

臭氧多相催化氧化技术处理水中多环芳烃的进展

刘 浩,邓慧萍,刘 铮

(同济大学长江水环境教育部重点实验室,上海 200092)

摘 要:介绍了多环芳烃(PAHs)的处理技术和臭氧多相催化氧化技术的研究现状,着重分析了臭氧多相催化氧化技术处理多环芳烃的可行性,简要提出了相关的反应机理。臭氧多相催化氧化技术去除水中的多环芳烃时,很好地解决了吸附剂的再生问题、可能造成的二次污染问题和化学法所面临的 PAHs 扩散速率慢的问题,具有其他工艺所不能比拟的优势,是很有研究价值的课题。

关键词:多环芳烃;臭氧多相催化氧化;反应机理

中图分类号:TQ031.7

文献标识码:A

文章编号:1000-3770(2010)08-0001-005

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类分子结构中含有 2 个或 2 个以上苯环碳氢化合物的总称,主要产生于矿物燃料的不完全燃烧或在还原条件下的热解。

一方面,PAHs 能够在自然环境下存在较长时间,对生物体可能造成致畸、致癌及致突变的作用,美国环保局(US EPA)将 16 种 PAHs 列入优先控制污染物名单,我国也把 PAHs 列入环境优先监测的黑名单中,并在生活饮用水卫生标准中规定 PAHs(总量) $<0.002\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

另一方面,有资料显示杭州市地表水、钱塘江、天津地表水和黄浦江表层水等水体都不同程度受到 PAHs 污染,传统的净水处理工艺,对微量的有机物处理效果不佳,因此,对其污染治理进行了大量的研究工作。

臭氧多相催化氧化技术,是一种高级氧化技术,利用催化剂使 O_3 在反应过程中产生大量高氧化性自由基(如羟基自由基 $\cdot\text{OH}$)氧化分解水中的有机物,从而使水质净化。本文将主要阐述臭氧多相催化氧化技术处理 PAHs 的可行性和应用前景。

1 PAHs 的处理技术

表 1 列举了处理 PAHs 常用的方法、影响因素和提高处理效果的措施。

表 1 处理 PAHs 常用的方法、影响因素和提高处理效果的措施
Tab.1 Summary of PAHs treatment processes, the factors and methods

治理方法	分类	影响因素	提高处理效果常用的方法
生物修复	微生物修复	曝气方式 温度 C/N 比等物化性质	间歇曝气 ^[1] 30~50℃,并保持温度不变 ^[2-3] 污染介质与其他废弃物混合 ^[4]
	植物修复	生物有效性 植物的种类 扩散速率	投加表面活性剂或外加电场 ^[5-6] 多种植物的结合 ^[7] 投加表面活性剂和生物碱等 ^[8-10]
	物理法	洗涤剂的选择 吸附剂的选择	植物油取缔表面活性剂 ^[11] 吸附剂的改性及投加盐分或重金属离子 ^[12-14]
化学法	臭氧氧化 超声法 UV 氧化 H_2O_2 试剂氧化	扩散速率, 氧化能力	投加各种萃取剂、增加混合装置 ^[15-19] Fe^{2+} 和 TiO_2 等催化剂 ^[17-18]

生物修复技术主要是利用生物的新陈代谢作用,将环境中的 PAHs 降解为 CO_2 和 H_2O 等无害物质,处理效果较好,运行费用较低,但要求时间较长,条件也比较苛刻,同时 PAHs 难溶于水,能够降解 PAHs 的专属菌种很难生长,导致生物修复不适宜处理水中的 PAHs。

PAHs 疏水性强和正辛醇-水分配系数高的特点,使得去除环境中的 PAHs 的物理方法主要集中在洗涤法和吸附法,其处理 PAHs 的效率较高,既可

收稿日期 2009-10-12

基金项目 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07425-007)

作者简介 刘 浩(1982—),男,博士研究生,主要从事水处理理论的研究工作,E-mail liuhao8203@163.com

联系作者 邓慧萍,教授,博士生导师,E-mail denghui ping@sina.com

以去除污泥或土壤中的 PAHs,也可以去除水中的 PAHs,但物理法只是 PAHs 在相态上的转移,并没有减小其毒性,很容易造成二次污染,同时吸附剂和洗涤剂的再生问题一直没有得到很好的解决。

化学法主要是指利用氧化剂的氧化能力去除有机污染物的技术,常用的氧化剂包括 O_3 、超声、UV 和 H_2O_2 等;可以彻底改变 PAHs 的分子结构,杜绝二次污染的问题,但是其费用较大,而且土壤和水中 PAHs 的扩散系数都比较低,使其在应用中受到限制。

2 臭氧多相催化氧化技术的研究进展

2.1 催化剂

常用的催化剂有金属氧化物 (MgO 、 SnO_2 、 MnO_2 等)、负载型催化剂 (Cu/Al_2O_3 、 Ce/AC 、 Pt/SiO_2 等)、活性炭 (Activated Carbon, AC) 和天然矿物 (沸石、矾土、针铁矿及火山砂等)。

2.2 催化性能

臭氧催化氧化可以提高污染物的降解率,与单独的 O_3 处理相比, Pt/Al_2O_3 、Y-沸石或 $b-MnO_2$ 作为催化剂时,苯酚的去除率都有明显的提高^[19-21];臭氧催化氧化还可以显著的提高对污染物的矿化率,通过单独 O_3 和臭氧催化氧化的平行对比试验可知,臭氧 Ru/AC 催化氧化处理微污染水时,其 TOC 去除率从 14%~29% 提高到 22%~44%^[22];臭氧 Cu/Al_2O_3 催化氧化百草胺时,TOC 去除率从 20% 提高到 60%^[23];臭氧 Ru/Al_2O_3 催化氧化去除邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 时,TOC 去除率从 24% 提高到 72%^[24];臭氧 AC 催化 DMP 时,其 TOC 去除率从 22% 提高到 48%^[25];臭氧 $b-MnO_2$ 催化氧化苯酚时,COD 的去除率从 25% 提高到 70%^[21]。同时,臭氧催化氧化提高了反应速率,在处理初始质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性染料时,臭氧 MgO 催化氧化只需要 9 min,就可以达到 100% 脱色率,而在相同条件下,单独臭氧化时,要 30 min 才能达到完全脱色^[26]。

臭氧催化氧化可以减少污染物降解过程中产生的副产物数量,而相应的无机离子如 Cl^- 、 NO_3^- 的数量有所增多^[23];当原水中含有 Br^- 时,单独的臭氧化会形成 BrO_3^- 等副产物,臭氧 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $g\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ 或 CeO 催化氧化可以较好的控制 BrO_3^- 的生成^[27];同时,单独的臭氧化降解污染物时,可能会出现很多毒性很强的中间产物, O_3 氧化的选择性决定部分中间产物不能进一步矿化,也就使得出水中含有这些毒性

物质而可能对生物造成危害。单独 O_3 和臭氧 AC 催化氧化处理双氯芬酸的对比试验可知^[28],反应进行 10 min 中时,单独 O_3 产生了大量的比母体毒性更大的中间产物,而此时臭氧 AC 催化氧化已经达到 95% 的矿化率,其产物的毒性几乎为零。

催化剂在应用过程中可能会发生钝化而失去催化作用,因此必须考虑循环利用的可靠性,臭氧矾土催化氧化 2,4,6-三氯苯甲醚时,矾土循环利用 5 次,2,4,6-三氯苯甲醚的降解率为 98.5%^[29];臭氧 Ce/AC 催化氧化 DMP 时,试验连续运行 780 min,污染物去除率几乎没有改变^[25];臭氧 $Ce-Mn$ 氧化物催化氧化酚酸^[30]时, $Ce-Mn$ 氧化物循环利用 3 次,TOC 的去除率为 50%,而单独 O_3 对 TOC 去除率仅有 24%,这表明催化剂在应用中保持了较高的活性和稳定性。

2.3 影响因素

决定处理效果最重要的因素是催化剂,从上文的介绍中可知,各种催化剂(金属氧化物、负载型催化剂、AC 及天然矿物质)对 O_3 都有一定的催化作用,但研究表明其臭氧催化能力并不相同,对比负载在 Al_2O_3 上的金属催化剂活性,其次序为 $Pt > Pd > Ag > Ru \sim Rh \sim Ir > Ni > Cd > Mn > Fe > Cu > Zn \sim Zr$,而 Co 、 Y 、 Mo 、 Ti 和 Au 却几乎没有活性^[31];去除二噁英时 Fe_xO_y 比 Mn_3O_4 具有较好的催化能力,这可能是由于 Fe_xO_y 具有较多的羟基官能团的结果^[32];混合金属氧化物的催化性能要好于单一的金属氧化物的催化性能, $Ce-Mn$ 的氧化物或 $Ce-Co$ 作为催化剂时,对氨基苯磺酸的去除率分别为 63% 和 58%,苯胺的去除率分别为 67% 和 66%,而在相同条件下, CoO 、 CeO 或 MnO 作为催化剂时,对氨基苯磺酸的去除率分别为 53%、51% 和 47%,苯胺的去除率分别为 52%、53% 和 58%^[33];同时,综合性催化剂(多种催化剂合为一体)的活性要优于单一 AC、金属氧化物或矿物质的活性,臭氧 AC、 Ce/AC 催化氧化 DMP 时,TOC (DMP) 去除率分别为 48%(95%) 和 68%(99%), Ce/AC 的矿化速率常数是 AC 的 3 倍^[25];臭氧 Ni/AC 和 AC 催化氧化对氯苯甲醚时,TOC 的去除率分别为 60% 和 43%^[34];臭氧蜂窝煤、负载金属离子的蜂窝煤催化氧化硝基苯的表观一级反应动力学常数分别为 $7.99 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 和 $15.45 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ ^[35]。

进一步的研究表明,催化剂的表面性质决定了催化剂的活性,3 种氧化铝 ($\gamma\text{-AlOOH}$ 、 $\alpha\text{-Al}_2O_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2O_3$) 催化 2,4,6-三氯苯甲醚的活性次序为: $\gamma\text{-AlOOH} > \alpha\text{-Al}_2O_3 > \gamma\text{-Al}_2O_3$ ^[36],臭氧 MgO 催化氧化

活性染料^[26]或臭氧火山砂催化氧化苯并噻唑^[37]时,处理效果最好的 pH 就是使催化剂表面具有较强的 Lewis 酸度的时候;此外,负载 Mn 和 Cu 等金属离子的蜂窝煤的催化活性优于未改性的蜂窝煤的原因就是表面较大的羟基基团更容易与臭氧结合生成 $\text{OH}\cdot$ ^[38]。这表明表面的羟基基团和较高的 Lewis 酸度标志了较好催化活性,表面零电荷时催化活性优于表面正电荷或负电荷的催化活性。

催化剂用量也是决定处理效果的重要因素,一般来说,催化剂的用量越大,处理效果越好,但用量达到一定数量后,催化剂的增多对改善处理效果的作用并不明显,另一方面,过多的催化剂会增加运行费用,为此,存在最佳催化剂用量的问题,目前,还没有能够准确计算的理论公式,一般通过试验确定,臭氧 MgO 催化氧化活性染料时,最佳投量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[26],臭氧 SnO_2 催化氧化糖蜜酒精废水时,最佳投量为 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[39];臭氧的投量也存在类似的情况,根据污染物的性质和含量,也有一最佳投加量。

溶解性有机物及其无机离子 (Br^- 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^-) 也是影响处理效率的重要因素。臭氧 MnO_2 催化氧化阿特拉津时,腐殖质的量较少时 ($1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 会增大其催化效率,但腐殖质的量较多时 ($>2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 会抑制其催化效率^[40],臭氧 CeO 催化氧化染料时, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 离子会显著地减弱催化氧化效率^[41],但臭氧 SnO_2 催化氧化糖蜜酒精废水时, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 对催化氧化效率的影响并不明显^[39], CeO 作为催化剂时,如果 Br^- 的初始质量浓度 $<1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, BrO_3^- 副产物的生成量几乎为零,如果 Br^- 的初始质量浓度 $>1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,会生成一定量的 BrO_3^- 等副产物,但其生成量仍然小于单独 O_3 处理的生成量,进一步的研究显示, $\text{pH}=6.2$ 时,臭氧催化可以最大限度的减少 BrO_3^- 的生成量,而在 $\text{pH}>8.9$ 或 $\text{pH}<5.5$ 时,臭氧催化氧化并不能够减小 BrO_3^- 的生成量^[27]。

此外,反应器中物料的均匀会提高反应处理效率,如臭氧 PtO_2 催化氧化 DMP 时,超重力旋转填料床的处理效率要高于传统的反应器^[42],较高的温度有助于提高催化剂的活性, γ -沸石作为催化剂,初始质量浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应时间为 60 min 时,在 278 K 时,苯酚的降解率大约为 85% ,而温度为 293 K 时,苯酚的降解率提高到 95% 左右^[20]。

3 臭氧多相催化氧化技术处理 PAHs 的分析

从表 1 可知,去除水中的 PAHs 时,常用的处理

技术是物理法和化学法,物理法中的吸附法存在的问题是吸附剂上的 PAHs 可能造成的二次污染问题及吸附剂的再生问题,提高化学法处理效果的措施有提高扩散速率和进一步调高氧化能力。

从 2.1 节中可知,臭氧多相催化氧化技术的催化剂包括金属氧化物、负载型催化剂、AC 和天然矿物等。它们的疏水性较好,PAHs 也具有疏水性强和正辛醇-水分配系数高的特点,根据疏水性相互作用的原理,这些催化剂将较好的吸附水中的 PAHs,这就很好地解决了 PAHs 在水中扩散速率慢的问题。

从 2.2 节中可知,催化剂具有较高的活性和稳定性,使 O_3 在反应过程中不断产生大量 $\text{OH}\cdot$,氧化分解吸附在催化剂上的有机物,使其转化为无害物质,这就解决了吸附剂的再生问题和二次污染的问题。

从 2.2 节中还可以知道,臭氧多相催化氧化技术与化学法中的臭氧化相比,对有机物尤其是难降解性有机物的降解率、矿化率及反应速率都有明显提高,形成的副产物和氧化剂臭氧的用量则相应减少;作为一种典型的难降解的有机物,臭氧多相催化氧化反应对 PAHs 的去除效果也会远远好于化学法。

由 2.3 节可知,催化剂表面特性、臭氧和催化剂的用量、pH、温度、溶解性有机物和无机离子等因素都会影响到处理效果,这些因素也是在臭氧多相催化氧化技术处理 PAHs 的研究中必须关注的要点。

3.1 催化机理

3.1.1 金属氧化物催化机理

金属氧化物的催化氧化与表面的 Lewis 酸性位有关,反应机理可以概括为 O_3 首先与金属表面的 Lewis 酸性位反应,形成不稳定的中间产物,而这种不稳定的中间产物的分解,形成 $\cdot\text{OH}$ ^[26] 来提高反应效率。

3.1.2 AC 催化机理

AC 的催化机理可以简要的概括为 O_3 和反应物分别 AC 相结合形成 2 种中间产物,而这 2 种中间产物的反应改善了反应效果^[43]。

3.1.3 天然矿物的催化机理

天然矿物中起催化作用的主要是表面的过渡金属氧化物,反应机理比较复杂,通常来讲,反应的 pH 不同,天然矿物表面的过渡金属氧化物的主要形态不同,而与 O_3 接触后,其过渡金属氧化物的主要形态会有所改变,在这个过程中就形成了 $\cdot\text{OH}$ ^[44],从而提高了反应效率。

4 结 语

PAHs 作为一类重要的全球性污染物, 在水体中广泛存在, 各种处理技术都有其自身的优缺点和局限性, 因此, 不同处理技术的组合会比单一的处理技术更加具有优势。

臭氧多相催化氧化技术是将物化法中的吸附法和化学法中的高级氧化有机结合起来的一种新技术, 催化剂对污染物进行吸附的同时, 臭氧与催化剂形成高级氧化技术对吸附在催化剂上的污染物进行降解和矿化, 这就使催化剂在吸附污染物的同时得到再生, 延长了再生周期。

臭氧多相催化氧化技术去除水中 PAHs 时, 将具有其他工艺所无法比拟的优势, 是很有意义的一个研究课题, 建议优先考虑催化剂表面特性、臭氧和催化剂的用量、pH、温度、溶解性有机物和无机离子等因素对 PAHs 去除率的影响。

参考文献:

- [1] Cai QY, Mo CH, Wu QT, et al. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated sewage sludge by different composting processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1-2):535-542.
- [2] Antizar-Ladislao B, Beck AJ, Spanova K, et al. The influence of different temperature programmes on the bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coal-tar contaminated soil by in-vessel composting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2):340-347.
- [3] Antizar-Ladislao B, Lopez-Real J, Beck AJ. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an aged coal tar contaminated soil under in-vessel composting conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(3):459-468.
- [4] Oleszczuk P. Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludges with chosen physico-chemical properties and PAHs content [J]. *Chemosphere*, 2007, 6 (73): 582-591.
- [5] Marquez-Rocha FJ, Hernandez-Rodriguez VZ, Vazquez-Duhalt R. Biodegradation of soil-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus*[J]. *Biotechnology Letters*, 2000, 22(6):469-472.
- [6] Niqui-Arroyo JL, Bueno-Montes M, Posada-Baquero R, et al. Electrokinetic enhancement of phenanthrene biodegradation in creosote-polluted clay soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(2): 326-332.
- [7] Xu SY, Chen YX, Wu WX, et al. Enhanced dissipation of phenanthrene and pyrene in spiked soils by combined plants cultivation [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 363(1-3):206-215.
- [8] Lu L, Zhu LZ. Reducing plant uptake of PAHs by cationic surfactant-enhanced soil retention[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157 (6):1794-1799.
- [9] Gao YZ, Ling WT, Wong MH. Plant-accelerated dissipation of phenanthrene and pyrene from water in the presence of a nonionic-surfactant[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(9):1560-1567.
- [10] Navarro RR, Ichikawa H, Morimoto K, et al. Enhancing the release and plant uptake of PAHs with a water-soluble purine alkaloid[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(8):1109-1113.
- [11] Gong ZQ, Alef K, Wilke BM, et al. Dissolution and removal of PAHs from a contaminated soil using sunflower oil [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(3): 291-298.
- [12] Ania CO, Cabal B, Arenillas A, et al. Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons [J]. *Water Research*, 2007, 41(2):333-340.
- [13] Karapanagioti HK. Removal of phenanthrene from saltwater solutions using activated carbon [C]. 9th International Conference on Environmental Science and Technology, 2005 Sep 01-03, Rhodes, GREECE, 2005:274-280.
- [14] Gao YZ, Xiong W, Ling WT, et al. Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2006, 65 (8): 1355-1361.
- [15] Chiu CY, Chen YH, Huang YH. Removal of naphthalene in Brij 30-containing solution by ozonation using rotating packed bed[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3): 732-737.
- [16] Sun P, Weavers LK. Sonolytic reactions of phenanthrene in organic extraction solutions[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2268-2274.
- [17] Garcia-Martinez MJ, Da Riva I, Canoira L, et al. Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fossil fuels catalysed by supported TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2006, 67 (3-4):279-289.
- [18] Gimeno O, Rivas FJ, Beltran FJ, et al. Photocatalysis of fluorene adsorbed onto TiO₂[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(4):595-604.
- [19] Chang C-C, Chiu C-Y, Chang C-Y, et al. Pt-catalyzed ozonation of aqueous phenol solution using high-gravity rotating packed bed [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3):649-655.
- [20] Dong Y, Yang H, He K, et al. Catalytic activity and stability of Y zeolite for phenol degradation in the presence of ozone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 82(3-4): 163-168.
- [21] Dong Y, Yang H, He K, et al. [beta]-MnO₂ nanowires: A novel ozonation catalyst for water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3-4): 155-161.
- [22] Wang J, Zhou Y, Zhu W, et al. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1):502-507.
- [23] Qu J, Li H, Liu H, et al. Ozonation of alachlor catalyzed by Cu/Al₂O₃ in water[J]. *Catalysis Today*, 2004, 90(3-4):291-296.
- [24] Zhou YR, Zhu WP, Liu FD, et al. Catalytic activity of Ru/Al₂O₃ for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1):145-150.
- [25] Li L, Ye W, Zhang Q, et al. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon[J]. *Journal of Haz-*

- ardous Materials,2009,170(1):411-416.
- [26] Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals [J].Chemical Engineering Journal, 2009,152(1):1-7.
- [27] Zhang T, Chen W, Ma J, et al. Minimizing bromate formation with cerium dioxide during ozonation of bromide-containing water[J]. Water Research,2008,42(14):3651-3658.
- [28] Beltran FJ, Pocostales P, Alvarez P, et al. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon [J].Journal of Hazardous Materials,2009,163(2-3):768-776.
- [29] Qi F, Xu B, Chen Z, et al. Ozonation catalyzed by the raw bauxite for the degradation of 2,4,6-trichloroanisole in drinking water [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,168(1):246-252.
- [30] Martins RC, Quinta-Ferreira RM. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn-Ce-O catalyst [J].Applied Catalysis B: Environmental,2009,90(1-2):268-277.
- [31] Lin J, Kawai A, Nakajima T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2002, 39(2):157-165.
- [32] Wang HC, Chang SH, Hung PC, et al. Synergistic effect of transition metal oxides and ozone on PCDD/F destruction[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,164(2-3):1452-1459.
- [33] Faria PCC, Monteiro DCM, Orfao JJM, et al. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds[J]. Chemosphere,2009,74(6):818-824.
- [34] Li XK, Zhang QY, Tang LL, et al. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke [J].Journal of Hazardous Materials,2009,163(1): 115-120.
- [35] Zhao L, Ma J, Sun Z-z, et al. Preliminary kinetic study on the degradation of nitrobenzene by modified ceramic honeycomb-catalytic ozonation in aqueous solution [J].Journal of Hazardous Materials,2009,161(2-3):988-994.
- [36] Qi F, Xu B, Chen Z, et al. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2,4,6-trichloroanisole[J].Separation and Purification Technology,2009,66(2):405-410.
- [37] Valdes H, Murillo FA, Manoli JA, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand [J].Journal of Hazardous Materials,2008,153 (3): 1036-1042.
- [38] 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.
- [39] Zeng Y-F, Liu Z-L, Qin Z-Z. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation [J].Journal of Hazardous Materials,2009,162(2-3):682-687.
- [40] Ma J, Graham NJD. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances[J].Water Research, 1999,33(3):785-793.
- [41] Faria PCC, Orfao JJM, Pereira MFR. Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents [J].Applied Catalysis B:Environmental,2009,88 (3-4): 341-350.
- [42] Chang C-C, Chiu C-Y, Chang C-Y, et al. Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed [J].Journal of Hazardous Materials,2009,161(1): 287-293.
- [43] Faria PCC, Orfao JJM, Pereira MFR. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids[J]. Applied Catalysis B-Environmental,2008,79(3):237-243.
- [44] Park J-S, Choi H, Cho J. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation [J]. Water Research,2004, 38(9):2285-2292.

ANALYSIS OF HETEROGENEOUS CATALYTIC OZONATION FOR POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS TREATMENT

Liu Hao, Deng Huiping, Liu Zheng

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The paper development of technology for polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) treatment and heterogeneous catalytic ozonation(HCO) were briefly introduced. The feasibility of HCO removing PAHs from the water was discussed. HCO resolved the problem of sorbent regeneration, recontamination and diffusion velocity, thus possessing many advantages that other method can not match, and is an item of importance.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); heterogeneous catalytic ozonation(HCO); the mechanism of reaction

简 讯

国内首个核电站海水淡化系统投入使用

2010年6月,杭州水处理中心承建的红沿河核电站海水淡化系统正式启用。这是我国核电站中首个海水淡化系统,它开辟了核电站利用海水淡化技术提供淡水资源的先河。系统投用后,每天可提供约10 080 t淡水,满足红沿河核电一期工程4台百万千瓦级核电机组生产、生活用水需求,对缓解当地水资源缺乏的现状有重要意义。

(赵丹青)