

微波-Fenton-SBBR 组合工艺 对 DMSO 废水处理的研究

李希希¹, 陈洪敏¹, 周碧莲¹, 陈玉成^{2*}

(1. 重庆化工职业学院, 重庆 401228; 2. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘要:利用微波-Fenton 联合工艺对二甲基砜(DMSO)废水进行处理,探讨了 pH、微波辐照功率与时间等因素对其去除率的影响。结果表明,对于质量浓度为 50 g/L 的 DMSO 废水(无需调整 pH),采用 240 W 微波辐照 5 min,在 H₂O₂ 投加量为 5 mL/min、Fe²⁺/H₂O₂ 摩尔比为 1/16 时,DMSO 去除率最高达 98.85%。利用 SBBR 法对微波-Fenton 法处理后残留的 DMSO 废水进行进一步处理,正常运行工况下对质量浓度 1.1 g/L 以内的 DMSO 废水的去除率稳定在 90%以上。

关键词:微波;Fenton;SBBR;DMSO

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)10-0180-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.035

Microwave enhanced Fenton-SBBR combining process for treatment of DMSO-containing wastewater

LI Xi-xi¹, CHEN Hong-min¹, ZHOU Bi-lian¹, CHEN Yu-cheng^{2*}

(1. Chongqing Chemical Industry Vocational College, Chongqing 401228, China;

2. College of Resources & Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: A microwave enhanced sensitized Fenton system is used for treating DMSO-containing wastewater. The effects of microwave irradiation time, microwave power, pH value, H₂O₂ dosage, dosing method, and Fe²⁺/H₂O₂ molar ratio on the removal rate of DMSO are explored. It is found that the removal rate of DMSO from wastewater can reach as high as 98.85% when the initial mass concentration of DMSO-containing wastewater is 50 g·L⁻¹, microwave irradiation lasts for 5 min, microwave power is 240 W and H₂O₂ dosage is 5 mL·min⁻¹, the molar ratio of Fe²⁺/H₂O₂ is 1/16 and pH is not adjusted. The residual wastewater after treatment by microwave-enhanced Fenton method is further treated by SBBR method, and the removal rate of DMSO from wastewater with a mass concentration lower than 1.1 g·L⁻¹ is stable above 90% under normal operation conditions.

Key words: microwave; Fenton; SBBR; DMSO

二甲基砜(DMSO)作为一种含硫污染物,可通过工业废水释放到环境中并污染自然水源^[1]。自 1867 年,亚历山大·米哈伊洛维奇·萨茨夫^[2]通过氧化二甲基硫(DMS)获得二甲基砜(DMSO)以来,DMSO 作为有机溶剂在制药、膜和聚合物制造工艺等行业得到广泛应用^[1-3],随之而来的 DMSO 排放问题引起人们的日益关注。有研究表明,DMSO 的质量浓度高于 32 300、24 600 mg/L 和 400 mg/L 分别对鱼类、水生无脊椎动物和水生植物都有危害^[4]。DMSO 对人类的毒性可能通过长期接触皮肤对血液和肝脏造成不良影响^[3]。因此,为了保护人类和环境健康,DMSO 废水处理迫在眉睫。到目前为止,DMSO 的处理方法有很多,对于经济的生物法来说,废水中存在 DMSO 具有很强的危害性和毒

性,而且 BOD₅/COD 之比并不理想,通过生物降解的方式难以达到预期效果,可生化性很差^[5-6]。当 DMSO 质量浓度超过 3 g/L 时,传统的生物处理方式满足不了实际的需求^[7-10],此时需要采用物理、化学等方法。在各种废水处理技术中,先进的高级氧化工艺(AOPs)对于难生物降解的高质量浓度污染物无疑是最有前途的处理方法。目前,高质量浓度 DMSO 废水主要采用精馏膜处理等方式进行回收^[11-13];同时,对低质量浓度 DMSO(1 g/L)采用高级氧化技术以及生物处理进行研究且取得较好效果^[7-10,14-17],而对中高质量浓度废水研究较少。

笔者以中高质量浓度 DMSO(50 g/L)为对象,采用微波强化 Fenton 工艺处理中高质量浓度 DMSO 废水,研究了溶液的初始 pH、反应时间、微波强度以

收稿日期:2021-10-25;修回日期:2022-08-07

基金项目:重庆市教育委员会科学技术研究计划项目(KJQN201904503)

作者简介:李希希(1989-),女,硕士,讲师,研究方向为水污染控制,137621831@qq.com;陈玉成(1965-),男,博士,教授,研究方向为水污染控制工程,通讯联系人,372505096@qq.com。

及 H_2O_2 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量及投加方式等操作参数的影响。将中高质量浓度 DMSO 废水质量浓度降至可生物处理范围,并结合 SBBR 法对微波 Fenton 出水进行进一步处理。

1 实验部分

1.1 废水、试剂和仪器

废水:微波-Fenton 段实验废水参照某药厂生产的废水配置而成,质量浓度为 50 g/L ;SBBR 段废水系在微波-Fenton 段装置出水(质量浓度 $0.5 \sim 1.3 \text{ g/L}$)的基础上,添加 $\text{COD } 400 \text{ mg/L}$ 生活污水,作为 SBBR 反应器进水。

试剂: $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 、 NaOH 、 H_2SO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以及 DMSO,均为分析纯。

仪器:Agilent1100 液相色谱仪;pH-3C 酸度仪;WBFY-201 型微波化学实验炉。

1.2 试验方法

1.2.1 微波-Fenton 工艺

取配制好的 50 g/L DMSO 配水 100 mL ,通过 H_2SO_4 与 NaOH 溶液调节 pH,将 NaOH 溶液控制在 40 g/L , H_2SO_4 则选择 $1:1$ 的稀硫酸。将一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2O_2 放入微波反应器,按照实验条件设置好功率与时间,经过一段时间的辐照之后,将样品从反应器中取出并摇匀,然后上机测 DMSO 质量浓度。

1.2.2 SBBR 装置及方法

SBBR 反应器由有机玻璃构建,规格为 $D \times H = 300 \times 500 \text{ mm}$,有效容积 10 L ,内设密度为 60% 的聚丙烯填料,如图 1 所示。通过水浴加热环控制温度,水浴加热环宽度为 60 mm 。

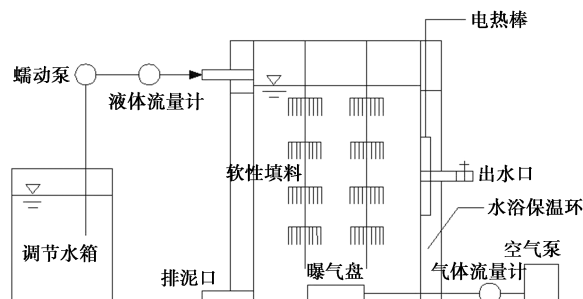


图 1 SBBR 反应器示意图

取当地某药厂污水处理站活性污泥 10 L 沉淀,弃去上清液后加入实验废水,向反应器中加入待处理的新鲜污水直至浸没填料,然后关闭反应器入水管、排水管和排泥管阀门,仅开启曝气系统,2 d 后

停止曝气,经过 0.5 h 的沉淀,排出上清液。注入污水直至浸没填料,继续对挂膜污泥进行培养。因为一次性注入过多高质量浓度有毒污水会导致环境的骤变,导致惰性填料上附着的新生微生物难以快速适应而失活死亡。故在系统正常运行的前提下,每个周期按总处理水量的 20% 递增进水,保证目标污水在混合污水中的比例逐渐增加。此阶段设定反应器运行次序为进水-曝气-沉淀-出水,其中曝气 8 h 、搅拌 3 h 、沉淀 0.5 h 、排水和进水共 0.5 h ,以 12 h 为 1 个运行周期。保持反应器温度为 27°C 、 DO 质量浓度为 4.0 mg/L 。正常进水 DMSO 初始质量浓度为 500 mg/L ,当去除率稳定在 90% 以上时,提高 DMSO 质量浓度,直至反应器崩溃。

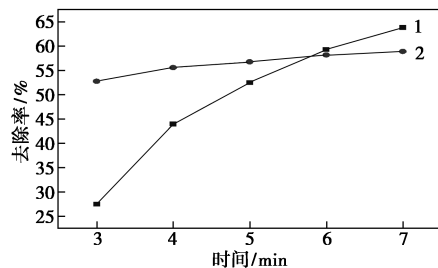
1.3 测定方法

DSMO 采用高效液相色谱进行测定,测试条件为:色谱柱 Promosil C18 柱 ($5 \mu\text{m}$, $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$);进样量为 $20 \mu\text{L}$,采用 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ 流动相体系,两者体积比为 $70:30$,检测波长为 214 nm ,流速为 0.5 mL/min ,保留时间为 5.3 min 。

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 投加方式对微波-Fenton 处理效果的影响

取 2 组 $100 \text{ mL } 50 \text{ g/L}$ DMSO 配水置于反应器中,溶液初始 pH 为 5,微波功率设置为 240 W ,系统中 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2^+$ 摩尔比为 $1/16$,分别向这 2 组按每分钟加 $1 \text{ mL } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 微波 7 min 和一次性投加 $7 \text{ mL } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 微波 7 min 。从 3 min 开始每分钟取样,测得 DMSO 质量浓度如图 2 所示。由图 2 中可以看出,由于 H_2O_2 容易分解,在反应温度较高且反应时间长的环境下,未来得及与 DMSO 反应的 H_2O_2 自行分解,即使反应时间继续变长,由于体系中缺少 H_2O_2 ,DMSO 去除率并未提高;而分批次投加 H_2O_2 ,



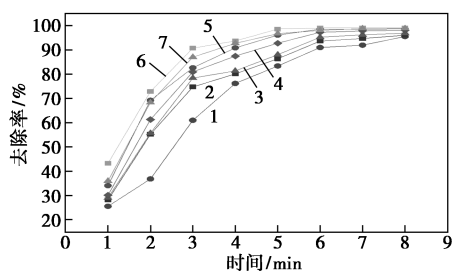
1—每分钟加 $1 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}_2$; 2—一次性加 $7 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}_2$

图 2 H_2O_2 投加方式的确定

虽然开始由于 H_2O_2 浓度不足,去除效果较差,但随着 H_2O_2 的不断加入,使得反应系统中一直有双氧水存在,提高了双氧水的利用率,使得在相同条件下,除去效果更好,故后续实验均采用分批次投加 H_2O_2 方法。

2.2 H_2O_2 投加量与微波辐照时间对微波-Fenton 处理效果的影响

在 Fe^{2+} 的作用下,过氧化氢溶液中产生 $\cdot\text{OH}$,在其强氧化的作用下将有机物降解,所以不同的过氧化氢加入量会对整体的处理效率造成影响。在实验中已经确定 H_2O_2 微波作用下会加快分解,为防止浪费,投加方式为分次投加,故此处确定的投加量为每分钟投加 H_2O_2 的量,同时确定初次投加时系统中 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比为 16:1,溶液初始 pH 为 5,并将微波功率设定在 240 W。微波处理时间与过氧化氢投入量对处理效率的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出,当 H_2O_2 的投入量逐渐增多时,去除 DMSO 的效率得到提高,在投入量达到 5 mL 时,去除的效果最好,超过该投入量后,就会出现去除率降低的情况。原因是由于反应中生成了 $\cdot\text{OH}$,在过氧化氢投入量较少时, Fe^{2+} 会充分反应, $\cdot\text{OH}$ 的生产量较少,只能氧化体系中一部分 DMSO,因此 DMSO 的去除率不高;当过氧化氢的投入量不断增加时, $\cdot\text{OH}$ 的浓度也在不断上升,因此 DMSO 的去除率也在提高,但当系统中存在过多 H_2O_2 时会造成其无效分解,多余的 H_2O_2 会产生过氧自由基 $\text{HO}_2\cdot$,成为自由基清除剂,使得 DMSO 去除率反而下降^[6]。同时,随着微波时间的增加,DMSO 的去除率逐渐升高,对于每次投加 5 mL 的这组体系来说,在微波 5 min 时去除率已达到 98.53%;继续投加 H_2O_2 ,增加微波时间,体系的去除率升高不明显,最高只能达到 98.97%,故选择 H_2O_2 投加量采用 5 mL/min,微波反应 5 min。

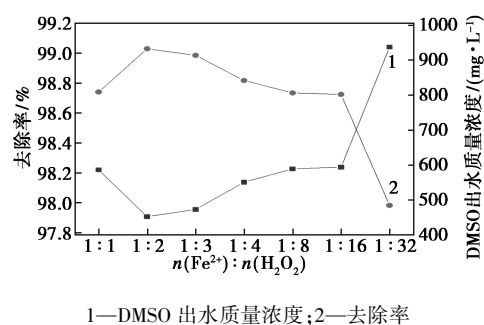


1—2.0 mL; 2—3.0 mL; 3—3.5 mL; 4—4.0 mL; 5—4.5 mL;
6—5.0 mL; 7—5.5 mL

图 3 微波处理时间与过氧化氢投入量对处理效率的影响

2.3 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比对微波-Fenton 处理效果的影响

取 7 组 100 mL DMSO 配水置于反应器中,溶液初始 pH 为 5,微波功率设置为 240 W,微波作用 5 min,每分钟投加 5 mL H_2O_2 ,考察反应系统的摩尔比对去除效果的影响,如图 4 所示。由图 4 中可以看出,由于溶液中存在 Fe^{2+} ,因此 H_2O_2 分解并产生 $\cdot\text{OH}$,但 Fe^{2+} 超过一定量后, Fe^{2+} 会先和 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,进而生成清除剂,导致去除率下降。经过实验得知,1/2 是最为理想的摩尔比,但在微波协同作用下,较高的 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比仍有很高的去除率(98%以上), $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比由 1/16 提高到 1/2,去除率由 98.72% 仅提高至 99.02%,说明在微波协同作用下, Fe^{2+} 作为催化剂能够更好地发挥作用,而不起决定因素,结合出水 DMSO 质量浓度以及节约成本综合考虑,选取 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 1/16 为实验条件, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 仅 6 g。



1—DMSO 出水质量浓度; 2—去除率

图 4 Fe^{2+} 与 H_2O_2 物质的量比对处理效果的影响

2.4 微波功率对微波-Fenton 处理效果的影响

取 5 组 100 mL DMSO 配水置于反应器中,DMSO 溶液初始 pH 为 5, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 1/16,每分钟投加 5 mL H_2O_2 ,微波作用 5 min,考察微波功率对 DMSO 去除率的影响,如图 5 所示。由图 5 中可以看出,当功率开始增加后,去除率迅速增加。这是由于功率提高后,微波能量增大,降低反应的活化能,快速激发产生 $\cdot\text{OH}$,去除率因此得到提升。当功率达到了 240 W 时,得到最为理想的去除率为

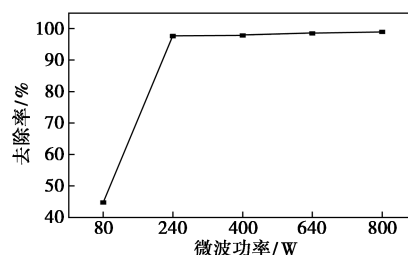


图 5 微波功率对处理效果的影响

97.62%。功率超过该值后,去除率没有产生明显的变化,在功率提升到 800 W 时,去除率上升到 98.93%,仅提高 1.31%,原因是功率过大会增加 H_2O_2 的无效分解,造成原料和能源的浪费。因此,微波功率采用 240 W。

2.5 pH 对微波-Fenton 处理效果的影响

取 6 组 100 mL DMSO 配水置于反应器中,用氢氧化钠溶液与稀硫酸对 pH 进行调节,将不同组别废水的 pH 进行调节,分别控制为 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 和 7.0。微波功率控制为 240 W,时间为 5 min,每分钟投入 5 mL 过氧化氢溶液, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比控制在 1/16,考察 pH 对 DMSO 废水处理效果的影响,如图 6 所示。由图 6 可见,在较小的 pH 溶液中, H^+ 会阻碍 Fe^{2+} 的生成,不利于该离子的利用率提高,也影响到去除率的提升。当 pH 等于 5 时,去除率最高,为 98.85%;之后 pH 不断提高,去除率却不断减少,这是由于 pH 过高时, Fe^{2+} 会形成沉淀,降低了体系内作为催化剂的 Fe^{2+} 的浓度,降低体系的 $\cdot\text{OH}$ 浓度,因此 DMSO 的去除率也随之降低^[17]。本实验中未调 pH 时的原始 pH 为 5。实验结果表明,通过微波协同作用,拓宽了体系 pH 反应范围,在 pH 3~7 中性偏酸条件下反应,均能得到很好的 DMSO 处理效果(去除率达 97.8% 以上)。但是结合 DMSO 最终出水质量浓度来看,由于初始质量浓度较高,因此在较高去除率下,经过微波 Fenton 处理后的废水, DMSO 出水质量浓度仍在 600~1 122 mg/L。若仍采用高级氧化法进行处理,将会消耗过多的经济成本。故后续废水采用生物法(SBBR)进行处理。

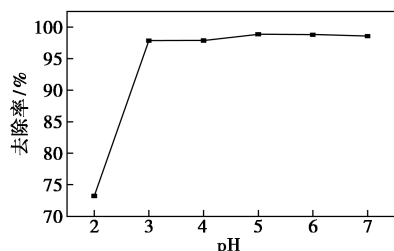
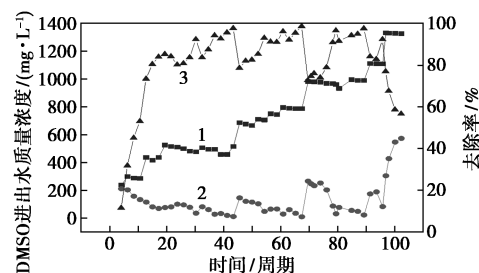


图 6 pH 对处理效果的影响

2.6 SBBR 反应器对微波-Fenton 出水中 DMSO 的去除

反应器进出水的 DMSO 质量浓度及 DMSO 去除率如图 7 所示。为了反应器中的微生物可以更好地适应污水特性, DMSO 质量浓度按照梯度逐步提高,质量浓度由 0 mg/L 逐步上升至 1 332 mg/L。每

提高 1 次 DMSO 进水质量浓度,去除率都会有一定的波动,但是总体都在缓慢上升,基本在 6~8 个周期后恢复高去除率(90%左右)。随着反应周期增长,升高质量浓度后系统所需恢复到高去除率的反应周期逐渐变短。在系统 DMSO 进水质量浓度为 1 100 mg/L 左右时, DMSO 去除率可达 92.45%,出水质量浓度为 82.76 mg/L。当进水 DMSO 质量浓度上升至 1 332 mg/L 后,反应器去除率波动较大,且一直降低,去除率由 77.13% 降至 56.78%,在 10 个运行周期内仍旧呈现下降趋势,且反应器中的悬浮污泥增多,出水水质变差,说明反应器崩溃。DMSO 具有生物毒性,质量浓度过高抑制反应器内微生物生长代谢。SBBR 反应器在正常运行工况下,可以允许的最大 DMSO 进水质量浓度为 1 111.69 mg/L。



1—进水质量浓度;2—出水质量浓度;3—去除率

图 7 挂膜阶段 DMSO 的进出水质量浓度随时间的变化情况

3 结论

(1) 采用微波联合 Fenton 处理中质量浓度 DMSO 废水(50 g/L)的适宜条件为:微波功率为 240 W、辐照时间为 5 min、保持原水 pH 为 5、 H_2O_2 投加量为 5 mL/min、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 1/16,此时, DMSO 去除率最高达 98.85%。

(2) H_2O_2 在微波作用下会加快分解,同时体系中存在过多 H_2O_2 还会抑制反应进行,故微波处理 DMSO 废水时应分次投加 H_2O_2 。

(3) 虽然 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 最佳摩尔比为 1/2,但在中质量浓度 DMSO 体系中,在微波协同作用下,低的 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比仍有很高的去除率(98% 以上),说明在微波协同作用下, Fe^{2+} 作为催化剂能够更好地发挥作用,更多的 Fe^{2+} 也并不能明显提高 DMSO 的去除率, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比由 1/16 到 1/2,去除率仅由 98.72% 提高至 99.02%,在实际工作中,应结合出水 DMSO 质量浓度以及节约成本综合考虑。

(4) 经过微波 Fenton 处理后的废水, DMSO 出水质量浓度仍在 600~1 100 mg/L 左右, 综合考虑, 后续废水采用生物法(SBBR) 进行处理。SBBR 反应器在正常运行工况下, 可以允许的最大 DMSO 进水质量浓度为 1 111.69 mg/L。

参考文献

- [1] Park S J, Yoon T I, Bae J H, *et al.* Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semi-conductor industry[J]. *Process Biochem*, 2001, 36:579-589.
- [2] Walker M. DMSO: Nature's Healer [M]. New York: Avery Publishing Group, 1992.
- [3] Matira E M, Chen T C, Lu M C, *et al.* Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process[J]. *JbHazard Mater*, 2015, 300:218-226.
- [4] Chen T, Matira E, Lu M, *et al.* Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process: Kinetic analysis[J]. *Int J Environ Sci Technol*, 2016, 13:1017-1028.
- [5] Park S J, Yoon T I, Bae J H, *et al.* Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semi-conductor industry[J]. *Process Biochemistry*, 2001, 36(6):579-589.
- [6] Kumar S G, Devi L G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light; Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(46):13211-13241.
- [7] Cheng H H, Liu C B, Lei Y Y, *et al.* Biological treatment of DMSO-containing wastewater from semiconductor industry under aerobic and methanogenic conditions[J]. *Chemosphere*, 2019, 236:124291.
- [8] Fukushima T, Whang L M, Chen P C, *et al.* Linking TFT-LCD wastewater treatment performance to microbial population abundance of hyphomicrobium and thiobacillus spp[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141(4):131-137.
- [9] He S Y, *et al.* Degradation of dimethyl-sulfoxide-containing wastewater using airlift bioreactor by polyvinyl-alcohol-immobilized cell beads[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10):5609-5616.
- [10] Lei C N, Whang R M, Chen R C. Biological treatment of thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater using aerobic and anoxic/oxic sequencing batch reactors [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(1):57-64.
- [11] 王述存, 赵林. 含炸药二甲基亚砷废液精馏装置的优化与改进[J]. *广州化工*, 2017, 45(1):88-89.
- [12] 陆朝阳, 胡学文, 陈安明. 碳纤维生产废水 DMSO 的膜分离浓缩研究[J]. *化学生物与工程*, 2013, 30(5):30-34.
- [13] Atazadeh A, Ameri E. Synthesis of PMHS-PDMS composite membranes embedded with silica nanoparticles and their application to separate of DMSO from aqueous solutions[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78:5003-5028.
- [14] 谢昱, 潘哲伦, 段金萍, 等. 基于·OH 及 SO₄^{·-} 的高级氧化技术降解 DMSO 废水[J]. *工业水处理*, 2020, 40(6):76-79.
- [15] Behrouzeh M, Abbasi M, Osfouri S, *et al.* Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 8(1):103597.
- [16] Lee Y, Lee C, Yoon J. Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process [J]. *Water Research*, 2004, 38(10):2579-2588.
- [17] Alizadeh S, Fallah N, Nikazar M. Synthesis and characterization of direct Z-scheme CdS/TiO₂ nanocatalyst and evaluate its photodegradation efficiency in wastewater treatment systems[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74:133-143. ■
- [18] 王述存, 赵林. 含炸药二甲基亚砷废液精馏装置的优化与改进[J]. *广州化工*, 2017, 45(1):88-89.
- [19] 陆朝阳, 胡学文, 陈安明. 碳纤维生产废水 DMSO 的膜分离浓缩研究[J]. *化学生物与工程*, 2013, 30(5):30-34.
- [20] Atazadeh A, Ameri E. Synthesis of PMHS-PDMS composite membranes embedded with silica nanoparticles and their application to separate of DMSO from aqueous solutions[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78:5003-5028.
- [21] 谢昱, 潘哲伦, 段金萍, 等. 基于·OH 及 SO₄^{·-} 的高级氧化技术降解 DMSO 废水[J]. *工业水处理*, 2020, 40(6):76-79.
- [22] Behrouzeh M, Abbasi M, Osfouri S, *et al.* Treatment of DMSO and DMAC wastewaters of various industries by employing Fenton process: Process performance and kinetics study[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 8(1):103597.
- [23] Lee Y, Lee C, Yoon J. Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process [J]. *Water Research*, 2004, 38(10):2579-2588.
- [24] Alizadeh S, Fallah N, Nikazar M. Synthesis and characterization of direct Z-scheme CdS/TiO₂ nanocatalyst and evaluate its photodegradation efficiency in wastewater treatment systems[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74:133-143. ■
- [25] Liu Z Y, Huang E, Orozco I, *et al.* Water-promoted interfacial pathways in methane oxidation to methanol on a CeO₂-Cu₂O catalyst[J]. *Science*, 2020, 368(6490):513-517.
- [26] Koishybay A, Shantz D F. Water is the oxygen source for methanol produced in partial oxidation of methane in a flow reactor over Cu-SSZ-13[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(28):11962-11966.
- [27] Jeong Y R, Jung H, Kang J, *et al.* Continuous synthesis of methanol from methane and steam over copper-mordenite [J]. *ACS Catal*, 2021, 11(3):1065-1070.
- [28] Sun L L, Wang Y, Wang C M, *et al.* Water-involved methane-selective catalytic oxidation by dioxygen over copper zeolites [J]. *Chem*, 2021, 7(6):1557-1568.
- [29] Tsuchiya T, Iizuka S J. Conversion of methane to methanol by a low-pressure steam plasma[J]. *Environ Eng Technol*, 2013, 2(3):35-39.
- [30] Zhang H T, Liu Q. Kinetic study of nonequilibrium plasma-assisted methane steam reforming [J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2014, 2014:1-10.
- [31] Neyts E C, Osrikov K, Sunkara M K, *et al.* plasma catalysis: Synergistic effects at the nanoscale [J]. *Chem Rev*, 2015, 115, (24):13408-13446.
- [32] El-Shafie M, Kambara S, Hayakawa Y. One-dimensional simulation of hydrogen production kinetic models by water vapor plasmolysis in a DBD plate reactor [J]. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2020, 14(2):181-194.
- [33] Du H, Ma X Y, Yan P F, *et al.* Catalytic furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over Cu/SiO₂ catalysts: A comparative study of the preparation methods [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 193:221-231.
- [34] Liu J J, He P, Wang L G, *et al.* An efficient and stable Cu/SiO₂ catalyst for the syntheses of ethylene glycol and methanol via chemoselective hydrogenation of ethylene carbonate [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39:1283-1293. ■

(上接第 179 页)