

Mn-Mg-Ce/AC 催化臭氧氧化降解水中苯酚的研究

王丽叶, 陶雨, 班春兰, 黄强*
(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用共沉淀法制备 Mn-Mg-Ce/AC 催化剂, 并研究了其在苯酚废水降解过程中的性能和作用机理。利用 XRD、FT-IR、SEM、EDS 对催化剂的结构、形貌及组成进行表征, 并考察了苯酚降解的最佳反应条件及其反应动力学。结果表明, 催化剂表面金属氧化物负载均匀、催化效果好。当催化剂的质量浓度为 2.5 g/L、溶液初始苯酚质量浓度为 450 mg/L 时, 在较大 pH 范围内催化效果良好, 苯酚去除率达到了 99% 以上, COD 去除率达到了 92%。该催化臭氧氧化反应动力学均为准一级反应, 并用一系列自由基捕获的方法探究了降解反应机理, 结果发现反应活性氧自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 、 $^1\text{O}_2$)参与了苯酚的降解。

关键词:苯酚; 催化臭氧氧化; 协同作用; 活性氧自由基; 化学需氧量

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)11-0201-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.037

Degradation of phenol in aqueous solution by Mn-Mg-Ce/AC catalytic ozonation

WANG Li-ye, TAO Yu, BAN Chun-lan, HUANG qiang*

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Mn-Mg-Ce/AC catalyst is prepared via co-precipitation method, and its performance and action mechanism in the degradation process of phenol wastewater are studied. Various characterization methods, such as XRD, FT-IR, SEM and EDS, are employed to characterize the structure, morphology and composition of the catalyst. The optimal reaction conditions and kinetics for degradation of phenol are investigated. The result shows that metal oxides are uniformly supported on the surface of the catalyst. The removal rates of phenol and COD exceed 99% and 92%, respectively when the dosage of catalyst is 2.5 g, the initial concentration of phenol is 450 mg·L⁻¹ and the initial pH of solution is 5.8. It is reasonable that the reaction kinetic can be divided into two stages, which follows two parallel pseudo-first-order reaction. The degradation mechanism is investigated through a series of free radical capture method, and it is found that $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2$, and $^1\text{O}_2$ are mainly responsible for phenol degradation.

Key words: phenol; catalytic ozonation; synergistic effect; reactive oxygen radicals; chemical oxygen demand

苯酚是一种重要的化工原料, 广泛用于医药、农药、炸药、服装、石化等领域。但是其在使用过程中会产生大量有毒、致癌以及难降解的苯酚废水, 严重影响人类及其他生物的生命和健康, 所以处理苯酚废水迫在眉睫^[1]。目前, 处理苯酚废水的方法主要有光催化、电催化、生物法、催化臭氧氧化法以及 Fenton 法等^[2], 其中催化臭氧氧化法节能环保、价格低廉, 降解效果和稳定性最好。催化臭氧氧化法属于高级氧化(AOPs), 高级氧化在反应过程中会产生许多活性氧物质(ROS), 如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 、 $^1\text{O}_2$ 等, 这些活性氧自由基具有极强的氧化性, 而且对有机污染物选择性低, 几乎可以完全将有机物彻底地降解成水和 CO₂。

催化臭氧氧化法可采用均相或非均相催化剂。催化剂一般采用过渡金属元素, 但是均相催化剂是将金属离子分散在水体中, 容易造成二次污染; 非均相催化剂不会污染水体, 同时可以提供大量的反应活性位点, 而且便于对其进行回收和反复利用^[3-4]。非均相催化剂中的负载型催化剂的载体有活性炭(AC)、硅藻土、分子筛等, 其中使用最多也最传统的是活性炭, 因为其价格低廉、表面积大、结构稳定、吸附性能好^[5], 当前对负载到载体上两元以上的过渡金属氧化物催化剂的研究较少, 负载单一金属的催化剂金属离子浸出率高, 但催化效果较差^[6]。负载两元及以上金属的催化剂不仅金属离子间可以产生协同作用促使发生更多的氧化还原反应, 减少离子

收稿日期: 2021-12-10; 修回日期: 2022-09-05

作者简介: 王丽叶(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染研究与控制, 2377249742@qq.com; 黄强(1965-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为水污染研究与控制, 通讯联系人, huangqiang@zzu.edu.cn。

浸出率,还可以增多酸性活性位点,提高化学吸附率,从而提高降解效率和催化剂稳定性^[7-8]。

笔者采用共沉淀法将锰、镁、铈的金属氧化物负载到活性炭上,可以有效地消除苯酚和降低化学需氧量(COD)。对催化剂用量、废水中苯酚初始质量浓度、初始 pH 对苯酚降解的影响等反应条件进行了考察,并进一步探究苯酚降解的反应动力学。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:AB204-N 分析天平;FL-8A 臭氧发生器;TANK 微波消解仪;聚四氟乙烯消解罐;岛津 UV-2600 紫外-可见分光光度计;PHS-3C 型 pH 计;HH-S 恒温水浴锅;RJM-28-10 马弗炉;Zeiss Sigma 300 扫描电镜-能量色散 X 射线扫描仪(SEM-EDS);Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD);AVATAR 360 傅里叶变换红外光谱仪。

试剂:五水硫酸锰、七水硫酸镁、五水硝酸铈,均为分析纯,上海国药化学试剂有限公司生产;浓硫酸(质量分数>98%)、苯酚,分析纯,洛阳吴华化学试剂有限公司生产;硫酸亚铁铵、硫酸银,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;氢氧化钠、七水合硫酸亚铁、重铬酸钾,分析纯,天津市风船化学试剂有限公司生产;邻菲罗啉、邻苯二甲酸氢钾、叔丁醇(t-BA)、对苯醌(p-BQ)、乙二胺四乙酸二钠(BETA-Na),分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司生产;活性炭 AC,棒状小颗粒,武汉凌云中学化工厂生产;蒸馏水,自制。

1.2 催化剂的制备及表征

采用共沉淀法制备 Mn-Mg-Ce/AC 催化剂。首先将活性炭进行预处理,用蒸馏水将活性炭清洗两遍将催化剂表面的灰尘除去,在烘箱中 120℃ 烘干 4 h。将一定量的 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $MgSO_4$ 、 $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 依次加入到 100 mL 蒸馏水中,待溶解完全后,将 10 g 预处理过的 AC 加入,搅拌 4 h 后用浓 NaOH 溶液调节 pH 至 10 后接着连续搅拌 2 h,静置过夜。第 2 d 将上层固体倒掉,并用蒸馏水清洗至 pH 不再变化,120℃ 干燥箱中干燥 4 h。最后,将催化剂放进马弗炉中,以 10℃/min 的速度从室温升至 350℃ 并煅烧 4 h。待催化剂冷却至室温,将其密封后放到干燥器中,留待后续使用。

利用 X 射线衍射光谱(XRD)对催化剂进行物相鉴定和晶面分析^[8],衍射角为 10~80°,扫描速度

为 10°/min。利用 SEM-EDS 分析催化剂的表面形态及元素含量,观察相应的元素在催化剂表面的分散程度和含量。利用 FT-IR 探究催化剂负载前后以及负载后的催化剂使用前后包含的基团。

1.3 降解实验

将 1.000 0 g 苯酚加蒸馏水溶 1 L 的容量瓶中配成苯酚水溶液来模拟苯酚废水,使用时根据所需浓度进行稀释。在常温常压下,将装有气体流量计和调节阀的臭氧发生器与降解反应器底部相连,加入苯酚废水和催化剂,并打开臭氧发生器。在反应器上部留有出气孔和取样孔,过量的臭氧通入到充满碘化钾溶液的气体清洗瓶中。每隔一定时间用注射器从反应器中抽取 6~7 mL 的反应液来测化学需氧量 COD 和苯酚浓度。

1.4 实验分析方法

化学需氧量 COD 测定是先用微波消解法将样品进行预处理^[9],然后用 GB/T 34500.2-2017《稀土废渣、废水化学分析方法》中的重铬酸钾滴定法测定废水中的 COD 值^[10]。计算 COD 降解率:

$$\text{降解率} = (1 - COD_t / COD_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: COD_0 和 COD_t 分别为废水中初始 COD 和 t 时刻的 COD,mg/L。

苯酚浓度采用紫外分光光度法测定。最大吸收波长为 270 nm,先用分析纯的苯酚配成溶液得到标准曲线方程,然后将样品的吸收强度带入标准曲线方程求出样品中苯酚的浓度。

1.5 自由基捕获实验

为了探究该催化臭氧氧化体系中苯酚废水降解的机理,分别用叔丁醇(TBA)、对苯醌(p-BQ)和乙二胺四乙酸二钠(BETA-Na)捕获反应体系中的羟基自由基·OH、超氧阴离子· O_2^- 和单线态氧 1O_2 ^[11-12]。分别配制 30 mg/L TBA、1 mmol/L p-BQ 和 2 mmol/L EDTA-2Na 的 3 种苯酚溶液,其他操作与不添加自由基捕获剂实验的一致。

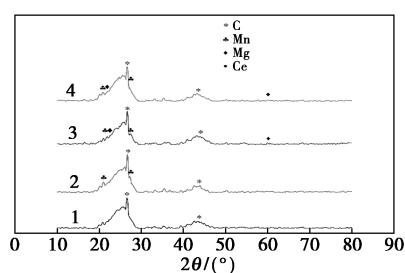
2 结果与讨论

2.1 复合金属氧化物的表征结果分析

2.1.1 XRD 表征

活性炭 AC 及负载金属氧化物的催化剂的 X 射线衍射光谱(XRD)如图 1 所示。由图 1 中可以看出,26.6°和 43.5°归属于碳的(003)和(101)晶面;根据标准卡片 43-1455,21.9°、27.6°对应 MnO_2 的(101)和(201)晶面;62.3°处的衍射峰对应于 MgO

的(220)晶面,这与标准卡片 45-0946 相对应;Ce 晶体所对应的衍射峰不明显,这是因为当物质的含量低或者晶度低时,并不能检测到其典型衍射峰^[13]。由此推测,铈的负载量低,所以几乎不能检测到关于铈的典型特征峰,这也可以结合图 2(f)判断 Ce 分散良好地负载到活性炭 AC 上。



1—AC; 2—Mn/AC; 3—Mn-Mg/AC; 4—Mn-Mg-Ce/AC

图 1 不同物质的 X 射线衍射光谱图

2.1.2 SEM-EDS 形貌及含量测定

催化剂颗粒直径约为 3 mm、长约 6 mm 的短棒状,负载前后形状几乎不变,颜色稍稍变黄。对负载前后的活性炭进行了扫描电镜表征,AC 和 Mn-Mg-Ce/AC 的微观形貌 SEM 图及 Mn-Mg-Ce/AC 的 EDS-mapping 图如图 2 所示。

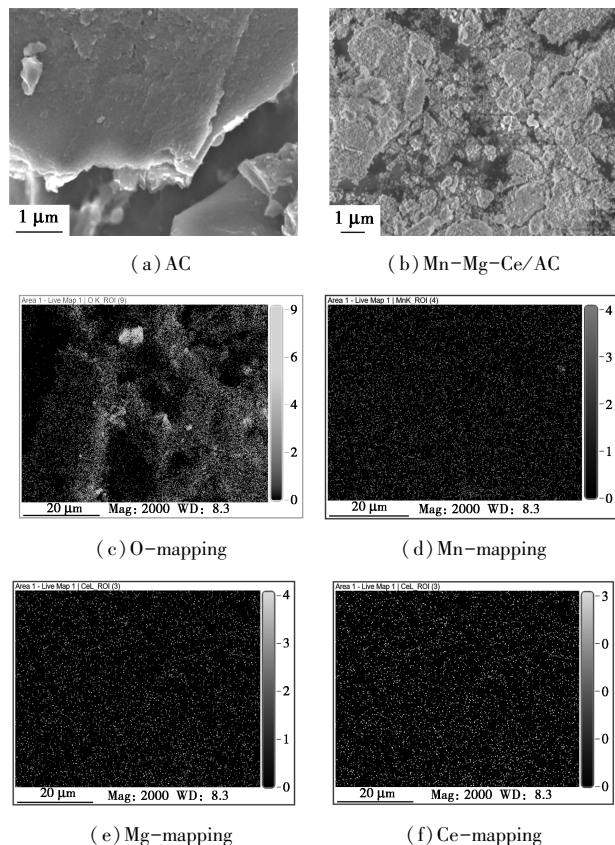
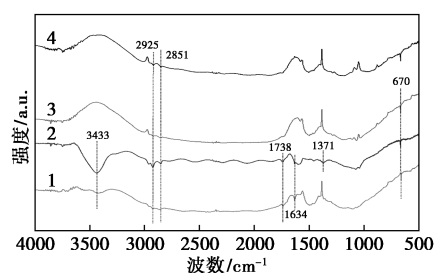


图 2 AC 和 Mn-Mg-Ce/AC 的微观形貌 SEM 图及 Mn-Mg-Ce/AC 的 EDS-mapping 图

由图 2(a)中可以看出,负载之前活性炭有广阔的表面和较多孔道,可以为金属氧化物提供较大的负载面积,很适合当载体^[5]。由图 2(b)中可以看出,活性炭上负载了密密麻麻的小颗粒,说明成功制备了负载有金属氧化物的催化剂。另外,由图 2(d)~图 2(f)中可以看出,金属元素 Mn、Mg 和 Ce 在催化剂表面分散均匀且质量分数分别为 25.79%、15.6% 和 7.66%。

2.1.3 红外光谱分析

将活性炭 AC 负载前后及负载之后使用 1 次和 3 次的催化剂进行红外光谱表征,结果如图 3 所示。



1—AC; 2—Mn-Mg-Ce/AC; 3—使用 1 次的 Mn-Mg-Ce/AC; 4—使用 3 次的 Mn-Mg-Ce/AC

图 3 各物质的红外光谱图

由图 3 中可以看出,活性炭 AC 负载前后各特征峰位置基本一致,说明活性炭负载前后,没有改变活性炭的基本结构。所有的物质均在 2925 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处具有空气中 CO_2 产生的 —C=O 的伸缩和弯曲振动峰,同时,在 670 cm^{-1} 附近出现新的小而尖锐的特征峰,有文献研究表明,有金属杂原子进入了活性炭的骨架中,预示催化剂的制备成功^[14-16]。此外,参与过催化臭氧氧化反应的 Mn-Mg-Ce/AC 催化剂在 3433 cm^{-1} 和 1634 cm^{-1} 处新出现了 —OH 的特征峰,说明在催化臭氧氧化过程中产生了羟基自由基^[15]。使用 1 次的催化剂在 3433 cm^{-1} 处的峰强度更大,这是因为催化剂使用次数少时产生羟基物质的能力更强。在 1738 cm^{-1} 处产生了不饱和键羰基中 —C=O 的伸缩振动特征峰,表明在催化剂和臭氧的作用下苯酚发生了降解。使用过 1 次的催化剂还在 1371 cm^{-1} 处产生特征峰,这是臭氧和 L-酸性位点相互作用产生的表面活性氧物质^[3]。因此,催化剂、 O_3 和有机物分子在水溶液中可以有效地发生相互作用。

2.2 不同反应体系下 COD 的去除效果

2.2.1 投加催化剂的影响

在 1 L 苯酚废水、COD 为 970 mg/L 、pH 为 5.8

的条件下,分别采用单独臭氧氧化、投加 2.5 g AC 和投加 2.5 g Mn-Mg-Ce/AC 的 3 种不同方法检测 COD 的去除效果,并记录 pH 的变化情况,结果如图 4、图 5 所示。

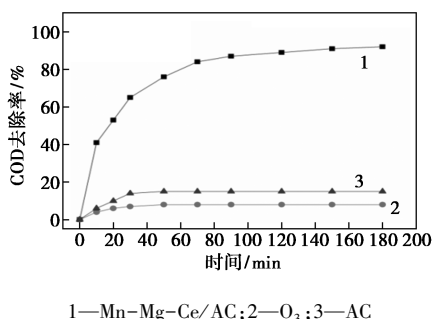


图 4 投加催化剂对 COD 去除率的影响

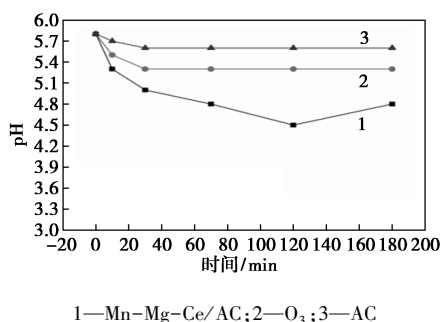


图 5 投加催化剂对 pH 的影响

由图 4 中可以看出, O₃ 和 AC+O₃ 对 COD 有一定的去除作用,这是由于活性炭的吸附作用以及 O₃ 与苯酚直接发生反应的结果。但是添加催化剂的 COD 去除率明显要比未投加时大得多,达到 92%,说明在催化剂存在时,苯酚的降解除吸附和直接反应之外还有其他更有效的 COD 去除途径。根据文献[16-17]报道,臭氧和催化剂之间还存在协同作用,在反应过程中会产生·OH 等活性氧物质,这些活性物质对有机物的选择性小且强化能力极强。由图 5 中可以看出,在催化剂存在时,废水的 pH 由 5.8 先降到 4.5 后稍稍上升到 4.7,说明在苯酚降解过程中产生了酸性小分子使水体的酸性增强,但是随着反应的不断进行,活性氧物质不断地和有机酸性小分子反应,从而水体酸性稍微减弱。

2.2.2 催化剂投加量的影响

在 1 L 苯酚废水、COD 为 970 mg/L、pH 为 5.8 的条件下,分别投加 1.25、2、2.5、3.75 g 和 5 g 的催化剂,反应时间为 180 min,对比 COD 的去除效果,实验结果如图 6 所示。由图 6 中可以看到,COD 的去除率和去除速度随催化剂的投加量的增大而增大,其中投加 5 g 的催化剂的催化效果最好,为

94%,这与催化剂表面的活性位点的数量有关,催化剂的量越大,活性位点越多。但是,苯酚废水中苯酚分子的数量一定,在一定苯酚浓度下不需要太多的活性位点,所以投加 5 g 和 3.75 g 催化剂的 COD 去除效果和去除率相近。随着时间的延长,2.5 g 催化剂的 COD 去除效果和 3.75 g 相当,从效果和成本的角度考虑,当投加量为 2.5 g 时,COD 的去除率为 92%,催化效果很好,所以在本实验中,选用 2.5 g 催化剂。

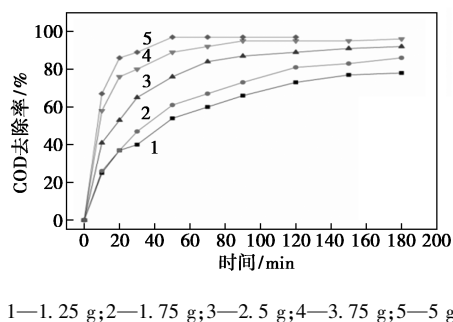


图 6 催化剂投加量对 COD 去除率的影响

2.2.3 溶液 pH 的影响

溶液的 pH 对苯酚的降解至关重要,因为酸碱性对催化剂的表面性质和·OH 等活性氧物质有一定影响^[17]。在本实验中,用 NaOH 和 H₂SO₄ 来调节溶液中的酸碱性,其他条件不变,初始 pH 对 COD 去除率的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当 pH=5.8 时,COD 的去除率为 92%且最好,当偏离 pH=5.8 越多,对 COD 的去除效果越差。其中 pH=7.4 时,COD 的去除率为 81%。一般认为,OH⁻会诱发 O₃ 分解产生更多的·OH,但是过多的·OH 会与其自身或其他活性氧化物发生反应,而不是去氧化降解苯酚及其中间体^[18-19];另一方面,·OH 对所有的有机物有强烈的氧化作用,这样会产生较多的 CO₂,但是在偏碱性条件下,CO₂ 会与—OH 反应生成 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻。这样会产生较多的 CO₂,但是在偏碱性条件下,CO₂ 会与—OH 反应生成 CO₃²⁻ 和

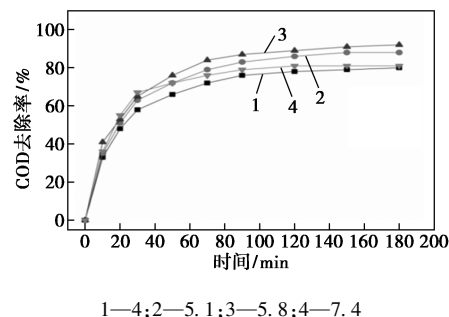
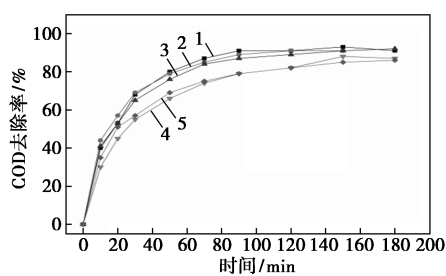


图 7 不同初始 pH 对 COD 去除率的影响

HCO_3^- , 而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 会消耗 $\cdot\text{OH}$, 这也会造成 $\cdot\text{OH}$ 数量的下降^[20]。当 $\text{pH}=4$ 时, 溶液偏酸性, 臭氧的分解量下降, 直接和有机物发生反应的量增多, 但是 O_3 的氧化性能比 $\cdot\text{OH}$ 要小, 所以也不利于 COD 的降低。但是从整体上看, 该体系受溶液酸碱性的影响不大, 催化剂具有较大的酸碱适用性。

2.2.4 初始苯酚质量浓度的影响

保持其他条件不变, 探究苯酚初始质量浓度对 COD 去除率的影响, 结果如图 8 所示。从图 8 中可以看到, 当苯酚初始质量浓度为 550~650 mg/L 时, COD 的去除效果比 250~450 mg/L 的要差一些, 这是因为当初始苯酚质量浓度增加时, 每单位量的苯酚及其中间产物相对应的臭氧量和催化剂的活性位点量下降, 所以导致其 COD 的去除率下降。而苯酚初始质量浓度为 250~450 mg/L 时, COD 的去除效果基本一致; 当苯酚质量浓度为 450 mg/L 时, 同样的催化剂和臭氧能够降解的苯酚及其衍生物更多, 所以初始苯酚质量浓度最好选 450 mg/L。



1—250 mg/L; 2—350 mg/L; 3—450 mg/L; 4—550 mg/L;
5—650 mg/L

图 8 初始苯酚质量浓度对 COD 去除的影响

2.3 催化臭氧氧化的反应动力学

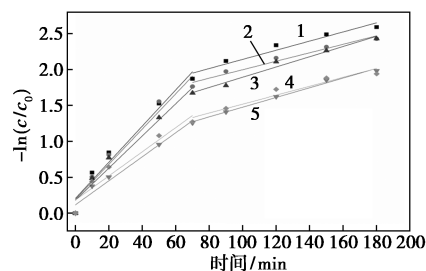
通常催化臭氧氧化反应遵循式(2)所示准一级反应动力学方程^[21-22,3], 初始苯酚质量浓度对 Mn-Mg-Ce/AC 催化臭氧氧化去除苯酚速率常数的影响如图 9 所示。从图 9 可知, 当苯酚的质量浓度为 250~650 mg/L 时, 苯酚的降解遵循准一级反应动力学, 且可以将苯酚降解的全过程分为 2 个阶段, 其速率方程如式(3)所示, 反应速率常数如表 1 所示^[16]。从表 1 中可以看出, 第 1 阶段的反应速率常数明显要比第 2 阶段的要大, 即 $k_1 > k_2$ 。说明 Mn-Mg-Ce/AC 参与的催化臭氧氧化过程中, 前期要比后期的反应速率大, 这是由于随着反应的进行, 溶液中积累酸性小分子, 限制了臭氧转化为 $\cdot\text{OH}$, 进而降低了苯酚的降解。另外, 2 个阶段的 $R^2 > 0.9$, 拟合程度均

较好, 但是第 1 阶段的线性拟合程度要比第 2 阶段的要差一点, 这是因为第 1 阶段催化剂吸附苯酚的能力较强, 这便影响了参与催化臭氧氧化苯酚质量浓度的测定, 使拟合程度稍稍变差。

$$c = c_0 \exp(-k_{\text{app}} t) \quad (2)$$

$$c = c_{01} \exp(-k_{\text{app}1} t) + c_{02} \exp(-k_{\text{app}2} t) \quad (3)$$

式中: c 为 t 时刻苯酚的质量浓度, mg/L; c_{01} 、 c_{02} 分别为第 1 阶段、第 2 阶段的初始苯酚质量浓度, mg/L; k_{app} 为表观反应速率常数, min^{-1} 。



1—250 mg/L; 2—350 mg/L; 3—450 mg/L;
4—550 mg/L; 5—650 mg/L

图 9 初始苯酚质量浓度对 Mn-Mg-Ce/AC 催化臭氧氧化去除苯酚速率常数的影响

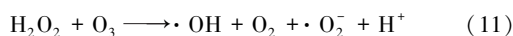
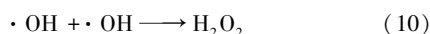
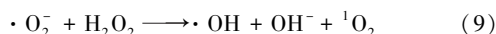
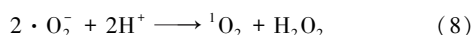
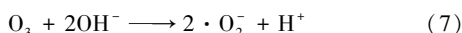
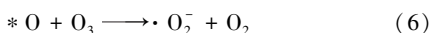
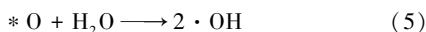
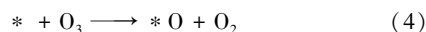
表 1 不同初始苯酚浓度对催化臭氧氧化反应速率常数的影响

质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R_1^2	k_1/min^{-1}	R_2^2	k_2/min^{-1}
250	0.949	0.02516	0.932	0.00636
350	0.939	0.02450	0.959	0.00589
450	0.951	0.02238	0.972	0.00712
550	0.965	0.01672	0.989	0.00675
650	0.912	0.01680	0.923	0.00621

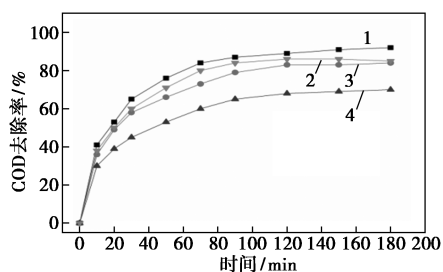
2.4 苯酚降解反应机理的探究

为了解催化臭氧氧化反应的反应机理, 需要探究反应过程中产生的活性氧化物的种类及其发挥的作用。在实验中, 采用一系列典型的自由基捕获实验来探究参与苯酚及其中间产物降解的 ROS。TBA 很容易和 $\cdot\text{OH}$ 结合生成一种惰性物质, 从而导致自由基链式反应的终止 ($k_{(\text{TBA}-\cdot\text{OH})} = 5 \times 10^8 \text{M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$), p-BQ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 的反应速率常数为 $(0.9 \sim 1.0) \times 10^9 \text{M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, EDTA-Na 也可以快速和 $^1\text{O}_2$ 结合^[11,23]。将她们与催化剂反应, 并与未添加自由基捕获剂的苯酚的催化臭氧氧化反应形成对比, 结果如图 10 所示。由图 10 中可以看出, 当添加自由基清除剂后 COD 去除率下降, 所以在本催化臭氧氧化体系中, 确

实存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 。添加 p-BQ 时 COD 去除率下降最明显,说明活性氧化物 $\cdot\text{O}_2^-$ 起主要作用,这与赵星鹏等^[24]的研究结果一致。根据所得结果可以推测出该催化臭氧氧化体系的反应机理,表达式如下:



注: \ast 为催化剂上的反应活性位点。



1—blank; 2—TBA; 3—p-BQ; 4—EDTA-Na

图 10 添加自由基捕获剂对 COD 的影响

3 结论

(1) 通过共沉淀法成功制备了活性炭负载复合金属氧化物催化剂 Mn-Mg-Ce/AC, 且金属氧化物在载体上分散均匀, 为提高 COD 去除率提供了条件。

(2) 通过对反应条件的探索得出了最佳的反应条件。当催化剂 Mn-Mg-Ce/AC 的投加量为 2.5 g/L、苯酚初始质量浓度为 450 mg/L、初始溶液 pH=5.8 时, COD 的去除率可高达 92%, 苯酚的去除率大于 99% 以上, 有很好的应用前景。

(3) 该体系的催化臭氧氧化反应的动力学可分为 2 个阶段, 均为准一级反应动力学, 且第 1 阶段的反应速率明显要大于第 2 阶段。

(4) 通过自由基捕获实验, 该体系的催化臭氧氧化的间接反映过程中的 ROS 主要包括 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$, 其对 COD 去除的影响大小为 $\cdot\text{O}_2^- > \cdot\text{OH} > ^1\text{O}_2$ 。

参考文献

[1] 孙丽, 赵彬侠, 翟珊珊, 等. Fe, Ce, Al-MMT 催化剂制备及其性

能研究[J]. 化学工程, 2021, 49(4): 1-6.

- [2] Eb A, Gs B. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule-ScienceDirect [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237: 116337.
- [3] Wu Z W, Zhang G Q, Zhang R Y, et al. Insights into mechanism of catalytic ozonation over practicable mesoporous Mn-CeO_x/γ-Al₂O₃ catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 1943-1953.
- [4] Feng J, Zhang X, Fu J, et al. Catalytic ozonation of oxalic acid over rod-like ceria coated on activated carbon[J]. Catalysis Communications, 2018, 110: 28-32.
- [5] Li C H, Jiang F, Sun D, et al. Catalytic ozonation for advanced treatment of incineration leachate using (MnO₂-Co₃O₄)/AC as a catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 624-631.
- [6] 徐增益, 余金鹏, 郝敏, 等. Co-Fe/ZSM-5 催化臭氧氧化降解废水中苯酚的性能研究[J]. 肥料与健康, 2020, 47(6): 45-51.
- [7] 邵强, 郭轶琼. 铁锰催化剂活化过硫酸盐去除水中苯酚的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(7): 94-97.
- [8] Yu G, Wang Y, Cao H, et al. Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification[J]. Environment Science and Technology, 2020, 54: 5931-5946.
- [9] 毛海亮. 微波消解法与标准回流法测定废水中 COD 对比实验[J]. 辽宁化工, 2020, 49(5): 570-571.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 稀土废渣、废水化学分析方法: GB/T 34500.2—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 2.
- [11] Yang S, Wu P, Liu J, et al. Efficient removal of bisphenol A by superoxide radical and singlet oxygen generated from peroxymonosulfate activated with Fe⁰-montmorillonite[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 350: 484-495.
- [12] Cao Q, Lou F Y, Wu L D, et al. Continuous catalytic ozonation of antibiotics using Mn and Cu oxides on γ-Al₂O₃ pellets in a micro-packed bed reactor[J]. ACS EST Water, 2021, 1: 1911-1920.
- [13] 侯颖, 徐锦明, 李平, 等. Fe/Ag 催化臭氧氧化降解苯酚的研究[J]. 现代地质, 2020, 61: 1-14.
- [14] Wang Q W, Li Y, Shen Z L, et al. Facile synthesis of three-dimensional Mn₃O₄ hierarchical microstructures for efficient catalytic phenol oxidation with peroxymonosulfate[J]. Applied Surface Science, 2019, 495: 143568.
- [15] Bai Z, Yang Q, Wang J. Catalytic ozonation of sulfamethazine antibiotics using Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH: Catalyst preparation and performance[J]. Chemosphere, 2016, 161: 174-180.
- [16] Chen H, Wang J L. Catalytic ozonation for degradation of sulfamethazine using NiCo₂O₄ as catalyst[J]. Chemosphere, 2021, 268: 128840.
- [17] Zhou L, Zhang S, Li Z, et al. Efficient degradation of phenol in aqueous solution by catalytic ozonation over MgO/AC[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 36: 101168.

(下转第 210 页)

氢嘧啶 ^1H NMR 氢谱和 ^{13}C NMR 图谱一致,可初步判定丙酮溶析出的晶体为四氢嘧啶。

4 结论

采用有机试剂丙酮对四氢嘧啶浓缩液溶析获得四氢嘧啶晶体,最优料液初始质量浓度为 300 g/L、添加溶析剂丙酮量为 6 倍料液体积、搅拌速率为 300 r/min 时,结晶收率最高可达 94% 以上。湿晶经重溶结晶干燥后,纯度可达 99%。这种结晶方法相比降温结晶收率要提高近 40% 以上,工艺简便、操作简单,更有利于四氢嘧啶的制备。丙酮溶析后上清料液中四氢嘧啶浓度很低,而降温结晶上清料液中四氢嘧啶质量浓度近 300 g/L,且回收工艺繁琐。相比之下,溶析结晶沉淀方法简便有效、成本低、收率高,利于规模化生产。该研究可以为四氢嘧啶的提取纯化提供理论依据及生产指导,但生产中使用的有机试剂量大,需要对生产环境严格管控。

参考文献

- [1] Galinski E A, Pfeiffer H P, Trüper H G. 1, 4, 5, 6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidinecarboxylic acid; a novel cyclic amino-acid from halophilic phototrophic bacteria of the genus *Ectothiorhodospira* [J]. *Eur J Biochem*, 1985, 149: 135-139.
- [2] Pastor J M, Salvador M, Argandona M, et al. Ectoinines in cell stress protection: Uses and biotechnological production [J]. *Biotechnol Adv*, 2010, 28: 782-801.
- [3] Nagata S, Wang Y B. Accumulation of ectoine in the halotolerant *Brevibacterium* sp. JCM6894 [J]. *J Biosci Bioeng*, 2001, 91: 288-293.
- [4] Lippert K, Galinski E A. Enzyme stabilization by ectoinetype compatible solutes: protection against heating, freezing and drying [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1992, 37: 61-65.
- [5] 李强,王越,王运吉,等. Ectoine 对 Cu-Zn 型 SOD 酶热稳定性的影响. *大连轻工业学院学报*, 2007, 26(2): 116-119.
- [6] 郑昕,张玲华. Ectoine 提高啤酒麦芽中酶的热稳定性的研究 [J]. *酿酒科技*, 2009, (9): 36-38.
- [7] Bünger J. Ectoine added protection and care for the skin [J]. *Euro-cosmetics*, 1999, 7: 22-24.
- [8] Bünger J, Degwert J, Driller H. The protective function of compatible solute ectoin on the skin cells and its biomolecules with respect to UV-radiation, immunosuppression and membrane damage [J]. *IFSCC Magazine*, 2001, 4: 1-6.
- [9] Antonio V, Joaquin J, Nieto A O. Biology of moderately halophilic aerobic bacteria [J]. *Microbiol Mol Biol Rev*, 1998, 62(2): 504-544.
- [10] Arora A, Ha C, Park C B. Inhibition of insulin amyloid formation by small stress molecules [J]. *FEBS Letters*, 2004, 564(2): 121-125.
- [11] Kanapathipillai M, Lentzen G, Sierks M, et al. Ectoine and hydroxyectoine inhibit aggregation and neurotoxicity of Alzheimer's beta-amyloid [J]. *FEBS Letters*, 2005, 579(21): 4775-4780.
- [12] Furusho K, Yoshizawa T, Shoji S. Ectoine alters subcellular localization of inclusions and reduces apoptotic cell death induced by the truncated Machado-Joseph disease gene product with an expanded polyglutamine stretch [J]. *Neurobiology of Disease*, 2005, 20(1): 170-178.
- [13] Schnoor M, Voss P, Cullen P, et al. Characterization of the synthetic compatible solute homoectoine as a potent PCR enhancer [J]. *Biochemical and Biophysics Research Communications*, 2004, 322: 867-872.
- [14] 王坤坤,段二红. L-脯氨酸结晶过程研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2015.
- [15] 山东福田药业有限公司. 一种从嗜盐微生物发酵液中分离提取四氢嘧啶的方法: 中国, 109053587A [P]. 2018-12-21.
- [16] 朱道辰. 四氢嘧啶及羟基四氢嘧啶的膜技术提取方法: 中国, 102226210A [P]. 2011-10-26.
- [17] Shinichi Nagata, Yaoqiang, Akinobu Oshima, et al. Efficient cyclic system to yield ectoine using *Brevibacterium* sp. JCM 6894 subjected to osmotic downshock [J]. *Bio-technology and Bioengineering*, 2008, 99(4): 941-948. ■
- [18] Chen H, Wang J L. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ composites [J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 14-24.
- [19] Lei Z, Ma J, Sun Z Z, et al. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008, 83(3-4): 256-264.
- [20] Afzal S, Quan X, Zhang J. High surface area mesoporous nanocast LaMO_3 (M = Mn, Fe) perovskites for efficient catalytic ozonation and an insight into probable catalytic mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 692-703.
- [21] Shiraga M, Kawabata T, Li D, et al. Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over supported Cu catalysts derived from hydrotalcite [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 33(3/4): 247-259.
- [22] Yan P W, Shen J M, Zhou Y C, et al. Interface mechanism of catalytic ozonation in an $\alpha\text{-Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{OOH}$ aqueous suspension for the removal of iohexol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119055.
- [23] Shen Z Y, Zhou H Y, Pan Z C, et al. Degradation of atrazine by Bi_2MoO_6 activated peroxymonosulfate under visible light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123187.
- [24] 赵星鹏,王姬乔,高生旺,等. $\text{BiOBr}/\text{CeO}_2$ 复合材料的制备及光催化降解磺胺异噻唑 [J]. *应用化学*, 38(4): 422-430. ■

(上接第 206 页)