

水处理多相催化臭氧氧化技术研究现状

隋铭皓¹, 马 军², 盛 力³

- (1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;
2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;
3. 吉林建筑工程学院市政环境工程学院, 吉林 长春 132100)

摘要:在对多相催化臭氧氧化水处理的除污染效能评述的基础上, 针对多相催化臭氧氧化机理研究的难点问题进行了分析, 其中对有机物吸附过程在多相催化臭氧氧化反应中的作用、可能存在的活性氧化物种等问题进行了重点讨论。此外还对该技术的应用前景和研究中所存在的问题进行了分析。

关键词:多相催化臭氧氧化; 除污染效能; 反应机理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)03-0015-05

Research status of heterogeneous catalytic ozonation in water treatment

SUI Ming-hao¹, MA Jun², SHENG Li³

- (1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
3. School of Municipal and Environmental Engineering, Jilin Institute of Architecture and Engineering, Changchun 132100, China)

Abstract: The degradation efficiency of the heterogeneous catalytic ozonation by organic pollutants is reviewed. The reaction mechanism of the heterogeneous catalytic ozonation is discussed. And more attention is focused on the discussion of the role of adsorption of organic pollution on the catalyst and active oxidative species that may exist in the catalytic ozonation process. The prospect of the heterogeneous catalytic ozonation and some problems are also analyzed.

Key words: heterogeneous catalytic ozonation; degradation efficiency; reaction mechanism

臭氧化系统中, 催化剂(固体)与反应溶液处于不同相, 反应在固-液相界面进行的氧化方法称为多相催化臭氧氧化法。近年来, 多相催化臭氧氧化技术已经成为去除水中高稳定性、难降解有机污染物的关键技术之一。利用固体催化剂协同臭氧氧化可以降低反应活化能或改变反应历程, 从而达到深度氧化、最大限度地去除有机污染物的目的。

1 氧化效能研究

对于多相催化臭氧氧化技术, 固体催化剂的选

择是该技术是否具有高效氧化效能的关键。在多相催化臭氧氧化技术中涉及的催化剂主要包括负载型过渡金属催化剂、(负载型)过渡金属氧化物催化剂以及具有较大比表面积的孔材料。按照催化剂的不同, 将多相催化臭氧氧化技术氧化效能的研究现状进行总结, 结果见表 1。尽管研究者对多相催化臭氧氧化技术降解有机污染物已经进行了大量研究, 但大多数是以蒸馏水作为本底, 主要集中在对有机物的分解效率、矿化度(TOC 去除率)、可生化性变化(BDOC)、三卤甲烷生成势(THMFP)等水质指标的考察。

表 1 多相催化臭氧氧化水处理技术氧化效能

催化剂	目标有机物	效果评价
负载型金属催化剂		
Cu/TiO ₂ , Cu/Al ₂ O ₃ , Cu/Attapulgit ^[1]	腐殖酸、水杨酸和缩氨酸	O ₃ 对腐殖酸和水杨酸矿化率(TOC)为 12% ~ 15%; 催化臭氧氧化矿化率约为 64%
Pt、Pb、Pd、Ag、Co、Ru、Ir、Rh、Re 分别负载在 TiO ₂ 、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、活性炭、沸石上 ^[2]	甲酸	经载体比较, TiO ₂ 和活性炭(AC)具有最高的催化活性; SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 和沸石的催化活性最差。负载型金属催化剂显著提高了臭氧系统氧化能力, 其中 Pt/Al ₂ O ₃ 与 Pb/Al ₂ O ₃ 具有最高的催化效能, Pt/纤维与 Pt/有孔 Ni 催化性能最差

收稿日期: 2006-11-06; 修回日期: 2007-01-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50378028)

作者简介: 隋铭皓(1974-), 女, 出站博士后, 讲师, 主要从事给水深度处理技术与理论研究, minghaosui@sohu.com。

续表

催化剂	目标有机物	效果评价
Fe(III)/Al ₂ O ₃ ^[3]	苯酚	O ₃ 最大去除率 < 40% (TOC); Al ₂ O ₃ /O ₃ 最大去除率 > 70% (TOC); Fe(III)/Al ₂ O ₃ /O ₃ 最大去除率 > 90% (TOC)
(负载型)金属氧化物		
TiO ₂ ^[4]	草酸	O ₃ /TiO ₂ 系统可以有效地降解草酸, TOC 的去除率较单独臭氧化提高了 95%
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 、TiO ₂ /硅胶、TiO ₂ /绿坡镁石 ^[5-6]	腐殖酸	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 最显著地提高了臭氧对腐殖酸(HA)的氧化能力; 500℃ 是 TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 最佳烧结温度
Al ₂ O ₃ ^[7]	2-氯酚	Al ₂ O ₃ 的存在可以有效地提高臭氧对 2-氯酚的氧化效率。在中性 pH 条件下, 催化臭氧化对 2-氯酚的降解优势最突出
MnO ₂ ^[8-10]	苯、二氯乙烷; 草酸	在 MnO ₂ 存在下, 水溶液中的苯和二氯乙烷被臭氧完全氧化为无机物; MnO ₂ 的存在大大提高了臭氧对草酸的降解效果
水合 MnO ₂ ^[11-13]	莠去津; 磺基水杨酸、丙酸	新生态水合 MnO ₂ 较商用 MnO ₂ 具有更强的催化作用
MnO _x /GAC ^[14]	硝基苯	MnO _x /GAC 催化剂的存在显著地提高了臭氧的利用率; 在提高臭氧对有机物分解率的同时(单独臭氧化降解率为 17%, 而 MnO _x /GAC 催化臭氧化降解率为 50%), MnO _x /GAC(锰氧化物/活性炭)催化剂也显著地提高了有机物的矿化度(催化臭氧化为 40%, 臭氧单独氧化为 5%)
孔材料		
活性炭 ^[15-16]	苯甲酸、对氯苯甲酸和乙酸钠; 1, 2-二羟基苯	活性炭的存在加快了有机物的分解。活性炭对有机物臭氧化的影响作用与有机物种类有关: 对于臭氧化速率低的有机物, 活性炭的影响明显; 而对于臭氧容易氧化的有机物, 活性炭的催化优势则较小

2 实际应用效能研究

多相催化臭氧化技术的大量研究工作是以蒸馏水作为本底, 侧重于考察固体催化剂的催化活性。作为一种新型水处理技术, 多相催化臭氧化技术在实际水处理工程中的应用仍处于起步阶段; 为提供实际应用基础试验数据, 近年来研究者对应用多

相催化臭氧化技术处理实际水体中有机污染物的效能进行了考察, 其中对饮用水水源和污水中有机污染物的处理效果均有所涉及。

2000 年, Gracia 等^[17]利用 TiO₂/Al₂O₃ 催化臭氧化技术降解西班牙 Ebro 河水中的有机污染物(预处理去除悬浮颗粒物, 初始 TOC 质量浓度 = 4.46 mg/L; UV₂₅₄ = 0.067)。研究发现, 催化剂的存在提高

(上接第 14 页)

- [16] Louie J, Grubbs R H. Metathesis of electron-rich olefins: Structure and reactivity of electron-rich carbene complexes [J]. *Organometallics*, 2002, 21: 2153 - 2164.
- [17] Holland M G, Griffith V E, France M B, *et al.* Kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of a 7-oxanorbornene derivative by Grubbs' catalyst [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003, 41: 2125 - 2131.
- [18] Lehman S E, Wagener K B. Comparison of the kinetics of acyclic diene metathesis promoted by Grubbs ruthenium olefin metathesis catalysts [J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 48 - 53.
- [19] Demel S, Schoefberger W, Slugovec C, *et al.* Benchmarking of ruthenium initiators for the ROMP of a norbornedicarboxylic acid ester [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 200: 11 - 19.
- [20] Lapinte V, Brosse J C, Fontaine L. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) reactivity of endo- and exo-norbornenyl-lactone using Ruthenium catalysts [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, 205: 824 - 833.
- [21] Pollino J M, Stubbs L P, Weck M. Living ROMP of *exo*-norbornene esters possessing Pd II SCS pincer complexes or diaminopyridines [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 2230 - 2234.
- [22] Matos J M E, Lima-Neto B S. Living ROMP of *exo*-norbornene esters possessing Pd II SCS pincer complexes or diaminopyridines [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 240: 233 - 238.
- [23] 日本瑞翁株式会社. 基于降冰片烯的开环聚合物, 降冰片烯开环聚合物的加氢产物及它们的制备方法: 中国, 03813157. 9 [P]. 2003 - 08 - 24.
- [24] 拜耳公司. 由带极性取代基开环置换聚合物氢化产物组成的透明材料: 中国, 97126271.3 [P]. 1998 - 07 - 01.
- [25] 三井化学株式会社. 开环易位共聚物及其制造方法: 中国, 200410091274.2 [P]. 2005 - 06 - 08.
- [26] Zhang D F, Huang J L, Qian Y L, *et al.* Ring-opening metathesis polymerization of norbornene and dicyclopentadiene catalyzed by Cp₂TiCl₂/RMgX [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, 133: 131 - 133. ■

了 TOC 的去除率;多相催化臭氧氧化后用氯消毒,其副产物少于臭氧氧化后用氯消毒;多相催化臭氧氧化过程对有机污染的去除存在最佳臭氧投量。Li 等^[18]研究了 AC/O₃ 多相催化臭氧氧化与生物活性炭技术(AC/O₃/BAC)联用去除密云水库中难降解有机物的效能。研究发现,与单独臭氧氧化过程相比,AC/O₃ 催化氧化过程更有效地提高了有机物的可生化性,并且 AC/O₃/BAC 工艺较 O₃/BAC 工艺具有明显的 DOC 去除优势。

笔者通过中试规模连续流试验,比较了 MnO_x/GAC 多相催化臭氧氧化、臭氧单独氧化对砂滤后松花江水(初始 TOC 质量浓度 1.15 ~ 3.35 mg/L, UV₂₅₄ = 0.031 ~ 0.046)的处理效能。试验结果表明, MnO_x/GAC 催化剂能够有效地提高臭氧氧化后 COD_{Mn}、UV₂₅₄、DOC 及 THMFP 的降低幅度,最佳状态时臭氧催化氧化对以上 4 个指标的去除率分别是臭氧单独氧化的 3.6、1.4、5.0、2.8 倍;但与 Li 等^[18]的研究结果不同,试验发现多相催化臭氧氧化后水中有机物的可生化性没有提高。

近几年,一些研究者将多相催化臭氧氧化技术应用于废水有机污染物的处理,其中研究较多的是对纸浆废水的处理效果。Virginie 等^[19]采用 TOCCATA 多相催化臭氧氧化作为纸浆废水的深度处理工艺。传统的臭氧氧化法降解纸浆废水是依靠臭氧氧化和沉淀 2 种作用,其中沉淀起主要作用,有机物质并未被完全去除,并且臭氧消耗率受纸浆废水水质的影响较大;对于 TOCCATA 多相催化工艺,纸浆废水有机物则被完全矿化成 CO₂,并且该过程运行效果稳定,臭氧利用率高。可见,多相催化臭氧氧化技术具有明显的应用优势。

3 机理研究

对于多相催化臭氧氧化反应过程,因为存在固、气、液三相反应,因此其机理的研究工作比较困难。目前,在以下 3 方面对该过程机理讨论相对较多。

3.1 吸附在多相催化臭氧氧化中的作用

Leitner 等^[1]将金属铜(质量分数 5% ~ 10%)分别浸渍负载在 TiO₂、Al₂O₃ 和黏土(主要为 Attapulgate)上用催化臭氧降解腐殖酸、水杨酸和缩氨酸时发现,催化剂载体(TiO₂、Al₂O₃)可以与有机污染物所含的羧基官能团—COOH 反应,这也是发现水中腐殖酸和水杨酸可以在催化剂及其载体上有所吸附的原因。上述催化剂对腐殖酸有很强的吸附作用,以至于催化臭氧氧化对腐殖酸的 TOC 去除并没

有明显的优势;缩氨酸则不同,它在催化剂上的吸附作用弱,催化臭氧氧化过程对缩氨酸则具有良好的 TOC 去除效果。将 3 种催化剂比较可见,Cu/黏土对有机物的吸附作用很弱,与单独臭氧氧化相比,O₃/Cu/黏土明显地提高了有机物的去除率(以 TOC 计)。

将 TiO₂ 负载在 Al₂O₃、硅胶以及绿坡镁石上,研究者发现,在催化臭氧氧化过程中,吸附具有很重要的作用,具有最高催化活性的 TiO₂/Al₂O₃ 催化剂对腐殖酸也具有最强的吸附能力^[5-6]。

笔者^[20]在 MnO_x/GAC/O₃ 降解硝基苯的试验中发现,催化臭氧氧化效率基本上为单独臭氧氧化和催化剂对有机物吸附效率之和。

Legube 等^[21]研究认为,有机物的结构及其在催化剂上的吸附作用是决定多相催化臭氧氧化过程效率的重要影响因素;而且,有机物在催化剂上的高吸附能力使得催化过程无降解效率优势,但是,这并不能否定催化臭氧氧化过程,因为,吸附作用与催化作用对有机物的降解遵循不同的反应机理。而笔者在 MnO_x/GAC/O₃ 催化臭氧氧化硝基苯的试验中认为^[20],多相催化臭氧氧化系统中,有机物的催化臭氧氧化效能并非是臭氧氧化和有机物在催化剂上的吸附作用的简单叠加;有机物吸附到催化剂表面后会继续被催化氧化分解。有机污染物在催化剂上的吸附作用并不是催化氧化过程发挥其高效催化能力的必要条件。催化氧化系统中,臭氧在催化剂表面的吸附、分解是催化臭氧氧化系统的关键;催化臭氧氧化反应体系中有有机物分解效率的高低是由所生成的活性物种对有机物的氧化能力所决定的。

3.2 pH 对多相催化臭氧氧化的影响

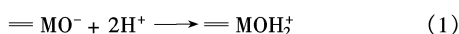
对于单独臭氧氧化过程,pH 是一个非常重要的影响因素。由于 pH 影响臭氧的分解,在不同的 pH 范围内,臭氧氧化遵循不同的反应机理,所以研究者就 pH 对多相催化臭氧氧化过程的影响进行了大量的研究。但是 pH 对不同多相催化臭氧氧化系统影响的试验现象并不一致。

1991 年,Paillard 等^[4]发现在酸性条件下,O₃/TiO₂ 系统可以有效地降解草酸,与 pH 对臭氧氧化的影响规律一致,在高 pH(5 ~ 9)条件下,催化效率更高。Logemann 和 Annee^[22]发现,活性炭催化臭氧氧化过程中,在酸性 pH 条件下,活性炭催化臭氧过程具有和碱性 pH 条件相当的除污染效能。

笔者所在课题组^[23]在研究 pH 对 MnO_x/GAC 多相催化臭氧氧化非降解型有机污染物硝基苯过程的

影响时发现,与 pH 对单独臭氧氧化过程的影响现象相反,低 pH(2.74 ~ 3.52)下反应条件较高,高 pH(6.72 ~ 9.61)条件更有利于硝基苯的催化臭氧氧化降解。研究者依此试验现象推测羟基自由基并非该过程的主导活性物种;而通过羟基自由基淬灭剂叔丁醇对该过程无抑制作用的试验现象间接地证明了此推测的正确性。

尽管发现 pH 对不同多相催化臭氧氧化系统具有不同的影响规律,但是研究者对该现象的产生原因少见解释。目前,仅发现在 Andreozzi 等^[10]研究 pH 对固体 MnO_2 催化臭氧氧化草酸过程的影响的文献中有所讨论。Andreozzi 等发现,降低 pH,催化臭氧氧化速率加快;pH 在 4.1 ~ 6.0 变化最明显。他们认为这可能是由于 pH 对 $-\text{Mn}(\text{III})\text{C}_2\text{O}_4^-$ 配合物生成量有所影响。在羟基化的固体催化剂表面存在 2 种不同的活性点 MO^- 和 MOH_2^+ ,并有如下平衡:



试验测得所用 MnO_2 催化剂的 pH_{zpc} 为 5.6,在较低 pH 条件下,表面活性点 MnOH_2^+ 有助于草酸 ($\text{p}K_{\text{a}1} = 1.2$; $\text{p}K_{\text{a}2} = 4.2$) 的吸附,所以观察到低 pH 下随表面 MnOH_2^+ 浓度增大反应活性提高。

此外,尽管对于单独臭氧氧化过程,pH 条件与其反应机理相对应(在酸性 pH 条件下,臭氧分子为主要氧化物种;在碱性 pH 条件下为羟基自由基反应机理),但是对于多相催化臭氧氧化过程则无法简单地通过 pH 条件来确定反应机理。Paillard 等^[4]一方面发现 pH 对 TiO_2 催化臭氧氧化过程的影响规律与对臭氧化的影响规律一致,但是另一方面发现在碱性 pH 条件下 O_3/TiO_2 系统不受重碳酸盐碱度增加的影响。

3.3 多相催化臭氧氧化反应机理的探讨

目前研究者对多相催化臭氧氧化反应机理的认识还不清晰。对此有不同的推测,但主要集中在多相催化反应中是否有羟基自由基参与反应。

3.3.1 羟基自由基反应机理

在这种机理的推测中,金属氧化物表面的羟基对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成起着至关重要的作用^[12,24]。研究者认为,这些羟基的作用如同均相催化反应中的 OH^- 离子(图 1)。Ernst 等^[24]对于 Al_2O_3 催化臭氧氧化机理进行如下推测:首先臭氧与 Al_2O_3 表面的羟基—OH 作用生成 HO_2^- , HO_2^- 继续与臭氧分子反应生成 $\text{HO}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ 和臭氧之间作用生成 $\text{O}_3\cdot^-$ 和 $\text{HO}_3\cdot^-$,最后 $\text{HO}_3\cdot^-$ 分解生成 $\text{HO}\cdot$ 。

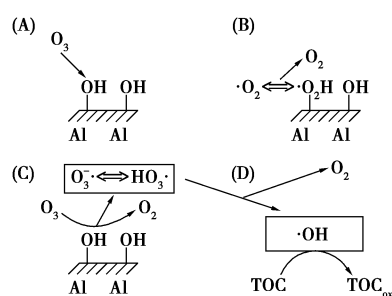


图 1 Al_2O_3 催化臭氧氧化机理推测图

3.3.2 非羟基自由基反应机理

1991 年,Paillard 等^[4]发现与自由基反应机理相悖, O_3/TiO_2 系统不受重碳酸盐碱度增加的影响。Logemann 和 Annee^[22]也发现活性炭的催化臭氧氧化过程几乎不受自由基抑制剂(重)碳酸盐的影响。在酸性 pH 条件,活性炭催化臭氧氧化过程具有和碱性 pH 条件相当的除污染效能。因此,他们推断活性炭催化过程并不遵循 $\cdot\text{OH}$ 自由基机理。他们推测 O_3 和有机物分子同时吸附在催化剂表面, O_3 分解生成比自身反应活性更高的表面键 $\text{O}^- \cdot$ 自由基,被吸附的有机物分子被 $\text{O}^- \cdot$ 自由基氧化。氧化最终产物(主要为无机碳)对催化剂亲和力降低,从催化剂表面脱附。同时 O_3 在催化剂表面不断分解产生 $\text{O}^- \cdot$ 自由基,使氧化反应继续进行。

4 研究中存在的问题

我国饮用水水源有机污染普遍,尤其是高稳定性、难降解有机污染物,浓度低,危害大,去除难,是影响水质的关键污染物。而现有水处理技术或者无法去除这些微量有机污染物,或者存在成本高、工艺复杂、操作管理难等问题。而大量的研究结果证明,多相催化臭氧氧化技术是降解水体有机污染的一种有效方法。对于多相催化臭氧氧化工艺,固体催化剂一次性填充于反应装置中,并解决了催化剂分离问题,其成本合理,操作、运行简单而又方便,可以在大规模水处理中应用。

但是,对于该技术的研究与开发工作仍然存在如下问题:

(1) 试验现象不统一。因为用于多相催化臭氧氧化技术的催化剂种类繁多,试验现象经常不一致,甚至相互矛盾,无法进行比较。因此仍需要从催化剂物理、化学性质与其除污染效能关系的角度进行深入研究,以总结出其内在统一规律。

(2) 机理研究处于推测阶段。多相催化臭氧氧化技术的反应机理目前均处于推测阶段,并且对于

不同的催化剂、不同的有机污染物,研究者有不同的机理推测,这可能与所用催化剂的不同物理化学特性有关。

(3)生产性试验数据缺乏。目前大量的研究工作是台式规模、以蒸馏水为本底进行的试验。尽管实验室试验表明多相催化臭氧技术可以有效地降解有机污染物,但是该技术在实际水污染治理中的生产性实验数据很缺乏。其中,对于水质背景影响、有机污染物矿化程度、分解产物安全性、催化剂寿命、运行工艺参数等问题仍需要深入研究。

参考文献

- [1] Karpel Vel Leitner N, Delouane B, Legube B, *et al.* Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution[J]. *Ozone Sci & Eng*, 1999, 21(3): 261 - 276.
- [2] Lin L, Nakajima T, Jomoto T, *et al.* Effective catalysts for wet oxidation of formic acid by oxygen and ozone[J]. *Ozone Sci & Eng*, 2000, 22(3): 241 - 247.
- [3] Al Hayek N, Legube B, Dore M. Fe(III)/Al₂O₃-catalysed ozonation of phenol and its ozonation by-products[J]. *Env Technol Letters*, 1989, 10(10): 415 - 426.
- [4] Paillard H, Doré M, Bourbigot M M. Prospects concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment[C]// The International Ozone Association. 10th Ozone World Congress, Monaco, 1991: 313.
- [5] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, *et al.* Catalytic ozonation with supported titanium dioxide: The stability of catalyst in water[J]. *Ozone Sci & Eng*, 2000, 22(3): 185 - 193.
- [6] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, *et al.* Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters[J]. *Ozone Sci & Eng*, 2000, 22(6): 461 - 471.
- [7] Ni C H, Chen J N, Yang P Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions[J]. *Wat Sci & Technol*, 2003, 47(1): 77 - 82.
- [8] Naydenov, Mehandjiev D. Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone[J]. *Appl Catal A: General*, 1993, 97(1): 17 - 22.
- [9] Thompson P E, Sharaatt P N, Hutchison J. Heterogeneous catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solutions[C]// Institution of Chemical Engineers. The 1995 ICHIME Research Event 1st European Conference, Edinburgh, 1995: 297.
- [10] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, *et al.* The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese[J]. *Wat Res*, 1998, 32(5): 1492 - 1496.
- [11] Ma J, Graham N J D. Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine[J]. *Ozone Sci & Eng*, 1997, 19(3): 227 - 240.
- [12] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese catalysed ozonation-influence of humic substances[J]. *Wat Res*, 1999, 33(3): 785 - 793.
- [13] Ma J, Graham N J D. A comparison of Mn-O₃ and H₂O₂-O₃ for the degradation of atrazine[C]// The International Ozone Association. 15th International Ozone Congress, London, 2001: 17 - 31.
- [14] Ma J, Sui M H. Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation: Activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalysts[J]. *Ozone Sci & Eng*, 2004, 26(1): 3 - 9.
- [15] 张彭义, 余刚, 孙海涛, 等. 臭氧/活性炭协同降解有机物的初步研究[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(2): 159 - 162.
- [16] Zaror C, Soti G, Valdes H, *et al.* Ozonation of 1,2-dihydroxybenzene in the presence of activated carbon[J]. *Wat Sci and Technol*, 2001, 44(5): 125 - 130.
- [17] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, *et al.* TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro River water[J]. *Wat Res*, 2000, 34(5): 1525 - 1532.
- [18] Li L S, Zhu W P, Zhang P Y, *et al.* AC/O₃-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 135(2): 129 - 133.
- [19] Virginie F, Vincent F, Joël A, *et al.* Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents[J]. *Wat Res*, 2006, 40(2): 303 - 310.
- [20] 隋铭皓, 马军, 盛力. 吸附在多相催化臭氧氧化降解水中有机物中的作用[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(23): 99 - 102.
- [21] Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 61 - 72.
- [22] Logemann F P, Annee J H J. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process[J]. *Wat Sci, Technol*, 1997, 35(11/12): 353 - 360.
- [23] Ma J, Sui M H, Zhang T, *et al.* Effect of pH on MnO_x/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. *Wat Res*, 2005, 39(5): 779 - 786.
- [24] Ernst M, Lurot F, Schrotter J C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(1): 15 - 25. ■

BP 中国 2007 年品牌推广活动拉开帷幕

继 2005 年成功推出 BP 中国网站 <http://www.bp.com.cn> 以及 2006 年围绕“立足今日,放眼未来”开展的全方位品牌推广活动之后,全球最大的能源企业之一 BP 于 3 月 5 日宣布正式启动以“气候变化”为主题的 2007 品牌推广活动。在此次全新的品牌推广活动中,BP 将通过一系列电视、平

面、网络以及活动主题网站 <https://www.bp.com.cn/carbon> 等多种多媒体形式推出“碳排放计算器”,旨在呼吁整个社会对全球气候变化问题给予关注,向广大公众传递“气候变化,人人有责”的核心信息,并借此进一步提高人们的环保意识和可持续发展观念。(杨波)