

水中本底成分对催化臭氧氧化降解富里酸的影响

周文敏^{1,2}, 符建荣², 肖 华^{2*}, 喻 曼², 许育新²

(1.浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004; 2.浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021)

摘要:为考察水中本底成分对催化臭氧氧化降解富里酸(FA)的影响规律,以 FA 为降解对象,Co-Mn-O 为催化剂,研究了催化剂投量、pH、无机阴离子、氨氮及金属离子等因素对催化臭氧氧化的影响,降解效果以 COD_Cr 去除效率表示。结果表明:催化剂投量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 最适宜;缓冲及非缓冲体系下均表现为 pH 越大,FA 降解效果越好;无机阴离子中 Cl^- 对反应有明显的抑制作用,且随浓度的增加而增强;自由基抑制剂 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对反应的抑制效果显著; NH_4^+ 对 FA 的降解有一定的促进作用,反之, NH_3 对 FA 的降解有显著的抑制作用;低浓度金属离子对反应的影响各不相同,其中 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 抑制了富里酸的降解,而 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 对富里酸的降解存在促进作用。

关键词:催化臭氧氧化;钴锰复合氧化物;富里酸;羟基自由基

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)01-0191-06 doi:10.11654/jaes.2013.01.028

Effect of Background Constituents on the Degradation of Fulvic Acid in Aqueous Solution by Catalytic Ozonation

ZHOU Wen-min^{1,2}, FU Jian-rong², XIAO Hua^{2*}, YU Man², XU Yu-xin²

(1.College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China; 2.Environmental Resources and Soil Fertilizer Institute, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: The effect of background constituents on catalytic ozonation of fulvic acid(FA) was investigated. The main impact factors included pH, different anions, ammonium, and different metal cations. The catalyst was Co-Mn-O mixed metal oxides which were prepared by oxidation-reduction method. The results showed that the optimum amount of catalyst was $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Both in non-buffer and buffer solution, degradation efficiency of FA were better in alkaline condition than in acid condition. Inorganic anion Cl^- had a significant negative impact on the oxidation of FA, and the negative effect increased with increasing the concentration of Cl^- . The removal of FA was seriously inhibited by the addition of radical inhibitor HCO_3^- or CO_3^{2-} . The presence of large amount of ammonium greatly promoted the degradation of FA; on the contrary, ammonia had a significant negative impact on the oxidation of FA. At last, low concentration of manganese ion or copper ion inhibited the degradation of FA, but calcium ion or ferrous ion promoted its degradation.

Keywords: catalytic ozonation; Co-Mn-O; fulvic acid; hydroxyl radical

垃圾渗滤液一般是指垃圾在填埋场和焚烧厂堆积停留过程中所产生的高浓度有机废水。我国垃圾渗滤液主要有以下几个特征^[1]:①有机污染物种类多,成分复杂;② COD_Cr 和 BOD_5 浓度都很高,可生化性差;③ $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量高,对后续生物处理有抑制作用,并且 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度长时间保持稳定;④含有多种重金属离

子;⑤色度高,有臭味。作为一种高浓度有机废水,目前对渗滤液原液最常用的处理方法还是生物法,且多采用厌氧-缺氧-好氧工艺相组合,经过生物法的处理能够去除渗滤液原液中大部分 COD_Cr 、 BOD_5 和 $\text{NH}_3\text{-N}$,但是由于原液中的有机物和氨氮浓度过高,处理后的渗滤液尾水 COD_Cr 仍然较高, $\text{NH}_3\text{-N}$ 也通常满足不了排放标准。为了实现达标排放,对渗滤液生化尾水的进一步处理显得十分关键。

众多学者研究表明,水溶性腐殖质为垃圾渗滤液中有机物的主要成分。韩云等^[2]的研究结果表明,垃圾渗滤液原水中 78.8%以上的有机污染物的分子质量

收稿日期:2012-07-10

基金项目:国家自然科学基金项目(20907045);浙江省农科院重点实验室前瞻类项目

作者简介:周文敏(1989—),女,硕士研究生,主要从事污水处理技术研究。E-mail:zhouwenmin.2006@163.com

*通信作者:肖 华 E-mail:xh022982@163.com

(MW)<10 ku,通过有机物粒径分布谱图对比,发现这部分有机物主要是腐植酸、棕黄酸、脂肪酸和一些氨基酸。基于其他学者的研究^[3-4],垃圾渗滤液为水中憎水性腐植酸,约占溶解性有机物(DOM)的40%~60%(质量分数),一般是DOM的主要组成部分。因此,腐殖质(HS)被公认为是垃圾渗滤液有机碳中的主要成分及难降解部分,也是造成渗滤液色度的主要物质,一般称之为“难控物质”,其含量一般可占渗滤液TOC的60%左右^[5]。通常讨论的水溶性HS主要指腐植酸(HA)和富里酸(FA)^[6]。在中老龄渗滤液中,HA主要由羟基(-OH)、羧基(-COOH)取代的芳香族结构以及烷烃、脂肪酸、碳水化合物和含氮化合物结合于芳香结构上等组成,FA具有羧基和羟基等负电官能团^[7]。

对于垃圾渗滤液尾水中难生物降解的腐殖质类有机物,需要进行深度处理。化学氧化法能将废水中的有机物氧化去除,常见的化学氧化剂中,臭氧具有很强的氧化性,能使有机物发色基团中的不饱和键断裂,达到脱色和降解的目的。而单独臭氧氧化速率较慢、臭氧利用效率低、难以彻底矿化有机物、COD_G及TOC去除效率有限等,导致垃圾渗滤液达标排放仍存在困难。

为克服单独臭氧氧化存在的不足,催化臭氧氧化技术应运而生。催化臭氧氧化是采用金属离子、金属氧化物或负载型固体材料作为催化剂,以促进臭氧降解有机物的一种高级氧化技术^[8]。催化臭氧氧化技术具有氧化彻底、脱色快、适合常温常压反应等优点,特别适合于有机废水的深度处理和难降解有机物的去除,但迄今为止国内外关于催化臭氧氧化深度处理垃圾渗滤液尾水或降解腐殖质类有机物的研究并不多见。由于垃圾渗滤液水质复杂,在实际处理过程中不同水质背景通常会对催化臭氧氧化反应造成一定影响,因而研究水中各种本底成分对污染物去除的影响十分必要。本文以腐殖质中水溶性相对较好的富里酸为研究对象,以自制的钴锰复合氧化物为催化剂,重点研究水中本底成分如pH、常见阴离子、氨氮、金属离子等对富里酸降解效率的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与水样

试剂:Co(NO₃)₂·6H₂O、KMnO₄、KI、NaOH、HCl、FA等,试剂均为分析纯。

实验用水:用纯水机(Millipore S.A.S. 67120 Mol-sheim)制备的纯水。

水样:称取一定量的商品富里酸,溶于纯水定容,配成浓度为1.0 g·L⁻¹(以富里酸计)的母液,经0.45 μm滤膜过滤去除杂质待用。实验以100 mg·L⁻¹浓度的富里酸为模拟废水。

1.2 仪器设备

爱康CFY-12型臭氧发生器;哈希COD消解仪(HACH DRB 200);紫外分光光度计(SHIMADZU UV-2550);磁力搅拌器(IKA RH B 2 S25);pH计(METTLER TOLEDO FE20)。

1.3 钴锰复合氧化物催化剂的制备

称取适量NaOH和KMnO₄溶解于纯水得到混合溶液,再称取适量Co(NO₃)₂·6H₂O溶解于纯水后倒入分液漏斗中。将含有NaOH和KMnO₄的混合溶液置于磁力搅拌器上搅拌,然后将分液漏斗中的Co(NO₃)₂溶液逐滴滴加到混合溶液中,滴加完毕后继续搅拌30 min,使沉淀物老化。停止搅拌待溶液静置2 h后将其离心进行固液分离,再用纯水对固体成分洗涤数次后放入烘箱,于110℃下烘干至恒重。然后从烘箱中取出,待冷却后置于马弗炉中550℃下焙烧2 h,即得到钴锰复合氧化物,简记为Co-Mn-O。

1.4 实验方法

催化臭氧氧化降解水中富里酸的动态实验流程如图1所示,O₃气体可连续通入反应器中进行反应。A为高纯氧气气源,经臭氧发生器B放电发生O₃气体,流量计C计量后通入玻璃反应器D底部,微孔砂心布气头E可将O₃气体以足够小的气泡溶解于水中,磁力搅拌器F搅拌后O₃可均匀分布于水中。未被利用的O₃用KI吸收瓶G进行吸收,然后通过尾气破坏器H将残余O₃分解,避免由于臭氧浓度过高造成对周围环境的污染。反应器D用石英玻璃制成,直径100 mm,高200 mm,有效容积1.5 L。气体进入溶液开始计时,反应持续进行60 min,定时从取样口取样测定相关指标。

2 结果与讨论

2.1 催化剂投加量的确定

为了确定催化臭氧氧化的最佳催化剂投量,首先考察了不同Co-Mn-O催化剂投加量下催化臭氧氧化降解富里酸的COD_G去除效率随反应时间的变化,催化剂投量分别为0、0.1、0.2、0.5、1.0 g·L⁻¹,结果如图2所示。由图可知,反应进行60 min,催化剂投加量为0.1、0.2、0.5、1.0 g·L⁻¹时,COD_G去除率由未投加催化剂时的47.0%分别提高到69.5%、71.4%、73.8%、

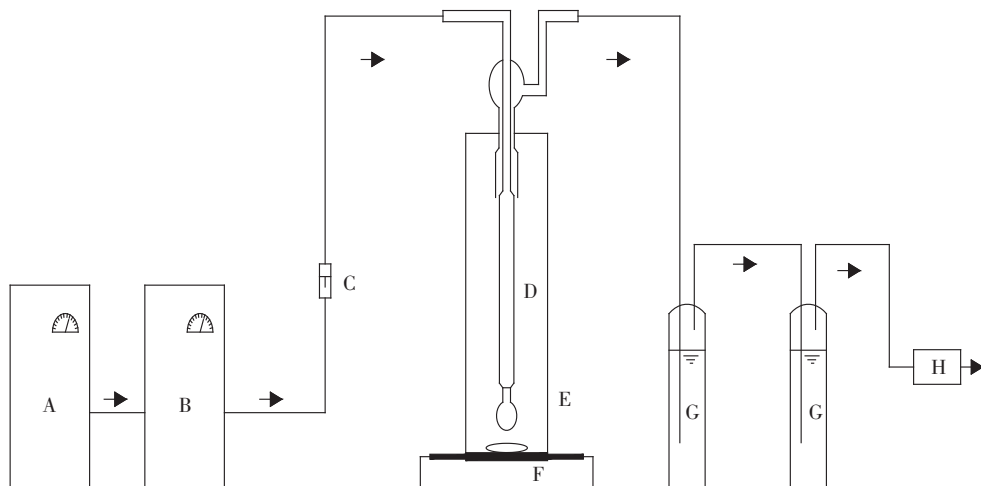


图 1 催化臭氧氧化降解水中富里酸工艺流程图

Figure 1 Schematic diagram of degradation of fulvic acid in aqueous solution by catalytic ozonation

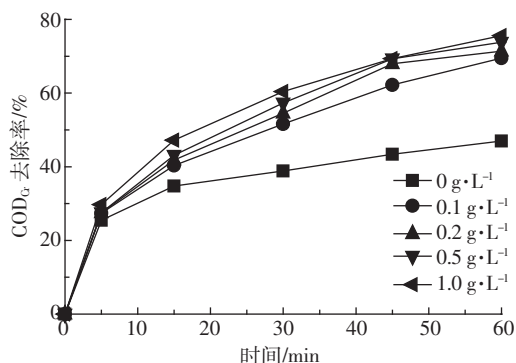


图 2 催化剂投量对富里酸降解的影响

Figure 2 Effect of catalyst dosage on degradation of fulvic acid

75.6%, 反应结束时任一投量下催化臭氧氧化的 COD_{Cr} 去除率几乎都超过 70.0%, 而单独臭氧氧化的 COD_{Cr} 去除率小于 50.0%。催化剂的加入显著提高了富里酸的降解及其矿化效率, 且 COD_{Cr} 去除率随催化剂投量的增加略有升高, $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 钴锰复合氧化物催化剂的投加即能保证获得较好的催化效果, 因此后续实验中催化剂的投量都采用 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 pH 的影响

水相臭氧氧化反应中, $\text{OH}^\cdot$ 可以引发臭氧分解生成高活性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), $\cdot\text{OH}$ 和有机物发生非选择性反应时的反应速率常数很高, 通常在 $10^8 \sim 10^{10} (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此, 在酸性条件下臭氧分解比较缓慢, 主要以臭氧分子的形态氧化有机物; 在碱性条件下则可以生成较多的 $\cdot\text{OH}$ 。pH 作为一项关键的水质参数, 它的不同可能会影响水中污染物和氧化剂的存在形态并最终影响污染物的氧化降解。本实验重点探

讨了缓冲及非缓冲体系中溶液 pH 对催化臭氧氧化降解富里酸的影响。

2.2.1 非缓冲体系

非缓冲体系中 pH 由 H_2SO_4 和 NaOH 调节, 溶液初始的 pH 分别为 3.0、5.4、7.0、9.0、10.7。图 3 是 5 个不同初始 pH 条件下 Co-Mn-O 催化臭氧氧化去除富里酸溶液 COD_{Cr} 的情况。溶液初始 pH 在 3.0~9.0 的范围内, COD_{Cr} 的去除率差异不显著, 反应结束时 pH 为 3.0 和 9.0 的 COD_{Cr} 去除率分别为 70.2% 及 68.8%; 但当初始 pH 增加到 10.7 时, COD_{Cr} 去除速率和去除效率均显著升高, 反应结束时 COD_{Cr} 去除率为 78.0%。由于臭氧氧化有机物的反应会生成小分子有机羧酸, 且该实验体系为非缓冲体系, 反应过程中溶液 pH 可能发生变化, 上述 5 组实验结束后测定 pH 分别降至 2.8、3.3、3.3、3.3 和 5.9。也就是说只要溶液初始 $3.0 \leq \text{pH} \leq 9.0$, 在反应后期溶液都处于强酸性环境, 即 $\text{pH} = 3.0 \pm 0.3$, 因此前 4 组溶液 COD_{Cr} 去除效率

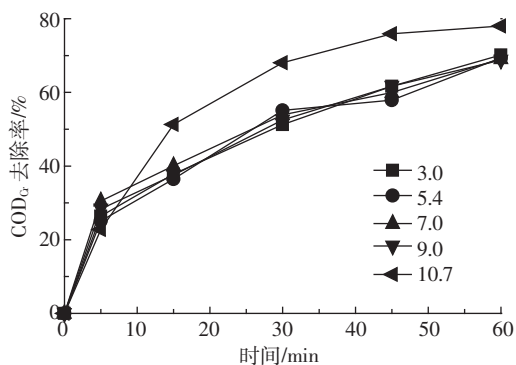


图 3 初始 pH 对富里酸降解的影响

Figure 3 Effect of initial pH on degradation of fulvic acid

非常相近。反应过程中溶液 pH 的变化可以从侧面解释 COD_G 去除效率的差异。

2.2.2 缓冲体系

考虑到非缓冲体系反应过程中 pH 发生变化的实际情况,为了更加准确阐述溶液 pH 对催化臭氧氧化降解富里酸的影响,考察了缓冲体系中富里酸的降解,结果如图 4 所示。缓冲溶液是由不同浓度、不同形态磷酸盐(包括磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸钠等)配制而成,8 组溶液的 pH 分别为 1.4、3.0、4.4、6.0、7.0、8.0、9.2、11.3。从图 4 可以看出 COD_G 去除效果大致遵循随 pH 升高而增大的趋势,其中 pH 从 1.4 升到 7.0 时,反应结束时 COD_G 去除率从 55.8% 提高到 78.1%。而当溶液处于碱性环境时,pH 的改变对 COD_G 的去除影响很小,反应结束时 pH 为 11.3 时 COD_G 的去除率仅仅比 pH 为 6.0 时提高不到 4%。另外还可以看出,碱性条件下,反应前 15 min 溶液 COD_G 迅速减少,30 min 后 COD_G 变化不大。

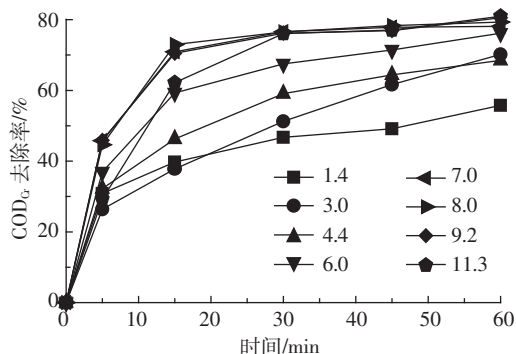


图 4 缓冲 pH 对富里酸降解的影响

Figure 4 Effect of buffer pH on degradation of fulvic acid

由图 3、图 4 均可以看出,溶液在酸性条件下 COD_G 的去除效率低于碱性条件。在非缓冲体系中即使溶液初始 pH 为 9.0 的条件下,COD_G 的去除效果依然不能达到最佳。这是因为反应初期富里酸被快速降解为小分子有机羧酸,溶液中 OH⁻ 的量不足以中和这些小分子酸,溶液迅速变为酸性,这时 O₃ 在水中以比较稳定的分子形态存在,对有机物的氧化以 O₃ 分子的直接氧化为主^[10];当初始 pH 升高到 10.7 时,溶液中 OH⁻ 的量相对更多,除中和小分子酸外,还能促进水中臭氧分解产生羟基自由基^[11]:



由(1)、(2)、(3)式可知:OH⁻ 是 O₃ 分解链反应的

诱发剂,pH 值升高,即 OH⁻ 浓度增加,有利于 O₃ 分解链反应的诱发,加速·OH 的生成,而·OH 的氧化反应无选择性且反应速度非常快,从而导致富里酸的去除率升高。

2.3 常见阴离子的影响

实际垃圾渗滤液中除含有一定量难降解有机污染物以外,还含有大量无机盐,如氯化钠、硫酸钠等,因此本实验考察了高浓度无机盐共存条件下催化臭氧氧化富里酸的 COD_G 去除率,结果如图 5 所示。可以看出,SO₄²⁻ 及 NO₃⁻ 的存在均对 COD_G 的去除无显著影响。与之不同的是,Cl⁻ 的存在显著降低了 COD_G 的去除效率,Cl⁻ 浓度越大,COD_G 的去除率越低,当 Cl⁻ 浓度升高到 0.01 mol·L⁻¹ 时,60 min 的 COD_G 去除率仅为 53.7%。从热力学角度,Cl⁻ 可被臭氧及自由基氧化成 Cl₂。大量 Cl⁻ 存在条件下 COD_G 去除效果不佳,这可能是因为反应体系中大部分自由基被 Cl⁻ 消耗,Cl⁻ 相当于自由基捕获剂,从而降低了整体氧化能力,不能有效地将有机物彻底分解。

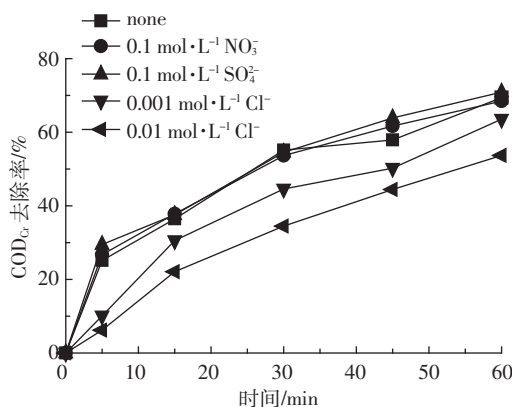
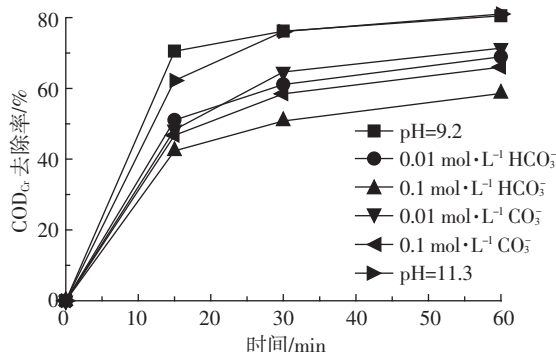


图 5 SO₄²⁻、NO₃⁻ 及 Cl⁻ 对富里酸降解的影响

Figure 5 Effect of SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ on degradation of fulvic acid

2.4 自由基抑制剂的影响

自由基抑制剂是指那些在水中能够与自由基以很快的速度发生反应,消耗自由基但又不能重新生成自由基,从而中断整个自由基链反应的物质。本实验考察了典型的自由基抑制剂 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 的存在对催化臭氧氧化降解富里酸的影响。考虑到加入 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 后改变了原溶液的 pH,并且整个溶液处于缓冲体系中,因此将其结果与相对应的(HCO₃⁻ 对应 pH 值为 9.2,CO₃²⁻ 对应 pH 值为 11.3)磷酸盐缓冲溶液中 COD_G 的去除率进行对比,结果如图 6 所示。HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 均对反应有显著的影响,两者对反应的抑制作用均随浓度的增大而增大;与 CO₃²⁻ 相比,HCO₃⁻ 对反应的

图6 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对富里酸降解的影响Figure 6 Effect of HCO_3^- , CO_3^{2-} on degradation of fulvic acid

影响相对更大,加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CO}_3^{2-}$ 时,60 min 的 COD_{Cr} 去除率为66.0%,而加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCO}_3^-$ 时, COD_{Cr} 的去除率为58.6%。这说明在Co-Mn-O催化臭氧氧化降解富里酸过程中, $\cdot\text{OH}$ 是进行氧化反应的主要活性物质之一。

2.5 氨氮的影响

实际垃圾渗滤液中氨氮浓度很高,因此实验考察了不同形态氨氮对催化臭氧氧化富里酸的影响,结果如图7所示。 NH_4^+ 的存在促进了富里酸的降解,且 NH_4^+ 浓度越高促进作用越显著, NH_4^+ 为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时60 min 的 COD_{Cr} 去除率高达82.1%,但溶液中存在 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_3 时 COD_{Cr} 去除率仅为45.3%。这是因为在含有高浓度氨氮的废水中,臭氧及自由基并不与 NH_4^+ 反应,只与 NH_3 发生反应^[12],因此大量 NH_3 与有机物竞争体系中的氧化剂,导致有机物去除率大幅度降低,但关于 NH_4^+ 对反应的促进作用机理还有待进一步深入研究。

2.6 各金属离子对反应的影响

垃圾渗滤液中含有多种金属离子,本文研究了溶液中浓度均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Cu^{2+} 对富里酸降解的影响。由图8可以看出,与不加金属离子

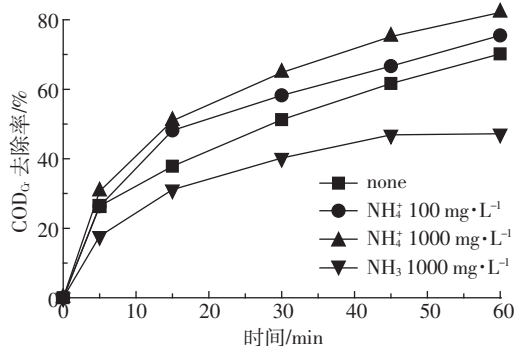
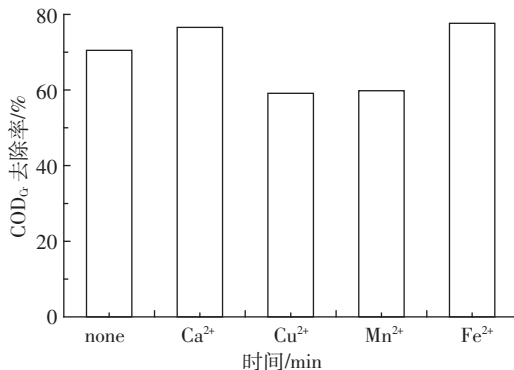
图7 NH_4^+ 及 NH_3 对富里酸降解的影响Figure 7 Effect of NH_4^+ and NH_3 on degradation of fulvic acid

图8 金属离子对富里酸降解的影响

Figure 8 Effect of metal ion on degradation of fulvic acid

的催化臭氧氧化反应比较, Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 对反应有不同程度的抑制作用,而 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 均表现出对反应的促进作用。不加任何金属离子时,催化臭氧氧化 COD_{Cr} 的去除率是70.5%, Mn^{2+} 加入后的 COD_{Cr} 去除率是59.8%,而 Fe^{2+} 加入后 COD_{Cr} 的去除率是77.6%。目前,关于金属离子促进或抑制催化臭氧氧化去除有机物的机理还不十分明确,有学者认为^[13]金属离子催化臭氧氧化就是金属离子与有机物生成金属络合物,金属络合物中的金属在氧化还原反应中很容易得失电子,从而使金属络合物发生氧化还原反应的能力加强,促进了反应的进行,达到了催化的效果。本实验中几种金属离子对富里酸降解的具体影响机制有待进行深入研究。

3 结论

(1)催化剂Co-Mn-O对臭氧氧化降解富里酸有良好的催化性能,且初步推测催化反应过程主要遵循自由基反应机理,Co-Mn-O催化臭氧氧化过程易受溶液本底成分影响。

(2)非缓冲体系pH从3.0升高到9.0对 COD_{Cr} 的去除效率几乎无影响,而当pH继续升高到10.7时, COD_{Cr} 去除速率和去除效率都有显著提升。缓冲体系中,pH从1.4升高到7.0, COD_{Cr} 的去除率随pH升高而增大,pH继续升高时对 COD_{Cr} 的去除率影响不显著。

(3)溶液中无机阴离子 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 对富里酸的降解基本无影响, Cl^- 对反应有显著的抑制作用,且随 Cl^- 浓度的增加而增强;自由基抑制剂 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 使富里酸的降解效果显著下降,且 HCO_3^- 比 CO_3^{2-} 影响更大。

(4)溶液中的 NH_4^+ 对富里酸的降解有促进作用,且 NH_4^+ 浓度越高,富里酸的降解效果越好;相反, NH_3 显著抑制了富里酸的降解。

(5)溶液中金属离子 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 抑制了富里酸的降

解,而 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 对富里酸的降解有显著的促进作用。

参考文献:

- [1] 闫志明, 普红平, 黄小凤. 垃圾渗滤液的特征及其处理工艺述评[J]. 昆明理工大学学报, 2003, 28(3):128-134.
YAN Zhi-ming, PU Hong-ping, HUANG Xiao-feng. Comment on the characteristics of landfill leachate and its processing technology [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 2003, 28(3):128-134.
- [2] 韩芸, 杨永哲, 刘可, 等. 垃圾渗滤液及处理出水的有机物 MW 分布[J]. 中国给水排水, 2007, 22(1):88-91.
HAN Yun, YANG Yong-zhe, LIU Ke, et al. Characteristics of molecular weight distribution of landfill leachate in combined anaerobic-aerobic biological treatment process[J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 22(1):88-91.
- [3] 陈少华, 刘俊新. 垃圾渗滤液中有机物分子量的分布及在 MBR 系统中的变化[J]. 环境化学, 2005, 24(2):153-157.
CHEN Shao-hua, LIU Jun-xin. Molecular weight distribution of organic matter in landfill leachate and its variation throughout MBR treatment [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(2):153-157.
- [4] 李鸿江, 赵由才, 柴晓利, 等. 矿化垃圾反应床处理垃圾渗滤液出水中的水溶性有机物[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(11):4-8.
LI Hong-jiang, ZHAO You-cai, CHAI Xiao-li, et al. Research on dissolved organic matter (DOM) in the leachate effluent of aged refuse biofilter[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2008, 30(11):4-8.
- [5] 楼紫阳, 李鸿江, 赵由才. 渗滤液难降解物质物化性质研究[J]. 环境化学, 2011, 30(1):293-299.
LOU Zi-yang, LI Hong-jiang, ZHAO You-cai. Physical-chemical characteristics of refractory matters in landfill leachate[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1):293-299.
- [6] Berthe C, Redon E G, Feuillade. Fractionation of the organic matter contained in leachate resulting from two modes of landfilling: An indicator of waste degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1-3):262-271.
- [7] Vernon S L, David J. Water chemistry[M]. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [8] Jacek Nawrocki, Barbara Kasprzyk-Hordern. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99:27-42.
- [9] LI Jing, QU Jiu-hui, LIU Hui-juan, et al. Species transformation and structure variation of fulvic acid during ozonation[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 51(4):373-378.
- [10] Fernando J Beltrán. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2007: 11-22.
- [11] Pocostales J P, Alvarz P M, Beltrán F J. Kinetic modeling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 164:70-76.
- [12] 钟理, Kuo C H. 臭氧湿式氧化氨氮的降解过程研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(1):14-17.
ZHONG Li, Kuo C H. Investigation on wet-ozonization degradation of ammonia nitrogen[J]. *China Water & Wastewater*, 2000, 16(1):14-17.
- [13] 于颖慧, 侯艳君, 高金胜, 等. 水中本底成分对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化降解 2,4-D 的影响[J]. 环境科学学报, 2007, 27(8):1311-1316.
YU Ying-hui, HOU Yan-jun, GAO Jin-sheng, et al. The effect of background constituents on the degradation of 2, 4-D in aqueous solution by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ process[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(8):1311-1316.