,降解率依次达到50%、57%、85%,但降解率不高且催化剂活性组分单一。近年来,废水催化剂所负载活性组分主要为单金属氧化物<sup>[14-17]</sup>,且催化剂载体常选用活性炭、硅藻土等;采用ZSM-5负载双金属活性组分处理苯甲酸盐类废水的研究还鲜有报道。ZSM-5孔道结构丰富、结构稳定、比表面积较高,有研究表明ZSM-5可用作废水催化剂载体<sup>[18-19]</sup>,常见的以ZSM-5为载体负载的双金属活性组分多为Fe、Cu,且此类催化剂常用于降解苯酚<sup>[20]</sup>、罗丹明6G<sup>[21]</sup>等废水。

收稿日期:2020-11-04;修回日期:2021-08-08

基金项目:上海市工业强基专项(GYQJ-20118-1-22)

作者简介:徐增益(1995-),女,硕士研究生,研究方向为工业废水处理与控制,1181512974@qq.com;王鹏飞(1969-),男,博士,教授级高级工程师,研究方向为新型分子筛在煤化工、石油化工等领域的应用,通讯联系人,wpf@sh-lq.com。

笔者针对目前市面使用较多的 Fe、Co、Mn 3 种金属进行两两组合,优化出反应活性较好的双金属活性组分。以 ZSM-5 为载体,探讨 ZSM-5 负载双金属活性组分催化臭氧对苯甲酸钠废水降解效果的影响,筛选出催化活性优异的催化剂。

## 1 试剂与材料

### 1.1 实验试剂

九水合硝酸铁、重铬酸钾、四水硝酸锰、六水硝酸钴、邻苯二甲酸氢钾、硫酸汞、浓硫酸(>98%),分析纯,上海国药化学试剂集团有限公司生产;苯甲酸钠,分析纯,上海来泽精细化学品厂生产;氢氧化钠、重铬酸钾、盐酸,分析纯,上海强顺化学试剂有限公司生产;硫酸银,优级纯,上海国药化学试剂集团有限公司生产;ZSM-5 分子筛,上海复旭分子筛有限公司生产。

### 1.2 废水来源

模拟废水:取 1.000 g 苯甲酸钠溶于烧杯中,待溶解完全定容至 1 000 mL 的容量瓶中,用去离子水定容至刻度线并摇匀,稀释至 100 mg/L 备用。

原水水质:江苏泰州某化工厂内苯甲酸生产车间产生的废水,主要污染有机物为苯甲酸及其盐类,废水 COD 在 13 000~15 000 mg/L 之间,pH 在 3~3.5 之间,具体将根据实验需要进行稀释备用。

## 2 实验方法

### 2.1 负载型催化剂的制备

将 5~7 g 硅铝摩尔比为 36 的 ZSM-5 浸入 100 mL 浓度为 0.15 mol/L 的氢氧化钠溶液中,在 50℃ 下均匀摇晃 2 h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,烘干冷却备用,经碱液处理的 ZSM-5 记为 ZSM-5(1),未经氢氧化钠碱液处理的 ZSM-5 记为 ZSM-5(0)。按照催化剂载体与金属盐溶液 1:3(g/mL) 固液比制备催化剂,取 3 g 碱处理前后的 ZSM-5 浸渍在 9 mL 硝酸铁和硝酸钴混合水溶液中,在室温下超声 30 min,振荡浸渍 2 h,110℃ 下烘干,550℃ 焙烧 4 h,分别得到 Fe-Co/ZSM-5(0)、Fe-Co/ZSM-5(1),待冷却后密封保存,备用。

其余负载型催化剂的制备方法同上,只需改变浸渍液的种类,制得的催化剂分别命名为 Fe/ZSM-5(1)、Co/ZSM-5(1)、Fe-Mn/ZSM-5(0)、Co-Mn/ZSM-5(0)、Fe-Mn/ZSM-5(1)、Co-Mn/ZSM-5(1)。

### 2.2 催化剂表征

利用岛津 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱分析仪对样品进行元素含量分析;利用扫描电子显微镜(SEM)观察其微观形貌,检测器为 SE2 探测器,工作电压为 2 kV;利用 ASAP 2020 型物理吸附仪(美国 Micromeritics 公司生产)对样品进行 BET 相关表征;利用 D/max-2550VB/PC 型 X 射线衍射(XRD)仪进行物相分析,测试条件:衍射源 Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 5~90°,扫描速率为 2(°)/min。

### 2.3 催化剂活性评价方法

取 300 mL 质量浓度为 100 mg/L 的苯甲酸钠废水置于 500 mL 的玻璃反应管中,玻璃管底部通入臭氧,调节其通量为 2.0 L/min,调节溶液的 pH 在 6~7 之间,然后分别投加一定剂量的催化剂,每隔一段时间取样测定反应液中苯甲酸钠及其 COD 值。

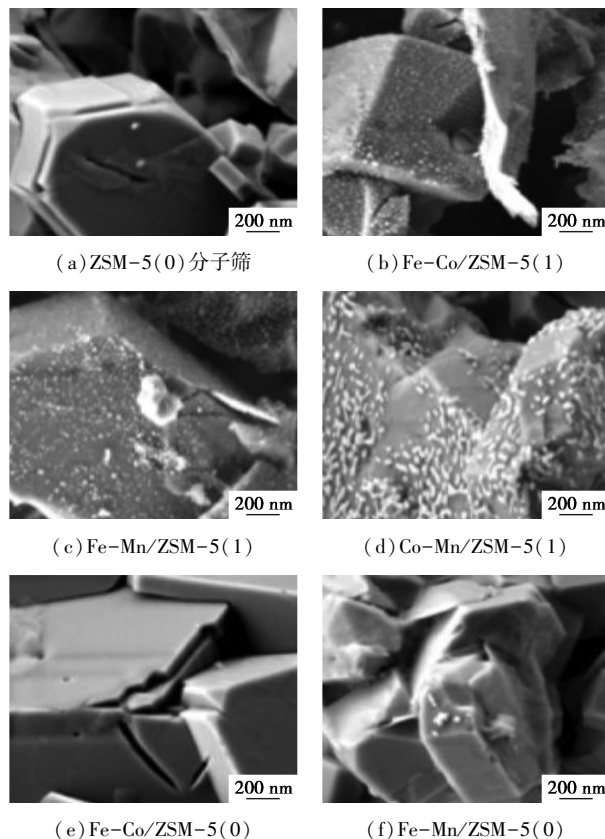
利用紫外分光光度法测定苯甲酸钠的吸光度,根据其浓度与吸光度的标准曲线计算出对应浓度。

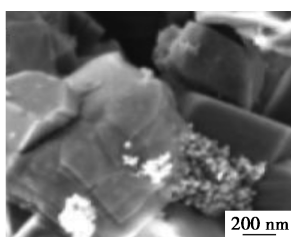
## 3 结果与分析

### 3.1 催化剂表征分析

#### 3.1.1 扫描电镜分析

对 ZSM-5 及催化剂进行形貌表征,结果如图 1 所示。





(g) Co-Mn/ZSM-5(0)

图 1 改性后 ZSM-5 及其负载型催化剂扫描电镜照片

由图 1 中可以看出, ZSM-5 原粉表面较为光滑, 对其进行碱改性后, 仍保留原有的形貌特征。在催化剂上引入活性组分后发现, 碱改性后的 ZSM-5 表面担载上活性组分颗粒, 且颗粒粒径大小均一、分散度高、无黏连堆积现象; 而未经过碱液处理的 ZSM-5 上活性组分颗粒分布不均匀, 出现严重的团聚黏连情况。表明采用 0.15 mol/L 的氢氧化钠对 ZSM-5 进行预处理起到改性作用, 有利于细小颗粒均匀分布。

### 3.1.2 X 射线荧光光谱分析

对制备的负载催化剂金属元素质量分数进行分析, 具体如表 1 所示。

表 1 负载型催化剂金属元素质量分数分析

负载型催化剂	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Co})/\%$	$w(\text{Mn})/\%$
Fe-Co/ZSM-5(1)	2.92	2.95	—
Fe-Co/ZSM-5(0)	2.89	2.86	—
Fe-Mn/ZSM-5(1)	2.91	—	2.96
Fe-Mn/ZSM-5(0)	2.77	—	2.83
Co-Mn/ZSM-5(1)	—	2.93	2.90
Co-Mn/ZSM-5(0)	—	2.89	2.81

由表 1 中可以看出, Fe-Co/ZSM-5(1)、Fe-Mn/ZSM(1)、Co-Mn/ZSM-5(1) 3 种催化剂中每种金属元素质量分数都在 3% 左右, 且每种金属元素质量分数之比约为 1:1, 与制备过程中催化剂金属活性组分配比相符。此外, 未经碱液改性的 ZSM-5 活性组分负载量均低于改性后的 ZSM-5 的组分负载量, 表明采用碱改性可使活性组分颗粒在载体上较为稳定地负载。

### 3.1.3 比表面积分析

对负载型催化剂进行物理结构性质的分析, 结果如表 2 所示。

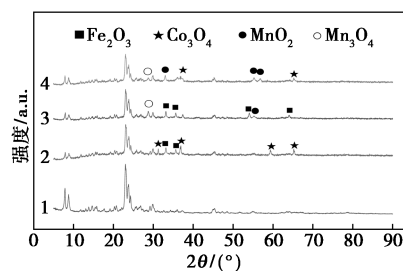
表 2 负载型催化剂孔结构性质

负载型催化剂	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm
ZSM-5(1)	324.8	0.303	3.205
Fe-Co/ZSM-5(1)	279.4	0.287	3.184
Fe-Mn/ZSM-5(1)	262.2	0.251	3.167
Co-Mn/ZSM-5(1)	255.0	0.246	3.132

由表 2 中可以看出, 催化剂的比表面积、孔容以及孔径较 ZSM-5 均出现不同程度的减小, 这是由于负载的活性组分部分覆盖了 ZSM-5 表面的  $\text{N}_2$  吸附点, 或活性组分聚合附在 ZSM-5 孔道中, 造成部分孔道堵塞, 进而出现催化剂比表面积以及孔容减小。此外, 也是由于焙烧温度较高, 导致杂质从 ZSM-5 骨架上脱落, 堵塞部分孔道。

### 3.1.4 X 射线衍射分析

利用 XRD 对 ZSM-5 以及负载型催化剂的物相结构进行表征, 结果如图 2 所示。



1—ZSM-5(0); 2—Fe-Co/ZSM-5(1); 3—Fe-Mn/ZSM-5(1); 4—Co-Mn/ZSM-5(1)

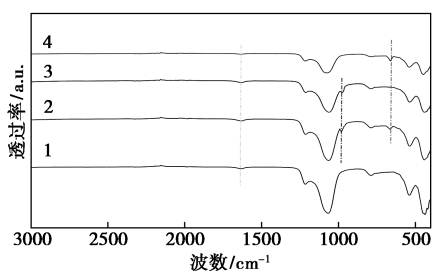
图 2 催化剂的 XRD 谱图

由图 2 中可以看出, ZSM-5 在  $2\theta$  为 7.88、8.80、20.76、23.02、23.82° 等处均有特征吸收峰出现, 且在 22~24° 之间有衍射峰较强的三重峰出现, 这也是 ZSM-5 的典型特征之一。负载型催化剂的谱图在相应位置处出现铁氧化物、锰氧化物、钴氧化物对应的特征衍射峰, 结合催化剂的形貌分析, 也进一步表明在 ZSM-5 负载上了活性组分。

### 3.1.5 FT-IR 分析

利用 FT-IR 对催化剂进行表征, 结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 负载催化剂在 400~1500  $\text{cm}^{-1}$  间皆出现了 ZSM-5 的特征峰, 且 Fe-Co/ZSM-5(1)、Fe-Mn/ZSM-5(1) 在 970~980  $\text{cm}^{-1}$  之间均出现了 1 个小特征峰, 有文献报道在 300~



1—ZSM-5(1); 2—Fe-Co/ZSM-5(1); 3—Fe-Mn/ZSM-5(1);  
4—Co-Mn/ZSM-5(1)

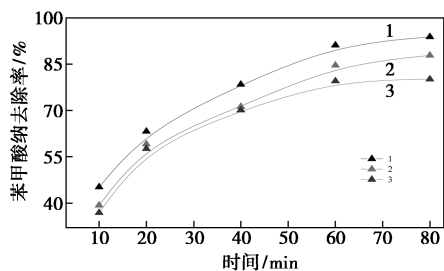
图3 催化剂的红外光谱图

1 200  $\text{cm}^{-1}$  出现的特征峰常作为判断  $\text{Fe}^{3+}$  是否进入了 ZSM-5 的结构骨架中,表明有一部分  $\text{Fe}^{3+}$  进入了 ZSM-5 中,同样 Co-Mn/ZSM-5(1)、Fe-Co/ZSM-5(1) 在 660~670  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的特征峰,该处是钴氧化物的特征峰。锰氧化物的出峰位置与 ZSM-5 出峰位置重合,这是由于被覆盖于 ZSM-5 的出峰位置处,负载催化剂上成功担载上了相应的活性组分。

### 3.2 催化剂活性评价

#### 3.2.1 双金属催化剂对苯甲酸钠降解效果的影响

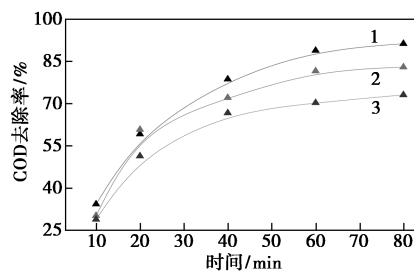
在上述实验条件下,分别投加 1.0 g/L 的 Fe-Co/ZSM-5(1)、Fe-Mn/ZSM-5(1)、Co-Mn/ZSM-5(1) 催化剂。负载型催化剂催化臭氧对苯甲酸钠的降解效果如图 4 所示。负载型催化剂催化臭氧对 COD 的降解效果如图 5 所示。



1—Fe-Co/ZSM-5(1); 2—Fe-Mn/ZSM-5(1);  
3—Co-Mn/ZSM-5(1)

图4 负载型催化剂催化臭氧对苯甲酸钠的降解效果

由图 4 可知,3 种负载型催化剂对苯甲酸钠都有良好的降解效果。Fe-Co/ZSM-5(1)、Fe-Mn/ZSM-5(1) 对苯甲酸钠的降解速度较快;其中,Fe-Co/ZSM-5(1) 催化剂对苯甲酸钠的降解效果最优,在 60 min 时苯甲酸钠的降解率已经高于 90%,最先趋于反应平衡,这是由于 Fe-Co/ZSM-5(1) 表面活性组分微粒细小、比表面积较大,有利于苯甲酸钠在



1—Fe-Co/ZSM-5(1); 2—Fe-Mn/ZSM-5(1);  
3—Co-Mn/ZSM-5(1)

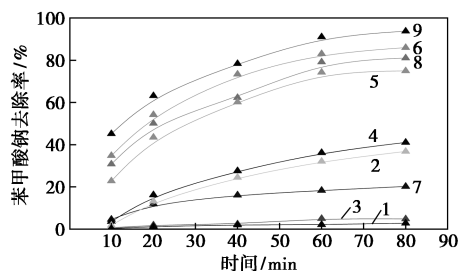
图5 负载型催化剂催化臭氧对 COD 的降解效果

催化剂表面进行停留吸附,为体系反应更好的提供反应位点。由图 5 可知,Fe-Co/ZSM-5(1) 较 Fe-Mn/ZSM-5(1)、Mn-Co/ZSM-5(1) 对废水 COD 降解效果更为明显,80 min 时,COD 降解率高达 91.3%。

结果表明,Fe-Co/ZSM-5(1) 催化性能较为优异,Fe 组分协同 Co 组分后能够较为明显地提高废水中苯甲酸钠和 COD 的去除率,故优化出 Fe-Co/ZSM-5(1),并进一步探究不同体系下废水降解效果。

#### 3.2.2 不同反应体系对苯甲酸钠废水降解效果的影响

在上述实验条件下,分别考察空气、 $\text{O}_3$ 、ZSM-5(1)、ZSM-5(1)+ $\text{O}_3$ 、Fe/ZSM-5(1)+ $\text{O}_3$ 、Co/ZSM-5(1)+ $\text{O}_3$ 、Fe-Co/ZSM-5(1)+空气、Fe-Co/ZSM-5(0)+ $\text{O}_3$ 、Fe-Co/ZSM-5(1)+ $\text{O}_3$  等体系对苯甲酸钠废水降解效果的影响,结果分别如图 6、图 7 所示。其中  $\text{O}_3$  和空气通量为 2.0 L/min,催化剂投加量为 1.0 g/L。



1— $\text{O}_2$ ; 2— $\text{O}_3$ ; 3—ZSM-5(1); 4—ZSM-5(1)+ $\text{O}_3$ ;  
5—Fe/ZSM-5(1)+ $\text{O}_3$ ; 6—Co/ZSM-5(1)+ $\text{O}_3$ ;  
7—Fe-Co/ZSM-5(1)+ $\text{O}_2$ ; 8—Fe-Co/ZSM-5(0)+ $\text{O}_3$ ;  
9—Fe-Co/ZSM-5(1)+ $\text{O}_3$

图6 不同反应体系对苯甲酸钠的降解效果

由图 6 可知,对于空气体系,废水降解并不明显,说明空气中氧气在无催化剂下对苯甲酸钠降解效果十分有限。对于 ZSM-5(1) 吸附体系,苯甲酸钠

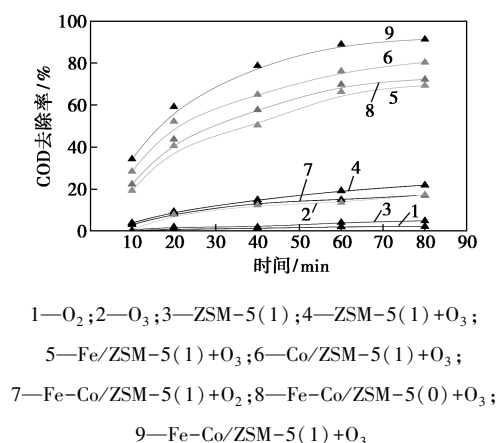


图 7 不同反应体系对废水 COD 的降解效果

钠降解率并不明显。对于 Fe-Co/ZSM-5(1)+空气体系,苯甲酸钠降解率达到 20.2%,明显优于空气体系和 ZSM-5(1)吸附体系。对于 O<sub>3</sub> 体系,80 min 时苯甲酸钠降解率达到 36.8%,说明 O<sub>3</sub> 可以氧化分解水中苯甲酸钠。对于 ZSM-5(1)+O<sub>3</sub> 体系,苯甲酸钠降解率达到 41.1%,略高于前述的 O<sub>3</sub> 体系,这是 ZSM-5 对苯甲酸钠少量吸附引起的。对于 Co/ZSM-5(1)+O<sub>3</sub>、Fe/ZSM-5(1)+O<sub>3</sub>、Fe-Co/ZSM-5(0)+O<sub>3</sub>、Fe-Co/ZSM-5(1)+O<sub>3</sub> 等体系,苯甲酸钠降解率分别提升至 86.0%、75.0%、81.1%、93.8%,表明催化剂对催化 O<sub>3</sub> 降解苯甲酸钠的效果较好。且 Fe-Co/ZSM-5(1) 催化性能优于 Fe/ZSM-5(1)、Co/ZSM-5(1) 单独作用效果;Fe-Co/ZSM-5(1) 的催化性能优于 Fe-Co/ZSM-5(0) 的催化性能,主要是由于 Fe-Co/ZSM-5(1) 负载的活性组分在其表面分布均匀,增大与 O<sub>3</sub> 的接触面,加速臭氧分解,进而提升废水降解效果;且 Fe-Co/ZSM-5(1) 催化剂具有较大的比表面积,可提供反应场所,将苯甲酸钠吸附在其表面进行反应。

由图 7 可知,空气体系、ZSM-5(1) 吸附体系对废水 COD 的去除效果并不明显;ZSM-5(1)+O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>、Fe-Co/ZSM-5(1)+空气等 3 种体系下,对废水 COD 的降解率相近,都在 20% 左右;Co/ZSM-5(1)+O<sub>3</sub>、Fe/ZSM-5(1)+O<sub>3</sub>、Fe-Co/ZSM-5(0)+O<sub>3</sub>、Fe-Co/ZSM-5(1)+O<sub>3</sub> 等 3 种体系下,废水 COD 的降解效果十分明显。其中,Fe-Co/ZSM-5(1)+O<sub>3</sub> 体系对 COD 降解效果明显优于其他体系,且对废水中苯甲酸钠降解的更为彻底。

### 3.3 Fe-Co/ZSM-5(1) 催化臭氧在实际化工废水中的应用

将含有苯甲酸的实际化工废水稀释至 COD 质

量浓度为 250~350 mg/L,在上述实验条件下,投加 1.0 g/L Fe-Co/ZSM-5(1) 催化剂,每隔一段时间取样测定反应液中 COD 值,COD 的降解情况如图 8 所示。

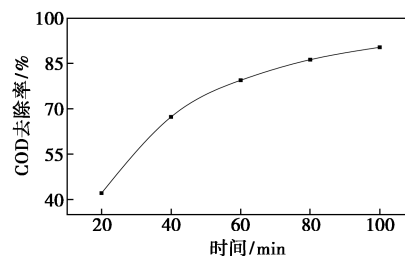


图 8 负载型催化剂催化臭氧对实际化工废水 COD 的降解效果

由图 8 可知,Fe-Co/ZSM-5(1) 催化臭氧体系对于实际化工废水可以起到降解效果,在反应 60 min 时,废水 COD 的降解率已经达到了 79.4%,当反应 100 min 时,废水 COD 的降解率可达 90.3%,降解效果十分明显。因为实际的化工废水组分较为复杂,所以降解效果比单一的苯甲酸钠废水降解效率略低,但是增加反应时间后发现降解率仍可达 90.3%,表明在 Fe-Co/ZSM-5(1) 和 O<sub>3</sub> 体系下,对废水中有机物有较好的降解效果。

## 4 结论

(1) 碱改性载体 ZSM-5 有利于活性组分在 ZSM-5 表面均匀分布,且 ZSM-5 表面改性后,可防止表面大颗粒形成,有利于细小颗粒均匀分布。

(2) 向碱改性 ZSM-5 中引入双金属活性组分制备的催化剂,在臭氧催化氧化苯甲酸钠反应中表现出较高的活性,对废水中苯甲酸钠及其 COD 均有良好的降解效果,尤其是在 Fe-Co/ZSM-5(1) 催化臭氧的体系下,废水中苯甲酸钠和 COD 的降解效果最好。

(3) 处理 300 mL 质量浓度为 100 mg/L 的苯甲酸钠废水过程中,在反应温度为 50℃、臭氧质量浓度为 4 mg/L、臭氧通量为 2.0 L/min、Fe-Co/ZSM-5(1) 投加量为 1.0 g/L 时,苯甲酸钠降解率可达 93.8%,废水 COD 降解率可达 91.3%;且该催化剂对实际工业废水也具有较好的应用效果。

## 参考文献

- [1] Hidaka H, Honjo H, Horikoshi S, et al. Photocatalyzed degradation on a TiO<sub>2</sub>-coated quartz crystal microbalance. Adsorption/

- desorption processes in real time in the degradation of benzoic acid and salicylic acid[J]. *Catalysis Communications*, 2006, 7(6): 331-335.
- [2] Mrowetz M, Selli E. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 180(1): 15-22.
- [3] Mohapatra A K, Nayak J. Anatase TiO<sub>2</sub> powder: Synthesis, characterization and application for photocatalytic degradation of 3,4-dihydroxy benzoic acid[J]. *Optik*, 2018, 156: 268-278.
- [4] 秦航道, 肖榕, 王勇, 等. 活性炭的表面性质对 CeO<sub>x</sub>/AC 催化臭氧化水中苯甲酸的影响机制[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(11): 3786-3793.
- [5] 王时雨. 电化学阴阳极同时氧化降解苯甲酸的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [6] 李璐, 封莉, 张立秋. 污泥基活性炭催化臭氧化对氯苯甲酸效能[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 3613-3619.
- [7] Sandhwar V K, Prasad B. A comparative study of electrochemical degradation of benzoic acid and terephthalic acid from aqueous solution of purified terephthalic acid (PTA) wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 30: 100381.
- [8] Suryavanshi R D, Rajpure KY. Spray deposited Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and stratified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO novel photoelectrode for photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid under solar light illumination [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 357: 72-80.
- [9] Hunge Y M. Sunlight assisted photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid using stratified WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> thin films[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(13): 10089-10096.
- [10] 邓品亚. 热活化过硫酸盐处理水中对羟基苯甲酸酯类防腐剂试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [11] 汪星志, 汪晓军, 王蓓蓓, 等. 含锰氧化物的陶粒催化臭氧化苯甲酸废水[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3653-3656.
- [12] 唐莉莉, 刘杰, 黄瑞欢, 等. Fe/MCM-41 催化臭氧化水中对氯苯甲酸的研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 45(2): 74-78.
- [13] 曾俊喻, 邴吉帅, 蓝冰燕, 等. 钴负载 MCM-41 分子筛催化臭氧化水中氯代苯甲酸[J]. *环境化学*, 2012, 31(5): 663-668.
- [14] Wu J, Gao H, Yao S, et al. Degradation of crystal violet by catalytic ozonation using Fe/activated carbon catalyst [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 147: 179-185.
- [15] Inchaurredo N, Ramos C P, Zerjav G, et al. Modified diatomites for Fenton-like oxidation of phenol [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239: 396-408.
- [16] Han B, Zhang F, Feng Z, et al. A designed Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MCM-41 nanoporous composite for methylene blue and rhodamine B removal with high efficiency [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(6): 8093-8101.
- [17] Chen W, Li X, Pan Z, et al. Effective mineralization of diclofenac by catalytic ozonation using Fe-MCM-41 catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 594-601.
- [18] He D, Zhang H, Yan Y. Chemical vapor deposition of CuO on ZSM-5 membrane for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a fixed bed reactor [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(75): 47435-47447.
- [19] Yang Y, Zhang H P, Yan Y. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol on CeO<sub>2</sub>-ZSM-5 fixed bed reactor [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2017, 45(6): 117-123.
- [20] Jiang S, Zhang H, Yan Y, et al. Preparation and characterization of porous Fe-Cu mixed oxides modified ZSM-5 coating/PSSF for continuous degradation of phenol wastewater [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 240: 108-116.
- [21] Dukkanci M, Gunduz G, Yilmaz S, et al. Heterogeneous fenton-like degradation of rhodamine 6G in water using Cu-Fe/ZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 343-350. ■
- .....
- (上接第 161 页)
- [14] Li Y Y, Yang D J, Lu S. Encapsulating TiO<sub>2</sub> in lignin-based colloidal spheres for high sunscreen performance and weak photocatalytic activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 7(6): 6234-6242.
- [15] Pan X J, Kadla J F, Ehara K, et al. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: Relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(16): 5806-5813.
- [16] Qian Y, Qiu X Q, Zhu S P. Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 4029-4035.
- [17] Romos P G, Flores E, Sanchez L A, et al. Enhanced photoelectrochemical performance and photocatalytic activity of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanostructures fabricated by an electrostatically modified electrospinning [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 844-851.
- [18] Faurschou A, Wulf H C. The relation between sun protection factor and amount of sunscreen applied in vivo [J]. *British Journal of Dermatology*, 2007, 156(4): 716-719.
- [19] Yang J S, Liao W P, Wu J J. Morphology and interfacial energetics controls for hierarchical anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nanostructured array for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7425-7431.
- [20] Lu F J, Chu L H, Gau R J. Free radical scavenging properties of lignin [J]. *Nutrition and Cancer*, 1998, 30: 31-38.
- [21] Crouvisier-Urien K, Bodart P R, Winckler P, et al. Biobased composite films from chitosan and lignin: Antioxidant activity related to structure and moisture [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(14): 6371-6381.
- [22] 李振环, 白雅丽. TiO<sub>2</sub>/ZnO 复合纳米粒子的制备及其紫外屏蔽性能 [J]. *天津工业大学学报*, 2017, 36(5): 49-53. ■