

模拟废水丁二酸的催化湿式氧化处理

张世鸿¹, 涂学炎¹, 杨中民¹, 李自弘¹, 杨英², 钱彪², 洪品杰¹ (1. 云南大学生命科学与化学学院化学系, 昆明 650091; 2. 云南高科环境保护工程有限责任公司, 昆明 650032)

摘要:对催化湿式氧化专用的 TiO_2 载体及 Ru/TiO_2 催化剂的抗压强度、比表面积、孔体积、平均粒径、晶体结构等重要物性参数进行了表征。在间歇式反应釜上研究了 Ru/TiO_2 催化剂在处理模拟废水丁二酸 (7.40 g/L, COD = 7000 mg/L) 中的催化活性、影响因素及金属溶出问题。研究表明:在 Ru 含量相同的情况下,载体的比表面积、孔体积越大,催化活性越高。经过表面处理的载体制备的催化活性显著提高 (COD 去除率增加约 10%)。反应受温度、pH 值等因素的影响:在反应温度 270 °C, pH = 11.00, 起始压力 2.3 MPa, 反应压力 7.1 MPa 条件下,经 30 min 反应, COD 去除率为 67.4% ~ 95.4%。在间歇式反应釜中连续运行 12 次后,催化活性稳定, Ru 流失甚微。在 200 L/d 的小型工业化装置上一个月运行,保持 COD 去除率大于 99%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率约 100%。

关键词:催化湿式氧化; 钌; 二氧化钛; 丁二酸; 模拟废水

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)01-06-0107

Catalytic Wet Oxidation of Simulated Wastewater Succinic Acid Aqueous Solution

Zhang Shihong¹, Tu Xueyan¹, Yang Zhongmin¹, Li Zihong¹, Yang Ying², Qian Biao², Hong Pinjie¹ (1. Chemical Dept. of Life Science and Chemistry Institute, Yunnan University, Kunming 650091, China; 2. Yunnan High-tech. Environmental Protection Co. Ltd., Kunming 650032)

Abstract: TiO_2 supports and Ru/TiO_2 catalysts were characterized such as resistance to compression, specific area and crystalline structure. Activities of Ru/TiO_2 catalysts in catalytic wet oxidation of succinic acid aqueous solution were studied. When loading same content of Ru on support, the larger of specific area and pore volume of support the higher of catalytic activities. Activities of catalyst made by surface treated support were higher than not treated support (COD removal increased about 10%). Reaction was greatly influenced by temperature and pH value. When the reaction conditions were 270 °C, pH = 11.00, starting pressure 2.3 MPa, reacting pressure 7.1 MPa, 30 min, COD removal was at the range of 67.4% ~ 95.4%. The catalysts remained high activities and stability after 12 times of reaction and kept COD removal great than 99%, $\text{NH}_3\text{-N}$ removal reached to 100% in a month running on a 200 L/d reactor.

Keywords: catalytic wet oxidation; ruthenium; succinic acid; simulated wastewater

催化湿式氧化 (catalytic wet oxidation, CWO) 是近年来国内外关注的一种处理高浓度生物难降解有机废水方法^[1~5]。其原理是在高温、高压及催化剂存在条件下,使有机物分解为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等无毒无害物质而安全排放。目前, CWO 技术发展主要有 3 个方面: ①超临界条件下催化湿式氧化。在超临界状况下 (如水的 $t = 344\text{ °C}$, $p = 22\text{ MPa}$), 使毒物、有机物在数秒至几分钟内被彻底氧化分解^[6~10]。缺点是设备要求高。②中等条件 (200 °C ~ 300 °C, 10 ~ 20 MPa) 的催化湿式氧化。主要围绕专用催化剂的研制。已用作催化剂的有贵金属^[11, 12], 过渡

金属^[13, 14]等。③与其它处理方法 (如生物法等) 联合使用。目前, CWO 技术大多集中在实验室探索阶段, 大多数催化剂为粉末状, 未考虑成型、强度、寿命的问题。在工业应用上, 以日本大阪煤气公司开发的相关技术较为成熟, 但一次性投资较大。本文针对 CWO 的工业化应用, 致力于解决催化剂载体成型、强度、催化剂活性及使用寿命等问题, 在兼顾诸因素的基础上, 研制

基金项目: 国家计委产业化推进项目 ([1999] 1699-257)
作者简介: 张世鸿 (1972 ~), 男, 硕士, 讲师, 主要从事环境催化及超临界萃取研究。
收稿日期: 2002-01-16; 修订日期: 2002-03-18

高效、低成本的专用催化剂。

1 实验部分

1.1 载体及催化剂的制备

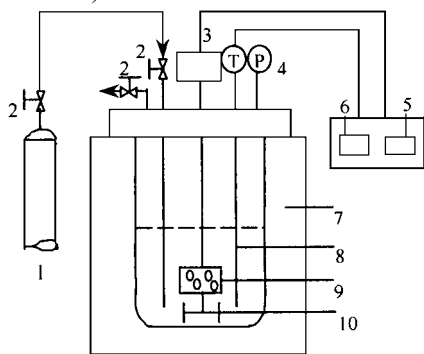
载体是在原料中加入一定量的助剂(如造孔剂等),经制粒、成型、干燥、焙烧得到 TiO_2 小球($\phi \approx 4.5 \text{ mm}$)。催化剂用浸渍法制备,即用一定浓度的 RuCl_3 溶液浸渍载体,经碱固定、化学还原、洗涤、烘干得到 Ru/TiO_2 催化剂。

1.2 载体及催化剂的表征方法

抗压强度(N/颗):采用大连智能试验机厂制造的 ZQJ 智能颗粒强度试验机测试,按 30 颗平均计;比表面积、总孔体积、平均孔径:采用美国 ASAP-2000 型静态物理吸附仪测定;表面形貌:采用 JEM-1200EX 型电镜,TEM 方式,120.00kV 下观察分析;晶体结构:采用日本理学电机公司 3015 型 X 射线荧光光谱仪测试。测试条件为:Cu 靶,管电压 35kV,管电流 20mA,单色器:石墨, Ru 含量(%):采用 ICPS-1000 II 型等离子体光谱仪测定。

1.3 催化剂活性的评价方法

(1) 仪器及试剂 反应釜:大连通达反应釜厂 CJF-025 型间歇式反应釜,1Cr18Ni9Ti 不锈钢制成,容积 250 mL,设计温度 350℃,控温精度 $\pm 3^\circ\text{C}$,设计压力 22 MPa,搅拌力矩 120 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$,加热功率 0.8 kW(见图 1)。连续反应器:日本大阪煤气公司生产,处理量 200 L/d, pH 计:浙江象山石浦海天电子仪器厂生产 pH-2TC(0.01 级)精密数显酸度计。



1. 空气钢瓶 2. 阀门 3. 电机 4. 压力表 5. 转速控制器 6. 温度控制器 7. 加热套 8. 热电偶 9. 催化剂盒 10. 搅拌桨

图 1 反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus

模拟废水:用丁二酸(A. R.)或硫酸铵(A. R.)加蒸馏水配制,含丁二酸 $7.40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{COD}_{\text{Cr}} = 7000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,含硫酸铵 $28.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3\text{-N} = 6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实际废水:昆明焦化制气厂废水, COD_{Cr} 为 4500 ~ 5000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3\text{-N} \approx 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。试剂均为分析纯。

(2) 催化活性评价方法 模拟废水用固体 NaOH 调节到一定 pH 值,按催化剂质量与模拟废水体积 1:10 装进反应釜。催化剂装在一不锈钢多孔盒内,催化剂盒浸入模拟废水中,密封后由空气钢瓶加压至指定初始压力,检查气密性,控制搅拌转速 800 r/min,升温至指定温度,反应一定时间后将反应釜从加热套迅速取出,冷却后取样测定 pH 值及 COD, COD 按国家标准重铬酸钾法测定。COD 的去除率为:

$$\eta_{\text{COD}} = [\text{COD}_{(\text{原})} - \text{COD}_{(\text{后})}] / \text{COD}_{(\text{原})} \times 100\%$$

式中, $\text{COD}_{(\text{原})}$:指原模拟废水中的 COD 值, $\text{COD}_{(\text{后})}$:指处理后废水中的 COD 值。初始压力按反应关系: $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + 3.5 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ 计算应提供氧气的理论量,并乘以系数 1.5,根据反应釜的空体积及空气中氧的含量换算成初始压力。

2 结果及讨论

2.1 载体及催化剂的表征结果

2.1.1 抗压强度、比表面积、孔体积及表面形貌

由于催化湿式氧化处理有机高浓度废水要求催化剂在高温、高压,甚至强酸强碱条件下长期浸泡,故载体的强度、耐酸碱腐蚀显得十分重要。本文对沸石、分子筛、氧化铝等多种载体进行了筛选,它们在强度或耐酸碱性方面都不理想,而 TiO_2 型载体则既可满足强度要求又耐强酸强碱,是一种较好的载体。制备的 6 种载体及 2 种催化剂的抗压强度、比表面积等参数测定结果如表 1 所示。图 2 为催化剂的电镜扫描结果。

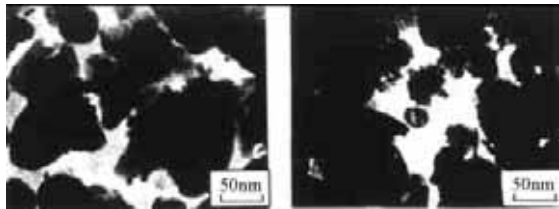
从表 1 看出,6 种载体的抗压强度为 96 ~ 146 N/颗 ,比表面积 14 ~ 26 m^2/g ,孔体积为 0.086 ~ 0.16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均孔径为 21.6 ~

26.2 nm. 5 种载体均具备较高的强度,孔体积随比表面积增加而增加,且孔体积、比表面积随强度增加先达到最大值,然后随强度的增加而下降,这可能与焙烧温度和造孔剂是否分解完全有关.若在低温条件下焙烧载体,造孔剂分解缓慢甚至不完全,故孔隙率较低,比表面积、孔体积均较小.当焙烧温度升高,造孔剂分解完全,孔隙率增大,导致比表面积、孔体积也增大.当焙烧超过 Tammann 温度(熔点温度的一半),尽管抗压强度在随温度增加,但比表面积、孔体积却下降,此时晶格开始流动, TiO₂ 晶相转变,发生晶格塌陷,使已有的孔隙缩小.由于在催化剂上发生的氧化反应可以看作是吸附→反应→脱附,既要有利于反应物进入催化部位进行反应,又要使反应产物易于从催化剂上脱附下来,合适的孔径大小将有利于这一过程的进行.基于这样的原理,大的比表面积、大的孔径将有利于催化氧化反应的进行.

表 1 载体及催化剂的表征结果

Table 1 Characteristics of supports and catalysts				
样品	抗压强度 / N·颗 ⁻¹	比表面积 / m ² ·g ⁻¹	孔体积 / mL·g ⁻¹	平均孔径 / nm
TiO ₂ (1)	96	14	0.086	21.6
TiO ₂ (2)	98	16	0.094	26.2
TiO ₂ (3)	110	25	0.15	24.0
TiO ₂ (3)	112	26	0.16	24.5
TiO ₂ (4)	130	23	0.14	23.7
TiO ₂ (5)	146	22	0.12	22.7
Rur TiO ₂ (3)	108	24	0.14	23.1
Rur TiO ₂ (3) [*]	114	26	0.16	23.3

* 经表面处理的载体制备而成(余同)



(左) Rur TiO₂(3)^{*}; (右) Rur TiO₂(3)

图 2 催化剂的电镜扫描照片

Fig.2 TEM photograph of catalysts

(left) Rur TiO₂(3)^{*}; (right) Rur TiO₂(3)

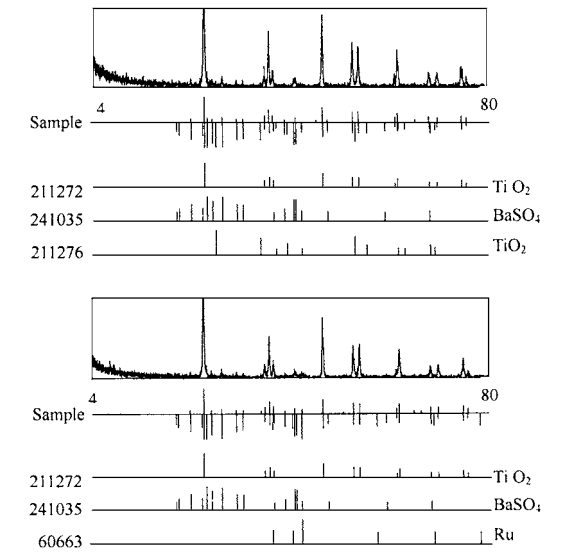
2.1.2 晶体结构

对 6 种载体及 2 种催化剂进行 XRD 分析,

结果如表 2 所示.(图 2 为 XRD 分析的典型图谱)结果表明,在载体的焙烧温度范围内, TiO₂ 主要以锐钛矿(四方晶系)存在(约 93%~95%),少量以金红石(四方晶系)存在,硫酸钡(斜方晶系)约占 2.8%~4.5%,其它成分占 1.00%.表面经过特殊处理的载体 TiO₂(3)^{*}与其它几种载体在晶体结构上无明显区别,但是载体经负载活性金属 Ru 之后,金红石的衍射峰消失,具体原因有待进一步研究,负载的 Ru 以六方晶系存在.

表 2 载体及催化剂的晶体结构

Table 2 Crystalline structure of supports and catalysts					
样品	TiO ₂ / %				其它成分/ %
	锐钛矿	金红石	BaSO ₄	Ru	
TiO ₂ (1)	93.49	<1.00	4.51		1.00
TiO ₂ (2)	93.67	<1.00	4.33		1.00
TiO ₂ (3)	94.54	<1.00	3.46		1.00
TiO ₂ (4)	94.76	<1.00	3.24		1.00
TiO ₂ (5)	95.04	<1.00	2.96		1.00
TiO ₂ (3) [*]	94.45	<1.00	3.55		1.00
Rur TiO ₂ (3)	94.17		2.82	2.01	1.00
Rur TiO ₂ (3) [*]	94.22		2.82	1.96	1.00



(上) TiO₂载体 (下)催化剂 Rur TiO₂(3)

图 3 样品的 x射线衍射图谱

Fig.3 Samples' XRD pattern

(up) TiO₂ support (down) Rur TiO₂(3) catalyst

2.2 催化活性及影响因素

2.2.1 催化剂的活性评价结果

采用间歇式反应釜,以相同反应条件分别考察了 6 种催化剂催化湿式氧化丁二酸的活性,结果如表 3 所示.载体未经表面处理的 5 种催化剂中,以 $\text{Ru-TiO}_2(3)$ 的催化活性最高. $\text{Ru-TiO}_2(3)^*$ 是表面经过特殊处理的载体制备的催化剂,在其它条件相同的情况下, $\text{Ru-TiO}_2(3)^*$ 表现出更高的催化活性.这是因为表面经处理的载体比表面积、孔体积、平均孔径均有所增加,负载相同浓度的 Ru 后,Ru 在催化剂表面的浓度增大,反应速度加快,催化活性显著提高.对 $\text{Ru-TiO}_2(3)^*$ 的深入研究仍在进行,结果另行报道.

表 3 不同催化剂的催化活性¹⁾
Table 3 Catalytic activity of various catalysts

催化剂	Ru/ %	处理水 COD / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD 去除率 / %
$\text{Ru-TiO}_2(1)$	2.11	2281.3	67.4
$\text{Ru-TiO}_2(2)$	2.05	2225.3	68.2
$\text{Ru-TiO}_2(3)$	2.01	1009.4	85.6
$\text{Ru-TiO}_2(4)$	2.08	1143.8	83.7
$\text{Ru-TiO}_2(5)$	2.04	1344.0	80.0
$\text{Ru-TiO}_2(3)^*$	1.96	325.0	95.4

1) 反应条件:270℃,pH=11.00,起始压力 2.3 MPa,反应压力 7.1 MPa,30 min,原水 COD=7000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2.2 反应温度对催化活性的影响

根据表 3 的结果,选择催化剂 $\text{Ru-TiO}_2(3)$ 进行反应温度、pH 值等因素对催化活性影响的研究.固定反应的初始压力 2.3 MPa 及模拟废水的起始 pH 值为 11.00,在不同温度下反应 30 min,催化剂的催化活性如表 4 所示.结果表明,随着反应温度的增加,COD 去除率(η_{COD})

表 4 温度对 COD 去除率的影响¹⁾

温度/℃	处理水 COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD 去除率/ %
210	6081.2	13.1
230	3631.2	48.1
250	1443.8	79.4
270	931.2	86.7

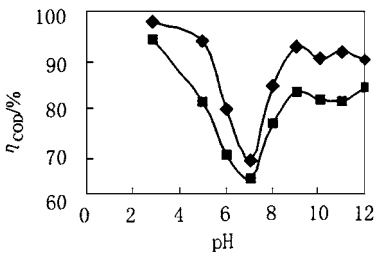
1) 反应条件同表 3

亦增加,在 270℃时达到 86.7%.原因是搅拌速度、温度均影响 O_2 在溶液中的溶解度.温度升

高, O_2 在水中的溶解度增加.800r/min 的转速可有效克服传质过程对反应速度的影响.

2.2.3 pH 值对催化活性的影响

实验表明,丁二酸的催化湿式氧化过程极大地受 pH 值的影响.尽管所考察的催化剂不同,但催化活性受 pH 的影响结果基本一致(如图 4 所示).催化剂在 pH2.7~5.0 的酸性范围及 pH9.0~12.0 的碱性范围内表现出较高的催化活性,在 pH7.0 附近,催化活性最低.



反应条件:同表 3 ◆ $\text{Ru-TiO}_2(3)^*$ ■ $\text{Ru-TiO}_2(3)$

图 4 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig. 4 The influence of pH value on COD removal

2.2.4 比表面积、孔体积对催化活性的影响

抗压强度是衡量载体机械性能的一项最重要的指标,它关系到催化剂能否长期稳定使用.实验将载体的抗压强度控制在 100~120 N/颗.探讨催化活性与载体的比表面积、孔体积的关系.结果如表 5 所示. $\text{Ru-TiO}_2(3)^*$ 是表面经过特殊处理的载体制备的催化剂,与 $\text{Ru-TiO}_2(3)$ 相比,其比表面积与孔体积均大于 $\text{Ru-TiO}_2(3)$,其催化活性明显大于 $\text{Ru-TiO}_2(3)$.

表 5 比表面积、孔体积对催化活性的影响¹⁾

Table 5 The influences of specific area and pore volume on COD removal

载体	催化剂	比表面积 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔体积 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	COD 去除率/ %
$\text{TiO}_2(1)$	$\text{Ru-TiO}_2(1)$	14	0.086	67.4
$\text{TiO}_2(2)$	$\text{Ru-TiO}_2(2)$	16	0.094	68.2
$\text{TiO}_2(3)$	$\text{Ru-TiO}_2(3)$	25	0.15	85.6
$\text{TiO}_2(3)^*$	$\text{Ru-TiO}_2(3)^*$	26	0.16	95.4
$\text{TiO}_2(4)$	$\text{Ru-TiO}_2(4)$	23	0.14	83.7
$\text{TiO}_2(5)$	$\text{Ru-TiO}_2(5)$	22	0.12	80.0

1) 反应条件同表 3

2.3 催化剂的溶出

测定了催化剂 $\text{Ru/TiO}_2(3)$ 在不同 pH 条件下,反应后溶液中的几种主要金属离子的浓度,结果见表 6. Fe 和 Ru 在 pH 3~9 范围内溶出较多,在 pH 10~12 范围内溶出较少(Fe 的溶出来自反应釜),pH=10.00 时未检出 Ru. Ti 在 pH=7 及 pH=9 溶出较多,pH=11 时未检出. 据此,选择原水 pH=11.00,反应温度 270℃,起始压力 2.3 MPa,反应时间为 30 min 的条件,对催化剂 $\text{Ru/TiO}_2(3)$ 连续进行了 12 次评价. 结果表明,活性金属在最初的几次反应中会有极微量的溶出,但在其后的反应溶液中就检测不到 Ti、Ru,表明催化剂已相当稳定,COD 去除率(η_{COD})一直保持在 85%左右.

表 6 不同 pH 条件下反应后溶液中
主要离子的浓度¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Table 6 The concentration of main ions in reacted
solution under different pH value/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

pH	Fe	Ti	Ru
3.0	248.06	1.89	4.50
5.0	319.00	1.96	6.66
7.0	286.37	27.90	9.08
9.0	206.31	11.75	5.76
10.0	4.51	0.89	ND
11.0	3.78	ND	0.11
12.0	3.82	1.75	1.18

1) 反应条件同表 3

2.4 催化剂在 200 L/d 小型工业化装置上的处理结果

2.4.1 模拟废水的处理结果

采用 $\text{Ru/TiO}_2(3)$ 为催化剂,对模拟废水在不同温度、压力及时间下的处理结果如图 5 所示. 模拟废水的 pH 值加固体 NaOH 调节为 9.0,在进水量为 4 L/h,氧气含量 20% 的相同条件下,反应温度越高,压力越大,COD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率越高,所需时间越短. 反应温度降至 200℃,对 COD 的去除效果不佳(随压力及时间增加不明显),对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 仍有一定的去除效果(随压力及时间增加而增加),表明催化剂需在一定的活化温度下才能有效地促进反应,当温度升至 270℃ 时,15 min 即可使 COD 的去除率

大于 99%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率接近 100%. 在反应后的溶液中未检出 NO_2^- 和 NO_3^- ,即模拟废水($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的 N 在该反应过程中选择性地氧化成了 N_2 ,反应按下式进行:

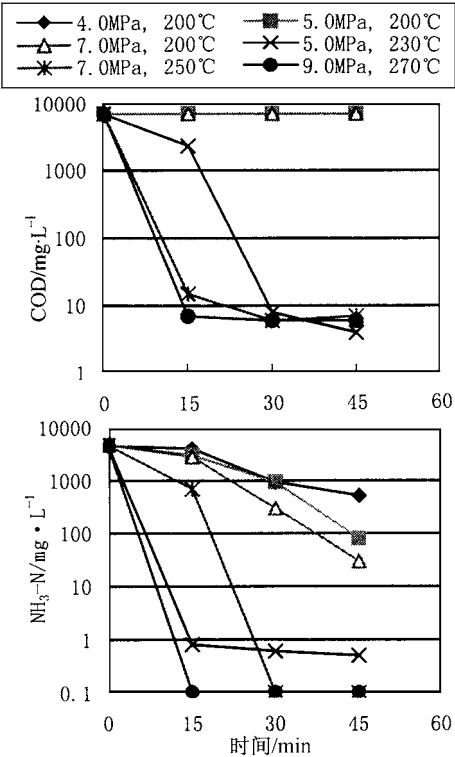
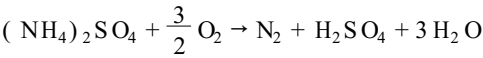


图 5 催化剂 $\text{Ru/TiO}_2(3)$ 对模拟废水的处理结果

Fig. 5 The results of $\text{Ru/TiO}_2(3)$ treating
simulated wastewater

2.4.2 焦化废水的处理结果

采用 $\text{Ru/TiO}_2(3)$ 为催化剂,在压力 7.0 MPa,温度 250℃, O_2 含量 20%,焦化废水 pH 值加固体 NaOH 调节到 9.0,进水量 4 L/h,反应时间 30 min 的条件下,对昆明焦化制气厂的废水进行了处理,连续运行一个月的结果如图 6 所示. 结果表明:催化活性相当稳定,在一个月运行中,COD 去除率保持大于 99%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率近 100%,有较大的工业应用价值.

2.5 反应机理的探讨

催化湿式氧化反应机理较为复杂,至今尚无定论,一般认为该反应是 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基反应历

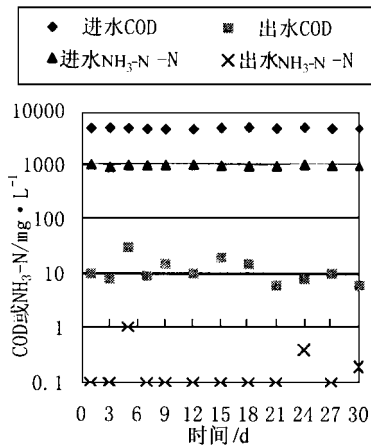


图6 催化剂 $\text{Ru/TiO}_2(3)$ 对焦化废水一个月的连续处理结果

Fig.6 The results of treat coking wastewater in a month using catalyst $\text{Ru/TiO}_2(3)$

程^[15,16], Yang. H. H. 等证实了在超临界条件下,催化湿式氧化反应的自由基机理^[10]. Li C.^[15]及 Albin Pinter^[16]的研究表明, TiO_2 参与了 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基的形成,导致产生表面缺陷,丁二酸通过吸附在催化剂的表面或进一步进入到催化剂内部, $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基则通过夺取丁二酸中的 $\text{H}^\cdot$ 自由基而引发自由基反应,最终产物为 CO_2 和 H_2O . 表面积越大,产生的表面缺陷越多,活性位点就越多,有利于 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基的生成,从而加快了有机物与氧的反应. Ru 的加入可以极大地提高催化活性,其原因可能是 Ru 参与了 $\text{Ru}_2\text{O}_3/\text{Ru}$ 氧化还原循环,并在此过程中激活氧产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基,或者形成了金属羰基化合物^[16]. 但是,就 pH 对 COD 去除率的影响(见图4)而言,不同催化剂在 $\text{pH} = 7.0$ 的中性条件下 COD 去除率均最低,而在酸性或碱性条件下均有较高的 COD 去除率. 笔者认为,在酸性条件下,催化作用由 H_3O^+ 支配,而在碱性条件下,催化作用由 OH^- 支配,即该反应可能是一个酸碱催化反应^[12].

3 结论

制备的 Ru/TiO_2 催化剂对模拟废水丁二酸的催化湿式氧化分解有较高的催化活性,焦化制气厂废水的 COD 去除率 $\geq 99\%$, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去

除率近 100% . 达到长期高活性稳定运行的要求.

参考文献:

- 1 Levec J. Wet oxidation processes for treating industrial wastewaters. Chem. Biochem. Eng. Q., 1997, 11(1): 47 ~ 58.
- 2 Josef Prousek. Advanced oxidation processes for water treatment. Chemical processes. Chem. Listy., 1996, 90: 229 ~ 237.
- 3 Luck F. A review of industrial catalytic wet oxidation processes. Catalysis Today, 1996, 27: 195 ~ 202.
- 4 Zhong Yi Ding et al. Catalytic wet oxidation in supercritical water. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 3257 ~ 3279.
- 5 Earnest F et al. Supercritical water oxidation research and development update. Environmental Progress, 1995, 14(3): 182 ~ 192.
- 6 Rofer, Cheryl K. Supercritical water oxidation for treatment of mixed wastes. Chem Oxid, Proc, Inc, Symp, Ist. 1991, 278 ~ 291.
- 7 Gloyna E F, Li L. Supercritical oxidation: An engineerin update. Waste manage, 1993, 13, 379 ~ 394.
- 8 Welbley P A et al. Oxidation kinetics of ammonia and ammonia-methanol mixtures in supercritical water in the temperature range 530 ~ 700 °C at 246 bar. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30: 1745 ~ 1754.
- 9 Li R et al. The 2-chlorophenol oxidation in supercritical water: global kinetics and reaction products. Environ. Energy Eng., 1993, 39(1): 178 ~ 186.
- 10 Yang H H, Eckert C A. Homogeneous catalysis in the oxidation of p-chlorophenol in supercritical water. Ind. Eng. Chem., Res., 1998, 27(11): 2009 ~ 2018.
- 11 Jiangyan Qin et al. Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 29: 115 ~ 123.
- 12 Delanoë F et al. Relationship between the structure of Ru/CeO_2 catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solution. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 29: 315 ~ 325.
- 13 Yan Liu et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 29: 61 ~ 67.
- 14 Stanko Hočevár et al. CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO_2 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 28: 113 ~ 125.
- 15 Li C et al. Oxygen exchange reaction over cerium oxide: an FT-IR study. J. Catal., 1990, 123: 436 ~ 442.
- 16 Albin Pinter et al. Catalytic oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 30: 123 ~ 139.
- 17 吴越. 催化化学(上). 北京: 科学出版社, 1990. 171 ~ 176.