

常见有机物对催化臭氧化降解水中硝基苯的影响

赵雷¹, 马军^{1*}, 刘正乾¹, 孙志忠², 侯艳君^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要:考察了有机物甲醛、甲醇、甲酸和邻苯二甲酸二丁酯对单独臭氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化工艺去除水中硝基苯降解效果的影响规律. 单独臭氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化对硝基苯的去除率随着甲醛浓度的升高(0~12 mg·L⁻¹)分别降低了11.6%和9.6%; 2种工艺对硝基苯的去除率都随着甲醇浓度的增加(0~16 mg·L⁻¹)先增高再降低, 单独臭氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化分别在浓度为2 mg·L⁻¹和4 mg·L⁻¹时去除率达到最大值; 随着甲酸浓度的增加(0~8 mg·L⁻¹)去除率也都先增高再降低, 单独臭氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化分别在浓度为0.5 mg·L⁻¹和2 mg·L⁻¹时去除率达到最大值; 低浓度的甲醇和甲酸促进了硝基苯的降解, 高浓度的甲醇和甲酸抑制了硝基苯的降解. 单独臭氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化在邻苯二甲酸二丁酯浓度增加(0~10 mg·L⁻¹)的情况下对硝基苯的去除率分别降低了19.7%和18.6%.

关键词:催化臭氧化; 蜂窝陶瓷; 降解; 硝基苯; 甲醛; 甲醇; 甲酸; 邻苯二甲酸二丁酯

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1233-06

Effect of Organic Compounds on the Degradation of Nitrobenzene in Aqueous Solution by Catalytic Ozonation

ZHAO Lei¹, MA Jun¹, LIU Zheng-qian¹, SUN Zhi-zhong², HOU Yan-jun^{1,2}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. College of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: We investigated the effects of organic compounds on the processes of ozonation alone and ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution, including formaldehyde, methanol, formic acid and dibutyl phthalate. The results indicated that degradation rate of ozonation alone and ceramic honeycomb-catalyzed ozonation decreased by 11.6% and 9.6% with the increase of the concentration of formaldehyde (0-12 mg·L⁻¹). The degradation rates of the two processes both increased firstly and decreased subsequently with the increase of the concentration of methanol (0-16 mg·L⁻¹). The degradation rate of ozonation alone reached the climax at the concentration of methanol 2 mg·L⁻¹, and that of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation reached the culmination at the concentration of methanol 4 mg·L⁻¹ under the same experimental condition. With the increase of the concentration of formic acid (0-8 mg·L⁻¹), the degradation rates also increased firstly and decreased subsequently, and those of ozonation alone and ceramic honeycomb-catalyzed ozonation reached the vertex, respectively, at the concentration of methanol 0.5 mg·L⁻¹ and 2 mg·L⁻¹. At the lower concentration, methanol and formic acid could accelerate the degradation of nitrobenzene, however, the reaction was retarded at higher concentrations of methanol and formic acid. The degradation rates of ozonation alone and ozonation/ceramic honeycomb both declined by 19.7% and 18.6% with the increase of the concentration of dibutyl phthalate (0-10 mg·L⁻¹).

Key words: catalytic ozonation; ceramic honeycomb; degradation; nitrobenzene; formaldehyde; methanol; formic acid; dibutyl phthalate

大量工业废水及生活污水未经处理或只经简单处理便向天然水体持续排放, 以及不合理地使用化肥、农药等农用化学物质对地表水造成的非点源污染, 均导致水污染不断加剧, 水源水质不断下降, 水环境污染已成为当今世界范围内与水资源短缺并存的问题. 特别是人工合成的有机化合物已经成为导致地表水源水质恶化的主要污染物质, 对人体健康和环境构成了严重威胁^[1]. 常规水处理工艺已经很难应对目前我国饮用水源受到严重有机污染的状况和满足不断提高的饮用水水质标准. 为了对受有机物污染的水源水进行安全有效处理, 保证饮用水水质, 必须建立与之相适应的新型饮用水除污染工艺系统.

臭氧化(Ozonation)是水处理中应用十分广泛的一种化学氧化法^[2,3]. 早期臭氧是作为饮用水的消毒剂, 杀灭水中细菌, 随后臭氧又被用于氧化水中的铁、锰, 除藻和嗅味, 强化混凝效果. 近期臭氧的应用主要是控制氯消毒副产物(THMs)和提高水中有机物的可生化性. 但是随着臭氧在水处理中应用的普及和研究的深入, 以及水源水中高稳定性有机物种类和浓度不断增加, 传统臭氧水处理工艺暴露出许多新问题, 如矿化程度低^[4]、成本较高等. 此外, 还会

收稿日期: 2007-05-14; 修订日期: 2007-08-03

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, E-mail: zhaolei999999@126.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

生成醇、醛和酸类的中间产物,所以作为高级氧化技术(advanced oxidation processes)之一的非均相催化臭氧氧化工艺得到了普遍重视.

本实验考察了水中常见的有机副产物甲醛、甲醇和甲酸,以及内分泌干扰物邻苯二甲酸二丁酯对单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化工艺去除水中硝基苯降解效果的影响规律.

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.蜂窝陶瓷催化剂外型为圆柱体,直径为 50 mm,长为 50 mm,孔密度为 62 孔/cm²,壁厚 0.4 mm,在使用前蜂窝陶瓷用蒸馏水冲洗,然后在 80℃干燥备用.实验采用蒸馏水配制原水,硝基苯为重蒸处理的分析纯试剂(北京化工厂),纯度 99.80%,采用 GC-14C 气相色谱仪(日本岛津制作所)测定硝基苯的含量.

实验用甲醇(天津市康科德科技有限公司)为色谱纯,其他如甲醛(天津市泰兴试剂厂)、甲酸(天津市博迪化工有限公司)和邻苯二甲酸二丁酯(天津市博迪化工有限公司)等均为分析纯试剂.

实验所用的容量玻璃仪器均用铬酸洗液浸泡,然后再用蒸馏水依次洗涤.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.

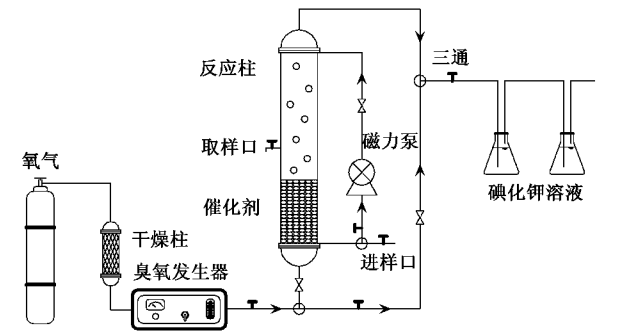


图 1 催化臭氧氧化实验工艺流程
Fig.1 Diagram of experimental apparatus

接触反应器由不锈钢制成,直径 50 mm,高 1 850 mm,有效容积 3 L.实验前先用蒸馏水冲洗反应器,再用臭氧预处理 4 min 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.进行催化臭氧氧化实验时,拆下反应器下部,装入蜂窝陶

瓷催化剂.用 SHB-95 型磁力驱动泵(郑州杜甫仪器厂)将已配好的初始浓度为 50 μg·L⁻¹的硝基苯原水 3L 通入反应器中,原水中按所需浓度添加有机物.实验采用一次性投加臭氧工艺,臭氧经过反应器底部的多孔钛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,臭氧投加量约为 1.0 mg·L⁻¹,臭氧尾气由 KI 溶液(郑州市化工试剂三厂)进行吸收.每组实验反应时间 10 min,取样前在样品瓶中滴入浓度为 0.025 mol·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.实验使用 DC-3005 型低温恒温槽(宁波市海曙天恒仪器厂)控制反应温度为 20℃±1℃.

2 结果与讨论

前期实验表明,在反应温度 20℃±1℃,臭氧投加量 1.0 mg·L⁻¹,原水硝基苯的浓度 50 μg/L 的条件下,10 min 内单独臭氧氧化对硝基苯的去除率为 40.3%,臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化工艺对硝基苯的去除率为 55.7%,而蜂窝陶瓷对硝基苯的吸附去除率仅为 1.9%,即催化剂吸附对臭氧氧化工艺的贡献很小.

2.1 甲醛对硝基苯降解效率的影响

水处理中臭氧氧化副产物分为有机和无机副产物 2 大类,其中有机副产物以醛类为代表,而醛类的代表产物是甲醛,它是致癌和具有遗传毒性的有机物,生物体摄入后会产生肺癌等.其污染主要来源于有机合成、化工、合成纤维、染料、木材加工及制漆等行业排放的废水.含甲醛的废水排入水体后,能消耗水中的溶解氧,影响水体的自净能力,各国饮用水水质标准更严格地限定了甲醛的浓度^[5],所以研究甲醛对催化臭氧氧化的影响具有十分重要的意义.实验比较了不同浓度的甲醛对单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化工艺去除水中硝基苯降解效果的影响,结果如图 2 所示.

由图 2 可见,当甲醛的浓度从 0 mg·L⁻¹增加到 12 mg·L⁻¹时,单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化对硝基苯的去除率分别降低了 11.6% 和 9.6%,即添加甲醛造成了硝基苯降解效果的下降.

有报道称甲醛与臭氧反应的速率常数为(0.1±0.03) L·(mol·s)⁻¹^[6],与羟基自由基的反应速率常数为 1.0×10⁹ L·(mol·s)⁻¹^[7].而硝基苯与臭氧的反应速率常数为(0.09±0.02) L·(mol·s)⁻¹^[6],与羟基自由基的反应速率常数为 2.2×10⁸ L·(mol·s)⁻¹^[8].结果表明,在单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化

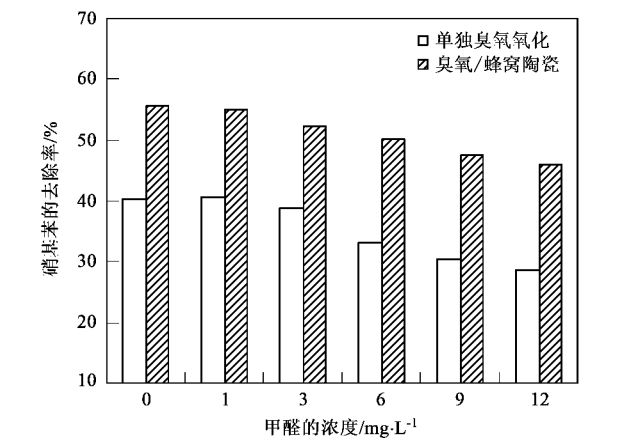


图 2 不同浓度的甲醛对硝基苯降解效率的影响

Fig.2 Effect of the different concentration of formaldehyde on the degradation efficiency of nitrobenzene

对硝基苯的降解反应过程中, 甲醛作为较强的·OH的捕获剂与硝基苯竞争参与·OH氧化反应, 消耗体系中引发的·OH, 阻碍了·OH与硝基苯的反应, 导致硝基苯去除率降低. 在本实验条件下, 单独臭氧氧化对硝基苯的降解主要来源于臭氧自分解产生的高活性·OH, 而蜂窝陶瓷催化剂则加快了·OH的引发, 加速了硝基苯的降解^[9].

2.2 甲醇对硝基苯降解效率的影响

实验考察了甲醇在单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化工艺中, 对水中硝基苯降解效果的影响规律, 结果如图 3 所示.

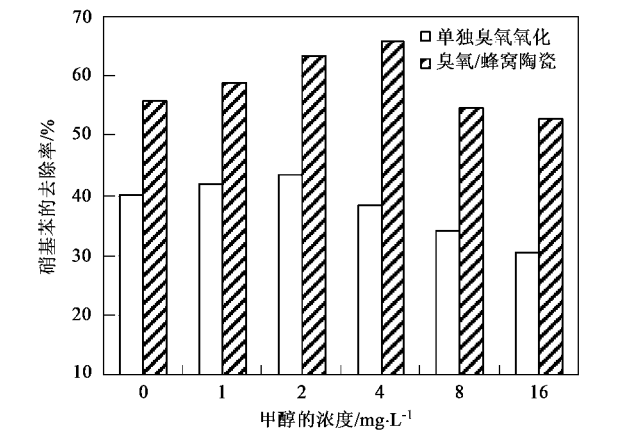


图 3 不同浓度的甲醇对硝基苯降解效率的影响

Fig.3 Effect of the different concentration of methanol on the degradation efficiency of nitrobenzene

图 3 显示, 当甲醇浓度从 0 mg·L⁻¹ 增加到 16 mg·L⁻¹ 时, 单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化 2 种工艺对硝基苯的降解效率都经历了先升高后降低的

过程. 单独臭氧氧化在甲醇浓度为 2 mg·L⁻¹ 时对硝基苯的降解达到最大值, 而蜂窝陶瓷催化臭氧化在甲醇浓度为 4 mg·L⁻¹ 对硝基苯的降解达到最大值. 单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化在甲醇浓度为 16 mg·L⁻¹ 时比不添加时各降低了 9.9% 和 3.0%.

研究表明在本实验条件下, 单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化对硝基苯的降解过程中有明显的·OH 生成^[10], 而且甲醇与臭氧反应的速率常数为 0.024 L·(mol·s)⁻¹^[6], 与羟基自由基的反应速率常数为 4.2 × 10⁸ L·(mol·s)⁻¹^[11], 该实验结果也可以证实上述 2 个反应体系中硝基苯的降解遵循·OH 氧化机理. 与此同时, 硝基苯降解效率先升后降的现象也预示着甲醇的影响较为复杂.

对于单独臭氧氧化而言, 甲醇浓度在 2 mg·L⁻¹ 以下时甲醇作为·OH 的引发剂和促进剂, 可以加速硝基苯的降解, 在此浓度以上时则表现为·OH 的抑制剂和终止剂, 阻抑硝基苯的去除. 这是因为作为一元醇, 甲醇和腐殖质中的伯醇类物质具有相同的效能. 甲醇中的醇羟基是可参与臭氧分解链式反应的活性官能团, 它既可以与臭氧分子直接作用, 又可以充当臭氧分解链式反应的引发剂、促进剂和终止剂. 对于低浓度甲醇的正向协同作用, 普遍认为是该条件下甲醇可以引发·OH 的产生, 从而促进有机物的氧化去除; 而高浓度的甲醇一方面引发、促进臭氧分解^[12], 瞬间产生·OH, 同时又导致·OH 之间迅速反应而猝灭, 消耗了水中能与硝基苯反应的·OH, 降低了·OH 的有效浓度, 导致去除率下降; 另一方面, 甲醇与硝基苯竞争捕获·OH 的能力较强, 使硝基苯的氧化降解受到抑制.

在蜂窝陶瓷催化臭氧化这样的气-液-固三相体系中加入甲醇, 除了上述的原因之外, 还涉及到非均相催化剂的表面问题. 相同实验条件下, 硝基苯降解达到最大值时甲醇的浓度比单独臭氧氧化的均相体系要高 2 mg·L⁻¹, 说明催化剂的非均相表面具有一定效应. 该作用明显增强了臭氧氧化体系抵抗甲醇影响的负面抑制作用, 但随着甲醇浓度的进一步提高, 这种效应超越了饱和状态, 表现出一定的排斥作用, 对硝基苯的降解产生负面影响.

因此, 在单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化体系中, 像甲醇这样的中间产物的最佳浓度理应成为关注的焦点问题, 因为它将决定预氧化的程度, 影响反应进程, 文献中与此相关的内容鲜见报道.

2.3 甲酸对硝基苯降解效率的影响

不同浓度的甲酸对硝基苯降解效率的影响结果

见图 4.

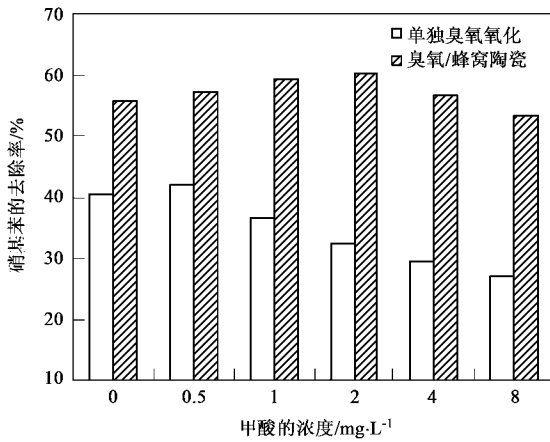


图 4 不同浓度的甲酸对硝基苯降解效率的影响

Fig.4 Effect of the different concentration of formic acid on the degradation efficiency of nitrobenzene

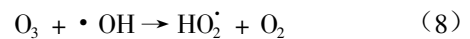
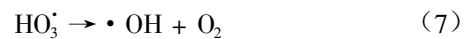
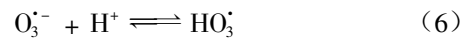
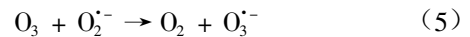
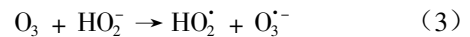
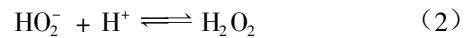
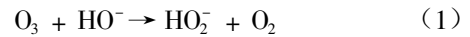
如图 4 所示,当甲酸浓度从 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化对硝基苯的去除率也都先增高再降低,这种规律与甲醇的影响趋势相类似.单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化对硝基苯的去除率分别在甲酸浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大值.甲酸浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时分别比未添加条件下各降低了 13.2% 和 2.3%,即 2 种工艺对硝基苯去除率的总趋势在降低.

文献[11, 13, 14]表明,甲酸与臭氧反应的速率常数为 $(5 \pm 5) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,与羟基自由基的反应速率常数为 $1.3 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.因此,在以 $\cdot\text{OH}$ 氧化为主要历程的单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化体系中,上述实验现象也具有合理性.与甲醇相同,低浓度的甲酸是水体中臭氧分解链反应的典型引发剂和促进剂,既可以促进臭氧分子生成超氧阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$),又可与 $\cdot\text{OH}$ 反应重新生成超氧阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$),而且超氧阴离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)能以很快的反应速度与另一臭氧分子发生反应,促使臭氧分子不断在水中分解生成 $\cdot\text{OH}$,带动整个自由基链反应的进行,即它的存在实现了自由基链增殖反应^[15, 16],从而强化了硝基苯的去除效果.当甲酸浓度增加时,体系中原有的相互协同促进反应的平衡状态被打破了,所表现出来的对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获效应要大于其引发和促进效能,竞争机制占明显优势.此时,甲酸又作为超强的 $\cdot\text{OH}$ 的抑制剂,在水中能够优先与 $\cdot\text{OH}$ 以很快的速度发生反应,消耗体系中的 $\cdot\text{OH}$,生成了具有高度选择性和惰性的中间产物,而这些产物不能重新生成新的自由基促进链反应,即终止了自由基链增殖反应,因而

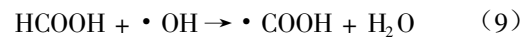
削弱了 $\cdot\text{OH}$ 与硝基苯的反应,导致硝基苯的去除率降低.

蜂窝陶瓷催化臭氧氧化对硝基苯的去除率达到最大值时甲酸的浓度($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)是相同实验条件下单独臭氧氧化($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的 4 倍,而蜂窝陶瓷催化臭氧氧化对硝基苯的去除率达到最大值时甲醇的浓度($4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)却只有相同实验条件下单独臭氧氧化($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的 2 倍,相比之下,蜂窝陶瓷催化剂进一步增加了臭氧氧化体系抵抗有机物污染的浓度范围,这可能和体系中甲酸与 $\cdot\text{OH}$ 的反应有关.

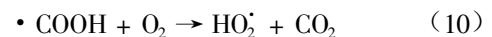
臭氧在水中分解生成 $\cdot\text{OH}$ 的反应如下^[17]:



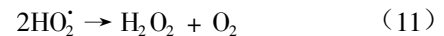
与此同时,水体中的甲酸会与 $\cdot\text{OH}$ 发生如下反应^[18]:



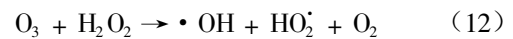
一方面, $\cdot\text{COOH}$ 会与上述(1)、(7)和(8)中生成的 O_2 发生如下反应^[18]:



而 $\text{HO}_2^{\cdot}$ 可以按照反应(4)~(8)生成 $\cdot\text{OH}$,也可以发生如下反应^[18, 19]:



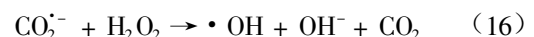
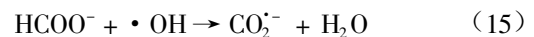
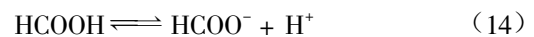
H_2O_2 在水中会与 O_3 发生如下反应^[20]:



另一方面, $\cdot\text{COOH}$ 会与体系中的 H_2O_2 发生如下反应^[18]:



此外,体系中还存在如下的 $\cdot\text{OH}$ 引发反应^[18, 21]:



于是,经过上述这些复杂的多级反应,产生了 $\cdot\text{OH}$ 的增殖效应.图 4 表明,蜂窝陶瓷催化臭氧氧化体系比单独臭氧氧化具有更强的增殖效应.

2.4 邻苯二甲酸二丁酯对硝基苯降解效率的影响

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)是环境内分泌干扰物

质,对动物及人类的生殖系统具有毒性作用,国内外均将其定为源水和饮用水中的优先控制污染物,并且由于其使用广泛在我国多数流域的水源水中均有检出^[22~24].本研究考察了不同浓度的邻苯二甲酸二丁酯对单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中硝基苯的影响,结果如图5所示.

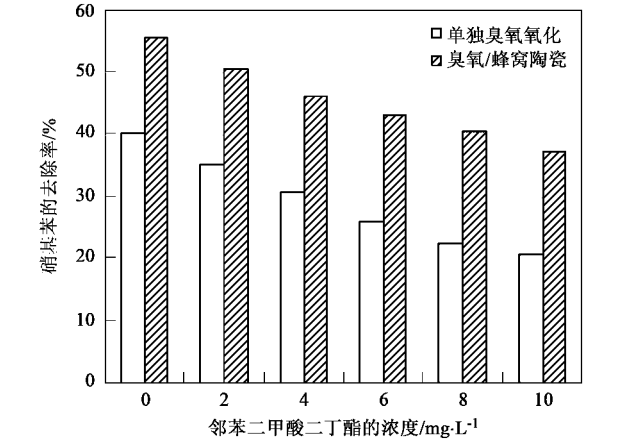


图5 不同浓度的邻苯二甲酸二丁酯对硝基苯降解效率的影响
Fig.5 Effect of the different concentration of dibutyl phthalate on the degradation efficiency of nitrobenzene

图5结果表明,当邻苯二甲酸二丁酯的浓度从0 mg·L⁻¹增加到10 mg·L⁻¹时,单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化对硝基苯的去除率分别降低了19.7%和18.6%,且浓度越高硝基苯的去除率降低的幅度就越大.

邻苯二甲酸二丁酯在自然环境中非常稳定,水解半衰期约为20 a.高级氧化技术去除水体中邻苯二甲酸二丁酯的研究不多,其中涉及臭氧氧化工艺的报道更少,通常认为反应遵循·OH氧化机理^[22,25,26].由图5可见,实验结果与甲醛的影响相似,邻苯二甲酸二丁酯作为·OH的捕获剂,会与硝基苯竞争参与·OH氧化反应,造成硝基苯去除率的降低.关于邻苯二甲酸二丁酯自身在单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化2个体系中的降解情况将在今后实验中作进一步探讨.

3 结论

(1)体系中不同浓度(0~12 mg·L⁻¹)的甲醛使得单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化对硝基苯的去除率下降.

(2)甲醇浓度(0~16 mg·L⁻¹)变化条件下,单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化工艺对硝基苯的去除率都先升高后降低.

(3)不同浓度(0~8 mg·L⁻¹)的甲酸条件下,单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化对硝基苯的去除率也都先增高再降低.

(4)邻苯二甲酸二丁酯的浓度(0~10 mg·L⁻¹)变化时,单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化对硝基苯的去除率均降低.

参考文献:

[1] 王占生. 非危言耸听,应见微知著[J]. 给水排水, 1998, 24(6):1.

[2] Langlais B, Reckhow D A, Brink D R. Ozone in water treatment: application and engineering [M]. Michigan: Awwa Research Foundation and Lewis Publishers, 1991. 4-8.

[3] Rice R G, Netzer A. Handbook of ozone technology and application [M]. Ann Arbor Science Publishers, 1982. 6-12.

[4] Glaze W H. Drinking. Water treatment with ozone [J]. Environ Sci Technol, 1987, 21(3):224-229.

[5] 申石泉,叶恒朋,陆少鸣,等. 给水深度处理中臭氧副产物的产生及控制[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6):187-189.

[6] 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.

[7] Acero J L, Stefan H, Torsten C. MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: efficiency of the processes and bromate formation [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35:4252-4259.

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

[9] 孙志忠,赵雷,马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中微量硝基苯[J]. 环境科学, 2005, 26(6):84-88.

[10] 赵雷,马军,孙志忠,等. 蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中痕量硝基苯的机理研究[J]. 环境科学, 2007, 28(2):335-341.

[11] 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, 17:513-517.

[12] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: influence of humic substances [J]. Water Research, 1999, 33:785-793.

[13] 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(2):185-194.

[14] Legube B, Karpel V L N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catal Today, 1999, 53:61-72.

[15] Camel V, Bermond A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment [J]. Water Research, 1998, 32: 3208-3222.

[16] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. Water Research, 2003, 37:1469-1487.

- [17] Roberto A, Vincenzo C, Amedeo I, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. Catalysis Today, 1999, **53**: 51-59.
- [18] Karpel V L N, Dore M. Hydroxyl radical induced decomposition of aliphatic acids in oxygenated and deoxygenated aqueous solutions [J]. J Photochem Photobiol A, 1996, **99**: 137-143.
- [19] Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, **46**: 639-669.
- [20] Joon W K, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl *tert*-Butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone[J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 3194-3199.
- [21] Wang S, Shiraishi F, Nakano K. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, **87**: 261-271.
- [22] 李来胜,陈乐,祝万鹏,等.CB-TiO₂ 薄膜光催化臭氧氧化邻苯二甲酸二丁酯研究[J].高技术通讯,2005, **15**(8): 55-60.
- [23] 刘军,王珂,贾瑞宝,等.臭氧-活性炭工艺对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除[J].环境科学,2003, **24**(4): 77-80.
- [24] 田怀军.某市饮用水源水、出厂水中有机污染物 GC/ MS 定性分析[J].现代预防医学,1999, **26**(2): 133-136.
- [25] 郑和辉,赵立文,陶晶.水中邻苯二甲酸二丁酯的光催化降解[J].中国卫生检验杂志,2005, **15**(10): 1158-1160.
- [26] 李海燕,曲久辉.饮用水中 DBP 的臭氧氧化效能与影响因素[J].环境化学,2004, **23**(3): 278-282.