

李能能, 聂玉伦, 胡春. 2013. Fe-Al/Al₂O₃ 催化臭氧化去除水中有机污染物 2,4-D 过程中溴酸盐的生成控制研究[J]. 环境科学学报, 33(7): 1849-1854

Li N N, Nie Y L, Hu C. 2013. Inhibition of bromate formation during catalytic ozonation of organic pollutant 2,4-D in bromide-containing water over Fe-Al/Al₂O₃ [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(7): 1849-1854

Fe-Al/Al₂O₃ 催化臭氧化去除水中有机污染物 2,4-D 过程中溴酸盐的生成控制研究

李能能, 聂玉伦, 胡春*

中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2012-10-29 修回日期: 2012-12-12 录用日期: 2012-12-12

摘要: 采用浸渍、强化水解和后续水浴加热的方法制得催化剂 Fe-Al/Al₂O₃, 并通过 XRD 和 XPS 等表征手段对其结构性能进行了研究. 结果表明, 催化剂中铁是以二价和三价存在, 且以三价铁为主; 铝则以 Al₂O₃ 和 AlOOH 形态存在. 与单独臭氧化相比, Fe-Al/Al₂O₃ 既能高效矿化水中的难降解有机物 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D), 又能明显抑制溴酸盐的生成, 体现出很好的循环使用稳定性. 进一步探讨了臭氧投加量和溴离子初始浓度对催化臭氧化效率和溴酸盐生成的影响. 研究表明, 在 Fe-Al/Al₂O₃ 催化臭氧化过程中, 水中溴酸盐浓度受臭氧投加量和溴离子初始浓度的影响较小, 均可明显抑制溴酸盐的生成, 且有机物的矿化效率随着臭氧投加量的增加而显著提高.

关键词: 催化臭氧化; 有机污染物; TOC; 溴酸盐

文章编号: 0253-2468(2013)07-1849-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

Inhibition of bromate formation during catalytic ozonation of organic pollutant 2,4-D in bromide-containing water over Fe-Al/Al₂O₃

LI Nengneng, NIE Yulun, HU Chun*

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 29 October 2012; received in revised form 12 December 2012; accepted 12 December 2012

Abstract: Fe-Al supported on γ -Al₂O₃ (Fe-Al/Al₂O₃) was prepared via impregnation method followed by hydrolysis and hydrothermal treatment. Based on characterization of X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fe³⁺ and Fe²⁺ coexisted in Fe-Al/Al₂O₃ while Al was in the state of Al₂O₃ and AlOOH. In comparison with ozonation alone, the addition of Fe-Al/Al₂O₃ resulted in complete inhibition of BrO₃⁻ formation with higher efficiency for catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). Moreover, the catalyst could be reused for six times without significant loss of activity, indicating Fe-Al/Al₂O₃ has an excellent long-term stability. The effects of ozone dose and bromide concentration on TOC removal and bromate formation were also studied. The results showed that no significant bromate formation was found in catalytic ozonation process over Fe-Al/Al₂O₃ even with the increased ozone dose and bromide concentration, whereas the increase of ozone dose could result in higher TOC removal efficiency.

Keywords: catalytic ozonation; organic pollutant; TOC; bromate

1 引言 (Introduction)

臭氧化技术已经被广泛应用于给水及废水处理中 (Gunten, 2003a), 然而含溴离子的原水在臭氧化过程中会产生溴酸盐 (Gunten, 2003b). 溴酸

盐具有致癌性和致突变性 (Kurokawa *et al.*, 1990; Douglas *et al.*, 1998), 已被国际癌症研究机构定为 2B 级潜在致癌物. 2004 年世界卫生组织 (WHO) 将《饮用水水质标准》中溴酸根限值从 25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 修订为 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (WHO, 2004), 欧盟 (EU)、美国等规定

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 51138009); 国家重点基础研究发展 (973) 计划项目 (No. 2010CB933604)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51138009) and the National Basic Research Program of China (No. 2010CB933604)

作者简介: 李能能 (1990—), 女, E-mail: nengnenglee@gmail.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: huchun@rcees.ac.cn

Biography: LI Nengneng (1990—), female, E-mail: nengnenglee@gmail.com; * Corresponding author, E-mail: huchun@rcees.ac.cn

饮用水中溴酸根的最高允许浓度为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Gunten, 2003b; Bonacquisti, 2006). 2008 年, 我国国家标准 GB/8537—2008《饮用天然矿泉水》中也规定饮用水中溴酸根限值为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

溴酸盐一旦生成, 常规的处理工艺很难将其去除 (Gunten, 2003a). 目前常使用化学或者电化学方法来去除溴酸盐, 但还集中在实验室阶段, 并没有一个比较实用的方法 (强志民等, 2011). 现今国内外大多数研究主要集中于去除臭氧氧化有机污染物的同时抑制溴酸盐的生成, 一般抑制溴酸盐生成的手段有: 投加氨水、降低 pH、加 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基清除剂 (Gunten *et al.*, 1998; Hofmann *et al.*, 2001; Pinkernell *et al.*, 2001; Hofmann *et al.*, 2006), 其中, 投加氨水和调节原水 pH 是比较有效的方法, 但减少了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生, 降低了氧化能力, 而且调节 pH 在实际操作中也比较困难 (Zhang *et al.*, 2011). 多相催化臭氧氧化技术由于不需要向水中投加化学试剂、副作用小、污染小等特点, 在给水领域具有较好的发展前景 (Nawrocki *et al.*, 2011). 目前, 文献中报道的能够抑制溴酸盐生成的多相臭氧催化剂有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 、ZSM-5 和 Fe_3O_4 等 (Sagehashi *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2011; 武琳等, 2011).

铁铝水滑石 (Fe-Al LDH) 对溴酸盐具有很好的吸附还原性能 (Chitrakar *et al.*, 2011), 其活性组分是 Fe 和 Al, 但此类催化剂不稳定, 在水中 Fe、Al 的溶出量较大. 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 是一种广泛使用的除草剂, 已在地下水和地表水中检测到它的存在, 对人类健康和自然生态环境造成潜在危害 (Lü *et al.*, 2010). 由于其自身的芳环结构和氯代原子的存在而很难降解, 在环境中具有持久性 (方国东等, 2010). 为此, 选取 2,4-D 作为典型有机污染物. 本文将活性组分 Fe、Al 负载在比表面积较大的介孔 Al_2O_3 上, 制备新型催化剂 Fe-Al/ Al_2O_3 . 并以 Fe-Al/ Al_2O_3 为多相臭氧氧化催化剂研究难降解有机物的去除和溴酸盐的生成控制.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试剂与分析方法

2,4-D、溴酸钾、溴化钾、氯化亚铁和氯化铝购自北京益利化工厂, 异丙醇铝、葡萄糖由北京化学试剂公司提供, 所有化学试剂均为分析纯. 所有的溶液都用去离子水配制, 溶液 pH 值用盐酸或氢氧化

钠调节.

BrO_3^- 和 Br^- 的测定采用 Dionex ICS-2000 型阴离子色谱仪, 色谱柱为 AG19 阴离子保护柱 ($4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) 和 AS19 阴离子分离柱 ($4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), 抑制器为 EDG 型阴离子抑制器, 淋洗液为 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液, 淋洗液流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. TOC 采用岛津 TOC-V_{C_{PH}} 型总有机碳分析仪测定, 样品在测定前需经 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维素滤膜进行过滤. 水中臭氧的浓度采用靛蓝法测定 (Apha, 1992).

2.2 催化剂制备与表征

用异丙醇铝为前驱体, 以葡萄糖为模板合成介孔氧化铝 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Xu *et al.*, 2006). Fe-Al/ Al_2O_3 催化剂的制备: 称取 2 g 介孔氧化铝载体放入一定浓度的 Fe、Al 溶液中 (阴离子 $\text{Fe}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的物质的量比为 1), 调节 pH 至中性, 然后转入到高压反应釜中, 于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热晶化 24 h; 然后, 将沉淀离心、洗涤, 于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥约 12 h, 最终得到不同负载量 (5%、8% 和 10%) 的新型催化剂 Fe-Al/ Al_2O_3 .

催化剂的晶体结构通过 X'Pert PRO MPD 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定, 催化剂中铁、铝的价态分布在 AXIS Ultra 型 X 光电子能谱仪 (XPS) 上测定.

2.3 催化臭氧氧化实验

催化臭氧氧化实验是在 250 mL 三口烧瓶中进行, 为间歇式反应. 臭氧是利用医用制氧机产生的氧气为气源, 然后通过 DHX-SS-IG 型臭氧机制得. 实验过程如下: 在反应器中连续通入臭氧, 待臭氧浓度达到某一水平后停止通气并立即加入一定浓度的 2,4-D 溶液和溴离子溶液, 在加入催化剂的试验中, 同时加入一定浓度的催化剂, 迅速搅拌并开始计时, 反应 60 min. 反应开始后定时取样, 残留臭氧通过通入氮气去除. 然后通过 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维素滤膜过滤, 测定滤液中的 BrO_3^- 、 Br^- 和 TOC. 所有实验均重复 3 次取平均值.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 催化剂的表征

图 1 是介孔氧化铝和 Fe-Al/ Al_2O_3 的 X 射线衍射谱图. 从图中可以看出, 介孔氧化铝具有明显的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰 (Xu *et al.*, 2006), 而 Fe-Al/ Al_2O_3 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的谱图并无明显区别. 这可能是由于 Fe、Al 活性组分在介孔氧化铝表面高度分散和较低的

负载量导致的。

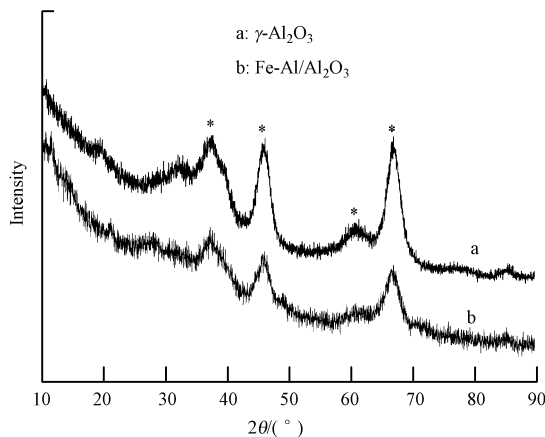


图1 γ -Al₂O₃ 和 Fe-Al/Al₂O₃ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of γ -Al₂O₃ and Fe-Al/Al₂O₃

图 2 是催化剂 Fe-Al/Al₂O₃ 的 XPS 谱图。对 Fe 2p_{3/2} 的 XPS 谱图进行分峰拟合发现,在结合能为 709.0 eV 和 711.5 eV 出现两个峰,说明催化剂中铁是以二价和三价的形式共存,且以三价铁形式为

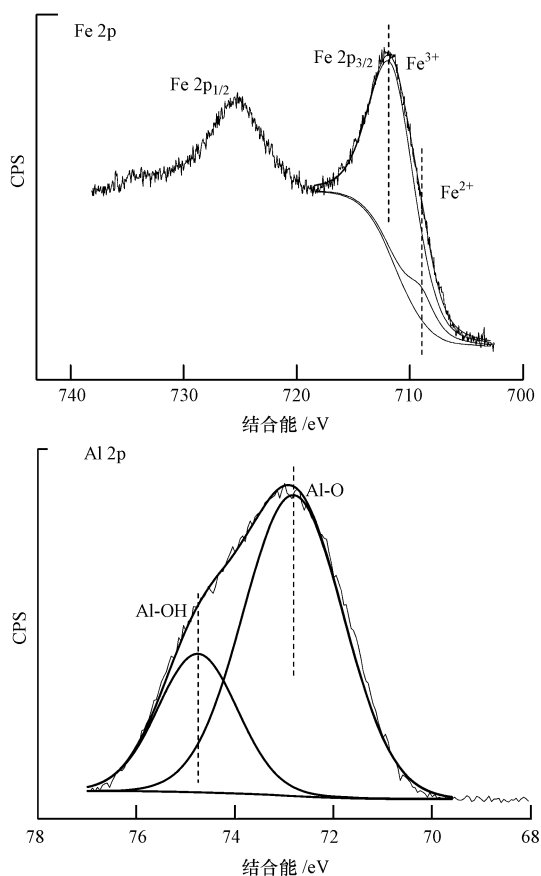


图2 Fe-Al/Al₂O₃ 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectrum of Fe-Al/Al₂O₃

主,三价铁所占比例约为 88%,与文献报道一致 (Wandelt, 1982; Temesghen *et al.*, 2002; Yamashita *et al.*, 2008)。由 Al 2p 的 XPS 谱图分峰拟合结果可知,结合能分别为 72.8 eV 和 74.7 eV 的两个峰可以归属为 Al₂O₃ 和 AlOOH 的存在(γ -Al₂O₃ 的标准结合能为 73.7eV, AlOOH 的标准结合能为 74.3eV) (Klopprogge *et al.*, 2006; Seo *et al.*, 2010)。而 Al₂O₃ 的电子峰向低结合能方向发生偏移,可能是由 Fe、Al 组分的负载引起的(Xu *et al.*, 2012)。

3.2 Fe、Al 负载量对催化剂活性的影响及 Fe-Al/Al₂O₃ 的循环使用稳定性

首先,考察了不同 Fe、Al 负载量对 Fe-Al/Al₂O₃ 催化臭氧氧化水中 2,4-D 的影响,其中,2,4-D 浓度为 10 mg·L⁻¹,臭氧投加量为 2 mg·L⁻¹,催化剂投加量为 0.25 g·L⁻¹。从图 3 中可以看出,与单独臭氧氧化相比,催化剂的加入能够显著提高水中 2,4-D 的矿化效果,且催化剂的活性随着 Fe、Al 负载量的增加而增大。这是因为随着活性组分含量的增加,催化剂的活性位点也逐渐增加。当负载量为 10% 时,水中 2,4-D 的矿化效率可达 44%,而单独臭氧氧化和介孔 Al₂O₃ 催化剂对 2,4-D 的矿化效率分别为 28% 和 31%。因此,如无特殊说明,整个实验过程中均选取催化活性最高的 10% 负载量的催化剂。

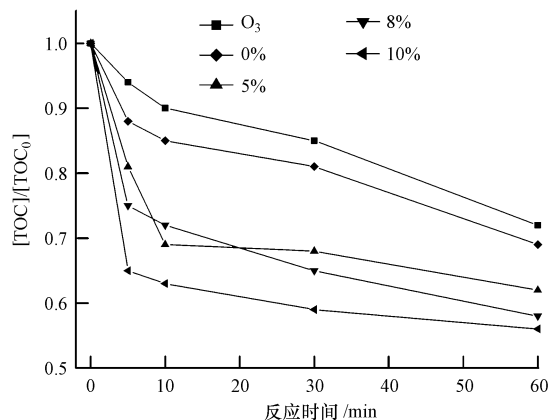


图3 Fe、Al 负载量对 Fe-Al/Al₂O₃ 催化臭氧氧化效率的影响

Fig. 3 Effect of Fe and Al loading amount on the catalytic ozonation performance of Fe-Al/Al₂O₃

图 4 进一步考察了催化臭氧氧化 2,4-D 过程中 Fe-Al/Al₂O₃ 的循环使用稳定性情况,其中,2,4-D 浓度为 10 mg·L⁻¹,臭氧投加量为 4 mg·L⁻¹,催化剂投加量为 0.25 g·L⁻¹。从图中可以看出,Fe-Al/Al₂O₃ 经过 6 次连续使用后,仍显示出很好的催化活性,与第一次使用相比,其对水中 2,4-D 的去除效

率并没有明显下降,而且整个反应过程中没有检测到明显的铁铝离子溶出,说明该催化剂具有良好的稳定性和耐久性.

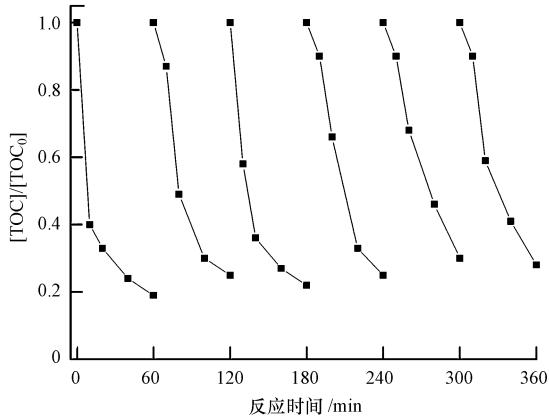


图4 催化臭氧氧化 2,4-D 过程中 Fe-Al/Al₂O₃ 的稳定性

Fig. 4 Stability of Fe-Al/Al₂O₃ during catalytic ozonation of 2,4-D

3.3 Fe-Al/Al₂O₃ 催化臭氧氧化过程中溴酸盐的生成情况

图5 比较了单独臭氧氧化和以 Fe-Al/Al₂O₃ 为催化剂的催化臭氧氧化体系中溴离子的氧化及溴酸盐

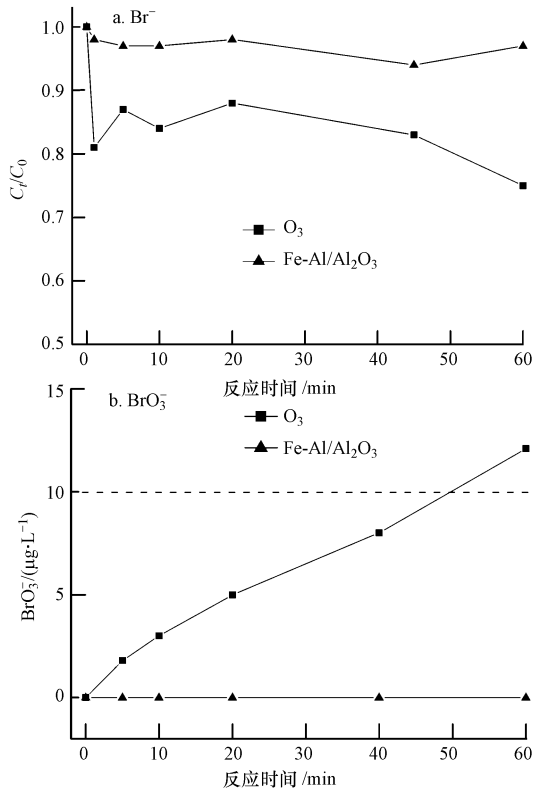


图5 单独臭氧氧化和催化臭氧氧化体系中溴离子氧化和溴酸盐生成情况

Fig. 5 Bromate formation during bromide oxidation in ozonation and catalytic ozonation process over Fe-Al/Al₂O₃

的生成情况,其中,Br⁻ 初始浓度为 100 μg·L⁻¹, 2,4-D浓度为 10 mg·L⁻¹,臭氧投加量为 2 mg·L⁻¹, 催化剂投加量为 0.25 g·L⁻¹. 如图所示,在单独臭氧氧化过程中,约有 25% 的溴离子被氧化,同时溶液中溴酸盐的浓度随着反应时间的延长逐渐增加,反应 60 min 时溴酸盐浓度为 12.1 μg·L⁻¹,超出国家标准(GB/8537—2008)规定的饮用水中溴酸根浓度限值(10 μg·L⁻¹). 而在 Fe-Al/Al₂O₃ 存在条件下,并没有检测到溴离子浓度的下降及溴酸盐的生成,说明在催化臭氧氧化过程中溴酸盐的生成得到完全抑制. 说明 Fe-Al/Al₂O₃ 既能高效矿化水中的 2,4-D, 又能明显抑制溴酸盐的生成.

3.4 臭氧投加量对有机物矿化和溴酸盐生成的影响

臭氧是将溴离子氧化成溴酸盐的重要氧化剂. 臭氧投加量增加,溴酸盐的生成量增加(强志民等, 2011). 为此,考察了臭氧投加量对催化臭氧氧化过程中 TOC 去除和溴酸盐生成的影响,Br⁻ 初始浓度为 100 μg·L⁻¹, 2,4-D 浓度为 10 mg·L⁻¹, 催化剂投加

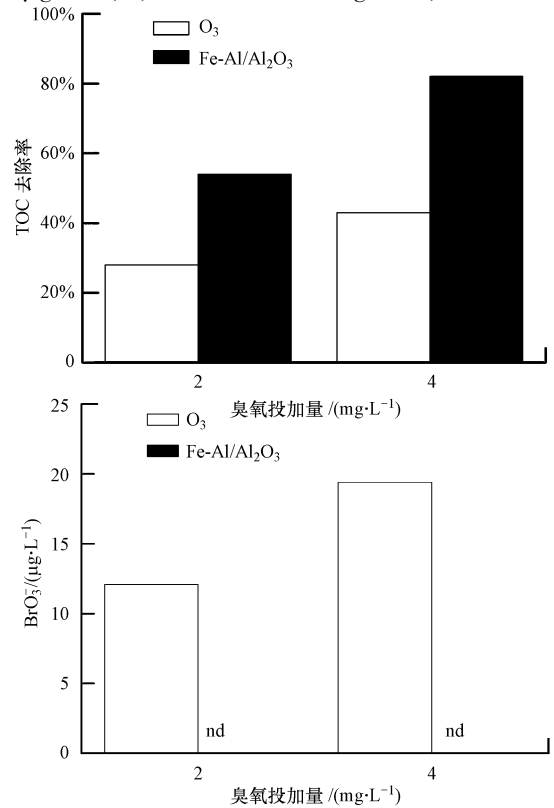


图6 单独臭氧氧化和催化臭氧氧化体系中臭氧投加量对有机物 TOC 去除和溴酸盐生成的影响

Fig. 6 Influence of ozone dose on TOC removal and bromate formation in ozonation and catalytic ozonation process over Fe-Al/Al₂O₃

量为 0.25 g·L⁻¹, 反应时间为 60 min. 由图 6 可知, 提高臭氧投加量均有利于 TOC 的去除, 如在催化臭氧氧化体系中, 当臭氧浓度从 2 mg·L⁻¹ 提高到 4 mg·L⁻¹, TOC 去除率可从 54% 提高至 82%; 且始终没有检测到溴酸盐的生成. 而在单独臭氧氧化体系, 溴酸盐的生成量随着臭氧投加量的增加而增加 (由 12.1 μg·L⁻¹ 提高到 19.1 μg·L⁻¹). 可见, 在不同的臭氧投加量下, Fe-Al/Al₂O₃ 均可很好地控制溴酸盐的生成.

3.5 溴离子初始浓度对有机物矿化和溴酸盐生成的影响

图 7 给出了单独臭氧氧化和以 Fe-Al/Al₂O₃ 为催化剂的催化臭氧氧化体系中溴离子初始浓度对有机物 TOC 去除和溴酸盐生成的影响, 其中, 2,4-D 浓度为 10 mg·L⁻¹, O₃ 投加量为 4 mg·L⁻¹, 催化剂投加量为 0.25 g·L⁻¹, 反应时间为 60 min. 很明显, 与单独臭氧氧化相比, 催化臭氧氧化体系具有更高的 TOC 去除效率, 并受溴离子初始浓度的影响很小. 在单独臭氧氧化过程中, 溴酸盐生成量随着溴离子

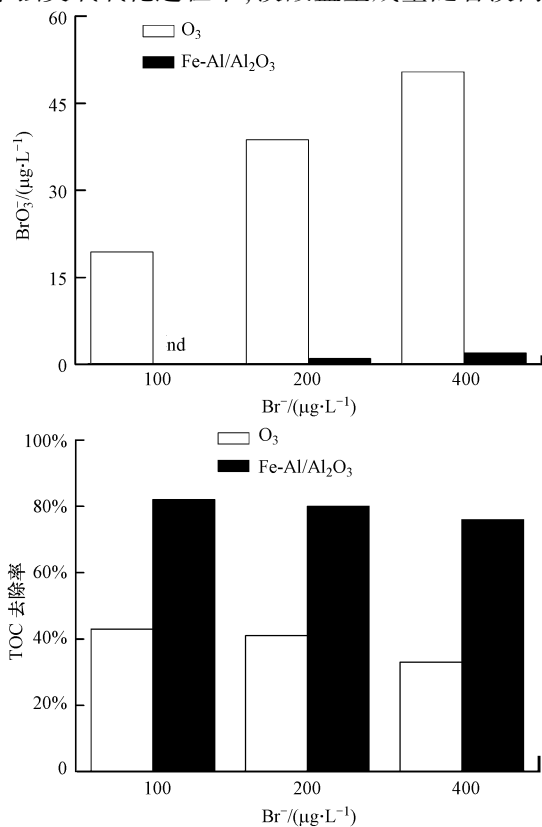


图 7 单独臭氧氧化和催化臭氧氧化体系中溴离子浓度对有机物 TOC 去除和溴酸盐生成的影响

Fig. 7 Influence of bromide concentration on TOC removal and bromate formation in ozonation and catalytic ozonation process over Fe-Al/Al₂O₃

初始浓度的增加而快速增加, 当 Br⁻ 初始浓度从 100 μg·L⁻¹ 增到 400 μg·L⁻¹ 时, 溴酸盐生成量就可以从 19.4 μg·L⁻¹ 增加至 50.4 μg·L⁻¹, 极大地超出了相关饮用水标准. 而在 Fe-Al/Al₂O₃ 存在时, 溴酸盐生成量受溴离子初始浓度的影响较小, 整个过程中没有明显监测到溴酸盐的生成. 因此, 在不同溴离子初始浓度下, 催化臭氧氧化都可很好地控制溴酸盐的生成量.

4 结论 (Conclusions)

1) 催化剂 Fe-Al/Al₂O₃ 中铁以二价和三价形式共存, 且以三价铁为主; 铝则以 Al₂O₃ 和 AlOOH 的形式存在.

2) 与单独臭氧氧化相比, Fe-Al/Al₂O₃ 既能高效矿化水中的 2,4-D, 又能明显抑制溴酸盐的生成, 并体现出很好的循环使用稳定性.

3) Fe-Al/Al₂O₃ 催化臭氧氧化过程中, 溴酸盐的生成受到明显抑制, 并受臭氧投加量和溴离子初始浓度的影响较小; 且有机物的矿化效率随着臭氧投加量的增加而显著提高, 而受溴离子初始浓度的影响不大.

责任作者简介: 胡春, 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事难降解有机污染物与病原微生物高效水污染控制技术, 以及水质转化机制的研究; 多相催化高级氧化水污染控制技术的基础与应用的研究.

参考文献 (References):

- Apha A. 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater [S]. Washington DC, USA: American Public Health Association
- Bonacquisti T P. 2006. A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation [J]. *Toxicology*, 221 (2/3): 145-148
- Chitrakar R, Makita Y, Sonoda A, *et al.* 2011. Fe-Al layered double hydroxides in bromate reduction: Synthesis and reactivity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354 (2): 798-803
- Douglas C W, Lynn M C, Michael H G, *et al.* 1998. Time- and dose-dependent development of potassium bromate-induced tumors in male fischer 344 rats [J]. *Toxicologic Pathology*, 26 (6): 724-729
- 方国东, 司友斌. 2010. 纳米四氧化三铁对 2,4-D 的脱氯降解 [J]. *环境科学*, 31 (6): 1499-1505
- Gunten U V, Oliveras Y. 1998. Advanced oxidation of bromide-containing waters: bromate formation mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 32 (1): 63-70
- Gunten U V. 2003a. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation

- kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 37(7): 1443-1467
- Gunten U V. 2003b. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. *Water Research*, 37(7): 1469-1487
- Hofmann R, Andrews R C. 2001. Ammoniacal bromamines; a review of their influence on bromate formation during ozonation [J]. *Water Research*, 35(3): 599-604
- Hofmann R, Andrews R C. 2006. Impact of H₂O₂ and (bi) carbonate alkalinity on ammonia's inhibition of bromate formation [J]. *Water Research*, 40(18): 3343-3348
- Klopogge J T, Duong L V, Wood B J, *et al.* 2006. XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-) boehmite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2): 572-576
- Kurokawa Y, Akihiko M, Takahashi M, *et al.* 1990. Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate — A new renal carcinogen [J]. *Environmental Health Perspective*, 87: 309-335
- Lü A H, Hu, C, Nie Y L, *et al.* 2010. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped γ -Fe₂O₃ [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 100(1/2): 62-67
- Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 99(1/2): 27-42
- Pinkernell U, Gunten V U. 2001. Bromate minimization during ozonation; mechanistic considerations [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(12): 2525-2531
- 强志民, 陆晓魏, 张涛. 2011. 饮用水臭氧氧化处理过程中溴酸根的产生及控制 [J]. *环境工程学报*, 5(8): 1689-1695
- Sagehashi M, Shiraiishi K, Fujita H, *et al.* 2005. Ozone decomposition of 2-methylisoborneol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation [J]. *Water Research*, 39(13): 2926-2934
- Seo Y I, Lee Y J, Kim D G, *et al.* 2010. Mechanism of aluminum hydroxide layer formation by surface modification of aluminum [J]. *Applied Surface Science*, 256(14): 4434-4437
- Temesghen W, Sherwood P M A. 2002. Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(7): 601-608
- Wandelt K. 1982. Photoemission studies of adsorbed oxygen and oxide layers [J]. *Surface Science Reports*, 2(1): 1-121
- World Health Organization. 2004. Guideline for drinking-water quality [M]. Geneva, Switzerland: WHO
- 武琳, 杨宏伟, 杨少霞, 等. 2011. 催化臭氧氧化过程中溴酸盐的生成机制研究 [J]. *环境科学*, 32(8): 2279-2283
- Xu B, Xiao T, Yan Z, *et al.* 2006. Synthesis of mesoporous alumina with highly thermal stability using glucose template in aqueous system [J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 91(1/3): 293-295
- Xu Q, Hu S, Cheng D, *et al.* 2012. Growth and electronic structure of Sm on thin Al₂O₃/Ni₃Al(111) films [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 136(15): DOI: 10.1063/1.4704676
- Yamashita T, Hayes P. 2008. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials [J]. *Applied Surface Science*, 254(8): 2441-2449
- Zhang T, Chen W, Ma J, *et al.* 2008. Minimizing bromate formation with cerium dioxide during ozonation of bromide-containing water [J]. *Water Research*, 42(14): 3651-3658
- Zhang T, Hou P, Qiang Z M, *et al.* 2011. Reducing bromate formation with H⁺-form high silica zeolites during ozonation of bromide-containing water: Effectiveness and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 82(4): 608-612