

# Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 的制备及其 催化臭氧氧化双酚 A 的性能研究

薛代惠美<sup>1</sup>, 任宏洋<sup>1,2\*</sup>, 商佳俭<sup>3</sup>, 李冰睿<sup>1</sup>, 陶建<sup>4</sup>, 王兵<sup>1</sup>

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500;

2.油气田应用化学四川省重点实验室, 四川成都 610500;

3.中国石油天然气股份有限公司塔里木油田公司油气田产能建设事业部, 新疆库尔勒 841000;

4.中国石油天然气股份有限公司塔里木油田公司塔中采油气管理区, 新疆库尔勒 841000)

**摘要:**采用浸渍法制备 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 双金属催化材料, 以双酚 A (BPA) 为目标降解物, 探究了 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 对其的降解效果及降解机制。结果表明, Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化臭氧氧化降解 BPA 的去除率相较于单独 TiO<sub>2</sub> 处理提升了 83.4%; Fe、Mn 成功负载且催化剂孔洞较丰富; 相较于 TiO<sub>2</sub>, Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 中锐钛矿质量分数增加能产生更多的羟基自由基。同时, Fe、Mn 在 TiO<sub>2</sub> 表面能发生价态转化, 可作为活性位点促进臭氧分解为 ·OH 等活性物质, 增强催化反应活性。

**关键词:** Fe/Mn 双金属; 催化臭氧氧化; 非均相; 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>; 降解机理

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)06-0150-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.030

## Preparation of Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> and its performance in catalytic ozonation of bisphenol A

XUE Dai-huimei<sup>1</sup>, REN Hong-yang<sup>1,2\*</sup>, SHANG Jia-jian<sup>3</sup>, LI Bing-rui<sup>1</sup>, TAO Jian<sup>4</sup>, WANG Bing<sup>1</sup>

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Field Applied Chemistry, Chengdu 610500, China;

3.Oil and Gas Field Productivity Construction Division, PetroChina Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China;

4.Tazhong Oil and Gas Management Area, PetroChina Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China)

**Abstract:** Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalytic material is prepared via the impregnation method, and the degradation effect and mechanism of Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> are explored by degrading bisphenol A. The results show that the removal rate of BPA degradation through ozone oxidation over Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> is 83.4% higher than that over TiO<sub>2</sub> treatment alone. Fe and Mn are successfully loaded, and the catalyst is rich in pore. The increase of anatase mass fraction in Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> can generate more hydroxyl radicals than that in TiO<sub>2</sub>. Meanwhile, both Fe and Mn can undergo valence transformation on the surface of TiO<sub>2</sub>, which can be used as active sites to promote ozone to decompose into ·OH and other active substances, and enhance the catalytic reaction activity.

**Key words:** Fe/Mn oxides; catalytic ozonation; heterogeneous; anatase phase TiO<sub>2</sub>; degradation mechanism

石油石化、焦化、有机合成、钢铁、医药等行业产生的污水具有污染物种类多、组成复杂的特点, 其中典型酚类有机污染物是当前污水处理领域难题。含酚废水可生化性差, 且具有一定生物毒性, 极大限制了常规生化处理技术的应用<sup>[1-2]</sup>, 开发游离基催化氧化技术, 实现含酚工业污水的深度处理是当前高浓度、难降解废水处理的研究热点。通过催化剂促进臭氧的催化诱导, 提高臭氧分解生成羟基游离基的效率, 降低游离基抑制剂的生成, 能够有效提升有

机污染物的降解效率<sup>[3]</sup>。而在臭氧催化剂中, 以固体颗粒形式存在的非均相催化剂, 如金属氧化物晶体、负载金属或金属氧化物活性成分的活性炭及中空微孔材料等载体, 在游离基催化反应过程中具有较为显著的促进作用<sup>[4-5]</sup>。宋<sup>[6-7]</sup>和敖燕辉等<sup>[8]</sup>利用 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/AC 催化臭氧对苯酚进行降解研究, 结果表明, 单独的 TiO<sub>2</sub> 具有一定的催化效果, 但效果不明显, 以 TiO<sub>2</sub> 为载体负载过渡金属活性物质提高其催化臭氧氧化能力成为当前研究热点。与单一

收稿日期: 2023-09-17; 修回日期: 2024-03-31

基金项目: 四川省科技计划资助(2022ZYD0044, 2021YFG0116); 四川省油气田应用化学重点实验室开放项目(YQKF202107); 中国石油技术研究项目(2019D-500807)

作者简介: 薛代惠美(1998-), 女, 硕士生, 研究方向为水污染控制, dada0686@163.com; 任宏洋(1980-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为水污染控制, 通讯联系人, rhyswpu@163.com。

金属催化材料相比,多金属催化剂能够根据催化反应的目标设计出具有特定选择性的活性中心,通过对催化剂的形貌调控和多金属催化活性中心的协同优化,使其催化活性大大提升<sup>[9]</sup>。因此,笔者采用浸渍法制备了 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 双金属催化剂,以 BPA 为目标污染物研究其对臭氧的催化活性,探究有机污染物分子与催化剂的反应机制及污染物氧化历程。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器设备

实验采用自行设计的催化臭氧氧化装置,该系统主要由氧气瓶、臭氧发生器(型号:CH-ZTW)、微孔曝气装置、安全瓶和臭氧吸收瓶组成。装置由氧气瓶提供氧气,臭氧发生器将氧气转化为臭氧并输出,微孔曝气装置将气体以气泡形式曝出,安全瓶防止气体倒吸,臭氧吸收瓶中装有碘化钾溶液吸收臭氧。催化臭氧氧化实验在有效容积为 2 L 的自制密闭亚克力容器中进行,底部设置有超微孔陶瓷曝气器,曝出的气泡由于体积小、数量多,可充分地将溶液、催化剂、臭氧搅拌均匀,曝气孔孔径为 0.5~0.8 μm,水中溢出的雾状气泡直径约为 0.01~0.05 mm。

### 1.2 催化材料制备方法

以 TiO<sub>2</sub> 颗粒为载体,采用浸渍法负载 Fe、Mn 活性组分,以 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 MnSO<sub>4</sub> 为 Fe 和 Mn 的前驱体,活性组分负载质量分数为 1%,其中 Fe、Mn 摩尔比为 1:3。其具体步骤为:将一定量的硫酸铁和硫酸锰溶于去离子水,配置成一定浓度的浸渍液。称取处理后的二氧化钛颗粒,投加到配置好的浸渍液中混合,采用磁力搅拌器搅拌 12 h 后静置 12 h。静置完成后的固体颗粒滤去浸渍液,均匀平铺在培养皿中,随后放入真空干燥箱 120℃ 恒温干燥 4 h。将干燥后的固体颗粒放入马弗炉中以 6℃/min 的速率加热至 500℃ 焙烧 6 h,自然冷却后,即得双金属负载型催化剂。

### 1.3 实验方法

采用吸附实验进行单独 TiO<sub>2</sub> 及制备的 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 体系降解 BPA 效能评价,在反应器中分别加入 1 g/L 的 TiO<sub>2</sub> 及 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 反应 1 h,每 10 min 取样进行 BPA 浓度的测定。

降解 BPA 的实验方法:在反应器中加入预先配置好的 20 mg/L 的 BPA 溶液以及 1 g/L 催化剂,打开气瓶通入氧气,打开便携式臭氧发生器,氧气进入便携式臭氧发生器后被转化为臭氧,通过调节臭氧

发生器的电流稳定臭氧浓度。待臭氧浓度稳定之后,调节流量计到气体流量为 2 L/min,臭氧经微孔曝气头进入催化臭氧氧化反应器中,与 BPA 溶液充分混合均匀。在反应过程中溢出的臭氧经气体管线进入安全瓶,随后进入臭氧吸收瓶,臭氧吸收瓶中装有质量分数为 20% 的碘化钾溶液用于吸收臭氧。

### 1.4 表征方法

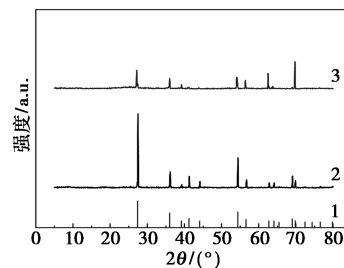
利用紫外-可见分光光度计(UV-1800,日本)检测 BPA 浓度;利用高效液相色谱仪(LC-16,日本)检测 pCBA 浓度;利用气相色谱质谱联用仪(7890A 5975C,美国)检测 BPA 降解中间产物;利用台式扫描电子显微镜(Phenom ProX 型,荷兰)分析 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的形貌;利用 X 射线衍射仪(Ultima IV 型,日本)分析催化剂的物相结构;利用 X 射线光电子能谱仪(K-Alpha 型,美国)对元素价态进行分析;利用傅里叶变换红外光谱仪(WQF-520 型,中国)对催化剂表面官能团进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征结果

#### 2.1.1 物相结构分析

利用 XRD 分析催化剂的物相结构,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,材料在 2θ 为 27.1、36.1、53.96、69.82° 处均出现了特征峰,与 TiO<sub>2</sub> 的主要晶型金红石型相吻合,同时样品在 2θ 为 62.46、69.68° 处有明显增强的锐钛矿型衍射峰。对照样品 TiO<sub>2</sub> 的金红石相比例为 98.2%,而制备的 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 中的金红石相比例为 90.4%,与 TiO<sub>2</sub> 相比,Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 样品中锐钛矿相质量分数增多。结果表明,焙烧温度升高到 500℃ 后,部分金红石相向锐钛矿相转变。金红石具有稳定的晶型结构,锐钛矿则具有更小的质量密度和更高的费米能级,使得锐钛矿相更容易吸附水中的溶氧以及产生更多的羟基自由基<sup>[10-11]</sup>,从而增强了催化氧化反应的活性。

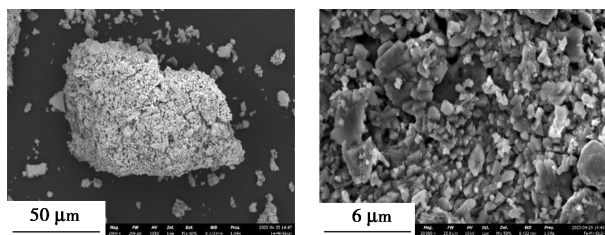


1—PDF#78-2485;2—TiO<sub>2</sub>;3—Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>

图 1 TiO<sub>2</sub> 与 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图

### 2.1.2 表面形貌及负载情况

利用 SEM 分析 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 表面形貌,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 具有孔隙较丰富的表面,且表面分布着尺寸 1~3 μm 的颗粒状物质,颗粒状物质主要分布在孔隙及褶皱间,这是因为平整光滑的表面处的官能团较少,经负载后颗粒易脱附,崎岖的孔径和褶皱处的含氧官能团更多,更有利于金属颗粒的附着。



(a)放大倍数为 2 000 倍 (b)放大倍数为 20 000 倍

图 2 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 扫描电镜谱图

Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 的 EDS 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看到明显的 Mn 元素和 Fe 元素衍射峰,在 EDS 扫描面下,氧元素的质量分数最大为 61.1%,钛元素的质量分数为 30.1%,锰元素质量分数为 6.8%,铁元素的质量分数为 2%。从样品的元素组成分析可知,铁和锰成功负载到了二氧化钛。

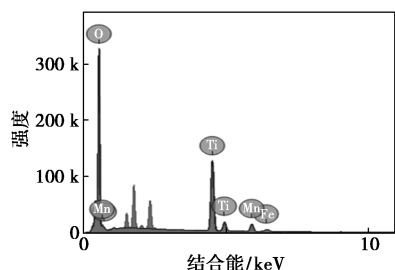
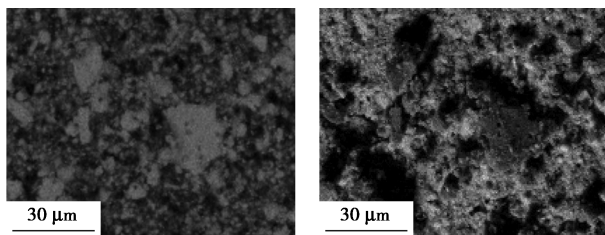
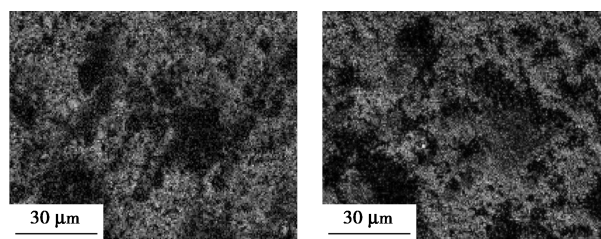


图 3 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 的 EDS 谱图

综合 EDS 和 XRD 测试结果,Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 中的元素映射结果如图 4 所示。从图 4 中可以看到元素 Fe、Mn 的均匀分布,XRD 分析显示 Fe、Mn 的特征峰不显著,表明制备的催化材料中没有较大的 Fe、Mn 金属颗粒,Fe、Mn 以高度分散的状态分布于 TiO<sub>2</sub> 表面。



(a)Ti 的元素映射图 (b)O 的元素映射图

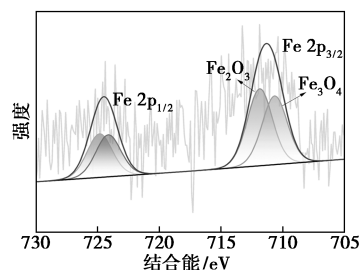


(c)Mn 的元素映射图 (d)Fe 的元素映射图

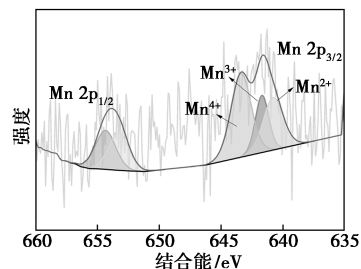
图 4 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 中的元素映射图

### 2.1.3 表面价态分析

利用 X 射线光电子能谱仪对 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 进行 XPS 分析,结果如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,Fe 2p<sub>3/2</sub> 在 711.6 eV 处出现的特征峰对应于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,710.7 eV 处出现的特征峰对应于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的面积比约为 0.89:1,而 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的摩尔比为 2:1,故 Fe<sup>3+</sup> 的比例高于 Fe<sup>2+</sup>。研究表明,铁氧化物可与臭氧分子形成活性中间产物 FeOH(O<sub>3</sub>)<sub>s</sub>、FeO(O<sub>3</sub>)<sub>s</sub> 等,中间产物的生成引发了臭氧的分解反应,进而促进了羟基自由基的产生,提高了催化剂的催化作用<sup>[12-13]</sup>。同时,铁氧化物在催化臭氧氧化系统中可形成 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 的循环氧化反应链,从而可以持续不断地将臭氧转化为羟基自由基,促进反应的进行<sup>[14]</sup>。



(a) Fe 2p 的 XPS 谱图



(b) Mn 2p 的 XPS 谱图

图 5 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 的 XPS 谱图

从图 5(b)中可以看出,Mn 2p<sub>3/2</sub> 在 640.8、641.7、643.4 eV 左右出现的特征峰分别对应于 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>,而 Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup> 的峰面积比约为 0.63:0.46:1,Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup> 可作为活性位点与污染物结合<sup>[15]</sup>,从而提高催化剂表面污染物的吸附效

率。Mn在Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>之间的价态循环可促进电子的转移<sup>[16]</sup>,在催化臭氧氧化反应中臭氧电子的转移也促进了羟基自由基等活性物质的生成,从而提升了催化的效率。因此Mn的负载可对催化剂的催化性能进行提高。

#### 2.1.4 表面官能团分析

利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对TiO<sub>2</sub>及Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>表面分子结构和官能团结构进行分析,结果如图6所示。从图6中可以看出,TiO<sub>2</sub>以及Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>的特征峰基本相同,表明催化剂制备过程中主要官能团没有发生改变。在波数3431 cm<sup>-1</sup>附近有一宽峰,为TiO<sub>2</sub>表面—OH伸缩振动引起,1655 cm<sup>-1</sup>处为—OH的弯曲振动峰,1402 cm<sup>-1</sup>附近则为对称—OH的弯曲振动峰,530 cm<sup>-1</sup>处为Ti—O和Ti—O—Ti的键角振动峰。

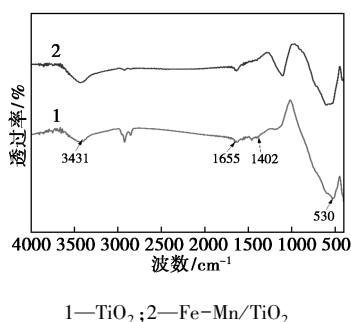


图6 TiO<sub>2</sub>及Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>的红外谱图

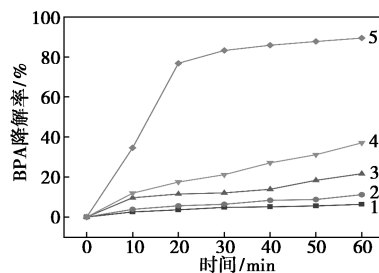
Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>在1655 cm<sup>-1</sup>和3431 cm<sup>-1</sup>附近的峰相对于TiO<sub>2</sub>有所增大,说明负载后催化剂表面羟基数量增加。催化剂表面活性位点在催化臭氧氧化降解有机物方面发挥着重要作用,这些活性位点多为含氧官能团,故羟基等含氧官能团数量的增加会提高催化剂表面活性位点的数量<sup>[17]</sup>,从而促进臭氧、羟基自由基等活性物质以及污染物在催化剂表面的反应,以此促进氧化效率。

## 2.2 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>催化臭氧降解BPA性能研究

### 2.2.1 不同体系降解BPA的效能评价

不同体系下BPA的降解率如图7所示。从图7中可以看出,单独TiO<sub>2</sub>和制备的Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>材料对于BPA去除效率较低,分别约为6.34%、11.19%。单独臭氧分子具有强选择性和亲电性,能与酚类物质的亲核中心有效结合,同时O<sub>3</sub>在反应过程中会产生羟基自由基加速BPA的降解,降解率约为21.67%。利用TiO<sub>2</sub>和Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>催化臭氧形成非均相催化臭氧氧化体系,能显著提升O<sub>3</sub>的氧化效率,与单独臭氧相比,TiO<sub>2</sub>和Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>催化体

系对于BPA的降解效率分别提升16%和68%,其中Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>催化臭氧氧化降解BPA的去除率最高,约89.46%。表明Fe、Mn与TiO<sub>2</sub>存在着协同作用,这种协同作用源于铁、锰在TiO<sub>2</sub>表面的均匀分散促进了非均相催化剂Lewis酸位点与臭氧的相互作用<sup>[18]</sup>,从而提高了催化臭氧氧化降解BPA的活性。



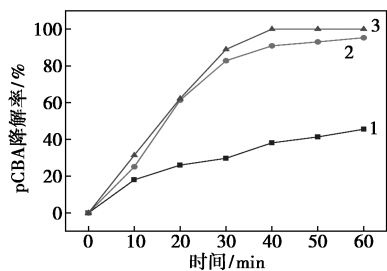
1—TiO<sub>2</sub>;2—Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>;3—O<sub>3</sub>;4—O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>;  
5—O<sub>3</sub>/Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>

图7 不同体系中BPA的去除

### 2.2.2 羟基自由基含量的测定

对氯苯甲酸(pCBA)具有与臭氧反应速度慢、与羟基自由基反应速度快的特性,pCBA与臭氧的反应速率常数小于0.15 mol/(L·s),但与羟基自由基的反应速率常数却能达到5×10<sup>9</sup> mol/(L·s),本研究中将其作为羟基自由基指示剂。将一定浓度的pCBA作为目标物,对其进行臭氧氧化和催化臭氧氧化实验,通过高效液相色谱仪对浓度变化进行测定,从而间接体现羟基自由基含量。不同氧化条件下的pCBA降解率如8所示。从图8中可以看出,在相同条件下,单独臭氧氧化条件下pCBA的去除率远小于TiO<sub>2</sub>及Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>催化臭氧氧化过程对pCBA的去除率。其中,Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>在30 min内就已去除88.9%的pCBA,而此时单独臭氧氧化过程pCBA的去除率仅为29.7%。在溶液中也存在着O<sub>2</sub>·<sup>-</sup>等其他活性物质与pCBA反应,但根据Guo等<sup>[19]</sup>的研究中得出pCBA与O<sub>2</sub>·<sup>-</sup>的反应速率常数为8.6×10<sup>7</sup> mol/(L·s),故pCBA仍主要与羟基自由基反应,因此,将pCBA降解趋势作为羟基自由基的产生趋势进行分析<sup>[20]</sup>。综合分析表明,Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>较单独臭氧氧化过程产生了更多的羟基自由基。此外,在催化臭氧氧化过程中,相比于TiO<sub>2</sub>单独催化氧化,TiO<sub>2</sub>负载铁、锰金属元素使得催化剂的催化降解效率提高,说明催化剂的负载提高了羟基自由基的产率,证明Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>可以作为催化剂催化臭氧产生更多的羟基自由基,从而实现水中

有机物的高效去除。



1—O<sub>3</sub>; 2—TiO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>; 3—Fe-Mn/TiO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>

图 8 不同催化条件对 pCBA 降解的影响

### 2.2.3 降解历程及产物测定

利用 GC-MS 对 BPA 降解的中间产物进行初步测定与分析,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,降解过程的中间产物主要为对二甲苯、5-癸酮、邻苯甲酸乙酰乙酯、2,4-二叔丁基苯酚、甲醇乙酸酯以及 3,5-二叔丁基邻苯二酚等。

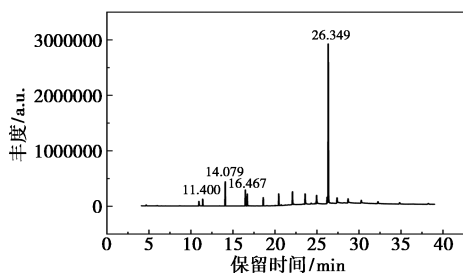


图 9 催化臭氧氧化后的 GC-MS 谱图

结合 GC-MS 分析结果,分析了 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化降解 BPA 历程并提出了可能的降解路径,结果如图 10 所示。BPA 中苯环在与异丙基 C—C 的连接处被臭氧和羟基自由基攻击,断裂形成 2,4-二叔丁基苯酚等酚类中间物质,导致 BPA 的浓度下降,随后这些中间物质在臭氧和羟基自由基作用下氧化并矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。在氧化过程中,BPA 并不能直接被矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,而是先降解为其他易降解有机污染物在体系中存在,随后这些易降解有机物才会被完全降解。

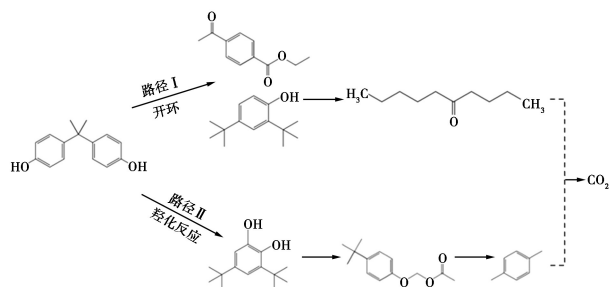
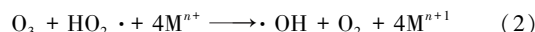
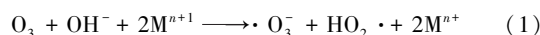


图 10 BPA 降解途径

### 2.2.4 催化臭氧氧化反应机理分析

在非均相催化臭氧氧化系统中,Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂可以催化臭氧分解为羟基自由基等活性物质参与反应,同时还可以显著提高催化臭氧氧化对污染物的降解率。结合 XPS、FT-IR、EDS 等催化剂表征及活性物质测定实验,对 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化臭氧氧化 BPA 机制(见图 11)分析表明,臭氧、BPA 等物质首先被吸附在催化剂表面,这是由于催化剂为多孔结构且表面含有羟基等官能团,易将溶液中的化学物质吸附在其表面。随后臭氧与 BPA 等难降解污染物直接接触发生臭氧直接氧化反应,从而将难降解有机物氧化。在间接氧化方面,臭氧可与催化剂表面羟基结合,通过电子转移被分解成羟基自由基继续参与氧化反应。除去表面羟基,催化剂表面负载的铁锰等物质也可作为活性位点促进臭氧分解为羟基自由基等活性物质,Mn<sup>3+</sup>与 Mn<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>与 Fe<sup>2+</sup>在不同价态之间的相互转换促进了羟基自由基等活性物质的产生,其反应机制如下<sup>[21]</sup>:



式中:M 代表金属元素。

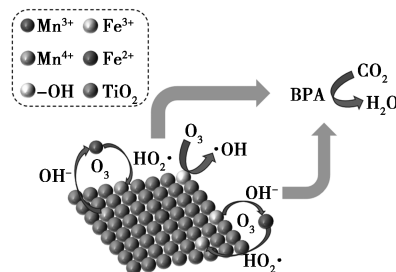


图 11 Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化臭氧氧化 BPA 的机理

臭氧经催化分解为自由基后,自由基与臭氧共同对难降解有机物进行氧化,该过程在催化剂表面即 TiO<sub>2</sub> 表面进行,催化剂为其反应提供了反应的场所,最终吸附在催化剂表面的活性物质将难降解污染物降解为二氧化碳和水。

## 3 结论

(1)根据 SEM、XRD 分析显示,Fe、Mn 以高度分散状态均匀分布在 TiO<sub>2</sub> 表面,Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 双金属复合材料具有丰富的孔隙度,能在催化剂表面提供更多的反应位点,同时比 TiO<sub>2</sub> 具有更多的锐钛矿相,能吸附更多的溶解氧以及产生羟基自由基。FT-IR 和 ·OH 含量测定也表明,负载 Fe、Mn 后催化剂表面羟基数量增多。Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化臭氧氧化

降解 BPA 的去除率相较于单独 O<sub>3</sub> 以及单独 TiO<sub>2</sub> 处理分别提升了 68%、83.4%。

(2) 针对游离基催化氧化过程中间产物分析表明, BPA 中苯环在与异丙基 C—C 的连接处被臭氧和羟基自由基攻击, 断裂形成 2,4-二叔丁基苯酚等酚类中间体物质, 进一步氧化并矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

(3) Fe-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化材料表面负载的铁、锰等物质可作为活性位点促进臭氧分解为羟基自由基等活性物质, Mn<sup>3+</sup>与 Mn<sup>4+</sup>、Fe<sup>3+</sup>与 Fe<sup>2+</sup>在不同价态之间的相互转换促进了羟基自由基等活性物质的产生。

### 参考文献

- [1] 陈保华, 胡于中, 陶文杰. 炼厂净化水挥发酚成因及处理[J]. 化工技术与开发, 2013, (4): 48-50.
- [2] 刘姗姗, 刘永军, 黎兵. 固定化活细胞苯酚生物降解特性研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(9): 30-33.
- [3] 李学艳, 高乃云, 沈吉敏, 等. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中致嗅物质 2-MIB 的效能与机理[J]. 环境科学学报, 2009, (2): 344-352.
- [4] 尹艳娥, 刘亚菲, 胡中华, 等. 臭氧-生物活性炭纤维对苯酚的降解效果研究[J]. 水处理技术, 2012, (4): 104-106.
- [5] Wang B W B, Zhang H Z H, Wang F W F, *et al.* Application of heterogeneous catalytic ozonation for refractory organics in wastewater[J]. Catalysts, 2019, (3): 241.
- [6] Song S S S, Liu Z L Z, He Z H Z, *et al.* Impacts of morphology and crystallite phases of titanium oxide on the catalytic ozonation of phenol[J]. Environ Sci Technol, 2010, (10): 3913-3918.
- [7] He Z H Z, Cai Q C Q, Hong F H F, *et al.* Effective enhancement of the degradation of oxalic acid by catalytic ozonation with TiO<sub>2</sub> by exposure of {001} facets and surface fluorination[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, (16): 5662-5668.
- [8] 袁春伟, 敖燕辉, 徐晶晶, 沈迅伟, 付德刚. 负载型活性炭/TiO<sub>2</sub> 光催化降解苯酚的研究[J]. 环境科学学报, 2006, (7): 1111-1115.
- [9] Belrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor[J]. Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and its Applications, 2002, (3): 221-231.
- [10] 熊家林等主编. 无机精细化学品的制备和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [11] 胡皓, 高鑫, 贾冠冠, 等. Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>/ACF 复合材料的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, (8): 141-146.
- [12] 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]. Environ Sci Technol, 2007, (13): 4741-4747.
- [13] Jung H, Kim J, Choi H, *et al.* Synthesis of nanosized biogenic magnetite and comparison of its catalytic activity in ozonation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, (3/4): 208-213.
- [14] Lv A, Hu C, Nie Y. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and its Applications, 2010, (1/2): 62-67.
- [15] Nico P S, Zasoski R J. Mn(III) center availability as a rate controlling factor in the oxidation of phenol and sulfide on d-MnO<sub>2</sub>[J]. Environ Sci Technol, 2001, (16): 3338-3343.
- [16] Pérez-Larios A, Hernández-Gordillo A, Morales-Mendoza G G H C, *et al.* Enhancing the H<sub>2</sub> evolution from water-methanol solution using Mn<sup>2+</sup>-Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup> redox species of Mn-doped TiO<sub>2</sub> sol-gel photocatalysts[J]. Catal Today, 2016, 266: 9-16.
- [17] Yan X, Li D, Zhang L, *et al.* Tuning oxygen-containing groups of pyrene for high hydrogen peroxide production selectivity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 304: 120908.
- [18] Nawaf F N F, Xie Y X Y, Xiao J X J, *et al.* Insights into the mechanism of phenolic mixture degradation by catalytic ozonation with a mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> composite[J]. RSC Adv, 2016, (35): 29674-29684.
- [19] Guo Y, Zhang Y, Yu G, *et al.* Revisiting the role of reactive oxygen species for pollutant abatement during catalytic ozonation: The probe approach versus the scavenger approach[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 280: 119418.
- [20] Agudelo E A, G. S. A. C. Advanced oxidation technology (ozone-catalyzed by powder activated carbon-portland cement) for the degradation of the meropenem antibiotic[J]. Ozone: Science & Engineering, 2021, (1): 88-105.
- [21] Jianchao Ma S Z X D. Catalytic oxidation of sulfachloropyridazine by MnO<sub>2</sub>: Effects of crystalline phase and peroxide oxidants[J]. Chemosphere, 2021, (267): 129287. ■
- [13] Maqbool M, Asif M, Yousaf M, *et al.* Microwaves heating strategy to synthesize few layer graphene for polymer composites towards thermal and electrical applications[J]. Composites Science and Technology, 2020, 200: 108402.
- [14] Lee H A, Ma Y, Feng Z, *et al.* Material-independent surface chemistry beyond polydopamine coating[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(3): 704-713.
- [15] Zhou W, Zuo J, Zhang X, *et al.* Thermal, electrical, and mechanical properties of hexagonal boron nitride-reinforced epoxy composites[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 48(20): 2517-2526.
- [16] Hou J, Li G, Yang N, *et al.* Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity[J]. RSC Advances, 2014, 4(83): 44282-44290.
- [17] 张博文, 梅启林, 黄延楷, 等. 导热聚氨酯灌封胶的制备与性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2020, (2): 101-105.
- [18] 程宪涛, 姜宏伟. 氧化铝的表面改性及其在导热有机硅灌封胶中的应用[J]. 有机硅材料, 2012, 26(3): 148-152. ■

(上接第 149 页)