

施工、设备与材料

# Mg–Al 层状双金属氧化物催化臭氧降解阿特拉津的性能研究

李尚坤<sup>1,2</sup>, 李彦刚<sup>1</sup>, 孙磊<sup>2</sup>, 袁向娟<sup>2,3</sup>, 夏东升<sup>2,3</sup>

(1.北京城市排水集团科技研发中心, 北京 100022; 2.武汉纺织大学 环境工程学院, 武汉 430200;

3.武汉纺织大学 纺织印染清洁生产教育部工程中心, 武汉 430200)

**摘要:** 采用水热沉淀-煅烧法在煅烧温度为 400 ℃ 和 Mg 与 Al 物质的量比为 3 时制得 Mg<sub>3</sub>Al-400 复合材料, 通过 SEM、FT-IR 和 XPS 等分析 Mg<sub>3</sub>Al-400 复合材料的形貌结构和理化组成, 考察运行参数对其催化臭氧降解阿特拉津(ATZ)的影响。结果表明: Mg<sub>3</sub>Al-400 具有优异的催化臭氧降解 ATZ 性能, 当其投加量为 350 mg/L, ATZ 质量浓度为 5 mg/L, 溶液初始 pH 值为 6 时, 反应 3 min 后 ATZ 的去除率高达 99%。此外, Mg<sub>3</sub>Al-400 在 5 次循环后仍具有较好的稳定性。自由基抑制试验表明·O<sub>2</sub><sup>-</sup>和·OH 对 ATZ 的降解起到关键作用。对降解过程和反应机理分析可知, 表面 Mg—OH 是其发挥催化作用的活性位点。

**关键词:** 臭氧; 层状双金属氢氧化物; 双金属氧化物; 催化剂; 阿特拉津

**中图分类号:** X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-2455(2023)04-0054-06

## Investigation of performance of ozone catalyzed by Mg–Al layered bimetallic oxides for degradation of atrazine

LI Shangkun<sup>1,2</sup>, LI Yangang<sup>1</sup>, SUN Lei<sup>2</sup>, YUAN Xiangjuan<sup>2,3</sup>, XIA Dongsheng<sup>2,3</sup>

(1. Research and Development Center of Beijing Drainage Group Technology, Beijing 100022, China; 2. School of Environmental Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China; 3. Engineering Research Center for Clean Production of Textile Dyeing and Printing, Ministry of Education, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

**Abstract:** Mg<sub>3</sub>Al-400 composite material was synthesized by hydrothermal sedimentation-calcination under condition that the calcinations temperature was 400 ℃ and the mass ratio of Mg to Al was 3, its morphology structure and physicochemical composition were analyzed through SEM, FT-IR and XPS, meanwhile, the influence of various factors on catalytic ozonation degradation of ATZ was investigated. The results showed that, Mg<sub>3</sub>Al-400 had excellent catalytic performance for ozone degradation of ATZ, when the dosage was 350 mg/L, the mass concentration of ATZ was 5 mg/L, the initial pH value of the solution was 6, the reaction time was 3 min, the removal rate of ATZ reached 99%. Mg<sub>3</sub>Al-400 showed good stability for pollutants removal over five reaction cycles, the free radical inhibition test demonstrated that ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> and ·OH played a key role on ATZ degradation. Through the analysis on the mechanism of the reaction and the degradation process, it can be found that Mg—OH on the surface of Mg<sub>3</sub>Al-400 was the active site to play the catalytic role.

**Keywords:** ozone; layered double metal hydroxide; bimetallic oxides; catalyst; ATZ

臭氧(O<sub>3</sub>)具有较高的氧化还原电位(2.07 V), 可有效去除水中的色度、臭味和难降解有机物, 易攻击有机物中的不饱和键, 但与饱和有机物的反应

速率较低, 且难以将有机物彻底矿化成二氧化碳和水<sup>[1]</sup>。O<sub>3</sub>催化氧化法分为均相 O<sub>3</sub>催化氧化和非均相 O<sub>3</sub>催化氧化, 均相 O<sub>3</sub>催化氧化法是通过向 O<sub>3</sub>

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51808412)

氧化体系中投加液体催化剂或光辐射实现的, 催化活性高但不易回收利用。而非均相  $O_3$  催化氧化技术因其反应速率快, 固液分离方便, 可循环利用性强和运行成本相对较低而引起了废水处理领域的广泛关注<sup>[2]</sup>。

层状双金属氢氧化物(LDH)是一类阴离子水滑石类结构材料, 其通式可表示为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O$ , 其中  $M^{2+}$  和  $M^{3+}$  分别代表二价和三价金属离子。LDH 具有独特的层状结构, 其层状金属离子具有可调节和记忆性<sup>[3]</sup>。研究发现 LDH 在一定高温下煅烧后, 原有的层状结构坍塌形成分散度高、比表面积大且活性强的双金属氧化物(LDO)<sup>[4]</sup>。目前镁铝双金属氧化物(MgAl-LDO)因其结构记忆性和优异的半导体性能而被广泛应用于吸附<sup>[4]</sup>和光催化<sup>[5]</sup>处理中, 而在催化  $O_3$  氧化去除水体微量污染物的应用研究较少。

阿特拉津(ATZ)是一种分子结构稳定, 不易降解且应用广泛的除草剂, 能影响水生生物的生长和繁殖, 是一种潜在的致癌物质。以 ATZ 为目标物, 通过水热沉淀-煅烧法合成一系列 MgAl-LDO 催化剂, 评估其催化  $O_3$  降解 ATZ 的活性, 并探讨催化剂的理化性质、稳定性和反应机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验用水

采用蒸馏水配制原水。ATZ 为分析纯, 纯度为 98%, 在原水中的初始质量浓度为 5 mg/L。

### 1.2 试剂与仪器

六水硝酸镁( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、九水硝酸铝( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠( $Na_2CO_3$ )、盐酸(HCl)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)等均为分析纯。

CFY-25 型  $O_3$  发生器, IDEAL-2000 型  $O_3$  监测仪, E2695 型高效液相色谱仪, SX2-5-15 型马弗炉, ASAP 2010 型比表面和孔径分布测定仪, Quanta FEG 250 型发射扫描电子显微镜, Thermo Scientific Nicolet iS5 型傅立叶红外光谱仪, Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪。

### 1.3 催化剂 $Mg_3Al$ -400 的制备

分别称取 4.608 g  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 2.250 g  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  固体, 用蒸馏水将其完全溶解, 利用 NaOH(1.5 mol/L)和  $Na_2CO_3$ (1 mol/L)的混合液调控悬浮液 pH 值至  $10 \pm 0.1$ 。将所得悬浮液在

100 °C 下水浴反应 24 h 得到  $Mg_3Al$ -LDH。将  $Mg_3Al$ -LDH 放入 400 °C 马弗炉中煅烧 4 h, 得到  $Mg_3Al$ -LDO。

### 1.4 催化剂表征

比表面积采用比表面和孔径分布测定仪分析。样品的形貌采用发射扫描电子显微镜进行表征。样品组成、官能团采用傅立叶红外光谱仪进行分析。催化剂中各元素化学结合态采用 X 射线光电子能谱仪分析。

### 1.5 试验方法

(1) 单因素试验。通过控制单一变量法研究了催化剂投加量、初始 ATZ 浓度、初始溶液 pH 值等因素对催化  $O_3$  降解 ATZ 效果的影响。

试验基本操作过程如下, 根据考察因素改变相应因素的参数。向 500 mL 三颈烧瓶中配置 5 mg/L 的 ATZ 溶液,  $Mg_3Al$ -400 投加量为 350 mg/L, 调节溶液 pH 值至  $6.0 \pm 0.1$ , 反应温度为 20 °C。 $O_3$  投加量为 15 g/m<sup>3</sup>, 反应后  $O_3$  尾气用 KI 溶液处理。

(2) 无机阴离子影响试验。依据单因素试验结果, 在  $Mg_3Al$ -400 的投加量为 350 mg/L,  $O_3$  投加量为 15 g/m<sup>3</sup>, 初始 ATZ 质量浓度为 5 mg/L, 溶液初始 pH 值为 6 的最佳条件下, 分别投加 200 mg/L 的  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ , 考察无机阴离子对催化  $O_3$  降解 ATZ 效果的影响。

(3) 催化剂稳定性试验。将使用过的催化剂洗涤、离心并烘干, 回收再利用。在  $Mg_3Al$ -400 的投加量为 350 mg/L,  $O_3$  投加量为 15 g/m<sup>3</sup>, 初始 ATZ 质量浓度为 5 mg/L, 溶液初始 pH 值为 6 的条件下, 进行 5 次循环试验, 以验证催化剂的稳定性。

(4) 自由基抑制试验。为了阐述  $Mg_3Al$ -400 催化  $O_3$  降解 ATZ 的反应机理, 在  $Mg_3Al$ -400 的投加量为 350 mg/L,  $O_3$  投加量为 15 g/m<sup>3</sup>, 初始 ATZ 质量浓度为 5 mg/L, 溶液初始 pH 值为 6 的条件下, 通过自由基抑制试验, 初步探讨了反应机理。

### 1.6 分析方法

ATZ 浓度采用 HPLC 进行分析和测定, 流动相为  $V_{水}:V_{乙腈} = 30\%:70\%$  的溶液, 流速为 1.0 mL/min, 柱温设置为 30 °C, 检测器波长为 225 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Mg_3Al$ -400 复合材料的表征结果

#### 2.1.1 SEM 表征

复合材料  $Mg_3Al$ -400 煅烧前后的形貌特征如图

1 所示。图 1(a)呈现出  $\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$  的片状结构, 经过煅烧之后, 出现明显的坍塌现象(如图 1(b)), 孔径增加到  $96.89\text{ \AA}$ , 比表面积增加到  $185.1\text{ m}^2/\text{g}$ 。表 1 是复合材料  $\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$  和  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  的 EDS 元素含量对比, 复合材料  $\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$  中 C 原子含量最高, 主要是层间的  $\text{CO}_3^{2-}$  所致<sup>[6]</sup>, 经过煅烧之后 C 原子含量明显降低, 形成镁铝复合氧化物<sup>[7]</sup>。

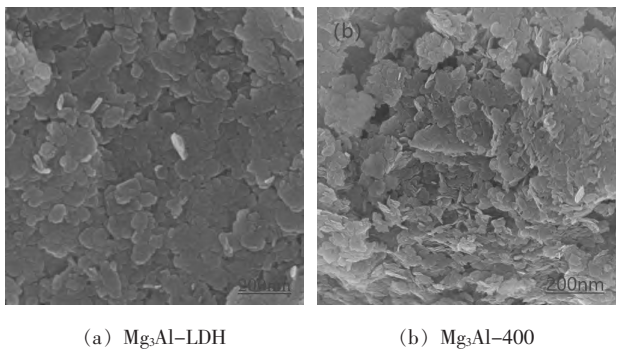


图 1 复合材料  $\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$  和  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  的 SEM 图片  
Fig. 1 SEM photos of composite material  $\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$  and  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$

表 1 复合材料  $\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$  和  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  的 EDS 元素含量对比  
Tab. 1 Comparison of EDS elements content of  $\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$  and  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$

元素	$\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$		$\text{Mg}_3\text{Al-400}$	
	元素质量比/%	原子数量比/%	元素质量比/%	原子数量比/%
C	50.24	59.51	8.91	13.11
O	38.00	33.79	56.62	62.55
Mg	8.76	5.12	24.44	17.77
Al	3.00	1.58	10.03	6.57

2.1.2 FT-IR 表征

复合材料  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  的 FT-IR 图谱如图 2 所示。在  $3\,450\text{ cm}^{-1}$  附近的强吸收峰归属于羟基和层间结晶水的  $\text{O-H}$  键伸缩振动峰<sup>[8]</sup>。在  $1\,635\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应于层间结晶水的弯曲振动, 在  $1\,412\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于层间水分子的  $\text{CO}_3^{2-}$  弯曲伸缩振动<sup>[9]</sup>, 进一步证实了  $\text{CO}_3^{2-}$  的存在。在  $452\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{Mg-OH}$  金属键的晶格振动<sup>[10]</sup>, 在催化  $\text{O}_3$  分解自由基的过程中, 表面  $\text{Mg-OH}$  起到了十分重要的作用, 推测是催化  $\text{O}_3$  反应的活性位点<sup>[11]</sup>。在  $653\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由  $\text{Al-O}$  在八面体配位键( $\text{AlO}_6$  八面体单元)下的晶格振动模式引起的<sup>[12]</sup>。

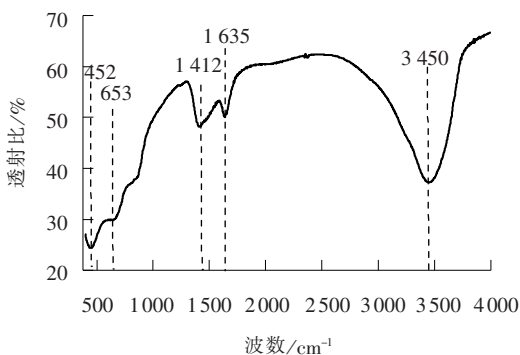


图 2 催化剂  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  的 FT-IR 图谱  
Fig. 2 FT-IR spectra of catalyst  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$

2.1.3 XPS 表征

XPS 进一步揭示了  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  的化学组成和电子形态(如图 3 所示), 证实了  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  复合材料存在 Mg、Al、O 和 C 元素。Mg 1s 特征峰的结合能为  $1\,304.2\text{ eV}$ , 证实  $\text{Mg}^{2+}$  的存在<sup>[13]</sup>。Al 2p 特征峰的结合能为  $74.2\text{ eV}$ , 对应于  $\text{Al-O}$ <sup>[9]</sup>。O 1s 有 2 个特征峰, 分别对应于  $529.7$  和  $531.7\text{ eV}$ , 归属于  $\text{Mg-O}$  和金属羟基或者金属阳离子( $\text{M-OH}$ )配位的水分子<sup>[14]</sup>, 与 FT-IR 结果一致。此外,  $\text{M-OH}$  结构在催化  $\text{O}_3$  氧化过程中起着至关重要的作用<sup>[11]</sup>。C 1s 特征峰的结合能分别为  $284.6$ 、 $286.2$  和  $289.0\text{ eV}$ , 归属于  $\text{C-C}$ 、 $\text{C-O}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ <sup>[15]</sup>。

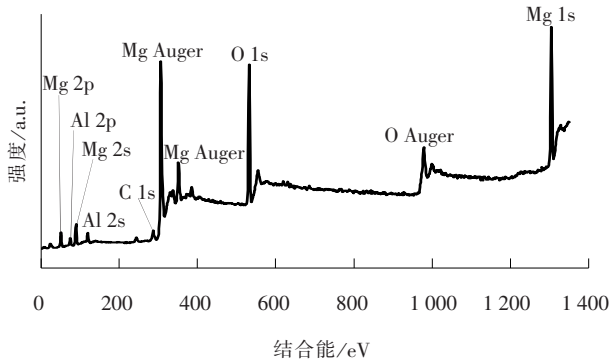


图 3 催化剂  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  的 XPS 图谱  
Fig. 3 XPS spectra of catalyst  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$

2.2  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  催化  $\text{O}_3$  降解 ATZ 的影响因素

2.2.1 催化剂投加量

在初始 ATZ 质量浓度为  $5\text{ mg/L}$ ,  $\text{O}_3$  投加量为  $15\text{ g/m}^3$ , 溶液 pH 值为 6.0 条件下, 考察  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  的投加量对催化  $\text{O}_3$  降解 ATZ 的影响, 结果如图 4 所示。随着  $\text{Mg}_3\text{Al-400}$  的投加量从  $100\text{ mg/L}$  增加到  $500\text{ mg/L}$ , ATZ 去除率先增加后减少, 投加量增加到  $350\text{ mg/L}$  时, 反应 3 min 后, ATZ 的

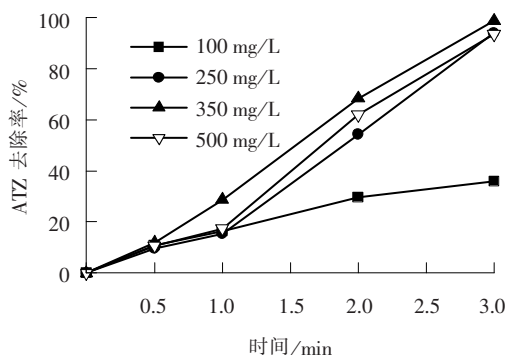


图4 Mg<sub>3</sub>Al-400 投加量对 O<sub>3</sub>/Mg<sub>3</sub>Al-400 降解 ATZ 的影响  
Fig. 4 Effect of Mg<sub>3</sub>Al-400 dosage on ATZ degradation by O<sub>3</sub>/Mg<sub>3</sub>Al-400

去除率达到 99%。表明 Mg<sub>3</sub>Al-400 表面的活性位点对 ATZ 的降解有着重要的贡献, 随着投加量的增加, 单位体积内催化剂表面的活性位点数量不断增加, 提高了 ATZ 的降解效率<sup>[16]</sup>。而过量的催化剂会发生团聚效应, 抑制了活性位点的有效性<sup>[17]</sup>, 从而导致 ATZ 的降解速率降低。

### 2.2.2 ATZ 初始浓度

在催化剂 Mg<sub>3</sub>Al-400 的投加量为 350 mg/L, O<sub>3</sub> 投加量为 15 g/m<sup>3</sup>, 溶液 pH 值为 6.0 的条件下, 考察 ATZ 初始浓度对催化 O<sub>3</sub> 降解 ATZ 的影响, 结果如图 5 所示。在反应 3 min 时, 初始质量浓度为 1、2、5 和 10 mg/L 的 ATZ 的去除率分别为 99.11%、99.04%、98.68% 和 85.32%。随着初始浓度的增加, ATZ 的去除率逐渐降低, 这是因为产生的活性物质被更多的 ATZ 竞争<sup>[18]</sup>, 在高 ATZ 浓度下, 催化剂上活性位点被覆盖, 导致 ATZ 去除率降低<sup>[19]</sup>。

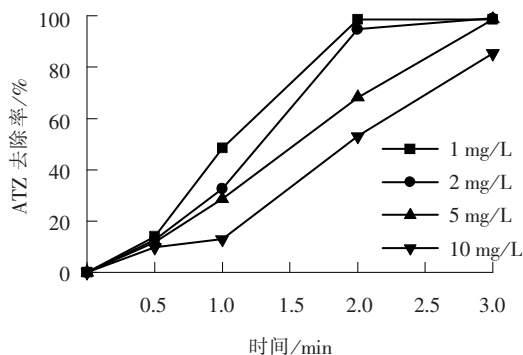


图5 ATZ 初始浓度对 O<sub>3</sub>/Mg<sub>3</sub>Al-400 降解 ATZ 的影响  
Fig. 5 Effect of ATZ initial concentration on ATZ degradation by O<sub>3</sub>/Mg<sub>3</sub>Al-400

### 2.2.3 初始溶液 pH 值

pH 值在催化 O<sub>3</sub> 氧化过程中起着至关重要的作

用。在催化剂 Mg<sub>3</sub>Al-400 的投加量为 350 mg/L, O<sub>3</sub> 投加量为 15 g/m<sup>3</sup>, 初始 ATZ 质量浓度为 5 mg/L 的条件下, 考察初始 pH 值对单独 O<sub>3</sub> 和 O<sub>3</sub>/Mg<sub>3</sub>Al-400 降解 ATZ 的影响, 结果如图 6 所示。在 pH 值为 3.0 ~ 9.0 范围内, 与单独 O<sub>3</sub> 相比, Mg<sub>3</sub>Al-400 对 ATZ 的降解效果明显增强, 在催化 O<sub>3</sub> 降解过程中 ATZ 的去除率受溶液的 pH 值影响较小, 而单独 O<sub>3</sub> 过程受 pH 值的影响较大。在催化 O<sub>3</sub> 降解过程中, Mg<sub>3</sub>Al-400 的 Zeta 电位随溶液 pH 值的增加而降低, Mg<sub>3</sub>Al-400 的 p*H*<sub>zpc</sub> 测定值为 10.22。在 pH 值为 3.0 ~ 9.0 范围内, Mg<sub>3</sub>Al-400 复合材料带正电, 成为 O<sub>3</sub> 分解成 ·OH 的活性位点, 同时可以吸引溶液中的 OH<sup>-</sup>, 在催化剂表面形成微碱性的环境, 促进 ·OH 的形成<sup>[20]</sup>。

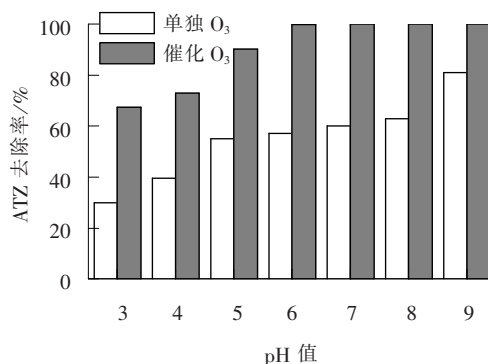


图6 初始 pH 值对 O<sub>3</sub>/Mg<sub>3</sub>Al-400 降解 ATZ 的影响  
Fig. 6 Effect of pH value on ATZ degradation by O<sub>3</sub>/Mg<sub>3</sub>Al-400

### 2.2.4 无机阴离子

在生活污水中存在各种各样的无机阴离子, 如 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 等, 考察无机阴离子的影响对实际应用具有很大的意义。无机阴离子对催化 O<sub>3</sub> 氧化降解 ATZ 的影响如图 7 所示。O<sub>3</sub> 对 ATZ 的催化降解遵循表观伪一级动力学, 斜率 *k* 的绝对值为反应速率常数, 未投加阴离子时的反应速率常数为 1.226 min<sup>-1</sup>。当加入 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 时, 反应速率常数降低到 0.440 4 min<sup>-1</sup>, 很明显抑制了 ATZ 的降解, 在反应 5 min 时对 ATZ 去除率减少了 17.71%, 这是因为 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 是一种路易斯碱, 能够抑制表面 ·OH, 降低反应速率<sup>[21]</sup>。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是一种常见的 ·OH 抑制, 能够与 ·OH 反应生成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (*k* = 8.5 × 10<sup>6</sup> mol/(L·s))<sup>[22]</sup>。当加入 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 时, 反应速率常数为 0.669 1 min<sup>-1</sup>, 在反应 5 min 时 ATZ 去除率降低了 14.44%。然而, 当加入 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 时反应速率常数增加, 分别为 1.729



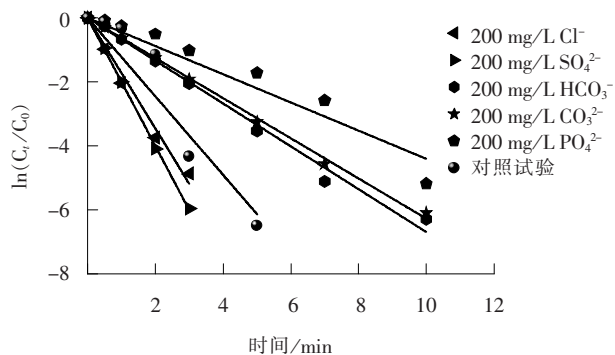


图 7 不同无机阴离子对  $O_3/Mg_3Al-400$  降解 ATZ 的影响  
Fig. 7 Effect of different inorganic anions on ATZ degradation by  $O_3/Mg_3Al-400$

和  $2.002 \text{ min}^{-1}$ , 这可能是反应中产生的中间产物与不同的阴离子形成了化合物, 促进了 ATZ 的降解<sup>[23]</sup>。

### 2.3 催化剂的稳定性

将回收的催化剂重复利用, 通过循环试验评估催化剂的稳定性, 结果如图 8 所示。试验结果表明, 5 次循环试验中不同时刻浓度与原浓度的比值基本一致, 催化剂性能没有明显下降, 表明催化剂  $Mg_3Al-400$  具有明显良好的重复性和稳定性。

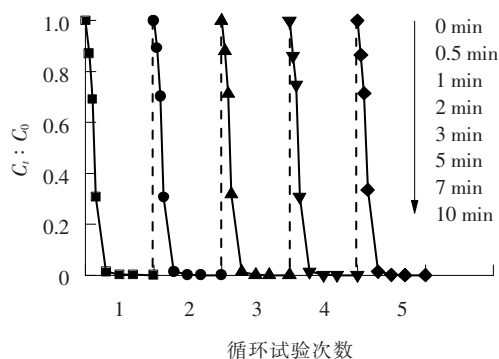


图 8  $O_3/Mg_3Al-400$  工艺的循环稳定性  
Fig. 8 Recycling stability of  $O_3/Mg_3Al-400$  process

### 2.4 降解机理分析

为了进一步阐述  $Mg_3Al-400$  催化  $O_3$  降解的 ATZ 反应机理, 在催化剂  $Mg_3Al-400$  的投加量为  $350 \text{ mg/L}$ ,  $O_3$  投加量为  $15 \text{ g/m}^3$ , 初始 ATZ 质量浓度为  $5 \text{ mg/L}$ , 溶液初始 pH 值为 6 的条件下, 加入各种抑制剂进行自由基抑制试验, 结果如图 9 所示, 在试验中叔丁醇(TBA)和对苯醌(BQ)分别是  $\cdot OH$  和  $\cdot O_2^-$  抑制剂<sup>[24]</sup>。在加入自由基抑制剂之后, ATZ 去除率明显降低, 这表明  $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$  都是反应的活性物种。抑制最明显是 BQ, 加入 BQ 后, ATZ 的去除率减少了 71.2%。

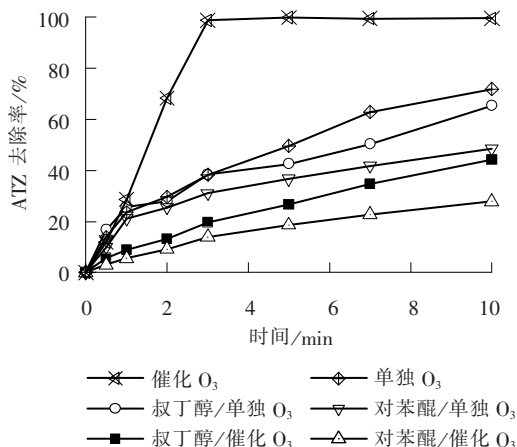


图 9 叔丁醇和对苯醌对  $O_3/Mg_3Al-400$  降解 ATZ 的影响  
Fig. 9 Effect of TBA and BQ on ATZ degradation by  $O_3/Mg_3Al-400$

基于以上试验结果, 对  $O_3/Mg_3Al-400$  体系中 ATZ 的降解过程和机理分析如下: 溶解的  $O_3$  与未完全煅烧  $MgAl-LDH$  表面的  $Mg-OH$  基团通过静电力和氢键反应可以形成  $\cdot O_2^-$ <sup>[25]</sup>。 $MgAl-LDH$  经过煅烧后, 表面附着大量的  $MgO$ , 其表面金属离子和晶格氧原子将水分子离解成  $H^+$  和  $OH^-$ <sup>[26]</sup>, 形成一层致密的表面羟基, 进而发生一系列链式反应。进一步证实了反应体系中  $\cdot OH$  和  $\cdot O_2^-$  均参与了 ATZ 的降解过程。

### 3 结论

(1) 采用水热沉淀-煅烧法制备了  $Mg_3Al-400$  复合材料, 表征结果显示  $Mg_3Al-400$  表面  $MgO$  与水分子结合形成了  $Mg-OH$  基团, 部分未完全煅烧的  $MgAl-LDH$  表面也存在  $Mg-OH$  基团, 这是发挥催化  $O_3$  作用的活性位点。

(2) 通过单因素试验确定了  $Mg_3Al-400$  催化  $O_3$  降解 ATZ 的最佳反应条件:  $Mg_3Al-400$  投加量为  $350 \text{ mg/L}$ ,  $O_3$  投加量为  $15 \text{ g/m}^3$ , 初始 ATZ 质量浓度为  $5 \text{ mg/L}$ , 溶液 pH 值为 6。在此条件下, 反应 3 min 时对 ATZ 的去除率高达 99%。

(3) 通过自由基抑制剂试验得知, 加入 BQ 抑制剂对 ATZ 降解抑制最明显, ATZ 的去除率减少了 71.2%, 推测在该降解过程中  $\cdot O_2^-$  占主导地位。

### 参考文献:

- [1] 徐新月, 张月晶, 孙磊, 等. 铈镍掺杂 OMS-2 催化剂的合成、表征及其催化臭氧降解草酸的性能研究[J]. 工业用水与废水, 2022, 53(2): 28-34.
- [2] QI F, CHEN Z L, XU B B, et al. Degradation of 2-methyliso-

- borneol in drinking water by bauxite catalyzed ozonation[J]. Journal of Japan Water Works Association, 2011, 80(6): 69-71.
- [3] 刘汇源, 耿菁, 姜陆, 等. 钴铁镍水滑石催化过硫酸氢钾复合盐降解制药废水[J]. 工业用水与废水, 2019, 50(6): 6-11.
- [4] 廖琴瑶, 袁东, 曾晨, 等. 焙烧态锌镁铝水滑石吸附刚果红的性能研究[J]. 应用化工, 2021, 50(5): 1222-1226.
- [5] ZHENG X G, DONG Y, ZHU Q. Enhanced photocatalysis of Mg Al layered double oxide nanosheets with B, N-codoped carbon carting for tetracycline removal[J]. Applied Clay Science, 2020, 193(4): 105694.
- [6] SZABOLCS M, ZOLTAN S, ILDIKO Y T, *et al.* Delaminating and restacking MgAl-layered double hydroxide monitored and characterized by a range of instrumental methods[J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 50(5): 1-6.
- [7] YASAEI M, KHAKBIZ M, GHASEMI E, *et al.* Synthesis and characterization of ZnAl-NO<sub>3</sub>(-CO<sub>3</sub>) layered double hydroxide: a novel structure for intercalation and release of simvastatin[J]. Applied Surface Science, 2019, 467(5): 782-791.
- [8] 宋可可, 陈建铭, 宋云华. 锌镁铝类水滑石催化臭氧氧化降解吡啶废水的工艺研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(2): 8-15.
- [9] MA L, QIANG Y J, ZHAO W J. Designing novel organic inhibitor loaded MgAl-LDHs nanocontainer for enhanced corrosion resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408(3): 127367.
- [10] WANG T, LI C, WANG C Q, *et al.* Biochar/MnAl-LDH composites for Cu(II) removal from aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 538(5): 443-450.
- [11] ZHAO H, DONG Y M, JIANG P P, *et al.* ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a novel high-surface-area ozonation catalyst: one-step green synthesis, catalytic performance and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal Lausanne, 2015, 260(1): 623-630.
- [12] JIA Y H, LIU Z H. Preparation of borate anions intercalated MgAl-LDHs microsphere and its calcinated product with superior adsorption performance for Congo red - ScienceDirect[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 575(15): 373-381.
- [13] HE M, ZENG Y, ZHOU F, *et al.* MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles anchored on the surface of MgAl-layered double hydroxide nanoplates for stable magnetorheological fluids[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 319(12): 114098.
- [14] MENDOZA D G, TZOMPANTZI F, MANTILLA A, *et al.* Improved photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>-ZnAl LDH prepared by one step Sn<sup>4+</sup> incorporation[J]. Applied Clay Science, 2016, 121-122(2): 127-136.
- [15] LIU X, LIANG J T, SONG X L, *et al.* Enhanced water dissociation performance of graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> assembled with ZnCr-layered double hydroxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337(4): 560-566.
- [16] LIU J, KE L J, LIU J, *et al.* Enhanced catalytic ozonation towards oxalic acid degradation over novel copper doped manganese oxide octahedral molecular sieves nanorods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371(6): 42-52.
- [17] ZHOU H Y, ZHANG H, HE Y L, *et al.* Critical review of reductant-enhanced peroxide activation processes: trade-off between accelerated Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> cycle and quenching reactions[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2021, 286(4): 119900.
- [18] 吴广宇, 袁向娟, 徐海明, 等. UV/Fenton-Fe<sup>0</sup>降解水中阿特拉津动力学及影响因素[J]. 水处理技术, 2017, 43(7): 26-32.
- [19] KERMANI M, KAKAVANDI B, FARZADKIA M, *et al.* Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic core-shell nanocatalyst: Optimization, toxicity and degradation pathway studies[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 192(8): 597-607.
- [20] 王焯, 杨文忠. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载氧化锰催化臭氧化苯酚的研究[J]. 工业用水与废水, 2017, 48(2): 32-37.
- [21] AFZAL S, QUAN X, CHEN S, *et al.* Synthesis of manganese incorporated hierarchical mesoporous silica nanosphere with fibrous morphology by facile one-pot approach for efficient catalytic ozonation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318(11): 308-318.
- [22] FARIA P C C, RFAO J J M, PEREIRA M F R. Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2009, 88(3): 341-350.
- [23] ZHANG J, WU Y, LIU L, *et al.* Rapid removal of p-chloronitrobenzene from aqueous solution by a combination of ozone with zero-valent zinc[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 151(9): 318-323.
- [24] JAAFARZADEH N, GHANBARI F, AHMADI M. Efficient degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxymonosulfate/magnetic copper ferrite nanoparticles/ozone: a novel combination of advanced oxidation processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320(7): 436-447.
- [25] LEE W J, BAO Y P, HU X, *et al.* Hybrid catalytic ozonation-membrane filtration process with CeO<sub>x</sub> and MnO<sub>x</sub> impregnated catalytic ceramic membranes for micropollutants degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378(12): 121670.
- [26] 韩洪军, 朱昊, 徐春艳, 等. 纳米MgO催化臭氧化深度处理煤化工废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(23): 110-114.

**作者简介:** 李尚坤(1996-), 男, 湖北黄石人, 初级工程师, 本科, 主要从事催化臭氧降解水中污染物的研究, (电子信箱)1274975904@qq.com; 通讯作者: 袁向娟(1986-), 女, 河南新乡人, 副教授, 博士, 主要从事水中污染物基于臭氧的高效控制技术研究, (电子信箱)yuanxiangjuan1986@outlook.com。

**收稿日期:** 2023-04-24 (修回稿)