

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.06.014

污泥基活性炭表面官能团对其催化臭氧氧化活性的影响*

李 璐 封 莉 张立秋**

(北京林业大学环境科学与工程学院, 北京, 100083)

摘 要 对比考察了污泥基活性炭(SCAC)与3种商品活性炭表面官能团的种类、含量及其催化臭氧氧化去除对氯苯甲酸(*p*-CBA)效能的差异.同时采用(NH₄)₂S₂O₈和NaOH分别对SCAC表面进行酸、碱改性处理,探讨SCAC表面官能团对其催化臭氧氧化活性的影响.结果表明,SCAC表面酸性和碱性官能团含量均高于3种商品活性炭;SCAC和商品炭的加入对臭氧氧化去除*p*-CBA的效果均起到了促进作用,其中SCAC催化臭氧氧化效果最为明显.反应1.0 min时,*p*-CBA的去除率由单独臭氧氧化时的26.1%提高到60.2%.经(NH₄)₂S₂O₈和NaOH处理后,两种改性SCAC对*p*-CBA的催化氧化去除效果差异明显,NaOH改性后的SCAC表面碱性官能团丰富,其催化臭氧氧化去除*p*-CBA的效果得到加强,而经过(NH₄)₂S₂O₈改性的SCAC催化效果则有所下降.活性炭催化臭氧氧化反应 R_{et} 值($[\cdot OH] / [O_3]$)计算结果进一步证明,SCAC表面的碱性官能团是其催化臭氧反应的主要活性位点,可以促进臭氧分子向 $\cdot OH$ 的转化.

关键词 污泥基活性炭, 催化臭氧氧化, 表面官能团, 催化活性.

Influences of surface functional groups of sludge-corncob
activated carbon on catalytic ozonation activity

LI Lu FENG Li ZHANG Liqiu**

(Environmental Science and Engineering Department of Beijing Forestry University, Beijing, 100083, China)

Abstract: This study investigated the differences of functional groups and contents among sludge-corncob activated carbon (SCAC) and three commercial activated carbons, and the removal efficiencies of *p*-chlorobenzoic (*p*-CBA) by catalytic ozonation with these activated carbons. Moreover, SCAC was modified with (NH₄)₂S₂O₈ and NaOH, to explore the influence of surface functional groups of SCAC on catalytic ozonation activity. The results showed that the amounts of acid and basic functional groups on SCAC were higher than those of the three commercial activated carbons. Results of catalytic ozonation indicated the presence of activated carbons accelerated the removal of *p*-CBA, and the greatest removal rate was obtained in the presence of SCAC. The removal rate of *p*-CBA by SCAC/O₃ reached 60.2% after 1 min, while the rate was only 26.1% under sole ozonation condition. SCAC after modification with (NH₄)₂S₂O₈ and NaOH had an obvious influence on the removal of *p*-CBA. The basic functional groups on SCAC became abundant after modification with NaOH, and the removal efficiency of *p*-CBA remarkably increased. But the removal efficiency of *p*-CBA by SCAC with (NH₄)₂S₂O₈ treatment decreased by comparison with SCAC. From the R_{et} value ($[\cdot OH] / [O_3]$), it is confirmed that basic functional group on SCAC were the main catalytic active sites, which could promote the transformation of ozone into $\cdot OH$ radicals.

Keywords: sludge-corncob activated carbon, catalytic ozonation, surface functional groups, catalytic activity.

2013 年 10 月 7 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(51178046);环保公益性行业科研专项(201109041)资助.

** 通讯联系人, Tel: 15810056289; E-mail: zhangliqiu@163.com

活性炭是一种加速臭氧分解并生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的促进剂^[1],可以有效提高臭氧对难降解有机污染物的氧化去除能力^[2],因此活性炭作为一种催化剂,广泛应用于催化臭氧氧化有机物的研究中^[3].近年来,以污水厂剩余污泥和农林废弃物为原料制备活性炭的研究越来越深入.污泥中含有大量的碳质有机物和金属元素,玉米芯含碳丰富,将其与污泥掺杂在合适条件下进行碳化与活化,能够得到表面官能团丰富、且具有较高金属含量的污泥基活性炭(SCAC)^[4],然而目前国内外将 SCAC 作为催化剂的研究还非常有限.作者在前期研究中发现 SCAC 催化臭氧氧化工艺对水中稳定性药物布洛芬(IBP)具有较好的去除效果^[5],其催化效果优于 3 种商品活性炭(杏壳炭、椰壳炭和煤质炭).但是,SCAC 催化臭氧的过程机制还不明确,主要的催化反应活性位点尚不清楚.

有研究表明,活性炭表面的 π 电子、表面官能团种类与含量、含有的金属成分等对其催化臭氧氧化反应过程均有影响^[6],其中表面官能团是影响其催化活性的主要因素^[7].Sánchez-Polo 等^[8]在实验中发现,臭氧对活性炭预处理后会使其表面酸性官能团升高,从而降低了其对目标物 1,3,6-三磺基萘磺酸的催化氧化反应速率;在高温高压下对活性炭进行碱性改性,其催化活性随其表面碱性官能团的增加而增加.本文选用对氯苯甲酸(*p*-CBA)为目标污染物,因其与臭氧分子反应活性很低($k=0.15\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$),而与 $\cdot\text{OH}$ 反应活性却很高($k=5.2\times 10^9\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)^[9],适合用于考察反应体系 $\cdot\text{OH}$ 的产生情况.

本实验选用 3 种市售商品活性炭作为参照,对比考察 SCAC 与商品炭表面官能团种类和含量的差异及其对催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 效能的影响.同时,对 SCAC 表面分别进行酸、碱改性处理,考察改性前后 SCAC 催化活性的变化,从而确定 SCAC 表面官能团对其催化活性的影响.

1 材料与方法

1.1 实验材料

p-CBA(纯度高于 99%)购于美国 Sigma 公司,其他所用试剂均为分析纯.剩余污泥取自北京市小红门污水处理厂未经消化的脱水污泥,玉米芯取自河北省承德市.3 种商品活性炭分别为杏壳炭(ASAC)、椰壳炭(CSAC)和煤质炭(CAC),均购自北京西陇化工有限公司.

1.2 SCAC 的制备、改性与活性炭表征方法

(1) SCAC 的制备

将脱水污泥和玉米芯分别烘干后用磨碎机粉碎,筛分,然后将二者等质量混合在 30%的 ZnCl_2 溶液常温浸渍 24 h 后,在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干.而后置于有氮气作为保护气的管式炉中,在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下活化 1 h.将活化后的样品放入 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中煮沸 20 min,继续用酸洗、去离子水洗至 pH 值稳定后,烘干,研磨、筛分粒径为 0.1—0.15 mm 的颗粒,得到 SCAC^[10].

(2) SCAC 的改性

(NH_4)₂S₂O₈ 酸性改性:浓度为 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 饱和(NH_4)₂S₂O₈ 溶液用于氧化处理.分别取 5.0 g SCAC 和 100 mL (NH_4)₂S₂O₈ 置于锥形瓶中,混合物在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下水浴振荡 24 h,通过过滤得到的样品用去离子水洗涤至无 SO_4^{2-} 检出,烘干即得到酸改性样品,记为 SCACA.

NaOH 碱性改性:配制浓度为 5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH,将 10 g SCAC 和 100 mL NaOH 溶液混合,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下水浴振荡 24 h 后,用去离子水洗至 pH 不变并烘干,所得的碱改性样品记为 SCACB.

(3) 活性炭的表征方法

活性炭的比表面积和孔径分布采用全自动比表面积与孔隙度分析仪(QuadraSorb Station,美国康塔公司)进行测定;利用傅里叶变换红外光谱分析仪(Spectrum GX,Perkin Elmer 公司)对活性炭表面的官能团进行表征,并利用 Boehm 滴定法^[11]测定活性炭表面酸性官能团(羧基、内酯基和酚羟基)和碱性官能团含量.

1.3 实验方法

催化臭氧氧化实验在容积为 500 mL 的圆柱形玻璃反应器内进行.向反应器中加入 250 mL 含有 1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH=6.0 的磷酸盐缓冲溶液,以纯氧为气源的臭氧发生器(3S-A5,北京同林科技)通过控制气体流量、臭氧发生电压和通气时间,使通气后反应器内臭氧浓度达到实验所需浓度.停止通气后,向

反应器内加入一定量的活性炭和 *p*-CBA 储备液 (60.0 mg·L⁻¹),使活性炭和 *p*-CBA 的初始浓度分别为 25 mg·L⁻¹和 1 mg·L⁻¹.开启磁力搅拌器 (RCT B S25,德国 IKA 公司)搅拌,在不同时间间隔取样,同时用 0.2 mL Na₂SO₃(24 mmol·L⁻¹)终止氧化反应,所取水样用 0.45 μm 滤膜过滤后分析,臭氧尾气用 KI 溶液吸收.

1.4 分析方法

水中溶解性臭氧浓度用靛蓝法测定^[12],*p*-CBA 浓度采用高效液相色谱 (Agilent HPLC 1260, Agilent) 分析测定,紫外检测器,波长 234 nm,色谱柱为 Agilent Poroshell 120 EC-C18(4.6 mm×50 mm,2.7 μm, Agilent).流动相为甲醇/乙腈/0.002%醋酸溶液 (V/V/V)= 25:20:55,流速 0.5 mL·min⁻¹,柱温 30 ℃.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 结构特征和表面酸碱性

SCAC、3 种商品活性炭 (ASAC、CSAC、CAC) 和经过酸、碱改性的炭 (SCACA 和 SCACB) 的结构特征和表面官能团含量如表 1 所示.

表 1 可以看出,除了 CAC 比表面积与 SCAC 相差不大外,其余两种商品活性炭的比表面积都要高于 SCAC;SCAC 的微孔容积小于商品炭,而中孔容积则大于等于商品炭.SCAC 和商品活性炭表面都以酸性官能团为主,其中以 SCAC 表面酸、碱基团的含量最为丰富.

对比改性前后 SCAC 的性质可知,SCACA 比表面积显著降低,原因是 (NH₄)₂S₂O₈破坏活性炭的孔壁结构^[13]使微孔和中孔扩展为大孔,导致比表面积降低.相比之下,SCACB 比表面积有所增加,可能是 NaOH 浸渍作用能打通一些封闭的细小微孔,可增加比表面积和微孔孔容.SCAC 改性后其表面官能团的种类和基团总量也发生了变化;SCACA 表面酸性官能团含量明显增加,主要是羧基和内酯基含量增加,而碱性基团含量降低至 0.相反,SCACB 虽然表面内酯基含量有所提高,但是由于羧基和酚羟基含量明显减少,使得表面总酸性基团含量大幅降低,而碱性基团含量较 SCAC 相比大幅提升.

表 1 SCAC、商品活性炭与酸、碱改性炭的表面性质

Table 1 Surface characteristics of SCAC, commercial activated carbons and modified SCAC								
活性炭	比表面积 <i>S</i> _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	微孔容积 <i>V</i> _{t-plot} / (cm ³ ·g ⁻¹)	中孔容积 <i>V</i> _{BH} / (cm ³ ·g ⁻¹)	表面酸性官能团含量/(mmol·g ⁻¹)				表面碱性 官能团含量/ (mmol·g ⁻¹)
				羧基	内酯基	酚羟基	总量	
SCAC	644.13	0.19	0.10	0.57	0.11	0.10	0.78	0.27
CAC	639.84	0.32	0.10	0.21	0	0	0.21	0.16
ASAC	892.62	0.34	0.08	0.27	0.12	0	0.39	0.17
CSAC	878.37	0.34	0.05	0.17	0.06	0	0.23	0.12
SCACA	216.07	0.07	0.06	1.20	1.16	0	2.40	0
SCACB	682.42	0.25	0.10	0.15	0.18	0	0.33	1.08

2.1.2 表面官能团分析

SCAC、3 种商品活性炭以及酸、碱改性炭表面的官能团红外测定结果如图 1 所示.SCAC 和商品活性炭表面有 C=O、C—O 这两种基团存在,在 1600 cm⁻¹左右出现的是非共轭酮、羧基或内酯基中 C=O 的特征吸收峰;1000—1300 cm⁻¹出现的是羧基和酚羟基的 C—O 伸缩振动.羧基的伸缩振动出现在 3300—3500 cm⁻¹范围内,可以判断 SCAC、CSAC 和 ASAC 表面存在 O—H.相对于 SCAC,SCACA 的羧基峰明显增强,说明经 (NH₄)₂S₂O₈改性的 SCAC 表面引入了更多的羧基;SCACB 在 1570 cm⁻¹处的吸收峰较 SCAC 明显,结合 Beohm 测定结果^[14],判断碱改性过程增加了 SCAC 表面的羰基结构.通常活性炭表面存在的碱性官能团为吡喃酮类型和苯并吡喃类型的结构基团^[15],这类基团可以促进臭氧分子分解生成 H₂O₂,产生的 H₂O₂进一步与溶液中剩余臭氧反应从而生成 ·OH^[16].依据红外谱图结果,初步推出实验中经 NaOH 改性后的活性炭,其表面吡喃酮类型的结构基团含量有所上升,从而增加了 SCACB 表面

的碱性基团结构.

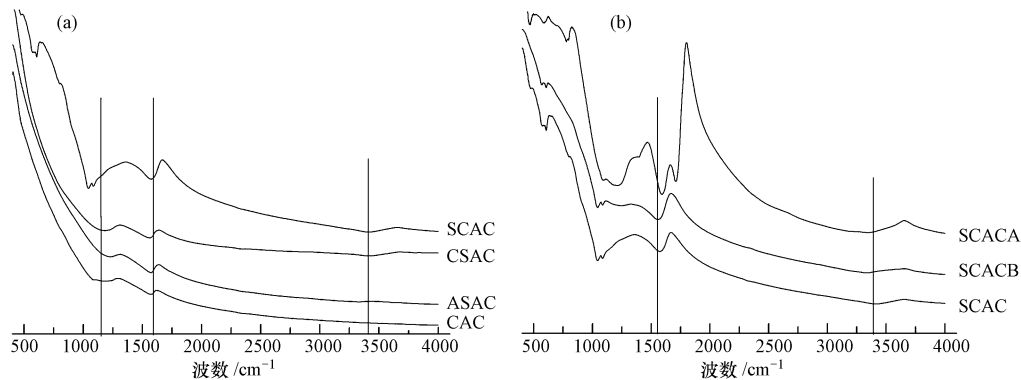


图1 SCAC 与其他种类活性炭表面官能团的 FT-IR 图谱
Fig.1 FT-IR spectra of SCAC and other types of activated carbons

2.2 SCAC 与商品活性炭催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 效能

SCAC 和商品活性炭催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 的效果如图 2 所示.在同一反应时间下,当向反应体系中加入 SCAC 以及 3 种商品炭后,*p*-CBA 的去除率均高于单独臭氧氧化,且 SCAC 催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 的效率最高.反应 1 min 时,单独臭氧氧化对 *p*-CBA 的去除率仅为 26.1%,而此时 ASAC、CSAC、CAC 和 SCAC 催化臭氧氧化对 *p*-CBA 的去除率分别为 40.9%、41.8%、48.2%和 60.2%;反应结束后 (60 min),单独臭氧氧化作用对 *p*-CBA 的去除率为 73.7%,上述 4 种活性炭对 *p*-CBA 的催化臭氧氧化去除率分别为 77.3%、80.2%、82.5%和 89.7%.可见,活性炭的加入提高了臭氧氧化对 *p*-CBA 的去除效果,并且不同种类的活性炭其催化活性存在差异.有研究表明,虽然较大的比表面积和丰富的中孔结构利于臭氧分子和目标物在其表面进行传质^[17],但活性炭表面的酸碱性是影响其催化活性的重要因素.一般来说,活性炭的碱性官能团含量越高,其催化活性也越高.本实验中,SCAC 表面的碱性官能团含量较商品活性炭多,对 *p*-CBA 的催化氧化去除效果最好,因此可以初步判断 SCAC 表面的碱性基团对其催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 起到了重要作用.

2.3 SCAC 和商品活性炭催化臭氧分解速率对比

图 3 为在无 *p*-CBA 存在的条件下,SCAC 和 3 种商品活性炭对溶液中臭氧分解速率影响的比较.根据水中剩余的臭氧浓度可知,臭氧自身分解的能力较弱,60 min 时分解率为 77.2%.4 种活性炭加入后对溶液中臭氧的分解均起到促进作用,其中以 SCAC 表现的最为明显.反应 30 min 时,臭氧自分解的分解率为 60.0%,加入 CSAC、ASAC 和 CAC 后,臭氧分解率分别为 73.5%、74.3%和 81.2%,而投加 SCAC 使得臭氧分解率达到 97.6%,这可能是其在催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 过程中表现出较高催化活性的原因.大量活性炭催化臭氧氧化的实验表明^[15],活性炭会促进溶液中臭氧的分解,生成活性物质 ·OH.

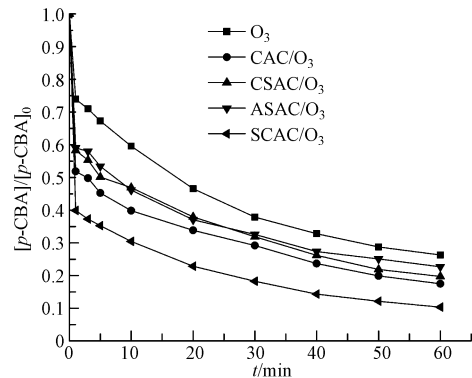


图2 SCAC 和商品活性炭催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 效能
[O₃]₀ = 0.5 mg·L⁻¹, [AC]₀ = 25.0 mg·L⁻¹,
[*p*-CBA]₀ = 1.0 mg·L⁻¹, pH = 6.0±0.5, T = (20±2) °C
Fig.2 Catalytic ozonation efficiency of *p*-CBA
by SCAC and commercial activated carbons

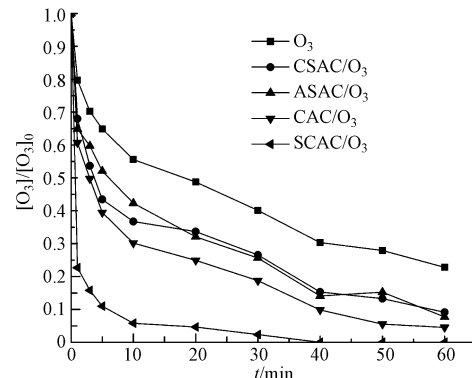


图3 SCAC 和商品活性炭对臭氧分解的影响
[O₃]₀ = 0.5 mg·L⁻¹,
[AC]₀ = 25.0 mg·L⁻¹, pH = 6.0±0.5, T = (20±2) °C
Fig.3 Effect of SCAC and commercial activated
carbons on the catalyzed ozone decomposition

2.4 改性 SCAC 催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 的效能

图 4 为酸、碱改性后 SCAC 催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 的效果.反应 60 min 时,SCAC 催化臭氧氧化对 *p*-CBA 的去除率为 89.7%,而 SCACA 和 SCACB 对 *p*-CBA 的去除率分别为 74.1%和 94.6%.这一结果说明,表面碱性基团含量较多的 SCACB 能提高对目标物的催化氧化去除效果,而表面酸性基团含量较多的 SCACA 则会降低其催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 的能力,进一步验证了 SCAC 表面的碱性基团是其催化臭氧氧化反应的主要活性位点的推断.

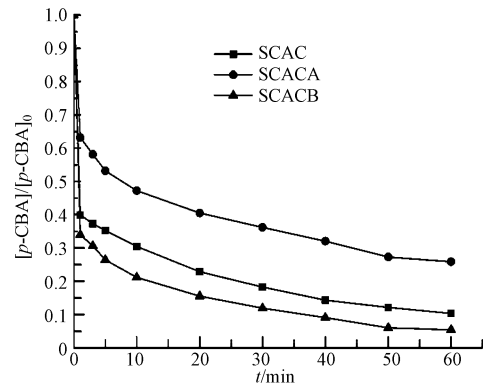


图 4 改性 SCAC 催化臭氧氧化去除 *p*-CBA 的效能
[O₃]₀=0.5 mg·L⁻¹, [SCAC]₀=[SCACA]₀=[SCACB]₀=25.0 mg·L⁻¹, [p-CBA]₀=1.0 mg·L⁻¹, pH=6.0±0.5, T=(20±2) °C

Fig.4 Catalytic ozonation of *p*-CBA by SCAC before and after modification

2.5 SCAC 催化臭氧氧化 *p*-CBA 的 *R_{ct}* 值

Elovitz 和 von Gunten^[18]提出了评价臭氧反应活性的参数 *R_{ct}*,定义为在存在探针化合物的条件下,水体中 ·OH 浓度与臭氧浓度之比,因此 *R_{ct}* 可表示为 ·OH 与臭氧浓度对时间积分的比率,如公式(1):

$$R_{ct} = \frac{\int [\cdot OH] dt}{\int [O_3] dt}$$

(1)

臭氧分子的直接氧化作用和 ·OH 的间接氧化作用都可以降解 *p*-CBA,水中氧化 *p*-CBA 的过程如式(2)表达:

$$-\frac{d[p-CBA]}{dt} = k_{O_3/p-CBA} [O_3] [p-CBA] + k_{\cdot OH/p-CBA} [\cdot OH] [p-CBA]$$

(2)

式中, $k_{O_3/p-CBA}=0.15\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,表示臭氧分子与 *p*-CBA 的反应速率常数; $k_{\cdot OH/p-CBA}=5.2\times10^9\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,表示 ·OH 与 *p*-CBA 的反应速率常数.由式(2)可知,O₃和 ·OH 在氧化反应中伴随着目标物的降解而逐渐被消耗.

对式(2)两边同时积分,并将式(1)带入得出式(3),得:

$$-\ln\left(\frac{[p-CBA]}{[p-CBA]_0}\right) = (k_{O_3/p-CBA} + k_{\cdot OH/p-CBA} R_{ct}) \int_0^t [O_3] dt$$

(3)

可见,根据反应时间内,溶液中剩余 *p*-CBA 与其初始浓度之比的对数值和臭氧浓度随时间变化的积分值,利用公式(3)可以分别计算出单独臭氧氧化和活性炭催化臭氧氧化反应的 *R_{ct}* 值.计算出的 *R_{ct}* 表示溶液中 ·OH 与臭氧浓度的比值,反映了在不同体系中臭氧分子转化为 ·OH 的能力,有助于判断各种催化剂的催化氧化活性.

实验对比了 SCAC、商品炭以及改性 SCAC 催化反应过程中的 *R_{ct}* 值,结果如表 2 所示.在活性炭催化臭氧氧化过程中,*R_{ct}* 要明显高于单独臭氧氧化过程,说明活性炭的加入有利于臭氧分解产生 ·OH.此外,*R_{ct}* 的变化和活性炭表面酸碱基团含量有关.表面具有较高碱性基团含量的 SCAC 在催化氧化过程中的 *R_{ct}* 值要高于 3 种商品炭;SCACA 和 SCACB 的 *R_{ct}* 值分别低于和高于 SCAC.这一实验结果说明,SCAC 较一般商品炭相比有更好的催化活性,可以促进更多的臭氧分子转化为 ·OH,其表面较为丰富的碱性官能团是其催化臭氧氧化反应的主要活性位点.

表 2 单独臭氧氧化和催化臭氧氧化过程中的 R_{ct}

Table 2 R_{ct} values for the different experiments

	单独臭氧氧化	CAC	ASAC	CSAC	SCAC	SCACA	SCACB
R_{ct}	2.95×10^{-8}	7.01×10^{-8}	5.08×10^{-8}	5.93×10^{-8}	1.16×10^{-7}	4.82×10^{-8}	1.50×10^{-7}

3 结论

以剩余污泥和玉米芯为原料制备出的催化剂 SCAC 表面酸性及碱性基团含量均高于市售商品炭,其催化臭氧氧化对 p -CBA 的去除能力以及对臭氧的利用效率也均高于商品炭,推测 SCAC 表面官能团是影响其催化活性的重要因素.在相同实验条件下,经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 酸改性的 SCACA 和经 NaOH 碱改性的 SCACB 对 p -CBA 的催化去除效果分别低于和高于 SCAC,说明碱性基团含量高的催化剂有利于催化反应的进行. R_{ct} 进一步表明 SCAC 的投加可以较好地促进催化反应中臭氧分子转化为 $\cdot\text{OH}$,而碱性基团含量高的 SCAC 更加能够引发自由基反应的发生,证明了 SCAC 表面的碱性官能团是其催化臭氧氧化反应的主要活性位点.

参 考 文 献

[1] Ma J, Sui M H, Chen Z L, et al. Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation. Activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalyst[J]. Ozone Sci Eng, 2004, 26(1): 3-10

[2] 金鑫, 许建军, 解明媛, 等. 五氯酚的臭氧催化氧化特性[J]. 环境化学, 2013, 32(4): 572-576

[3] Li L S, Ye W Y, Zhang Q Y, et al. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(1): 411-416

[4] 李坤权, 郑正, 张继彪, 等. 磷酸活化植物基活性炭对水溶液中铅的吸附[J]. 环境工程学报, 2010, 4(6): 1238-1242

[5] 王红娟, 齐飞, 封莉, 等. 污泥基活性炭催化臭氧氧化降解水中微量布洛芬的效能研究[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1591-1596

[6] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Ozone of 1,3,6-naphthalenetrisul-phonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase[J]. Appl Catal B; Environ, 2002, 39 (4): 319-329

[7] 刘正乾, 胡文斐, 杨文花, 等. 活性炭催化臭氧氧化水中有机污染物的研究进展[J].中国给水排水, 2010, 26(4): 6-9

[8] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Effect of the ozone carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone[J]. Carbon, 2003, 41(2): 303-307

[9] Hoigne J. Inter-Calibration of $\cdot\text{OH}$ radical sources and water quality parameters[J]. Water Sci Tech, 1997, 35(4): 1-8

[10] 李道静, 封莉, 张立秋. 玉米芯掺杂对污泥基活性炭性能的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(3): 1010-1014

[11] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbons[J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769

[12] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. Water Research, 1981, 15(4): 449-456

[13] 李娜, 朱健, 查庆芳. 氧化改性活性炭制备高效吸附剂用于油品吸附脱氮[J]. 南昌大学学报, 2012,36(2): 160-165

[14] 谷晋川, 张君, 张蔓, 等. 城市污水厂污泥制备吸附剂实验研究[J]. 西华大学学报, 2010, 29(2): 174-177

[15] Álvarez P M, Garcíá-Araya J F, Beltrán F J, et al. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach[J]. Carbon, 2006, 44 (14): 3102-3112

[16] Merle T, Pic J S, Manero M H, et al. Influence of activated carbons on the kinetics and mechanisms of aromatic molecules ozonation[J]. Catalysis Today,2010, 151(1): 166-172

[17] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Ozone of naphthale-netrisulphonic acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons [J]. Langmuir, 2004, 20(19): 9217-9222

[18] Elovitz M S, von Gunten U. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes.The R_{ct} concept[J]. Ozone Sci Eng, 1999, 21(3): 239-260