

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160164

吸附法处理制浆厂废气中的甲醇

屈永波, 刘秋娟

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

摘要: 对沸石分子筛、天然沸石、造纸厂废渣(木屑和蔗髓)吸附制浆废气中的甲醇进行初步研究,探讨吸附法处理制浆厂废气的可行性. 研究吸附温度、吸附时间、甲醇浓度对 ZSM-5 疏水分子筛、5 A 分子筛和天然斜发沸石吸附甲醇的影响,探讨不同水分含量的木屑和蔗髓吸附废气中甲醇的效果. 研究表明:ZSM-5 分子筛对甲醇的吸附量最大,5 A 分子筛次之,天然斜发沸石最小;该 3 种无机吸附材料对甲醇的饱和吸附量均随吸附温度的降低而增大,随气相甲醇浓度升高而增大,但温度越高达到饱和吸附所用时间越短,40 °C 时 ZSM-5 分子筛、5 A 分子筛和斜发沸石的饱和吸附量分别为 15.00 mg/g、4.90 mg/g 和 2.68 mg/g. 水分含量影响木屑和蔗髓吸附甲醇的性能,水分含量越高,达到吸附饱和和用时越长,饱和吸附量越大;实验条件下,水分含量为 59.89% 的松木木屑、55.29% 的桉木木屑和 54.82% 的蔗髓分别在吸附 12 h、10 h 和 5 h 左右达到饱和,饱和吸附量分别为 16.30 mg/g、12.84 mg/g 和 13.56 mg/g. 造纸厂的木屑和蔗髓等废渣可先用来吸附制浆废气,然后再送废渣炉进行燃烧处理.

关键词: 吸附; 甲醇; 制浆废气; 沸石; 木屑; 蔗髓

中图分类号: X701; X51

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)01-0046-06

Treatment of Methanol in Waste Gas for Pulp Mills by Adsorption

QU Yongbo, LIU Qiujuan

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The feasibility of using adsorption to get rid of methanol in the waste gas of pulp mills has been explored, and zeolite molecular sieve, natural zeolite, residues of pulp mills (such as sawdust and bagasse pith) were used as adsorbents in this research. Influencing factors such as temperature, time and methanol concentration on the adsorption of methanol with ZSM-5 hydrophobic molecular sieve, 5 A molecular sieve and natural clinoptilolite were studied, and then the adsorbing performance of sawdust and bagasse pith with different moisture content was investigated. The results indicate that ZSM-5 hydrophobic molecular sieve has the best absorption property and 5 A molecular sieve is the next in performance, while natural clinoptilolite is the least effective. The three inorganic materials' adsorption quantity at equilibrium increased with the decrease of temperature and the increase of methanol concentration, and the adsorption equilibrium time decreased with the increase of temperature. The adsorption quantity at equilibrium of ZSM-5 hydrophobic molecular sieve, 5 A molecular sieve and natural clinoptilolite at 40 °C were 15.00 mg/g, 4.90 mg/g and 2.68 mg/g, respectively. Moisture content also affects the adsorbing performance of the residues. The equilibrium time and adsorption capacity increase with the rise of moisture content in laboratory conditions. It took pine sawdust (moisture content was 59.89%), eucalyptus sawdust (55.29%) and bagasse pith (54.82%) 12 h, 10 h and 5 h to reach adsorption equilibrium, and their saturated adsorption of methanol was 16.30 mg/g, 12.84 mg/g, 13.56 mg/g, respectively. Therefore, the residues (i. e. sawdust, bagasse pith) can be used to adsorb waste gas generated during pulping, before they are burnt in the boiler.

Key words: adsorption; methanol; waste gas of pulp mills; zeolite; sawdust; bagasse pith

收稿日期: 2016-05-11; 修回日期: 2016-07-13

作者简介: 屈永波(1990—), 男, 湖北十堰人, 硕士研究生; 通信作者: 刘秋娟, 教授, liuqiujuan@tust.edu.cn

制浆生产过程中产生的气体污染物主要有硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲硫醚、二甲二硫醚等还原性硫化物和甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙醛等挥发性有机物(VOCs),针叶木制浆过程中还会产生萜烯($C_{10}H_{16}$),阔叶木制浆会产生乙酸^[1]。在VOCs中甲醇是主要的醇类污染物,蒸煮、洗涤、漂白、碱回收工段都会不同程度地散发甲醇。有研究^[2]表明,硫酸盐浆厂每生产1t未漂浆要产生5.4~9.0kg的甲醇,生产1t漂白浆产生的甲醇高达11.3kg。所产生的甲醇大部分存在于废气中。木材原料间歇蒸煮过程中产生的甲醇有10%~15%存在于本色浆中、30%~40%存在于黑液中,45%~60%随小放气和大放汽的气体排出^[3]。目前,大部分硫酸盐法浆厂的废气都是通过燃烧法进行处理^[4]。

目前,吸附已作为一种经济有效的控制挥发性有机物污染的方法被广大的科学研究与工程技术人员所推崇,并有了大量的工业应用实例,在国内VOCs处理技术中,吸附市场占有率约为38%,位居第一^[5]。吸附工艺包括流化床、移动床、固定床和转轮等,其中转轮吸附是一项有效的处理低浓度、高风量有机废气的技术^[6],吸附后的吸附剂可通过变温变压脱附、吹扫、置换、微波加热等技术再生。有文献^[7]显示,吸附甲苯后的ZSM-5分子筛,回用4次后其吸附效果仍能达到原来的92%~99%。有研究^[8]表明,分子最佳吸附孔道直径是其直径的2~6倍,5A分子筛孔道直径约为0.5nm,ZSM-5分子筛孔道直径为0.5~0.6nm,甲醇分子动力学直径为0.38nm,所以甲醇分子在孔道约为其直径1.5倍的5A和ZSM-5上比较容易吸附。

木屑具有较高的孔隙度和比表面积,同时本身含有较多的羟基、羧基等极性官能团,是一种优良的生物质吸附材料^[9]。科研人员对木屑在液体中吸附重金属^[10-11]、染料^[12-13]等方面进行了研究,但其吸附甲醇等气态有机物的研究未见报道。榨糖后的蔗渣一般在制浆之前要去掉蔗髓。在制浆厂,蔗髓、木屑等废渣一般直接作为燃料送至锅炉焚烧供能。综上所述,可考虑将天然斜发沸石、分子筛等无机吸附材料与转轮等吸附装置相结合,吸附分离制浆厂废气中的甲醇;用造纸厂废渣吸附废气中的有机物后,废渣送锅炉进行燃烧,既可降低废气中VOCs排放量,又可提高废渣的利用价值。

本文以制浆厂蒸发工段重污冷凝水挥发出来的有机物模拟制浆厂废气,使用ZSM-5分子筛、5A分子

筛和天然斜发沸石作为吸附剂,在不同条件下对废气中的甲醇进行吸附,研究了吸附甲醇的影响因素,旨在选出合适的无机吸附材料在适宜条件下对制浆厂废气进行吸附处理,为回收废气中的有机物提供参考;同时考察了木屑、蔗髓等造纸厂废渣吸附废气中甲醇的效果,旨在探索利用浆厂废渣吸附制浆废气的可行性。

1 材料与方法

1.1 吸附剂与吸附质

重污冷凝水取自山东某浆厂蒸发工段,甲醇含量13.97mg/g。ZSM-5分子筛(Si/Al=250~300,以下简称ZSM-5)和5A分子筛购自天津市正源昊业化工科技有限公司,两者的比表面积约为800m²/g,平均孔径0.5nm左右;天然斜发沸石取自内蒙古某矿场,磨碎、筛选后取20~40目的沸石颗粒,于105℃烘箱中干燥12h以除去水分和杂质,贮存于密封塑料袋中备用。蔗渣取自广西某糖厂,以筛分后所得到的通过40目筛网的级分作为吸附实验用蔗髓;对混合针叶木下脚料削成的木片(俄罗斯进口)和桉木木片进行筛选,取通过5目筛网的木屑,剪短至长度小于等于5mm,贮存于密封塑料袋中平衡水分备用。

用重污冷凝水挥发出来的有机物模拟制浆厂废气,向原重污冷凝水(记为B₁)加入甲醇,使得其甲醇含量为原来的2倍,记为B₂;同时将原重污冷凝水稀释至原来的2/3、1/3倍,并分别记为B_{2/3}和B_{1/3}。60℃下达到气液平衡时,B₂、B₁、B_{2/3}和B_{1/3}的气相环境分别记为A₂、A₁、A_{2/3}和A_{1/3},其甲醇质量浓度见表1。

表1 污冷凝水气液平衡时气相中甲醇的质量浓度
Tab.1 Methanol mass concentration in the gas phase of contaminated condensate in gas-liquid equilibrium

编号	质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	编号	质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
A ₂	23.21	A _{2/3}	7.64
A ₁	10.78	A _{1/3}	3.25

1.2 实验方法

1.2.1 静态吸附实验

取直径120mm干燥洁净的干燥器,加入15mL重污冷凝水;称取(0.200±0.001)g天然斜发沸石,沸石置于干燥器瓷环上;在干燥器边缘均匀涂抹凡士林,加盖密封。将干燥器放入一定温度的恒温箱中,到达预定的吸附时间后取出,迅速将沸石转移至新的

顶空瓶后加盖密封. 其他吸附剂同样按照上述操作方法进行实验, 除木屑称取 (1.000 ± 0.001) g 外, 其他均称取 (0.200 ± 0.001) g.

1.2.2 顶空气相色谱(HS-GC)分析

用顶空气相色谱法测定重污冷凝水中甲醇含量及吸附剂的甲醇吸附量. 进样系统条件: Agilent G1888 型顶空自动进样器, 样品平衡温度 80°C , 平衡时间 30 min, 振动条件为弱, 定量环温度 100°C , 传输线温度 120°C , 加压时间 0.2 min, 环路填充时间 0.05 min, 进样时间 0.5 min. 气相色谱条件: Agilent 7890 A 型气相色谱仪, HP-INNOWAX 型毛细管柱 ($30\text{ m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$), 进样器温度 250°C , 检测器温度 280°C ; 柱温采用程序升温, 40°C (保温 4 min) $\rightarrow 200^\circ\text{C}$ ($20^\circ\text{C}/\text{min}$, 最后保温 5 min); 载气为高纯 N_2 , 流量 $0.8\ \text{mL}/\text{min}$; H_2 流量 $40\ \text{mL}/\text{min}$, 空气流量 $400\ \text{mL}/\text{min}$; 分流比 10 : 1; 尾吹 N_2 流量 $25\ \text{mL}/\text{min}$.

1.2.3 吸附剂甲醇吸附量的测定

以对应吸附剂为基质, 绘制工作曲线, 具体操作方法如下: 准确称取与吸附实验中质量相同的吸附剂于顶空瓶中, 再向顶空瓶中竖直放入容积约为 0.5 mL 的玻璃容器; 用 $25\ \mu\text{L}$ 微型进样针向该玻璃容器中注入 $20\ \mu\text{L}$ 不同质量浓度的甲醇标准溶液, 迅速密封顶空瓶后称其质量, 置于 60°C 恒温箱中处理 3 h 后, 用顶空气相色谱进行分析. 以甲醇峰面积对甲醇质量浓度作图, 拟合得到工作曲线回归方程.

检测 1.2.1 节中吸附后的试样得到峰面积, 代入对应的工作曲线回归方程, 即可求得该吸附剂对甲醇的吸附量. 吸附量用单位质量吸附剂吸附的甲醇质量 (mg/g) 表示.

2 结果与讨论

2.1 分子筛和天然斜发沸石的吸附效果

2.1.1 温度对分子筛和天然斜发沸石吸附甲醇的影响

吸附速率受吸附温度影响, 是温度的函数. ZSM-5 分子筛、5 A 分子筛和天然斜发沸石在不同温度下对 A_1 气相中甲醇吸附量随时间的变化曲线(即吸附甲醇速率曲线)如图 1 所示. 从图 1 可以看出: 3 种吸附材料的甲醇吸附量在不同温度下均随时间延长而增加, 约在 2~3 h 后吸附量随时间变化趋于平缓, 吸附近乎达到饱和; 同一种吸附剂温度越低达到吸附饱

和用时越长, 如天然斜发沸石在 60°C 、 50°C 、 40°C 下用时分别为 1.5、2、3 h; 同一温度下, 天然斜发沸石达到吸附平衡所用时间最短, ZSM-5 所用时间最长, 5 A 分子筛介于两者之间.

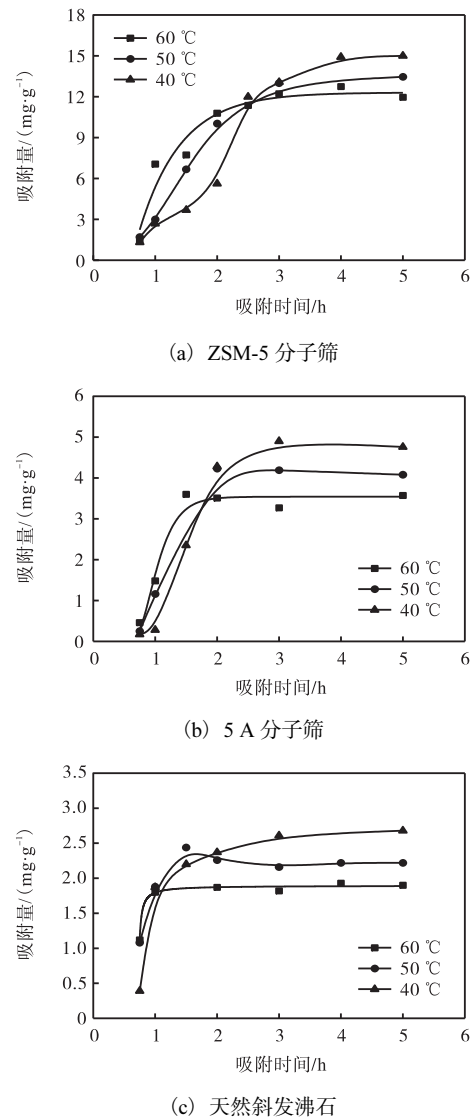


图 1 不同样品吸附甲醇的速率曲线

Fig. 1 Curves of methanol adsorption rate with different samples

吸附温度越高, 甲醇分子的运动速度越快, 与吸附剂接触的几率也越大, 达到平衡所用时间越短, 所以 60°C 较 50°C 先达到吸附饱和, 40°C 时用时最长.

吸附温度在影响吸附速率的同时对饱和吸附量也有影响. 由图 1 可见: 吸附时间相同时, 同一种吸附剂对甲醇的饱和吸附量均随吸附温度的升高而减小, 以 ZSM-5 分子筛为例, 其在 40°C 、 50°C 、 60°C 时饱和吸附量分别为 15.00、13.46、12.75 mg/g . 甲醇等分子由气相中吸附到吸附剂上时, 由三维的空间运动变为

二维的平面运动,混乱度降低,是一个熵减小($\Delta S < 0$)的放热过程;较低的温度使甲醇分子在吸附剂表面有更多的附着,反之温度升高,吸附剂对甲醇分子的束缚力减弱,饱和吸附量减小。

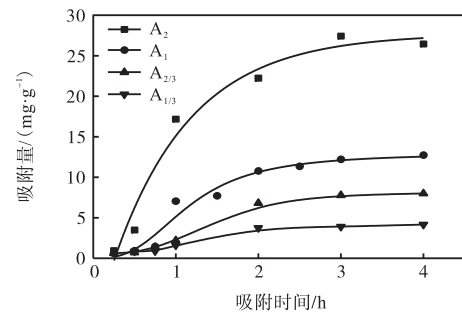
吸附温度、时间、气相甲醇浓度相同时,3种吸附材料吸附甲醇性能存在差异,其中疏水分子筛 ZSM-5 的饱和吸附量最大,5A 分子筛次之,天然斜发沸石最小,40℃时甲醇饱和吸附量分别为 15.00、4.90、2.68 mg/g。制浆厂废气成分复杂,在气相吸附环境中水蒸气的分压也会影响吸附剂吸附甲醇的效果。3种吸附材料对甲醇吸附性能的差异性可以用竞争吸附和吸附材料的自身特性来解释。

天然沸石和分子筛主要由三维硅(铝)氧格架组成。天然斜发沸石一方面因未经活化处理,格架通道内部含有大量杂质,甲醇等分子在进入其内部通道时有较强的位阻效应;另一方面,水是极性很强的小分子,天然斜发沸石表面含有极性基团,一般是强极性的和亲水的,对水的亲和力大于对极性有机物和非极性有机物的亲和力,当大量水存在时,亲水沸石吸附活性点优先被水分子占据,减少了甲醇分子吸附到沸石上的概率^[14]。ZSM-5 分子筛是具有独特结构的高硅型沸石分子筛,具有较强的疏水性,其对甲醇有较好的吸附效果。

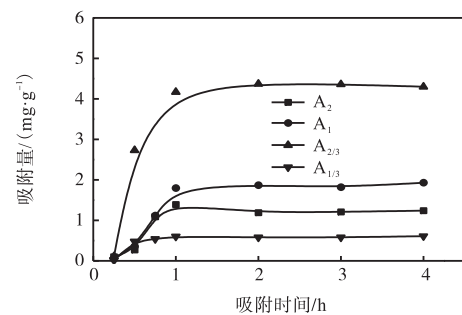
2.1.2 气相甲醇质量浓度对分子筛和天然斜发沸石吸附甲醇的影响

ZSM-5 分子筛对高浓度废气中的甲醇表现出较好的吸附性能,而在不同的制浆厂和不同工段所产生的废气一般浓度不一。用 ZSM-5 分子筛和天然斜发沸石于 60℃下在 A₂、A₁、A_{2/3} 和 A_{1/3} 气相环境中进行吸附,得到废气中甲醇质量浓度变化时吸附剂吸附甲醇量随时间的变化关系曲线如图 2 所示。

由图 2 可知:在对同种浓度甲醇进行吸附时,天然斜发沸石达到吸附饱和和用时较 ZSM-5 分子筛短,天然斜发沸石约 0.5~1.0 h 达到吸附饱和,ZSM-5 分子筛为 2~3 h;实验废气浓度下,两种吸附剂对甲醇饱和吸附量受吸附气相环境中甲醇质量浓度的影响,甲醇浓度越大,吸附剂饱和吸附量越大,ZSM-5 分子筛在 A₂、A₁、A_{2/3} 和 A_{1/3} 气相中饱和吸附量分别为 27.43、12.75、8.01、4.17 mg/g,天然斜发沸石分别为 4.37、1.93、1.24、0.61 mg/g。同时比较图 1 和图 2 可知:60℃时在 4 种气相浓度 ZSM-5 分子筛甲醇饱和吸附量为天然斜发沸石饱和吸附量的 6~7 倍,优势明显。



(a) ZSM-5 分子筛



(b) 天然斜发沸石

图 2 气相甲醇质量浓度对 ZSM-5 分子筛和天然斜发沸石吸附甲醇的影响

Fig. 2 Effect of gas phase methanol mass concentration on the adsorption of methanol with ZSM-5 zeolite molecular sieve and natural clinoptilolite

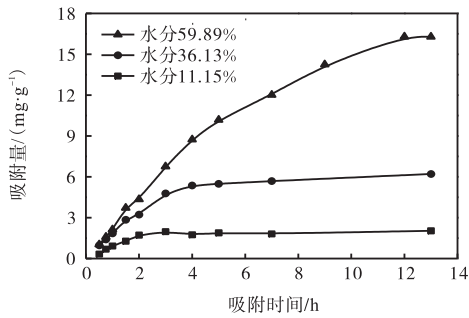
2.2 造纸厂废渣吸附甲醇的效果

2.2.1 木屑

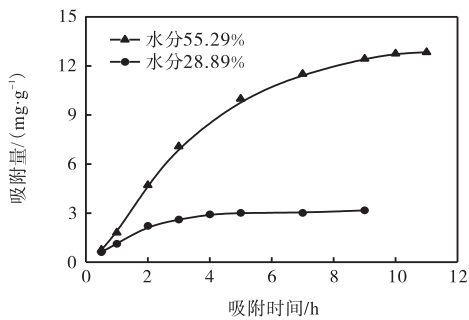
实际生产中,由于原料自身和备料方法的不同,造纸原料废弃物的水分含量存在差异。用松木、桉木木屑分别代表木浆厂针叶木、阔叶木的备料废弃物,考察了针叶木、阔叶木木屑及其水分含量对吸附废气中甲醇效果的影响。60℃下,不同水分含量的松木木屑和桉木木屑在 A₁ 气相中甲醇吸附量随时间的变化关系如图 3 所示。由图 3 可以看出:水分变化时松木和桉木木屑对废气中甲醇吸附量随时间的变化趋势具有相似性。在 3 h 以前,不同水分含量的木屑吸附甲醇量均随时间延长而增加,水分含量高的木屑达到吸附饱和和所需时间比水分含量低的木屑长,其甲醇饱和吸附量亦越大。水分含量为 11.15%、36.13%、59.89% 的松木木屑和水分含量为 28.89%、55.29% 的桉木木屑达到吸附饱和和所用时间分别为 3、4、12 h 和 4、10 h,饱和吸附量分别为 2.04、6.21、16.30 mg/g 和 3.17、12.84 mg/g。

由图 3 还可以看出:水分含量对木屑吸附甲醇量有较大的影响。甲醇是醇类最小的分子,由一个甲基和一个羟基组成,能够与水任意比例互溶。这可能是

由于废气中的甲醇溶于木屑所含的水里,所以吸附量随着水分含量的增加而增大.



(a) 松木木屑



(b) 桉木木屑

图3 水分含量和吸附时间对松木木屑和桉木木屑吸附甲醇的影响

Fig. 3 Effect of moisture content and time on the methanol adsorption with pine sawdust and eucalyptus sawdust

2.2.2 蔗髓

水分含量为 54.82% 和 38.26% 的蔗髓吸附甲醇量随时间变化关系如图 4 所示.

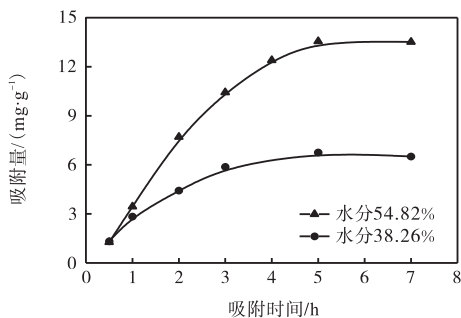


图4 水分含量和吸附时间对蔗髓吸附甲醇的影响

Fig. 4 Effect of moisture content and time on the methanol adsorption with bagasse pith

由图 4 可以看出:蔗髓的吸附甲醇量在 3 h 以前均随时间延长而增加,吸附速率由快变慢;3 h 后水分含量为 38.26% 的蔗髓吸附量随时间变化幅度较小,达到吸附平衡,饱和吸附量为 6.76 mg/g;水分含

量为 54.82% 的蔗髓在 5 h 后吸附达到饱和,饱和吸附量为 13.56 mg/g.除了和木屑一样含有大量极性基团以外,蔗髓的组成结构也赋予了其较好的吸附性能.甘蔗髓质部分主要由薄壁细胞组成,并有大量导管,这些细胞具有较大的细胞腔,并规律性如海绵状结构排列,大大增加了孔隙率和比表面积^[15],使其能大量吸附甲醇等分子.

木屑和蔗髓先作为吸附剂对制浆厂废气进行吸附,再送至锅炉燃烧,充分利用它们的吸附性能,提高废弃物利用价值,又可减少废气中 VOCs 排放量.

3 结论

(1)ZSM-5 疏水分子筛、5 A 分子筛和天然斜发沸石 3 种无机吸附材料对制浆厂废气中的甲醇均有明显的吸附效果.3 种无机吸附材料的饱和吸附量和吸附速率受吸附温度、吸附时间、气相甲醇浓度的影响.吸附条件相同时,ZSM-5 疏水分子筛吸附量约为 5 A 分子筛的 3 倍、天然斜发沸石的 6~7 倍;不同吸附温度和气相浓度下,3 种吸附剂在 1~3 h 内达到吸附饱和,天然沸石用时约为 5 A 分子筛的 1/2 和 ZSM-5 分子筛的 1/3;气相甲醇浓度变化时吸附量近乎呈相应倍数增加.60 °C 时,ZSM-5 分子筛在甲醇质量浓度为 23.21 μg/L 的气相环境中吸附 3 h 后达到饱和,饱和吸附量为 27.43 mg/g.

(2)松木、桉木木屑和蔗髓对废气中甲醇吸附效果显著,水分含量对甲醇吸附量有较大影响.水分含量越高,饱和吸附量越大,达到饱和的吸附时间越长;水分含量相近时,蔗髓吸附甲醇量略大于木屑,饱和吸附时间较木屑短;在甲醇质量浓度为 10.78 μg/L 的气相环境中,水分含量为 59.89% 的松木木屑、55.29% 的桉木木屑和 54.82% 的蔗髓饱和吸附量分别为 16.30、12.84、13.56 mg/g.

(3)将天然斜发沸石和沸石分子筛与吸附法结合回收制浆厂废气中的甲醇等有机物具有一定的应用前景;用造纸厂废渣(木屑和蔗髓)吸附废气中甲醇,在提高废弃物利用率的同时可减少环境污染.

参考文献:

[1] Allan M. Industrial Environmental Control: Pulp and Paper Industry[M]. Atlanta: Tappi Press, 2000: 503.

[2] Garner J. Methanol emission control options meet EPA cluster requirements[J]. Pulp and Paper, 1996, 70(8):

- 59-62.
- [3] Venkatesh V, Lapp W L, Parr J L. Millwide methanol balances: Predicting and evaluating HAP emissions by utilizing process simulation techniques[J]. *Tappi Journal*, 1997, 80(2): 171-176.
- [4] 聂彪. 现代 KP 法浆厂臭气的收集与处理[J]. *中华纸业*, 2013(10): 49-54.
- [5] 席劲瑛, 武俊良, 胡洪营, 等. 工业 VOCs 气体处理技术应用状况调查分析[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(11): 1955-1960.
- [6] 朱润晔, 郑亮巍, 毛玉波, 等. 转轮吸附法处理有机废气研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4689-4693.
- [7] Zaitan H, Manero M H, Valdés H. Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 41: 59-68.
- [8] 王晓峰, 张永春, 陈绍云. 二氧化碳中甲醇和乙醇的吸附分离[J]. *低温与特气*, 2008, 26(6): 24-26.
- [9] 吴艳, 罗汉金, 王侯. 改性木屑对水中刚果红的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(7): 1680-1688.
- [10] 赵雪涛, 郜洪文. 锯末对 Cu^{2+} 的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(1): 217-222.
- [11] Božić D, Gorgievski M, Stanković V, et al. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust: Kinetics, mechanism and equilibrium of the process[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 58: 202-206.
- [12] Politi D, Sidiras D. Wastewater treatment for dyes and heavy metals using modified pine sawdust as adsorbent[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 42: 1969-1982.
- [13] Ofomaja A E. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143(1): 85-95.
- [14] 丁锐, 刘曙光, 王厚德. 用沸石吸附分离水中有机物的研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2003(5): 36-39.
- [15] 刘新亮. 蔗髓改性制备重金属离子吸附材料及其机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012.

责任编辑: 周建军

(上接第 45 页)

- [7] Turhan K, Durukan I, Ozturkcan S A, et al. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone[J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 92(3): 897-901.
- [8] 李昊, 周律, 李涛, 等. 臭氧氧化法深度处理印染废水生化处理出水[J]. *化工环保*, 2012, 32(1): 30-34.
- [9] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 35-106.
- [10] 侯甲才. 臭氧氧化降解水中双酚 A 的效能及动力学[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.
- [11] 张晓慧. 催化臭氧氧化法处理有机废水的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [12] 蔡少卿, 何月峰, 戴启洲, 等. 臭氧氧化对甲基苯磺酸的动力学模型[J]. *化工学报*, 2011, 62(5): 1414-1420.
- [13] 张凌, 陶莹, 常志显, 等. 臭氧法降解水中对甲基苯磺酸的动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(10): 2185-2191.
- [14] 张林生. 水的深度处理与回用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 78-79.

责任编辑: 周建军