

# 改性活性炭复合催化剂催化臭氧氧化处理石化污水的研究

王雪清, 赵越\*, 蒋广安, 马传军

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

**摘要:** 臭氧催化氧化技术中活性炭型催化剂比表面积大, 且载体自身具有催化作用, 活性一般较好, 但其结构松散、磨耗较高, 影响工业应用。对自制活性炭复合催化剂进行改性后处理石化污水, 探索催化剂的性能优势及适宜的工艺条件。结果表明, 催化剂可强化臭氧氧化效果, 提高臭氧利用率。活性炭复合催化剂具有高强度、低磨耗的特点, 其 COD 去除率较活性炭催化剂提高 12%, 经过表面活性剂改性后的 COD 去除率进一步提高近 10%。低反应空速和高臭氧投加量有利于提高 COD 去除率。ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂处理后出水 COD 值均小于 50 mg/L, 并在 150 h 内活性没有明显下降, 表现出良好的催化活性和稳定性, 适于工业推广应用。

**关键词:** 活性炭; 臭氧; 化学需氧量; 催化氧化; 复合催化剂

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)02-0172-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.036

## Catalytic ozonation of chemical industrial wastewater by modified activated carbon composite catalysts

WANG Xue-qing, ZHAO Yue\*, JIANG Guang-an, MA Chuan-jun

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

**Abstract:** Activated carbon catalyst has a large specific surface area and the function of catalyzing ozone to decompose into hydroxyl radicals in catalytic oxidation technology, but it also has the disadvantages such as loose structure and high wear, which limit its industrial application. The self-made activated carbon composite catalyst is modified and used to treat with petrochemical wastewater. The performance advantages and the suitable technological conditions of the catalysts are explored. Results show that the catalyst can enhance the ozone oxidation effect and the utilization rate of ozone, and has itself the characteristics of high strength and low wear. Its removal rate for COD is 12% higher than that of common activated carbon catalyst. Its removal rate for COD will be increased by another 10% after being modified by surfactant. Both low reaction space velocity and high ozone dosage can help to improve removal rate of COD. COD content in effluent can be less than 50 mg·L<sup>-1</sup> after the wastewater is treated by ACFH-2 and ACFH-3 catalysts. There is no significant decline in activity within 150 hours. The modified catalysts are suitable for industrial application due to good catalytic activity and stability.

**Key words:** activated carbon; ozone; COD; catalytic oxidation; composite catalysts

随着国家对环境问题的日益关注, 难降解有机污水治理尤其是 COD 的深度处理已成为现阶段我国污水治理领域中的一个热点<sup>[1-2]</sup>。臭氧催化氧化技术以臭氧气体为氧化剂, 利用催化剂促进臭氧分解生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )发生自由基链式反应去除污水中 COD, 该工艺过程简单高效, 是应用性较强的一种高级氧化技术。催化剂是臭氧催化氧化技术的核心, 其中非均相催化臭氧氧化技术具有无需投加化学试剂、不产生二次污染的特点, 在污水深度处理领域有较好的发展前景<sup>[3-5]</sup>。非均相催化剂一般包括金属氧化物催化剂、活性炭催化剂和负载

型催化剂几种, 是近年来研究的热点<sup>[6-7]</sup>。活性炭作为一种多孔性材料, 吸附性能较强, 并且具有水溶液中催化臭氧分解生成羟基自由基的作用, 是臭氧催化剂良好的载体<sup>[8-11]</sup>。李根等<sup>[8]</sup>利用多种活性炭作为催化剂进行催化臭氧降解草酸的效果研究, 得出活性炭表面的羟基数量与催化臭氧氧化一级动力学速率常数存在较为明显的指数关系, 是活性炭催化臭氧分解的主要活性位点。Wei 等<sup>[10]</sup>构建碳铝复合载体负载金属催化剂用于臭氧催化氧化反应, 以氧化铝小球为载体, 通过在表面形成活性炭和金属分层结构, 利用氧化铝的结构支撑作用和活性

收稿日期: 2019-10-12; 修回日期: 2019-12-12

基金项目: 中国石油化工集团公司资助项目(318014-5)

作者简介: 王雪清(1984-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为石化污水深度处理, wangxueqing.fshy@sinopec.com; 赵越(1983-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为环保催化材料, 通讯联系人, zhaoyue.fshy@sinopec.com。

炭及活性金属的催化臭氧分解作用,取得了很好的效果,但是受限于氧化铝基体的价格成本较高。笔者以活性炭为主要载体组分,制备了低成本的活性炭复合催化剂,并使用表面活性剂进行改性,用于石化污水的臭氧催化氧化处理,系统地考察了催化剂影响效果,以及反应空速和臭氧投加量等参数对污水 COD 去除率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原水水质

实验采用的石化污水为某石化公司污水处理场污水回用产生的反渗透浓水,该污水的水质指标如表 1 所示。

表 1 污水水质指标

项目	COD/ (mg· L <sup>-1</sup> )	硬度/ (mmol· L <sup>-1</sup> )	碱度/ (mg· L <sup>-1</sup> )	pH	$\rho(\text{Cl}^-)$ / (mg· L <sup>-1</sup> )	处理要求
数值	175~185	0.25	200	8.0	800	COD≤50 mg/L

### 1.2 催化剂的制备

以商用粉末活性炭为主要载体成分与活性黏土按一定比例混合成型,在适宜的条件下焙烧制得活性炭复合载体材料。以商业柱状活性炭及上述活性炭复合材料为载体,二氧化锰为活性金属组分,采用等体积浸渍法制备了催化剂,分别记为 ACCH 和 ACFH-1。分别用十二烷基磺酸钠和硬脂酸钠对活性炭复合催化剂 ACFH-1 进行改性,制得催化剂 ACFH-2 和 ACFH-3。

### 1.3 催化剂表征

利用美国 MICROMERITICS 公司生产的 ASAP2420 型氮气物理吸附仪(BET)测定比表面积和孔道结构;利用日本 JEOL 公司生产的 JEM7500F 型扫描电镜(SEM)对催化剂的表面结构进行表征;利用日本 JEOL 公司生产的 JEM2200F 型透射电镜(TEM)测试催化剂表面活性金属分布。

### 1.4 实验方法

在自行设计的反应装置中进行催化剂的反应活性评价,石化污水置于 50 L 的 PE 桶中,通过蠕动泵控制流量进入到反应器中。利用青岛国林实业股份有限公司生产的 CF-G-3-10 g 型臭氧发生器产生臭氧,并经流量计在线控制气体流量,与污水一同进入反应器中发生臭氧催化氧化反应。反应器为有机玻璃柱,内径为 40 mm,底部设有曝气头,催化剂装

填量为 500 mL。

通过硝酸和氢氧化钠调节溶液的 pH。水样 COD 采用重铬酸盐法(HJ 828)进行测定。臭氧利用率的计算式为:

$$\eta = [(C_{in} - C_{out})/C_{in}] \times 100\%$$

式中: $\eta$  为臭氧利用率; $C_{in}$  为进入反应器的初始气相臭氧浓度; $C_{out}$  为出反应器的气相臭氧浓度。

## 2 实验结果与讨论

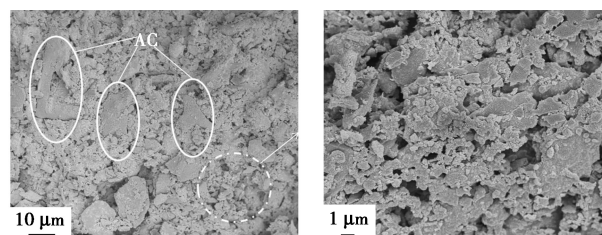
### 2.1 催化剂的表征

对 ACCH、ACFH-1、ACFH-2 和 ACFH-3 四种催化剂的物理性质进行表征,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,催化剂比表面积从大到小的顺序为:ACCH>ACFH-1>ACFH-2>ACFH-3。这是由于自制活性炭复合催化剂含有起结构支撑作用的黏土组分,在高温下烧结成类似陶瓷的固体,导致焙烧后的比表面积和孔容都低于活性炭催化剂,但是活性炭复合催化剂的强度明显高于活性炭催化剂,且磨耗显著降低。表面活性剂改性对活性炭复合催化剂的强度和磨耗无明显影响,但由于表面活性剂会吸附于催化剂孔道,比表面积和孔容有所降低。由此可以看出,自制的活性炭复合催化剂改性前后均具有较高的强度和较低的磨耗,综合性能符合工业应用的要求。

表 2 不同催化剂的物理特性

样品名称	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	强度/ (N·cm <sup>-1</sup> )	磨耗/ %
ACCH	702.9	0.33	97.9	3.5
ACFH-1	307.8	0.44	121.5	1.4
ACFH-2	286.4	0.41	120.9	1.4
ACFH-3	273.5	0.40	119.6	1.5

为了进一步研究活性炭复合催化剂的微观结构,对 ACFH-1 进行扫描电镜分析,结果如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,活性炭组分被黏土组分



(a) SEM 图

(b) SEM 局部放大图

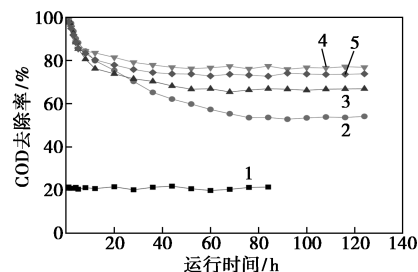
图 1 活性炭复合催化剂的扫描电镜表征

包裹,均匀地烧结在一起,黏土烧结形成的高强度结构起到支撑催化剂的作用,这是活性炭复合催化剂强度较大,而比表面积较单独活性炭催化剂低很多的一个原因。但从图 1(b)可以看出,黏土组分本身具有一定的孔道结构,成型后也具有一定的比表面积,与活性炭组分一起为活性金属的负载提供了充分的位点。

## 2.2 催化剂对臭氧氧化效果的影响

通过在反应器内装填不同催化剂进行催化剂对臭氧氧化效果的影响的对比实验,以等体积的惰性瓷环填料代替催化剂进行臭氧催化氧化空白实验,记为 blank。不同催化剂的催化活性对比结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,单独臭氧氧化时,污水的 COD 去除率比较稳定,平均值为 21.4%。加入催化剂后 COD 去除效果明显提升,在反应初期,4 种含活性炭的催化剂都表现出较强的吸附能力,初期的 2 h 内,ACCH、ACFH-1、ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂吸附作用和臭氧催化作用的叠加,对污水 COD 的去除率都超过 90%。随着运行时间的延长,吸附作用逐渐减弱,ACCH、ACFH-1、ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂分别运行 76、52、44 h 和 44 h 后出水 COD 开始达到稳定,此时吸附作用的影响可以忽略不计。稳定后 ACCH、ACFH-1、ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂的 COD 去除率均值分别为 53.6%、66.7%、76.8% 和 73.7%,较单独臭氧氧化时分别提高 32.2%、45.3%、55.4% 和 52.3%。由此可见,催化剂的加入显著增强了臭氧氧化体系的氧化程度。这是由于催化剂可以将水溶液中溶解的臭氧催化分解为氧化电位高达 2.80 V 的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), $\cdot\text{OH}$ 能够近乎无选择性地与大多数有机物发生氧化反应,反应速率常数在  $10^6 \sim 10^{10} \text{ M/s}$  之间,比臭氧与有机物反应速率常数高近 7 个数量级<sup>[12-13]</sup>,因此原本难以被臭氧氧化的有机污染物可以被催化剂产生的羟基自由基氧化,COD 明显降低。商用活性炭催化剂的活性炭含量远高于自制活性炭复合催化剂,但是其 COD 去除效果并不如自制催化剂。这是由以下两方面因素造成:一是活性炭在表面羟基等活性位点作用下可以催化臭氧分解生成羟基自由基,但大量活性炭的存在会使臭氧分解过程明显加快,导致自由基局部过量而相互湮灭,使反应效率降低;二是活性炭的吸附作用较强,相对的脱附速率较慢,限制了吸附-脱附-反应过程的反应效率。详细原因还需要对反应机理和动力学进行更深入的研究。

经过改性的 ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂的催化效果好于 ACFH-1,这是由于改性后的催化剂对臭氧利用程度和污水中有机污染物的吸附亲和能力增加,降低了污染物在水相中到催化剂表面的传质阻力,提高了反应效率<sup>[14]</sup>。



1— $\text{O}_3$ ; 2— $\text{O}_3$ +ACCH; 3— $\text{O}_3$ +ACFH-1;  
4— $\text{O}_3$ +ACFH-2; 5— $\text{O}_3$ +ACFH-3

图 2 催化剂对臭氧氧化反应的影响

在排除吸附作用影响后,比较了几种方法的臭氧利用率,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,在臭氧氧化体系中加入 ACCH、ACFH-1、ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂均能提高臭氧利用率,相比单独臭氧氧化时 43.6% 的臭氧利用率,4 种催化剂加入后分别提高了 18.6%、25.3%、30.7% 和 29.0%。相同的反应空速、臭氧投加量等实验条件下,臭氧在水溶液中的溶解度基本不变,催化臭氧氧化时的臭氧利用率明显高于单独臭氧氧化,说明在此过程中有更多的臭氧发生了分解以羟基自由基的形式参与了反应,这也是催化剂提高污水 COD 去除率的一个主要原因<sup>[15]</sup>。结合图 2 和表 3 可以看出,改性后的活性炭复合催化剂的催化效果好于改性前是由于改性后活性炭复合催化剂能够利用更多的臭氧来与有机污染物进行反应或强化了吸附传质过程。活性炭复合催化剂表面活性剂改性后会导致其电负性增强,而且活性炭表面部分含氧官能团会被疏水性烷基端覆盖,改变了活性炭表面化学性质和对有机污染物的吸附性能,这是催化剂臭氧利用率升高和 COD 去除率增加的原因<sup>[16-17]</sup>。对于其中的具体影响因素和催化反应机理将会在后续工作中继续深入研究。

表 3 不同催化剂的臭氧利用率

样品名称	$\text{O}_3$	ACCH	ACFH-1	ACFH-2	ACFH-3
臭氧利用率/%	43.6	62.2	68.9	74.3	72.6

## 2.3 反应条件对催化剂活性的影响

### 2.3.1 反应空速和臭氧投加量的影响

以 ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂为例,考察反应

空速对污水 COD 去除率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在臭氧投加量为 200 mg/L 时,随着反应空速从 0.5 h<sup>-1</sup>增大到 2.0 h<sup>-1</sup>,ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂的污水 COD 去除率均呈现降低的趋势。在空速为 0.5、1.0、1.5 h<sup>-1</sup> 和 2.0 h<sup>-1</sup> 时,ACFH-2 催化剂的 COD 去除率分别为 82.3%、76.8%、67.8% 和 52.9%;ACFH-3 催化剂的 COD 去除率分别为 80.5%、73.7%、64.3% 和 50.2%。表明较低的空速有利于污水 COD 的去除。但随着空速的降低,COD 去除率的增加量却越来越小,这是由于低空速时臭氧的接触时间足够长,已经接近臭氧氧化的极限,所以增加不明显。但在实际的工业应用中,还应该根据处理量、反应器设计参数等选择合适的反应空速。

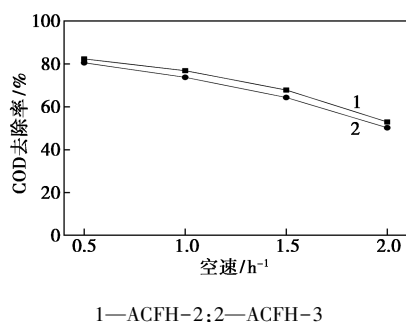


图 3 反应空速对 COD 去除率的影响

将反应空速固定在 1 h<sup>-1</sup> 不变,调节臭氧投加量从 50 mg/L 增加到 400 mg/L,对应的 COD 去除率变化情况如图 4 所示。从图 4 中可以看出,臭氧投加量为 50 mg/L 时,ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂的污水 COD 去除率为 42.1% 和 37.8%;臭氧投加量从 50 mg/L 升高到 100 mg/L,ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂的污水 COD 去除率分别增加了 15.2% 和 16.0%;臭氧投加量继续增大到 150 mg/L,污水 COD 去除率分别增加 11.9% 和 11.8%;但随着臭氧投加量继续增加,污水 COD 逐级增加的幅度开始变小。臭氧投加量从 350 mg/L 增加到 400 mg/L 时,ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂的污水 COD 去除率仅仅分别增加了 2.3% 和 2.6%。这是因为随着投加量的增加,虽然臭氧用量一直在增加,但是并没有完全用于有机污染物分解,还有部分臭氧量是无效分解。这是由于溶液中与有机物进行反应的臭氧浓度受臭氧溶解、分解和反应的共同影响<sup>[18]</sup>。随着臭氧投加量的增加,一方面,溶液中臭氧逐渐达到溶解饱和,与有机物的反应趋于完全,增加臭氧投加量效果不明显;另一方面,臭氧在溶液中的分解和反应影响

增大。当臭氧在溶液中达到溶解、分解和反应的动态平衡后,再增加臭氧投加量,臭氧的无效分解增加,用于有机物氧化反应部分增加不多。因此,臭氧投加量增大,但 COD 去除率上升变缓。考虑到较高的臭氧投加量会增加臭氧发生器的能耗,因此实际应用中应结合 COD 去除的目标和经济性选择合适的臭氧投加量。

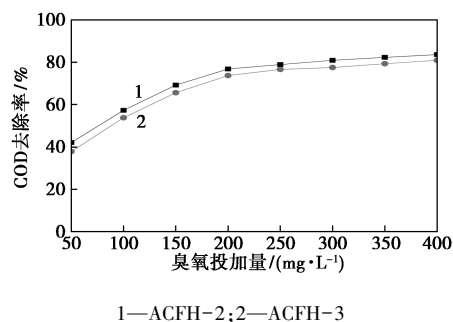


图 4 臭氧投加量对 COD 去除率的影响

### 2.3.2 催化剂的稳定性考察

为了考察改性后活性炭复合催化剂的稳定性,使用 ACFH-2 和 ACFH-3 催化剂在空速为 1.0 h<sup>-1</sup>、臭氧质量浓度为 200 mg/L 的反应条件下进行了 150 h 的连续运行考察,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,污水进水 COD 在 178 ~ 183 mg/L 之间,ACFH-2 出水 COD 最高值为 44.2 mg/L,最低值为 40.3 mg/L,平均去除率为 76.7%;ACFH-3 出水 COD 最高值为 48.8 mg/L,最低值为 45.3 mg/L,平均去除率为 73.5%;出水 COD 值都小于 50 mg/L 的要求,并都在 150 h 保持了稳定的催化活性。因此,改性活性炭复合催化剂具有良好的催化活性和稳定性,具有良好的应用前景。

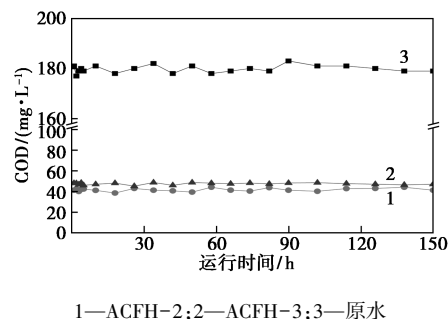


图 5 催化剂的反应稳定性考察

## 3 结论

将自制改性活性炭复合催化剂用于臭氧催化氧化处理石化污水,结合物性表征结果得到以下结论:

(1) 改性活性炭复合催化剂具有高强度、低磨



耗的特点,加入到臭氧氧化体系后能明显提高污水 COD 去除率和臭氧利用率。ACFH-2 和 ACFH-3 的污水 COD 去除率分别为 76.8% 和 73.7%,明显高于单独臭氧氧化的 21.4% 和加入 ACCH、ACFH-1 后的 53.6%、66.7%;并且臭氧利用率较单独臭氧氧化提高了约 30%。

(2) 低空速和高臭氧投加量有利于提高污水 COD 去除率,在空速为  $1.0 \text{ h}^{-1}$ 、臭氧质量浓度为  $200 \text{ mg/L}$  的条件下,ACFH-2 和 ACFH-3 出水 COD 值均小于  $50 \text{ mg/L}$ ,COD 去除率稳定在 76.7% 和 73.5%,稳定运行 150 h 活性没有明显降低,表现出良好的催化活性和稳定性。

### 参考文献

- [1] 史冉冉,王宝辉,苑丹丹.难降解有机污水处理技术研究进展[J].工业催化,2014,22(9):665-670.
- [2] 蒋彬,王洪儒,袁绍春,等.印染污水深度处理工程实例[J].工业水处理,2018,38(11):96-99.
- [3] 徐红岩,王俊,张原洁,等.多相催化臭氧氧化技术处理染料污水生化出水[J].环境工程学报,2017,5:2819-2827.
- [4] 彭澍晗,吴德礼.催化臭氧氧化深度处理工业污水的研究与应用[J].工业水处理,2019,1:1-7.
- [5] 白小霞,杨庆,丁昀,等.催化臭氧氧化处理难降解石化污水技术的研究进展[J].化工进展,2016,35(1):263-268.
- [6] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等.臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J].化工进展,2014,33(4):1010-1014.
- [7] 徐军,涂勇,武倩,等.臭氧、臭氧/双氧水催化氧化深度处理化工污水[J].工业水处理,2017,37(4):62-65.
- [8] 李根,朱雷,陈天翼,等.粒径与前驱体对活性炭催化臭氧氧化的影响[J].环境科学学报,2018,38(4):1494-1500.
- [9] 万彤.复合颗粒催化剂的制备及在印染污水氧化脱色中的应用[D].马鞍山:安徽工业大学,2013.
- [10] Wei K J, Cao X X, Gu W C, et al. Ni-induced C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-framework (NiCAF) supported core-multishell catalysts for efficient catalytic ozonation: A structure-to-performance study[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(12): 6917-6926.
- [11] Rivera-Utilla J, Sánchez-Polo M. Ozonation of 1,3,6-naphthalene-trisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(4): 319-329.
- [12] Stachelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1982, 16(10): 676-681.
- [13] Legube B, Leitner N K V. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 61-72.
- [14] 张蕊,葛滢.表面活性剂改性活性炭对阳离子染料的吸附[J].环境工程学报,2013,7(6):2233-2238.
- [15] 武倩,涂勇,徐军,等.改性活性炭催化臭氧深度氧化处理化工污水的研究[J].环境保护科学,2016,42(5):81-85.
- [16] 张蕊,葛滢.表面活性剂改性活性炭对阳离子染料的吸附[J].环境工程学报,2003,7(6):2233-2238.
- [17] 应洁,赵宇,顾洁凡,等.活性炭改性及对污水中苯酚的吸附研究[J].应用化工,2018,47(1):117-120.
- [18] 代欣欣,李汴生.水中臭氧溶解特性的研究[J].食品科技,2008,33(8):84-87. ■
- [19] Mguni L L, Mukenga M, Jalama K, et al. Effect of calcination temperature and MgO crystallite size on MgO/TiO<sub>2</sub> catalyst system for soybean oil transesterification[J]. Catalysis Communications, 2013, 34: 52-57.
- [20] Take J I, Kikuchi N, Yoneda Y. Base-strength distribution studies of solid-base surfaces[J]. Journal of Catalysis, 1971, 21(2): 164-170.
- [21] 靳福全. La/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体碱催化剂的制备及表征[J]. 中国油脂, 2016, 41(11): 52-56.
- [22] Kozłowski J T, Aronson M T, Davis R J. Transesterification of tributyrin with methanol over basic Mg:Zr mixed oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96: 508-515.
- [23] Zein K, Heiba A, Mohamed B M. Effect of annealed and Mg-doped nano ZnO on physical properties of PVA[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1181: 507-517.
- [24] Hagino S, Yoshio K, Yamazaki T, et al. Electronic ferroelectricity in ZnO[J]. Ferroelectrics, 2001, 264(1): 235-240.
- [25] Onodera A. Novel Ferroelectricity in II-VI Semiconductor ZnO[J]. Ferroelectrics, 2002, 267(1): 131-137.
- [26] Olutoye M A, Hameed B H. Transesterification of palm oil on KyMg<sub>1-x</sub>Zn<sub>1+x</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of Mg-Zn interaction[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(6): 653-659. ■

(上接第 171 页)

- [11] 董昌婷,曾桂凤,周永生,等.固体碱催化脂肪酸甲酯甘油解制备单甘酯[J].精细化工,2016,33(2):157-161.
- [12] Yoshio O, Hideshi H. 固体碱催化[M].高滋,乐英红,华伟明,译.1版.上海:复旦大学出版社,2013:105-106.
- [13] Schroth W. Aspects and prospects of the chemistry of organic heterocycles (review). Part II[J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1985, 21(12): 1303-1334.
- [14] Jellison G E, Boatner L A. Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry [J]. Physical Review, B. Condensed Matter, 1998, 58(7): 3586-3589.
- [15] Hussein M Z, Lee H V, Yunus R, et al. Transesterification of jatropha oil with methanol over Mg-Zn mixed metal oxide catalysts [J]. Energy, 2013, 49: 12-18.
- [16] Pasupulety N, Rempel G L, Ng F T T. Studies on Mg-Zn mixed oxide catalyst for biodiesel production [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 489: 77-85.
- [17] 姜婉,周永生,李霞章,等. Zn-Mg 复合氧化物催化大豆油甘油解合成单甘酯[J].精细化工,2018,35(3):415-422,455.
- [18] 胡鹏,段钰锋,陈亚南,等. 煅烧温度对 Mo-Mn/TiO<sub>2</sub> 催化剂脱硝脱汞活性的影响[J].化工进展,2018,37(1):119-127.