

微波诱导 SiC 改性 Co-Ce/Al₂O₃ 催化剂 催化氧化甲苯性能的研究

李潇祎, 刘 芬, 何 忠, 汪 远, 胡将军*

(武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要:采用共沉淀法制备 SiC 改性 5% Co-2.5% Ce/Al₂O₃ 催化剂,研究了不同 SiC 负载量改性催化剂的吸波升温性能和催化氧化甲苯性能。结果表明,随着 SiC 负载量的增加,催化剂吸波升温性能逐渐增强。SiC 最佳负载量为 5% 时,催化剂催化氧化甲苯性能最佳,催化剂具有较大的比表面积和适宜的微孔结构。甲苯催化氧化活性评价结果表明,5% Co-2.5% Ce/5% SiC-Al₂O₃ 催化剂对不同甲苯浓度具有较强适应性,对中高浓度的甲苯降解效果显著。空速低于 15 000 h⁻¹ 时催化剂能发挥高效催化作用,微波功率在 120~385 W 有利于甲苯的催化氧化。

关键词:微波诱导; SiC 改性催化剂; 催化氧化; 甲苯

中图分类号: X701

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0116-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.024

Catalytic performance of microwave induced SiC modified Co-Ce/Al₂O₃ catalyst for oxidation of toluene

LI Xiao-yi, LIU Fen, HE Zhong, WANG Yuan, HU Jiang-jun*

(School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: SiC modified 5% Co-2.5% Ce/Al₂O₃ catalyst is prepared via co-precipitation method, and the performances of the catalyst with different SiC loading amount in microwave-absorbing temperature-rising and catalytic oxidation of toluene are studied. The results show that with higher SiC loading amount, the catalyst has a higher wave-absorbing temperature-rising performance. The catalyst with 5% of SiC has a large specific surface area and suitable microporous structure, and presents the best performance in catalyzing oxidation of toluene. The evaluation results show that 5% Co-2.5% Ce/5% SiC-Al₂O₃ catalyst has a strong adaptability to different concentrations of toluene, and has a significant degradation effect on medium and low concentrations of toluene. The catalyst can play an efficient catalytic role when the air velocity is less than 15 000 h⁻¹. Microwave power at 120 W to 385 W is conducive to the catalytic oxidation of toluene.

Key words: microwave induction; SiC modified catalyst; catalytic oxidation; toluene

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 作为区域复合型污染重要前驱体之一引起了广泛关注^[1-2]。VOCs 具有较强的活性、毒性并伴有恶臭,可以致癌、破坏臭氧层。在氧化性较强的条件下与其他物质发生溶胶反应^[3-5],生成细颗粒物 PM 2.5^[6],同时 VOCs 影响人和动物的健康,引发心血管疾病或呼吸道疾病^[7-9]。因此 VOCs 降解是目前环境领域非常重要的工作。VOCs 治理方法有吸附法、冷凝法、催化燃烧法、光催化氧化、低温等离子体^[7-10]。VOCs 的催化氧化能够适应低浓度操作,降解完全且效率高^[11-12],因而应用广泛。

催化氧化技术的关键在于选择适合的催化剂,使 VOCs 气体在催化剂作用下以较低温度发生无焰

燃烧反应,最终被氧化分解^[12]。单一过渡金属氧化物含有多种氧化态金属离子和晶格缺陷,有利于 VOCs 的吸附与活化^[13]。其中 Co₃O₄ 对甲苯的催化性能高于同类其他金属氧化物^[14]。Co₃O₄/3DOM Al₂O₃ 在空速为 20 000 h⁻¹、160℃ 时甲苯去除率达到 90%^[15-16]。但 Co₃O₄ 起燃温度较高,需要改进以提高其活性^[17]。CeO₂ 具有良好的可还原性,表现出较强的储氧释氧能力^[18]。但基于 CeO₂ 热稳定性差、高温易烧结的缺点,CeO₂/Al₂O₃ 催化剂与其他催化剂相比虽然具有优良的低温活性,但完全催化氧化需要很高的温度^[19]。因此,如何提高钴钕催化剂催化氧化性能是目前所面临的问题。

收稿日期:2021-05-10;修回日期:2021-11-05

作者简介:李潇祎(1997-),女,硕士研究生,研究方向为大气污染控制工程,18768911395@163.com;胡将军(1963-),男,博士,教授,研究方向为大气污染控制工程,通讯联系人,jjhu1963@outlook.com。

微波加热是一种新型绿色加热方式,将微波加热引入到催化氧化技术是目前的研究热点,对于解决催化反应温度高、催化剂容易失活和烧结等问题非常有利。Tang 等^[20]通过微波协同催化氧化技术催化净化机动车尾气,研究发现微波加热可以降低催化剂的起燃温度,催化剂的低温活性也明显有所提高。Hu^[21]研究得出,经过吸波物质碳化硅的负载改性,复合金属氧化物催化剂和贵金属催化剂等都可以在微波场中表现出良好的吸波能力和低温催化性能。

因此,笔者提出碳化硅掺杂改性 5% Co-2.5% Ce/Al₂O₃ 催化剂协同微波降解甲苯,研究了 SiC 最佳负载量以及催化剂在不同工况条件下降解甲苯的性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

载体的制备:将 15 g 硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O]溶解于蒸馏水中,按照碳化硅(SiC)与氧化铝(Al₂O₃)的掺杂质量比称取一定质量的碳化硅并加入硝酸铝溶液中。经消解、干燥后于马弗炉中 550℃ 焙烧 1 h 得到 xSiC-Al₂O₃(x 分别为 0%、3%、5%、10%)复合载体。

催化剂的制备:分别将相应 Ce 质量分数(5%)、Co 质量分数(2.5%)以及 xSiC-Al₂O₃ 复合载体加入去离子水中充分溶解,加入适量 30% H₂O₂,调节 pH 至 9.5~10.5。经洗涤、烘干后于马弗炉中 500℃ 焙烧 4 h,即可制得 5% Co-2.5% Ce/xSiC-Al₂O₃ 催化剂(x 分别为 0%、3%、5%、10%)。

1.2 催化剂活性评价方法

活性测试前,将样品在 250℃、20 mL/min 的 O₂ 流中预处理 1 h。实验装置如图 1 所示,将含有甲苯的反应气体通过催化剂床层。空气流通过低温恒温槽中装有纯甲苯液体的鼓泡器产生含甲苯的模拟气

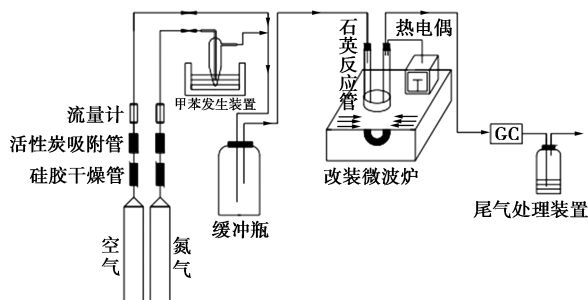


图 1 实验装置

体,经过微波辐照后,甲苯被石英反应管内催化剂氧化降解。GC 在线测定产物浓度。实验以 10 min 为频率采集反应器进、出口甲苯气体。甲苯转化率(η)计算式为:

$$\eta(\text{甲苯}) =$$

$$\{ [C(\text{甲苯})_{\text{in}} - C(\text{甲苯})_{\text{out}}] / C(\text{甲苯})_{\text{in}} \} \times 100\%$$

式中: $C(\text{甲苯})_{\text{in}}$ 为进口甲苯气体的质量浓度,mg/m³; $C(\text{甲苯})_{\text{out}}$ 为出口甲苯气体的质量浓度,mg/m³。

通过 T_{50} 和 T_{90} ^[22](甲苯转化效率分别为 50% 和 90% 时所对应催化剂反应温度)温度指标来判断催化剂活性。

2 结果与讨论

2.1 SiC 最佳负载量

2.1.1 SiC 改性催化剂吸波升温性能

共沉淀法制备的 5% Co-2.5% Ce/xSiC-Al₂O₃ 催化剂(x 分别为 0%、3%、5%、10%)吸波升温性能如图 2 所示。由图 2 中可以看出,5% Co-2.5% Ce/Al₂O₃ 催化剂在微波场中的升温速率很慢,反应 8 min 后温度仅达到 80℃。这是由于微波加热具有选择性,而 Al₂O₃ 为非吸波性物质。而在 5% Co-2.5% Ce/Al₂O₃ 催化剂中掺杂 3% SiC 时,在相同时间温度即可达到 325℃。这是因为 SiC 为吸波性物质,吸波性能优越,在微波场中升温迅速^[23-25]。10% SiC 掺杂的催化剂相同时间温度仅达到 420℃,而 5% SiC 掺杂的催化剂相同时间温度可升至 400℃。结果表明,SiC 掺杂改性可以明显提高催化剂的吸波升温性能,随着碳化硅质量分数的增加,催化剂的吸波性能增强。5% SiC 掺杂的催化剂可以在较短时间内升至较高温度。

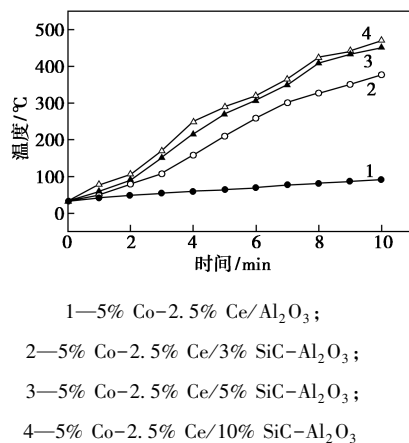
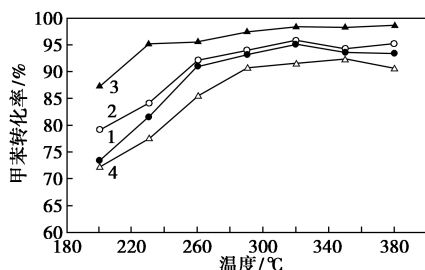


图 2 5% Co-2.5% Ce/xSiC-Al₂O₃ 催化剂吸波升温性能

2.1.2 SiC 改性催化剂的甲苯降解性能

5% Co-2.5% Ce/ x SiC- Al_2O_3 催化剂(x 分别为 0%、3%、5%、10%) 催化氧化甲苯性能(焙烧温度为 500℃) 如图 3 所示。



1—5% Co-2.5% Ce/ Al_2O_3 ;
2—5% Co-2.5% Ce/3% SiC- Al_2O_3 ;
3—5% Co-2.5% Ce/5% SiC- Al_2O_3 ;
4—5% Co-2.5% Ce/10% SiC- Al_2O_3

图 3 5% Co-2.5% Ce/ x SiC- Al_2O_3 催化剂催化氧化甲苯性能

由图 3 可知,5% Co-2.5% Ce/ Al_2O_3 催化剂 230℃ 下对甲苯的转化率为 82%,5% Co-2.5% Ce/3% SiC- Al_2O_3 催化剂对甲苯的转化率为 84%,而 5% Co-2.5% Ce/5% SiC- Al_2O_3 催化剂对甲苯转化率达到 95%,然而 5% Co-2.5% Ce/10% SiC- Al_2O_3 催化剂对甲苯转化率仅为 78%。温度越高,越有利于催化剂对甲苯的降解。经 5% SiC 掺杂改性的催化剂 380℃ 下对甲苯转化率高达 99%。结果表明,经过少量(x 分别为 3%、5%) SiC 掺杂改性后的催化剂对甲苯催化氧化效率明显提高,这是由于适量碳化硅有助于提高催化剂的吸波性,可迅速将热量传递给活性组分,从而加速活性组分对甲苯的氧化。SiC 掺杂质量分数为 10% 时,催化剂的活性显著下降,对甲苯降解率甚至低于未改性催化剂。这是由于过多的碳化硅会覆盖催化剂上吸附位点和活性位点,不利于甲苯催化氧化反应的进行。

2.1.3 SiC 改性催化剂比表面积分析

5% Co-2.5% Ce/ x SiC- Al_2O_3 催化剂($x = 0\%$, 3%, 5%, 10%) 比表面积、孔径及孔径测试结果如表 1 所示。由表 1 可知,5% Co-2.5% Ce/ Al_2O_3 催化剂具有较大的比表面积,微孔容积为 0.404 mL/g,平均孔直径为 6.87 nm。经过少量(x 分别为 3%、5%) SiC 掺杂改性后催化剂比表面积有小幅下降,而孔容依然维持在 0.4 cm^3/g 左右,孔径在 6.8 nm 左右。SiC 掺杂质量分数为 10% 时,催化剂比表面积、微孔容积以及孔径有较大幅度下降,比表面积仅

为 150.1 m^2/g ,不利于催化剂催化氧化反应。

表 1 催化剂比表面积与微孔结构

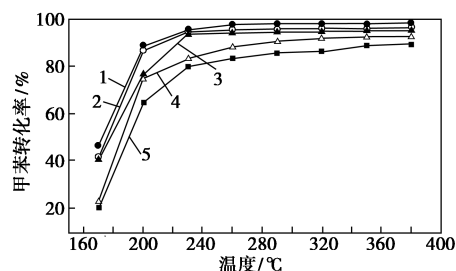
| 催化剂 | BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 微孔 容积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) | 平均 孔径/ nm |
|--|---|---|--------------|
| 5% Co-2.5% Ce/ Al_2O_3 | 241.7 | 0.404 | 6.87 |
| 5% Co-2.5% Ce/3% SiC- Al_2O_3 | 232.3 | 0.401 | 6.83 |
| 5% Co-2.5% Ce/5% SiC- Al_2O_3 | 220.9 | 0.394 | 6.80 |
| 5% Co-2.5% Ce/10% SiC- Al_2O_3 | 150.1 | 0.332 | 4.71 |

综上所述,当 SiC 掺杂质量分数为 5% 时,催化剂有较强的吸波升温性能,甲苯催化氧化性能最佳,同时催化剂有较大的比表面积和适宜的微孔结构。因此, SiC 最佳掺杂质量分数为 5%。

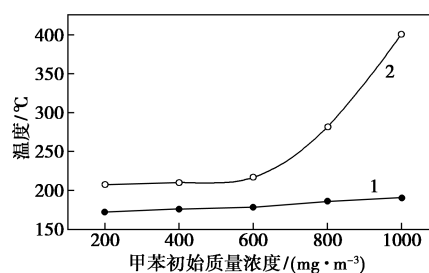
2.2 催化剂催化氧化效率影响因素分析

2.2.1 甲苯初始质量浓度对催化氧化效率影响

在微波功率为 230 W、空速为 10 000 h^{-1} 的条件下,不同甲苯质量浓度对 5% Co-2.5% Ce/5% SiC- Al_2O_3 催化剂催化氧化效率的影响如图 4 所示。由图 4(a) 可知,甲苯进口质量浓度从 200 mg/m^3 增加到 600 mg/m^3 时,甲苯平均转化率从 96.3% 减少到 92.0%;而当甲苯进口质量浓度从 800 mg/m^3 增加



1—200 mg/m^3 ; 2—400 mg/m^3 ; 3—600 mg/m^3 ;
4—800 mg/m^3 ; 5—1 000 mg/m^3
(a) 甲苯的降解曲线



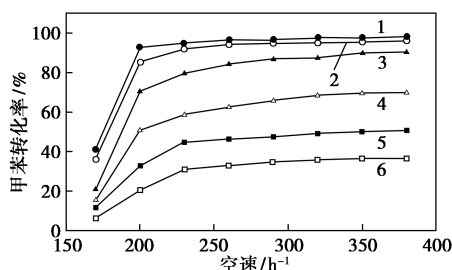
1— T_{50} ; 2— T_{90}
(b) T_{50} 、 T_{90} 曲线

图 4 不同甲苯质量浓度下甲苯的降解曲线和 T_{50} 、 T_{90} 曲线

到 1 000 mg/m³ 时,甲苯平均转化率低于 90%。由图 4(b) 可以看出, T_{50} 略有增长, 而 T_{90} 在 200 ~ 600 mg/m³ 内基本维持不变, 高于 600 mg/m³ 后 T_{90} 迅速增加。结果表明, 随着甲苯进口质量浓度的升高, 催化剂对甲苯降解效果逐渐降低。该催化剂对甲苯的质量浓度具有较强的抗冲击能力, 对中低质量浓度甲苯废气有较强的降解能力。

2.2.2 空速对催化氧化效率影响分析

在微波功率为 230 W、甲苯初始质量浓度为 600 mg/m³ 的条件下, 空速对催化剂降解甲苯的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 空速为 5 000 ~ 10 000 h⁻¹ 时, 空速对甲苯降解影响较小, 380℃ 下甲苯转化率可达 95% 以上; 空速在 10 000 ~ 15 000 h⁻¹ 时, 甲苯转化率略有下降; 空速由 15 000 h⁻¹ 增加到 30 000 h⁻¹ 时, 对甲苯的降解有抑制作用, 此时 380℃ 下甲苯降解率由 90.3% 减少到 36.49%。不同空速下 CO₂ 选择性如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 当空速高于 15 000 h⁻¹ 时, CO₂ 选择性快速下降。这是由于甲苯降解不完全, 反应中间产物及副产物增多。结果表明, 催化剂催化氧化降解甲苯反应空速应控制在 15 000 h⁻¹ 以下, 以保持较强的催化氧化效果。



1—5 000 h⁻¹; 2—10 000 h⁻¹; 3—15 000 h⁻¹; 4—20 000 h⁻¹;
5—25 000 h⁻¹; 6—30 000 h⁻¹

图 5 不同空速下甲苯降解曲线

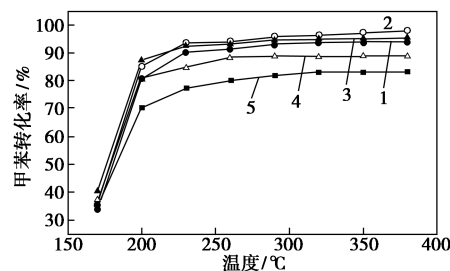
表 2 不同空速条件下 CO₂ 选择性

| 空速/h ⁻¹ | 5000 | 10000 | 15000 | 20000 | 25000 | 30000 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CO ₂ 选择性/% | 93.54 | 92.47 | 92.89 | 83.65 | 62.47 | 33.95 |

2.2.3 微波功率对催化氧化效率影响分析

在甲苯初始质量浓度为 600 mg/m³、空速为 10 000 h⁻¹ 的条件下, 微波功率对催化剂催化氧化甲苯的影响如图 6 所示, 不同微波功率条件下 CO₂ 选择性如表 3 所示。由图 6 可知, 当微波功率在 120 ~ 385 W 之间时, 380℃ 下甲苯平均降解率为 95.33%; 当微波功率由 385 W 增加到 700 W 时, 微波功率对

催化剂催化活性的影响较为显著, 甲苯降解率由 95.5% 降到 83.4%, 此时, CO₂ 的选择性低于 90%。结果表明, 当微波功率过高时, 由于碳化硅吸波升温速率过快, 造成催化剂活性组分少量烧结或载体结构缺失, 比表面积减小, 吸附性能减弱, 中间产物增多, 催化氧化反应进行不完全, 导致甲苯去除率降低。因此, 该催化剂较适宜的微波功率为 120 ~ 385 W。



1—120 W; 2—230 W; 3—385 W; 4—540 W; 5—700 W

图 6 微波功率条件下甲苯的降解曲线

表 3 不同微波功率条件下 CO₂ 选择性

| 微波功率/W | 120 | 230 | 385 | 540 | 700 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 甲苯转化率/% | 91.49 | 92.30 | 93.45 | 92.14 | 85.40 |

3 结论

(1) 碳化硅掺杂改性 5% Co-2.5% Ce/Al₂O₃ 催化剂可显著提高催化剂在微波场中的吸波升温性能, 在微波加热条件下甲苯转化率明显提高。

(2) SiC 最佳掺杂质量分数为 5% 时, 5% Co-2.5% Ce/5% SiC-Al₂O₃ 催化剂吸波升温性能明显提高, 短时间内可升至 400℃。催化剂对甲苯降解性能最佳, 同时催化剂具有较大的比表面积和适宜的微孔结构。

(3) 催化剂对甲苯具有较强的抗冲击能力, 对中低质量浓度的甲苯有显著降解效果; 在空速低于 15 000 h⁻¹ 时催化剂发挥高效催化作用, 微波功率在 120 ~ 385 W 有利于甲苯的催化氧化。

参考文献

- [1] Cheng H R, Guo H, Saunders S M, et al. Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44 (34): 4199-4208.
- [2] Shao M, Zhang Y, Zeng L, et al. Ground-level ozone in the pearl river delta and the roles of VOC and NO_x in its production [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 512-518.

- [3] 郝吉明. 大气二次有机气溶胶污染特征及模拟研究[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [4] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学. 第 2 版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [5] 吴碧君, 刘晓勤. 挥发性有机物污染控制技术研究进展[J]. 电力环境保护, 2005, (4): 39-42.
- [6] 孙铁珩, 周启星. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [7] 郑承煜. VOC 治理技术分析[C]. 第 14 届环保车用涂料与涂装技术研讨会暨 2016 年汽车涂料专委会年会, 2016.
- [8] 梁文俊, 郑锋, 李坚, 等. 多电极介质阻挡放电降解甲苯的实验研究[J]. 北京工业大学学报, 2012, 38(6): 916-921.
- [9] 汪晓熙. 脉冲放电等离子体处理甲苯废气的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [10] 聂勇, 李伟, 施耀, 等. 等离子体反应器的改进及其与脉冲电源间的匹配[J]. 电工电能新技术, 2004, (2): 64-68.
- [11] Gennequin C, Siffert S, Cousin R, *et al.* Co-Mg-Al hydrotalcite precursors for catalytic total oxidation of volatile organic compounds[J]. Topics in Catalysis, 2009, 52(5): 482-491.
- [12] 谭明侠, 王国军, 谢建川. VOC 催化燃烧技术[C]. 第三届全国工业催化技术及应用年会论文集, 2006.
- [13] Dae-Chul, Kim, Son-Ki, *et al.* Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(1): 222-226.
- [14] Stoyanova M, Konova P, Nikolov P, *et al.* Alumina-supported nickel oxide for ozone decomposition and catalytic ozonation of CO and VOCs[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 122(1-2): 41-46.
- [15] 徐保明, 许庆博, 唐强, 等. 钴盐催化甲苯液相选择氧化反应研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(12): 2451-2454.
- [16] Yang H, Deng J, Liu Y, *et al.* Pt/Co₃O₄/3DOM Al₂O₃: Highly effective catalysts for toluene combustion[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(6): 934-946.
- [17] 王艳杰, 刘瑞, 吕广明, 等. 纳米 CeO₂ 的催化基础及应用研究进展[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(3): 257-269.
- [18] Raciulete M, Afanasiev P. Manganese-containing VOC oxidation catalysts prepared in molten salts[J]. Applied Catalysis A General, 2009, 368(1): 79-86.
- [19] Sager S M, Kondarides D I, Verykios X E. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on gamma-Al₂O₃ [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 103(3-4): 275-286.
- [20] 唐军旺, 张涛. 微波辅助催化净化汽车尾气[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2001, (2): 197-198.
- [21] 胡旭睿. 微波催化燃烧 VOCs 催化剂制备及性能研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.
- [22] 张林, 陈欢林, 柴红. 挥发性有机物废气的膜法处理工艺研究进展[J]. 化工环保, 2002, (2): 75-80.
- [23] 张浩. 复合载体负载型催化剂制备及其微波辅助催化氧化甲苯的性能试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [24] 廖建波. 挥发性有机物微波辅助催化氧化性能试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
- [25] 王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 等. 碳化硅协同分子筛负载型催化剂微波辅助催化氧化甲苯性[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2107-2115. ■

(上接第 115 页)

- [5] Chigusa K, Hasegawa T, Yamamoto N, *et al.* Treatment of wastewater from oil manufacturing plant by yeasts[J]. Wat Sci Tech, 1996, 34(11): 51-58.
- [6] Singh C, Lin J. Isolation and characterization of diesel oil degrading indigenous microorganisms in Kwazulu-Natal, South Africa[J]. Biotechnology, 2008, 7(12): 1927-1932.
- [7] Acevedo F, Pizzul L, Castillo M P, *et al.* Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by the Chilean white-rot fungus *Anthrachophyllum discolor* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185: 212-219.
- [8] Aranda E. Promising approaches towards biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons with Ascomycota fungi [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2016, 38: 1-8.
- [9] Deshmukh R, Khardenavis A A, Purohit H J. Diverse metabolic capacities of fungi for bioremediation[J]. Indian Journal of Microbiology, 2016, 56: 247-264.
- [10] Xia M Q, Fu D F, Chakraborty R, *et al.* Enhanced crude oil depletion by constructed bacterial consortium comprising bioemulsifier producer and petroleum hydrocarbon degraders[J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 456-463.
- [11] 倪娜, 姚淑敏, 徐朝阳, 等. 降解柴油的耐盐酵母菌的鉴定及性质研究[J]. 科学技术与工程, 2011, 11(15): 1671-1815.
- [12] 邓超, 周振宇, 张家傲, 等. 1 株苾降解酵母菌 HXY-5 的筛选鉴定及对苾的降解研究[J]. 微生物学杂志, 2018, 38(1): 83-89.
- [13] 吴曼莉, 李可欣, 侯爽爽, 等. 贫养分低有机质黄绵土中石油烃的生物去除特性及菌群结构变化[J]. 环境科学研究, 2021, <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2021.04.13>.
- [14] 金卫根, 陈传红, 周亚平, 等. 两株多环芳烃降解菌的筛选与生化鉴定[J]. 土壤肥料, 2015, 17: 86-89.
- [15] 李德宇. 石油烃降解复合菌群的构建及降解动力学研究[D]. 济南: 山东交通大学, 2018.
- [16] 李红. 耐盐石油烃降解菌群的构建及其降解性能研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2020.
- [17] 国家能源局. NB/SH/T 0509—2010 石油沥青四组分测定法[S]. 北京: 中国石化出版社, 2010-10-01.
- [18] 李国丽, 曾小英, 翟立翔, 等. 一株石油降解菌 *Lysinibacillus fusiformis* 23-1 的筛选鉴定及原油降解特性[J]. 浙江农业学报, 2018, 30(7): 1229-1236.
- [19] 李茵, 梁承红, 张勇. 海参中有毒有害物质的分析研究进展[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(1): 1-5.
- [20] Asemoloye M D, Jonathan S G, Jayeola A A, *et al.* Mediation influence of spent mushroom compost on phytoremediation of black-oil hydrocarbon polluted soil and response of *Megathyrus maximus* Jacq[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 200: 253-262. ■