

TiO₂ 纳米管/UV/O₃ 对腐殖酸的降解及应用基础

潘留明^{1,2}, 季 民¹, 王秀朵², 赵乐军², 陆 彬¹

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市市政工程设计研究院, 天津 300051)

摘要: 用自制的二氧化钛纳米管(TNTs)作为催化剂,对腐殖酸进行 TNTs/UV/O₃ 工艺降解研究,优化了工艺参数,对相应的应用基础进行了研究.结果表明,在最佳工艺条件下,本工艺对总有机碳(TOC)去除率高达 80.12%,显示了很好的降解能力.投加叔丁醇的实验得出 TNTs/UV/O₃ 对腐殖酸的降解遵循羟基自由基理论.从无机碳(IC)的角度分析得出,高 pH 值易于 CO₂ 溶解,从而使原水 IC 值增大,有助于反应过程中 IC 值的积累,无机碳多以 CO₃²⁻及 HCO₃⁻存在,对·OH 有很强的抑制作用.随着反应时间的推移,催化剂污染越来越严重,一定阶段后污染率达到最大值,随后污染情况得到改善.TNTs 对 TiO₂/UV/O₃ 工艺具有很好的催化性能.

关键词: TiO₂ 纳米管; 腐殖酸; 光催化; 臭氧化; 污染率

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2010)04-0333-06

Degradation and Applied Basis of Humic Acid Treated by TiO₂ Nanotubes/UV/O₃

PAN Liu-ming^{1,2}, JI Min¹, WANG Xiu-duo², ZHAO Le-jun², LU Bin¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin 300051, China)

Abstract: In this paper, degradation of humic acid was studied by the combined technical of photocatalysis and ozonation which was catalyzed by TiO₂ nanotubes (TNTs). The technological parameters were optimized and the applied bases concerned were studied. The result shows that the rate of TOC removal of humic acid by TNTs/UV/O₃ reaches 80.12% under the optimal condition. It proves that radical reaction played the main role in humic acid degradation by TNTs/UV/O₃. The mechanism of pH value on this technic was analyzed by inorganic carbon (IC). At high pH value, CO₂ was easily dissolved so that the value of original IC was increased, which easily accumulated IC in the reaction. The IC mainly existed in CO₃²⁻ and HCO₃⁻, which had obvious inhibition to ·OH. The pollution of catalyst was increased with time extending in the reaction. After a period of time, its pollution rate would reach the maximum. Then, its pollution would be improved. The study shows that TNTs are good catalysis for TiO₂/UV/O₃.

Keywords: titanium dioxide nanotubes; humic acid; photocatalysis; ozonation; pollution rate

长期大量存在的腐殖酸是导致渗滤液处理难度大、出水不易达标的一个重要原因,因为其基本分布于胶体态组分上,而可生物降解的有机物绝大多数存在于溶解态组分中^[1].一般渗滤液生化出水的化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)在 500~2 000 mg/L 范围内,其中大分子有机物主要由腐殖酸组成^[2].因此,腐殖酸的降解研究对垃圾渗滤液的深度

处理具有较强的指导意义.作为主要的深度处理技术,高级氧化技术(advanced oxidation process, AOPs)因其可产生强氧化性、无选择性的自由基得到广泛研究^[3].相比其他的 AOPs,光催化和臭氧化工艺由于其无毒、反应速率快、易于操作和无二次污染等优势成为研究热点.姜安玺等^[4]应用光催化氧化体系对腐殖酸的降解进行了深入研究,最终生成小分子乃

收稿日期: 2009-01-06; 修回日期: 2009-07-13.

基金项目: 天津市科技发展计划资助项目(06YFGZSH06700).

作者简介: 潘留明(1982—),男,博士,工程师,liumingpan@126.com.

通讯作者: 季 民, jimin@tju.edu.cn.

至二氧化碳、水和无机酸等。臭氧与腐殖酸反应时,往往与碳-碳双键反应,首先产生过氧化物中间产物,然后生成 H_2O_2 和羰基产物。近年来,由于 2 种或多种 AOPs 协同使用可增强羟基自由基的产生能力,提高反应速率,同时可克服各自存在的劣势,光催化和臭氧氧化联合工艺日益受到关注。Sánchez 等^[5]研究了光催化和臭氧氧化联合使用处理水中苯胺的效果,得出光催化与臭氧氧化具有明显的协同效应,现已用来处理无机阴离子和简单有机物,如甲氧萘丙酸^[6]、草酸盐^[7]、胺甲萘^[8]和磺胺甲噁唑^[9]等。随着 TiO_2 催化剂的不断开发,光催化臭氧化($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$)逐渐作为一种单独的 AOP 来研究^[10]。目前,作为光催化臭氧化的 TiO_2 催化剂多集中于纳米粉体、薄膜和掺杂的纳米粉体等方面,国内外对高比表面积的 TiO_2 纳米管(titanium dioxide nanotubes, TNTs)作为光催化臭氧化催化剂的研究报道尚少。

本次实验用水热法制备了无毒、高比表面积、沉降性能较好的 TiO_2 纳米管,前期实验表明,与 P25 相比 TNTs 在光催化臭氧化处理垃圾渗滤液过程中吸附性能和催化性能两方面均有较大提高^[11]。本次实验选择与垃圾渗滤液中相同浓度的腐殖酸为处理对象,以高比表面积的 TiO_2 纳米管为催化剂,考察了光催化和臭氧化工艺的协同效应、催化剂煅烧温度、反应温度、初始 pH 值、TNTs 投加量和 O_3 投加量及光强 I 对总有机碳(total organic carbon, TOC)降解效果的影响,结合处理成本考虑,得出 TNTs/UV/ O_3 处理腐殖酸的最佳工艺,探讨了反应机理。

1 材料和方法

1.1 TiO_2 纳米管的制备

称取 1.0 g P25(德国 Degussa),加入到 16.0 mL 浓度 10 mol/L 的 NaOH 溶液中,磁力搅拌 0.5 h,移入聚四氟乙烯内衬的反应釜在 105 °C 下反应 24 h,冷却至室温,蒸馏水洗涤至中性,用 0.1 mol/L 盐酸浸泡 0.5 h 后再次洗涤至中性,60 °C 干燥,马弗炉中一定温度下煅烧 2 h,研磨即得^[12-13]。

1.2 腐殖酸溶液的配制

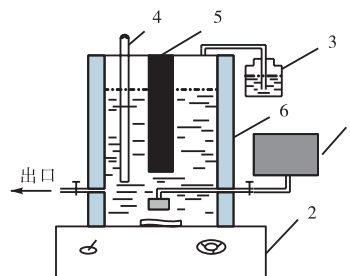
称取 1.0 g 腐殖酸(分析纯)溶于 100 mL 浓度 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,在 30 °C 水浴中加热 10 min 至腐殖酸溶解,用普通滤纸过滤,移入容量瓶中定容至 1 L,作为腐殖酸储备液,测定其 TOC 值。实验中,取一定体积的储备液稀释至 TOC 为 50 mg/L 左右进行使用。

1.3 实验仪器

实验仪器包括 TOC- V_{CPH} (日本岛津)、SK-CFG-5-10 实验室用臭氧发生器(济南三康)、HI19321 型微电脑式酸碱度计(HANNA)、GJJ79-1 磁力搅拌器(上海司乐)和 SC-15 数控超级恒温水槽(上海新芝)。

1.4 实验装置

实验装置为自制圆柱型反应器,如图 1 所示,有效体积 1.63 L(除去紫外灯管),高 35.0 cm,内柱直径 8.0 cm,保温层厚 1.5 cm。其中保温层由恒温水槽控制以调节反应温度,实验所用灯源为波长 274 nm、功率 8 ~ 11 W 的紫外灯(天津英泽),KI 溶液瓶的作用为吸收尾气中的 O_3 ,碘量法测定 O_3 浓度。根据课题组前期对天津汉沽垃圾填埋场垃圾渗滤液中腐殖酸浓度的测定^[14],本次实验腐殖酸 TOC 浓度选择 50 mg/L 左右。



1—臭氧发生器; 2—磁力搅拌器; 3—KI 吸收瓶; 4—温度计;
5—紫外灯; 6—保温层

图 1 光催化臭氧化处理腐殖酸的实验装置

Fig.1 Experimental apparatus for the treatment of humic acid using photocatalytic ozonation

2 结果与讨论

2.1 工艺效果对比

在原文 pH 值 8.54、反应温度 20 °C、P25 和 TNTs-400 投加量 0.4 g/L、 O_3 投加量 0.238 g/h 以及 I 为 0.67 mW/cm^2 条件下,分别考察了 UV/ O_3 、UV/TNTs、P25/UV/ O_3 和 TNTs/UV/ O_3 4 种工艺对腐殖酸 TOC 的降解效果,如图 2 所示。由于二氧化钛纳米管的特殊管状结构使其具有高比表面积,60 min 时 TNTs/UV/ O_3 对 TOC 的去除率高达 47.22%,相比 P25/UV/ O_3 提高了 15.22%。前期实验表明,纳米管吸附能力所贡献的去除率远没达到整个去除率的增加量,去除率的增加主要是由于纳米管特殊结构引起的光解作用导致的^[11]。TNTs/UV/ O_3 的增强因子 f 为

$$f = k_{\text{TNTs/UV/O}_3} / (k_{\text{UV/O}_3} + k_{\text{UV/TNTs}}) = 1.42 \quad (1)$$

式中 k 为反应速率, $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。

这说明光催化和臭氧化有明显的协同作用。故选

择 TNTs/UV/O₃ 为腐殖酸的最佳降解工艺.

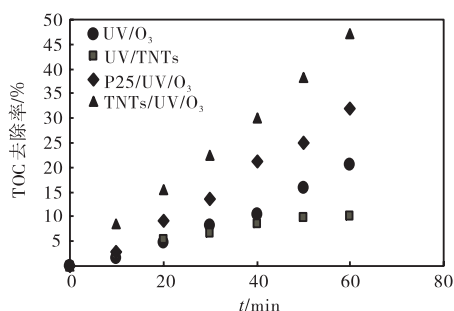


图 2 4 种工艺对 TOC 去除率的影响

Fig.2 Effects of four technics on TOC removal

2.2 TNTs 煅烧温度的影响

TNTs/UV/O₃ 工艺中,在 pH 值 8.54、反应温度 20 °C、各煅烧温度产物 TNTs 投加量 0.4 g/L、O₃ 投加量 0.238 g/h 以及 I 为 0.67 mW/cm² 条件下,考察了煅烧温度(300、400、500、600 和 700 °C)对 TOC 去除效果的影响,如图 3 所示.煅烧温度为 400 °C 时,催化效果最好,其次是 300、500、600 和 700 °C. 分析原因主要是 300 °C 和 400 °C 煅烧产物均为内径 5~7 nm,壁厚 1 nm 左右,长度 200~300 nm 的特殊管状结构,400 °C 时晶型为催化效果较好的锐钛矿,300 °C 时晶型以无定型及少量锐钛矿为主,随着煅烧温度的提高,500~700 °C 时锐钛矿向金红石转变,纳米管受到破坏,逐渐转变为纳米棒甚至纳米颗粒,比表面积随之降低^[15]. 故 400 °C 为 TNTs 最佳煅烧温度.

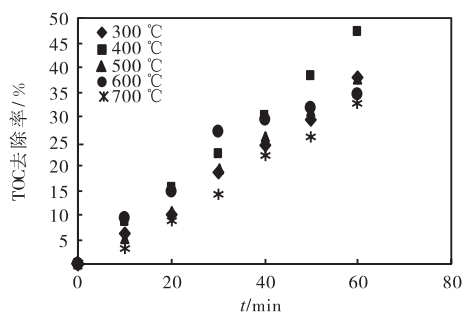


图 3 TNTs 煅烧温度对 TOC 去除效果的影响

Fig.3 Effect of calcination temperature of TNTs on TOC removal

2.3 反应温度的影响

在 pH 值 8.54、TNTs-400 投加量 0.4 g/L、O₃ 投加量 0.238 g/h 以及 I 为 0.67 mW/cm² 条件下,通过恒温水浴控制反应温度,各温度(10、20、30 和 40 °C)条件下 TOC 的去除效果如图 4 所示.随着反应温度的升高,去除效果整体上升,但上升速率逐渐降低.60 min 时,20 °C 较 10 °C 时 TOC 去除率提高 21.4%,30 °C 较 20 °C 时提高 14.7%,而 40 °C 较 30 °C 时仅提高了 4.5%. 故选择 30 °C 为最佳反应温度.

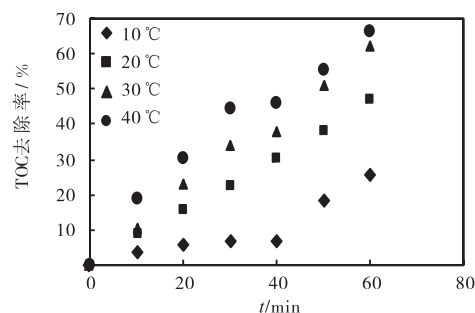


图 4 反应温度对 TOC 去除效果的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on TOC removal

2.4 初始 pH 值的影响

在反应温度 30 °C、TNTs-400 投加量 0.4 g/L、O₃ 投加量 0.238 g/h 以及 I 为 0.67 mW/cm² 条件下,分别用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液和 H₂SO₄ 溶液调节原水 pH 值分别至 4.42、6.32、8.54、10.76 和 12.36,考察其对 TOC 去除效果的影响,如图 5 所示.由图 5 中可以看出,前 50 min,初始 pH 值为 4.42~10.76 时对 TOC 去除效果影响不大;60 min 时,初始 pH 值 10.76 的 TOC 降解效果最好,但较 pH 值 8.54 时的去除率仅提高 5.16%;初始 pH 值 12.36 时 TOC 去除效果最差.最佳初始 pH 值为 8.5~10.7,考虑到配置的腐殖酸本身 pH 值为 8~9,因此保持原水 pH 值不变即可.

分析 pH 值对处理效果的影响原因主要有:①如反应式(2)所示,pH 值的升高有助于空穴产生羟基自由基,从而起到促进反应的效果;②pH 值的降低有利于 O₃ 捕获 TiO₂ 纳米管表面电子后的产物产生羟基自由基和双氧水(如反应式(3)和(4)).因此,pH 值过高或者过低均不利于羟基自由基的产生,对污染物的降解起到负面作用.

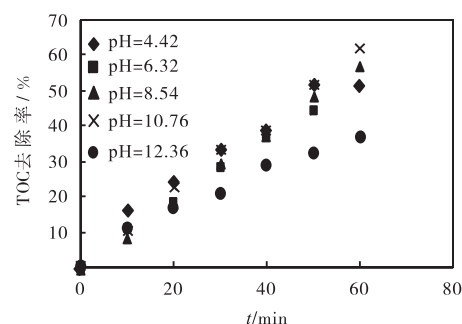
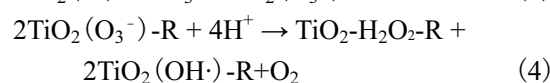
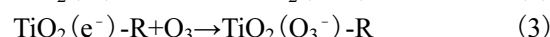
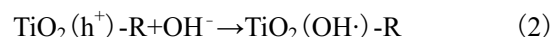


图 5 初始 pH 值对 TOC 去除效果的影响

Fig.5 Effect of original pH value on TOC removal

2.5 TNTs 投加量的影响

在原水 pH 值、反应温度 30 °C、O₃ 投加量

0.238 g/h 以及 I 为 0.67 mW/cm^2 条件下,考察催化剂投加量(0.3、0.4、0.5 和 0.6 g/L)对 TOC 去除率的影响,如图 6 所示.投加量 0.6 g/L 时 TOC 去除效果最好,0.3 g/L 时最差.60 min 时,随着催化剂量的增加,TOC 去除率分别为 50.13%、61.95%、62.93% 和 67.99%.分析原因,当催化剂量从 0.3 g/L 增至 0.4 g/L 时,体系中催化活性位置增多,有助于产生更多的 $\cdot\text{OH}$ (如反应式(5)~(8)所示),使 TOC 去除率增加了 11.82%;当催化剂量从 0.4 g/L 增至 0.6 g/L 时,TOC 去除率仅增加 6%左右,主要是由于催化剂量的进一步增加导致颗粒对紫外光的遮蔽和散射,一定程度上影响了催化性能的提高.综合处理成本考虑,选择 0.4 g/L 为最佳催化剂投加量.

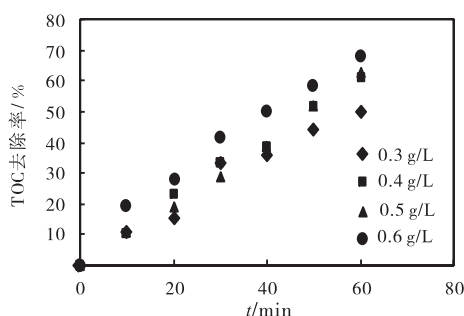
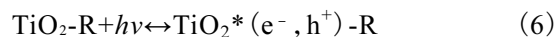


图 6 TNTs投加量对 TOC 去除效果的影响
Fig.6 Effect of TNTs dosage on TOC removal

2.6 O_3 投加量的影响

在原本 pH 值、反应温度 30°C 、TNTs-400 投加量 0.4 g/L 以及 I 为 0.67 mW/cm^2 条件下,考察了不同 O_3 投加量(0、0.189、0.238、0.383、0.582 和 0.672 g/h)对 TOC 去除率的影响,如图 7 所示.当臭氧投加量为 0.383 g/h 时 TOC 去除率最佳,高达 82.67%,其次为 0.582、0.672、0.238 和 0.189 g/h 时的降解效果.结果表明,当臭氧投加量从 0.189 g/h 增至 0.383 g/h 时 TOC 去除率有所增加;而臭氧投加量在 0.383 ~ 0.672 g/h 时,随着投加量的增加,去除率反而呈下降趋势.一方面,随着臭氧投加量的增加,臭氧作为电子受体可使催化剂表面的空穴与电子复合的机率降低,有助于 $\cdot\text{OH}$ 的生成(如反应式(3)和(4)).另一方面,(如反应式(9)所示),当臭氧量增加至一定程度后,臭氧本身可以与 $\cdot\text{OH}$ 反应,对 $\cdot\text{OH}$ 有一定的淬灭作用,使 TOC 去除率反而降低.故选择 0.383 g/h 为最佳臭氧投加量.

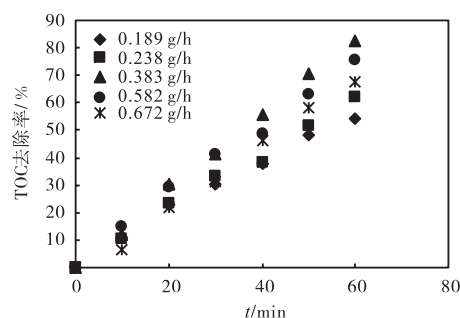
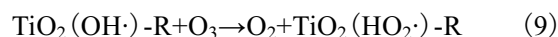


图 7 臭氧投加量对 TOC 去除效果的影响
Fig.7 Effect of ozone dosage on TOC removal

2.7 光强的影响

在 pH 值 8.54、反应温度 30°C 、TNTs-400 投加量 0.4 g/L 以及 O_3 投加量 0.383 g/h 条件下,分别考察 I 为 0.62、0.67 和 0.75 mW/cm^2 的紫外灯光源照射下该工艺对腐殖酸 TOC 的去除率.由实验结果拟合得出 3 种反应过程均为零级反应,且有很强的相关性.如表 1 所示,随着光强的增加,反应速率呈上升趋势,但上升幅度有限.综合处理成本和去除效果考虑,选择 I 为 0.62 mW/cm^2 的紫外灯为最佳光源.

表 1 光强对 TOC 去除率的影响

Tab.1 Effect of light intensity on TOC removal

$I/(\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2})$	$k/(\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1})$	R^2
0.62	0.618 8	0.993 6
0.67	0.625 9	0.999 1
0.75	0.680 2	0.937 4

2.8 相应应用基础研究

2.8.1 羟基自由基反应的判断

选用叔丁醇作为羟基自由基捕获剂,对 TNTs/UV/ O_3 降解腐殖酸是否符合羟基自由基理论进行判断.叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数高达 $5\times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,是一种很强的 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,也是自由基反应的有效检测剂.叔丁醇投加量对 TOC 去除率的影响如图 8 所示.从图中可以看出,投加叔丁醇后 TOC 去除率大幅度降低,投加 0 mg/L 时 60 min TOC 去除率高达 85.72%,投加量为 5.6 mg/L 时 60 min TOC 去除率仅为 25.56%,下降了 60.16%;投加量为 11.2 mg/L 时 60 min TOC 去除率降至 17%.说明叔丁醇的投加严重影响了 TOC 的去除率,主要原因是叔丁醇对反应器中的羟基自由基进行了捕获,所以 TNTs/UV/ O_3 对腐殖酸的降解遵循羟基自由基理论.

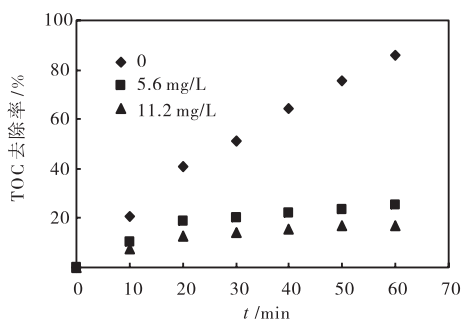


图 8 叔丁醇投加量对 TOC 去除率的影响

Fig.8 Effect of tert-butyl alcohol dosage on TOC removal

2.8.2 无机碳的影响

水中无机碳(inorganic carbon, IC)主要以 CO₂、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 形式存在, HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 是较强的自由基清除剂,其中 CO₃²⁻ 的抑制能力远大于 HCO₃⁻ 的抑制能力. 所以,反应初始 IC 值和过程中产生的 IC 均会对处理效果产生严重影响. 而 pH 值对无机碳的溶解起着关键作用,本次实验从 IC 角度分析了 pH 值对 TOC 降解效果的影响,如图 9 所示. 由图 9 可以看出,原水 pH 值的增加使得更多气体 CO₂ 溶于水中,导致初始 IC 值的增加, pH 值 12.36 时, IC 值为 21.9, 远大于其他 pH 值条件下 IC 值,且此 pH 值条件下多以 CO₃²⁻ 及少量 HCO₃⁻ 存在,对·OH 有很强的淬灭作用. 氧化过程中,有机碳不断降解为无机碳致使反应初期 IC 值的增加,随着反应时间的延长,原水 pH 值 4.42 ~ 10.76 的反应在 10 min 后 IC 值由于生成 CO₂ 量的累积溢出而呈下降趋势,而原水 pH 值 12.36 的反应由于高 pH 值溶液易于 CO₂ 的溶解使得 IC 值在 40 min 时才开始下降,整体来说远高于其他原水 pH 值时反应过程中的 IC 值,且高 pH 值时多以 CO₃²⁻ 及 HCO₃⁻ 存在,对·OH 的抑制作用较为明显. 因此,强碱性原水对初始 IC 值的影响及反应过程中 IC 值的累积导致了 TOC 去除率的下降.

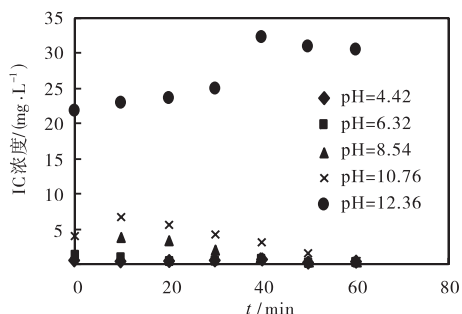


图 9 原水 pH 值对反应过程中 IC 浓度的影响

Fig.9 Effect of original pH value on IC concentration in reaction

2.8.3 催化剂的污染

考察催化剂的催化性能时,催化剂的抗污染能力

必须作为一个重要因素来考虑,因为在处理过程中,催化剂往往容易被有机物本身、中间产物以及 HCO₃⁻ [16] 污染而影响催化性能. 此次实验过程中,通过 TOC 仪器在 900 °C 高温条件下碳化催化剂来测量催化剂表面的总碳(S-TC). 0.3 g TNTs 加入到 1 L 腐殖酸中磁力搅拌 1 h,通过 0.45 μm 的膜抽滤得到被污染的催化剂,室温下晾干待测,此 S-TC 记作 S-TC₀,同时这个值可代表该 TNTs 在 1 h 内对腐殖酸的最大污染承受能力,以 TC 计. 在光催化臭氧化工艺中,一定时间时取出被污染催化剂,抽滤干燥后,取 0.3 g 测定其 S-TC,记作 S-TC₁. 催化剂污染率可表示为

$$r = \frac{S-TC_1}{S-TC_0} \times 100\% \quad (10)$$

光催化臭氧化工艺中 TNTs-400 随反应时间的污染情况如图 10 所示. 由图 10 可以看出,前 10 min TNTs-400 的污染率高达 70%以上,且反应初期随着反应时间的延长,催化剂污染率升高,40 min 时达到最大值 90%以上,此后催化剂污染情况随着时间的推移有所好转,污染率逐渐降低,60 min 时污染情况和 10 min 时相当. 说明由于反应初期溶液中有有机物浓度较高,所以催化剂表面吸附污染物较多,40 min 时达到最大值,基本吸附饱和,随着时间的推移,溶液中 TC 浓度降低,同时催化剂表面吸附有机物被羟基自由基和臭氧逐渐降解,催化剂污染情况得到改善.

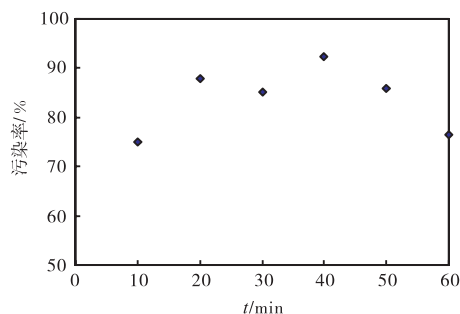


图 10 不同反应时间的催化剂污染情况

Fig.10 Pollution condition of catalyst in different reaction times

3 结 论

(1) TNTs/UV 和 UV/O₃ 有很强协同作用, TNTs/UV/O₃ 的增强因子 f 为 1.42. 综合 TOC 去除率和处理成本两者考虑, TNTs/UV/O₃ 对腐殖酸降解的最佳工艺参数为: TNTs 煅烧温度 400 °C, 反应温度 30 °C, pH 值 8.5 ~ 10.7, 催化剂投加量 0.4 g/L, 臭氧投

加量 0.383 g/h, 光强 0.62 mW/cm², TOC 去除率高达 80.12%.

(2) TNTs/UV/O₃ 对腐殖酸的降解遵循自由基原则.

(3) 高 pH 值时, CO₂ 易于溶解使得原水 IC 值增大, 有助于反应过程中 IC 值的积累, 且多以 CO₃²⁻ 及 HCO₃⁻ 存在, 对·OH 有很强的抑制作用, 致使 TOC 去除率下降.

(4) 反应初期溶液催化剂表面吸附污染物较多, 40 min 时达到最大值, 基本吸附饱和, 随着时间的推移, 催化剂污染情况得到改善.

参考文献:

- [1] 陈现明, 王成伟, 董云峰. 垃圾填埋场渗滤液的组成和处理方法[J]. 舰船防化, 2008(3): 27-33.
Chen Xianming, Wang Chengwei, Dong Yunfeng. Components and treatment technique of landfill leachates [J]. *Chemical Defence on Ships*, 2008(3): 27-33 (in Chinese).
- [2] 王进安, 刘学建, 杜巍, 等. 北京阿苏卫垃圾卫生填埋场渗滤液处理[J]. 环境卫生工程, 2006, 14(3): 15-17.
Wang Jin'an, Liu Xuejian, Du Wei, et al. Leachate treatment of Asuwei waste sanitary landfill site of Beijing [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2006, 14(3): 15-17 (in Chinese).
- [3] Černigoj U, Lavrenčič Štangar U, Trebše P. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75(3/4): 229-238.
- [4] 姜安玺, 高洁, 王化云, 等. 水中腐殖酸的光催化氧化研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 34(2): 44-47.
Jiang Anxi, Gao Jie, Wang Huayun, et al. Photocatalytic oxidation of humic acid in water [J]. *Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture*, 2001, 34(2): 44-47 (in Chinese).
- [5] Sánchez L, Peral J, Domènech X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 19(1): 59-65.
- [6] Rosal R, Rodríguez A, Gonzalo M S, et al. Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(1/2): 48-57.
- [7] Maurizio A, Vincenzo A, Elisa G L, et al. Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO₂ by photocatalysis and ozonation [J]. *Catalysis Today*, 2005, 107/108: 612-618.
- [8] Rajeswari R, Kanmani S. A study on synergistic effect of photocatalytic ozonation for carbaryl degradation [J]. *Desalination*, 2009, 242(1/2/3): 277-285.
- [9] Fernando J B, Almudena A, Juan F G. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water [J]. *Water Research*, 2009, 43(5): 1359-1369.
- [10] Farre M J, Franch M I, Malato S, et al. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(8): 1127-1133.
- [11] 潘留明, 季民, 王苗苗, 等. TiO₂ 纳米管的制备及对 O₃ 的催化性能[J]. 化工学报, 2007, 58(11): 2787-2792.
Pan Liuming, Ji Min, Wang Miaomiao, et al. Preparation of titanium dioxide nanotube and its catalytic activity for ozonation [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007, 58(11): 2787-2792 (in Chinese).
- [12] Tomoko Kasuga. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(1): 141-145.
- [13] Lan Y, Gao X P, Zhu H Y, et al. Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(8): 1310-1318.
- [14] 刘卫华. 催化臭氧去除垃圾渗滤液中 DEHP 及高浓度腐殖质的机理研究[D]. 天津: 天津大学环境科学与工程学院, 2007.
Liu Weihua. The Mechanism of Catalytic Ozonation of DEHP and Humic Substance of High Concentration in Landfill Leachate [D]. Tianjin: School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, 2007 (in Chinese).
- [15] Lee C K, Lin K S, Wu C F, et al. Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 150(3): 494-503.
- [16] Lindner M, Theurich J, Bahnmann D W. Photocatalytic degradation of organic compounds: Accelerating the process efficiency [J]. *Water Sci Technol*, 1997, 35(4): 79-86.