

## CeO<sub>2</sub> 改性钌系催化剂的制备及催化降解氨氮废水的研究

王宗亮, 卢 军, 崔 浩, 刘 健, 周 皓, 李世民, 刘沁曦, 刘 锋\*

(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, 云南省贵金属新材料控股集团有限公司, 昆明 650106)

**摘要:** 以 RuO<sub>2</sub> 和 CuO 为活性组分和辅助活性组分, 添加 CeO<sub>2</sub> 作为助剂, 采用硝酸盐浸渍法负载在分子筛载体上, 焙烧制备 Ru-Cu-Ce 复合催化剂。采用比表面分析仪(BET)、X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)等对催化剂进行表征, 用静态实验评价氧化去除氨氮的催化性能。结果表明, Cu 和 Ce 的添加能够提高 Ru 催化剂的性能, Ce 可以抑制 Cu 的溶出损失。催化剂制备的最佳焙烧条件为 300℃焙烧 4.5 h。对 200 mL 初始浓度为 205.8 mg/L 的模拟氨氮废水, 0.25%Ru-1%Cu-1%Ce 催化剂常压氧化降解的最佳条件为: 初始 pH=10, 温度 80℃, 30%双氧水添加量为处理水量的 1/2000, 氨氮去除率可达 85.6%, 催化剂重复使用 7 次性能无明显降低。

**关键词:** 催化剂; 催化氧化; 钌氧化物; 改性; 氨氮废水

**中图分类号:** O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0016-07

### Study on Preparation and Catalytic Degradation Performance of Ru Catalysts Modified with CeO<sub>2</sub> for Ammonia-nitrogen Waste Water

WANG Zongliang, LU Jun, CUI Hao, LIU Jian, ZHOU Hao, LI Shimin, LIU Qingxi, LIU Feng\*

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

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

**Abstract:** The Ru-Cu-Ce composite catalysts were prepared by using RuO<sub>2</sub> and CuO as active components and auxiliary active components, adding CeO<sub>2</sub> as an auxiliary agent, and supporting on the molecular sieve by a nitrate impregnation method. The catalysts were characterized by specific surface analyzer (BET), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscope (TEM). Static experiments were performed to evaluate the catalytic performance of oxidative removal of ammonia nitrogen. The results showed that the additions of Cu and Ce could improve the performance of Ru catalyst, and that Ce could suppress the dissolution loss of Cu. The best preparation conditions for the catalysts were calcined at 300℃ for 4.5 h. For 200 mL simulated ammonia nitrogen wastewater with an initial concentration of 205.8 mg/L, the optimal conditions for the oxidative degradation of the 0.25% Ru-1% Cu-1% Ce catalyst at atmospheric pressure are: initial pH=10, temperature at 80℃, 0.1 mL of 30% hydrogen peroxide. The ammonia nitrogen removal rate was up to 85.6%, and the catalyst performance had no significant reduction after reusing 7 times.

**Key words:** catalyst; catalytic oxidation; ruthenium oxide; modified; ammonia-nitrogen waste water

氨氮废水主要来源于城镇生活污水、工业废水(焦化废水、医药废水、石油化工等)以及农家肥等。

氨氮废水的排放量与日俱增, 对生物繁殖和生存造成了巨大的危害<sup>[1]</sup>。我国对于氨氮的处理始于 1980

收稿日期: 2019-03-12

基金项目: 昆明市科技计划项目(2015-1-G-01001)

第一作者: 王宗亮, 男, 硕士研究生, 研究方向: 废水治理技术。E-mail: 544371668@qq.com

\*通讯作者: 刘 锋, 男, 副研究员, 研究方向: 燃料电池及材料。E-mail: feng.liu@spm-catalyst.com

年代,主要是传统方法如生物法<sup>[2]</sup>、离子交换法<sup>[3]</sup>、吹脱法<sup>[4]</sup>、膜处理<sup>[5-7]</sup>等的研究和应用比较深入和广泛。催化氧化技术<sup>[8-9]</sup>在处理氨氮废水方面比传统技术有着十分突出的优点。在一定的温度和压力条件下,可以把一些有机物、无机物和氨氮通过催化氧化分解成清洁的 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等小分子,有着高效、清洁、彻底、无二次污染的优点。

催化剂在催化氧化技术处理氨氮废水中有十分重要的地位,目前用于氨氮废水处理催化剂可分为4类:贵金属催化剂材料、稀土催化剂材料、Cu 催化剂材料、分子筛催化剂<sup>[10]</sup>。欧阳超等<sup>[11]</sup>通过电化学氧化法处理氨氮废水,在 pH=6~10、RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti 作为阳极电极、电流密度 85 mA/cm<sup>2</sup>, Cl<sup>-</sup> 的质量浓度为 8.0 g/L 时,对实际养猪废水(氨氮初始浓度 102 mg/L)进行电化学氧化处理,反应 180 min 后氨氮去除率达到 98.22%。刘红丽等<sup>[12]</sup>通过超声和湿式催化氧化技术相结合,制备的 Ag<sub>2</sub>O+CuO 复合催化剂,在反应时间为 90 min、反应温度为 60℃、pH=11 的条件下,氨氮初始浓度为 98.4 mg/L 的废水中可去除 81.5%的氨氮。

现在实验室研究对氨氮的去除有较好的效果,但还存在反应条件较高、处理周期长、反应设备要求高等缺点。如果将较高活性的 Cu 系,提高分散度的稀土系,以及高活性、高稳定性的贵金属系<sup>[13-15]</sup>相互组合制备分子筛载体催化剂,可能得到贵金属含量低且活性高、活性组分不易流失的高效复合催化剂。基于此,本文在分子筛载体钌系催化剂中添加稀土,研究其催化降解氨氮废水的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备催化剂<sup>[16]</sup>。以经过预处理(30%NaCl 溶液浸渍 4 h)的 4A 分子筛(硅铝酸盐)为载体,按照载体的质量百分比(以金属元素含量计算),量取一定量的 Ru、Cu 和 Ce 元素的硝酸盐溶液,称取一定量的分子筛载体浸渍到配制好的硝酸盐溶液中,吸附浸渍 48 h 后 80℃干燥过夜,然后在 400℃条件下焙烧 3.5 h,得到设计成分和各含量的催化剂。

### 1.2 催化剂的表征

比表面(BET)测定使用比表面测定仪(Quanta chrome NOVA2200e),以氦气为载气,高纯氮气为吸附质。用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-

AES, Thermo Fisher IRIS Intrepid IISP)测定催化剂中活性组分含量和催化反应后活性组分 Cu 的流失量。使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Corporation Smart Lab, 9 kW, Cu 靶 K $\alpha$ ,  $\lambda=0.15406$  nm)测定催化剂晶相结构。用场发射透射电子显微镜(TEM, Rigaku Corporation JEM-2100)测定催化剂的尺度结构、晶格面。

### 1.3 催化剂活性评价

采用模拟氨氮废水静态实验评价催化剂的活性。称取一定量的氯化铵溶于纯水中(测得氨氮浓度为 205.82 mg/L, pH 约为 6)配制得到模拟氨氮废水。称取 2 g 催化剂,取 200 mL 模拟氨氮废水,一次性滴加 3 mL 质量浓度为 30%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为氧化剂,调节 pH,置于 80℃回流装置中反应 60 min,取上清液测定氨氮浓度。

氨氮测定采用纳氏试剂法<sup>[17]</sup>。催化剂催化氧化氨氮的去除率( $\varphi$ )按下式计算:

$$\varphi=(c_0-c_t)/c_0\times 100\% \quad (1)$$

式中,  $c_0$  表示反应前氨氮废水的初始浓度(mg/L);  $c_t$  表示反应时间  $t$  后氨氮废水的剩余浓度(mg/L),每隔时间  $t$  取样测定 5 次,取其平均值。

## 2 结果和讨论

### 2.1 添加组分对 Ru 催化剂性能的影响

制备的 0.25%Ru、0.25%Ru-1%Cu、0.25%Ru-1%Ce 和 0.25%Ru-1%Cu-1%Ce 分子筛催化剂,与 4A 沸石分子筛均经过 300℃、4.5 h 焙烧,对比测定了 80℃/60 min 反应后模拟废水的氨氮去除率;对含 Cu 的体系,进一步测定了最终溶液中 Cu<sup>2+</sup> 的溶出浓度,结果列于表 1。

由表 1 可知,在 Ru 催化剂中添加 Cu 或 Ce,可以提高催化效率。添加 Cu,可在催化剂中发挥第

表 1 不同组分催化剂的氨氮去除率及 Cu<sup>2+</sup>溶出浓度

Tab.1 Ammonia nitrogen removal rate and Cu<sup>2+</sup> dissolution

concentration of various catalysts		
催化剂	氨氮去除率( $\varphi$ )/%	Cu <sup>2+</sup> 溶出浓度/(mg/L)
沸石分子筛(焙烧后)	10.0	-
0.25%Ru	75.0	-
0.25%Ru-1%Cu	79.5	0.286
0.25%Ru-1%Ce	79.0	-
0.25%Ru-1%Cu-1%Ce	86.7	0.083

二活性组分的作用,但是 Cu 在反应过程中会溶出损失,并可能形成新的污染;添加 Ce 作为电子助剂<sup>[18]</sup>,同样可以提高 Ru 催化剂的催化效率。向 Ru-Cu 催化剂中添加 Ce, Cu 和 Ce 表现出更强的协同作用,催化性能进一步提高,且 Ce 能有效的减少  $\text{Cu}^{2+}$  的溶出。经过焙烧后的分子筛载体对可吸附约 10% 的氨氮,而 0.25%Ru-1%Cu-1%Ce 复合催化剂对氨氮的去除率可达到 86.7%。

## 2.2 制备条件对 Ru-Cu-Ce 催化剂的影响

### 2.2.1 焙烧温度对催化活性的影响

沸石分子筛具有非常大的比表面积,分子孔道大小较均匀,具有一定的离子交换功能,热稳定性较好,是制作催化剂的常用载体。但制备催化剂的焙烧过程对分子筛的比表面积有一定的影响<sup>[19-22]</sup>。硝酸盐在 200℃ 以上分解<sup>[23]</sup>,形成具有催化活性的氧化物  $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{CeO}_2$ 。实验考察了 300℃ 以上不同温度焙烧 3.5 h 对 Ru-Cu-Ce 复合催化剂比表面积和催化性能影响,如图 1 所示。

由图 1 可见,随着焙烧温度的升高,催化剂的比表面积减小,对氨氮的去除率也同步降低。焙烧温度为 300℃ 时氨氮去除率最大为 83.8%。焙烧温度对催化剂表面晶粒的大小和晶格缺陷有很大影响<sup>[24-26]</sup>,进而可能影响催化剂的催化活性。采用 TEM 和 XRD 对不同温度焙烧所得催化剂进行表征,结果如图 2 和图 3 所示。

由图 2 可见,300℃ 时焙烧所得催化剂活性组分的粒径较小且分散度高。随着焙烧温度升高,活性组分的颗粒不断长大,500℃ 时催化剂烧结严重,导致活性低。另一方面,结合图 1,活性组分晶粒不

断长大,造成催化剂内部孔道的堵塞,使得催化剂的比表面积减小,也会使催化活性降低。

由图 3 可见,随着焙烧温度的上升,催化剂中有  $\text{RuO}_2$ (PDF#40-1290)晶体衍射峰( $2\theta$  为 28.009°、35.050° 和 54.245°)的出现并逐渐由较宽峰转变为较为尖锐的峰。表明  $\text{RuO}_2$  晶体的结晶度随着焙烧温度的上升逐渐增大且粒径也在逐渐变大,进一步印证了 TEM 图像的结果。其中载体的峰强度没有随着温度的升高而发生明显的变化,表明分子筛具有较好的温度稳定性,作为载体是可行的。综上所述,确定催化剂的最佳焙烧温度为 300℃。

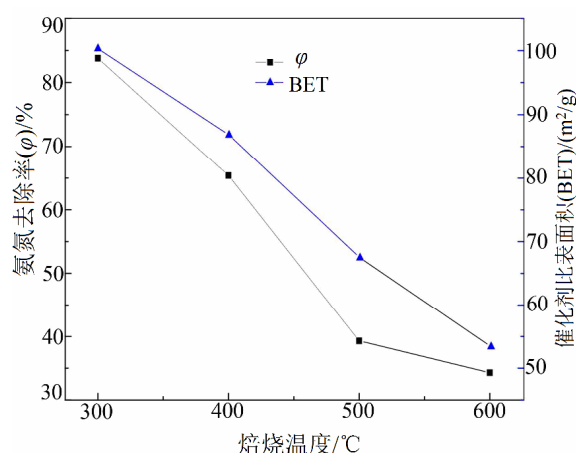
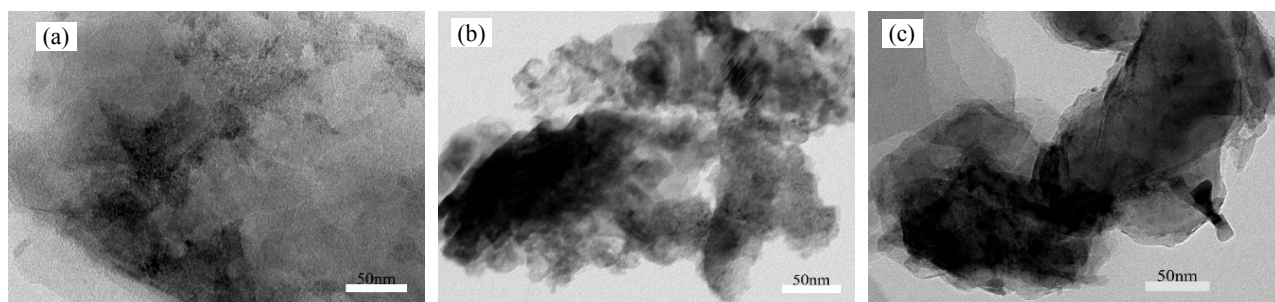


图 1 焙烧温度对 0.25%Ru-1%Cu-1%Ce 催化剂比表面积和催化性能的影响

Fig.1 Effect of calcination temperature on specific surface area and catalytic performance of 0.25% Ru-1% Cu-1% Ce catalyst



(a). 300℃; (b). 400℃; (c). 500℃

图 2 不同温度焙烧所得 Ru-Cu-Ce 载体催化剂活性表面的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of active surfaces of Ru-Cu-Ce supported catalysts calcined at various temperatures

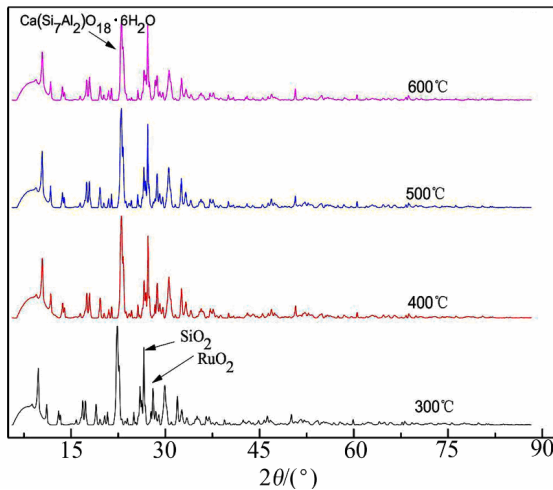


图 3 不同温度焙烧所得 Ru-Cu-Ce 载体催化剂的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ru-Cu-Ce supported catalysts calcined at various temperatures

2.2.2 焙烧时间对催化剂活性的影响

根据前述实验, 进一步考察了 300°C 下不同焙烧时间对催化剂活性的影响, 结果如图 4 所示。

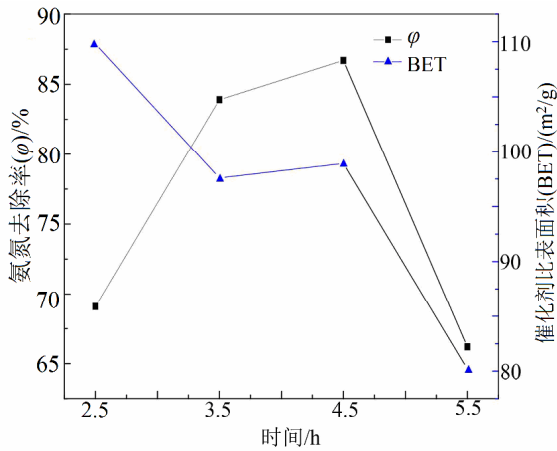


图 4 300°C 不同焙烧时间的催化剂活性和比表面积

Fig.4 Catalytic activity and specific surface area at various firing times at 300°C

由图 4 可见(这一结果多次重复规律一致), 焙烧温度为 300°C, 焙烧时间从 2.5 h 增加到 4.5 h, 催化活性有较大幅度的提高。焙烧 2.5 h 时, 催化剂的比表面积最大但是由于保温时间不够长, 硝酸盐尚未完全分解氧化成活性组分, 所得催化剂活性较低。随着焙烧时间的延长, 硝酸盐逐渐分解完全, 催化性能提高; 焙烧 4.5 h 后, 催化活性最高, 氨氮的去除率达到 86.7%, 且具有较大的比表面积。继续延长焙烧时间, 5.5 h 时催化活性反而降低, 这可能是

由于焙烧时间过长造成催化剂表面烧结, 以及活性组分团聚引起催化剂比表面积减小。

根据上述结果, 选择焙烧温度为 300°C、保温 4.5 h 作为制备 0.25%Ru-1%Cu-1%Ce/分子筛催化剂的最佳焙烧条件。

2.3 催化剂应用工艺条件

2.3.1 反应 pH 的影响

在 200 mL 模拟废水中滴加 3 mL 30% 双氧水, 加 2 g 0.25%Ru-1%Cu-1%Ce/分子筛催化剂, 80°C 反应 60 min 的条件下, 用氢氧化钠调节体系初始 pH 值为 5.6、7.2 和 10, 考察不同初始 pH 条件下的氨氮去除率, 同时测定 Cu<sup>2+</sup> 的溶出浓度, 结果如表 2 所列。

表 2 不同 pH 时的氨氮去除率和 Cu<sup>2+</sup> 溶出浓度

Tab.2 Ammonia nitrogen removal rate and Cu<sup>2+</sup> dissolution

concentration at various pH		
pH	氨氮去除率(φ)/%	Cu <sup>2+</sup> 溶出浓度/(mg/L)
5.6	48.6	3.863
7.2	80.12	1.982
10	85.5	0.083

双氧水氧化氨氮的典型反应方程为:



由表 2 可知, 当 pH=5.6 时氨氮的去除率只有 48.6%, 这是由于酸性环境下氨氮废水中大量的 H<sup>+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 存在竞争吸附作用, 使 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 不能大量被载体吸附富集从而不能有效的促进催化氧化反应的进行<sup>[27]</sup>。随着 pH 值升高, 氨氮的去除率增大, 当 pH=10 时氨氮的去除率达到 85.5%; 这是由于在碱性环境中没有 H<sup>+</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 竞争吸附, 有利于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在催化剂表面的富集, 说明碱性条件有利于氨氮催化氧化反应的进行。

由表 2 还可以看出, 在 pH=5.6 时 Cu<sup>2+</sup> 的溶出浓度高达 3.863 mg/L, 在 pH=10 时只有 0.083 mg/L, 说明高 pH 能够有效地抑制 Cu<sup>2+</sup> 的酸性溶出有利于催化剂活性组分的保留。用湿润的 pH 试纸检测末端气体, 结果并未变蓝, 说明在初始 pH 为 10 时反应并无 NH<sub>3</sub> 挥发。考虑处理过程中调节 pH 需要增加试剂成本耗费, 因此, 催化反应 pH=10 为宜。

2.3.2 反应温度的影响

调节 pH 为 10, 其余条件与 2.3.1 相同, 在 60°C~



90℃ 区间不同温度进行模拟氨氮废水的催化降解实验。结果表明：当反应温度为 60℃、70℃、80℃ 和 90℃ 时，氨氮去除率分别为 75.5%、80.34%、85.4% 和 84.5%。60℃~80℃ 区间，随着温度升高，氨氮去除率增加；当温度超过 80℃ 时氨氮的去除率稍有下降，可能是较高温度使  $\text{NH}_4^+$  在一定程度上脱附，使催化剂表面的富集浓度减小造成反应较慢所以去除率减小<sup>[28]</sup>。因此反应温度以 80℃ 为宜。

### 2.3.3 反应时间的影响

固定反应温度为 80℃，其余条件与 2.3.2 相同，调整反应时间为 30~120 min，考察不同反应时间对氨氮去除率的影响。结果表明：当反应时间为 30、60、90 和 120 min 时，氨氮去除率分别为 67.5%、85.7%、77.8% 和 74.6%。当反应时间从 30 min 增加到 60 min 时，氨氮的去除率明显增加。但随着反应时间超过 60 min 后，氨氮去除率反而有所下降，在 90 min 后稳定在 77% 左右。可能的原因是随着反应时间的增加，pH 值有一定程度上的减小(反应结束时 pH 为 5.6)，使活性组分有一定量的流失，导致氨氮去除率减小。因此反应时间以 60 min 为宜。

### 2.3.4 双氧水添加量的影响

固定反应时间为 60 min，其余条件与 2.3.3 相同，改变 30% 双氧水滴加量，考察双氧水加入量对氨氮去除的影响，结果如图 5 所示。

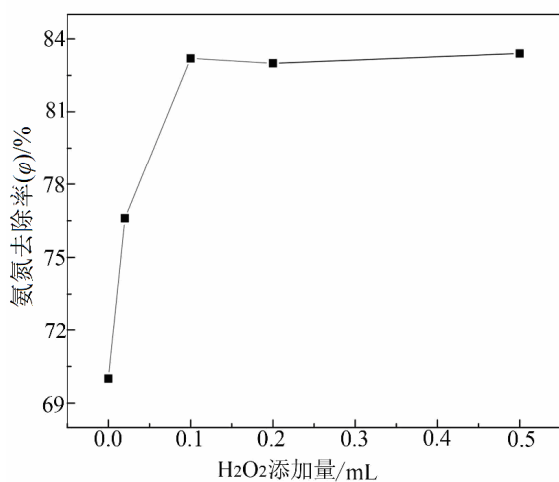


图 5 双氧水添加量对催化活性的影响

Fig.5 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  additions on catalytic activity

从图 5 可知，在不添加双氧水的情况下，催化剂可催化氧化去除 70% 的氨氮。随着双氧水的加入量从 0 增加到 0.1 mL，催化剂对氨氮的去除率提高到 83.2%。但进一步增加双氧水的量，氨氮去除率

并没有显著的提高，基本保持在 83% 左右。可能是双氧水被催化分解成具有强氧化性的氧原子和羟基自由基，致使氨氮的氧化去除率增加；过多的双氧水可能抑制自身的分解<sup>[29]</sup>，所以后期去除率并无显著增加。考虑到经济成本等因素，因此双氧水的最佳添加量为 0.1 mL (即处理水量的 1/2000)。

### 2.4 催化剂寿命实验

根据前述优化试验结果，取 300℃ 焙烧 4.5 h 得到的 0.25%Ru-1%Cu-1%Ce/分子筛催化剂 2 g，加入 200 mL 上述所制模拟氨氮废水中，用饱和氢氧化钠溶液调节初始 pH=10、滴加 0.1 mL 30% 双氧水，80℃ 回流反应 60 min 后，将催化剂滤出回用，重复反应 9 次，测定各次反应后上清液的氨氮剩余量，计算氨氮去除率，结果见图 6。

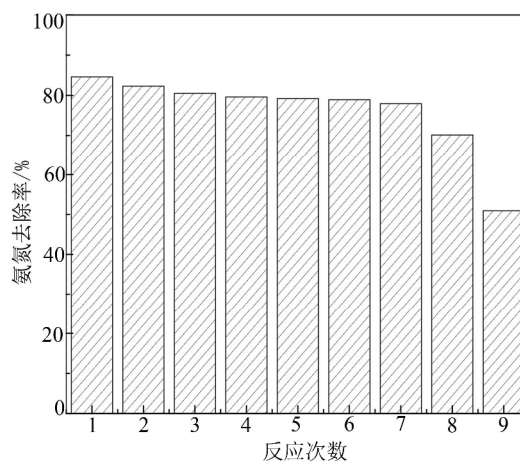


图 6 催化剂寿命实验

Fig.6 Life test of catalysts

由图 6 可见，催化剂在使用 1~7 次，催化氧化氨氮去除率从 83% 左右缓缓降低，基本保持在 80% 以上。第 8 次循环使用时降幅明显，去除率降至 70.04%；第 9 次循环使用时，去除率大幅降低至 50%。催化效率降低的原因可能包括机械损失、活性组分流失等，更具体的原因分析有待进一步的研究。

## 3 结论

1) Cu 和 Ce 的加入可以提高 Ru 分子筛催化剂氧化降解氨氮废水的催化性能，向 Ru-Cu 催化剂中添加 Ce 可以发挥更好的协同催化作用，并可以抑制辅助活性组分 Cu 的溶出损失，表明 0.25%Ru-1%Cu-1%Ce 氧化物/分子筛催化剂具有较好的催化

性能。

2) 随着焙烧温度的升高,催化剂的比表面积减小,活性组分的晶粒不断长大乃至烧结;焙烧时间延长有利于硝酸盐的充分分解,但焙烧时间过长会导致催化剂表面烧结。催化剂制备的最佳焙烧条件为300℃焙烧4.5 h。

3) 0.25%Ru-1%Cu-1%Ce/分子筛催化剂常压催化氧化降解氨氮废水的最佳条件为:对200 mL 205.8 mg/L的模拟氨氮废水,调节初始pH=10,滴加0.1 mL(即为处理水量的1/2000)30%双氧水,80℃反应60 min,氨氮的去除率可达到85.6%。催化剂反复使用7次催化活性基本不降低。

### 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 M, LIU G H, SONG K, 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] 张新颖, 吴志超, 王志伟, 等. 天然斜发沸石粉对溶液中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的吸附机理研究[J]. 中国环境科学, 2010, 30(5): 609-614.
- ZHANG X X, WU Z C, WANG Z W, et al. Adsorption mechanism of natural clinoptilolite powder for NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in solution[J]. China environmental science, 2010, 30(5): 609-614.
- [4] WANG Y, CHEN J, ZHOU S, 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.
- [5] LI C G, YANG T, CHEN J, et al. Study on the treatment of high ammonia nitrogen wastewater with inner circulation impinging stream biofilm reactor[J]. Meteorological and environmental research, 2010, 39(12): 5205-5206.
- [6] 李文静, 李军, 张彦灼, 等. NaCl改性沸石对水中氨氮的吸附机制[J]. 中国环境科学, 2016, 36(12): 3567-3575.
- LI W J, LI J, ZHANG Y Z, et al. Adsorption mechanism of NaCl modified zeolite on ammonia nitrogen in water[J]. China environmental science, 2016, 36(12): 3567-3575.
- [7] 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.
- CHEN T H, BIAN J, BAO T, et al. Preparation of zeolite aerated concrete biofiller and its sequencing batch denitrification treatment[J]. China environmental science, 2017, 37(6): 2150-2159.
- [8] 叶青, 霍飞飞, 闫立娜, 等. α-MnO<sub>2</sub>负载纳米Au催化剂低温催化氧化CO和苯的性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(12): 2872-2880.
- YE Q, HUO F F, YAN L N, et al. Properties of low temperature catalytic oxidation of CO and benzene over α-MnO<sub>2</sub> loaded nano Au catalysts[J]. Acta physico-chimica sinica, 2011, 27(12): 2872-2880.
- [9] KIM J, LINGARAJU B P, RHEAUME R, et al. Removal of ammonia from wastewater effluent by chlorella vulgaris[J]. Tsinghua science and technology, 2010, 15(4): 391-396.
- [10] CHEN L J, GUO S H, ZHAO D S. Oxidative desulfurization of simulated gasoline over metal oxide-loaded molecular sieve[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2007, 15(4): 520-523.
- [11] 欧阳超, 尚晓, 王欣泽, 等. 电化学氧化法去除养猪废水中氨氮的研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(6): 111-115.
- OUYANG C, SHANG X, WANG X Z, et al. Removal of ammonia nitrogen from pig-raising wastewater by electrochemical oxidation[J]. Water treatment technology, 2010, 36(6): 111-115.
- [12] 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, 26(7): 35-37.
- LIU H L, WU L H, WU T, et al. Experimental study on ultrasonic catalytic oxidation of ammonia nitrogen in wastewater[J]. Chemical engineer, 2012, 26(7): 35-37.
- [13] 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.
- LU W T, CHEN J C, FENG J, et al. Progress in the application of precious metal catalysts[J]. Rare metal materials and engineering, 2012, 41(1): 184-188.
- [14] LIU C, VON GUNTEN U, CROUÉ J P. Enhanced bromate formation during chlorination of bromide-containing waters in the presence of CuO: Catalytic disproportionation of hypobromous acid[J]. Environmental science & technology, 2012, 46(20): 11054-11061.

- [15] LI W J, WU D, SHI X, et al. Removal of organic matter and ammonia nitrogen in azodicarbonamide wastewater by a combination of power ultrasound radiation and hydrogen peroxide[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2012, 20(4): 152-157.
- [16] 张继光. 催化剂制备过程技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2011.  
ZHANG J G. Catalyst preparation process technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2011.
- [17] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods of the State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis methods[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [18] 王锐.  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  重整反应中 Rh 基催化剂上  $\text{CeO}_2$  的助剂作用研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2007.  
WANG RUI. Study on the effect of  $\text{CeO}_2$  on Rh-based catalysts in  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  reforming[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [19] PANAH I P N, SALARI D, NIAEI A, et al. Study of M-ZSM-5 nanocatalysts (M: Cu, Mn, Fe, Co...) for selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$ : Process optimization by Taguchi method[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2015, 23(10): 1647-1654.
- [20] SIDDIQUI K F, KIM J, LINGARAJU B P, et al. Removal of nitrogen ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ) from wastewater by *Chlorella vulgaris*[J]. Proceedings of the water environment federation, 2011, 3(7): 178-184.
- [21] FENG J, ZHANG M S, YANG Y Y. Dehydrogenation of propane on Pt or PtSn Catalysts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or SBA-15 support[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2014(z1): 1232-1236.
- [22] ZHANG L, PENG Y X, ZHANG J, et al. Adsorptive and catalytic properties in the removal of volatile organic compounds over zeolite-based materials[J]. Chinese journal of catalysis, 2016, 37(6): 800-809.
- [23] 王洪, 杨勇, 吴宝山, 等. 焙烧温度对费托合成铁基催化剂还原动力学的影响[J]. 催化学报, 2009, 30(11): 1101-1108.  
WANG H, YANG Y, WU B S, et al. Effect of calcination temperature on reduction kinetics of Fischer-Tropsch synthesized iron-based catalysts[J]. Chinese journal of catalysis, 2009, 30(11): 1101-1108.
- [24] DU X, LI X, YANG R, et al. Thermal decomposition reaction kinetics of 1-amino-1,2,3-triazolium nitrate[J]. Chinese journal of explosives & propellants, 2013, 36(5): 22-28.
- [25] ZHU L L, LU G Z, WANG Y Q, et al. Effects of Preparation methods on the catalytic performance of  $\text{LaMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  perovskite for methane combustion[J]. Chinese journal of catalysis, 2010, 31(8): 1006-1012.
- [26] LEI M, WANG D, LI J, et al. Ag/ $\text{CeO}_2$  nanospheres: efficient catalysts for formaldehyde oxidation[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2014, 148(6): 36-43.
- [27] 刘海伟, 刘云, 王海云, 等. pH 和共存阳离子对草莓茎吸附水体氨氮的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1884-1889.  
LIU H W, LIU Y, WANG H Y, et al. Effects of pH and coexisting cations on the adsorption of ammonia nitrogen by strawberry stems[J]. Environmental science, 2010, 31(8): 1884-1889.
- [28] 宋卫军, 谢好. 稻壳沸石的合成及其对氨氮的吸附/脱附动力学[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4745-4752.  
SONG W J, XIE Y. Synthesis of rice husk zeolite and its adsorption/desorption kinetics to ammonia nitrogen[J]. Journal of environmental engineering, 2016, 10(9): 4745-4752.
- [29] 姚兴, 颜幼平, 冯霞.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  3 种体系处理印染废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(9): 4398-4402.  
YAO X, YAN Y P, FENG X. Treatment of printing and dyeing wastewater by three systems of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2015, 9(9): 4398-4402.