

臭氧催化氧化法处理苯酚甲醛模拟废水的研究

赵越*, 蒋广安, 马传军, 王雪清

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

摘要:制备了 5 种催化剂并用于苯酚甲醛废水臭氧催化氧化去除 COD 反应。通过 BET、XRF 和吸附饱和过程对催化剂进行表征,从 COD 去除效果和臭氧有效降解度两方面比较了催化剂的活性,并通过调节 pH 和加入自由基抑制剂探索了反应途径。结果表明,催化剂活性金属负载量稳定,自制 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ 催化剂具有适中的比表面积、强度和吸附量,对苯酚甲醛废水的 COD 去除率高于其他催化剂,并且在 110~470 mg/L 的 COD 范围内保持高于 86% 的去除率。碱性条件下,·OH 是反应过程中的主要物种。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ 催化剂在 COD 为 470.5 mg/L 时,COD 平均去除率达到 86.2%,并在 45 d 内保持活性稳定,适合工业应用。

关键词:臭氧;催化氧化;苯酚;甲醛;废水

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)07-0120-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.027

Study on treatment of simulated phenol-formaldehyde wastewater by ozone catalytic oxidation

ZHAO Yue*, JIANG Guang-an, MA Chuan-jun, WANG Xue-qing

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

Abstract: Five kinds of catalysts are prepared for removing COD from phenol-formaldehyde wastewater by ozone catalytic oxidation. The catalysts are characterized by BET, XRF and adsorption saturation process. The activity of the catalysts is compared from two aspects: COD removal efficiency and ozone effective degradation rate. The reaction pathways are explored by adjusting pH and adding free radical inhibitors. Results show that the loading amount of active metal in catalyst remains stable, self-made $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ catalyst has moderate specific surface area, strength and adsorption capacity and can achieve higher COD removal rate than other catalysts. The COD removal rate from phenol-formaldehyde wastewater over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ catalyst remains higher than 88% in the COD range of 110 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to 470 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Under alkaline conditions, ·OH is the main species in the reaction process. When COD is 470.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ catalyst can make the average COD removal rate reach 86.2%, and can remain stable activity in 45 days, suitable for industrial application.

Key words: ozone; catalytic oxidation; phenol; formaldehyde; wastewater

随着国家《环境保护税法》的实施及对水污染物排放的限制日益严格,工业企业和石化行业对外排废水进行深度处理以实现达标排放是大势所趋^[1]。苯酚甲醛废水化学需氧量(COD)浓度高、毒性大,会对水体和环境造成污染,且很难用常规方法去除^[2]。以双氧水、臭氧为氧化剂的高级氧化技术具有适用范围广、氧化能力强的优点,受到研究者的关注^[3-5]。韩笑等^[3]采用传统 Fenton 试剂法间歇处理苯酚和甲醛废水,在 pH 为 4.0、30% H_2O_2 投加量 6 mL、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量 1.5 g 的条件下反应 20 min, COD 去除率达到 85% 以上。孙浩等^[5]采用三维电极-电 Fenton 法处理苯酚甲醛模拟废水,在初始质量浓度为 300 mg/L、pH 为 3.0、电解时间 90 min 的条件下,污染物去除率达 80% 以上。上述研究多为间歇式反应,缺少连续法的处理效果,且存在着 Fenton 试剂回收困难,易造成二次污染等问

题。臭氧催化氧化法以臭氧气体为氧化剂,采用多相催化剂加速臭氧生成氧化性更强和适用范围广的·OH 自由基,提高了氧化剂的氧化能力和废水 COD 的去除效果,工艺简单,适宜工业应用^[6-7]。笔者采用臭氧催化氧化法连续处理苯酚甲醛模拟废水,对比了几种常见的臭氧氧化催化剂和自制活性炭复合催化剂的物化性质、COD 去除效果,探讨了不同操作条件下的反应途径,以期对臭氧催化氧化技术在苯酚甲醛体系中的工业应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

白炭黑,比表面积为 197.5 m^2/g ,东营市新达化工有限公司生产;活性氧化铝,比表面积为 290.6 m^2/g ,山东允能催化技术有限公司生产;黏土,比表面积为 60.4 m^2/g ,河北诚恒矿物粉体厂生产;柱状活性炭,

收稿日期:2018-03-02;修回日期:2018-05-08

基金项目:中石化“十条龙”科技攻关项目(HB1509)

作者简介:赵越(1983-),男,博士,工程师,主要从事环保催化剂的研发工作,通讯联系人,zhaoyue.fshy@sinopec.com。

比表面积为 524.6 m²/g,江苏盛康净化科技有限公司生产;粉末活性炭,比表面积为 918.4 m²/g,烟台通用活性炭有限公司生产;三氧化二铁,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;九水硝酸铁,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;苯酚、碳酸氢钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;甲醛,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司生产。

臭氧发生器,KTOZ-10G型,上海康特环保科技发展有限公司生产;臭氧分析仪,106-H型,美国 2B Technologies 公司生产;物理吸附仪,ASAP 2420型,美国 MICROMERITICS 公司生产;X 射线荧光光谱仪,ZSX型,日本 Rigaku 公司生产;精密 PH 计,S220-Bio型,Mettler-Toledo 公司生产;总有机碳分析仪,O.I.1020A型,O.I.Analytical 公司生产。

1.2 催化剂的制备

利用等体积浸渍法在商用柱状活性炭上浸渍硝酸铁溶液,500℃氮气保护下焙烧 3 h 制成 Fe₂O₃/AC 催化剂;将活性氧化铝按常规方法挤条成型并于 550℃空气中焙烧后以硝酸铁溶液等体积浸渍,110℃烘干,550℃空气中焙烧制成 Fe₂O₃/Al₂O₃ 催化剂;以白炭黑:三氧化二铁按 9:1 的质量比挤条成型,110℃烘干,550℃空气中焙烧制得 Fe₂O₃/SiO₂ 催化剂;以活性炭:粘土:三氧化二铁按 3:6:1 的质量比挤条成型,110℃烘干,700℃氮气气氛下焙烧制得活性炭复合催化剂 Fe₂O₃/ACNT。以上催化剂均为直径 2.0 mm 的圆柱形,Fe₂O₃ 质量分数为 10%。

1.3 实验装置及数据测定方法

催化剂活性评价在自行设计的反应装置中进行,如图 1 所示。臭氧发生器将空气电离生成含臭氧的混合气体,经流量计控制流量进入到臭氧分析仪中在线监测臭氧浓度,气体再通过钛曝气头进入反应器与催化剂共同作用处理废水。反应器为有机玻璃管,内径为 40 mm,催化剂装填量为 600 mL。反应后尾气经吸收后排空。模拟废水按照苯酚、甲醛摩尔比 1:1 混合,加蒸馏水稀释至所需 COD 数值(110、225 mg/L 和 470 mg/L, pH ≈ 7),经蠕动泵

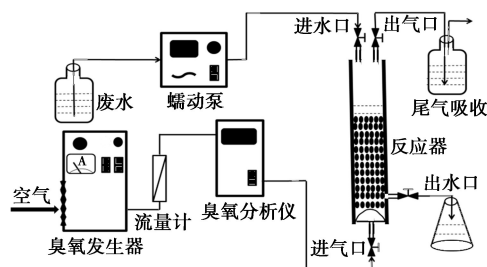


图 1 实验装置示意图

控制流量进入反应器反应,对进水和出水样品进行 COD 分析检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物性表征

对制备的 5 种催化剂的物理性质进行表征,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,催化剂比表面积从大到小的顺序为: Fe₂O₃/AC > Fe₂O₃/Al₂O₃ > Fe₂O₃/ACNT > Fe₂O₃/SiO₂ > Fe₂O₃/NT,从 752.6 m²/g 降低到 26.3 m²/g。

表 1 催化剂的物性表征结果

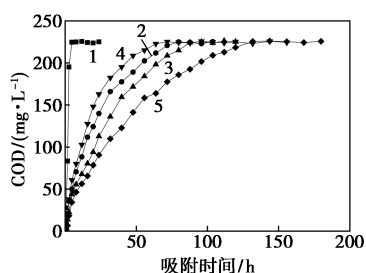
催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	强度/ (N·cm ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ 质量分数/%
Fe ₂ O ₃ /NT	26.3	236.6	9.9
Fe ₂ O ₃ /ACNT	251.8	114.3	10.1
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	292.1	97.4	10.0
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	202.7	93.7	10.0
Fe ₂ O ₃ /AC	752.6	100.5	10.2

比表面积的上述顺序是由原料焙烧后的不同性质造成的。黏土在高温下会烧结成陶瓷状固体,比表面积较小;活性炭具有较高的比表面积,与黏土混合成形后焙烧会保留其比表面积;活性氧化铝和白炭黑具有一定的孔道结构,焙烧后的比表面积和孔容都较黏土高。催化剂的强度由高到低的顺序为: Fe₂O₃/NT > Fe₂O₃/ACNT > Fe₂O₃/AC > Fe₂O₃/Al₂O₃ > Fe₂O₃/SiO₂。黏土在高温下会形成陶瓷材料,强度最高。自制的 Fe₂O₃/ACNT 催化剂集合了活性炭的高比表面积和黏土的高强度,具有很好的实用价值。利用 X 射线荧光光谱检测催化剂活性金属的质量分数均在 10% 左右,与预期负载量一致。

2.2 催化剂的吸附能力比较

催化剂本身具有一定的吸附能力,能将废水的 COD 吸附脱除。因此,为了评价催化剂的催化活性,首先要使催化剂达到吸附饱和。将 5 种催化剂在反应器中原位进行吸附,吸附条件为:废水 COD 为 225 mg/L,催化剂装填量为 600 mL,废水空速为 1 h⁻¹。催化剂的吸附饱和过程如图 2 所示。从图 2 中可以看出,不同催化剂的吸附饱和时间由大到小的顺序为: Fe₂O₃/AC > Fe₂O₃/Al₂O₃ > Fe₂O₃/ACNT > Fe₂O₃/SiO₂ > Fe₂O₃/NT,其吸附饱和时间分别为 132、88、72、64 h 和 5 h。吸附饱和时间的差别是由比表面积和孔道结构综合因素引起,比表面积和孔体积越大,吸附饱和所需时间就越长。催化剂的吸

附量与活性有一定的关联,含活性炭的催化剂具有较好的吸附能力,有利于反应的进行^[8]。催化剂活性还受载体组分、物化性质、活性金属分散程度及有机污染物吸附活化机理多方面因素影响。催化剂达到吸附饱和后开始通入臭氧进行臭氧催化氧化反应,稳定 24 h 后采集出水样品进行 COD 分析。

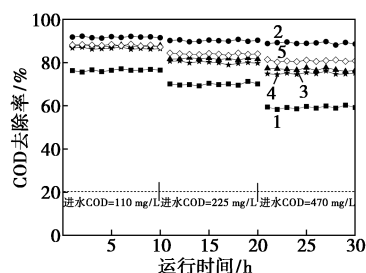


1—Fe₂O₃/NT; 2—Fe₂O₃/ACNT; 3—Fe₂O₃/Al₂O₃;
4—Fe₂O₃/SiO₂; 5—Fe₂O₃/AC

图 2 催化剂吸附饱和过程

2.3 催化剂的活性比较

为了比较不同催化剂的 COD 去除效果,在臭氧投加量为 400 mg/L,空速为 1 h⁻¹的条件下,考察了不同初始 COD 质量浓度时催化剂的活性,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在不同进水 COD 质量浓度下,催化剂 COD 去除率由高到低的顺序均为: Fe₂O₃/ACNT>Fe₂O₃/AC>Fe₂O₃/Al₂O₃>Fe₂O₃/SiO₂>Fe₂O₃/NT。酚醛废水 COD 的质量浓度为 110 mg/L 时,Fe₂O₃/ACNT 催化剂的 COD 平均去除率达到 91.2%;Fe₂O₃/AC、Fe₂O₃/Al₂O₃ 和 Fe₂O₃/SiO₂ 三种催化剂的 COD 去除率差别不是很大,在 88%左右;Fe₂O₃/NT 催化剂的活性较差,COD 去除率仅为 76.4%。随着酚醛废水 COD 的质量浓度从 110 mg/L 升高到 470 mg/L,催化剂的 COD 去除率均有所降低,但降低的幅度不同。以 Fe₂O₃/ACNT 和 Fe₂O₃/NT 为例,酚醛废水 COD 为 110、225 mg/L 和 450 mg/L 时,对应的 COD 去除率分别为 91.2%、



1—Fe₂O₃/NT; 2—Fe₂O₃/ACNT; 3—Fe₂O₃/Al₂O₃;
4—Fe₂O₃/SiO₂; 5—Fe₂O₃/AC

图 3 不同催化剂的活性比较

89.8%、86.1% 和 76.4%、69.9%、59.2%。因此,Fe₂O₃/ACNT 催化剂的 COD 去除率下降较少,而 Fe₂O₃/NT 催化剂的 COD 去除率降低幅度较大。自制 Fe₂O₃/ACNT 催化剂能在较大 COD 质量浓度范围内具有良好的催化性能,是很好的酚醛废水处理催化剂。

对于臭氧催化氧化反应的应用,催化剂的加入能降低臭氧投加量或提高臭氧利用率,也是催化剂活性的体现。臭氧只有用于 COD 去除的部分才为有效利用。定义臭氧有效降解度 $\eta = [(m_{\text{COD进}} - m_{\text{COD出}}) \div (m_{\text{O}_3\text{进}} - m_{\text{O}_3\text{出}})] \times 100\%$,即 COD 去除量与臭氧使用量的比值,从另一方面衡量催化剂对反应的催化活性。在进水 COD 质量浓度为 225 mg/L,空速为 1 h⁻¹,臭氧投加量约 400 mg/L(臭氧质量浓度为 80 mg/L,气速为 50 mL/min)的条件下,考察了不同催化剂的臭氧有效降解度,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,不同催化剂的臭氧有效降解度并不相同,相同的进气臭氧质量浓度和臭氧投加量,Fe₂O₃/ACNT 催化剂的臭氧有效降解度最高,达到 53.4%。Fe₂O₃/NT 催化剂虽然 COD 去除率较低,但出气臭氧质量浓度较高(13 mg/L),导致其臭氧有效降解度升高(45.0%)。Fe₂O₃/AC 和 Fe₂O₃/Al₂O₃、Fe₂O₃/SiO₂ 催化剂的 COD 去除量相比略高,但出气臭氧质量浓度仅为 3 mg/L,这导致其臭氧有效降解度较 Fe₂O₃/Al₂O₃ 和 Fe₂O₃/SiO₂ 变低。这是由于活性炭能催化臭氧分解生成·OH^[9],大量的活性炭导致自由基过量生成,自淬灭概率增加,使得自由基链式反应中止,臭氧自身消耗却没起到降解有机物的作用。因此,自制的 Fe₂O₃/ACNT 催化剂不但具有高的 COD 去除率,还有高的臭氧有效降解度,具有很好的应用价值。

表 2 不同催化剂臭氧有效降解度的比较

催化剂	Fe ₂ O ₃ /NT	Fe ₂ O ₃ /ACNT	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	Fe ₂ O ₃ /AC
臭氧有效降解度/%	45.0	54.8	51.1	50.7	49.1

2.4 臭氧催化氧化的反应途径

臭氧催化氧化的反应途径与溶液的 pH 紧密相关^[11]。在 COD 质量浓度为 225 mg/L,空速为 1 h⁻¹,臭氧投加量为 400 mg/L 的条件下,用 Fe₂O₃/ACNT 催化剂考察了 pH 对 COD 去除率的影响,结果图 4 所示。由图 4 可以看出,随着废水 pH 从 5 逐渐增大到 11,酚醛废水的 COD 去除率逐渐增加,在

酸性条件下,即当废水 pH=5 时,COD 去除率仅为 78.3%;在中性以及碱性条件下,废水 COD 去除率有比较明显的提高;在 pH=11 时,COD 去除率较高,为 94.6%,比 pH=5 时的 COD 去除率高 16.3%。这是由于在碱性条件下,溶液中氢氧根离子会促使臭氧分子解离生成高活性的羟基自由基,反应以自由基链式反应为主,与废水中有机物的反应速率增加,使得酚醛废水 COD 去除率升高^[10-11]。为了验证实验在酸性和碱性条件下的反应途径,在 pH=5 和 11 时加入自由基抑制剂 HCO_3^- (以 NaHCO_3 方式引入,对原水 COD 影响不大),考察其对废水 COD 去除率的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,在 HCO_3^- 质量浓度分别为 50、100 mg/L 和 200 mg/L 时,pH=5 的酚醛废水 COD 去除率降低的并不是很明显;而 pH=11 的酚醛废水 COD 去除率分别为 90.5%、84.6%和 76.3%,较不加抑制剂时分别降低了 4.1%、10.0%和 18.3%。这是因为 HCO_3^- 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数为 $7.9 \times 10^7 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$,高于苯酚和甲醛与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数,在碱性条件下 $\cdot\text{OH}$ 由于竞争反应会优先与 HCO_3^- 反应,生成惰性的中间物种,导致苯酚和甲醛的降解率下降^[12-13]。由此可以验证:在酸性条件下,主要为臭氧分子直接氧化为主;在碱性条件下, $\cdot\text{OH}$ 自由基是酚醛废水降解过程中的主活性物种,发生自由基链式分解反应。

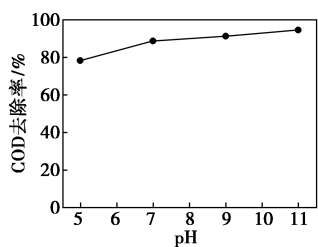
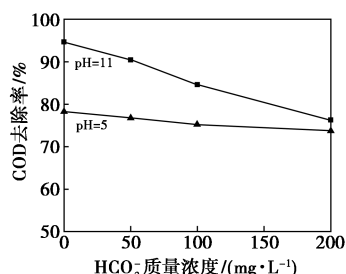


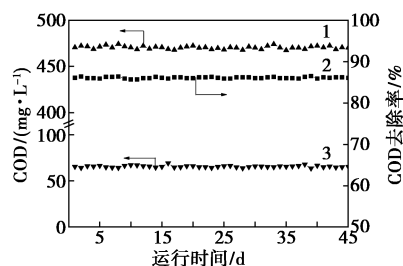
图4 pH对COD去除率的影响

图5 HCO_3^- 浓度对COD去除率的影响

2.5 催化剂的稳定性

催化剂的工业应用应具有很好的稳定性,选取 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ 催化剂,在进水 COD 质量浓度为 470 mg/L,空速为 1.0 h^{-1} ,臭氧投加量为 400 mg/L

的反应条件下进行 45 d 的运转考察,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ 催化剂表现出良好的活性和稳定性,酚醛废水进水 COD 质量浓度的平均值为 470.2 mg/L ,反应出水 COD 的质量浓度在 69.2 mg/L 和 63.6 mg/L 之间波动,平均值为 65.4 mg/L ,COD 平均去除率达 86.2%,并在 45 d 内活性保持稳定,具有良好的催化活性和稳定性,适合工业应用。



1—进水 COD;2—出水 COD;3—COD去除率

图6 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ 催化剂的稳定性

3 结论

将自制活性炭复合催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ 与其他几种常见催化剂用于臭氧催化氧化法连续降解苯酚甲醛模拟废水 COD 的反应,结合物性表征得到以下结论:

(1) 自制 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ 催化剂具有适宜的比表面积、机械强度和吸附能力,在酚醛废水 COD 质量浓度 110 mg/L 到 470 mg/L 范围内具有良好的催化活性,COD 去除率在 86% 以上。调节 pH 和加入 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂的实验表明:在酸性条件下,反应以臭氧分子直接氧化为主;在碱性条件下,以 $\cdot\text{OH}$ 自由基链式反应为主。

(2) 在空速为 1.0 h^{-1} ,臭氧投加量为 400 mg/L 的条件下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$ 催化剂的 COD 去除率平均值达 86.2%,稳定运行 45 d 没有明显降低,表现出良好的催化活性和稳定性。

参考文献

- [1] 陈永玲,李伟,王丹.高排放标准要求下污水处理厂的设计运行分析[J].给水排水,2017,7:7-11.
- [2] 吴慧英,周万龙,黄晟,等.高浓度含酚含醛废水预处理工艺研究[J].给水排水,2005,31(12):56-59.
- [3] 韩笑,夏代宽.Fenton 试剂处理苯酚和甲醛废水的研究[J].硫磷设计与粉体工程,2004,6:25-28.
- [4] 孙浩.三维电极—电 Fenton 法处理酚醛模拟废水实验研究[D].兰州:西北师范大学,2012.

(下转第 125 页)

好、压阻特性线性好的导电橡胶复合材料^[13]。

目前对炭黑/硅橡胶纳米复合材料的研究大多集中于材料本身导电填料用量、填料对导电性的影响等方面的研究,而对器件本身的响应特性、灵敏度等特性的研究还十分欠缺。因此,笔者以硅橡胶为基材,炭黑纳米材料为导电填料,制备了高灵敏度炭黑/硅橡胶(CB/PDMS)复合形变柔性传感材料,并探讨了其内部结构以及传感特性。

1 原料与方法

1.1 主要原材料

双组份硅橡胶(184),道康宁有限公司生产;导电炭黑,BP2000型,上海立升实业有限公司生产;甲苯,化学纯,北京化工厂生产。

1.2 导电硅橡胶复合材料的制备

复合膜材料采用真空铸膜工艺制造。首先,将1.0 g组分A和0.1 g组分B混合,并用甲苯稀释。然后将不同量的导电炭黑填料加入到上述PDMS混合物中,用搅拌器强力搅拌10 min,形成均匀混合液。将混合液注入聚四氟乙烯模具并置于真空箱中,在高真空度-0.099 MPa、室温(28℃)条件下除去气泡和溶剂。最后,置于烘箱中80℃下固化3 h。

复合材料的制备流程如图1所示。

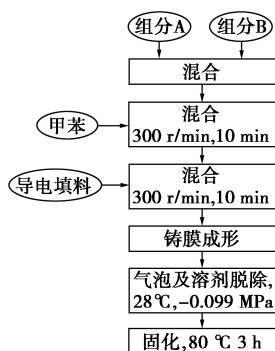


图1 导电硅橡胶复合材料制备流程

(上接第123页)

- [5] 范少文. ClO₂/UV 催化氧化酚醛废水的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- [6] 白小霞, 杨庆, 丁昀, 等. 催化臭氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 263-268.
- [7] 冯玥, 石文静, 谭德俊, 等. 活性炭催化臭氧化处理染料废水生化出水研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2724-2729.
- [8] 欧阳玉祝, 邹晓勇, 彭清静, 等. 活性炭吸附硅钨酸催化合成丁酸丁酯[J]. 化学世界, 2000, 41(12): 653-654.
- [9] Hu E L, Wu X B, Shang S M, et al. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst[J]. Journal of Cleaner Production,

1.3 材料性能的测定与表征

1.3.1 材料表征

利用日本日立公司生产的SU8010场发射扫描电子显微镜观察并分析材料断面形貌特征。扫描断面采用液氮脆断的方法获取,并对断面进行喷金处理。利用数字万用表(UT33B, 0.1 Ω~20 MΩ)双探针法测量CB/PDMS复合材料的电阻。CB/PDMS复合材料的压缩性能采用万能试验机(UTM6503)进行测定。循环加压过程中的电学特性采用电化学工作站进行测定。

1.3.2 材料性能测试

CB/PDMS复合材料的压敏性能在万能试验机和电化学工作站组成的实验测试平台上进行测试,试样尺寸为10 mm×10 mm×0.5 mm。将试样水平放置在测试台上,并施加不同大小以及不同频率的机械压力,由控制软件记录作用力的大小和在1 V电压条件下试样中电流变化情况。

2 结果与讨论

2.1 CB/PDMS复合材料的蠕变特性

材料的蠕变直接影响材料电阻性能的稳定性,稳定的应力应变关系是保障传感器性能稳定的重要前提,直接影响传感器性能的长期可靠性。所制备的CB/PDMS材料的应力应变关系测定结果如图2所示。由图2可以看出,在压应力作用下,所制备的CB/PDMS复合形变传感材料具有典型的弹性体应力应变性能,在重复40次压应力实验过程中,所制备的材料在受压应力初期会发生少量的蠕变,之后表现出了良好的应力应变稳定性,说明通过对材料多次施加压力可以消除蠕变对材料电学性能的影响,这为传感器信号的稳定输出提供保障。后续研究所采用的材料均进行了消除蠕变处理。

2016, 112(5): 4710-4718.

- [10] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 79(3): 237-243.
- [11] Gu L, Zhang X W, Lei L C. Degradation of aqueous p-nitrophenol by ozonation integrated with activated carbon[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(18): 6809-6815.
- [12] Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 61-72.
- [13] 杨德敏, 袁建梅, 夏宏. 羟基自由基抑制剂对臭氧氧化降解苯酚的影响[J]. 化工环保, 2014, 34(1): 24-27. ■