

活性炭催化臭氧化表面活性剂的研究

刘海龙¹, 焦茹媛¹, 赵霞¹, 王瑞军²

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2. 山西吉瑞新能源科技有限公司, 太原 030006)

摘要:以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为目标物,研究了臭氧氧化、活性炭吸附、活性炭催化臭氧化对SDBS的去除特性,并研究了天然有机物(NOMs)对催化臭氧降解SDBS的影响。结果表明,活性炭催化臭氧化较单独使用臭氧或活性炭对SDBS去除效率有显著提高,而且最有效阶段在反应初的20 min之内及臭氧和反应物浓度较高的反应阶段。时间为5 min时(通常的水力停留时间),在臭氧及活性炭单独作用下,SDBS的降解率分别为17%、12.2%,而在活性炭催化臭氧化体系中,SDBS的降解率达到54.2%,明显优于单独使用臭氧氧化、活性炭吸附的处理效果之和。活性炭催化臭氧化机制可能是由于活性炭促进臭氧降解形成更多的自由基;也可能是由于活性炭对反应物和臭氧的强烈吸附造成反应物浓度富集而提高反应效率。经过较长时间、高浓度臭氧预处理并没有显著改变活性炭催化臭氧降解SDBS的效果。模拟水样中NOMs的存在导致活性炭催化臭氧化效率有所下降,但在NOMs浓度不高的情况下,该系统仍可以对SDBS发挥较强的降解作用。

关键词:活性炭;催化臭氧化;臭氧;阴离子表面活性剂

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)03-0699-06

Study on Removal of Surfactant by Activated Carbon Catalytic Ozonation

LIU Hai-long¹, JIAO Ru-yuan¹, ZHAO Xia¹, WANG Rui-jun²

(1. School of Environmental Sciences and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Shanxi Jirui New Energy Technology Co., Ltd, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The anionic surfactant sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) is employed as the target pollutant; the SDBS degradation in the processes of ozone (O_3), activated carbon (AC) and activated carbon catalytic ozonation were studied. The impact of natural organic matter (NOMs) on the degradation of SDBS by catalytic ozonation was also investigated. Results show that: SDBS removal by using activated carbon catalytic ozonation is higher than that of using single ozonation or AC adsorption respectively; and the most effective time is the early 20 min when the concentrations of ozone and SDBS are relatively high. In the first 5 min (general hydraulic retention time), SDBS removals of the ozonation and AC adsorption were only about 17% and 12.2%, respectively; while the removal of catalytic ozonation reached 54.2% which was much more than the total removal of single ozonation and single adsorption, which showed significant efficiency of the catalytic ozonation. The mechanism of catalytic ozonation involves more radicals could be generated by ozone with the presence of AC; or much higher concentrations of both ozone and reactant would achieve, which enhances the reaction efficiency. Compared with the raw AC, AC experienced relatively long time and high concentration ozone treatment showed little effects on its decomposition efficiency of SDBS during catalytic ozonation. NOMs in the water samples decreased SDBS removals by catalytic ozonation; but the removals kept high under relatively low NOMs concentrations.

Key words: activated carbon (AC); catalytic ozonation; ozone; anionic surfactant

臭氧氧化技术处理有机物效果好、二次污染少,是近年来水处理领域中的研究热点。但采用单独臭氧氧化技术时,矿化效率低,需要后续生物活性炭工艺配合控制臭氧产物^[1~3];受臭氧传质效率的影响,臭氧的利用率也较低,一般仅为20%左右^[1]。活性炭具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积,并有吸附容量大、速度快的特点,能有效地吸附多种气体、胶态物质、有机物及色素等各种物质。活性炭既是良好的吸附剂,又可以作为催化剂或催化剂载体来强化臭氧对水中有机污染物的降解效果。活性炭催化臭氧化不但提高了臭氧的应用效率^[6~12]和对有机物的降解效率,而且免去了单独活性炭再生,是极具潜力的水处理工艺。而活性炭对臭氧催化氧化的研究

仍处于实验室阶段^[1~5],其作用机制和效能仍有很多工作亟待研究。

阴离子表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS)是目前应用最多的表面活性剂,广泛存在于环境中;对水生或陆生的动植物都有不利影响,造成生态环境污染;低浓度阴离子表面活性剂广泛存在于饮用水源中,影响人类健康^[13~16]。阴离子表面活性剂是饮用水水质控制的重要内容之一。本研究以活性炭催化臭氧降解SDBS,对比臭氧氧化、活性炭吸附、活性炭催化臭

收稿日期:2010-01-31;修订日期:2010-07-02

基金项目:太原市科技局战略性新兴产业培育专项(2010)

作者简介:刘海龙(1971~),男,博士,副教授,主要研究方向为环境水化学与水处理技术, E-mail: hlliu827@yahoo.com.cn

氧化等处理效率,分析了活性炭对臭氧催化氧化效果及其作用机制,并探讨了有机物对 SDBS 处理效率的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

十二烷基苯磺酸钠(分析纯)纯水配制成 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液作为使用液, pH 为 7.03。活性炭(太原新华化工厂, 煤质活性炭)破碎筛分取 10~20 目级分, 105°C 下预处理 2 h 后, 置于干燥器中备用。配制 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐殖酸(天津, 华北地区特种化学试剂开发中心)用以模拟水体天然有机物(NOM)。通过原子力显微镜(AFM)的观察、测量和核磁共振(NMR)测试表明 HA 的粒径约在 250~330 nm 左右; 对于腐殖酸溶解在水中的部分, 疏水系数为 0.19, 芳香族碳和脂肪族碳占 15.9%, 绝大多数为极性基团(84.1%)。

1.2 实验方法

臭氧由自行设计、制作的臭氧发生器产生, 气源为氧气; 臭氧采用并行双流路, 两路分别设置流量计, 流量可调, 实验过程中一路用于对照或测试臭氧浓度; 利用超纯水制备臭氧水, 含量约为 $12 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭氧水浓度用碘量法测定。

1.2.1 O_3 氧化去除 SDBS

在 3 组浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDBS 中分别加入臭氧水使水溶液中臭氧浓度达到 1、2、3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 5、10、20、30、40、60 min, 分别取样后加入 NaNO_2 ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 作为 O_3 猝灭剂) 1 mL, 充分摇匀后测量其降解浓度。

1.2.2 AC 吸附去除 SDBS

在 5 组浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDBS 中分别加入 0.16、0.33、0.50、0.66、0.99 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 活性炭, 充分振荡, 反应时间为 5、10、20、30、40、60 min, 分别取样后测量残余 SDBS 浓度。

1.2.3 O_3/AC 去除 SDBS

在 3 组浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDBS 中分别加入臭氧水使水溶液中臭氧浓度达到 1、2、3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 1.2.2 节实验得到的各剂量活性炭的降解率, 选择加入定量活性炭, 参照 1.2.1 节实验方法, 测量残余 SDBS 浓度。

1.2.4 NOMs 对活性炭催化臭氧氧化去除 SDBS 的影响

在 3 组浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDBS 中分别加入 1、2、3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐殖酸, 参照 1.2.3 节实验方法测定

SDBS 的降解浓度。

亚甲蓝分光光度法测定阴离子表面活性剂浓度(GB/T 7494-87)。在 652 nm 处, 以三氯甲烷为参比, 测定样品、标准系列和空白实验的吸光度。紫外-可见分光光度计, 优尼科 WFZUV-2100。

2 结果与分析

2.1 活性炭吸附去除 SDBS 的效果

结果如图 1 所示, 活性炭对 SDBS 有一定的去除效果, SDBS 的去除率随着吸附时间的延长而增大, 40 min 后去除率增速减缓; 各实验剂量下在 60 min 内去除率都不断增大, 尚不能达到吸附平衡。SDBS 的去除率随活性炭投加量增加而增大, 投加量由 $0.16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.99 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 5 min 去除率分别达到 6.2%、12.2%、18.8%、31.6%、36.2%, 60 min 去除率分别达到 53.2%、55.6%、86.2%、89.6%、98.1%。结果显示活性炭对 SDBS 有良好的吸附效果, 但吸附速率低, 吸附在 60 min 内不能达到平衡。

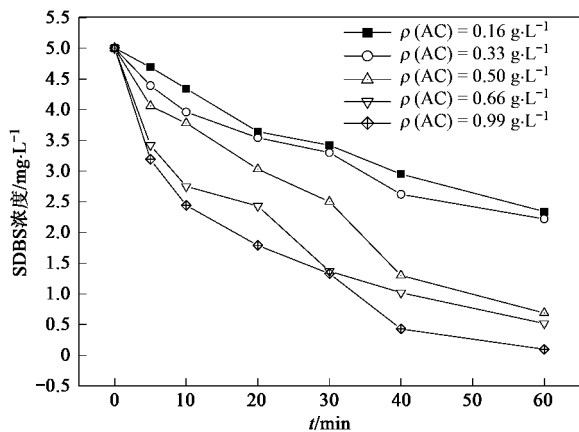


图1 不同剂量 AC 对 SDBS 的吸附效果

Fig.1 SDBS adsorption by different AC dose

2.2 臭氧氧化去除 SDBS

臭氧单独氧化对 SDBS 有一定的降解能力, 图 2 中臭氧剂量分别为 1、2、3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着臭氧剂量加大, 5 min 去除率分别为 1.4%、17% 和 34.4%。随着反应时间的延长, 去除率不断提高, 且反应前 30 min 内, 残余 SDBS 浓度迅速降低; 而反应时间达到 40 min 后, 去除率增速减缓; 反应 60 min 后, SDBS 去除率分别达到 55.6% [$\rho(\text{O}_3) = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$]、78.8% [$\rho(\text{O}_3) = 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$] 和 90.6% [$\rho(\text{O}_3) = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$]。可见, 臭氧单独作用对 SDBS 有良好的去除效果, 但存在使用剂量较高, 反应时间较长的缺点。

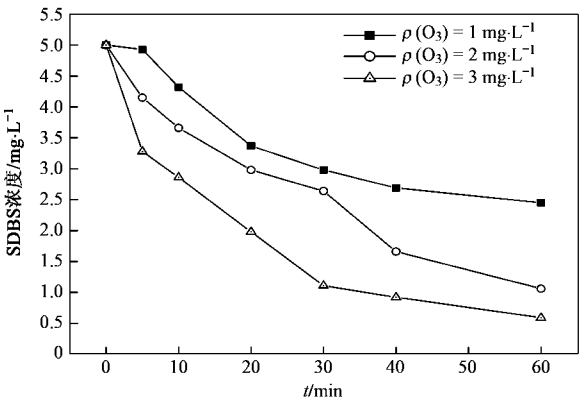
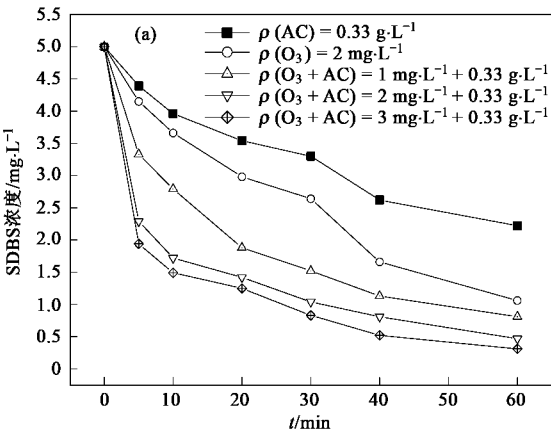


图2 不同浓度臭氧对 SDBS 的氧化效果

Fig.2 SDBS removal by different ozonation concentrations



2.3 活性炭催化臭氧化对 SDBS 的去除效果

在投加量为 $0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 活性炭基础上,投加臭氧水使水中臭氧浓度分别达到 $1、2、3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 由图 3(a) 可见,活性炭($0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和臭氧($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)同时作用 20 min 内的 SDBS 残余浓度快速下降,显著低于活性炭($0.33\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)单独吸附和臭氧($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)单独氧化后的 SDBS 残余值.

对比去除率,由图 3(b) 可见,活性炭和臭氧同时作用前 20 min 段,对 SDBS 的去除效果非常明显,在 10 min 前后,去除率已达 65% 以上,明显高于活性炭单独吸附去除率和臭氧单独氧化去除率之和 47.6% . 随着时间的延长,在反应进行到 $20\sim30\text{ min}$ 期间,共同作用效果已经和单独作用效果之和相差

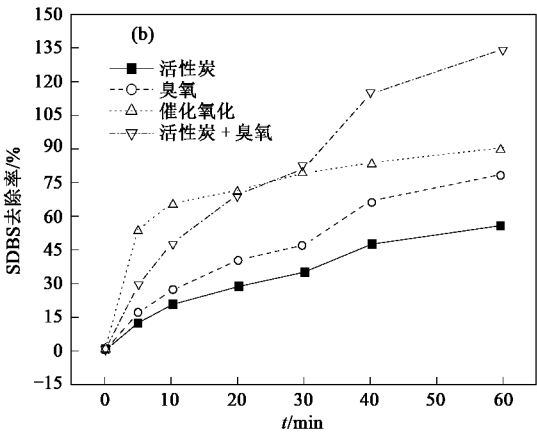


图3 活性炭催化臭氧化对 SDBS 的去除效果

Fig.3 SDBS removal by catalytic ozonation

无几. 30 min 后,共同作用效果已经显著低于单独作用之和.

2.4 活性炭催化臭氧化 SDBS 机制研究

2.4.1 活性炭对臭氧溶解性的影响

臭氧曝气头插入 5 L 的水中,有效水深 25 cm ,容器中加入搅拌桨,搅拌速度 $250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,设定时间测定其臭氧产气量和尾气量;另一组投加活性炭(3 g)后测臭氧产气量和尾气量,结果如图 4. 在纯水或加有活性炭的纯水中,臭氧消耗量都呈现相似的变化趋势: 20 min 之前消耗量较大且逐渐降低, $20\sim120\text{ min}$ 期间消耗量基本不变. 稳定(20 min)后,臭氧在纯水消耗量(均值 $=1.76\text{ mg}$)明显小于加入活性炭后的消耗量(均值 $=2.224\text{ mg}$).

2.4.2 活性炭使用时间对催化臭氧化的影响

分别对定量活性炭进行高浓度臭氧水($12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上)处理,处理时间分别为 $0、5、10、$

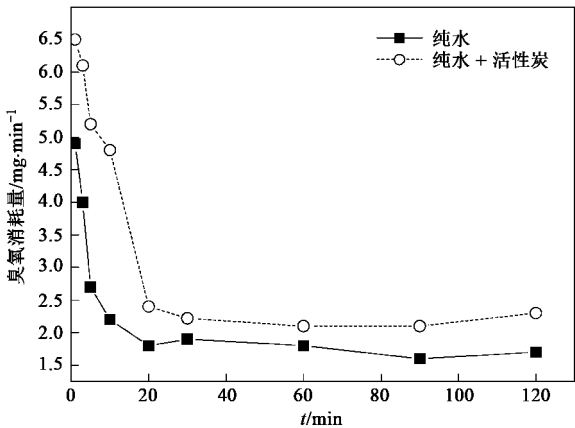


图4 活性炭对臭氧溶解性的影响

Fig.4 Effect of AC on ozone solubility

$30、60、120\text{ min}$,之后取出烘干,干燥器保存. 称取一定量(0.35 g)经臭氧处理过的活性炭加入浓度为 5

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDBS 纯水溶液中,投加定量的臭氧水使处理液中臭氧浓度达到 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,振荡反应一定时间后,分别取样加入 $1 \text{ mL NaNO}_2^{[13]}$,测定 SDBS 残余浓度,研究长时间、高浓度臭氧作用对活性炭催化臭氧氧化效率的影响,催化臭氧氧化反应时间分别为 10 min、40 min,结果如图 5。

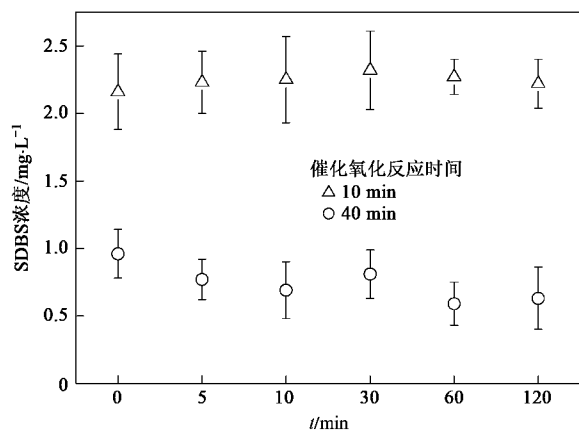


图5 活性炭臭氧预处理时间对催化臭氧氧化效率的影响

Fig.5 Effects of AC with different

ozone pretreatment time on removal by catalytic ozonation

结果表明:经过不同时间高浓度臭氧处理的活性炭催化臭氧氧化 10 min 后 SDBS 浓度在 $1.82 \sim 2.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,均值为 $2.285 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;40 min 后 SDBS 浓度在 $0.35 \sim 0.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,均值为 $0.623 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。即使是经过臭氧 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、120 min 处理过的活性炭仍然保持良好的催化臭氧氧化能力,10 min、40 min 去除率分别为 56% 和 87%;与未经臭氧预先处理的活性炭(相应去除率分别为 57% 和 82%)差别不大。因此,臭氧处理并未对活性炭催化氧化效率产生显著影响。

2.4.3 活性炭催化臭氧氧化去除模拟水样中的 SDBS

与纯水中 SDBS 降解趋势相似,模拟水样中 SDBS 去除率随着时间的增加而增大(图 6); NOMs 对 SDBS 的去除存在一定的影响,但整体去除效果仍然明显。总体上, NOMs 的存在降低了活性炭催化氧化对 SDBS 的降解率,并且随着 NOMs 含量的增多, SDBS 去除率下降。当 NOMs 含量为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,模拟水样中 SDBS 去除效果与纯水中的相近,30 min 时 SDBS 浓度分别为 $1.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;但 NOMs 增大到 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时,残余 SDBS 浓度明显高于纯水中,如 30 min 时, $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

和 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 臭氧在催化氧化后的 SDBS 浓度分别为 $1.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

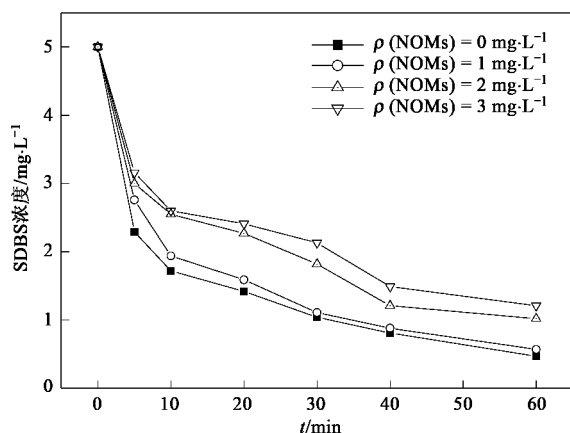


图6 模拟水样催化臭氧氧化对 SDBS 的去除效果

Fig.6 SDBS removal by catalytic ozonation in simulated water sample

3 讨论

活性炭和臭氧同时作用时,活性炭强烈的吸附特性不仅对 SDBS 产生有效吸附,对臭氧也有较强的吸附能力。由此,反应物在活性炭吸附位点附近富集起来,加快反应。此外活性炭的存在还可以促进臭氧降解^[1,2,18,19],降解可能形成自由基,而自由基是具备更高氧化活性的物质,对水体中的有机物如 SDBS 等均能产生有效的氧化、分解作用。因而,活性炭对臭氧的增溶作用,正是对这种降解能力的反应,这也是目前研究较热的活性炭催化臭氧化的基础。可见,活性炭和臭氧同时作用时,明显地加快了 SDBS 的降解效率,属于催化氧化反应。

由于实验中采用臭氧水一次投入以确定臭氧投量,活性炭和臭氧共同作用下,臭氧实际浓度不断下降。因而活性炭和臭氧同时作用的前 20 min 时间段,对 SDBS 的去除效果非常高,在 10 min 前后,去除率已达 65% 以上,明显高于活性炭单独吸附去除率和臭氧单独氧化去除率之和 47.6%。虽然同等条件下臭氧单独氧化 SDBS 仍在继续,活性炭单独处理中对 SDBS 的吸附能力也可以发挥,但由于能被富集的臭氧量减小,因而已经显示不出显著差异,因此在 20 ~ 30 min 内,共同作用效果和二者单独作用效果之和基本相当。30 min 后,臭氧浓度进一步下降,剩余臭氧仍然可以发挥氧化作用,活性炭吸附也继续进行,但臭氧浓度已经非常低,活性炭对臭氧的

富集作用以及降解作用已经不明显,加之 SDBS 浓度也较低,因而共同作用效果要显著低于单独作用之和。可见,采用活性炭催化臭氧化较单独使用臭氧和活性炭对 SDBS 去除效率有显著提高,而且最有效的阶段在 20 min 之内或者是臭氧及反应物浓度较高的阶段。

活性炭的加入明显增大了臭氧在水中的消耗量,表明活性炭可以促进臭氧传质,结合报道^[21~25],一方面活性炭对臭氧有较好的吸附作用,从而增大了臭氧溶解度;另一方面活性炭表面基团可能参与臭氧降解,使臭氧降解为自由基等更有利于氧化降解有机物的组分。总之活性炭催化臭氧化不仅提高了臭氧传质效率,同时也提高了臭氧氧化效率。

利用高浓度臭氧处理活性炭的目的是实现活性炭表面基团与臭氧及其次级氧化剂如 $\cdot\text{OH}$ 反应,并维持一段相对较长的时间,实现表面基团和氧化剂的充分反应。反应后的活性炭可以被近似认为其表面基团是惰性的,也可以模拟长期应用后臭氧对活性炭的氧化效果,研究其用于催化臭氧的效果,以确定活性炭在催化臭氧化中的作用及系统的长期稳定性。尽管有报道中臭氧处理过的活性炭表面发生一定变化^[13,18,20,21],内酯基、碱基减少,羧基和酚基增加;但本研究结果表明,即使是经过臭氧 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、120 min 处理过的活性炭仍然保持良好的催化臭氧化能力,在 10 min、40 min 的去除率分别为 56% 和 87%;与未经臭氧预先处理的活性炭(相应去除率分别为 57% 和 82%)差别不大。这说明活性炭表面有效基团或催化效果没有被事先高浓度臭氧氧化显著改变;结合活性炭对臭氧消耗量的增加(图 5),活性炭表面某些基团被臭氧氧化作为自由基引发剂和延展剂^[7]的可能性是存在的,但其是否被氧化并不影响催化氧化的反应效果。

模拟水样中由于 NOMs 的存在,导致活性炭催化臭氧化效率下降,但整体效果依然较高。该催化氧化过程对水体中的其他有机物也有效果,依据催化降解机制,如果是自由基氧化则 NOMs 和 SDBS 存在接触自由基机会上的竞争;而当吸附浓缩反应物机制是主导催化氧化的主要原因时,吸附能力的强弱则是决定催化臭氧化选择性的主要因素。

4 结论

(1) 采用活性炭催化臭氧化较单独使用臭氧和

活性炭对 SDBS 去除效率有显著提高,而且最有效的阶段在反应初的 20 min 之内及臭氧和反应物浓度较高的阶段。

(2) 活性炭和臭氧共同作用机制是催化氧化作用,该作用机制可能是活性炭促进臭氧降解形成更多的自由基;也可能是活性炭对反应物和臭氧的强烈吸附造成反应物浓度富集而提高反应效率。催化氧化作用在臭氧维持较高浓度时比较显著。

(3) 臭氧对活性炭较长时间、高浓度作用并没有显著改变活性炭催化臭氧化效果。活性炭表面某些基团被臭氧氧化的可能性是存在的,但其是否被氧化并不影响催化氧化反应效果。

(4) 活性炭催化臭氧化过程对有机物降解有一定选择性,在模拟水样中有机物浓度不高的情况下,该系统仍可以发挥较强的降解作用。

参考文献:

- [1] 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** (4): 639-669.
- [2] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **79** (3): 237-243.
- [3] 张彭义,余刚,孙海涛,等. 臭氧/活性炭协同降解有机物的初步研究[J]. *中国环境科学*, 2000, **20** (2): 159-162.
- [4] Álvarez P M, Beltrán F J, Masa F J, *et al.* A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone - regeneration processes for wastewater treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **92** (3-4): 393-400.
- [5] Fontanier V, Farines V, Albet J, *et al.* Oxidation of organic pollutants of water to mineralization by catalytic ozonation[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2005, **27** (2): 115-128.
- [6] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Ozonation of aniline promoted by activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2007, **67** (4): 809-815.
- [7] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Ozonation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39** (4): 319-329.
- [8] Beltrán F J, García-Araya J F, Giráldez I. Gallic acid water ozonation using activated carbon[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **63** (3-4): 249-259.
- [9] Valdés H, Zaror C A. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach[J]. *Chemosphere*, 2006, **65** (7): 1131-1136.
- [10] Beltrán F J, Rivas J, Alvarez P, *et al.* Kinetics of heterogeneous

- catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2002, **24** (4): 227-237.
- [11] Álvarez P M, García-Araya J F, Beltrán F J, *et al.* The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach [J]. *Carbon*, 2006, **44** (14): 3102-3112.
- [12] Anchez-Polo M S, Gunten U V, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into center $\cdot\text{OH}$ radicals; Influence of operational parameters [J]. *Water Research*, 2005, **39** (14): 3189-3198.
- [13] Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz J, Sánchez-Polo M, *et al.* Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon; Comparison with systems based on O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Water Research*, 2006, **40** (8): 1717-1725.
- [14] Venhuis S H, Mehrvar M. Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2004, **6** (3): 115-125.
- [15] Mungray A K, Kumar P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment; A review [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, **63** (8): 981-987.
- [16] 丁春生, 缪佳, 秦树林. 臭氧/活性炭/紫外光联用处理几种高浓度有机废水影响因素 [J]. *环境科学学报*, 2008, **28** (3): 496-501.
- [17] Sanchez-Polo M, Mendez-Diaz J D, Rivera-Utrilla J, *et al.* Influence of presence of tannic acid on removal of sodium dodecylbenzenesulphonate by O_3 and advanced oxidation processes [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, **84** (3): 367-375.
- [18] Álvarez P M, Beltrán F J, Masa F J, *et al.* A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone-regeneration processes for wastewater treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **92** (3-4): 393-400.
- [19] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon [J]. *Water Research*, 2005, **39** (8): 1461-1470.
- [20] Valdés H, Zaror C A. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon; Kinetic approach [J]. *Chemosphere*, 2006, **65** (7): 1131-1136.
- [21] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon; Influence of chemical and textural properties [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45** (8): 2715-2721.
- [22] Méndez-Díaz J D, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, *et al.* Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous systems [J]. *Water Research*, 2009, **43** (6): 1621-1629.
- [23] Fernando J, Beltrán J, Pocostales P, *et al.* Mechanism and kinetic considerations of TOC removal from the powdered activated carbon ozonation of diclofenac aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169** (1-3): 532-538.
- [24] Álvarez P M, Beltrán F J, Gómez-Serrano V, *et al.* Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol [J]. *Water Research*, 2004, **38** (8): 2155-2165.
- [25] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Catalytic ozonation of sulfonated aromatic compounds in the presence of activated carbon [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **83** (1-2): 150-159.