

负载型贵金属催化剂在废水处理应用中的研究进展

刘 锋, 段 骁, 肖 宇, 栗云彦, 胡晋铨, 杨冬霞, 贺小昆, 赵云昆^{*}
(昆明贵研催化剂有限责任公司, 昆明 650106)

摘 要: 随着工业的发展、人口的增长和城市化进程的加快, 有机废水的排放迅速增长, 对社会环境和人体健康造成了严重危害。现就负载型贵金属催化剂在废水处理湿式氧化催化法、催化臭氧氧化法以及光催化氧化法中的应用研究进展系统阐述。

关键词: 废水处理; 贵金属催化剂; 湿式催化氧化法; 催化臭氧氧化; 光催化

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0146-06

The Research of Progress on Supported Noble-metal Catalysts in Wastewater Treatment

LIU Feng, DUAN Xiao, XIAO Yu, LI Yunyan, HU Jinqun, YANG Dongxia, HE Xiaokun, ZHAO Yunkun^{*}
(Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Along with the development of the industry, the growth of population and urbanization, the organic wastewater emissions rapidly increase, this causes serious damage to social environment and human health. The relevant research on application of supported noble-metal catalysts in wastewater treatment was systematic reviewed in this article.

Key words: wastewater treatment; noble-metal catalyst; WAO; ozone-catalytic; photocatalytic

近年来, 我国的江、河、湖、库、近海水域已经普遍受到污染, 水质污染和水质富营养化问题对生态环境危害严重。这主要是因为随着工业发展、人口增长和城市化进程的加快, 尤其是生产规模的不断扩大及工业技术的飞速发展, 含有高浓度有机废水的污染源日益增多。目前废水主要来源于两个方面, 一是生活污水, 一般不含有毒物质, 但含有大量细菌和寄生虫和致病菌。另一方面来自工业废水, 其成分复杂多变, 主要取决于生产过程中所用的原料和工艺情况, 多具有危害性。工业废水中主要污染物的分类和来源如表 1 所示。

水污染的加剧带来了一系列的环境问题, 对废水的治理刻不容缓。目前国内外对高浓度工业废水的净化主要采用催化氧化技术, 即利用催化剂诱发反应体系产生高活性的氧化自由基, 将水中复杂的有机物分解甚至矿化。主要包括湿空气氧化法技术

(WAO)、超临界水氧化技术(SCWO)、湿式催化氧化法技术(CWO)、化学催化氧化(如臭氧氧化)、光催化氧化等。WAO 和 SCWO 技术是在高温高压条件下(一般 250~400℃, 18~25 MPa)将废水中的污染物氧化分解为 H₂O、CO₂ 和 NH₃ 等无机小分子; 而 CWO 技术则是采用催化剂降低上述处理条件要求(一般 170~300℃, 1.5~10 MPa), 不但降低了处理设备在耐腐蚀、耐温、耐压方面的性能要求和运行成本, 而且对某些毒性较大、浓度较高的难降解有机废水具有很高的降解效率, 是一种较有前景的废水处理技术。光催化法主要处理浓度较低的有毒废水, 目前已成为研究的热点。

根据催化剂的状态, 废水治理催化剂可分为均相催化剂、多相催化剂(包括电催化)、光催化剂等。由于均相催化剂难分离且易引起二次污染等缺点限制了它的应用, 而多相催化剂易分离回收、能循环

收稿日期: 2015-08-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51374117)。

第一作者: 刘 锋, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 贵金属催化剂。E-mail: feng.liu@spm-catalyst.com

*通讯作者: 赵云昆, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 机动车尾气治理。E-mail: yk.zhao@spm-catalyst.com

使用、处理效果好。催化剂的活性组分主要有贵金属、过渡金属及其氧化物和盐类，其中贵金属和铜催化剂研究的较多。本文就废水处理过程中负载型贵金属催化剂在不同催化方法中的研究进行介绍。

表1 工业废水中主要污染物分类和来源

Tab.1 Classification and sources of main population in industrial wastewater

种类	名称	典型的污染物	污染来源
物理性污染	悬浮物质污染	固体物质、泡沫塑料	垃圾和采矿、采石、建筑、食品加工、造纸等产生的废物
	热污染	高温废水	热电站、冶金和石油化工等工厂的排水
	放射性污染	铀235、镅90、铯137、钚239	核生产废物、核试验沉降物、核医疗和核研究单位的排水
化学性污染	无机有毒物	重金属污染 汞、镉、铬、铅(砷)、 锌、铜、钴、镍、锡等	采矿、冶炼、电镀、焦化、皮革厂等排放的废水
		非重金属 氰化物、氟化物污染	工业废水及农药喷洒
	无机有害物	植物营养 氮、磷、碳化合物	屠宰、食品、皮革、造纸、化肥厂等排放的废水等
		酸碱法 酸、碱，以及可溶性硫酸	矿山排水、化纤、造纸、制革、炼油厂排放的废水等
	有机有毒物	油类污染 —	石油运输、海底采油、工业含油废水，以及大气石油类物质的沉降等
	有机有害物	需氧污染物 碳水化合物、蛋白质、油脂、 氨基酸、脂肪酸、脂类等 有机物质	牲畜污水及食品、造纸、制革、印染、焦化、石油化工厂等工业废水
生物性污染	病原微生物污染	致病细菌、病虫卵、病毒	医疗系统污水、垃圾的淋浴水，制革、屠宰厂等工业废水

1 负载型贵金属在湿式催化氧化中的应用

湿式催化氧化法是一种处理有毒、有害、高浓度有机废水的有效方法，可有效地降低反应的温度和压力。用于湿式催化氧化反应的非均相催化剂主要有两类：一类是贵金属类催化剂，另一类是过渡金属氧化物催化剂。负载型贵金属催化剂因具有催化性能好、稳定性好、寿命长等特点而得到广泛的

研究和应用^[1-4]。例如用 Pt、Pd、Ru 等贵金属为活性组分制备的催化剂，不仅有合适的烃吸附位还有大量的氧吸附位，表面反应进行时能快速发生烃吸附和氧活化；而过渡金属催化剂通过晶格氧传递来氧化有机物，由于高温条件的限制使得氧不能及时补充，因此负载型贵金属催化剂比非贵金属催化剂的起燃温度低很多。表 2 为几种贵金属催化剂处理有机废水的情况。

表2 几种贵金属催化剂处理有机废水的情况^[5]

Tab.2 Supported noble-metal catalysts for organic wastewater degradation^[5]

催化剂	处理对象	处理情况
Ru/AC、Rh/AC、Pd/AC、 Ir/AC、Pt/AC	乙二醛酸、小分子羧酸	小分子羧酸、乙酸和草酸均在 53℃时即被氧化 CO ₂
Ru-Pt/活性炭	含微量酚废水	60℃低温时能将含微量酚废水完全氧化成无机物
Ru-Ce/TiO ₂	焦化废水	280℃，8.0 MPa 下处理 COD 为 6305 mg/L，NH ₃ -N 为 3775 mg/L 的高浓度焦化废水 1 h 后，COD 降为 50 mg/L，NH ₃ -N<10 mg/L
Pt/γ-Al ₂ O ₃	含碳废水	162℃，反应 30min，葡萄糖的降解率为 70%
Ru/TiO ₂ 、Zr/TiO ₂	造纸废水	190℃，氧分压 0.81MPa 时对 TOC 降解率在 40%以上，色素去除率达 80%
Ru/Al ₂ O ₃	氨氮废水	503K，15 MPa 和 pH=12 的情况下对氨氮的去除率达 99%

近年来,湿式催化氧化的研究主要集中在高效催化剂的研究和对高浓度难降解的废水及其中间小分子酸产物的处理上。Pintar 等^[6]用负载型 Ru/TiO₂-ZrO₂ 催化剂处理牛皮纸浆漂白水,在反应温度和压力为 463 K 和 5.5 MPa 的条件下,总有机碳(TOC)去除率达到了 99.7%。杜鸿章等人^[7]用 Ru-稀土/Fe₂O₃ 催化剂处理高浓度焦化废水(化学需氧量(COD)值为 6305 mg/L、NH₃-N 含量为 3775 mg/L),在 280℃、8.0 MPa,液体空速为 1.0 h⁻¹ 的条件下对 COD 及 NH₃-N 去除率分别为 99.5%和 99.9%,且该催化剂具有高活性和高稳定性,使用超过 1000 h 后催化性能良好。Olivier 等^[8]以 5% Ru/CeO₂ 为催化剂,在温度和氧分压分别为 200℃和 20 bar 的反应条件下,反应 30 min 后对马来酸的去除率接近 100%。Imamura^[9]制备的 Ru/CeO₂ 催化剂对 TOC 的降解率超过了铜系均相催化剂。Qin 等^[10]采用 RuO₂/Al₂O₃ 催化剂对 NH₃-N 降解的活性较好,对氨的氧化分解速率提高了 4 倍。香港科技大学陈国华等^[11]发现在湿式催化氧化处理氨和苯酚废水过程中 Pt/AC 催化剂比贱金属催化剂(Cu/AC, CoMo/AC, Mo/AC, Mn/AC)有更高的活性和稳定性,苯酚去除率接近 100%,氨的去除率大于 50%。Gomes^[12-13]等应用 Pt/AC 和 Ir/AC 催化剂处理了乙酸、丙酸和丁酸等小分子羧酸, Pt/AC 催化剂对小分子羧酸的转化率在 59.4%~75%;而 Ir/AC 催化剂对丁酸降解的转化率为 52.9%。贵金属催化剂还被应用于催化氧化废水中的乙二醛等含醛类的物质。Gallezot^[14]等比较了贵金属 Pt、Pd、Ir、Rh 和 Ru 的对乙二醛的液相催化氧化反应的催化活性, Pt/C 催化剂的催化活性最好,其次是金属 Ir、Pd、Rh 和 Ru, Ru/C 催化剂的选择性最低。

碳纳米管具有优良的储氢能力和电子传导能力,以碳纳米管为载体的负载型贵金属催化剂在废水处理中也表现出较好的催化性能。Garcia 等^[15]采用过量浸渍法在硝酸预处理的 CNTs 上负载 1.0% Pt 作为催化剂,发现该 Pt/CNTs 催化剂可以有效地去除染料,并能将生成的中间产物彻底矿化。Garcia^[16]研究了活性组分 Ru 的前驱物、浸渍方法和 CNTs 预处理等几种因素对 Ru/CNTs 催化剂活性的影响,发现与 Ru/AC 相比, Ru/CNTs 能更有效去除苯胺。Ovejero 等^[17]采用 HNO₃、HNO₃/H₂SO₄、HNO₃/Na₂CO₃ 等 3 种不同方式对 CNTs 进行预处理后,在其上负载 Pt、Cu 和 Ru 进行湿式催化氧化降解苯胺,结果表明 HNO₃/Na₂CO₃ 预处理方式制备的

Pt/CNTs 活性最高^[18]。

2 负载型贵金属催化剂在催化臭氧化中的应用

臭氧化法处理生物难降解的有机废水时,产生大量活泼的羟基自由基·OH 无选择性地直接与废水中的污染物反应,将其降解为二氧化碳、水和可降解性物质,提高废水的生物可降解性能。^[19]O₃ 通过以下两种途径与废水中的有机物发生反应:①直接反应途径,即 O₃ 分子与有机物直接发生反应;②间接反应途径,即 O₃ 首先发生分解产生自由基(主要是·OH),然后自由基再与有机物发生反应。^[18]催化臭氧化是指加入催化剂进行催化臭氧化,促使 O₃ 快速发生分解产生自由基,从而去除废水中的有机物。

利用负载型催化剂(活性炭、金属氧化物、负载型贵金属催化剂等)协同臭氧化可降低反应活化能或改变反应历程,从而达到深度氧化并最大限度地去除废水中有机污染物的目的。如 Delanoë 等^[20]利用 TEM 深入研究了有机物降解效率与催化剂结构之间的关系。他们利用浸渍法和酸交换法两种方法制备 Ru/CeO₂ 催化剂,进行了低浓度(1.0 mmol/L)和高浓度(5.0 mmol/L)丁二酸的催化臭氧化实验,发现在低浓度时浸渍法制备的催化剂活性好于酸交换法,而高浓度时两者差别较小,认为金属 Ru 的良好分散性对催化剂的活性来讲不是必需的,其可利用性才是关键。Zhou 等^[21]以邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为目标污染物,对 Ru 氧化物(RuO₂)的催化臭氧化活性进行了研究,虽然催化剂在催化臭氧化去除 DMP 的能力上与单独 O₃ 接近,但在 TOC 的去除上催化臭氧化的 TOC 去除率达到 72%,而单独 O₃ 只有 24%。周云瑞等^[22]采用 Ce 掺杂对 RuO₂/Al₂O₃ 催化剂改性,发现 1.0% 的 Ce 掺杂不仅可以显著地提高催化臭氧化对 TOC 的去除效果,而且可以减少活性组分 Ru 的溶出。除 Ru 外,其它贵金属如 Pt、Pd、Re、Rh、Ir、Ag 和 Au 也可作为催化剂活性组分的催化臭氧化。Tepuš 等^[23]进行了 Pt/Al₂O₃、Pt/TiO₂ 和 Pt/Al₂O₃ 三种 Pt 催化剂催化臭氧化去除废水中的莠去津(2-氯-4-二乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三嗪)的研究,在 pH 为 7.6 时, Pt/TiO₂ 催化臭氧化在 30 min 内可去除水中 93% 的莠去津,而单独 O₃ 的去除率只有 33%,可见 Pt 催化剂的存在加速了水中 O₃ 的分解。Lin 等^[24]将几种贵金属及其氧化物负

载在几种不同载体上制备一系列的催化剂, 对甲酸催化臭氧化的催化剂活性顺序为: 5% Pt/Al₂O₃ > 5% Pd/Al₂O₃ > 5% Pt/C > 5% Pt/C/PTFE > 0.1% Ag/C > 5% Rh/Al₂O₃ > 5% Ir/C > 5% Ru/Al₂O₃ > 5% Re/Al₂O₃ > 0.46% Pt/Al₂O₃ > Co/SiO₂ > 1% Pt/SiO₂(还原态) > Pt/Fiber ≈ Ni(没有活性)^[18]。

载体对负载型催化剂催化臭氧化活性具有较大的影响。周云瑞等^[25]发现当载体为 SiO₂ 时 Ru 负载之后催化活性并无明显提高, 而载体为 Al₂O₃ 或者是活性炭(AC)时负载 Ru 后催化活性得到显著提高。在随后的研究中, Fu 等^[26]将载体 CeO₂ 换成 CeO₂-TiO₂, 采用浸渍法在其上负载 2% 的 Ru 后进行催化臭氧化降解氯乙酸和一氯丁二酸的研究, 取得了很好的催化效果, 反应进行 1 h 后对两种有机物的去除率分别达到了 90% 和 80%。在研究中还发现溶液 pH 值的变化会影响有机物在催化剂表面的吸附, 进而影响到有机物的去除效率。Quispe 等^[27]研究了溶液的 pH 值对 Rh/TiO₂ 催化臭氧化降解草酸的影响。在 2.5、5 和 7 三个不同 pH 值下进行的催化臭氧化实验, 结果表明在 pH 为 2.5 时催化剂具有最高的催化活性, 而且随着 pH 值的升高催化臭氧化的优势逐渐减小。Leitner 等^[28-29]还研究了不同的催化剂制备方法对 2% Ru/CeO₂ 催化臭氧化降解丁二酸活性的影响, 研究结果表明催化剂活性顺序为浸渍法 > 酸交换 > 碱交换, 并且还发现还原态催化剂的活性远好于氧化态。Carbajo 等^[30]在 Ru/CeO₂ 催化臭氧化去除丙酮酸的研究中也证实了这一结论, 还原态 Ru/CeO₂ 的去除率为 51%, 而氧化态 Ru/CeO₂ 的去除率只有 33%。

3 负载型贵金属光催化剂的应用

所谓光催化氧化法, 就是在水溶液中加入一定量的光催化剂, 在一定波长的光线照射下, 光催化剂受激生成电子-空穴对, 空穴分解光催化剂表面吸附的水产生氢氧自由基, 电子使其周围的氧还原成活性离子氧, 从而具备极强的氧化-还原作用, 发生一系列的氧化还原反应, 以摧毁各种污染物的一种水处理方法。半导体粒子的能带结构通常由填满电子的低能价带(Valence band, VB)和空的高能导带(Conduction band, CB)构成, 价带和导带之间存在禁带。当能量大于或等于禁带宽度的光照射半导体时, 价带上的电子吸收光能后被激发跃迁到导带, 使导带产生激发态电子(e⁻), 而在价带上产生空穴

(h⁺)。电子(e⁻)与吸附在粒子表面的 O₂ 发生还原反应, 生成 O₂⁻, O₂⁻与 H⁺进一步生成 H₂O₂, 而 H⁺与 H₂O、OH⁻发生氧化反应, 产生高活性的羟基自(·OH)、H₂O₂ 及 ·OH 把吸附在粒子表面上的有机污染物降解为 CO₂ 和 H₂O 等简单的无机物。1972 年 Fujishima 等^[31]在 Nature 杂志上发表了用 TiO₂ 作为阳极进行紫外光光照分解为 H₂O 和 H₂ 的研究成果, 这标志着光催化从基础研究转化到了应用研究的时代, TiO₂ 催化剂光催化技术也得到迅猛发展。

光催化技术的关键是制备高效廉价的光催化剂, 主要是通过提高光生电子与空穴的分离, 抑制其复合, 扩大激发光的波长范围, 以便提高光催化剂的稳定性和对太阳光的利用率。负载型贵金属催化剂是将贵金属沉积于半导体表面, 当金属与半导体接触后, 费米能级的持平使电子从半导体向金属流动, 从而通过改变体系电子分布来实现电子/空穴的分离。经贵金属修饰后, 光催化活性有较大提高。目前 Pt、Pd、Ag、Au、Ru 等是较常用的贵金属, 这些贵金属的添加普遍提高了 TiO₂ 的光催化活性。Hyung 等^[32]在可见光和紫外光照射下考察了 TiO₂ 和 Ag-TiO₂ 对玫瑰精(RB)染料的降解, 在紫外光照射下 Ag-TiO₂ 对玫瑰精(RB)染料降解能力变化不大, 但在可见光照射下其降解能力有大幅提高, 这可能是沉积的 Ag 发挥了电子捕获剂的作用和 Ag-TiO₂ 吸收面积的扩大的原因。Masakazu^[33]研究发现 Pt 和 Rh 沉积在 TiO₂ 上后光催化能力大幅提高, 认为 TiO₂ 半导体产生的光电子迅速地转移到沉积的金属粒子上, 减小了光生电子-空穴的复合几率, 从而提高了光催化性能。潘健民等^[34]研究了纳米 TiO₂ 及其载 Ag 催化剂对有机磷农药的光催化降解性能, 同时分析了催化剂种类、AgNO₃ 浸渍浓度和实验装置因素等对光催化降解有机磷效果的影响, 发现载 Ag 纳米 TiO₂ 光催化剂对有很好的催化降解性能。Chen 等^[35]研究了甲醇、乙醇、氯仿、及二氯甲苯在 TiO₂、TiO₂/Pt、Pd/TiO₂ 悬浮液中的光催化氧化, 实验发现乙醇的氧化产物随光催化剂的不同而变化。在相同条件下, TiO₂/Pt 光催化活性最强。另外, 提高催化剂的光吸收能力是改善 TiO₂ 的一个主要方向。Wang 等^[36]研究发现 TiO₂ 表面负载金的催化剂在 540 nm 处有一个明显的吸收峰。李芳柏等^[37]研究了金离子掺杂对二氧化钛光催化性能的影响, Au³⁺掺杂使吸收光谱发生红移, 能提高对紫外-可见光吸收能力, 而且掺杂浓度越大, 吸光度增加越大。

4 结语

负载型贵金属催化剂在催化废水中的有机污染物的降解和有效降低对高温高压的苛刻工艺需求等方面具有重要的意义。针对各种不同的有机废水,选择适宜的催化体系(由催化剂、氧化剂和有机废水组成的系统)来达到理想的降解效果成为废水处理领域研究的重点。高效催化剂将很好地提高对废水的降解效率,进一步提升其在实际废水处理中的应用价值。另外,光催化氧化法因其环保、高效、节能等特点已经成为废水催化处理应用领域的热点,该技术对污染物选择性好,反应条件温和,且利用太阳能作能源,在染料废水、含油废水、难降解农药、饮用水浓度处理、空气净化等领域具有很好的应用前景和发展潜力。

参考文献:

- [1] 谭亚军, 蒋展鹏, 余刚. 废水处理催化湿式氧化法及催化剂的研究进展[J]. 环境工程, 1999, 17(4): 14-18.
Tan Yajun, Jiang Zhanpeng, Yu Gang. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation process for wastewater treatment[J]. Environmental Engineering, 1999, 17(4): 14-18.
- [2] Taguchi J, Okuhara T. Selective oxidation decomposition of ammonia in neutral water to nitrogen over titania-supported platinum or palladium catalyst[J]. Applied Catalysis, 2000, 194: 89-97.
- [3] Gallezot P. Catalytic wet oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1997, 168(1): 104-109.
- [4] Cai Y P. Catalytic CO oxidation over Pt-Rh/r-Al₂O₃ catalysts[J]. Catalytic Environment, 1996(161): 123-131.
- [5] 陈莎, 张颖, 曹莹, 等. 催化湿式氧化法处理有机废水的催化剂研究[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(3): 119-123.
Chen Sha, Zhang Ying, Cao Ying, et al. Study on treatment of catalytic wet air oxidation to organic wastewater[J]. Environmental Science and Management, 2007, 32(3): 119-123.
- [6] Pintar Albin, Levec Janez. Catalytic liquid phase oxidation of refractory organics in waste water[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(9/11): 2395-2400.
- [7] 杜鸿章, 房廉清, 江义. 难降解高浓度有机废水催化湿式氧化技术: 高活性、高稳定性的湿式氧化催化剂的研制[J]. 水处理技术, 1997, 23(2): 82-87.
Du Hongzhang, Fang Lianqing, Jiang Yi. Treatment of wastewater with high concentration of organic matters by catalytic wet oxidation method I. The study of wet oxidation catalysts [J]. Technology of Water Treatment, 1997, 23(2): 82-87.
- [8] Olivier L, Barbler J, Duprez D, et al. Catalytic wet oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru-Ce CVC catalyst[J]. Appl Catal A: Gen, 2000, 25: 267-275.
- [9] 杨少霞, 冯玉杰, 万家峰, 等. 湿式催化氧化技术的研究与发展概况[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(4): 540-545.
Yang Shaoxia, Feng Yujie, Wan Jiafeng, et al. Catalytic wet air oxidation[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2002, 34(4): 540-545.
- [10] Qin J Y, Aika K. Catalytic wet air oxidation of ammonia over alumina supported metals[J]. Applied Catalysis, 1998, 16(3): 261-268.
- [11] Cao S L, Chen G H, Hu X J, et al. Catalytic wet air oxidation of wastewater containing phenol over activated carbon supported Pt catalysts[J]. Catalysis Today, 2003, 88(1): 37-47.
- [12] Gomes H T, Figueiredo J L, Faria J L. Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27(4): 217-223.
- [13] Gomes H T, Figueiredo J. L, Faria Jr L. Catalytic wet air oxidation of butyric acid solutions using carbon-supported iridium catalysts[J]. Catalysis Today, 2002, 75(1/4): 23-28.
- [14] Gallezot P, Mesanstorpe R D E, Christidis Y, et al. Catalytic oxidation of glyoxal to glyoxylic acid on platinum metals[J]. Journal of Catalysis, 1992, 133: 479-485.
- [15] Garcia J, Gomes H T, Serp P, et al. Platinum catalysts supported on MWCNT for catalytic wet air oxidation of nitrogen containing compounds[J]. Catalysis Today, 2005(102/103): 101-109.
- [16] Garcia J, Gomes H T, Serp P, et al. Carbon nanotubes supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation[J]. Carbon, 2006, 44(12): 2384-2391.
- [17] Ovejero G, Sotelo J L, Romero M D, et al. Multiwall carbon nanotubes for liquid-phase oxidation, functionalization, characterization and catalytic activity[J].

- Ind Eng Chem Res, 2006, 45(7): 2206-2212.
- [18] 刘正乾. 石墨结构碳及其载 Pt 催化剂强化臭氧降解水中草酸的研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学
- [19] 马军, 刘正乾, 虞启义, 等. 臭氧多相催化氧化除污染技术研究动态[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2009, 26(1): 1-15.
- Ma Jun, Liu Zhengqian, Yu Qiyi, et al. Advances in heterogeneous catalyzed ozonation in water treatment[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2009, 26(1): 1-15
- [20] Delanoë F, Acedo B, Leitner N K V, et al. Relationship between the Structure of Ru/CeO₂ catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions[J]. Appl Catal B: Environ, 2001, 29(4): 315-325.
- [21] Zhou Y R, Zhu W P, Liu F D, et al. Catalytic activity of Ru/Al₂O₃ for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2007, 66(1): 145-150.
- [22] 周云瑞, 祝万鹏, 陈迅. 铈掺杂 Ru/Al₂O₃ 催化臭氧氧化降解邻苯二甲酸二甲酯[J]. 中国环境科学, 2006, 26(4): 445-448.
- Zhou Yunrui, Zhu Wanpeng, Chen Xun. The cerium doping Ru/Al₂O₃ catalytic ozonation degradation of dimethyl phthalate[J]. China Environmental Science, 2006, 26(4): 445-448.
- [23] Tepuš B, Simonič M. The effect of platinum catalyst on decomposition of ozone and atrazine removal[J]. J Adv Oxid Technol, 2007, 10(1): 202-208.
- [24] Lin J J, Nakajima T, Jomoto T, et al. Effective catalysts for wet oxidation of formic acid by oxygen and ozone[J]. Ozone Sci Eng, 2000, 22(3): 241-247.
- [25] 周云瑞, 祝万鹏, 刘福东, 等. 催化剂载体对催化臭氧氧化活性的影响[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2007, 47(9): 1481-1484.
- Zhou Yunrui, Zhu Wanpeng, Liu Fudong, et al. Effects of catalyst's support on the activity during catalytic ozonation[J]. J Tsinghua Univ: Sci & Tech, 2007, 47(9): 1481-1484.
- [26] Fu H X, Leitner N K V, Legube B. Catalytic ozonation of chlorinated carboxylic acids with Ru/CeO₂-TiO₂ catalyst in the aqueous system[J]. New J Chem, 2002, 26(11): 1662-1666.
- [27] Quispe C, Villaseñor J, Pecchi G, et al. Catalytic ozonation of oxalic acid with MnO₂/TiO₂ and Rh/TiO₂[J]. J Chil Chi Soc, 2006, 51(4): 1049-1051.
- [28] Leitner N K V, Delanoë F, Acedo B, et al. Reactivity of various Ru/CeO₂ catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions[J]. New J Chem, 2000, 24(4): 229-233.
- [29] Leitner N K V, Fu H X. pH Effects on catalytic ozonation of carboxylic acid with metal on metal oxides catalysts[J]. Top Catal, 2005, 33(1/4): 249-256.
- [30] Carbajo M, Rivas F J, Beltrán F J, et al. Effects of different catalysts on the ozonation of pyruvic acid in water[J]. Ozone Sci Eng, 2006, 28(4): 229-235.
- [31] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [32] Sung-Suh H M, Choi J R, Hah H J, et al. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 163(3): 37-44.
- [33] Masakazu Anpo, Masato Takeuchi. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. Journal of Catalysis, 2003, 216:505-516.
- [34] 潘健民, 季萍, 孙楠. 纳米 TiO₂ 光催化降解有机磷废水的研究[J]. 上海工程技术大学学报, 2005(2): 121-124.
- Pan Jianmin, Ji Ping, Sun Nan. Research on degradation of organophosphorous waste water by TiO₂ nano-powder photocatalysis[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2005(2): 121-124.
- [35] Chen J. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in aqueous dispersions[J]. Wat Res, 1999, 33(3): 661-667.
- [36] Wei T Y, Wan C C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(6):1293-1300.
- [37] 李芳柏, 李湘中, 李新军, 等. 金离子掺杂对二氧化钛光催化性能的影响[J]. 化学学报, 2001, 59(7): 1072-1077.
- Li Fangbo, Li Xiangzhong, Li xinjun, et al. Effect of gold ion doping on the photo-catalytic properties and photo-activity of TiO₂[J]. Acta Chimica Sinica, 2001, 59(7): 1072-1077.