

载 Pt 石墨催化臭氧氧化降解水中草酸的研究

刘正乾, 马军*, 赵雷

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以石墨为催化剂载体, 以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为贵金属活性组分前驱物, 采用等体积浸渍法制备了 Pt/石墨催化剂. 对 Pt/石墨催化臭氧氧化、石墨催化臭氧氧化以及单独臭氧氧化降解草酸的效果进行了研究. 结果表明, 在本实验条件下, 单独臭氧氧化、石墨催化臭氧氧化和 Pt/石墨催化臭氧氧化草酸的去除率分别为 3.0%、47.6% 和 99.3%. Pt 的负载可以显著地提高石墨催化臭氧氧化的效果. 以草酸的去除效率为催化活性指标对 Pt/石墨催化剂的制备条件进行了优化. 结果表明, 石墨载体的预处理没有提高 Pt/石墨催化剂的活性. Pt/石墨催化剂最佳制备条件为: 以水为溶剂, 浸渍时间 24 h, 活性组分 Pt 的负载量为 1.0%, 氢还原温度为 350℃. 所制备催化剂经重复使用 5 次, 草酸去除率仍超过 90%.

关键词:催化臭氧氧化; Pt/石墨催化剂; 草酸; 降解

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1258-06

Catalytic Ozonation of Oxalic Acid in Water with Pt/Graphite Catalyst

LIU Zheng-qian, MA Jun, ZHAO Lei

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

Abstract: Pt/graphite catalyst was prepared by incipient wetness impregnation using $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as precursor substance. The removal efficiencies of oxalic acid by Pt/graphite, graphite catalyzed ozonation and ozonation alone were compared. It was found that the removal efficiency of oxalic acid in ozonation alone, graphite and Pt/graphite catalyzed ozonation was 3.0%, 47.6% and 99.3% respectively under the present experimental conditions. Results showed that loading of Pt could significantly increase the catalytic activity of graphite. Taking oxalic acid degradation efficiency as indication, the preparation conditions of Pt/graphite were optimized. The pretreatment of graphite had no favor to improve the activity of Pt/graphite catalyst. The optimal preparation conditions of Pt/graphite catalyst are as follow: impregnant, distilled water; impregnation time, 24 h; the loading amount of Pt, 1.0%; reduction temperature, 350℃. The Pt/graphite catalyst was used for five times with no significant decrease of its activity and more than 90% oxalic acid removal was obtained.

Key words: catalytic ozonation; Pt/graphite catalyst; oxalic acid; degradation

饮用水水源中存在的有机污染物难以被常规的水处理工艺有效地去除, 针对这一问题臭氧氧化技术得以研究和应用, 然而单独臭氧氧化存在的一些缺点限制了臭氧氧化技术的进一步应用^[1], 例如臭氧同某些有机物反应速度慢, 很多情况不能将有机物彻底氧化, 生成的最终产物多为有机酸类等. 因此, 非均相催化臭氧氧化技术近年来引起了国内外学者的关注并得到迅速发展.

在非均相催化臭氧氧化技术中, 研究的催化剂大多集中在过渡金属氧化物上, 如 MnO_2 、 TiO_2 、 Co_3O_4 等^[2~4]. 此外, 活性炭作为催化剂或者是催化剂载体在催化臭氧氧化中也得到应用^[5~7], 而同样作为碳材料体系中的一个重要组成部分——石墨, 在非均相催化臭氧氧化体系中却鲜见报道. 研究表明, 在催化湿式氧化体系中, 石墨负载贵金属 Ru、Pt 催化剂都具有很好的催化活性^[8,9]. 而在非均相催化臭氧氧化体系中, 除了有 Ru 研究的报道外^[10], 以贵金属为催化剂活性组分的研究较少. 本研究以石墨为催化剂载体, 以贵金属 Pt 作为活性组分, 制备了 Pt/石墨催化剂;

并以草酸为目标有机污染物, 以草酸的去除效率为催化活性指标, 对 Pt/石墨催化剂的制备条件进行了优化.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示. 制取臭氧的气源为纯氧, 通过 DHX-SS-1G 型臭氧发生器(哈尔滨久久电化工程技术有限公司)产生. 臭氧通过曝气头进入容积为 1 L 的玻璃反应器. 臭氧尾气用 KI 溶液吸收.

1.2 实验材料

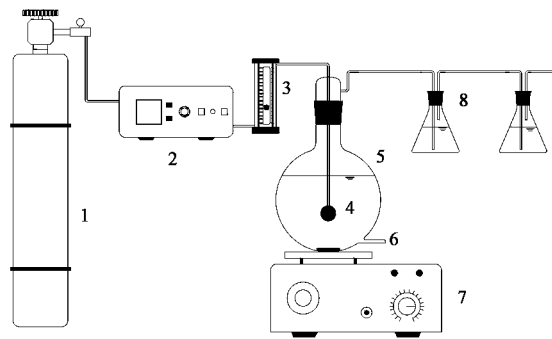
实验中所用溶液均用蒸馏水配制, 所用试剂均为分析纯. 具体实验条件: 反应溶液体积为 1 L, 草酸溶液的初始浓度为 90 mg/L, 臭氧投加量为 20 mg/min, 气体流速为 480 mL/min, 催化剂投加量为

收稿日期: 2006-06-08; 修订日期: 2006-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378028)

作者简介: 刘正乾(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理技术, E-mail: zhqliu1226@163.com

* 通讯联系人, E-mail: majun-hit@163.com



1. 氧气瓶; 2. 臭氧发生器; 3. 流量计; 4. 曝气头;
5. 反应器; 6. 取样口; 7. 磁力搅拌器; 8. 尾气吸收装置

图 1 实验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

100 mg/L, 实验温度控制在 $20.0^{\circ}\text{C} \pm 1.0^{\circ}\text{C}$.

催化剂载体石墨为微粉石墨 FS-1 型(青岛恒利得石墨制品厂), 粒径为 $1\text{ }\mu\text{m} \geq 60\%$.XRD(日本理学公司)分析表明微粉石墨结晶良好. XRF(Axios PW4400)分析表明微粉石墨的含碳量为 99.5% .

1.3 Pt/石墨催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 Pt/石墨催化剂. 根据活性组分的负载量将一定量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于溶剂中配成一定浓度的溶液, 使溶液能刚好被石墨载体吸收. 经过一定时间的浸渍、干燥和氢还原即制得 Pt/石墨催化剂. 其中氢还原过程在管式炉中进行, 还原气为按 90/10(体积比)的 N_2/H_2 混合气, 气体流速为 100 mL/min, 反应时间 3 h.

1.4 分析方法

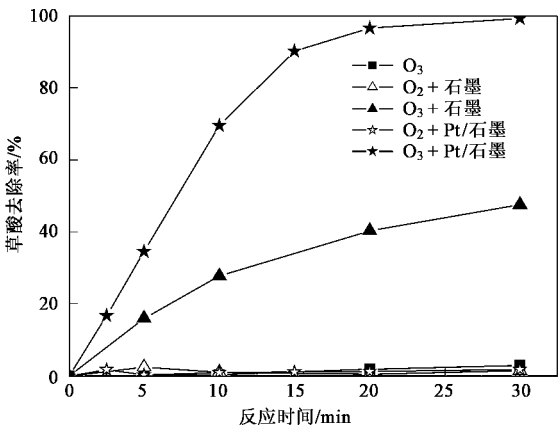
草酸浓度的分析采用带有 Waters 717 plus 自动进样器和 Waters 1525 HPLC 泵的高效液相色谱仪, 样品在 Waters 2487 双波长 UV 检测器的检测波长为 210 nm, 色谱柱为 Atlantis dC₁₈ ($5\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ mm} \times 4.6\text{ mm}$). 流动相为体积比 20/80 的乙腈/水(采用磷酸使溶液的 pH 保持在 2.5 左右), 流速为 1.0 mL/min, 柱温恒定在 30℃, 在此条件下草酸的保留时间为 3 min. 采用碘量法测定气相臭氧浓度.

2 结果与讨论

2.1 Pt/石墨催化臭氧降解草酸的效果

对单独臭氧氧化、石墨催化臭氧化和 Pt/石墨催化臭氧化去除草酸的效果进行了比较, 同时给出了以同样流速的氧气来替代臭氧得到的吸附实验结果, 如图 2 所示.

从吸附实验的结果可知, 在 30 min 的反应时间



Pt/石墨催化剂制备条件: 载体没有经过预处理, 溶剂为蒸馏水, 浸渍时间为 24 h, 活性组分负载量为 1.0%, 氢还原温度为 350℃

图 2 不同工艺条件下草酸降解效果的比较

Fig.2 Compared of degradation rate of oxalic acid by different processes

里石墨和 Pt/石墨催化剂对草酸的吸附量均少于 2.0% .与催化臭氧化结果相比, 催化剂的吸附对草酸去除率的贡献可忽略, 说明在本实验条件下, 草酸的去除主要是催化臭氧化的作用.

由图 2 可见, 与单独臭氧氧化相比, 石墨催化臭氧化和 Pt/石墨催化臭氧化均能大幅度提高草酸的降解效率, 而尤以后者为甚. 反应时间 30 min, 单独臭氧氧化对草酸的去除率仅为 3.0%, 石墨催化氧化则可去除 47.6% 的草酸, 而对 Pt/石墨催化臭氧化而言, 反应进行 20 min, 草酸的去除率即可达到了 96.5%, 反应进行 30 min, 草酸基本上完全去除. 由以上实验结果可知, 石墨本身对草酸降解具有一定的催化活性, 而 Pt 的负载可以进一步提高其催化活性.

一般说来, 单独臭氧氧化有机物有 2 个途径: ①臭氧分子同有机物的直接反应; ②臭氧在水中分解产生的自由基(主要是 $\cdot\text{OH}$) 同有机物的反应^[11] .有研究表明, 臭氧分子同草酸的反应很慢, 其反应速率常数 $K_{\text{O}_3} \leq 0.04\text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[12] .另一方面, 在 $\text{pH} < 3$ 时臭氧分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 非常少^[1] .而在本实验中, 反应初始溶液的 pH 值为 2.98, 可以认为臭氧分解产生自由基的几率很小. 因此, 在本实验条件下, 单独臭氧氧化很难去除溶液中的草酸.

石墨与活性炭具有相似的结构, 区别在于前者的结构长程有序, 而后者则为无定形^[13] .很多研究者都认为活性炭的催化臭氧化反应遵循 $\cdot\text{OH}$ 作用机理^[5,6] , Rivera 等的研究进一步表明活性炭的催化

活性主要来源于其石墨微晶中的电子及表面的碱性基团分解臭氧产生自由基^[14].因此石墨催化臭氧化可能与活性炭具有类似的反应机理.

根据 Legube 等^[10]提出的金属催化臭氧化反应机理,可以推测 Pt/石墨的催化反应机理,即:首先 O_3 氧化还原态的金属(Pt_{red})产生 $\cdot OH$,然后被氧化的金属(Pt_{ox})与吸附的有机酸(AH)发生单电子转移生成还原态的催化剂($Pt_{red}A\cdot$),接下来有机物自由基($A\cdot$)从催化剂表面脱附,被溶液中的 $\cdot OH$ 或 O_3 氧化.由于在金属的氧化还原过程中会产生 $\cdot OH$ 和 $A\cdot$ 等自由基,因而大大提高催化剂的活性.这可解释为什么金属 Pt 的负载使石墨的催化活性得以提高.

2.2 Pt/石墨催化剂制备条件对其催化活性的影响

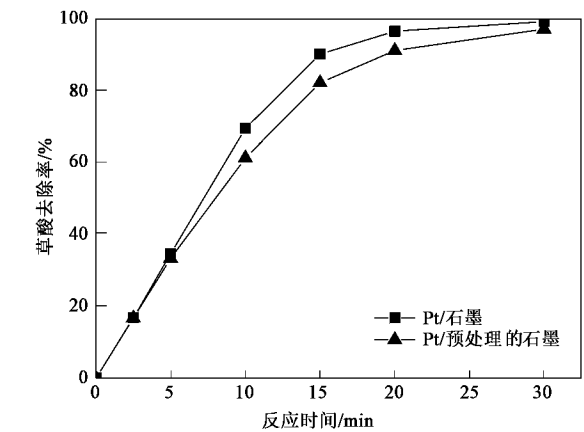
一般而言,对于等体积浸渍法制备催化剂,催化剂的活性主要取决于载体的预处理、浸渍活性组分的溶剂、浸渍时间、干燥温度和干燥时间、活性组分负载量和氢还原温度等几个因素.其中,干燥温度和干燥时间对催化剂活性的影响较小,在此没有加以考察,选择在 120℃ 条件下将浸渍好的催化剂干燥 24 h.本实验对石墨负载 Pt 催化剂的制备条件进行了比较详细地研究,对影响催化剂活性的几个主要因素,如催化剂载体的预处理、浸渍活性组分的溶剂、浸渍时间、活性组分负载量以及氢还原温度等,分别加以考察,研究各个因素对 Pt/石墨催化剂活性的影响,为石墨载体及贵金属催化剂在催化臭氧化中的研究与应用提供理论基础.

2.2.1 催化剂载体的预处理对 Pt/石墨催化活性的影响

对石墨载体进行预处理的目的是,为了使其表面生成更多的羧基等基团,活性组分更容易与载体结合^[8].本实验采用了 Gallezot 等^[8]所用的方法对石墨载体进行预处理.具体过程如下:在室温条件下将 20 g 的石墨放入 500 mL 的 $NaClO$ (活性氯 > 10%)溶液中搅拌 24 h,过滤后用 500 mL 1.0 mol/L 的 HCl 溶液清洗,再用蒸馏水洗涤直到洗脱液的 pH 达到中性为止,然后在 120℃ 干燥 24 h.对经预处理后的石墨和未经预处理的石墨分别负载 Pt 制成的催化剂进行了催化活性比较,结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出,石墨载体的预处理并没有提高 Pt/石墨催化剂的活性,甚至在反应进行了 5 min 之后还略有下降.由于载体的预处理使催化剂的制备过程复杂化,在预处理过程中会产生一些难闻的刺激性气味,因此在以后的催化剂制备过程中不再

对载体进行预处理,只将石墨载体在使用前用蒸馏水反复冲洗干净,在 120℃ 条件下烘干后使用.



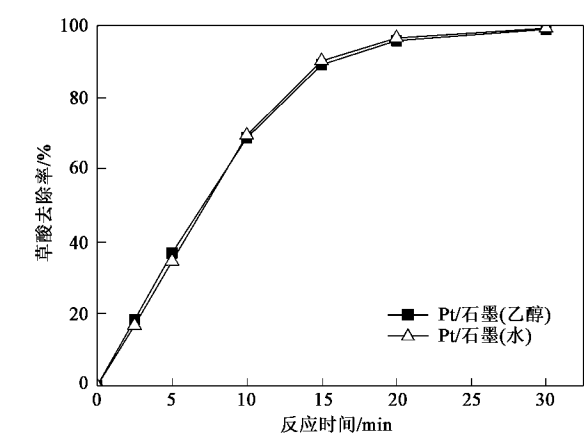
Pt/石墨催化剂制备条件:溶剂为蒸馏水,浸渍时间为 24 h,活性组分负载量为 1.0%,氢还原温度为 350℃

图 3 载体预处理对 Pt/石墨催化臭氧化草酸去除率的影响
Fig.3 Effect of support pretreatment of Pt/graphite catalyst on removal rate of oxalic acid

2.2.2 浸渍活性组分的溶剂对 Pt/石墨催化活性的影响

石墨负载贵金属催化剂的制备多采用浸渍法,一般选用蒸馏水为溶剂来溶解活性组分贵金属前驱物,但也有研究者采用无水乙醇作为溶剂来溶解贵金属前驱物^[15].在此分别采用上述 2 种溶剂,研究其对 Pt/石墨催化剂活性的影响,实验结果见图 4.

由图 4 可知,采用无水乙醇和水 2 种溶剂制备的 Pt/石墨催化剂,两者的催化活性几乎完全相同.因此在以后的实验中采用水作为溶剂溶解贵金属前



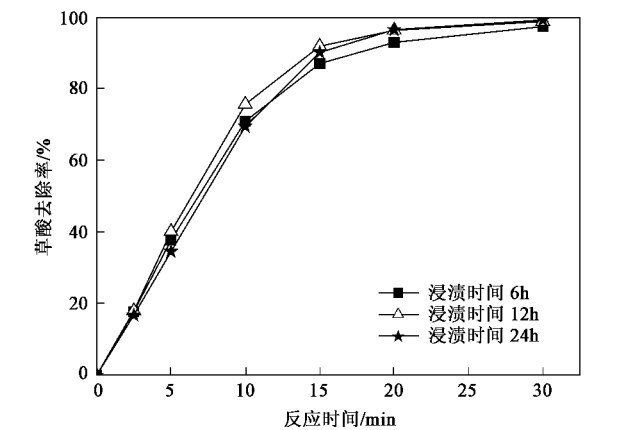
Pt/石墨催化剂制备条件:载体没有经过预处理,浸渍时间为 24 h,活性组分负载量为 1.0%,氢还原温度为 350℃

图 4 溶剂对 Pt/石墨催化臭氧化草酸去除率的影响
Fig.4 Effect of impregnant of Pt/graphite catalyst on removal rate of oxalic acid

驱物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)来制备 Pt/石墨催化剂.

2.2.2.3 浸渍时间对 Pt/石墨催化活性的影响

采用浸渍时间分别为 6 h、12 h 和 24 h,考察了活性组分在不同浸渍时间对 Pt/石墨催化剂活性的影响.从图 5 可知,浸渍时间对催化剂活性的影响较小.考虑到本实验采用的是等体积浸渍法,浸渍时间的延长并不能提高活性组分 Pt 的负载量,只会影响活性组分在载体上的分布^[16].理论上,适当地延长浸渍时间有利于活性组分在载体上的分布,因此本实验选择浸渍时间为 24 h.



Pt/石墨催化剂制备条件:载体没有经过预处理,溶剂为蒸馏水,活性组分负载量为 1.0%,氢还原温度为 350℃

图 5 浸渍时间对 Pt/石墨催化臭氧化草酸去除率的影响
Fig.5 Effect of impregnation time of Pt/graphite catalyst on removal rate of oxalic acid

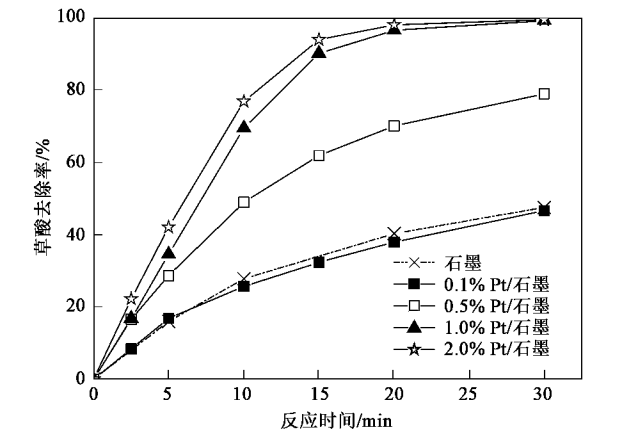
2.2.2.4 活性组分负载量对 Pt/石墨催化活性的影响

活性组分的负载量是影响催化剂活性的 1 个主要因素,本研究考察了不同活性组分负载量的 Pt/石墨催化剂对草酸的催化臭氧化降解效果.

图 6 显示了 Pt 负载量分别为 0.1%、0.5%、1.0%和 2.0%时,Pt/石墨催化剂催化臭氧化降解草酸的去除曲线.由图 6 可知,0.1% 负载量的 Pt/石墨催化臭氧化去除草酸的效果与单纯石墨载体的催化臭氧化去除草酸的效果几乎相同;随着 Pt 负载量的增加,草酸的去除率上升.反应进行到 30 min 时,0.1%、0.5%和 1.0%负载量的 Pt/石墨催化剂对草酸的去除率分别为 46.6%,79.0%和 99.3%.进一步增加活性组分 Pt 负载量到 2.0%时,Pt/石墨催化剂活性并没有明显提高.

在 Pt 负载量较低的情况下,Pt/石墨催化剂表面的金属活性位点较少,因而催化剂活性也比较低,此时负载量的适当增加可以提高催化剂表面活性点数

量,从而提高催化活性;但由于石墨载体表面能够与活性组分 Pt 结合的位点有限,当负载量提高到一定程度时,载体表面能与金属结合的位点达到饱和,再增加负载量只会导致活性组分的团聚,降低活性组分的分散度,难以继续提高催化剂的活性.由以上实验结果及分析,再考虑到活性组分贵金属 Pt 的价格因素,可以认为 Pt/石墨催化剂的活性组分 Pt 的负载量应该控制在 1.0%左右.



Pt/石墨催化剂制备条件:载体没有经过预处理,溶剂为蒸馏水,浸渍时间为 24 h,氢还原温度为 350℃

图 6 Pt 负载量对 Pt/石墨催化臭氧化草酸去除率的影响
Fig.6 Effect of Pt loaded amount of Pt/graphite catalyst on removal rate of oxalic acid

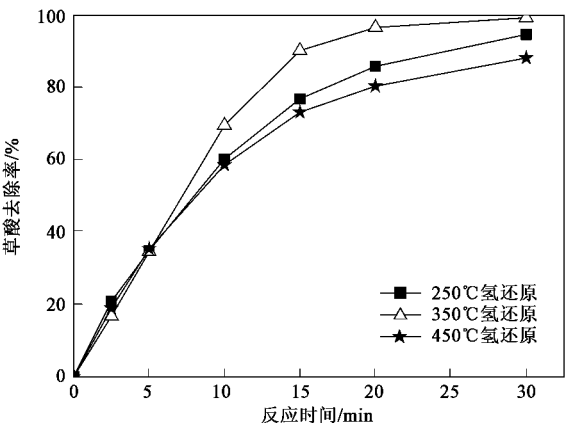
2.2.2.5 氢还原温度对 Pt/石墨催化活性的影响

催化剂的氢还原温度是影响催化剂的催化活性的另一个主要因素.氢还原温度为 250℃、350℃和 450℃制备的 Pt/石墨催化剂的催化臭氧化降解草酸的去除曲线见图 7.由图 7 可知,不同氢还原温度制备的 Pt/石墨催化剂,其催化活性大小顺序为:350℃氢还原 Pt/石墨 > 250℃氢还原 Pt/石墨 > 450℃氢还原 Pt/石墨.

Stakheev 等^[17]研究了石墨化碳负载 Pt 催化剂的氢还原过程,结果表明 Pt 在 120℃ ~ 150℃开始被还原,在 300℃ ~ 350℃还原过程结束.因此对于本实验来说,250℃氢还原不能将催化剂前驱物中的活性组分 Pt^{4+} 完全还原为 Pt^0 ,因而催化剂的活性不能达到最高;而 450℃氢还原虽然将 Pt^{4+} 完全还原成 Pt^0 ,但过高的热处理温度会导致催化剂的烧结,使活性组分在催化剂表面的分散度降低,从而降低了催化活性.根据本实验结果,认为 Pt/石墨催化剂的氢还原温度在 350℃左右较为适宜.

2.3 Pt/石墨催化剂重复使用的性能变化

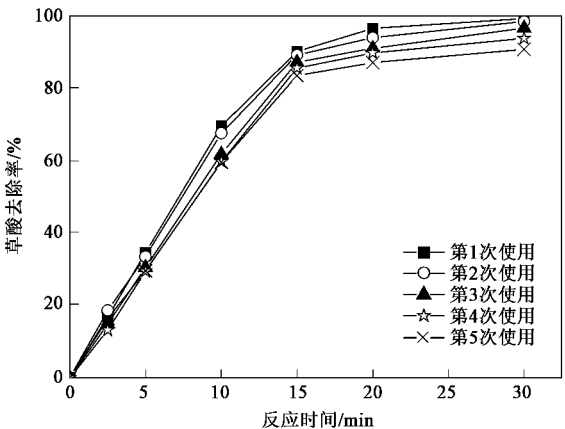
重复使用所制备的 Pt/石墨催化剂,以考察其使



Pt/石墨催化剂制备条件:载体没有经过预处理,溶剂为蒸馏水,浸渍时间为 24 h,活性组分负载量为 1.0%

图 7 氢还原温度对 Pt/石墨催化臭氧化草酸去除率的影响
Fig.7 Effect of reduction temperature of Pt/graphite catalyst on removal rate of oxalic acid

用稳定性.图 8 为不同使用次数的催化剂催化臭氧化去除草酸的实验结果.在相同的实验条件下,重复使用 5 次,催化剂仍保持相当高的催化活性,反应进行 30 min,草酸去除率超过 90%.从图 8 可以看出,与第 1 次使用时相比,催化剂在第 2 次使用时其活性基本不变;当使用次数超过 3 次后,催化剂的活性略有降低.



Pt/石墨催化剂制备条件:载体没有经过预处理,溶剂为蒸馏水,浸渍时间为 24 h,活性组分负载量为 1.0%,氢还原温度为 350℃

图 8 重复使用对 Pt/石墨催化臭氧化草酸去除率的影响
Fig.8 Effect of reuse of Pt/graphite catalyst on removal rate of oxalic acid

导致催化剂活性降低的可能原因有 2 个:①活性组分 Pt 在反应过程中发生了溶出;②石墨载体在反应过程中其组织结构发生了变化.Viñals 等^[18]对

Pt 等贵金属进行的回收实验表明,在 $\text{pH} < 1$ 和 Cl^- 及 SO_4^{2-} 等存在的情况下,高浓度的 O_3 与 Pt 粉末反应 3 h 仍无法使其发生溶出,可见 Pt 在 O_3 反应体系中比较稳定.对活性炭在 O_3 体系中的稳定性研究表明,在 O_3 浓度较低(0.2 mg/L)的条件下,反应时间长达 2 a,活性炭的性能基本上没有发生变化^[19];而在 O_3 浓度较高(10 mg/L)、 pH 约为 2.3 的条件下,反应进行 10 min,各种来源的活性炭均发生了明显的氧化溶出现象^[14].在本实验的酸性条件下,石墨与高浓度的 O_3 长时接触反应,可能会使其组织结构发生变化从而影响了 Pt/石墨催化剂的活性.关于 Pt/石墨催化剂重复使用多次后活性降低的原因分析,其物理结构变化和表面化学状态的变化分析及催化剂活化再生方法将在今后的工作中进行研究.

3 结论

(1) Pt/石墨催化剂具有很高的催化活性,在本实验条件下,反应时间 30 min, Pt/石墨催化剂催化臭氧化对草酸的去除率可达到 99.3%,而相同条件下,单独臭氧氧化草酸的去除率仅为 3.0%,石墨载体催化臭氧化草酸的去除率仅为 47.6%.

(2) 以溶液草酸的去除效率为催化剂的催化活性指标,对采用等体积浸渍法制备 Pt/石墨催化剂的工艺条件进行了优化.实验结果表明,石墨载体的预处理没有提高 Pt/石墨催化剂的活性. Pt/石墨催化剂的最佳制备条件为:以水为浸渍活性组分 H_2PtCl_6 的溶剂,浸渍时间为 24 h,活性组分 Pt 的负载量为 1.0%,氢还原温度为 350℃.所制备催化剂具有较好的稳定性,经重复使用 5 次,草酸去除率仍超过 90%.

参考文献:

[1] Kasprzyk-Hordern B, Ziótek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 639 ~ 669.
[2] Andreozzi R, Insola A, Caprio V, et al. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 138: 75 ~ 81.
[3] Gracia R, Cortés S, Sarasa J, et al. TiO_2 -catalysed ozonation of raw Ebro River water[J]. Water Research, 2000, 34(5): 1525 ~ 1532.
[4] Beltrón F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. heterogeneous catalytic ozonation [J]. Ind Eng Chem Res, 2003,

42: 3218 ~ 3224.

[5] Sánchez-Polo M, Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into •OH radicals: Influence of operational parameters[J]. Water Research, 2005, 39: 3189 ~ 3198.

[6] Beltrán F J, Rivas J, Alvarez P, *et al.* Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water in an activated carbon[J]. Ozone Sci Eng, 2002, 24: 227 ~ 237.

[7] Ma J, Sui M H, Zhang T, *et al.* Effect of pH on MnO_x/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. Water Research, 2005, 39: 779 ~ 786.

[8] Gallezot P, Chaumet S, Perrard A, *et al.* Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported Ruthenium catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1997, 168: 104 ~ 109.

[9] Masende Z P G, Kuster B F M, Ptasinski K J, *et al.* Kinetics of malonic acid degradation in aqueous phase over Pt/graphite catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 56: 189 ~ 199.

[10] Legube B, Leitner Na K V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53: 61 ~ 72.

[11] Hoigné J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions[J]. Water Research, 1976, 10: 377 ~ 386.

[12] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983, 17: 185 ~ 194.

[13] Chung D D L. Review graphite[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 1475 ~ 1489.

[14] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Ozonation of 1, 3, 6-naphthalenesulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39: 319 ~ 329.

[15] Guerrero-Ruiz A, Badenes P, Rodríguez-Ramos I. Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 173: 313 ~ 321.

[16] 潘履让. 固体催化剂的设计与制备[M]. 天津: 南开大学出版社, 1993. 171 ~ 181.

[17] Stakheev A Y, Tkachenko O P, Kapustin G I, *et al.* Study of the formation and stability of Pd and Pt metallic nanoparticles on carbon support[J]. Russian Chemical Bulletin, 2004, 53(3):528 ~ 537.

[18] Viñals J, Juan E, Ruiz M, *et al.* Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media[J]. Hydrometallurgy, 2006, 81: 142 ~ 151.

[19] Dussert B W, Kovic S L. Impact of drinking water preozonation on granular activated carbon quality and performance[J]. Ozone: Science and Engineering, 1997, 19: 1 ~ 11.