

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201902009



牛粪炭@Fe₃O₄ 催化臭氧处理 煤气化废水的特性实验

侯森, 马翠, 贾胜勇, 何争光

(郑州大学 水利与环境学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用催化臭氧氧化工艺处理煤气化废水生化出水, 以廉价牛粪为原料制作生物活性炭, 通过共沉淀法制得磁性催化剂牛粪炭@Fe₃O₄, 并研究 pH 值、臭氧及催化剂投加量对催化效果的影响. 实验结果表明: 在臭氧体积流量为 0.6 L · min⁻¹, 质量浓度为 4.45 mg · L⁻¹, 催化剂投加量为 2 g · L⁻¹, 初始 pH 值为 7.2 的条件下, 化学需氧量(COD), UV₂₅₄ 的去除率分别达到 72.4%, 91.4%. 利用三维荧光光谱(3D-EEM)和 5 日生化需氧量(BOD₅)测定分析, 催化臭氧体系对废水中的有机物质具有良好的去除效果, 出水可生化性显著提升. 利用电子顺磁共振波谱仪(EPR)检测分析, 牛粪炭@Fe₃O₄ 可以促进催化臭氧氧化体系 · OH 的产生.

关键词: 高级臭氧氧化; 羟基自由基; 煤气化废水; 化学需氧量去除率; UV₂₅₄ 去除率

中图分类号: X 703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2019)03-0356-07

Study on Treatment of Coal Gasification Wastewater by Catalytic Ozonation of Cow-Dung Based Activated Carbon@Fe₃O₄

HOU Sen, MA Cui, JIA Shengyong, HE Zhengguang

(School of Water Resources and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The catalytic ozonation process was used to treat the biological pretreated coal gasification wastewater. The bioactive carbon was made from cheap cow dung. And the magnetic catalyst cow-dung based activated carbon@Fe₃O₄ was prepared by co-precipitation method. The effects of pH value, ozone and catalyst dosage on the catalytic performance were studied. The results showed that chemical oxygen demand (COD) and UV₂₅₄ removal rate reached at 72.4% and 91.4% respectively under the conditions of ozone inlet rate 0.6 L · min⁻¹, ozone concentration 4.45 mg · L⁻¹, catalyst dosage 2 g · L⁻¹ and initial pH value 7.2. The results of three dimensional-excitation matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM) and five-day biochemical oxygen demand (BOD₅) showed that the catalytic ozone system had a good removal effect on the organic matter in wastewater, and the biodegradability of effluent was significantly improved. Electron paramagnetic resonance spectrometer (EPR) test confirmed that cow-dung based activated carbon@Fe₃O₄ could improve the effect of ozone treatment by promoting the production of · OH.

Keywords: advanced ozonation; hydroxyl radical; coal gasification wastewater; chemical oxygen demand removal rate; UV₂₅₄ removal rate

煤气化废水来源于煤化工生产中煤气的纯化过程, 其含有大量的有毒和难降解物质^[1], 如萘、吡啶

收稿日期: 2019-02-18

通信作者: 何争光(1963-), 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事水污染控制理论与技术, 水处理高级氧化技术, 以及新技术、新工艺和新材料的开发的研究. E-mail: hezhengguang163@163.com.

基金项目: 国家十三五水专项(2017ZX07602-001-002)

等污染物因具有典型的环状结构而不易被生物降解, 随意排放会严重影响生态环境. 目前, 将生物处理与物理化学法相结合是煤气化废水处理的常用工艺, 该方法具有稳定性差、效率低、成本高等缺点; 又由于该工艺出水对化学需氧量(COD)要求难以低于 200 mg · L⁻¹, 以及常规煤气化废水生化处理出水仍含有大量的有毒、难降解有机物及其衍生物^[2], 可生化性(BOD₅/COD)差, 给后续处理工艺带来严重负担. 因此, 寻求一种高效且经济的煤气化废水生化出水的处理方法十分重要. 近年来, 臭氧因其处理稳定、无二次污染和操作简单等性质日益受到人们的关注, 并作为一种深度处理工艺被运用于废水处理的领域中^[3]. 为提升臭氧的氧化能力与氧化效率, 可利用天然矿石、金属氧化物、活性炭、金属离子等作为催化剂催化臭氧氧化, 产生羟基自由基, 并形成高级氧化机制^[4-5]. 生物炭是以植物组织(如木屑和秸秆等)和生物废弃物质(如动物粪便等)作为前体物质, 在相对低温缺氧的条件下, 制得的富碳残体物质. 生物炭因具有巨大的比表面积、发达的孔隙结构、丰富的表面酸性基团、低廉的成本等特性而被广泛运用于臭氧催化体系中^[6-9]. 本实验以牛粪为原料烧制生物活性炭, 通过共沉淀法制成牛粪炭@Fe₃O₄ 催化剂, 研究其催化臭氧处理煤气化废水生化出水的性能和对 COD, UV₂₅₄ 的去除效果. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对催化剂进行表征, 并在不同反应体系下, 通过电子顺磁共振波谱仪(EPR)和三维荧光光谱(3D-EEM)分析 ·OH 的产量及反应前、后溶液中物质的变化.

1 材料及方法

1.1 水质特性

实验用水取自某煤气化厂生物反应池出水, 其水质特性有: pH 值为 7.1~7.5; COD 为 250~270 mg · L⁻¹; 5 日生化需氧量(BOD₅)为 5.5~10 mg · L⁻¹; NH₄⁺-N 质量浓度为 20~30 mg · L⁻¹; 色度为 280~350(倍); 总碳(TN)质量浓度为 45~55 mg · L⁻¹.

1.2 催化剂(牛粪炭@Fe₃O₄)的制备

采用磷酸活化法制备牛粪炭载体^[10-11], 其步骤如下: 1) 将牛粪置于 60 ℃烘箱, 干燥 24 h, 研磨并用 19 目筛网筛选; 2) 取筛选过的牛粪与磷酸按照 1:1 的质量比混合, 并在 105 ℃下浸渍 2 h; 3) 将浸渍后的牛粪置于马弗炉中(240 ℃), 炭化 2 h, 并在 800 ℃下活化 1 h, 马弗炉升温速度为 10 ℃ · min⁻¹, 并在热解过程中, 向炉内通入保护性氮气, 直至材料冷却至室温; 4) 用去离子水洗涤材料, 直至其滤出液 pH 值为中性. 采用共沉淀法制作牛粪炭@Fe₃O₄ 磁性催化剂^[12].

1.3 实验方法

1.3.1 实验装置 实验反应装置主要由臭氧发生器、柱形反应器及尾气净化装置构成. 臭氧发生器以纯氧作为气源, 通过进气管线上连接的转子流量计控制臭氧投加量; 柱形反应器容积为 2 L, 臭氧气体从底部的二氧化钛曝气头进入反应器内; 剩余气体从反应器顶部的排气管进入尾气净化装置(质量分数为 4% 的 KI 溶液的洗瓶).

1.3.2 项目分析及方法 采用碘量法测定臭氧的质量浓度, 通过调节转子流量计控制臭氧体积流量. 选取 5 个不同参数, 测得气体臭氧质量浓度, 如表 1 所示. 表 1 中: V_F(O₃) 为臭氧体积流量; ρ(O₃) 为臭氧质量浓度.

表 1 臭氧体积流量与质量浓度的关系

Tab. 1 Relationship between ozone inlet velocity and concentration

V _F (O ₃)/L · min ⁻¹	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
ρ(O ₃)/mg · L ⁻¹	5.61	4.89	4.45	4.29	4.23

按照 GB 11914—1989 《水质化学需氧量重铬酸盐法》的规范要求测定废水中的 COD^[13], 测量前, 采用 0.45 μm 的滤膜过滤水样. 采用 MAPADA/3100 型分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)测定 UV₂₅₄ (波长为 254 nm); 利用 X'Pert PRO 型射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)进行 XRD 分析(单色铜靶, Kα 辐射的电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 2θ 为 5°~75°); 采用 S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)观察样品表面微观形貌(为提高导电性, 测量前应先进行镀金处理); 使用 EMX-10/12 型电子顺磁共振波谱仪(德国布鲁克公司)进行自由基检测; 采用 F4600 型荧光分光光度计(日本日立公司)分析废水中的溶解性有机物(DOM)(激发波长为 220~450 nm, 发射波长为 250~550 nm, 扫描步长为 5 nm,

扫描速度为 $1\,200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

样品的 XRD 衍射图,如图 1 所示.图 1 中: θ 为 XRD 测量的角度;曲线 a,b,c 分别代表牛粪、单质 Fe_3O_4 和牛粪炭@ Fe_3O_4 .由图 1 可知:负载后的牛粪 XRD 图谱原有衍射峰峰值降低,出现与单质 Fe_3O_4 一致的新特征峰(2θ 值为 $18.0^\circ, 30.0^\circ, 35.5^\circ, 37.0^\circ, 43.0^\circ, 53.4^\circ, 57.0^\circ$ 和 62.5°);且没有出现新的衍射峰,表明负载于牛粪基活性炭上的铁是以 Fe_3O_4 的形式存在^[14].

由于催化剂的表面形态会影响催化性能,故对牛粪、牛粪炭及牛粪炭@ Fe_3O_4 进行扫描电镜观察,其扫描结果,如图 2 所示.由图 2(a)可知:牛粪表面呈块状结构,表面平整,无孔隙结构.由图 2(b)可知:经炭化、活化改性之后,牛粪炭表面粗糙,松散多孔,这是由于磷酸侵蚀与高温活化导致其结构破解,表面裂解产生新的孔洞,增大了催化剂与水样的接触面积,从而加速反应的进行.由图 2(c)可知:nano- Fe_3O_4 颗粒均匀分布在牛粪炭的孔隙和表面,这与 XRD 衍射峰的结果相吻合.

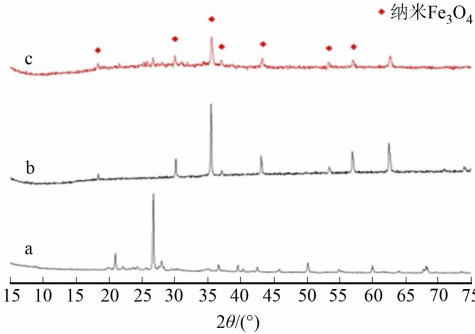
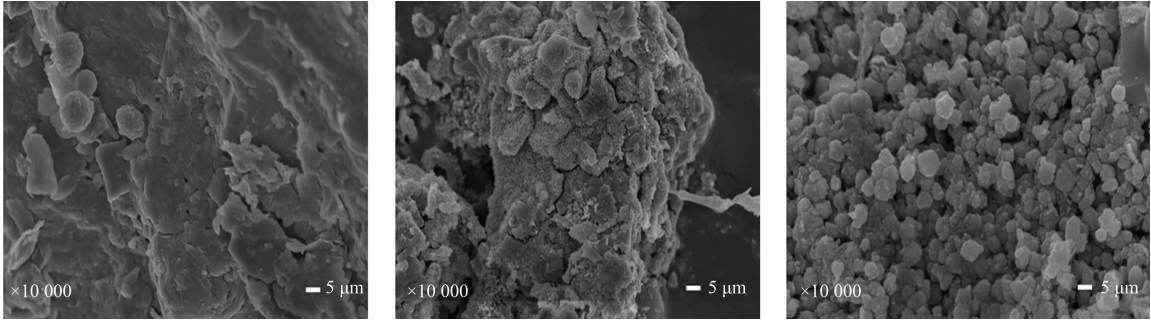


图 1 样品的 XRD 衍射图
Fig. 1 XRD spectra of samples



(a) 牛粪 (b) 牛粪炭 (c) 牛粪炭@ Fe_3O_4

图 2 样品的扫描电镜图像
Fig. 2 SEM photographs of samples

2.2 催化臭氧氧化条件选择

2.2.1 初始 pH 值影响 pH 值对臭氧氧化煤化工废水的影响很大,初始 pH 值会影响臭氧氧化分解的方式、催化剂表面羟基的电荷形态及水中各类溶解物的存在形式,从而影响最终的处理效果^[15].在臭氧投加量为 $4.89\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,体积流量为 $0.4\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,催化剂投加量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,分别研究不同初始 pH 值($\text{pH}=2, 4, 6, 7, 8, 10$)对催化臭氧氧化处理效果的影响,如图 3 所示.图 3 中: η_1 为 COD 去除率; η_2 为 UV_{254} 去除率; t 为反应时间.

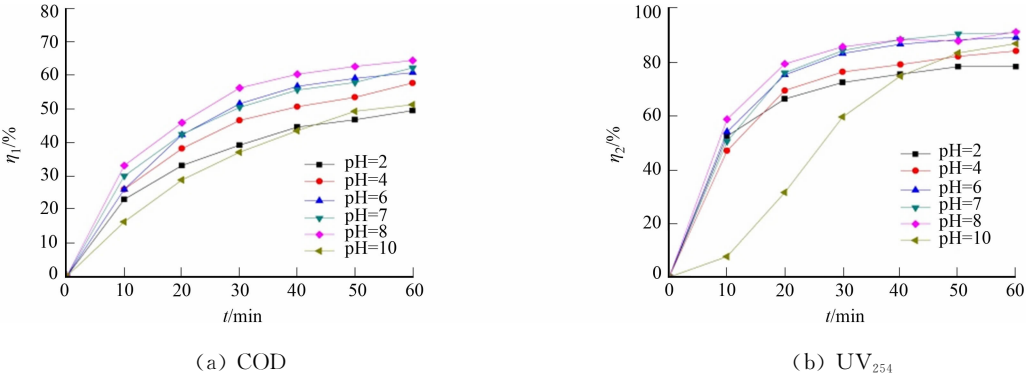


图 3 初始 pH 值对催化臭氧氧化 COD 和 UV_{254} 去除效果的影响

Fig. 3 Effect of initial pH value on removal efficiency of COD and UV_{254} in catalytic ozonation

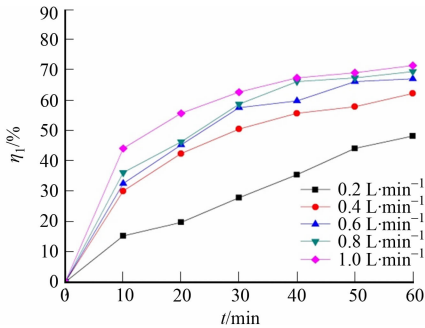
由图3可知:随着pH值的升高,COD与UV₂₅₄的去除率都得到有效地提升.当pH=8时,COD与UV₂₅₄去除率达到最高,分别为64.5%,91.2%,而当pH=2时,COD去除率只提高15%;随着初始pH值继续提升至10时,COD与UV₂₅₄去除率反而下降.这是因为在弱碱条件下,水中的氢氧根可以促进臭氧分子间接分解,加快链式反应生成·OH,从而促进氧化反应进行;当溶液碱度进一步提高,臭氧分子降解速率加快,增加反应产生·OH相互接触的几率,导致实际参加反应的臭氧量降低;另外,有机物分解产生的CO₂被碱性溶液吸收,增加了水中碳酸盐的质量浓度,从而抑制臭氧氧化链式反应.

当pH=2时,考察溶液中铁离子的质量浓度,如图4所示.图4中:ρ(Fe)为溶解的铁离子质量浓度.由图4可知:随着反应的进行,溶液中铁离子质量浓度持续增加,在反应体系中,可能存在以铁离子为催化剂的均相催化臭氧化反应,但总体上,铁离子的质量浓度处在一个较低的水平(0.05~1.50 mg·L⁻¹).这表明酸性反应条件并不会使nano-Fe₃O₄完全溶解失活,有机物降解仍然是以牛粪炭@Fe₃O₄为催化剂的非均相催化臭氧化为主导.

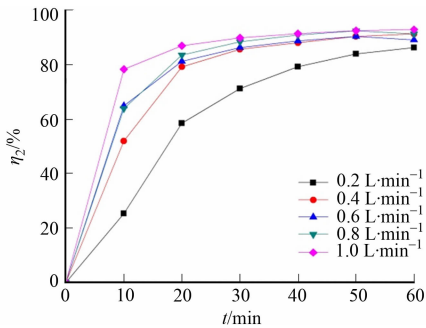
综上所述,由于原水的pH值为7.1~7.5,其与pH值为8时相差不大,为节约实际成本,实验选定原水的pH值作为最优反应条件.

2.2.2 臭氧进气量影响 臭氧是有机物降解的动力源泉,臭氧投加量的多少直接影响废水的去除效率和氧化效果.

在初始pH值为7.2,催化剂投加量为1 g·L⁻¹的条件下,考察不同反应时间的臭氧体积流量对COD和UV₂₅₄去除效果的影响,如图5所示.



(a) COD



(b) UV₂₅₄

图5 臭氧体积流量对去除效果的影响

Fig. 5 Effect of ozone volume flow on removal efficiency

由图5(a)可知:COD的去除效果随着臭氧体积流量的增加而增加,COD的去除率从48.2%(臭氧体积流量为0.2 L·min⁻¹)提升到71.5%(臭氧体积流量为1.0 L·min⁻¹);增加臭氧的体积流量,可以促进三相界面的传质,从而提高水样中有机物的降解效率,10 min内的COD降解效率从15.2%(臭氧体积流量为0.2 L·min⁻¹)提高到44.1%(臭氧体积流量为1.0 L·min⁻¹).

UV₂₅₄可以反映水中不饱和键和芳香族的大分子有机物的去除效果^[16].由图5(b)可知:臭氧催化氧化对溶液UV₂₅₄具有良好的去除效果,在30 min内,去除率达到60%以上,最终平均去除率稳定在90%左右.

由图5还可知:在臭氧体积流量为0.6 L·min⁻¹时,废水的COD去除率便达到67.1%,继续增加投加量,其增益效果并不明显.这是因为臭氧进气流量的增加虽然提高了体系总体的臭氧投加量,但有效臭氧利用率减少.因此,实验选择臭氧投加量为4.45 mg·L⁻¹,体积流量为0.6 L·min⁻¹作为后续实验的投加量.

2.2.3 催化剂投加量影响 在臭氧体积流量为0.4 L·min⁻¹,质量浓度为4.89 mg·L⁻¹,初始pH值为7.2,催化剂投加量为1 g·L⁻¹的条件下,考察不同反应体系的COD去除效率,如图6所示.由图6可知:单独牛粪炭@Fe₃O₄或牛粪炭体系对废水COD的去除效率有限,仅达到11.8%,9.7%;与单独

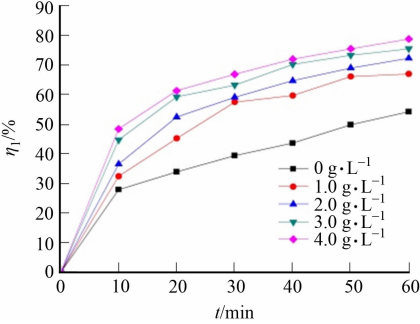
臭氧处理相比,臭氧+牛粪炭@Fe₃O₄ 催化降解体系的 COD 去除效率显著提升;O₃+牛粪炭体系对 COD 的去除效率与单独臭氧处理相近. 这表明废水中提高 COD 去除效率的主要原因是催化臭氧氧化,而不是简单的吸附作用.

催化剂可以为臭氧氧化反应提供更多的活性位点,加速臭氧分解,提升处理效果. 为了确定合适的催化剂投加量,在初始 pH 值为 7.2,臭氧体积流量为 0.6 L·min⁻¹,质量浓度为 4.45 mg·L⁻¹的条件下,进行间歇实验. 其目的在于考察不同牛粪炭@Fe₃O₄ 的投加量对 COD 与 UV₂₅₄ 去除率的影响,如图 7 所示.

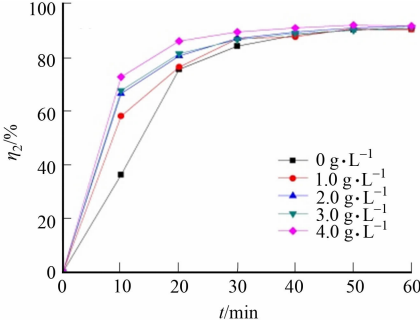
由图 7(a)可知:当牛粪炭@Fe₃O₄ 催化剂的投加量从 0 g·L⁻¹ 提升到 2 g·L⁻¹ 时,COD 去除率明显增加,60 min 时,COD 去除率从 54.3% 上升到 72.4%;继续增加投加量,COD 的去除率并无实质提升.

由图 7(b)可知:随着催化剂投加量的增加,UV₂₅₄ 的去除效果越明显. 在投加量为 1 g·L⁻¹ 时,10 min 的去除效率达到 58.2%,比单独臭氧处理提升了 22.1%;反应结束后,各条件下的 UV₂₅₄ 去除率均达到 90% 以上,这表明各反应体系对水中含不饱和键物质和芳香族类有机物均有较高的去除效率;此外,催化臭氧对煤气化废水生化出水色度去除效果明显,反应 20 min 后的水样便从黑黄色变为无色透明,在反应时间为 60 min 时,体系出水色度为 18(倍).

综上所述,考虑催化剂的处理效果及制作成本,选取催化剂投加量为 2 g·L⁻¹ 作为最优的投加量.



(a) COD



(b) UV₂₅₄

图 7 不同反应体系下催化剂投加量对 COD 和 UV₂₅₄ 去除效果的影响

Fig. 7 Effect of catalyst dosage on COD and UV₂₅₄ removal rate in different reaction systems

2.3 催化降解过程及机理分析

2.3.1 催化降解历程 为了对催化臭氧氧化过程中发生的变化进行更深入的研究,对催化臭氧氧化前、后水的样进行 3D-EEM 测试. 三维荧光光谱分为 5 个区域^[17]:区域 I, II 代表含有芳环结构的类蛋白质;区域 III 代表类富里酸物质;区域 IV 代表微生物代谢物;区域 V 代表类腐殖酸物质. 样品的三维荧光光谱,如图 8 所示. 图 8 中: E_x 为激发波长; E_m 为发射波长.

由图 8(a)可知:原水的光谱图中出现了两个明显的特征峰,分别出现在区域 I (E_x/E_m=230 nm/310 nm) 和区域 II (E_x/E_m=235 nm/375 nm),均代表含芳环结构的类蛋白质,说明煤气化废水生化出水中含芳环结构的类蛋白质质量浓度最大.

由图 8(b)可知:经臭氧催化氧化后,荧光光谱出现明显变化,原有的两个特征峰消失,在 E_x/E_m=330 nm/425 nm 处观察到代表类腐殖酸物质新的特征峰. 显然,牛粪炭@Fe₃O₄ 对臭氧催化处理煤气化废水生化出水效果明显,复杂的杂环类有机物被分解去除,转变成分子量小的简单有机物.

2.3.2 EPR 检测与可生化性分析 为研究臭氧催化氧化反应机理,采用电子顺磁共振光谱技术检验在不同反应体系下的自由基的产量. 在 100 mL 的烧杯中进行实验,向不同体系加入 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为自由基捕获剂,并向不同反应体系通入体积流量为 0.2 L·min⁻¹,质量浓度为 5.61 mg·L⁻¹ 的臭氧,持续反应 5 s. 不同反应体系的 EPR 光谱分析,如图 9 所示. 图 9 中: H 为磁感

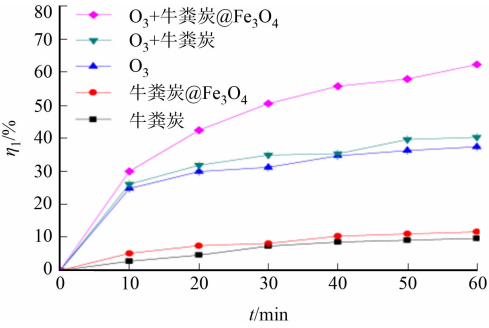


图 6 不同反应体系下 COD 的去除率
Fig. 6 COD removal rate under various conditions

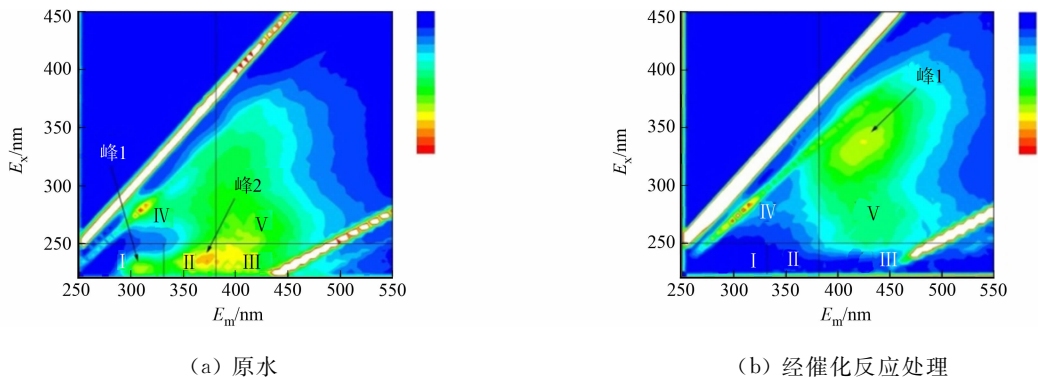


图 8 样品的三维荧光光谱
Fig. 8 3D-EEM fluorescence spectra of samples

应强度;虚线代表 $\cdot\text{OH}$ 的特征波谱峰.

由图 9 可知:单独煤气化废水生化出水 EPR 图谱无明显峰值出现;向原水中加入 DMPO,在无臭氧通入的情况下,EPR 光谱出图峰值信号紊乱且强度较低,表明水中可能含有微量的可被 DMPO 捕获的自由基物质;原水+O₃+DMPO 与原水+O₃+牛粪炭@Fe₃O₄+DMPO 体系下的 EPR 光谱图出现的 $\cdot\text{OH}$ 特征波谱峰比值为 1 : 2 : 2 : 1,且后者的峰值比前者更加明显,这表明臭氧可以自我分解,并产生 $\cdot\text{OH}$ 降解有机物质,但单独使用臭氧处理很难达到有机物的大量矿化.

综上所述,制备的催化剂牛粪炭@Fe₃O₄ 对 $\cdot\text{OH}$ 的产生具有促进作用,可快速降解废水中的有机物质;同时,废水的 pH 值在 7.1~7.5 之间,液相中存在的氢氧根离子也可加速臭氧分解产生自由基,臭氧在催化剂表面被降解产生 $\cdot\text{OH}$,从而实现有机物的矿化^[18].

在臭氧体积流量为 0.6 L · min⁻¹,质量浓度为 4.45 mg · L⁻¹,初始 pH 值为 7.2,催化剂投加量为 2 g · L⁻¹的条件下,考察原水、单独臭氧氧化与牛粪炭@Fe₃O₄ 催化臭氧氧化体系的水样可生化性,如图 10 所示.

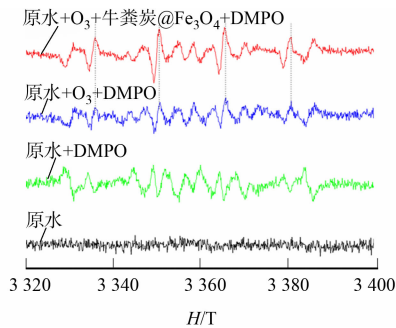


图 9 EPR 光谱分析
Fig. 9 Analysis of EPR spectra

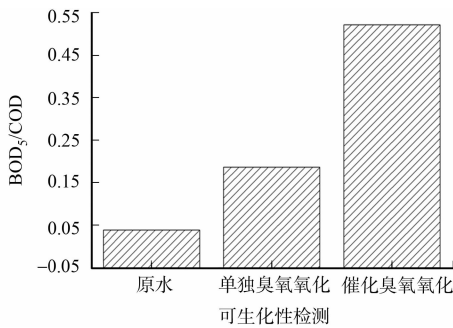


图 10 BOD₅/COD 分析
Fig. 10 Analysis of BOD₅/COD

由图 10 可知:经单独臭氧或牛粪炭@Fe₃O₄ 催化臭氧氧化反应后,BOD₅/COD 值由原水的 0.04 分别提升至 0.19,0.52,说明原水中难生物降解的大分子有机物质经臭氧氧化及催化臭氧氧化后被分解为可被微生物降解利用的小分子物质,这与上述三维荧光光谱分析结果相一致.

2.3.3 催化剂稳定性考察 在投加量为 2 g · L⁻¹,臭氧体积流量为 0.6 L · min⁻¹,质量浓度为 4.45 mg · L⁻¹,初始 pH 值为 7.2 的条件下,通过测定出水 COD 的去除率指标,考察催化剂的重复利用性能,如图 11 所示.图 11 中:N 为反应次数;催化剂循环使用 5 次,每次反应 60 min.

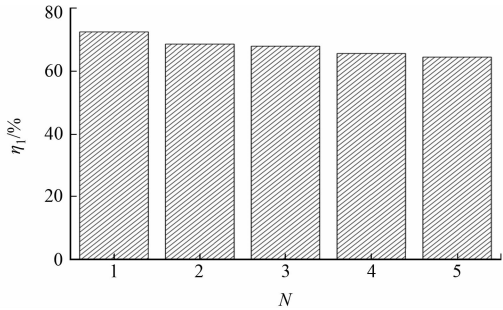


图 11 催化剂循环利用测试
Fig. 11 Catalyst cycle test

由图 11 可知:催化剂经重复利用后,催化剂的催化活性并没有明显下降,体系出水 COD 去除率平均下降了 5.8%,去除效率均高于 64.0%.制备的牛粪炭@Fe₃O₄ 催化臭氧处理煤气化废水生化出水具

有较高的稳定性.

3 结 束 语

利用牛粪炭@Fe₃O₄ 催化臭氧氧化处理煤气化废水生化出水. 在臭氧体积流量为 0.6 L · min⁻¹, 质量浓度为 4.45 mg · L⁻¹, 催化剂投加量为 2 g · L⁻¹, 初始 pH 值为 7.2 的条件下, COD 和 UV₂₅₄ 去除率分别达到 72.4%, 91.4%, 溶液中难降解复杂有机物被降解为易被微生物利用转化的小分子有机物; 废水可生化性 BOD₅/COD 得到极大提高, 由 0.04 提升至 0.52; 同时, 催化剂经 5 次连续重复利用后仍具有较高的催化活性, 具有高效稳定的效能.

参考文献:

[1] 任源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1094-1100. DOI: 10.3321/j.issn:0253-2468.2007.07.004.

[2] 张冉. 非均相催化臭氧氧化深度处理煤化工废水[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

[3] 刘则华, 刘锡建, 张文启, 等. 臭氧技术在污水处理中的应用研究进展[J]. 上海工程技术大学学报, 2008, 22(2): 141-146. DOI: 10.3969/j.issn.1009-444X.2008.02.011.

[4] 陈炜彧, 李旭芳, 马鲁铭. 铁基催化剂催化臭氧深度处理煤化工废水[J]. 环境工程学报, 2018(1): 86-92. DOI: 10.12030/j.cjee.201706031.

[5] 廖润华, 李月明, 成岳, 等. 泡沫陶瓷负载锰氧化物的制备及催化臭氧化苯酚研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(12): 25-27. DOI: 10.11894/1005-829x.2014.34(12).025.

[6] 敖涵婷, 曹威, 阚晋, 等. 载锆玉米秸秆生物炭的结构表征及磷吸附效果[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2018, 39(6): 71-78. DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201807029.

[7] 马黎明. 活性炭负载 TiO₂ 催化臭氧处理造纸废水的实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.

[8] 张彬, 宋磊. 活性炭材料的孔径结构对 SO 吸附性能的影响[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2014, 35(3): 293-298. DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.2014.03.0293.

[9] 尹丽, 邹海燕, 费陶, 等. 牛粪源生物炭对水中甲基紫的吸附动力学和热力学[J]. 环境化学, 2017(12): 2650-2657. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017051704

[10] 彭芬, 熊莲, 王璨, 等. 生物质活性炭的制备及吸附性能研究[J]. 广州化工, 2018, 46(23): 47-49. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2018.23.020.

[11] 隋泽华, 王娜, 魏欣, 等. 荞麦壳活性炭的制备及其表征[J]. 化工新型材料, 2018, 46(12): 222-224.

[12] MA Cui, HE Zhengguang, JIA Shengyong, *et al.* Treatment of stabilized landfill leachate by fenton-like process using Fe₃O₄, particles decorated Zr-pillared bentonite[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 161: 489-496. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.06.031.

[13] 国家环境保护局标准处. 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法: GB 11914—1989[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.

[14] FUERTES A, TARTAJ P. A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(6): 1675-1679. DOI: 10.1021/cm052695e.

[15] ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 51-59. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.

[16] 蒋绍阶, 刘宗源. UV₂₅₄ 作为水处理中有机物控制指标的意义[J]. 土木建筑与环境工程, 2002, 24(2): 61-65.

[17] CHEN Wen, WESTEROFF P, LEENHEER J, *et al.* Fluorescence excitation: Emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(24): 5701-5710. DOI: 10.1021/es034354c.

[18] 李炳智. 臭氧氧化处理含氯代硝基苯类废水机理及其强化生物降解性的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.

(编辑: 李宝川 责任编辑: 钱筠 英文审校: 刘源岗)