

# 中国颗粒学会第十一届学术年会 暨海峡两岸颗粒技术研讨会

## 会议摘要集

第  
十  
五  
分  
会  
场

中国·厦门

二〇二〇年十月

# 目 录

15-001 基于磁性 Janus 材料的含油污染物处理技术.....	1
15-002 电化学强化印染废水的处理效能和机理研究.....	2
15-003 基于水凝胶改性聚结滤芯的含油污水破乳技术.....	3
15-004 功能性多级孔颗粒旋流强化重金属废水的靶向处理研究.....	5
15-005 多级孔 MOF 的制备及污染物去除研究.....	6
15-006 无机助催化铁基类芬顿降解有机污染物的研究及产业化探索.....	7
15-007 混凝-活性炭催化臭氧氧化联合处理煤化工反渗透浓水.....	8
15-008 金属离子诱导聚合物自组装制备分级金属有机网络粒子.....	9
15-009 基于铁基材料的高级氧化技术装备及应用.....	10
15-010 过一硫酸盐强化铁盐混凝过程同步去除水中有机微污染物.....	11
15-011 半导体光能驱动催化降解污染物界面机制的研究.....	12
15-012 过渡金属基臭氧氧化催化剂的研制及其水处理应用.....	13

## 基于磁性Janus材料的含油污染物处理技术

梁福鑫\*

清华大学 化学工程系, 北京, 100084

\*Email: liangfuxin@tsinghua.edu.cn

### 摘要正文:

Janus材料是指同一颗粒两面具有不同化学组成或性质, 是一种典型的复合材料。自1991年诺贝尔奖得主de Gennes首次用Janus一词描述具有非中心对称结构的颗粒, Janus材料逐渐成为新材料研究领域的热点。Janus复合材料最显著特点是实现了化学组成和功能的分区复合。Janus复合材料表面能够赋予两种不同(如亲水/疏水)甚至相反(极性/非极性, 正电荷/负电荷等)的性质, 将会为解决纳米材料的功能化、分散和组装等提供有效途径, 对促进新材料发展起到重要作用。传统表面活性剂则是利用其双亲特性降低油/水界面张力实现乳液稳定。Janus颗粒能够将固体颗粒的Pickering效应与分子表面活性剂降低界面张力的能力结合起来, 强化其乳化能力和乳液稳定性。进一步复合Janus颗粒以磁响应性, Janus颗粒能够实现磁回收。以该磁响应性Janus颗粒作为可回收固体表面活性剂, 能够将油从水体和土壤中的回收, 实现含油污染物的资源化强化处理 (Fig. 1)。

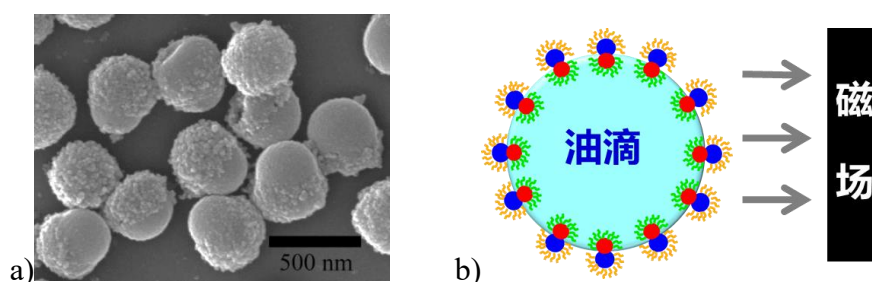


Fig. 1 a) SEM image of the paramagnetic Janus particles; b) the oil-water separation in magnetic field.

关键词: Janus材料; 颗粒乳化剂; 磁分离; 含油污染物处理

### 参考文献

[1] F. X. Liang, B. Liu, Z. Cao, Z. Z. Yang, Janus Colloids toward Interfacial Engineering, Langmuir 2018, 34 (14): 4123-4131.

论文编号: 15-002

## 电化学强化印染废水的处理效能和机理研究

刘艳彪\*

东华大学环境科学与工程学院, 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心上海 201620

\*E-mail: yanbiaoliu@dhu.edu.cn, 86-21-67798752

### 摘要正文:

碳材料由于具有较大的比表面积和良好的导电性, 有望同时实现对有机污染物的分离和转化。但有些碳材料(如多孔玻璃碳和碳毡)在较高的氧化电势下易发生电极腐蚀, 限制了其应用。相反地, 另一类受到广泛关注的碳材料—碳纳米管(Carbon Nanotubes, 简称CNT), 由于其自身独特的物理化学性质(如大比表面积、高长径比、高机械稳定性、高热稳定性和高导电性)可以有效避免这一问题。CNT粉体可通过真空抽滤等方法制成结构稳定且多孔的三维自支撑滤膜, 有望应用于水质净化和光电化学等领域。例如, 通过在三维CNT滤膜上施加一定的正向偏电压 (通常 $<+1$  V vs. Ag/AgCl) 即可实现从传统CNT滤膜(仅能完成污染物的吸附)到CNT电活性滤膜的转变, 能够同时完成对污染物的物理吸附和原位电化学氧化降解。因此, 这种电化学滤膜技术也被认为是一种非常有前景的水处理技术。

CNT电化学滤膜技术有助于解决由水体中天然有机质吸附、生物膜形成或胶体颗粒沉积等导致的膜污染难题。不同于现有的聚合物膜材料需要定期进行(物理或化学方法)清洗/再生以维持最优渗透通量, 电化学滤膜则可以将截留的有机污染物原位电化学氧化降解或将微生物原位灭活来进行“自清洁”。这种电化学滤膜技术快速的传质速率(如传统间歇式体系要高出6倍以上)也是其受到关注的重要原因。此外, 电化学滤膜技术也可利用有机污染物作为“牺牲”电子供体来产氢以减少对能量的需求。

本课题组在电活性CNT滤膜技术方面开展了一系列研究工作, 系统研究了电活性滤膜技术降解抗生素类新兴污染物的性能与机制, 构建了阳极碳管氧化耦合阴极电芬顿氧化的复合电化学滤膜体系, 开发了基于石墨烯的电活性滤膜和基于氮掺杂石墨烯的催化滤膜体系。上述研究有望为建立新型低耗高效的废水处理系统提供理论依据和技术支撑, 并为该技术走向实际工程应用奠定理论与实验基础。

## 基于水凝胶改性聚结滤芯的含油污水破乳技术

勾钰霞，张锐\*，施鹏\*

西南石油大学化学化工学院，四川 成都 610500

\*Email: pengshi0214@hotmail.com

### 摘要正文：

为了开发新型高效低耗含油污水处理技术，以丙烯酰胺为原料，采用自由基聚合接枝，制备一种水凝胶涂覆改性的不锈钢聚结滤芯，用动态过滤实验评价了滤芯对含油污水的破乳除油性能。考察了基材孔径、涂覆液配比、反应温度等条件对除油率的影响，并用扫描电镜、孔分布等手段对滤芯进行了表征。实验结果表明：丙烯酰胺单体质量浓度为50 g/L，引发剂质量分数为单体的1%，聚合物增粘剂质量分数为单体的0.05%~0.125%，基材孔径为1  $\mu\text{m}$ ，在120  $^{\circ}\text{C}$ 加热1 h，制备的滤芯无需加注水处理药剂，即可在室温下使污水中的乳化油破乳分层，水通量大于4  $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (入口压力3 bar)，对含油率约1000 mg/L的模拟污水，油去除率大于99%，滤液含油率<5 mg/L。表征结果表明：凝胶使滤芯孔径收缩至1  $\mu\text{m}$ 以下，与乳液粒径相近，可对乳液施加机械挤压促使其破乳分层。

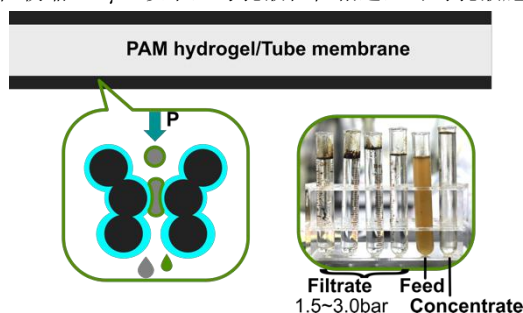


Fig. 1 Schematic Image of the Coalescence process of emulsion and the photo of filtrate

**关键词：**水凝胶涂覆聚结滤芯；含油污水；机械力破乳

### 参考文献

- [1] Xue Z, Wang S, Lin L, et al. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4270-4273.
- [2] Liu S, Zhou Z, Zhou S, et al. Fabrication of acrylamide decorated superhydrophilic and underwater superoleophobic poly(vinylidene fluoride) membranes for oil/water emulsion separation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 95: 300-307.

论文编号: 15-003

## The Demulsification of Oily Water Based on Hydrogel-Modified Coalescence Filter

Yuxia Gou, Rui Zhang, Peng Shi\*

School of Chemistry and Chemical Engineering of Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500

### **Abstract:**

In order to develop new technology for oily wastewater treatment at low cost and high efficiency, a free radical polymerization grafting was employed to prepare hydrogel-coated stainless-steel tube coalescence filter. The demulsification performance was evaluated by dynamic filtration test. The effect of tube pore size, coating solution composition and temperature on the oil removal performance was also studied. The result showed when the monomer AM concentration was 50 g/L, the initiator loading was 1 wt% of the monomer, the polymer loading was 0.05 wt%~0.125 wt% of the monomer, the pore size of substrate was 1  $\mu\text{m}$ , after heating at 120  $^{\circ}\text{C}$  for 1 h, the filter could be prepared successfully. It could be used as extrusion-demulsification coalescence filter to convert emulsion into layered oil and water after filtration. For the emulsion containing 1000 mg/L of oil, the oil removal got above 99%. The characterization revealed the pore size was reduced below 1  $\mu\text{m}$ , near the size of droplet, which applied mechanic extrusion to break the emulsion.

# 功能性多级孔颗粒旋流强化重金属废水的靶向处理研究

王炳捷, 赵生豪, 白志山\*

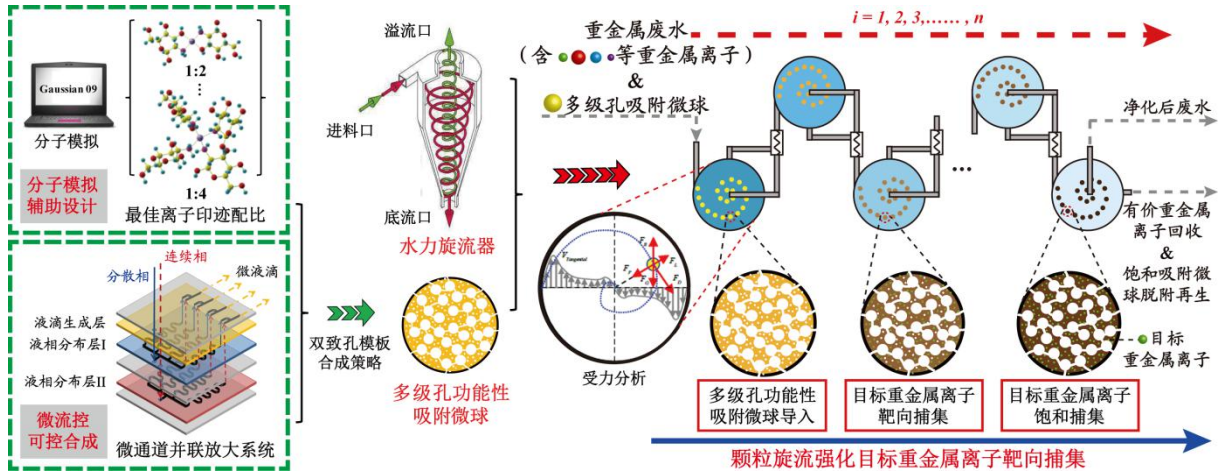
华东理工大学 机械与动力工程学院, 上海, 200237

\*Email: bingjiawang923@163.com

## 摘要正文:

随着全球经济的不断深化和社会发展不平衡的加剧, 国际水安全问题日趋复杂, 新生代在水环境修复和水污染治理方面所面临的困难和挑战空前增加。快速、高效、靶向去除重金属离子对废水深度净化具有重要意义。在这方面, 具有特殊识别腔的功能性颗粒受到了广泛的关注。然而, 采用试错法对功能性颗粒构型的筛选和性能的优化无疑是费时费力的。在本研究中基于简化的计算模型, 利用分子模拟方法首先获取离子印迹模板与前驱体的最佳配比 (1:2); 随后结合自主开发的微通道并联放大装置 (600 mL/h), 采用双致孔模板合成策略, 可控制备功能性多级孔颗粒 ( $D_{av} = 420.6 \mu\text{m}$ ,  $CV = 3.6\%$ )。静态吸附实验结果表明, 最佳离子印迹配比条件下所获得的功能性颗粒对目标金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  具有最大的吸附容量 ( $q_{max} = 107.12 \text{ mg g}^{-1}$ ) 和最快的吸附速率 ( $t_{min} = 12 \text{ h}$ ), 可实现多离子共存条件下 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等) 目标金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  的高效靶向去除, 综合性能优于传统商业吸附剂 CH-90。最后设计开发了多级颗粒旋流强化重金属离子靶向捕集实验装置, 结合旋流场中颗粒高速自-公转特性与多级孔微界面传质双重强化作用, 在提升目标金属离子的选择分离效率的基础上, 实现了颗粒的快速分离和循环利用。本研究所研发的功能性多级孔颗粒和旋流强化吸附-分离耦合技术可为高性能颗粒材料和高效低耗分离装备的开发提供一定的理论基础。

**关键词:** 多级孔颗粒; 微流控; 分子模拟; 靶向吸附; 旋流强化



**Fig. 1** Schematic diagram of targeted treatment of heavy metal wastewater by functional microparticles with hierarchical porous structures in centrifugal field

## 参考文献

- [1] W. Lai, K. Zhang, P. Shao, et al. Optimization of adsorption configuration by DFT calculation for design of adsorbent: A case study of palladium ion-imprinted polymers, *J Hazard Mater*, 2019, 379: 120791.
- [2] B. Wang, Z. Bai, H. Jiang, et al, Selective heavy metal removal and water purification by microfluidically-generated chitosan microspheres: Characteristics, modeling and application, *J Hazard Mater*, 2019, 364: 192-205.

论文编号：15-005

## 多级孔MOF的制备及污染物去除研究

张秋禹<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>西北工业大学化学与化工学院，陕西西安，710129

\*Email: qyzhang@nwpu.edu.cn

### 摘要正文：

现代工业化、城市化水平的提高，带来了日益严重的环境污染问题，这迫切需要发展高效的环境污染治理技术。得益于各种新型材料（四氧化三铁、离子交换树脂、分子筛、超高交联聚合物、共价有机框架、金属有机骨架等）的出现，吸附科学与技术得到了长足发展。其中多孔四氧化三铁（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）以及其与金属有机骨架（MOFs）等材料的复合吸附剂由于兼具有高比面积和外场分离的特性而备受关注。然而，大部分MOFs材料不利于传质的微孔特性限制了其在污染物吸附去除领域的应用；同时，如何实现磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和MOFs材料的高效复合等问题都尚未得到解决。针对上述问题，我们通过分析 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中空多孔结构的形成机理开发了MOFs孔结构调控新策略，并通过 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒和MOFs材料制备体系的内在联系实现了两者的高效复合，对比材料结构调控前后的吸附表现差异明确了多级孔结构在吸附分离中的优势，从而制备了一系列具有优异污染物去除能力的磁性复合吸附剂。

**关键词：**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；金属有机骨架；多级孔结构；复合；吸附



# 无机助催化铁基类芬顿降解有机污染物的研究及产业化探索

邢明阳<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>华东理工大学，上海市梅陇路130号，200237

\* Email: mingyangxing@ecust.edu.cn

## 摘要正文：

目前铁基芬顿反应存在的最关键科学问题之一就是铁离子循环效率低的问题。为了解决这个问题，往芬顿反应体系中加入抗坏血酸、半胱氨酸等有机还原剂是加快铁离子循环的有效方法，但有机助剂的加入会降低整个体系有机污染物分子的矿化率。因此，开发结构稳定的无机类助催化剂是提高芬顿反应体系铁离子循环，实现有机污染物高效矿化的理想手段。我们研究发现，表面暴露活泼金属中心的无机硫化钼、氧化钼、钼粉等具有助催化（类）芬顿反应分解H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、PMS等氧化剂的效应。无机助催化剂表面暴露的活泼金属中心具有强的还原活性，可以还原Fe(III)产生Fe(II)促进芬顿反应中铁离子的循环，提高Fe(II)在水溶液中的稳定性。无机助催化剂的加入不仅可以提高芬顿体系H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及PMS的分解效率，还可以减少芬顿试剂的用量，有效抑制“污泥”的生成，并最终实现对水体中硝基苯类、染料类以及抗生素类等芳香族有机污染物的高效去除。该成果相关技术产品已用于处理土壤修复废水、餐饮废水等实际工业废水。

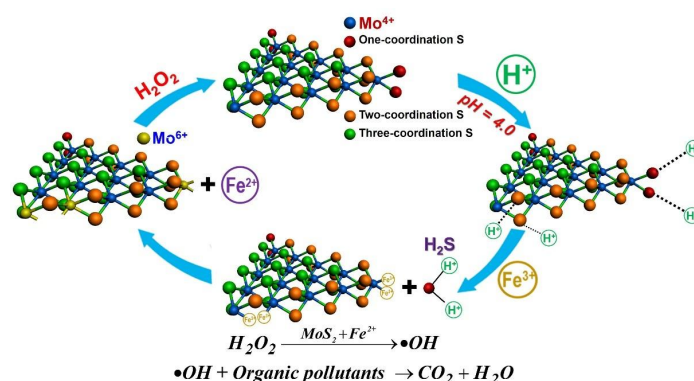


Fig. 1 Metal Sulfides as Excellent Co-catalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decomposition in Advanced Oxidation Processes

关键词：硫化钼；助催化；芬顿；高级氧化；污染物降解

## 参考文献

- [1] Xing, M.; Xu, W.; Dong, C.; Bai, Y.; Zeng, J.; Zhou, Y.; Zhang, J.; Yin, Y., Metal Sulfides as Excellent Co-catalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decomposition in Advanced Oxidation Processes. Chem 2018, 4, 1359-1372.
- [2] Dong, C.; Ji, J.; Shen, B.; Xing, M.; Zhang, J., Enhancement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decomposition by the Co-catalytic Effect of WS<sub>2</sub> on the Fenton Reaction for the Synchronous Reduction of Cr(VI) and Remediation of Phenol. Environ. Sci. Technol. 2018, 52, 11297-11308.
- [3] Liu, J.; Dong, C.; Deng, Y.; Ji, J.; Bao, S.; Chen, C.; Shen, B.; Zhang, J.; Xing, M., Molybdenum sulfide Co-catalytic Fenton reaction for rapid and efficient inactivation of Escherichia coli. Water Res. 2018, 145, 312-320.
- [4] Yi, Q.; Ji, J.; Shen, B.; Dong, C.; Liu, J.; Zhang, J.; Xing, M., Singlet Oxygen Triggered by Superoxide Radicals in a Molybdenum Cocatalytic Fenton Reaction with Enhanced REDOX Activity in the Environment. Environ. Sci. Technol. 2019, 53, 9725-9733.
- [5] Zhu, L.; Ji, J.; Liu, L.; Mine, S.; Matsuoka, M.; Zhang, J.; Xing, M., Designing 3D-MoS<sub>2</sub> Sponge as Excellent Cocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Pollutant Control, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 13968-13976.

## 混凝-活性炭催化臭氧氧化联合处理煤化工反渗透浓水

刘正乾\*, 黄晨曦, 闫娅慧, 涂嘉玲, 游丽华, 崔玉虹, 吴晓晖

华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074

\*Email: zhengqianliu@126.com

### 摘要正文:

反渗透 (RO) 广泛用于煤化工废水的回用中, 甚至三级RO工艺也被经常采用以满足零排放的要求。然而, 其反渗透浓水 (ROC) 含有高盐、高COD和较高色度, 不利于后续的蒸发结晶工艺, ROC中的高有机物和色度也会影响结晶盐的品质, 是煤化工废水零排放的一个难题。针对上述问题, 本研究以混凝作为预处理, 研究臭氧氧化及活性炭催化臭氧氧化对ROC的去除效果, 确定了最佳的工艺操作条件, 并运用EEM、HPSEC和Kintecus动力学软件等进一步分析了其有机物去除机理。

铁系 ( $\text{FeCl}_3$ ) 混凝剂效果普遍优于铝系 (图1 (a)), HPSEC结果显示 $\text{FeCl}_3$ 能有效去除ROC中所有分子量范围的有机物,  $\text{AlCl}_3$ 仅对分子量大于3k Da的有机物有较好的去除效果。EEM结果表明 $\text{FeCl}_3$ 混凝对类腐殖酸和类富里酸的去除效果都较 $\text{AlCl}_3$ 混凝剂好。

在臭氧投加量为20 mg/min、pH 9和20℃时, 反应210 min后单独臭氧氧化对TOC和色度的去除率为41%和73% (图1 (b))。对活性炭催化臭氧氧化而言, 其在氧化反应过程中小分子有机物累积的更少, 其对TOC的去除比单独臭氧氧化提高约10% (图1 (b))。值得注意的是, 反应过程中产生的在254 nm处有吸收峰的小分子中间产物的积累会导致 $A_{254}$ 出现先降低后升高的现象。

在单独臭氧氧化体系中, pH 9条件下对TOC的去除效果反而比pH 11的更好, 而且在pH11条件下的反应开始阶段, 单独臭氧氧化对TOC的去除有明显的延迟 (图1 (c))。这是因为根据Kintecus计算结果, 当pH为11时,  $\text{CO}_3^{2-}$ 与HO·结合形成氧化性较弱的碳酸根自由基, 从而不利于TOC的去除; 而随着反应的进行, 碳酸根不断减少, 使得其对TOC去除的抑制作用减弱 (图1 (c))。而与之相反, pH的变化以及溶液中碳酸根的存在对活性炭催化臭氧氧化的影响很小, 这可能是因为活性炭催化臭氧氧化过程主要发生在活性炭的表面。

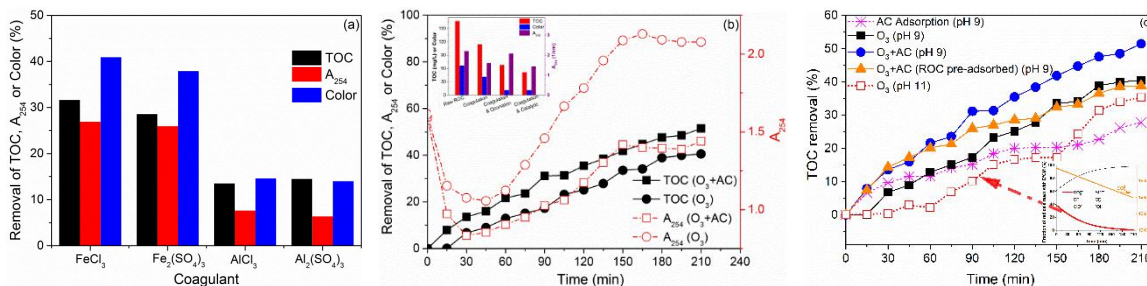


Fig. 1 Removals of TOC, color and  $A_{254}$  by coagulation pretreatment (a), (catalytic) ozonation (b) and the effect of initial pH on the TOC removal during (catalytic) ozonation.

关键词：煤化工废水；反渗透浓水；臭氧；活性炭；碳酸盐

### 参考文献

- [1] Z.-Q. Liu, L. You, X. Xiong, Q. Wang, Y. Yan, J. Tu, Y.-H. Cui, X.-Y. Li, G. Wen, X. Wu Potential of the integration of coagulation and ozonation as a pretreatment of reverse osmosis concentrate from coal gasification wastewater reclamation. *Chemosphere* 2019, 222: 696-704.
- [2] Z.-Q. Liu, C. Huang, J.-Y. Li, J. Yang, B. Qu, S.-Q. Yang, Y.-H. Cui, Y. Yan, S. Sun, X. Wu Activated carbon enhanced ozonation of reverse osmosis concentrate after coagulation pretreatment from coal gasification wastewater reclamation for zero liquid discharge. Submitted, under review.

论文编号：15-008

## 金属离子诱导聚合物自组装制备分级金属有机网络粒子

李菴<sup>1</sup>, 田雷<sup>1,2</sup>, 张秋禹<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>西北工业大学化学化工学院, 特种功能与智能高分子材料工信部重点实验室, 陕西西安, 710129

<sup>2</sup>深圳大学化学与环境工程学院低维材料基因工程研究院, 广东深圳, 518060

\*Email: qyzhang@nwpu.edu.cn, beixiaobei@mail.nwpu.edu.cn

### 摘要正文:

我们提出了金属离子诱导聚合物自组装的策略来制备一种新型分级多孔材料—金属有机网络粒子 (MON), 其机理是通过多酚和甲醛缩聚过程中由金属离子配位驱动酚醛低聚物自组装形成MON。针对现有金属有机材料的脆性, 这种MON粒子具有纤维状的形态和稳定的结构。该方法允许我们用约1.6 nm的微孔和约13.9 nm的平均中孔尺寸来调节孔隙性能。它具有212.58 m<sup>2</sup> / g的高比表面积使其得以有效应用。合成后的具有分级微介孔结构的MON粒子可用作去除Cu(II)的高效吸附剂。按照伪二级动力学模型, 在301.15 K时, 吸附容量可以达到417.21 mg / g。我们的策略可以用来制备多种结构和性能的分级多孔材料, 具有优异的应用前景。

**关键词:** 金属有机网络; 分级多孔材料; 金属离子诱导自组装; 高效吸附剂

## 基于铁基材料的高级氧化技术装备及应用

张恒, 刘杨, 熊兆锴, 袁月, 赖波\*

四川大学环境科学与工程系, 成都市一环路南一段 24 号, 610065

\*Email: laibo@scu.edu.cn

### 摘要正文:

中央环保督察发现化工行业是“水十条”重点整治行业, 亟需解决高难度化工废水的处理难题。高难度化工废水主要来自于军用/民用起爆药、合成制药类、化学农药类等生产行业, 其类似于危险废物, 极难有效处理。铁基材料已经广泛应用于一般工业废水处理, 具有还原电位低、价廉易得、环境友好等优势。但是铁基材料在处理高难度化工废水时存在副反应多、电子利用率低、易产生危废铁泥、固定床传质效率低等问题。以铁基材料为基础, 围绕高难度化工废水处理的问题, 开展技术攻关, 在新材料、新工艺、新装备等三个方面做了系列的创新研究。(1) 创制了微米级铁铜双金属材料, 实现电子定向转移和利用率的显著提升;(2) 开发了三级梯度氧化工艺, 实现酸、氧化剂、铁腐蚀等共存物质逐级利用, 为实际废水中复杂污染物组分的高效梯度降解提供技术手段, 保证后续生化处理稳定达标;(3) 首创循环水高速旋流装备, 显著提高传质效率, 实现吨水酸消耗量减少90%以上, 催化材料消耗量、铁泥产量和综合运行成本均降低50%以上。通过新材料、新工艺、新装备等创新, 突破高难度化工废水处理成本高且不能稳定达标排放的技术瓶颈, 形成一套技术门槛高且经济高效的废水处理技术和装备。

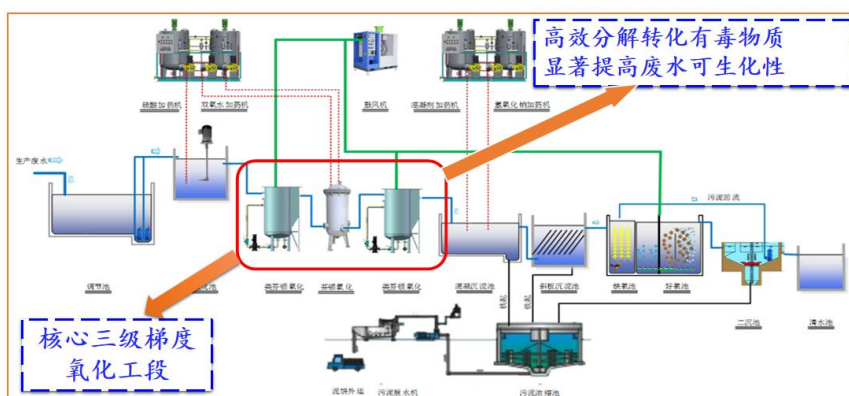


Fig. 1 Wastewater Treatment Process Flow Diagram

关键词：化工废水；零价铁；类芬顿

### 参考文献

- [1] Y. Yuan, B. Lai\*, Y.Y. Tang, Combined Fe<sup>0</sup>/air and Fenton process for the treatment of dinitro-diazophenol (DDNP) industry wastewater. Chem. Eng. J., 283 (2016) 1514-1521.
- [2] B. Lai\*, Y.H. Zhang, Z.Y. Chen, P. Yang, Y.X. Zhou, J.L. Wang, Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron-copper (Fe/Cu) bimetallic particles. Appl. Catal. B: Environ. 144 (2014) 816-830.
- [3] Y. Ren, Y. Yuan, B. Lai\*, Y.X. Zhou, J.L. Wang, Treatment of reverse osmosis (RO) concentrate by the combined Fe/Cu/air and Fenton process (1stFe/Cu/air-Fenton-2ndFe/Cu/air). J. Hazard. Mater., 302 (2016) 36-44.
- [4] Q.Q. Ji, Y. Yuan, B. Lai\*, P. Yang, Y.X. Zhou, Pretreatment of ultra-high concentration wastewater from halogen-free flame retardant resin manufacturing by chemical precipitation, reduction and oxidation. J. Hazard. Mater., 308 (2016) 276-284.
- [5] Z.K. Xiong, Y. Yuan, B. Lai\*, P. Yang, Y.X. Zhou, Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a novel micro-size Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub> process (mFe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>): Optimization, kinetic, performance and mechanism, Chem. Eng. J. 302 (2016) 137-145.

# 过一硫酸盐强化铁盐混凝过程同步去除水中有机微污染物

王玉<sup>1</sup>, 杨欣<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 中山大学环境科学与工程学院, 广州大学城外环东路 132 号, 510006

\*Email: yangx36@mail.sysu.edu.cn

## 摘要正文:

微污染有机物 (TrOCs) 广泛存在于天然水体中, 且不能被传统水处理工艺所去除, 对人类和生态环境存在极大威胁。本研究提出一种过一硫酸盐 (PMS) 强化铁盐混凝的新方法, 在Fe(III)混凝处理过程中加入PMS, 利用有机质NOM中的酚醌官能团的转化, 促进Fe(III)向Fe(II)转化, 提高活性物种的生成水平, 实现在混凝过程中同步去除微污染物。该方法的特色是原位利用水中的NOM, 促进了自由基的生成。研究首先选择对苯二酚 (HQ) 和对苯醌 (BQ) 分别作为NOM中酚、醌类官能团的代表, 以卡马西平 (CBZ) 为目标污染物, 解析HQ/Fe(III)/PMS和BQ/Fe(III)/PMS体系对微污染物的降解效果及作用机理。结果表明, HQ和BQ均可显著促进Fe(III)/PMS体系对CBZ的降解作用。机理研究发现,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是HQ/Fe(III)/PMS和BQ/Fe(III)/PMS体系中主要的活性物种, 其由Fe(II)活化PMS生成的。Fe(II)主要由酚、醌类等活性基团还原Fe(III)生成 (图1)。此外, 酚/醌基团可被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化, 其氧化产物可进一步介导Fe(III)/Fe(II)循环, 进而促使PMS持续活化和CBZ降解。由于NOM含有大量酚、醌等官能团, 因此进一步考察NOM对Fe(III)/PMS的催化效应。研究表明, Suwannee River Fulvic acid (SRFA) 可显著促进Fe(III)/PMS降解CBZ, 且CBZ降解效率随SRFA浓度增加而增加。进一步地, 将该过程与传统水处理工艺相结合, 提出了PMS强化铁盐混凝工艺, 即在铁盐混凝过程投加少量PMS, 利用实际水体中的NOM介导Fe(III)活化PMS降解TrOCs。相比于传统的单独铁盐混凝过程, PMS强化铁盐混凝工艺可同步去除天然水体的浊度和CBZ。但不同水体中CBZ的去除效率有所差异, 这可能受水体NOM自身特性所影响。此外, 反应后PMS转化成 $\text{SO}_4^{2-}$ , 符合《生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006)》规定的限值。总之, 本研究提出了一种原位利用水体有机质促进微污染有机物降解的新型概念, PMS强化铁盐混凝工艺可以考虑作为一种应急处理技术, 针对微污染有机物的突发污染, 可能具有较好的效果。具体的应用还需要针对不同的水质条件进行进一步实验验证。

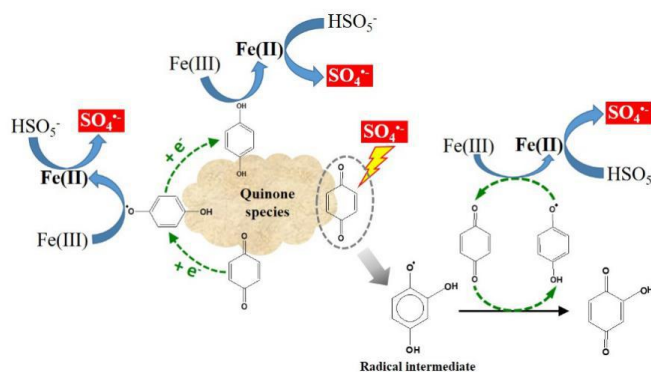


Fig. 1 Proposed mechanism of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  generation in quinone/Fe(III)/PMS process.

关键词: 过硫酸盐; 铁盐混凝; 有机微污染物; 硫酸根自由基; 水处理

## 参考文献

- [1] Y. Wang, T. Pan, Y.F. Yu, Y. Wu, Y.H. Pang, X. Yang\*, 2020, A novel peroxymonosulfate (PMS)-enhanced iron coagulation process for simultaneous removal of trace organic pollutants in water, *Water Research*, 185, 116136.
- [2] T. Pan, Y. Wang\*, X. Yang, X.F. Huang, R.L. Qiu, 2019, Gallic acid accelerated BDE47 degradation in PMS/Fe(III) system: Oxidation intermediates autocatalyzed redox cycling of iron, *Chemical Engineering Journal*, 384, 123248.

论文编号：15-011

# 半导体光能驱动催化降解污染物界面机制的研究

展思辉

南开大学环境科学与工程学院，天津市津南区海河教育园区同砚路 38 号天津，邮编：300350

\*Email: sihuizhan@nankai.edu.cn

## 摘要正文：

工业废水和生活废水是主要环境水体的两大污染源。而影响水体水质的关键因素，一是病原微生物，二是有毒的化学污染物。通过磁性环境材料的表面改性，将病原微生物靶向吸附在材料表面，然后进行有效地选择性消毒，突破了原有化学消毒存在的无选择性和消毒副产物产生的问题；另外，对于微量的有机化学污染物，实现了原位吸附氧化一体化，最终实现从净化的水体分离。我们分别利用超薄二维TiO<sub>2</sub>纳米片，氨基、以及硅基等功能化磁性纳米环境材料的进行表面改性。首先利用官能团强化改性的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>二维复合材料通过价键螯合作用快速吸附水中的病原微生物，在太阳光或可见光激发下，复合材料表面可以快速生成电子空穴对和超氧自由基等活性物种，从而将吸附在材料表面的病原微生物微观结构完全粉碎，最终转化为CO<sub>2</sub>和水。通过材料界面结构调控与构建，对病原微生物能够有效地吸附，实现固液界面产生活性物种，表面还原，效率提高60%，从而实现了在其表面进行光催化氧化、灭活、去除一体化。将纳米磁晶Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的表面通过层层包覆的策略逐步接枝上氨基官能团，再选择和目标病原微生物具有一对一结合效能的抗体，可实现对水中痕量病原微生物的快速、靶向吸附去除。纳米磁核可以保证此磁性材料的重复利用，避免了二次污染。氨基化功能磁性纳米颗粒未加抗体的磁性材料对不同种类的五种细菌、两种病毒的去除率均达到了90%，进行表面改性添加抗体之后，对混合菌液当中的O157:H7出血性大肠杆菌去除率高达98%，对混合液中的其他细菌的去除率几乎为0，从而实现了O157:H7出血性大肠杆菌的靶向去除。

**关键词：** 二维TiO<sub>2</sub>; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 光催化; 界面反应

## 参考文献

- [1] P. x. Liu, R. x. Qin, G. Fu, et al. Surface coordination chemistry of metal nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139(6): 2122-2131.
- [2] Q. Fu, X. H. Bao. Surface chemistry and catalysis confined under two-dimensional materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 1842-1874.



论文编号：15-012

## 过渡金属基臭氧氧化催化剂的研制及其水处理应用

董玉明\*

江南大学化学与材料工程学院，江苏 无锡，214122

\*Email: dongym@jiangnan.edu.cn

### 摘要正文：

低成本消除水中有机物污染、促进水资源的循环利用，是提高环境质量、保障经济社会可持续发展的必然要求，对于实体产业发展尤为重要。国内外目前亟需经济实用的深度处理技术。在当前情况下，催化臭氧氧化是为数不多的适合大规模应用的可行方法之一。本技术通过设计新型的高活性催化界面，深入研究催化活性位点、臭氧演变过程和氧化物种类类型的关联，深入研究制备方法、组成结构与催化性能的关联，从本质上理解催化臭氧氧化过程，对待处理成分进行精准分析，然后指导开发高活性、高稳定的臭氧氧化催化剂，发明了以二价钴离子和氨水为原料低温热解制备 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米催化剂的新方法。以二氧化锰为例研究金属氧化物在催化臭氧氧化中的构效关系。发明了制备二氧化锰纳米线的新方法，以Y型分子筛和 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 多孔结构为例揭示了表面羟基在催化臭氧氧化中的关键作用。在Y型分子筛基础上，借助锌离子、铝离子共同的两性特点，设计了简便的一步法合成 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 双金属氧化物多孔纳米结构，探究了金属组成、表面羟基密度之间的关联，为设计高性能催化剂提供了重要参考。这些研究发展了多种过渡金属基材料作为臭氧氧化催化剂的新应用，研究了催化剂与臭氧分子的作用机理，阐明了催化活性中心和臭氧变化后的活性物种，并研究了晶型、组成、表面状态与催化活性的构效关系。以第一或通讯作者发表8篇代表性SCI论文，迄今已被他引470次、篇均超50次。 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米催化剂的制备方法被多个课题组用来制备高性能催化剂，所提出催化臭氧氧化体系及机理，被多个研究组以较大篇幅正面介绍和参考，认为本工作全面研究了臭氧吸附、分解活性中心及其自由基链反应机理。基于上述研究，选取活性炭为载体，创立低温液相法制备“先吸附、后降解”的高性能催化剂，获授权发明专利9项，建立了催化臭氧氧化连续法废水深度处理及回用技术。

**关键词：**过渡金属；臭氧氧化；催化剂；水处理

### 参考文献

- [1] Y. M. Dong, K. He, L. Yin, and A. M. Zhang, A facile route to controlled synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles and their environmental catalytic properties. *Nanotechnology*, 2007, 18: 435602-7.
- [2] Y. M. Dong, H. X. Yang, K. He, SH. Q. Song and A. M. Zhang,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanowires: A novel ozonation catalyst for water treatment. *Appl. Catal. B: Environ*, 2009, 85: 155-61.
- [3] Y. M. Dong, K. Li, P. P. Jiang, G. L. Wang, H. Y. Miao, J. J. Zhang and CH. Zhang, Simple hydrothermal preparation of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  and phase sensitivity in catalytic ozonation. *Rsc Adv.*, 2014, 4: 39167-73. [4] H. Zhao, Y. M. Dong, P. P. Jiang, G. L. Wang, J. J. Zhang, K. Li and C. Y. Feng, An  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  nanotube used as a novel catalyst in ozonation: performance and the mechanism. *New J. Chem.*, 2014, 38:1743-50.
- [5] Y. M. Dong, H. X. Yang, K. He, X. Wu and A.M. Zhang, Catalytic activity and stability of Y zeolite for phenol degradation in the presence of ozone. *Appl. Catal. B: Environ*, 2008, 82: 163-8.
- [6] Y. M. Dong, H. X. Yang, K. He, X.Wu and A. M. Zhang, Catalytic activity and stability of Y zeolite for phenol degradation in the presence of ozone. *Appl. Catal. B: Environ*, 2008, 82: 163-8.
- [7] H. Zhao, Y. M. Dong, P. P. Jiang, G. L. Wang, J. J. Zhang and CH. Zhang,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  as a novel high-surface-area ozonation catalyst: One-step green synthesis, catalytic performance and mechanism. *Chem. Eng. J.*, 2015, 260: 623-30.
- [8] H. Zhao, Y. M. Dong, P. P. Jiang, G. L. Wang, J. J. Zhang and K. Li, An insight into the kinetics and interface sensitivity for catalytic ozonation: the case of nano-sized  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4: 494-501.
- [9] H. Zhao, Y. M. Dong, G. L. Wang, P. P. Jiang, J. J. Zhang, Lin Wu and Kun Li, Novel magnetically separable nanomaterials for

heterogeneous catalytic ozonation of phenol pollutant: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and their performances. Chem. Eng. J., 2013, 219: 295-302.