

无机离子对催化臭氧氧化降解水中痕量硝基苯效果的影响

赵雷, 马军*, 孙志忠

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:考察了天然水体中常见的无机离子对单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷 3 种氧化工艺分解水中痕量硝基苯的影响。单独臭氧氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷对硝基苯的分解效率随着钙离子浓度的升高($0 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)分别增加了 5.0% 和 8.6%, 在相同实验条件下, 臭氧/蜂窝陶瓷对硝基苯的降解效率在钙离子浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大值; 单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷在锰离子浓度增加($0 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的情况下对硝基苯的去除率分别增加了 10.9%、11.6% 和 9.6%, 随着重碳酸根离子浓度的增加($0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)分别降低了 8.6%、11.5% 和 8.9%; 硝酸根和硫酸根离子浓度对单独臭氧氧化降解水中硝基苯无明显影响, 另 2 种氧化工艺对硝基苯的分解效率随着硝酸根和硫酸根离子浓度的增加而降低。

关键词:催化臭氧氧化; 改性蜂窝陶瓷; 硝基苯; 钙离子; 锰离子; 重碳酸根离子; 硝酸根离子; 硫酸根离子

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0924-06

Effect of Inorganic Ions on Degradation of Trace Nitrobenzene in Aqueous Solution by Catalytic Ozonation

ZHAO Lei, MA Jun, SUN Zhizhong

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The experiment investigated the effects of general inorganic ions in natural source water on the three processes of ozonation alone, ceramic honeycomb and modified ceramic honeycomb catalyzed ozonation for degradation of trace nitrobenzene in aqueous solution. The removal rate of ozonation alone and modified ceramic honeycomb catalyzed ozonation increased by 5.0% and 8.6% with the increase of the concentration of calcium ion ($0 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), and that of ceramic honeycomb catalyzed ozonation reached the climax at the concentration of calcium ion $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ under the same experimental condition. The degradation efficiency of ozonation alone, ceramic honeycomb and modified ceramic honeycomb catalyzed ozonation enhanced by 10.9%, 11.6% and 9.6% with the increase of the concentration of manganese ion ($0 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), respectively, and decreased by 8.6%, 11.5% and 8.9% with the increase of the concentration of bicarbonate ion ($0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). The concentration of nitrate and sulfate ion had no remarkable effect on ozonation alone, but the removal rate of other two processes decreased with the increase of the concentration of nitrate and sulfate ion.

Key words: catalyzed ozonation; modified ceramic honeycomb; nitrobenzene; calcium ion; manganese ion; bicarbonate ion; nitrate ion; sulfate ion

臭氧可与水中多种有机与无机污染物作用, 其作用为杀菌消毒, 降低色度、去除味、嗅, 氧化有机物, 提高难降解有机物与天然有机物等的生物降解性, 或改善絮凝效果等^[1, 2]。臭氧与有机污染物的作用主要有 2 种途径: ①臭氧分子与有机污染物间的直接氧化作用; ②是臭氧被分解后产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 间接地与水中有机污染物作用。羟基自由基非常活泼, 具有极强的氧化性, 氧化还原电位为 2.8V, 与大多数有机化合物反应时速率常数通常为 $10^6 \sim 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[3~5]。近年来, 利用 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解水中有机物的研究得到了人们的普遍关注, 一些高级氧化技术如 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, TiO_2/UV 及利用溶液中金属离子的

均相催化臭氧化^[6~8]和固态金属、金属氧化物或负载在载体上的金属或金属氧化物的非均相催化臭氧化^[9~13]技术, 都是利用反应过程中产生大量强氧化性的羟基自由基来氧化分解水中的有机物, 从而达到净化水质的目的^[14~17]。

天然水体中含有多种无机离子和有机物, 其中本底有机质 (Background Organic Matter) 以 DOC 计, 一般在几个 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 某些无机离子 (如 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) 的含量通常在几十至几百 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

收稿日期: 2005-04-27; 修订日期: 2005-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50378028)

作者简介: 赵雷 (1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水高级处理技术。

* 通讯联系人

比要去除的有机微污染物高得多(一般在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级).而非均相催化臭氧化又是发生在固液表面的复杂反应,因此水中本底成分对催化剂表面特性的影响十分重要,本实验在蒸馏水反应体系中分别加入天然水体中某些常见的无机离子(如 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})进行模拟试验,考察了无机离子对非均相催化臭氧化降解水中硝基苯的影响规律.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中制取臭氧的原料为纯氧,由XFZ-5型臭氧发生器(清华大学)产生.蜂窝陶瓷外型为圆柱体,直径为50mm,长为50mm,孔密度为62孔/ cm^2 ,壁厚0.4mm,在使用前蜂窝陶瓷用蒸馏水冲洗,然后在80℃干燥,采用浸渍法制成改性催化剂备用.硝基苯为重蒸处理的分析纯试剂(北京化工厂),纯度达99.80%,实验采用蒸馏水配制原水,硝基苯在原水中的初始浓度为 $50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,采用GC-14C气相色谱仪(日本岛津制作所)测定硝基苯的含量.

实验用硝酸钙(沈阳市试剂二厂)、碳酸氢钠(北京化工厂)、无水硫酸钠(广东汕头市西陇化工厂)、硝酸钠(北京化工厂)和硝酸锰(天津市双船化学试剂厂,50%溶液)均为分析纯试剂.

接触反应器由不锈钢制成,直径50mm,高1850mm,有效容积3L.实验中使用pHS-2C型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)测定pH值,原水水样初始pH值为6.87,使用DC-3005型低温恒温槽(宁波市海曙天恒仪器厂)控制体系温度为 $21\text{℃}\pm 1\text{℃}$.

实验所用的容量玻璃仪器均用铬酸洗液浸泡,然后再用自来水和蒸馏水依次洗涤.非容量玻璃仪器在经上述处理后再在400℃下高温处理过夜.

1.2 实验方法

实验工艺流程如图1所示.实验前先用蒸馏水冲洗反应器,再用臭氧预处理4min以去除反应器中可能消耗臭氧的干扰成分,然后排空,再用蒸馏水冲洗2次.进行催化臭氧化实验时,拆下反应器下部,装入5块催化剂.用SHB-95型磁力驱动泵(郑州杜甫仪器厂)将已配好的3L硝基苯原水通入反应器中,臭氧经过反应器底部的多孔布气板形成细小气泡与催化剂及溶液接触,从而发生气、液、固三相反应,臭氧投加量为 $0.987\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,臭氧尾气由KI溶液(郑州市化工试剂三厂)进行吸收.取样前在取样瓶中滴入浓度为 $0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠溶液

(天津市东丽区天大化学试剂厂)终止臭氧与硝基苯的反应.

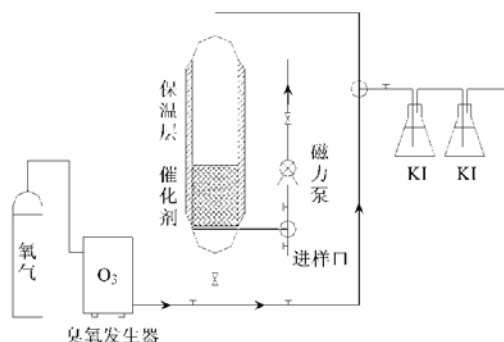


图1 催化臭氧化实验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

2 结果与讨论

2.1 Ca^{2+} 对硝基苯降解效率的影响

天然水体成分复杂,一般都含有丰富的无机金属离子成分,例如我国东北地区水质较硬,就含有较多的钙镁金属离子,除了常见的主族金属离子钠、钾、钙和镁以外,也同时存在一些过渡金属离子,如钴、镍、铜和锌等,因此,对于大规模的水处理工程来说,研究金属离子对催化臭氧化工艺的影响具有十分重要的实际应用价值.实验考察了不同 Ca^{2+} 浓度对单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷3种氧化工艺对水中硝基苯去除效果的影响,结果如图2所示.

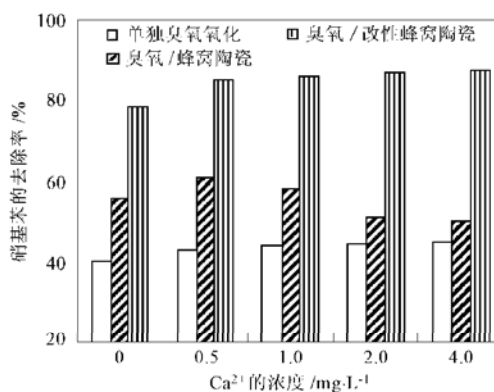


图2 Ca^{2+} 浓度对硝基苯降解效率的影响

Fig.2 Effect of the concentration of calcium ion on degradation rate of nitrobenzene

由图2可见,当 Ca^{2+} 浓度从0增加到 $4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,单独臭氧氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷联用对硝基苯的去除率分别增加了5.0%和8.6%,相

同条件下, Ca^{2+} 浓度对臭氧/蜂窝陶瓷联用去除水中硝基苯的影响较为复杂, 趋势先增高再降低, 在 Ca^{2+} 浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时去除率达到最大值。

对于单独臭氧氧化工艺, 加入 Ca^{2+} 相当于引发了均相催化臭氧氧化反应, 且催化效能随着 Ca^{2+} 浓度的增加呈正相关性, 实验同时证明该金属离子在臭氧氧化反应中表现出的催化活性有限。在臭氧/蜂窝陶瓷体系中加入 Ca^{2+} , 则形成了均相和非均相催化臭氧氧化反应的共存状态, 它们既相互竞争反应体系中的物质资源, 又相互影响推动反应历程。结果表明 Ca^{2+} 浓度较低时 ($0 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 均相和非均相催化臭氧氧化反应可以表现出良好的协同效应, 加速硝基苯的降解; 随着 Ca^{2+} 浓度增加 ($0.5 \sim 4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 均相和非均相催化的和谐状态被打破, 表现了一定的排斥作用, 对硝基苯的降解产生负面影响。硝基苯与臭氧的反应速率常数为 $(0.09 \pm 0.02) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[3], 与羟基自由基的反应速率常数为 $2.2 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[18], 研究发现蜂窝陶瓷非均相催化臭氧氧化遵循羟基自由基反应机理^[19], 非均相表面增加了单位时间内引发 $\cdot\text{OH}$ 的量, 而表面羟基又是引发自由基链反应的重要因素^[20]。因此, 臭氧/蜂窝陶瓷体系如同天然水体中的金属氧化物或水合氧化物一样, 在活性表面引发产生的表面羟基既可以发生质子迁移, 也可以吸附溶液中的常见阳离子^[21], 如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等, 而这些吸附的阳离子致使表面羟基脱去质子形成 Lewis 碱, 形成表面络合物, 进而占据了催化剂表面的活性中心, 降低了催化剂的活性。而在臭氧/改性蜂窝陶瓷工艺中, 随着 Ca^{2+} 浓度的增加 ($0 \sim 4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 硝基苯的去除率一直在升高, 说明负载的活性组分能继续保持并增强均相和非均相催化臭氧氧化反应的协同效应, 防止催化剂中毒。

2.2 Mn^{2+} 对硝基苯降解效率的影响

不同 Mn^{2+} 浓度对硝基苯降解效率的影响结果见图 3。

当 Mn^{2+} 浓度从 0 增加到 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷 3 种工艺对硝基苯的去除率分别增加了 10.9%、11.6% 和 9.6%。与其它的实验^[6, 8, 22] 结果一致, Mn^{2+} 在均相催化臭氧氧化反应中具有良好的催化活性。臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷联用同样是 Mn^{2+} 的均相催化和蜂窝陶瓷的非均相催化臭氧氧化反应的共存体系, 结果显示二者具有明显的协同促进效应。

Mn^{2+} 催化臭氧氧化机理仍然不是很明确, 通常认

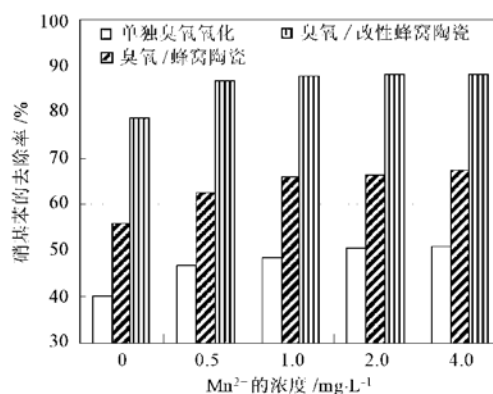


图 3 Mn^{2+} 浓度对硝基苯降解效率的影响

Fig. 3 Effect of the concentration of manganese ion on degradation rate of nitrobenzene

为, Mn^{2+} 均相催化臭氧氧化反应过程中可以生成新生态水合二氧化锰^[20], 新生态水合二氧化锰又能强化臭氧分解, 生成高活性的羟基自由基, 从而促进了目标反应物的氧化降解; 也有研究^[23]表明 Mn^{2+} 催化臭氧氧化降解水体中的有机污染物时, Mn^{2+} 首先被氧化为 Mn^{4+} , Mn^{2+} 又将 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} , Mn^{3+} 则可与有机物生成单体络合物, 进而生成羟基自由基, 催化了臭氧氧化反应; 另外, 也有人认为金属离子催化臭氧氧化就是因为金属离子可与有机物生成金属络合物, 金属络合物中的金属在氧化还原反应中很容易得失电子, 从而使金属络合物发生氧化还原反应的能力加强, 从而推动了反应的进行, 达到增强催化的效果。现有结果说明, 在这样一个均相和非均相催化臭氧氧化反应相互耦合的复杂体系中, 催化机理也不会是上述理论的简单线性叠加, 而会是各个分支有机地渗透组合, 特别是涉及到金属离子、活性表面、臭氧分子、羟基自由基、目标反应物和反应中间体之间的相互作用问题时, 是否存在选择性匹配和竞争组合现象又是需要考虑的基本问题, 这方面工作将会是今后研究的主导和重点。

2.3 HCO_3^- 对硝基苯降解效率的影响

在天然水体中, 重碳酸盐以及碳酸盐是水中主要存在的无机盐, 在地表水以及地下水中的浓度一般为 $50 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并且天然水体中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 之间存在着平衡, 在中性 pH 值条件下无机碳主要以 HCO_3^- 形式存在, 其较高的浓度可能在高碱度水中存在。实验考察了不同 HCO_3^- 浓度对硝基苯降解效率的影响, 由于 NaHCO_3 的加入使溶液 pH 值明显升高, 为排除 pH 值变化的影响, 实验加入 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液使溶液保持在中性左右,

结果见图 4.

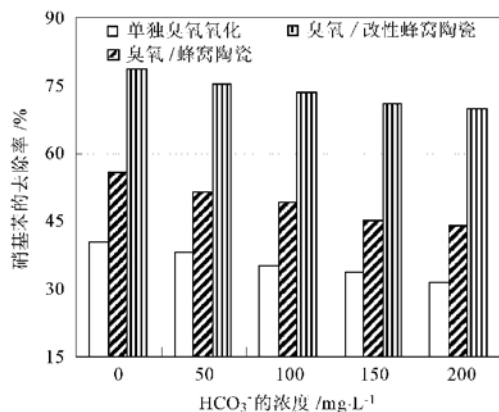


图 4 HCO_3^- 浓度对硝基苯降解效率的影响

Fig. 4 Effect of the concentration of bicarbonate ion on degradation rate of nitrobenzene

如图 4 所示, 当 HCO_3^- 浓度从 0 增加到 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷 3 种工艺对硝基苯的去除率分别降低了 8.6%、11.5% 和 8.9%, HCO_3^- 浓度越高硝基苯的去除率降低的幅度就越大。

根据对自由基反应的不同作用, 一般天然水体中的杂质成分可以被分为自由基引发剂 (Initiator)、促进剂 (Promoter) 和抑制剂 (Inhibitor), 而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 是众所周知的自由基抑制剂^[24]。研究发现 HCO_3^- 与羟基自由基的反应速率常数为 $8.5 \times 10^6 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[25]。实验中蜂窝陶瓷和改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化均遵循 $\cdot\text{OH}$ 氧化机理^[26], 并且在 pH 值 6.87 和温度 $21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的实验条件下, 单独臭氧氧化对硝基苯的降解也来源于臭氧的自分解产生的少量 $\cdot\text{OH}$ ^[18], 对比于硝基苯与羟基自由基的反应速率常数 $2.2 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 毫无疑问 HCO_3^- 会参与硝基苯与羟基自由基的竞争反应, 结果造成上述 3 种氧化工艺对硝基苯的去除率下降。另外, 实验中 HCO_3^- 在水中的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 要明显地高于目标反应物硝基苯的初始浓度 ($50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 在这样的高浓度下, HCO_3^- 也会成为羟基自由基的竞争消耗者, 反应生成 $\text{HCO}_3\cdot$ 自由基, 该自由基是非常强的选择性氧化介质, 与羟基自由基相比, 它们与有机污染物的反应速率常数要低得多^[1], 并且该中间介质并不是释放自由基链式反应的促进剂, 而是终止链式反应的抑制剂。但是与叔丁醇和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数 $5 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 相比^[27], HCO_3^- 对硝基苯降解效率的影响十分有限^[19, 28], 说明它还是较弱的

自由基抑制剂, 尽管如此, 不同 HCO_3^- 浓度对硝基苯降解效率的影响实验从某种程度上还可以证明催化臭氧氧化遵循羟基自由基机理。

2.4 NO_3^- 对硝基苯降解效率的影响

不同 NO_3^- 浓度对硝基苯降解效率的影响结果如图 5 所示。

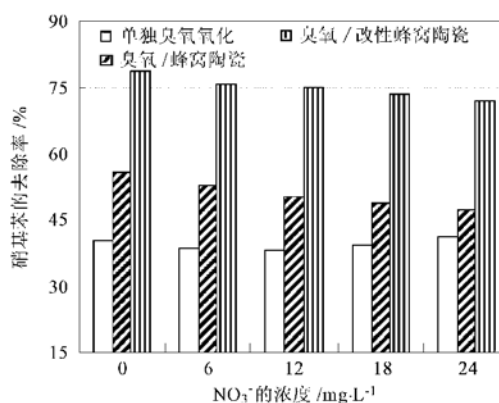


图 5 NO_3^- 浓度对硝基苯降解效率的影响

Fig. 5 Effect of the concentration of nitrate ion on degradation rate of nitrobenzene

结果显示, 当 NO_3^- 浓度从 0 增加到 $24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 单独臭氧氧化对硝基苯的去除率基本保持不变, 即 NO_3^- 浓度对单独臭氧氧化去除水中硝基苯无显著影响; 相同条件下, 臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷工艺对硝基苯的去除率随着 NO_3^- 浓度的增加而降低, 分别下降了 8.5% 和 6.5%。如前所述, 同其它的非均相催化臭氧氧化反应一样, 本实验中也应该存在可以引发产生表面羟基的活性表面, 而镶嵌在活性表面的金属离子则可以作为 Lewis 酸, 当溶液中有 NO_3^- 和 Cl^- 这样的阴离子时, 就能发生如下的交换反应^[29]:



于是表面羟基被溶液中的 NO_3^- 阴离子置换了, 被取代的表面羟基生成氢氧根离子进入溶液^[30], 表面羟基密度会相应的降低, 引发 $\cdot\text{OH}$ 的效能也就减弱了, 催化剂活性被削弱了。除了这种取代效应之外, 从表面化学角度来说, 由于非均相活性表面的吉布斯自由能较大, 某些阴离子可以直接与催化剂表面发生吸附作用, 优先侵占催化活性中心^[31, 32], 从而降低催化剂的活性。再有就是吸附作用和取代效应共同组合的过程, 溶液中的 NO_3^- 和 Cl^- 会通过先吸附而逐渐取代表面羟基, 进而释放

氢氧根离子进入溶液^[30], 这种历程实质上是活性表面与离子的选择性重组过程, 是静电场、势能场、各种能量和相互作用的废除与再分配的变革过程. 总之, 对于非均相催化臭氧化反应来说, 任何削弱 $\cdot\text{OH}$ 生成势的作用必将损伤催化效能.

2.5 SO_4^{2-} 对硝基苯降解效率的影响

不同 SO_4^{2-} 浓度对硝基苯降解效率的影响结果见图 6.

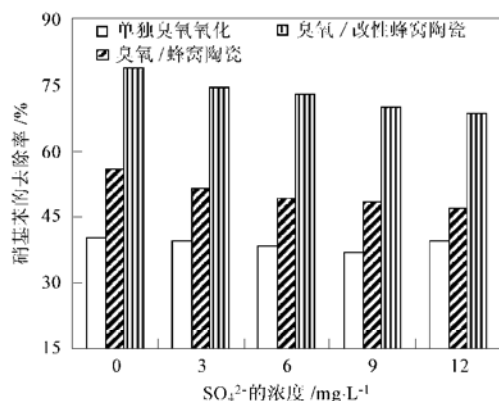


图 6 SO_4^{2-} 浓度对硝基苯降解效率的影响

Fig. 6 Effect of the concentration of sulfate ion on degradation rate of nitrobenzene

由图 6 可见, SO_4^{2-} 浓度对单独臭氧氧化去除水体中的硝基苯也无明显影响. 当 SO_4^{2-} 浓度从 0 增加到 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷工艺对硝基苯的去除率随着 NO_3^- 浓度的增加而缓慢降低, 分别下降了 8.9% 和 10.2%. 在水体中 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 和 Cl^- 一样, 这些阴离子作为溶液中的配体, 有能力置换非均相活性表面的表面羟基, 从而使催化剂中毒, 降低硝基苯的去除率.

总之, 催化臭氧化工艺本身是含有气、液、固三相反应的复杂体系, 无机离子的引入增加了系统的复杂性, 模拟配水实验只是这一科学问题的简单化过程, 并不能完全替代众多因素的作用历程, 因此, 需要在实际水体中进一步加强催化机理和效能的研究.

3 结论

水中常见无机离子对单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷 3 种工艺分解水中痕量硝基苯存在一定的影响. 单独臭氧氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷对硝基苯的分解效率随着钙离子浓度的升高而增加, 在相同实验条件下, 臭氧/蜂窝陶瓷对硝

基苯的降解效率在钙离子浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大值; 单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷对硝基苯的去除率随着锰离子浓度的增加而增加, 随着重碳酸根离子浓度的增加而降低, 硝酸根和硫酸根离子浓度对单独臭氧氧化降解水中硝基苯无明显影响, 臭氧/蜂窝陶瓷和臭氧/改性蜂窝陶瓷对硝基苯的分解效率随着硝酸根和硫酸根离子浓度的增加而降低.

参考文献:

- [1] Hoigné J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation process [A]. In: The Handbook of Environmental Chemistry. Quality and Treatment of Drinking Water [C]. Berlin Heidelberg: Springer-verlag, 1998. 84~141.
- [2] Camel V, Bermond A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment [J]. Water Research, 1998, 32(11): 3208~3222.
- [3] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: non-dissociating organic compounds [J]. Water Research, 1983, 17(2): 173~183.
- [4] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water I: Dissociating organic compounds [J]. Water Research, 1983, 17(2): 185~194.
- [5] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution [J]. J. Phys. Chem. Ref. Data., 1988, 17: 513~549.
- [6] Gracia R, Aragües J, Ovelleiro J. Study of catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation by-products [J]. Ozone: Science & Engineering, 1996, 18: 195~208.
- [7] Gracia R, Aragües J L, Ovelleiro J L. Mn(II)-catalysed ozonation of raw Ebro river water and its ozonation by-products [J]. Water Research, 1998, 32(1): 57~62.
- [8] Ma J, Graham N J D. Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine [J]. Ozone: Science & Engineering, 1997, 19(3): 227~240.
- [9] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese [J]. Water Research, 1998, 32(5): 1492~1496.
- [10] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, et al. TiO_2 -catalysed ozonation of raw river water [J]. Water Research, 2000, 34(5): 1525~1532.
- [11] Nathalie P V L, Florence D, Benito A, et al. Reactivity of various Ru/CeO₂ catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions [J]. New J. Chem., 2000, 24(4): 229~233.

- [12] Rutkovskii A E, Vishnyakov L R, Chekhovshkii A A, *et al.* Use of plasma technology in creating catalysts on carriers[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2000, **39**(3~ 4): 207 ~ 209.
- [13] 尹琳. Zn_粘土催化剂对染料废水的 O₃ 氧化降解性能的影响[J]. 高校地质学报, 2000, **6**(2): 260~ 264.
- [14] Gahr A, Niessner R. Drinking waters treatment with ozone in combination with UV-radiation: removal of pesticides and by-product formation[A]. In: Proceedings of the 12th Ozone world Congress[C]. United States of America: the International Ozone Association, 1995, **1**: 349~ 360.
- [15] Gerald R, Rupert B. UV/O₃, UV/H₂O₂, TiO₂/UV and the photofenton reaction: comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment[J]. Chemosphere, 1994, **28**(8): 1447~ 1454.
- [16] Freese S D, Nozaic D, Pryor M J, *et al.* Comparison of ozone and hydrogen peroxide/ ozone for the treatment of Eutrophic water[J]. Wat. Sci. Tech., 1999, **39**(10-11): 325~ 328.
- [17] Stephen R, Cater M I, Stefan J R B, *et al.* UV/H₂O₂ treatment of methyl *tert*-butyl ether in contaminated waters [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**: 659~ 662.
- [18] Hoigné J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions[J]. Water Research, 1976, **10**: 377~ 386.
- [19] 孙志忠, 赵雷, 马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中微量的硝基苯[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 84~ 88.
- [20] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: influence of humic substances[J]. Water Research, 1999, **33**: 785~ 793.
- [21] 汤鸿霄. 当代化学前沿[M]. 北京: 中国致公出版社, 1997. 764~ 765.
- [22] Nietal C H, Chen J N, Yang P Y. Catalytic ozonation of dichlorophenol by metallic ions [J]. Water Science and Technology, 2003, **47**(1): 77~ 82.
- [23] Andreozzi R, Caprion V, Insola M A, *et al.* The kinetics of Mn(II)-catalyzed ozonation of oxalic acid in aqueous solution [J]. Water Research, 1992, **26**: 917~ 921.
- [24] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III: inorganic compounds and radicals[J]. Water Research, 1985, **19**(8): 993~ 1004.
- [25] Acero J L, Gunten V. Influence of carbonate on advanced oxidation process for drinking water treatment [A]. In: Proceedings of Ozonation and AOPs in Water Treatment. Applications and Research[C], France: Poitiers, 1998. **13**: 1~ 9.
- [26] 孙志忠, 赵雷, 马军. 水中本底成分对催化臭氧化分解水中微量硝基苯的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 285~ 289.
- [27] Langlais B, Reckhow D A, Brink D R. Ozone in water treatment: application and engineering [M]. Michigan, United States of America: AWWA Research Foundation and Lewis Publishers, 1991. 18~ 19
- [28] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: influence of radical scavengers [J]. Water Research, 2000, **34**(15): 3822~ 3828.
- [29] 钱易, 汤鸿霄, 文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(上)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000. 20~ 21.
- [30] Parfitt R L, Russell J D. Adsorption on hydrous oxide IV: Mechanisms of Adsorption of Various Ions on Geomite[J]. J. Soil Sci., 1977, **28**: 297~ 305.
- [31] Sunada F, Heller A. Effects of water, salt, and silicone overcoating of the TiO₂ photocatalyst on the rates and products of photocatalytic oxidation of liquid 3-octanol and 3-octanone [J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**(2): 282~ 286.
- [32] Conceicao M, Mateus D A. Kinetics of photodegradation of the fungicide fenarimol in natural waters and in various salt solutions: salinity effects and mechanistic considerations[J]. Water Research, 2000, **34**(4): 1119~ 1126.