

响应面法优化超临界 Ir-Ta/Ti 催化氧化处理焦化废水

李钰琦¹, 王黎^{1,2*}, 鲁逸飞¹, 覃刘平¹, 张春雨¹

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;

2. 武汉科技大学环境污染绿色控制与修复技术研究中心, 湖北 武汉 430081)

摘要:为优化超临界反应条件,提高焦化废水中污染物去除率,开发了一种适用于超临界的新颖 Ir-Ta/Ti 催化剂,考察了温度、压力、反应时间、过氧比对焦化废水中化学需氧量(COD)及氨氮(NH₃-N)去除率的影响。以 COD、NH₃-N 去除率最大及温度最低为目标,对实验条件进行优化,结果表明,在温度为 451.45℃、压力为 26 MPa、反应时间为 81.63 s、过氧比为 2.42 时,焦化废水中 COD 的去除率可达到最高为 99.59%,NH₃-N 去除率达到最高为 99.12%。

关键词:超临界;焦化废水;响应面

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0165-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.036

Optimization of Ir-Ta/Ti catalytic oxidation of coking wastewater in supercritical reaction by response surface methodology

LI Yu-qi¹, WANG Li^{1,2*}, LU Yi-fei¹, QIN Liu-ping¹, ZHANG Chun-yu¹

(1. School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Research Center of Green Control and Restoration Technology for Environmental Pollution, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: In order to optimize the supercritical reaction conditions and improve the treatment efficiency of coking wastewater by supercritical reaction, a kind of novel Ir-Ta/Ti catalyst is developed for supercritical reaction. The influences of temperature, pressure, reaction time and peroxide ratio on the removal rates of chemical oxygen demand (COD) and ammoniacal nitrogen (NH₃-N) in coking wastewater are investigated. The experimental conditions are optimized through aiming at the highest removal rates of the COD and NH₃-N, and the lowest reaction temperature. It is shown that both the removal rates of COD and NH₃-N can reach their highest values, 99.59% and 99.12%, respectively when the temperature is at 451.45℃, the pressure is 26 MPa, the reaction lasts for 81.63 s and the peroxygen ratio is 2.42.

Key words: supercritical; coking wastewater; response surface methodology

焦化废水是一种典型的工业有机废水,属于高浓度难降解有毒有害废水^[1]。由于其含有大量的有毒有害物质,传统生物法处理工艺对污染物去除效果较差^[2]。超临界水氧化法(SCWO)是一种尊重环境并可以处理高浓度有毒废物的方法^[3]。Wang等^[4]在连续反应器中对煤气化废水进行处理,在480℃停留0.2h时,废水总有机碳(TOC)的去除率为98%。Du等^[5]在650℃和300%过氧比(过氧比=[O]_a/[O]_b,其中[O]_a为实际加入反应体系的氧浓度,[O]_b为基于[COD]₀按照化学反应计量的需氧浓度)条件下对焦化废水进行处理,废水中COD去除率可达到99.94%。虽然废水中污染均达到了较

高的去除率,但由于SCWO所需工艺对设备要求高且能耗较大,限制了SCWO工业化应用。因此,亟需开展降低或进一步优化SCWO工况条件的研究。

响应面法(RSM)是一种实验设计技术^[6],可用于评估几个参数之间相互作用^[7],能适应不同废水处理过程的参数优化^[8],且可合理降低反应条件。但目前大部分研究者都只以COD去除率作为评判指标,过于单一化,对于工业实际应用可借鉴性不大。此外,大量研究表明,在SCWO中添加催化剂也可降低反应条件,Dong等^[9]研究表明,在380℃、26MPa条件下,无催化剂的降解效率为90%,而Mn₂O₃/Ti-Al催化剂可使其降解效果达到99%。因

收稿日期:2019-07-26;修回日期:2020-03-08

基金项目:湖北省重大专项(2019ACA152)

作者简介:李钰琦(1996-),女,硕士研究生,研究方向为污水处理,yqzli@163.com;王黎(1960-),男,博士,教授,研究方向为矿冶废水化学与生物治理,通讯联系人,wangliwk@163.com。

此,笔者以自制 Ir-Ta/Ti 为催化剂,采用超临界水催化氧化法进行相关因素研究,并运用响应面分析方法分析最优反应条件,旨在为超临界水催化氧化处理焦化废水的工业化应用提供一定的参考依据。

1 试验材料与方法

1.1 实验方法

选取武汉市某厂的焦化废水为研究对象,成分主要包括喹啉、苯酚类、吡啶、萘、呋喃、苯及其同系物,COD 质量浓度为 29 171 mg/L,NH₃-N 质量浓度为 398 mg/L。所用连续式 SCWO 反应釜装置如图 1 所示。在反应器里加入定量的催化剂,研究不同反应温度、反应时间、反应压力以及过氧比对反应的影响。

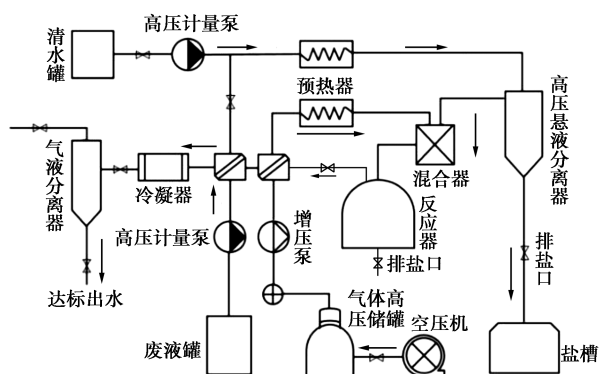


图 1 超临界反应装置

1.2 催化剂的制备

选取厚度为 1.5 mm 的 Ti 片,经打磨抛光后,用电腐蚀法制孔,备用。

采用涂覆法制备催化剂,按 Ta 与 Ir 的摩尔比 7:3 的比例将氯化钽与氯铱酸分别溶于正丁醇中,而后缓慢融合,充分搅拌,于室温静置 2~3 h。

将涂液均匀涂覆在 Ti 片上,在烘箱中干燥 10~15 min,后于 500℃ 马弗炉中焙烧 10 min,反复涂覆焙烧多次后,于 500℃ 马弗炉中烧结 1 h,制成负载型催化剂(Ir-Ta/Ti)。

1.3 分析方法

COD 采用国标 GB 1914—89《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》进行测量;水样氨氮采用 GB 7479—87 纳氏试剂比色法进行测定;利用 XRD 以及 SEM 考察催化剂的性能及结构。

1.4 响应面法实验设计

以反应温度、反应压力、停留时间以及过氧比为影响因素,以 COD、NH₃-N 去除率为因变量,根据设计原理设计了 4 因素 3 水平共 29 个实验点的实验方案。实验设计因素编码与水平如表 1 所示。

表 1 设计因素编码与水平

因素	编码	水平		
		-1	0	1
温度/℃	x_1	420	440	460
压力/MPa	x_2	22	24	26
时间/s	x_3	20	60	100
过氧比	x_4	1	2	3

2 结果与分析

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

Ir-Ta/Ti 催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。

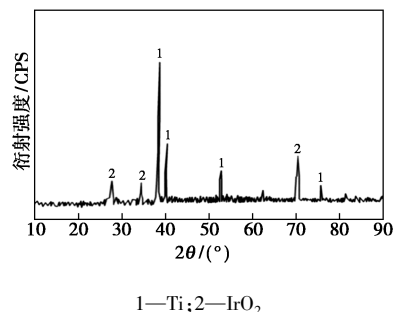


图 2 Ir-Ta/Ti 的 XRD 图

从图 2 中可以看出,催化剂涂层主要是铱基氧化物相。但 Ir 制备样品的衍射峰偏离标准卡,表明 IrO₂ 单元氧化物不是简单的 IrO₂ 单位氧化物,而是以铱固溶体为基础的氧化物。此外,由于经 500℃ 热处理后,一部分钽离子溶解到 IrO₂ 晶格中,另一部分在涂层之间以非晶形式存在^[10],故光谱中没有 Ta₂O₅ 相应的衍射峰。

2.1.2 SEM 分析

催化剂涂覆前后的 SEM 图如图 3 所示。

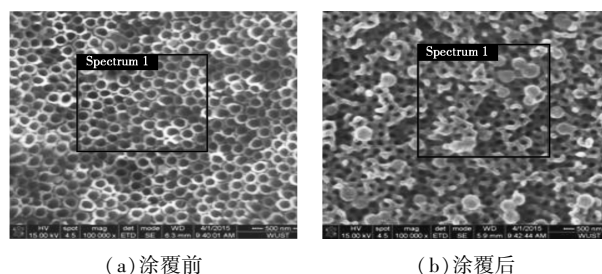


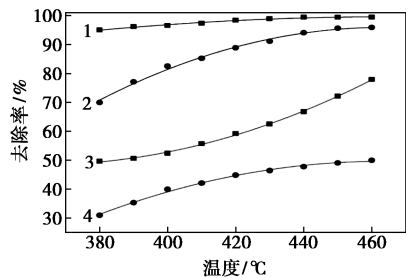
图 3 涂覆前后 SEM 图

由图 3(a)中可以看出,钛板表面呈均匀分布的纳米尺度,直径在 100~200 nm 之间。由图 3(b)中可以看出,腔体表面有明显的包覆,结合 EDS 光谱,可以看出 Ir、Ta 化合物的负载,表明催化活性组分成功地负载在载体上。虽然涂层材料的空腔孔径变

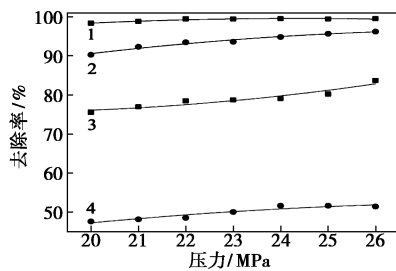
小,但有机物的降解主要发生在催化剂表面的活性组分,因此孔径的减小不会影响降解效率。

2.2 单因素对去除率的影响

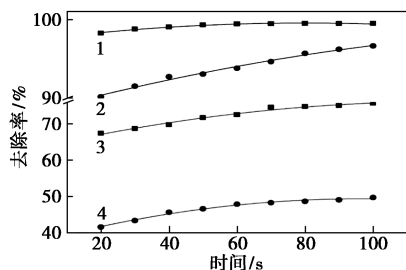
在温度为 440℃、压力为 22 MPa、反应时间为 60 s、过氧比为 2 时,改变单一因素来考察不同反应条件下的 COD、NH₃-N 去除效率,并且比较了有无催化剂对去除率的影响,结果如图 4 所示。



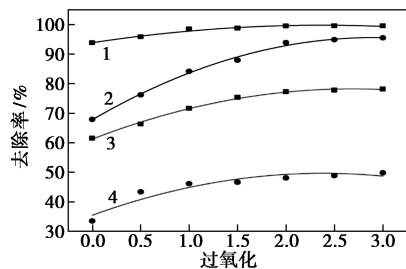
(a) 温度对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响



(b) 压力对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响



(c) 时间对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响



(d) 过氧比对 COD 和 NH₃-N 去除率的影响

1—加 Ir-Ta/Ti COD 的去除率;2—加 Ir-Ta/Ti NH₃-N 的去除率;
3—无催化剂 COD 的去除率;4—无催化剂 NH₃-N 的去除率

图 4 4 种操作条件下添加催化剂对去除率的影响

由图 4 可以看出,温度、压力、时间以及过氧比对 COD、NH₃-N 的去除率都有一定的影响,而加入

催化剂可使去除率大幅度提升。由图 4(a)中可以看出,加入催化剂后,随着温度的升高,COD、NH₃-N 去除率都会提高。这是由于温度升高导致参与反应的活化分子增多,从而提高反应速率以及去除率。但是加入催化剂的反应随着温度的升高,去除率很快达到高值,导致剩余污染物浓度较低,呈现一个先升高,后在 440℃后平缓的效果。而无催化剂条件下,温度增高对于 NH₃-N 的去除率变化不大。从图 4(b)中可以看出,在温度一定的条件下,在 20~22 MPa 时增幅较为明显,说明增加压力有利于污染物的降解,这是由于增加压力可以提高流体的密度,使反应物浓度增大,有利于反应的进行。而在 24 MPa 时趋近平缓,一部分原因是污染物浓度降低,另一部分原因是压力太大会造成催化剂结构的破损,不利于反应的进行。但总体而言,压力对于 COD 及 NH₃-N 的去除率影响不大。

从图 4(c)可以看出,加入催化剂后,随着反应时间的延长,COD 及 NH₃-N 的去除率先上升后平缓,主要是由于反应进行到一定时间,污染物大部分已经被降解,继续延长反应时间对 COD 的去除率没有影响。但无催化剂条件下,增加反应时间对 NH₃-N 的去除率几乎没有影响,这主要是由于在超临界条件下氨氮的氧化过程有较高的活化能,属于较为稳定的中间产物。由图 4(d)可以看出,未加催化剂与加入催化剂的 COD、NH₃-N 去除率均呈现先上升后平缓,主要是由于该反应主要为自由基反应,加入氧化剂可以产生大量的自由基,但是当自由基接近饱和时,增加氧化剂对于 COD 的去除率就无太大影响。

2.3 双因素对去除率的影响

2.3.1 实验结果及响应模型建立

以温度、压力、时间与过氧比为影响因素,加入 Ir-Ta/Ti 催化剂后,以 COD 去除率及氨氮去除率为因变量,设计 4 因素 3 水平共 29 个实验点的实验方案,通过响应面分析(RSM)进行参数优化^[11],分析软件为 Design-Expert. 8.05b。根据实验数据拟合分别获得 COD 去除率、NH₃-N 去除率与各因素的二次多项式回归模型:

$$Y = 99.50 + 0.78x_1 + 0.15x_2 + 0.59x_3 + 0.30x_4 - 0.11x_1x_2 - 0.53x_1x_3 - 0.31x_2x_3 - 0.037x_2x_4 + 0.019x_3x_4 - 0.57x_1^2 - 0.098x_2^2 - 0.54x_3^2 - 0.25x_4^2 \quad (1)$$

$$Y = 93.12 + 3.75x_1 + 2.34x_2 + 2.38x_3 + 5.44x_4 + 0.27x_1x_2 - 0.38x_1x_3 - 2.83x_1x_4 + 0.049x_2x_3 - 1.59x_2x_4 + 0.42x_3x_4 - 0.33x_1^2 - 0.23x_2^2 - 0.50x_3^2 - 2.13x_4^2 \quad (2)$$

对二次曲面模型进行方差分析及回归系数显著性检验,结果如表 2 所示。

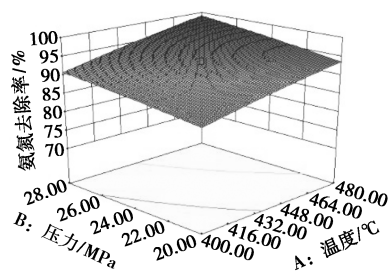
表 2 回归方程的方差分析

方差来源	P 值	
	COD 去除率	NH ₃ -N 去除率
模型	<0.0001	<0.0001
x_1	<0.0001	<0.0001
x_2	0.0617	0.0001
x_3	<0.0001	<0.0001
x_4	0.0005	<0.0001
x_1x_2	0.4936	0.7887
x_1x_3	<0.0001	0.4440
x_1x_4	0.0019	<0.0001
x_2x_3	0.8073	0.9497
x_2x_4	0.7831	0.0683
x_3x_4	0.8680	0.5620
x_1^2	<0.0001	0.5418
x_2^2	0.3837	0.7327
x_3^2	<0.0001	0.2985
x_4^2	0.0057	0.0005
失拟误差	0.1117	0.2742

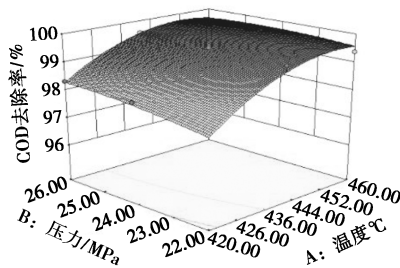
从表 2 中可以得到,2 个模型的 P 值都小于 0.0001,说明模型是显著的,其中 COD 去除率模型中 x_1 、 x_3 、 x_4 、 x_1x_3 、 x_1x_4 、 x_1^2 、 x_3^2 、 x_4^2 是显著项,说明温度、反应时间、过氧比和温度与反应时间的交互作用以及温度与过氧比的交互作用都对 COD 的去除率有较大的影响。各因素对 COD、NH₃-N 去除率影响大小为:温度>反应时间>过氧比>压力,COD 去除率模型的多元相关系数 $R^2 = 0.9852$,调整相关系数 $Adj-R^2 = 0.9703$,说明该模型可以解释 97.03% 的响应值变化。NH₃-N 去除率模型中 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 x_1x_4 、 x_4^2 是显著项,说明 4 个影响因素以及温度与过氧比交互作用都对 NH₃-N 去除率有较大影响,各因素对 NH₃-N 去除率影响大小为:温度>过氧比>反应时间>压力。NH₃-N 去除率模型的多元相关系数 $R^2 = 0.9829$,调整相关系数 $Adj-R^2 = 0.9659$,说明模型可以解释 96.59% 的响应值变化。且 2 个模型失拟项都大于 0.05,说明模型精确,接近真实的曲面^[12]。

2.3.2 温度和压力对去除率的影响

温度和压力对去除率的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,温度与压力对于 COD、NH₃-N 去除率都有一定影响,但温度的影响更加显著,故在实际操作时可适当降低反应压力,该结果与单因素分析结果一致。



(a) 温度和压力对 NH₃-N 去除率的影响

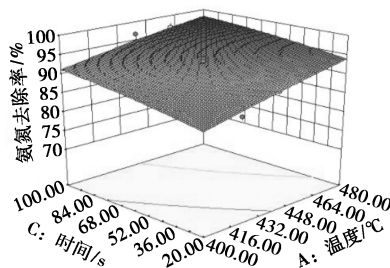


(b) 温度和压力对 COD 去除率的影响

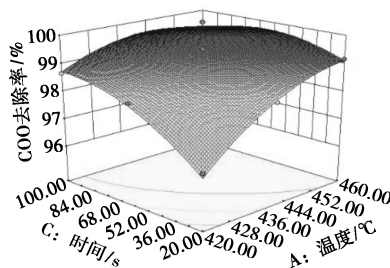
图 5 温度和压力对去除率的影响

2.3.3 温度和时间对去除率的影响

温度和时间对去除率的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,反应温度对 COD 及 NH₃-N 去除率都有十分显著的影响。而反应时间只对 COD 去除率有较大影响,故可以通过确定合理的反应时间来选择适宜的温度进行反应,从而在较低温度的条件下达到更大的去除率。该结果与单因素分析结果一致。



(a) 温度和时间对 NH₃-N 去除率的影响



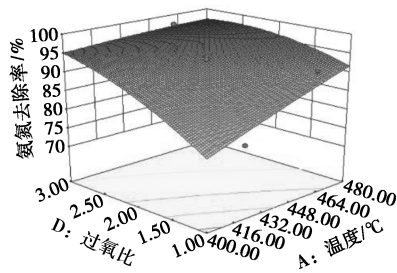
(b) 温度和时间对 COD 去除率的影响

图 6 温度和时间对去除率的影响

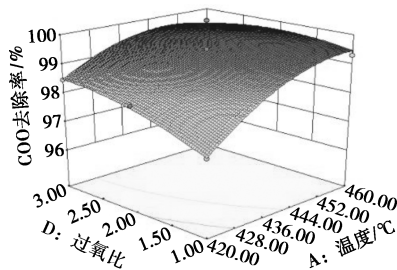
2.3.4 温度和过氧比对去除率的影响

温度和过氧比对去除率的影响如图 7 所示。由

图7可以看出,温度与过氧比对去除率都有较大的影响,过低的过氧比会导致反应不完全,过高的 H_2O_2 会与部分 $\cdot OH$ 进一步反应,从而降低了 $\cdot OH$ 的含量,导致 H_2O_2 的消耗速率加快^[13]。故过氧比在低含量时对反应的影响较为显著,而后处于平缓状态。该结果与单因素分析结果一致。



(a) 温度和过氧比对 NH_3-N 去除率的影响



(b) 温度和过氧比对COD去除率的影响

图7 温度和过氧比对去除率的影响

2.4 反应条件的优化

通过响应面曲面图可以看出,COD、 NH_3-N 去除率都不是由单因素决定的,而是通过不同因素之间的交互作用共同决定的,通过以COD、 NH_3-N 去除率最大化及温度最低为条件得出的最优操作条件为:温度为451.45℃、压力为26 MPa、反应时间为81.63 s、过氧比为2.42,在此条件下,COD去除率可达到99.72%, NH_3-N 去除率可达到99.12%。

2.5 模型验证

为验证该模型的准确性,将该模型的预测值与实际值进行对比,实验结果如表3所示,由于相对误差都不超过5%,说明该模型具有实际意义。

表3 响应面模型验证

$x_1/$ ℃	$x_2/$ MPa	$x_3/$ s	x_4	COD 去除率/%			NH_3-N 去除率/%		
				实际值	预测值	相对误差/%	实际值	预测值	相对误差/%
440	24	20	1	97.76	97.84	0.08	81.20	83.09	2.33
420	22	20	1	95.05	95.22	0.18	72.52	71.95	0.79
460	22	60	2	99.38	99.58	0.20	94.05	93.70	0.37
440	26	100	2	99.53	99.56	0.03	97.01	97.16	0.15
420	24	60	3	98.48	98.50	0.02	93.97	95.17	1.28

3 结论

采用超临界水催化氧化焦化废水,考察了温度、压力、时间、过氧比以及有无催化剂对于焦化废水中COD、 NH_3-N 去除率的影响。得出存在Ir-Ta/Ti催化剂时,温度、压力、时间、过氧比对COD、 NH_3-N 去除率都有较大的影响,且去除率较高;而无催化剂条件下,压力与时间对于 NH_3-N 去除率影响不显著,且去除率较低。

通过对实验结果进行响应面分析优化,考察了四个因素交互作用对COD去除率以及 NH_3-N 去除率的影响。通过方差分析,2个模型都具有较好的回归率,且2个模型的失拟项都大于0.05,说明模型精确,接近真实的曲面。在所选取的各因素范围内,对COD去除率影响程度的大小排序为:温度>反应时间>过氧比>压力,对 NH_3-N 去除率影响程度的大小排序为:温度>过氧比>反应时间>压力。

在去除率最大、温度最低的条件下对工艺条件进行优化,通过模拟得到的最佳反应条件为:温度为451.45℃、压力为26 MPa、反应时间为81.63 s、过氧比为2.42,在此条件下,COD去除率可达到99.72%, NH_3-N 去除率可达到99.12%。

参考文献

- [1] 何灿,陈卓苗,李懿南,等.不同高级氧化工艺处理焦化废水二级生化工艺出水研究[J/OL]. 洁净煤技术, [2019-06-03] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20190531.1644.004.html>.
- [2] Yang W, Wang J, Hua M, et al. Characterization of effluent organic matter from different coking wastewater treatment plants[J]. Chemosphere, 2018, 203: 68-75.
- [3] Ren M, Wang S, Yang C, et al. Supercritical water oxidation of quinoline with moderate preheat temperature and initial concentration [J]. Fuel, 2019, 236: 1408-1414.
- [4] Wang Y, Zhu Y, Liu Z, et al. Catalytic performances of Ni-based catalysts on supercritical water gasification of phenol solution and coal-gasification wastewater [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(7): 3470-80.
- [5] Du X, Zhang R, Gan Z, et al. Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation [J]. Fuel, 2013, 104: 77-82.
- [6] 王永菲,王成国.响应面法的理论与应用[J]. 中央民族大学学报(自然科学版), 2005, 14(3): 236-240.
- [7] Wang T, Zhou Y, Cao S, et al. Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 172: 334-340.
- [8] 周鑫,孙海龙,张泽乾.响应面法在污水处理工艺优化中的应用 [J]. 化学研究与应用, 2017, 29(6): 753-760.

(下转第175页)

的 CdS/SiO₂ 复合粒子疏水性无变化。SEM 分析结果表明, CdS/SiO₂ 复合粒子随着复合次数的增加, 其表面粗糙程度越大, SiO₂ 表面凸起部分的尺寸逐渐增大。用 CdS/SiO₂ 复合粒子制备的 Pickering 乳液均为 O/W 型, 乳液液滴随着复合粒子疏水性的增强而增多, 平均半径增大。

参考文献

- [1] Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). preliminary account [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1903, 72 (4) : 156-164.
- [2] Pickering S U. Pickering: Emulsions [J]. Chem Soc Trans, 1907, (91) : 2001-2021.
- [3] 杨飞, 王君, 蓝强, 等. Pickering 乳状液的研究进展 [J]. 化学进展, 2009, 21 (708) : 1418-1426.
- [4] He Y Q, Wu F, Sun X Y, et al. Factors that affect pickering emulsions stabilized by graphene oxide [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (11) : 4843-4855.
- [5] Van Wijk J, Van Deventer N, Harmzen E, et al. Formation of hybrid poly (styrene-co-maleic anhydride)-silica microcapsules [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2 (30) : 4826-4835.
- [6] Crossley S, Faria J, Shen M, et al. Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface [J]. Science, 2010, 327 (5961) : 68-72.
- [7] Zhu Y F, Wang W B, Zhang H F, et al. Fast and high-capacity adsorption of Rb⁺, and Cs⁺, onto recyclable magnetic porous spheres [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327 : 982-991.
- [8] Wang Z H, Qiu T, Guo L H, et al. Polymerization induced shaping of pickering emulsion droplets: From simple hollow microspheres to molecularly imprinted multicore microrattles [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332 : 409-418.
- [9] Yang H Q, Fu L M, Wei L J, et al. Compartmentalization of incompatible reagents within pickering emulsion droplets for one-pot cascade reactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 (3) : 1362-1371.
- [10] Midmore B R. Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized W/O emulsion [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1999, 213 (2) : 352-359.
- [11] Yan H, Zhao B, Long Y, et al. New pickering emulsions stabilized by silica nanowires [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 482 : 639-646.
- [12] Lin Z Y, Zhang Z, Li Y M, et al. Magnetic nano-Fe₃O₄ stabilized Pickering emulsion liquid membrane for selective extraction and separation [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 288 : 305-311.
- [13] Low L E, Tey B T, Ong B H, et al. Palm olein-in-water pickering emulsion stabilized by Fe₃O₄-cellulose nanocrystal nanocomposites and their responses to pH [J]. Carbohydrate polymers, 2017, 155 : 391-399.
- [14] Low L E, Tey B T, Ong B H, et al. Unravelling pH-responsive behaviour of Fe₃O₄@ CNCs-stabilized pickering emulsions under the influence of magnetic field [J]. Polymer, 2018, 141 : 93-101.
- [15] Wang S, He Y, Zou Y. Study of pickering emulsions stabilized by mixed particles of silica and calcite [J]. Particuology, 2010, 8 (4) : 390-393.
- [16] Zhu Y, Lu L H, Gao J, et al. Effect of trace impurities in triglyceride oils on phase inversion of pickering emulsions stabilized by CaCO₃ nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 417 : 126-132.
- [17] Chen T, Colver P J, Bon S A F. Organic-inorganic hybrid hollow spheres prepared from TiO₂-stabilized pickering emulsion polymerization [J]. Advanced Materials, 2007, 19 (17) : 2286-2289.
- [18] Bai R X, Xue L H, Dou R K, et al. Light-triggered release from pickering emulsions stabilized by TiO₂ nanoparticles with tailored wettability [J]. Langmuir, 2016, 32 (36) : 9254-9264.
- [19] He Y J. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers [J]. Applied Surface Science, 2005, 249 (1) : 1-6.
- [20] Burdyny T, Riordon J, Dinh C T, et al. Self-assembled nanoparticle-stabilized photocatalytic reactors [J]. Nanoscale, 2016, 8 (4) : 2107-2115.
- [21] Kpogbemabou D, Lecomte-Nana G, Aimable A, et al. Oil-in-water pickering emulsions stabilized by phyllosilicates at high solid content [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 463 : 85-92.
- [22] 贺拥军, 齐随涛, 赵世永. 纳米粒子稳定乳液及其在纳米结构合成中的应用 [J]. 化学进展, 2007, 19 (9) : 1443-1448.
- [23] 陈均志, 赵艳娜. 轻质碳酸钙的表面改性及其界面行为 [J]. 中国造纸, 2004, 23 (1) : 14-16.
- [24] 唐艳军, 李友明, 宋晶, 等. 纳米 CaCO₃ 的表面改性及在水中的分散性能 [J]. 中国造纸, 2006, 25 (10) : 11-14.
- [25] 任俊, 沈健, 卢寿慈. 颗粒分散科学与技术 [M]. 北京, 化学工业出版社, 2005 : 1-355.
- [26] Binks B P, Rodrigues J A. Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil [J]. Langmuir, 2003, 19 (12) : 4905-4912. ■
- [9] Dong X, Gan Z, Lu X, et al. Study on catalytic and non-catalytic supercritical water oxidation of p-nitrophenol wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277 : 30-39.
- [10] Gorodetskii V V, Neburchilov V A. Tantalum oxide effect on the surface structure and morphology of the IrO₂ and IrO₂+RuO₂+TiO₂ coatings and on the corrosion and electrochemical properties of anodes prepared from these [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2007, 43 (2) : 223-228.
- [11] Chung W, Chun S, Kim S S, et al. Photocatalytic removal of tetracycline using TiO₂/Ge composite optimized by response surface methodology (RSM) [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 36 : 320-325.
- [12] Arslan-Alaton I, Tureli G, Olmez-Hanci T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 202 (2-3) : 142-153.
- [13] 田鹏飞, 盛依依, 孙杨, 等. Cu/Al₂O₃ 催化剂用于 H₂O₂ 分解生成羟基自由基的效率 [J]. 化工学报, 2018, 69 (11) : 4713-4721. ■

(上接第 169 页)