

负载型二氧化铈催化氧化对滤后水 THMsFP 的影响

鲁金凤¹, 马 军², 钱敏蕾¹, 翟学东²

(1. 南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071, lujinfeng@nankai.edu.cn; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 考察了连续流体系中, 滤后水经负载型二氧化铈 (CeO_2) 催化臭氧氧化后的三卤甲烷生成势 (THMsFP) 情况. 发现催化氧化后滤后水的 THMsFP 大幅降低, 比单独臭氧氧化后的降低了 57.0%. 这主要和 CeO_2 催化氧化所表现出来较高的 TOC 去除率及较高的卤代活性位破坏能力有关. 考察了不同反应条件下 (Br^- 质量浓度、接触氧化时间及臭氧投量), 连续流催化氧化滤后水后 THMsFP 的变化规律. 结果表明, 在不同反应条件下, 负载型 CeO_2 催化氧化都能表现出明显控制 THMsFP 的优势. 且低臭氧投量 ($0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下, CeO_2 催化氧化就能表现出明显控制 THMsFP 的优势, 比单独臭氧氧化后的降低了 64.9%.

关键词: 催化臭氧氧化; 二氧化铈; 负载; 三卤甲烷生成势; 连续流

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)08-1323-05

Effect of catalytic ozonation with supported cerium oxide on THMs formation potential of filtered surface water

LU Jin-feng¹, MA Jun², QIAN Min-lei¹, ZHAI Xue-dong²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China, lujinfeng@nankai.edu.cn;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: This work investigated the trihalomethenes formation potential (THMsFP) of filtered surface water after catalytic ozonation in the presence of cerium oxide supported on alumina ($\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$) in a continuous flow reactor. $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ oxidation caused a reduction of THMsFP of the filtered water by 57.0% compared with ozonation alone. It is related to the higher TOC removal and more halogen reactive sites destruction during catalytic ozonation with supported CeO_2 . The bromide concentration, contact time and ozone concentration were further studied during $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ oxidation. The catalytic ozonation showed a significant advantage over ozonation in controlling THMsFP of the water at conditions applied in this experiment. In fact, low ozone dosage of $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the catalytic ozonation can bring about a reduction of THMsFP of the filtered water by 64.9% compared with ozonation alone.

Key words: catalytic ozonation; cerium oxide; supported; trihalomethenes formation potential; continuous flow

多相催化臭氧氧化作为一种去除饮用水中微量、难降解有机污染物的高级氧化技术倍受关注. 绝大多数的研究都集中在对某些难降解目标有机

物的去除方面^[1-2], 对于实际水体处理效能的研究报道很少. 而实际水体中占水中有机物绝大多数的是天然有机物 (NOM). NOM 是水处理消毒副产物 (DBPs) 的来源, 新的饮用水标准增加了对自来水出厂水中三卤甲烷 (THMs) 质量浓度的限定, 为此, 就需要在传统水处理工艺的基础上采用一些深度处理技术 (如催化臭氧氧化) 来降低水中的三卤甲烷生成势 (THMsFP).

通过实验室静态小试实验, 研究了 FeOOH 、

收稿日期: 2009-10-03.

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术研究计划项目 (10JCYBJC03500); 水体污染控制与治理科技重大专项项目 (2009ZX07424-006); 南开大学青年教师及海外留学归国人员资助项目 (65010371).

作者简介: 鲁金凤 (1980—), 女, 博士, 讲师;

马 军 (1962—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授.

CeO₂ 等金属氧化物催化臭氧氧化后滤后水的 THMs 生成势 (THMsFP) 情况,发现催化氧化比臭氧氧化明显减少了 THMsFP^[3]. 表明金属氧化物催化氧化可以提高臭氧对 THMs 前体物的氧化作用,是降低滤后水 THMsFP 的一种有效可行的方法. 前期的静态实验结果也表明,在所选金属氧化物催化剂中,CeO₂ 去除 THMs 前驱物的效果最好^[3]. 本文在前期静态实验的基础上,以负载的 CeO₂ 为催化剂,考察在连续流体系中滤后水经催化臭氧氧化后 THMsFP 的变化情况,并比较不同运行条件对 THMsFP 的影响,为金属氧化物催化

臭氧氧化在实际生产中的应用提供一定的参考.

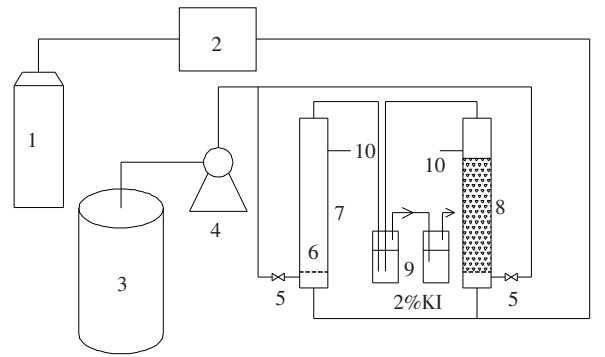
1 实验

1.1 实验用水与装置

实验用水为 3 月下旬取自某自来水管的滤后水. 该水厂的处理方式为:聚合硫酸铝混凝、斜管沉淀、石英砂过滤. 该滤后水在实验室经 1 μm 玻璃纤维滤膜过滤以避免悬浮物对实验的影响,滤膜过滤后测各项指标(表 1)及进行氧化试验. 滤后水中 Br⁻ 质量浓度较低未能检出,为综合考察溴代的 THMs,人工另投加了 KBr. 实验工艺流程见图 1.

表 1 实验用滤后水水质

$\frac{\text{TOC}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{UV}_{254}}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\text{SUVA}}{\text{L} \cdot (\text{m} \cdot \text{mg})^{-1}}$	$\frac{\text{碱度(以 CaCO}_3 \text{ 计)}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{浊度}}{\text{NTU}}$	pH	$\frac{\rho(\text{Br}^-)}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\text{水温}}{\text{℃}}$
3.12 ~ 4.27	0.071 ~ 0.085	2.28 ~ 1.99	76.5	0.4 ~ 0.6	7.6 ~ 8.0	< 0.05	17 ~ 18



1. 氧气瓶; 2. 臭氧发生器; 3. 滤后水; 4. 蠕动泵; 5. 阀门; 6. 砂芯曝气板; 7. 单独臭氧反应柱; 8. 催化氧化反应柱; 9. 尾气吸收装置; 10. 出口。

图 1 实验装置示意图

臭氧反应柱和催化氧化柱都是耐高温的玻璃柱,底部固定有 G-3 砂芯曝气板. 单独臭氧氧化反应柱内置与催化氧化所采用活性 Al₂O₃ 载体粒径接近的玻璃珠,以保证相同的停留时间和接触氧化环境. 实验前先通入蒸馏水,用蠕动泵和反应柱进水管上的止水夹调节流量,保证在两反应柱内的停留时间一致. 之后连续进水同时通入由清华通力 XFZ-58I 型臭氧发生器制得的臭氧. 可通过改变臭氧发生器工作电流调整初始 O₃ 投量装置启动后,连续动态进水—氧化—出水动态运行 5 h 后关闭. 尾气由 KI 溶液吸收. 分别在运行 0.5, 1, 3 和 5 h 的时段取样. 取样后用空气泵把水样中剩余 O₃ 吹出到含 KI 溶液的锥形瓶内,之后测定各项指标.

1.2 催化剂的制备

负载型氧化铈的制备:先用 pH = 1 ~ 2 的稀硝酸溶液浸渍 Al₂O₃, 24 h 后烘干,再用硝酸铈溶液浸渍载体,烘干后在 500 ℃ 下焙烧 2 h. 负载上的催化剂样品经 X-射线衍射分析确认为纯的 CeO₂.

1.3 测定方法

THMsFP 试验方法参照 AWWA Standard Method (1992), 并作了一些修改. 反应后的水样经玻璃纤维滤膜 (1 μm) 过滤,然后取 200 mL 投加次氯酸钠溶液,使水样中起始有效氯质量浓度为 20 mg · L⁻¹, 25 ℃ 恒温反应 48 h,用硫代硫酸钠溶液中止反应,经 MTBE (Sigma - Aldrich) 萃取后待测. THMs 测定方法按 USEPA Method 551.1. 气相色谱为 Agilent 6890 (ECD 检测器, DB-5 30 m × 0.25 mm 硅胶柱). 其他所用仪器为: TOC 测定用 TOC_{VPH} 型岛津 TOC 测定仪, Br⁻ 测定用 Dionex 4500i 型离子色谱 (IONPAC AS4 - SC 阴离子柱, 淋洗液: c (NaHCO₃/NaCO₃) = 1.7/1.8 mmol · L⁻¹, v = 1.0 mL/min).

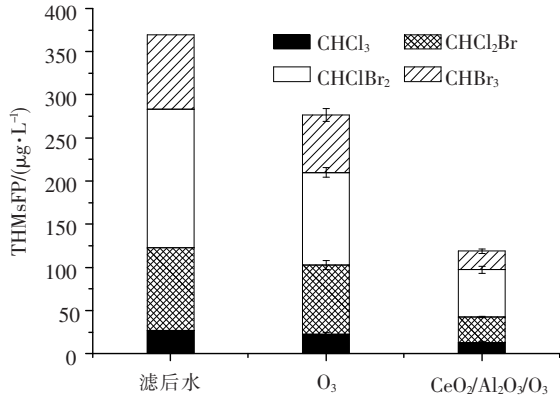
2 结果与讨论

连续流过程中,分别在 0.5, 1, 3 和 5 h 4 个时段取样,测定相应的水质指标和三卤甲烷生成势,由于 4 个取样时段的出水水质相差不大,本实验中,催化氧化和臭氧氧化后的 THMsFP 结果都采用 0.5, 1, 3 和 5 h 4 个取样点测得的 THMsFP 的平均值来表示.

2.1 催化臭氧氧化降低 THMsFP 的效果

实验结果表明,单独 O₃ 氧化和 Al₂O₃ 负载 CeO₂ 催化氧化 (CeO₂/Al₂O₃/O₃) 都能降低滤后水的 THMsFP, 而 CeO₂/Al₂O₃/O₃ 降低的幅度比单独 O₃ 氧化的高得多 (如图 2). 经 CeO₂/Al₂O₃/O₃ 氧化后,滤后水的 THMsFP 降为原来的 32.1%, 比单独 O₃ 氧化后降低了 57.03%. 滤后水经 CeO₂/Al₂O₃/O₃ 处理后 CHCl₃、CHCl₂Br、CHClBr₂ 和 CH-

Br₃ 的生成势比臭氧氧化的分别降低了 41.7%、63.3%、49.0% 和 67.6%。负载型 CeO₂ 在连续流催化氧化体系中,所表现出来的对 THMsFP 的控制作用和静态小试^[1]中的结论一致。



[O₃]=3.50±0.25 mg·L⁻¹; [Br⁻]₀=2 mg·L⁻¹; 停留时间 9.8 min; t=18 ℃。

图 2 臭氧氧化和催化臭氧氧化滤后水后 THMsFP 的变化。连续流运行过程中,臭氧氧化、负载型 CeO₂ 催化氧化后水样的 TOC 变化如表 2 所示。臭氧氧化对 TOC 的去除率只有 8.73%~12.7%; 而 CeO₂ 催化氧化去除了滤后水中 57.67%~60.58% 的 TOC。这表明,滤后水经催化氧化后,其 THMsFP 的降低效能和较高的 TOC 的去除率相关。一般认为^[4],催化氧化过程中 TOC 的去除,一部分是被矿化,另一部分是被催化剂吸附。为了明确 CeO₂/Al₂O₃/O₃ 氧化大幅降低 THMsFP 和 TOC 的机理,考察了负载型 CeO₂ 吸附对 TOC 的影响,发现

表 2 臭氧氧化、吸附及催化氧化过程中 TOC 的变化

取样 时间点	O ₃		CeO ₂ /Al ₂ O ₃ /O ₃		CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 吸附	
	TOC/(mg·L ⁻¹)	TOC 去除率/%	TOC/(mg·L ⁻¹)	TOC 去除率/%	TOC/(mg·L ⁻¹)	TOC 去除率/%
0.5 h	3.45	8.73	1.49	60.58	2.70	28.57
1 h	3.38	10.56	1.58	58.20	2.89	23.54
3 h	3.30	12.70	1.53	59.52	2.80	25.93
5 h	3.41	9.79	1.60	57.67	3.01	20.37
均值	3.39	10.32	1.55	58.99	2.85	24.60

注:原水 TOC = 3.78 mg·L⁻¹,均值为连续流动态实验中,4 个不同取样时段出水 TOC 的均值。

2.2 溴离子质量浓度对 THMsFP 的影响

水中 Br⁻ 的质量浓度和氯化消毒副产物中氯代、溴代副产物的种类分布及所占比例有密切的关系^[7]。为了考察不同 Br⁻ 质量浓度对催化氧化滤后水的 THMsFP 的影响,氧化前在反应体系中投加了不同质量浓度的 KBr (分析纯,500 ℃ 下烘 2 h),使氧化前滤后水中的初始 Br⁻ 的质量浓度分别为:0,1.0,2.0 和 3.0 mg·L⁻¹。

催化氧化和臭氧氧化后,4 种 THMsFP 随 Br⁻ 质量浓度变化的结果如图 3 所示。Br⁻ 质量浓度的增加提高了溴代三卤甲烷的比例,使 CHCl₃ 的生成势急剧降低,由 THMs 的主导物种(不向滤后水

CeO₂ 吸附对 TOC 的去除率约为 20.37%~28.57%。但 CeO₂ 催化氧化对 TOC 的去除率远高于单独 O₃ 氧化与催化剂吸附二者的去除率之和。这表明负载型 CeO₂ 在氧化过程中具有催化活性,进一步促进了水中有机物的矿化。

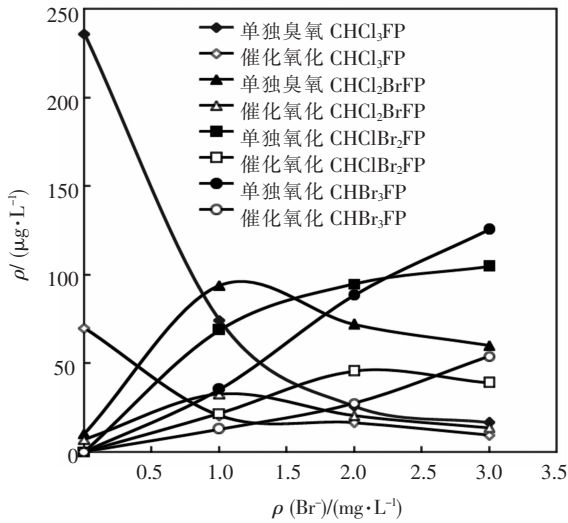
研究认为 CeO₂ 的催化机理不是“羟基自由基机理”,而主要依靠 CeO₂ 表面 Ce(IV) 强的 Lewis 酸位对有机物及臭氧分子的表面络合作用来实现催化活性。臭氧分子容易在 CeO₂ 表面周围聚集吸附,能在局部范围内提高对有机物的氧化效率。此外,某些有机物羧基官能团上的氧和表面 Ce(IV) 的络合会使羧酸结构的电子云重新排布,使 O—C 键发生极化现象^[5],从而使羰基碳容易被臭氧亲核进攻^[6]。而除了原水中本身的这些羰基碳被络合后进一步氧化外,臭氧氧化过程中,打碎大分子 NOM 产生的一些羧基、羰基副产物也会被络合到 CeO₂ 表面,进一步被矿化,从而使 CeO₂ 催化氧化的矿化度比单独臭氧氧化的大幅提高,THMsFP 也相应降低。

此外,对比 CeO₂/Al₂O₃/O₃ 比单独臭氧氧化降低 TOC 的幅度和控制 THMsFP 的潜能,发现 CeO₂/Al₂O₃/O₃ 降低 THMsFP 的幅度比 TOC 的相对去除率要高。这表明 CeO₂ 催化氧化过程中,除了 TOC 的降低引起 THMsFP 下降之外,CeO₂ 催化氧化进一步打碎大分子 NOM、降低 NOM 结构中的卤代活性位也是控制 THMsFP 的一个重要原因。

添加 Br⁻ 质量浓度时)变成了所占比例最小的次要物种(投加 2~3 mg·L⁻¹ Br⁻ 后)这和文献报道的结论一致^[8]。

随着 Br⁻ 质量浓度的增加,CeO₂/Al₂O₃/O₃ 和臭氧氧化后 THMsFP 的变化规律一致:CHCl₃ 的生成势降低;CHBrCl₂ 的生成势随 Br⁻ 质量浓度增加先升高后降低,[Br⁻]=1 mg·L⁻¹ 时,CHBrCl₂ 的生成势达到最大值;而 CHBr₂Cl 和 CHBr₃ 的生成势都升高,且随着 Br⁻ 质量浓度的升高 CHBr₃ 升高的速率远高于 CHBr₂Cl。在 0~3 mg·L⁻¹ 的 Br⁻ 质量浓度范围内,CeO₂ 催化氧化后,滤后水 4 种 THMsFP 都明显低于同条件下臭氧氧化后的生

成势. 低 Br^- 质量浓度时, CeO_2 催化氧化控制 THMsFP 的效果很好. 人为不投加 Br^- 时 CeO_2 催化氧化对 CHCl_3 的降低幅度达 70.4% (与 O_3 氧化相比, 下同); Br^- 质量浓度较高时, CeO_2 催化氧化对溴代 THMs 的降低幅度也很大, $[\text{Br}^-] = 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CHBr_2Cl 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 的生成势降低幅度分别为 77.3%、59.3% 和 57.0%. 所以, 无论水中 Br^- 质量浓度的高低, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 都能有效降低 THMsFP.



$[\text{O}_3] = 3.50 \pm 0.25 \text{ mg/L}$; 停留时间 9.8 min; $t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$.

图3 溴离子质量浓度对催化臭氧氧化和臭氧氧化滤后水后 THMsFP 的影响

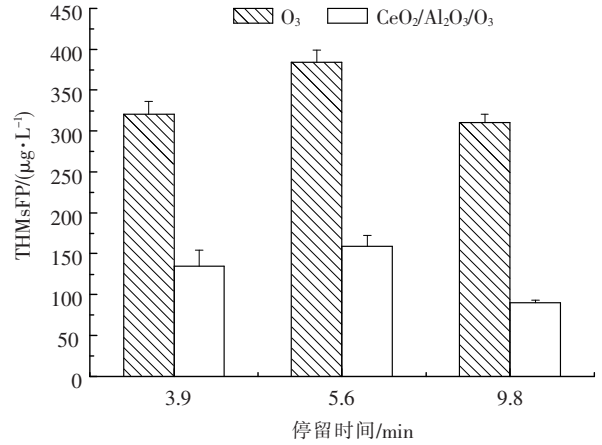
2.3 接触氧化停留时间对 THMsFP 的影响

连续流过程中, 接触氧化的停留时间对 THMsFP 的影响见图 4. 随着停留时间的延长, 臭氧氧化和催化氧化后的 THMsFP 出现了先升高后降低的趋势. 这可能是随着接触氧化时间的延长, 滤后水中的大分子 NOM 被打碎成小分子副产物的程度更明显, 生成了较多的醛、羧酸类副产物, 而这些相对分子质量低的醛类被发现是 THMs 的前驱物^[9].

因此, 当接触氧化时间在 5.6 min 时, 滤后水的 THMsFP 都出现了回升现象; 随着接触氧化时间的进一步延长, 这部分醛类副产物及其他卤代活性位结构又进一步被臭氧氧化, THMsFP 也随之降低. 对 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 来说, CeO_2 表面 Ce(IV) 的 Lewis 酸位对某些有机物结构的络合能力和对臭氧分子的聚集吸附特性, 使得臭氧氧化的效率大大提高, 即使较短的停留时间, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 破坏卤代活性位、降低 THMsFP 的效能也相当明显.

2.4 臭氧投量对 THMsFP 的影响

分别考察了 3 种不同 O_3 投量下, 臭氧氧化和负载型 CeO_2 催化氧化后滤后水的 THMsFP 情况 (如图 5).



$[\text{O}_3] = 3.50 \pm 0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Br}^-]_0 = 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$.

图4 连续流停留时间对臭氧氧化和催化臭氧氧化后滤后水的 THMsFP 的影响

随着 O_3 质量浓度的升高, CeO_2 催化氧化和臭氧氧化后, 滤后水的 THMsFP 都是先升高后降低的趋势; $[\text{O}_3] = 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($m(\text{O}_3)/m(\text{TOC})$ 为 0.93) 时, 臭氧氧化和 CeO_2 催化氧化后的 THMsFP 出现了回升的现象. 研究表明, 一定量的 O_3 能把 NOM 氧化成相对分子质量较小的醛类, 这些醛类已被证明是 THMs 的前驱物^[9]. 一些研究者也发现, 当 $m(\text{O}_3)/m(\text{TOC}) \approx 1$ 时, 臭氧氧化天然水体后这些小分子醛类副产物的产量最大, 之后进一步增加 O_3 质量浓度反而导致醛类的降低^[10]. 本实验中 THMsFP 在 $[\text{O}_3] = 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($m(\text{O}_3)/m(\text{TOC})$ 为 0.93) 时出现了回升的现象, 可能和 $m(\text{O}_3)/m(\text{TOC}) \approx 1$ 时滤后水的醛类副产物总量较高有关. 升高的 O_3 投量对卤代活性位进一步破坏的作用在此 O_3 投量下可能弱于醛类聚集引起的 THMsFP 升高的趋势, 因此出现了一个拐点. 继续增大 O_3 投量, 较多的 O_3 进一步破坏卤代活性位, 一些醛类副产物也被氧化而质量浓度降低, THMsFP 也随之降低.

不同 O_3 投量下, 臭氧氧化和 CeO_2 催化氧化后 4 种 THMs 的分布情况也不同 (如图 5). 低 O_3 投量下, 单独臭氧氧化后, CHBr_2Cl 的生成势最高, 当 O_3 投量为 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CHBr_3 则成为滤后水主导的 THMs 物种. 一些研究者也报道了在 O_3 投量为 $2 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, CHBr_3 的生成势有最大值^[11]. CeO_2 催化氧化在高 O_3 投量下, CHBr_3 的生成势也最大, 而在低 O_3 投量下, 由于 CeO_2 催化氧化控制 CHBr_2Cl 生成势的效能最高, 比单独臭氧氧化后的降低了 73.2%, 使得 CHBr_2Cl 大幅下降, 不再是 THMs 的主导物种.

本连续流实验所采用的 3 种 O_3 投量下, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 都表现出了比单独臭氧氧化明显控制 THMsFP 的优势. 当 $[\text{O}_3] = 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,

CeO₂ 催化氧化就有很好的控制滤后水中 THMsFP 的效能,比臭氧氧化后的 THMsFP 降低了 64.9%。继续增大 O₃ 投量到 5 mg · L⁻¹,只能小幅度提高催化氧化降低 THMsFP 的效能,而成本却大幅度升高。因此,实际生产中,只需要采用低 O₃ 投量 (<1 mg · L⁻¹),CeO₂/Al₂O₃/O₃ 就能有效控制滤后水的 THMsFP。

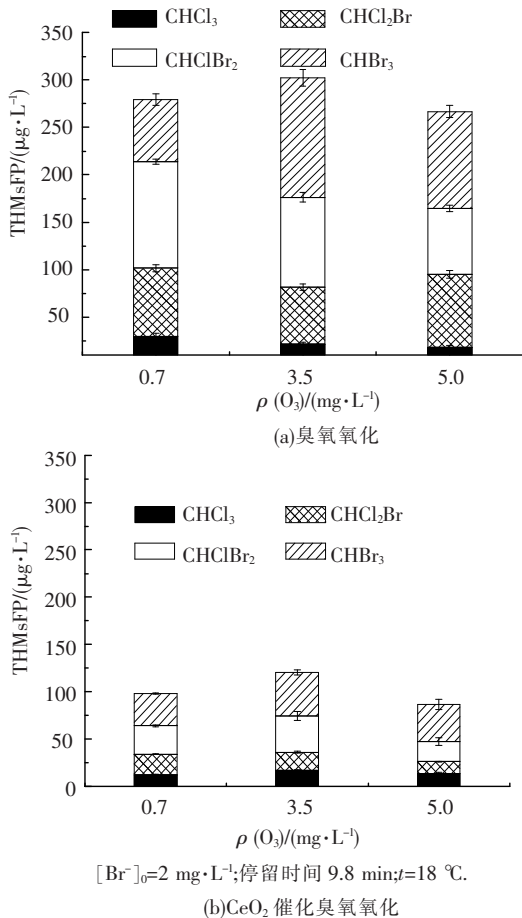


图 5 不同臭氧质量浓度时臭氧氧化和 CeO₂ 催化臭氧氧化滤后水后 4 种 THMs 的生成势

3 结 论

1) CeO₂/Al₂O₃/O₃ 在连续流动态实验中,也表现出了比臭氧氧化明显控制滤后水的 THMsFP 的优势,催化氧化较高的 TOC 去除率和较高的卤代活性位破坏能力是其明显控制 THMsFP 的主要原因。

2) Br⁻ 质量浓度的增加提高了溴代三卤甲烷的比例,在 0 ~ 3 mg · L⁻¹ 的 Br⁻ 质量浓度范围内,CeO₂/Al₂O₃/O₃ 控制 THMsFP 的效能都明显高于同条件下单独 O₃ 氧化后的。且在实验所采用的 Br⁻ 范围内,无论水中 Br⁻ 质量浓度的高低,CeO₂/Al₂O₃/O₃ 与臭氧氧化相比都能有效降低 THMsFP。

3) 随着停留时间的增加,臭氧氧化和催化氧化后的 THMsFP 出现了先升高后降低的趋势,这可能与接触氧化一段时间后,生成的醛类等新的

THMs 前驱物有关,而这些中间副产物随着氧化时间的延长会被进一步氧化,THMsFP 也随之降低。

4) [O₃] = 0.7 ~ 5.0 mg · L⁻¹ 的范围内,CeO₂ 催化氧化和臭氧氧化滤后水后,THMs 都表现出了先升高后降低的趋势,且催化氧化都表现出明显控制 THMsFP 的优势。低 O₃ 投量下,CeO₂ 催化氧化就能达到很好的控制滤后水中 THMsFP 的效能,实际生产中,CeO₂/Al₂O₃/O₃ 只需采用低 O₃ 投量即可。

参 考 文 献:

- [1] ORMAD M P, MIQUEL N, LANA O M, *et al.* Effect of application of ozone and ozone combined with hydrogen peroxide and titanium dioxide in the removal of pesticides from water[J]. *Ozone Sci Eng*, 2010, 32(1): 25 - 32.
- [2] ZHAO L, MA J, SUN Z, *et al.* Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3/4): 326 - 334.
- [3] ZHANG T, MA J, LU J, *et al.* Catalytic ozonation with metal oxides: An option to control THMs formation potential[J]. *Water Sci Technol: Water Supply*, 2006, 6(3): 63 - 70.
- [4] ZHANG T, LU J, MA J, *et al.* Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(5): 911 - 921.
- [5] TORRENTS A, STONE A T. Hydrolysis of phenyl picolinate at the mineral/water interface[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 143 - 149.
- [6] BELTRAN F J, RIVAS F J, MONTERO - de - ESPINOSA R. A TiO₂/Al₂O₃ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 47(2): 101 - 109.
- [7] SUN Y, WU Q, HU H, *et al.* Effect of bromide on the formation of disinfection by - products during wastewater chlorination[J]. *Water Res*, 2009, 43(9): 2391 - 2398.
- [8] ATES N, YETIS U, KITIS M. Effects of bromide ion and natural organic matter fractions on the formation and speciation of chlorination by - products[J]. *J Environ Eng*, 2007, 133(10): 947 - 954.
- [9] SIDDIQUI M, AMY G. Factors affecting DBP formation during ozone - bromide reactions[J]. *J Am Water Works Assoc*, 1993, 85(1): 63 - 72.
- [10] SCHECHTER D S, SINGER P C. Aldehydes formation during ozonation[J]. *Ozone Sci Eng*, 1995, 17(1): 53 - 59.
- [11] DORE M, MERLET N, LEGUBE B, *et al.* Interactions between ozone, halogens and organic compounds[J]. *Ozone: Sci Eng*, 1988, 10(2): 153 - 172.