



中国环境科学学会
编

2011

第二卷

中国环境科学学会 学术年会论文集

ZHONGGUO HUANYING KEXUE XUEHUI
XUESHU NIANHUI LUNWENJI

中国环境科学出版社

中国环境科学学会学术年会
论 文 集
2011

第二卷

中国环境科学学会 编

中国环境科学出版社·北京

目 录

第二章 环境科技研究进展及应用

(一) 水污染防治

生物强化法处理废水技术研究进展.....	王 毅	967
湿式催化氧化处理中催化剂活性组分流失与控制.....	王 锐 郭家秀 尹华强 等	970
热致相分离法制备聚偏氟乙烯微孔膜的研究进展.....	刘文娟 郭诗琪 王秀菊 等	976
水平潜流人工湿地中植物种类和停留时间对处理猪场废水能力的影响.....	魏 翔 缪幸福	983
酸性蓝 41 模拟废水在不同金属氧化物电极上的电催化氧化.....	张小兴 牛 那 王雅琼 等	990
铜绿微囊藻毒素提取方法的比较研究.....	申 晴 崔莉凤 赵 硕	994
微波-活性炭催化氧化处理有机废水的研究现状	蒋文新 张光玉 李艳丽	1000
微波技术在污水处理中的应用.....	卢彩虹 高 缨 鲁胜利 等	1006
味精清洁生产及末端废水处理新工艺.....	温伟庆 冯旭东 张晶晶 等	1009
污水处理厂臭气的生物滤床处理.....	罗 春 马立实 吴 坚 等	1014
污水处理厂设计应注意的几个问题.....	施昌平	1018
吸附剂在氨氮废水处理中的应用研究进展.....	陈莉荣 杜明展 李玉梅	1020
硝基苯污染水的零价铁和木屑修复试验研究.....	刘 涛 孙树林 柏仇勇 等	1025
聚合物辅助超滤法去除中低水平放射性废水中的钴的研究.....	李雯玺 邵嘉慧 蒯琳萍 等	1029
循环水养鱼高效水处理技术研究.....	战培荣 刘 伟 卢 玲	1033
烟气脱硫-生活污水厌氧处理联合工艺研究	江 峰 彭国良 陈光浩	1040
抑菌性分离膜的研究进展及在废水处理中的应用.....	郭诗琪 刘文娟 王秀菊 等	1045
印染废水的物理和化学处理技术的研究进展.....	刘 超 宋 鹏 郭家秀 等	1050
用 BAF 工艺处理炼油碱性污水.....	谢文玉 陈建军 钟华文 等	1056
拜耳法赤泥除磷的吸附动力学及热力学研究.....	董声雄 郑 翌 陈 峰 等	1060
有色冶金反渗透浓水的处理处置技术研究.....	何艳明 栾景丽 刘维维 等	1065
一种新的共代谢分解现象：厌氧同时除磷脱氨氮.....	骆玮诗 张 刚 贾晓珊	1069
系统优化法解决氨氮高浓度条件下氧化沟稳定运行技术研究.....	石寿林 仪献福 孙泽锋	1077
以甲烷为单一碳源的脱氮及硫酸盐还原.....	陈家辉 商 啟 陈光浩	1082
咸淡水过渡带黏粒释放的临界盐浓度研究.....	林国庆 丁吉东 苗晓雨 等	1086
顶板矿井水淋溶对矸石填充的影响研究.....	邓东丰 姚东平 王建波	1092
土地渗滤技术处理高尔夫园区生活污水的试验研究.....	刘 飞 邓辅唐 孙珮石 等	1099

(二) 大气污染防治

氮氧化物污染控制的国际政策比较分析.....	杜 霏 朱留财 程天金	1104
------------------------	-------------	------

RAINS 模型及其在对 PM 控制成本估算中的应用	马淑平	1108
开封市近地层 PM ₁₀ 、PM _{2.5} 中金属元素垂直分布特征研究	翟秋敏 袁 媛 路晓芳 等	1113
可吸入颗粒物 (PM ₁₀) 空间特点与城市热岛格局的关系分析	但尚铭 但 玻 谭钦文 等	1117
重庆市主城区 PM _{2.5} 污染特征初步研究	张 灿 周志恩 杨三明 等	1121
重庆市主城区颗粒物的来源解析研究	周志恩 张 丹 翟崇治 等	1129
城市典型大气污染过程分析	张晓云	1133
A-P 值法估算大气环境容量的某些问题分析	张怀德 王 雁 闫世明	1139
AERMOD 地表参数设置对最大落地浓度影响分析	周 阳 李志强 黄浩云	1143
南宁市 2010 年环境空气质量模糊综合评价	刘 传 莫庆眉	1147
石家庄市大气污染物时间分布特征	任振科	1151
乌鲁木齐市大气污染源解析及环保对策	汪新红 朱 彬	1155
乌鲁木齐市大气污染治理措施分析	李 建 曹义军	1160
大连市环境保护“十二五”规划大气环境保护对策研究	何远光 严良政 张晓光 等	1165
石家庄市近五年大气可吸入颗粒物污染水平变化规律	强 杰	1169
天津市流动源排放对空气质量的影响评估	刘彩霞 魏 巍 崔 杰 等	1172
法库县环境空气质量变化及分析	苗 新	1178
主成分分析在环境空气质量评价中的应用	付 强 王 涛 刘德惠 等	1183
采用蜂窝状吸附转轮对 VOCs 污染空气进行净化处理	金伟力 山田健一郎 古木啓明 等	1186
炼油厂挥发性有机物 (VOCs) 排放清单构建方法的研究	李 靖 聂 磊 王敏燕	1192
乌鲁木齐市冬季雾天可吸入颗粒物电子透射显微镜研究	伊丽米热·阿布达力木 迪丽努尔·塔力甫 阿布力孜·伊米提	1198
粉尘污染控制持续改进方法研究 —— 一个新概念的提出	王东华 盛 楠	1202
气相色谱法一次进样分析大气中氧化亚氮、甲烷	潘 旭	1206
冀东南酸雨变化特征分析	关俊华	1208
利用地衣挂袋法监测乌鲁木齐市大气重金属污染	艾尼瓦尔·吐米尔 阿孜古丽·玉苏甫 张 婷 等	1213
燃放鞭炮对城市环境空气质量的影响分析	靳 伟	1220
沈阳市室内外空气中甲醛分布特征研究	王维宽 庄晓虹 佟伟钢 等	1223
生物法净化高浓度甲醛废气的实验研究	谢文娟 王 洁 孙珮石 等	1228
生物法治理恶臭气体的工艺研究进展	邓志华 周 成 宁 平 等	1232
非甲烷总烃环境空气质量标准限值确定的探讨	杨 彬 吴 伟	1238
锌灰吸收低浓度二氧化硫的研究	南相莉 张廷安 申文超 等	1243
燃煤飞灰细颗粒声波团聚研究	刘建忠 王 洁 周俊虎 等	1247
石家庄市机动车尾气排放状况分析	孙冬梅 姜 静	1252
北京市机动车 NO _x 减排措施分析	王军玲 瞿艳芝	1255
机动车尾气检测及其若干问题	闵金海	1259
机动车尾气排放控制问题研究	张启义 梅 冬	1262
机动车尾气污染与新能源汽车	裴 琨	1266
硫酸尾气处理技术现状与趋势	唐玉凤 尹华强 郭家秀 等	1270
浅谈机动车尾气排放的研究	陈 琳	1275
烟塔合一项目不同排烟参数的大气环境影响研究	欧阳晓光	1280
石家庄市电力行业大气污染的空间分布研究	李 冬	1283
燃煤电厂烟气中的二氧化碳捕集技术研究	杜云贵 聂 华 蒙 剑 等	1288

浅析低氮燃烧技术在火电厂的应用.....	史洛建 杨俊果 霍 鹏	1292
SNCR 脱硝技术在新型干法水泥窑中的应用	范海燕 朱 虹 金瑞奔 等	1296
利用 CT 技术测定生物滴滤床内部孔隙.....	张建忠 都基峻 石应杰 等	1300
利用 MODIS 遥感监测 SO ₂ 的方法研究.....	赵春雷 李二杰 吴国明 等	1307
利用 Fluent 模型对烟塔合一大气污染扩散数值风洞研究	李志强 刘炳江 周 阳 等	1313
AC 催化氧化法脱除烟气中 SO ₂ 技术	韩东升 郭家秀 尹华强 等	1319
氨法烟气脱硫技术的探讨.....	矫学成 阎振元 许 涛	1326
低温 NH ₃ -SCR 烟气脱硝技术研究进展.....	唐绍刚 李云涛 崔 社	1330
电袋复合除尘技术在燃煤锅炉 660MW 机组上的应用	郑奎照 朱召平 袁蔚凌	1334
粉煤灰烟气脱硫剂的脱硫性能研究.....	刘心中 彭 蕾 翁仁贵 等	1339
活性焦干法烟气脱硫技术.....	熊学云 范振兴 罗华勇 等	1345
火电厂 SCR 脱硝催化剂的优化设计	张帅夫 王莉娜 张珈毓 等	1349
火电厂湿法烟气脱硫系统技术 (FGD) 应用的初步研究.....	罗 春 马立实 吴 坚 等	1354
火电厂烟气脱氮解析.....	瞿 群 谢文彰 赵 伟	1359
燃煤火电机组高效烟气处理工艺路线选择研究.....	龙 辉	1363
莱钢 4#265m ² 烧结机有机胺吸附解吸脱硫工艺应用实践	孙建设 杨 军 赵 军 等	1372
硫化铁/活性炭混合吸附剂脱除燃煤烟气中汞的研究.....	张 坤 刘婷婷 吴圣姬 等	1378
柳钢烧结机烟气氨法脱硫的实践.....	覃毅强	1383
滤泡法火电机组烟气脱硫脱硝一体化技术研究.....	朱复东	1387
燃煤电站 SCR 催化剂中毒原理及再生技术	刘显彬 刘 伟 黄 锐 等	1392
燃煤热电厂烟气脱硝技术和装备	张益智 赵 芳 蔡春霞 等	1397
固定污染源排气中卤族污染物测定方法研究.....	邓 双 李映日 刘 宇 等	1400
燃煤电厂汞排放的监测与控制技术.....	陶 叶	1404
烧结烟气 NO _x 净化技术进展	黄 锐 刘显斌 席文昌 等	1410
提高燃煤电厂电除尘效率技术改造方案探讨.....	姜雨泽	1413
外加碳源对生物膜填料塔烟气脱氮效率的影响研究.....	毛永杨 邹 平 孙珮石 等	1419
武汉地区燃煤电厂烟气脱硫石膏利用前景分析.....	罗 春 马立实 吴 坚 等	1422
烟气脱硫副产物资源化利用方法探究.....	赵 劼 梁 娟 郭家秀 等	1426
蜂窝活性炭制备技术的研究进展及趋势.....	吴干学 郭家秀 韩东升 等	1432

(三) 固体废弃物污染防治

固体废物回收监管的理论与实践 ——上海市社区垃圾分类现状调查及政策建议.....	沈亚婷 宋硕薇	1441
贵州湄潭县固体废物综合处置规划.....	李文丹 成文连 关彩虹 等	1446
工矿能源资源型城市工业固体废物综合利用问题的探讨.....	王 磊	1450
加快推进固体废物管理信息化建设的思考与分析.....	魏彤宇	1453
郑州市固体废物污染防治、回收监管现状及实践研究.....	周 凯 朱伟芳 赵长民 等	1457
浅谈农村固体废物污染现状及管理对策.....	姜东升 李春波	1463
我国餐厨垃圾管理现状、问题及对策研究.....	陈建平 王文华	1466
我国城市生活有机垃圾处理技术分析展望.....	徐晓燕 刘玉升	1469
我国生活垃圾分类回收的推广与普及.....	王 娜 邱 琦	1473
我国生活垃圾焚烧设施飞灰处理处置研究.....	海 景 张 刚 陈海燕 等	1477
武汉地区医疗废物处理现状及对策分析.....	罗 春 蒋 湛 周超平等	1482

襄汾县人民医院医疗废物处置技术研究.....	陈二萍 李明明 王 雁 等	1485
医疗废物处理中存在的问题及对策 ——以河南省平顶山市为例.....	张建峰 邹国防 王万宾	1490
关于我国生活垃圾资源化对策的思考.....	王 军 邱少男	1493
电子废物资源化趋势与环境经济学研究.....	田岳林 杨永强	1497
二噁英类化合物的危害及控制措施探讨.....	金婉婧 王 梅	1501
飞灰高温烧结烟气中 Cu 吸附动力学研究.....	张智慧 李润东 李彦龙 等	1505
生活垃圾焚烧飞灰烧结处理技术.....	冯向鹏 李 政 贾延明	1511
太原市侯村城市生活垃圾卫生填埋场填埋气收集利用与 CDM 项目开发研究.....	杨 迪 解 强	1518
含油污泥改性作为应急吸附剂的可行性研究.....	邓 皓 王蓉沙 张明栋 等	1522
污泥干燥处理技术的现状和研究进展.....	汪 茜 柳海波 杨 煊 等	1528
污泥高温水解工艺研究进展及其应用.....	张 健 朱 琦 陈伟强 等	1532
新疆金属尾矿综合利用浅论 ——以哈图金矿为例.....	朱 彬 汪新红	1536

(四) 土壤污染防治

吉林省靖宇县表层土壤有机碳储量及其分布规律分析.....	刘静宇 孟静静 黄少鹏 等	1542
基于国家环境管理需要的土壤环境功能区划体系探讨.....	张胜田 何 跃 林玉锁 等	1546
焦化场地污染状况调查及风险评估.....	刘利军 党晋华	1551
小兴安岭森林土壤环境差异性研究.....	孙清芳 刘延坤 邵英男 等	1556
浅谈石家庄市土壤污染状况与防治对策.....	刘 洁	1560
山西土壤污染及防治措施简析.....	卢淑贤 王 雁 闫世明 等	1564
固体废物集中填埋和焚烧处置场周边土壤污染状况研究.....	范 例 罗 毅 罗财红	1568
新疆土地退化监测方法与评价指标研究.....	王 蕾 高亚琪	1572
ALM 模型在工业企业迹地土壤铅生态风险评价中的应用.....	邓劲蕾 张 晟 王定勇 等	1579
化肥减施及秸秆过腹还田对土壤理化性质的影响 ——以弘毅生态农场为例.....	唐海龙 徐玉新 蒋高明 等	1583
天津市滨海新区土壤污染状况及防治措施初探.....	崔 静	1589
土壤碳汇能力衰退的生物炭修复.....	孟静静 刘静宇 黄少鹏	1593
油气田开发建设对土壤的影响分析与减缓措施.....	王 欣 项铁丽 邢海涛	1598
粤北大宝山铅锌矿区土壤—五节芒 (<i>Miscanthus floridulus</i>) 植物体系的微生物 特征研究.....	秦建桥 罗育池 阮文刚 等	1602
“三种废弃物” 配施影响土壤微生物生态的实验研究.....	霍晓君 王 静	1610
常温下 Fenton 试剂催化氧化苯肿酸的研究.....	尤立娟 王学峰 陈俊祥 等	1618
典型污灌区土壤-地下水污染物迁移转化特征.....	张 敏 蔡五田 孙 琳 等	1622
土壤重金属形态研究动态及展望.....	郑顺安 郑向群 张铁亮 等	1628
几种主要螯合剂在重金属污染土壤修复中的应用研究进展.....	唐 浩 韩少华 熊丽君 等	1633
铅在我国 3 种自然土壤中的含量及化学形态分布特征研究.....	文 方 姚 娜 朱菲菲 等	1638
X 射线荧光光谱法快速检测土壤中的重金属元素.....	戴春岭 齐 堃 张菲菲 等	1643
螯合剂对短毛蓼吸收锰及土壤中锰的生物有效性的影响.....	许丹丹 朱伟芳	1647
浅谈土壤中铅污染的防治.....	王 烁	1652
土壤中钷含量及 ²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu 的 ICP-MS 检测方法研究.....	郭志英 崔晓磊 梁月琴 等	1655
重金属污染土壤的超积累植物修复技术及其机制研究.....	白 洁 王永志 段慧珠	1660

分子生物学技术在污染土壤修复中的应用.....	高永超 迟建国 邱维忠 等	1664
军事特种化学污染土壤环境修复技术.....	关彩虹 王 瑾 鲁艳英 等	1672
军用污染场地修复与展望.....	鲁艳英 关彩虹 李文丹 等	1677
淋洗修复电镀厂铬污染土壤的技术参数和工艺条件.....	何 跃 张孝飞 甘文君 等	1681
纳米技术在污染场地修复中的应用：优势和潜在风险.....	陈志良 彭晓春 杨 兵	1687
气相抽提技术修复挥发性有机物污染土壤的研究进展.....	陈志良 董家华 白中炎 等	1696
石油污染土壤的微生物菌剂修复场地研究.....	胥九兵 王加宁 迟建国 等	1700
微生物应用在污染土壤修复中的研究进展.....	王银环	1705
蜈蚣草修复东北某地日本遗弃化学武器砷污染土壤的可行性分析.....	周 廷 朱宝霞 王新明 等	1708
施肥方式对土壤养分含量变化及白菜营养品质的影响研究.....	李顺江 安志装 赵同科 等	1714

(五) 重金属污染防治

关于重金属污染场地风险评估的几点思考.....	张广鑫 陈 辉 邵春岩	1720
海州湾海洋牧场示范区海域沉积物中重金属生态风险分析.....	张 硕 卢 璐 孙满昌 等	1723
江西省土壤重金属污染研究.....	黄国勤	1731
重金属环境污染责任保险研究.....	李婕旦 葛察忠 刘霜双 等	1737
重金属污染防治技术探讨.....	杭仕荣 葛勇德	1742
重金属环境风险分析与防范策略——以某市为例.....	许申来 周 昊 曾小填 等	1747
南宁市城区土壤重金属污染特征及评价.....	刘宝庆 陈红路 郑 雄	1753
株洲市农业土壤重金属污染现状调查与评价.....	陈丽莎 陈志良 肖举强 等	1760
太湖无锡水域底泥重金属现状及其潜在生态危害评价.....	朱培瑜 魏 軻 陈 静 等	1765
胶州湾 Hg 的含量分布特征.....	杨东方 丁咨汝 郑 琳 等	1770
矿区周边农田土壤中重金属环境质量特征研究.....	孙清斌 尹春芹 邓金锋 等	1773
秀山锰矿区梅江河沉积物重金属污染特征.....	杨清伟 曾 青 许 媛 等	1778
农产品产地土壤重金属污染风险评价技术研究.....	师荣光 赵玉杰 沈 跃 等	1784
沿海滩涂细菌对镉的吸附性能研究.....	程振远 王 斌 张 兴	1790
医疗汞污染的防治对策研究.....	王军玲 张增杰 韩玉花	1795
重金属污染修复技术现状与评价.....	张翔宇	1799
浅析水体中重金属污染现状及治理技术.....	董蕊妮 李少佩 李国庆	1804
解脂假丝酵母对重金属工业废水的吸附特性.....	檀 笑	1808
电镀行业节水与重金属减排状况与对策研究.....	杨 婧 康 娟 梁明易	1815
地表水中钼的分析与调查.....	毛志瑛	1820
典型污染行业及其土壤重金属污染评价——以葫芦岛市为例.....	朱洪辉 刘雪华 赵金博	1825
地积累指数法和潜在生态危害指数法在污泥重金属污染中的应用.....	张 钊 白向玉 周 磊	1832
典型铬渣堆存场地铬(VI)迁移路径分析及耐铬植物初步筛选研究.....	赵光辉 常文越 陈晓东 等	1837
有色金属冶炼厂周边土壤中重金属污染变化趋势调查及分析.....	纪晓红 曹 阳 周建平 等	1841
微波消解-HG-AFS 法分析空气中铅.....	邓 义 辉永庆 龙素群 等	1844
三叶草对重金属镉富集特性的研究.....	刘 燕 谢阿娜	1851
翅碱蓬对重金属吸收的研究.....	何 洁 高钰婷 王晓庆 等	1855
辐射接枝法制备的 HDPE 胺基改性材料对 Cu ²⁺ 和 Ni ²⁺ 的吸附效果研究.....	曹长青 王 敏 姚思德	1861
改良剂对锑矿区土壤锑形态和生物可利用性影响的研究.....	童方平 李 贵 杨勿享 等	1865

(六) 噪声污染防治

浅谈环境噪声评价方法.....	秦 勤 段传波 张 辉	1873
铁路噪声预测模型研究进展.....	王蓓蓓 张 辉 齐 健	1878
道路声屏障缩尺模型试验研究.....	朱妍妍 段传波 赵 阳	1881
利用平均值得分法评价城市声环境质量.....	李 辉 彭晓春	1884
烟厂车间降噪计算机模拟.....	王 鹏 燕 翔 薛小艳 等	1886

第三章 环境经济与环境管理

(一) 环境政策与管理

构建中国环境基本公共服务体系的思考.....	李红祥 吴舜泽 葛察忠 等	1900
“十二五”污染减排的思路与对策研究.....	袁 梅	1906
1990—2007 年英国减排路径及策略分析	殷培红 武翡翠 崔学勤 等	1909
构建地方政府环境协同治理机制.....	王玉明 刘湘云	1916
关于中国二氧化碳的排放及减排目标的分析.....	王 磊	1920

生物强化法处理废水技术研究进展

王 毅

(石家庄市环境保护局 河北 石家庄 050021)

摘 要 本文通过介绍生物强化技术的实施途径和强化效果,具体分析了生物强化技术在废水处理方面的应用,以及在高浓度有机抗生素类废水治理方面的成功研究案例。

关键词 抗生素 废水 处理 进展

生物强化技术产生于 20 世纪 70 年代^[1],起初是为了增强生化系统对特定污染物的降解能力,向系统中投加高效微生物或筛选出的优势菌种,提高废水生物系统的生化处理能力,增强生化系统对特殊污染物的去除效果^[2, 3]。Britt 等^[4]发现生物强化技术比普通活性污泥法对有机物的去除率高 20%左右。与一般生物治理技术相比生物强化技术对污染物的去除效果具有无法比拟的优势。

一、生物强化技术的途径

目前,实施生物强化技术主要有三条途径:一是投加高效降解微生物菌种,对于有机物一般都能够从自然界找到或用基因技术合成出相应的降解菌。二是投加基质类似物和营养物,通过提供降解过程所需要的物质,促进目标降解菌的生长,提高生化处理的效果。三是投加遗传工程菌,通过基因工程构建具有特殊降解功能的工程菌,将所获得的菌株用于工程应用处理一些难降解物质。

二、生物强化技术的强化效果

在生物强化技术的工程应用中,许多案例已显示出生物强化技术在污染物去除方面具有良好的强化效果。

(一) 提高目标污染物的去除率

生物强化技术对 COD、NH₃-N 等目标污染物的去除效果比普通生物技术更具优势。Mohan 等^[5]在厌氧序批式活性污泥反应器中进行生物强化处理硫酸盐废水研究,采用海藻酸盐中的硫酸盐还原菌强化后,结果显示水中硫酸盐的去除率由 27%提高至 80%,COD 去除率由 35%提高至 78%。Kennedy^[6]采用生物强化技术研究对氯酚的去除率,普通生物处理系统 58 h 后对氯酚去除率达到 57%,而生物强化系统 9 h 内去除率就达到了 96%。何义亮等^[7]在水解酸化-序批式活性污泥法处理系统中加入高效复合菌剂后,化工废水的 COD 去除率达到 93%,NH₃-N 去除率达到 100%。

(二) 改善污泥性能和减少污泥总量

生物强化作用可以增强污泥沉降性能,有效消除污泥膨胀,显著减少污泥总量,减少排放和消化污泥的能耗。在实验室研究中,Hung 等^[8]研究发现生物强化技术比普通活性污泥法的污泥产量降低 34%。在工程应用中,Hung^[9]发现废水处理系统应用生物强化技术后,处理单元中污泥床层厚度由 2.3~2.7 m 降低到 0.7~1 m,同时控制了臭气。

(三) 缩短系统启动时间,增强抗冲击负荷能力

应用生物强化技术可加快生化系统启动速度,增强耐负荷冲击能力。提高生化系统稳定性,使处理系统快速达到最佳工况。Watanabe 等^[10]把高效菌种与普通菌种分别接种到活性污泥处理中单元降解酚,发现接种高效菌种的单元 2~3d 内降解的酚,普通活性污泥法需要 10 d 才能完成。

三、生物强化技术在废水处理中的应用

(一) 去除难降解有机物

应用生物强化技术在生化处理系统中接种具有特定降解性能的微生物,有效地提高了生物系统的处理效果,在含有难降解化合物的制药废水、农药废水、染料废水和造纸废水生物处理中,采用高效微生物强化技术,都取得了明显的治理成效。Wang 等^[11]在厌氧-缺氧-好氧(A/A/O)处理系统中接种喹啉降解菌强化处理焦化废水,研究结果表明在系统的各反应器中 COD 的去除率分别达到 25%、16%和 59%。Shi 等^[12]采用生物强化菌剂处理多氯酚和生活污水的混合液,研究结果表明生物强化菌剂改善了系统抗冲击负荷能力,提高了多氯酚的去除率。

(二) 去除过量营养物质

无序的工业排放导致了水体中氮、磷等物质浓度过高,引起水体富营养化。采用普通生物法处理氮、磷等污染物时,生化菌种生长缓慢,维持高浓度菌种的控制条件困难。在富营养化的水体中应用生物强化技术能有效地去除氮、磷等物质,消除水体富营养化。Sato 等^[13]研究了转盘生物膜反应器中硝化菌生物强化技术,结果表明高效菌强化技术促进了反应器内硝化菌群的生长,提高了原位硝化活性,加快了硝化速率。

(三) 维持生物系统稳定

生物处理系统容易受到污染物的化学性质和环境的理化特征等多种因素影响,导致生物系统不稳定甚至崩溃。利用生物强化技术,可有效提高系统的耐冲击能力,减轻各种外界因素对系统的影响,维持生物系统稳定。Boon 等^[14]开展了生物系统受冲击后的稳定性及系统恢复能力研究,接种 3-氯苯胺降解菌株的强化反应器在受到冲击后,硝化活性在 4 d 内恢复,非强化反应器受冲击后出现氨氮积累情况,硝化活性 12 d 内没有得到恢复,结果表明生物强化技术提高了反应器抗冲击负荷能力,维持了生化系统稳定。

四、生物强化技术在抗生素类废水方面的应用

抗生素类废水是一类富含难降解有机物和生物毒性物质的高浓度有机废水,属于治理难度大、处理成本高且有毒有害难以降解的工业废水。Saravanane 等^[15]利用生物强化技术处理头孢力薪和反渗透药物,通过在生化系统中加入降解菌,废水的 COD 去除率达 88.5%。许玫英等^[16]将对乙酰氨基酚(俗名:扑热息痛)降解菌投加到对乙酰氨基酚生产废水中,对照组对乙酰氨基酚去除率只有 85.2%,强化组对乙酰氨基酚去除率达到 97.5%。

世界上许多国家都开展了生物强化技术的探索和研究,获得了比较满意的研究成果和处理效果,尤其是对存在大量异生化合物的有机废水,取得了其他方法无法比拟的处理效果。传统生物技术与生物强化技术两者相结合后,更是明显提高了废水的处理效果,扩大了废水的处理范围,成为现阶段废水处理技术的研究热点及发展趋势。

参考文献

- [1] Young C Y. The use of enzymes and biocatalytic additives for wastewater treatment process[J]. Water Pollut Control Fed High-lights, 1976, 13: 15-18.
- [2] 全向春,刘佐才,范广裕,等. 生物强化技术及其在废水治理中的应用[J]. 环境科学研究, 1999, 12 (3): 22-27.
- [3] 孙炜,熊振湖,刘春,等. 生物强化及在环境污染物生物治理中的新进展[J]. 天津城市建设学院学报, 2006, 12 (1): 20-54.
- [4] Britt M W, Jeppe L N, Kristian K, et al.. Influence of microbial activity on the stability of activated sludge flocs[J].

- Colloid and Surface B: Biointerfaces, 2000, 18 (2): 145-156.
- [5] Mohan S V, Rao N C, Prasad K K, et al. Bioaugmentation of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with immobilized sulphate reducing bacteria (SRB) for the treatment of sulphate bearing chemical wastewaters[J]. Process Biochem, 2005, 40 (8): 2849-2857.
- [6] Kennedy M S, Grammas J, Arbackle WB, et al. Parachlorophenol degradation uses bioaugmentation research[J]. Water Pollut Control Fed, 1990, 62: 227.
- [7] 何义亮, 张波. 高效复合微生物技术处理化工试剂废水[J]. 中国给水排水, 2002, 18 (5): 74-76.
- [8] Hung Y T, Zachopoulos S A, Horsfall F L. Effect of bioaugmentation process on sludge production in activated sludge reactors for municipal wastewater treatment. Western Canada Water and Wastewater Assoc. Proc, 39th Ann, Conf. Saskatoon: Saskatchewan, 1987: 63-74.
- [9] Hung Y T, Horsfall F L, Wong J M, et al. Bioconversion of accumulated sludge with bacterial augmentation process in aerated lagoons for municipal wastewater treatment[J]. Intern J Environmental Studies, 1986, 28: 41.
- [10] Watanabe K, Hino S, Takahashi N, et al. Effects of exogenous phenol-degrading bacteria on performance and ecosystem of activated-sludge[J]. Fermentation and Bioengineering, 1996, 82 (3): 291.
- [11] Wang J. L., Quan X. C., Wu L. B., et al. Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater[J]. Process Biochem., 2002, 38: 777-781.
- [12] Shi H. C., Liu H., Wang J. L., et al. Removal of 2, 4-dichlorophenol in a conventional activated sludge system through bioaugmentation[J]. Process Biochem., 2004, 39: 1701-1707.
- [13] Satoh H., Okabe S., Yamaguchi Y. K., et al. Evaluation of the impact of bioaugmentation and biostimulation by in situ hybridization and microelectrode[J]. Water Res., 2003, 37: 2206-2216.
- [14] Boon N., Top E. M., Verstraete W., et al. Bioaugmentation as a tool to protect the structure and function of an activated-sludge microbial community against a 3-chloroaniline shock load. Appl Environ. Microbiol., 2003, 3: 1511-1520.
- [15] Saravanane R, Murthy D V S, Krishnaiah K. Treatment of antiosmotic drug based pharmaceutical effluent in an upflow anaerobic fluidized bed system[J]. Waste Management, 2001, 21 (6): 563-568.
- [16] 许玫英, 曾国驱, 蔡小伟, 等. 扑热息痛高效降解菌的选育及其生物强化效果[J]. 环境科学学报, 2003, 23 (3): 391-395.

湿式催化氧化处理中催化剂活性组分流失与控制

王 锐^{1,2} 郭家秀^{1,2} 尹华强^{1,2} 孙明超^{1,2} 李建军^{1,2}

(1. 四川大学建筑与环境学院 四川 成都 610065;

2. 四川大学国家烟气脱硫工程技术研究中心 四川 成都 610065)

摘 要 湿式催化氧化(Catalytic Wet Air Oxidation)技术是一种处理高浓度、难降解有机废水的高效、可行的技术。它具有反应速率快,处理效果好的特点,但在使用过程中,由于催化剂自身稳定性以及工作环境的影响,易使活性组分流失,造成催化活性降低、使用寿命变短、在工业化使用过程中投资成本增高等问题。因此,湿式催化氧化处理中催化剂活性组分流失与控制的研究非常重要。本文介绍了湿式催化氧化技术及催化剂应用,着重讲述了催化剂流失机理、影响因素以及提高催化剂稳定的方法,同时对相关实验和取得的成果也做了简要的介绍。

关键词 湿式催化氧化 催化剂 活性组分 流失 措施

引 言

湿式空气氧化技术(WAO)于1958年开始应用于处理不同的有机废水,但存在对反应器材质要求高,投资大,处理低浓度大流量废水不经济以及对结构稳定的化合物处理效果不佳的不足。湿式催化氧化法(CWAO)就是在WAO工艺基础上发展起来的:通过加入适宜的催化剂提高氧化分解能力,缩短反应时间,将高浓度、难降解有机废水,最终转化为 CO_2 和 H_2O 。催化剂的使用,一方面改变了反应历程,另一方面降低了反应的活化能。

在湿式催化氧化工艺中,催化剂是整个工艺的核心,成为研究热点之一。已经报道的催化剂主要有金属、金属盐、氧化物和复合氧化物。在实际应用中,由于贵金属的昂贵和稀缺,同样具有高活性的、廉价的铜、锰、铁等非贵金属及其氧化物被广泛研究用于替代贵金属。但是非贵金属及其氧化物催化剂在工业化应用中存在活性组分易溶出的缺点,文献[1]曾报道铜离子溶出可高达40 mg/L,这给大规模工业化应用带来了诸多困难。为实现湿式催化氧化的工业化应用,必须使催化剂不仅要具有高效的特性,而且还要求催化剂比较稳定。

一、CWAO和催化剂研究及应用

20世纪70年代后,湿式催化氧化法很快在美国、日本、欧共体等国家得到广泛深入的研究。目前湿式催化氧化法进行实际废水处理的有:造纸废水^[2]、染料废水^[3]、含碳废水^[4]以及酒精蒸馏废水^[5]等。

(一)湿式催化氧化机理

湿式催化氧化的机理比较复杂,其中自由基反应机理最具有代表性,被深入研究和普遍接受。它是通过一种氧化能力非常强的 $\text{HO}\cdot$ 自由基来将有机物氧化为其他自由基。Sadana等^[6]用 CuO 催化剂来降解苯酚,发现自由基主要是通过脱氢形成的,铜离子的加入促进了中间络合产物的形成,而且脱氢易引发氧化反应自由基链。Mantzavinos^[7]用过渡金属和贵金属氧化物催化剂降解聚乙二醇时发现自由基氧化反应包括引发期、传播期和终止期三个阶段。在引发期,氧攻击有机物 RH 形成 R^* ,在传播期 R^* 与氧结合形成过氧化物自由基 ROO^* ,它使原始有机物 RH 脱氢形成新的自

由基 R^* 和过氧化氢物。过氧化物分解生成低分子醇、酮、酸和 CO_2 等, 大多数情况下两个自由基相遇产生链终止。

(二) 催化剂研究及应用

湿式催化氧化法的催化剂的分类方法较多, 从形态上归纳起来可以分为均相与非均相两种。

1. 均相催化剂

利用溶解元素作为催化剂的湿式催化氧化称为均相湿式催化氧化, 使用的催化剂即为均相催化剂, 包括液体酸催化剂、液体碱催化剂、可溶性过渡金属化合物等。均相催化剂活性中心均一, 可以通过配体的选择、溶剂的变换和促进剂的添加等来做精细的调配和设计。

在均相催化剂的研究中, Cu 组分的研究比较深入, 而且研究发现 Cu 系催化剂都具有很好的催化性能。早在 1978 年, 村上幸夫等^[8]就以甲醛、甲醇为反应物, 对 Cu 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Mn 、 V 的盐的催化能力进行研究比较, 发现铜盐有良好的催化作用。张秋波等^[9]采用湿式催化氧化法对煤气化废水处理研究并评价了 $Mn(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Fe(II)$ 离子的氧化催化活性, 发现硝酸铜和氯化亚铁的混合物具有很高的催化活性, 在一定的处理时间内, 去除酚、氰、硫化物接近 100%, 对多环芳烃也有明显的去除效果。

虽然均相催化剂活性高、反应速度快、反应容易控制, 但其混溶于废水中, 为了避免催化剂流失所造成的经济损失以及对环境的二次污染, 在后续阶段需要对催化剂进行回收利用或处理, 否则就会产生二次污染, 这就需增加回收流程, 比较复杂, 造成生产成本增加。

2. 非均相催化剂

非均相催化剂大多为过渡金属氧化物, 分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两大类。在 20 世纪 90 年代后, 非贵金属催化剂逐渐成为研究重点^[10]。非均相催化氧化过程中使用固体催化剂, 常见的形状有球形状、短柱形状、蜂窝形状等。

Levec^[11]以醋酸作为模拟废水, 发现以 $CuO-ZnO$ 复合氧化物作为湿式催化氧化反应催化剂, 具有很高的催化活性。Neri 等^[12]以共沉淀方法制备的 $Fe-CeO_2$ 为催化剂, 以羟苯基丙烯酸为模拟废水进行了湿式催化氧化反应的研究: 在反应温度为 $130^\circ C$ 和反应压力为 $2MPa$ 的条件下, 反应 30 min 后, TOC 去除率接近 100%。董岳刚等^[13]以分子筛为载体, 制备了一元催化剂、二元催化剂和三元催化剂共 16 种, 用于处理 5 种染料和甲基橙, 发现 Ce 系列和 Cu 系列的催化剂活性最高, COD 和浊度去除率最高可达 90% 以上。

采用非均相湿式催化氧化工艺时, 由于催化剂以固态存在, 催化剂与废水的分离比较简单, 可使处理流程大为简化。

二、催化剂流失机理及影响因素

由于催化剂需要在一定温度、压力和水热条件下长期使用, 因此催化剂应当具备足够的强度、稳定性、易回收等特性, 其中稳定性影响催化剂活性衰退能力。催化剂经过一段时间使用后, 催化剂活性会降低或消失, 即出现催化剂失活现象。催化剂的失活原因主要有: 催化剂物质的流失、积炭和烧结, 其中活性组分的流失是使 CWAO 催化剂失活的一个主要原因。

(一) 催化剂活性组分流失机理

Cu 系列催化剂由于其活性高、廉价易得而成为主要研究对象, 但在苛刻的反应条件下, 活性组分 Cu 存在流失问题, 使得工业化应用存在诸多问题, 难以工业化应用, 而且其他组分的催化剂也存在活性组分流失问题。文献[14]曾报道, Mn/Ce 复合氧化物催化剂的研究中发现, 在温度为 $80\sim 130^\circ C$ 时氧化苯酚, Ce^{2+} 离子的溶出不明显, 而检测到 Mn^{2+} 离子浓度最高可达 10 mg/L 。

谭亚军等^[15]研究认为 Cu^{2+} 溶出机理可归结为酸性溶出和反应性溶出两种。溶液 pH 对催化剂中活性组分溶出的影响可以从重金属在酸性环境中有一定的溶解度和金属氧化物会与 H^+ 或 OH^-

发生反应两个方面来分析。在水热酸性条件下, pH 对 Cu^{2+} 溶出有很大的影响, 随着 pH 的增高, 金属离子溶出量显著减少。即使不发生氧化反应, pH 为 2.1 时, 溶液中 Cu^{2+} 质量浓度也会大于 3 mg/L, 远远高于 pH 为 6.0 时的溶出量。

由低 pH 导致的酸性溶出仅是一部分原因, 仅靠人为将溶液的 pH 控制在碱性环境中是不能完全抑制溶出的, 而且也不太现实。氧化反应过程也会破坏 CuO 与原催化剂载体间的结合而导致金属离子的溶出。同时, 多数有机污染物的湿式催化氧化过程中有乙酸生成, 而乙酸与铜离子存在配位反应, 进一步促进了反应性溶出。

(二) 催化剂流失影响因素

催化剂一般由活性组分、载体及催化助剂组成。影响活性组分流失的因素很多, 总结概括起来主要包括催化剂自身和工作环境。

不同组分的选择以及各组分不同配比不但影响到催化剂的活性, 同时对其稳定性也具有很大影响。制备方法的选择以及同一种方法中不同制备条件都会对催化剂活性以及稳定性造成影响, 包括物料粒径大小、物料配比、浸渍温度、浸渍时间、搅拌速率以及静置时间、焙烧温度、焙烧时间等一系列影响因素。活性组分在载体上的分散程度不同, 与载体的结合牢固程度也就存在差异。

处理废水的性质对催化剂活性组分的流失有一定的影响, 比如 pH。在溶出机理的酸性溶出中可以看出 pH 对其有较大的影响, pH 包括反应初始液的 pH, 也包括反应体系的 pH。此外, 反应温度、反应压力、氧含量都会对催化剂的结构以及活性组分的变化有很大影响。

三、降低催化剂活性组分流失量的措施

要控制活性组分的流失必须提高催化剂晶体结构的稳定性, 改变催化剂的微观结构和晶形, 增大晶能, 增强活性组分和载体间结合的牢固性, 使之结构稳定。尽量能将活性组分与载体在特殊环境中, 使二者成为一个整体。除了改变催化剂本身条件以及催化剂制备和预处理条件外, 还可以在使用过程中, 改进工艺条件, 在使用环节降低活性组分的流失。

(一) 确定合理的组分投加量及制备方法

活性组分的投加量和制备方法不仅会影响催化剂的催化性能的高低, 在很大程度上, 还会影响其是否具有优良的稳定性。

夏至^[16]采用浸渍法制备 Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂降解苯酚废水, 验证了 Cu^{2+} 溶出的酸性和反应性两大途径并分析模拟了其发生过程。之后, 用共沉淀法制得 Cu 系催化剂降解苯酚废水, 考察了 Cu^{2+} 在酸性环境中溶出的影响因素, 发现 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 摩尔数 > 老化温度 > $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ > 焙烧时间 > $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ > 焙烧温度。在 Cu : Zn : Al = 2 : 3 : 2 的最佳条件下, COD 去除率为 97.6%, Cu^{2+} 溶出量为 12.5 mg/L。可以看出组分投加量是一个重要的控制参数之一。

Hecevar 等^[17]用共沉淀法和溶胶-凝胶法制备不同配比的 CuO/CeO₂ 催化剂, 具有较高的活性且在低 pH 条件下 Cu^{2+} 离子溶出很小。徐爱华等^[18]人利用溶胶-凝胶法制备 $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{Al}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_4$ 尖晶石结构催化剂降解苯酚废水, 在反应温度为 190℃、苯酚浓度为 4.29 g/L 的条件下反应 2 h, 铜离子溶出量仅为 0.96 mg/L。活性组分增加有利于增强催化剂的催化性能, 但随着含量的增加, 更容易造成组分的流出损失。

在实际工作中, 应该优先确定满足催化活性要求最佳最小活性组分投加量, 并通过实验选择最佳制备法制催化剂, 以尽量减少活性组分的溶出流失。从活性组分投加量和制备方法角度控制活性组分的流失。

(二) 选择稳定的前驱体

类水滑石前驱体结构中金属离子分散均匀, 在高温焙烧后仍具有较好的晶体结构。在催化剂

的使用过程中,有益于减少活性组分的流失。在尖晶石构造中,A-O和A-B(A、B代表金属离子)都是比较强的离子键,各个键的静电强度相等,结构牢固,其化学性质稳定。此外,由于尖晶石属于立方晶系,其导热性和热膨胀性在各个方向都相同,膨胀系数小,具有比较好的热稳定性。

窦和瑞等^[19]利用类水滑石结构的前驱体焙烧得到的催化剂Cu-Al-Zn-O,在初始氧分压0.5 MPa和160~220℃的反应条件下,催化剂活性组分铜的流失量小于0.3 mg/L,原因是在这种催化剂中, O^{2-} 堆积的晶体完整无缺, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 在 O^{2-} 堆积的八面体空间均匀地分布着,催化剂的整个晶体没有明显的电荷集中现象。杨民^[20]采用制备的尖晶石型Co/Mg/Al复合氧化物催化剂处理苯酚废水,在反应温度为180℃和初始空气压力为2.5 MPa的反应条件下,废水COD_{Cr}去除率为93%,活性组分Co流失量仅为0.65 ppm。尖晶石型Co/Mg/Al复合氧化物的稳定性主要由其尖晶石相的纯度决定,其尖晶石相的纯度越高,其活性组分Co的流失量越少。此外尖晶石相中较低的Co^{III}离子占总的Co离子比例,也有利于减少活性组分Co的流失量。

在制备催化剂过程中,我们可以从催化剂的结构上考虑,筛选出比较稳定的前驱体来进一步制得催化剂,用以改善催化剂的整体结构的稳定性。

(三) 添加活性成分

要想有效控制 Cu^{2+} 的溶出,可以采取在铜中添加活性成分。目前研究适宜添加的活性组分有Ce、Fe、Zn等。其中,CeO₂是应用广泛的稀土氧化物。

韩玉英^[21]在金属离子溶出实验中,通过加入Ce,明显改善了金属离子的溶出,这是因为CeO₂具有特殊的晶格氧稳定性。

金属氧化物中添加络合配位能力比较强的稀土元素,不但可以使催化剂的催化能力提高,而且还会使金属离子的流失量也有所减少。稀土元素在化学性质上呈现碱性,表现出特殊的氧化还原性,而且稀土元素离子半径大,可以形成特殊结构的复合氧化物^[22],有利于降低活性组分的流失。

(四) 优化制备条件

催化剂的性质除取决于组成催化剂的组分、含量外,与催化剂的制备方法、条件也密切相关。这一类因素比较多,其中搅拌强度、焙烧温度、焙烧时间是常考虑的条件因素。

韩玉英^[21]选用600℃、700℃、800℃3种焙烧温度制备了含CuO的复合金属氧化物,结果发现800℃温度下焙烧所得的催化剂的流失量最低,究其原因是晶格能增加,使催化剂的稳定性增加。韩利华等^[23]选用聚丙烯酸作为络合分散剂,采用溶胶-凝胶法制得了超细催化剂,具有很高的比表面积和堆积密度,热稳定性好,Cu-Ce-Zn三元催化剂的铜溶出量能控制在0.15mg/L以下。

在制备条件中,较高的焙烧温度有益于催化剂内部晶格发生转变,使得催化剂变得更加稳定。随着焙烧温度的上升,晶体在各方面发生了很大的改变,不再是几种原料的简单堆积,而是形成了一种整体性混合物,其晶格发生了改变,晶格能增加,稳定性增加^[21]。

(五) 改善反应条件

在催化剂的实际使用中,为使催化剂充分发挥其活性和稳定性,除了改善催化剂自身的特性外,还应该在生产工艺满足的范围内,选择较好的工作环境,比如使用量、温度、处理对象的性质等。

宾月景等^[24]在反应温度200℃,氧分压固定为3.0 MPa的实验条件下,不同催化剂投加量对CeCu催化剂活性组分Cu的溶出量的影响,实验结果表明减少催化剂的投加量会降低COD的去除率,但是也会减少Cu离子的溶出量。因此,在COD去除率可以接受的前提下,适当减少催化剂的投加量是一个减少溶出量的途径。徐爱华等^[18]人考察了150~210℃不同温度下,铜组分溶出量的情况,发现在较高温度下($\geq 180^\circ\text{C}$),铜组分溶出量相对较低;在反应温度较低时($< 150^\circ\text{C}$),

铜离子溶出量相对较高。他们考察了苯酚/催化剂质量比的影响,发现被还原的铜不容易被再氧化而导致铜离子的大量溶出。

四、结 论

1. 湿式催化氧化法在处理高浓度有机废水中,具有很高的催化活性,处理效率高,催化氧化彻底,应用前景好。

2. 催化剂种类繁多,非均相催化剂相对于均相催化剂不易造成二次污染,易于回收,流程简单,成为催化剂研究的热点。

3. 在湿式催化氧化大规模应用中,存在催化剂不稳定,催化剂受自身以及外界反应条件影响下失活,活性组分性质、催化剂制作方法以及制作条件等也易造成活性组分易流失的问题。

4. 目前,相关研究也提出了如何控制活性组分流失量的方法,但大多数局限于实验室规模,在大规模的工业化应用中的进展较慢。高效、稳定的催化剂将是当前和以后研究的一个方向和难题之一。

可见,改善活性组分流失的现象,可以采取的措施和方法较多,但针对不同的催化剂和不同的处理对象,采取的措施和确定的最佳条件会有所改变,需要进一步研究和实验。

参考文献

- [1] Mantzavinos D, Hellenbrand R, Livingston A G, Metcalfe I S.. Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 7 (3-4): 379-396.
- [2] Zhang Q L, Chuang K T. Kinetics of wet oxidation of black liquor over a Pt-Pd-Ce/Al₂O₃ catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17 (4): 321-332.
- [3] 张仲燕,施利毅,杨晶,邢建南. 利用超细 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂降解染料废水的研究[J]. 重庆环境科学, 2000, 20 (3): 43-45.
- [4] Patrick T A, Abraham M A. Evaluation of a monolith-supported Pt/Al₂O₃ catalyst for wet oxidation of carbohydrate-containing waste streams [J]. Environment Science Technology, 2000, 34 (16): 3480-3488.
- [5] Khaled B, Faical L, Safia H, Abdelhamid S. Catalytic wet air oxidation of high-strength alcohol distillery liquors[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 199 (2): 199-209.
- [6] Sadana A, Katzer J R. Involvement of free radical in aqueous-phase catalytic oxidation of phenol over copper oxide[J]. Journal of Catalysis, 1974, 35 (1): 140-152.
- [7] Mantzavinos D, Hellenbrand R, Livingston A G, Metcalfe I S. Catalytic wet air oxidation of polyethylene glycol [J]. Catalytic Environment, 1996, 11 (1): 99-119.
- [8] 村上幸夫. 合成有机化合物废水の湿式酸化処理の研究[J]. 水处理技术, 1978, 19 (10): 901-909.
- [9] 张秋波,李忠,王菊思,徐晓白. 煤加压气化废水的湿式催化氧化处理[J]. 环境科学学报, 1988, 8(1): 98-101.
- [10] 杨民. 湿式催化氧化反应及其催化剂的研究[D].大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2007.
- [11] Luck F, Djafer M, Bourbigoy M. Catalytic wet air oxidation of biosolids in a monolithic reactor [J]. Catalysis Today, 1995, 24 (1-2): 73-78.
- [12] Imamura S, Okumura Y, Nishio T, Utani K, Matsumura Y. Wet-oxidation of a model domestic wastewater on a Ru/Mn/Ce composite catalyst[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, 37 (3): 1136-1139.
- [13] 董岳刚,严莲荷,赵晓蕾,周申范. 湿式催化氧化法废水处理中催化剂和实验条件的优选[J]. 精细化工, 2002, 19 (3): 149-151.
- [14] Hamoudi S, Larachi F, Sayari A. Wet oxidation of phenolic solutions over heterogeneous catalysts: degradation profile and catalyst behavior[J]. Journal of Catalysis, 1998, 177 (2): 247-258.
- [15] 谭亚军,蒋展鹏,祝万鹏,骆武山. 有机污染物湿式氧化降解中 Cu 系列催化剂的稳定性[J]. 环境科学, 2000, 4 (21): 82.

- [16] 夏至. Cu 系湿式氧化催化剂的制备及降解有机污染物的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2007: 24-46.
- [17] Hocesvar S, Krasovec U O, Orel B, Arico A S, Kim H. CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 28 (2): 113-125.
- [18] 徐爱华, 何松波, 杨民, 杜鸿章, 孙承林. 含铜尖晶石催化剂在苯酚催化湿式氧化降解中铜溶出的研究[J]. *环境科学*, 2008, 29 (9): 2518-2521.
- [19] 窦和瑞, 朱静东, 陈拥军, 吴鸣, 孙承林. 催化湿式氧化中铜基催化剂的流失与控制[J]. *催化学报*, 2003, 24 (5): 328-332.
- [20] 杨民. 湿式催化氧化反应及其催化剂的研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2007.
- [21] 韩玉英. 催化湿式氧化处理高浓度吡虫啉农药废水的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2005.
- [22] Putna E S, Bunluesin T, Fan X L, Gorte R J, Vohs J M, Lakis R E, Egami T. Ceria films on zirconia substrates: models for understanding oxygen-storage properties [J]. *Catalysis Today*, 1999, 50 (2): 343-352.
- [23] 韩利华, 梁英华, 郭绍义, 郑水林. 溶胶凝胶法制备铜系催化剂及其稳定性研究[J]. *环境工程学报*, 2007, 1 (2): 78-81.
- [24] 宾月景, 祝万鹏, 蒋展鹏, 殷彤, 杨志华. 催化湿式氧化催化剂及处理技术研究[J]. *环境科学*, 1999, 20 (2): 42-44.