

研究简报

TiO₂ 纳米管/UV/O₃ 对腐殖酸的降解动力学

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)

关键词: TiO₂ 纳米管; 腐殖酸; 光催化; 臭氧化; 动力学

中图分类号: TQ 426; O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 09-2215-06

Kinetics of humic acid degradation by TiO₂ nanotubes/UV/O₃

PAN Liuming^{1,2}, JI Min¹, WANG Xiuduo², ZHAO Lejun², LU Bin¹

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

²Tianjin Municipal Engineering Design & Research Institute, Tianjin 300051, China)

Abstract: Titanium dioxide nanotubes (TNTs) were prepared and used as catalysts for degradation of humic acid by titanium dioxide nanotubes/UV/O₃. With a view of kinetics, the effect of calcination temperature and the synergistic effect of photocatalysis and ozonation were analyzed. The influences of reaction temperature, original pH value, dosage of TNTs and dosage of ozone on the reaction kinetics were also investigated, and the reaction kinetics model was established. The result showed that photocatalysis and ozonation had a good synergistic effect and the best reaction temperature of TNTs was 400°C. The TOC removal of humic acid followed zero-order kinetics. In the model, the best reaction kinetics k was obtained under the condition with original pH value of 7.35, TNTs dosage of 0.806 g · L⁻¹ and ozone dosage of 0.49 g · h⁻¹. It was 0.8095 mg · L⁻¹ · min⁻¹ when the reaction temperature was 25°C while 0.8231 mg · L⁻¹ · min⁻¹ at 30°C. The theoretical predictions were in good agreement with the experimental data.

Key words: titanium dioxide nanotubes; humic acid; photocatalysis; ozonation; kinetics

引 言

近年来,高级氧化技术(AOPs)作为预处理和深度处理得到大量研究,其中光催化和臭氧氧化工艺成为研究热点,二者的共性是可以生成氧化性极强、无选择性的羟基自由基,两种或多种AOPs协同使用可增强羟基自由基的产生能力、提高反应

速率^[1-2]。孙丽颖等^[3]、胡军等^[4]对催化膜/UV/O₃进行了大量研究,结果表明光催化与臭氧相结合具有明显的协同作用,COD去除率高于单一光催化和单一臭氧的效果。光催化臭氧氧化联合工艺现已用来处理无机阴离子和简单有机物,如氰根离子^[5]、氯乙酸^[6]、草酸盐^[7]及蚁酸^[8]等。随着TiO₂催化剂的不断开发研究,光催化臭氧氧化(TiO₂/UV/O₃)逐渐被作为一种单独的AOP来研

2009-01-12 收到初稿,2009-06-08 收到修改稿。

联系人及第一作者:潘留明(1982-),男,博士研究生。

基金项目:教育部天南大合作项目。

Received date: 2009-01-12.

Corresponding author: PAN Liuming, liumingpan@126.com

Foundation item: supported by the Cooperative Item of Ministry of Education by Tianjin University & Nankai University.

究^[9]。目前,作为光催化臭氧氧化的 TiO₂ 催化剂多集中于纳米粉体、薄膜^[10]、掺杂的纳米粉体等方面,国内外对高比表面积的 TiO₂ 纳米管(TNTs)作为光催化臭氧氧化联合工艺的催化剂研究报道尚少,而对 TNTs 催化光催化臭氧氧化的动力学研究尚无报道。

本文用水热法制备了高比表面积 TNTs,前期试验表明,TNTs 相比 P25 在光催化臭氧氧化处理垃圾渗滤液时吸附和催化性能均有较大提高^[11]。本文选择腐殖酸为处理对象,从动力学角度分析了光催化、臭氧氧化的协同作用及催化剂煅烧温度的影响,考察了反应温度、初始 pH 值、催化剂投加量和臭氧投加量对降解速率的影响,建立动力学模型,得出最佳反应速率下的工艺参数,对试验值和模型值进行了对比。

1 试验部分

1.1 TiO₂ 纳米管的制备

称取 1.0 g P25 (Degussa),加至 16.0 ml 浓度为 10 mol·L⁻¹ 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℃ 下反应 24 h,室温下冷却,用蒸馏水洗涤至中性,0.1 mol·L⁻¹ 盐酸浸泡 0.5 h 再次洗涤至中性,60℃ 干燥,马弗炉一定温度下(300、400、500、600、700℃)煅烧 2 h^[12-13],研磨所得产物分别记作 TNTs-300、TNTs-400、TNTs-500、TNTs-600 及 TNTs-700。

1.2 试验仪器

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);SC-15 数控超级恒温水槽(上海新芝)。

1.3 试验装置

试验装置为圆柱形有机玻璃反应器,如图 1 所示,有效体积 1.63 L (除紫外灯管),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,试验所用紫外灯波长为 274 nm,功率 9 W, KI 溶液瓶的作用为吸收尾气中的 O₃,碘量法测定 O₃ 浓度。根据刘卫华^[14]对天津市汉沽垃圾填埋场垃圾渗滤液中腐殖酸浓度的测定,本文腐殖酸 TOC 浓度选择 50 mg·L⁻¹ 左右。

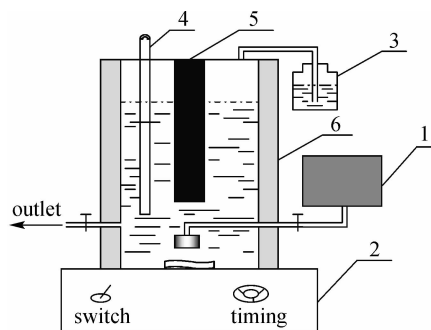


图 1 光催化臭氧氧化处理腐殖酸的试验装置

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

1—ozoniferous equipment; 2—blender with magnetic force; 3—flask of KI solution; 4—thermometer; 5—UV lamp; 6—layer of heat preservation

2 结果与讨论

2.1 不同工艺的动力学比较

在原水 pH 值 8.54、反应温度 20℃、P25 及 TNTs-400 投加量 0.4 g·L⁻¹、O₃ 投加量 0.238 g·h⁻¹ 条件下,分别考察了 UV/O₃、TNTs-400/UV、P25/UV/O₃、TNTs-400/UV/O₃ 四种工艺对腐殖酸 TOC 的降解动力学(图 2)。结果表明,四种工艺对腐殖酸降解过程符合零级反应,有很强的相关性,相关系数均在 0.94 以上。其中,TNTs-400/UV/O₃ 工艺对腐殖酸 TOC 的降解速率最佳,高达 0.3443 mg·L⁻¹·min⁻¹,是 P25/UV/O₃ 的 1.40 倍、UV/O₃ 的 2.23 倍及 TNTs-400/UV 的 3.96 倍。由式(1)可得 TNTs-400/UV/O₃ 相对于 UV/O₃ 和 TNTs-400/UV 对腐殖酸 TOC 降解效果的增强因子 f 为 1.42,说明光催化和臭氧氧化有明显的协同作用。分析原因主要是光催化臭氧氧化工艺中,O₃ 作为亲电子物质跟催化剂表面生成的电子反应,解决了光催化工艺中空穴-电子易复合的问题。而 TNTs 由于其特殊的管状结构较 P25 具有更强的产空穴-电子能力,故选择 TNTs/UV/O₃ 为腐殖酸的最佳降解工艺。

$$f = k_{\text{TNTs-400/UV/O}_3} / (k_{\text{UV/O}_3} + k_{\text{TNTs-400/UV}}) \quad (1)$$

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℃、各煅烧温度产物 TNTs 投加量 0.4 g·L⁻¹、O₃ 投加量 0.238 g·h⁻¹ 条件下,考察了 TNTs 煅烧温度对 TOC 降解动力学的影响。由表 1 可以看出,400℃ 时 TNTs 的催化性能最好,反

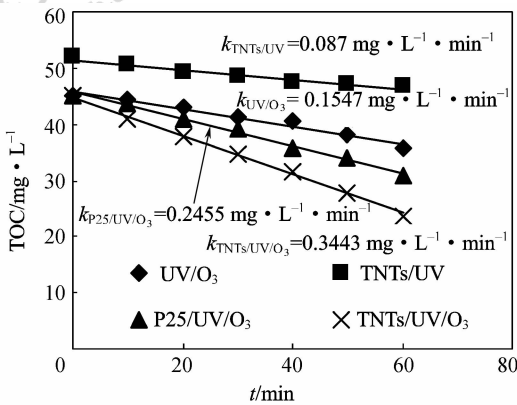


图 2 四种工艺的反应动力学

Fig. 2 Kinetic study of four technics

应速率最快, 达到 $0.3443 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 为 300°C 时的 1.13 倍、 500°C 时的 1.06 倍、 600°C 时的 1.33 倍及 700°C 时的 1.35 倍。分析原因是 400°C 时催化剂管状结构良好, 晶型为催化效果较好的锐钛矿, 而 300°C 时虽然有很好的管状结构, 但晶型以无定形及少量锐钛矿为主, $500\sim 700^\circ\text{C}$ 时随着煅烧温度的提高, 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 为最佳煅烧温度。

表 1 煅烧温度对催化性能的影响

Table 1 Effect of calcination temperature on catalysis

Technic	$k/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	r^2
O ₃ /UV/TNTs-300	0.3038	0.9924
O ₃ /UV/TNTs-400	0.3443	0.9979
O ₃ /UV/TNTs-500	0.3259	0.9963
O ₃ /UV/TNTs-600	0.2593	0.9308
O ₃ /UV/TNTs-700	0.2546	0.9921

2.3 反应动力学模型的建立

由上述试验结果可知, 在 TNTs/UV/O₃ 工艺中腐殖酸的 TOC 降解符合零级反应动力学模型

$$[\text{TOC}]_t - [\text{TOC}]_0 = -kt \quad (2)$$

TOC 浓度 $[\text{TOC}]_t$ 和反应时间 t 之间存在线性关系, k 为表观速率常数。傅剑锋等^[16] 认为反应过程中 k 值主要受到其他几个工艺参数的影响, 且遵循一定经验模型。本文中 k 值主要受到反应温度 (T)、原水 pH 值 ($-\lg [\text{H}^+]$)、催化剂投加量 ($[\text{TNTs}]$) 及臭氧投加量 ($[\text{O}_3]$) 的影响, 可表示为

$$k = f(T, -\lg [\text{H}^+], [\text{TNTs}], [\text{O}_3]) = A \exp(-E_a/RT) (-\lg [\text{H}^+])^b [\text{TNTs}]^c [\text{O}_3]^h \quad (3)$$

但此模型无法解释和确定因素优化过程中的最

佳值问题, 所以需对该模型进行修正 [式 (4)]。当 a 、 c 、 d 、 f 、 g 、 i 均为 0 时, 即为式 (3) 模型, 所以该模型包括了式 (3) 模型的所有情况, 当 a 、 c 、 d 、 f 、 g 、 i 不为 0 时, 可从模型中得出反应温度的影响、最佳原水 pH 值、最佳 TNTs 投加量、最佳臭氧投加量及最佳反应速率 k , 分别对应 T 、 a 、 d 、 g 及 $A \exp(-E_a/RT) c f i$ 的值。

$$k = A \exp(-E_a/RT) [-(-\lg [\text{H}^+] - a)^b + c] \times [-([\text{TNTs}] - d)^e + f] [-([\text{O}_3] - g)^h + i] \quad (4)$$

本次试验中, b 、 e 及 h 分别取 1、2、3 进行一阶、二阶及三阶的模拟, 通过相关系数 r^2 考察模拟结果。通常阶数越高模拟结果越好, 但同时会造成方程繁琐、实际指导意义受限等缺点, 因此当模拟结果均很好时, 结合理论依据选择阶数小的模拟方程为最终结果。

2.3.1 反应温度的影响 在 pH 值 8.54、TNTs-400 投加量 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、O₃ 投加量 $0.238 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 条件下, 通过恒温水浴控制反应温度, 考察了不同温度 (10、20、30、 40°C) 条件下的 TOC 降解动力学 (图 3)。结果显示, 随着反应温度的升高, 反应速率随之增大, 但升高幅度逐渐减缓, $k_{40^\circ\text{C}}$ 较 $k_{30^\circ\text{C}}$ 仅提高了 $0.0331 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。根据试验结果所得 k 值, 结合式 (4), 进行回归分析, 得出 $E_a = 22.848 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-E_a/RT = -2748.1/T$, $r^2 = 0.8485$, 具有良好的相关性。

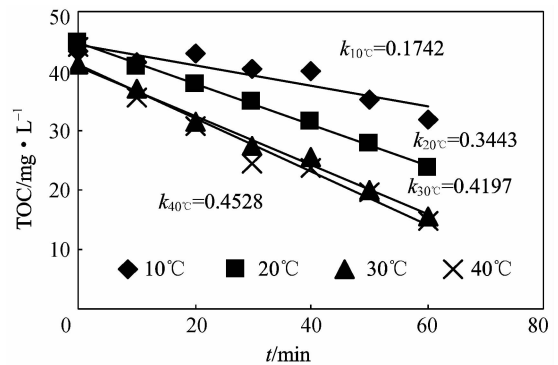


图 3 反应温度对动力学的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on kinetics

2.3.2 原水 pH 值的影响 在反应温度 30°C 、TNTs-400 投加量 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、O₃ 投加量 $0.238 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 条件下, 分别用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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、12.36, 考察其对 TOC 降解动力学的影响, 各 pH 值条件下对应的 k 值分别为

0.4422、0.4473、0.5、0.4197、0.2909 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ，对应的 r^2 分别为 0.9009、0.9957、0.9986、0.9937、0.9783，具有很好的相关性。对试验所得 k 值进行式 (4) 的多项式回归分析，结果如图 4 所示。

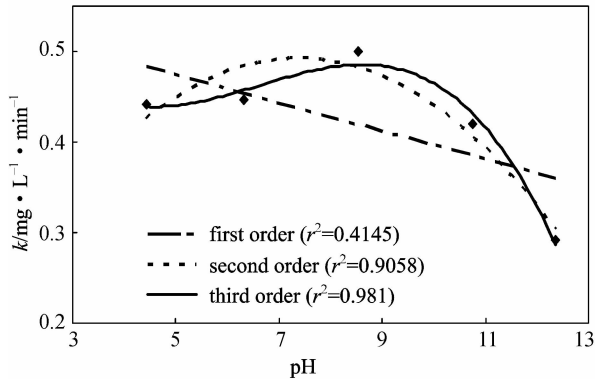


图 4 原水 pH 值对动力学的影响

Fig. 4 Effect of original pH value on kinetics

结果显示，在 pH 值 4.42~12.36 范围内， k 与 pH 值之间线性关系较差，而二阶及三阶多项式回归结果较好，由于二阶 r^2 为 0.9 以上，故而选择二阶多项式回归方程即可，得出 $a=7.35$ ， $b=2$ ， $c=66.4539$ ，最佳 pH 值为 7.35。

2.3.3 TNTs 投加量的影响 在 pH 值 8.54、反应温度 30℃、 O_3 投加量 $0.238 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 条件下考察了催化剂投加量 (0、0.3、0.4、0.5、0.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 TOC 降解动力学的影响。不同 TNTs 投加量时所对应的 k 值分别为 0.1547、0.3688、0.4179、0.5296、0.4825 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ， r^2 分别为 0.9744、0.9712、0.9937、0.9970、0.9836，具有很好的相关性。将试验所得 k 值带入式 (4) 中进行多项式回归分析，结果如图 5 所示。

当催化剂投加量在 0~0.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时，

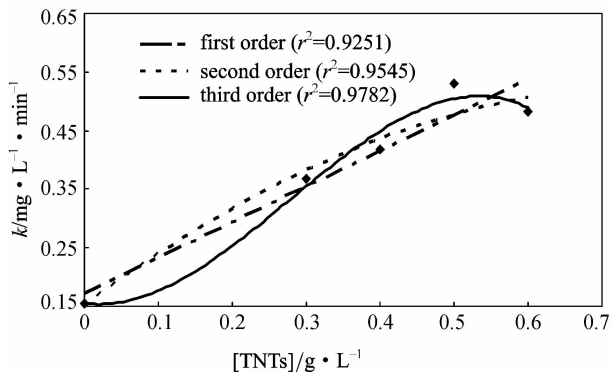


图 5 TNTs 投加量对动力学的影响

Fig. 5 Effect of TNTs dosage on kinetics

k 值与催化剂投加量间不仅二阶、三阶多项式回归结果很好，而且有很好的线性关系。但实际应用过程中，催化剂投加量增加到一定程度后 k 值将保持不变甚至降低，主要原因是 TNTs 浓度达到一定程度后会对光产生散射和遮蔽作用，影响反应体系对光的充分吸收，以致降解速率有所下降，TNTs 投加量实际中有最佳值^[17]。本文中在催化剂投加量 0~0.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内 k 值与催化剂投加量间存在线性关系，说明 TNTs 投加量在此范围内尚未对光产生散射和遮蔽作用。所以，更大催化剂投加量范围内应选择二阶多项式回归方程，得出 $d=0.806$ ， $e=2$ ， $f=0.9067$ ，最佳 TNTs 投加量为 0.806 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3.4 O_3 投加量的影响 在 pH 值 8.54、反应温度 30℃、TNTs-400 投加量 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下，考察了不同 O_3 投加量 (0、0.189、0.238、0.383、0.582、0.672 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$) 对 TOC 降解动力学的影响。不同 O_3 投加量时所对应的 k 值分别为 0.087、0.4132、0.4179、0.6259、0.6059、0.5216 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ， r^2 分别为 0.9479、0.9917、0.9937、0.9991、0.9946、0.9942，具有很好的相关性。将试验所得 k 值带入式 (4) 中进行多项式回归分析 (图 6)。结果显示，在 O_3 投加量 0~0.672 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ 范围内， k 与 O_3 投加量之间线性关系较差，而二阶、三阶多项式回归结果均很好，由于二阶 r^2 为 0.9 以上，因而选择二阶多项式回归方程即可，得出 $g=0.490$ ， $h=2$ ， $i=0.2735$ ，最佳 O_3 投加量为 0.490 $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

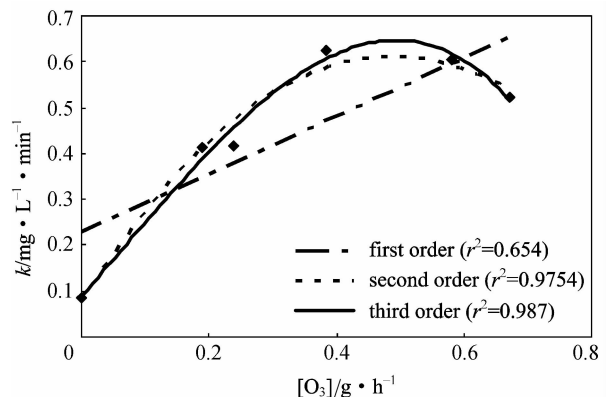


图 6 O_3 投加量对动力学的影响

Fig. 6 Effect of O_3 dosage on kinetics

2.3.5 腐殖酸 TOC 的总体降解模型 将试验所得 E_a 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 及 i 值带入式 (4)，结果如下

$$k = A \exp(-2748.1/T) [-(-\lg[H^+] - 7.35)^2 + 66.4539] \times [-([TNTs] - 0.806)^2 + 0.9067] \times [-([O_3] - 0.490)^2 + 0.2735] = Ak' \quad (5)$$

将所有试验参数带入式 (5), 与对应的 k 值作线性回归, 结果如图 7 所示, A 值为 433.93, 有很好的相关性。则 TNTs/UV/O₃ 工艺对腐殖酸 TOC 的总体降解模型为

$$[TOC]_t = [TOC]_0 - kt = [TOC]_0 - 433.93 \exp(-2748.1/T) \times [-(-\lg[H^+] - 7.35)^2 + 66.4539] \times [-([TNTs] - 0.806)^2 + 0.9067] \times [-([O_3] - 0.490)^2 + 0.2735] t \quad (6)$$

从模型中可以看出, 当 pH 值为 7.35、TNTs 投加量为 0.806 g · L⁻¹ 及 O₃ 投加量为 0.490 g · h⁻¹ 时, 腐殖酸的 TOC 降解速率达到最大值, 当反应温度为 25℃ 时, k 得到最大值 0.8095 mg · L⁻¹ · min⁻¹; 反应温度为 30℃ 时, k 得到最大值 0.8231 mg · L⁻¹ · min⁻¹。

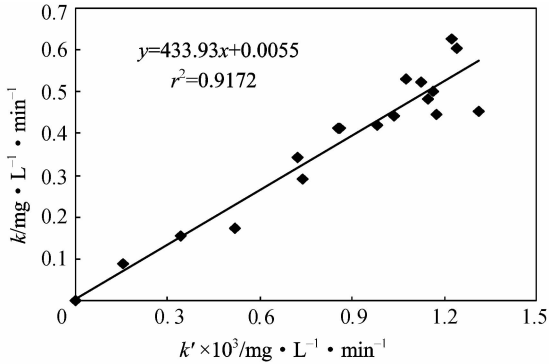


图 7 A 值的确定

Fig. 7 Confirming A value

2.3.6 理论与试验结果比较 选两组不同参数条件进行试验, 测出其不同时间的 TOC 去除率记为试验结果 1、试验结果 2。根据 TNTs/UV/O₃ 对腐殖酸 TOC 的总体降解模型, 带入具体运行参数, 进行模型计算, 得出模型所得 TOC 去除率记作模型结果 1、模型结果 2, 如图 8 所示。

结果显示, 试验结果 1、2 和模型结果 1、2 基本相同, 各点的拟合数值和模型结果的误差范围均在 0~8.6% 范围内。因此, 试验结果基本符合 TNTs/UV/O₃ 对腐殖酸 TOC 的总体降解模型。

3 结论

(1) TNTs/UV 和 UV/O₃ 有很强的协同作用, TNTs/UV/O₃ 相对 UV/TNTs-400 和 UV/O₃

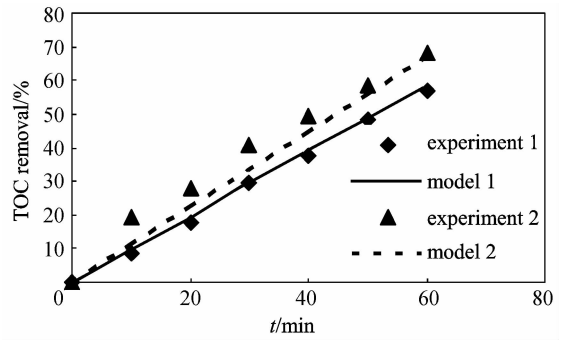


图 8 理论与试验结果的比较

Fig. 8 Comparison of theoretical and experimental results

对腐殖酸 TOC 降解效果的增强因子 f 为 1.42。

(2) TNTs 的最佳燃烧温度为 400℃, 此时对 TNTs/UV/O₃ 的催化性能最佳。

(3) 在 TNTs/UV/O₃ 工艺中腐殖酸的 TOC 总体降解模型为

$$[TOC]_t = [TOC]_0 - 433.93 \exp(-2748.1/T) \times [-(-\lg[H^+] - 7.35)^2 + 66.4539] \times [-([TNTs] - 0.806)^2 + 0.9067] \times [-([O_3] - 0.490)^2 + 0.2735] t$$

该模型能够较好地描述 TOC 与其他各因素间的关系。

(4) TNTs/UV/O₃ 工艺降解腐殖酸 TOC 时, 理论上最佳 pH 值为 7.35, 最佳 TNTs 投加量为 0.806 g · L⁻¹, 最佳 O₃ 投加量为 0.490 g · h⁻¹。

符号说明

A ——指前因子, min⁻¹

E_a ——表观活化能, kJ · mol⁻¹

k ——表观速率常数, min⁻¹

$[O_3]$ ——臭氧投加量, g · h⁻¹

R ——气体常数, 8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹

T ——反应温度, °C

$[TNTs]$ ——TiO₂ 纳米管投加量, g · L⁻¹

$[TOC]_0, [TOC]_t$ ——分别为 TOC 初始及 t 时刻浓度, mg · L⁻¹

References

- [1] Agustina T E, Ang H M, Pareek V K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2005, 4 (6): 264-273
- [2] Rabindra R G, Hiroaki O, Takehiro I, Ryohei T, Shogo T. Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. *Chemosphere*, 2007, 66 (9): 1610-1617

- [3] Sun Liying (孙丽颖), Zhou Jiti (周集体), Lü Hong (吕红). H-acid degradation by combined photocatalysis and ozonation processes. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* (环境污染治理技术与设备), 2006, **7** (1): 118-121
- [4] Hu Jun (胡军), Zhou Jiti (周集体), Zhang Aili (张爱丽), Yang Song (杨松), Li Yuming (李玉明). Study of degradation of aniline by combined photocatalysis and ozone. *Journal of Dalian University of Technology* (大连理工大学学报), 2005, **45** (1): 26-31
- [5] Maria D H, Juan M C, Maira A J, Javier S, Vittorio L, Vincenzo A. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39** (3): 257-267
- [6] Patrik K, Ernst G, Siegfried H E. TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2000, **136** (3): 163-168
- [7] Maurizio A, Vincenzo A, Elisa G L, Vittorio L, Giuseppe M, Leonardo P. Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO₂ by photocatalysis and ozonation. *Catalysis Today*, 2005, **107/108**: 612-618
- [8] Wang S, Shiraishi F, Nakano K. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2002, **87** (2): 261-271
- [9] Beltran F J, Rivas F J, Gimeno O. Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, **80** (9): 973-984
- [10] Li Laisheng (李来胜), Zhu Wanpeng (祝万鹏), Zhang Pengyi (张彭义), Zhang Qiuyun (张秋云). Removal of organic matter in municipal wastewater by combined use of TiO₂ photocatalytic ozonation and biologically activated carbon. *China Environmental Science* (中国环境科学), 2007, **27** (5): 627-632
- [11] Pan Liuming (潘留明), Ji Min (季民), Wang Miaomiao (王苗苗), Zhang Xin (张昕), Lu Bin (陆彬). Preparation of titanium dioxide nanotube and its catalytic activity for ozonation. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, **58** (11): 2787-2792
- [12] Tomoko Kasuga. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, 2006, **496** (1): 141-145
- [13] Lan Y, Gao X P, Zhu H Y, Zheng Z F, Yan T Y, Wu F, Ringer S P, Song D Y. Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder. *Advanced Functional Materials*, 2005, **15** (8): 1310-1318
- [14] Liu Weihua (刘卫华). The mechanism of catalytic ozonation of DEHP and humic substance of high concentration in landfill leachate [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007
- [15] Pan Liuming, Ji Min, Nie Yu. Effect of calcination temperature on TiO₂ nanotubes' adsorption activity and catalysis for photocatalytic ozonation//Proceedings of CCS International Conference on Advances in Chemical Technologies for Water and Wastewater Treatment. Xi'an, 2008: 391-397
- [16] Fu Jianfeng (傅剑锋), Ji Min (季民), Jin Luonan (金洛楠), et al. Kinetic model for fulvic acid degradation by TiO₂-photocatalysis in water. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (6): 1009-1014
- [17] Fu Jianfeng (傅剑锋). Degradation mechanisms and kinetics of non-fulvic acid with photocatalytic membrane reactors & photoelectrocatalytic reactor [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005