

环境保护与催化

$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化湿式氧化 降解草甘膦废水

孙文静^{1,2}, 卫皇翌¹, 王亚旻^{1,2}, 陈丽丽^{1,2}, 孙承林^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 草甘膦是种广谱除草剂, 草甘膦废水产量大、可生化性差。以钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 为催化剂, 采用湿式氧化(WAO)和催化湿式氧化(CWAO)法对草甘膦废水进行高效降解, 并对草甘膦降解机制进行研究。应用 XRD 和 XRF 对催化剂进行表征, 结果表明, 合成的催化剂具有钙钛矿结构, 但由于 Ru 原子半径太大可能没有完全进入钙钛矿骨架, 导致 CWAO 反应后有微量 Ru 溶出。考察反应温度对草甘膦降解的影响, 并对反应过程中 C、N、P 产物的选择性进行分析, 结果表明, 提高反应温度和加入催化剂有利于提高草甘膦转化率及对 CO_2 和 PO_4^{3-} 的选择性, 但反应温度过高不利于生成 N_2 , 因为高温下 NH_3-N 更容易被氧化成 NO_2^- 和 NO_3^- 。在实验条件下, 合适的反应温度为 200 °C, 反应 180 min 草甘膦转化率大于 95%, 同时对 CO_2 和 N_2 有较高的选择性, 分别为 54.59% 和 19.40%。应用计算量子化学计算草甘膦分子的净电荷分布, 结果表明, WAO 和 CWAO 中草甘膦反应的断键部位为 C—C 键、C—P 键和 C—N 键, 而后中间产物再进一步被氧化为 CO_2 、 N_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等。

关键词: 三废处理与综合利用; $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$; 草甘膦; 催化湿式氧化; 多相催化

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2018.04.016

中图分类号: X592; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1008-1143(2018)04-0077-06

Degradation of glyphosate wastewater by catalytic wet air oxidation on $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalyst

Sun Wenjing^{1,2}, Wei Huangzhao¹, Wang Yamin^{1,2}, Chen Lili^{1,2}, Sun Chenglin^{1*}

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, Liaoning, China;
2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Glyphosate is a broad-spectrum herbicide. In the synthesis process of glyphosate, large amount of wastewater would be produced and biodegraded difficultly. The degradation mechanism of glyphosate by catalytic wet air oxidation(CWAO) on $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ was studied. The catalyst was characterized by XRD and XRF. The results showed that the catalyst had perovskite structure. Ru did not completely enter into the catalyst framework because of too large atomic radius which resulted in dissolution of Ru after CWAO. Effects of reaction temperature on degradation of glyphosate were investigated. Selectivity of products of C, N, P was analyzed. The results showed that the conversion of glyphosate and selectivity of CO_2 and PO_4^{3-} could be significantly enhanced by addition of catalyst and increasing of reaction tempera-

收稿日期: 2018-01-18

基金项目: 中国科学院重点部署(ZDRW-ZS-2016-5); 山东省科技重大专项(2015ZDXX0402B01); 中国科学院大连化学物理研究所科技创新基金(DICP ZZBS201614)

作者简介: 孙文静, 1992 年生, 女, 河北省承德市人, 在读博士研究生, 研究方向为催化湿式氧化过程及机制研究。

通讯联系人: 孙承林, 博士研究生导师, 研究方向为高级氧化和工业催化。

ture. Glyphosate was more likely to be oxidized to NO_2^- and NO_3^- instead of N_2 at high temperature. After 180 min at 200 °C, the conversion of glyphosate was greater than 95% while the selectivity of CO_2 and N_2 were 54.59% and 19.40%, respectively. Combined with the computational quantum chemistry, the mechanism of glyphosate degradation was assumed that C—C, C—N and C—P are the active sites in these WAO and CWAO reactions and both the CO_2 , N_2 , NO_2^- , NO_3^- and PO_4^{3-} could be generated during oxidation process. The net charge numbers of all the atoms were displayed to confirm the possibility and feasibility of the above reactions.

Key words: three waste treatment and comprehensive utilization; $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$; glyphosate; catalytic wet air oxidation; heterogeneous catalysis

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2018.04.016

CLC number: X592; O643.36 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2018)04-0077-06

草甘膦于1971年由美国孟山都公司开发成功,是种广谱除草剂。草甘膦占农药销售额的19%,中国是全球最大的草甘膦生产国,草甘膦废水产量大、酸性强、盐度高、难降解有机污染物含量高^[1]。美国环境保护署通过实验证明草甘膦在35 °C下,pH为3、5、6和9的水中稳定存在;草甘膦在自然光照下,pH为5、7和9的缓冲溶液中稳定存在^[2]。2014年国际癌症研究机构发现草甘膦制剂会增加患B细胞淋巴瘤的风险^[3]。2015年,世界卫生组织国际癌症研究机构基于流行病学研究、动物研究和体外研究确定草甘膦为“可能对人类致癌”物质^[4]。我国草甘膦废水治理技术存在以下问题:物理法对草甘膦的回收率低^[5-7]、生化法占地面积大且产生大量活性污泥^[8-9]、焚烧法成本较高^[10]。催化湿式氧化法(CWAO)是种处理高浓度有机废水的有效方法,能够处理COD在(10 000~10 0000) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工业废水,每吨废水运行成本为70~100元,工业化应用广泛,可以用来处理制浆废水、印染废水、炼油废水、酿酒厂废水、氧化铝精炼废水、食品工业废水、皮革工业废水及市政废物等^[11-12]。从处理效果及成本方面综合考虑催化湿式氧化对于降解草甘膦废水是种很有前景的应用方法。因此,开发催化湿式氧化系统高效稳定催化剂并优化反应条件对治理草甘膦废水具有重要意义。

非均相CWAO中常用的催化剂活性组分有贵金属(Pd, Pt, Ru, Ir, Rh)及其氧化物^[13-14]、过渡金属(Mn, Fe, Co, Ni, Cu)氧化物^[15]、稀土金属氧化物^[16]及上述活性组分组合^[13, 17-20];常用的载体有 TiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 、 ZrO_2 ^[13, 21]。过渡金属氧化物的活性组分流失现象严重,掺杂少量的Ce可以提

高催化剂催化活性,因为氧化铈能够增强氧化还原能力,即储氧能力^[19]。几种常用载体中从价格和催化活性方面综合考虑首选 TiO_2 。影响催化剂活性、稳定性和寿命的因素有溶液中的有机物及无机物种类、催化剂中毒、烧结、结垢、过度氧化、活性组分流失,其中,活性组分流失会对催化剂产生两方面影响:一方面可能导致催化剂失活及二次污染,另一方面也可能促进均相催化作用^[22]。钙钛矿型氧化物(ABO_3)具有稳定的结构,将贵金属固定在钙钛矿骨架中不仅可减少活性组分流失;同时对钙钛矿型催化剂的A位和B位进行不同元素的取代得到适当氧空位的催化剂^[23],从而提高催化剂对底物或氧气的吸附能力以提高催化湿式氧化对有机物的降解效果。本文以钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 为催化剂,采用湿式氧化和催化湿式氧化法对草甘膦废水进行高效降解。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以 TiO_2 (阿拉丁试剂,分析纯, $\text{TiO}_2 \geq 99.0\%$)为载体, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯,以 La_2O_3 计 $\geq 44.0\%$), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯,纯度 $\geq 99.0\%$), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (天津市科密欧试剂有限公司,分析纯,纯度 $\geq 98.5\%$)和 RuCl_3 (南京贵金属厂,化学纯, $\text{Ru} \geq 37\%$)为活性组分前驱体,采用等体积浸渍法制备催化剂,其中,活性组分总量控制为 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{TiO}_2$,浸渍12 h后,放入100 °C烘箱中干燥24 h,研磨后过60目筛子。在800 °C马弗炉中焙烧4 h,升温速率 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,制备得到

$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。

1.2 催化剂表征

采用 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型粉末衍射仪进行 XRD 分析。 $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描速率 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。将样品研磨至 200 目粒度进行测定。测试完毕后进行定性分析。

采用 PANalytical 公司 Magix 601 型 X 射线荧光光谱仪进行无机元素分析。样品研磨至粉末后使用 25 MPa 压力压成薄片进行测定。

1.3 催化剂活性评价

催化湿式氧化采用的高压釜为大连通达反应釜厂制造的一种强磁力旋转搅拌、间歇运行反应器, 型号为 CJF-05, 容积 0.5 L, 设计压力为 10 MPa, 设计温度为 300 $^\circ\text{C}$ 。催化湿式氧化间歇反应装置如图 1 所示。

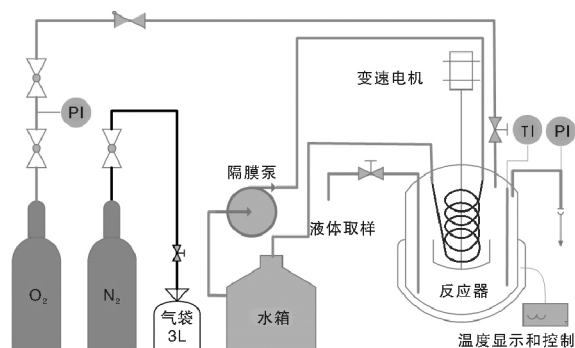


图 1 反应装置图
Figure 1 Reaction Device

开反应前先用 10 倍体积 N_2 置换反应器顶部空气, 达到反应温度和压力时间即为反应零点, 反应过程中取样时间分别为 10 min、20 min、30 min、60 min、90 min、120 min 和 180 min, 每次取样 3 mL, 共取样 7 次, 测定每个取样点出水的草甘膦浓度、TOC 浓度、TP 浓度、 PO_4^{3-} 浓度和 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度。草甘膦采用 GB 20686-2006《草甘膦可溶粉(粒)剂》中的亚硝化紫外分光光度法进行测试, 首先对草甘膦进行亚硝化, 然后再进行 (190 ~ 1 000) nm 全波长扫描, 在 241 nm 处有最大吸收峰, 然后对样品进行 241 nm 定波长定量测试; TOC 浓度使用岛津 TOC-VCPH/CPN 分析仪进行分析测定; 总磷 (TP) 和磷酸根 (PO_4^{3-}) 采用连华科技水质分析仪进行测试, 测试原理为钼酸铵分光光度法; 氨氮 ($\text{NH}_3 - \text{N}$) 采用连华科技水质分析仪进行测试, 测试原理为纳氏试剂比色法。

1.4 催化剂稳定性

催化湿式氧化反应后的 La、Ce、Fe、Ru、Ti 元素的溶出采用美国 PerkinElmer 公司 Optima 7300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 2 为 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 图。从图 2 可以看出, 与钙钛矿及锐钛矿相二氧化钛标准衍射图谱相比, 可知制备的催化剂具有钙钛矿相结构。

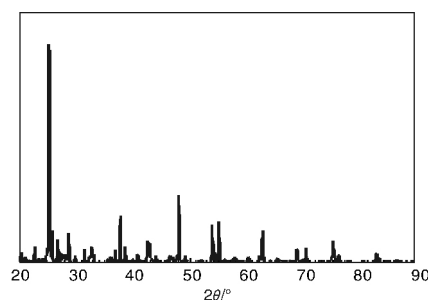


图 2 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 图
Figure 2 XRD pattern of $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalyst

2.2 XRF

$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRF 表征结果见表 1。由表 1 可知, 合成的催化剂同理论计算值基本吻合, 将 Ru 作为基准, 表征结果中其余元素含量均大于理论值, 说明实际催化剂中 Ru 含量偏低。这可能是高温焙烧导致 Ru 的氧化物升华流失导致的, 因为一般含活性组分 Ru 的焙烧温度为 (350 ~ 450) $^\circ\text{C}$ [24-25], 而本文选择的焙烧温度为 800 $^\circ\text{C}$ 。

表 1 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRF 表征结果
Table 1 XRF analysis of catalyst

元素种类	La	Ce	Fe	Ru
理论物质的量比	8	2	9	1
实际物质的量比	8.6	2.8	10.1	1

2.3 催化剂活性评价结果

2.3.1 反应温度的影响

在草甘膦起始浓度为 10 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应时间 180 min、起始氧分压 2.0 MPa 和催化剂用量 5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察反应温度对草甘膦转化率的影响, 结果如图 3 所示。

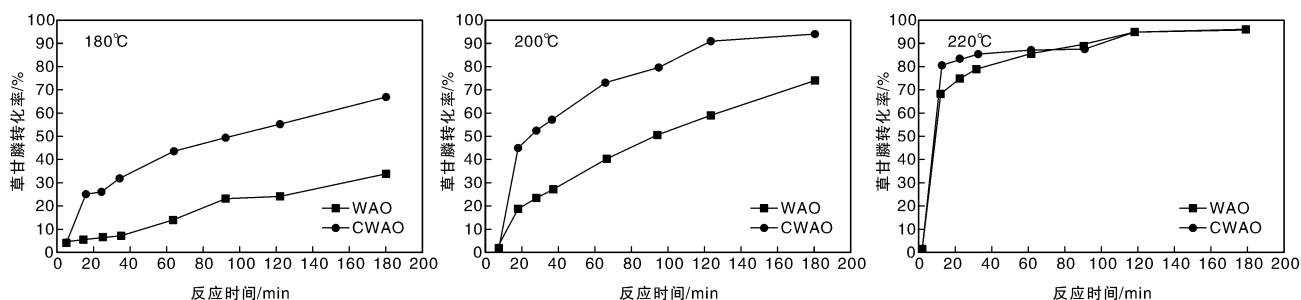


图 3 反应温度对草甘膦转化率影响

Figure 3 Effect of reaction temperature on glyphosate conversion

从图 3 可以看出,随着温度升高, WAO 和 CWAO 对草甘膦转化率均呈上升趋势,草甘膦在 CWAO 中较 WAO 中更容易被降解。在温度 220 °C 下,无论是 CWAO 还是 WAO 在反应 60 min 后,均能达到稳定的转化率,约为 98%。

2.3.2 催化湿式氧化选择性分析

由于草甘膦粉剂中的主要杂质为甲醛和亚硝基草甘膦。而甲醛在 CWAO 中为容易被降解的底物^[26],因此在分析催化剂选择性时基于以下假设:(1) 甲醛比草甘膦更容易被矿化;(2) 亚硝基草甘膦中磷的降解规律同草甘膦中磷的降解规律相同。

在草甘膦起始浓度为 10 000 mg · L⁻¹、反应时间 180 min、起始氧分压 2.0 MPa 和催化剂用量 5 g · L⁻¹ 条件下,降解草甘膦反应过程中磷的选择性,碳的选择性和氮的选择性见表 2~4。

表 2 反应过程中磷的选择性分析(%)
Table 2 Selectivity analysis of phosphorus in reaction process (%)

	180 °C - WAO	180 °C - CWAO	200 °C - WAO	200 °C - CWAO	220 °C - WAO	220 °C - CWAO
有机磷选择性	91.08	85.63	86.61	84.56	63.20	66.46
PO ₄ ³⁻ 选择性	8.92	14.37	13.39	15.44	36.80	33.54

表 3 反应过程中碳的选择性分析(%)
Table 3 Selectivity analysis of carbon in reaction process (%)

	180 °C - WAO	180 °C - CWAO	200 °C - WAO	200 °C - CWAO	220 °C - WAO	220 °C - CWAO
有机碳选择性	100.00	57.25	55.99	45.41	46.22	44.14
CO ₂ 选择性	0.00	42.75	44.01	54.59	53.78	55.86

表 4 反应过程中氮的选择性分析(%)

Table 4 Selectivity analysis of nitrogen in reaction process (%)

	180 °C - WAO	180 °C - CWAO	200 °C - WAO	200 °C - CWAO	220 °C - WAO	220 °C - CWAO
NH ₃ 选择性	66.86	54.44	27.42	23.21	23.76	23.94
N ₂ 选择性	25.71	0.00	0.00	19.40	0.00	9.78
其他 N 选择性	7.43	45.56	72.58	57.39	76.24	66.29

从表 2 可以看出,随着温度的升高, WAO 和 CWAO 反应对 PO₄³⁻ 的选择性均会提高,但相同温度下 WAO 和 CWAO 对无机磷的选择性差别不大。在温度 220 °C 下 CWAO 对 PO₄³⁻ 的选择性低于 WAO 对 PO₄³⁻ 的选择性,但 CWAO 对 N₂ 的选择性更高,表明在此温度下, CWAO 反应更容易进攻 C—N 键而 WAO 反应更容易进攻 C—P 键。从表 3 可以看出,随着温度的升高, WAO 和 CWAO 反应对 CO₂ 的选择性均会提高,但相同温度下 CWAO 高于 WAO 对 CO₂ 的选择性。从表 4 可以看出, WAO 降解草甘膦的反应中,随着温度升高,对 NH₃—N 和 N₂ 的选择性均降低; CWAO 降解草甘膦的反应中,随着温度升高对 NH₃—N 的选择性降低,对 N₂ 的选择性先升高后降低,以上两种现象可解释为随着温度升高会使 NH₃—N 被氧化为 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的可能性大于被氧化为 N₂ 的可能性。

因此,在本体系下,合适的反应温度为 200 °C,既可以保证较高的草甘膦转化率又可以对 CO₂ 和 N₂ 有较高的选择性。

2.4 催化剂稳定性

杨民等^[27]在 140 °C 条件下使用 La_{1.4}FeO_{3.6} 进行 CWAO 降解水杨酸反应,活性组分 La 溶出量为 49.5 mg · L⁻¹, Fe 溶出量为 15.6 mg · L⁻¹。使用

0.45 μm 滤膜过滤,采用 ICP - OES 对 220 $^{\circ}\text{C}$ - CWAO 反应 180 min 后出水元素分析显示,Ru 溶出量为 $76\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,La、Ce、Fe 和 Ti 均未检出。表明合成的钙钛矿结构在酸性条件下具有很好的稳定性,同时 TiO_2 载体 also 具有很好的抗酸性性能。Ru 有微量流失,这可能是采用共浸渍法部分 Ru 没有进入钙钛矿结构骨架造成的。

2.5 反应机制

使用 Gaussian 09 软件对草甘膦分子中各原子所带的净电荷进行计算,其中用计算量子化学方法和基组为 Hartree - Fock 和 STO - 3G,并用 Gauss-View 5.0 可视化草甘膦分子结构图及计算结果,如图 4 和表 5 所示。

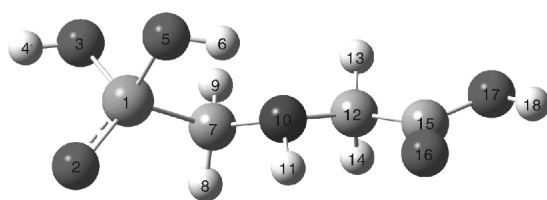


图 4 草甘膦分子结构图

Figure 4 Molecular structure of glyphosate

表 5 草甘膦分子净电荷分布图

Table 5 Net charge distribution of glyphosate

原子序号	净电荷	原子序号	净电荷
1	1.111	10	-0.339
2	-0.532	11	0.174
3	-0.425	12	-0.042
4	0.183	13	0.088
5	-0.431	14	0.073
6	0.206	15	0.315
7	-0.194	16	-0.264
8	0.071	17	-0.289
9	0.084	18	0.211

在湿式氧化(WAO)中以氧气为氧化剂,在CWAO中氧气首先被催化剂活化变成活性氧原子^[28]。氧气和活性氧原子在参与反应时会首先进攻负电荷多的部位,因此发生断键的部位为C—C键、C—P键和C—N键,如生成有机磷化合物、磷酸、甲酸铵、乙酸铵、磷酸铵、乙酸、甲酸等中间产物,而后中间产物再被进一步氧化为 CO_2 、 N_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等。

3 结 论

(1) 提高反应温度和加入催化剂有利于提高草甘膦转化率及对 CO_2 和 PO_4^{3-} 的选择性,但反应温度过高不利于生成 N_2 ,因为高温下 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 更容易被氧化成 NO_2^- 和 NO_3^- 。

(2) 在实验条件下,合适的反应温度为200 $^{\circ}\text{C}$,既可以保证较高的草甘膦转化率同时对 CO_2 和 N_2 有较高的选择性,CWAO反应180 min时草甘膦转化率大于95%,同时对 CO_2 和 N_2 有较高的选择性,分别为54.59%和19.40%。

(3) 根据计算量子化学模型计算出的草甘膦净电荷分布可知,在WAO和CWAO中发生断键的部位为负电荷多的部位,如C—C键、C—P键和C—N键,而后中间产物再进一步被氧化为 CO_2 、 N_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等。

参考文献:

- [1] 沈耀良,曹晓莹. 草甘膦生产废水及其厌氧处理技术[J]. 工业用水与废水,2005,36(1):29-31.
Shen Yaoliang, Cao Xiaoying. Wastewater from glyphosate production and technology for its anaerobic treatment [J]. Industrial Water & Wastewater, 2005, 36(1): 29-31.
- [2] Jeff Schuette. Environmental fate of glyphosate [R]. Environmental Monitoring & Pest Management, Department of Pesticide Regulation, 1998.
- [3] Leah Schinasi, Maria E Leon. Non - hodgkin lymphoma and occupational exposure to agricultural pesticide chemical groups and active ingredients: a systematic review and meta - analysis [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health 2014, 11(4): 4449-4527.
- [4] Kathryn Z Guyton, Dana Loomis, Yann Grosse, et al. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate [J]. The Lancet Oncology, 2015, 16(5): 490-491.
- [5] 王俊, 方峰, 梁元耀. 吸附法处理草甘膦生产废水的研究进展[J]. 绿色科技, 2013, 5: 195-197.
Wang Jun, Fang Feng, Liang Yuanyao. Treatment of glyphosate wastewater by adsorption process [J]. Journal of Green Science and Technology 2013, 5: 195-197.
- [6] 黄华, 李雪梅, 潘成, 等. SPEEK 涂层纳滤膜处理草甘膦废水[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2489-2494.
Huang Hua, Li Xuemei, Pan Cheng, et al. Treatment of glyphosate containing wastewater using SPEEK coated nanofiltration membranes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering 2012, 6(8): 2489-2494.

- [7]袁志文,宋艳艳. 锰盐沉淀法处理草甘膦废水的草甘膦回收试验[J]. 净水技术 2012 31(1):55-58.
Yuan Zhiwen, Song Yanyan. Reclamation of glyphosate in treatment of glyphosate wastewater by manganese chemical sedimentation process [J]. Water Purification Technology, 2012 31(1):55-58.
- [8]吕正强,潘海涛. 草甘膦生产系统废水处理工艺改进[J]. 化学工程与装备 2013 6:208-209.
Lü Zhengqiang, Pan Haitao. Improvement of treatment process for wastewater in glyphosate production system [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2013 6:208-209.
- [9]韩冰,王红武,王子,等. 催化铁应用于草甘膦废水处理工艺改造的可行性研究[J]. 四川环境 2011 30(6):1-6.
Han Bing, Wang Hongwu, Wang Zi, et al. Feasibility study of updating the process of treating wastewater from glyphosate production using catalytic iron [J]. Sichuan Environment, 2011 30(6):1-6.
- [10]张帆. 草甘膦废水资源化[D]. 湘潭:湘潭大学 2012.
Zhang Fan. Utilization of glyphosate wastewater [D]. Xiangtan: Xiangtan University 2012.
- [11]James Tardio Suresh K, Bhargava Jaidev Prasad, Karl Folger, et al. Wet oxidation and catalytic wet oxidation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45: 1221-1258.
- [12]闫晓森,卫皇昱,杨旭,等. 催化湿式氧化法和厌氧发酵法联用处理异佛尔酮废水[J]. 工业催化 2012 (11): 69-75.
Yan Xiaomiao, Wei Huangzhuo, Yang Xu, et al. Treatment of isophorone wastewater by catalytic wet air oxidation and anaerobic digestion [J]. Industrial Catalysis, 2012, 20(11):69-75.
- [13]Rocha M A L, Del Angel G, Torres-Torres G, et al. Effect of the Pt oxidation state and Ce^{3+}/Ce^{4+} ratio on the Pt/TiO₂-CeO₂ catalysts in the phenol degradation by catalytic wet air oxidation (CWAO) [J]. Catalysis Today 2015 250: 145-154.
- [14]Cédric Lousteau, Michèle Besson, Claude Descorme. Catalytic wet air oxidation of ammonia over supported noble metals [J]. Catalysis Today 2015 241:80-85.
- [15]Kim K H, Jhm S K. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 16-34.
- [16]Adrián M T Silva, Rita R N Marques, Rosa M Quinta-Ferreira. Catalysts based in cerium oxide for wet oxidation of acrylic acid in the prevention of environmental risks [J]. Applied Catalysis B: Environmental 2004 47(4):269-279.
- [17]Shaoxia Yang, Michèle Besson, Claude Descorme. Catalytic wet air oxidation of succinic acid over Ru and Pt catalysts supported on Ce_xZr_{1-x}O₂ mixed oxides [J]. Applied Catalysis B: Environmental 2015 165:1-9.
- [18]Wang Shizong, Yang Qi, Bai Zhiyong, et al. Catalytic wet air oxidation of wastewater of the herbicide fomesafen production with CeO₂-TiO₂ catalysts [J]. Environmental Engineering Science 2015 32(5):389-396.
- [19]Espinosa de los Monteros A, Lafaye G, Cervantes A, et al. Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides [J]. Catalysis Today 2015 258:254-259.
- [20]Satish Kumar, Chhaya Sharma. NiO-CeO₂ nano-catalysts: synthesis, characterization and application in catalytic wet air oxidation of wastewater [J]. Materials Express, 2015 5(5):419-428.
- [21]Wei Huangzhuo, Wang Yamin, Yu Yang, et al. Effect of TiO₂ on Ru/ZrO₂ catalysts in the catalytic wet air oxidation of isothiazolone [J]. Catalysis Science & Technology 2015, 5(3):1693-1703.
- [22]Francesco Arena, Roberto Di Chio, Bianca Gumina, et al. Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters [J]. Inorganica Chimica Acta, 2015 431:101-109.
- [23]Peña M A, Fierro J L G. Chemical structures and performance of perovskite oxides [J]. Chemical Reviews, 2001, 101:1981-2017.
- [24]Dobrynkin N M, Batygina M V, Noskov A S, et al. Catalysts Ru-CeO₂/Sibunit for catalytic wet air oxidation of aniline and phenol [J]. Topics in Catalysis 2005 33(1/4):69-76.
- [25]杨民. 催化湿式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 2006.
Yang Min. Studies on the reactions and catalysts for the catalytic wet air oxidation of organic pollutants [D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences 2006.
- [26]魏日初,陈洪林,张小明. 湿式催化氧化法处理含高浓度甲醛的草甘膦废水[J]. 分子催化 2013 27(4):323-331.
Wei Richu, Chen Honglin, Zhang Xiaoming. Treatment of glyphosate wastewater containing high concentration formaldehyde by catalytic wet air oxidation [J]. Journal of Molecular Catalysis (China) 2013 27(4):323-331.
- [27]Yang M, Xu A, Du H, et al. Removal of salicylic acid on perovskite-type oxide LaFeO₃ catalyst in catalytic wet air oxidation process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007 139(1):86-92.
- [28]Deuk Ki Lee, Jeong Shik Cho, Taejong Yu, et al. Kinetic modeling and dynamic simulation for the catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia to molecular nitrogen [J]. Korean Journal of Chemical Engineering 2016 52(50):1-6.