

耐盐菌与臭氧催化氧化组合处理长链二元酸工艺废水的研究

马和旭*,程梦婷,王鹏翔,赵越,王鹏

(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:为处理长链二元酸生物发酵工艺产生的高硫酸盐有机废水,筛选分离出一株具有优异耐盐性能的菌株GXNYJ-12,其可有效处理COD质量浓度为6 512 mg/L、硫酸盐质量浓度为20 200 mg/L、全盐量质量浓度为31 100 mg/L的长链二元酸工艺废水,经120 h好氧生化,COD去除率高达95%。其生化出水经臭氧催化氧化进一步处理,在采用自研活性炭复合材料负载催化剂($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$)、液体空速为 0.5 h^{-1} 、臭氧相对投加量为 $2.3 \text{ g}(\text{O}_3)/\text{g}(\text{COD})$ 条件下,出水COD降至58.7 mg/L,TOC降至20.1 mg/L。GC-MS定性分析结果表明,长链二元酸工艺废水有机组分多为稳定的五元环、六元环结构,仅生化处理很难实现COD达标排放。

关键词:高硫酸盐;有机废水;耐盐菌;臭氧催化氧化;长链二元酸

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0186-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.06.038

Treatment of long-chain dibasic acids process wastewater by combination of salt-tolerant bacteria and ozone catalytic oxidation

MA He-xu*, CHENG Meng-ting, WANG Peng-xiang, ZHAO Yue, WANG Peng

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

Abstract: GXNYJ-12, a strain which has excellent salt tolerance, is screened out and isolated to treat with high sulfates-containing organic wastewater generated from the long chain dibasic acid biological fermentation process. It can effectively treat with the long chain dibasic acid process wastewater with $6\,512 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of COD, $20\,200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of sulfate, and $31\,100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of total salt. After aerobic biochemical treatment by this strain for 120 h, COD removal rate can reach 95%. The biochemical effluent needs to be further treated by ozone catalytic oxidation. COD and TOC in final effluent decrease to $58.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $20.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively when a self-made activated carbon composite supported catalyst ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$) is employed, liquid space velocity is 0.5 h^{-1} , and relative ozone dosage is 2.3 g per gram of COD. GC-MS qualitative analysis results show that most of organic components in long-chain diacid process wastewater contain stable five-membered ring and six-membered ring structure, which is difficult to achieve COD emission standard only by biochemical treatment.

Key words: persulfates; organic wastewater; salt-tolerant bacteria; ozone catalytic oxidation; long chain dibasic acid

生物发酵法生产长链二元酸具有工艺条件温和、环境友好、经济高效等特点,在制备难易程度和经济性方面优于传统化学合成法^[1-2]。然而利用生物发酵法生产长链二元酸的一大难题就是工艺废水难处理,其COD质量浓度超过6 000 mg/L,硫酸盐质量浓度高达8 000~30 000 mg/L。

处理高浓度有机废水的传统方法为厌氧法,但该废水中含有大量硫酸根离子,若采用单相厌氧处理,有机物被分解成甲烷的同时硫酸盐还会在硫酸盐还原菌(SRB菌)作用下还原成具有生物毒性的 S^{2-} 离子,而且该发酵废水 $\text{SO}_4^{2-}/\text{COD}$ 质量浓度比及盐度均高于文献[3-4]中的讨论值,因此单相厌氧

不可取。两相厌氧工艺可有效兼顾高硫酸盐有机废水中的相分离和硫化物去除,如Reis等^[5]和Mizuno等^[6]证明了有机物酸化菌和SRB菌可高效共生,从而实现产酸-硫酸盐还原相和产甲烷相的分离;Wei等^[7]以射流循环厌氧流化床反应器(JLAFB)为硫酸盐还原相,厌氧流化床反应器作为产甲烷相,可有效避免硫化物和游离 H_2S 的积累及对微生物的抑制。但两相厌氧工艺对工艺的pH、温度、吹脱气、碳硫比等条件要求较苛刻,其操作难度高、抗冲击能力差。

好氧工艺是最常规的污水处理工艺,具有适用范围广、操作简便、恶臭产生少的特点,尤其是近年来越来越多的耐盐菌株被国内外学者发现并利

收稿日期:2021-02-08;修回日期:2021-04-10

基金项目:中国石化集团公司资助项目(419028)

作者简介:马和旭(1988-),男,硕士,工程师,研究方向为废水处理技术的研发,通讯联系人,mahexu.fshy@sinopec.com。

用^[8-9],使高硫酸盐有机废水直接好氧处理成为可能。同时,臭氧催化氧化技术近几年发展迅速,随着工程投资和运行成本的逐渐降低,该技术逐渐从实验室转入工业应用领域^[10-11]。

笔者以长链二元酸工艺中高硫酸盐有机废水为研究对象,利用筛选、分离出的耐盐菌 GXNYJ-12 及自制的活性炭复合材料负载催化剂,在不限盐的条件下可实现废水 COD 达标排放,并利用 GC-MS 技术定性分析了该废水溶解性有机物的组成,以期为该类废水的处理提供参考。

1 实验部分

1.1 原水水质

长链二元酸工艺废水由酸化废水、精制工序洗涤水、发酵工序冲洗废水等多股废水混合而成。该污水水质指标(某一批次)如表1所示。

表1 长链二元酸工艺废水水质

参数	COD	硫酸盐	氨氮	硝酸盐氮	总氮	pH
数值	6512	20200	4.5	1.67	136	3.05
参数	全盐量	电导率	氯离子	亚硝酸盐氮	凯氏氮	有机氮
数值	31100	28400	620	0.05	125	120.5

注:电导率单位为 $\mu\text{s}/\text{cm}$,其他单位都为 mg/L 。

1.2 主要仪器设备

天津欧诺 HNY-100D 台式恒温摇床;上海光谱 754PC 型紫外-可见分光光度计;日立 CR21N 高速冷冻离心机;英国奥宗尼亚 Triogen 臭氧发生器;美国 2B Model 106H 臭氧分析仪;岛津 TOC-L 型总有机碳分析仪;赛默飞世尔 Trace 1310-ISQ7000 气相色谱-质谱联用仪。

1.3 菌株筛选及鉴定

菌液取自某企业污水处理场活性污泥,采用肉汤蛋白胨液体培养基于恒温摇床培养,通过添加 Na_2SO_4 逐渐调节盐浓度进行菌株筛选,并多次采用平板划线的方法进行菌株分离、纯化及菌落形态观察,最终在 5% 盐浓度得到可以长期生存的耐盐菌种。菌株的 16S rDNA 序列分析由中国工业微生物菌种保藏管理中心(CICC)完成。

1.4 催化剂的制备

采用常规饱和浸渍法制备柱状活性炭复合材料负载催化剂($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$)^[12]:将 40% 活性炭粉末、40% 黏土、20% 硅溶胶混合挤条成型,110℃ 烘干后于 700℃ 氮气保护下焙烧制得活性炭复合材料(ACNT),采用饱和浸渍法制备 ACNT 负载催化剂($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACNT}$),该催化剂为直径 2.0 mm 的圆柱

形, Fe_2O_3 负载量为 10%。

1.5 实验方法

(1)菌株耐盐性能测定。以 Na_2SO_4 为主体配置不同盐浓度下的苯酚废水,补充适量氮源、磷源,然后将菌液按照 1:100 的体积比接入废水中,于 30℃、150 r/min 恒温摇床培养 72 h,每隔一段时间测其生物量,并测定反应前后 COD 数值。

(2)氮源对菌株处理二元酸工艺废水的影响。取二元酸工艺废水各 200 mL,加入适量 NaOH 调节 pH 至 6.5,加入不同氮源(2 g/L NH_4Cl 、1 g/L 尿素、1 g/L 胰蛋白胨、1 g/L 酵母浸粉),另设空白样不加氮源,菌液与反应液投加体积比为 1:40,30℃、150 r/min 恒温摇床培养 48 h,测取各个时间段的生物量及反应前后 COD、TOC 数值。

(3)耐盐菌好氧生化试验。采用自制有机玻璃反应器,沉底曝气,反应为间歇式,放置在 30℃ 恒温水浴槽中,投加菌液,污泥初始质量浓度为 5 g/L,控制溶解氧质量浓度在 2 mg/L 以上。

(4)生化出水臭氧催化氧化试验。自制内径 35 mm、高度 800 mm 的有机玻璃反应器,催化剂装填高度为 550 mm,臭氧自反应器底部由钛曝气头通入,废水经蠕动泵控制流量进入到反应器,反应为连续式,臭氧投加量为 100 mg/L。

1.6 GC-MS 定性分析

样品前处理方法:取适量水样,10 000 r/min 下离心 5 min,然后在 0.45 μm 滤纸上真空抽滤,收集滤液;用二氯甲烷在酸性和碱性条件下分别萃取 3 次,收集有机相并合并,经无水硫酸钠脱水和高纯氮气吹扫浓缩至 1 mL 后进行 GC-MS 分析。

采用赛默飞气相色谱-质谱联用仪进行 GC-MS 分析。气相色谱条件:TraceGOLD TG-5ms 毛细管色谱柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm ;柱温箱起始温度为 40℃,保持 2 min,以 5℃/min 升至 150℃,保持 5 min,再以 10℃/min 升至 270℃,保持 19 min;离子传输线温度 270℃;载气为高纯氦气,恒流 1 mL/min;进样量为 1 μL 。质谱条件:电子轰击源(EI),离子源温度为 280℃,全扫描,扫描范围 35~400 amu。通过目标组分的质谱图和保留时间与计算机谱库作对照进行定性分析。

1.7 其他分析方法

(1)生物量测定采用紫外分光光度法,由菌液在波长 600 nm 处的吸光度值表示,记做 OD_{600} 值。生物增加量= $[(OD_{600\text{反应后}} - OD_{600\text{反应初始}})/OD_{600\text{反应初始}}] \times 100\%$ 。

(2)COD 浓度由重铬酸盐法测定;TOC 由岛津 TOC-L 型总有机碳分析仪测定;氨氮、硫酸盐、硝酸盐等都采用国标法测得。

2 结果与分析

2.1 菌株筛选与鉴定

经过多次筛选、分离、纯化,最终得到 1 株耐盐菌株,该菌株在 5% 盐浓度下长期存活,命名为 GXNYJ-12。通过 CICC 鉴定分析(鉴定报告编号为 19-368-1424-1636),菌株 GXNYJ-12 在 TSA 培养基上的菌落呈浅黄色、圆形、表面湿润、不透明、边缘整齐。经 16S rDNA 测序分析和 BLAST 比对,菌株 GXNYJ-12 与 *Halomonas nigrificans* (黑耐盐单胞菌) 相似度达 99.93%,其系统进化树如图 1 所示。该菌株已经被 CGMCC 保藏,保藏编号为 CGMCC No. 20350。

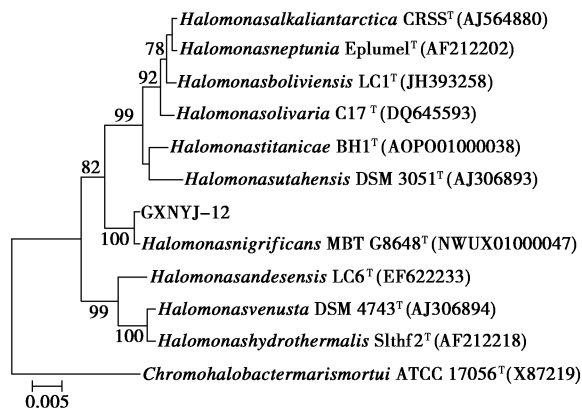
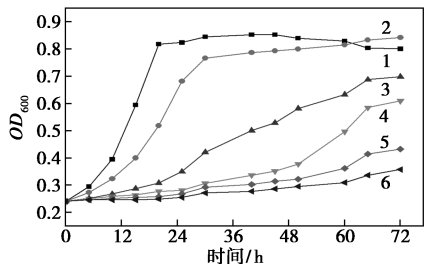


图 1 菌株 GXNYJ-12 系统发育树

2.2 菌株的耐盐特性

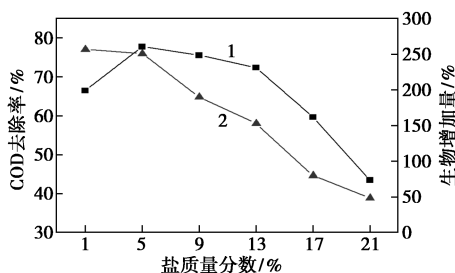
菌株 GXNYJ-12 在不同盐质量分数下生长特性如图 2 所示,生物增加量及苯酚溶液的 COD 去除率如图 3 所示。



1—1%;2—5%;3—9%;4—13%;5—17%;6—21%

图 2 盐质量分数对菌株生长的影响

由图 2、图 3 可知,在 1%~5% 盐质量分数下,菌株 5 h 后已基本进入对数生长期,生长迅速,25 h 已进入稳定生长期,生物量基本达到饱和状态,生物增加量最大值均超过 250%;在 9%~13% 盐质量分数



1—COD 去除率;2—除生物增加量

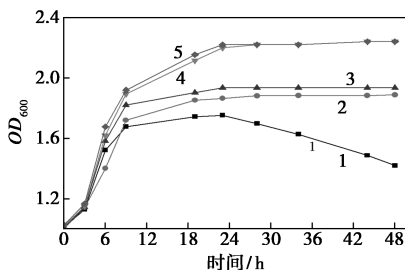
图 3 盐质量分数对 COD 去除率及生物增加量的影响

下,菌株的适应期相对较长,20 h 后才进入对数生长期,在经过较长适应期后,菌株都呈现爆发式生长,显示出很强的耐盐特性及适应能力。相对比,17%、21% 盐质量分数下菌株的适应期相对更长,但整体生物量仍呈缓慢增长趋势。

由图 3 可知,该菌株降解苯酚效率最高的盐质量分数区间是 5%~13%,而非 1%,而 1% 盐质量分数下其生物量最大则是该普通盐溶液混入了大气中常规微生物。17%~25% 盐质量分数下虽然菌株生长较慢,但其仍保持良好的生物活性,对苯酚仍有去除效果。

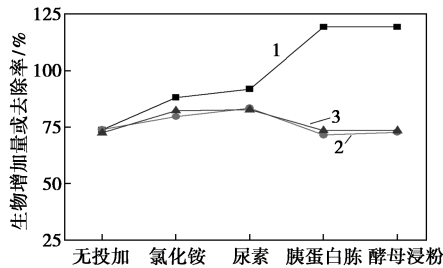
2.3 氮源对菌株降解二元酸废水的影响

从表 1 可知,长链二元酸发酵废水的氨氮很低,为 4.5 mg/L,而 COD 高达 6 512 mg/L。考虑到氮源对微生物生长的重要性,考察了不同氮源对菌株降解二元酸废水的影响,具体如图 4、图 5 所示。



1—无投加;2—投氯化铵;3—化尿素;4—素胰蛋白胨;5—蛋酵母浸粉

图 4 氮源对菌株生长的影响



1—生物增加量;2—COD 去除率;3—TOC 去除率

图 5 不同氮源下 COD、TOC 去除率及生物增加量

由图4可知,与氯化铵相比,有机氮源(尿素、胰蛋白胨、酵母浸粉)更加有利于菌株的生长,而反应初始空白样的菌株生长也较快,这是因为二元酸工艺废水虽然没有氨氮,但还有约120 mg/L的有机氮。随着反应的进行,空白样的有机氮逐渐被消耗掉,其菌株生物量率先达到峰值并很快进入衰亡期,30 h后菌株开始大幅度减少,与之对比的是投加氮源的溶液还处在平稳生长期。

由图5可知,从生物增加量来看,胰蛋白胨、酵母浸粉作为氮源更加有利于菌株的生长,这也与赵娜娜等^[13]的研究结果基本一致;从COD去除率来看,投加尿素更加有利于COD去除,投加胰蛋白胨和酵母浸粉的COD去除率相对偏低,这是因为尿素是氮含量最高的有机物,而胰蛋白胨和酵母浸粉的氮质量分数仅15%左右,其作为氮源还会增加更多COD;从TOC去除率来看,氯化铵与尿素相差不大,这是因为重铬酸钾法测COD时氯化铵中氯离子会带来一定的干扰^[14],使COD偏高。综合有机物的去除效果、菌株生长状况及各氮源的运行成本,后续好氧生化单元投加氯化铵作为补充氮源。

2.4 好氧生化试验

采用高效耐盐菌GXNYJ-12处理长链二元酸工艺废水,投加氯化铵(1 g/L)作为氮源,好氧生化试验结果如图6、图7所示。

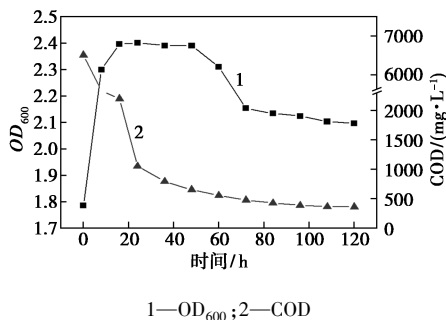


图6 好氧生化中生物量及COD变化趋势

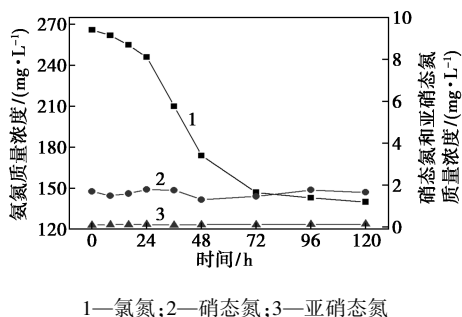


图7 好氧生化中氮源的利用及转化

由图6可知,反应初期生物量增加迅速,20 h后进入稳定生长期,伴随生物量的快速增加其COD也得到明显去除,24 h后COD接近1 000 mg/L,48 h后COD接近600 mg/L,随后生物量明显减少,COD去除变得缓慢。由图7可知,反应初期氨氮利用率相对较低,稳定生长期氨氮利用率相对较高,结合图4可以推断反应初期该溶液含有的有机氮比氨氮更容易被微生物吸收利用。除此之外,整个反应过程中硝态氮和亚硝态氮都没有明显变化,说明整个生化过程没有硝化作用产生,该菌株对氨氮的转化方式主要为同化作用^[15]。采用耐盐菌GXNYJ-12,经过120 h间歇反应,该二元酸废水COD由最初的6 512 mg/L降至328 mg/L,COD去除率高达95%,消耗外加氮源125 mg/L(以氨氮计)。

2.5 臭氧催化氧化

以好氧生化出水为研究对象,开展臭氧催化氧化试验,同时以等体积的惰性瓷环填料代替催化剂进行单独臭氧对比试验,在进水COD质量浓度为328 mg/L、液体空速为0.5 h⁻¹的条件下长时间连续反应,结果如图8所示。

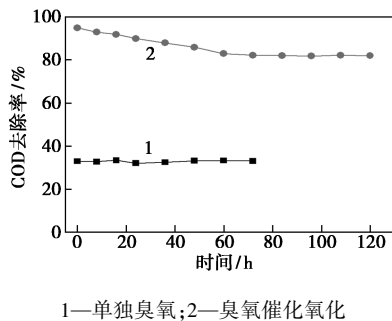
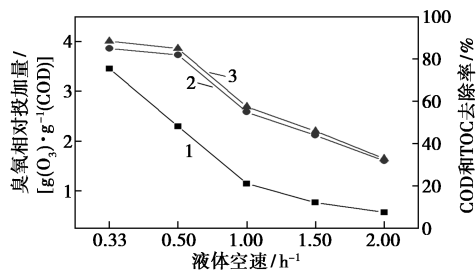


图8 臭氧催化氧化与单独臭氧处理效果对比

由图8可以看出,单独臭氧氧化时,污水的COD去除率在33.1%上下,而加入催化剂后COD去除效果得到大幅度提升,最终稳定在82.3%,对应COD值为58.1 mg/L。其反应初始阶段COD去除率一度超过90%,这是活性炭吸附和臭氧催化氧化作用叠加所致,60 h后活性炭吸附、脱附逐渐达到平稳。

臭氧催化氧化中液体空速对反应前后COD去除率影响如图9所示。

5组平行试验中,臭氧出反应器的质量浓度都低于2 mg/L,近似认为臭氧利用率都为100%,在此基础上定义臭氧相对投加量 $N_w = (m_{O_3} \times u_{O_3}) \div (m_{COD} \times u_{COD})$,即每单位COD投加的单位臭氧量,其中, m_{O_3} 为所进 O_3 的质量浓度; u_{O_3} 为 O_3 的体积流量;



1—臭氧投加量;2—COD 去除率;3—TOC 去除率

图 9 催化氧化中液体空速对 COD 及 TOC 去除率的影响

m_{COD} 为进水 COD 质量浓度; u_{COD} 为进水 COD 的体积流量。由图 9 中可知,液体空速大于 1 h^{-1} 时,COD 和 TOC 去除率明显下降,此时臭氧相对投加量小于 1,说明过低的臭氧投加严重影响反应效率。综合考虑,建议液体空速为 0.5 h^{-1} ,此时臭氧相对投加量为 2.3,COD 去除率为 82.1%,TOC 去除率为 85.2%,出水 COD 为 58.7 mg/L,出水 TOC 为 20.1 mg/L。

2.6 GC-MS 定性分析

二氯甲烷可萃取有机物的色谱分析结果如图 10、图 11 所示。通过 GC-MS 联机自动检索功能对色谱图中的出峰物质进行定性分析,长链二元酸工艺废水共检测到可萃取有机物 41 种,臭氧催化氧化出水共检测到可萃取有机物 16 种,出水有机物种类大幅度减少。废水中含量较高的有机物如表 2、表 3 所示。从表 2 可知,原水中含量较高的有机物主要分为内酯类、呋喃酮类和苯类,多为五元环、六元环、苯环等分子结构稳定的化合物,其中许多化合物都是羧酸分子中的羟基(—OH)和羧基(—COOH)脱水缩合而成。

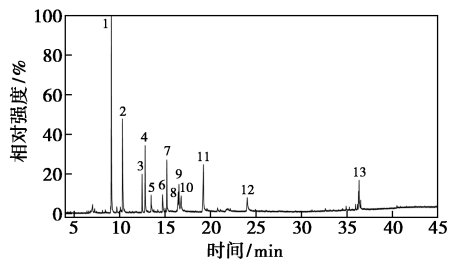


图 10 二元酸原水色谱图

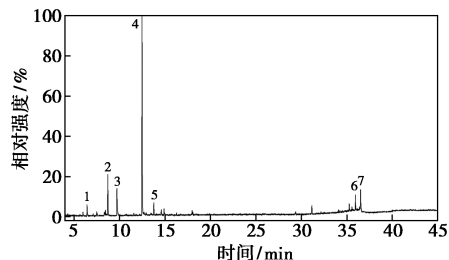


图 11 臭氧催化出水色谱图

表 2 原水主要有机组分

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式
1	9.09	丁内酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$
2	10.31	(R)-二氢-5-甲基-2(3H)-呋喃酮	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
3	12.47	2-氯环己醇	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$
4	12.81	二氢-3-羧基-4,4-二甲基-2(3H)呋喃酮	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$
5	13.46	gamma-己内酯	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$
6	14.72	丁位己内酯	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$
7	15.19	苯乙醇	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$
8	16.45	四氢呋喃-2-乙酸	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$
9	16.53	己酰-L-高丝氨酸内酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3$
10	16.77	苯甲酸	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$
11	19.22	苯乙酸	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$
12	24.04	戊酸庚酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$
13	36.33	环(脯氨酸-亮氨酸)二肽	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$

表 3 臭氧催化出水主要有机组分

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式
1	6.43	1,4-环氧环己烷	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$
2	8.72	庚醛	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$
3	9.72	2-甲氧基-4,6-双(乙氨基)均三嗪	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$
4	12.48	2-氯环己醇	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$
5	13.78	1,2-二氯环己烷	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$
6	35.95	棕榈酸甲酯	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$
7	36.52	邻苯二甲酸单丁酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$

从表 3 可知,含量最多的有机化合物为 2-氯环己醇,从结构上看其属于稳定六元环结构,其在原水中也存在(见表 2);另含有 2-甲氧基-4,6-双(乙氨基)均三嗪,该物质分子结构中含有 C、N 组成的六元环,分子结构稳定。综合分析可知长链二元酸工艺废水原水有机组分较复杂,水中多为稳定的五元环、六元环化合物,仅采用好氧生化很难使 COD 处理至达标,而臭氧催化氧化则是行之有效的补充手段。

3 结论

(1)筛选分离出的高效耐盐菌株 GXNYJ-12 的耐盐性能优异,可有效降解 COD 质量浓度为 6 512 mg/L、硫酸盐质量浓度为 20 200 mg/L、总含盐质量

浓度为 31 100 mg/L 的长链二元酸工艺废水,投加氮源有助于降解,经 120 h 好氧反应,COD 去除率高达 95%,消耗外加氮源 125 mg/L。

(2)生化出水经臭氧催化氧化进一步处理,在液体空速为 0.5 h^{-1} 、臭氧相对投加量 2.3 条件下,出水 COD 为 58.7 mg/L,TOC 为 20.1 mg/L。

(3)GC-MS 定性分析结果表明,长链二元酸工艺废水有机组分多为稳定的五元环、六元环结构,废水较难处理,而高效耐盐菌与臭氧催化氧化的工艺组合是一种行之有效的处理路线。

参考文献

- [1] Lin R S, Cao Z, Zhu T, *et al.* Secriton in long-chain dicarboxylic acid fermentation[J]. *Bioprocess Eng*, 2000, 22(5): 391-396.
- [2] 李晓姝, 高大成, 乔凯, 等. 发酵法长链二元酸分离提取研究进展[J]. *石油化工*, 2017, 46(9): 1214-1218.
- [3] Jeong T Y, Cha G C, Seo Y C, *et al.* Effect of COD/sulfate ratios on batch anaerobic digestion using wasteactivated sludge[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(5): 693-697.
- [4] Tuba Y, Dilek E, Ali B. Effect of COD/SO₄²⁻ ratio on anaerobic treatment of landfill leachate during the start-up period[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(1-3): 313-320.
- [5] Reis M A M, Gonçalves L M D, Carrondo M J T. Sulfate reduction in acidogenic phase anaerobic digestion [J]. *Water Science and Technology*, 1988, 20(11-12): 345-351.
- [6] Mizuno O, Li Y Y, Noike T. The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 1998, 32(5): 1626-1634.
- [7] Wei C H, Wang W X, Deng Z Y, *et al.* Characteristics of high-sulfate wastewater treatment by two-phase anaerobic digestion process with Jet-loop anaerobic fluidized bed[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(3): 264-270.
- [8] Jiang Y, Shang Y, Yang K, *et al.* Phenol degradation by halophilic fungal isolate JS4 and evaluation of its tolerance of heavy metals [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(4): 1883-1890.
- [9] 王丽娟, 钱子雯, 等. 一株耐盐菌的分离及其降解特性[J]. *化工进展*, 2017, 36(3): 1047-1051.
- [10] 白小霞, 杨庆, 丁昀, 等. 催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(1): 263-268.
- [11] 龚小芝, 邱小云, 赵辉, 等. 缺氧-好氧-催化臭氧氧化工艺处理石化厂含盐废水[J]. *化工环保*, 2015, 35(3): 284-287.
- [12] 赵越, 蒋广安, 马传军, 等. 臭氧催化氧化法处理苯酚甲醛模拟废水的研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 120-125.
- [13] 赵娜娜, 许继飞, 宋晓雪, 等. 嗜盐高效降酚菌株 *Halomonas sp.* H17 的筛选及降解苯酚特性[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(2): 318-324.
- [14] 刘娟, 吴浩宇. 高氯废水 COD 测定方法的探究[J]. *工业水处理*, 2011, 31(4): 66-69.
- [15] Sun Y L, Feng L, Li A, *et al.* Ammonium assimilation: An important accessory during aerobic denitrification of *Pseudomonas stutzeri* T13 [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 234: 264-272. ■
- [16] uv-curable hyperbranched urethane acrylate [J]. *Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing*, 2008, 47(3): 237-241.
- [17] Stropp J P, Wolff U, Kernaghan S, *et al.* UV curing systems for automotive refinish applications [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55(2): 201-205.
- [18] Kwak S Y, Ahn D U, Choi J, *et al.* Amelioration of mechanical brittleness in hyperbranched polymer. I. Macroscopic evaluation by dynamic viscoelastic relaxation [J]. *Polymer*, 2004, 45(20): 6889-6896.
- [19] 张林雅, 矫庆泽, 赵芸, 等. 紫外光固化超支化聚酯的合成及性能[J]. *化学学报*, 2011, 69(17): 2031-2038.
- [20] 徐朝华, 陈婵, 孙宁, 等. 双键可控紫外光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯的制备与表征[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(6): 1224-1228.
- [21] Frechet J M, Henmi M, Gitsov I, *et al.* Self-condensing vinyl polymerization: An approach to dendritic materials [J]. *Science*, 1995, 269(5227): 1080-1083.
- [22] Keimpe J, Leo G J, Kenk J W, *et al.* Development of waterborne UV curable clear coat for car refinishes [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 61(2-4): 110-118.
- [23] 马金, 丁响亮, 刘棋, 等. 超支化聚氨酯的制备及其在紫外光固化卷材涂料中的应用[J]. *涂料技术与文摘*, 2017, 38(10): 31-35. ■

(上接第 185 页)

- [1] 钱婷, 谢晖, 黄莉, 等. 超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成及其固化膜性能[J]. *热固性树脂*, 2012, 27(5): 31-35.
- [2] Güler B, Önen H A, Karasanoğlu M, *et al.* Preparation and characterization of chalcone functional urethane acrylates for coating applications [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 109: 152-159.
- [3] 林金娜, 曾幸荣, 侯有军. 可 UV 固化的超支化聚酯改性聚氨酯丙烯酸酯的合成[J]. *聚氨酯工业*, 2009, 24(6): 34-37.
- [4] 肖文清, 涂伟萍. 光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成及其固化膜性能[J]. *高校化学工程学报*, 2009, 23(2): 240-245.
- [5] Wang D L, Zhao T Y, Zhu X Y, *et al.* Bioapplications of hyperbranched polymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(12): 4023-4071.
- [6] Zheng Y C, Li S P, Weng Z L, *et al.* Hyperbranched polymers: Advances from synthesis to applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(12): 4091-4130.
- [7] Segawa Y, Higashihara T, Ueda M. Synthesis of hyperbranched polymers with controlled structure [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(6): 1746-1759.
- [8] Huang Y, Wang D L, Zhu X Y, *et al.* Synthesis and therapeutic applications of biocompatible or biodegradable hyperbranched polymers [J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(15): 2794-2812.
- [9] Lin J N, Zeng X R, Hou Y J, *et al.* Synthesis and characterization of