

Jacek Nawrocki, Lilla Fijołek

Mechanizmy i skuteczność ozonowania katalitycznego w oczyszczaniu wody

Ozon wykorzystuje się jako skuteczny utleniacz zarówno w procesach oczyszczania wody i ścieków, jak i do oczyszczania powietrza. Wszystkie te dziedziny zainteresowane są coraz bardziej skutecznym wykorzystaniem tego utleniacza, stąd też prowadzi się wiele prac nad ozonowaniem katalitycznym. Wykorzystaniu ozonowania katalitycznego w oczyszczaniu powietrza poświęcono dwa bardzo obszerne artykuły [1,2], natomiast liczne zastosowania ozonu w technologii oczyszczania wody można znaleźć w pracach [3–7].

Ozonowanie może przebiegać dwiema drogami, tj. poprzez działanie ozonu cząsteczkowego (O_3) i/lub poprzez działanie rodników hydroksylowych (OH^\bullet). Reakcje ozonu cząsteczkowego z substancjami organicznymi prowadzą zwykle do powstania aldehydów i kwasów karboksylowych, które w zasadzie już nie reagują z ozonem. Ogranicza to możliwości mineralizacji związków organicznych za pomocą ozonowania. Reakcje utleniania ozonem cząsteczkowym należą do stosunkowo wolnych i selektywnych, a jeśli reakcja nie przebiega w wymaganym czasie, wtedy konieczne jest wykorzystanie procesów wolnorodnikowych. Rozpad ozonu w wodzie jest procesem silnie zależnym od pH wody i zachodzi tym łatwiej, im pH ma większą wartość. Powstające rodniki natychmiast reagują nieselektywnie z najbliższymi cząsteczkami organicznymi lub nieorganicznymi. Przerwanie łańcuchowych reakcji wolnorodnikowych oznacza utratę części potencjału utleniającego ozonu. Procesy ozonowania katalitycznego pozwalają na wydajne tworzenie rodników hydroksylowych także w niskim zakresie pH. Ozonowanie katalityczne polega na stosowaniu katalizatora w celu kontrolowanego rozpadu ozonu z wytworzeniem rodników hydroksylowych. Taki sposób ozonowania będzie więc zaliczany do tzw. metod zaawansowanego (pogłębionego) utleniania (choć są wyjątki od tej reguły). Od ozonowania katalitycznego oczekuje się nie tylko szybkiej destrukcji zanieczyszczeń organicznych, ale także znacznie skuteczniejszej mineralizacji zarówno mikrozanieczyszczeń, jak i substancji organicznych naturalnie występujących w wodach.

W niniejszej pracy zaprezentowano systemy katalityczne i wskazano na nowe możliwości skutecznego oczyszczania wody i ścieków oraz omówiono dokonania ostatnich lat w dziedzinie ozonowania katalitycznego. Wiele informacji dotyczących tego procesu znajduje się w książce

F.J. Beltrána [8] oraz w pracach [9–11]. Mimo upływu lat, główny problem, tj. mechanizm ozonowania katalitycznego, nie został w pełni rozpoznany. Wiadomo, jakie katalizatory wykazują aktywność w tym procesie, ale nie do końca poznano, w jaki sposób osiągany jest efekt katalityczny. Aby doprowadzić do przemysłowego wykorzystania ozonowania katalitycznego w technologii wody należy przede wszystkim poznać, w jaki sposób dochodzi do powstawania rodników hydroksylowych.

Dotychczas zaproponowane metody ozonowania katalitycznego opierają się na wykorzystaniu różnych zjawisk. Metody te można podzielić na dwie grupy:

- homogeniczne ozonowanie katalityczne, podczas którego rozpad ozonu katalizowany jest głównie jonami metali przejściowych,
- heterogeniczne ozonowanie katalityczne, gdzie rozpad ozonu kontroluje się katalizatorami stałymi.

Ponieważ ozonowanie katalityczne w swoim założeniu powinno być procesem bardziej sprawnym z punktu widzenia usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody niż ozonowanie, to zwykle celem ozonowania katalitycznego są takie związki organiczne, które usunąć z wody można jedynie procesami rodnikowymi. Dlatego też w pracach badawczych najczęściej wykorzystuje się takie związki, jak np. kwasy szczawiowy, pirogronowy, p-chlorobenzoesowy, 1,3,5-naftalenotrisulfonowy oraz aromatyczne nitro- i chloropochodne. Inna grupa metod wspomagających ozonowanie opiera się na wykorzystaniu większej rozpuszczalności i stabilności ozonu w mediach niepolarnych. Takie metody mogą być realizowane zarówno w układach ciecz–ciecz, jak i ciecz–ciało stałe. Mimo iż metody te bazują na stabilizacji ozonu cząsteczkowego, to wykazano, iż mogą także wspomagać procesy ozonowania na drodze wolnorodnikowej [12].

Homogeniczne ozonowanie katalityczne

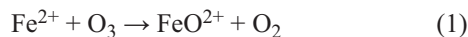
Homogeniczne układy katalityczne opierają się na rozkładzie ozonu katalizowanym przez roztwory jonów niektórych metali przejściowych. Wyróżnia się dwa zasadnicze mechanizmy ozonowania homogenicznego:

- rozkład ozonu na jonach metalu prowadzący do powstawania wolnych rodników [13–15],
- tworzenie kompleksów między cząsteczką organiczną a jonem metalu i reakcje utleniania kompleksu [16–18].

Należy podkreślić, że takie czynniki, jak pH roztworu czy stężenie jonu, mogą wpływać na wydajność procesu i jego mechanizm. Homogeniczne procesy katalityczne

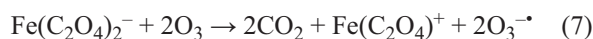
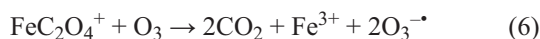
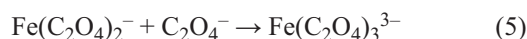
przeprowadzono z wykorzystaniem wielu jonów metali, głównie Mn(II), Fe(II) i Co(II). Takie systemy, jak Fe(II)/O₃ i Fe(II)/O₃/UV oparte są na reakcji Fentona bądź foto Fentona [14,15,19].

Proponuje się następujące reakcje jako odpowiedzialne za tworzenie rodników hydroksylowych podczas ozonowania w obecności jonów Fe(II) [15] (reakcje te oparto na wcześniejszych doniesieniach [20]):



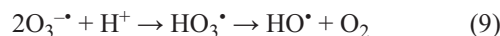
Ponieważ FeO²⁺ utlenia także jony Fe(II), to reakcje tworzenia rodników zachodzą tylko przy małych stężeniach Fe(II). W pracy [14] wykazano, że w tworzeniu rodników hydroksylowych istotna jest reakcja fotochemicznej redukcji powstającego jonu Fe(III). Należy też zwrócić uwagę, że w reakcji ozonowania aniliny w obecności Fe(II) tylko ok. 7% azotu ulega utlenieniu do azotanów, a 69% pozostaje w formie jonu amonowego. System Fe(II)/O₃ działa lepiej niż ozonowanie tylko w ograniczonym czasie, koniecznym zapewne do nieodwracalnego utlenienia Fe(II) do Fe(III). W pracy [15] pokazano te ograniczenia zarówno w przypadku aniliny, jak i chlorofenolu.

Podobny system utleniania/redukcji Mn(II) jest odpowiedzialny za katalityczne efekty ozonowania obserwowane w obecności tego jonu [13,19,21,22]. W wielu pracach wykazano aktywność katalityczną jonów metali – przede wszystkim Mn(II), Fe(III), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) i Cr(III) [18,24,25], które dodane do roztworów wodnych wspomagały ozonowanie związków organicznych. W pracy [16] wykazano, że ozon w obecności jonów Co(II) szybko mineralizuje kwas szczawowy oraz że szybkość rozpadu ozonu w obecności tych jonów wzrasta wówczas, gdy pH maleje, a więc nie jest związana z obecnością jonów hydroksylowych. W pracy tej pokazano jednak, że rodniki hydroksylowe nie są odpowiedzialne za mineralizację szczawianu, ponieważ szybkość tej reakcji nie zmieniała się w obecności tert-butanolu. Również w pracy [17] potwierdzono, że rodniki hydroksylowe nie odpowiadają za mineralizację (COO)²⁻ także przy niższym pH. Autorzy pracy [18] wykazali, że w podobnym układzie jony Fe(III) również katalizują mineralizację kwasu szczawowego i również ta reakcja jest nieczuła na obecność alkoholu tert-butyloвого. Autorzy ci zaproponowali następującą sekwencję reakcji wyjaśniających obserwowany proces:



Zgodnie z tymi reakcjami ozon cząsteczkowy atakuje kompleksy żelaza z kwasem szczawowym, atakując zarówno indywidualnie obarczone ładunkiem dodatnim – reakcja (6), jak i ujemnym – reakcje (7) i (8). W wyniku tych reakcji dochodzi do utlenienia jonu szczawianowego do CO₂ oraz powstania jonorodnika supernadtlenowego, który dalej może ulec protonowaniu, a następnie rozpadowi do rodnika hydroksylowego i tlenu (jednak wpływ Fe(III) na stopień usunięcia szczawianu jest w środowisku kwasowym znacznie

słabszy niż obserwowany w przypadku Co(II) [16]):



Według tej propozycji jon żelaza nie bierze aktywnego udziału w reakcji mineralizacji. Ten element odróżnia mechanizm opisany reakcjami (3)÷(8) [17,18] od mechanizmu zaproponowanego w pracy [16], według którego to jon kobaltu ulega utlenieniu z Co(II) do Co(III) i dopiero redukcja jonu Co(III) pozwala na utlenienie jonu szczawianowego. Podobnie większą skuteczność ozonowania kwasu pirogronowego w obecności Mn(IV) wraz ze spadkiem pH zaobserwowano w pracy [22,23]. Negatywny wpływ wywierany przez wodorowęglany lub tert-butanol na reakcje katalitycznego ozonowania roztworu atrazyny [26] dowodzi, iż obserwowany proces ma naturę wolnorodnikową, a w pracy [27] pokazano, że aktywności katalityczne Mn(II) i Mn(IV) są bardzo podobne. Z kolei w pracach [28,29] wykazano katalityczną aktywność jonów Mn(II) i istotność obecności kwasu szczawianowego w przypadku tej aktywności. Jony Mn(II) nie wykazują aktywności katalitycznej w rozkładzie dinitrotoluenu (DNT) bez współobecności szczawianów, natomiast wykazują taką aktywność w ozonowaniu dichlorofenolu. Ozonowanie dichlorofenolu prowadzi jednak do powstania kwasu szczawianowego, jako produktu ubocznego, natomiast ozonowanie DNT nie daje takiego produktu ubocznego. Z kolei nie zaobserwowano aktywności katalitycznej jonów Mn(II) w stosunku do kwasu szczawianowego przy pH=7,5, natomiast wyraźny efekt katalityczny dawały jony Cu(II) [24]. Według badań opisanych w pracy [25] katalityczne ozonowanie kwasów karboksylowych wspomagane Co(II) lub Mn(II) było skuteczniejsze niż system O₃/H₂O₂. W pracy [30] potwierdzono wysoką aktywność katalityczną jonów Mn(II) i Fe(II) w stosunku do kwasu 1,3,6-naftalenotrisulfonowego oraz po raz pierwszy wykazano, że także jon Zn(II) może wykazywać taką aktywność. Według tych badań, w reakcjach katalitycznych aktywne są te metale, które pod wpływem ozonu ulegają utlenieniu, a później redukcji. Wnioski z pracy [30] potwierdzają mechanizm zaproponowany w pracy [16].

Są też doniesienia o braku działania katalitycznego jonów Mn(II). W pracy [31] nie stwierdzono żadnej aktywności Mn(II) w ozonowaniu dinitrobenzenu (DNB), w pracy [24] nie potwierdzono aktywności katalitycznej tych jonów w stosunku do kwasu szczawianowego, a w pracy [32] ich aktywności katalitycznej w reakcji ozonowania kwasu sulfosalicylowego. Jest to o tyle dziwne, iż Mn(II) był przedmiotem wcześniejszych, intensywnych, badań i zawsze wykazywano jego wysoką aktywność [11].

W reakcji katalitycznego ozonowania DNB najsilniejsze efekty katalityczne obserwowano w przypadku jonów Co(II) i Mo(II), słabsze natomiast w przypadku Fe(II) i Ni(II) [31]. Z kolei w pracy [24] zauważono aktywność jonów Cu(II) w reakcji mineralizacji kwasu szczawianowego przy pH=7,5. Podobnie silny efekt katalityczny zaobserwowali w przypadku jonów Cu(II) autorzy pracy [33] w procesie ozonowania kwasu benzoowego. Usuwanie kwasu pirogronowego z czystej wody wspomagał jedynie kation Co(II), natomiast wpływ Cu(II) był niemal niezauważalny [34]. Na podstawie rezultatów osiągniętych w pracach [16–18,22,27] można stwierdzić, że podczas homogenicznego ozonowania katalitycznego dochodzi najpierw do tworzenia kompleksów związku organicznego z jonem metalu (Co(II), Mn(II), Fe(III)), a potem do ataku ozonu na ten kompleks i dopiero w wyniku tej reakcji mogą powstawać rodniki hydroksylowe, które odpowiedzialne są za dalszą destrukcję związków organicznych.

Tabela 1. Homogeniczne ozonowanie katalityczne
Table 1. Homogeneous catalytic ozonation

Katalizator	Związek organiczny	Literatura
Mn(II)	kwasy karboksylowe (szczawiowy, pirogronowy, glioksalowy, propionowy, sulfosalicylowy), n-metylo-p-aminofenol, atrazyna	[13,19,21,22,26,27,37-42]
Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ag(I), Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II)	substancje humusowe	[13,21]
Mn(II), Fe(II), Fe(III)	chlorobenzeny	[19]
Mn(II), Fe(II)	symazyna	[43]
Pb(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ti(II), Mn(II)	2-chlorofenol	[44]
Fe(II), Fe(III), Mn(II), Co(II)	sulfoniany ligninowe	[45]
Ni(II), Fe(II), Mn(II), Zn(II), Sr(II), Cr(III), Cd(II), Hg(II), Cu(II)	kwasy naftalenotrisulfonowy	[30]
Co(II)	kwasy szczawiowy	[16,17]
Cu(II)	kwasy szczawiowy	[24]
Mn(II), Fe(II), Fe(III), Zn(II), Co(II), Ni(II)	barwniki azowe	[46]
Ce (III)	fenol	[47]
Fe(III)	kwasy szczawiowy	[18]
Fe(II), Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III),	proste kwasy karboksylowe	[25]
Fe(II), Cu(II), Ni(II), V(V), Mo(VI),	dinitrobenzen, (DNB)	[31]
Mn(II)	dinitrotoluen, (DNT)	[28]
Mn(II)	dichlorofenol, (DCF)	[29]
Mn(II), Fe(II), Mo(VI), Cu(II), Ni(II)	kwasy benzoesowy	[33]
Co(II)	kwasy pirogronowy	[34]
Cu(II)	kwasy szczawiowy	[24]
Mn(IV)	kwasy propionowy	[24]

Homogeniczne ozonowanie katalityczne nie cieszy się tak dużym zainteresowaniem badaczy jak kataliza heterogeniczna. W świetle opisanych rezultatów można stwierdzić, że nie wszystkie procesy są dobrze poznane. Wykorzystanie homogenicznego ozonowania katalitycznego w oczyszczaniu wody wymagałoby opracowania metod usuwania jonów katalizatora z wody, chociaż można by było zapewne wykorzystać katalityczną aktywność jonów Mn(II). Efekty katalityczne obserwowane w układach homogenicznych są zwykle wstępem do opracowania katalizatorów heterogenicznych [16,17,35,36]. W tabeli 1 zebrano prace dotyczące homogenicznego ozonowania katalitycznego.

Podsumowując prace dotyczące ozonowania katalitycznego należy podkreślić, że aktywność katalityczna jonów metali obserwuje się przy bardzo niskich stężeniach tych jonów rzędu g/m^3 .

Heterogeniczne ozonowanie katalityczne

Katalizatorami najczęściej stosowanymi w technice heterogenicznego ozonowania katalitycznego są przede wszystkim:

- tlenki metali (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $FeOOH$, CeO_2),
- metale (Cu, Ru, Pt, Co) osadzone na nośnikach (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , węgiel aktywny),
- zeolity podstawione jonami metali,
- węgiel aktywny.

Można przypuszczać, że tworzenie rodników hydroksylowych będzie zachodziło w tych systemach według nieco innych mechanizmów. Aby katalizator wykazywał aktywność katalityczną musi dochodzić do adsorpcji ozonu lub cząsteczki organicznej albo obu tych reagujących indywiduów chemicznych. Adsorpcję ozonu na różnego typu katalizatorach w systemach gaz–ciało stałe udowodniono wielokrotnie [2]. Udowodnienie adsorpcji ozonu z roztworów wodnych wydaje się być znacznie trudniejsze, ponieważ – jak dotąd – nie zrobiono tego w sposób wystarczająco przekonujący. Wszystkie wchodzące w grę centra adsorpcyjne wykazują duże powinowactwo do wody. Adsorpcja ozonu musi więc zachodzić w środowisku, w którym spodziewać się można dużej konkurencji ze strony cząsteczek wody. Z drugiej strony w większości opublikowanych prac zwraca się uwagę na bardzo niewielką adsorpcję związków organicznych na katalizatorach. Dlatego też przemiany cząsteczki ozonu na katalizatorze wskazywane są jako odpowiedzialne za obserwowany efekt, tym bardziej, że przeważnie obserwuje się wyraźną zdolność układów katalitycznych do tworzenia rodników hydroksylowych. Można wyróżnić następujące rodzaje proponowanych reakcji:

- reakcje rozpadu ozonu na utlenionej/zredukowanej formie metalu osadzonego na nośniku, podobnie jak to sugeruje się w przypadku katalitycznego ozonowania homogenicznego (sukces katalityczny uzależniony jest od tworzenia kompleksu powierzchniowego [36]),

– reakcje rozpadu ozonu na centrach Lewisa katalizatorów tlenkowych (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 itp.) – możliwości takich reakcji potwierdzają częściowo obserwacje spadku aktywności pod wpływem siarczanów czy fosforanów, które mają zdolność silnej adsorpcji na tych centrach, lecz brak jest bezpośrednich dowodów na możliwość adsorpcji ozonu w obecności cząsteczek wody,

– według licznych prac, reakcje rozpadu ozonu zachodzą na niezdysoncjowanych grupach hydroksylowych katalizatorów tlenkowych [48,49,50],

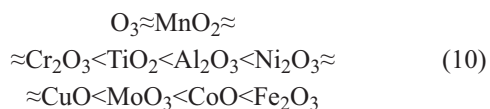
– reakcje rozpadu ozonu na węglach aktywnych; sugeruje się, że zachodzą na centrach aktywnych o charakterze zasadowym.

Tlenki metali

Temperatura i pH mają znaczący wpływ na trwałość ozonu w wodzie. Stała rozkładu ozonu silnie zależy od pH i wzrasta wraz ze wzrostem wartości tego wskaźnika. Wartość pH decyduje także o ładunku powierzchni katalizatora tlenkowego, a tym samym o jego zdolności do adsorpcji związków organicznych [11].

Jednym z najczęściej wykorzystywanych katalizatorów ozonowania katalitycznego jest MnO_2 . W pracach dotyczących katalizowania rozpadu ozonu w fazie gazowej MnO_2 jest wymieniany jako najbardziej skuteczny katalizator [2]. Już we wczesnych pracach dotyczących dwutlenku manganu stwierdzano, iż jest on tym skuteczniejszy jako katalizator ozonowania, im niższe jest pH [22,23,32]. Podobnie stwierdzono, że komercyjnie dostępne tlenki manganu nie wykazują aktywności katalitycznej, w odróżnieniu do MnO_2 strącanych *in situ* [37,32]. Według autorów pracy [32], odpowiedzialny za efekt katalityczny jest mechanizm zaproponowany wcześniej w pracy [23], polegający na adsorpcji cząsteczki związku organicznego na powierzchni MnO_2 i ataku ozonu na tę cząsteczkę. Aktywność katalityczna MnO_2 stwierdzona przy pH=1 w przypadku kwasu sulfosalicylowego ($\text{pK}_a=2,85$) i brak takiej aktywności w stosunku do kwasu propionowego ($\text{pK}_a=4,86$) wydają się potwierdzać tę hipotezę, podobnie jak brak aktywności katalitycznej tlenku manganu powyżej pH_{pzc} [30].

MnO_2 próbowano także stosować jako katalizator ozonowania aniliny, kwasu sulfanilowego wraz tlenkami kobaltu i ceru. Najbardziej wydajne okazały się tlenki mieszanne zawierające Ce i Mn oraz Ce i Co [51]. Szereg tlenków badanych podczas ozonowania m-dinitrobenzenu w tych samych warunkach można przedstawić następująco:



Zaobserwowano, że lepsze rezultaty podczas ozonowania z katalizatorami uzyskuje się wówczas, gdy stężenie ozonu dostarczonego do układu jest większe, a V_2O_5 , nie ujęty w szeregu (10), inhibuje proces rozkładu m-dinitrobenzenu [31].

Obecność nanometrowych form $\beta\text{-MnO}_2$ powoduje znaczne przyspieszenie procesu degradacji fenolu, przy czym adsorpcji na katalizatorze ulega niecałe 8% początkowej ilości związku. Już po 30 min procesu w obecności $\beta\text{-MnO}_2$ degradacji ulega niemalże dwukrotnie więcej związku, w porównaniu z ozonowaniem bez udziału tlenku manganu. Także ozon ulega znacznie szybszej dekompozycji, co może świadczyć o rodnikowym przebiegu reakcji. Udział katalizy homogeniczej (poprzez łągowane jony Mn)

ujemnie wpływa na proces degradacji fenolu [52]. Jednak należy podkreślić bardzo dużą dawkę katalizatora w stosunku do usuwanego związku (stosowano 160 mg $\beta\text{-MnO}_2$, a ozonowano 16 mg fenolu [52]). W innej pracy pokazano, że ozonowanie w obecności MnO_2 skutecznie usuwa zanieczyszczenia oznaczane jako OWO i ChZT [53].

Kolejnym tlenkiem, który wykorzystywano w ozonowaniu katalitycznym jest Al_2O_3 . Wykazano, że rozkład ozonu z fazy gazowej zachodzi zarówno na katalizatorach półprzewodnikowych typu „n”, jak i „p”, przy czym największą aktywność wykazują półprzewodniki typu „p”, takie jak MnO_2 , NiO , Co_3O_4 oraz Fe_2O_3 [2]. Wśród tych tlenków brakuje jednak Al_2O_3 . W pracy [54] wykazano, że rozpad ozonu zachodzi na Al_2O_3 , zwiększając skuteczność destrukcji kwasu szczawiowego, chloroetanolu i chlorofenolu. W pracy tej jednak nie kontrolowano pH, co nie pozwala na interpretowanie wyników pod kątem mechanizmu procesu. W badaniach własnych stwierdzono, że Al_2O_3 nie wpływał na stopień degradacji węglowodorów aromatycznych podczas ozonowania [56], a także wykazano dużą (dwukrotnie większą) skuteczność ozonowania naturalnych substancji organicznych katalizowanego tlenkiem glinu [57]. Podczas 62 cykli ozonowania, z których każdy trwał 3 godz., nie zaobserwowano spadku aktywności katalitycznej tlenku glinu. Różnica w działaniu Al_2O_3 w stosunku do związków aromatycznych i naturalnych substancji organicznych polegać może na zdolności adsorpcji tych substancji na powierzchni katalizatora. Udowodniono, że naturalne substancje organiczne ulegają silnej adsorpcji na powierzchni Al_2O_3 [57]. W pracy [57] otrzymano jeszcze inne rezultaty, wykorzystując $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako katalizator ozonowania kilku modelowych związków organicznych – np. adsorpcja kwasu szczawiowego raczej zmniejszyła skuteczność ozonowania katalitycznego, natomiast najlepsze rezultaty otrzymano w przypadku kwasu bursztynowego, który w niewielkim stopniu ulegał adsorpcji na tlenku glinu. Podobne wyniki otrzymano także w pracy [59] – w pH=2,5 następowała adsorpcja kwasu szczawiowego na Al_2O_3 , natomiast w obecności ozonu nie zauważono efektu katalitycznego. Wskazano także, iż bufor fosforanowy zmniejszał skuteczność katalizatora. W innej pracy pokazano, iż adsorpcja jonów buforu fosforanowego była konkurencyjna w stosunku do adsorpcji anionów kwasu pirogronowego i wydatnie obniżała adsorpcję pirogronianów [60], a właśnie utlenianiu na powierzchni katalizatora przypisano największy wpływ na zanik kwasu pirogronowego. W kolejnej pracy [61] wykazano dużą skuteczność $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jako katalizatora ozonowania metyloizoborneolu. Największą skuteczność katalizator wykazywał przy pH zbliżonym do pH_{pzc} , co oznacza, że to neutralna (pozbawiona ładunku) powierzchnia katalizatora odpowiedzialna jest za tworzenie rodników hydroksylowych. Związek o intensywnym zapachu, 2,4,6-trichloroanizol, także może zostać usunięty przez ozonowanie katalityczne z wykorzystaniem różnych tlenków glinu ($\gamma\text{-AlOOH}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [62]. Wpływ właściwości powierzchniowych różnych tlenków glinu na jego zdolność do rozkładu ozonu badano w pracy [63] stwierdzając, że największa aktywność katalityczna Al_2O_3 wiąże się z $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pzc}}$, a to oznacza, że rozkład ozonu zachodzi na powierzchniowych grupach hydroksylowych. Al_2O_3 okazał się także skutecznym katalizatorem podczas ozonowania kwasu pirogronowego [60]. Autorzy wykazali istotność adsorpcji kwasu na katalizatorze, co pozostaje w sprzeczności z wnioskami pracy z [58]. Z kolei autorzy pracy [64] stwierdzili, że ozon z roztworów wodnych nie jest rozkładany przez Al_2O_3 , co pozostaje w sprzeczności

z wcześniej cytowanymi pracami, ale potwierdza wcześniejsze rezultaty badań własnych [36,56]. Te zróżnicowane rezultaty otrzymane w przypadku Al_2O_3 jako katalizatora wskazują, na konieczność pewnej standaryzacji badań aktywności katalitycznej nowych katalizatorów. Należy więc wyjaśnić, czy sam katalizator tlenkowy destabilizuje ozon z wytworzeniem rodników hydroksylowych, czy też rodniki te tworzą się dopiero wskutek reakcji z zaadsorbowanymi cząsteczkami organicznymi, do której to hipotezy skłaniają także rezultaty pracy [57].

Tlenkiem, który wzbudza duże zainteresowanie w dziedzinie ozonowania katalitycznego jest uwodniony tlenek żelaza(III). Granulowane formy takich tlenków są już stosowane w technologii wody jako sorbenty do usuwania As(V) [65]. W pracach [66,67] wykorzystano komercyjnie dostępny getyt jako katalizator ozonowania naturalnych substancji organicznych. Ten uwodniony tlenek żelaza(III) powodował rozpad ozonu w wytworzeniem rodników hydroksylowych. Obserwowany efekt katalityczny przy $\text{pH}=7$ nie był zbyt wielki, choć w roztworze ozonowanym w obecności katalizatora wyraźnie wzrastała mineralizacja substancji organicznych. Według tej samej grupy autorów decydujący wpływ na rozkład ozonu mają ujemnie naładowane powierzchniowe grupy Fe-O_2^- , powstające na skutek dysocjacji powierzchniowych grup hydroksylowych. Ponieważ pH_{pzc} stosowanego w tej pracy getytu wynosiło 7,8, to znacznie szybszy rozpad ozonu następował w alkalicznym zakresie pH . Autorzy twierdzą, że rozkład p-CBA zachodzi na powierzchni katalizatora przy $\text{pH}<3$, natomiast w zakresie większych wartości pH największa część p-CBA ulega destrukcji w przestrzeniach międzyfazowych, tj. w przestrzeni między fazą stałą (getytem) a fazą ciekłą [68]. W pracy [18] badano katalityczne ozonowanie kwasu szczawiowego na katalizatorze $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ i zauważono, że skuteczność usuwania szczawianów nie zmienia się w obecności tert-butanolu. Mechanizm reakcji nie polega na tworzeniu rodników hydroksylowych, a na reakcji ozonu rozpuszczonego z powierzchniowym kompleksem żelaza i kwasu szczawiowego.

Grupa badaczy z Chin również zajmowała się wykorzystaniem getytu jako katalizatora ozonowania. W pracy [69] autorzy omówili skuteczność usuwania nitrobenzenu podczas ozonowania katalizowanego getytem. Stwierdzono, że nitrobenzen nie ulega adsorpcji na katalizatorze, ozonowanie prowadzi do ok. 20% usunięcia związku, natomiast ozonowanie katalityczne w tych samych warunkach daje skuteczność ponad 60%. Wykazano także możliwość wielokrotnego wykorzystania tej samej próbki katalizatora bez utraty aktywności oraz że proces w $\text{pH}=6,7$ ma charakter rodnikowy. Autorzy zaproponowali także przypuszczalny mechanizm rozpadu ozonu na grupach hydroksylowych FeOOH , który miałby tłumaczyć tworzenie rodników hydroksylowych, ale jest to mechanizm mało prawdopodobny. Według proponowanego mechanizmu cząsteczka ozonu tworzy z grupą hydroksylową pięcioczłonowy pierścień. To ugrupowanie rozpada się z utworzeniem tlenu i grupy $\text{Fe-OH(O}^{\bullet})$. Taka grupa reaguje z wodą w kolejnej reakcji, tworząc jonorodnik nadtlenny i rodnik hydroksylowy. Ta reakcja budzi wątpliwości, bo prowadziłaby do zerwania bardzo silnego wiązania między atomem żelaza a atomem tlenu. Ponadto należy pamiętać, że grupa hydroksylowa jest zwykle silnie hydratyzowana cząsteczkami wody. Według badaczy chińskich tworzenie rodników hydroksylowych odbywa się głównie na neutralnych (bez ładunku) powierzchniowych grupach hydroksylowych. Taką hipotezę powstawania rodników autorzy starają się udowodnić w wielu swoich pracach z użyciem różnych katalizatorów.

Należy jednak podkreślić, iż w pracach tych nie pokazują bezpośredniego wpływu katalizatora na stabilność ozonu w wodzie (choć wpływ getytu na stabilność ozonu w wodzie wykazano w pracy [68]). W kolejnej pracy ta sama grupa badawcza porównuje aktywność katalityczną różnych tlenków żelaza w stosunku do utleniania nitrobenzenu, pokazując, iż takie aniony, jak siarczany i fosforany ograniczają tę aktywność [48]. Zauważają, że nie wszystkie grupy hydroksylowe wykazują aktywność katalityczną. Wpływ anionów powszechnie występujących w wodach na aktywność katalityczną powinien stanowić jeden z bardzo istotnych elementów oceny katalizatora. Z kolei w pracy [49] ci sami badacze pokazali w jaki sposób ozonowanie katalityczne z wykorzystaniem getytu wpływa na poszczególne frakcje naturalnych substancji organicznych. Rezultaty porównano z wynikami osiągniętymi na innym katalizatorze, tj. dwutlenku ceru [49,70]. Tlenki żelaza na kilku nośnikach tlenkowych otrzymywano przez impregnację i kalcynację tych nośników z solami Fe [71]. Największą aktywność w reakcji z kwasami huminowymi wykazał tlenek żelaza osadzony na MgO . Jednakże autorzy tej pracy nie kontrolowali pH reakcji i wydaje się bardzo prawdopodobne, że obserwowana skuteczność wynikała ze wzrostu pH roztworu pod wpływem MgO .

Ozonowanie katalityczne na uwodnionych tlenkach żelaza i dwutlenku ceru może być wykorzystane do zmniejszenia potencjału tworzenia bromianów [72], a szczególnie skuteczny był właśnie CeO_2 . Ten aspekt ozonowania na katalizatorach nie był dotychczas szczegółowo badany na innych katalizatorach. CeO_2 wykazał aktywność katalityczną w ozonowaniu aniliny i kwasu sulfanilowego [51], a także w podczas ozonowania barwników [73]. Katalizatory oparte na różnych mieszanych tlenkach ceru wykazywały aktywność katalityczną podczas ozonowania ścieków modelowych z produkcji oliwy z oliwek, a zawierających głównie kwasy fenolowe [74]. Ozonowanie kwasu bursztynowego katalizowane było przez CeO_2 o dużej powierzchni właściwej (ok. $200 \text{ m}^2/\text{g}$), na której następowała też adsorpcja kwasu, ale ten sam tlenek o mniejszej powierzchni (ok. $40 \text{ m}^2/\text{g}$) nie zapewniał działania katalitycznego [75].

Wodorotlenek kobaltu okazał się bardzo skutecznym katalizatorem w reakcji ozonu z p-chloronitrobenzenem [76] przy $\text{pH}=7,5$. Tlenki CoO , CoAl_2O_4 i $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ były przedmiotem badań w pracy [60]. Wykazano, że najlepsze działanie katalityczne miał $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ w reakcji usuwania kwasu pirogronowego w środowisku kwasowym. Z kolei $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [77] aktywnie wpływał na rozkład ozonu w wodzie. Jony kobaltu jednak mają tendencje do przechodzenia do roztworu wodnego, wpływając także na rozkład ozonu tym silniej, im wyższa była temperatura roztworu. W obecności katalizatora i tert-butanolu ozon ulegał jeszcze szybszemu rozkładowi.

TiO_2 jest tlenkiem wykorzystywanym głównie jako fotokatalizator [78–82]. W pracy [83] wykazano, że TiO_2 może także katalizować mineralizację kwasu szczawiowego w obecności ozonu. Autorzy tej pracy założyli, że ozon ulega adsorpcji z roztworów wodnych na powierzchni TiO_2 (jak to ma miejsce z fazy gazowej) i podobnie zachowuje się kwas szczawiowy przy $\text{pH}=2,5$, następnie dochodzi do reakcji między tymi dwoma zaadsorbowanymi indywidualami. Niestety dotychczas brak jest w literaturze bezpośrednich dowodów na adsorpcję ozonu na powierzchniach tlenków w obecności wody. W innej pracy pokazano, że ozonowanie fotokatalityczne kwasu szczawiowego jest przy $\text{pH}=10$ znacznie bardziej skuteczne niż fotoutlenianie tego kwasu w obecności tlenu [84]. Degradacja nitrobenzenu na nano- TiO_2 była przedmiotem pracy [50], w której wykazano,

że TiO_2 jest katalitycznie aktywny, jeśli występuje raczej w formie rutylu niż anatazu. Adsorpcja nitrobenzenu odgrywała istotną rolę, a degradacja nitrobenzenu przebiegała jako proces rodnikowy. Według autorów tej pracy rodniki tworzą się na hydroksylowanych powierzchniach TiO_2 szczególnie intensywnie w pobliżu pH_{pzc} , a więc to neutralne hydroksyle powierzchniowe odpowiedzialne są za powstawanie OH^\cdot . Wcześniej w pracy [36] wykazano, że w pH zbliżonym do obojętnego TiO_2 w formie anatazu nie wpływa na rozkład ozonu w wodzie. W pracy [85] badano rozkład 4-chloronitrobenzenu (CNB) w procesach katalitycznym i fotokatalitycznym z wykorzystaniem TiO_2 . Ozonowanie katalityczne było podobnie skuteczne w rozkładzie badanego związku jak fotokataliza, ale proces fotokatalityczny znacznie lepiej mineralizował CNB [85]. Badano także aktywność katalityczną TiO_2 w reakcjach ozonowania karbamazepiny i naproxenu [86] stwierdzając, że katalizator powoduje tworzenie rodników hydroksylowych przy $\text{pH}=5$, natomiast w zakresie obojętnym inhibitował proces rozkładu utleniacza, a ponadto wpływał na mineralizację produktów ozonowania oraz na skład tych produktów.

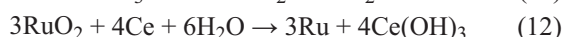
W procesach ozonowania katalitycznego próbowano także stosować inne tlenki metali, takie jak nano-ZnO [87,88] oraz SnO_2 [89]. W pracy [90] zastosowano tlenek niklu osadzony na Al_2O_3 w reakcji ozonowania kwasu szczawiowego i wykazano dużą aktywność katalizatora prażonego w temperaturze 550°C . Inne katalizatory zawierające tlenki niklu prażone w wyższych temperaturach nie wykazywały już takiej aktywności. Mechanizm tworzenia rodników hydroksylowych autorzy zapożyczyli z badań w fazie gazowej, np. zawartych w pracy [2]. W podobny sposób na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ osadzano tlenki Ni, V i Pd [91], kalcynując je w powietrzu lub azocie. Takie katalizatory stosowano w reakcji ozonowania heksadekanu. Autorzy uważają, że węglowodór adsorbuje się na powierzchni katalizatora i taka cząsteczka atakowana jest przez ozon, przy czym głównym produktem utleniania jest mieszanina ketonów. Tlenek miedzi osadzony na Al_2O_3 wyraźnie poprawiał mineralizację alachloru podczas ozonowania [92]. Podobny układ tlenku miedzi na Al_2O_3 wykazywał aktywność katalityczną przy ozonowaniu kwasu szczawiowego przy $\text{pH}=3,3$ [24]. W pracy [93] wykazano jego skuteczność w ozonowaniu podstawionych fenoli.

Według autorów pracy [36] żadne tlenki metali ani ich kompozycje nie wpływają na rozkład ozonu w czystej wodzie z wytworzeniem rodników hydroksylowych, natomiast obecność substancji organicznych może powodować powstawanie takich rodników, co najprawdopodobniej związane jest z reakcją cząsteczki ozonu z zaadsorbowaną cząsteczką związku organicznego prowadząca do wytworzenia OH^\cdot . Niektóre tlenki z osadzonymi na ich powierzchni metalami przejawiają jednak zdolność do rozkładu ozonu w wodzie. Do takich katalizatorów zaliczyć można $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [36]. W tabeli 2 zebrano dotychczasowe zastosowanie tlenków metali jako katalizatorów procesu ozonowania.

Metale na nośnikach

Ruten osadzony na różnych nośnikach był przedmiotem intensywnych badań jako perspektywiczny katalizator ozonowania [36,75,101,102]. W pracy [75] pokazano, że istotna jest metoda osadzania metalu na nośniku, np. ruten osadzony przez impregnację wykazywał znacznie silniejszą aktywność katalityczną niż katalizatory otrzymane przez wymianę jonową. Taki katalizator nie tylko usuwał

kwas bursztynowy z wody, ale prowadził również do jego skutecznej mineralizacji [75]. W pracy [34] stwierdzono wysoką aktywność katalityczną Rh/CeO_2 w reakcji ozonowania wodnych roztworów kwasu pirogronowego. W kolejnej [101] pokazano, jak istotna jest adsorpcja usuwanego związku na katalizatorze, który zawierał Ru osadzony na nośniku ($\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$). Zależność działania katalitycznego od pH tego samego katalizatora była przedmiotem pracy [102], w której pokazano, że maksymalną mineralizację kwasu bursztynowego obserwuje się przy $\text{pH}=3,6$ na katalizatorze $\text{Ru-CeO}_2/\text{TiO}_2$, a ponadto osiąga się go przy mniejszym zużyciu ozonu. Udowodniono także aktywność innego katalizatora zawierającego Cu na mieszanym nośniku $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w reakcji ozonowania kwasu pirogronowego [102]. W pracach [75,101,102] jednak nie udało się udowodnić, jaka jest rola metalu w zredukowanej formie osadzonego na nośniku. Przeprowadzone bowiem eksperymenty raczej udowadniały istotność adsorpcji na stosowanym nośniku, a to mogłoby sugerować, że metal nie odgrywa istotnej roli w katalizie. Autorzy pracy [103] twierdzą, że konieczna jest bliskość centrów Ru i Ce, bowiem pozwala ona na reakcje redoks:



Bardzo istotną pracę dotyczącą katalitycznego ozonowania na katalizatorach typu metal/nośnik opublikowano w 2005 r. [104], jednakże poza typem katalizatora nie podano żadnych innych danych. Przeprowadzono reakcje ozonowania katalitycznego na bardzo licznej grupie związków, dzięki czemu możliwe było prześledzenie mechanizmów rozpadu wielu związków organicznych. Wykazano znaczącą aktywność katalityczną procesu, w porównaniu z ozonowaniem takich grup związków, jak kwasy karboksylowe, związki chloroorganiczne, cukry, fenole i wiele innych. Mineralizacja węgla organicznego w procesie katalitycznym była 12÷32-krotnie większa, w porównaniu z mineralizacją osiąganą w ozonowaniu. Autorzy pracy [104] proponują mechanizm ozonowania katalitycznego, w którym główną rolę odgrywa tworzenie wysoce reaktywnego połączenia metalu z ozonem. Związki organiczne obecne w wodzie reagują właśnie z takim reaktywnym kompleksem. W procesie katalitycznym usuwać można bardzo szerokie spektrum substancji organicznych. Prace obejmujące ozonowanie katalizowane metalami osadzonymi na nośnikach zebrano w tabeli 3.

Katalizatory mineralne (kordieryt i perowskity)

Kształtki ceramiczne wykonane z kordierytu, minerału o wzorze $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, wykorzystywano jako katalizator reakcji ozonowania nitrobenzenu, która ma charakter rodnikowy [107,108], przy czym największą skuteczność katalizator przejawia przy pH zbliżonym do pH_{pzc} . Autorzy wnioskują, iż za tworzenie rodników hydroksylowych odpowiedzialne są grupy hydroksylowe na powierzchni katalizatora. Należy zaznaczyć, że katalizator ten ma bardzo niewielką powierzchnię właściwą ($<0,5\text{ m}^2/\text{g}$) [108]. Bardzo dokładnie zidentyfikowano produkty powstające podczas katalitycznego ozonowania nitrobenzenu i zaproponowano reakcje wiodące do tych produktów [107]. W kolejnej pracy z tego cyklu autorzy udowadniają ponownie, że to grupy hydroksylowe są odpowiedzialne za działanie katalityczne [109], pokazując także, iż przy niskich pH dochodzi do uwalniania Mg, a w wyższych Al. Modyfikacja kordierytu

Tabela 2. Heterogeniczne ozonowanie katalityczne (tlenki metali)
Table 2. Heterogeneous catalytic ozonation (metal oxides)

Katalizator	Związek organiczny	Literatura
MnO ₂	kwasy karboksylowe (szczawiowy, pirogronowy, sulfosalicylowy, propionowy, glioksylowy), n-metylo-p-aminofenol, atrazyna	[16,17,24,27,30,37,38]
Al ₂ O ₃	kwasy karboksylowe (szczawiowy, octowy, salicylowy, bursztynowy), 2-chlorofenol, chloroetanol, naturalne substancje organiczne	[38,54,57,58,94]
TiO ₂	kwasy szczawiowy	[83]
FeOOH	kwasy p-chlorobenzoesowy, naturalne substancje organiczne	[66–68,49,70]
TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Ni ₂ O ₃ , CuO, MoO ₃ , CoO, Fe ₂ O ₃	m-dinitrobenzen	[31]
ZnO	kwasy p-chlorobenzoesowy	[23,88]
TiO ₂ (2,5%)/α-Al ₂ O ₃	naturalne substancje organiczne	[95–97]
TiO ₂ (10%)/Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ (10%)/Al ₂ O ₃	kwasy szczawiowy, chloroetanol, chlorofenol	[54]
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	kwasy fulwowe	[98]
TiO ₂ (15%)/γ-Al ₂ O ₃	kwasy szczawiowy	[59]
MnO ₂ (10%)/TiO ₂	fenol	[18]
MnO _x (10,8%)/węgiel aktywny	nitrobenzen	[99,100]
β-Al ₂ O ₃	kwasy pirogronowy	[60]
γ-Al ₂ O ₃	metyloizoborneol	[61]
γ-Al ₂ O ₃ , γ-AlOOH, α-Al ₂ O ₃	2,4,6-trichloroanizol	[62]
MnO ₂	fenol	[52]
CeO ₂	anilina, kwas sulfanilowy, barwniki	[51]
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	kwasy pirogronowy	[60]
CuO/Al ₂ O ₃	alachlor	[92]
CuO/Al ₂ O ₃	kwasy szczawiowy	[24]
CuO/Al ₂ O ₃	podstawione fenole	[93]

Tabela 3. Heterogeniczne ozonowanie katalityczne (metale na nośnikach)
Table 3. Heterogeneous catalytic ozonation (metals on supports)

Katalizator	Związek organiczny	Literatura
Pt, Pb, Pd, Ag, Co, Ru, Ir, Rh, Re/Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , węgiel aktywny	kwasy mrówkowy	[100]
Cu(10%)/Al ₂ O ₃ , Cu(5%)/TiO ₂ , Cu(5%)/głina	substancje humusowe, kwasy salicylowy, peptydy	[105]
V-O/TiO ₂ , V-O/SiO ₂	kwasy sulfosalicylowy	[106]
Ru(2%)/CeO ₂	kwasy bursztynowy	[75,103]
Ru(2%)/CeO ₂ -TiO ₂	kwasy chlorooctowy i bursztynowy	[101]
Ru(5%)/Al ₂ O ₃ , Pt(5%)/Al ₂ O ₃ , Pt(5%)/węgiel aktywny	kwasy p-chlorobenzoesowy	[36]
Ru(0,1%)/Al ₂ O ₃	ftalan metylu	[55]
Cu-ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	kwasy pirogronowy	[102]
Ru-CeO ₂ /TiO ₂	kwasy bursztynowy	[102]
Rh-CeO ₂	kwasy pirogronowy	[34]

jonami Mn, Cu i K zwiększa jego aktywność katalityczną [110]. Autorzy wykazali niezmiennosc aktywności katalizatora podczas jego wielokrotnego stosowania [111]. Kształtki kordierytowe modyfikowane tlenkami miedzi [112] i manganu [113] miały większą aktywność katalityczną w reakcjach ozonowania nitrobenzenu niż niemodyfikowany kordieryt. Jednakże w żadnej z cyklu prac poświęconych wykorzystaniu kordierytu jako katalizatora autorzy nie pokazali, że katalizator wpływa na trwałość wodnego roztworu ozonu [107–113], a to może świadczyć, że tworzenie rodników hydroksylowych przebiega poprzez reakcje następcze, zachodzące np. na zaadsorbowanych

cząsteczkach nitrobenzenu i fakt, iż tylko nieznaczna część nitrobenzenu ulega adsorpcji nie wyklucza takiego mechanizmu. Z kolei w pracy [114] wykazano, że materiał ceramiczny, z którego wykonane są pierścienie Raschiga powoduje rozpad ozonu z wytworzeniem rodników hydroksylowych.

Innym minerałem wykorzystywanym jako katalizator ozonowania jest perowskit. Jest to grupa nieorganicznych związków chemicznych (soli) o ogólnym wzorze ABX₃, w którym A – to zwykle kation metalu z grupy litowców lub berylowców (rzadziej któregoś z metali przejściowych), B – kation o liczbie koordynacyjnej równej 6

(najczęściej tytan, niob, tantal, mangan), zaś X – to zazwyczaj anion tlenkowy O^{2-} , rzadziej halogenkowy lub siarczkowy. Nazwa tej grupy związków pochodzi od minerału perowskitu ($CaTiO_3$), reprezentatywnego przedstawiciela tej grupy. Przedmiotem zainteresowania chemików-katalitików jest związek o składzie $LaTi_{1-x}Cu_xO_3$, który początkowo został sprawdzony jako katalizator utleniania związków fenolowych w reakcji z nadtlakiem wodoru. Perowskit ten wykazywał znakomitą aktywność katalityczną pozwalając na znaczną mineralizację usuwanych substancji [115]. Jego działanie opiera się na tworzeniu rodników hydroksylowych, przy czym wadą jest przechodzenie do roztworu znaczących ilości kationu Cu^{2+} . Perowskit o składzie $LaTi_{0,15}Cu_{0,85}O_3$ badano w reakcji ozonowania kwasu pirogronowego przy $pH=2,5$ [116] (w takich warunkach kwas pirogronowy prawie nie reaguje z ozonem). Wykazano, że tert-butanol dodany do mieszaniny reakcyjnej powoduje wzrost skuteczności usuwania kwasu pirogronowego, co oznacza, że reakcja zachodzi na powierzchni katalizatora wg mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda, tzn. obie reagujące substancje adsorbują się na powierzchni katalizatora i tam dochodzi do reakcji między nimi, a produkty reakcji ulegają desorpcji z powierzchni [116]. W badaniach nad tym samym katalizatorem wykazano dużą skuteczność ozonowania katalitycznego w przypadku kwasu galusowego (3,4,5-trihydroksybenzoesowego) [117]. Ozonowanie bez katalizatora w ciągu 180 min przy $pH=3,5$ mineralizowało ok. 35% wprowadzonego (w postaci kwasu galusowego) węgla organicznego przy zużyciu ozonu równym 150% ilości stechiometrycznej. Proces katalityczny w tym samym czasie mineralizował 90% węgla organicznego, zużywając jedynie 25% stechiometrycznie wymaganego ozonu. Wykazano, że ozonowanie kwasu galusowego nie przebiega według mechanizmu rodnikowego, podobnie ozonowanie katalityczne kwasu również nie jest procesem wolnorodnikowym. Jednak obecność tert-butanolu w istotny sposób obniżała mineralizację w obu porównywanych procesach, co wskazuje na istotność reakcji rodników OH z produktami pierwotnych reakcji ozonowania kwasu galusowego [117]. Perowskit wykazywał także aktywność katalityczną w reakcjach ozonowania ścieków modelowych zawierających związki fenolowe [118].

Tlenek glinu i tlenek tytanu osadzone na silikażelach oraz zeolity NaX i 4A wykazywały aktywność katalityczną podczas ozonowania fenolu [119]. Te same zeolity, w których kationy wymieniono na Co i Ni nie wykazywały jednak istotnego wzrostu aktywności katalitycznej [119]. Dealuminiowany zeolit Y wykazywał aktywność katalityczną w procesie rozkładu ozonu oraz w reakcji ozonowania fenolu. Ponadto wykazano, że proces katalitycznego ozonowania jest w części procesem rodnikowym. Jednak wartość rezultatów tej pracy umniejsza brak kontroli pH reakcji [120].

Glinokrzemiany, szczególnie wąskoporowate, niskoglinowe (tj. o wysokim stosunku Si:Al), również wykazują aktywność katalityczną w reakcjach ozonowania. W pracy [121] pokazano, że mikroporowaty materiał o stosunku Si/Al=400 jest zdolny do katalizowania ozonowania pestycydu fosforoorganicznego (dichlorofosu). Ta sama grupa badawcza opracowała nową metodę ozonowania, wykorzystując zdolność mikroporowatych glinokrzemianów do adsorpcji ozonu. Niskoglinowe glinokrzemiany mają zdolność adsorbowania ozonu w swoich porach, ze względu na hydrofobowy charakter tych porów. Ozon jest cząsteczką stosunkowo mało polarną i środowisko niepolarnie wywiera

stabilizujący wpływ na cząsteczkę ozonu. W kilku pracach wykazano bardzo skuteczne oddziaływanie tak zaadsorbowanego ozonu z różnymi związkami organicznymi [121–124]. Kontynuując prace nad wykorzystaniem wysokokrzemowych zeolitów w ozonowaniu katalitycznym autorzy wykorzystali zaproponowany proces do usuwania z wody 2-metyloizoborneolu (MIB), związku o nieakceptowanym zapachu. Cząsteczka MIB ma charakter hydrofobowy, dzięki czemu może ulegać adsorpcji w porach zeolitu, w których także adsorbuje się ozon. Wykazano, że niewielkie dawki ozonu wystarczają do destrukcji MIB, co z kolei pozwala istotnie ograniczyć powstawanie bromianów podczas ozonowania [125–127]. Zaproponowany w pracach [121–127] proces znacznie różni się od wcześniej opisywanych procesów katalitycznych. Wykorzystując przede wszystkim hydrofobowy charakter ozonu, jego powinowactwo do środowiska niepolarnego i stabilizujący wpływ takiego środowiska na cząsteczkę ozonu. Podobną filozofię stosowania ozonu wykorzystują prace postulujące stabilizację ozonu w rozpuszczalnikach perfluorowanych, które zostaną omówione w dalszej części pracy.

Węgle aktywne

Zauważono już dosyć dawno, że wspólne stosowanie ozonowania i węgla aktywnego umożliwia skuteczniejsze zmniejszanie intensywności barwy wody niż stosowanie tych dwóch technik osobno [128]. Podobne rezultaty zaobserwowano podczas usuwania związków fenolowych z wody [129]. W pracy [130] udowodniono, że już miligramowe ilości węgla aktywnego lub sadzy grafityzowanej inicjują rodnikowy rozpad ozonu w wodzie, powodując tworzenie rodników hydroksylowych. Autorzy ci wykazali, że ilość centrów aktywnych na powierzchni węgla zdolnych do inicjacji tych reakcji jest ograniczona, ale transformacja ozonu w wodzie zachodzi ok. trzykrotnie szybciej niż bez węgla. Węgla aktywne mogą więc być uznane za katalizatory ozonowania, a procesy ozonowania w obecności węgla przebiegać będą według mechanizmu wolnorodnikowego. Stwierdzano rozpad ozonu na powierzchni węgla, lecz nie wskazano na jakich centrach taki rozkład zachodzi. Widma FTIR otrzymane w przypadku węgla ozonowanego przy różnych pH pokazują pasma absorpcyjne przy 790 $1/cm$ i 1102 $1/cm$, które przypisuje się drganiom powierzchniowych struktur zaadsorbowanego jonu ozonowego i nadtlenu [132,133]. Nasuwa się tu jednak wątpliwość, czy zaadsorbowany z roztworu wodnego ozon może wytrzymać proces suszenia

Kinetyka rozpadu ozonu jest tematem pracy [131], w której wykazano, że katalityczny rozpad ozonu następuje przede wszystkim w zasadowym zakresie pH (6–9) dlatego, że jest on katalizowany przez zaadsorbowane jony hydroksylowe. Praca ta potwierdza, iż rodniki hydroksylowe powstają przede wszystkim w toni wodnej, a nie w reakcji powierzchniowej. W pracy [134] opisano mineralizację kwasu szczawiowego przy $pH=2,5$ za pomocą ozonowania udowadniając, że jest to proces rodnikowy, przebiegający głównie w fazie wodnej. W pracy [135] stwierdzono jednak, że proces mineralizacji kwasu szczawiowego przy $pH=3$ zachodzi przede wszystkim dzięki reakcjom przebiegającym na powierzchni węgla aktywnego oraz że zasadowość powierzchni węgla aktywnego odpowiedzialna jest za katalizowanie rozpadu ozonu. Efekty katalityczne obserwowano już przy ilości katalizatora w wodzie 0,5 g/dm^3 [135]. Podobne obserwacje mają autorzy pracy

[136], którzy wykazali, że węgle nie utlenione ozonem i charakteryzujące się większą zasadowością są lepszymi katalizatorami w przypadku ozonowania kwasu 1,3,6-naf-talenotrisulfonowego. Kolejna praca tego zespołu [137] dotyczy ozonowania kwasu pirogronowego w obecności węgla aktywnego. Reakcja katalizowana jest znacznie bardziej skuteczna niż ozonowanie, szczególnie biorąc pod uwagę mineralizację kwasu. W pracy tej wykazano jednak, że reakcja ta wymaga dość istotnych ilości katalizatora, najlepsze rezultaty osiągając przy ilości węgla aktywnego w wodzie równej 40 g/dm^3 . Reakcja katalizowanego ozonowania kwasu pirogronowego jest reakcją zerowego rzędu wobec kwasu, ale praca nie rozstrzyga, czy reakcja przebiega według mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda czy też według mechanizmu Eley'a-Rideala. Autorzy wykazują, iż przy $\text{pH}=7,5$ wpływ na reakcje mają zarówno węglany, jak i tert-butanol, z czego należy wnioskować, że to rodniki hydroksylowe są najprawdopodobniej odpowiedzialne za destrukcję kwasu. W kolejnej pracy z tej samej grupy badawczej pokazano zjawiska, jakie towarzyszą ozonowaniu katalitycznemu kwasu galusowego – najpierw tworzą się produkty pośrednie, takie jak kwas ketomalonowy, kwas szczawiowy i nadtlenek wodoru, przy czym produkty te mineralizowane są dopiero w następczych reakcjach rodnikowych inicjowanych przez rozpad ozonu na węglu aktywnym [138]. Powstawanie H_2O_2 w reakcji katalitycznego ozonowania p-nitrofenolu potwierdzono także w pracy [139].

Nitrobenzen to przykład innego związku, który z powodzeniem usuwany jest z wody poprzez ozonowanie katalityczne. W pracy [99] wykazano, że przy $\text{pH}=6$ proces ten ma charakter rodnikowy i przebiega w wodzie, bowiem bardzo silnie zależy od obecności tert-butanolu w roztworze. Kilka różnych węgli aktywnych wykorzystywano w reakcjach usuwania diklofenaku z wody, potwierdzając możliwość usuwania tego leku poprzez katalityczne ozonowanie, które prowadziło do wysokiej mineralizacji związku (ok. 95%) [140].

Węgłe, na których osadzono tlenki metali lub metale są także badane jako katalizatory ozonowania. Przykładowo, w pracach [99,141] badano aktywność katalityczną układu MnO_2/GWA . Wykazano, że katalizator zawierający MnO_2 jest bardziej aktywny niż granulowany węgiel aktywny wykorzystany jako nośnik [99]. Wykazano także, że ozonowanie nitrobenzenu wobec takiego katalizatora jest bardziej skuteczne w niższym zakresie pH ($2,7 \div 3,2$) niż w wyższym ($6,7 \div 9,5$). Co więcej, pokazano, że obecność alkoholu tert-butyłowego w niskim pH nie wpływa na aktywność katalityczną, a to oznacza, że degradacja nitrobenzenu nie zachodzi poprzez reakcję rodników hydroksylowych. Adsorpcja nitrobenzenu na katalizatorze wydaje się pełnić istotną rolę w procesie destrukcji katalitycznej. Tlenek niklu osadzony na węglu aktywnym okazał się katalizować ozonowanie pCBA, prowadząc do prawie pełnej mineralizacji tego kwasu [142]. W innej pracy na węglach osadzono tlenki niklu, żelaza, kobaltu i manganu i wykorzystano je do katalizowania reakcji ozonowania fenolu [143]. Platyna osadzona na graficie miała aktywność katalityczną w reakcji ozonowania kwasu szczawiowego. Katalizator mógł być używany wielokrotnie bez istotnej zmiany aktywności [144]. Z kolei platyna osadzona na nanorurkach węglowych wykazywała wyższą aktywność katalityczną niż osadzona na węglu aktywnym. Nanorurki węglowe katalizują rozpad ozonu w wodzie, ale wykazują jeszcze silniejszą aktywność katalityczną jeśli osadzić na

nich platynę. Rozkład ozonu prowadzi do powstawania H_2O_2 i rodników hydroksylowych, które są odpowiedzialne za destrukcję kwasu szczawiowego [145].

Niepolarne systemy wspomagające ozonowanie

Ozon jest cząsteczką niepolarną o momencie dipolowym $0,46 \text{ D}$, zbliżonym do wartości momentu dipolowego wielu węglowodorów aromatycznych. Można więc przypuszczać, że ozon będzie dobrze rozpuszczalny w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych. W silnie polarnym rozpuszczalniku, takim jak woda, ozon jest nietrwały i ulega rozpadowi tym szybciej, im wyższe jest pH . Rozpuszczalniki niepolarne powinny więc bardzo dobrze rozpuszczać ale i stabilizować ozon cząsteczkowy. Wykazano, że perfluorowane węglowodory rozpuszczają ozon ok. 10-krotnie lepiej niż woda i stabilizują go [146–152]. Taki rozpuszczalnik niepolarny, który nie miesza się z wodą i jest odporny na utleniające właściwości ozonu mógłby więc służyć jako medium pośrednie dostarczające ozon do wody lub wręcz jako środowisko reakcji z ozonem w przypadku substancji ekstrahowanych do tego środowiska. Idea niepolarnej fazy jako środowiska reakcji została zrealizowana w pracach [146,150], które zostały przeanalizowane w artykule przeglądowym [11]. Oprócz perfluorowanych węglowodorów, także niektóre związki krzemooorganiczne można wykorzystać jako rozpuszczalniki i stabilizatory ozonu [151,152]. Lepsze rezultaty uzyskuje się przez wykorzystanie procesów zaawansowanego (pogłębionego) utleniania niż przez reakcje ozonu cząsteczkowego. W badaniach własnych [12] pokazano jednak, że utlenianie prowadzone ozonem rozpuszczonym w rozpuszczalniku perfluorowanym wcale nie ogranicza się do reakcji ozonu cząsteczkowego. Skutecznemu utlenianiu ulegają także substancje, które reagują niemal wyłącznie z rodnikami hydroksylowymi. Pokazano to na przykładzie kwasu klofibrowego, którego ozonowanie z wykorzystaniem fazy perfluorowanej było znacznie skuteczniejsze niż ozonowanie klasyczne. Co więcej, wykazano decydujący wpływ tert-butanolu na przebieg ozonowania dwufazowego. Ze względu na słabą rozpuszczalność kwasu klofibrynowego w rozpuszczalniku perfluorowanym, reakcja mogła zachodzić wyłącznie w fazie wodnej. Tak więc zastosowanie ozonowania dwufazowego wcale nie musi się ograniczać do reakcji ozonu cząsteczkowego. Idea wykorzystania wysokiej rozpuszczalności i stabilizacji ozonu w niepolarnym rozpuszczalniku organicznym została także zastosowana w badaniach własnych, w których perfluorowany węglowodór został chemicznie związany z powierzchnią ciała stałego. Taka idea pozwalała przejść z niewygodnego technicznie ozonowania ciecz–ciecz do ozonowania w systemie ciało stałe–ciecz. W wielu pracach wykazano, że Al_2O_3 modyfikowany powierzchniowo łańcuchami kwasu perfluorooktanowego lub oktadecylowego daje znakomite rezultaty usuwając z wody wiele grup zanieczyszczeń organicznych znacznie sprawniej niż niewspomagane ozonowanie [153–160]. Podobnie wykazano skuteczność takich układów w ozonowaniu barwników organicznych występujących w ściekach z przemysłu farbiarskiego [161]. Należy także podkreślić, że w pracach [121–126] również wykorzystano powinowactwo ozonu do niepolarnych przestrzeni w zeolitach niskoaluminiumowych. Idea wykorzystywania mediów niepolarnych warta jest dalszych prac i może owocować zwiększeniem skuteczności wykorzystania ozonu do degradacji zanieczyszczeń organicznych w wodzie.

Podsumowanie

Procesy ozonowania katalitycznego przede wszystkim przyspieszają proces destrukcji zanieczyszczeń organicznych w wodzie, dając także możliwość znacznej mineralizacji tych substancji. Co ważne, efekty te osiąga się przy mniejszym zużyciu ozonu. W wielu badaniach potwierdzono także, iż procesy ozonowania katalitycznego znacznie ograniczają powstawanie bromianów w wodzie.

Mimo bardzo wielu prac opublikowanych w tej dziedzinie, brak ciągle zrozumienia podstawowych procesów wyjaśniających aktywność katalityczną na poziomie cząsteczkowym. Ten brak pełnego zrozumienia mechanizmów odpowiedzialnych za aktywność katalityczną, także mechanizmów odpowiedzialnych za blokowanie aktywności, powoduje, iż procesy ozonowania katalitycznego wciąż pozostają w sferze badawczej i poza kilkoma próbami technologicznego wykorzystania we Francji, brak jest doniesień o ich zastosowaniach technicznych.

LITERATURA

1. B. DHANDAPANI, S.T. OYAMA: Review. Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997, Vol. 11, No. 2, pp. 129–166.
2. S.T. OYAMA: Chemical and Catalytic Properties of Ozone. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 2000, Vol. 42, No. 3, pp. 279–322.
3. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
4. B. LANGLAIS, D.A. RECKHOW, D.R. BRINK: Ozone in Water Treatment: Application and Engineering. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, 1991.
5. Water Treatment Handbook. Degremont, Rueil-Malmaison Cedex 2007.
6. R.D. LETTERMAN [Ed.]: Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Supplies. AWWA Fifth Edition, McGraw-Hill Inc., 1999.
7. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2000.
8. F.J. BELTRÁN: Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Lewis Publishers, Boca Raton 2004.
9. B. LEGUBE, N. KARPEL VEL LEITNER: Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today* 1999, Vol. 53, No. 1, pp. 61–72.
10. K. PIRKANNIEMI, M. SILLANPÄÄ: Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere* 2002, Vol. 48, No. 10, pp. 1047–1060.
11. B. KASPRZYK-HORDERN, M. ZIÓLEK, J. NAWROCKI: Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment – a review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, Vol. 46, No. 4, pp. 639–669.
12. K. GROMADZKA, J. NAWROCKI: Degradation of diclofenac and clofibric acid using ozone-loaded perfluorinated solvent. *Ozone Science and Engineering* 2006, Vol. 28, No. 2, pp. 85–94.
13. R. GRACIA, J.L. ARAGÜES, J.L. OVELLEIRO: Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and its ozonation by-products. *Ozone Science and Engineering* 1996, Vol. 18, No. 3, pp. 195–208.
14. E. PIERA, J.C. CALPE, E. BRILLAS, X. DOMÈNECH, J. PERAL: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, Vol. 27, No. 3, pp. 169–177.
15. R. SAULEDA, E. BRILLAS: Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, Vol. 29, No. 2, pp. 135–145.
16. D.S. PINES, D.A. RECKHOW: Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid. *Environmental Science and Technology* 2002, Vol. 36, No. 19, pp. 4046–4051.
17. F.J. BELTRÁN, F.J. RIVAS, R. MONTERO-DE-ESPINOSA: Ozone enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. Homogeneous catalytic ozonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003, Vol. 42, No. 14, pp. 3210–3217.
18. F.J. BELTRÁN, F.J. RIVAS, R. MONTERO-DE-ESPINOSA: Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 15, pp. 3553–3564.
19. S. CORTÈS, J. SARASA, P. ORMAD, R. GRACIA, J.L. OVELLEIRO: Comparative efficiency of the systems O₃/high pH and O₃/catalyst for the oxidation of chlorobenzenes in water. *Ozone: Science and Engineering* 2000, Vol. 22, No. 4, pp. 415–426.
20. T. LØGAGER, J. HOLEMAN, K. SEHESTED, T. PEDERSEN: Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions. *Inorganic Chemistry* 1992, Vol. 31, No. 17, pp. 3523–3529.
21. R. GRACIA, J.L. ARAGÜES, S. CORTÈS, J.L. OVELLEIRO: Conf. proc. “12th World Congress of the International Ozone Association”, Lille, France, 15–18 May 1995, p. 75.
22. R. ANDREOZZI, V. CAPRIO, A. INSOLA, R. MAROTTA, V. TUFANO: The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalysed by suspended and dissolved manganese. *Water Research* 1998, Vol. 32, No. 5, pp. 1492–1496.
23. R. ANDREOZZI, A. INSOLA, V. CAPRIO, R. MAROTTA, V. TUFANO: The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General* 1996, Vol. 138, No. 1, pp. 75–81.
24. Y. PI, M. ERNST, J.-CH. SCHROTTER: Effect of phosphate buffer upon CuO/Al₂O₃ and Cu (II) catalyzed ozonation of oxalic acid solution. *Ozone Science and Engineering* 2003, Vol. 25, No. 5, pp. 393–397.
25. A.A. ABD EL-RAADY, T. NAKAJIMA: Decomposition of Carboxylic Acids in Water by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/Catalyst. *Ozone: Science and Engineering* 2005, Vol. 27, No. 1, pp. 11–18.
26. J. MA, N.J.D. GRAHAM: Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation – influence of radical scavengers. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 15, pp. 3822–3828.
27. J. MA, N.J.D. GRAHAM: Degradation of Atrazine by Manganese-Catalysed Ozonation: Influence of Humic Substances. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 3, pp. 785–793.
28. H. XIAO, R. LIU, X. ZHAO, J. QU: Enhanced degradation of 2,4-dinitrotoluene by ozonation in the presence of manganese(II) and oxalic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008, Vol. 286, pp. 149–155.
29. H. XIAO, R. LIU, X. ZHAO, J. QU: Effect of manganese ion on the mineralization of 2,4-dichlorophenol by ozone. *Chemosphere* 2008, Vol. 72, No. 7, pp. 1006–1012.
30. M. SÁNCHEZ-POLO, J. RIVERA-UTRILLA: Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid in presence of heavy metals. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2004, Vol. 79, No. 8, pp. 902–909.
31. M. TRAPIDO, Y. VERESSININA, R. MUNTER, J. KALLAS: Catalytic Ozonation of m-dinitrobenzene. *Ozone: Science and Engineering* 2005, Vol. 27, No. 5, pp. 359–363.
32. S.-P. TONG, W.-P. LIU, W.-H. LENG, Q.-Q. ZHANG: Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. *Chemosphere* 2003, Vol. 50, No. 10, pp. 1359–1364.
33. R. MUNTER, M. TRAPIDO, Y. VERESSININA: Oxidative decomposition of benzoic acid in the presence of metal ionic catalysts. *Proceedings of Estonian Academy of Sciences Chemistry* 2005, Vol. 54, No. 1, pp. 16–23.
34. M. CARBAJO, F.J. RIVAS, F.J. BELTRÁN, P. ALVARES, F. MEDINA: Effects of different catalysts on the ozonation of pyruvic acid in water. *Ozone: Science and Engineering* 2006, Vol. 28, No. 4, pp. 229–235.

35. F.B. BELTRÁN, F.J. RIVAS, R. MONTERO-DE-ESPINO-SA: Ozone enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2003, Vol. 42, No. 14, pp. 3218–3224.
36. D.S. PINES, D.A. RECKHOW: Solid phase catalytic ozonation process for the destruction of a model pollutant. *Ozone: Science and Engineering* 2003, Vol. 25, No. 1, pp. 25–39.
37. J. MA, N.J.D. GRAHAM: Preliminary investigation of manganese-catalysed ozonation for the destruction of atrazine. *Ozone: Science and Engineering* 1997, Vol. 19, No. 3, pp. 227–240.
38. R. ANDREOZZI, M.S. LO CASALE, R. MAROTTA, G. PINTO, A. POLLIO: N-methyl-p-aminophenol (metol) ozonation in aqueous solution: kinetics, mechanism and toxicological characterization of ozonized samples. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 18, pp. 4419–4429.
39. R. ANDREOZZI, A. INSOLA, V. CAPRIO, M.G. D'AMORE: The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution. *Water Research* 1992, Vol. 26, No. 7, pp. 917–921.
40. R. ANDREOZZI, V. CAPRIO, R. MAROTTA, V. TUFANO: Kinetic modeling of pyruvic acid ozonation in aqueous solutions catalysed by Mn(II) and Mn(IV) ions. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 1, pp. 109–120.
41. R. ANDREOZZI, R. MAROTTA, R. SANCHIRICO: Manganese-catalysed ozonation of glyoxalic acid in aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2000, Vol. 75, No. 1, pp. 59–65.
42. S.-P. TONG, W.-P. LIU, W.-H. LENG, Q.-Q. ZHANG: Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. *Chemosphere* 2003, Vol. 50, No. 10, pp. 1359–1364.
43. F.J. RIVAS, E. RODRÍGUEZ, F.J. BELTRÁN, J.F. GARCÍA-ARAYA, P. ALVAREZ: Homogeneous catalyzed ozonation of simazine. Effect of Mn(II) and Fe(II). *Journal of Environmental Science and Health B* 2001, Vol. 36, No. 3, pp. 317–330.
44. C.-H. NI, J.-N. CHEN, P.-Y. YANG: Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions. *Water Science and Technology* 2002 Vol. 47, No. 1, pp. 77–82.
45. M.M. KSENOFONTOVA, A.N. MITROFANOVA, N.A. MAM-LEEVA, A.N. PRYAKHIN, V.V. LUNIN: Ligninsulfonate ozonation in the presence of transition metal ions. *Ozone: Science and Engineering* 2003, Vol. 25, No. 6, pp. 505–512.
46. CH.-H. WU, CH.-Y. KUO, CH.-L. CHANG: Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 153, No. 3, pp. 1052–1058.
47. M. MATHESWARAN, S. BALAJI, S.J. CHUNG, I.S. MOON: Studies on cerium oxidation in catalytic ozonation process: A novel approach for organic mineralization. *Catalysis Communications* 2007, Vol. 10, No. 6, pp. 1497–1501.
48. T. ZHANG, C. LI, J. MA, H. TIAN, Z. QIANG: Surface hydroxyl groups of synthetic α -FeOOH in promoting \cdot OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, Vol. 82, No. 1–2, pp. 131–137.
49. T. ZHANG, J. LU, J. MA, Z. QIANG: Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation. *Chemosphere* 2008, Vol. 71, No. 5, pp. 911–921.
50. Y. YANG, J. MA, Q. QIN, X. ZHAI: Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, Vol. 267, pp. 41–48.
51. P.C.C. FARIA, D.C.M. MONTEIRO, J.J.M. ÓRFÃO, M.F.R. PEREIRA: Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. *Chemosphere* 2009, Vol. 74, No. 6, pp. 818–824.
52. Y. DONG, H. YANG, K. HE, S. SONG, A. ZHANG: β -MnO₂ nanowires: A novel ozonation catalyst for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, Vol. 85, No. 3–4, pp. 155–161.
53. M.A. ALSHEYAB, A.H. MUÑOZ: Comparative study of ozone and MnO₂/O₃ effects on the elimination of TOC and COD of raw water at the Valmayor station. *Desalination* 2007, Vol. 207, No. 1–3, pp. 179–183.
54. C. COOPER, R. BURCH: An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 18, pp. 3695–3700.
55. Z. YUNRUI, Z. WANPENG, L. FUDONG, W. JIANBING, Y. SHAOXIA: Catalytic activity of Ru/Al₂O₃ for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution. *Chemosphere* 2007, Vol. 66, No. 1, pp. 145–150.
56. B. KASPRZYK, J. NAWROCKI: Preliminary results on ozonation enhancement by a perfluorinated bonded alumina phase. *Ozone: Science and Engineering* 2002, Vol. 24, No. 1, pp. 63–68.
57. B. KASPRZYK-HORDERN, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, Vol. 62, No. 3–4, pp. 345–358.
58. M. ERNST, F. LURON, J.-CH. SCHOTTER: Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, Vol. 47, No. 1, pp. 15–25.
59. F.J. BELTRÁN, F.J. RIVAS, R. MONTERO-DE-ESPINO-SA: A TiO₂/Al₂O₃ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, Vol. 47, No. 2, pp. 101–109.
60. P.M. ÁLVAREZ, F.J. BELTRÁN, J.P. POCOSTALES, F.J. MASA: Preparation and structural characterization of Co/Al₂O₃ catalysts for the ozonation of pyruvic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, Vol. 72, No. 3–4, pp. 322–330.
61. L. CHEN, F. QI, B. XU, Z. XU, J. SHEN, K. LI: The efficiency and mechanism of γ -alumina catalytic ozonation of 2-methylisoborneol in drinking water. *Water Science and Technology: Water Supply* 2006, Vol. 6, No. 3, pp. 43–51.
62. F. QI, B. XU, Z. CHEN, J. MA, D. SUN, L. ZHANG: Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2,4,6-trichloroanisole. *Separation and Purification Technology* 2009, Vol. 66, No. 2, pp. 405–410.
63. F. QI, Z. CHEN, B. XU, J. SHEN, J. MA, C. JOLL, A. HEITZ: Influence of surface texture and acid–base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, Vol. 84, No. 3–4, pp. 684–690.
64. J. LIN, A. KAWAI, T. NAKAJIMA: Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, Vol. 39, No. 2, pp. 157–165.
65. M. JEKEL, R. SEITH: The removal of arsenic: comparison of conventional and new techniques for the removal of arsenic in a full-scale water treatment plant. *Water Supply* 2000, Vol. 18, No. 1, pp. 628–631.
66. J.-S. PARK, H. CHOI, K.-H. AHN: The reaction mechanism of catalytic oxidation with hydrogen peroxide and ozone in aqueous solution. *Water Science and Technology* 2003, Vol. 47, No. 1, pp. 179–184.
67. J.-S. PARK, H. CHOI, K.-H. AHN, J.-W. KANG: Removal Mechanism of Natural Organic Matter and Organic Acid by Ozone in the Presence of Goethite. *Ozone: Science and Engineering* 2004, Vol. 26, No. 2, pp. 141–151.
68. J.-S. PARK, H. CHOI, J. CHO: Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (p-CBA) during catalytic ozonation. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 9, pp. 2285–2292.
69. T. ZHANG, J. MA: Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008, Vol. 279, No. 1, pp. 82–89.
70. T. ZHANG, J. LU, J. MA, Z. QIANG: Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water. *Water Research* 2008, Vol. 42, No. 6–7, pp. 1563–1570.

71. J.-E. LEE, B.-S. JIN, S.-H. CHO, S.-H. HAN, O.-S. JOO, K.-D. JUNG: Catalytic ozonation of humic acids with Fe/MgO. *Reaction Kinetics and Catalysis Letter* 2005, Vol. 85, No. 1, pp. 65–71.
72. T. ZHANG, W. CHEN, J. MA, Z. QIANG: Minimizing bromate formation with cerium dioxide during ozonation of bromide-containing waters. *Water Research* 2008, Vol. 42, No. 14, pp. 3651–3658.
73. P.C.C. FARIA, J.J.M. ÓRFÃO, M.F.R. PEREIRA: Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009 Vol. 88, No. 3–4, pp. 341–350.
74. R.C. MARTINS, R.M. QUINTA-FERREIRA: Screening of ceria-based and commercial ceramic catalysts for catalytic ozonation of simulated olive mill wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2009, Vol. 48, No. 3, pp. 1196–1202.
75. N. KARPEL VEL LEITNER, F. DELANOË, B. ACEDO, B. LEGUBE: Reactivity of various Ru/CeO₂ catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions. *New Journal of Chemistry* 2000, Vol. 24, No. 4, pp. 229–233.
76. Z. Z. XU, Z. L. CHEN, C. JOLL, Y. BEN, J.M. SHEN, H. TAO: Catalytic efficiency and stability of cobalt hydroxide for decomposition of ozone and p-chloronitrobenzene in water. *Catalysis Communications* 2009, Vol. 10, No. 8, pp. 1221–1225.
77. F.J. RIVAS, F.J. BELTRÁN, E. VERA, O. GIMENO: Aqueous ozone decomposition onto a Co₂O₃-alumina supported catalyst. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 2004, Vol. 39, No. 11/12, pp. 2915–2924.
78. F. HAN, V.S.R. KAMBALA, M. SRINIVASAN, D. RAJARATHNAM, R. NAIDU: Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General* 2009, Vol. 359, No. 1–2, pp. 25–40.
79. U.I. GAYA, A.H. ABDULLAH: Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2008, Vol. 9, No. 1, pp. 1–12.
80. D. CHATTERJEE, S. DASGUPTA: Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2005, Vol. 6, No. 2–3, pp. 186–205.
81. H. SUTY, C. DE TRAVERSAY, M. COST: Applications of advanced oxidation processes: Present and future. *Water Science and Technology* 2004, Vol. 49, No 4, pp. 227–233.
82. V.P. VINOD, T.S. ANIRUDHAN: Photocatalytic degradation for environmental applications – A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2002, Vol. 77, No. 1, pp. 102–116.
83. F.J. BELTRÁN, F.J. RIVAS, R. MONTERO-DE-ESPINOZA: Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, Vol. 39, No. 3, pp. 221–231.
84. M. ADDAMO, V. AUGUGLIARO, E. GARCÍA-LÓPEZ, V. LODDO, G. MARCÌ, L. PALMISANO: Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO₂ by photocatalysis and ozonation. *Catalysis Today* 2005, Vol. 107–108, pp. 612–618.
85. M. YE, Z. CHEN, X. LIU, Y. BEN, J. SHEN: Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photodegradation of 4-chloronitrobenzene. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 167, pp. 1021–1027.
86. R. ROSAL, A. RODRÍGEZ, M.S. GONZALO, E. GARCÍA-CALVO: Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, Vol. 84, No. 1–2, pp. 48–57.
87. H. JUNG, H. CHOI: Catalytic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) in the presence of nanosized ZnO. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, Vol. 66, No. 3–4, pp. 288–294.
88. M. MURUGANANDHAM, J.J. WU: Synthesis, characterization and catalytic activity of easily recyclable zinc oxide nanobundles. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, Vol. 80, No. 1–2, pp. 32–41.
89. Y.-F. ZENG, Z.-L. LIU, Z.-Z. QIN: Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 162, No. 2–3, pp. 682–687.
90. S.M. AVRAMESCU, C. BRADU, I. UDREA, N. MIHALACHE, F. RUTA: Degradation of oxalic acid from aqueous solutions by ozonation in presence of Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications* 2008, Vol. 9, No. 14, pp. 2386–2391.
91. V.S.R. RAJASEKHAR PULLABHOTLA, C. SOUTHWAY, S.B. JONNALAGADDA: Ozone initiated oxidation of hexadecane with metal loaded γ -Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Letters* 2008, Vol. 124, No. 1/2, pp. 118–126.
92. J. QU, H. LI, H. LIU, H. HE: Ozonation of alachlor catalyzed by Cu/Al₂O₃ in water. *Catalysis Today* 2004, Vol. 90, No. 3–4, pp. 291–296.
93. I. UDREA, C. BRADU: Ozonation of substituted phenols in aqueous solutions over CuO-Al₂O₃ catalyst. *Ozone: Science and Engineering* 2003, Vol. 25, No. 4, pp. 335–343.
94. C.H. NI, J.N. CHEN: Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst. *Water Science and Technology* 2001, Vol. 43, No. 2, pp. 213–220.
95. R. GRACIA, S. CORTÉS, J. SARASA, P. ORMAD, J.L. OVELLEIRO: Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters. *Ozone: Science and Engineering* 2000, Vol. 22, No. 5, pp. 461–471.
96. R. GRACIA, S. CORTÉS, J. SARASA, P. ORMAD, J.L. OVELLEIRO: Catalytic ozonation with supported titanium dioxide. The stability of catalyst in water. *Ozone: Science and Engineering* 2000, Vol. 22, No. 2, pp. 185–193.
97. R. GRACIA, S. CORTES, J. SARASA, P. ORMAD, J.L. OVELLEIRO: TiO₂ catalysed ozonation of raw Ebro river water. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 5, pp. 1525–1532.
98. CH. VOLK, P. ROCHE, J.C. JORET, H. PAILLARD: Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution. *Water Research* 1997, Vol. 31, No. 3, pp. 650–656.
99. J. MA, M.-H. SUI, Z.-L. CHEN, L.-N. WANG: Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation - activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalysts. *Ozone: Science and Engineering* 2004, Vol. 26, No. 1, pp. 3–10.
100. J. LIN, T. NAKAJIMA, T. JOMOTO, K. HIRAIWA: Effective catalysts for wet oxidation of formic acid by oxygen and ozone. *Ozone: Science and Engineering* 2000, Vol. 22, No. 3, pp. 241–247.
101. H. FU, N. KARPEL VEL LEITNER, B. LEGUBE: Catalytic ozonation of chlorinated carboxylic acids with Ru/CeO₂-TiO₂ catalysts in aqueous system. *New Journal of Chemistry* 2002, Vol. 26, No. 11, pp. 1662–1666.
102. N. KARPEL VEL LEITNER, H. FU: pH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts. *Topics in Catalysis* 2005, Vol. 33, No. 1–4, pp. 249–256.
103. F. DELANOË, B. ACEDO, N. KARPEL VEL LEITNER, B. LEGUBE: Relationship between structure of Ru/CeO₂ catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, Vol. 29, No. 4, pp. 315–325.
104. V. FONATNIER, V. FARINES, J. ALBET, S. BAIG, J. MOLINER: Oxidation of organic pollutants of water to mineralization by catalytic ozonation. *Ozone: Science and Engineering* 2005, Vol. 27, No. 2, pp. 115–128.
105. N. KARPEL VELLEITNER, B. DELOUANE, B. LEGUBE, F. LUCK: Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution. *Ozone: Science and Engineering* 1999, Vol. 21, No. 3, pp. 261–276.

106. T.S. PING, L.W. HUA, Z.J. QING, C.C. NAN: Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid. *Ozone: Science and Engineering* 2002, Vol. 24, pp. 117–122.
107. L. ZHAO, J. MA, Z.-Z. SUN: Oxidation products and pathway of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, Vol. 79, No. 3, pp. 244–253.
108. L. ZHAO, J. MA, Z. SUN, Z. LIU, Y. YANG: Experimental study on oxidative decomposition of nitrobenzene in aqueous solution by honeycomb ceramic-catalyzed ozonation. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China* 2008, Vol. 2, No. 1, pp. 44–50.
109. L. ZHAO, J. MA, Z.-Z. SUN, X.-D. ZHAI: Mechanism of influence of initial pH on the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-catalytic ozonation. *Environmental Science and Technology* 2008, Vol. 42, No. 11, pp. 4002–4007.
110. L. ZHAO, J. MA, Z.-Z. SUN, X.-D. ZHAI: Preliminary kinetic study on the degradation of nitrobenzene by modified ceramic honeycomb-catalytic ozonation in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 161, No. 2–3, pp. 988–994.
111. Y.-J. HOU, J. MA, Z.-Z. SUN, Y.-H. YU, L. ZHAO: Degradation of benzophenone in aqueous solution by Mn-Fe-K modified ceramic honeycomb-catalyzed ozonation. *Journal of Environmental Sciences (China)* 2006, Vol. 18, No. 6, pp. 1065–1072.
112. L. ZHAO, Z.-Z. SUN, J. MA, H. LIU: Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite-supported copper for degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environmental Science and Technology* 2009, Vol. 43, No. 6, pp. 2047–2053.
113. L. ZHAO, J. MA, Z.-Z. SUN, X.-D. ZHAI: Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, Vol. 83, No. 3–4, pp. 256–264.
114. K. AZRAGUE, S.W. OSTERHUS, J.G. BIOMORGI: Degradation of pCBA by catalytic ozonation in natural water. *Water Science and Technology* 2009, Vol. 59, No. 6, pp. 1209–1217.
115. J.L. SOTELO, G. OVEJERO, F. MARTINEZ, J.A. MELERO, A. MILIENI: Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over $\text{LaTi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, Vol. 47, No. 4, pp. 281–294.
116. F.J. RIVAS, M. CARBAJO, F.J. BELTRÁN, B. ACEDO, O. GIMENO: Perovskite catalytic ozonation of pyruvic acid in water. Operating conditions influence and kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, Vol. 62, No. 1–2, pp. 93–103.
117. M. CARBAJO, F.J. BELTRÁN, F. MEDINA, O. GIMENO, F.J. RIVAS: Catalytic ozonation of phenolic compounds. The case of gallic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, Vol. 67, No. 3–4, pp. 177–186.
118. M. CARBAJO, F.J. BELTRÁN, O. GIMENO, B. ACEDO, F.J. RIVAS: Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, Vol. 74, No. 3–4, pp. 203–210.
119. N. SANO, T. YAMAMOTO, D. YAMAMOTO, S.-I. KIM, A. EIAD-UA, H. SHINOMIYA, M. NAKAIWA: Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite. *Chemical Engineering and Processing* 2007, Vol. 46, No. 6, pp. 513–519.
120. Y. DONG, H. YANG, K. HE, X. WU, A. ZHANG: Catalytic activity and stability of Y zeolite for phenol degradation in the presence of ozone. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, Vol. 82, No. 3–4, pp. 163–168.
121. B.-S. KIM, H. FUJITA, Y. SAKAI, A. SAKODA, M. SUZUKI: Catalytic ozonation of an organophosphorous pesticide using microporous silicate and its effect on total toxicity reduction. *Water Science and Technology* 2002, Vol. 46, No. 4/5, pp. 35–41.
122. H. FUJITA, J. IZUMI, M. SAGEHASHI, T. FUJII, A. SAKODA: Adsorption and decomposition of water-dissolved ozone on high silica zeolites. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 1, pp. 159–165.
123. H. FUJITA, J. IZUMI, M. SAGEHASHI, T. FUJII, A. SAKODA: Decomposition of trichloroethene on ozone-adsorbed high silica zeolites. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 1, pp. 166–172.
124. H. FUJITA, M. SAGEHASHI, T. FUJII, A. SAKODA, J. IZUMI: Adsorbed phase ozonation of water-dissolved organic pollutants using high-silica zeolites. *Adsorption* 2005, Vol. 11, No. 1, pp. 835–839.
125. K. SHIRAIISHI, H. FUJITA, J. IZUMI, T. FUJII, M. AKIBA, M. SAGEHASHI, A. SAKODA: Prevention of bromate formation by adsorption phase ozonation using high silica zeolites. *Water Science and Technology: Water Supply* 2004, Vol. 4, No. 5–6, pp. 289–296.
126. M. SAGEHASHI, K. SHIRAIISHI, H. FUJITA, T. FUJII, A. SAKODA: Ozone decomposition of 2-methylisoborneol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation. *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 13, pp. 2926–2934.
127. M. SAGEHASHI, K. SHIRAIISHI, H. FUJITA, T. FUJII, A. SAKODA: Adsorptive ozonation of 2-methylisoborneol in natural water with preventing bromate formation. *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 16, pp. 3900–3908.
128. G. Mc KAY, G. Mc ALEAVEY: Ozonation and carbon adsorption in a three phase fluidized bed for color removal from peat water. *Chemical Engineering Research & Design* 1988, Vol. 66, No. 6, pp. 531–536.
129. C.A. ZAROR: Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1997, Vol. 70, No. 1, pp. 21–28.
130. U. JANS, J. HOIGNÉ: Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. *Ozone: Science and Engineering* 1998 Vol. 20, No. 1, pp. 67–90.
131. F.J. BELTRÁN, J. RIVAS, P. ÁLVAREZ, R. MONTERO-DE-ESPINOZA: Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon. *Ozone: Science and Engineering* 2002, Vol. 24, No. 4, pp. 227–237.
132. K.M. BULANIN, J.C. LAVALLEY, A.A. TSIGANENKO: Infrared study of ozone adsorption on TiO_2 (Anatase). *Journal of Physical Chemistry* 1995, Vol. 99, No. 25, pp. 10294–10298.
133. K.M. BULANIN, J.C. LAVALLEY, J. LAMOTTE, L. MARRIEY, N.M. TSYGANIENKO, A.A. TSIGANENKO: Infrared study of ozone adsorption on CeO_2 . *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, Vol. 102, No. 35, pp. 6809–6816.
134. F.J. BELTRÁN, J. RIVAS, R.A. FERNÁNDEZ, P.M. ÁLVAREZ, R. MONTERO-DE-ESPINOZA: Kinetics of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002, Vol. 41, No. 25, pp. 6510–6517.
135. P.C.C. FARIA, J.J.M. ÓRFÃO, M.F.M. PEREIRA: Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, Vol. 79, No. 3, pp. 237–243.
136. M. SÁNCHEZ-POLO, J. RIVERA-UTRILLA: Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone. *Carbon* 2003, Vol. 41, No. 2, pp. 303–307.
137. F.J. BELTRÁN, B. ACEDO, F.J. RIVAS, O. GIMENO: Pyruvic acid removal from water by the simultaneous action of ozone and activated carbon. *Ozone: Science and Engineering* 2005, Vol. 27, No. 2, pp. 159–169.
138. F.J. BELTRÁN, J.H. GARCÍA-ARAYA, I. GIRÁLDEZ: Gallic acid water ozonation using activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, Vol. 63, No. 3–4, pp. 249–259.

139. L. GU, X. ZHANG, L. LEI: Degradation of aqueous p-nitrophenol by ozonation integrated with activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008, Vol. 47, No. 18, pp. 6809–6815.
140. F.J. BELTRÁN, P. POCOSTALES, P. ALVAREZ, A. OROPESA: Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 163, No. 2–3, pp. 768–776.
141. J. MA, M. SUI, T. ZHANG, CH. GUAN: Effect of pH on MnO_x/GAC catalysed ozonation for degradation of nitrobenzene. *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 5, pp. 779–786.
142. X. LI, Q. ZHANG, L. TANG, P. LU, F. SUN, L. LI: Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 163, No. 1, pp. 115–120.
143. T. YAMAMOTO, S.-I. KIM, J. CHAICHANAWONG, E.-U. APILUCK, T. OHMORI: Removal of aqueous organic pollutants by adsorption-catalytic process using mesoporous carbon beads loaded with metal oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, Vol. 88, No. 3–4, pp. 455–461.
144. Z. LIU, J. MA, L. ZHAO: Effect of preparation parameters on catalytic properties of Pt/graphite. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 2007, Vol. 1, No. 4, pp. 482–487.
145. Z.-Q. LIU, J. MA, Y.-H. CUI: carbon nanotube supported platinum catalysts for the ozonation of oxalic acid in aqueous solutions. *Carbon* 2008, Vol. 46, No. 6, pp. 890–897.
146. D. BHATTACHARYYA, T.F. VANDIERDONCK, S.D. WEST, A.R. FRESHOUR: Two-phase ozonation of chlorinated organics. *Journal of Hazardous Materials* 1995, Vol. 41, No. 1, pp. 73–93.
147. A.F. STICH, D. BHATTACHARYYA: Ozonolysis of organic compounds in a two-phase fluorocarbon-water system. *Environmental Progress* 1987, Vol. 6, No. 4, pp. 224–229.
148. A.R. FRESHOUR, S. MAWHINNEY, D. BHATTACHARYYA: Two-phase ozonation of hazardous organics in single and multicomponent systems. *Water Research* 1996, Vol. 30, No. 9, pp. 1949–1958.
149. C.Y. CHANG, J.N. CHEN: Ozonolysis of 2,4-dichlorophenol in a two-phase solvent/water system. *Water Science and Technology* 1994, Vol. 29, No. 9, pp. 343–346.
150. C.Y. CHANG, J.N. CHEN: Application of a fluorinated solvent to the conventional ozonation process for the destruction of 2,4-dichlorophenol. *Environment International* 1995, Vol. 21, No. 3, pp. 305–312.
151. D.B. WARD, C. TIZAOUI, M.J. SLATER: Extraction and destruction of organics in wastewater using ozone-loaded solvent. *Ozone: Science and Engineering* 2004, Vol. 26, No. 5, pp. 475–486.
152. D.B. WARD, C. TIZAOUI, M.J. SLATER: Ozone-loaded solvents for use in water treatment. *Ozone: Science and Engineering* 2003, Vol. 25, No. 6, pp. 485–495.
153. B. KASPRZYK, J. NAWROCKI: Preliminary results on ozonation enhancement by a perfluorinated bonded alumina phase. *Ozone: Science and Engineering* 2002, Vol. 24, No. 1, pp. 63–68.
154. I. NOWAK, B. KASPRZYK, M. ZIÓŁEK, J. NAWROCKI: A possible use of modified mesoporous molecular sieves in water treatment processes. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2002, Vol. 141, pp. 591–598.
155. B. KASPRZYK, J. NAWROCKI: The feasibility of using a perfluorinated bonded alumina phase in the ozonation process. *Ozone: Science and Engineering* 2003, Vol. 25, No. 3, pp. 185–194.
156. B. KASPRZYK-HORDERN, K. GROMADZKA, P. ANDRZEJEWSKI, J. NAWROCKI: Zastosowanie faz niepolarnych do zwiększenia efektywności procesu ozonowania w technologii uzdatniania wody. *Ochrona Środowiska* 2003, vol. 25, nr 3, ss. 65–69.
157. B. KASPRZYK-HORDERN, A. DĄBROWSKA, J. ŚWIE-TLIK, J. NAWROCKI: The application of perfluorinated bonded alumina phase for organic matter catalytic ozonation. *Journal of Environmental Engineering and Science* 2004, Vol. 3, No. 1, pp. 41–50.
158. B. KASPRZYK-HORDERN, P. ANDRZEJEWSKI, A. DĄBROWSKA, K. CZACZYK, J. NAWROCKI: MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phases as catalysts for ozonation process. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, Vol. 51, No. 1, pp. 51–66.
159. B. KASPRZYK-HORDERN, A. DĄBROWSKA, J. ŚWIE-TLIK, J. NAWROCKI: Ozonation enhancement with non-polar bonded alumina phases. *Ozone: Science and Engineering* 2004, Vol. 26, No. 4, pp. 367–380.
160. B. KASPRZYK-HORDERN, P. ANDRZEJEWSKI, J. NAWROCKI: Catalytic ozonation of petroleum compounds in model and natural water in the presence of perfluorinated alumina bonded phases. *Ozone: Science and Engineering* 2005, Vol. 27, No. 4, pp. 301–310.
161. F. EROL, T.A. ÖZBELGE: Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal* 2008, Vol. 139, No. 2, pp. 272–283.

Nawrocki, J., Fijolek, L. Mechanisms and Efficiency of Catalytic Ozonation in Water Treatment. *Ochrona Środowiska* 2009, Vol. 31, No. 3, pp. 3–16.

Abstract: The paper gives a critical account of state-of-the-art methods and mechanisms dealt with in catalytic ozonation and analyzes their applicability to water treatment. Catalytic ozonation is classified as an advanced oxidation process and its efficiency generally depends on the generation of hydroxyl radicals. The main advantages of catalytic ozonation over processes involving ozonation alone are emphasized (the high rate of the process, the substantially higher efficiency of organic matter mineralization, and the notably higher extent of ozone utilization). An analysis is performed of the phenomena occurring both in homogeneous and heterogeneous catalysis. It has been demonstrated that during homogeneous catalytic ozonation

hydroxyl radicals are formed predominantly in the consecutive reactions of ozone with organic-metal ion complexes. Heterogeneous catalytic ozonation is analyzed according to the types of the catalysts being used (metal oxides, ceramic materials, supported metals, and active carbon). Consideration is also given to some nonpolar systems stabilizing molecular ozone, as well as to their potential use in support of the ozonation process. A review of publications dealing with the catalytic ozonation issue makes it clear that many of the results and conclusions reported in the literature are inconsistent, contradictory and controversial, specifically those relating to the mechanisms governing the formation of hydroxyl radicals.

Keywords: Water treatment, organic matter mineralization, heterogeneous catalytic ozonation, homogeneous catalytic ozonation, hydroxyl radical.