

水处理中非均相臭氧氧化催化剂的研究进展

宋健伟, 张 晶, 檀凯文, 潘立卫, 钟和香

(大连大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘 要: 臭氧是一种清洁的强氧化剂,已被广泛用于有机污染物的降解。但是,单独的臭氧氧化工艺对水中难降解有机污染物的降解效果并不理想。因此,臭氧催化氧化技术应运而生,其中催化剂的选用是影响降解效果的关键因素。从催化剂种类出发,综述了金属氧化物、碳基材料、负载复合型催化剂用于水中污染物臭氧催化氧化处理的作用机理,分析了存在的问题及目前需要解决的主要问题,以期对相关催化剂的研发提供理论依据和参考。

关键词: 非均相; 臭氧催化氧化; 废水处理; 催化剂; 作用机理

中图分类号: TE991

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1672-6952.2022.03.002

Research Progress of Non-Homogeneous Ozone Oxidation Catalysts in Water Treatment

Song Jianwei, Zhang Jing, Tan Kaiwen, Pan Liwei, Zhong Hexiang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian Liaoning 116622, China)

Abstract: Ozone is a clean and strong oxidant, which has been widely used in the degrading of organic pollutants. However, the ozone oxidation process alone is not ideal for the treatment of difficult-to-degrade organic pollutants in water. Therefore, ozone catalytic oxidation technology came into being, and the selection of catalyst is the key factor to determine its degradation effect. Based on the various types of catalysts, the mechanism of metal oxides, carbon-based materials and supported composite catalysts for the catalytic oxidation treatment of water pollutants by ozone was reviewed. The existing problems and the main problems that need to be solved at present were analyzed to provide theoretical basis and reference for the research and development of suitable catalysts.

Keywords: Heterogeneous phase; Ozone catalytic oxidation; Wastewater treatment; Catalyst; Reaction mechanism

臭氧(O_3)是一种强氧化剂,可将有机污染物分解为短链的中间产物,使有机污染物降解,常被应用于工业水处理领域。在利用臭氧氧化有机污染物的体系中, O_3 通常以分子形态与有机物直接反应,或通过链反应生成羟基自由基($\cdot OH$)再与有机物间接反应。 $\cdot OH$ 的氧化性较 O_3 强,与有机污染物的反应更为彻底。由于 $\cdot OH$ 不稳定,可以使用催化剂增加 $\cdot OH$ 的浓度,以提高有机污染物降解效果。根据水溶性,催化剂可分为均相催化剂和非均相催化剂。均相催化剂存在难分离、易流失等问题,且易造成水体二次污染。与均相催化剂相比,非均相催化剂易与水体分离,且不存在二次污染。因此,非均相催化剂在废水的臭氧催化氧化处理中应用

更为广泛,该过程称为非均相臭氧催化氧化。

非均相臭氧催化氧化过程可分为三个阶段:① O_3 在液相中溶解时,催化剂将其吸附并活化产生大量 $\cdot OH$;②催化剂表面吸附有机污染物生成表面螯合物;③ $\cdot OH$ 与螯合物进行氧化反应^[1]。在非均相臭氧催化氧化体系中,反应能否顺利进行取决于该体系中气相-固相界面对 O_3 的吸附及界面反应的发生。掌握非均相催化剂的反应机理,对催化效率的提升、新型催化剂的开发与应用都具有重要意义。本文从催化剂的种类出发,归纳并总结了金属氧化物、碳基材料、负载复合型催化剂在废水臭氧催化氧化处理方面的应用研究,以期为非均相臭氧催化氧化催化剂的研发提供参考。

收稿日期:2021-11-22 修回日期:2021-12-13

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFB1506301);辽宁省科技厅项目(20170520368)。

作者简介:宋健伟(1996-),男,硕士研究生,从事臭氧催化氧化技术处理工业废水的研究;E-mail:953066566@qq.com。

通信联系人:张晶(1979-),女,博士,教授,从事工业水处理及环保药剂开发方面的研究;E-mail:zhangjing@dlu.edu.cn。

1 金属氧化物型催化剂

1.1 锰氧化物

Mn是一种特殊的过渡金属,价态较多,这使Mn能够在酸性和碱性条件下得到或失去电子,在较宽的pH范围内具有催化活性。因此,锰氧化物常用作催化反应的催化剂^[2]。常见的锰氧化物为MnO、MnO₂和Mn₂O₃。这三种锰氧化物的催化活性相近,但MnO₂的制备过程相对简单,因此常用作锰氧化物催化剂的主要成分^[3]。

F.Nawaz等^[4]利用十六烷基三甲基溴化铵合成了 α -MnO₂。在pH=5.8的条件下, α -MnO₂在4-硝基苯酚(4-NP)的催化氧化中具有较高的催化活性。分别加入叔丁醇(TBA)和对苯醌作为 \cdot OH和超氧自由基(O₂ \cdot^-)清除剂,发现4-NP的降解主要由O₂ \cdot^- 引起。O₃附着于 α -MnO₂的活性位点,与另一O₃生成O₂和O₂ \cdot^- ,进而发生氧化反应。石枫华等^[5]利用O₃/Mn氧化工艺对水中硝基苯进行降解处理。结果表明,随着催化剂Mn(II)用量的增加,体系中O₃剩余量逐渐降低。结合O₃/H₂O₂体系的催化机理及水中剩余O₃浓度变化推断,O₃/Mn工艺催化氧化硝基苯的过程遵循自由基反应机理, \cdot OH起主要作用。H.Zhang等^[6]制备了Fe₃O₄-MnO₂复合催化剂催化氧化水中的双酚A。随pH的增加,双酚A的去除率逐渐升高。通过向反应体系中加入TBA,进一步证实水溶液中的O₃更易吸附在催化剂表面形成 \cdot OH,主要由 \cdot OH完成对双酚A的氧化。

K.Luo等^[7]制备了 δ -MnO₂,对水中双酚A和布洛芬的去除率分别为68.2%和68.5%。分析结果表明,在催化氧化过程中污染物在催化剂表面形成络合物,O₃对络合物进行降解, \cdot OH不是促使污染物降解的主要因素。

由此可见,锰氧化物催化氧化水中污染物与催化剂的结构、污染物的类型、污染物与O₃的相互作用有关。在降解过程中同时存在自由基机理和表面络合配位机理;前者通过催化O₃转化为 \cdot OH或O₂ \cdot^- 对污染物进行降解,后者是污染物同催化剂进行表面络合,进而被O₃/ \cdot OH降解。

1.2 铁基材料

在铁基催化剂中,Fe₂O₃和Fe₃O₄表现出优异的催化性能,人们对铁基材料的催化机理有不同的认识。S.Zhu等^[8]利用有序介孔Fe₃O₄对阿特拉津(ATZ)进行臭氧催化氧化。向反应体系中投加2.0 mmol的TBA后,ATZ的去除率降低了28.1%。当TBA的投加量增加至50.0 mmol时,ATZ的去除率降低了94.9%, \cdot OH的猝灭尤为明显,说明该臭氧

催化氧化过程由自由基机理主导。竹湘锋等^[9]利用Fe³⁺作为催化位点对草酸进行臭氧催化氧化。结果表明,草酸分子与Fe³⁺生成络合物,O₃在光照下生成O₂ \cdot^- 和HO₂ \cdot 促进络合物的降解,这两种自由基被认为是自由基链反应的引发链。当体系pH较低时,溶解在水中的O₃同H₂O生成H₂O₂,pH=3时会形成复杂的O₃/H₂O₂/Fe(III)(AO²⁻)_n体系,其中AO表示草酸根。H₂O₂和Fe(III)(AO²⁻)_n形成类似芬顿氧化体系,Fe(III)(AO²⁻)_n络合程度直接影响反应速率。

Fe⁰同样具有催化活性。Y.Ji等^[10]应用O₃/ZVI(Zero-Valent Iron)工艺处理难降解有毒抗生素废水时发现,Fe⁰粉末在水中转化为Fe²⁺/FeO²⁺,溶液中Fe²⁺/FeO²⁺促使O₃生成 \cdot OH,提升了抗生素的降解效果。Z.Xiong等^[11]应用微尺寸Fe⁰/O₃工艺对水中的硝基苯酚进行催化氧化,发现Fe⁰和O₃产生协同效应,硝基苯酚去除率为单独臭氧氧化的两倍。铁基材料的反应机理如图1所示,该过程在两相中进行,主要由四部分组成:①均相催化臭氧化,Fe²⁺/Fe³⁺起催化作用;②非均相催化臭氧化,Fe₃O₄、Fe₂O₃和FeOOH起催化作用;③类Fenton反应;④吸附和沉淀。上述四部分作用相互促进,产生协同增效作用。在铁基材料催化臭氧化的过程中,由自由基机理主导,表面络合配位和类芬顿反应也起到一定的作用。

自由基清除剂通常用于验证自由基的形成和作用效果,TBA是最常用的淬灭 \cdot OH清除剂^[12],不易被催化剂表面吸附,可以将反应体系中的 \cdot OH淬灭。若反应主要发生在表面,则 \cdot OH的淬灭作用不显著。因此,向反应体系投加TBA可以判断 \cdot OH的形成与反应发生的位置。

1.3 铝基材料

γ -Al₂O₃作为一种常见的金属氧化物,已被广泛用于臭氧催化氧化中。关于 γ -Al₂O₃的催化氧化机理,普遍认为遵循自由基机理^[13-15]。

莫立煊等^[16]以 γ -Al₂O₃为催化剂对制浆废水进行臭氧催化氧化,发现TBA的存在会明显抑制 \cdot OH的产生。而在臭氧体系中加入TBA,对降解效果无明显影响,间接表明该催化氧化过程遵循自由基机理。王昶等^[17]以 γ -Al₂O₃为催化剂对染料橙黄G进行臭氧催化氧化,同样证明了以 γ -Al₂O₃为催化剂的臭氧催化氧化反应遵循自由基机理,其机理如下^[18]:溶解在水中的O₃与催化剂表面的 \cdot OH反应生成 $-\text{HO}_2^-$, $-\text{HO}_2^-$ 与O₃反应生成HO₃ \cdot ,HO₃ \cdot 分解为 \cdot OH, $-\text{O}_2^-$ 和O₃反应后从催化剂表面释放

$\text{O}_3 \cdot$ 并形成空穴,空穴与 H_2O 重新生成表面羟基进入下一循环(见图2)。催化剂表面的活性中心为表面羟基,表现为B酸位点。因不饱和位点的存在,水分子在催化剂表面发生离子交换反应,产生表面配位效应,水解形成表面羟基,表现出较强的催化活

性。同时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不仅具有促进 O_3 产生 $\cdot\text{OH}$ 的催化作用,还存在表面吸附作用,但表面吸附作用占比不高,主要遵循自由基机理。在实验过程中发现,少量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基会进入液相,导致溶液 pH 发生变化,对臭氧催化氧化过程产生影响^[19]。

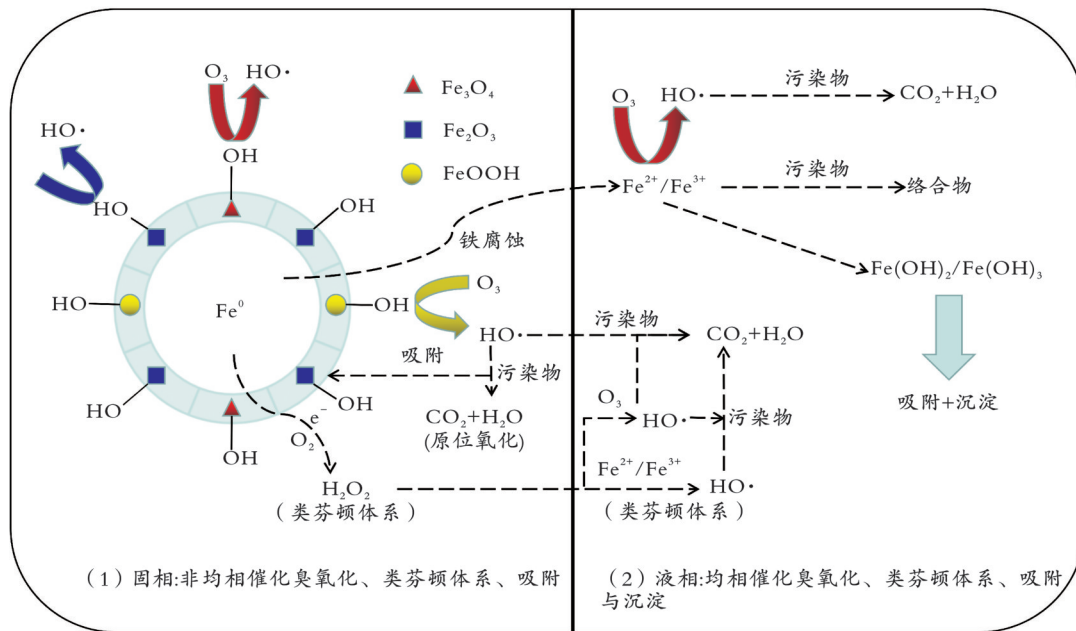


图1 铁基材料的反应机理^[11]

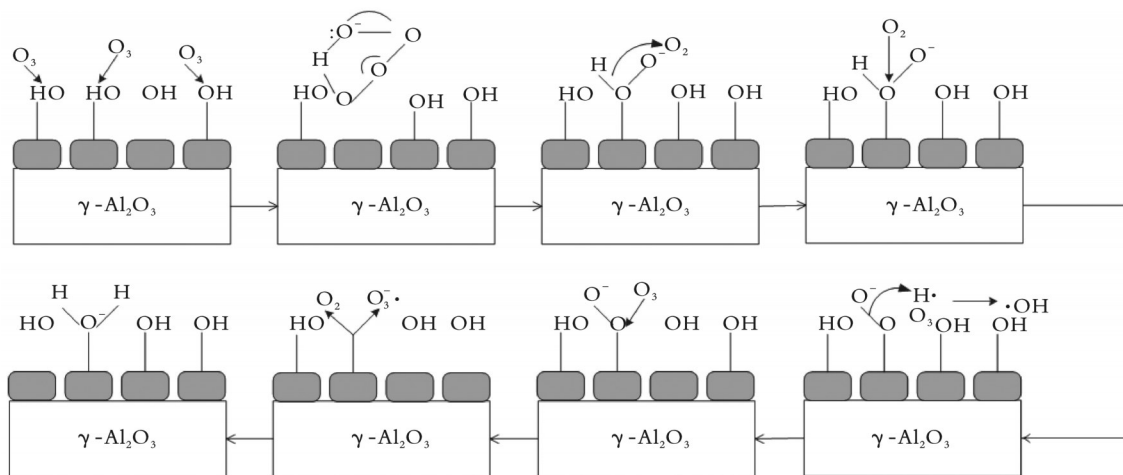


图2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化有机物机理^[19]

综上所述,三种材料的催化氧化机理均遵循自由基机理,不同的是锰氧化物同污染物络合, $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{O}_2 \cdot^-$ 对污染物/络合物进行降解;铁基材料在水相中发生类芬顿反应,吸附与沉淀同步进行。

1.4 其他金属氧化物

除上述几种金属氧化物外, MgO 、 TiO_2 等也可作为催化剂应用于臭氧催化氧化过程中,具体臭氧催化氧化机理见表1。由表1可知, O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 是臭氧催化氧化反应的主要参与者。大多数金属氧化物通过催化过程将 O_3 转化为 $\cdot\text{OH}$,金属氧化物的表面羟基与污染物络合,加快污染物的降解。在此过

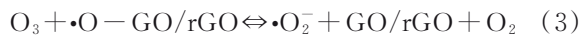
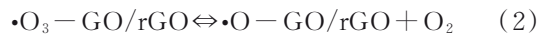
程中,污染物吸附在催化剂表面,与催化剂的配体形成表面螯合环,被 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解。

2 碳基材料

最近的研究表明,碳基材料如氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)、碳纳米管(CNTs)、活性炭(AC)、颗粒活性炭(GAC)等,对 O_3 表现出一定的催化活性,可作为臭氧催化氧化反应的催化剂。Z.Song 等^[31] 研究发现,GO/rGO 的表面存在表面羟基,这些表面羟基可与 O_3 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$,促进4-氯苯甲酸($p\text{-CBA}$)和苯并三唑(BZA)的氧化降解。其反应机理如式(1)–(3)所示。

表 1 其他金属氧化物的臭氧催化氧化机理

催化剂	目标污染物	催化机理	文献
MgO/GF	双酚 A	在催化剂存在的情况下, ·OH 浓度是无催化剂时的 7.50 倍, 遵循自由基机理	[20]
MgO	苯酚	在 O ₃ 催化氧化体系中 ·OH 浓度为臭氧氧化体系中 ·OH 浓度的 2.14 倍, 催化剂表面存在表面羟基, 遵循自由基机理	[21]
MgO	氨氮	TBA 的投加会降低氨氮的去除率, 遵循自由基机理	[22]
TiO ₂	十二烷基苯磺酸钠(SDBS)	在光催化条件下产生光生载流子, 与 O ₃ 生成自由基并作用于 SDBS。同时, O ₃ 直接氧化 SDBS	[23]
TiO ₂	2,4-二氯酚	向反应体系中投加 TBA, 证明 TiO ₂ 催化 2,4-二氯酚的降解遵循自由基机理	[24]
TiO ₂	阿特拉津	通过对中间产物定性和定量分析, 推测 ·OH 攻击阿特拉津分子的 C—Cl 和 N—C, 使其分解为小分子中间产物后被进一步分解	[25]
SnO ₂	对乙酰氨基酚	·OH 是总有机碳下降的主要原因, 遵循自由基机理	[26]
ZnO	2,4,6-三氯苯酚	ZnO 的存在促进 ·OH 的形成并加快 O ₃ 的消耗, 遵循自由基机理	[27]
ZnO	4-硝基氯苯	反应体系中的 ·OH 并不是污染物被降解的主要因素, 催化剂的表面吸附起主要的降解作用	[28]
NiFe ₂ O ₄	邻苯二甲酸二甲酯	通过对催化剂进行表征分析, 发现表面羟基可促进 ·OH 的形成, 是主要的活性位点。此外, 催化剂中的 Ni ²⁺ 可以促进电子在催化剂表面转移, 诱导 O ₃ 分解为 ·OH	[29]
Ce _{0.1} Fe _{0.9} OOH	磺胺二甲嘧啶	催化剂表面 Fe ²⁺ /Fe ³⁺ 和 Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ 的氧化还原循环可以增强电子转移和 ·OH 生成, 遵循自由基机理	[30]



尚会建等^[32]利用 AC/O₃ 体系处理含氰废水。结果表明, 该体系存在明显的协同效应。反应体系中 CN⁻ 浓度的降低是由 AC 吸附和 ·OH 氧化引起的, ·OH 的氧化降解起主导作用。当催化剂表面被 O₃ 氧化时, 表面的碱性基团易转化为羧基、酚羟基和内酯基等基团。在臭氧催化氧化过程中, 催化剂表面的羟基含量与 CN⁻ 的浓度呈现正相关关系, 表面羟基促进 ·OH 的形成, 碳基材料表面的羧基官能团与污染物的官能团直接作用, 加快污染物的降解。R. Qu 等^[33]使用羧基化碳纳米管(CNTs-COOH)作为催化剂, 对水中靛蓝染料进行臭氧催化氧化处理。动力学实验结果表明, CNTs-COOH 的大比表面积并不是提升反应速率的主要原因。臭氧催化氧化过程中产生的 ·OH 攻击染料分子中的碳碳双键, CNTs 的羧基官能团可以直接与染料分子的氨基基团发生反应, 从而促进染料的降解。将 CNTs-COOH 用于处理偶氮染料, 同样印证了含有羧基的 CNTs 可以促进染料的降解^[34]。

3 负载复合型催化剂

为弥补金属氧化物催化活性不足的问题, 将活性组分负载到载体上, 制备负载复合型催化剂, 增加催化剂的表面积和活性位点, 以提升催化剂的催

化活性。J.Ma 等^[35]研究了 pH 对 MnO_x/GAC 催化剂臭氧催化氧化硝基苯效果的影响。结果表明, 在低 pH 范围内, 对硝基苯的催化氧化效果较好, 催化剂能够促进 O₃ 分解, 但自由基抑制剂对臭氧催化氧化反应的抑制效果并不明显, 说明在该反应中 ·OH 不是主要活性物质, 催化剂对污染物的吸附是影响臭氧催化氧化效果的主要因素。L.Zhao 等^[36]以蜂窝陶瓷为载体、锰和铜元素作为活性组分制备负载复合型催化剂。活性组分的存在提高了催化剂的表面羟基数量, 表面羟基可以作为 O₃ 分解的引发条件, 进而促进硝基苯的氧化降解。C.Hu 等^[37]以四水合乙酸钴为活性组分、有序介孔氧化锆为载体制备催化剂, 用于 2,4-二氯苯氧基乙酸的臭氧催化氧化。结果表明, 四水合乙酸钴同氧化锆的表面羟基产生强相互作用, 使 CoO_x 高度分散在载体表面, 且主要以 Co₃O₄ 的形式存在。由于 CoO_x 的多价态和高度分散性增强了界面电子的转移, 对 2,4-二氯苯氧基乙酸产生强氧化作用。J.Zhang 等^[38]在沸石上负载活性组分钨, 用于青霉素废水的臭氧催化氧化。结果表明, ·OH 和 ·O₂⁻ 是主要活性物质, 同时 O₃ 也可对废水中的有机污染物直接臭氧氧化。

载体的大比表面积不仅可以吸附 O₃ 及污染物, 还可为臭氧催化氧化反应提供合适的反应场所, 负载复合型催化剂的反应机理有两种^[39], 如图 3 所示。一种是 O₃ 或 ·OH 攻击催化剂表面吸附的有机物, 形

成氧化产物并解吸到水体中。另一种是 O_3 和污染物吸附在催化剂表面,并在催化剂表面与 O_3 反应生成 $\cdot OH$ 。在污染物被氧化的同时催化剂被还原,通

过电子转移,使有机自由基物质从催化剂上解吸出来, $\cdot OH$ 或 O_3 进一步氧化本体溶液中解吸的有机自由基物质,从而对污染物进一步氧化降解。

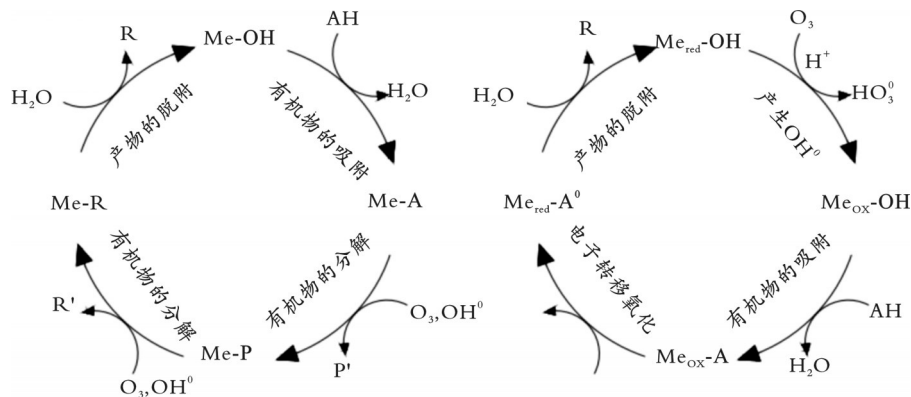


图3 负载金属的催化剂的臭氧催化氧化机理^[39]

4 结论与展望

在非均相臭氧催化氧化反应机理的研究中,自由基机理是普遍被认可的机理。在催化氧化过程中,物化反应的进行是否对污染物降解起到关键作用,还需要进一步探索。对臭氧催化氧化反应机理的研究,今后应集中在以下几方面:①臭氧催化氧化过程中自由基的产生及污染物的降解需要进一

步探究;②从催化剂的形态、晶型、化学性质和表面性质入手,分析催化氧化过程的反应机理;③可将具有催化作用的金属纳米粒子负载于介孔载体材料上,完善非均相臭氧催化氧化反应机理。目前,关于非均相臭氧催化氧化机理仍存在很多不同的看法,为促进该技术的大规模工业应用,仍需要进行更深入的研究与探讨。

参 考 文 献

- [1] Saeid S, Tolvanen P, Kumar N, et al. Advanced oxidation process for the removal of ibuprofen from aqueous solution: A non-catalytic and catalytic ozonation study in a semi-batch reactor[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 230: 77-90.
- [2] Tong S P, Liu W P, Leng W H, et al. Characteristics of MnO_2 catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water[J]. Chemosphere, 2003, 50(10): 1359-1364.
- [3] Ma J, Wang C, He H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 503-510.
- [4] Nawaz F, Xie Y, Cao H, et al. Catalytic ozonation of 4-nitrophenol over a mesoporous α - MnO_2 with resistance to leaching[J]. Catalysis Today, 2015, 258: 595-601.
- [5] 石枫华, 马军. O_3/H_2O_2 与 O_3/Mn 氧化工艺去除水中难降解有机污染物的对比研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 72-77.
- [6] Zhang H, He Y, Lai L, et al. Catalytic ozonation of Bisphenol A in aqueous solution by Fe_3O_4 - MnO_2 magnetic composites: Performance, transformation pathways and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 245: 116449.
- [7] Luo K, Zhao S X, Wang Y F, et al. Synthesis of petal-like δ - MnO_2 and its catalytic ozonation performance[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(9): 6770-6777.
- [8] Zhu S, Dong B, Yu Y, et al. Heterogeneous catalysis of ozone using ordered mesoporous Fe_3O_4 for degradation of atrazine[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 328: 527-535.
- [9] 竹湘锋, 徐新华, 王天聪. $Fe(III)/O_3$ 体系对草酸的催化氧化[J]. 浙江大学学报(理学版), 2004, 31(3): 322-325.
- [10] Ji Y, Pan Z, Yuan D, et al. Advanced treatment of the antibiotic production wastewater by ozone/zero-valent iron process[J]. Clean, 2018, 46(3): 1700666.
- [11] Xiong Z, Lai B, Yuan Y, et al. Degradation of *p*-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size Fe^0/O_3 process (mFe^0/O_3): Optimization, kinetic, performance and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 137-145.
- [12] Wei K, Cao X, Gu W, et al. Ni-Induced C- Al_2O_3 -framework (NiCAF) supported core-multishell catalysts for efficient catalytic ozonation: A structure-to-performance study[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(12): 6917-6926.
- [13] 葛秋华. 非晶 Al_2O_3 /基片催化臭氧氧化含聚污水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- [14] Nawrocki J, Fijołek L. Effect of aluminium oxide contaminants on the process of ozone decomposition in water [J]. Applied

- Catalysis B: Environmental, 2013, 142: 533-537.
- [15] Vittenet J, Aboussaoud W, Mendret J, et al. Catalytic ozonation with γ - Al_2O_3 to enhance the degradation of refractory organics in water[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 504: 519-532.
- [16] 莫立煊, 谈金强, 王聪聪, 等. γ - Al_2O_3 催化臭氧深度处理蔗渣制浆废水[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2017, 45(2): 144-152.
- [17] 王昶, 梁晓霞, 豆宝娟, 等. γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化降解偶氮染料橙黄G的研究[J]. 环境工程, 2014, 32(4): 41-45.
- [18] Tamura H, Tanaka A, Mita K Y, et al. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 209(1): 225-231.
- [19] 吴志杰, 陈嘉鑫, 童嘉鹏, 等. γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化水中双酚A动力学研究[J]. 煤炭与化工, 2019, 42(12): 110-114.
- [20] Zhang X, Shen T, Ding Y, et al. Graphite felt supported MgO catalytic ozonation of bisphenol A[J]. Ozone: Science & Engineering, 2019, 41(6): 541-550.
- [21] 王兵, 周蓓, 任宏洋, 等. MgO催化臭氧氧化降解苯酚机理研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(11): 4009-4016.
- [22] 郭琳, 刘晨, 吴叶, 等. MgO催化臭氧氧化水中氨氮的研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(6): 48-51.
- [23] 刘学军. O_3 /纳米 TiO_2 光催化十二烷基苯磺酸钠的降解研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2018.
- [24] 刘智武, 蒙媛, 刘建锋. 臭氧/ TiO_2 纳米管工艺处理水中2,4-二氯酚的效能研究[J]. 环境工程, 2015, 33(9): 31-34.
- [25] Yang Y, Cao H, Peng P, et al. Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO_2 as catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 444-451.
- [26] Rashidashmagh F, Doekhi-Bennani Y, Tizghadam-Ghazani M, et al. Synthesis and characterization of SnO_2 crystalline nanoparticles: A new approach for enhancing the catalytic ozonation of acetaminophen[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124154.
- [27] 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(1-3): 45-51.
- [28] Tabatabaei S, Mehrizad A, Gharbani P. Nano-catalytic ozonation of 4-nitrochlorobenzene in aqueous solutions[J]. E-Journal of Chemistry, 2012, 9(4): 1968-1975.
- [29] Ren Y, Dong Q, Feng J, et al. Magnetic porous ferrosin NiFe_2O_4 : A novel ozonation catalyst with strong catalytic property for degradation of di-n-butyl phthalate and convenient separation from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 382(1): 90-96.
- [30] Bai Z, Yang Q, Wang J. Catalytic ozonation of sulfamethazine using $\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{OOH}$ as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 169-176.
- [31] Song Z, Zhang Y, Liu C, et al. Insight into $\cdot\text{OH}$ and O_2^- formation in heterogeneous catalytic ozonation by delocalized electrons and surface oxygen-containing functional groups in layered-structure nanocarbons[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 655-666.
- [32] 尚会建, 周艳丽, 蒋良鹤, 等. 活性炭-臭氧体系处理含氟废水的作用机理[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7): 2635-2640.
- [33] Qu R, Xu B, Meng L, et al. Ozonation of indigo enhanced by carboxylated carbon nanotubes: Performance optimization, degradation products, reaction mechanism and toxicity evaluation[J]. Water Research, 2015, 68: 316-327.
- [34] 刘小兵, 胡玉林. 羧基化碳纳米管强化臭氧氧化脱色三苯甲烷染料废水[J]. 环境工程, 2017, 35(8): 34-38.
- [35] Ma J, Sui M, Zhang T, et al. Effect of pH on MnO_x/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. Water Research, 2005, 39(5): 779-786.
- [36] 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.
- [37] Hu C, Xing S, Qu J, et al. Catalytic ozonation of herbicide 2,4-D over cobalt oxide supported on mesoporous zirconia[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(15): 5978-5983.
- [38] Zhang J, Xiong Z, Wei J, et al. Catalytic ozonation of penicillin G using cerium-loaded natural zeolite (CZ): Efficacy, mechanisms, pathways and toxicity assessment[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123144.
- [39] Malik S N, Ghosh P C, Vaidya A N, et al. Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 35: 101193.