

Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 催化 O₃/PDS 处理 电子工业 TMAH 废水试验研究

张立成¹, 张宇婷^{1*}, 刘 澈^{1,2}, 侯瑞颖¹

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 世源科技工程有限公司, 北京 100142)

摘要:为解决电子工业废水中难降解污染物四甲基氢氧化铵(TMAH)的处理问题,采用浸渍-煅烧法制备了双金属 Fe-Co 负载 γ -Al₂O₃ 催化剂(Fe-Co/ γ -Al₂O₃),用于催化臭氧-过二硫酸盐(O₃/PDS)协同体系以实现 TMAH 的高效降解。试验结果表明,在 TMAH 初始浓度 200 mg/L、pH=9、臭氧流量 5 L/min、PDS 浓度 25 mmol/L、催化剂投加量 1 g/L 的条件下,反应 90 min 时 TMAH 的无机化率可达 96.81%。自由基淬灭试验表明,硫酸根自由基(SO₄⁻·)是降解过程中的主导活性物种,羟基自由基(·OH)起辅助作用,实现逐步去甲基化。催化剂经 5 次循环使用后,无机化率仍保持在 85% 以上,显示出良好的稳定性和再生潜力。

关键词:四甲基氢氧化铵;臭氧;过二硫酸盐;硫酸根自由基

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)10-0146-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.025

Experimental study on the degradation of TMAH by O₃/PDS catalyzed by Fe-Co/ γ -Al₂O₃

ZHANG Li-cheng¹, ZHANG Yu-ting^{1*}, LIU Che^{1,2}, HOU Rui-ying¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China;

2. S.Y. Technology Engineering & Construction Co., Ltd., Beijing 100142, China)

Abstract: To address the treatment of the refractory pollutant tetramethylammonium hydroxide (TMAH) in electronic industry wastewater, this study prepared a bimetallic Fe-Co supported γ -Al₂O₃ catalyst (Fe-Co/ γ -Al₂O₃) using the impregnation-calcination method. The catalyst was applied in a catalytic ozone-peroxydisulfate (O₃/PDS) synergistic system to achieve efficient degradation of TMAH. Experimental results showed that under the conditions of an initial TMAH concentration of 200 mg/L, pH = 9, ozone flow rate of 5 L/min, PDS concentration of 25 mmol/L, and catalyst dosage of 1 g/L, the mineralization rate of TMAH reached 96.81% after 90 min of reaction. Free radical quenching experiments indicated that sulfate radicals (SO₄⁻·) were the dominant active species in the degradation process, while hydroxyl radicals (·OH) played an auxiliary role, achieving stepwise demethylation. After five cycles of reuse, the catalyst maintained a mineralization rate above 85%, demonstrating good stability and regeneration potential.

Key words: tetramethylammonium hydroxide; ozone; peroxydisulfate; sulfate radical

四甲基氢氧化铵(Tetramethylammonium hydroxide, TMAH)凭借卓越的显影和蚀刻性能,已成为半导体制造中光刻胶显影和硅片清洗的关键化学品^[1]。然而,随着半导体产业的迅猛扩张,含高浓度 TMAH 废水的排放量激增,对生态环境和人体健康构成严峻威胁^[2]。TMAH [(CH₃)₄NOH] 是一种强碱性(pH≥12)季铵盐化合物,分子结构中包含 4 个甲基,具有极高的化学稳定性^[1]。生物法难以有效降解高浓度 TMAH 废水^[3]。吸附、电渗析等物理法,面临着回收困难和产生二次污染等问题^[4],难以实现 TMAH 的高效、彻底去除。

为解决 TMAH 降解难题,基于生成强氧化性自由基的高级氧化技术(advanced oxidation processes,

AOPs)被广泛研究^[5],其中,臭氧氧化凭借强氧化性($E^0 = 2.07$ V)和无二次污染等优点备受关注^[6]。然而,臭氧在水中溶解度低、半衰期短以及矿化能力不足等问题严重限制处理有机污染物效率^[7]。Wang 等^[8]研究表明,单独臭氧处理 50 mg/L TMAH 废水,120 min 时降解率仅为 70.9%,在后续 90 min 仅降解 5.1 mg/L 的 TMAH 废水,反应效率显著降低。为克服臭氧氧化的局限性,引入包括过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS)的过硫酸盐(PS),构建臭氧/过硫酸盐(O₃/PS)协同体系成为研究热点。该体系能活化 PS 产生强氧化性的硫酸根自由基(SO₄⁻·, $E^0 = 2.5 \sim 3.1$ V)和羟基自由基(·OH, $E^0 = 2.8$ V),同时可能产生其他活性氧物种,从而提高

收稿日期:2025-12-12;修回日期:2026-07-26

作者简介:张立成(1972-),男,博士,教授,研究方向为污水处理,zlclicheng@sina.com;张宇婷(2000-),女,硕士生,研究方向为污水处理,通讯

联系人,z1924930774@163.com。

对有机污染物降解效率^[9]。Jung 等^[10]研究表明,相同反应条件下 O₃/PMS 体系降解 TMAH 的速率常数可达单独臭氧体系的 14.4 倍。

目前,提高 O₃/PS 体系效率的研究多聚焦于开发非均相催化剂。Li 等^[11]研究 CoFe₂O₄@BC 催化剂在催化 O₃/PDS 降解双酚 A 时表现出优异的活性和稳定性。然而非均相催化剂催化 O₃/PDS 体系处理电子工业 TMAH 废水的研究相对匮乏。本研究提出制备双金属 Fe-Co 负载 γ -Al₂O₃ 催化剂(Fe-Co/ γ -Al₂O₃),通过强化金属间的协同效应及提高活性组分在 γ -Al₂O₃ 载体上的分散性,实现对 O₃/PDS 体系的高效催化,进而加快 TMAH 降解速率。

1 材料和方法

1.1 试验方法

试验装置如图 1 所示。反应器主体为玻璃反应柱,直径 8.5 cm,高度 40 cm。臭氧发生器的臭氧产量 5 g/h,经硅胶软管通入反应器底部,并通过微孔曝气盘分散,气体流量由流量计控制。反应过程中,反应器置于磁力搅拌器上持续搅拌,确保溶液混合均匀。反应器逸出的臭氧通过装有 20% KI 溶液的尾气吸收瓶进行处理。反应时间为 90 min,每隔 15 min 取样,水样经 0.22 μ m 滤膜过滤后,各取 1 mL 置于试管中,并立即加入 50 μ L 0.1 mol/L Na₂S₂O₃ 淬灭残留臭氧。

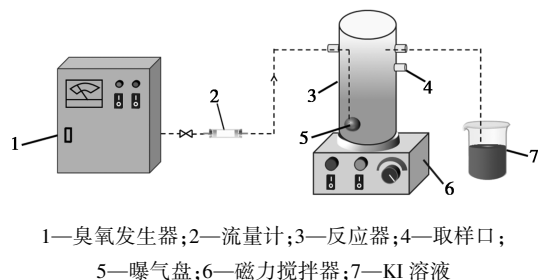


图 1 反应装置图

1.2 试验试剂与仪器

25% TMAH 溶液(C₄H₁₃NO)、中性 γ -Al₂O₃、六水硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、九水硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、过硫酸钠(Na₂S₂O₈)、叔丁醇(C₄H₁₀O)、对苯醌(C₆H₄O₂)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、甲醇(CH₄O),以上药品和化学试剂均为分析纯。

臭氧发生器(HY-004-5A)、超声波清洗仪(Kq-50b 型)、紫外分光光度计(UV-6000)、pH 计(pH-100)、恒温磁力搅拌器(MS-H-Pro+)、电热鼓

风干燥箱(101-00A)、电子天平(PTX-FA120)、马弗炉(SX2-12-10G)。

1.3 催化剂制备

将 3.62 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 与 2.47 g Co(NO₃)₂·6H₂O 溶于 100 mL 去离子水,配成混合盐溶液;加入 10 g γ -Al₂O₃ 超声 30 min 分散,磁力搅拌 2 h 混匀后静置 12 h 使金属充分负载于载体。随后在 60℃ 鼓风烘箱干燥 12 h,再于 100℃ 干燥 6 h,干燥后样品研磨过 80 目筛,得粒度均匀粉末。最后将筛后粉末置于马弗炉,以 2℃/min 升温至 500℃ 煅烧 4 h,自然冷却至室温后取出,得到 Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂。

1.4 催化剂表征方法

扫描电子显微镜(SEM)用于分析催化剂的微观形貌和表面结构;X 射线衍射仪(XRD)用于研究催化剂的物相组成、晶体结构及结晶度,扫描范围为 $2\theta=10\sim80^\circ$,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$;X 射线光电子能谱(XPS)用于检测催化剂表面元素的化学状态和相对含量;全自动比表面积与孔隙率分析仪(BET)用于测定氮气物理吸附-脱附等温线以及催化剂的比表面积、孔容以及孔径分布。

1.5 分析方法

根据 Kim 等^[4]研究,TMAH 的降解遵循去甲基化路径,依次生成三甲胺(TMA)、二甲胺(DMA)和甲胺(MMA),最终矿化为氨氮(NH₄⁺-N),进一步氧化为硝态氮(NO₃⁻-N)。因此,反应体系中残留的有机氮主要包括未降解的 TMAH 及降解中间产物,如 TMA、DMA、MMA 等。为评估试验 TMAH 中有机氮转化为无机氮的效率,定义 TMAH 无机化率(P_{TMAH})为反应过程中生成的 NH₄⁺-N 与 NO₃⁻-N 总量占初始 TMAH 废水中总氮(以 N 元素计)的比值,计算公式如式(1)所示。

$$P_{\text{TMAH}} = [(C_{t\text{氨氮}} + C_{t\text{硝态氮}})/C_{\text{TN}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中: P_{TMAH} 为 TMAH 无机化率,%; $C_{t\text{氨氮}}$ 为 t 时刻氨氮的浓度,mg/L; $C_{t\text{硝态氮}}$ 为 t 时刻硝态氮的浓度,mg/L; C_{TN} 为初始时刻 TMAH 中 N 元素的量,mg/L。

2 催化剂表征

2.1 SEM 分析

在 1 μ m 尺度下, γ -Al₂O₃ 载体呈现出多孔结构,如图 2(a)所示。孔道分布均匀,结构完整且无明显缺陷;负载 Fe-Co 后,载体整体形貌未被改变,表面可见弥散分布的亮点,如图 2(c)所示。在 100 nm 的高倍尺度下进一步观察可见, γ -Al₂O₃ 由片状单

元堆叠形成的介孔,如图2(b)所示;而Fe-Co/ γ - Al_2O_3 中的亮点对应为粒径约20~50 nm的颗粒,如图2(d)所示,且与载体之间存在显著的明暗对比,优先分布于载体孔道边缘及交界处。分布特征有利于反应物传质和活性位点暴露,为后续催化反应提供了良好的结构基础。

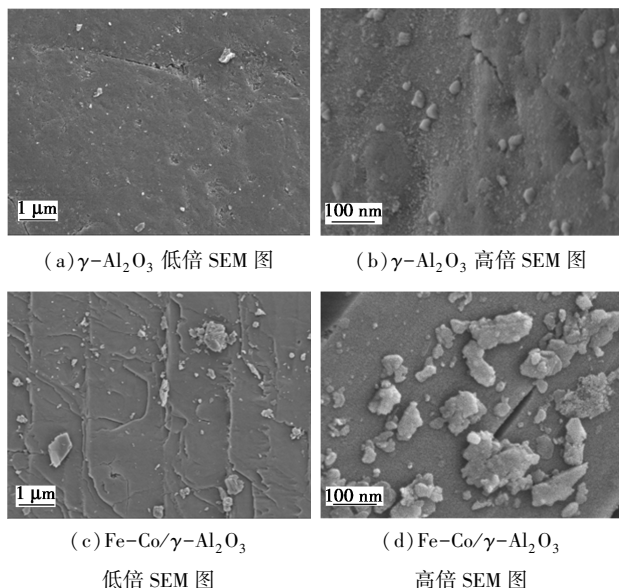
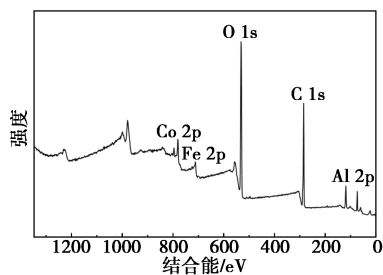


图2 γ - Al_2O_3 和 Fe-Co/ γ - Al_2O_3 的 SEM 图

2.2 XPS 分析

从图3(a)的全谱中可观察到5个特征峰,分别为Al 2p、O 1s、Co 2p、Fe 2p和C 1s,其中,C 1s来源于测试环境中的碳污染,被用作结合能校准参考,可排除催化剂本身含碳组分的可能性。

图3(b)的Co 2p精细谱显示,结合能为779.6 eV和794.8 eV的特征峰分别对应于Co 2p_{3/2}和Co 2p_{1/2}的主峰,卫星峰分别位于785.9 eV和802.5 eV。主峰与卫星峰的特定结合能位置及特征峰形表明,Co元素仅以+2价态存在^[12]。在图3(c)的Fe 2p精细谱中,结合能为710.8 eV和724.6 eV的主峰分别对应于Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2},位于719.1 eV处的明显卫星峰为Fe³⁺的典型特征。在709.5 eV附近未观察到Fe²⁺特征峰,说明铁元素以+3价态存在^[13]。



(a) 全谱图

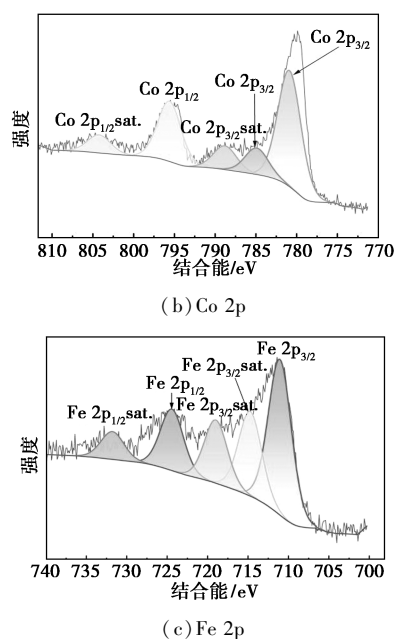
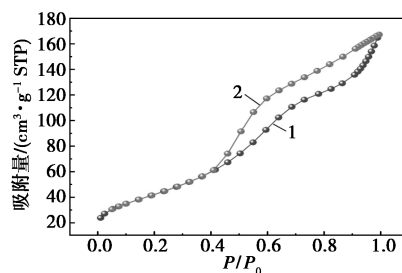


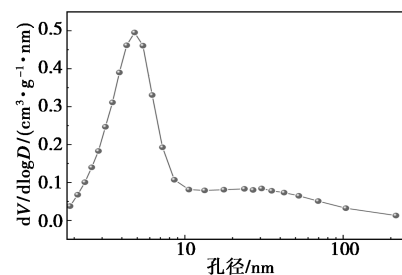
图3 Fe-Co/ γ - Al_2O_3 的 XPS 谱图

2.3 BET 分析

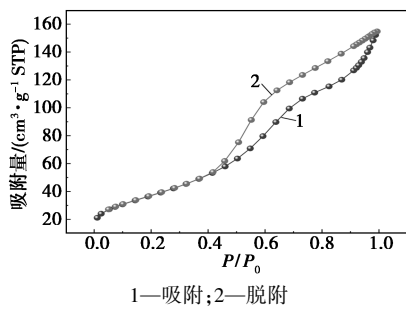
通过N₂物理吸附-脱附测试对 γ - Al_2O_3 载体及Fe-Co/ γ - Al_2O_3 催化剂进行了孔结构表征。 γ - Al_2O_3 载体表现出IV型吸附等温线特征,并在相对压力 $P/P_0=0.4\sim 0.8$ 区间内呈现类似于H1型的滞后环,如图4(a)、(b)所示,表明其具有孔径分布集中且较为均匀的介孔结构。负载Fe-Co后,Fe-Co/ γ - Al_2O_3 的等温线形状与滞后环类型未发生明显改变,介孔结构框架得以保持,如图4(c)、(d)所示。比表面积和微孔体积的下降证实活性组分已成功负载并可能修饰了孔道内部表面。由表1可知,负载



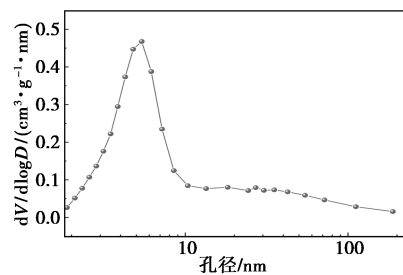
1—吸附;2—脱附
(a) γ - Al_2O_3 的 N₂ 吸附-脱附等温线



(b) γ - Al_2O_3 孔径分布曲线



(c) Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温线



(d) Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 孔径分布曲线

图 4 γ -Al₂O₃ 和 Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 的 BET 图

表 1 催化剂的比表面积、微孔面积、微孔体积、平均孔径参数

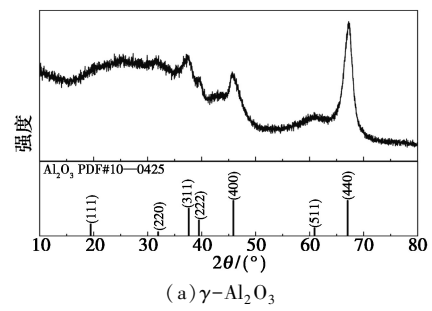
孔结构参数	γ -Al ₂ O ₃	Fe-Co/ γ -Al ₂ O ₃
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	153.32	134.51
微孔面积/(m ² ·g ⁻¹)	24.88	15.48
微孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.26	0.24
平均孔径/nm	6.75	7.12

Fe-Co 后 γ -Al₂O₃ 的孔结构参数发生变化,比表面积由 153.3 m²/g 减小为 134.5 m²/g,微孔面积下降,平均孔径则从 6.75 nm 略微增大至 7.12 nm。结果证实 Fe-Co 已成功负载至 γ -Al₂O₃,可能堵塞了部分微孔。

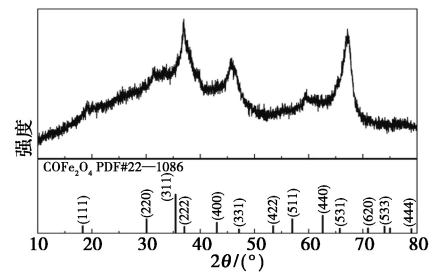
2.4 XRD 分析

如图 5(a) 所示, γ -Al₂O₃ 载体在 $2\theta = 37.48^\circ$ 、 45.66° 和 67.26° 处显示出典型衍射峰,所有峰位均与 γ -Al₂O₃ 标准卡片 (PDF#10—0425) 匹配且无杂峰,表明具有高相纯度。

如图 5(b) 所示,Fe-Co 负载后 (Fe-Co/ γ -Al₂O₃),在 33.46° 和 59.34° 处出现新衍射峰,该峰归属于尖晶石 CoFe₂O₄ (PDF#22—1086),证实 Fe-Co 以尖晶石相形式成功负载^[14]。同时载体主峰发生变化, 45.66° 峰宽化, 67.26° 峰强度显著降低。这证实 Fe-Co 不仅负载于表面,部分可能渗透或与 γ -Al₂O₃ 表层晶格相互作用,诱导局部晶格畸变,导致峰形变化。但 γ -Al₂O₃ 的主体衍射特征峰仍清晰可辨,证明整体晶体结构在修饰后保持稳定。



(a) γ -Al₂O₃



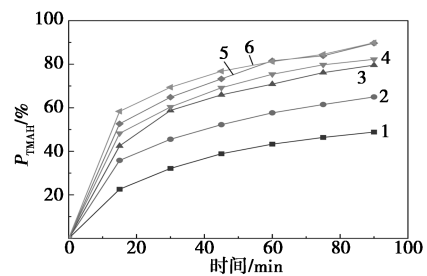
(b) Fe-Co/ γ -Al₂O₃

图 5 γ -Al₂O₃ 和 Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 的 XRD 谱图

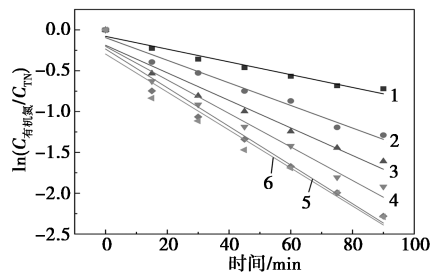
3 结果与讨论

3.1 臭氧流量

初始反应条件为 pH=7、Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 投加量 1 g/L、PDS 浓度 20 mmol/L、TMAH 浓度 200 mg/L,研究不同臭氧流量对 TMAH 降解效果的影响,结果如图 6 所示。



(a) 臭氧流量对 TMAH 降解效果影响

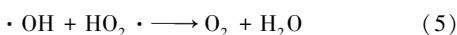
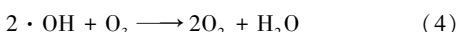
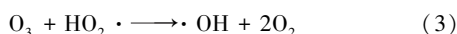
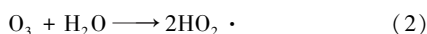


(b) 臭氧流量对 TMAH 降解的一级动力学

- 1—1 L/min, $k_{\text{obs}} = 0.00782 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.963$;
- 2—2 L/min, $k_{\text{obs}} = 0.01383 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.977$;
- 3—3 L/min, $k_{\text{obs}} = 0.01687 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.962$;
- 4—4 L/min, $k_{\text{obs}} = 0.02053 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.967$;
- 5—5 L/min, $k_{\text{obs}} = 0.02368 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.971$;
- 6—6 L/min, $k_{\text{obs}} = 0.02326 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.953$

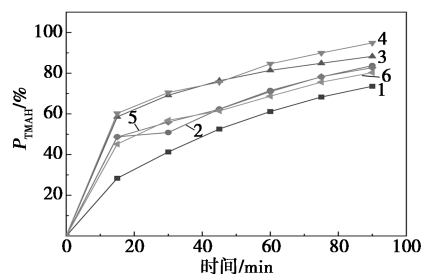
图 6 臭氧流量对 TMAH 降解效果的影响

由图 6 可知,反应前 15 min 随着臭氧流量从 1 L/min 增加至 6 L/min,TMAH 无机化率从 22.58% 提升至 58.34%,反应速率常数 k_{obs} 从 0.00782 min^{-1} 增加至 0.02326 min^{-1} ,说明提高臭氧浓度促进了 $\cdot\text{OH}$ 的生成,如式(2)、(3)所示^[15],从而显著加快了 TMAH 的降解速率。降解速率在臭氧流量为 5 L/min 时达到最高值,流量增至 6 L/min 时反而下降,表明过量臭氧与 $\cdot\text{OH}$ 发生淬灭反应,如式(4)、(5)所示^[16],对 TMAH 降解产生抑制作用。Ji 等^[17]在处理抗生素废水时发现,臭氧流量为 0.25 L/min 时降解率最高,继续增加流量反而导致降解率下降。因此,综合考虑 TMAH 降解效率与经济性,后续选择臭氧流量为 5 L/min 进行试验。

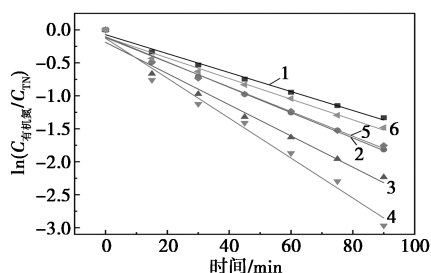


3.2 PDS 浓度

初始反应条件为 pH=7、Fe-Co/ γ - Al_2O_3 投加量 1 g/L、臭氧流量 5 L/min、TMAH 浓度 200 mg/L,研究不同 PDS 浓度对 TMAH 降解效果的影响,结果如图 7 所示。



(a) PDS 浓度对 TMAH 降解效果影响

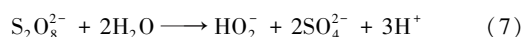
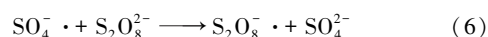


(b) PDS 浓度对 TMAH 降解的一级动力学

- 1—10 mmol/L, $k_{\text{obs}} = 0.01437 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.992$;
 2—15 mmol/L, $k_{\text{obs}} = 0.01918 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.991$;
 3—20 mmol/L, $k_{\text{obs}} = 0.02367 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.981$;
 4—25 mmol/L, $k_{\text{obs}} = 0.03029 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.984$;
 5—30 mmol/L, $k_{\text{obs}} = 0.01867 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.987$;
 6—40 mmol/L, $k_{\text{obs}} = 0.01566 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.984$

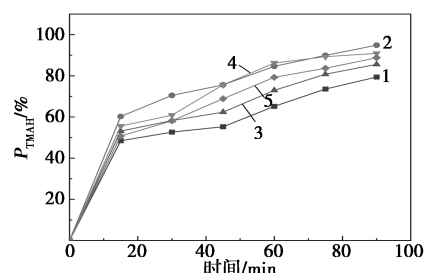
图 7 PDS 浓度对 TMAH 降解效果的影响

由图 7 可知,当 PDS 浓度从 10 mmol/L 增至 25 mmol/L 时, k_{obs} 由 0.01437 min^{-1} 提升至 0.03029 min^{-1} ,反应 90 min 后无机化率从 73.59% 升至 94.86%,归因于随着 PDS 浓度增加生成更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,加快 TMAH 降解速率。当 PDS 超量投加 25 mmol/L 时, k_{obs} 骤降至 0.01566 min^{-1} ,无机化率衰退为 80.27%,主要原因是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 被过量 PDS 淬灭生成氧化能力较弱的 SO_4^{2-} ,如式(6)所示;PDS 竞争占据催化剂表面活性位点,削弱催化臭氧产生 $\cdot\text{OH}$;PDS 水解,反应如式(7)所示,导致 pH 下降,影响自由基的生成路径与反应效率^[18]。因此, PDS 浓度为 25 mmol/L 时反应效果最佳,超过该浓度时协同效应显著减弱。

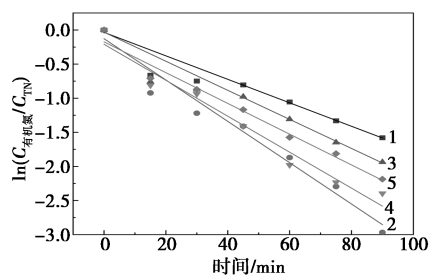


3.3 催化剂负载

初始反应条件为 pH=7、Fe-Co/ γ - Al_2O_3 投加量 1 g/L、臭氧流量 5 L/min、PDS 浓度为 25 mmol/L、TMAH 浓度 200 mg/L,研究不同催化剂负载对 TMAH 降解效果的影响,结果如图 8 所示。



(a) 催化剂负载对 TMAH 降解效果影响



(b) 催化剂负载对 TMAH 降解的一级动力学

- 1—5%, Fe:Co=1:1, $k_{\text{obs}} = 0.01721 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.998$;
 2—10%, Fe:Co=1:1, $k_{\text{obs}} = 0.03029 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.984$;
 3—15%, Fe:Co=1:1, $k_{\text{obs}} = 0.02131 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.998$;
 4—10%, Fe:Co=1:2, $k_{\text{obs}} = 0.02637 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.964$;
 5—10%, Fe:Co=2:1, $k_{\text{obs}} = 0.02255 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.977$

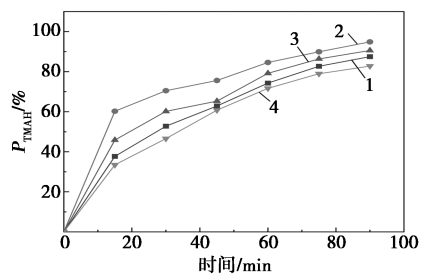
图 8 催化剂负载对 TMAH 降解效果的影响

由图 8 可知,当 Fe/Co 固定为 1:1 时,反应速率常数随负载量增加呈先升后降的趋势。当负载量为

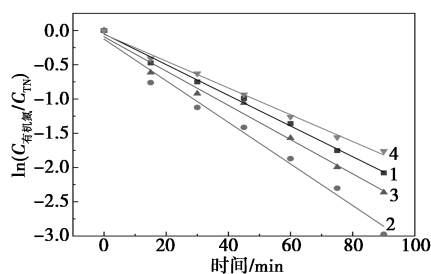
5%时,活性位点不足导致反应速率降低;负载量为10%时, k_{obs} 值最大为0.030 29 min⁻¹;负载量增加至15%时,由于金属团聚和孔道堵塞等问题,传质效率下降。固定10%负载量下,当比例调整为1:2时,Co占比提升增强PDS活化能力^[19],但Fe减少削弱臭氧催化活性^[20];而Fe/Co=2:1时,Fe过量抑制Co活性中心,降低PDS活化效率。上述结果表明,10%负载量下Fe/Co=1:1时,金属位点充分暴露且比例均衡,实现TMAH高效降解。

3.4 催化剂投加量

初始反应条件为 pH=7、臭氧流量 5 L/min、PDS 浓度为 25 mmol/L、TMAH 浓度 200 mg/L,研究不同 Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 投加量对 TMAH 降解效果的影响,结果如图 9 所示。



(a) 催化剂投加量对 TMAH 降解效果影响



(b) 催化剂投加量对 TMAH 降解的一级动力学

- 1—0.5 g/L, $k_{\text{obs}} = 0.022\ 39\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0.995$;
- 2—1 g/L, $k_{\text{obs}} = 0.030\ 29\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0.984$;
- 3—1.5 g/L, $k_{\text{obs}} = 0.025\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0.984$;
- 4—2 g/L, $k_{\text{obs}} = 0.019\ 56\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0.995$

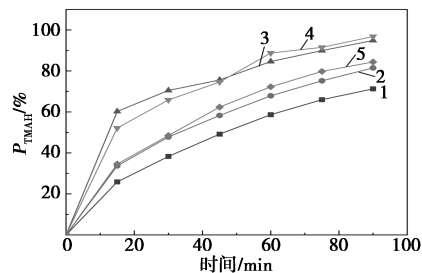
图 9 Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 投加量对 TMAH 降解效果的影响

由图 9 可知,随着催化剂投加量从 0.5 g/L 增加至 1 g/L, TMAH 的无机化率显著提高。反应 15 min 后,无机化率从 48.47% 上升至 60.27%, k_{obs} 也从 0.022 39 min⁻¹ 增加到 0.030 29 min⁻¹。归因于催化剂投加量增加提供了更多活性位点,从而强化了 O₃/PDS 协同体系的催化效率。然而,当投加量超过 1 g/L 时无机化率下降,主要是催化剂过量导致颗粒团聚,比表面积减小,同时阻碍臭氧的传质过

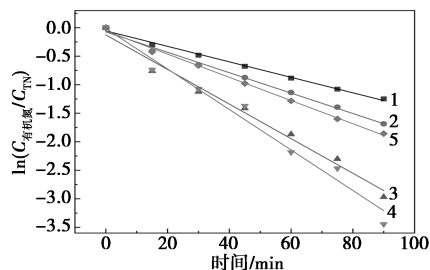
程降低了反应效率^[21]。因此,后续选择催化剂投加量为 1 g/L 进行试验。

3.5 pH

初始反应条件为 Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 投加量 1 g/L、臭氧流量 5 L/min、PDS 浓度为 25 mmol/L、TMAH 浓度 200 mg/L,研究不同 pH 对 TMAH 降解效果的影响,结果如图 10 所示。



(a) pH 对 TMAH 降解效果影响

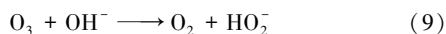


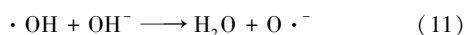
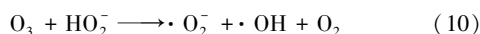
(b) pH 对 TMAH 降解的一级动力学

- 1—pH=3, $k_{\text{obs}} = 0.013\ 58\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0.994$;
- 2—pH=5, $k_{\text{obs}} = 0.017\ 89\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0.993$;
- 3—pH=7, $k_{\text{obs}} = 0.030\ 29\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0.984$;
- 4—pH=9, $k_{\text{obs}} = 0.035\ 49\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0.975$;
- 5—pH=12, $k_{\text{obs}} = 0.020\ 34\ \text{min}^{-1}$, $R^2 = 0.996$

图 10 pH 对 TMAH 降解效果的影响

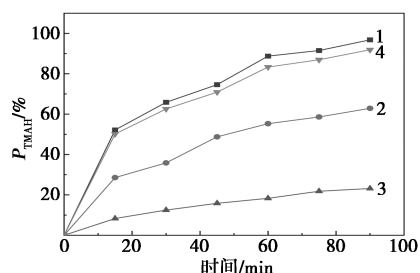
由图 10 可知,在中性至弱碱性环境 pH=7~9 的条件下, TMAH 降解效果最优,反应 90 min 后无机化率分别达到 94.86% 和 96.81%,表明此 pH 范围有利于催化 O₃/PDS 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而高效降解 TMAH。相比之下, pH=3 效率最低,反应 90 min 后无机化率为 71.29%,主要归因于高浓度 H⁺ 质子化抑制催化剂表面活性位点,且淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,如式(8)所示,削弱自由基链式反应^[22]。强碱条件下 pH=12 虽优于酸性环境,但效率仍低于中性 pH,因过量 OH⁻ 引发臭氧无效分解,如式(9)~(11)所示^[23],生成的超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)氧化电位较低($E^0 = 1.05\ \text{V}$),难以有效矿化有机污染物。因此,后续试验将 pH 调节至 9 以取得最佳效果。



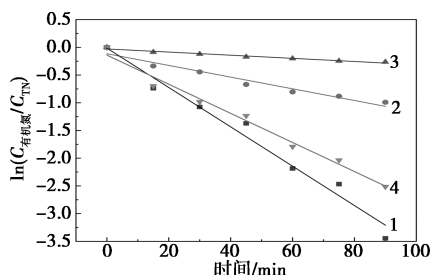


3.6 自由基淬灭

在 TMAH 初始浓度为 200 mg/L、pH 为 9、臭氧流量 5 L/min、PDS 浓度为 25 mmol/L 以及 Fe-Co/ γ - Al_2O_3 投加量 1 g/L 的条件下,分别加入活性自由基淬灭剂叔丁醇(TBA)、甲醇(MeOH)以及对苯醌(p-BQ),探究 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 对 TMAH 降解效果的影响,如图 11 所示。



(a) 淬灭剂对 TMAH 的降解效果影响



(b) 淬灭剂对 TMAH 降解的一级动力学

- 1—无淬灭剂, $k_{\text{obs}} = 0.03549 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.975$;
2—TBA, $k_{\text{obs}} = 0.01054 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.955$;
3—MeOH, $k_{\text{obs}} = 0.00283 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.964$;
4—p-BQ, $k_{\text{obs}} = 0.02625 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.985$

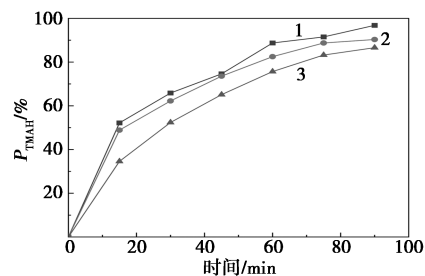
图 11 淬灭剂对 TMAH 降解效果的影响

由图 11 可知,无淬灭剂条件下,90 min 内无机化率达 96.81%;加入 TBA 淬灭 $\cdot\text{OH}$ 后,无机化率降至 62.89%;加入 MeOH 同时淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 后,无机化率降至 23.15%,证实 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起主导作用;加入 p-BQ 淬灭 $\cdot\text{O}_2^-$ 仅起微小抑制作用。由此表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是 TMAH 矿化的主要活性物种,高氧化电位可有效断裂 TMAH 的 C—N 键^[24], $\cdot\text{OH}$ 起辅助作用,实现逐步去甲基化^[25],二者通过协同反应增强氧化能力。

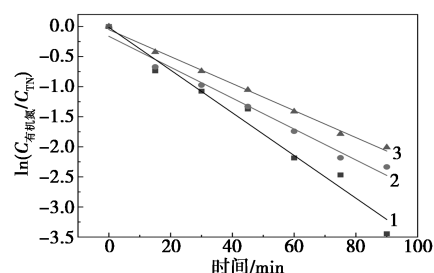
3.7 催化剂重复使用次数

为探究催化剂 Fe-Co/ γ - Al_2O_3 的稳定性,在相同条件下完成 5 次循环试验,每完成一次试验,通过抽滤收集 Fe-Co/ γ - Al_2O_3 ,经 0.5 mol/L HCl 浸泡 30 min 后用去离子水反复清洗,置于烘箱中 105℃

烘干,再进入下一次试验,试验结果如图 12 所示。



(a) 重复使用次数对 TMAH 的降解效果影响



(b) 重复使用次数对 TMAH 降解的一级动力学

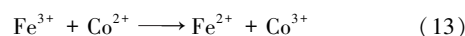
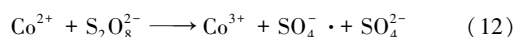
- 1—无重复, $k_{\text{obs}} = 0.01461 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.975$;
2—重复 3 次, $k_{\text{obs}} = 0.02257 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.982$;
3—重复 5 次, $k_{\text{obs}} = 0.02243 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.996$

图 12 催化剂重复使用次数对 TMAH 降解效果

由图 12 可知,催化剂的活性随着重复使用次数的增加而缓慢降低。催化剂第 3 次重复使用时,90 min 后 TMAH 无机化率为 87.53%。催化剂经过 5 次重复使用后,TMAH 无机化率略有下降,但能保持在 85.59%。因此 Fe-Co/ γ - Al_2O_3 在催化 O_3 /PDS 体系中具有良好的稳定性。

3.8 Fe-Co/ γ - Al_2O_3 催化 O_3 /PDS 降解 TMAH 机理

基于上述研究,Fe-Co/ γ - Al_2O_3 催化 O_3 /PDS 降解 TMAH 的机理,如图 13 所示。首先,PDS 和 O_3 被吸附到催化剂表面, γ - Al_2O_3 载体不仅提供了高分散的活性位点,表面也可能促进了反应物的富集与传质。核心反应机制是双金属 Fe-Co 协同作用, Co^{2+} 作为活化 PDS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的关键活性位点,如式(12)所示^[19]。 Fe^{3+} 除可辅助活化 PDS 外,还可与 Co^{2+} 发生电子转移生成 Co^{3+} ,如式(13)所示^[26],从而构建催化循环。生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,共同攻击 TMAH 分子,通过 C—N 键断裂和逐步去甲基化路径,生成 TMA、DMA 和 MMA,最终降解为氨氮和硝态氮^[24-25]。此外,臭氧在催化剂表面直接分解产生其他活性氧物种如 $\cdot\text{O}_2^-$,共同降解 TMAH。



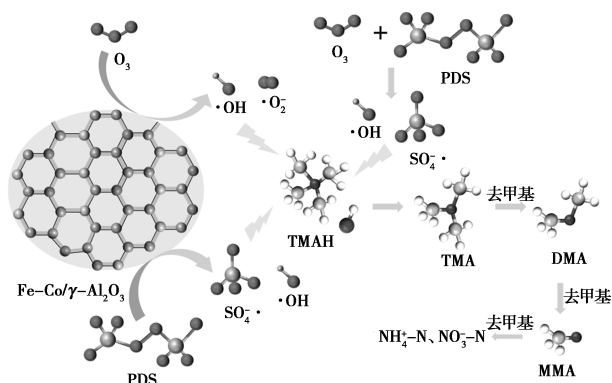


图 13 Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 催化 O₃/PDS 降解 TMAH 机理图

4 结论

(1) Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 Fe-Co 以尖晶石相 CoFe₂O₄ 负载至 γ -Al₂O₃, Co²⁺、Fe³⁺ 价态分布优化, 为催化活性提供了良好结构基础。

(2) pH 7~9 利于自由基生成, 在 pH=9、臭氧流量 5 L/min、PDS 浓度 25 mmol/L、Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 投加量 1 g/L、TMAH 浓度 200 mg/L 条件下, 90 min 时无机化率为 96.81%。

(3) SO₄·- 是降解 TMAH 的主要活性物种, 通过 C—N 键断裂实现高效降解, ·OH 辅助去甲基化, 二者协同提升降解效率。

(4) 催化剂 Fe-Co/ γ -Al₂O₃ 经 5 次循环使用, TMAH 无机化率仍保持在 85% 以上, 在催化 O₃/PDS 体系降解 TMAH 中具备应用潜力。

参考文献

- [1] Innocenzi V, Zueva S B, Ippolito N M, *et al.* A review of the existing and emerging technologies for wastewaters containing tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) and waste management systems in micro-chip microelectronic industries[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135913.
- [2] Zhang Z W, Wu Y H, Xiao Z Y, *et al.* Treatment technologies and mechanisms for tetramethylammonium hydroxide (TMAH) wastewater from micro-electronic industry: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 194: 106999.
- [3] Coenen J, Martin A, Dahl O, *et al.* Experimental investigation and techno-economic analysis of tetramethylammonium hydroxide removal from wastewater in nano-electronics manufacturing via membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 283–293.
- [4] Kim T K, Lee D, Lee C, *et al.* Degradation of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) during UV-LED/H₂O₂ reaction: Degassing effect, radical contribution, and degradation mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129781.
- [5] Dong C, Fang W, Yi Q, *et al.* A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136205.
- [6] Dai M, Niu Q, Wu S, *et al.* Hydroxyl radicals in ozone-based advanced oxidation of organic contaminants: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2024, 22(6): 3059–3106.
- [7] Dhamorikar R S, Lade V G, Kewalramani P V, *et al.* Review on integrated advanced oxidation processes for water and wastewater treatment [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 138: 104–122.
- [8] Wang C, Lin C K. Degradation of tetramethylammonium hydroxide through the coupling of ozonation with other advanced oxidation processes [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2020, 42(5): 439–449.
- [9] Zhang W, Zhu L, Yang X, *et al.* Targeted regulation of digestate de-waterability by the ozone/persulfate oxidation process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 354: 120332.
- [10] Jung H, Jang D, Jung J, *et al.* Application of an ozone-activated peroxymonosulfate process to effectively degrade tetramethylammonium hydroxide (TMAH) in semiconductor wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 67: 106141.
- [11] Li S, Wu Y, Zheng Y, *et al.* Free-radical and surface electron transfer dominated bisphenol A degradation in system of ozone and peroxydisulfate co-activated by CoFe₂O₄-biochar [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 147887.
- [12] Zhao X, Pattengale B, Fan D, *et al.* Mixed-node metal-organic frameworks as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2520–2526.
- [13] Tang J, Wang J. Metal organic framework with coordinatively unsaturated sites as efficient Fenton-like catalyst for enhanced degradation of sulfamethazine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(9): 5367–5377.
- [14] Liu D, Chen D, Hao Z, *et al.* Efficient degradation of Rhodamine B in water by CoFe₂O₄/H₂O₂ and CoFe₂O₄/PMS systems: A comparative study [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135935.
- [15] Kaswan V, Kaur H. A comparative study of advanced oxidation processes for wastewater treatment [J]. *Water Practice & Technology*, 2023, 18(5): 1233–1254.
- [16] Sumardiono S, Jos B, Pudjihastuti I, *et al.* Physicochemical properties of sago ozone oxidation: The effect of reaction time, acidity, and concentration of starch [J]. *Foods*, 2021, 10(6): 1309.
- [17] Ji Y, Pan Z, Yuan D, *et al.* Advanced treatment of the antibiotic production wastewater by ozone/zero-valent iron process [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2018, 46(3): 1700666.
- [18] Anjorin E O, Alfred M O, Sotunde B, *et al.* Overview of the mechanism of degradation of pharmaceuticals by persulfate/peroxysulfate catalysts [J]. *ChemBioEng Reviews*, 2024, 11(4): e202300079.
- [19] Li W, Yao B, Zheng Y, *et al.* Efficient degradation of chlortetracycline by graphene supported cobalt oxide activated peroxydisulfate: performances and mechanisms [J]. *Processes*, 2023, 11(5): 1381.
- [20] Li X, Chen W, Ma L, *et al.* Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 336–343.
- [21] Nakhate P H, Gadipelly C R, Joshi N T, *et al.* Engineering aspects of catalytic ozonation for purification of real textile industry wastewater at the pilot scale [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 69: 77–89.

(下转第 158 页)

后,可以观察到1-茛酮-2,6-二甲基肼转化率和2,6-二甲基-1-氨基茛满的选择性基本趋于稳定,在48 h内无明显下降趋势。在催化剂连续运行48 h后出现5%的原料剩余,并随着运行时间的增加原料剩余逐渐增多,此时停止泵入反应液。保持体系温度和流量参数不变,泵入30% KOH溶液清洗催化剂8 h,之后继续泵入反应液并及时取样分析。第1次碱洗完毕继续运行48 h后,出现5%的原料剩余,此时进行第2次碱洗。第2次碱洗后,催化效果变差。催化剂总运行时间为加氢反应运行的时间,碱洗时间不计入。由此表明,本文制备的催化剂最佳运行时长为98 h,稳定性良好,具备工业化生产潜能。

3 结论

采用喷涂法制备了一种镍网催化剂,在催化1-茛酮-2,6-二甲基肼加氢反应中,具有良好的催化性能;使用连续流反应器对镍网加氢反应的影响因素进行了研究,实验结果表明:在反应温度为70℃、氢气压力为1.5 MPa、WHSV为0.5 h⁻¹的条件下,1-茛酮-2,6-二甲基肼的转化率达到99.8%,2,6-二甲基-1-氨基茛满的选择性达99.6%,催化剂最佳运行时长为98 h。

参考文献

- [1] 刘长令.世界农药大全:除草剂卷,第2版[M].北京:化学工业出版社,2022:321-323.
- [2] Jeschke P. Progress of modern agricultural chemistry and future prospects[J]. Pest Management Science, 2016, 72(3): 433-455.
- [3] 张秀兰,李正名.纤维素生物合成抑制剂(CBI)类除草剂研究进展[J].世界农药,2013,35(2):10-15.
- [4] 刘长令,杨吉春.现代农药手册[M].北京:化学工业出版社,2017:1369.
- [5] 申雁.新型除草剂茛嗪氟草胺的合成综述[J].安徽化工,2021,47(2):4-7.
- [6] 张侠.新型除草剂茛嗪氟草胺的研发历程[J].安徽化工,2020,46(3):6-9.
- [7] Fernández R, Ros A, Magriz A, *et al.* Enantioselective synthesis of cis- α -substituted cycloalkanols and trans-cycloalkyl amines thereof[J]. Tetrahedron, 2007, 63(29): 6755-6763.
- [8] 吴鑫,王金山,张科,等.除草剂茛嗪氟草胺的合成[J].农药,2025,64(5):328-331.
- [9] 中国科学院大连化学物理研究所.一种手性茛胺的合成方法:CN 202311009469.7[P].2025-02-18.
- [10] Ma G Z, Xu Z Q, Zhang P F, *et al.* A novel synthesis of rasagiline via a chemoenzymatic dynamic kinetic resolution[J]. Organic Process Research & Development, 2014, 18(10): 1169-1174.
- [11] 上海朴颐化学科技有限公司.一种(1R,2S)-2,6-二甲基-1-胺基茛满的制备方法:CN 201710298389.6[P].2023-01-20.
- [12] Irfan M, Glasnov T N, Kappe C O. Heterogeneous catalytic hydrogenation reactions in continuous-flow reactors[J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(3): 300-316.
- [13] Oyama H, Naito T, Kobayashi S. Continuous flow hydrogenation using polysilane-supported palladium/alumina hybrid catalysts[J]. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2011, 7(1): 735-739.
- [14] 屈建海,陈亚春.废雷尼镍催化剂无害化处理研究[J].河南化工,2024,41(7):17-18,23.
- [15] 密思怡,马隆龙,刘建国.连续流选择性加氢技术研究进展[J].有机化学,2024,44(5):1445-1457.
- [16] Kulkarni A A, Kalyani V S, Joshi R A, *et al.* Continuous flow nitration of benzaldehyde[J]. Organic Process Research and Development, 2009, 13(5): 999-1002.
- [17] Huang W Y, Liu H C, Alayoglu P, *et al.* Highly active heterogeneous palladium nanoparticle catalysts for homogeneous electrophilic reactions in solution and the utilization of a continuous flow reactor[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(47): 16771-16773.
- [18] García B, Montaña M, Gonzalez M A, *et al.* Valorization of hemicellulosic sugars to sugar alcohols by Raney nickel mediated hydrogen transfer[J]. Catalysis Today, 2024, 430: 114547.
- [19] Huang W, Gan Z, Mei M, *et al.* Synergy of oxygen vacancies and Ni⁰ species to promote the coke-resistance of Ni/Nd₂Zr₂O₇ catalyst for dry reforming of methane[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 523: 168481.
- [20] Çetina M B, Top T, Yurderi M, *et al.* Tungsten(VI) oxide-supported nickel/silver nanoparticles for photocatalytic hydrogen evolution from ammonia-borane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 72: 60-73.
- [21] 吴指南.基本有机化工工艺学[M].第2版.北京:化学工业出版社,1990:145-151.
- [22] 李雪军,张耀达.化工工艺中的催化剂选择与性能研究[J].现代工程项目管理,2025,4(2):109-111. ■
- [23] Zhou Z, Liu X, Sun K, *et al.* Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 836-851.
- [24] Koundle P, Nirmalkar N, Momotko M, *et al.* Tetracycline degradation for wastewater treatment based on ozone nanobubbles advanced oxidation processes (AOPs)-Focus on nanobubbles formation, degradation kinetics, mechanism and effects of water composition[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 501: 156236.
- [25] Wang C W, Liang C. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 472-478.
- [26] Kim S, Choi W. Kinetics and mechanisms of photocatalytic degradation of (CH₃)_nNH_{4-n}⁺ (0 ≤ n ≤ 4) in TiO₂ suspension: The role of OH radicals[J]. Environmental science & technology, 2002, 36(9): 2019-2025.
- [27] Gong L, Chng X Y E, Du Y, *et al.* Enhanced catalysis of the electrochemical oxygen evolution reaction by iron(III) ions adsorbed on amorphous cobalt oxide[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(2): 807-814. ■

(上接第153页)