

催化臭氧氧化过程中溴酸盐的生成机制研究

武琳¹, 杨宏伟^{2*}, 杨少霞^{2,3}, 吕淼², 成文^{1*}

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 3. 华北电力大学可再生能源学院, 北京 102206)

摘要: 以黄河下游某水厂滤后水为目标物, 选择了 9 种催化剂, 在间歇反应装置中研究了单独臭氧和催化臭氧氧化过程中溴酸盐 (BrO_3^-) 的生成情况, 结果表明, 在催化臭氧氧化过程中, NiO 、 CuO 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 加入使 BrO_3^- 质量分数分别降低 34.0%、32.8%、29.2%、20.8%。选取 Fe_3O_4 作为催化剂研究催化臭氧氧化滤后水过程中 BrO_3^- 生成情况。结果表明, 反应过程中的 R_{ct} 值随反应时间的延长而降低, 整个反应过程中 R_{ct} 值在 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ 之间。单独臭氧氧化滤后水时, BrO_3^- 的生成主要是直接-间接途径和间接-直接途径共同作用的结果; 催化臭氧氧化生成 BrO_3^- 的主要途径是间接-直接途径。此外, 催化臭氧氧化过程中有效提高了有机物的降解, UV_{254} 的降解率提高到 60.7%。研究表明, 催化臭氧氧化能有效抑制 BrO_3^- 的生成, 又能提高对有机物的去除效果。

关键词: 溴酸盐; 催化臭氧化; 反应机制; 黄河水; Fe_3O_4

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)08-2279-05

Study on Bromate Formation of Catalytic Ozonation Process

WU Lin¹, YANG Hong-wei², YANG Shao-xia^{2,3}, LÜ Miao², CHENG Wen¹

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Renewable Energy School, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: In a batch reactor, the BrO_3^- formation was investigated in the ozonation and catalytic ozonation of Br^- -containing Yellow river water, using the different heterogeneous catalysts. The results showed that BrO_3^- minimization was achieved in the catalytic ozonation with NiO , CuO , Fe_3O_4 and Al_2O_3 as catalysts and the percent reductions of BrO_3^- were 34.0%, 32.8%, 29.2% and 20.8% respectively. In the reaction R_{ct} , the ratio of concentration of $\cdot\text{OH}$ to O_3 , decreased with the reaction time, and the range of R_{ct} was from 10^{-8} to 10^{-6} . In the ozonation process, one of the main reaction pathways of BrO_3^- formation was the combination oxidation of Br^- by $\cdot\text{OH}$ and then O_3 , another was the combination oxidation of Br^- by O_3 and then $\cdot\text{OH}$. In the catalytic ozonation with Fe_3O_4 catalyst, the main pathway was the combination oxidation by $\cdot\text{OH}$ and then O_3 . Moreover, about 60.7% removal for UV_{254} was obtained after 20 min in the catalytic ozonation reaction. In our study, it was found that the catalytic ozonation process can effectively minimize the formation of BrO_3^- and also oxidize organic compounds.

Key words: bromate; catalytic ozonation; reaction mechanism; Yellow River water; Fe_3O_4

随着经济和社会的发展, 我国地表水受到了不同程度的污染, 与此同时人们对饮用水水质的要求却在不断提高, 2006 年我国颁布了新的生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006), 相比 1985 年的标准, 其水质指标由 35 项增加至 106 项, 尤其是增加了许多有机物指标^[1], 这对我国的水处理技术也提出了更高的要求。传统的饮用水常规处理技术已经不能满足人们对水质的要求, 因此饮用水深度处理技术得到了越来越广泛的关注。臭氧由于具有较强的氧化性、可操作性强等优点, 已成为国内外广泛应用和推广的高级氧化技术。在水源水 Br^- 初始浓度 $> 50 \mu\text{g/L}$ 时, 采用臭氧氧化工艺会生成溴酸盐 (BrO_3^-)^[2]。溴酸盐已被世界卫生组织 (WHO) 规定为 2B 级致癌物, 美国环境保护署 (EPA) 饮用水标

准和我国的《生活饮用水卫生标准》中 BrO_3^- 限值均为 $10 \mu\text{g/L}$ ^[1,3]。我国部分城市水源水中 Br^- 初始浓度都大于 $50 \mu\text{g/L}$, 例如, 黄河水中 Br^- 浓度在 0.2 mg/L 左右^[4]。因此, BrO_3^- 的生成已成为臭氧氧化工艺应用中值得关注的问题。抑制 BrO_3^- 的方法主要有^[5-12]: 降低 pH、加氨、加 H_2O_2 、加 $\cdot\text{OH}$ 清除剂、催化臭氧氧化等。其中, 催化臭氧氧化工艺在降解有机物中表现出了显著的氧化能力, 同时研究发现催化臭氧氧化技术能够抑制 BrO_3^- 的生成^[13-19]。但是, 对

收稿日期: 2010-09-19; 修订日期: 2010-12-22
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07422-004)
作者简介: 武琳 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理技术, E-mail: wulin.peiking@gmail.com
* 通讯联系人, E-mail: yanghw@tsinghua.edu.cn; engyh@senu.edu.cn

于催化臭氧氧化工艺抑制 BrO_3^- 生成的机制尚不清楚。因此,本研究比较了单独臭氧和催化臭氧氧化过程中 BrO_3^- 的生成情况,探讨催化臭氧氧化工艺对 BrO_3^- 生成的影响,并揭示其抑制 BrO_3^- 生成机制。

1 材料与amp;方法

1.1 原水水质

实验用水取自山东省某水厂滤池出水,主要水质指标见表 1。

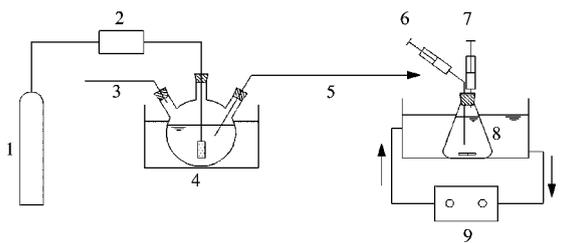
表 1 山东省某水厂水质状况表

Table 1 Water quality of a water plant in Shangdong Province

水质指标	滤池出水	水质指标	滤池出水
$\text{Br}^-/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	123	TDS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	532
色度	6	总硬度(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	280.3
浊度/NTU	0.67	TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2.97
pH 值	8.14	UV ₂₅₄ / cm^{-1}	0.043
电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	832		

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。实验中臭氧以臭氧水形式投加,采用三口烧瓶制备饱和臭氧水。氧气为气源,臭氧发生器(DHX-SS-1G 型实验室臭氧发生器,哈尔滨久久电化学工程技术有限公司)产生的臭氧通过砂芯曝气头进入高纯水中(冰浴),一段时间后稳定。从三口烧瓶中取出一定量的饱和臭氧水,迅速注射至已装有实验用水和催化剂的锥形瓶中,获得固定浓度的臭氧反应溶液,开启磁力搅拌,反应开始。使用恒温槽(DTY-30A 型超级智能恒温循环器,北京德天佑科技发展有限公司)控制体系反应温度为 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。反应开始后定时取样,用氮气吹脱水样中剩余的臭氧待测。



1. 氧气钢瓶;2. 臭氧发生器;3. 尾气;4. 冰浴;5. 饱和臭氧水;6. 注射器(注射饱和臭氧水及取样);7. 注射器(维持压力平衡);8. 锥形瓶反应器;9. 恒温水槽

图 1 实验装置示意

Fig. 1 Batch reactor scheme in the experiments

1.3 检测指标及方法

水中 O_3 浓度采用靛蓝法测定。 BrO_3^- 和 Br^- 浓度采用离子色谱法测定: Metrosep A supp5250/

4.0mm 阴离子柱,淋洗液为 $3.2 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ 和 $1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 溶液,流速 0.7 mL/min ,电导检测器; $\cdot\text{OH}$ 浓度通过指示物对氯苯甲酸(*p*-chlorobenzoic acid, *p*CBA)间接测定,*p*CBA 浓度采用高效液相色谱法测定: Symmetry C18 柱,流动相为 0.2% 乙酸水溶液/甲醇(40/60, 体积比),流速 1.0 mL/min ,紫外检测器,波长 234 nm 。

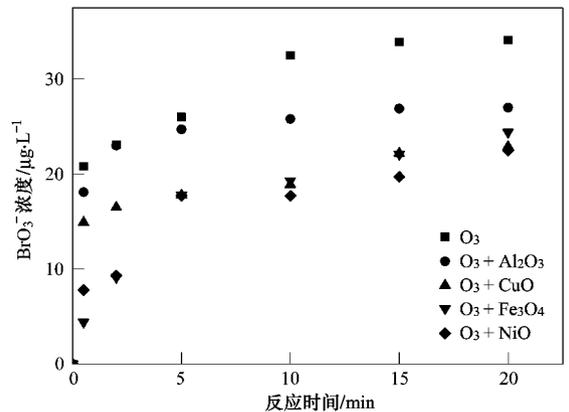
1.4 催化剂的制备

实验中使用的化学试剂有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 均为分析纯,在 500°C 空气中分别焙烧 3 h 得到 Fe_2O_3 、 La_2O_3 、 CuO 、 NiO 催化剂,其他催化剂(MnO_2 、 P_{25} 、 ZrO_2 、 Fe_3O_4 和 Al_2O_3)由北京化工厂购买。

2 结果与分析

2.1 不同氧化物催化臭氧氧化抑制 BrO_3^- 生成的效果

本实验研究了 9 种氧化物(MnO_2 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 、 P_{25} 、 ZrO_2 、 CuO 、 NiO 、 Fe_3O_4 和 Al_2O_3)催化臭氧氧化黄河水过程中的 BrO_3^- 的生成情况。由图 2 所示,在臭氧初始浓度为 3 mg/L 条件下,单独臭氧氧化黄河水过程中生成 $34.1 \mu\text{g/L}$ 的 BrO_3^- ,超出我国生活饮用水卫生标准^[1]。实验中发现, MnO_2 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 、 P_{25} 、 ZrO_2 的加入对 BrO_3^- 生成没有显著抑制效果(图略)。加入 NiO 、 CuO 、 Fe_3O_4 和 Al_2O_3 对 BrO_3^- 生成有一定的抑制作用,随着反应中 O_3 的逐渐减少, BrO_3^- 的浓度增加;反应 20 min 后,溶液中 O_3 消耗完, BrO_3^- 的生成停止。与单独 O_3 相比, NiO 、



$t = 20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8.14$, $[\text{Br}^-]_0 = 123 \mu\text{g/L}$, $[\text{O}_3]_0 = 3 \text{ mg/L}$, 催化剂投量 100 mg/L , 下同

图 2 不同氧化物催化臭氧氧化过程中 BrO_3^- 生成情况

Fig. 2 Formation of BrO_3^- in the catalytic ozonation with the different oxides

CuO、Fe₃O₄ 和 Al₂O₃ 这 4 种催化剂臭氧氧化过程中 BrO₃⁻ 的生成量分别降低了 34.0%、32.8%、29.2% 和 20.8%。为了进一步确定催化剂对 BrO₃⁻ 的抑制作用,对其进行了 BrO₃⁻ 和 Br⁻ 的吸附实验,结果表明 4 种催化剂对 BrO₃⁻ 和 Br⁻ 没有吸附性.此结果说明,催化臭氧氧化技术能够抑制 BrO₃⁻ 的生成,而 NiO、CuO、Fe₃O₄ 和 Al₂O₃ 催化剂显示出较好地抑制 BrO₃⁻ 生成活性.

2.2 催化臭氧氧化过程中 R_{ct} 的变化

BrO₃⁻ 生成过程中的氧化机制有 2 种:一是 O₃ 分子氧化,二是 ·OH 氧化.为了更好地表征 O₃ 和 ·OH 对 BrO₃⁻ 生成的影响,Elovitz 等^[20] 提出了 R_{ct} 的概念,即反应过程中 ·OH 与 O₃ 瞬间浓度比.

$$R_{ct} = [\cdot OH]/[O_3] \quad (1)$$

反应过程中的 O₃ 浓度可以直接测定,而 ·OH 浓

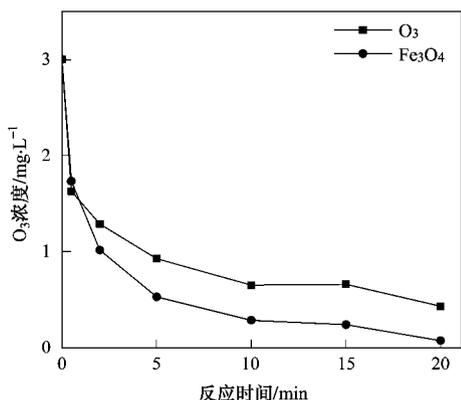


图 3 Fe₃O₄ 催化臭氧氧化过程中 O₃ 和 pCBA 降解情况

Fig. 3 Concentration of O₃ and pCBA in the catalytic ozonation with Fe₃O₄ catalyst

臭氧氧化生成 BrO₃⁻ 分为 3 条主要途径^[9]:直接途径(由 O₃ 单独作用)、直接-间接途径(先由 O₃ 作

度以 pCBA 作为 ·OH 的指示剂,pCBA 的衰减仅由 ·OH 氧化导致,即:

$$-\frac{d[pCBA]}{dt} = k_{pCBA, \cdot OH} [pCBA][\cdot OH] \quad (2)$$

式中, k_{pCBA, ·OH} 为 pCBA 与 ·OH 的反应速率常数^[10].

实验中选取 Fe₃O₄ 作为催化剂研究催化臭氧氧化滤后水过程中 BrO₃⁻ 生成情况,得到本实验过程中的 R_{ct} 值,即由图 3 得到 Fe₃O₄ 在催化臭氧氧化过程中的 R_{ct} 值,如图 4 所示.

由图 4 可知,单独 O₃ 和 Fe₃O₄ 催化臭氧氧化过程中 R_{ct} 值基本维持在 10⁻⁸ ~ 10⁻⁶ 之间,且随反应时间的延长而降低.在反应过程中 R_{ct} 值的变化可分为 2 个阶段,即:前 5 min 快速反应阶段 R_{ct} 值降低较快(10⁻⁷ ~ 10⁻⁶ 数量级),5 min 后的慢速反应阶段 R_{ct} 值降低趋势变缓(10⁻⁸ ~ 10⁻⁷ 之间).此外,在反应过程中催化臭氧氧化过程中的 R_{ct} 大于单独臭氧.

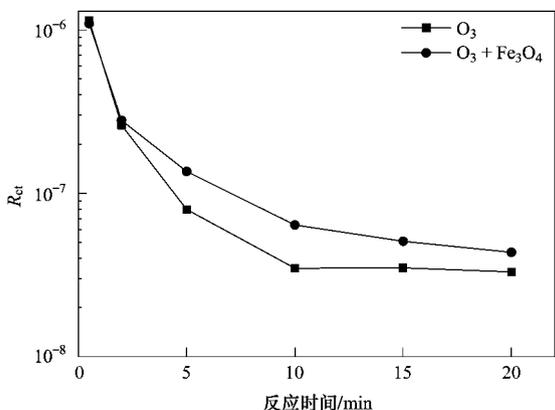
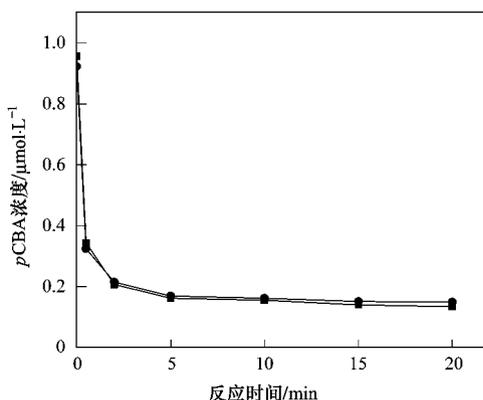


图 4 Fe₃O₄ 催化臭氧氧化反应中 R_{ct} 值随时间变化

Fig. 4 Change of R_{ct} in the catalytic ozonation with Fe₃O₄ catalyst

用再由 ·OH 作用)、间接-直接途径(先由 ·OH 作用再由 O₃ 作用),如图 5 所示.

$$f_{HOBr/OBr^-, O_3} = 1 - f_{HOBr/OBr^-, \cdot OH}$$

$$f_{Br^-, O_3} = 1 - f_{Br^-, \cdot OH}$$

式中, f_{HOBr/OBr⁻, ·OH} 为 ·OH 氧化的 HOBr/OBr⁻ 占总 HOBr/OBr⁻ 被氧化的瞬时质量分数; f_{Br⁻, ·OH} 为某一

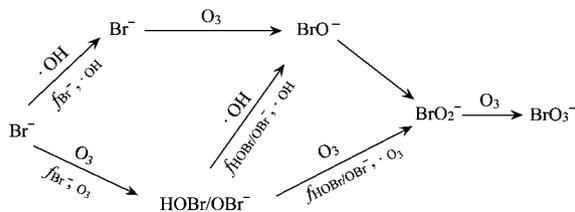


图 5 溴酸盐生成机制示意^[9,10]

Fig. 5 Reaction scheme for bromate formation during ozonation of bromide-containing waters

时刻被·OH氧化的 Br⁻ 的瞬时质量分数.

依据反应动力学,某一时刻:

$$f_{\text{HOBr}/\text{OBr}^-, \cdot\text{OH}} = \frac{k_{\text{HOBr}, \cdot\text{OH}} [\text{HOBr}] [\cdot\text{OH}] + k_{\text{OBr}^-, \cdot\text{OH}} [\text{OBr}^-] [\cdot\text{OH}]}{k_{\text{HOBr}, \text{O}_3} [\text{HOBr}] [\text{O}_3] + k_{\text{OBr}^-, \text{O}_3} [\text{OBr}^-] [\text{O}_3] + k_{\text{HOBr}, \cdot\text{OH}} [\text{HOBr}] [\cdot\text{OH}] + k_{\text{OBr}^-, \cdot\text{OH}} [\text{OBr}^-] [\cdot\text{OH}]} \quad (3)$$

根据 $R_{\text{ct}} = [\cdot\text{OH}] / [\text{O}_3]$ 和反应速率常数及原水 pH 值可计算得到 $f_{\text{HOBr}/\text{OBr}^-, \cdot\text{OH}}$; 同理可求得 $f_{\text{Br}^-, \cdot\text{OH}}$. 因此,由图 5 可知,臭氧氧化生成 BrO₃⁻ 的过程中直接途径的瞬时质量分数为 $f_{\text{Br}^-, \text{O}_3}$ 和 $f_{\text{HOBr}/\text{OBr}^-, \text{O}_3}$ 乘积;直接-间接途径瞬时质量分数为 $f_{\text{Br}^-, \text{O}_3}$ 和 $f_{\text{HOBr}/\text{OBr}^-, \cdot\text{OH}}$ 乘积;间接-直接途径瞬时质量

分数为 $f_{\text{Br}^-, \cdot\text{OH}}$. 通过以上的计算得到,单独臭氧和 Fe₃O₄ 催化臭氧氧化过程中 3 种途径生成 BrO₃⁻ 的瞬时质量分数,如图 6 所示.

根据实验中 BrO₃⁻ 的生成情况,结合图 6 可得到反应过程中 3 种途径生成的 BrO₃⁻ 的累积质量分数和绝对量,如表 2 所示.

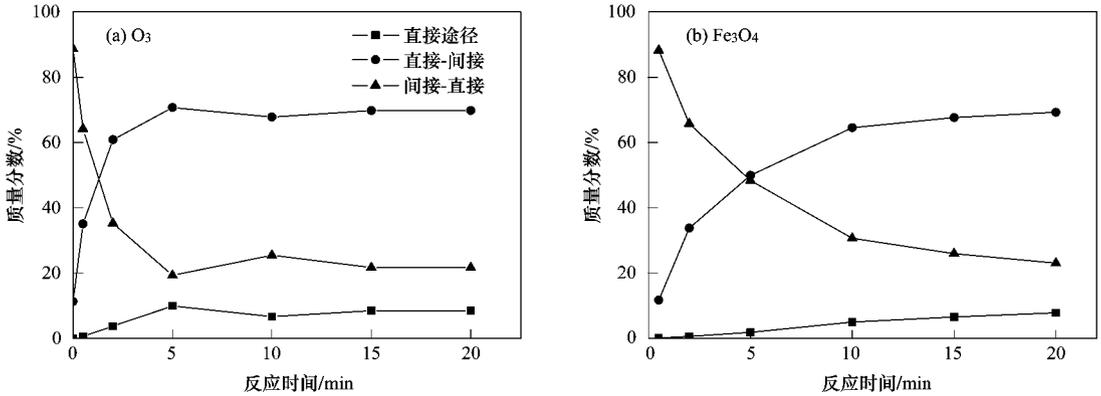


图 6 臭氧和催化臭氧氧化在反应过程中通过 3 种途径生成的 BrO₃⁻ 的质量分数

Fig. 6 Formation of BrO₃⁻ through three different reaction pathways in the ozonation and catalytic ozonation with Fe₃O₄ catalyst

表 2 通过 3 种途径生成的 BrO₃⁻ 的累积质量分数和绝对量

Table 2 Ratio the BrO₃⁻ formed through three different reaction pathways in the ozonation and catalytic ozonation with Fe₃O₄ catalyst

氧化方式	直接途径 ($f_{\text{Br}^-, \text{O}_3} \times f_{\text{HOBr}/\text{OBr}^-, \text{O}_3}$)			直接-间接途径 ($f_{\text{Br}^-, \text{O}_3} \times f_{\text{HOBr}/\text{OBr}^-, \cdot\text{OH}}$)			间接-直接途径 ($f_{\text{Br}^-, \cdot\text{OH}}$)		
	生成量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		比例/%	生成量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		比例/%	生成量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		比例/%
	快速	慢速		快速	慢速		快速	慢速	
O ₃	0.8	0.4	4.0	11.2	3.1	45.0	15.2	1.1	51.0
Fe ₃ O ₄	0.15	0.35	2.1	5.64	4.16	40.1	12.0	2.1	57.8

由表 2 可知,单独 O₃ 氧化时,BrO₃⁻ 生成主要是直接-间接途径和间接-直接途径共同作用的结果,而投加 Fe₃O₄ 后,通过直接-间接途径生成的 BrO₃⁻ 比例由 45.0% 降至 40.1%;通过间接-直接途径生成的 BrO₃⁻ 则由 51.0% 提高到 57.8%,因此 Fe₃O₄ 催化臭氧氧化间接-直接途径成为 BrO₃⁻ 生成的主要途径.此外,由表 2 中得到:

(1) 直接途径(由 O₃ 生成途径):催化臭氧氧化过程中生成的 BrO₃⁻ 量减少,快速和慢速反应阶段生成的 BrO₃⁻ 量分别由原来的 0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 降至 0.15 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.35 $\mu\text{g}/\text{L}$,并且加入催化剂后,在快速反应阶段所生成 BrO₃⁻ 的比例明显降低.

(2) 直接-间接途径(先由 O₃ 作用后由·OH):催化臭氧氧化过程中生成的 BrO₃⁻ 量减少,主要是快速反应生成的 BrO₃⁻ 量明显降低,慢速反应阶段所生成

BrO₃⁻ 量差异不大.

(3) 间接-直接途径(先由·OH作用后由 O₃ 作用):催化臭氧氧化过程中生成的 BrO₃⁻ 量也略有减少.

投加 Fe₃O₄ 催化剂提高了臭氧的消耗速率,减少了 Br⁻ 经 O₃ 氧化生成 BrO₃⁻,从而降低了由直接途径、直接-间接途径所生成的 BrO₃⁻ 量.此外,从 pCBA 随时间变化可知,Fe₃O₄ 的投加也增加了·OH 的浓度.但是从表 2 可知通过间接-直接生成 BrO₃⁻ 的量没有增加.为了研究增加的·OH 在反应过程中所起的作用,测定了单独 O₃ 和催化臭氧氧化反应结束后溶液的有机物情况.结果表明,催化臭氧氧化过程中对 UV₂₅₄ 的降解由单独臭氧氧化的 50.0% 去除率提高到 60.7%.此结果也说明在催化臭氧氧化过程中部分·OH 被用于氧化水中的有机物,提高了 UV₂₅₄ 的去

除效果,同时也抑制了 BrO_3^- 的产生。

3 结论

(1) 催化臭氧氧化过程中, NiO 、 CuO 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 的加入使 BrO_3^- 质量分数分别降低 34.0%、32.8%、29.2%、20.8%。

(2) 选取 Fe_3O_4 作为催化剂研究催化臭氧氧化滤后水过程中 BrO_3^- 生成情况, R_{ct} 值随反应时间的延长而降低, 初始阶段 R_{ct} 值降低较快, 5 min 后降低趋势变缓, 整个反应过程中 R_{ct} 值基本维持在 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ 之间。

(3) 单独 O_3 氧化黄河下游水库水时, BrO_3^- 生成主要是由直接-间接途径和间接-直接途径共同作用的结果; 投加 Fe_3O_4 催化剂后, 间接-直接途径是 BrO_3^- 生成的主要途径; 反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度增加, 部分用于氧化水中的有机物, 对 UV_{254} 降解率提高到 60.7%, 催化臭氧氧化既能够抑制 BrO_3^- 的生成, 又能够提高有机物的去除率。

参考文献:

- [1] GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准 [S].
- [2] 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** (7): 1469-1487.
- [3] FR16DE98-17. National primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection byproducts [S]. USA: Environmental Protection Agency, 1998.
- [4] 谢曙光, 张湛军, 刘好笑, 等. 臭氧生物炭深度处理低温黄河水研究 [J]. 中国给水排水, 2004, **20**(7): 21-24.
- [5] Amy G L, Siddiqui M S. Ozone-Bromide Interactions in Water Treatment [A]. In: AWWA Annual Conference Proceedings. Philadelphia:1991.
- [6] Berne F, Chasson G, Legube B. Effect of Addition of Ammonia on the Bromate Formation during Ozonation [J]. Ozone Science and Engineering, 2004, **26**: 267-276.
- [7] Von Gunten U, Bruchet A, Costentin E. Bromate Formation in Advanced Oxidation Processes [J]. American Water Works Association Journal, 1996, **88**(6): 53-65.
- [8] Von Gunten U, Oliveras Y. Advanced Oxidation of Bromide Containing Waters: Bromate Formation Mechanisms [J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**: 63-70.
- [9] Song R, Westerhoff P, Minear R, et al. Bromate Minimization during Ozonation [J]. American Water Works Association Journal, 1997, **89**(6): 69-78.
- [10] Pinkernell U, Von Gunten U. Bromate Minimization during Ozonation: Mechanistic Considerations [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**: 2525-2531.
- [11] 马军, 刘晓飞, 王刚, 等. 臭氧/高锰酸盐控制臭氧氧化副产物 [J]. 中国给水排水, 2005, **21**(6): 12-15.
- [12] Lv A, Hu C, Nie Y, et al. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped- Fe_2O_3 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **100**: 62-67.
- [13] 周荣振, 陈咏梅, 李天玉, 等. 新型复合滤料对饮用水中溴酸盐的降解效果研究 [J]. 中国给水排水, 2008, **24**(11): 47-51.
- [14] Zhao L, Ma J, Zhai X D. Enhanced mechanism of catalytic ozonation by ultrasound with orthogonal dual frequencies for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, **17**: 84-91.
- [15] Beltran F J, Rivas F J, Ramon M E, et al. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, **42**(14): 3218-3224.
- [16] 裴义山, 杨敏, 郭召海, 等. 含溴水源水臭氧处理时溴酸盐的产生与控制 [J]. 环境科学学报, 2007, **27**(11): 1767-1770.
- [17] 叶苗苗, 陈忠林, 沈吉敏, 等. La_2O_3 和 CeO_2 的制备及催化臭氧氧化对氯硝基苯 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, **41**(4): 77-80.
- [18] 何茹, 鲁金凤, 马军, 等. 臭氧催化氧化控制溴酸盐生成效能与机理 [J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 99-103.
- [19] 韩帮军, 马军, 张涛, 等. 臭氧催化氧化抑制溴酸盐生成效能的研究 [J]. 环境科学, 2008, **29**(3): 665-670.
- [20] Elovitz M S, Von Gunten U. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept [J]. Ozone Science & Engineering, 1999, **21**(3): 239-260.