

O_3/H_2O_2 与 O_3/Mn 氧化工艺去除水中难降解有机污染物的对比研究

石枫华, 马军

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, E-mail: majun_hit@sina.com)

摘要:以硝基苯为代表性有机污染物, 对比研究了 O_3/H_2O_2 与 O_3/Mn 氧化工艺去除水中难降解有机污染物的效能与机理。结果表明, 2 种催化氧化工艺均可以提高不易被单独臭氧氧化的硝基苯的去除效果, 并且催化剂 H_2O_2 和 $Mn(II)$ 存在着最佳投量。从已知的 O_3/H_2O_2 工艺反应机理, 并根据硝基苯的化学性质和水中剩余臭氧动态监测结果推断, O_3/Mn 降解硝基苯可能同样遵循自由基反应机理。向反应系统中投加 H_2O_2 和 $Mn(II)$ 还提高了臭氧的传质效果和有效利用率。对 2 种催化氧化工艺的特点和在实际水处理中应用进行了分析和探讨。

关键词: 臭氧; H_2O_2 ; $Mn(II)$; 催化氧化; 羟基自由基; 难降解有机污染物; 饮用水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0072-06

Comparative Study on O_3/H_2O_2 and O_3/Mn Processes for Removal of Refractory Organics in Water

SHI Feng-hua, MA Jun

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China E-mail: majun_hit@sina.com)

Abstract: A comparative study of O_3/H_2O_2 and O_3/Mn was made to evaluate their respective effectiveness and mechanism for removal of refractory organics from water with nitrobenzene as the model pollutant. It was found that both processes enhanced the degradation of nitrobenzene that can be hardly degraded by ozonation and had respective optimum dosage of H_2O_2 and $Mn(II)$ under the experimental conditions. By comparing the mechanism of O_3/H_2O_2 process and considering the chemical character of nitrobenzene and variation of residual aqueous ozone, it is speculated that the degradation of nitrobenzene by O_3/Mn might follow a radical pathway. As shown by the experimental result, the addition of H_2O_2 and $Mn(II)$ both improved the mass transfer efficiency of ozone and thus more ozone was consumed for degradation of nitrobenzene, which is also an indication of the radical type reaction mechanism. The characteristic of O_3/H_2O_2 and O_3/Mn processes and their application in the drinking water treatment were finally discussed.

Key words: ozone; H_2O_2 ; $Mn(II)$; catalytic ozonation; hydroxyl radicals; refractory organics; drinking water

目前, 如何有效地去除饮用水中的微量有机污染物已成为给水处理所面临的主要问题, 特别是水源水中的一些人工合成有机化合物由于化学结构十分稳定, 更难于被常规的处理工艺去除。臭氧催化氧化是主要利用氧化能力极强且与绝大多数有机化合物都可以快速反应的自由基(主要为 $OH\cdot$) 来氧化分解水中有机污染物的新型化学氧化法。与传统化学氧化法相比(如臭氧化), 臭氧催化氧化可以更有效地去除水中一些难降解的人工合成有机化合物, 如农药等^[1], 因而该技术在饮用水除有机微污染方面显示出巨大的应用潜力, 关键在于研发高效经济的臭氧催化氧化方法。

利用 H_2O_2 引发臭氧分解产生自由基是一种比较成熟的臭氧催化氧化工艺, 在国外已成功地应用于大规模饮用水处理中。而以金属离子及金属氧化物作为催化剂, 强化臭氧化分解有机污染物则是近

来研究的热点^[2~4]。研究结果表明, 在金属离子中锰离子的催化效能较高, 可以强化臭氧氧化分解水中的单项有机污染物和提高 TOC 的去除率^[5,6], 但目前对于它的催化氧化机理还有待进一步考察。本文选取我国饮用水中优先控制的有机污染物——硝基苯作为代表性有机污染物, 对比考察了 O_3/H_2O_2 和 O_3/Mn 催化氧化工艺对硝基苯的去除效能与机理, 探讨了 2 种催化氧化工艺在实际水处理中应用的工艺特点。

1 试验部分

1.1 试验材料

收稿日期: 2003-02-28; 修订日期: 2003-04-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59825106); 黑龙江省自然科学基金资助项目

作者简介: 石枫华(1974~), 男, 博士研究生, 研究方向为饮用水高级处理技术。

所有试剂均为分析纯.在强磁力搅拌下使硝基苯溶于蒸馏水中配成浓度约为 1.202 g/L 的储备液,并于 4℃ 下保存待用.每次试验前,将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中配成 Mn(II) 浓度为 0.1 mol/L 的母液;将 H_2O_2 (30%) 用蒸馏水逐步稀释成 1 g/L 的母液.试验中,根据用量将 2 种催化剂母液进一步稀释后使用.

1.2 试验仪器与过程

臭氧催化氧化反应器为不锈钢反应柱(柱高 1.7 m,内径 6 cm).臭氧发生器为 XFZ-5 型(清华大学制造).反应器底部采用微孔钛板布气,使臭氧气体形成微小气泡进入反应器中.使用蠕动泵(东北电力学院制造)投加 H_2O_2 和 Mn(II) 溶液.试验开始前调整臭氧发生器,测定它的单位产量.试验中以臭氧发生器开启的时间控制臭氧投量.前期试验结果证实,将总量一定的臭氧和催化剂在处理过程中分多次投加比在反应前一次性投加对有机污染物的处理效果好,因此本研究中采用多次投加方式.具体方法为每隔 5 min 将 1/5 总量的臭氧气体和 1/5 总量的催化剂同步投入反应器中.待处理的硝基苯水样体积为 3 L,硝基苯的初始浓度为 2 mg/L.水样的 pH 值在处理前后经 pH 计(PHS-3C,上海雷磁仪表厂)准确测定后均在 6.8~7.1 的中性范围内,符合试验预定的要求,所以未加缓冲溶液调节以减少缓冲溶液中的成分对氧化反应可能带来的干扰.臭氧催化氧化反应在室温(20℃±3℃)下进行,处理时间为 25 min.每隔 5 min 取 1 次样,取样后用少量 0.025 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止水中的氧化反应.

1.3 分析方法

气相中臭氧采用碘量法测定.溶液中剩余臭氧浓度由 Dulcometer DI C (Promient,德国)臭氧在线检测仪进行动态监测.臭氧反应量计算公式为:

O_3 反应量 = O_3 总投量 - 尾气中 O_3 量 - 水中剩余 O_3 量

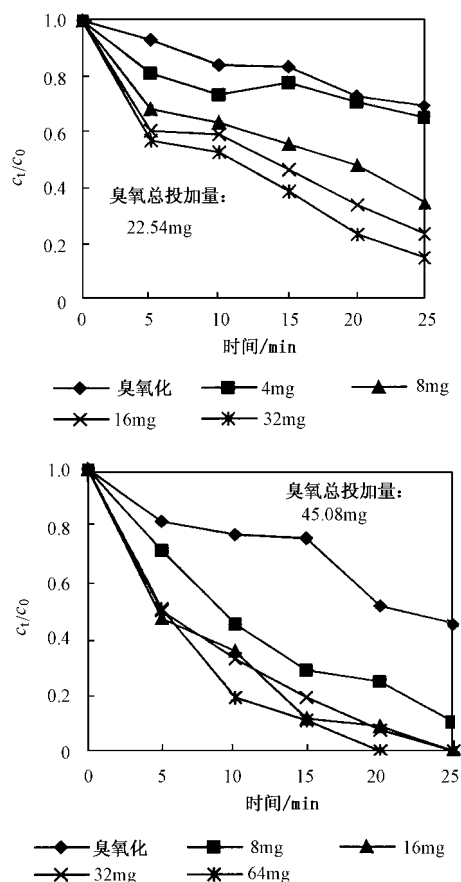
硝基苯测定采用高压液相色谱仪(美国 PE 公司), C_{18} 反相色谱柱,二极管阵列(PE-235C)检测器,流动相为甲醇/水(70:30),流量为 1 mL/min,测试波长 250 nm,采用外标法定量.溶液中 H_2O_2 浓度采用钴比色法^[7]. H_2O_2 反应量的计算公式为:

H_2O_2 反应量 = H_2O_2 总投量 - 水中剩余 H_2O_2 量

2 试验结果与分析

2.1 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 与 O_3/Mn 氧化工艺对硝基苯的去除效果

图 1 为 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺对硝基苯的去除效果.从图 1 中可以看出,在相同处理条件下,投加 H_2O_2 显著提高了不易被臭氧氧化降解的硝基苯的去除效率.催化剂 H_2O_2 投量是根据不同的 H_2O_2 与臭氧摩尔比而确定的,试验中采用的摩尔比分别为 0.25, 0.5, 1.0, 2.0.从处理效果看,在臭氧的总投加量较



(硝基苯初始浓度:2.0 mg/L; pH=6.8~7.0)

图 1 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺中不同 H_2O_2 投量下硝基苯的降解速率

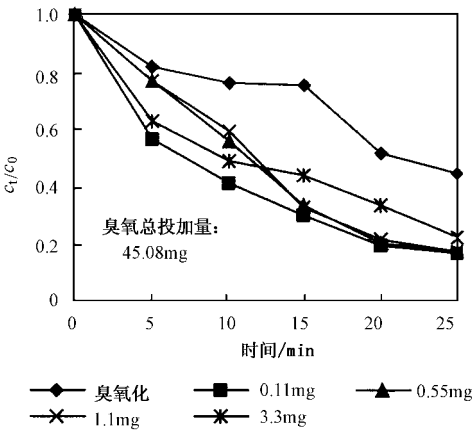
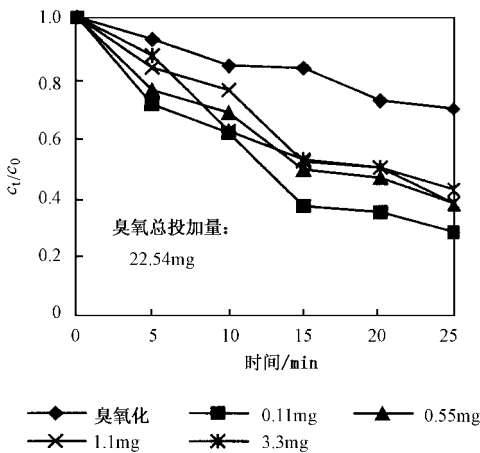
Fig. 1 Degradation rates of nitrobenzene at different H_2O_2 dosages in $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

低时(22.54 mg),随着催化剂 H_2O_2 投量增加,硝基苯的氧化速度随之加快;在增大臭氧投量后(45.08 mg),硝基苯的氧化速度较臭氧投量低时进一步提高,但当催化剂 H_2O_2 的投量增加到 16 mg (H_2O_2 与臭氧的摩尔比为 0.5)时,继续增加 H_2O_2 投量硝基苯的氧化速度并未随之显著提高.上述试验现象表明,采用 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺去除水中有机物时,催化剂 H_2O_2 的投量存在着最佳值,即通常所称的 H_2O_2 与臭氧的最优摩尔比(The optimal molar ratio).从理论上推算,由于在 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 系统中产生 $\text{OH}\cdot$ 的总反应方程式为:



因此,该最优摩尔比值应为 0.5.但在不同的试验研究和实际水处理中,由于水质成分复杂,运行条件不同,一些研究者也报道了其它最优摩尔比,范围在 0.5 至 1.4 之间.

图 2 为 O_3/Mn 工艺对硝基苯的去除效果.从图 2 可以看出,向反应系统中投加 $\text{Mn}(\text{II})$ 与投加 H_2O_2 具有类似的效能,即提高了不易被单独臭氧化降解的硝基苯的去除效率.对比几种 $\text{Mn}(\text{II})$ 投量下硝基苯的去除效果发现,硝基苯的去除效果并非随着 $\text{Mn}(\text{II})$ 投量的增加而提高,相反在较低投加量下(0.11 mg, 0.55 mg) 的去除效果更好.这说明采用 O_3/Mn 工艺去除水中有机物时,催化剂 $\text{Mn}(\text{II})$ 的投量亦存在着最优值,少量 $\text{Mn}(\text{II})$ 即可产生催化效能.但鉴于在 O_3/Mn 工艺中 O_3 与 $\text{Mn}(\text{II})$ 反应的复杂性,理论上 $\text{Mn}(\text{II})$ 投量的最佳值目前还未有报道.



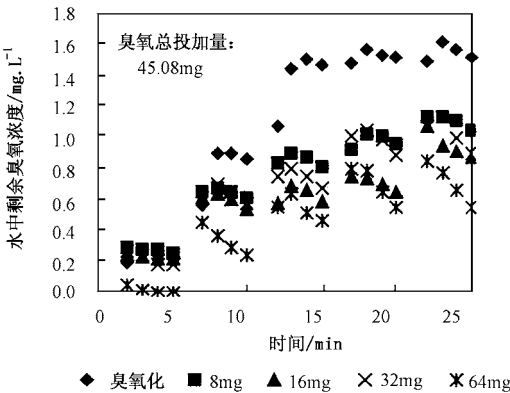
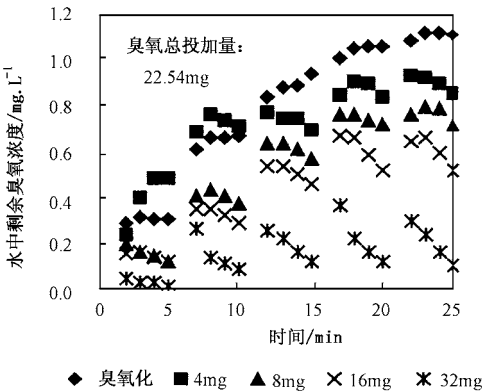
(硝基苯初始浓度:2.0 mg/L;pH=6.8~7.0)

图 2 O_3/Mn 工艺中不同 $\text{Mn}(\text{II})$ 投量下硝基苯的降解速率

Fig.2 Degradation rates of nitrobenzene at different $\text{Mn}(\text{II})$ dosages in O_3/Mn

2.2 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 与 O_3/Mn 催化氧化硝基苯机理

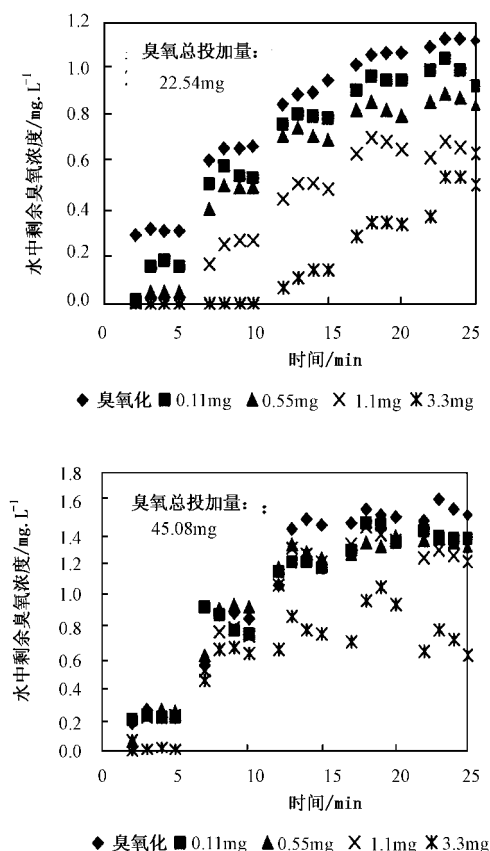
Caprio 等人^[8]曾报道了臭氧化降解硝基苯,但实际上硝基苯的降解主要是通过 $\text{OH}\cdot$ 反应完成的 [$K_{\text{OH}\cdot} = 3.9 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$],而臭氧分子几乎很难氧化硝基苯 [$K_{\text{O}_3} = 0.09 \pm 0.02 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$].因此,硝基苯是一种自由基反应的指示性有机物 (probe compound).此外,在臭氧催化氧化反应系统中, $\text{OH}\cdot$ 的生成途径首先是通过催化剂引发臭氧在水中分解,然后经过一系列自由基链式反应最终生成 $\text{OH}\cdot$.可见,水中剩余臭氧的变化情况也可以作为判定反应是否遵循自由基反应机理间接依据.图 3、图 4 为利用臭氧在线检测仪动态监测 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 O_3/Mn 工艺降解硝基苯过程中水中剩余臭氧的变化情况.从监测结果发现,与臭氧化相比,向反应系统中投加 H_2O_2 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 都加速了臭氧在水中的分解速度,降低了水中剩余臭氧的浓度,结合硝基苯的降解效果可以判断,在 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 O_3/Mn 反应系统中,硝基苯的降解均应由臭氧分解后生成的氧化能力更强的中间产物完成.



(硝基苯初始浓度:2.0 mg/L;pH=6.8~7.0)

图 3 H_2O_2 投加量对水中剩余臭氧的影响

Fig.3 Effect of H_2O_2 dosages on the residual ozone concentration in aqueous solution



(硝基苯初始浓度: 2.0 mg/L; pH = 6.8 ~ 7.0)

图 4 Mn(II) 投加量对水中剩余臭氧的影响

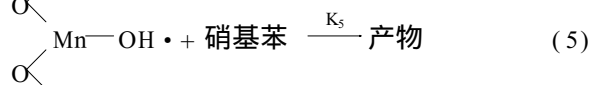
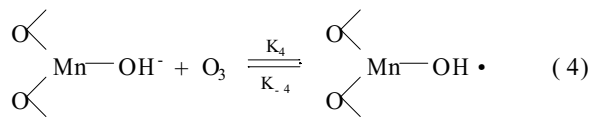
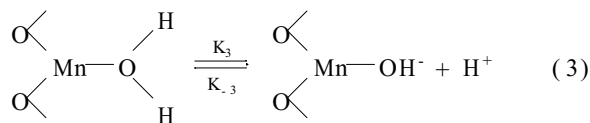
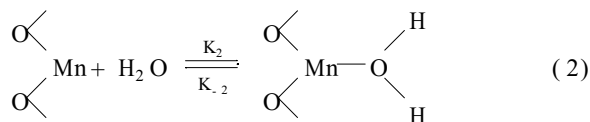
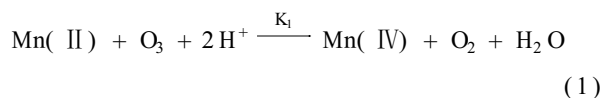
Fig. 4 Effect of Mn(II) dosages on the residual ozone concentration in aqueous solution

目前已证实, O_3/H_2O_2 氧化有机物时遵循着 $OH\cdot$ 反应机理, 臭氧在水中分解生成 $OH\cdot$ 是由 H_2O_2 离解生成的 $HO_2\cdot$ 引发的, H_2O_2 的离解反应是整个自由基反应的控制步骤^[9]. 由图 3 可见, 当臭氧和 H_2O_2 同步投入反应系统后, 在较低 H_2O_2 投量下, 水中剩余臭氧的浓度在初始阶段先升高, 然后再逐渐降低, 然而随着 H_2O_2 投量增加 (H_2O_2 在水中浓度亦随之增加), 水中剩余臭氧在初始阶段即迅速降低, 特别是在较低臭氧投量下 (22.54 mg), 该趋势更为明显. 这说明, 在一定范围内增加水中 H_2O_2 浓度将促使其离解平衡向生成 $HO_2\cdot$ 方向移动, 进而加速了臭氧在水中的分解速度, 提高了 $OH\cdot$ 的生成速率. 但由于 H_2O_2 本身也可与 $OH\cdot$ 快速反应 [$K = 2.7 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$], 当其浓度过高时会捕获自由基, 因此 H_2O_2 的投加量存在着最优值.

包括 Mn(II) 在内的过渡金属离子催化臭氧氧化有机物的机理目前尚存不同解释. Nowell 和

Hoigne 等人认为^[11], 过渡金属离子与臭氧的反应并不能直接生成 $OH\cdot$. Andreozzi 等人^[4]在 Mn(II) 催化臭氧氧化草酸的试验研究中认为, $OH\cdot$ 是通过臭氧分子与草酸和 Mn(II) 形成的络合物反应而生成的. 而马军等人^[5]在研究 Mn(II) 催化臭氧氧化难降解农药莠去津时认为, O_3 与 Mn(II) 反应生成的新生态水合二氧化锰是臭氧在水中分解生成 $OH\cdot$ 链反应的引发剂, 通过考察腐殖质和自由基清除剂碳酸根离子对催化氧化过程的影响, 进一步证实了莠去津的降解遵循着自由基反应机理^[12,13].

本研究选取的目标化合物硝基苯与莠去津具有相似的化学性质, 即有机物的化学结构稳定, 不易被臭氧分子氧化, 但却可以被 $OH\cdot$ 氧化. 另外, 通过投加 Mn(II) 后水中剩余臭氧的变化情况也可发现, 投加 Mn(II) 促进了臭氧在水中的分解 (Mn(II) 投加量越高, 水中剩余臭氧的浓度越低), 而同时硝基苯的去除效率也随之提高, 由此推测, Mn(II) 催化氧化硝基苯可能同样遵循着自由基反应机理, 其具体反应过程如反应方程式 (1) ~ (5).



当 Mn(II) 投量增加到一定程度时, O_3/Mn 工艺中的副反应可能会对硝基苯的降解产生显著的负作用. 例如, 过量的 Mn(II) 可能会消耗臭氧生成 Mn(VII), 虽然 MnO_4^- 可以氧化某些有机物, 但却很难分解化学结构比较稳定的硝基苯; 过量的 Mn(II) 还有可能消耗系统中生成的 $OH\cdot$ 从而降低其氧化硝基苯的有效浓度; 此外, 过量的 Mn(II) 也可能与硝基苯争夺水合二氧化锰表面的活性部位 [如式 (6) 所示], 从而降低硝基苯的氧化效率.

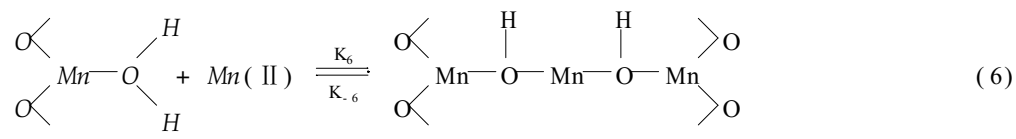


表 1 和表 2 为投加 H_2O_2 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 对臭氧平衡关系和传质效果的影响. 试验数据表明, 投加 H_2O_2 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 均提高了臭氧在水中的传质效率和臭氧的消耗量, 从而提高了臭氧的有效利用率.

Steahelin 等人^[9]和 Glaze 等人^[10]认为臭氧有效利用率提高也是自由基反应的特征之一, 它表明反应机理由具有选择性的臭氧化亲电反应转变为非选择性的自由基反应.

表 1 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 系统中臭氧的平衡关系和传质效率

Table 1 Ozone mass balance and transfer efficiency in $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$								
O_3 总投量/ mg	22.54	22.54	22.54	22.54	45.08	45.08	45.08	45.08
H_2O_2 总投量/ mg	4	8	16	32	8	16	32	64
O_3 尾气量/ mg	16.74	15.64	15.66	15.60	38.47	37.27	33.98	32.83
O_3 剩余量/ mg	5.80	2.16	1.56	0.33	3.12	2.61	2.70	1.65
O_3 反应量/ mg	3.22	4.73	5.32	6.61	3.49	5.20	8.40	10.63
O_3 转移率/ %	25.73	30.59	30.52	30.79	14.66	17.33	24.61	27.17
O_3 反应率/ %	14.29	20.98	23.60	29.32	7.74	11.54	18.63	23.58

表 2 O_3/Mn 系统中臭氧的平衡关系和传质效率

Table 1 Ozone mass balance and transfer efficiency in O_3/Mn								
O_3 总投量/ mg	22.54	22.54	22.54	22.54	45.08	45.08	45.08	45.08
$\text{Mn}(\text{II})$ 总投量/ mg	0.11	0.55	1.1	3.3	0.11	0.55	1.1	3.3
O_3 尾气量/ mg	16.92	16.50	17.04	16.56	39.40	37.27	35.71	32.26
O_3 剩余量/ mg	4.32	2.52	1.89	1.50	4.14	3.96	3.66	1.89
O_3 反应量/ mg	1.3	3.52	3.61	4.48	1.54	3.85	5.71	10.93
O_3 传质效率/ %	24.93	26.08	24.40	26.53	12.60	17.33	20.78	28.45
O_3 反应率/ %	5.77	15.61	16.01	19.88	3.42	8.54	12.67	24.25

3 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 O_3/Mn 工艺特点和在饮用水处理中应用

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺的特点是可以高效产生 $\text{OH}\cdot$, 仅需在现有的臭氧化工艺基础上增加 H_2O_2 投加设备即可完成工艺改造, 而且处理费用比较低廉, 因此适

用于大规模饮用水处理^[10], 但 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺在实际水处理中应用时存在着 H_2O_2 剩余量的问题. H_2O_2 的剩余量与处理水质和运行条件有关, 表 3 为本次试验条件下测定的 H_2O_2 剩余量.

试验数据证实, 在整个处理过程完成后, 仅有少

表 3 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺中 H_2O_2 在不同投量下的剩余量

Table 3 Residual hydrogen peroxide at different H_2O_2 dosages in $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$								
O_3 总投量/ mg	22.54	22.54	22.54	22.54	45.08	45.08	45.08	45.08
H_2O_2 总投量/ mg	4	8	16	32	8	16	32	64
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 总投量摩尔比	0.25	0.5	1.0	2.0	0.25	0.5	1.0	2.0
H_2O_2 剩余量/ mg	2.65	5.81	11.09	23.63	5.42	11.0	24.44	49.17
H_2O_2 反应量/ mg	1.35	2.19	4.91	8.37	2.58	5.0	7.56	14.83
H_2O_2 反应率/ %	33.8	27.38	30.69	26.16	32.31	31.25	23.63	32.89

量的 H_2O_2 参与了催化氧化反应, 而大部分 H_2O_2 仍然残留于水中. 在实际水处理中, 这部分 H_2O_2 会与氯反应, 增加消毒过程中的氯消耗量. 因此, 需要进一步优化 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺, 减少 H_2O_2 的剩余量以尽

可能地消除其对出水水质的不良影响.

锰是地壳中含量十分丰富的元素, $\text{Mn}(\text{II})$ 为天然地表水和地下水中常见的离子. 在本次试验中发现, 投加少量的 $\text{Mn}(\text{II})$ 即可强化臭氧氧化分解水

中硝基苯,因此天然水体中存在的一定浓度的 Mn(II) 即有可能有效催化臭氧分解水中的有机污染物,即使需要另外投加一定量 Mn(II) , O_3/Mn 工艺的处理费用也相对较低.另外,臭氧和 Mn(II) 反应后生成的不溶性金属氧化物(如 MnO_2) 很容易被混凝、过滤等工艺去除.所以,与 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺相比,投加 Mn(II) 催化剂显然对后续出水水质的影响较小.虽然目前 O_3/Mn 工艺去除水中的有机污染物尚处于研究阶段,但它具有在饮用水处理中应用的潜力,极有可能成为一种高效、经济地去除饮用水中难降解有机污染物的新工艺.

4 结论

(1) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 与 O_3/Mn 工艺显著提高了难于被臭氧氧化的硝基苯的去除效果,催化剂 H_2O_2 和 Mn(II) 投加量存在着最优值.在一定浓度范围内增加 H_2O_2 投量有助于提高硝基苯的去除率,但进一步增加 H_2O_2 投量则硝基苯的去除率无显著提高.少量 Mn(II) 即可产生显著的催化效能,在较高的 Mn(II) 投量下硝基苯的去除率下降.

(2) 从自由基指示性有机物——硝基苯的降解效果和动态监测水中剩余臭氧的变化情况推测, O_3/Mn 工艺中硝基苯的降解可能遵循着自由基反应机理.在 2 种工艺中投加催化剂 H_2O_2 和 Mn(II) 还提高了臭氧的传质效果和有效利用率.

(3) 在饮用水处理中应用 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化工艺去除难降解有机污染物可以取得良好的处理效果,但存在着 H_2O_2 剩余量的问题尚待解决.在 O_3/Mn 氧化工艺中,催化剂 Mn(II) 与臭氧反应生成不溶性的金属氧化物比较容易被后续工艺去除,因此对出水水质影响较小. O_3/Mn 氧化工艺具有在饮用水处理中应用的潜力.

参考文献:

[1] Duguet J P, Bernazeau F, Mallevalle J. Research note: removal

of atrazine by ozone and ozone-hydrogen peroxide combination in surface water[J]. *Ozone: Sci. Eng.*, 1990, 12 (2): 195 ~ 197.

- [2] Pines D, Humayan R, Reckhow D A. A catalytic oxidation process for removal of ozone by-products. part II-session 4A[C]. San Francisco, CA, USA: Water Quality Technology Conference, 1994. 1493.
- [3] Cortes S, Ormad P, Sarasa J, Cracia R, Ovelleiro J L. Oxidation of organochloride compound using ozone/high pH and ozone/catalyst[C]. Proceedings of 13th ozone world congress, 1997. P6-2: 67 ~ 70.
- [4] Andreozzi R, Insola A, Caprio V, D'Amore M G. The kinetics of Mn(II) catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution[J]. *Wat. Res.*, 1992, 26(7): 917 ~ 921.
- [5] Ma J, Graham N J D. Preliminary investigation of manganese-catalysed ozonation for the destruction of atrazine[J]. *Ozone: Sci. Eng.*, 1997, 19(3): 227 ~ 240.
- [6] Cracia R, Aragues J L, Ovelleiro J L. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts[J]. *Ozone: Sci. Eng.*, 1996, 18:195 ~ 208.
- [7] Masschelein W, Denis M, Ledent R. Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide[J]. *Water Sewage Works*, 1977, 124(8): 69 ~ 72.
- [8] Caprio V, Insola A, Volpicelli G. Ozonation of aqueous solution of nitrobenzene[J]. *Ozone: Sci. Eng.*, 1985, 6:115.
- [9] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1982, 16: 676 ~ 681.
- [10] Glaze W H, Kang J W. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation[J]. *Ozone: Sci. Eng.*, 1987, 9(5): 335 ~ 352.
- [11] Nowell L H, Hoigne J. Interaction of Iron(II) and other transition metals with aqueous ozone[C]. Proceedings of 8th Ozone World Conference, 1987. E80.
- [12] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: influence of humic substances[J]. *Wat. Res.*, 1999, 33 (3): 785 ~ 793.
- [13] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: influence of radical scavengers[J]. *Wat. Res.*, 2000, 34 (3): 785 ~ 793.