

纳米 TiO_2 催化臭氧化对松花江水中氨氮的影响

王胜军, 马军*, 杨忆新, 张静, 秦庆东, 梁涛

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 研究了以负载于陶粒、硅胶、沸石表面的纳米 TiO_2 作为催化剂时, 催化臭氧化松花江水过程中氨氮浓度的变化. 结果表明, 在单独臭氧化过程中, 氨氮浓度先升高后下降, 反应 30 min 后的氨氮浓度与初始浓度相近. 在以 TiO_2 /陶粒、 TiO_2 /硅胶为催化剂的催化臭氧化过程中, 氨氮浓度也是先升高后下降, 但反应过程中氨氮的平均浓度要高于单独臭氧化过程. 以 TiO_2 /沸石为催化剂时, 催化臭氧化过程中氨氮浓度先下降, 然后略有升高, 继而又下降, 30 min 时对氨氮的去除率接近 80%. 单独臭氧化和催化臭氧化过程中, 增大臭氧投量, 氨氮浓度最大值出现的时间提前, 并且反应过程中氨氮浓度平均值降低. 增大催化剂 TiO_2 /陶粒、 TiO_2 /硅胶的投量, 催化臭氧化过程中氨氮浓度平均值升高. 增大 TiO_2 /沸石投量, 有利于氨氮的去除, 但投量增大到 50g 以上时, 对氨氮的去除效果影响很小. 温度从 10℃ 升高到 30℃, 对 TiO_2 /陶粒、 TiO_2 /硅胶催化臭氧化过程中氨氮浓度的变化影响不大. 而以 TiO_2 /沸石为催化剂时, 温度升高有利于催化臭氧化过程中氨氮的去除.

关键词: 催化臭氧化; 臭氧; 二氧化钛; 氨氮

中图分类号: X52; X506 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2520-06

Influence of Nanosized TiO_2 Catalyzed Ozonation on the Ammonia Concentration in Songhua River Water

WANG Sheng-jun, MA Jun, YANG Yi-xin, ZHANG Jing, QIN Qing-dong, LIANG Tao

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

Abstract: Changes of the ammonia concentration in Songhua River water treatment using catalyzed ozonation were investigated. Nanosized TiO_2 loaded on haydite, silica-gel and zeolite was prepared as the catalyst. The ammonia concentration increased in the first stage, then decreased. After 30 min reaction, the ultimate concentration was close to the initial concentration in ozonation. In catalyzed ozonation which used TiO_2 /haydite or TiO_2 /silica-gel as the catalyst, the ammonia concentration also increased primarily and then decreased, but the average concentration was higher than that in ozonation alone. In catalyzed ozonation which used TiO_2 /zeolite as the catalyst, the ammonia concentration decreased primarily, then increased to a peak value, and decreased again. The removal efficiency was close to 80% after 30 min reaction. Effect of ozone dosage, catalyst dosage and temperature were investigated respectively. Increasing the ozone dosage, the maximum of the ammonia concentration appeared ahead and the average concentration of ammonia decreased either in ozonation or in catalyzed ozonation. Increasing the dosage of TiO_2 /haydite or TiO_2 /silica-gel, the average concentration of ammonia increased. The removal efficiency of ammonia benefited from the increase of TiO_2 /zeolite dosage, but it was affected little when TiO_2 /zeolite dosage was above 50 g. When the temperature increased from 10℃ to 30℃, the changes of ammonia concentration were not affected in catalyzed ozonation using TiO_2 /haydite or TiO_2 /silica-gel as the catalyst. While the increase of temperature yielded an increase of ammonia removal efficiency when using TiO_2 /zeolite as the catalyst.

Key words: catalyzed ozonation; ozone; titanium dioxide; ammonia

近年来,随着大量工农业废水的排放,水源水中的含氮有机物及氨氮浓度不断升高.一些含氮有机物,如氨基酸等,在氯化及臭氧化过程中,会生成具有潜在危害的副产物,从而对饮用水的安全构成威胁.在臭氧化过程中,含氮有机物会生成氨氮.很多国家对饮用水中的氨氮浓度都有严格限定,根据我国 2002 年建设部 I 类水质标准,饮用水中氨氮的允许浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在欧共体的水质标准中,氨氮浓度的指导值为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,最大允许值是 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

催化臭氧化是利用臭氧在催化剂作用下产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)来氧化有机物的一种高级氧化工

艺.由于 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位高达 2.80 eV ,对有机物的氧化不具有选择性,对于去除一些高稳定性的难降解有机污染物,催化臭氧化具有明显的优势,因而被认为是很有前景的饮用水深度处理工艺.目前,对催化臭氧化的研究主要集中于去除有机污染物(包括含氮有机物)的效能方面,而对实际水体处理过程中氨氮浓度变化的研究较少.本实验中,选择陶粒、硅胶、沸石作为载体,采用溶胶-凝胶法制备了负

收稿日期: 2006-11-19; 修订日期: 2007-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378028)

作者简介: 王胜军(1980~),男,博士研究生,主要研究方向为给水深度处理技术, E-mail: wangsj80@126.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

载型纳米 TiO₂ 催化剂,对催化臭氧化松花江水过程中氨氮浓度的变化规律进行了考察.

1 材料与方法

1.1 实验材料

纳米 TiO₂ 的制备方法有溶胶-凝胶法、均匀沉淀法、固相法、水热合成法、微乳液法等^[1],其中溶胶-凝胶法最适合用于实验室规模.本实验采用溶胶-凝胶法制备所需催化剂^[2],选择陶粒(粒径为 3~5 mm)、硅胶(粒径为 1~2 mm)、沸石(20~40 目)3 种材料作为载体,使用前先用蒸馏水洗净并烘干.实验中所用试剂均为分析纯.

取一定量的无水乙醇(哈尔滨化学试剂公司),在磁力搅拌器的强烈搅拌下,逐滴加入钛酸四丁酯(天津第一试剂公司),充分混合 1 h,醇盐经过水解

与缩聚反应转变为溶胶,然后加入少量浓盐酸作为水解抑制剂,继续搅拌 30 min.无水乙醇:钛酸四丁酯:浓盐酸的体积比为 48:12:1.溶胶制备好并加入水解抑制剂后,将载体放入,使载体完全浸没,然后用超声振荡 1 h,使溶胶充分浸入载体.将浸渍之后的载体放入马福炉中,采用程序升温,达到指定温度后保温 2 h,待自然冷却后,将催化剂取出,用蒸馏水洗净并烘干,即制得负载型纳米 TiO₂ 催化剂,分别记为 TiO₂/陶粒、TiO₂/硅胶、TiO₂/沸石.

实验水样取自松花江,由于江水中含有大量杂质,故采用絮凝沉淀的方法对江水进行预处理,方法如下:取江水 50 L,以 50 mg·L⁻¹的量加入硫酸铝,先经 1 min 的强烈搅拌使絮凝剂充分混合,再慢速搅拌 10 min,然后静置 1 h,取上清液作为处理水样.实验期间,预处理后的水质参数如表 1 所示.

表 1 原水预处理后的水质参数
Table 1 Parameters of raw water after pretreatment

TOC/mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	浊度/NTU	NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	温度/℃	pH
3.0~11.5	0.03~0.13	2~10	0.8~3.3	0.01~0.13	0.7~2.7	2.9~4.9	14~20	7.3~8.0

1.2 实验方法

整个反应系统装置图如图 1 所示.

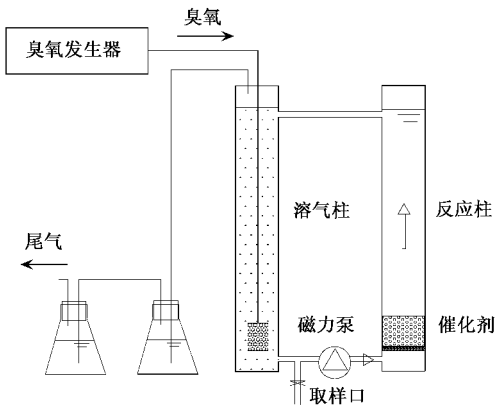


图 1 实验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

实验全部使用玻璃器皿,反应器总容积为 4 L.每次实验前,用蒸馏水洗净.将参与反应的水样置于 2 个玻璃反应管中,在磁力泵的作用下循环流动.其中 1 个玻璃管的底部安有玻璃砂芯,用来承托催化剂,称为反应柱.另 1 个玻璃管称为溶气柱,臭氧通过底部的砂芯曝气,水样流向与气体流向相反.剩余臭氧用碘化钾溶液吸收.为保证试验过程中温度的恒定,在反应器玻璃管外面用胶皮管缠绕,通过水浴

循环来控制反应器内水样的温度.臭氧气体由臭氧发生器(哈尔滨久久公司,DHX-SS-1G)产生,制取臭氧的原料气为氧气,流量为 1 L·min⁻¹.臭氧产量可调,1、2、3 档时,臭氧产量分别为 19.8、41.0、62.1 mg·min⁻¹.实验过程中,除考察臭氧投量影响时使用 2、3 档外,其余实验均使用 1 档.考察催化剂投量影响时,催化剂投量分别为 10、50、100 g,其余实验均为 100 g.考察温度的影响时,选择的温度为 10、20、30℃,其余实验均在 20℃条件下进行.

1.3 分析方法

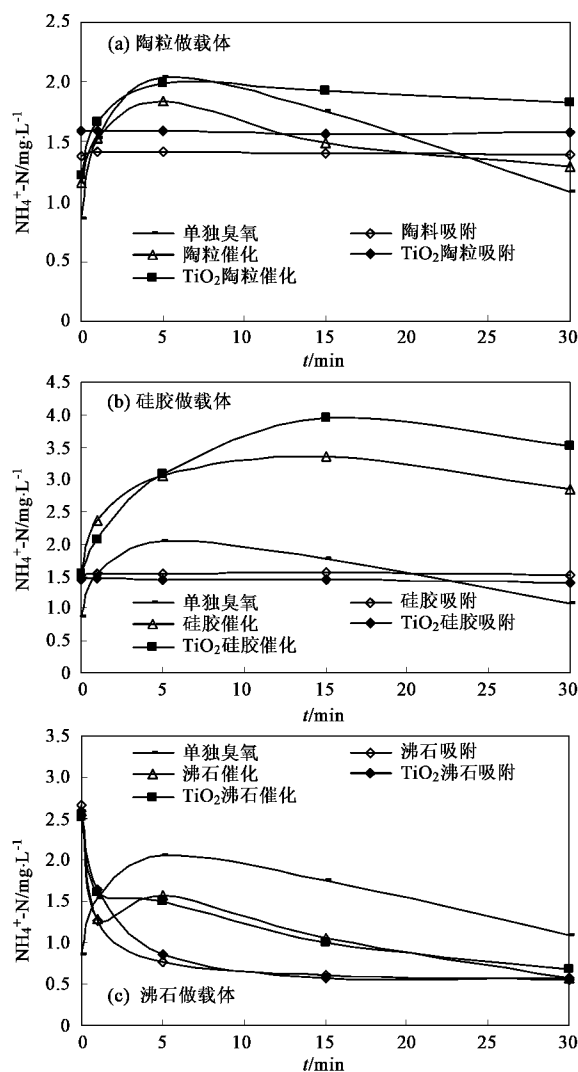
氨氮的测定采用纳氏试剂分光光度法;气相臭氧浓度的测定采用碘量法;液相臭氧浓度的测定采用靛蓝法^[3].

2 结果与讨论

2.1 各工艺过程中氨氮浓度的变化

图 2 表明了吸附、臭氧化、催化臭氧化过程对氨氮浓度的影响.可以看出,当以陶粒和硅胶作为催化剂载体时,不管是否负载 TiO₂,催化剂本身的吸附都不能去除氨氮.而沸石则与另 2 种载体不同,不管是否负载 TiO₂,它都能非常有效地去除氨氮,其去除率接近 80%.

天然沸石是呈骨架状结构的多孔性铝硅酸盐晶



条件: O_3 为 $19.8 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$; 催化剂为 100 g ; 温度为 20°C

图2 各工艺过程中氨氮浓度的变化

Fig.2 Change of ammonia concentration in different processes

体,其基本的结构单元是 SiO_4 和 AlO_4 四面体, AlO_4 带有 1 个负电荷,那么必然要有 1 个平衡电荷的阳离子,因此沸石中存在很多骨架外阳离子,这些阳离子可与环境中 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Pb^{2+} 等阳离子发生交换而不改变沸石的晶体结构,这就是沸石具有离子交换能力的原因.同时,骨架结构也搭建了 1 个充满空隙与相互连通的孔道结构,使沸石具有很大的比表面积,因而具有优良的吸附性能^[4].可见,沸石对氨氮具有很强的离子交换与选择性吸附能力,因而能有效地去除氨氮.

单独臭氧化过程中,氨氮浓度先升高,后降低.松花江水中含有一些含氮有机物,如氨基酸、腐殖质等,在氧化过程中,一部分含氮有机物会转化为氨

氮^[5-8],这是初始阶段氨氮浓度升高的主要原因.随着反应的继续进行,氨氮浓度又出现了下降.一些研究者^[9,10]通过实验考察了臭氧氧化对氨氮的去除,认为在处理过程中,氨氮能转化为硝酸盐氮,但是反应很慢,臭氧与氨分子的反应速率常数为 $20 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,而与铵离子的反应速率常数仅为 $1 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[11].同时,臭氧氧化氨氮的反应也受到水中溴化物与氨氮的比例、pH 值的影响.当存在溴化物时,氨氮能转化为氮气^[12-14],同时硝酸盐是主要的含氮副产物.作者的实验表明当 Br/N 比大于 0.4, pH 值为 6 时除氨效果最好.而在本实验中,考虑到天然水体中溴化物的浓度很低,一般不超过 $30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,并且氨氮与溴化物反应生成氮气的速度很慢,受诸多因素的影响,因而认为这一反应不是氨氮浓度降低的原因.而认为实验过程中臭氧投量较大,大大超过溶液中有机的量,此时过量的臭氧与氨氮反应,生成硝酸盐氮,从而氨氮浓度出现下降,反应 30 min 后溶液中的氨氮浓度与初始浓度相近.但是,实际水体成分复杂,一定浓度的腐殖质、金属离子等物质,都能充当臭氧氧化过程中 $\cdot\text{OH}$ 引发剂的作用,因而实际过程要复杂得多,还需要深入研究.

在 TiO_2 /陶粒、 TiO_2 /硅胶催化臭氧化过程中,氨氮浓度也是先升高后降低.相对于载体本身的催化及单独臭氧化, TiO_2 催化臭氧化反应后期的氨氮浓度要更高一些,30 min 时,相比载体本身催化过程要高 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. TiO_2 催化臭氧化过程中,一方面存在臭氧与有机物的反应,另一方面存在 $\cdot\text{OH}$ 与有机物的反应,而臭氧和 $\cdot\text{OH}$ 对某些含氮有机物的氧化路径不同,在对丝氨酸、氨基乙酸等含氮有机物进行氧化时^[7,8],发现在单独臭氧化过程中得到的副产物是亚硝酸盐和硝酸盐,而在 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用下,氨基乙酸降解后形成的无机含氮物种只有铵离子.在本实验反应的后期,与不负载 TiO_2 的臭氧化过程相比较, TiO_2 /陶粒、 TiO_2 /硅胶催化臭氧化过程中氨氮浓度要高一些,这是由于臭氧氧化氨氮的同时, $\cdot\text{OH}$ 与某些含氮有机物反应生成氨氮,因而氨氮浓度较高. $\cdot\text{OH}$ 也可以与氨氮反应,其速率常数为 $(1.7 \sim 8.7) \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[15],小于 $\cdot\text{OH}$ 与一般有机物的反应速率常数 $[10^8 \sim 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$ ^[16].本实验中,反应 30 min 后,溶液中的氨氮并没有完全被氧化,这是由于生成的 $\cdot\text{OH}$ 较少,不足以将有机物氧化后再继续完全氧化氨氮,但不能排除 $\cdot\text{OH}$ 氧化部分氨氮的反应.

在 TiO₂/沸石催化臭氧化过程中, 既存在含氮有机物被氧化为氨氮使氨氮浓度增大的过程, 也存在沸石吸附使氨氮浓度减小的过程, 以及氨氮被氧化为硝酸盐氮的过程. 反应初始阶段, 沸石对氨氮的吸附速率较快, 占有绝对优势, 因而氨氮浓度急剧下降. 随着反应的进行, 沸石吸附速率减慢, 而含氮有机物氧化为氨氮的速率相对较快, 此时氨氮浓度略有升高. 反应后期, 沸石吸附氨氮和氨氮的氧化过程同时发生, 两者共同作用, 使得氨氮浓度降低.

2.2 臭氧投量的影响

图 3、4 反映了单独臭氧化及催化臭氧化过程中臭氧投量对氨氮浓度的影响. 由图 3 可以看出, 单独臭氧化过程中, 随着臭氧投量的增大, 氨氮浓度最大值出现的时间提前, 从 19.8 mg·min⁻¹ 时的 5 min 提前为 62.1 mg·min⁻¹ 时的 2 min, 并且反应过程中氨氮浓度的平均值降低. 这是由于臭氧投量增大, 液相臭氧浓度相应升高, 从而加快了某些含氮有机物的氧化过程, 使氨氮浓度最大值提前. 同时液相臭氧浓度增大, 也使氨氮的氧化过程加快, 从而降低了溶液中的氨氮浓度. 催化臭氧化过程中, 氨氮浓度的变化表现出相同的规律, 但由于其中包含·OH 的氧化过程, 增大臭氧投量也使生成的·OH 的量增多, 更多的含氮有机物转化为氨氮, 因而氨氮浓度的变化幅度与单独臭氧化过程有所不同, 在 TiO₂/陶粒、TiO₂/硅胶催化臭氧化过程中, 氨氮浓度的平均值相对更高一些, 并且反应后期氨氮浓度的变化也更和缓, 这也说明虽然臭氧投量增大, 但生成·OH 的量还是不足以继续将新生成的氨氮氧化.

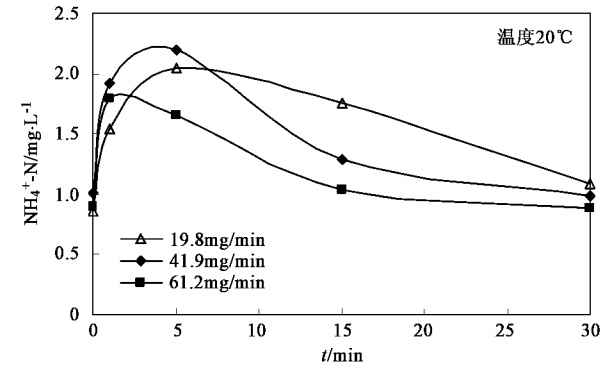
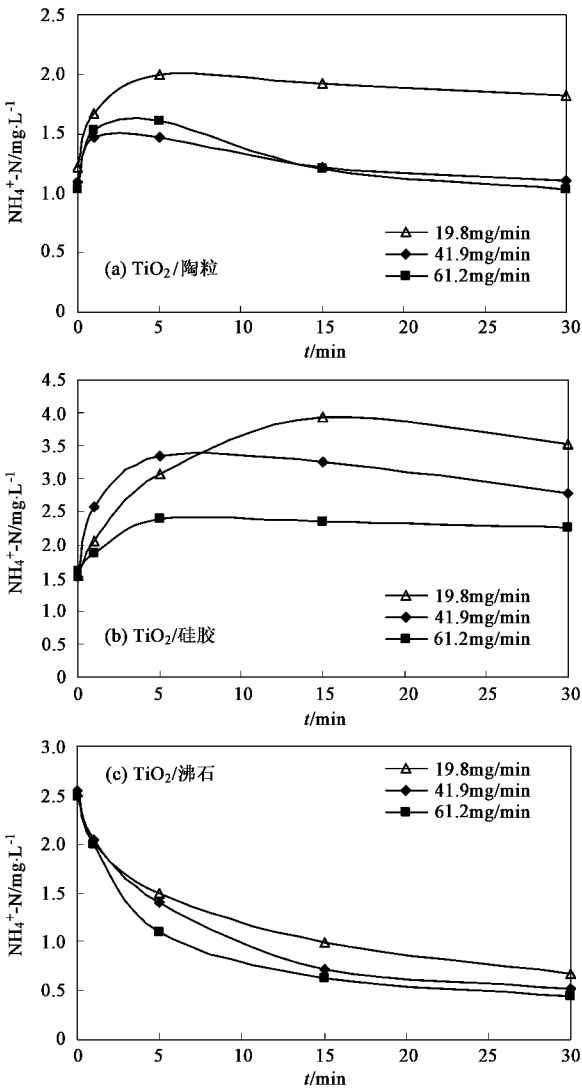


图 3 单独臭氧化过程中臭氧投量对氨氮浓度的影响
Fig.3 Effect of ozone dosage on ammonia concentration in ozonation

2.3 催化剂投量的影响

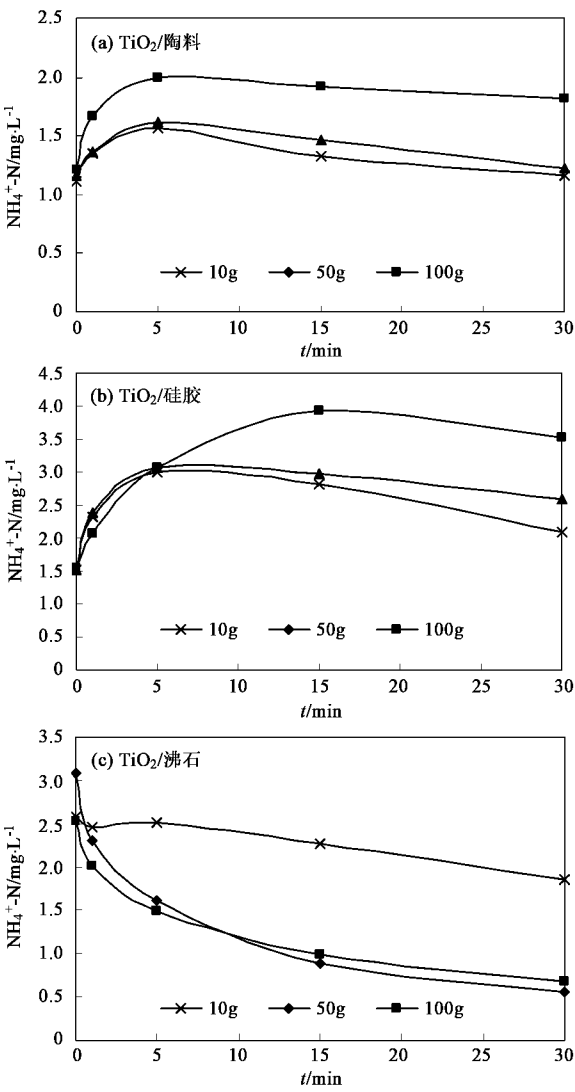
图 5 反映了催化臭氧化过程中催化剂用量对氨氮变化的影响. 在 TiO₂/陶粒、TiO₂/硅胶催化臭氧化



条件: 催化剂为 100 g; 温度为 20°C
图 4 催化臭氧化过程中臭氧投量对氨氮浓度的影响
Fig.4 Effect of ozone dosage on ammonia concentration
in catalyzed ozonation

过程中, 随着催化剂投量的加大, 溶液中氨氮浓度的平均值有升高的趋势. 催化剂投量增多, 意味着提供了更大的反应界面, 使溶液中生成的·OH 增多, 含氮有机物更容易转化为氨氮, 从而增大了氨氮浓度. 而以 TiO₂/沸石为催化剂时, 沸石对氨氮的吸附与离子交换起到很大作用, 从图 5(c) 可以看出, 在投量为 10 g 时, 吸附作用并不能抵消·OH 氧化有机氮生成氨氮的作用, 因而氨氮浓度有一个略微升高的过程. 催化剂投量为 50 g 和 100 g 时, 氨氮浓度的变化基本一致, 说明在此条件下, 对于氨氮的吸附, 50 g 催化剂已经足够.

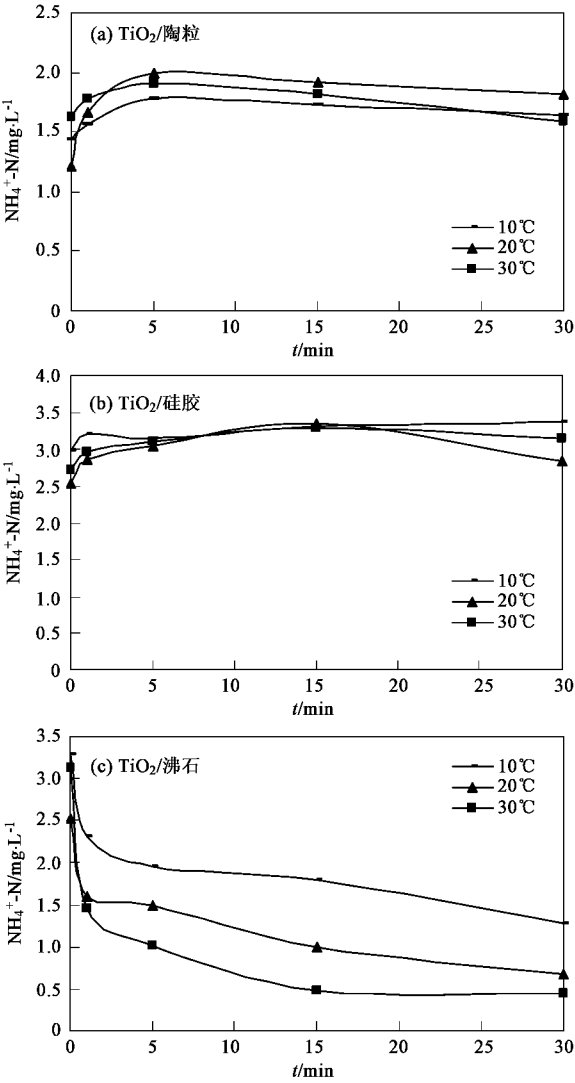
2.4 温度的影响



条件: O_3 为 $19.8 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$; 温度为 20°C
图 5 催化臭氧化过程中催化剂投量对氨氮浓度的影响
Fig.5 Effect of catalyst dosage on ammonia concentration
in catalyzed ozonation

图 6 表明,当以 $\text{TiO}_2/\text{陶粒}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{硅胶}$ 为催化剂时,温度对氨氮浓度的影响不大.而以 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 为催化剂时,随着温度的升高,氨氮浓度降低的速率加快,并且最终溶液中氨氮的浓度也偏低.张曦等^[17]考察了氨氮浓度、温度对沸石吸附能力的影响,认为沸石的吸附特性符合弗兰得利希吸附规律,并随着温度的升高,其吸附量增大,但在温度变化为 10°C 的范围内,沸石吸附量增大的不是很多.氨氮在沸石上的吸附机理以化学吸附作用与离子交换作用为主.当温度升高时,不仅使得氨氮克服沸石表面界膜阻力的能力增加,而且促使沸石表面吸附的氨氮沿沸石微孔向沸石内部迁移,因而沸石吸附量也增大.

本实验中温度对氨氮浓度的影响较大,这可能一方面是由于温度升高导致沸石吸附量增大,另一方面,由于沸石的吸附作用导致氨氮浓度在催化剂表面的升高,因而增大了臭氧以及 $\cdot\text{OH}$ 与氨氮的反应速率,提高了对氨氮的去除作用,同时使沸石获得部分再生,增大了沸石吸附量.



条件: O_3 为 $19.8 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$; 催化剂为 100 g
图 6 催化臭氧化过程中温度对氨氮浓度的影响
Fig.6 Effect of temperature on ammonia concentration
in catalyzed ozonation

3 结论

(1) 单独臭氧化松花江水过程中,部分含氮有机物在反应初期被氧化为氨氮,造成氨氮浓度的升高.由于实验过程中臭氧投量较大,氨氮能够继续被臭氧氧化,因而反应后期,氨氮浓度有所下降.但由于实际水体成分复杂,具体反应过程仍需深入研究.

(2) 当以陶粒和硅胶为催化剂载体时, 不管是否负载 TiO_2 , 催化剂本身的吸附并不能去除氨氮. 当以沸石为催化剂载体时, 负载 TiO_2 前后都能有效去除氨氮, 这是由于沸石对氨氮具有较强的选择性吸附和离子交换能力.

(3) 以 TiO_2 陶粒、 TiO_2 /硅胶为催化剂时, 催化臭氧化过程中, 氨氮的平均浓度要高于单独臭氧化过程, 这是由于一些含氮有机物与臭氧及 $\cdot\text{OH}$ 反应的机理不同, 与臭氧直接反应主要形成硝酸盐氮, 而与 $\cdot\text{OH}$ 反应主要形成氨氮. 当以 TiO_2 /沸石为催化剂时, 催化剂本身对氨氮的吸附与离子交换能力与催化臭氧化过程共同作用, 使氨氮浓度先下降, 后升高, 继而下降.

(4) 臭氧投量的增大, 使反应过程中氨氮浓度平均值下降, 最大值出现时间提前; 增大催化剂 TiO_2 /陶粒、 TiO_2 /硅胶的投量, 催化臭氧化过程中氨氮浓度平均值升高, 这是由于产生了更多的 $\cdot\text{OH}$, 一些含氮有机物更容易转化为氨氮. 以这 2 种物质作催化剂时, 温度对催化臭氧化过程影响很小; 以 TiO_2 /沸石为催化剂时, 增大催化剂投量, 氨氮浓度平均值下降, 这是由于催化剂具有吸附与离子交换能力. 温度会影响到 TiO_2 /沸石的吸附与离子交换过程, 并继而催化臭氧化过程产生影响. 温度升高, 有利于 TiO_2 /沸石催化臭氧化过程中氨氮的去除.

参考文献:

[1] 李晓娥, 祖庸. 纳米二氧化钛的制备[J]. 现代化工, 1999, 19(11): 42~44.

[2] 杨忆新, 马军, 张静, 等. 硅胶负载纳米 TiO_2 催化臭氧化降解水中微量硝基苯的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1258~1264.

[3] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the Indigo Method[J]. Wat Res, 1981, 15(4): 449~456.

[4] 路佳, 徐芳, 蔡伟民. 天然沸石在环境治理中应用的研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004, 43(5): 41~44.

[5] Duguet J P, Jaulin L, Aurelle Y, *et al.* Experimental study of ozone action on glycine[J]. Ozone Sci Eng, 1980, 2(1): 105~122.

[6] Duguet J P, Brodard E, Dussert B, *et al.* Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide[J]. Ozone Sci Eng, 1985, 7(2): 241~258.

[7] Le Lacheur R M, Glaze W H. Reaction of ozone and hydroxyl radicals with serine[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(4): 1072~1080.

[8] Berger P, Karpel Vel Leitner N, Doré M, *et al.* Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine[J]. Wat Res, 1999, 33(2): 433~441.

[9] Tanaka J, Matsumura M. Application of ozone treatment for ammonia removal in spent brine[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(4): 835~845.

[10] Lin S H, Wu C L. Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange[J]. Wat Res, 1996, 30(8): 1851~1857.

[11] Hoigné J, Bader H, Haag W R, *et al.* Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III: Inorganic compounds and radicals[J]. Wat Res, 1985, 19(8): 993~1004.

[12] Yang M, Uesugi K, Myoga H. Study on environmental factors affecting ammonia removal by ozone under the existence of bromide[J]. J Jpn Soc Water Environ, 1997, 20(7): 468~472.

[13] Yang M, Uesugi K, Myoga H. Study on by-product of ozonation during ammonia removal under the existence of bromide-Factors affecting formation and removal of the by-products[J]. Ozone Sci Eng, 2000, 22(1): 23~29.

[14] Yang M, Uesugi K, Myoga H. Ammonia removal in bubble column by ozonation in the presence of bromide[J]. Wat Res, 1999, 33(8): 1911~1917.

[15] Hoigné J, Bader H. Ozonation of water: kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals[J]. Environ Sci Technol, 1978, 12(1): 79~84.

[16] Haag W R, David Yao C C. Rate constants for reactions of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(5): 1005~1013.

[17] 张曦, 吴为中, 温东辉, 等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 166~171.