

催化臭氧化水中硝基苯速率常数的影响因素

赵 雷, 马 军, 孙志忠, 刘正乾, 杨忆新

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, E-mail: zhaolei999999@126.com)

摘 要: 为考察催化臭氧化降解水中硝基苯的表现速率常数随剂量因素的演进, 采用半连续流批次实验检测臭氧投量、硝基苯初始质量浓度和蜂窝陶瓷催化剂用量对单独臭氧氧化和臭氧-蜂窝陶瓷氧化工艺降解水中硝基苯的表现反应速率常数的影响规律. 结果表明, 在不同的臭氧投量 (0.987~2.732 mg/L)、不同的硝基苯初始质量浓度 (50~250 $\mu\text{g/L}$) 和不同的蜂窝陶瓷催化剂用量 (1~5 个) 下, 2 种氧化工艺对硝基苯的降解均遵循假一级反应动力学模型, 且 2 种工艺的表现反应速率常数都分别与臭氧投量、硝基苯初始质量浓度和蜂窝陶瓷催化剂的用量成正相关性.

关键词: 剂量因素; 催化臭氧化; 降解; 硝基苯; 蜂窝陶瓷; 表现速率常数; 假一级

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)08-1227-06

Effect of applied quantitative factor on rate constant of catalytic ozonation for the decomposition of nitrobenzene in aqueous solution

ZHAO Lei, MA Jun, SUN Zhi-zhong, LIU Zheng-qian, YANG Yi-xin

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: zhaolei999999@126.com)

Abstract: In order to study the evolution of apparent rate constants with the applied quantitative factors, an experiment was conducted to investigate these influences on apparent rate constants in processes of ozonation alone and ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene in aqueous solution with a semi-continue batch reactor, such as the applied ozone dose, the initial concentration of nitrobenzene and the amount of catalyst. The results indicated that the two processes all followed the pseudo-first-order kinetic model at different applied ozone doses (0.987 - 2.732 mg/L), initial concentrations of nitrobenzene (50 - 250 $\mu\text{g/L}$) as well as amounts of catalyst (1 - 5 blocks), and the apparent rate constants of the two processes had positive relativity with the factors mentioned above.

Key words: applied quantitative factor; catalytic ozonation; decomposition; nitrobenzene; ceramic honeycomb; apparent rate constant; pseudo-first-order

硝基苯类化合物是严重污染环境的有害物质, 其生物可降解性差, 治理较为困难^[1-3]. 近几年来, 新发展起来的高级氧化技术 (AOPs) 以其适应范围广、氧化降解迅速彻底、处理效率高以及操作简便等优点广泛应用于水处理工艺中, 尤其是对生物有较大毒性或难生化降解芳香化合物的治

理^[4]. 其中与臭氧有关的高级氧化技术对水中有机污染物降解的动力学研究已有相关报导^[4-8].

本实验初步考察蜂窝陶瓷多相催化臭氧化去除水中硝基苯的动力学, 推导表现反应速率常数, 并研究臭氧投加量、硝基苯的初始质量浓度和催化剂用量对反应速率常数的影响规律.

1 实 验

1.1 实验材料

采用蒸馏水配制原水, 硝基苯为重蒸处理的

收稿日期: 2006-10-27.

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.

分析纯试剂(北京化工厂),纯度 99.80%,采用 GC-14C 气相色谱仪(日本岛津制作所)测定硝基苯的含量.制取臭氧的原料为纯氧(99.99%,哈尔滨卿华气体有限公司),由 XFZ-5 型臭氧发生器(清华同方)产生.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/cm²,壁厚 0.4 mm,主晶相为 2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂,是标准的堇青石结构.在使用前蜂窝陶瓷用蒸馏水冲洗,然后在 80 °C 烘干备用.

实验所用的容量玻璃仪器均用铬酸洗液浸泡,再用蒸馏水依次洗涤.非容量玻璃仪器在经上述处理后再在 400 °C 下高温处理过夜.

1.2 实验方法

实验工艺流程如图 1 所示.接触反应器由不锈钢制成,直径 50 mm,高 1850 mm,有效容积 3 L.实验前先用蒸馏水冲洗反应器,再用臭氧预处理 4 min 以去除反应器中可能消耗臭氧的干扰成分,然后排空,再用蒸馏水冲洗 2 次.进行催化臭氧化实验时,拆下反应器下部,装入蜂窝陶瓷催化剂.用 SHB-95 型磁力驱动泵(郑州杜甫仪器厂)将已配好的 3 L 硝基苯原水通入反应器中,采用连续投加臭氧工艺,臭氧经过反应器底部的多孔钛板形成细小气泡与催化剂及溶液接触,从而发生气、液、固三相反应,臭氧尾气由 KI 溶液(郑州市化工试剂三厂)进行吸收.取样前在取样瓶中滴入浓度为 0.025 mol/L 的硫代硫酸钠溶液(天津市东丽区天大化学试剂厂)终止臭氧与硝基苯的反应.

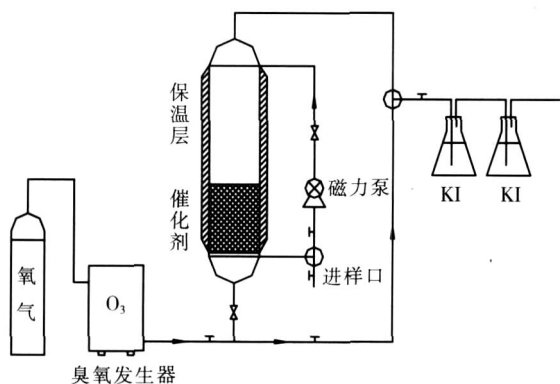


图 1 臭氧催化氧化实验工艺流程图

2 结果与讨论

2.1 臭氧投量对硝基苯降解表观反应速率常数的影响

前期实验结果表明,在温度 20 °C、初始 pH6.87、臭氧投量 0.987 mg/L 和硝基苯初始质量浓度 50 μg/L 的参数条件下,单独臭氧氧化和

臭氧 蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解均遵循假一级反应动力学,反应速率常数分别为 $0.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [19]。

考察了相同条件下,臭氧投量分别为 0.987 mg/L、1.644 mg/L、2.259 mg/L 和 2.732 mg/L 时硝基苯降解反应表观速率常数的变化,并将实验数据分别与 0 级、1 级和 2 级反应拟合,即分别考察 $([\text{Nitro}]_t - [\text{Nitro}]_0) \sim t$ 、 $\ln([\text{Nitro}]_t / [\text{Nitro}]_0) \sim t$ 和 $(1/[\text{Nitro}]_t - 1/[\text{Nitro}]_0) \sim t$ 的变化规律,发现与 1 级反应的拟合程度最好,其中 $[\text{Nitro}]_t$ 代表硝基苯在反应过程中某一时间的瞬时质量浓度, $[\text{Nitro}]_0$ 代表硝基苯的初始质量浓度.图 2、3 分别是单独臭氧氧化和臭氧 蜂窝陶瓷氧化工艺在不同臭氧投量下 $\ln([\text{Nitro}]_t / [\text{Nitro}]_0)$ 对反应时间 t 的拟合图.

对图 2、3 中各条曲线进行回归分析,结果如表 1 所示.由图 2、3 的线性和表 1 的数据分析可以看出,臭氧投量由 0.987 mg/L 增加到 2.732 mg/L 时,单独臭氧氧化和臭氧 蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解也同样符合假一级反应动力学,且 2 种工艺的表现反应速率常数都随着臭氧投量的增加而升高,臭氧 蜂窝陶瓷氧化对硝基苯降解的反应速率常数增加速率比单独臭氧氧化快.

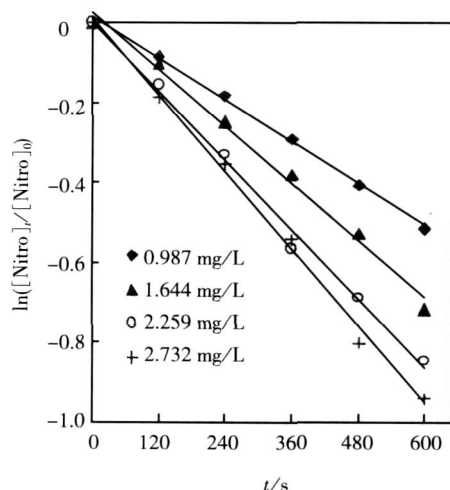


图 2 单独臭氧氧化在不同臭氧投量下降解硝基苯的 $\ln([\text{Nitro}]_t / [\text{Nitro}]_0) - t$ 拟合图

文献 [10, 11] 也有相同的结论,水溶液中臭氧与有机污染物的反应十分复杂,涉及臭氧分子与有机物间的直接氧化作用和臭氧被分解后产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 间接地与水中有机物的作用 [12],并且与实验操作参数如 pH [13-15]、温度 [16] 等密切相关.本实验是在温度 20 °C 和初始 pH6.87 条件下进行的,此时单独臭氧氧化对硝基苯的降解主要来源于臭氧的自分解产生的强氧化性的羟基自由基的非选择性氧化作用 [17]. 研究发

现^[18,19]水溶液中臭氧分解生成羟基自由基的反应式如下:

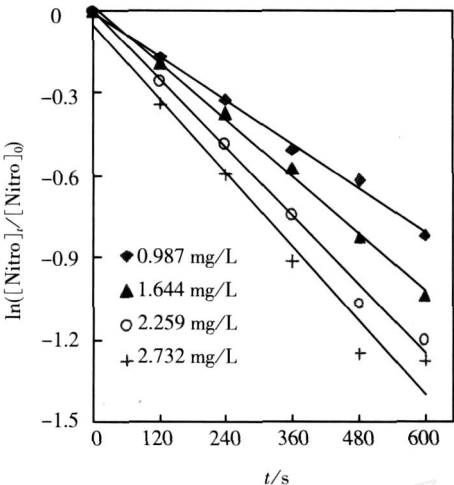
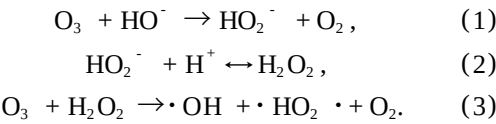


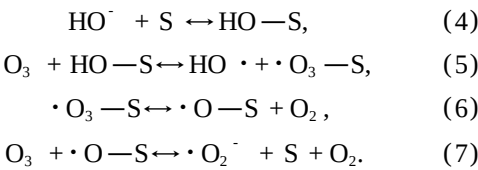
图 3 臭氧 蜂窝陶瓷氧化在不同臭氧投量下降解硝基苯的 $\ln ([\text{Nitro}]_t / [\text{Nitro}]_0) - t$ 拟合图

表 1 不同臭氧投量下硝基苯降解 $\ln ([\text{Nitro}]_t / [\text{Nitro}]_0) - t$ 图的回归分析结果

去除工艺	臭氧投量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	表观速率常数 k $\times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	相关系数 平方 R^2
单独臭氧氧化	0.987	0.87	0.9979
	1.664	1.19	0.9927
	2.259	1.47	0.9950
	2.732	1.60	0.9954
臭氧 蜂窝陶瓷	0.987	1.33	0.9967
	1.664	1.74	0.9971
	2.259	2.08	0.9933
	2.732	2.25	0.9737

由此可见,对于单独臭氧氧化而言,增加臭氧投量有助于平衡向生成羟基自由基的方向移动,从而加速有机物的降解,提高表观反应速率常数.

而包含了气、液、固三相反应的蜂窝陶瓷催化臭氧化体系则是因为催化剂提供的非均相表面加快了臭氧分子在反应中的分解速率,增加了单位时间和单位体积内的羟基自由基产生量,从而加速了目标反应物的降解^[20].非均相催化臭氧化机理重点是臭氧在催化剂表面的分解反应,针对本实验体系的条件有如下反应^[21,22]:



其中 S是催化剂的表面,同理,增加臭氧投量也有助于羟基自由基的引发,有机物降解的表现反应速率常数也因此提高.

综上所述,无论是单独臭氧氧化还是臭氧 蜂窝陶瓷氧化工艺,增加臭氧投量将推动化学平衡向羟基自由基生成的方向演进,强化 $\cdot\text{OH}$ 的引发,相当于增加反应物质量浓度,促进硝基苯的降解,提高表观反应速率常数,即臭氧投量与表观反应速率常数成正相关性^[23].

2.2 底物初始质量浓度对硝基苯降解表现反应速率常数的影响

在臭氧投量 0.987 mg/L、水样温度 20 ℃和初始 pH6.87的条件下,检测了硝基苯原水初始质量浓度分别为 50 μg/L、100 μg/L、150 μg/L、200 μg/L和 250 μg/L时硝基苯降解反应速率常数的变化情况,图 4、5是单独臭氧氧化和臭氧 蜂窝陶瓷氧化工艺在不同硝基苯初始质量浓度条件下 $\ln ([\text{Nitro}]_t / [\text{Nitro}]_0)$ 对 t 的拟合图.

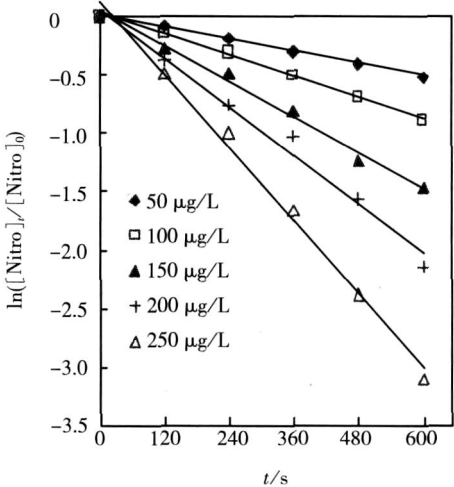


图 4 单独臭氧氧化在不同底物初始质量浓度下降解硝基苯的 $\ln ([\text{Nitro}]_t / [\text{Nitro}]_0) - t$ 拟合图

同样对图 4、5中曲线进行回归,分析结果如表 2所示.

图 4、5和表 2的结果显示,当硝基苯初始质量浓度由 50 μg/L增加到 250 μg/L时,单独臭氧氧化和臭氧 蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解也同样遵循假一级反应动力学模型,且 2种工艺的表观反应速率常数都随着硝基苯初始质量浓度的升高而增加.

符合假一级反应动力学模型的臭氧化反应的研究已取得了一定进展,关于底物初始质量浓度对反应速率常数影响的结论各异,Gemey等^[23,24]研究发现底物初始质量浓度与反应速率常数成正相关性,而 Chu等^[7,25-27]证明底物初始质量浓度与反应速率常数成负相关性,这与所选

工艺、反应体系的条件参数 (如温度、pH、投加方式和质量浓度范围 mg 级还是 μg 级等) 和目标反应物的性质 (如挥发性、极性和形态结构等) 有关. 本文臭氧投量是 0.987 mg/L, 硝基苯初始质量浓度在 50~250 μg/L 之间变化, 足以确保臭氧过量, 于是硝基苯初始质量浓度的增加在某种程度上可以引起硝基苯分子与臭氧及臭氧分解产生的 ·OH 自由基有效碰撞几率的加大, 促进氧化反应进行^[20], 使表观反应速率常数增加.

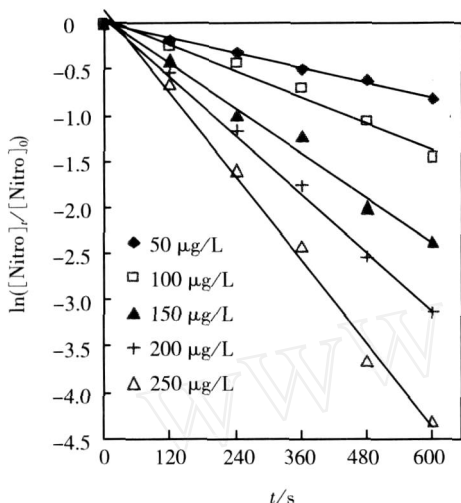


图 5 臭氧-蜂窝陶瓷氧化在不同底物初始质量浓度下降解硝基苯的 $\ln([Nitro]_t/[Nitro]_0) - t$ 拟合图

表 2 不同底物初始质量浓度下硝基苯降解 $\ln([Nitro]_t/[Nitro]_0) - t$ 图的回归分析结果

去除工艺	硝基苯初始质量浓度 μg · L ⁻¹	表观速率常数 <i>k</i> ×10 ⁻³ s ⁻¹	相关系数 平方 <i>R</i> ²
单独臭 氧化	50	0.87	0.9979
	100	1.49	0.9959
	150	2.51	0.9909
	200	3.46	0.9838
	250	5.22	0.9919
臭氧 / 蜂窝陶瓷	50	1.33	0.9967
	100	2.40	0.9817
	150	4.03	0.9856
	200	5.32	0.9972
	250	7.49	0.9934

2.3 蜂窝陶瓷催化剂用量对硝基苯降解表观反应速率常数的影响

测试了硝基苯降解反应速率常数随蜂窝陶瓷催化剂用量的变化情况, 图 6 是臭氧-蜂窝陶瓷氧化工艺在不同催化剂用量条件下 $\ln([Nitro]_t/[Nitro]_0)$ 对 t 的拟合图.

由图 6 可见, 实验数据与假一级动力学反应

的拟合程度很好, 相关系数的平方值也都在 0.99 以上, 即催化剂用量在 0 到 5 个范围内变化时硝基苯的降解仍然遵循一级反应动力学规律. 对于单独臭氧氧化是不使用催化剂的情况, 在催化剂用量为 1、2、3、4 和 5 个时, 对硝基苯降解的反应速率常数分别为 $0.91 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $0.99 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 反应速率常数随着催化剂用量的增加而升高, 即蜂窝陶瓷催化剂用量与反应速率常数也成正相关性. 以往的研究^[27]也得出相同的结论, 如前所示的反应方程式 (4)~(7), 非均相催化臭氧氧化去除有机污染物机理的决定因素是臭氧在催化剂表面的吸附和分解, 以及高活性氧化物种如 HO·自由基的引发与增殖^[28,29]. 实验结果说明催化剂用量的增加有效地扩增了非均相表面, 增强了臭氧向水中的传质, 强化了羟基自由基的引发^[30], 使硝基苯降解的反应速率常数随蜂窝陶瓷催化剂用量的增加而增大, 这也正是非均相催化之所以有潜能成为可供选择的高级氧化工艺的原因.

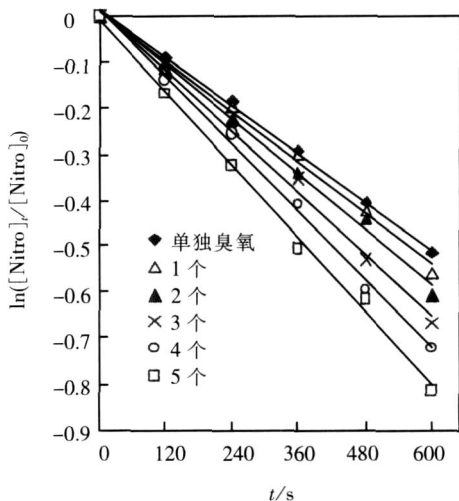


图 6 臭氧-蜂窝陶瓷氧化在不同催化剂用量下降解硝基苯的 $\ln([Nitro]_t/[Nitro]_0) - t$ 拟合图

3 理论模型分析

水溶液中的臭氧是通过臭氧分子的直接氧化, 或是由臭氧分解产生的包括羟基自由基在内的自由基链反应与水体中的有机物和无机物发生作用的^[31], 所以, 实验中臭氧与硝基苯 (Nitro) 的反应可以用下面两个平行的双分子反应叠加规律来表示^[12,25]:

$$-\frac{d[Nitro]}{dt} = k_{O_3} [Nitro] [O_3] + k_{HO\cdot} [Nitro] [HO\cdot] \quad (8)$$

式中: $[Nitro]$ 为硝基苯的质量浓度; $[O_3]$ 为水相中臭氧的质量浓度; $[HO\cdot]$ 为水相中臭氧被分

解后产生羟基自由基的质量浓度; k_{O_3} 为硝基苯与单独臭氧反应的速率常数; $k_{HO\cdot}$ 为硝基苯与羟基自由基反应的速率常数,方程式 (8) 可以改写为^[25]

$$-\frac{d[Nitro]}{dt} = (k_{O_3}[O_3] + k_{HO\cdot}[HO\cdot])[Nitro] \quad (9)$$

方程式 (9) 可简化为^[25]

$$-\frac{d[Nitro]}{dt} = k_{abs}[Nitro] \quad (10)$$

式中: k_{abs} 为硝基苯降解的表观速率常数,即

$$k_{abs} = k_{O_3}[O_3] + k_{HO\cdot}[HO\cdot] \quad (11)$$

由方程式 (10) 及实验结果可以看出 k_{abs} 是硝基苯降解的假一级反应总表观速率常数^[25].

实验结果中相关系数的平方值显示,在一定的近似范围内,臭氧投加量、硝基苯的初始质量浓度和催化剂用量对反应级数几乎没有影响,即上述条件下方程式 (10) 仍然成立,即反应始终遵循假一级动力学规律. 这使得臭氧投加量和硝基苯的初始质量浓度与反应速率常数成正相关性的实验结果与经典的一级反应动力学理论有所背离,一级反应动力学理论称反应速率常数与反应物质量浓度的变化无关.

产生这种偏离的原因是各个体系在反应过程中涉及的相互作用十分复杂,如臭氧在气液之间的传质作用,臭氧分子在催化剂活性表面的吸附、分解和脱附作用,臭氧分子对非均相表面活性基团的选择性置换作用,活性自由基物种的引发、促进、抑制、终止和相互淬灭作用,目标反应物和反应中间体与自由基的竞争作用等,这些作用过程都是动态的可逆过程,彼此关联,互为消长,式 (1) 到 (7) 也只能片面地呈现其中的部分作用.

于是当一些剂量因素发生变化时,在大体上能维持原有假一级动力学规律的前提下,方程式 (8) 中的众多参数,如各物质的有效质量浓度和每个分步反应的速率常数等将要发生转变,综合的作用结果体现在总表观反应速率常数发生了改变. 如当臭氧质量浓度改变时,由反应式 (1) 到 (3) 即可引起 $\cdot OH$ 质量浓度的改变,再由方程式 (11) 就可以引起总表观速率常数 k_{abs} 的变化.

实验结果显示:反应级数基本保持不变,总表观反应速率常数在同一数量级内变化,这只能是单独臭氧氧化和臭氧 蜂窝陶瓷氧化工艺对硝基苯降解宏观反应动力学的初步考察,是单独臭氧氧化和臭氧 蜂窝陶瓷氧化工艺去除水中硝基苯宏观实验效果对动力学的简单拟合,对于更加精

细的动力学规律的研究,如相对于硝基苯的反应级数、相对于臭氧的反应级数和相对于羟基自由基的反应级数的确定,反应活化能的求解和动力学预测模型的建立等将在今后的实验工作中规划.

此外,本研究使用的是蒸馏水配制原水,对于实际水体而言,由于含有大量的离子,如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 Mn^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等对催化臭氧化会产生十分复杂的影响^[20,32],而对 $\cdot OH$ 有捕获作用的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 等离子将明显抑制硝基苯的去除效果^[33]. 因此,本文只是较理想状态的论证,对于实际应用需进行深入考察.

4 结 论

1) 单独臭氧氧化和臭氧 蜂窝陶瓷氧化在温度 20 °C、初始 pH6.87 条件下对硝基苯的降解均遵循假一级反应动力学模型.

2) 在不同的臭氧投量 (0.987 ~ 2.732 mg/L)、不同的硝基苯初始质量浓度 (50 ~ 250 μg/L) 和不同的蜂窝陶瓷催化剂用量 (1 ~ 5 个) 下,单独臭氧氧化和臭氧 蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解也同样符合假一级反应动力学,且 2 种工艺的表观反应速率常数都分别随着臭氧投量的增加、硝基苯初始质量浓度的升高、催化剂用量的增加而升高,即表观反应速率常数分别与臭氧投量、硝基苯初始质量浓度和蜂窝陶瓷催化剂的用量成正相关性.

参考文献:

- [1] 耿春香,张秀霞. 苯胺、硝基苯废水的吸附-双催化氧化降解[J]. 环境科学与技术, 2004, 27: 64 - 65
- [2] 郎金来,李君文,晁福寰. 苯胺、硝基苯和三硝基甲苯生物降解研究进展[J]. 微生物学通报, 2001, 28(5): 85 - 88
- [3] 樊金红,徐文英,高廷耀,等. 硝基苯类废水的预处理技术研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(1): 8 - 11
- [4] 胡军,周集体,孙丽颖,等. 芳香化合物的光催化-臭氧联用降解研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27: 15 - 18
- [5] 沈慧芳,程江,陈焕钦. 间甲酚臭氧化反应动力学研究[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(3): 157 - 160
- [6] 钟理, KUO C H. O_3/H_2O_2 氧化处理废水中污染物及其动力学模型[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1999, 21(1): 33 - 37
- [7] CHEN Y H, CHANG C Y, CHIU C Y. Dynamic behavior of ozonation with pollutant in a countercurrent bubble column with oxygen mass transfer[J]. Water Re-

- search, 2003, 37: 2583 - 2594.
- [8] HO IG NÉ J, BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I: Non - dissociating organic compounds [J]. Water Research, 1983, 17 (2): 173 - 183.
- [9] 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.
- [10] 董里, 李治国, 史惠祥, 等. 2, 4 - 二氯苯氧乙酸臭氧化动力学研究 [J]. 环境污染与防治, 2004, 4: 247 - 249.
- [11] 郎雪松, 朱世云, 李道棠. 臭氧化去除吐氏酸溶液 COD 的动力学研究 [J]. 上海环境科学, 2001, 20 (7): 326 - 328.
- [12] GUNTEN U V. Ozonation of drinking water: Part I Oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, 37: 1443 - 1467.
- [13] STAEHEL N J, HO IG NÉ J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. Environ Sci Technol, 1982, 16 (10): 676 - 681.
- [14] TOM IYASY H, FUKUTOM I H, GORDON G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution [J]. Inorg Chem, 1985, 24: 2962 - 2966.
- [15] HO IG NÉ J, BADER H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions [J]. Water Research, 1976, 10: 377 - 386.
- [16] YOUNG K, JAY - L N C, YUNG - SHUEN S, *et al* Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation [J]. Water Research, 1998, 32 (6): 1957 - 1963.
- [17] 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): 75 - 80.
- [18] ROBERT A, V NCENZO C, AMEDEO I, *et al* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. Catalysis Today, 1999, 53: 51 - 59.
- [19] JOON W K, HOFMANN M R. Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl tert - Butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 3194 - 3199.
- [20] 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): 88 - 93.
- [21] BARBARA K H, MARIA Z, JACEK N. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 639 - 669.
- [22] BEL TRÁN F J, RIVAS J, ÁLVAREZ P, *et al* Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an active carbon [J]. Ozone Sci Eng, 2002, 24: 227 - 237.
- [23] FERNANDO J B, FRANCISCO J R, RAMÓN M E. A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47: 101 - 109.
- [24] GEMEAY A H, MANSOUR IA, REHAB G E, *et al* Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 193: 109 - 120.
- [25] CHU W, CHUNG M H. Modeling the ozonation of 2, 4 - dichlorophenoxyacetic acid through a kinetic approach [J]. Water Research, 2003, 37: 39 - 46.
- [26] LINDA K W, NOAH M, HOFMANN M R. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation, and sonolytic ozonation [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1280 - 1285.
- [27] HUA I, HOFMANN M R. Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl_4 : Intermediates and by-products [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 864 - 871.
- [28] FERNANDO J B, BEL TRÁN F J, RIVAS R, *et al* Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39: 221 - 231.
- [29] DHANDAPANI B, OYAMA S T. Gas phase ozone decomposition catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 11: 129 - 166.
- [30] COLIN C, ROBBIE B. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation [J]. Water Res, 1999, 23 (18): 3695 - 3700.
- [31] LEGUBE B, KARPEL V L N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catal Today, 1999, 53: 61 - 72.
- [32] 赵雷, 马军, 孙志忠. 无机离子对催化臭氧化降解水中痕量硝基苯效果的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27 (5): 924 - 929.
- [33] 赵雷, 马军, 孙志忠, 等. 蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中痕量硝基苯的机理研究 [J]. 环境科学, 2007, 28 (2): 124 - 130.

(编辑 刘 彤)