

Treatment of nitrobenzene-containing wastewater by O₃/Fenton in high gravity

Pengfei YANG, Ying LIU, Weizhou JIAO*, Youzhi LIU

Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, Shanxi Province Key Laboratory of Higee-oriented Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China

Abstract: A study on treatment of nitrobenzene-containing wastewater with O₃/Fenton in high gravity was carried out in a rotating packed bed (RPB). The effects of Fenton reagent dosing times, high gravity factor β , liquid flow rate, initial pH, Fe²⁺ dosage, molar ratio of H₂O₂ to Fe²⁺ on the removal rate of nitrobenzene were studied. The results showed that the removal rate of nitrobenzene and chemical oxygen demand (COD) reached 99.6% and 87.6%, respectively under the following reaction conditions: nitrobenzene concentration of 175 mg/L, reaction temperature of 25°C, ozonemass concentration of 40 mg/L, gas flow rate of 75 L/h, Fenton reagent dosing of 3 times, initial pH of 4.5, high gravity factor of 80, liquid flow rate of 140 L/h, Fe²⁺ dosage of 1 mmol/L, molar ratio of H₂O₂ to Fe²⁺ of 5, and reaction time of 40 min. Under the similar experimental conditions, the removal rate of nitrobenzene and COD increased by 36.3% and 6.5% compared with RPB-Fenton, increased by 7.2% and 47.1% compared with RPB-O₃, increased by 11.3% and 47.8% compared with BR (bubbling reactor)-O₃/Fenton, respectively.

Key words: rotating packed bed; O₃/Fenton; nitrobenzene wastewater; chemical oxygen demand

超重力环境下 O₃/Fenton 法处理含硝基苯废水

杨鹏飞, 刘瑛, 焦纬洲*, 刘有智

中北大学超重力化工过程山西省重点实验室, 山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051

摘要: 在旋转填充床(RPB)中超重力环境下采用 O₃/Fenton 法处理含硝基苯废水, 考察了 Fenton 试剂投加次数、超重力因子 β 、液体流量、初始 pH 值、Fe²⁺投加量、H₂O₂与 Fe²⁺摩尔比对硝基苯去除率的影响。结果表明, 在硝基苯浓度 175 mg/L、反应温度 25 °C、气体流量 75 L/h、臭氧浓度 40 mg/L、分 3 次投加 Fenton 试剂、溶液初始 pH 值 4.5、超重力因子 $\beta=80$ 、液体流量 140 L/h 和 Fe²⁺总投加量 1 mmol/L、摩尔比 H₂O₂:Fe²⁺=5、循环处理 40 min 的条件下, 硝基苯去除率和化学需氧量(COD)去除率分别为 99.6% 和 87.6%。相近条件下, 与 RPB-Fenton 法相比, 硝基苯去除率和 COD 去除率分别提高了 36.3% 和 4.5%, 与 RPB-O₃ 法相比分别提高了 7.2% 和 47.1%, 与 BR(鼓泡反应器)-O₃/Fenton 法相比分别提高了 11.3% 和 47.8%。

关键词: 旋转填充床; O₃/Fenton; 硝基苯废水; 化学需氧量

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2018)04-0728-07

1 前言

随着硝基苯类化合物需求日益增加和生产规模不断扩大, 硝基苯(Nitrobenzene, NB)废水的排放量越来越

大, 对环境造成了极大危害, 其稳定的化学性质成为废水处理的一大难题。因此, 对硝基苯废水处理进行了大量研究^[1,2], 目前国内的方法主要有物理法^[3,4]、化学法^[5,6]和生物法^[7,8]。物理法中硝基苯只是从一相转移到另一

收稿: 2017-09-21, 修回: 2017-12-07, 网络发表: 2018-05-18, Received: 2017-09-21, Revised: 2017-12-07, Published online: 2018-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: U1610106); 山西省优秀人才科技创新项目(201705D211011); 山西省“三晋学者”特聘教授支持计划(编号: 201707); 中北大学杰出青年基金资助项目(编号: 201701)

作者简介: 杨鹏飞(1993-), 男, 安徽省淮北市人, 硕士研究生, 化学工程与技术专业, Tel: 18235147116, E-mail: 1738746343@qq.com; 焦纬洲, 通讯联系人, Tel: 13934659076, E-mail: jwz0306@126.com.

引用格式: 杨鹏飞, 刘瑛, 焦纬洲, 等. 超重力环境下 O₃/Fenton 法处理含硝基苯废水. 过程工程学报, 2018, 18(4): 728-734.

Yang P F, Liu Y, Jiao W Z, et al. Treatment of nitrobenzene-containing wastewater by O₃/Fenton in high gravity (in Chinese).

Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 728-734, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217344.

相, 并未发生变化, 适用于浓度和含盐量较高的废水。生物法是通过微生物将有机物消化成为无毒无害的小分子物质作为其新陈代谢所需的营养物质。该方法处理费用较低, 但硝基苯毒性较强, 微生物会中毒死亡, 且处理周期长。化学法是通过化学反应过程得失电子将难降解有机物转化为较易降解的物质, 可分为氧化法和还原法。还原法主要包括零价铁法、铁碳微电解法, 前者反应活性高, 但需是微米甚至纳米级零价铁粉, 制取过程繁琐, 易团聚; 后者利用废铁屑与活性炭构成大量微小原电池, 还原活性高, 成本较低, 但在实际过程中常存在填料易钝化失活的问题。氧化法主要有 Fenton 氧化法、光催化法、臭氧联用技术(O₃/Fenton, O₃/H₂O₂ 和 O₃/UV), 具有反应速率快、效果明显等优点。其中,

O₃/Fenton 作为一种高级氧化技术因具有机物矿化度高、条件温和等优点, 可用于处理饮用水和污水^[9,10], 臭氧降解废水的速率控制步骤为臭氧在气液界面的传质^[11], 但臭氧在水中溶解度不高, 利用率低, 限制了其应用。超重力技术以旋转填充床(Rotating Packed Bed, RPB)为载体, 在地球上实现了超重力环境, 液体被剪切成液膜、液丝、液滴(见图 1)^[12], 增大了相界表面, 同时气液界面快速更新, 极大地强化了传质过程^[13-15]。郭亮^[16]研究了超重力场中臭氧传质性能, 发现臭氧的溶解速率明显提高, 旋转填充床设备中液相体积传质系数 K_{La} 值是传统曝气反应装置的 2.5 倍。本实验将超重力技术与 O₃/Fenton 结合, 在旋转填充床内氧化降解硝基苯。

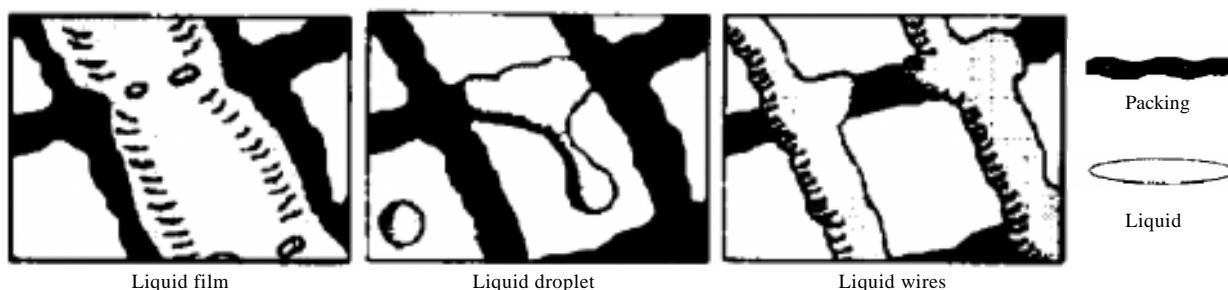


图 1 液体在旋转填充床中的 3 种流动形式
Fig.1 Three types of liquid flow within a rotating packed bed

2 实验

2.1 实验药品及仪器

硝基苯(分析纯)、FeSO₄·7H₂O(分析纯)、H₂O₂(纯度 30%)均购自天津市福晨化学试剂厂, H₂SO₄(分析纯, 西陇化工股份有限公司), LH-D 试剂(重铬酸钾-硫酸汞, 氧化剂、遮蔽剂, 兰州连华环保科技有限公司), LH-E 试剂(H₂SO₄-Ag₂SO₄ 溶液, 催化剂, 兰州连华环保科技有限公司), 实验用水均为去离子水。

PHS-3C pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司), Ultimate 3000 高效液相色谱仪(HPLC, 美国戴安公司), NP010P-2 臭氧发生器(山东绿邦光电设备有限公司), 旋转填充床(RPB, 自制), COD 测定仪[5B-1(V8)智能多参数消解器, 5B-3C(V8) COD 快速测定仪, 兰州连华环保科技有限公司]。

2.2 分析方法

2.2.1 硝基苯去除率

硝基苯浓度用 HPLC 测定, 硝基苯去除率 η (%)用下式计算:

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%, \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_t 分别为初始和 t 时刻废水中硝基苯浓度(mg/L)。

2.2.2 COD 去除率

COD 值采用 COD 快速测定仪测定。取待测水样和去离子水空白样各 2.5 mL 分别放入不同反应管中, 加入 LH-D 试剂 0.7 mL 和 LH-E 试剂 4.8 mL, 摆匀后放入消解仪中于 165 ℃下消解 10 min, 空气冷却 2 min, 加入去离子水 2.5 mL, 摆匀后置于冷却架上水冷 2 min, 倒入比色皿中放入 COD 测定仪中比色读值。COD 去除率 $\eta_{COD}(\%)$ 的计算公式如下:

$$\eta_{COD} = \frac{C_{0,COD} - C_{t,COD}}{C_{0,COD}} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, $C_{0,COD}$ 和 $C_{t,COD}$ 分别为初始和 t 时刻废水的 COD 值(mg/L)。

2.3 工艺流程

实验工艺流程如图 2 所示。自制旋转填充床: 不锈钢丝网填料, 内径 40 mm, 外径 75 mm, 高 75 mm, 密度 7.9 g/cm³, 比表面积 935.07 m²/m³, 孔隙率 0.74。硝基苯废水为实验室配制, 每次实验废水处理量为 1 L, 初始浓度为 175 mg/L。

来自钢瓶的纯氧经过臭氧机后产生一定浓度的 O_2-O_3 混合气体，控制一定流量进入旋转填充床。硝基苯废水在泵的作用下进入液体分布器，喷射在填料内缘，再由内缘向外缘甩出，期间被旋转的填料剪切成为液体微元，表面积增大，且快速更新，与 O_3 结合传质与氧化。硝基苯废水循环处理，未反应的混合气被 5% 碘化钾溶液吸收。

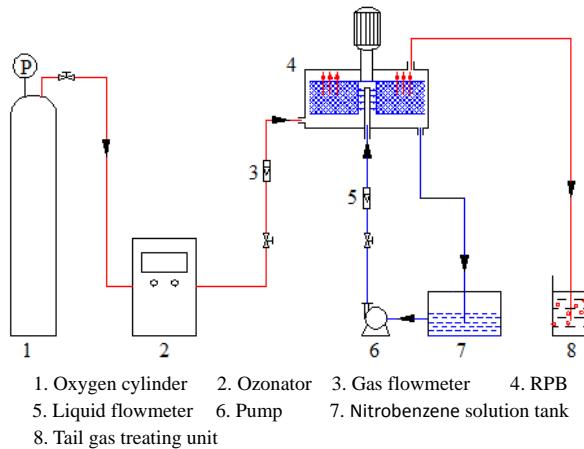


图2 工艺流程图

Fig.2 Schematic diagram of the experiment setup

3 结果与讨论

3.1 RPB- O_3 /Fenton 法处理硝基苯废水工艺优化

固定实验条件：Fenton 试剂投加 3 次，反应温度 $T=25^\circ\text{C}$ ，溶液初始 $\text{pH}=4.5$ ，超重力因子 $\beta=80$ ，气体流量 75 L/h，臭氧浓度 40 mg/L，液体流量 140 L/h， Fe^{2+} 总投加量 1 mmol/L，摩尔比 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}=5$ ，循环处理 30 min。改变单一因素，考察其对硝基苯去除率的影响。

3.1.1 投加次数对硝基苯去除率的影响

Fenton 试剂投加次数(间隔 10 min)对硝基苯去除率的影响如图 3 所示。可以看出，总投加量不变的情况下，硝基苯去除率随投加次数增加而增加，投加次数为 1, 2 和 3 时，硝基苯去除率分别为 79.3%，90.5% 和 95.1%。这是因为加入 Fenton 试剂使溶液中产生大量氧化能力极强的·OH，但·OH 浓度并不是越大越好，·OH 浓度增加能加快有机物降解，但同时也会引起副反应[式(3)~(5)]^[17,18]，导致·OH 猝灭，从而影响处理效果。将 Fenton 试剂分批投加到废水中能很好地控制合适的·OH 浓度，可研究·OH 的猝灭反应，同时使·OH 可持续氧化降解硝基苯废水，增强处理效果。随投加次数增加，硝基苯去除率增加趋势逐渐减小，且多次频繁投加增加操作强度，因此 Fenton 试剂的投加次数选 3 次。

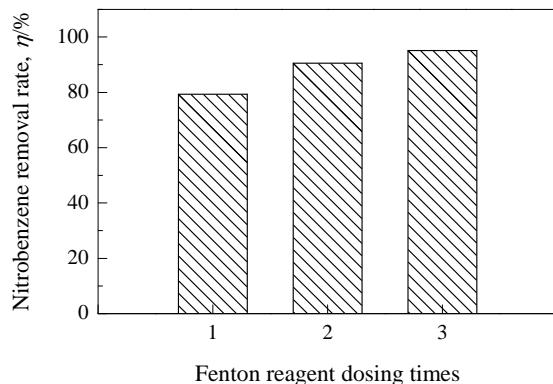


图 3 Fenton 试剂投加次数对硝基苯去除率的影响

Fig.3 Effect of Fenton reagent dosing times on removal rate of nitrobenzene



3.1.2 超重力因子对硝基苯去除率的影响

超重力因子 β 对硝基苯去除率的影响如图 4 所示。可以看出， β 由 10 逐渐增至 80，硝基苯去除率逐渐增大，这是因为随超重力因子增加，填料将液体剪切形成大量比表面积较大的液体微元^[12]，相际表面增大，强化了气液传质，提高了臭氧传质速率和臭氧浓度^[16]，产生更多的·OH，硝基苯去除率增加。当 $\beta>80$ 时，硝基苯去除率增加明显减慢，且处理时间为 10 min 时，硝基苯去除率反而降低，这是因为增大 β 虽然有利于气液相间传质，但 β 超过一定值会使气液两相接触时间过短，使废水液滴还未来得及与 O_3 接触反应便被甩出了旋转填充床，传质效率降低。因此最佳的超重力因子 β 为 80。

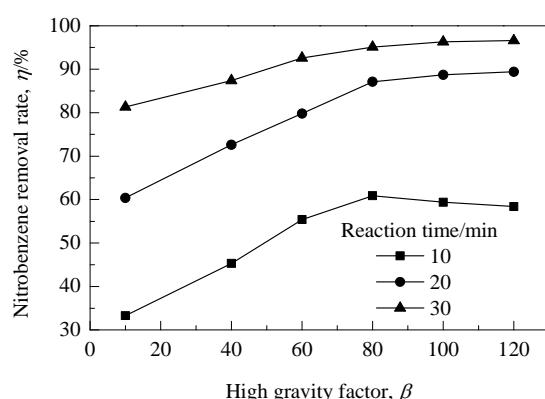


图 4 不同超重力因子对硝基苯去除率的影响

Fig.4 Effect of β on removal rate of nitrobenzene

3.1.3 液体流量对硝基苯去除率的影响

液体流量对硝基苯去除率的影响如图 5 所示。

O₃/Fenton 法处理硝基苯废水时液体流量对废水处理量、填料床润湿度、气液相间传质液膜厚度、传质阻力等因素有影响, 进而间接影响处理效果^[23,24]。液体流量由 60 L/h 逐渐增至 140 L/h 时, 一方面增强了填料床表面的润湿程度, 另一方面加快了气液两相接触表面更新, 降低了两相间的传质阻力使传质效率提高, 从而提高了处理效果。继续增加流量, 使填料表面液膜厚度增加, 传质阻力不断增大, 降低了氧化效率。所以适宜的液体流量为 140 L/h。

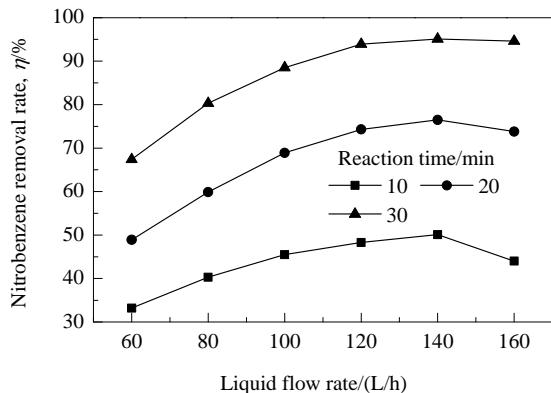
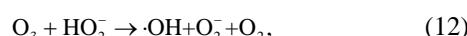
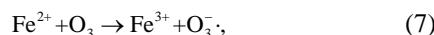
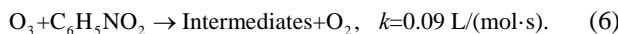


图 5 液体流量对硝基苯去除率的影响

Fig.5 Effect of liquid flow rate on removal rate of nitrobenzene

3.1.4 O₃ 浓度对硝基苯去除率的影响

O₃/Fenton 法处理硝基苯废水时 O₃ 起着非常重要的作用, 它不仅能单独直接与硝基苯发生氧化[式(6)]^[19], 且能分别与 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 作用产生·OH 实现间接氧化[式(7)~(13)]^[20~22], 提高处理效果, 但 O₃ 在传统反应器中传质和吸收效率较低, 制约着其进一步应用。



式中, k 为反应速率常数。

O₃ 浓度对硝基苯去除率的影响如图 6 所示。可以看出随 O₃ 浓度增加, 硝基苯去除率不断增加, 这是因为其它条件不变时增加 O₃ 浓度, 提高了臭氧传质速率和 O₃ 在水中的浓度, 有利于 O₃ 与目标污染物硝基苯的直接或间接反应, 所以硝基苯去除率不断增加。处理时间

为 30 min 时, O₃ 浓度由 32 mg/L 增至 40 mg/L, 硝基苯去除率增加了 14.84%, 继续增加 O₃ 浓度至 42 mg/L, 硝基苯去除率只增加了 0.08%。为节约制造 O₃ 的费用, 选 O₃ 浓度为 40 mg/L。

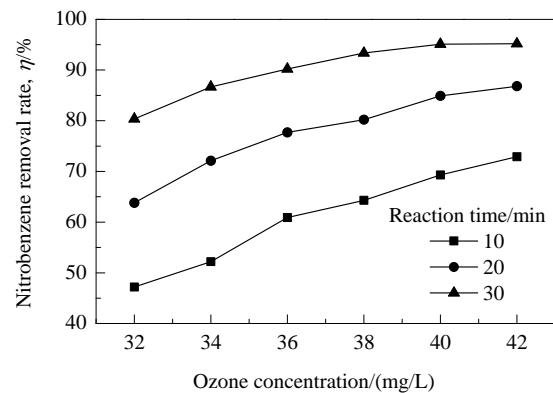


图 6 臭氧浓度对硝基苯去除率的影响

Fig.6 Effect of ozone concentration on removal rate of nitrobenzene

3.1.5 溶液初始 pH 对硝基苯去除率的影响

溶液初始 pH 对硝基苯去除率的影响如图 7 所示。可以看出, 处理时间为 10 和 20 min 时, 硝基苯去除率随 pH 增大先增大后减小, 之后又呈上升的趋势, 这是因为 pH 较低时, H₂O₂ 与 H⁺ 反应生成 H₃O₂⁺ [式(14)]^[25], 提高了双氧水的稳定性, 且此时臭氧主要以直接氧化为主, 反应速度慢^[12], 硝基苯去除率较低; 随 pH 增大, Fe²⁺ 和 H₂O₂ 都与 O₃ 反应产生·OH, 硝基苯的去除率提高; pH=4.5 时硝基苯去除率达 95.1%, pH 继续增大, 超过了 Fe³⁺ 初始沉淀的 pH, Fe³⁺ 会快速形成 Fe(OH)₃, 导致 Fe³⁺ 不能还原为 Fe²⁺, 打破了 Fe³⁺ 与 Fe²⁺ 之间的平衡, 使硝基苯去除率降低^[26]; pH=6.5 时去除率略微升高, 可能是因为形成的 Fe(OH)₃ 产生絮凝作用将溶液中部分硝基苯吸附沉淀, 而非氧化所致^[27,28]。处理时间为

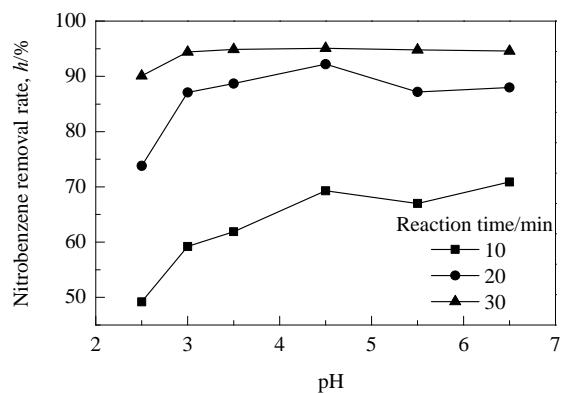


图 7 初始 pH 对硝基苯去除率的影响

Fig.7 Effect of pH on removal rate of nitrobenzene

30 min 时, pH 由 2.5 增至 6.5 时, 硝基苯去除率变化不大, 表明在实验范围内 pH 对最终的处理效果影响不大, 只对反应前期影响较大。为防止由于 pH 过低抑制氧化效率和 pH 过高引起铁离子的絮凝作用, 取 pH=4.5。



3.1.6 Fe^{2+} 投加量对硝基苯去除率的影响

由于 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比一定, 考察 Fe^{2+} 投加量相当于考察 Fenton 试剂总投加量对处理效果的影响。 Fe^{2+} 投加量对硝基苯去除率的影响如图 8 所示, 可以看出, Fe^{2+} 投加量由 0.5 mmol/L 增至 1 mmol/L, 硝基苯去除率大幅度提升, Fe^{2+} 投加量 1 mmol/L 时去除率达 95.1%。 Fe^{2+} 投加量大于 1 mmol/L 时, 硝基苯去除率逐渐下降, 这是因为 Fe^{2+} 是 O_3/Fenton 体系中的催化剂, 适当的 Fe^{2+} 会催化 O_3 与 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$ [式(7), (8), (15)]^[20~22], 从而提高降解效率。 Fe^{2+} 浓度较低时, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度较低, 硝基苯降解效果有限; 当 Fe^{2+} 浓度较高(>1 mmol/L)时, 多余的 Fe^{2+} 与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应[式(5)], 不仅消耗了 $\cdot\text{OH}$, 且产生大量的 Fe^{3+} 使 H_2O_2 分解效率降低, 利用率降低。因此, 最适 Fe^{2+} 投加量为 1 mmol/L。

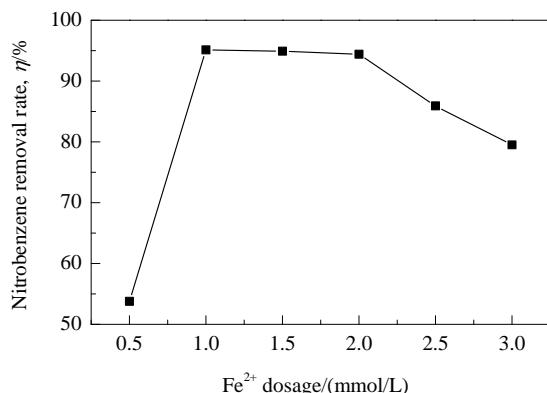


图 8 Fe^{2+} 投加量对硝基苯去除率的影响

Fig.8 Effect of Fe^{2+} dosage on removal rate of nitrobenzene

3.1.7 H_2O_2 与 Fe^{2+} 摩尔比对硝基苯去除率的影响

Fenton 试剂之所以具有非常强的氧化能力, 是因为 H_2O_2 可被 Fe^{2+} 催化生成氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$ [式(15)], $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比会直接影响反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率, 从而影响废水氧化效果。

$\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比对硝基苯去除率的影响如图 9 所示。可以看出, 摩尔比 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 由 1 增至 6 时, 硝基苯去除率先增大后减小, 在 5 时达最大。这是因为随 H_2O_2 量增加, H_2O_2 和 Fe^{2+} 与 O_3 反应产生更多 $\cdot\text{OH}$, 有利于氧化更多的硝基苯[式(7)~(13)]; 摩尔比进一步增大(>5),

过量的 H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应[式(4)], 消耗 $\cdot\text{OH}$ 降低了双氧水的利用效率, 使硝基苯去除率降低。因此最适摩尔比 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}=5$ 。

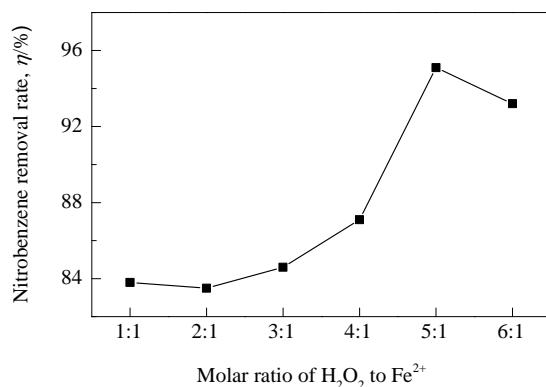


图 9 H_2O_2 与 Fe^{2+} 摩尔比对硝基苯去除率的影响

Fig.9 Effects of molar ratio of H_2O_2 and Fe^{2+} on removal efficiency of nitrobenzene

3.2 工艺比较

在反应温度 $T=25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=4.5$ 、超重力因子 $\beta=80$ 、气体流量 75 L/h、臭氧浓度 40 mg/L、液体流量 140 L/h、 Fe^{2+} 总投加量 1 mmol/L、摩尔比 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}=5$ 、分 3 次投加 Fenton 试剂、循环处理 40 min 的条件下, 比较了不同工艺对硝基苯去除率和 COD 去除率的影响, 结果如图 10 所示。其中, 传统鼓泡反应装置(Bubbling Reactor, BR)由无缝钢管($\phi 56\text{ mm} \times 800\text{ mm}$)制成, 曝气头采用钛合金曝气头(气泡 5~10 μm , 孔隙度 45%, 厚度 3 mm)。由图可以看出, 处理 40 min 后, RPB-O₃/Fenton 工艺中硝基苯去除率达 99.6%, COD 去除率达 87.6%, 处理后废液中硝基苯含量仅为 0.7 mg/L, COD 值为 33.5 mg/L。相似的实验条件下, 与 RPB-Fenton 相比, 硝基苯去除率 COD 去除率分别提高了 36.3% 和 4.5%, 与 RPB-O₃ 相比分别提高了 7.2% 和 47.1%, 与 BR-O₃/Fenton 相比分别提高了 11.3% 和 47.8%。这是因为超重力旋转填充床可强化传质, 在 RPB-O₃/Fenton 工艺中, O₃ 不断输入, 与溶液中的 H_2O_2 和 Fe^{2+} 发生反应产生 $\cdot\text{OH}$, 将硝基苯氧化降解为无机物, 提高硝基苯去除率和 COD 去除率。

4 结论

在旋转填充床(RPB)中超重力环境下采用 O₃/Fenton 法处理含硝基苯废水, 考察了 Fenton 试剂投加次数、超重力因子 β 、液体流量、初始 pH、 Fe^{2+} 投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比对硝基苯去除率的影响, 得到以下结论:

(1) 在反应温度 25°C 及 pH=4.5、超重力因子 $\beta=80$ 、气体流量 75 L/h、臭氧浓度 40 mg/L、液体流量 140 L/h、

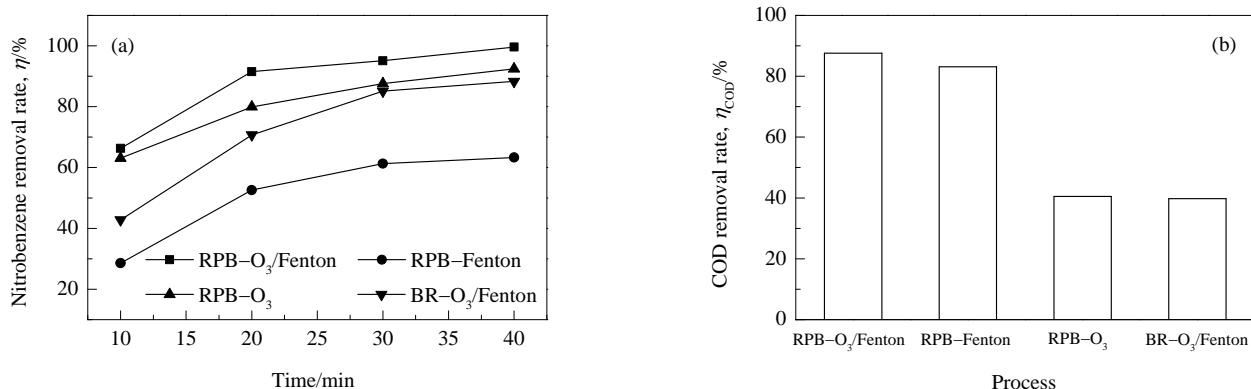


图 10 不同工艺的硝基苯去除率和 COD 去除率
Fig.10 The removal rates of nitrobenzene and COD with different oxidation technologies

Fe²⁺总投加量 1 mmol/L、摩尔比 H₂O₂:Fe²⁺=5、分 3 次投加 Fenton 试剂、循环处理 40 min 的条件下，硝基苯去除率和 COD 去除率分别为 99.6% 和 87.6%。

(2) 相近实验条件下, 本工艺比 RPB-Fenton 法硝基苯去除率提高了 36.3%, COD 去除率提高了 4.5%, 比 RPB-O₃ 法分别提高了 7.2% 和 47.1%, 比 BR-O₃/Fenton 工艺分别提高了 11.3% 和 47.8%, 超重力可有效强化臭氧传质, 高效降解硝基苯。

参考文献

- Jiao W Z, Qin Y J, Luo S, et al. Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 564–571.
- Yang Y, Xia G Z, Liu C, et al. Effect of Li(I) and TiO₂ on the up conversion luminance of Pr:Y₂SiO₅ and its photo degradation on nitrobenzene wastewater [J]. J. Chem., 2015, 2015(4): 1–7.
- Cui S, Liu X Y, Liu Y, et al. Adsorption properties of nitrobenzene in wastewater with silica aerogels [J]. Science China (Technological Sciences), 2010, 53(9): 2367–2371.
- Parham H, Saeed S. Simultaneous Removal of nitrobenzene, 1,3-dinitrobenzene and 2,4-dichloronitrobenzene from water samples using anthracite as a potential adsorbent [J]. J. Environ. Chem. Eng., 2013, 1(4): 1117–1123.
- Ren Y, Yang J, Chen S Y. The fate of a nitrobenzene-degrading bacterium in pharmaceutical wastewater treatment sludge [J]. Chemosphere, 2015, 141: 13–18.
- 徐成斌, 王延刚, 马溪平, 等. 耐盐硝基苯降解菌的动力学模拟研究 [J]. 环境保护与循环经济, 2013, 33(3): 41–44.
- Xu C B, Wang Y G, Ma X P, et al. Study on kinetic simulation of salt resistant nitrobenzene degrading bacteria [J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2013, 33(3): 41–44.
- Bagal M V, Gogate P R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and fenton chemistry: a review [J]. Ultrason. Sonochem., 2014, 21(1): 1–14.
- Wang Y, Zhang H, Zhang J H, et al. Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor [J]. J. Hazard. Mater., 2011, 192(1): 35–43.
- 余丽胜, 李晓霞, 焦纬洲, 等. 超声协同 Fenton 法降解有机废
- 水研究进展 [J]. 化工环保, 2017, 37(1): 38–42.
- Yu L S, Li X X, Jiao W Z, et al. Research advances in organic wastewater treatment by ultrasound fenton synergy method [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2017, 37(1): 38–42.
- [10] 田力剑, 邢天辰, 陈建峰, 等. 旋转填充床中 O₃/Fenton 工艺处理聚丙烯酰胺污水的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2016, 32(1): 83–88.
- Tian L J, Xing T C, Chen J F, et al. Treatment of polyacrylamide wastewater by O₃/Fenton process in a rotating packed bed [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2016, 32(1): 83–88.
- [11] Silva G H R, Daniel L A, Bruning H, et al. Anaerobic effluent disinfection using ozone: byproducts formation [J]. Bioresour. Technol., 2010, 101(18): 6981–6986.
- [12] Burns J R, Ramshaw C. Process intensification: visual study of liquid maldistribution in rotating packed beds [J]. Chem. Eng. Sci., 1996, 51(8): 1347–1352.
- [13] Chen Q Y, Chu G, Luo Y, et al. Polytetrafluoroethylene wire mesh packing in a rotating packed bed: mass transfer studies [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55(44): 11606–11613.
- [14] Lin C C, Chu C R. Mass transfer performance of rotating packed beds with blade packings in carbon dioxide absorption into sodium hydroxide solution [J]. Sep. Purif. Technol., 2015, 150: 196–203.
- [15] Jiao W Z, Liu Y Z, Qi G S. Gas pressure drop and mass transfer characteristics in a cross-flow rotating packed bed with porous plate packing [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49(8): 3732–3740.
- [16] 郭亮. 超重力强化 O₃/H₂O₂ 氧化降解含硝基苯废水的研究 [D]. 太原: 中北大学, 2015: 27.
- Guo L. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by O₃/H₂O₂ enhanced by high gravity [D]. Taiyuan: North University of China, 2015: 27.
- [17] Nemes A, Fábián I, Gordon G. Experimental aspects of mechanistic studies on aqueous ozone decomposition in alkaline solution [J]. Ozone Sci. Eng., 2000, 22(3): 287–304.
- [18] Li M, Hui K N, Hui K S, et al. Influence of modification method and transition metal type on the physicochemical properties of MCM-41 catalysts and their performances in the catalytic ozonation of toluene [J]. Appl. Catal., B, 2011, 107(3): 245–252.
- [19] Straehelin S, Hoigné J. Mechanism and kinetics of decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and

- hydrogen peroxide [J]. Environ. Sci. Technol., 1982, 16: 676–681.
- [20] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. Environ. Sci. Technol., 1982, 16(10): 621–653.
- [21] Loegager T, Holcman J, Sehested K, et al. Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions [J]. Inorg. Chem., 1992, 23(48): 459–522.
- [22] Zeng Z, Zou H, Li X, et al. Ozonation of phenol with O₃/Fe(II) in acidic environment in a rotating packed bed [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51(31): 10509–10516.
- [23] 郭奋. 错流旋转床内流体力学与传质特性的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 1996: 11.
- Guo F. Characteristics of hydrodynamics and mass transfer in cross flow rotating packed bed [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 1996: 11.
- [24] Guo F, Zheng C, Guo K, et al. Hydrodynamics and mass transfer in cross-flow rotating packed bed [J]. Chem. Eng. Sci., 1997, 52(21/22): 3853–3859.
- [25] Chu Y Y, Yang B, Qian Y, et al. Decomposition of H₂O₂ at dimensionally stable anode electrodes and its effect on aniline oxidation [J]. Environ. Eng. Sci., 2011, 28(5): 317–323.
- [26] 贾胜娟, 杨春风, 赵东胜. Fenton 氧化技术在废水处理中的研究与应用进展 [J]. 工业水处理, 2008, 28(10): 5–9.
- Jia S J, Yang C F, Zhao D S. Research and application progress on fenton oxidation technology for wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28(10): 5–9.
- [27] Cheng H F, Xu W P, Liu J L, et al. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis [J]. J. Hazard. Mater., 2007, 146(1): 385–392.
- [28] 余丽胜, 焦纬洲, 刘有智, 等. 超声强化铁碳微电解–Fenton 法降解硝基苯废水 [J]. 化工学报, 2017, 68(1): 297–304.
- Yu L S, Jiao W Z, Liu Y Z, et al. Degradation of nitrobenzene wastewater under Fe⁰/GAC–Fenton enhanced by ultrasound [J]. CIESC Journal, 2017, 68(1): 297–304.