

$\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{O}_3$ 对滤后水中 HAA sFP 的控制作用

鲁金凤¹, 张 勇², 马 军³, 倪 磊¹, 王 艺¹, 王 冬¹, 钱敏蕾¹

(1 南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071; 2 山东省工程咨询院, 山东 济南

250013 3 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 考察了负载型 CeO_2 催化氧化 ($\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{O}_3$) 在连续流体系中对滤后水中卤乙酸生成势 (HAA sFP) 的影响。结果表明, 主要以 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的“表面络合作用”为催化机理的 $\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{O}_3$, 在连续流动态体系中也表现出了明显控制 HAA sFP 的效能, 催化氧化后滤后水的 HAA sFP 比单独臭氧氧化后的低了 45.3%。“络合催化”作用下表现出来的高 DOC 去除率和卤代活性位破坏能力可能是 $\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{O}_3$ 明显控制 HAA sFP 的主要原因。同时还考察了在不同反应条件下, 连续流催化氧化滤后水后 HAA sFP 的变化规律。结果表明, 在不同反应条件 ($[\text{O}_3]_0 = 0.7 \sim 5.0 \text{ mg/L}$, $[\text{Br}^-] = 0 \sim 3 \text{ mg/L}$, 停留时间为 $3.3 \sim 9.8 \text{ min}$) 下, $\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{O}_3$ 都能表现出明显控制 HAA sFP 的优势。实际生产建议采用 $\text{O}_3 / \text{DOC} \approx 1$ 的中等臭氧投量和较长的接触停留时间。

关键词: 氧化铈; 催化臭氧氧化; 卤乙酸生成势; 负载; 连续流

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)21-0075-05

Control of HAA s Fomation Potential of Filtered Water Using Catalytic Ozonation with Supported Cerium Oxide

LU Jin-feng¹, ZHANG Yong², MA Jun³, NI Lei¹, WANG Yi¹, WANG Dong¹,
QIAN Min-lei¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2 Shandong Engineering Consulting Institute, Jinan 250013, China; 3 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract The influence of catalytic ozonation with supported cerium oxide ($\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{O}_3$) in a continuous flow reactor on haloacetic acids formation potential (HAA sFP) of filtered water was investigated. The results indicate that $\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{O}_3$ with surface complexation of $\text{Ce}(\text{IV})$ as catalytic mechanism can effectively control HAA sFP in the continuous flow reactor. HAA sFP of the filtered water after catalytic ozonation is 45.3% lower than that after ozonation alone. The higher DOC removal and higher reactivity of hydroxyl radical during complexation catalysis may be the main reason for effectively controlling HAA sFP by $\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{O}_3$. The variation of HAA sFP of the filtered water after catalytic ozonation were further investigated under different conditions. $\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{O}_3$ has a significant advantage in controlling HAA sFP under the conditions of ozone dosage of 0.7 to 5.0 mg/L, bromide of 0 to 3 mg/L and

基金项目: 天津市应用基础及前沿技术研究计划项目 (10JCYBJC03500); 南开大学青年教师及海外留学归国人员研究资助项目 (65010371); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07424-006); 国家大学生创新性实验计划项目 (101005537)

contact time of 3.3 to 9.8 min. The optimum conditions in practice are recommended: ozone dosage of $O_3/DOC \approx 1$ and a relatively long contact time.

Key words cerium oxide; catalytic ozonation; haloacetic acid formation potential; supported; continuous flow

我国新的饮用水标准 GB 5749—2006 增加了许多农药等难降解有机物浓度的限定,同时也增加了对出厂水中三卤甲烷 (THMs)、卤乙酸 (HAAs) 等消毒副产物浓度的限定,为了满足新的饮用水标准,保障饮用水的安全可靠,就需要在传统水处理工艺的基础上增加深度处理技术。金属氧化物催化臭氧氧化是一种能够高效去除水中难降解有机污染物的深度处理技术^[1,2],对消毒副产物前驱物也有很好的控制作用^[3],近年来受到了很多研究者的关注。而“羟基自由基机理”和“吸附络合催化机理”是金属氧化物催化臭氧氧化过程中可能涉及到的主要机理。笔者通过实验室静态小试研究,已经发现氧化铈 (CeO_2) 依靠表面 $Ce(IV)$ 的络合作用对一些有机物具有很高的催化氧化活性, CeO_2 催化臭氧氧化也能明显抑制氯化消毒副产物的生成势,且抑制作用甚至比主要以“羟基自由基机理”为催化途径的 $FeOOH$ 催化臭氧氧化的效能还要好^[4]。为了明确以“吸附络合机理”为主的 CeO_2 催化氧化技术在实际生产中的可行性,笔者在静态试验的基础上,把 CeO_2 负载到活性 Al_2O_3 载体上,考察了负载型 CeO_2 催化臭氧氧化 ($CeO_2/Al_2O_3/O_3$) 在连续流体系中对滤后水中卤乙酸生成势 (HAA sFP) 的影响,进而了解 CeO_2 催化氧化对水质的影响,旨在为金属氧化物催化臭氧氧化在实际生产中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验用水及催化剂

试验用水为 3 月下旬取自某自来水管厂的滤后水。该滤后水在实验室用 $1 \mu m$ 的玻璃纤维滤膜过滤以避免悬浮物对试验的影响。滤后水的水质:浊度 = 0.5 NTU, $TOC = 3.78$ mg/L, $UV_{254} = 0.078$ cm^{-1} , $pH = 7.8$, 碱度 = 0.77 mmol/L, 水温 = $18^\circ C$ 。滤后水中 Br^- 浓度较低未能检出,为综合考察溴代的 HAA s 人工投加了 $KBrg$ 。

负载型氧化铈的制备:先用 $pH = 1 \sim 2$ 的稀硝酸溶液浸渍 Al_2O_3 , 24 h 后烘干,再用硝酸铈溶液浸渍载体,烘干后在 $500^\circ C$ 下焙烧 2 h。负载上的催化剂样品经 X 射线衍射分析 (XRD) 确认为纯的

CeO_2 。

1.2 连续流试验

连续流催化臭氧氧化试验装置如图 1 所示。

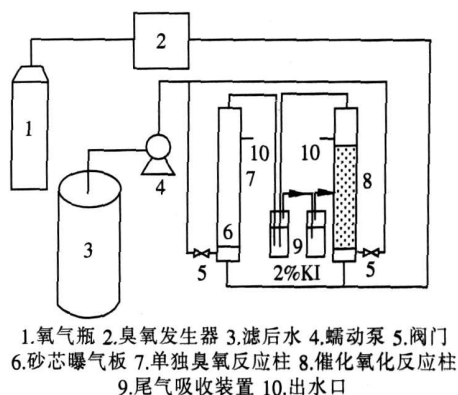


图 1 试验装置示意

Fig 1 Schematic diagram of experimental setup

氧化反应柱都是耐高温的玻璃柱,距底 50 mm 处固定有 G-3 型砂芯曝气板。臭氧氧化柱为对比试验柱,内置与催化氧化反应中所采用的活性 Al_2O_3 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。试验前先通入蒸馏水,用蠕动泵和反应柱进水管上的止水夹调节流量,使两氧化反应柱出水流量相等,保证其在反应柱内的停留时间一致。之后连续进水同时通入由 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 O_3 投量。本试验选取 I 档、II 档、III 档 3 种工作电流,得到 3 种臭氧浓度。接触氧化后,由出水口连续出水,尾气由 KI 溶液吸收。装置启动后,连续动态进水-氧化-动态出水,运行 5 h 后关闭,并分别在运行 0.5、1.3 和 5 h 时取样。取样后用空气泵把水样中剩余的 O_3 吹出到含 KI 溶液的锥形瓶内,之后测定各项指标。

1.3 测定方法

测定 HAA sFP 的氯化试验方法参照文献 [5]。HAA s 的测定方法按照 USEPA Method 552.3 的标准方法,并采用气相色谱 Agilent 6890 (ECD 检测器, DB-5 型、尺寸为 $30 m \times 0.25 mm$ 的硅胶柱) 定量检测^[6]。

TOC: Jena3100TOC 测定仪, Br^- : Dionex 4500i 型离子色谱 (DN PAC AS4- SC 阴离子柱, 淋洗液中 $\text{NaHCO}_3\text{:Na}_2\text{CO}_3 = 1.7\text{ mmol/L}:1.8\text{ mmol/L}$, $v = 1.0\text{ mL/min}$)。UV₂₅₄ DR/4000U 型紫外/可见分光光度计。

2 结果与讨论

由于连续流过程中, 4 个取样时段的出水水质相差不大, 以下催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后的 HAA sFP 结果都采用 0.5、1.3 和 5 h 这 4 个取样点测得的 HAA sFP 的平均值来表示。

2.1 催化臭氧氧化对 HAA sFP 的控制作用

催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后的滤后水经氯化后, 只检测出 DCAA、TCAA 和 DBAA 这 3 种卤乙酸的生成势, MBAA 和 MCAA 的浓度在检出限以下。研究表明, 铝盐混凝去除一卤乙酸前驱物的能力较强^[7], 这可能是该滤后水经氯化后未检出 MCAA 和 MBAA 的主要原因。在连续流体系中, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 显著降低了滤后水的 HAA sFP (如图 2 所示)。经 CeO_2 催化氧化后, 滤后水的 HAA sFP 降低为原来的 37.4%, 比单独臭氧氧化后低了 45.3%, 其中 DCAA、TCAA 和 DBAA 的生成势比单独臭氧氧化的分别低了 41.2%、48.1% 和 45.6%。这表明, 在连续流运行状况 [初始臭氧投量 $[\text{O}_3]_0 = (3.50 \pm 0.25)\text{ mg/L}$, $[\text{Br}^-]_0 = 1\text{ mg/L}$, 停留时间为 9.8 min, 温度为 18℃] 下, CeO_2 催化氧化和静态小试^[8]中表现出来的规律一致, CeO_2 仍然具有很高的催化活性, 在实际生产中能进一步提高臭氧氧化工艺控制卤乙酸生成势的效能。

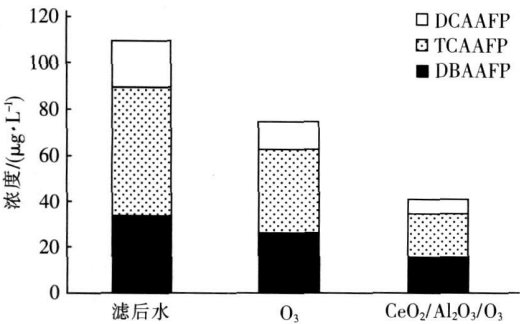


图 2 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 和单独 O_3 氧化后滤后水中 HAA sFP 的变化情况

Fig 2 Variation of HAA sFP of filtered water after $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ oxidation and ozonation alone

也大幅降低, 催化氧化去除了滤后水中 55.03% ~ 57.41% 的 DOC (见表 1), 这在很大程度上克服了臭氧氧化工艺矿化度低下的弊端。在连续流体系中, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 表现出来的高矿化度是其比单独臭氧氧化进一步降低滤后水中 HAA sFP 的重要原因之一。一般认为, 金属氧化物催化氧化能去除 DOC 的原因, 一部分是 DOC 被矿化, 另一部分是 DOC 被催化剂吸附。本试验中, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附对滤后水中 DOC 的去除率较高, 为 22.75% ~ 28.04%。但 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 对 DOC 的去除率远高于单独臭氧氧化与催化剂吸附的去除率之和。这表明负载型 CeO_2 在连续流氧化过程中表现出了很高的催化活性, 进一步促进了水中有机的矿化。课题组前期研究发现^[9], CeO_2 的催化机理不是“羟基自由基机理”, 而主要依靠 CeO_2 表面 Ce(IV) 的强 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。臭氧分子作为一种 Lewis 碱, 容易在 CeO_2 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, Ce(IV) 强的 Lewis 酸位容易和一些羧基、羰基官能团络合, 使 O—C 键发生极化现象后更容易被臭氧亲核进攻。从而使 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 的矿化度比单独臭氧氧化的大幅提高, HAA sFP 也相应降低。另外, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 降低 HAA sFP 的幅度比其对 DOC 的去除率相对较高。这表明除了高矿化度外, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 在打碎 NOM 大分子结构的过程中, 能进一步氧化 NOM 中的卤代活性位, 这也是控制 HAA sFP 的一个重要原因。

表 1 臭氧氧化、催化氧化及催化剂吸附过程中 DOC 的变化
Tab 1 DOC removal after ozonation, catalytic ozonation with supported CeO_2 and CeO_2 adsorption

项目		O_3		$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$		$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附	
		DOC / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	DOC 去除率 /%	DOC / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	DOC 去除率 /%	DOC / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	DOC 去除率 /%
取样时间 / h	0	3.78		3.78		3.78	
	0.5	3.39	10.32	1.70	55.03	2.72	28.04
	1	3.26	13.76	1.63	56.88	2.79	26.19
	3	3.43	9.26	1.61	57.41	2.92	22.75
	5	3.33	11.90	1.65	56.35	2.86	24.34

上述结果表明, 以“表面络合催化机理”为主要催化途径的 CeO_2 催化臭氧氧化在连续流动态运行状况下, 和以“羟基自由基机理”为主的多相催化臭氧氧化一样, 具有很好的控制 HAA sFP 的效能, 且其抑制 HAA sFP 的效能比以“羟基自由基机理”为主

的 FeOOH/O_3 的要高得多。

2.2 臭氧投量对 HAA sFP 的影响

在连续流试验中,考察了 3 种初始臭氧投量对 CeO_2 催化氧化滤后水中 HAA sFP 的影响。3 种臭氧投量对应的 O_3/DOC 值分别为 0.19、0.93 和 1.32。随着臭氧投量的增加,臭氧氧化后滤后水的 HAA sFP 先降低后基本不变,而 CeO_2 催化氧化后的 HAA sFP 则随臭氧投量的增大而持续减小。Oh 等人^[10]发现,臭氧氧化过程中产生的一些醛和羧酸类副产物都是新的 HAA s 的前驱物,笔者在前期研究中发现, $\text{O}_3/\text{DOC} \approx 1$ 时,臭氧氧化滤后水中的 NOM 所生成的小分子醛、酮副产物的浓度最高^[11]。但本研究中, $\text{O}_3/\text{DOC} \approx 1$ 时,臭氧氧化后滤后水的 HAA sFP 并没有相应出现回升现象,这可能主要与试验所用滤后水的 pH 较高有关,研究发现,苯酚这一主要的 HAA s 前驱物在中性或偏碱性 pH 条件下,被臭氧氧化降解的程度很高,本试验所用滤后水的 pH 偏碱性,降解苯酚等 HAA s 前驱物的速率可能比新生成 HAA s 前驱物的速率快得多,因而没有出现在醛、酮副产物产量最高的 $\text{O}_3/\text{DOC} \approx 1$ 时 HAA sFP 升高的现象。对于 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 而言,除了通过络合催化作用大大提高了对苯酚等 HAA s 前驱物的氧化效能外, CeO_2 表面 Ce(IV) 的强 Lewis 酸位很容易和羧酸、酮酸等一些臭氧氧化产物络合,对这些新生的 HAA s 前驱物也有很好的去除作用,随着臭氧投量的升高其 HAA sFP 不断降低。

在 0.7~5.0 mg/L 的臭氧投量范围内, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 都表现出了比单独 O_3 氧化明显控制 HAA sFP 的优势。当 $[\text{O}_3]_0 = 5.0 \text{ mg/L}$ 时,催化氧化控制 HAA sFP 的优势最明显, DCAA、TCAA 和 DBAA 的生成势分别比单独臭氧氧化后的降低了 50.84%、53.04% 和 52.67%。在中等臭氧投量 ($\text{O}_3/\text{DOC} = 0.93$) 下, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 降低 HAA sFP 的优势也很明显,继续增大臭氧投量,滤后水的 HAA sFP 浓度降低较少。出于经济技术综合考虑,建议在生产中采用 $\text{O}_3/\text{DOC} \approx 1$ 的中等臭氧投量。

2.3 溴离子浓度对 HAA sFP 的影响

水中 Br^- 的浓度会影响氯化消毒副产物中氯代、溴代副产物的种类分布和比例^[12,13]。本研究通过人为投加 Br^- 的方法考察了不同 Br^- 浓度对连续流 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 控制 HAA sFP 的影响。 Br^- 浓度的增加提高了溴代 HAA s 所占的比例,催化氧化后

滤后水中 DBAA 的生成势快速升高,当 $[\text{Br}^-] \geq 2.0 \text{ mg/L}$ 时, DBAA 一跃成为 HAA s 的主导物种; DCAA 和 TCAA 的生成势急剧降低,由低 Br^- 浓度时的主导 HAA s 物种变成了次要物种。 Br^- 浓度引起的这种溴代、氯代 HAA s 的变化规律与文献[14,15]报道的结论一致。

当 $[\text{Br}^-] = 0 \sim 3 \text{ mg/L}$ 时,连续流 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 氧化后,滤后水的 HAA sFP 都明显低于同条件下单独 O_3 氧化后的。当 $[\text{Br}^-] = 1 \text{ mg/L}$ 时, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 控制滤后水中 HAA sFP 的效能相对最高,比单独 O_3 氧化后的低了 53.1%。当 Br^- 浓度较高时, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 降低滤后水中 HAA sFP 的幅度也很大,当 $[\text{Br}^-] = 3 \text{ mg/L}$ 时,经 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 氧化后滤后水的 HAA sFP 仍比单独臭氧氧化后的降低了 49.0%。所以无论水中 Br^- 浓度的高低, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 与单独臭氧氧化相比都能有效降低 HAA sFP。

2.4 停留时间对 HAA sFP 的影响

图 3 为 3 种接触氧化停留时间对连续流 CeO_2 催化臭氧氧化后滤后水中 HAA sFP 的影响。

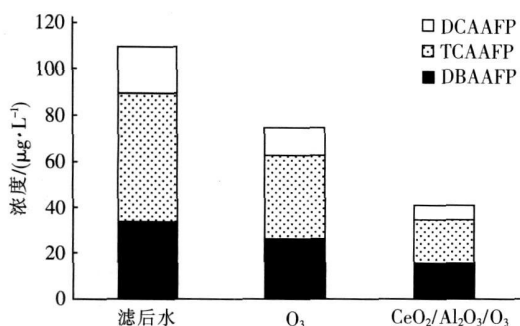


图 3 连续流停留时间对臭氧氧化和催化氧化后滤后水中 HAA sFP 的影响

Fig 3 Influence of contact time on HAA sFP of filtered water after ozonation and catalytic ozonation with supported CeO_2 in a continuous flow reactor

由图 3 可知,延长接触氧化的停留时间,催化氧化后滤后水中的 HAA sFP 逐步降低;这与单独 O_3 氧化后滤后水中的 HAA sFP 先升高后降低的趋势有所不同。这表明 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 比单独 O_3 氧化有更强的破坏 HAA s 前驱物或卤代位的能力;随着停留时间的延长, CeO_2 表面 Ce(IV) 和某些特定的有机物结构及 O_3 分子的接触时间相应延长,更多的有机物和 O_3 分子在 CeO_2 表面聚集或络合,使得 O_3 氧

化的效率大大提高, 从而使 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 破坏卤代活性位、降低 HAA sFP 的效能进一步提高。在实际生产中, 采用 9.8 min 的停留时间为宜。

3 结论

① 主要依靠表面 Ce(IV) 的强 Lewis 酸位对有机物及臭氧分子的表面络合作用来实现其催化活性的 CeO_2 催化臭氧氧化, 在连续流动态试验中, 和以“羟基自由基机理”为主的多相催化臭氧氧化一样, 也表现出了明显控制 HAA sFP 的效能。络合催化作用下表现出来的较高的 DOC 去除率和卤代活性位破坏能力是 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 明显控制 HAA sFP 的主要原因。

② 在 $\text{O}_3/\text{DOC} = 0.19 \sim 1.32$ 的臭氧投量范围内, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 都表现出了明显控制 HAA sFP 的优势, 且 HAA sFP 随臭氧投量的增大而持续减小。实际生产中采用 $\text{O}_3/\text{DOC} = 0.93$ 的中等臭氧投量即可达到很好的控制 HAA sFP 的效能。

③ Br^- 浓度的升高提高了溴代 HAA s 的比例。在试验所采用的 Br^- 浓度范围 ($0 \sim 3 \text{ mg/L}$) 内, 无论水中 Br^- 浓度的高低, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 都能有效降低 HAA sFP。

④ 接触氧化停留时间的延长, 使 CeO_2 催化氧化后滤后水中的 HAA sFP 逐步降低, 这与臭氧氧化后 HAA sFP 先升高后降低的趋势不同。这表明 CeO_2 表面 Ce(IV) 的络合催化作用大大提高了臭氧氧化破坏 HAA s 前驱物或卤代位的能力。

参考文献:

- [1] Zhou Y R, Zhu W P, Liu F D, *et al*. Catalytic activity of $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 145–150.
- [2] He K, Dong Y M, Li Z, *et al*. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 159(2–3): 587–592.
- [3] Wang J B, Zhou Y R, Zhu W P, *et al*. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 166(1): 502–507.
- [4] Zhang T, Ma J, Lu J F, *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.

- [5] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed) [M]. Washington D C: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Association, 1998.
- [6] USEPA Method 552.3 Determination of Halacetic Acids and Halon in Drinking Water by Liquid-liquid Microextraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture Detection[S].
- [7] Miller J W, Uden P C. Characterization of non-volatile aqueous chlorination products of humic substances[J]. *Environ Sci Technol*, 1983, 17(3): 150–157.
- [8] 鲁金凤. 铁、钕氧化物催化臭氧氧化滤后水中天然有机物特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [9] Zhang T, Lu J F, 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.
- [10] Oh B S, Kim K S, Kang J W. Ozonation of halacetic acid precursor using phenol as a model compound: Effect of ozonation by-products[J]. *Water Sci Technol Water Supply*, 2006, 6(2): 215–222.
- [11] Zhang T, Lu J F, Ma J, *et al*. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water[J]. *Water Res*, 2008, 42(6–7): 1563–1570.
- [12] Cowman G A, Singer P C. Effect of bromide ion on halacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(1): 16–24.
- [13] Nokes C J, Fenton E, Randall C J. Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters[J]. *Water Res*, 1999, 33(17): 3557–3568.
- [14] Chang E E, Chiang P C, Liu H T, *et al*. Effect of bromide and ammonia on the formation of ozonation and chlorination by-products[J]. *Pract Period Hazard Toxic Radioact Waste Manage*, 2008, 12(2): 79–85.
- [15] Pourmoghadass H, Stevens A A, Kim R N, *et al*. Effect of bromide ion on formation of HAA s during chlorination[J]. *JAWWA*, 1993, 85(1): 82–87.

电话: (022) 23503730

E-mail: lujinfeng625@126.com

收稿日期: 2010-05-25