

曾科, 刘玉莎, 林达, 等. γ -FeOOH 催化臭氧微气泡联合 BAF 工艺深度处理造纸废水[J]. 净水技术, 2023, 42(2):117-124.

ZENG K, LIU Y S, LIN D, et al. Advanced treatment of papermaking wastewater by combined process of γ -FeOOH catalyzed ozone microbubble and BAF[J]. Wastewater Purification Technology, 2023, 42(2):117-124.

γ -FeOOH 催化臭氧微气泡联合 BAF 工艺深度处理造纸废水

曾科*, 刘玉莎, 林达, 陈文韬, 黄成涛, 陈剑

(湖南博世科环保科技有限公司, 湖南长沙 410000)

摘要 随着“双碳”目标的制定以及造纸废水重复利用政策的颁布, 开发清洁高效、无二次污染的造纸废水深度处理技术意义重大。研究通过干湿交替-曝气氧化的技术方案制备了铁基催化剂, XRD、XPS 等表征结果显示该催化剂的表层负载物为纤铁矿(γ -FeOOH)。建立了 γ -FeOOH 催化臭氧微气泡的反应体系, 并系统研究了该体系对造纸废水生化出水中 COD_{Cr} 的去除效果。试验结果显示, 当 pH 值为 7、催化剂投加量为 300 g/L、臭氧投加量为 9.9 mg/min 时, 该体系对 COD_{Cr} 的去除率约为 58%。基于上述结果, 进一步建立 γ -FeOOH 催化剂-臭氧微气泡催化与曝气生物滤池(BAF)的联合降解体系, 该联合体系连续运行时, 对造纸废水生化出水中 COD_{Cr} 去除率为 60%~70%。该联合体系在有效降解有机污染物的同时, 无二次污染产生, 无总盐引入, 有利于造纸废水的循环利用, 践行了“双碳”理念。

关键词 纤铁矿(γ -FeOOH) 微气泡 催化臭氧 造纸废水 曝气生物滤池 深度处理

中图分类号: TQ09 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)02-0117-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.02.015

Advanced Treatment of Papermaking Wastewater by Combined Process of γ -FeOOH Catalyzed Ozone Microbubble and BAF

ZENG Ke*, LIU Yusha, LIN Da, CHEN Wentao, HUANG Chengtao, CHEN Jian

(Hunan Bossco Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changsha 410000, China)

Abstract With the formulation of the "double-carbon" goal and the promulgation of the papermaking wastewater reuse policy, it is great significance to develop a clean, efficient, and non-secondary pollution advanced treatment technology for papermaking wastewater. Iron-based catalyst was prepared by the technical scheme of alternating dry and wet-aeration oxidation in the study. The characterization of XRD, XPS and other methods showed that the surface material of the catalyst was lepidocrocite (γ -FeOOH). The system of catalytic microbubble ozonation with γ -FeOOH catalyst was established and used for a systematic study on advanced treatment of papermaking wastewater. The test results showed that the COD_{Cr} removal rate of the system was about 58% under the conditions of pH value of 7, catalyst dosage of 300 g/L and ozone dosage of 9.9 mg/min. Based on the above research results, a biological aerated filter was connected behind the system to form a combined system. The results of continuous operation showed that when the combined system was used for advanced treatment of papermaking wastewater, the COD_{Cr} removal rate was maintained at 60%~70%. While effective degradation of organic pollutants, the combined system does not produce secondary pollution, and no total salt added, which was conducive to the recycling of papermaking wastewater and was in line with the concept of "double carbon".

Keywords lepidocrocite (γ -FeOOH) microbubble catalytic ozonation papermaking wastewater biological aerated filter (BAF) advanced treatment

[收稿日期] 2022-03-03

[基金项目] 高新技术产业科技创新引领计划; 污水处理厂深度脱氮除磷与减污降碳关键技术研发及应用示范(2021GK4059)

[通信作者] 曾科(1984—), 男, 博士, 研究方向为臭氧微纳米气泡在废水处理中的应用, E-mail: bainiuc@126.com。

造纸工业中的制浆、洗浆等工序会产生大量废水, 且成分复杂, 含大量悬浮物、 BOD_5 、 COD_{Cr} 及部分有毒物质^[1], 直接排放会对当地生态环境稳定造成极大冲击。造纸废水即使经过物化预处理与二级生化处理, 水中仍会残留有大量难降解有机污染物^[2], 还需进一步深度处理, 才能使最终水质符合

《制浆造纸工业水污染排放标准》(GB 3544—2008)。

高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)因其运行时能产生强氧化性且无选择性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[3],可有效去除二级生化出水中残余的难生物降解 COD_{Cr} ,被广泛应用于各类废水的深度处理领域。发展至今,AOPs 囊括了 Fenton 氧化、光化学氧化、臭氧催化氧化等多类技术^[4-6]。在我国,造纸废水深度处理多采用 Fenton 氧化。但如今,在双碳背景下,Fenton 的铁泥难题缺乏完善的解决方案,Fenton 引入的总盐量也使得废水重复利用政策的执行难度增大。臭氧催化氧化技术不仅具备 Fenton 强氧化性的特点,且不存在二次污染与盐分问题,在工业废水深度处理领域极具潜力^[7]。

催化材料开发是臭氧催化氧化的一项技术关键点,目前已有大量相关研究^[8-9]被报道。然而,大多数研究所报道的催化材料,其主要成分多为稀有或贵金属,原料成本较高,这使得臭氧催化氧化技术在推广应用时面临着极大的成本压力。 γ -FeOOH 表面的 Fe-OH 可参与臭氧在水中的链式反应,促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生,加快有机污染物的降解^[10]。由于该类材料以铁为主要原料,成本相对较低,是解决臭氧催化氧化技术中催化剂成本难题的理想方案之一,研究者们已开发出的 FeOOH 制备方法有乳液化学法^[11]、水热法^[12]、过氧化氢化法^[13]、空气氧化法^[14]等。

臭氧在水中溶解能力有限,臭氧催化氧化效率受到其传质速率的严重制约,故提升臭氧溶气效率也是臭氧催化氧化的一项技术关键点。微纳米气泡技术由于具有优于普通气泡的诸多特性,目前已被广泛应用于环境保护领域^[15-17]。微纳米气泡技术可通过降低臭氧的气泡形成尺寸,来增加气液传质面积,进而提升臭氧溶气效率。

本研究以碳钢加工副产物——铁刨花为原材料,通过干湿交替-曝气氧化的合成方案制备了 γ -FeOOH 原位负载的铁基催化材料,并通过 X 射线衍射等表征方法对其进行分析。以微纳米气泡发生技术为臭氧溶气手段,建立 γ -FeOOH 催化剂-微气泡臭氧催化反应体系,以某造纸废水生化出水为试验对象,研究该体系对该废水的降解效率及机理。基于以上研究结果,进一步建立 γ -FeOOH 催化剂-微

气泡臭氧催化与曝气生物滤池(BAF)联合体系,并考察联合体系在连续运行模式下,深度处理造纸废水的效果,为非均相催化臭氧材料的制备以及造纸废水的深度处理和提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

本研究所采用的臭氧催化剂原材料为碳钢切削加工时的铁刨花副产物,经除油处理后进行表面改性负载,改性方法见本研究的相关专利^[18]。

试验所用水样来自某造纸废水处理厂的生化出水(以下简称原水)。该厂的主体处理工艺为预处理+生化处理+Fenton,当前生化处理出水 COD_{Cr} 质量浓度约为 120 mg/L, BOD_5 质量浓度约为 15 mg/L。

1.2 试验装置

试验所用装置以及催化剂如图 1 与图 2 所示,该装置由臭氧发生器、微气泡发生器、臭氧催化氧化反应柱、尾气破坏以及 BAF 组成。臭氧发生器(北京同林)以纯氧为气源,臭氧投加量的控制通过调节臭氧发生器的档位实现,臭氧气体经过微气泡发生器(青岛中科三氧气,气泡直径分布在 50~200 μm)后,自柱体底部输入至反应器内,臭氧尾气通过市售的臭氧分解装置处理。反应柱的有效容积为 5.0 L,反应柱内装载有臭氧催化剂。

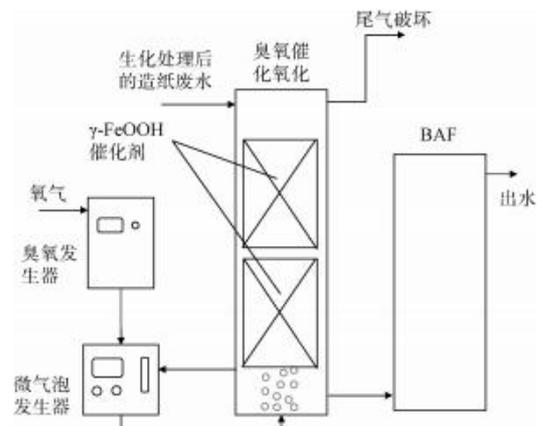


图 1 试验流程示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Test Process

1.3 试验方法

试验时,通过蠕动泵向臭氧催化氧化反应柱内注入 5.0 L 原水,开启臭氧发生器,待电流指示器稳定后将气体导入微气泡发生器。反应过程从顶部吸取少量水样分析。

开展连续试验时,通过蠕动泵以恒定流速自顶



图2 γ -FeOOH 催化剂与臭氧催化反应装置

Fig. 2 γ -FeOOH Catalyst and Ozone Catalytic Reaction Device

部向反应柱内注入原水,臭氧仍然通过微气泡发生器进入反应装置,尾气通过预设的臭氧破坏器处理。处理出水从反应柱底部流出,经过中和稳定处理后,导入 BAF。通过启停微气泡发生器来实现臭氧的常规气泡与微气泡切换。

1.4 分析项目及方法

采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析样品的形貌特征,所用仪器型号为蔡司 Sigma 300。使用 X 射线多晶粉末衍射仪 (型号: D/max-2500/PC) 对催化剂的晶体结构进行表征, Cu 材质旋转阳极靶, 应用电流为 250 mA, 扫描步长为 0.02° , 扫描角度 2θ 为 $5^\circ \sim 90^\circ$, 表征结果通过 MDI Jade 6.0 软件进一步分析。样品的表面化学状态以及价态信息通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试, 仪器型号为 Thermo Scientific K-Alpha, 分析室真空度优于 5.0×10^{-5} Pa,

激发源为 Al $K\alpha$ 射线 (光子能量 $hw = 1486.6$ eV), 工作电压为 12 kV。

COD_{Cr} 采用重铬酸盐法测定 [《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)]; 通过全波长扫描来判断废水中的物质变化情况; 采用紫外分光光度计 (上海佑科, UV-759) 进行水样的全波长扫描, 波长为 200~550 nm, 用超纯水做空白校准, 吸光度扫描模式, 扫描间距为 1 nm。

2 结果与讨论

2.1 γ -FeOOH 铁基催化剂的性质

通过超声对催化剂表面的负载物进行剥离, 并借助 SEM 来观察其微观形态 (图 3)。由结果可知, 铁基催化剂表层负载物的微观结构呈薄片堆积状, 具有丰富的孔隙结构, 此类结构确保了催化剂、臭氧、水三相充分接触, 有利于反应的进行。

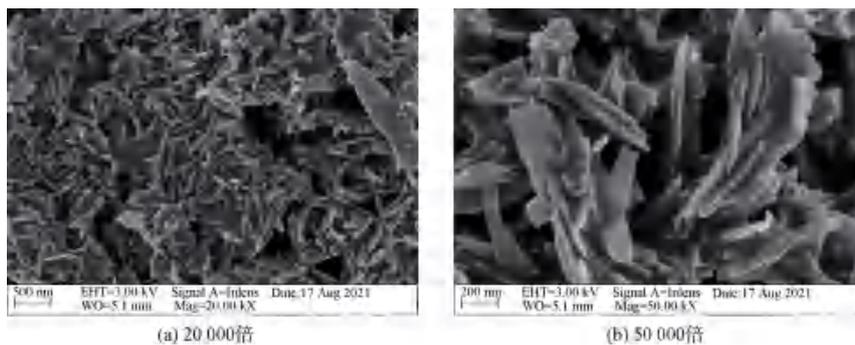


图3 催化剂负载物的 SEM 图

Fig. 3 SEM Images of Catalyst Support Material

通过 X 射线衍射光谱对黄褐色负载物的组成及晶型结构进行表征, 结果如图 4 所示。谱图中, 在 14.1° 、 27.0° 、 36.4° 、 46.9° 、 52.8° 及 60.8° 处存在的 6 个主要衍射峰, 依次对应 γ -FeOOH (PDF: 08-0098) 中 (020)、(120)、(031)、(051)、(151) 晶面以

及 (231) 晶面, 这表明催化剂表层负载物主要为 γ -FeOOH。

通过 XPS 表征进一步了解黄褐色负载物中 Fe、O 元素的化学状态, 结果如图 5 所示。在 Fe 2p 谱图中, 存在位于 711.65 eV 和 725.25 eV 的一组卷

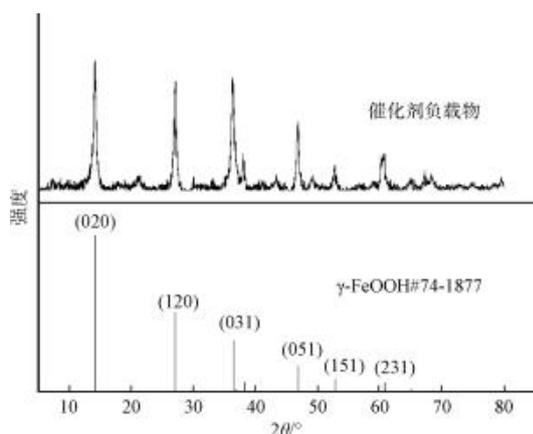


图4 铁基催化剂表层负载物的X射线衍射光谱图
Fig. 4 X-Ray Diffraction Spectrogram of the Surface Load of Iron-Based Catalyst

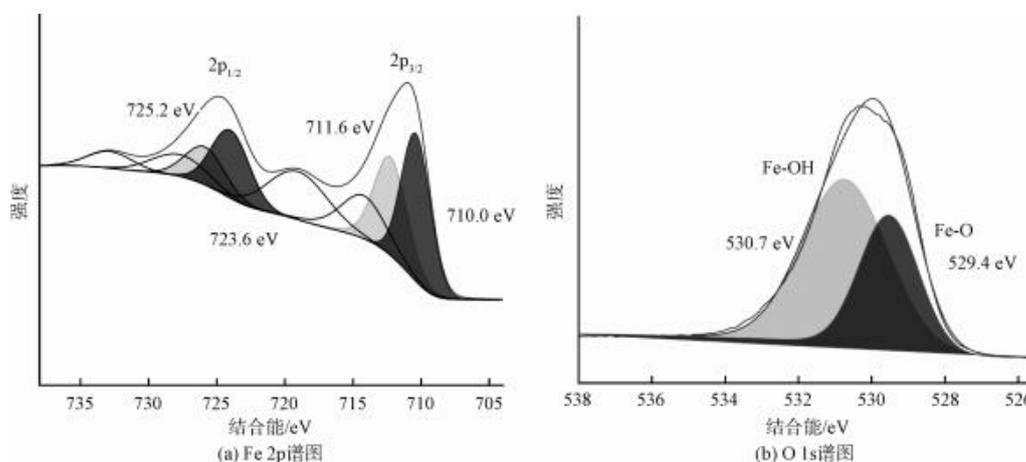


图5 铁基催化剂表层负载物质的XPS表征结果

Fig. 5 XPS Characterization Results of Supported Materials on the Surface of Iron-Based Catalysts

除率)、臭氧微气泡(38%的 COD_{Cr} 去除率)两种体系表现出较为接近的去除率;相较而言,臭氧微气泡/ γ -FeOOH体系的 COD_{Cr} 去除率最高,约为58%。以上试验结果证明,微气泡技术与 γ -FeOOH催化剂联合,可有效增强臭氧对原水中 COD_{Cr} 的去除能力。该现象的原因可能为,微气泡的大表面积加快了臭氧的气液传质速率,而臭氧溶解浓度的提高也进一步提升了 γ -FeOOH诱导臭氧链式分解形成 $\cdot\text{OH}$ 的反应效率。

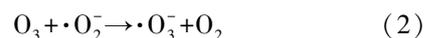
臭氧分解速率、 γ -FeOOH表面电荷状态、废水中有机物污染物离子形态等因素,对臭氧催化氧化体系去除 COD_{Cr} 的能力有较为直接的影响,而它们又均取决于废水的pH状态。如图6(b)所示,在pH值为7、臭氧投加量为9.9 mg/min、催化剂投加量为300 g/L的条件下,体系的最终 COD_{Cr} 去除率为

积峰,来源于样品中的Fe(III),而在710.04 eV和723.65 eV处还存在着对应Fe(II)的卷积峰,这可能是样品中存在的微量 Fe_3O_4 所致^[19]。O 1s谱图中出现在529.4 eV与530.7 eV处的2个卷积峰则显示样品中存在两种不同化学环境的O,依次为Fe-O-Fe与Fe-OH,这与 γ -FeOOH中的O元素存在状态相吻合^[20]。

2.2 微气泡臭氧催化氧化影响因素及效果分析

通过常规臭氧气泡、臭氧微气泡、常规臭氧气泡/ γ -FeOOH、臭氧微气泡/ γ -FeOOH这4种不同体系的对比试验结果[图6(a)]可知,150 min的处理时长下,常规臭氧气泡体系对 COD_{Cr} 的去除率约为26%;而常规臭氧气泡/ γ -FeOOH(45%的 COD_{Cr} 去

58%。随着pH继续升高,体系的 COD_{Cr} 去除率呈现先增后减的趋势,该现象可能与臭氧的链式分解转化以及 γ -FeOOH表面电荷状态的变化有关。据报道^[21],臭氧可与水环境中的 OH^- 相互作用,通过链式反应诱导生成具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$,提高 OH^- 的浓度有利于该反应的进行,具体反应过程如式(1)~式(5)。



与臭氧链式反应诱导形成 $\cdot\text{OH}$ 的机理不同, γ -FeOOH催化臭氧形成 $\cdot\text{OH}$ 是通过 γ -FeOOH结构中

裸露的 OH^- 与 O_3 结合, 然后经过电子转移、断链等一系列反应, 产生 $\cdot\text{OH}$ [22-23]。当水环境 pH 与催化剂零电荷点 pH_{pzc} 较为接近时, 催化剂表面的离子交换能力最弱, 使得表面羟基不易与水中的共存阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 发生配位交换 [24]。当水体 pH 与 pH_{pzc} 相差较大时, 配位交换作用的增强会导致催化剂表面裸露的 OH^- 数量下降, 进而抑制了 $\gamma\text{-FeOOH}$ 对臭氧的催化反应。因此, pH 升高, 在臭氧链式分解反应加强的同时, 催化剂催化活性抑制程度也在逐步加强, 从而整体呈现出 COD_{Cr} 去除率的降低。

异相催化氧化中, 反应活性位点大多集中在催化剂表层, 因而催化剂装载密度也会影响体系的反应效率。由图 6(c) 可知, 当试验水样初始 pH 值为 7、催化剂投加量为 400 g/L 时, 最终体系 COD_{Cr} 去除率最高, 约为 59%。而对比 4 组不同投加量的试验结果则可以发现, 适量的催化剂投加量可使体系展现较高的 COD_{Cr} 去除效率, 过量或少量的投加量

均会导致体系处理效果的弱化。这可能是由于提升催化剂投加量能增加单位空间内活性位点量; 但投加量过高也会导致催化剂孔道内部的流体阻力过大, 甚至出现流体短路、死角, 导致催化剂表层空间的物质更新过程受阻, 进而削弱了体系对 COD_{Cr} 的处理能力。

臭氧作为降解反应的驱动物质, 其使用量直接决定了体系的处理能力。由图 6(d) 可知, 在无臭氧使用条件下, 催化剂对 COD_{Cr} 有少量吸附去除; 而当臭氧投加量由 2.5 mg/min 提升至 9.9 mg/min 时, COD_{Cr} 最终去除率提升了约 18%, 原因可能是水体中臭氧浓度提高, 促进了降解反应的进行; 当进一步增大臭氧投加量时, COD_{Cr} 去除效率提升有限, 这可能是由于 $\cdot\text{OH}$ 与过量臭氧相互反应消耗 [式 (6)], 从而降低了系统的氧化能力 [18], 致使臭氧的无效增添。

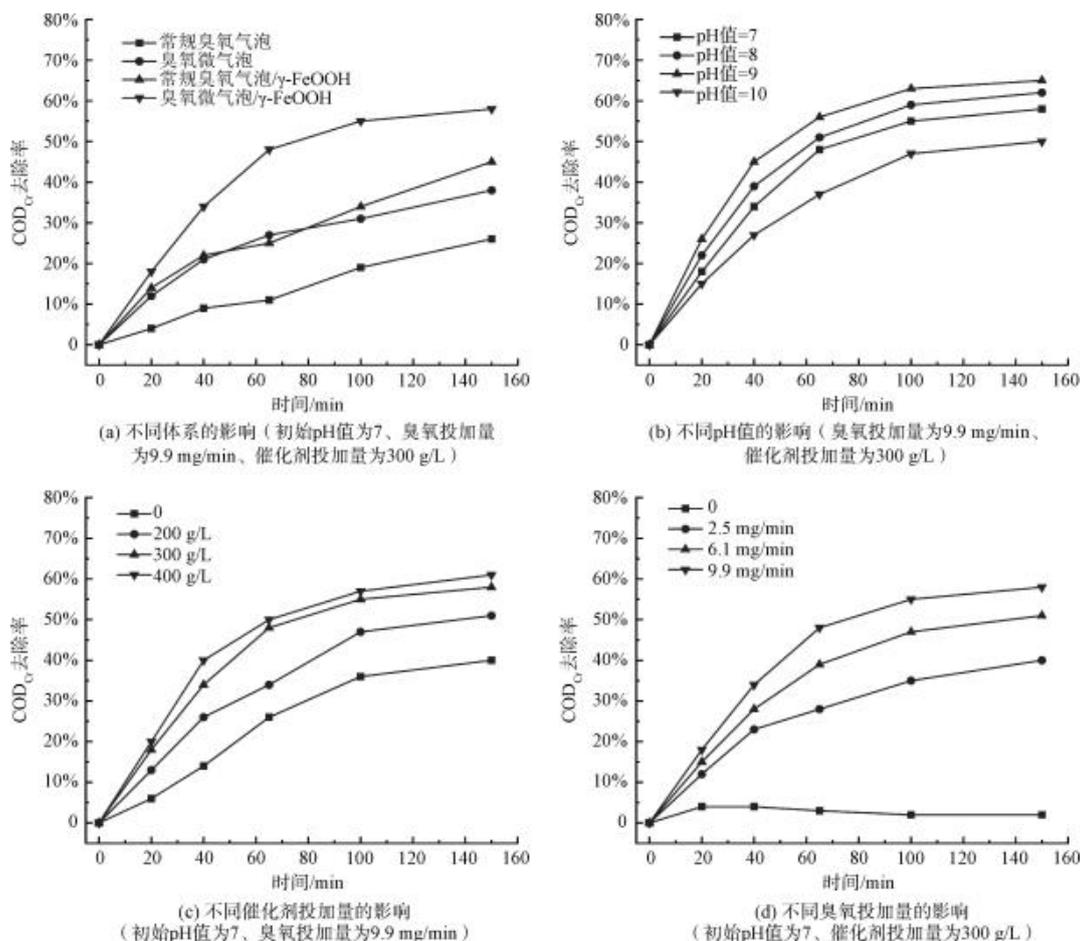
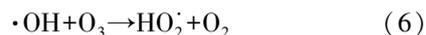


图 6 不同条件对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 6 Effect of Different Conditions on COD_{Cr} Removal Rate

2.3 微气泡臭氧催化氧化+BAF 的连续运行

基于最佳的试验条件,本研究进行了连续运行试验,以考察 γ -FeOOH 催化剂催化臭氧微气泡的连续运行效果及稳定性,并在该体系后衔接了 BAF,形成“微气泡臭氧催化氧化+BAF”工艺,同步探究该工艺对原水中 COD_{Cr} 的去除能力。

由图 7 可知,原水的 COD_{Cr} 质量浓度在 100 mg/L 上下小幅度变化,经微气泡臭氧催化氧化处理后,COD_{Cr} 质量浓度可降至 50 mg/L 左右,且在 14 d 内基本维持该效果;而经过后续的 BAF 处理后,

COD_{Cr} 质量浓度可进一步降至 30~40 mg/L,达到了《制浆造纸工业水污染排放标准》(GB 3544—2008)中对 COD_{Cr} 的要求,且 COD_{Cr} 处理效果未出现较大波动。“微气泡臭氧催化氧化+BAF”工艺对原水中 COD_{Cr} 的总去除率为 60%~70%。该试验结果证明微气泡臭氧催化氧化在深度处理造纸废水时效果的稳定性,同时也显示出“微气泡臭氧催化氧化+BAF”的组合工艺深度处理造纸废水中的 COD_{Cr} 至达标排放水平的可行性。

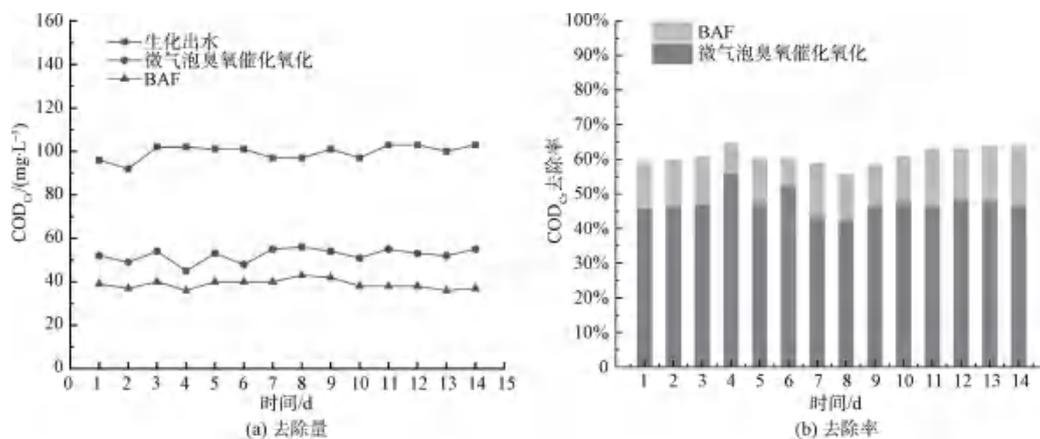


图 7 连续运行试验结果

Fig. 7 Results of Continuous Running Test

对溶液进行全波长扫描后,可从获得的紫外光谱图中推测出许多的常见官能团信息。为了解试验所

用的原水经催化臭氧与 BAF 的处理后,其中物质的变化情况,对其进行了全波长扫描,结果如图 8 所示。

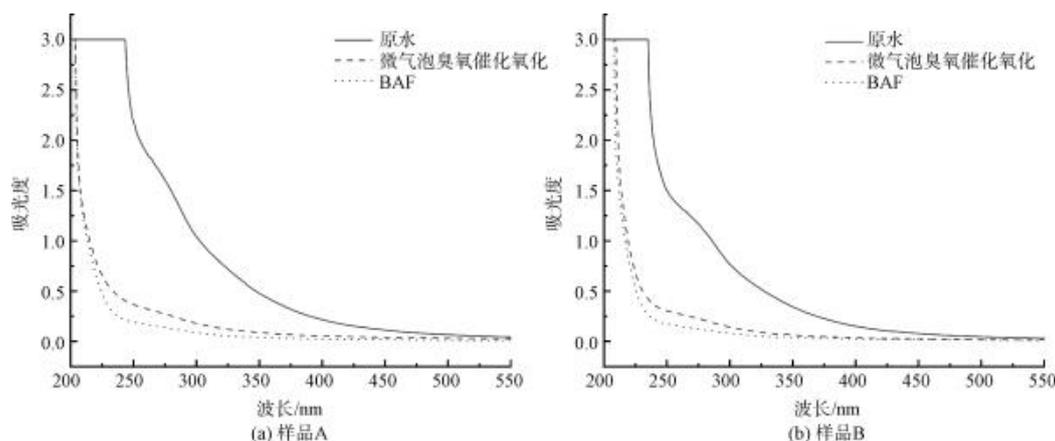


图 8 样品全波长扫描光谱图

Fig. 8 Full Wavelength Scanning Spectra of Samples

由图 8 可知,A、B 两组样品的紫外光谱图的吸收变化趋势基本一致。制浆造纸的生化出水含有大量疏水酸类有机物,该类有机物又以不饱和键或芳香族化合物为主^[25],故进水样品在 200~300 nm 波

段有强烈吸收(以 UV₂₅₄ 为代表),经微气泡臭氧催化氧化处理后,水样在该波段处的吸收明显降低,这表明微气泡臭氧催化氧化对该类废水中存在的饱和键或芳香族的有机物具有去除效果。此外,样品

在 300~400 nm 也具有一定的吸收强度,这可能是废水中的有机分子具有较大的共轭体系(大分子腐殖质,以 UV_{410} 为代表)所致^[26],经微气泡臭氧催化氧化处理后,该波段的吸收也大幅度降低。微气泡臭氧催化氧化出水在经过 BAF 处理后,225~350 nm 波段吸收强度进一步降低,这可能是微气泡臭氧催化氧化将部分疏水酸类有机物转化为小分类亲水物质,并被 BAF 去除。

2.4 经济可行性分析

对连续试验所在造纸废水处理厂的运行成本数据进行分析后得知,该厂 Fenton 工艺的运行成本主要分为化学药品、电力两部分,其中化学药品的消耗成本约为 1.53 元/ m^3 ,电力消耗成本约为 0.10 元/ m^3 ,总处理成本在 1.60 元/ m^3 左右。本研究的“微气泡臭氧催化氧化+BAF”工艺,臭氧的使用成本(含纯氧成本、电力消耗、气体输送等)约为 0.70 元/ m^3 ,BAF 的运行成本约为 0.15 元/ m^3 ,总处理成本预计在 1.00 元/ m^3 左右。

在总运行成本方面,“微气泡臭氧催化氧化+BAF”工艺相对于传统 Fenton 工艺具有一定优势。在二次污染治理及废水回用方面,传统芬顿工艺由于需要进行铁泥处置,以及引入的大量总溶解固体(TDS),会加大后续回用处理难度,其成本会高于“微气泡臭氧催化氧化+BAF”工艺。

3 结论

(1)本研究以干湿交替-曝气氧化的合成方案制备出铁基催化剂,XRD、SEM 等表征结果显示该催化剂表层负载有薄片堆积状的 γ -FeOOH。臭氧常规气泡、臭氧微气泡两种体系在引入该催化剂后,对造纸废水生化出水 COD_{Cr} 的去除率均提升约 20%。

(2)在 pH 值为 7.0、催化剂投加量为 300 g/L、臭氧投加量为 9.9 mg/min 的反应条件下, γ -FeOOH 催化剂-微气泡臭氧催化体系对造纸废水生化出水 COD_{Cr} 的去除率约为 58%。

(3) γ -FeOOH 催化剂-微气泡臭氧催化与 BAF 的联合体系,在连续运行状态下,可将造纸废水生化出水中的 COD_{Cr} 质量浓度降解至 30~40 mg/L。全波长扫描结果显示,水中的有机污染物在联合体系中依次经历了不饱和键或芳香族类有机物的分解与残存小分子类亲水物质的去除。

本研究中,“ γ -FeOOH 催化臭氧微气泡+BAF”工艺成功将造纸废水生化出水深度处理达标。该技术在保证去除有机污染物同时,无二次污染产生,且不改变废水总盐量,践行了“双碳”理念;而相较于传统芬顿工艺而言,该技术的运行成本更具优势。该技术的运用与普及,对我国造纸工业废水的达标处理以及重复利用具有重要意义。

参考文献

- [1] 肖靓,孙大琦,石燕,等. 废纸造纸废水处理技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2016, 42(1): 20-25.
XIAO L, SUN D Q, SHI Y, et al. Research progress on the treatment technology of regenerated papermaking wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(1): 20-25.
- [2] 王卫权,张彭义,王文娟. 造纸中段废水的混凝-臭氧氧化深度处理研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(9): 686-689.
WANG W Q, ZHANG P Y, WANG W J. Tertiary treatment of biologically treated pulp and paper wastewater by combined coagulation-ozonation process [J]. Environmental Pollution & Control, 2006, 28(9): 686-689.
- [3] OLLER I, MALATO S, SÁNCHEZ-PÉREZ J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review [J]. Science of the Total Environment, 2012, 409(20): 4141-4166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
- [4] ANGLADA A, URTIAGA A, ORTIZ I. Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(6): 2035-2040. DOI: 10.1021/es802748c.
- [5] GERRITY D, GAMAGE S, HOLADY J C, et al. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection [J]. Water Research, 2011, 45(5): 2155-2165. DOI: 10.1016/j.watres.2010.12.031.
- [6] 马龙,王雅洁,杨成. 废水高级氧化技术研究现状与发展[J]. 环境工程, 2016, 34(6): 52-55, 63.
MA L, WANG Y J, YANG C. Research situation and development of advanced oxidation processes in treating wastewater[J]. Environmental Engineering, 2016, 34(6): 52-55, 63.
- [7] 彭谢澍,吴德礼. 催化臭氧氧化深度处理工业废水的研究及应用[J]. 工业水处理, 2019, 39(1): 1-7.
PENG S H, WU D L. Research on catalytic ozonation and its application to the advanced treatment of industrial wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(1): 1-7.
- [8] BELTRÁN F J, RIVAS F J, MONTERO-DE-ESPINOSA R. A TiO_2/Al_2O_3 catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in

- water[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2004, 47(2): 101-109. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.07.007.
- [9] HUANG W J, FANG G C, WANG C C. A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in water [J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2005, 260 (1/2/3): 45-51. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.01.031.
- [10] ZHANG T, MA J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 279 (1): 82-89. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.09.030.
- [11] GENG F X, ZHAO Z G, CONG H T, et al. An environment-friendly microemulsion approach to α -FeOOH nanorods at room temperature[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(12): 2238-2243. DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.04.030.
- [12] 斜启升, 张辉, 邬剑波, 等. 氧化铁和羟基氧化铁纳米结构的水热法制备及其表征[J]. *无机材料学报*, 2007(2): 213-218.
DOU Q S, ZHANG H, WU J B, et al. Synthesis and characterization of Fe₂O₃ and FeOOH nanostructures prepared by ethylene glycol assisted hydrothermal process [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007(2): 213-218.
- [13] 王鲁璐, 李海英, 王立贤, 等. 高比表面积羟基氧化铁的制备及影响因素[J]. *现代化工*, 2016, 36(8): 114-116.
WANG L L, LI H Y, WANG L X, et al. Preparation of hydroxyl iron oxide with high specific surface area and its influencing factors[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(8): 114-116.
- [14] WANG C, LI A, SHUANG C. The effect on ozone catalytic performance of prepared-FeOOH by different precursors [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228: 158-164. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.103.
- [15] 李婷竹, 郭冀峰, 王嘉琳, 等. 微纳米气泡及其在环境工程领域的应用[J]. *净水技术*, 2021, 40(2): 88-92, 110.
LI T Z, GUO J F, WANG J L, et al. Micro and nano bubbles and the applications in environmental engineering [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(2): 88-92, 110.
- [16] 刘汝鹏, 刘亚敏, 刘丽丽, 等. 臭氧纳米气泡对水中三价砷的氧化效果[J]. *净水技术*, 2021, 40(2): 107-110.
LIU R P, LIU Y M, LIU L L, et al. Effect of ozone nanobubbles on trivalent arsenic oxidation in water [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(2): 107-110.
- [17] 杨亚红, 芦婉蒙, 兰清泉, 等. 微纳米气泡臭氧高级氧化工艺处理电镀废水的中试[J]. *净水技术*, 2021, 40(2): 111-117, 141.
YANG Y H, LU W M, LAN Q Q, et al. Pilot test of electroplating wastewater treatment by advance oxidation process of ozone microbubble [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(2): 111-117, 141.
- [18] 曾科, 刘玉莎, 周永信, 等. 一种 γ -FeOOH 催化剂的制备方法: CN113244919A [P]. 2021-08-13.
ZENG K, LIU Y S, ZHOU Y X, et al. A method for preparing γ -FeOOH catalyst; CN113244919A [P]. 2021-08-13.
- [19] TORU Y, PETER H. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2441-2449. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.09.063.
- [20] XI C, YAN S, WANG L X, et al. A multi-interfacial FeOOH@NiCo₂O₄ heterojunction as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Nanoscale*, 2020, 37(12): 19404-19412. DOI: 10.1039/D0NR05216G.
- [21] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, 16(10): 621-653.
- [22] ZHAO L, MA J, SUN Z, et al. Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3/4): 326-334. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.12.009.
- [23] ZHAO L, SUN Z, JUN M A. Novel relationship between hydroxyl radical initiation and surface group of ceramic honeycomb supported metals for the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(11): 4157-4163. DOI: 10.1021/es900084w.
- [24] FEI Q, CHEN Z, XU B, et al. Influence of surface texture and acid-base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008, 84(3/4): 684-690. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.05.027.
- [25] 钟珍芳. 制浆造纸废水深度处理的技术研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
ZHONG Z F. Study on deep treatment technology of pulp and paper mill effluents [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [26] 蒋绍阶, 刘宗源. UV₂₅₄ 作为水处理中有机物控制指标的意义 [J]. *重庆建筑大学学报*, 2002, 24(2): 61-65.
JIANG S J, LIU Z Y. The meaning of UV₂₅₄ as an organic matter monitoring parameter in water supply & wastewater treatment [J]. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 2002, 24(2): 61-65.