



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文评阅书

论文题目 典型无机阴离子对催化湿式氧化系统影响机制研究

作者姓名 孙文静

学位类别 工学博士

学科（专业） 环境工程

研究所（院系） 中国科学院大连化学物理研究所

中国科学院大学制

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题) <input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	98
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	95
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	93
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	92
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	92
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	93
总体评价			总分	93

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

论文题目： 典型无机阴离子对催化湿式氧化系统影响机制研究
作者姓名： 孙文静

高盐高浓度难降解有机废水的降解处理是工业废水处理领域的难点。本文针对高盐高浓度废水的湿氧化处理，开展典型无机阴离子对湿氧化系统的影响机制的研究，对高效、经济、可靠地降解高盐高浓度有机废水的处理技术发展具有重要的科学意义和实际意义。

论文对前人的工作和技术发展作了全面的回顾和综述，在此基础上，开展了典型无机阴离子氯、硫酸根、硝酸根离子等对湿式氧化和催化湿氧化反应动力学的影响、对湿氧化设备腐蚀和整个催化湿氧化过程及工程的影响。获得创新性成果如下：

以丙烯酸为底物，无机阴离子 Cl^- 和 NO_3^- 的加入，对湿空气氧化有不同程度的促进作用，并呈火山型关系。硫酸根的作用与 Cl^- 作用相反，具有抑制作用；磷酸根浓度增加对丙烯酸湿氧化反应抑制作用减弱。

合成制备了钙钛矿催化剂 A 位或 B 位替代的 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ 和 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ，研究其在催化湿氧化中的耐盐性。 $\text{LaFe}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 的催化火星最优且具有一定的耐盐性。典型的无机阴离子都对湿氧化降解丙烯酸具有抑制作用，且影响催化过程中的电子传递。

综合对比了六类合金材料用于催化湿氧化设备高盐环境下的耐腐蚀性，通过表面腐蚀产物分析和腐蚀机制，优选出了 Zr 合金和 Ti 合金更适于含盐环境。

研究了工业化催化湿氧化装置中，无机盐的引入对床温的影响较小，而对换热器总传热系数的影响较大。

论文的层次分明、撰写规范、数据可信、结论合理。表明作者较好掌握了化工专业基础知识和专门知识，具备了独立从事科研工作的能力；论文达到了博士学位论文的要求。同意进行博士论文答辩，并建议授予工学博士学位。

是否同意组织学位论文答辩

(请在相应栏内划“√”)

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	12
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	35
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	8
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	12
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	9
总体评价			总分	85

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：(请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页)

论文题目：典型无机阴离子对催化湿式氧化系统影响机制研究

作者姓名：孙文静

本文针对工业废水处理中广泛存在的难降解有机物，开展典型无机阴离子对催化湿式氧化(CWAO)系统的影响机制研究。分析不同无机阴离子对CWAO的促进/抑制作用，为工业废水处理提供理论依据。研究表明，无机阴离子中，硫酸根对CWAO的促进作用最显著。LaTeX格式CWAO的原理在于WAO，前体反应及后体反应循环作用在催化作用。这些研究结果具有较好的理论意义和工程应用价值。尤其是对CWAO反应机理的深入探讨和调控机理方面的研究，对工程应用具有较好的参考价值。

不足之处：(1) 文中所述，OH不是主要活性物种，而是H₂O₂。(在WAO中)，但在CWAO中，由于催化作用，可产生OH和OH⁻作用与活性变化。(2) 建议用ESR进行验证。(3) 第3-6章的研究内容，建议与第7章重复，在第7章的背景中，建议更侧重于本章要解决的问题，而第7章重复。(4) 对图4.20B进行更正(图在摘要中将其作用归结为“自由基”)。(5) 图4.20B进行更正(图在摘要中将其作用归结为“自由基”)。(6) 图4.20B进行更正(图在摘要中将其作用归结为“自由基”)。

是否同意组织学位论文答辩

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题) <input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	10.0
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	13.5
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	35
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	9.5
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	13.5
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	9.0
总体评价			总分	90.5

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 典型无机阴离子对催化湿式氧化系统影响机制研究

作者姓名： 孙文静

如何有效地治理废水尤其是高盐高浓度工业有机废水已成为当前环境保护的重中之重。本博士论文以丙烯酸降解为模型反应，开展了无机阴离子对催化湿式氧化系统影响机制的研究，有重要学术价值和应用前景。

论文研究了丙烯酸降解动力学行为，以及无机阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 对丙烯酸湿式氧化（WAO）的作用关系。结果表明 Cl^- 和 NO_3^- 对 WAO 有促进作用， SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 则有抑制作用，并探讨了作用机制；高阴离子浓度利于丙烯酸矿化，相同阴离子浓度下丙烯酸 WAO 氧化为乙酸的选择性大小顺序为： $\text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。同时研究了无机阴离子对丙烯酸湿式氧化（CWAO）的作用关系，研究表明 LaFeO_3 改性的催化剂上的 CWAO 反应机理为协同作用机理，且上述 4 种阴离子对 CWAO 的作用机制相同，反映了阴离子对 CWAO 反应机理中的 WAO 过程有重要影响。

研究了不同金属材质在 CWAO 含盐介质反应环境下的腐蚀行为，并探讨了在不同环境下各种金属材质的腐蚀机制。并采用 Aspen Plus 软件模拟 CWAO 工业装置的床层温升，体系中是无机盐将导致温升提高 2%，继而模拟了换热器的传热性能。

上述工作具有创新性，有望为高盐高浓度有机废水 CWAO 工程设计提供基础。

论文综述较全面、研究工作系统深入、论述充分、分析合理，反映了孙文静同学具有扎实的理论基础和独立的科研工作能力，已达到博士论文要求，同意进行答辩，并建议授予工学博士学位。

建议：

- 1、文献综述中的图（如图 1.1、1.4 等）不清晰，建议高清扫描或重画。
- 2、动力学是论文核心，认为 240℃ 丙烯酸更易生成 CO_2 ？应探讨原因。

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

学术道德评价

（一票否决）

评价要素	评价意见（请在相应栏内划“√”）
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是（具体说明存在的问题） <input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	80
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	98
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	92
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	90
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	90
总体评价			总分	91.9

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为100分。评分分为四档：大于等于90分为优秀；大于等于75分小于89分为良好；大于等于60分小于74分为一般；小于60分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 典型无机阴离子对催化湿式氧化系统影响机制研究

作者姓名： 孙文静

本文系统研究了 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 无机阴离子对湿式氧化和催化湿式氧化系统的影响机制，及其对 CWAO 设备材质和工艺工程的影响，基于非常重要的应用背景，具有非常重要的研究意义。通过相关研究开发出具有优良耐盐特性的钙钛矿结构催化剂 $\text{LaFe}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ；针对不同的应用环境，提出合理的反应器选材；并从工艺开发的角度，优化了设计参数，相关结论对 CWAO 技术的工业应用具有重要的指导作用。

建议在如下几个方面进一步完善：

（1）几个表述错误：Abstract 部分：on the effect 应该删除；greatest promoting effect 应该前面加“the”；it concluded 应该增加“was”；图目录部分：Illustration, 1-Butano 表述错误；文中表的编排顺序，先给出的是表 1.3 后给出的是表 1.2。

（2）而在文献综述部分并未给出目前在这方面的国内外研究进展，有必要补充相关内容。

（3） $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 催化剂在丙烯酸 CWAO 反应后，Fe 的溶出量比较低，在含无机阴离子体系中，钙钛矿结构是否能够稳定存在？

论文表述清楚、结构合理、数据翔实。

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	96
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	88
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	88
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	92
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	92
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	90
总体评价			总分	90

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 典型无机阴离子对催化湿式氧化系统影响机制研究

作者姓名： 孙文静

工业废水是造成环境污染的主要根源，为了保护生态环境，国家环保法规日益严格，工业废水必须经过处理后达标排放。论文系统研究了典型无机阴离子对催化湿式氧化（CWAO）废水处理过程的影响机制，并考察了无机阴离子对设备材质的影响。论文选题具有重要的应用价值。

论文研究发现以丙烯酸为底物无机阴离子对湿式氧化（WAO）过程具有促进作用，并且随着浓度增加更有利于丙烯酸直接矿化。制备了催化活性和耐盐特性最优的 $\text{LaFe}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂，进一步研究了无机阴离子对 CWAO 过程的影响，发现无机阴离子对 WAO 和 CWAO 的抑制作用一致，揭示出无机阴离子主要影响的是 CWAO 反应机理中的 WAO 过程。但是高浓度无机阴离子不仅影响 WAO 过程，而且会抑制催化循环中的电子传递，进而降低催化活性。通过对比钛合金、锆合金、哈氏合金、镍合金和不锈钢在含盐 CWAO 环境下的抗腐蚀性能，发现 Zr 和 Ti 通过在合金表面形成氧化膜对基体进行保护，因此具有较好的抗腐蚀性能。上述研究结果具有创新性，对 CWAO 废水处理过程具有指导意义。

论文整体内容丰富，条理清楚，数据可信，表明作者具有扎实的理论基础和专业知 识，具备独立从事科研的能力。论文达到了博士学位论文要求，同意组织论文答辩。

是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)	<input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩	<input type="checkbox"/> 修改后答辩	<input type="checkbox"/> 不同意答辩
------------------------------	--	--------------------------------	--------------------------------

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题) <input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	13
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	38
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	14
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	9
总体评价			总分	92

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 典型无机阴离子对催化湿式氧化系统影响机制研究

作者姓名： 孙文静

该论文围绕催化湿式氧化中的四个关键因素：1）无机阴离子影响，2）催化机制，3）材质腐蚀，4）过程模拟，进行了深入系统的研究。该论文具有一定的理论和实际应用价值。

催化湿式氧化技术在中科院大连化物所研究近 30 年，但是随着废水水质越来越复杂，在高盐高浓度有机废水处理领域面临高盐所带来的催化剂活性抑制和设备腐蚀问题。本论文就上述问题进行了系统研究，尤其对传统无机阴离子对催化湿式氧化影响进行了详细研究，阐述了影响机制，通过在 LaFeO_3 中引入 Ru 使催化剂表现出一定的耐盐性和高活性。该研究工作具有较高的工程创新性。

该论文写作规范、结构合理、逻辑严谨，对文献掌握的较为全面。该论文对耐盐机制的研究方面可进一步加深。

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩