

## 科研与开发

# MnO<sub>x</sub>/颗粒活性炭催化臭氧氧化技术 降解硝基苯效能研究

隋铭皓, 马 军, 盛 力

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:**通过半动态实验,对 MnO<sub>x</sub>/GAC(颗粒活性炭)催化臭氧氧化技术氧化硝基苯的降解效能与动力学规律进行了初步研究。结果表明 MnO<sub>x</sub>/GAC 催化臭氧氧化过程对硝基苯具有较高的催化活性,在相同的反应条件下,MnO<sub>x</sub>/GAC 催化臭氧氧化技术对硝基苯的降解效率是单独臭氧氧化的 2.4 倍。催化剂对硝基苯有一定的吸附作用。MnO<sub>x</sub>/GAC 催化剂的存在提高了臭氧的利用率。MnO<sub>x</sub>/GAC 催化臭氧氧化过程存在着催化剂最佳投量,硝基苯初始浓度与反应速率常数有良好的线性相关性,水质本底对 MnO<sub>x</sub>/GAC 催化臭氧氧化效率也有影响。

**关键词:**催化臭氧氧化技术;MnO<sub>x</sub>/GAC 催化剂;硝基苯

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)08-0031-04

## MnO<sub>x</sub>/GAC catalytic ozonation for degradation of nitrobenzene

SUI Ming-hao, MA Jun, SHENG Li

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** MnO<sub>x</sub>/GAC (granular active carbon) catalytic ozonation reacted on nitrobenzene was studied by a semi-continuous flow test. The results showed that MnO<sub>x</sub>/GAC catalyst exhibited excellent catalytic activity for nitrobenzene degradation. Under the same reaction conditions, the degradation efficiency of MnO<sub>x</sub>/GAC catalytic ozonation is 2.4 times that of only ozonation alone. The MnO<sub>x</sub>/GAC catalyst has a certain degree of adsorption of nitrobenzene. In the presence of MnO<sub>x</sub>/GAC catalyst, the ozone transfer efficiency can be enhanced. There is an optimum catalyst dosage in the MnO<sub>x</sub>/GAC catalytic ozonation process, and the initial concentration of nitrobenzene has a good linear correlation with the reaction rate constant. Water background also has some influence on MnO<sub>x</sub>/GAC catalytic ozonation.

**Key words:** catalytic ozonation; MnO<sub>x</sub>/GAC catalyst; nitrobenzene

硝基苯是重要的化工原料与中间体,从炸药、印染、农药、医药等工业排放的废水中全世界每年排入环境中的硝基苯约 1 万 t。随着精细化学工业的发展,硝基苯的需求量明显上升,由此其进入环境的量也继续增多。硝基苯对水生态系统有毒害作用,会引起水质感官性状的长期恶化,可通过呼吸道及皮肤侵入人体引发神经系统症状、贫血和肝脾疾病。美国国家环保局规定,硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯等硝基芳烃为优先控制监测污染物;中国国家环保局也已将硝基苯列入 68 种优先控制污染物名单。在我国松花江中游及其他江河中硝基苯等硝基芳烃检出率及浓度均较高,是江河中主要微量有机污染物之一<sup>[1]</sup>。硝基苯是典型的难化学氧化、难生物降解有毒有机污染物之一,其吸电子基团

硝基,使苯环电子云密度降低,与 O<sub>3</sub> 分子的反应速率常数为  $k = (0.09 \pm 0.02) \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[2]}$ ,属于臭氧难降解有机污染物。笔者开发了一种催化臭氧氧化技术,并研究该技术对硝基苯的降解效能与降解规律。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 催化剂

催化剂采用浸渍法,将 MnO<sub>x</sub> 负载在颗粒活性炭(GAC)上制备而成,颗粒尺寸为 20~40 目。通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱分析(XRF)、比表面(BET)及孔分布等手段对催化剂进行表征。XRD 分析(D/max-r B 衍射仪,日本产)表明,GAC 上负载的 MnO<sub>x</sub> 无定形,且非化学计量。催化剂的组

收稿日期:2005-06-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50378028)

作者简介:隋铭皓(1974-),女,博士,主要从事水深度处理理论与技术的研究,minghaosui@sohu.com;马军(1962-),男,教授,博士生导师,长江学者,主要研究领域为水深度处理理论与技术。

分析由 XRF(XRF-1700, 日本产)完成, 结果表明催化剂包含 10.8% (质量分数) 的  $\text{MnO}_x$ 。催化剂的比表面(BET)与孔分布是由高速自动 BET 分析仪(Nova 4000, 美国产)在 77.4 K 下  $\text{N}_2$  的吸附来测定的, 该仪器可测定从  $1.328 \times 10^{-4}$  kPa 开始的吸附量, 其准确度是示数压力值的 0.25%。由于热蒸发作用的影响, 低压范围内的吸附量是经压力校正后计算的, 结果总结列于表 1 中。依照文献[3]介绍的方法, 该催化剂的等电点 pH 值为 7.6。

表 1 GAC 以及  $\text{MnO}_x/\text{GAC}$  催化剂的物理化学特性

样品	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔尺寸/ nm	总孔体积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
GAC	764.9	2.087	0.399 <sup>①</sup>
$\text{MnO}_x/\text{GAC}$	512.6	2.108	0.270 <sup>②</sup>

注: ①直径小于 203.35 nm 的孔, 氮<sub>2</sub>分压( $p/p_0$ )为 0.99054;

②直径小于 189.5 nm 的孔, 氮<sub>2</sub>分压( $p/p_0$ )为 0.98964。

## 1.2 实验材料

实验试剂硝基苯、碘化钾、硫代硫酸钠等均为分析纯, 配制试剂用水为蒸馏水。取 1 mL 硝基苯(北京化工厂)加入到蒸馏水中, 使用磁力搅拌器连续搅拌 24 h, 配制成 1.202 mg/L 的母液。反应中经稀释, 硝基苯的初始质量浓度约为 36  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

实验中所用玻璃器皿在使用前用酸性重铬酸钾浸泡, 然后用自来水洗涤, 最后再用蒸馏水反复冲洗。

## 1.3 实验装置与实验方法

实验装置见图 1, 包括一个臭氧发生器(DHX-I 型, 哈尔滨久久电化学有限公司), 臭氧由空气产生, 产量为 0.24 mg/min; 玻璃反应器高 600 mm、直径 40 mm、体积为 0.7 L; 臭氧通过反应器底部的微孔布气板通入臭氧反应器中, 尾气由 KI 溶液吸收。

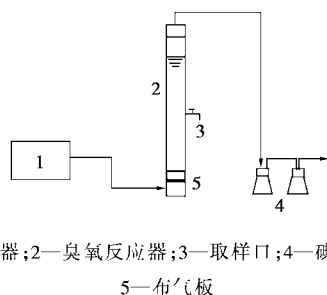


图 1 臭氧氧化系统装置示意图

实验采用半连续流运行方式。先将催化剂装入反应器中, 加入反应溶液, 然后连续通入臭氧。在不同反应时间取样, 取样前在取样瓶中滴入硫代硫酸钠终止氧化反应。在实验过程中, 向反应器内通入

空气, 其他反应条件与催化臭氧氧化过程保持不变, 以考察催化剂吸附效能。

## 1.4 分析方法

采用文献[4]的容量瓶萃取法测定硝基苯。使用 SP-502 气相色谱仪(GC)(中国山东鲁南仪器厂), 检测器为电子捕获(ECD)。在线色谱工作站和气相色谱相连以记录数据。色谱测定条件如下: 柱温 160 $^{\circ}\text{C}$ , 检测器温度 200 $^{\circ}\text{C}$ , 进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$ , 载气为氮气, 进样量 0.4  $\mu\text{L}$ 。

采用 TOC-Vcpn 总碳仪(日本岛津)进行 TOC 测定, 自动进样。

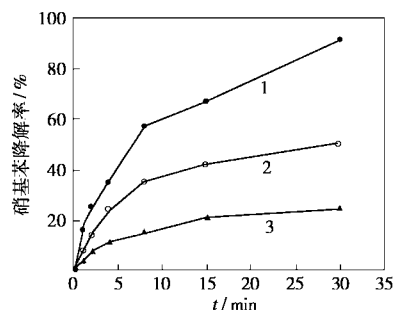
使用碘量法<sup>[5]</sup>测定臭氧产量和臭氧尾气量。溶液中臭氧含量采用改进的靛蓝法-靛红钾法<sup>[6]</sup>测定。臭氧消耗量(mg) = 臭氧进气量 - 臭氧尾气量 - 溶液中剩余量。

磷酸盐( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ )可能在臭氧分解的链式反应中起促进剂和终止剂的作用, 并且磷酸盐与金属氧化物之间会发生配位专属吸附, 影响催化剂的表面性质, 故实验中并未使用缓冲溶液调节 pH 值。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 $\text{MnO}_x$ /颗粒活性炭催化臭氧氧化硝基苯的降解效率研究

硝基苯浓度降解效果见图 2。很显然  $\text{MnO}_x/\text{GAC}$  催化剂的加入大幅度地提高了硝基苯的降解率, 反应 30 min 后, 硝基苯的去除率约为 88%, 是单独使用臭氧的 2.4 倍。无论是对于单独臭氧氧化, 还是  $\text{MnO}_x/\text{GAC}$  催化臭氧氧化, 随着反应时间的延长, 反应前 8 min 硝基苯的降解速度明显快于后续时间, 这可能与硝基苯浓度的变化及分解产物的生成有关。



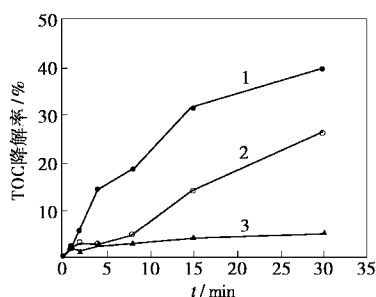
1—催化臭氧氧化; 2—吸附作用; 3—单独臭氧氧化  
臭氧产量 0.24 mg/min, 硝基苯初始浓度约 36  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,  
催化剂用量 5 g, pH 值 5.99, 温度 21.4 $^{\circ}\text{C}$

图 2  $\text{MnO}_x/\text{GAC}$  催化臭氧氧化硝基苯效能

催化剂一般都具有较好的吸附性能, 实验中同

时考察了催化剂对硝基苯的吸附效率。因为催化剂的载体 GAC 为弱极性吸附剂,因此它对极性较弱的硝基苯具有较高的吸附效能。如图 2 所示,在 30 min 内催化剂  $MnO_x$ /GAC 对硝基苯的吸附率约为 56%。

$MnO_x$ /GAC 催化臭氧氧化过程对有机物的矿化程度也显著优于单独臭氧氧化,见图 3。臭氧氧化 30 min 虽然对硝基苯有一定的降解,但是通过测定反应溶液的总有机碳(TOC),发现臭氧氧化对硝基苯 TOC 降解率仅约 5%,反应体系中有大量的中间产物积累。在  $MnO_x$ /GAC 催化臭氧氧化系统中,随着反应时间的延长,反应溶液的 TOC 随之降低,反应 30 min 后体系中的 TOC 降低了 40%。可见  $MnO_x$ /GAC 催化剂的存在显著提高了臭氧对有机物的矿化能力。但是同时通过计算比较也发现,在催化反应系统中,降解的硝基苯也并不是被 100% 矿化,仍然有部分中间产物积累。通入空气,催化剂对硝基苯是单纯的吸附作用,在 30 min 的反应时间内,硝基苯的吸附去除率为 56%,进行计算得出相应的 TOC 去除率理论值约为 32%。由图 3 可见,催化剂通过吸附作用,对体系 TOC 有 26% 的去除率,低于理论值,这可能是由于实验误差。



1—催化臭氧氧化;2—吸附作用;3—单独臭氧氧化  
臭氧产量 0.24 mg/min,硝基苯初始浓度约 36  $\mu\text{g/L}$ ,  
催化剂用量 5 g, pH 值 5.99, 温度 21.4  $^{\circ}\text{C}$

图 3  $MnO_x$ /GAC 催化臭氧氧化硝基苯效能  
(以 TOC 计)

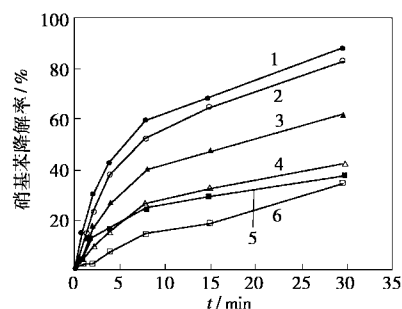
在水处理中,臭氧是一种很强的氧化剂,但仍然难以单独氧化硝基苯<sup>[2]</sup>。硝基苯可以有效地被羟基自由基降解,它与  $\text{OH}\cdot$  反应速率常数为  $k_{\text{OH}\cdot} = 2.2 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ <sup>[7]</sup>,比臭氧的氧化速度快得多。目前羟基自由基被认为是水处理中氧化能力最强的成分,其氧化还原电位为 2.80 V。在  $MnO_x$ /GAC 催化剂存在下,显著地提高了臭氧氧化降解硝基苯的能力,因此推断体系中有强氧化能力的成分生成,但是否为羟基自由基还需要验证。

实验同时考察了  $MnO_x$ /GAC 催化剂存在时臭

氧利用率的变化,在臭氧发生器的产量为 0.24 mg/min、反应 30 min、臭氧总投加量为 7.2 mg 条件下, $MnO_x$ /GAC 催化臭氧氧化系统具有更高的臭氧利用率,催化剂的存在使臭氧的利用率提高了约 10%。实验中发现反应 30 min 后,监测催化臭氧氧化系统与单独臭氧氧化系统的尾气臭氧含量,发现两者差异不大;对水中剩余臭氧浓度的测定结果则表明,催化剂存在时,溶解在水中的臭氧的消耗量增加了,利用率从 33.47% 提高到 43.89%。

## 2.2 催化剂投加量对硝基苯降解效能影响

图 4 为在不同  $MnO_x$ /GAC 催化剂投量下硝基苯的降解效果。随着加入催化剂投加量的增加,臭氧对硝基苯的降解率提高。反应 30 min 后,在低催化剂量下(0.5、1.0 g),硝基苯降解率分别为 36% 和 41%,比单独臭氧氧化作用对硝基苯的氧化率提高了 2% 和 7%。催化剂投加量大于 3 g 后,催化臭氧氧化过程对有机物的氧化能力大幅度提高。30 min 后在 3、5 g 催化剂投加量下,反应系统对硝基苯的降解能力较单独臭氧氧化分别提高了 27% 和 48%。但是从图 4 中可以看出,继续加大催化剂的投量, $MnO_x$ /GAC 催化臭氧过程对硝基苯的氧化作用升高幅度较小。由此可见  $MnO_x$ /GAC 催化臭氧氧化过程存在着催化剂最佳投放量。以  $\ln c/c_0$  对反应时间作图,可以得出  $MnO_x$ /GAC 催化臭氧过程为一级反应。不同催化剂投量时硝基苯分解反应速率常数和线性回归系数见表 2。



催化剂质量/g:1—10.0;2—5.0;3—3.0;4—1.0;5—0.5;6—0  
臭氧产量 0.24 mg/min,硝基苯初始质量浓度约 36  $\mu\text{g/L}$ ,  
pH 值 5.99, 温度 21.0  $^{\circ}\text{C}$

图 4  $MnO_x$ /GAC 催化剂用量对硝基苯  
降解效能影响

表 2 不同催化剂用量催化反应速率常数

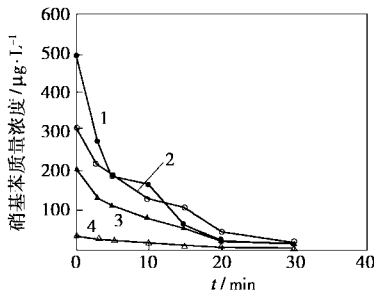
催化剂质量/g	0	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0
$k/\text{s}^{-1}$	0.0135	0.0141	0.0172	0.0305	0.056	0.065
$R^2$	0.9854	0.8344	0.904	0.9218	0.9696	0.9691

### 2.3 硝基苯初始浓度对 MnO<sub>x</sub>/GAC 催化降解效能影响

实验中分别比较硝基苯初始质量浓度为 33、207、316、497 μg/L 时 MnO<sub>x</sub>/GAC 催化臭氧氧化的降解效率(见图 5)。表 3 中为不同起始硝基苯浓度时一级反应速率常数及线性回归系数。可见硝基苯初始浓度越高,硝基苯降解速率越快。将反应速率常数 *k* 对应硝基苯初始浓度作图(图略),发现催化反应中硝基苯初始浓度与反应速率常数有良好的线性相关性。

表 3 不同硝基苯初始浓度催化反应速率常数

硝基苯初始质量浓度/μg·L <sup>-1</sup>	33	207	315	3497
<i>k</i> /s <sup>-1</sup>	0.0661	0.0793	0.1008	0.1182
<i>R</i> <sup>2</sup>	0.9702	0.9651	0.9736	0.9401



硝基苯初始质量浓度/μg·L<sup>-1</sup>:1—497;2—316;3—207;4—33  
臭氧产量 0.235 mg/min, 催化剂用量 5 g, pH 值 5.99, 温度 21.2℃

图 5 MnO<sub>x</sub>/GAC 催化臭氧氧化的降解效率

### 2.4 不同水质本底对硝基苯降解效能影响

前面的实验均是以蒸馏水为环境,为考察在实际水体水质条件下 MnO<sub>x</sub>/GAC 的催化效能,实验中对比了在蒸馏水、自来水、松花江水中 MnO<sub>x</sub>/GAC 催化臭氧氧化的降解效率。3 种水样的水质参数见表 4,实验结果见图 6。可见在反应开始的 2 min 内,硝基苯降解速度很快,并且在 3 种水质中,硝基苯的降解速度几乎相同。这可以用臭氧在水中分解的两段理论<sup>[8]</sup>来解释,即通常加入天然水体中的臭氧,其消耗通常分为 2 个步骤:第一步快速消耗,也称为 ID 阶段(instantaneous ozone demand)和其后的缓慢分解。天然有机物(NOM)与加入的 O<sub>3</sub> 可能有如式(1)至式(4)的反应。

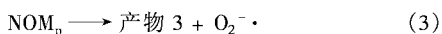
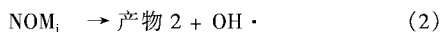
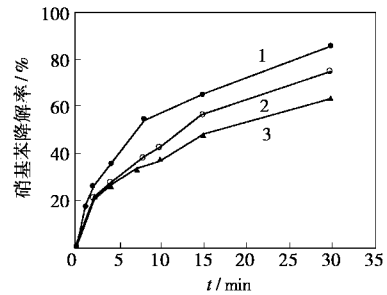


表 4 不同水体的水质参数

	溶态有机物质量 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	碱度/ mg·L <sup>-1</sup>	硬度(CaCO <sub>3</sub> )/ mg·L <sup>-1</sup>	pH 值
蒸馏水	—	—	—	5.98
自来水	1.2	78	68	7.12
松花江水	4.8	105	7.50	



1—蒸馏水;2—自来水;3—江水

臭氧产量 0.24 mg/min, 催化剂用量 5 g, pH 值 5.99, 温度 20.7℃

图 6 不同水质本底对 MnO<sub>x</sub>/GAC 催化  
臭氧氧化硝基苯效能影响

NOM<sub>d</sub> 是水中可以与臭氧直接反应的天然有机物, NOM<sub>i</sub>、NOM<sub>p</sub> 和 NOM<sub>s</sub> 分别是在臭氧分解的产生 OH· 的链反应中作引发剂、促进剂和终止剂的天然有机物。根据 Park 等人的实验结果<sup>[9]</sup>, 不管 O<sub>3</sub> 的投量如何, 都有大约一半的投量在 ID 阶段被消耗掉, 不是通过反应(1), 而是主要通过反应(2)和(3), 所以通过这两步反应产生的 OH· 可能是硝基苯 2 min 内有很快降解效果的主要原因。

图 6 还可以看出, 在反应后期, 自来水中或地表水中硝基苯的降解速率比蒸馏水中有所降低。在江水中硝基苯的催化降解率由在蒸馏水中的 85% 下降到 63%。在天然水体中, NOM 含量较高, 溶态有机物(DOC)质量浓度达到 4.8 mg/L; 水中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 含量也较高。原水水质条件的综合作用可能造成催化氧化效率降低, 水中无机离子和天然有机物对 MnO<sub>x</sub>/GAC 催化氧化过程的影响还有待系统研究。

### 3 结语

硝基苯是臭氧难氧化有机污染物, 通过半动态实验对 MnO<sub>x</sub>/GAC 催化臭氧氧化硝基苯的降解效能与动力学规律进行初步研究。

MnO<sub>x</sub>/GAC 催化臭氧氧化过程对硝基苯具有较

(下转第 37 页)

选择性达到 99%,其中碳数分布在 10 以下的产物含量达到 88%以上。另外随着 *n*-Bu 含量的增加,产物分布向高碳数的方向移动。这是因为当(3)/MMAO-*n*-Bu 催化剂催化乙烯齐聚时,可能形成了活性中间物种  $\text{LFeMe}^+ [12-13]$  和  $\text{LFe}(n\text{-Bu})^+$  (如图 1)。

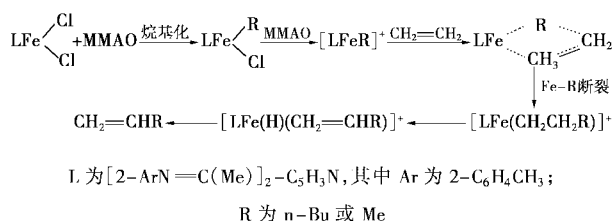


图 1 MMAO 助催化乙烯齐聚的反应历程

$\text{LFe}(n\text{-Bu})^+$  的形成将使产物分布向高碳数的方向移动。另外,与  $\text{LFeMe}^+$  相比, $\text{LFe}(n\text{-Bu})^+$  的形成使活性中心金属铁原子的电子云密度有所升高,导致铁诱导的  $\beta$ -氢转移反应受到阻碍,也有利于高碳数  $\alpha$ -烯烃的形成。

### 3 结语

适宜组成的 MMAO-Bu 可表现出比 MAO 更高的助催化活性,在 MMAO-Bu 的助催化作用下,当  $n(i\text{-Bu}):n(\text{Me})$  达到 0.85 时, $[\text{H}_2\text{Si}(\text{Me})\text{O-Cp}]_2\text{ZrCl}_2$  仍具有良好的催化活性;随着 MMAO-Bu 中丁基含量的升高,相同结构茂金属配合物所形成的聚乙烯具有较宽的分子量分布。当 MMAO-Bu 和后过渡金属配合物用于催化乙烯齐聚时,随着 MMAO-Bu 中丁基含量的增加,产物分布向高碳数的方向移动。

### 参考文献

[1] Mhoff D W, Simeral L S, Sangokoya S A, *et al.* [J]. *Organometallics*,

(上接第 34 页)

高的催化活性。催化臭氧氧化过程对有机物的 TOC 降解能力显著优于单独臭氧氧化(TOC 降解率分别为 32% 和 5%);但是通过理论计算,催化臭氧氧化过程中,降解的硝基苯并没有被完全矿化, $\text{MnO}_x/\text{GAC}$  催化剂的存在提高了臭氧的利用率,而且  $\text{MnO}_x/\text{GAC}$  催化臭氧氧化过程存在着催化剂最佳投量。硝基苯初始浓度与反应速率常数有良好的线性相关性,水质本底对  $\text{MnO}_x/\text{GAC}$  催化臭氧氧化效率也有一定影响。

### 参考文献

[1] 徐晓白,戴树柱,黄玉璐.典型化学污染物在环境中的变化及生

1998, 17(10):1941-1945

- [2] Zakharov V A, Zakharov I I, Panchenko V N. Structures of MAO: Experimental Data and Molecular Models According to DFT Quantum Chemical Simulations [A]. in: Blom R, Follestad A, Rytter E, *et al.* *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization* [C]. Berlin: Springer, 2001. 63-71.
- [3] Tovarishchestvo S Ogranichenno. Method for Production of Polyalkyl Alumoxanes [P]. RU 2109765, 1998-04-27.
- [4] Sumitomo Chemical Company, Limited (Osaka, JP). Modified Aluminum oxy Compound, Polymerization Catalyst and Process for Producing Olefin Polymer and Alkenyl Aromatic Hydrocarbon Polymer [P]. US 6664208, 2003-12-16.
- [5] Haruhiko I, Takashi M, Keiji O, *et al.* [J]. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202:1806-1811.
- [6] Small B L, Brookhart M. [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(28):7143-7144.
- [7] Borealis As. Heteroatom substituted metallocene compounds for olefin polymerization catalyst systems and methods for preparing them [P]. WO 9728170, 1997-08-07.
- [8] Borealis As. Substituted metallocene compounds for olefin polymerization catalyst systems, their intermediates and methods for preparing them [P]. WO 9846616, 1998-10-22.
- [9] Albemarle Corporation (Richmond, VA). Aluminoxane process and product [P]. US 5902891, 1999-05-11.
- [10] Reddy S S, Radhakrishnan K, Sivaram S. [J]. *Polymer Bulletin*, 1996, 36:165-171.
- [11] Zurek E, Woo T K, Firman T K, *et al.* Modeling Methylaluminoxane (MAO) [A]. in: Blom R, Follestad A, Rytter E, *et al.* *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization* [C]. Berlin: Springer, 2001. 109-123.
- [12] Incoronata T, Maria C S, Paolo I, *et al.* Metallocenes/methylalumoxanes:  $A^{13}\text{C}$  NMR study of the reaction equilibria and polymerization [A]. in: Sinn H, Kaminsky W. *Hamburger Makromolekulares Kolloquium 1994, Alumoxanes Especially MAO* [C]. Oxford: Hüthig & Wepf, 1995. 101-108
- [13] 黄葆同,陈伟.茂金属催化剂及其烯烃聚合物[M].北京:化学工业出版社,2000.68. ■
- 态效应[M].北京:科学出版社,1998.233.
- [2] Hoigné J, Bader H. [J]. *Water Research*, 1983, 17:173-185.
- [3] Mullet M, Fievet P, Szymczyk A, *et al.* [J]. *Desalination*, 1999, 121: 41-48.
- [4] 孙加飞,马军,隋军. [J]. *理化检验*, 1993, 29(5):275-276.
- [5] 美国公共卫生协会.水和废水标准检验法[M].宋任元,张亚杰,王惟一,等译.第15版.北京:中国建筑工业出版社,1985.368-370.
- [6] 王业耀,王占生. [J]. *中国给水排水*, 2003, 19(4):95-97.
- [7] Staehelin J, Hoigné J. [J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16(10):676-681.
- [8] Hoigné J, Bader H. [J]. *Ozone Science and Engineering*, 1994, 16(2): 113-120.
- [9] Park H S, Hwang T M, Kang J W, *et al.* [J]. *Water Research*, 2001, 35 (11):2607-2614. ■