

蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中草酸的研究

赵雷¹, 孙志忠², 马军^{1*}

(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: 实验比较了单独臭氧氧化、蜂窝陶瓷催化臭氧化和蜂窝陶瓷催化剂吸附 3 种工艺去除水中草酸的降解效果。结果表明, 蜂窝陶瓷催化臭氧化、单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化剂吸附对水中草酸的去除率分别为 37.6%、2.2% 和 0.4%, 蜂窝陶瓷催化剂的存在显著提高了臭氧氧化降解水中草酸的去除效果。添加叔丁醇的浓度为 5、10 和 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 催化臭氧化对草酸的去除率分别降低了 24.1%、29.0% 和 30.1%, 证明蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸遵循 $\cdot\text{OH}$ 氧化机理, 即非均相的催化剂表面强化了 $\cdot\text{OH}$ 的引发。TOC 测试结果显示, 蜂窝陶瓷催化臭氧化工艺可以将草酸彻底矿化, 无中间产物生成。反应温度与草酸的去除效果成正相关性, 当水体温度为 10、20、30 和 40℃ 时, 蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸的去除率分别为 16.4%、37.6%、61.3% 和 68.2%。

关键词: 蜂窝陶瓷; 催化臭氧化; 降解; 草酸; 叔丁醇; $\cdot\text{OH}$; 矿化; 温度

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2533-06

Catalytic Ozonation by Ceramic Honeycomb for the Degradation of Oxalic Acid in Aqueous Solution

ZHAO Lei¹, SUN Zhi-zhong², MA Jun¹

(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: Comparative experiments for the degradation of oxalic acid in aqueous solution were carried out in the three processes of ozonation alone, ceramic honeycomb-catalyzed ozonation and ceramic honeycomb adsorption. The results show that the degradation rates of oxalic acid in the ceramic honeycomb-catalyzed ozonation, ozonation alone and ceramic honeycomb adsorption systems are 37.6%, 2.2% and 0.4%, and the presence of ceramic honeycomb catalyst significantly improves the degradation rate of oxalic acid compared to the results from non-catalytic ozonation and adsorption. With the addition of *tert*-butanol, the degradation rates of oxalic acid in catalytic ozonation system decrease by 24.1%, 29.0% and 30.1%, respectively, at the concentration of 5, 10 and 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. This phenomenon indicates that ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for the degradation of oxalic acid in aqueous solution follows the mechanism of $\cdot\text{OH}$ oxidation, namely the heterogeneous surface of catalyst enhances the initiation of $\cdot\text{OH}$. The results of TOC analysis demonstrate that the process of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation can achieve the complete mineralization level without the formation of intermediary degradation products. The experimental results suggest that the reaction temperature has positive relationship with the degradation rate of oxalic acid. The degradation rates of oxalic acid in the ceramic honeycomb-catalyzed ozonation system are 16.4%, 37.6%, 61.3% and 68.2%, at the respective reaction temperature of 10, 20, 30 and 40℃.

Key words: ceramic honeycomb; catalytic ozonation; degradation; oxalic acid; *tert*-butanol; $\cdot\text{OH}$; mineralization; temperature

随着工业的迅猛发展和人类物质生活水平的提高, 水环境污染已是普遍存在的问题。城市给水常规处理工艺对水中有机污染物的处理能力有限, 对那些有毒且难以生物降解的化合物, 需要用非生物降解的其他处理技术去除。化学氧化法就是其中之一, 并且作为一种去除有机污染物的有效方法得到了人们的普遍关注^[1]。经过多年的研究和实践, 臭氧的应用逐渐被人们所接受, 作为深度处理技术已被广泛应用于水处理的各个环节, 并且主要目的已转变为去除水中的有机污染物^[2,3]。但是对于近年来微污染水源水中出现的一些难以用单独臭氧氧化将其降解的有机污染物, 使用非均相催化剂来提高臭氧氧化能力的高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes)

得到了研究者的普遍重视, 研发了一些新型催化剂如 TiO_2 ^[4]、新生态 MnO_2 ^[5]、载锰活性炭^[6]、水合氧化铁^[7]等。

草酸又称乙二酸, 是最简单的二元酸, 分子式为 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 能溶于水或乙醇, 不溶于乙醚。升高温度时, 草酸可分解为 CO_2 、 CO 、 H_2O 和 HCOOH , 其熏烟可能有极高的毒性及刺激性。草酸是一种重要的化工原料, 广泛应用于医药、冶金和化工等部门, 常用作还原剂和漂白剂。在人尿中也含有少量草酸, 草酸钙是

收稿日期: 2006-12-12; 修订日期: 2007-02-05

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

尿道结石的主要成分.同时,草酸也是多种有机物臭氧氧化的中间产物^[8~10],其氧化去除情况直接影响母体化合物的矿化程度,因此,研究催化臭氧氧化降解水中草酸具有极其重要的意义.

本实验对比了单独臭氧氧化、蜂窝陶瓷催化臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化剂吸附去除水中草酸的降解效果,初步探讨了蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中草酸的反应机理,考察了水中草酸的矿化程度及水体温度对去除率的影响规律.

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(清华同方)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.草酸(天津大学化学试剂厂)为分析纯试剂,实验采用蒸馏水配制原水,草酸在原水中的初始浓度为 10 mg·L⁻¹.实验用叔丁醇(天津市博迪化工有限公司)、氯化钠(天津市化学试剂一厂)和氢氧化钠(天津市化学试剂三厂)等均为分析纯试剂.

实验中使用 pH S-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)测定 pH 值,10 mg·L⁻¹草酸原水水样初始 pH 值为 3.30.使用 DC-3005 型低温恒温槽(宁波市海曙天恒仪器厂)控制体系的反应温度.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 分析方法

1.2.1 草酸浓度的检测

草酸初始浓度为 10 mg·L⁻¹,在不同的反应时间从取样口取样 10 mL,用滤膜(0.45 μm)过滤,然后使用高效液相色谱仪(HPLC, LC-10Avp, 日本岛津制作所)分析瞬时浓度.分析条件:色谱柱为 VP-ODS C18 150 mm×4.6 mm;紫外检测器,检测波长 214 nm;流动相: V(甲醇): V(磷酸缓冲溶液 0.05 mol·L⁻¹) = 50:50;流速:1 mL·min⁻¹;柱温为室温.

1.2.2 XRD 表征

催化剂的表面晶相结构使用 X 射线衍射仪(XRD, A-41L-Cu, 日本)进行检测.

1.2.3 表面羟基的测定

表面羟基测定原理: Me—OH + NaOH = Me—ONa⁺ + H₂O, 与碱发生反应的是酸性羟基,催化剂总

羟基量 = 2 × (酸性羟基),即采用过量碱使表面羟基完全脱质子,并且在水溶液中的测定与催化剂实际使用时的环境相近似,实践证明测量准确^[11,12].具体操作如下:将 0.3 g 的氧化物粉末加入 50 mL 浓度为 2~100 mmol·L⁻¹的 NaOH 溶液中,悬浊液 25℃振荡 4 h, 0.45 μm 滤膜过滤,滤液用 HNO₃ 标准溶液滴定. NaOH 因为与显酸性的表面—OH 按—OH(a) + Na⁺ + OH⁻ → —O—Na⁺ + H₂O 反应而消耗,表面显酸性和显碱性—OH 数量相等,两者之和为表面羟基的总量,单位为 mmol·g⁻¹.

1.2.4 总有机碳的检测

总有机碳(total organic carbon, TOC)表示水体中有机物总的碳含量,用 TOC 表示,采用带自动进样器的 TOC-Vcpn(P/N 638-91062-33, 日本岛津制作所)总有机碳分析仪测定,该体系装配高灵敏度的 NDIR 和样品燃烧系统,可准确检测 10 μg·L⁻¹以下的 TOC.

1.3 实验方法

实验工艺流程如图 1 所示.

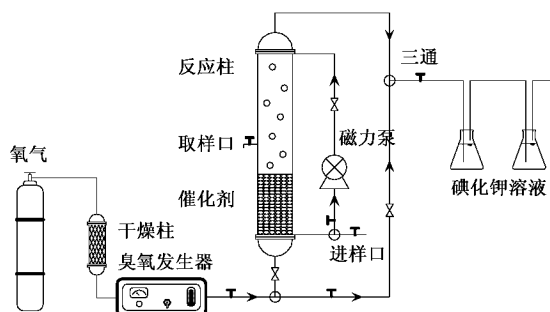


图 1 催化臭氧化实验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of the catalytic ozonation experiment

接触反应器由不锈钢制成,内径 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份,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 10 mg·L⁻¹的草酸原水 3 L 通入反应器中,实验采用连续投加臭氧工艺,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 3 相反应,臭氧投加量为 10 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 30 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)终止臭氧与草酸的反应。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化体系下草酸的降解效果

实验比较了单独臭氧氧化、蜂窝陶瓷催化臭氧化和蜂窝陶瓷催化剂吸附 3 种工艺条件对水中草酸的降解效果,结果如图 2 所示。

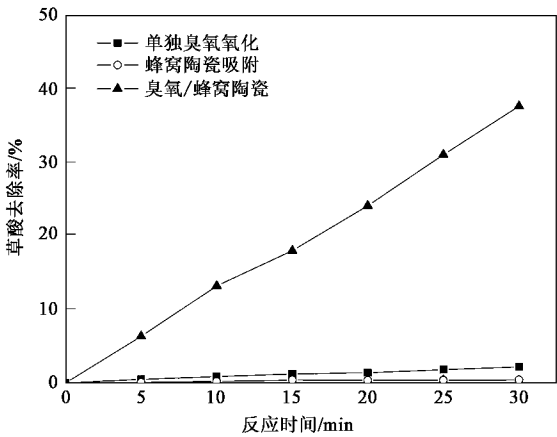
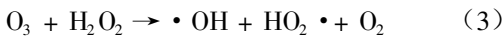
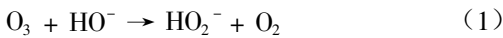


图 2 不同工艺条件下草酸的降解效果

Fig.2 Degradation efficiency of oxalic acid in the different processes

由图 2 可见,在水体温度为 20℃,溶液初始 pH = 3.30,臭氧投加量为 10 mg•L⁻¹,草酸初始浓度为 10 mg•L⁻¹的条件下,30 min 内单独臭氧氧化对草酸的去除率仅为 2.2%,蜂窝陶瓷催化臭氧化对草酸的去除率为 37.6%,即蜂窝陶瓷催化剂明显提高了臭氧氧化去除水中草酸的效果.蜂窝陶瓷催化剂吸附的去除率为 0.4%,相对于催化臭氧化而言,其贡献很小。

臭氧分子的共振结构决定其分子中的 1 个氧原子具有较高电子云密度,而另 1 个氧原子电子云密度较低,所以臭氧分子可以分别作为 1 个偶极分子、亲核试剂和亲电试剂参与反应,很容易形成配位和发生氢键作用^[13].因此,水溶液中臭氧与有机污染物的反应十分复杂,涉及臭氧分子与有机物间的直接氧化作用和臭氧被分解后产生的羟基自由基(•OH)间接地与水中有机物的作用^[14].研究发现水溶液中臭氧分解生成•OH的反应式如下^[15,16]:



由此可见,水溶液的 pH 值对于•OH的引发具有

至关重要的影响,与有机物的降解效果密切相关^[17~19].酸性环境不利于臭氧的分解,而中性偏碱性环境可加速•OH的引发.由于 HCO₃⁻、CO₃²⁻、HPO₄²⁻和 H₂PO₄⁻是较强的•OH抑制剂^[20,21],所以本实验没有使用缓冲溶液,以降低影响因素,充分展现催化效果.实验是在 10 mg•L⁻¹的草酸溶液的自然初始 pH = 3.30 条件下进行的,此时的降解可以尽量排除•OH的干扰,而由单独臭氧氧化完成。

单独臭氧分子与水中污染物的直接氧化作用主要有 2 种方式:一种是偶极加成反应,由于臭氧具有偶极结构,因而臭氧分子与含不饱和键的有机物可以进行加成反应.臭氧首先与反应物进行加成形成中间产物,然后分解形成初级产物,包括氧原子转移形成阳离子、阴离子和无电荷物种、电子转移、形成氧自由基、臭氧加成、形成环状臭氧氧化物^[14];另一种是亲电取代反应,亲电取代反应主要发生在有机污染物分子结构中电子云密度较大的部位,特别是芳香族类化合物.一般含有供电子基的芳香族类化合物(如含有一OH、—CH₃、—NH₂、—OCH₃等),在邻、对位碳原子上的电子云密度较大,因而邻、对位容易与臭氧发生反应.所以像苯酚或苯胺这类带有供电子基的芳香族类化合物与臭氧反应很快.而带有吸电子基的芳香族类化合物(如含有一COOH、—NO₂、—Cl等基团)难于与臭氧发生反应.臭氧与含共电子基团的芳香族有机物反应时,首先生成带邻、对位羟基的中间产物,随后进一步被氧化成醌式化合物,最后生成含有羰基或羧基的脂肪类化合物,包括小分子的有机羧酸。

臭氧分子与作为反应产物的小分子有机羧酸的反应速率较低,与草酸的反应速率常数 $K_2 = 0.04 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[22],致使单独臭氧体系对草酸的降解能力有限,与本实验结果相一致.而•OH与草酸的反应速率远远高于臭氧分子与草酸的反应速率,其速率常数 $K_2 = 5.3 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[23]或 $K_2 = 1.4 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[24].所以对于蜂窝陶瓷催化臭氧化体系来说,可能是由于非均相的催化剂表面增强了臭氧的传质,强化了•OH的引发,从而加速了草酸的分解。

2.2 蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸机理的初步研究

实验选用叔丁醇作为•OH的捕获剂,从对自由基的强抑制作用角度来进一步研究蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸的反应机理,结果如图 3 所示。

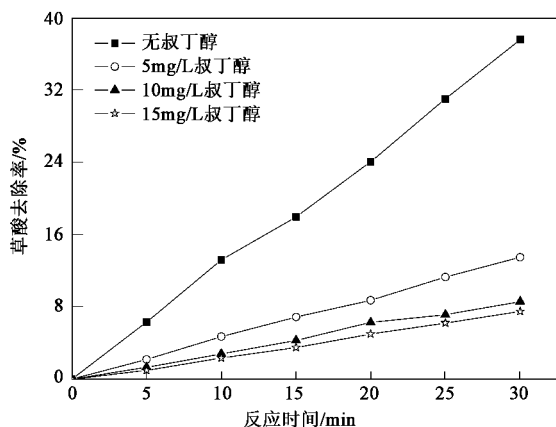


图3 叔丁醇对草酸降解效果的影响

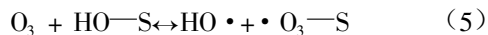
Fig.3 Effect of *tert*-butanol on the degradation efficiency of oxalic acid

图3显示,反应中添加叔丁醇的浓度分别为5、10和15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,蜂窝陶瓷催化臭氧化对草酸的去除率分别为13.5%、8.6%和7.5%,与无叔丁醇存在时的去除率37.6%相比,各降低了24.1%、29.0%和30.1%,即叔丁醇的加入导致了草酸去除率的显著降低.叔丁醇与臭氧的反应速率常数为 $0.03 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[20],与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数为 $5 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[15],而草酸与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数为 $5.3 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[23]或 $1.4 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[24].结果表明,在反应过程中,叔丁醇作为较强的 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂优先与体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,生成了具有高度选择性和惰性的中间产物^[25],从而终止了自由基型的链反应,阻碍了 $\cdot\text{OH}$ 与草酸的反应,导致蜂窝陶瓷催化臭氧化对草酸的去除率大幅降低,即蜂窝陶瓷催化臭氧化体系对水体中草酸的去除遵循自由基氧化机理.

关于催化臭氧化去除水中草酸的机理研究已有相关报道.Beltrán等^[26]研究了 $\text{Fe}(\text{III})$ 催化臭氧氧化去除水中的草酸,发现在草酸矿化的过程中,并没有羟基自由基参与反应,而是体系中草酸先与 $\text{Fe}(\text{III})$ 生成金属草酸盐,再与臭氧发生反应,从而达到矿化草酸的目的.Pines等^[27]在中性条件下采用 $\text{Co}(\text{II})$ 催化臭氧氧化降解草酸,发现痕量的 $\text{Co}(\text{II})$ 即可催化反应,同时也加快了体系中加入的对氯苯甲酸的去除率,说明反应过程中可能产生了羟基自由基,但自由基捕获剂叔丁醇的加入并不影响草酸的去除率.因此,研究者认为 $\text{Co}(\text{II})$ 和草酸首先生成络合物,再被臭氧氧化并最终降解.以上是均相催化体系中草酸降解机理的研究情况.

非均相催化体系中草酸的降解反应机理研究也取得了一定进展.Beltrán等^[28]以 TiO_2 粉末作催化剂,研究催化臭氧氧化降解草酸的效果.结果表明,在催化臭氧化过程中产生了羟基自由基,可能是由于臭氧在水中的分解和吸附在催化剂上的臭氧脱附所致,验证了非均相催化臭氧化的自由基机理.此外,Beltrán等^[29]又考察了 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化降解草酸的过程,发现吸附在催化剂上的草酸直接和溶液中的臭氧发生反应,草酸在催化剂上的吸附过程对整个反应的速率起决定性作用.Andreozzi等^[30]用 MnO_2 催化臭氧氧化降解草酸,提出了草酸去除率提高的主要原因是形成了草酸锰复合物.Legeman等^[31]报道了应用具有良好吸附性能材料作催化剂的固定床催化臭氧化工艺,发现催化过程受溶液的pH值、重碳酸盐浓度及温度的影响很小.推测反应在催化剂表面进行,并提出了完全不同于自由基反应的机理: O_3 和有机物分子同时在催化剂表面吸附,游离态金属原子一侧的 O_3 发生分解,生成比 O_3 反应活性更高的表面键合的 O^- 自由基,被吸附的有机物分子被其氧化.氧化过程中生成几种中间产物,这些氧化产物对催化剂的亲合力降低,最终产物从表面脱附.同时催化剂表面不断有溶解性的 O_3 产生 O^- 自由基,使氧化反应继续进行.

机理研究的结果有所差异,主要是实验体系的条件和催化剂的性质不同所致.本实验中添加叔丁醇导致了水体中草酸去除效果的大幅下降,证明降解遵循 $\cdot\text{OH}$ 氧化机理.因为对于蜂窝陶瓷非均相催化臭氧化而言,反应过程中臭氧在催化剂的表面可以发生如下的分解反应^[13, 32]:



其中S是催化剂的表面,实验中使用的蜂窝陶瓷催化剂经XRD分析主晶相为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$,并且实验使用酸碱滴定法检测发现该催化剂的表面确有反应式(4)中的表面羟基存在,其含量为 $0.16 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.于是当臭氧参与反应时就会按照反应式(4)和(5)进行,产生 $\cdot\text{OH}$,从而加速水体中草酸的降解.

2.3 蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸的矿化程度

矿化程度反映了水中总有机碳(total organic carbon, TOC)的去除效果,实验考察了蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸过程中TOC的变化情况,结果如图4所示.

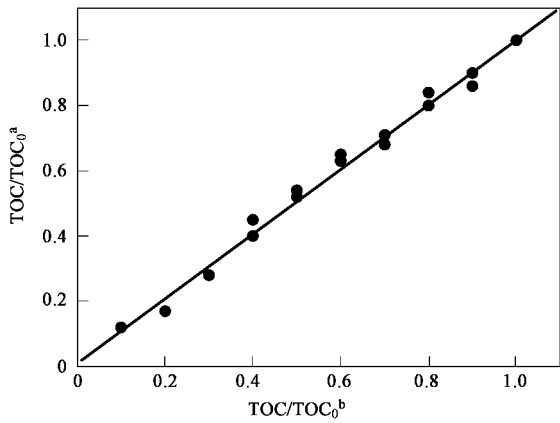


图 4 TOC 测量仪得到的总碳量与 HPLC 检测的剩余草酸所对应总碳量之间的相关性

Fig.4 Relationship between remaining TOC from carbon analyzer and HPLC measurements

图 4 体现了总有机碳分析仪测定的有机碳的变化数值($\text{TOC}/\text{TOC}_0^a$)与 HPLC 检测的剩余草酸所对应的有机碳数值($\text{TOC}/\text{TOC}_0^b$)的相关性,所得各点较均匀分布于一直线两侧,该直线斜率接近于 1,截距为 0.由此可以确定,草酸进一步氧化过程中无更小分子的有机中间体生成,最终降解产物只能是二氧化碳和水,即彻底无机化^[29].结合图 2 的实验结果可以看出,在酸性条件下单独臭氧氧化主要发生的是反应速率很慢且具有极高选择性的直接臭氧分子氧化,在水处理过程中很难彻底去除水中的有机污染物,其可矿化度相比较而言则更低.而蜂窝陶瓷催化剂的存在则促进了臭氧分解,加速 $\cdot\text{OH}$ 的产生,提高了有机物的矿化程度.

2.4 体系温度对蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸的影响

对于一个操作条件已经确定的化学反应来说,体系温度对其影响十分重要.实验在水溶液初始 $\text{pH} = 3.30$,臭氧投加量为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,草酸初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,考察了温度对蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸的影响,结果如图 5 所示.

结果表明,在水体温度为 10、20、30 和 40℃ 时,蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸的去除率分别为 16.4%、37.6%、61.3% 和 68.2%,随着体系温度的升高草酸的降解效果在增强,即反应温度与草酸的去除效果成正相关性.当温度从 10℃ 升高到 30℃ 过程中时,降解效果提高十分明显,例如从 10℃ 升到 20℃ 和 20℃ 升到 30℃ 时草酸的去除率分别提高了 21.2% 和 23.7%,而温度从 30℃ 升到 40℃ 时去除率

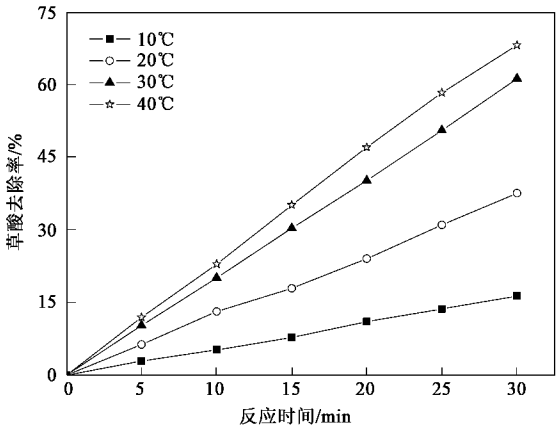


图 5 水样温度对草酸降解效果的影响

Fig.5 Effect of water temperature on the degradation efficiency of oxalic acid

仅提高了 6.9%,说明体系温度越高降解效果升高的幅度就越小.这是因为在水体中影响臭氧参与反应的因素比较多,同一因素又影响着不同方面.首先,温度升高降低了反应活化能,可以加快化学反应的速度,有利于水中草酸的降解;其次,升高的体系温度又会降低臭氧在水中的溶解度,影响气液传质,减少臭氧的实际利用率,进而阻抑了水中草酸的分解^[28].实验结果显示较低温度时活化能对反应的贡献强于气液传质对反应的影响,随着温度的升高气液传质的作用在增强.

3 结论

(1)与单独臭氧氧化相比,蜂窝陶瓷催化臭氧化显著增加了水中草酸的降解效果.

(2)蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸遵循 $\cdot\text{OH}$ 氧化机理.

(3)蜂窝陶瓷催化臭氧化工艺可以将水中草酸完全矿化,无中间产物生成.

(4)体系温度与蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸的去除效果成正相关性.

参考文献:

[1] 李来胜,祝万鹏,李中和.催化臭氧化——一种有前景的水处理高级氧化技术[J].给水排水,2001, 27(6):26~29.
[2] Ronald L L, Eng P. Ozone applications in Canada - a state of the art review[J]. Ozone Sci Eng, 1999, 21(2):119~125.
[3] Matsumoto N, Watanabe K. Foot prints and future steps of ozone applications in Japan[J]. Ozone Sci Eng, 1999, 21(2):127~138.
[4] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, et al. TiO_2 -catalysed ozonation of raw river water[J]. Water Res, 2000, 34(5):1525~1532.
[5] Ma J, Graham N J D. Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine [J]. Ozone Sci

- Eng, 1997, **19**(3): 227 ~ 240.
- [6] Ma J, Sui M H, Chen Z L, *et al.* Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation-Activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalysts[J]. *Ozone Sci Eng*, 2004, **26**(1): 3 ~ 10.
- [7] 张涛,陈忠林,马军,等. 水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯[J]. *环境科学*, 2004, **25**(4): 43 ~ 47.
- [8] Roser S, Enric B. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2001, **29**: 135 ~ 145.
- [9] Mehmet A O, Jose P, Pascal C, *et al.* Complete destruction of *p*-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**: 3474 ~ 3479.
- [10] Yu C P, Yu Y H. Mechanisms of the reaction of ozone with *p*-nitrophenol[J]. *Ozone Sci Eng*, 2001, **23**: 303 ~ 312.
- [11] Tamura H, Tanaka A, Mita K, *et al.* Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **209**: 225 ~ 231.
- [12] 马军,张涛,陈忠林,等. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨[J]. *环境科学*, 2005, **26**(2): 78 ~ 82.
- [13] Barbara K H, Maria Z, Jacek N. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, **46**: 639 ~ 669.
- [14] Gunten U V. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. *Water Res*, 2003, **37**: 1443 ~ 1467.
- [15] Roberto A, Vincenzo C, Amedeo I, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. *Catal Today*, 1999, **53**: 51 ~ 59.
- [16] 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.
- [17] Staehelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. *Environ Sci Technol*, 1982, **16**(10): 676 ~ 681.
- [18] Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution[J]. *Inorg Chem*, 1985, **24**: 2962 ~ 2966.
- [19] Hoigné J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions[J]. *Water Res*, 1976, **10**: 377 ~ 386.
- [20] Gurol M D, Akata A. Kinetics of ozone photolysis in aqueous solution[J]. *AIChE Journal*, 1996, **42**(11): 3283 ~ 3292.
- [21] Staehelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. *Environ Sci Technol*, 1985, **19**(12): 1206 ~ 1213.
- [22] Hoigné J, Bader H. Rate Constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II dissociating organic compounds[J]. *Water Res*, 1983, **17**: 185 ~ 194.
- [23] Getoff N, Schwoerer F, Markovic V M, *et al.* Pulse radiolysis of oxalic acid and oxalates[J]. *J Phys Chem*, 1971, **75**: 749 ~ 755.
- [24] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxy radicals in aqueous solution[J]. *Phys Chem Ref Data*, 1988, **17**: 513 ~ 517.
- [25] 隋铭皓,马军. 臭氧/活性炭对硝基苯的去除效果研究[J]. *中国给水排水*, 2001, **17**(10): 70 ~ 73.
- [26] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water[J]. *Water Res*, 2005, **39**: 3553 ~ 3564.
- [27] Pines D S, Reckhow D A. Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(9): 4046 ~ 4051.
- [28] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 Slurry Reactor[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, **39**: 221 ~ 231.
- [29] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2004, **47**: 101 ~ 109.
- [30] Andreozzi R, Insola A, Caprio V. 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.
- [31] Logemann F P, Annee J H J. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process[J]. *Water Sci Technol*, 1997, **35**: 353 ~ 360.
- [32] Beltrán F J, Rivas F J, Álvarez P, *et al.* Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an active carbon[J]. *Ozone Sci Eng*, 2002, **24**: 227 ~ 237.