

# 催化臭氧化降解水中硝基苯的机制

赵 雷<sup>1</sup>, 孙志忠<sup>2</sup>, 马 军<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 黑龙江大学 化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

**摘 要:** 为揭示蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中硝基苯的反应机理, 从臭氧与非均相表面的作用方式上推测催化氧化过程中  $\text{HO}^\cdot$  的引发历程. 采用 XRD、FT-IR 和 SEM 等手段对催化剂进行表征, 结果表明, 催化剂主晶相为  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , 是标准的 - 堇青石; 催化剂表面存在表面羟基, 其含量为  $9.13 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ , 催化剂表面的  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.60$ , 本实验条件下 ( $\text{pH} = 6.87$ ), 表面羟基是以游离羟基或氧负离子形式存在. 催化剂含有碱性氧化物  $\text{MgO}$  及酸性氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 其表面存在金属离子 Lewis 酸位和表面羟基. 当催化剂在水溶液中进行催化臭氧化反应时, Lewis 酸优先与水配位而使水离解形成表面羟基, 而臭氧与金属离子 Lewis 酸配位作用就会大大降低. 臭氧会进一步与表面羟基形成配位键和氢键, 而后经由  $-\text{HO}_2^\cdot$ 、 $\text{O}_3^\cdot$  和  $\text{HO}_3^\cdot$  等活性物质生成  $\text{HO}^\cdot$ .

**关键词:** 蜂窝陶瓷; 催化臭氧化; 降解; 硝基苯;  $\text{HO}^\cdot$ ; 表面羟基

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2009)02-0071-05

## Mechanism of heterogeneous surface in catalytic ozonation for degradation of nitrobenzene in aqueous solution

ZHAO Lei<sup>1</sup>, SUN Zhi-zhong<sup>2</sup>, MA Jun<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. College of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

**Abstract:** In order to investigate the mechanism of ceramic honeycomb catalytic ozonation for the decomposition of nitrobenzene in aqueous solution, we discussed the possible pathway of  $\text{HO}^\cdot$  initiation from the interaction of ozone and heterogeneous surface in the process of catalytic ozonation. The surface characteristics of ceramic honeycomb were determined with XRD, FT-IR and SEM. Results indicate that the main crystal phase of ceramic honeycomb is  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , which is the standard structure of - cordierite. Experimental results demonstrate that surface hydroxyl groups exist on the surface of ceramic honeycomb catalyst with density of  $9.13 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ .  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  of the surface of catalyst is 6.60, which is presented as dissociate hydroxyl and oxygen anion under the present experimental condition ( $\text{pH} = 6.87$ ). Lewis acid sites and surface hydroxyl groups form on the surface of catalyst because the ceramic honeycomb is composed of alkaline  $\text{MgO}$  and acid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . When ceramic honeycomb catalytic ozonation happens in aqueous solution, Lewis acid coordinates with water molecular in priority to create surface hydroxyl groups. However, the possibility of ozone reacting with Lewis acid sites will decline. Furthermore, ozone will react with the surface hydroxyl groups to form coordinated bond and hydrogen bond, then create  $\text{HO}^\cdot$  via some radical species, such as  $-\text{HO}_2^\cdot$ ,  $\text{O}_3^\cdot$ ,  $\text{HO}_3^\cdot$  and so on.

**Key words:** ceramic honeycomb; catalytic ozonation; degradation; nitrobenzene;  $\text{HO}^\cdot$ ; surface hydroxyl groups

收稿日期: 2007-03-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50378028).

作者简介: 赵 雷 (1976—), 男, 博士研究生;

马 军 (1962—), 男, 特聘教授, 博士生导师.

非均相催化臭氧化过程是指使用固态金属、金属氧化物 ( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等) 或负载在载

体上的金属或金属氧化物 ( $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  等) 来强化臭氧氧化的一种高级氧化技术<sup>[1]</sup>. 与均相催化臭氧氧化相比, 非均相催化氧化具有催化剂制备工艺简单、易于回收处理、水处理成本较低、活性高等优点, 因而日益受到关注, 成为当前研究的热点.

在非均相催化臭氧氧化体系中, 一般有 3 种可能的反应机理: 臭氧在催化剂表面的化学吸附导致生成活性物质, 该活性物质可以与非化学吸附的有机物分子发生反应; 有机物在催化剂表面的化学吸附及其与气相或液相臭氧的进一步反应; 有机物和臭氧都化学吸附在催化剂表面, 然后进行化学吸附位间的相互反应<sup>[2]</sup>. 对于非均相催化臭氧氧化反应机理的研究也有相关的报导<sup>[3-7]</sup>, 但因为使用的催化剂不同, 实验现象有所差异, 所以, 催化机理研究显更为复杂, 至今还没有统一的意见, 一直处于推测当中.

本实验检测了蜂窝陶瓷催化剂的组成和结构, 测定了催化剂的表面羟基含量和零点电荷 ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ), 探讨了臭氧在蜂窝陶瓷非均相催化剂表面的迁移转化机制.

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验中使用的蜂窝陶瓷外型为圆柱体, 直径为 50 mm, 长为 50 mm, 孔密度为 62 孔 /  $\text{cm}^2$ , 壁厚 0.4 mm. 所用氯化钠 (天津市化学试剂一厂) 和氢氧化钠 (天津市化学试剂三厂) 为分析纯.

### 1.2 分析方法

1) XRD 表征 催化剂的表面晶相结构使用 X 射线衍射仪 (XRD, A - 41L - Cu, 日本) 进行检测.

2) 采用傅里叶变换红外光谱 (FT - IR, Spectrum 2000, 美国 Perkin Elmer 公司) 分析蜂窝陶瓷催化剂的骨架结构及表面羟基.

3) 表面羟基的测定 表面羟基测定原理:  $\text{Me} - \text{OH} + \text{NaOH} = \text{Me} - \text{ONa}^+ + \text{H}_2\text{O}$ , 与碱发生反应的是酸性羟基, 催化剂总羟基量 = 2 (酸性羟基), 即采用过量碱使表面羟基完全脱质子, 并且在水溶液中的测定与催化剂实际使用时的环境相近似, 实践证明测量准确<sup>[8,9]</sup>. 具体操作如下: 将 0.3 g 的氧化物粉末加入 50 mL 浓度为 2 ~ 100 mmol/L 的 NaOH 溶液中, 悬浊液 25 振荡 4 h, 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 滤液用  $\text{HNO}_3$  标准溶液滴定. NaOH 因为与显酸性的表面 - OH 按  $-\text{OH}(\text{a}) + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{O} - \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$  反应而消耗, 表面显酸性和显碱性的 - OH 数量相等, 两者之和为表面

羟基的总量, 单位为  $\text{mol}/\text{m}^2$ .

4)  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  的测定 采用质量滴定法测定催化剂表面的零点电荷 ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ). 具体操作如下: 将 0.1 g 氧化物粉末加入到 100 mL 的 0.1 mol/L NaCl 溶液中, 该 NaCl 溶液已调至确定 pH. 磁力搅拌 15 min, 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后测 pH, 前后两者相等的 pH 即为催化剂表面的  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ .

## 2 结果与讨论

前期工作已经报道了蜂窝陶瓷催化臭氧降解水中硝基苯的去除效果<sup>[10]</sup>、影响因素<sup>[11]</sup>和反应动力学<sup>[12]</sup>的研究结果, 实验表明: 在反应温度  $20 \pm 1$ , 溶液初始  $\text{pH} = 6.87$ , 硝基苯的原水质量浓度 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  的条件下, 10 min 内单独臭氧氧化对硝基苯的去除率为 40.3%, 臭氧 蜂窝陶瓷催化氧化工艺对硝基苯的去除率为 55.7%, 而蜂窝陶瓷对硝基苯的吸附去除率仅为 1.9%; 研究也初步判定反应遵循羟基自由基 ( $\text{HO}^\cdot$ ) 氧化机理, 但是对于  $\text{HO}^\cdot$  的引发等深入问题没有进一步的阐释. 本文由蜂窝陶瓷催化剂的表面特征着手, 从臭氧与非均相表面的作用方式上推测了  $\text{HO}^\cdot$  的引发历程.

### 2.1 蜂窝陶瓷催化剂的组成与表面形态

非均相的催化反应均发生在固体催化剂的表面, 通过吸附、反应、解吸完成催化反应的过程. 由金属氧化物组成的固体催化剂表面存在酸碱中心和吸附中心, 多数金属氧化物都具有碱性或中性或同时具有两种性质, 分别可以称为固体碱、酸或两性物质. 固体酸中有向反应物质提供质子的布朗斯特酸 (B 酸) 和从反应物质接受电子对的路易斯酸 (L 酸), 固体碱是向反应物提供电子对或接受质子的固体. 酸催化剂选择吸附能提供孤对电子或  $\pi$  电子的反应物分子, 碱催化剂选择吸附能接受孤对电子的反应物分子<sup>[13]</sup>. 因此, 对于非均相催化氧化反应来说, 固体催化剂的组成和结构对催化剂的活性有很重要的影响. 实验经 XRD 检测了蜂窝陶瓷的组成, 结果如图 1 所示.

图 1 XRD 分析结果表明实验用蜂窝陶瓷催化剂的主晶相为  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , 是标准的堇青石结构.

堇青石有两种同素异构体: 一种是低温稳定的四方结构 (Orthorhombic), 称  $\beta$ -堇青石; 另一种是高温稳定的六方结构 (Hexagonal), 称  $\alpha$ -堇青石, 检测结果显示本实验所用蜂窝陶瓷催化剂属  $\beta$ -堇青石结构. 从原子的排布看,  $\alpha$  和  $\beta$  的区别在于 Al 和 Si 原子的有序程度. 在四方结构中,

Al和 Si原子完全有序排列,而六方结构中 Al和 Si原子的有序度下降,  $[AlO_4]$ 四面体占据六元环的一个随机位置<sup>[14]</sup>.六方晶系的  $\alpha$ -堇青石其六元环结构中有 5个  $[SiO_4]$ 四面体和一个  $[AlO_4]$ 四面体组成一个六元环.六元环沿 c轴同轴排列,相邻两层互错 30 角.六元环之间靠  $[AlO_4]$ 四面体和  $[MgO_6]$ 八面体连接.  $[AlO_4]$ 四面体和  $[MgO_6]$ 八面体共棱连接,从而构成稳定的堇青石结构<sup>[15]</sup>.此外,实验又通过红外光谱 (FT-IR)分析证实了  $\alpha$ -堇青石质蜂窝陶瓷催化剂的骨架结构,结果如图 2所示.

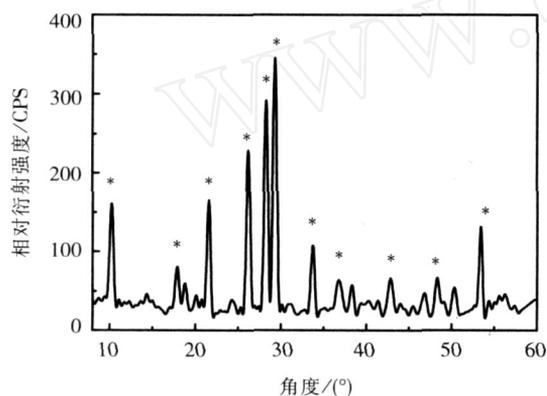


图 1 蜂窝陶瓷催化剂的 XRD 表征结果

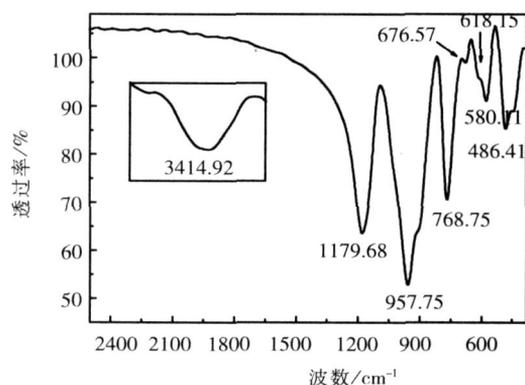


图 2 蜂窝陶瓷催化剂的红外光谱图

如图 2所示,在  $1180\text{ cm}^{-1}$ 和  $958\text{ cm}^{-1}$ 的 2个强吸收峰分别对应  $\alpha$ -堇青石中 Si-O-Si的非对称伸缩振动和  $[AlO_4]$ 四面体的伸缩振动;在  $769\text{ cm}^{-1}$ 和  $487\text{ cm}^{-1}$ 的 2个较强吸收峰分别归于  $\alpha$ -堇青石中六元环结构的振动和  $[SiO_4]$ 四面体的弯曲振动;在  $677\text{ cm}^{-1}$ ,  $618\text{ cm}^{-1}$ 和  $580\text{ cm}^{-1}$ 的 3个吸收峰为  $\alpha$ -堇青石的特征吸收谱带<sup>[16]</sup>.

催化剂如此特殊的组成和骨架结构性性质决定了催化剂的表面形态,实验通过扫描电子显微镜 (SEM)测试了蜂窝陶瓷表面的微观结构,结果如图 3所示.

从 SEM的扫描图中可以看出,催化剂的表面并不是十分平整的结构,存在较多数量的表面颗

粒和孔穴,这样的突起和凹穴结构通常是表面粗糙度增加、晶粒增多的宏观表现,较之更加规则均匀的形貌,其比表面积较大,更有利于催化剂对反应物系中各分子或水分子的吸附,催化作用势必增强.

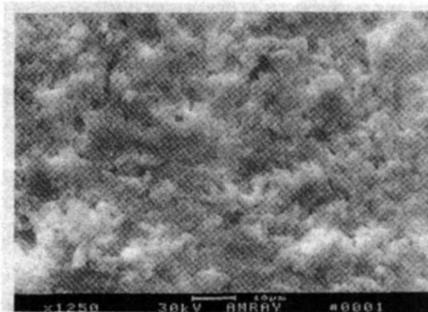


图 3 蜂窝陶瓷催化剂表面形态的 SEM 表征结果

## 2.2 蜂窝陶瓷催化剂的表面羟基和 $pH_{zpc}$

金属氧化物催化臭氧分解和氧化有机物的能力与其表面性质直接相关.以往的研究表明,非均相催化臭氧化的机理为自由基反应,主要是金属氧化物表面吸附羟基的催化作用,和臭氧在催化剂表面的分解息息相关<sup>[17,18]</sup>.

特别是  $SiO_2$ 和  $Al_2O_3$ 等氧化物,在水溶液中不论是处于晶体还是无定型状态,由于水合作用多在其表面上覆盖有一层羟基,这可以从氧化物生成氢氧化物或者含氧酸盐的反应焓变是负值来理解.具体有两种情形:一种是在液相中,由于表面层的金属离子或类金属离子的配位数还未达到饱和,因而表现为 Lewis酸,有水分子存在时,表面金属离子会首先趋向于同  $H_2O$ 分子配位而发生吸附<sup>[19]</sup>,对于大多数氧化物,可能是强烈趋向于水分子的离解化学吸附,所以,氧化物表面典型地含有每平方米 4到 10个羟基,即多数情况下水最终解离构成羟基化表面;另一种是氧化物表面上的氧原子的化合价也未达到饱和,因而将水中的氢离子吸附于其上,同样形成覆盖于表面的羟基,臭氧分子可能与金属表面直接反应的几率也因此降低.水合氧化物的表面结构如图 4所示<sup>[19]</sup>.

金属氧化物在水中表面羟基化是催化剂的重要特性,金属氧化物的表面羟基作为酸或碱在反应中具有重要作用,因为它可以作为具有孤对电子或  $\pi$ 电子的分子的吸附中心,是水溶液中各种离子、中性有机物在催化剂表面的吸附点,可以认为金属氧化物表面羟基的存在是臭氧在其表面分解的主要活性点<sup>[20]</sup>.此外还能发生各种表面反应,其中最具典型性的就是表面羟基可以通过与

水溶液发生质子交换,表现为酸性或碱性的两性基团。

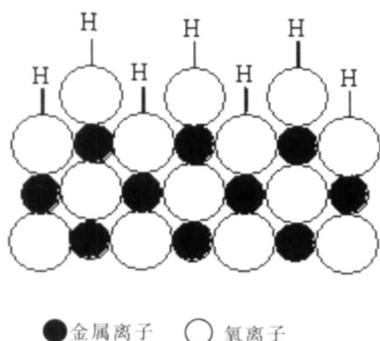
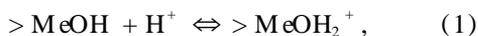


图 4 水和氧化物的表面结构

金属氧化物表面羟基相当于布朗斯特酸,催化剂中的金属离子和不饱和氧原子相当于路易斯酸和碱,有文献表明布朗斯特酸、路易斯酸和碱位是金属氧化物的催化活性中心<sup>[21]</sup>。因而金属氧化物表面羟基的存在决定了催化剂的酸碱性,羟基基团的数量和性质取决于催化剂的种类。实验使用酸碱滴定法测量了蜂窝陶瓷催化剂表面羟基的含量为  $9.13 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ 。

表面羟基可以吸附溶液中的  $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$ , 调整固液界面的酸碱平衡,其平衡式如下:



零点电荷 (Zero Point of Charge, ZPC) 是表征催化剂表面酸碱性的重要参数,是指水溶液中固体表面静电荷为零时的 pH,即  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ <sup>[21]</sup>。由上述平衡式可见水溶液中 pH 变化会影响羟基化的金属氧化物表面电荷,显然当  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$  时,金属氧化物表面  $\text{MeOH}_2^+$  就会减少,  $\text{MeO}^-$  增多,此时表面带负电荷;而当  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$  时,表面带正电荷,即 pH 变化决定催化剂表面性质,并与离子型有机物的吸附相关联<sup>[16]</sup>。实验检测了蜂窝陶瓷催化剂表面的  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  为 6.60。因此,在近中性 ( $\text{pH} = 6.87$ ) 的实验条件下,催化剂表面羟基是以游离羟基或氧负离子形式存在,这一点在蜂窝陶瓷催化剂的红外光谱 (图 2) 中也有证实,谱图中除了催化剂骨架组成的吸收外,在  $3414 \text{ cm}^{-1}$  处存在一个较弱的宽峰是催化剂的表面羟基,为表面羟基的缔合吸收峰。

至此,蜂窝陶瓷催化剂的特有组成 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) 及表面羟基的存在为臭氧分子的吸附分解构建了非均相的气/固平台。

### 2.3 臭氧分子与非均相表面的作用及羟基自由基的引发

本文所使用的蜂窝陶瓷催化剂含有碱性氧化

物  $\text{MgO}$  及酸性氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 在其表面存在金属离子 Lewis 酸位和表面羟基。原本在低湿度条件下臭氧既能与这些 Lewis 酸位配位,也能与表面羟基产生氢键的作用,但是当将催化剂放入水溶液中进行催化臭氧化反应时,催化剂表面作用将发生变化,原来的 Lewis 酸与水配位而使水离解形成表面羟基,同时更重要的是构成金属氧化物的晶格氧,会与水发生作用在表面形成羟基,此时表面羟基成为臭氧分解的活化中心,臭氧与金属离子 Lewis 酸配位作用就会大大降低。

在水溶液中当催化剂表面主要形成了表面羟基后,由于  $\text{O}_3$  本身结构特点可能与金属氧化物表面结合羟基形成了配位键和氢键,首先形成五元环结构,如图 5 所示。此时  $\text{O}_3$  受到金属氧化物表面羟基作用,共价键受到扭曲而松弛,进而分解形成一分子  $\text{O}_2$  以及在催化剂表面形成活性物质  $-\text{HO}_2^-$ ;  $-\text{HO}_2^-$  再与另外一分子臭氧结合产生  $\text{O}_3^{\cdot-}$  和  $\text{HO}_3^{\cdot}$ ,  $\text{HO}_3^{\cdot}$  分解产生  $\text{HO}^{\cdot}$ ; 金属表面的  $-\text{O}_2^{\cdot-}$  结合臭氧生成一分子  $\text{O}_3^{\cdot-}$  和  $\text{O}_2$ , 同时产生脱吸,金属表面形成空穴会重新结合水分子形成  $-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3^{\cdot-}$  和  $-\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{HO}_3^{\cdot}$ , 金属表面重新生成  $-\text{OH}$ , 完成整个环式链反应。在一个完整的连锁反应中,共有 3 分子  $\text{O}_3$  参加反应,生成两分子  $\text{HO}_3^{\cdot}$ , 分解产生两分子  $\text{HO}^{\cdot}$ , 相当于每一分子臭氧分解产生了 0.66 分子的  $\text{HO}^{\cdot}$ 。最后催化臭氧分解形成的  $\text{HO}^{\cdot}$  从催化剂表面扩散到反应体系,完成了化学反应控制的由界面到溶液体系氧化传递过程。而蜂窝陶瓷催化剂中各组分对催化臭氧化的定量效果有待进一步研究。

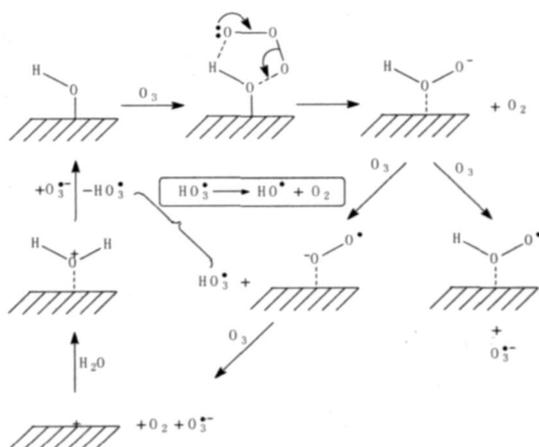


图 5 臭氧在蜂窝陶瓷表面分解可能机理

## 3 结 论

1) 蜂窝陶瓷催化剂的主晶相为  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , 是标准的 - 堇青石结构, 催化剂

的表面存在较多的颗粒和孔穴。

2)蜂窝陶瓷催化剂的表面存在表面羟基,其含量为  $9.13 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ ;催化剂表面的  $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6.60$ ,本实验条件下 ( $\text{pH} = 6.87$ ),催化剂表面羟基是以游离羟基或氧负离子形式存在。

3)蜂窝陶瓷催化剂含有碱性氧化物  $\text{MgO}$  及酸性氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ,在其表面存在金属离子 Lewis 酸位和表面羟基。当催化剂在水溶液中进行催化臭氧化反应时, Lewis 酸优先与水配位而使水离解形成表面羟基,而臭氧与金属离子 Lewis 酸配位作用就会大大降低。 $\text{O}_3$  进一步与表面羟基形成配位键和氢键,而后经由  $-\text{HO}_2^-$ 、 $\text{O}_3^-$  和  $\text{HO}_3^-$  等活性物质生成  $\text{HO}^\cdot$ 。

## 参考文献:

- [1] 李来胜,祝万鹏,李中和. 催化臭氧化——一种有前景的水处理高级氧化技术 [J]. 给水排水, 2001, 27(6): 26 - 29.
- [2] KASPRZYK - HORDERN B, ZIÓBIEK M, NAWROCKI J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 639 - 669.
- [3] YANG Y X, MA J, QN Q D, *et al* Degradation of nitrobenzene by nano -  $\text{TiO}_2$  catalyzed ozonation [J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, 267: 41 - 48.
- [4] MA J, SU IM H, CHEN Z L, *et al* Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation - activated carbon and Mn - bated activated carbon as catalysts [J]. Ozone Sci Eng, 2004, 26: 3 - 10.
- [5] MA J, SU IM H, ZHANG T, *et al* Effect of pH on  $\text{MnO}_x/\text{GAC}$  catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene [J]. Water Res, 2005, 39: 779 - 786.
- [6] ZHANG T, MA J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite [J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, 279: 82 - 89.
- [7] MA J, GRAHAM N J D. Degradation of atrazine by manganese - catalyzed ozonation: Influence of radical scavengers [J]. Water Research, 2000, 34(15): 3822 - 3828.
- [8] TAMURA H, TANAKA A, MIYA K, *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: 225 - 231.
- [9] 马军,张涛,陈忠林,等. 水中羟基氧化铁催化臭氧化解和氧化痕量硝基苯的机理探讨 [J]. 环境科学, 2005, 26(2): 78 - 82.
- [10] 孙志忠,赵雷,马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中微量的硝基苯 [J]. 环境科学, 2005, 26(6): 84 - 88.
- [11] 孙志忠,赵雷,马军. 水中本底成分对催化臭氧化分解水中微量硝基苯的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27(2): 285 - 289.
- [12] 赵雷,马军,孙志忠,等. 蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中微量硝基苯的动力学研究 [J]. 环境科学, 2007, 28(1): 102 - 107.
- [13] 赵九生,时其昌,马福善. 催化剂生产原理 [M]. 北京:科学出版社,1986.
- [14] AGRAWAL D K, STUBICAN V S Germanium modified cordierite ceramics with low thermal expansion [J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(12): 847 - 851.
- [15] 刘晓芳,张枫,孙华君,等.  $\text{Zn}^{2+}$  固溶堇青石体系的结构与红外辐射特性 [J]. 功能材料, 2003, 34(1): 88 - 90.
- [16] 史志铭,梁开明,顾守仁. 元素掺杂对堇青石晶体结构及热膨胀系数的作用 [J]. 现代技术陶瓷, 2000, 2: 18 - 23.
- [17] MA J, GRAHAM N J D. Degradation of atrazine by manganese - catalyzed ozonation: Influence of humic substances [J]. Water Research, 1999, 33(3): 785 - 793.
- [18] ERNST M, LUROT F, SCHROTTER J C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47: 15 - 25.
- [19] 斯她姆 W,摩尔根 J J. 水化学天然水体化学平衡导论 [M]. 汤鸿霄,薛含斌,毛美洲,等,译. 北京:科学出版社,1987.
- [20] 杨庆良,谢家理,许正,等. 高湿度条件下  $\text{O}_3$  在  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上的分解 [J]. 四川大学学报, 2001, 4: 226 - 229.
- [21] NAWROCKI J, RIGNEY M, CORMICK A M, *et al* Chemistry of zirconia and its use in chromatography [J]. J Chromatography A, 1993, 657: 229 - 282.

(编辑 刘 彤)