

# 催化臭氧氧化与组合工艺处理废水的研究进展

任燕飞<sup>1</sup>, 王晓慧<sup>1</sup>, 张 杉<sup>1</sup>, 付进南<sup>2</sup>, 海热提<sup>1\*</sup>

(1.北京化工大学化学工程学院,北京市水处理环保材料工程技术研究中心,北京 100029;  
2.北京碧水源科技股份有限公司,北京 102206)

**摘要:**综述了臭氧催化氧化技术单独处理高浓度有机废水的研究,并指出该技术在工程应用中存在的问题。介绍了臭氧催化氧化技术与生物技术组合处理多种高浓度有机废水的效果。讨论了影响臭氧催化氧化技术的主要因素,对高级氧化技术及组合工艺的发展方向提出了展望和建议。

**关键词:**臭氧催化氧化;高浓度有机废水;组合工艺

**中图分类号:**X703

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)06-0024-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.006

## Research progress of wastewater treatment by ozone catalytic oxidation technology and combination technology

REN Yan-fei<sup>1</sup>, WANG Xiao-hui<sup>1</sup>, ZHANG Shan<sup>1</sup>, FU Jin-nan<sup>2</sup>, HAI Re-ti<sup>1\*</sup>

(1.Beijing Engineering Research Center of Environment Material for Water Purification, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2.Beijing OriginWater Technology Co., Ltd., Beijing 102206, China)

**Abstract:** The study on the treatment of high concentration organic wastewater by using the ozone catalytic oxidation technology alone is reviewed, and the existing problems in its engineering application are pointed out. The effects of combination between ozone catalytic oxidation technology and biotechnology technology on the treatment of high concentration organic wastewater are described. The main factors influencing ozone catalytic oxidation technology are discussed, and then the prospects and suggestions for the development of advanced oxidation technology and combination process are put forward.

**Key words:** ozone catalytic oxidation; high-concentration organic wastewater; combination process; factor; development

近年来,随着工业的快速发展,引发了各种各样的环境污染问题,其中水污染问题最为严重。印染废水、石化废水及其他含难降解酚类有机物废水的处理成为了研究热点。印染加工过程中约有10%~20%染料作为废水排出,影响水生生物和微生物生长,不利于水体自净,危害人类健康<sup>[1-2]</sup>;石化废水具有水量大、污染物成分复杂的特点,直接排放会对水体造成严重污染;还有含典型的难降解酚类有机物废水,如苯酚、硝基苯酚、对氯苯酚等,这些难降解酚类有机物都有不同的毒性危害。对不同种类废水的处理技术的研究,已经成为时下污水处理行业发展的热点。

目前,臭氧催化氧化技术在处理高浓度有机废水中的研究取得了长足的进步。各种金属氧化物制成的催化剂被用作臭氧载体,来处理高浓度有机废水。同时,由于臭氧催化氧化技术受反应条件的影

响较大,而且成本较高,导致该技术在工程中的应用受到限制。

本文中综述了单独用臭氧催化氧化技术处理多种高浓度有机废水的研究进展,同时还介绍了臭氧催化氧化技术与不同生物技术组合工艺处理高浓度有机废水的方法。讨论了影响臭氧催化技术处理效果的因素,并对该技术及组合工艺的发展方向提出了展望和建议。

### 1 单独臭氧催化氧化处理高浓度废水

臭氧催化氧化技术是一种高级氧化技术,可处理高浓度、高毒性、难降解废水,具有工艺简单、处理速度快、占地面积小等特点<sup>[3]</sup>。它结合了臭氧的氧化特性和催化剂的吸附特性,利用臭氧在催化剂的作用下产生具有强氧化性的羟基自由基的特点,使有机物矿化,达到净化水体的目的。

收稿日期:2016-10-17;修回日期:2017-04-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51408020);中央高校基本科研业务费项目(JD1503,JD1604);北京市科技计划项目(Z151100002115011)

作者简介:任燕飞(1991-),女,硕士生;海热提(1959-),男,博士,教授,主要从事污水净化新型材料技术及装备等,通讯联系人,18810905386@163.com。

### 1.1 印染废水的处理研究

臭氧催化氧化技术的机理是臭氧与催化剂反应产生羟基自由基,其在溶液中的氧化能力仅次于氢氟酸,除了铂和金之外都可被其氧化,对于污染物成分复杂的印染废水具有很高的去除效果。

用传统工艺很难对印染废水进行有效处理。为了达到净化目的,很多学者研究了用臭氧催化氧化技术对其处理的方法。苏翔宇<sup>[4]</sup>用新型氧化铈纳米管作为臭氧催化剂处理柠檬酸印染废水,结果显示,当催化剂量为 0.5 g,臭氧投加量为 15 mg/min 时,印染废水有机物的矿化率高达 97%。这是因为氧化铈纳米管由于其颗粒粒径小、排列整齐、团聚少暴露的晶面活性更活跃等特点,使其可以增强催化剂的利用率及催化活性。由此说明,有机物的降解过程可能是通过氧化铈纳米管的吸附及自由基反应的协同作用来实现降解柠檬酸印染废水的目的。

Faria 等<sup>[5]</sup>用二氧化铈负载活性炭作为臭氧催化剂处理模拟的彩色印染废水,结果表明,反应 2 h,有机物的矿化率达到 100%。说明基于印染废水中有机物的特点,可以通过臭氧催化氧化技术弥补现有印染废水处理技术的不足,提供稳定的处理系统。在臭氧催化氧化处理印染废水的过程中,主要是因为印染废水中的有机物和 O<sub>3</sub> 同时被吸附到催化剂中,通过催化剂活性位点的氧化作用分解 O<sub>3</sub> 引发链式反应,产生强氧化剂使印染废水中的毒性难降解有机物生成无毒的无机物,废水得到净化。

### 1.2 石化废水的处理研究

石化废水难以处理的是炼油废水,一般多含油、硫、碱等物质。

Deng 等<sup>[2]</sup>利用 CuO-MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂臭氧催化氧化处理炼油废水,常温条件下,pH 为 7,出水水质 COD≤50 mg/L,氨氮≤6 mg/L,出水达到排放标准。结果表明,CuO-MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂由于多种金属氧化物的负载,使其在最优化条件下具有更多的活性位点,并利用氧化铝载体可以消除孔隙内的扩散效应特点,与臭氧氧化结合从而对含油废水具有很高的氧化性和去除率。

王利平等<sup>[6]</sup>用浸渍法制备的负载铁锰活性炭作为臭氧催化剂来处理炼油废水,COD 去除率达到 91.3% 以上,实验结果显示,用臭氧催化氧化技术处理复杂的炼油废水时,非均相催化剂具有良好的稳定性、耐久性 & 高效性。在该反应器中,臭氧随气流上升时,水气逆流接触,臭氧会进入活性炭的孔隙与被吸附污染物接触反应,剩余的臭氧与还原性活性

炭接触时还可分解为氧,使废水中含有充足的溶解氧,有利于活性炭对有机污染物的催化氧化,同时也实现了活性炭的再生<sup>[4]</sup>,最终达到废水净化的目的。

### 1.3 难降解酚类有机物的处理

#### (1) 苯酚的处理

炼油、煤气洗涤、炼焦等行业的生产废水中含有大量的苯酚,高浓度的苯酚对人类危害非常严重,因此研究苯酚的去除方法具有重要意义。

Yang 等<sup>[7]</sup>通过 O<sub>3</sub>/BAC/TiO<sub>2</sub> 催化剂来处理苯酚废水,在最佳反应条件时对苯酚的去除率达到 99%,COD 去除率达到 55%。实验结果表明,苯酚在臭氧催化氧化的作用下被分解成易降解的小分子有机物,如醛类、羧酸等。反应溶液颜色由无色变为深红色,后又变为浅红色,也从侧面说明了这一反应机理。但是氧化过程不能将有机物完全矿化成无毒性的无机物,这也是单纯臭氧催化氧化法对 COD 去除率不高的原因。由此推断,苯酚被降解的过程可能为 O<sub>3</sub> 或 ·OH 攻击苯酚的邻位和正位形成苯二酚、苯醌等苯酚的羟基化合物,之后羟基化合物被破坏、苯环开裂,形成羧酸类、醇类等物质,小分子有机酸、醇类物质继续被氧化生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。期间,芳香族化合物未及时被氧化降解或醇类物质得到积累,二者则会相互作用生成酯类物质,使得大分子的苯酚物质得到降解。

#### (2) 对氯苯酚的处理

对氯苯酚是煤化工企业生产过程中产生的氯酚类污染物,是已知的高致癌性物质。目前对于对氯苯酚的处理主要有生化法、吸附法、高级氧化法等,而高级氧化技术具有的非选择性,对于处理急性毒性和生物降解性差的对氯苯酚来说是更为合适的选择。

Oputu<sup>[8]</sup>用自制的超薄 β-FeOOH 纳米棒作为催化剂臭氧催化氧化处理对氯苯酚废水。通过实验研究得出,经过 40 min 的反应,对氯苯酚的去除率达到 99%,而用单独臭氧氧化对氯苯酚的去除率只有 67%。说明增加催化剂负荷可以提高臭氧对对氯苯酚的去除效果,COD 最大去除率可以达到 97%。

臭氧催化氧化处理对氯苯酚的机理与处理苯酚的机理相同,均是臭氧利用催化剂的协同作用,分解成羟基自由基从而氧化对氯苯酚,产生中间产物,最后生成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O。2,4-己二烯醛、丙二酸、乙酸以及氯离子等各种小分子有机物的生成也证明对氯苯

酚的降解途径可能为:芳香环的羟基化,芳香族化合物向脂肪族化合物转化的开环反应,以及脂肪族链式化合物的氧化等。

臭氧高级氧化技术已在各个行业的污水处理中迅速发展,并取得了很大的进步。表 1 为近几年国

内外研究臭氧催化氧化技术处理各种有机物的情况。从表 1 中可以得出,新型催化剂的发展越来越成熟,特定条件下,对各种复杂有机物具有较高的去除率,特别是对新型有机污染物的处理,去除率都大于 85%。

表 1 国内外固体催化剂臭氧催化氧化复杂有机物研究进展

催化剂	有机化合物	氧化条件	催化剂/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	初始 pH	时间/ min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	去除率/ %
改性蜂窝陶瓷 <sup>[9]</sup>	硝基苯(50 $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Cozone = 1.0 $\text{mg}/\text{L}$	—	6.92	—	25	80
$\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ <sup>[10]</sup>	硝基苯酚(120 $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Ozone; 400 $\text{mL}/\text{min}$	1	6.91	—	15	90
Co-Mn-Al <sup>[11]</sup>	硝基苯( $10^{-5}$ $\text{mol}/\text{L}$ )	Cozone = 0.41 $\text{mg}/\text{L}$ Ozone; 400 $\text{mL}/\text{min}$	0.5	6.99	10	19	60
$\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等 <sup>[12]</sup>	间二硝基苯( $10^{-3}$ $\text{mol}/\text{L}$ )	Ozone; 1 $\text{L}/\text{min}$	1	3	120	20	90
炭粒、炭黑、石墨 <sup>[13]</sup>	苯酚(5 $\text{g}/\text{L}$ )	空气中的臭氧	1	—	60	20	100
水滑石 <sup>[14]</sup>	苯酚( $10^{-3}$ $\text{mol}/\text{L}$ )	Ozone; 200 $\text{mL}/\text{h}$	1	—	—	20	100
氧化锌纳米晶 <sup>[14]</sup>	苯酚(100 $\text{mg}/\text{L}$ )	Ozone; 0.55 $\text{mg}/\text{min}$	1.25	—	60	25	90
$\text{Mn-Ce-O}$ <sup>[15]</sup>	橄榄油厂含酚类废水	Ozone; 500 $\text{mL}/\text{min}$	10	3.4	120	25	91
$\text{MnO}_2$ <sup>[16]</sup>	草酸( $10^{-3}$ $\text{mol}/\text{L}$ )	Ozone; 150 $\text{mL}/\text{min}$	0.5	3	45	—	99
纳米氧化铈 <sup>[17]</sup>	草酸( $10^{-3}$ $\text{mol}/\text{L}$ )	Cozone = 50 $\text{g}/\text{m}^3$ Ozone; 150 $\text{mL}/\text{min}$	0.15	3	180	25	75
纳米氧化铈 <sup>[18]</sup>	苯胺( $10^{-3}$ $\text{mol}/\text{L}$ )	Cozone = 50 $\text{g}/\text{m}^3$ Ozone; 150 $\text{mL}/\text{min}$	0.15	6	30	25	100
氧化铈负载活性炭 <sup>[19]</sup>	邻苯二甲酸二甲酯(30 $\text{mg}/\text{L}$ )	Ozone; 50 $\text{mg}/\text{h}$	—	5	60	25	100
二氧化钛/铝 <sup>[20]</sup>	邻苯二甲酸二甲酯(0.4 $\text{mmol}/\text{L}$ )	Ozone; 1.95 $\text{L}/\text{min}$	10	5.6	30	—	100

从以上研究进展来看,在选择臭氧催化剂时不仅要考虑氧化剂对有机污染物的降解能力,同时还应考虑废水处理成本和二次污染问题。因此,在选择臭氧催化氧化技术处理废水时应注意到以下几个方面:①对有机物的氧化反应能在常温常压下快速启动;②加入的氧化剂不应造成新的污染;③处理成本合理等。

## 2 组合工艺处理高浓度废水研究

臭氧催化氧化技术既可以作为预处理技术,也可以作为深度处理技术来处理高浓度有机废水。作为预处理技术时,催化臭氧氧化有效提高了对臭氧的利用率,使出水中溶解氧含量升高,有利于微生物活性的增加,为生物处理阶段的好氧微生物创造了有利条件。作为后处理技术时,可以氧化未降解的大分子有机物,提高废水出水水质。

### 2.1 印染废水的处理

针对单独臭氧催化氧化技术存在的不足,有人

研究了臭氧催化氧化技术与生物技术连用处理印染废水的可行性。刘青<sup>[21]</sup>采用铁盐催化剂臭氧催化氧化与生物活性炭连用处理印染废水。在 pH 为 9,氧化时间为 30 min 并经过 45 min 的生物活性炭柱空床的条件下,色度、COD、TP、NH-N 的去除率分别达到 99.1%、83.2%、85.3%、72.7%。结果表明,单独的臭氧催化氧化技术不能使废水达标,但经过臭氧催化氧化处理后的废水可生化性增大, $\text{BOD}_5/\text{COD}$  大于 0.3,因此在高级氧化技术后联入生物技术处理臭氧催化氧化的出水,不仅可以有效去除印染废水色度,减少氧化时间,而且提高了去除率。

梨兆中等<sup>[22]</sup>使用负载催化剂的陶粒,研究了臭氧催化氧化-曝气生物滤池工艺处理印染废水。单独臭氧催化氧化对 COD 去除率为 50.4%,色度去除率 50%;与曝气生物滤池连用后 COD 的去除率提高到 66.4%。结果表明,臭氧催化氧化可以氧化印染废水发色基团,破坏不饱和键使其变成分子质量较小的有机酸和醚类等,但是由于高级氧化技术不能

将这些有机酸和酯类物质完全氧化,因此需要联入生物技术处理,降低出水 COD 浓度,减少成本,提高效率,实现废水达标排放。

## 2.2 石化废水的处理

为了有效提高石化废水的处理效果,陆彩霞等<sup>[23]</sup>研究了臭氧催化氧化技术耦合特定菌高效生化技术(HENT)深度处理石化废水。耦合工艺对 COD 的去除率最高达到 83%,对氨氮去除率接近 100%。结果表明,2 种技术的协同作用,优势互补,可实现 COD 和氨氮的去除。臭氧催化氧化主要是通过打断难降解有机物的长链,转化成小分子物质,HENT 是利用特定菌的高活性硝化菌去除氨氮,同时也可以将臭氧催化氧化出水的有机物彻底去除。单独的臭氧催化氧化技术处理石化废水中有机氮和氨氮具有局限性,而与生物处理方法联用,则明显提高了对氨氮的去除效果。

龚小芝等<sup>[24]</sup>利用缺氧-好氧工艺耦合臭氧催化氧化技术处理石化废水,进水 COD 浓度为 200~350 mg/L,出水 COD 稳定在 20 mg/L 以下,去除率大于 70%。这是因为石化废水的二级出水是难降解的大分子有机物,经过缺氧-好氧工艺将其分解成小分子有机物,最后用臭氧催化氧化技术达到高去除率的目的。

## 2.3 难降解酚类有机物的处理

Moussavi 等<sup>[25]</sup>用氧化镁纳米介孔粉作为催化剂,臭氧催化氧化法联合生物技术处理含盐废水中的苯酚。经过 80 min 的臭氧催化氧化处理,苯酚的去除率达到 96%,而 COD 去除率仅为 70%。在间歇生物反应器中进行后续处理后 COD 浓度减少到 20 mg/L,去除率达到了 99.2%,而只用生物反应器处理苯酚废水,需要花费 50 h 才能将 COD 降解到 100 mg/L。

采用臭氧催化剂将这些中间产物完全氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 是很困难的,需要非常苛刻的氧化条件,因为 C—C 键断裂速率似乎随分子变小而下降。由此可见,组合工艺具有处理效率高、操作稳定、出水能满足排放要求等优点,不仅具有生物技术的稳定性,而且提高了化学氧化的有效性,达到目前的高排放要求并且节省了处理时间。

## 3 影响因素机理分析

臭氧催化氧化技术作为一种高效的污水深度处理技术已开始工程中加以利用。但是仍然有诸多因素影响臭氧催化氧化技术发挥其更高的效能。

为了进一步优化其污水处理能力,提高污水处理效果,降低成本,学者们对其影响因素做了大量研究,特别是反应温度和 pH 条件。

### 3.1 反应温度的影响

Lei 等<sup>[26]</sup>研究蜂窝陶瓷催化剂臭氧催化氧化处理硝基苯时温度的影响机制得出,当反应温度从 275 K 升高到 328 K,臭氧分解产生的羟基自由基和总有机碳的去除率都有显著升高,这是因为温度的升高增加了反应速率常数,促进了臭氧分解成羟基自由基。相对较高的温度有利于催化臭氧化反应进行,因为其可为反应物分子提供更多的能量来克服活化能壁垒。

当温度升高时,一方面使亨利常数增大,减小了臭氧从气相向液相传质的推动力<sup>[23]</sup>,气相中的臭氧分子能够较快地扩散到气液界面进入水中,水中的长链有机物也能够伸展开而增加与活性物种反应的机会;同时,温度升高对分子运动速度的加快也会使溶于水中的臭氧分子和水中的有机物分子以较快的传质速率被活性炭表面吸附,加速降解过程。另一方面,根据阿伦尼乌斯方程,温度的增加有利于降低化学反应的活化能,从而提高氧化反应的表观反应速率常数。但是,过高的温度亦会降低水中臭氧的溶解度,提高臭氧分解反应的速率常数导致臭氧分解加速。因此在臭氧催化氧化技术中控制合适的温度非常有必要。

### 3.2 pH 的影响

洪浩峰等<sup>[27]</sup>在不同的 pH 条件下用臭氧催化氧化法处理含酚溶液,通过对比实验得出,当反应溶液 pH 为 9 时,臭氧利用率最高,对苯酚和 COD 去除效果最好。H<sup>+</sup>作为一种无机阳离子抑制了氧化反应的进行,臭氧氧化占主导作用,氧化性能不高,对有机物的去除效果不好,因此,酸性条件不利于臭氧催化氧化反应的进行。在碱性条件下,根据臭氧氧化机理,臭氧与·OH 经过一系列的反应,更容易分解产生大量的羟基自由基,从而使有机物离解,使得降解速率加快。因为臭氧的溶解度随 pH 的升高而降低,所以当 pH 过高时,同样也会抑制反应的进行,造成传质推动力和羟基自由基的反应特性的降低<sup>[19]</sup>。也有人认为,达到一定碱性程度时,羟基自由基由于浓度较高发生碰撞而引起猝灭的概率增大,从而使自由基链式反应传递受阻。

## 4 展望

随着对臭氧催化氧化技术研究的不断深入,该

技术更多地应用到污水处理的预处理和深度处理阶段。但是由于催化剂性能的不同以及反应条件对处理效果的影响,该技术还有很多可优化的空间。选择廉价高效的催化剂、可控的反应条件、研究臭氧催化氧化技术处理各种新型污染物的可行性,成为今后该技术研究发展的主要方向。

从目前臭氧催化氧化技术在工程中应用的案例可以看出,制约该技术成为主流污水处理工艺的主要因素是经济成本高和污水处理效率低。因此建议今后主要开展以下几方面的研究:①制备更加廉价、高效、新型的负载型催化剂,降低污水处理成本,提高污水处理效率;②深入研究优化臭氧催化氧化技术的影响因素,提高臭氧催化效率;③研究传统微生物技术与臭氧催化氧化技术联合的效果,在工程中进行大规模推广。相信臭氧催化氧化技术的高效性和稳定性将成为污水处理行业的预处理和深度处理的新选择。

### 参考文献

- [1] Jin W, Ma L, Chen Y, *et al.* Catalytic ozonation of organic pollutants from bio-treated dyeing and finishing wastewater using recycled waste iron shavings as a catalyst[J]. *Removal and Pathways, Water Research*, 2016, 92(1): 40-148.
- [2] Deng F, Qiu S, Chen C, *et al.* Heterogeneous catalytic ozonation of refinery wastewater over alumina-supported Mn and Cu oxides catalyst[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2015, 37(6): 546-555.
- [3] Ikhtlaq, Kasprzyk-Hordern. Mechanisms of catalytic ozonation: An investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2013, 129(7432): 437-449.
- [4] 苏翔宇. 催化臭氧氧化法处理印染废水的研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2014.
- [5] Faria, Pereira. Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 88(3/4): 341-350.
- [6] 王利平, 沈肖龙, 倪可. 非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(5): 2297-2302.
- [7] Yang D. Treatment of toxic phenolic wastewater by advanced ozone oxidization[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2010, 12(3): 59-64.
- [8] Oputu. A novel  $\beta$ -FeOOH/NiO composite material as a potential catalyst for catalytic ozonation degradation of 4-chlorophenol [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(73): 59513-59521.
- [9] Zhao S, Sun Z, Liu H. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite-supported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 47-53.
- [10] Sui M, Jia L, Li S. Mesoporous material supported manganese oxides ( $\text{MnO}_x/\text{MCM-41}$ ) catalytic ozonation of nitrobenzene in water [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2011, 106(1): 195-203.
- [11] Sui M, Duan B, Huang S. Catalytic performance of layered double hydroxides Co-Mn-Al for ozonation of organic pollutants in water [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(33): 1284-1289.
- [12] Trapido, Veressinina, Munter R. Catalytic ozonation of *m*-dinitrobenzene [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2006, 27(5): 359-363.
- [13] Stüber F, Font J, Fortuny A, *et al.* Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater [J]. *Topics in Catalysis*, 2005, 33(1): 3-50.
- [14] Shiraga, Kawabata T, Shishido T, *et al.* Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over supported Cu catalysts derived from hydrotalcite [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 33(3/4): 247-259.
- [15] Dong G, Wang G, Jiang P, *et al.* Catalytic ozonation of phenol in aqueous solution by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2010, 31(10): 2830-2834.
- [16] Rui C M, Quintaferrreira R M. Screening of ceria-based and commercial ceramic catalysts for catalytic ozonation of simulated olive mill wastewaters [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 48(3): 1196-1202.
- [17] Orge C A, Pereira. Composites of manganese oxide with carbon materials as catalysts for the ozonation of oxalic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213/214(2): 133-139.
- [18] Orge C A, Pereira, Amdd Farias, *et al.* Ozonation of model organic compounds catalysed by nanostructured cerium oxides [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2011, 103(1/2): 190-199.
- [19] Pereira M F R, Figueiredo J L. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts: 3. Catalyst deactivation [J]. *Applied Catalysis A General*, 2001, 218(S1/2): 307-318.
- [20] Chen D C Hsieh, Shang N C. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1017-1025.
- [21] 刘青. 催化臭氧—生物活性炭技术深度处理印染废水的研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2010.
- [22] 黎兆中, 汪晓军, 梁仲海. 臭氧催化氧化—曝气生物滤池工艺对印染废水的深度处理研究 [J]. *广东化工*, 2014, 41(9): 139-140.
- [23] 陆彩霞, 杨清华, 白云波, 等. 高效硝化耦合臭氧催化氧化深度处理石化废水中试 [J]. *中国给水排水*, 2014, (15): 129-131.
- [24] 龚小芝, 邱小云, 刘正等. 缺氧—好氧—催化臭氧氧化工艺处理石化厂含盐废水 [J]. *化工环保*, 2015, 35(3): 284-287.
- [25] Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 75-81.
- [26] Lei Z, Ma J, Sun Z Z, *et al.* Influencing mechanism of temperature on the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb catalytic ozonation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 19-25.
- [27] 洪浩峰, 潘湛昌, 许磊, 等. 臭氧催化氧化处理苯酚废水研究 [J]. *环境科学与技术*, 2010, (S1): 307-310. ■