

# 贵金属催化剂催化氧化处理氨氮废水的研究进展

王宗亮<sup>1</sup>, 刘 锋<sup>2</sup>, 李世明<sup>2</sup>, 周 皓<sup>2</sup>, 刘 健<sup>2</sup>, 陈 敏<sup>2</sup>, 周世平<sup>2</sup>, 卢 军<sup>1,2</sup>

(1. 昆明贵金属研究所, 贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南昆明 650106;

2. 云南省贵金属新材料控股集团有限责任公司, 云南昆明 650106)

[摘要] 概述了氨氮废水处理的必要性及传统处理技术存在的缺陷, 重点综述了贵金属催化剂在氨氮废水催化氧化处理中的应用研究进展, 并针对贵金属催化剂在研究应用过程中存在的不足之处, 对贵金属催化剂材料的开发及其在工艺应用上的改进等提出了展望。

[关键词] 贵金属催化剂; 废水处理; 氨氮; 催化氧化技术

[中图分类号] O643.3; X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2020)02-0006-05

## Research progress of precious metal catalysts in catalytic oxidation treatment of ammonia nitrogen wastewater

Wang Zongliang<sup>1</sup>, Liu Feng<sup>2</sup>, Li Shiming<sup>2</sup>, Zhou Hao<sup>2</sup>, Liu Jian<sup>2</sup>, Chen Min<sup>2</sup>, Zhou Shiping<sup>2</sup>, Lu Jun<sup>1,2</sup>

(1. Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies

for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China;

2. Sino-Precious Metals Holding Co., Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** This paper summarized the necessity of ammonia nitrogen wastewater treatment and the defects of traditional treatment technologies. The research progress of the application of precious metal catalysts in the catalytic oxidation treatment of ammonia nitrogen wastewater was reviewed. Meanwhile, the shortcomings of precious metal catalysts in the research and application process were discussed. Finally, the development of precious metal catalyst materials and their improvement in process application were prospected.

**Key words:** precious metal catalyst; effluent disposal; ammonia nitrogen; catalytic oxidation technology

氨氮以离子铵( $\text{NH}_4^+$ )和游离氨( $\text{NH}_3$ ) 2 种形式存在于水体中, 主要来源于工业废水(焦化、石油化工等)以及生活污水。富含氨氮的废水若不经处理直接排放, 会对人类生活和生态环境造成较大影响<sup>[1]</sup>。据统计, 2017 年我国废水排放总量为 840.78 亿 t, 其中氨氮为 280.9 万 t。对于氨氮废水的处理, 传统处理技术主要有生物法<sup>[2]</sup>、折点氯化法<sup>[3]</sup>、化学沉淀法<sup>[4]</sup>、吹脱法<sup>[5]</sup>、离子交换法<sup>[6-7]</sup>、膜吸收法<sup>[8-10]</sup>、电渗析法<sup>[11]</sup>等。上述方法在氨氮处理上具有原理简单、操作方便和理论效果好等优点, 但其存在运行成本高、处理时间长、效果不稳定和二次污染等缺点。因此, 研究新型氨氮废水处理技术具有重要意义。

催化氧化技术可以将废水中的氨氮高效、清洁、彻底地转化为无污染的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 相对于传统处理

技术具有突出的先进性。但此技术在应用上很大程度依赖于催化剂的开发。目前, 所使用的催化剂主要是非贵金属催化剂, 其存在寿命短、活性较差和二次污染等问题, 而贵金属催化剂则具有反应寿命长、高选择性、高效和无二次污染等优点, 具有优越的应用价值, 为氨氮废水的处理提供了新的研究方向。由于作为核心材料的贵金属催化剂在催化反应中起着决定性作用, 因此目前的工作重心是开发出具有高活性、高稳定性、长寿命的贵金属催化剂<sup>[12-13]</sup>。

## 1 贵金属催化剂的应用现状

氨氮的催化氧化原理如图 1 所示<sup>[14]</sup>。

如图 1 所示, 中间产物  $\text{NH}_{x(\text{ads})}$  ( $x=1$  或 2) 反应主要生成  $\text{N}_2$ 。除此之外, 也会少量氧化生成具有很强

[基金项目] 昆明市科技计划项目(2015-1-G-01001)

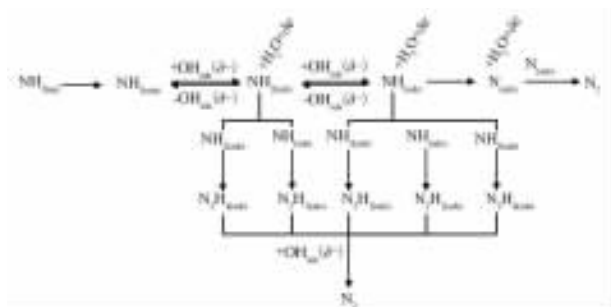
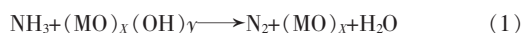


图1 氨氮的催化氧化机理

化学吸附力的  $N_{(ads)}$ 。图1的反应过程中,氨氮先被催化剂转化为中间产物  $NH_{x(ads)}$  ( $x=1$  或  $2$ ),再与吸附态的羟基自由基 ( $\cdot OH$ ) 结合,经过一系列的氧化反应最终被氧化成  $N_2$  和  $H_2O$ 。其反应历程可用式(1)表示。



强氧化性的  $\cdot OH$  在上述反应过程中起关键性作用。催化剂可降低氨氮氧化所需的活化能,之后其再被  $\cdot OH$  彻底氧化为  $N_2$ 。根据以上氨氮催化氧化机理分析,为达到更好的处理效果,将催化氧化与其他方法(离子交换、微波诱导、膜吸收技术、生化法等)合理结合将是氨氮废水处理未来的发展方向之一。

### 1.1 贵金属催化剂在湿式催化氧化技术中的应用

湿式催化氧化技术<sup>[15-17]</sup>(Catalytic Wet Oxidation, CAWO)即在传统的湿式空气氧化基础上加入相应的催化剂,使其在高温高压条件下将氨氮氧化成  $N_2$  和  $H_2O$  等无害物质。近些年来通过催化氧化,处理氨氮废水所需的温度与压力均有所降低,其工业实用性逐渐增强,初步具备了较好的应用前景。

Jiangyan Qin 等<sup>[18]</sup>通过湿式催化氧化技术去除废水中氨氮的研究表明,贵金属复合催化剂  $Ru/Al_2O_3$  和  $Pd/Al_2O_3$  对氨氮的催化氧化性能要好于复合催化剂  $Pt/Al_2O_3$ ,反应主要产物为  $N_2$ ,且以硝态氮形式存在的氮含量较少。J. Barbier 等<sup>[19]</sup>通过实验研究发现,稀土氧化物  $CeO_2$  和贵金属掺杂形成的复合催化剂对废水中的氨氮具有较好的催化氧化去除效果;相比于  $Pt/CeO_2$  和  $Pd/CeO_2$ , $Ru/CeO_2$  对氨氮的去除表现出更高的催化活性,且对产物  $N_2$  的选择性达 90% 以上。王子丹等<sup>[20]</sup>采用自制的  $PdNi/C$  复合催化剂催化氧化去除废水中的氨氮,结果表明,在氨氮初始质量浓度为 1 000 mg/L, pH=12, 反应压强为 2 MPa, 反应时间为 3 h, 反应温度为 140 ℃ 的条件下,氨氮去除率达到 99%,并且  $N_2$  选择性高达 90%。

虽然国内外研究者在将贵金属催化剂用于湿式

催化氧化处理氨氮废水方面取得了较好的效果,所得产物清洁无污染,且对产物  $N_2$  具有较高的选择性,但仍存在一定的缺点,如反应条件严苛,需要高温、高压且反应时间长;在催化剂制备上存在贵金属负载量较高的问题,这将导致其工业应用成本增高和催化剂生产成本升高等,不利于大规模的应用。

### 1.2 贵金属催化剂在光催化氧化技术中的应用

光催化氧化技术是光与某种半导体催化剂之间共同作用产生氧化还原反应来去除废水中的污染物。其中,  $TiO_2$  作为最“明星”的半导体光催化材料,具有超高的活性以及强化学稳定性等,被广泛应用于环境和水污染治理等领域<sup>[21-24]</sup>。

S. Eidenassmann 等<sup>[25]</sup>利用自制的负载型  $Pt/TiO_2$  复合光催化剂去除废水中的氨氮,当催化剂加入量为 6 g/L, pH 为 9, 反应时间为 4.5 h 时,能够将初始质量浓度为 300 mg/L 的氨氮废水催化氧化处理到 45.4 mg/L, 且主要产物为  $N_2$ ; 其中硝态氮和亚硝态氮分别降到 6.8 mg/L 和 2.3 mg/L。多次实验证明,该催化剂有较高的负载牢固性和较长的反应寿命。M. Anpo 等<sup>[26]</sup>通过实验研究发现,贵金属  $Pt$  和  $Rh$  负载在  $TiO_2$  上后,催化剂的光催化能力有很大程度的提高;并得出  $TiO_2$  产生的光电子能够迅速转移到负载的贵金属粒子上,在一定程度上削弱了光生电子-空穴的复合,进而提高了光催化性能。王军<sup>[27]</sup>制备了  $AgO-Ce^{4+}-La^{3+}/TiO_2$  粉体光催化剂,其在 pH=11, 反应时间为 6 h 的条件下,可以使废水中的氨氮去除率达到 93.9%,催化剂对产物  $N_2$  的选择性达到 89% 以上,有少量的副产物硝态氮产生。

光催化氧化技术作为一种无污染的清洁技术,从理论上用于去除水中氨氮是可行的。国外研究者制备的贵金属复合光催化剂对氨氮有较高的处理效果且对产物  $N_2$  具有较好的选择性,但存在制备的催化剂贵金属负载量高、催化剂用量较大、反应周期长和对光源要求高等缺点。国内研究者目前制备出较为廉价的  $Ag$  复合催化剂,但存在制备工艺复杂、反应条件较高、反应时间长、处理浓度较低等问题。因此,如何制备出廉价、高效且选择性强的贵金属复合光催化剂,是今后研究的重要方向之一。

### 1.3 贵金属催化剂在微波诱导催化氧化技术中的应用

微波诱导是近年来研究较多的一种用于废水处理的新技术。微波以内加热<sup>[28]</sup>的方式对一些材料产生非常强烈的热效应,是一种使物质内部的分子结

构不发生变化的不同于传统电加热的直接加热方法。微波选择性加热  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子并产生强烈的作用压力,使  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子相互脱离,达到去除氨氮的效果<sup>[29]</sup>。微波诱导贵金属催化剂对氨氮的催化氧化处理具有显著的效果<sup>[30]</sup>。微波诱导催化氧化技术是利用某种具有“敏化剂”的载体或催化剂,通过微波与其表面点位间产生强烈的相互作用,将微波能瞬间转化为热能,使表面点位产生具有诱导催化氧化反应的“热点”,从而去除废水中的污染物质。

Longli Bo 等<sup>[31]</sup>将自制的 Pt 基离子负载于强碱性阴离子交换树脂载体上,制备了 Pt/树脂催化剂。在氨氮质量浓度为 60 mg/L,微波辐照功率为 900 W,微波辐照时间为 5 min,催化剂投加量为 7 g/L 的条件下,氨氮去除率达 98.4%,其中主要产物为  $\text{N}_2$ ,催化剂对主产物  $\text{N}_2$  的选择性达 89.3%。

研究表明,微波诱导催化氧化对低浓度的氨氮有较好的去除作用,对于较高浓度氨氮的去除还需进一步研究。今后微波诱导催化氧化处理氨氮废水的应用研究重点,在于开发适合工业生产的大型微波反应装置和研制成本更为低廉的贵金属催化剂,以及解决微波在加热过程中不能连续作用的问题。

#### 1.4 贵金属催化剂在催化臭氧氧化技术中的应用

催化臭氧氧化技术是将臭氧的强氧化性和催化剂的吸附、催化特性结合起来,增加催化剂活性表面臭氧和氨氮的反应浓度,从而产生强氧化性的  $\cdot\text{OH}$ ,对水中氨氮进行氧化分解。

M. Carbajo 等<sup>[32]</sup>采用自制的  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  催化臭氧去除废水中的氨氮,实验结果表明,还原态  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  复合催化剂的氨氮去除率可以达到 51%,而氧化态  $\text{Ru}/\text{CeO}_2$  复合催化剂的氨氮去除率仅有 33%,还原态 Ru 系催化剂对氨氮的去除优于氧化态 Ru 系催化剂。S. Ichikawa 等<sup>[33]</sup>自制的  $\text{Ru}/\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂在臭氧条件下对氨氮的去除率达 88%,且对产物  $\text{N}_2$  有较高的选择性。

实际应用中采用催化臭氧氧化技术处理氨氮废水需要消耗大量的臭氧,并存在臭氧污染环境等问题;另外,存在催化剂负载量大、生产成本低、使用寿命不长、处理浓度较低等缺陷。因此,今后需要针对上述问题进行研究改进。

#### 1.5 贵金属催化剂在超声催化氧化技术中的应用

超声催化氧化技术是利用超声辅助功能,在极小的空间里产生非常高的温度和压力,并产生强氧化性的  $\cdot\text{OH}$ <sup>[34]</sup>,从而氧化废水中的氨氮。

Xiaohong Wang 等<sup>[35]</sup>采用自制的  $\text{Pd}/\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$  复合催化剂在超声作用条件下,将废水中的氨氮从初始的 546 mg/L 降解到 46 mg/L,其中氨氮被有效转化为  $\text{N}_2$ 。刘红丽等<sup>[36]</sup>制备出  $\text{Ag}_2\text{O}+\text{CuO}$  复合催化剂,并采用超声催化氧化技术处理废水中的氨氮,结果表明,在反应时间为 90 min,反应温度为 60  $^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=11$  的条件下,氨氮去除率可达 81.5%,对产物  $\text{N}_2$  选择性达到 90%以上。

目前,有关贵金属催化剂用于超声催化氧化处理氨氮的研究已取得较好的成果,开发的较为廉价的 Ag 系贵金属催化剂可使氨氮的去除率达 80%以上,且对产物  $\text{N}_2$  选择性达 90%以上。但目前该方面的研究仅限于实验室阶段,对于工业应用还需研制特定的大型工业超声设备。

#### 1.6 贵金属催化剂在电催化氧化技术中的应用

电催化氧化处理技术主要是通过电极和催化剂作用产生超氧自由基( $\cdot\text{O}_2$ )、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$  等强氧化性基团催化氧化水体中的污染物。

李保菊<sup>[37]</sup>采用自制的  $\text{Pt}-\text{CeO}_2/\text{GCE}$  催化剂通过电催化氧化处理氨氮废水,结果表明,当电压为 -0.4 V,碱浓度为 1 mol/L,氨氮初始质量浓度为 20 mg/L 时,氨氮去除率可达 95.91%,并且去除氨氮过程中没有亚硝酸根的出现。N. N. Rao 等<sup>[38]</sup>以  $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{TiO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2$  网状电极为阳极,以网状钛电极为阴极,在水流量为 0.6 L/min,电流密度为 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,电解时间为 90 min 的条件下处理初始质量浓度为 40 mg/L 的氨氮废水,氨氮去除率可达 99.37%。M. Ziese 等<sup>[39]</sup>的实验研究表明,其自制的  $\text{TiO}_2-\text{NTs}/\text{RuO}_2-\text{SnO}_2-\text{SbO}_2$  电极具有较高的吸氧电位,对氨氮有很强选择性,能达到较好的氨氮处理效果。

从文献分析可知,贵金属催化剂结合电催化技术处理较低浓度的氨氮废水,氨氮去除率可达 95%以上,且对产物  $\text{N}_2$  具有良好的选择性。但该技术存在一定缺陷,如需消耗大量的电能,对 pH 有较高的要求。另外,在催化剂制备方面则存在所制贵金属催化剂比表面积较小、负载量大、寿命不长等问题,这些问题为今后贵金属催化剂的开发和研究提供了新方向。

## 2 贵金属催化剂研究方向

针对贵金属催化剂在氨氮处理中存在的处理量小、反应条件高、成本高、贵金属负载量高等问题,可从以下 2 个方面进行研究:(1)进行技术改进,采用



多种工艺技术联合,优化应用工艺条件;(2)开发低负载量、高选择性和长寿命的贵金属复合催化材料。

### 2.1 低负载量贵金属催化材料的开发

目前,处理氨氮废水使用的催化剂主要有 Cu 系催化剂、稀土系催化剂<sup>[40-41]</sup>、贵金属系催化剂<sup>[36,42]</sup>。虽然贵金属催化剂在处理氨氮方面表现出优越的性能,但其存在负载量高和昂贵贵金属的大量应用,导致生产成本低,工业应用受到较大限制。因此,低含量和低价格的贵金属催化剂的开发将是解决这一问题的有效途径。

针对上述问题国内外学者进行了相关研究,并取得了一定的成果。王园媛等<sup>[43]</sup>通过浸渍法制备了低贵金属负载量的 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,其对二甲醚催化燃烧具有较好的稳定效果,其中 Pt 和 Pd 的负载量(均以质量计)分别为 0.025% 和 0.027%;Jian Liu 等<sup>[44]</sup>通过纳米 CeO<sub>2</sub> 负载氧化钴制备的 Co 催化剂具有较高的分散度和较强的稳定性。借鉴上述文献,可以将价格相对较低的贵金属 Ru 负载于 CeO<sub>2</sub>(具有良好的氧存储能力并且能明显提高贵金属在载体上的分散度)上,并与较高活性的 Cu 进行掺杂制备贵金属催化剂。由于 Ce 和 Cu 的掺杂可有效降低催化剂中贵金属的负载量,同时 CeO<sub>2</sub> 可以起到稳定晶型和提高催化剂载体强度的作用,避免催化剂因贵金属负载量减少而使寿命减弱的情况发生。也可通过选用一些比表面积较大的载体( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、分子筛等)充分固定活性组分。此外,研制新型的催化剂制备方法,如涂覆法,可有效提高催化剂的使用寿命,确保活性组分不会过快地流失。

### 2.2 催化剂应用工艺条件的实用化研究

目前,在催化氧化处理氨氮废水中,催化剂应用的工艺条件是高温、高压、高 pH,对此对设备提出既要耐高压,又要耐酸碱腐蚀等一系列要求,同时也存在操作人员和设备的安全性问题。因此,在研制新型高效催化材料时,需要进行对应工艺条件的研究优化。具体可从以下 3 方面进行优化:(1)优化具体应用工艺,降低催化剂应用要求以及压力、温度等;(2)缩短现有冗杂的工艺流程、生产周期和提高生产效率;(3)对目前老旧工艺设备进行改造升级,以此满足新产品的应用条件。

## 3 结论

贵金属催化剂与非贵金属催化剂相比,在催化氧化处理氨氮废水方面具有显著的优越性。相比于

传统催化剂的低活性、低选择性和短寿命,贵金属催化剂具有高活性、高选择性和高寿命的优点,但其存在负载量大以及价格昂贵等问题。因此,开发低负载量和低价格贵金属作为活性组分的贵金属催化剂;将现有催化技术与传统处理技术进行合理融合,将是贵金属催化剂催化氧化处理氨氮废水的研究方向之一。贵金属催化剂在氨氮废水处理中的应用将具有十分广阔的发展前景,并对水环境的改善和生态系统的修复具有重要的社会意义。

### 参考文献

- [1] Kermani M, Bina B, Movahedian H, et al. Biological phosphorus and nitrogen removal from wastewater using moving bed biofilm process[J]. Iranian Journal of Biotechnology, 2009, 7(1): 19-27.
- [2] Zhang Mohe, Liu Guohua, Song Kai, et al. Biological treatment of 2, 4, 6-trinitrotoluene(TNT) red water by immobilized anaerobic-aerobic microbial filters[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 876-884.
- [3] 桂双林, 麦兆环, 敖子强, 等. 南方稀土冶炼废水的特点及其处理技术研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(7): 80-84.
- [4] Mondor M, Masse L, Ippersiel D, et al. Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(15): 7363-7368.
- [5] Wang Yayi, Chen Jie, Zhou Shuai, et al. 16S rRNA gene high-throughput sequencing reveals shift in nitrogen conversion related microorganisms in a CANON system in response to salt stress[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 512-521.
- [6] Guo Xuejun, Zeng Le, Li Xiaomei, et al. Ammonium and potassium removal for anaerobically digested wastewater using natural clinoptilolite followed by membrane pretreatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 125-133.
- [7] 邢金良, 张岩, 陈昌明, 等. CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1342-1349.
- [8] Gupta V K, Carrott P J M, Ribeiro Carrott M M L, et al. Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment-A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009, 39(10): 783-842.
- [9] 陈天虎, 边佳, 鲍腾, 等. 沸石加气混凝土生物填料制备及其序批式脱氮水处理[J]. 中国环境科学, 2017, 37(6): 2150-2159.
- [10] Li Guochao, Yang Tao, Chen Jie, et al. Experimental study on treatment of high ammonia nitrogen wastewater by internal circulation impinging current biofilm reactor[J]. Meteorological and Environmental Research, 2010, 39(12): 5205-5206.
- [11] Meng Hong, Peng Changsheng, Lu Shouci, et al. Study on the permselectivity of ion exchange membrane[J]. Rare Metals, 2002, 21(4): 243-249.
- [12] 刘锋, 段晓, 肖宇, 等. 负载型贵金属催化剂在废水处理应用中的研究进展[J]. 贵金属, 2015, 36(S1): 146-151.
- [13] 潘婷, 刘红英, 任光远, 等. 高活性的非金属多孔氮掺杂碳纳

- 米管还原及析氧反应催化剂[J]. 科学公报, 2016, 61(11): 889-896.
- [14] Kapalka A, Joss L, Anglada A. Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12: 1714-1717.
- [15] Youri G, Ori L. Revealing the mechanism of indirect ammonia electro-oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2012, 63: 209-219.
- [16] 洪小松. 催化湿式氧化法催化剂制备及处理染料废水的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [17] Xu Yin, Shao Henan, Ge Fei, et al. Mo-Cu-Fe-O novel catalytic materials for wet catalytic oxidation of dye wastewater at normal temperature and atmospheric pressure[J]. Catalytic Journal, 2017, 38(10): 1719-1725.
- [18] Qin Jiangyan, Aika K. Catalytic wet air oxidation of ammonia over alumina supported metals[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16(3): 261-268.
- [19] Barbier J, Oliviero L, Renard B, et al. Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO<sub>2</sub> catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants[J]. Catalysis Today, 2002, 75(1/2/3/4): 29-34.
- [20] 王子丹, Sohaib H, 张诺伟, 等. PdNi/C 低温高效催化湿式氧化无害化处理氨氮废水[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2018(1): 32-37.
- [21] Suresh P, Judith Vijaya J, John Kennedy L. Photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater through microwave synthesized of Zr-AC, Ni-AC and Zn-AC[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 4216-4225.
- [22] 张梦媚, 唐婉莹, 张婉, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及对低氨氮含量废水的去除效果研究[J]. 水处理技术, 2016(7): 65-69.
- [23] 彭炳先, 王小力, 刘锐涵, 等. 太阳光照射浮石负载二氧化钛降解氨氮废水[J]. 应用化学, 2017, 34(8): 946-954.
- [24] 崔玉民. 负载贵金属的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究进展[J]. 贵金属, 2007, 28(3): 62-65.
- [25] Eidenassmann S, Widoniak J, Maret G. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO<sub>2</sub> particles[J]. Cheminform, 2004, 35(13): 535-545.
- [26] Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. Journal of Catalysis, 2003, 216(1/2): 505-516.
- [27] 王军. 改性纳米 TiO<sub>2</sub>/无纺玄武岩纤维复合光催化剂降解氨氮废水的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2017.
- [28] Dearden J C, Nicholson R M. Qsar study of the fate of pharmaceutical chemicals in an aquatic environment[J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2011, 37(S12): 71P.
- [29] Liu Shuting, Huang Jiao, Ye Ying, et al. Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215/216: 586-590.
- [30] 陈灿, 瞿培建, 戴友芝, 等. 微波法处理高浓度氨氮废水[J]. 环境工程, 2011, 29(6): 16-19.
- [31] Bo Longli, Quan Xie, Wang Xiaochang, et al. Preparation and characteristics of carbon-supported platinum catalyst and its application in the removal of phenolic pollutants in aqueous solution by microwave-assisted catalytic oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(1): 179-186.
- [32] Carbajo M, Rivas F J, Beltrán F J, et al. Effects of different catalysts on the ozonation of pyruvic acid in water[J]. Ozone Science Engineering, 2006, 28(4): 229-235.
- [33] Ichikawa S, Mahardiani L, Kamiya Y. Catalytic oxidation of ammonium ion in water with ozone over metal oxide catalysts[J]. Catalysis Today, 2014, 232: 192-197.
- [34] Kurniawan T A, Lo W H, Chan G Y S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate[J]. Water Sciences and Engineering Technology, 2008, 129(1): 80-100.
- [35] Wang Xiaohong, Guo Yun, Lu Guanzhong, et al. An excellent support of Pd catalyst for methane combustion; Thermal-stable Si-doped alumina[J]. Catalysis Today, 2007, 126(3/4): 369-374.
- [36] 刘红丽, 吴龙华, 吴涛, 等. 超声催化氧化废水中氨氮的实验研究[J]. 化学工程师, 2012(7): 35-37.
- [37] 李保菊. 改性 Pt 基催化材料的制备及其对氨氮的电催化氧化性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2014.
- [38] Rao N N, Somasekhar K M, Kaul S N, et al. Electrochemical oxidation of tannery wastewater[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2001, 76(11): 1124-1131.
- [39] Ziese M, Vrejoiu I. Properties of manganite/ruthenate superlattices with ultrathin layers[J]. Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett., 2013, 7(4): 243-257.
- [40] Chen Lanju, Guo Shaohui, Zhao Dishun. Study on desulfurization of simulated gasoline catalyzed by supported metal oxide molecular sieve[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007(4): 520-523.
- [41] Chen Yunnan, Wu Ye, Liu Chen, et al. Low-temperature conversion of ammonia to nitrogen in water with ozone over composite metal oxide catalyst[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018(4): 265-273.
- [42] 卢雯婷, 陈敬超, 冯晶, 等. 贵金属催化剂的应用研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(1): 184-188.
- [43] 王圆媛, 徐航, 冯冬梅, 等. 低负载贵金属催化剂对二甲醚催化燃烧的催化活性[J]. 过程工程学报, 2011, 11(1): 148-152.
- [44] Liu Jian, Zhao Zhen, Wang Jiqui, et al. The highly active catalysts of nanometric CeO<sub>2</sub>-supported cobalt oxides for soot combustion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(1/2): 185-195.
- [作者简介] 王宗亮(1992—), 硕士研究生。电话: 15283139863, E-mail: zlwangipm@163.com。通讯作者: 卢军, E-mail: lujun@ipm.com.cn。
- [收稿日期] 2019-10-15(修改稿)