

# 臭氧催化氧化技术高效处理三元锂电行业 P507 废水研究

王伟<sup>1</sup>, 施佳泽<sup>1\*</sup>, 罗军<sup>1</sup>, 马东东<sup>1</sup>, 黄秀文<sup>1</sup>, 周衍波<sup>2</sup>

(1. 中国轻工业广州工程有限公司, 广东 广州 511400;

2. 佛山科学技术学院环境与化学工程学院, 广东 佛山 528000)

**摘要:**三元锂电行业 P507 废水主要为含油废水。采用臭氧催化氧化技术处理含油模拟废水、实际废水, 对比分析了污染物去除性能。讨论了臭氧催化氧化对油类的降解机理, 并依据实际项目进行投资成本和运行成本估算, 进行经济性分析。结果表明, 采用臭氧催化氧化技术处理模拟废水的 COD、TOC、总油的去除率分别为 71%、95.9% 和 99.9%, 处理实际废水 COD、TOC、总油的去除率分别为 75%、75.2% 和 93.5%; 油类降解过程中, 醛类物质是主要的反应中间体, 过程中还会生成小分子酮、酯、羧酸等物质; 臭氧催化氧化技术处理 P507 废水投资成本和运行成本均低于树脂吸附技术。

**关键词:** P507 废水; 除油; 臭氧; 催化氧化; 投资成本

**中图分类号:** X703; TF804.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)S2-0214-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.042

## Efficient treatment of P507 wastewater from ternary lithium battery industry by ozone catalytic oxidation technology

WANG Wei<sup>1</sup>, SHI Jia-ze<sup>1\*</sup>, LUO Jun<sup>1</sup>, MA Dong-dong<sup>1</sup>, HUANG Xiu-wen<sup>1</sup>, ZHOU Yan-bo<sup>2</sup>

(1. China GDE Engineering Co., Ltd., Guangzhou 511400, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China)

**Abstract:** P507 wastewater from the ternary lithium battery industry contains oil. Among many wastewater treatment technologies, the ozone catalytic oxidation technology has many advantages such as low equipment investment, low operating costs, and high treatment efficiency. Therefore, the ozone catalytic oxidation technology is employed to treat with simulated oily wastewater and actual P507 wastewater, and the pollutant removal performance is compared and analyzed. The degradation mechanism of oil by ozone catalytic oxidation is explored, the investment cost and operation cost are estimated based on actual project, and the economic analysis is performed. It is shown that the removal rates of COD, TOC and total oil from the simulated wastewater treated by ozone catalytic oxidation technology are 71%, 95.9% and 99.9% respectively, and the removal rates of COD, TOC and total oil from actual wastewater treated by ozone catalytic oxidation technology are 75%, 75.2% and 93.5%, respectively. Aldehydes are the main reaction intermediates in the process of oil degradation, and small molecules of ketones, esters and carboxylic acid and other substances are also generated in the degradation process. The investment cost and operation cost of ozone catalytic oxidation technology for treating P507 wastewater are lower than that of resin adsorption technology.

**Key words:** P507 wastewater; degreasing; ozone; catalytic oxidation; investment cost

在三元锂电行业金属萃取过程中, 常采用 P507 作萃取剂, 260# 溶剂油作稀释剂, 从金属浸出液中回收镍/钴。在实际生产中, 将 P507 与 260# 溶剂油按照一定比例混合得到 P507 萃取体系, 然后用氢氧化钠或氨水进行皂化, 皂化后的有机相与金属浸出液进行混合萃取, 充分萃取后采用重力或离心力的方式分相得到富含镍/钴的有机相和萃余液<sup>[1-5]</sup>。富含镍/钴的有机相经反萃、结晶后得到电池级镍/钴产品。但由于有机相溶解、乳化和分相不充分等原因, 萃余液中不可避免地夹带有有机相, 这些物质主

要为 P507、P507-镍/钴的萃合物、260# 溶剂油等。李志强等<sup>[6]</sup>通过探究 P507 萃取机理, 对萃余液中油类物质组分和存在形态进行分析, 得出萃余液废水中油类物质的主要成分是 260# 溶剂油。

萃余液中油的存在形态按照粒径大小可分为悬浮态、分散态、乳化态和溶解态<sup>[7-8]</sup>。其中, 悬浮态和分散态的油可采取重力或离心力去除, 给予足够的时间, 绝大多数油滴均可聚集上浮, 实现两相的分离。乳化态的油可采取物理或化学的方式破坏油滴的稳定状态使其破乳, 从而达到分离去除的效果。

收稿日期: 2023-04-14; 修回日期: 2023-07-11

基金项目: 中国轻工业广州工程有限公司技术研发项目 (RD21-20)

作者简介: 王伟 (1990-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为废水处理技术, wangwei@gdecn.com; 施佳泽 (1995-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为废水处理技术, 通讯联系人, shijz@gdecn.com。

而溶解态油完全溶解在萃余液中,是萃余液除油的技术难点,用常规的破乳、分离、气浮等方式无法实现溶解态油的去除<sup>[9]</sup>。

目前,实现溶解态油去除的方法有生化法、吸附法、膜分离法、高级氧化法<sup>[10]</sup>;其中,P507含油废水通常为高盐环境,可抑制微生物生长,生化法很难大规模推广应用;膜处理设备具有造价高、运营维护复杂的缺点,不适用于高强度环境下油的去除;炭质吸附材料易吸附饱和,且存在再生困难、废渣处置成本高等缺点;树脂吸附材料具有较好的再生能力,无固体废物产生,并具有吸附选择性,减少吸附过程中金属的损失,但运行成本高限制了其应用范围<sup>[11-12]</sup>。

高级氧化法中,臭氧氧化技术具有处理效果好、操作简单、无二次污染等优势,在含油废水处理中的应用日益广泛<sup>[13]</sup>。然而,臭氧直接氧化存在反应速度慢、氧化能力不足、具有选择性等缺点。在实际生产应用中往往添加催化剂来增强臭氧分解产生·OH效率,·OH与有机物进行反应,反应迅速且不具有选择性,显著提高氧化能力和有机物去除性能<sup>[14-15]</sup>。目前,臭氧氧化技术已在制药废水、印染废水、煤化工废水等领域得到广泛应用<sup>[16-18]</sup>,但在三元锂电行业含油废水领域的应用研究较少。

笔者以三元锂电行业 P507 废水为研究对象,采用臭氧催化氧化技术对模拟废水和实际废水进行处理。考察了氧化前后废水 COD、TOC、总油等参数,探究臭氧催化氧化性能及其对有机物的降解机理。

## 1 材料与方 法

### 1.1 废水水质

模拟废水:取 100 L 自来水,添加 260# 溶剂油(按 2 000 mg/L 油过量投加),添加氯化钠 $[c(\text{Cl}^-)=500 \text{ mg/L}]$ 模拟废水中无机离子。采用高速搅拌机(200 r/min)进行间歇式搅拌,累计搅拌 35 h。静置 1 d,取澄清液进行臭氧催化氧化实验。

实际废水:取自厦门某三元锂电企业,为 P507 萃取剂回收镍和钴后产生的萃余液。萃取剂主要由 P507 和 260# 溶剂油构成。废水水质如表 1 所示。

表 1 模拟废水和实际废水处理前水质

| 水质指标  | 模拟废水 | 实际废水              |
|---|------|-------------------|
| $COD/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$               | 48   | 1600              |
| $TOC/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$               | 123  | 432               |
| 总油/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$               | 715  | 99.5              |
| $\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 500  | $3.40\times 10^4$ |

首先采用臭氧催化氧化技术处理模拟废水,初步考察臭氧催化氧化技术对含油废水的处理效果;再重点采用臭氧催化氧化技术处理实际工程废水,深入探究臭氧催化氧化技术对含油废水中 COD、TOC 及总油的去除率。

### 1.2 实验装置

臭氧催化氧化实验装置如图 1 所示。

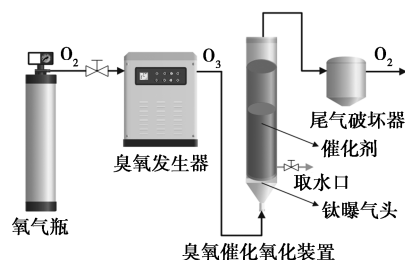


图 1 臭氧催化氧化实验装置

由氧气瓶作为氧气源提供稳定的高纯氧气,经臭氧发生器产生臭氧。臭氧通过反应柱底部的钛曝气头进入臭氧催化氧化装置反应柱,进行催化氧化反应,反应柱容积为 5 L,采用单柱填充催化剂形式进行反应,总反应时间为 180 min。

### 1.3 实验步骤

(1)清洗实验装置。为保证实验装置使用之前的清洁,用待实验水样冲洗 3 次,放空。

(2)填装催化剂。填充催化剂前,催化剂先进行浸泡至无气泡产生,投入反应柱进行实验,填充量为 2 L。

(3)注入水样。将实验水样加入到反应柱内,体积为 2 L。

(4)调控臭氧发生器及投加气量。处理模拟废水时,调整臭氧发生器气量为 3.0 L/min,调整臭氧质量浓度为 90 mg/L;处理实际废水时,调整臭氧发生器气量为 1.5 L/min,调整臭氧质量浓度为 60 mg/L。待臭氧质量浓度稳定后,打开反应柱进气阀门,开始臭氧催化氧化反应。

(5)取样检测。分别在 0、30、60、90、120、150、180 min 时进行取样。测定水质 COD、TOC、总油等指标,以评价臭氧催化氧化小试实验装置处理 P507 废水的性能。

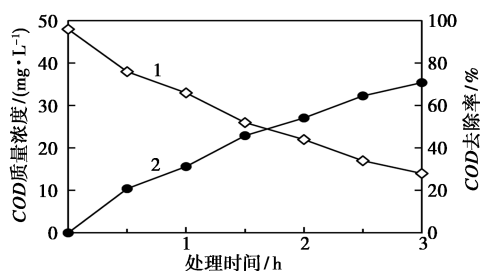
### 1.4 检测方法

COD 采用重铬酸钾快速消解法测定<sup>[19]</sup>;TOC 采用燃烧催化氧化法测定;总油采用《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》(HJ 637—2018)中所述的方法进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧催化氧化技术对 COD 的去除

臭氧催化氧化技术处理模拟废水过程中, COD 质量浓度随处理时间的变化情况如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 处理 3.0 h 后, 模拟废水 COD 质量浓度由初始的 48 mg/L 下降至 14 mg/L, COD 去除率为 71%。有机物被臭氧和·OH 氧化降解, COD 质量浓度迅速下降。随着催化氧化反应的进行, 模拟废水中的有机物逐渐被矿化。

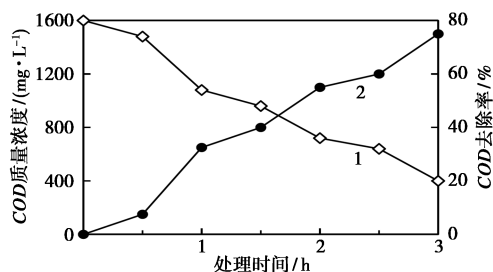


1—COD 质量浓度; 2—COD 去除率

图 2 臭氧催化氧化技术对模拟废水中 COD 的去除

由于臭氧催化氧化技术对模拟含油废水 COD 具有较好的去除效果, 故将模拟废水换为实际工程废水, 重复进行臭氧催化氧化反应。

臭氧催化氧化技术处理实际废水过程中, COD 质量浓度随处理时间变化如图 3 所示。从图 3 中可以看到, 实际含油废水 COD 质量浓度由初始的 1 600 mg/L 下降至 400 mg/L, COD 去除率为 75%, 臭氧催化氧化能很好地实现实际含油废水 COD 的去除。



1—COD 质量浓度; 2—COD 去除率

图 3 臭氧催化氧化技术对实际废水中 COD 的去除

### 2.2 臭氧催化氧化技术对 TOC 的去除

TOC(总有机碳)是以碳的质量浓度表示水中有机物的总量, 碳是一切有机物的共同成分, 废水的 TOC 值越高, 说明废水中有机物质量浓度越高。因

此, TOC 可以作为评价废水水质有机物指标。

臭氧催化氧化技术处理模拟废水和实际废水过程中, TOC 的变化情况如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 处理 3 h 后, 模拟废水 TOC 由处理前的 123 mg/L 下降至 5.1 mg/L, 实际废水 TOC 由处理前的 432 mg/L 下降至 107 mg/L, TOC 去除率分别为 95.9% 和 75.2%。

表 2 臭氧催化氧化技术对 TOC 的去除

| TOC 质量浓度                  | 模拟废水 | 实际废水 |
|---------------------------|------|------|
| 处理前/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 123  | 432  |
| 处理后/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 5.1  | 107  |
| 去除率/%                     | 95.9 | 75.2 |

### 2.3 臭氧催化氧化技术对总油的去除

臭氧催化氧化技术处理模拟废水和实际废水过程中, 总油质量浓度的变化情况如表 3 所示。

表 3 臭氧催化氧化技术对总油的去除

| 总油质量浓度                    | 模拟废水 | 实际废水 |
|---------------------------|------|------|
| 处理前/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 715  | 99.5 |
| 处理后/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 0.75 | 6.5  |
| 去除率/%                     | 99.9 | 93.5 |

从表 3 中可以看出, 模拟废水处理前后总油质量浓度分别为 715 mg/L 和 0.75 mg/L, 总油去除率为 99.9%。实际废水处理前后总油质量浓度分别为 99.5 mg/L 和 6.5 mg/L, 总油去除率为 93.5%。可见, 臭氧催化氧化技术对废水中的总油具有优异的去油性能。模拟废水中总油成分单一, 总油基本降解完全。而实际废水中总油去除效率略低于模拟废水, 这与 2.2 节臭氧催化氧化去除 TOC 呈现出相似的结果, 进一步表明实际废水有机成分复杂。

### 2.4 臭氧催化氧化过程的反应机理

臭氧在污水处理中的反应形式有直接反应和间接反应: 直接反应是指臭氧直接与污水中的部分有机物进行反应, 氧化有机物中的不饱和键; 间接反应是指臭氧分子在催化剂等作用下, 分解产生羟基自由基(·OH)来氧化废水中的有机物。臭氧直接反应具有选择性且反应速率较低; 而臭氧间接反应产生羟基自由基(·OH)与污染物进行链式反应<sup>[20]</sup>, 氧化还原电位高达 2.80 V, 具有非选择性的特点, 氧化效率大大高于直接反应。

在实验中, 臭氧在催化氧化装置中填充的催化剂作用下生成·OH, 进一步与废水中的有机污染物

反应,即上文提到的间接反应。目前,尚未提出260<sup>#</sup>溶剂油降解去除机理。通过查阅相关直链烷烃降解相关文献<sup>[21-25]</sup>,以260<sup>#</sup>溶剂油中直链烷烃

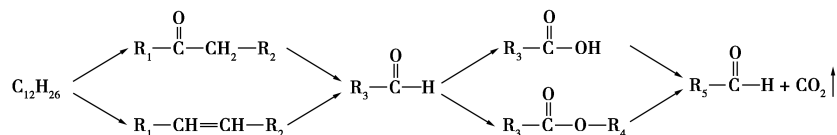


图4  $C_{12}H_{26}$ 可能的反应途径( $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$ 为烷基)

羟基自由基氧化 $C_{12}$ 时,将 $C_{12}$ 氧化为相同碳原子数量的酮和烯烃。而酮和烯烃在臭氧和羟基自由基存在下,碳碳键断裂生成小分子醛,从而实现大分子物质向小分子物质的转化。一部分小分子醛则会被臭氧和羟基自由基逐步氧化为羧酸类物质;另一部分则会逐步氧化为酯类物质。最后生成的羧酸类物质和酯类物质在臭氧和羟基自由基的氧化下,逐步转化为更小分子质量的醛类物质和二氧化碳。

$C_{12}H_{26}$ 降解生成X-酮和X-烯的反应途径如图5所示。

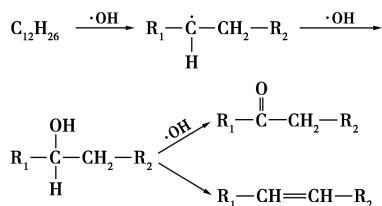


图5  $C_{12}H_{26}$ 降解生成X-酮和X-烯的反应途径( $R_1, R_2$ 为烷基)

反应进程开始后, $\cdot OH$ 首先从 $C_{12}$ 碳原子上夺取氢原子形成烷基自由基,由于伯碳与氢成键的稳定性要高于仲碳与氢成键,往往是仲碳上的氢被夺走。烷基自由基与 $\cdot OH$ 反应生成醇,而醇易被氧化为酮;另外,少部分的醇会脱水形成烯烃。

X-酮降解生成醛的反应式如图6所示。

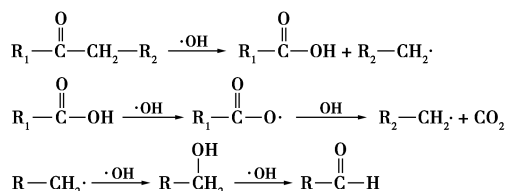


图6 X-酮降解生成醛( $R_1, R_2, R$ 为烷基)

酮类物质C—C键断裂,形成羧酸和烷基自由基;羧酸物质会被 $\cdot OH$ 逐渐氧化为烷基自由基和二氧化碳。生成的烷基自由基不稳定,迅速被氧化为醇类物质,最终被氧化为醛类物质。

X-烯裂解形成醛的反应式如图7所示。

十二烷( $C_{12}$ )为模拟对象,提出三元锂电行业含油废水中有机污染物臭氧催化氧化的反应路径如图4所示。

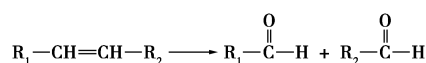


图7 X-烯裂解形成醛( $R_1, R_2$ 为烷基)

烯烃在臭氧和羟基自由基的强氧化环境下不稳定,双键断裂生成醛类物质。

醛类物质在 $\cdot OH$ 作用下,首先失氢形成自由基。部分自由基与醛类物质结合,二聚后生成酯类物质;另一部分则会和羟基自由基结合生成羧酸。如图8所示。

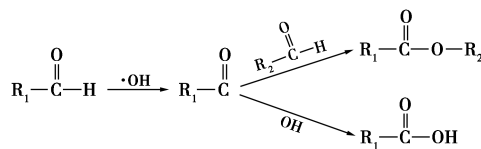


图8 醛被氧化为酯和羧酸( $R_1, R_2$ 为烷基)

羧酸类物质会被 $\cdot OH$ 逐渐氧化为烷基自由基和二氧化碳,并最终生成醛类物质。

酯类物质在臭氧和羟基自由基的氧化下,逐步转化为更小分子质量的醛类物质和二氧化碳,如图9所示。

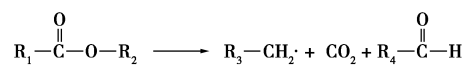


图9 酯的降解( $R_1, R_2, R_3, R_4$ 为烷基)

## 2.5 经济性分析

树脂吸附技术具有选择吸附性和较好的再生能力,在同类行业P507废水处理中应用较多。但树脂吸附技术存在一次投入大、运行成本高、需结合前处理等缺点<sup>[26]</sup>。

针对四川某锂电企业实际含油废水处理问题,通过讨论投资成本和运行成本,进行臭氧催化氧化技术和树脂吸附技术的经济性分析。

首先进行投资成本分析,水质如表1所示,废水水量为46 t/h,在最终处理目标为 $COD \leq 500$  mg/L、总油质量浓度 $\leq 5$  mg/L的情况下,臭氧催化氧化技术和树脂吸附技术的投资成本如表4所示。

表 4 臭氧催化氧化技术和树脂吸附技术除油投资成本

| 项目                             | 臭氧催化氧化技术 | 树脂吸附技术 |
|--------------------------------|----------|--------|
| 总投资/万元                         | 1012     | 1260   |
| 水量/(t·h <sup>-1</sup> )        | 46.0     | 46.0   |
| 单位投资成本/(万元·t <sup>-1</sup> ·h) | 22.0     | 27.4   |

由表 4 中可以看出,使用臭氧催化氧化技术和树脂吸附技术的总投资分别为 1012 万元和 1260 万元,吨水投资成本分别为 22.0 万元和 27.4 万元。由此可见,臭氧催化氧化技术用于 P507 废水除油相较于树脂吸附技术投资成本更低。

对上述 2 种处理技术进行运行成本分析,结果如表 5 和表 6 所示。

表 5 臭氧催化氧化技术除油运行成本分析

| 序号 | 项目    | 吨水费用/(元·t <sup>-1</sup> ) |
|----|-------|---------------------------|
| 1  | 电耗    | 9.186                     |
| 2  | 药剂费   | 2.325                     |
| 3  | 循环冷却水 | 0.528                     |
| 4  | 辅助耗材  | 0.855                     |
| 合计 |       | 12.894                    |

表 6 树脂吸附技术除油运行成本分析

| 序号 | 项目   | 吨水费用/(元·t <sup>-1</sup> ) |
|----|------|---------------------------|
| 1  | 电耗   | 0.936                     |
| 2  | 蒸汽   | 7.200                     |
| 3  | 药剂费  | 3.220                     |
| 4  | 树脂折旧 | 7.025                     |
| 合计 |      | 18.381                    |

臭氧催化氧化技术除油运行成本包括电耗、药剂费、循环冷却水和辅助耗材,合计 12.894 元/t。其中,电耗按照项目所在地 0.400 元/kWh 计;药剂费包括双氧水等;循环冷却水为臭氧设备降温处理;辅助耗材包含催化剂、臭氧发生器灯管和电极的更换。

树脂吸附技术除油运行成本包括电耗、蒸汽、药剂费和树脂折旧,合计 18.381 元/t。其中,电耗同样按照项目所在地 0.400 元/kWh 计;蒸汽按照项目所在地 200 元/t 计;药剂剂包含硫酸、液碱、乙醇等;树脂折旧周期按照 2 年计算。在实际运行过程中,由于设备进水成分复杂,树脂折旧周期可能低于 2 年,树脂吸附技术除油运行成本可能高于 18.381 元/t。

将表 5 和表 6 进行对比可知,臭氧催化氧化技术除油运行成本低于树脂吸附技术除油。

结合投资成本和运行成本数据,臭氧催化氧化技术具有设备投资省、运行成本低、不产生有害物质的优势,可在三元锂电行业 P507 废水除油领域推广应用。

### 3 结论

(1) 臭氧催化氧化技术对含油废水污染物具有较好的去除性能,对模拟废水 COD、TOC、总油的去除率分别为 71%、95.9% 和 99.9%,对实际废水 COD、TOC、总油的去除率分别为 75%、75.2% 和 93.5%,臭氧催化氧化技术可氧化含油废水中绝大多数的有机物,降低出水污染物质量浓度。

(2) 臭氧催化氧化技术处理模拟废水和实际废水存在一定差异,实际废水成分复杂,可能含有少量不易被臭氧催化氧化降解的有机物。

(3) 以直链烷烃 C<sub>12</sub> 为例,对其降解途径进行分析,醛类物质是主要的反应中间体,过程中还会生成酮、酯、羧酸等物质,并逐渐分解为小分子物质和二氧化碳,最终实现完全矿化。

(4) 针对四川某企业实际废水水质情况,臭氧催化氧化技术除油设备投资省、运行成本低、无二次污染,可在三元锂电及相关行业 P507 含油废水除油领域推广应用。

### 参考文献

- [1] 徐伟.预处理脱除钴萃余液中有机物的试验研究[J].世界有色金属,2018,(19):171-175.
- [2] 徐靖宸.废旧三元锂离子电池的回收利用[D].桂林:桂林理工大学,2021.
- [3] 曹远鹏,张艺博,段建国,等.废旧锂离子电池钴酸锂正极材料回收研究进展[J].中国有色冶金,2022,51(5):23-31.
- [4] 陈武超,张荣荣,伍永国,等.离心萃取机在三元锂电池回收镍钴锰中的应用[J].广州化工,2022,50(19):73-74,89.
- [5] 黎桂昌,吴元花,叶有明,等.溶剂萃取法从电解锰净化渣浸出液中回收锰钴镍的研究[J].广州化工,2022,50(13):55-58,75.
- [6] 李志强,陶莉,李许玲,等.钴萃余液、反萃液中溶解性油类组分及去除方法[J].当代化工研究,2020,(9):4-7.
- [7] 肖信锦,黄金,王慧娟,等.稀土冶炼萃余废水深度除油研究进展[J].生物化工,2021,7(2):146-150.
- [8] 蔡水冬,杨丽芬,孙园园,等.P507-煤油萃取稀土过程有机相损失及硫酸铝混凝法从萃余水相除油[J].稀土,2017,38(6):33-40.
- [9] 李程,曾中贤.溶剂萃取工艺中水相除油方法[J].湿法冶金,2014,33(3):161-164.

(下转第 224 页)

- Applied Nano Materials, 2020, 3: 6460–6468.
- [4] 盛海兵. 二甲醚制乙醇分子筛催化剂研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [5] Zhang J X, Ren L M, Zhou A J, *et al.* Tailored synthesis of ZSM-5 nanosheets with controllable b-axis thickness and aspect ratio; Strategy and growth mechanism [J]. Chemical of Materials, 2022, 34 (7): 3217–3226.
- [6] Ma M, Huang X M, Zhan E S, *et al.* Synthesis of mordenite nanosheets with shortened channel length and enhanced catalytic activity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(19): 8887–8891.
- [7] Lv K, Huang J, Ren L, *et al.* High ethylene selectivity in methanol-to-olefin (MTO) reaction over MOR nanosheets [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59: 6258–6262.
- [8] Manjesh K, Berkon Z J, John R C, *et al.* Crystallization of mordenite platelets using cooperative organic structure-directing agents [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 141(51): 20155–20165.
- [9] 任思帅, 崔岩, 李发永, 等. 丝光沸石的合成及烷基化性能 [J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1976–1981.
- [10] 祁晓岚, 刘希尧. 丝光沸石合成与表征的研究进展 [J]. 分子催化, 2002, 16(4): 312–316.
- [11] Yun H F, Meng J L, Li G X, *et al.* The miracle role of lattice imperfections in benzene alkylation with methanol over mordenite [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2020, 67(8): 1423–1430.
- [12] 王蕊. 形貌可控的丝光沸石分子筛的合成与表征 [D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [13] 魏永生, 李保民. 动态法、静态法合成 MCM-22 分子筛 [C]. 全国工业催化技术及应用年会, 2005.
- [14] 陈丽特, 邵长生, 沈钟, 等. 硅胶的碱处理和有机改性 [J]. 江苏化工学院学报, 1990, (4): 1–7.
- [15] Iler R K. The chemistry of Silica [M]. New York: Wiley-Interscience, 1979: 532: 224.
- [16] Cao K P, Fan D, Zeng S, *et al.* Organic-free synthesis of MOR nano-assemblies with excellent DME carbonylation performance [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(9): 1468–1477.
- [17] Wang M X, Huang S Y, Lv J, *et al.* Modifying the acidity of H-MOR and its catalytic carbonylation of dimethylether [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(9): 1530–1537.
- [18] 刘琰, 陈玉晶, 李闯, 等. Beta 分子筛晶种法合成及其加氢脱氧性能 [J]. 分子催化, 2019, 33(2): 113–123.
- [19] Rimer J D, Kumar M. Forming mordenite (MOR) material comprises combining N, N-trimethyl-1-1-adamantammonium, alcohol, sodium source, aluminum source and silica source at room temperature and separating the MOR material from the synthesis mixture: WO2019222371-A1 [P]. 2019–09–06.
- [20] Flahaut J, Domange L, Patrie M, *et al.* Advances in chemistry series [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1963, 50(5): 44A–44A.
- [21] Flanigh E M, Rabo J A. Zeolites chemistry and catalysis [M]. Washington D C: Journal of the American Chemical Society, 1976, 171: 80.
- [22] 须沁华, 于秋明. 红外光谱法研究不同硅铝比的 ZSM-5 及 ZSM-11 分子筛的骨架振动 [J]. 高等学校化学学报, 1988, (5): 508–509.
- [23] Tamizhdurai P, Ramesh A, Krishnan S P, *et al.* Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on n-pentane, n-hexane and light naphtha isomerization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 287: 192–202.
- [24] 李玲玲, 陈韧, 戴戡, 等. 苯和甲醇在 H-ZSM-5 催化剂上甲基化的反应机理 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(4): 769–779.
- [25] Sheng H B, Ma H F, Qian W X, *et al.* Platinum-copper bimetallic modified nano-prism mordenite for carbonylation of dimethyl ether [J]. Energy Fuels, 2019, 33: 10159–10166. ■

## (上接第 218 页)

- [10] 张婷, 张荣荣, 刘勇奇, 等. 萃余液与反萃液中油的去除或回收 [J]. 广东化工, 2022, 49(18): 137–139.
- [11] 刘凤梅, 李志强. 从工业钴萃余液、反萃取液中吸附除油试验研究 [J]. 湿法冶金, 2018, 37(3): 237–241.
- [12] 刘德鹏, 张蕴哲, 郑旭东, 等. 利用大孔吸附树脂吸附和回收稀土萃余液中 P507 萃取剂的研究 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(6): 1090–1097.
- [13] 黄攀, 胡克伟, 徐月冰. 臭氧氧化深度处理萃余废水的试验研究 [J]. 广东化工, 2020, 47(7): 177–178, 176.
- [14] 王莹. MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧微气泡氧化深度处理煤化工废水 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [15] 冯玥, 石文静, 谭德俊, 等. 活性炭催化臭氧氧化处理染料废水生化出水研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2724–2729.
- [16] 王洪华, 赵雅晴, 牛建瑞. Cu-Mn-Ce/海泡石的制备及其催化臭氧氧化布洛芬废水性能研究 [J]. 现代化工, 2020, 40(11): 136–138, 143.
- [17] 陈蕊, 刘春, 杨旭, 等. 臭氧氧化法预处理工业废水研究进展 [J]. 应用化工, 2022, 51(4): 1168–1173.
- [18] 施佳泽, 张磊, 张静, 等. 微气泡催化臭氧氧化-生化耦合工程装置运行性能 [J]. 工业水处理, 2020, 40(8): 32–37.
- [19] 李红兰, 张克峰, 王永磊. 靛蓝三磺酸法测定水中臭氧浓度的应用 [J]. 山东建筑大学学报, 2006, 21(4): 331–334.
- [20] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. Environmental Science and Technology, 1985, 19(12): 1206–1213.
- [21] 岳贵春, 黄惠明. 水中直链烷烃的光敏化降解 [J]. 环境化学, 1995, (1): 14–20.
- [22] Mu Shiqi, Chen Xinglong, Luo Yuanfeng, *et al.* Degradation of petroleum hydrocarbons in oil-based drilling cuttings by a zero-valent iron Fenton-like advanced oxidation system [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 168: 883–891.
- [23] 卫鹏. MO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> (M = Cu, Mn, Ag) 光催化臭氧氧化气相己烷同分异构体机理研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
- [24] Debono O, Thévenet F, Gravejat P, *et al.* Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, 2013, 258: 17–29.
- [25] 姜鑫, 武春艳, 邵天华, 等. LaFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 钙钛矿催化臭氧氧化降解间甲酚的研究 [J]. 现代化工, 2022, 42(12): 235–241.
- [26] 李程, 曾中贤. 溶剂萃取工艺中水相除油方法 [J]. 湿法冶金, 2014, 33(3): 161–164. ■