

• 高级氧化技术 •

高级氧化技术处理造纸废水的应用研究



作者简介: 杨德敏先生, 在读硕士研究生; 主要研究方向: 油气田高浓度有机废水的治理。

杨德敏 王 兵

(西南石油大学化学化工学院, 四川成都, 610500)

摘 要: 介绍了 Fenton 类氧化法、超临界水氧化法、光催化氧化法、超声氧化法、电催化氧化法、臭氧氧化法和湿式氧化法等高级氧化技术的作用机理及其在造纸废水处理中的应用进展, 分析并指出了各种高级氧化技术的特点以及存在的问题和今后的主要发展方向。

关键词: 高级氧化技术; 造纸废水; 废水处理

中图分类号: X793

文献标识码: A

文章编号: 0254-508X(2010)07-0069-05

Application of Advanced Oxidation Processes in Papermaking Wastewater Treatment

YANG De-min* WANG Bing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan Province, 610500)

(* E-mail: scl20759@163.com)

Abstract: The advanced oxidation processes has attracted more and more extensive attention due to its higher ability to remove the refractory organic materials in wastewater. The mechanism and the application development in papermaking wastewater treatment of the advanced oxidation processes, such as Fenton reagent oxidation, supercritical water oxidation, photocatalytic oxidation, ultrasonic oxidation, electrocatalytic oxidation, ozone oxidization and wet oxidation, are summarized. The characteristic and existing problems as well as the developing tendency of different advanced oxidation processes are analyzed.

Key words: advanced oxidation processes; papermaking wastewater; wastewater treatment

造纸废水排放量大、组分复杂、污染物浓度高,特别是含有木质素、纤维素、半纤维素、单糖等难降解有机物,易造成严重污染,是难处理的高浓度有机废水之一。常见的造纸废水处理有物理法、物理化学法、生化法等。但是这些方法均存在处理效果有限、可能产生二次污染、成本高等缺点,不能达到较为满意的处理效果。因此,探寻新的高效造纸废水处理技术已成为人们最为关注的课题之一。

高级氧化技术与传统的处理方法相比具有明显的优势,如可产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、设备简单、反应速度快、无剩余污泥和浓缩物产生、对废水中不可生化的有机污染物的降解能力强等优点,因而被广泛应用于工业废水处理,成为处理废水的研究热点^[1-2]。本课题综述了几种不同高级氧化技术的原理及其在国内外造纸废水处理中的应用研究进展,分析并指出了各种高级氧化技术的特点以及存在的问题和今后应用研究的发展方向。

1 高级氧化技术

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, 简称 AOPs)又称深度氧化技术,是 20 世纪 80 年代发展起来的一种用于处理难降解有机污染物的新技术。在氧化剂、电、声、光辐照、催化剂等作用下产生氧化能力极强(其电位 2.80 V,仅次于氟的 2.87 V)的 $\cdot\text{OH}$,再通过 $\cdot\text{OH}$ 与有机化合物间的加成、取代、电子转移、断键、开环等作用,使废水中难降解的大分子有机物氧化降解成低毒或无毒的小分子物质,甚至直接分解成为 CO_2 和 H_2O ,达到无害化的目的^[3-4]。该技术具有反应速度快、处理效率高、对有毒污染物破坏彻底、无二次污染、适用范围广、易操作等优点,并被广泛应用于有毒难降解工业废水如制药、精细化工、印染等有机废水的处理中,已经逐

收稿日期: 2010-03-11(修改稿)

渐成为难降解废水处理研究的热点^[5-6]。根据产生自由基的方式和反应条件的不同,可将其分为 Fenton 类氧化法、超临界水氧化法、光催化氧化法、超声氧化法、电催化氧化法、臭氧氧化法和湿式氧化法等。

2 高级氧化技术在造纸废水处理中的应用进展

2.1 Fenton 类氧化法

Fenton 类氧化技术^[7]是具有独特优势的高级氧化技术,已成为国内外科研工作者研究的热点之一。Fenton 反应是 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成具有很高氧化能力的 $\cdot\text{OH}$,它不仅能够氧化打破共轭体系结构,还可以使有机分子进一步矿化成 CO_2 和 H_2O 等小分子^[8]。研究表明,除 Fe^{2+} 能催化 H_2O_2 分解出 $\cdot\text{OH}$ 外,其他一些过渡金属离子如 Co 、 Cd 、 Cu 、 Ag 、 Mn 、 Ni 等也可以加速或者替代 Fe^{2+} 起到这种作用^[9]。Tambosi J L 等^[10]采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ 体系处理造纸废水,在 400 mg/L Fe^{3+} 、 $500 \sim 1000 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$ 、 pH 值 2.5 的条件下, COD_{Cr} 去除率达 75%,色度去除率 98%。刘汝鹏等^[11]采用 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}_2$ 法对草类制浆造纸中段废水深度处理,在反应时间 45 min、 pH 值 3.0、 $V(\text{Fe})/V(\text{C})=2.0$ 、 H_2O_2 投加量 50 mg/L 及载入空气 0.6 L/min 的条件下, COD_{Cr} 、色度去除率分别达到 77% 和 98% 左右,紫外吸收光谱表明,该工艺可有效去除或降解氯化木素。徐美娟等^[12]采用高效节能的 Fenton 和光-Fenton 技术对二次纤维制浆废水的处理进行了对比研究。结果表明,Fenton 和光-Fenton 技术处理该废水非常有效,在最佳实验条件下(Fenton 试剂最佳物质的量比为 10:1、 H_2O_2 用量 1678.75 mg/L 、温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、Fenton 和光-Fenton 反应体系的最佳 pH 值分别为 2.8 和 3.0),经过 90 min 的反应,可使二次纤维制浆废水的最大吸光度分别降低约 92% 和 99%,并可分别去除 87% 和 95% 的 COD_{Cr} 。

2.2 超临界水氧化法

超临界水氧化法^[13-14](SCWO)是一种新型高效、快速的废水和废物处理技术。它利用超临界水($T \geq 374.2 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \geq 22.1 \text{ MPa}$)作为氧化有机物的介质,使气体、有机物完全溶于水相中,气液相界面消失,形成均相氧化体系。该体系的黏度低、扩散性好、流体传输能力得到改善。非极性有机物质可溶解在超临界水中,与添加的氧化剂发生单相反应并转化为 CO_2 和 H_2O ,其他取代原子如 Cl 、 S 、 P 等会相应转化为 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 等。

超临界水具有溶解非有机性有机化合物的能力,

在足够高的压力下它与有机物和氧或空气完全互溶,发生氧化反应,可有效去除造纸废水中的有毒物质,该方法具有反应速度快、处理效率高、对难降解有机物的处理具有独特的效果并兼有不产生二次污染等优点^[15]。戴航等^[16]利用超临界水反应系统,在 $250 \sim 440 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20 \sim 24 \text{ MPa}$ 的条件下,对超临界水氧化法处理造纸废水进行了初步研究,处理后造纸废水的 TOC 去除率可达 99%。另外,超临界水氧化法能很好地应用于造纸废水处理。TOC 去除率随温度升高而增加。在超临界状态下,样品中 TOC 去除率可接近 100%。研究表明,超临界水氧化法在 $400 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 25.5 MPa 的条件下,能将制浆废水中的二恶英、呋喃及氯仿等有毒物质氧化成 CO_2 、 H_2O 等;实验结果表明,用超临界水氧化法处理制浆废水,TOC 和有机氯化物可减少 99.0% ~ 99.5%,二恶英减少 95.0% ~ 99.9%,大大降低了有毒物质的排放,减少了对环境的污染^[17]。

2.3 光催化氧化法

光化学氧化法^[18-19]是近 20 多年来发展迅速的一种高级氧化技术,是一种环境友好的催化新技术,它的反应条件温和、氧化能力强、适用范围广,利用该法处理难降解毒性有机污染物已成为国内外研究的热点。光催化氧化(非均相)是以 N 型半导体(如 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 CdS 等)作为催化剂的氧化过程,当催化剂受到紫外光照射时,表面的价带电子(e^-)就会被激发到导带上,同时在价带产生空穴(h^+)形成电子-空穴对(h^+e^-)。这些电子和空穴迁移到粒子表面后,由于空穴有很强的氧化能力,使水在半导体表面失去电子生成氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 再与水中有有机污染物发生氧化反应,最终生成 CO_2 、 H_2O 及无机盐等物质,从而使废水得到净化。

崔玉民等^[20]采用光催化法对造纸废水的处理进行了研究,结果表明,采用 $m(\text{WO}_3)/m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)/m(\text{W})$ 为复相光催化剂,其组成为 $\text{WO}_3:\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{W}=75:24:1$,当其用量为 0.500 g 、 pH 值 6.5、光照 22 h,造纸废水的 COD 和色度去除率分别达到 68.3% 和 71.2%。M. Cristina Yeber 等^[21]将 TiO_2 和 ZnO 固定在玻璃上,对漂白废水进行了光催化氧化处理,经过 120 min 处理后,废水的色度可完全去除,总酚含量减少了 85%,TOC 减少了 50%,处理后残留有机物的急性毒性和 AOX 比处理前大为减少,高分子化合物几乎全部降解。另有研究表明,采用 TiO_2 粉体作为催化剂处理造纸废水可使废水 COD_{Cr} 和浊度的去除率分别达 94% 和 97%,处理后废水达到排放标准,

废水的色度得到很大程度的去除^[22]。朱亦仁等^[23]研究了以纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为催化剂, 用光催化氧化法处理造纸废水。研究表明, 该催化剂能有效、快速地降低废水中的 COD_{Cr} , 在最佳反应条件下, 废水的 COD_{Cr} 从 800 mg/L 降到 48 mg/L, 去除率达到 94%。

2.4 超声氧化法

超声氧化法^[24-25]是利用超声空化效应所带来的高温 ($>5000\text{ K}$)、高压 (大约 50 MPa) 来处理水中的有机污染物。超声波作用过程中在气泡与水界面处可产生高达 2000 K 的温度, 而持续几微秒后, 该热点随之冷却 (温度变化率达 109 K/s), 并伴有强烈的冲击波和时速高达 400 km/h 的射流, 这样的环境可以使高能化学键发生断裂, 并促使“水相燃烧”的发生。在超声空化过程中, 进入空化泡中的水蒸气在高温和高压下发生分裂及链式反应, 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 , 而空化泡崩溃后使 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 进入整个溶液中, 易挥发的有机物可进入空化泡内进行类似燃烧化学反应的热解反应; 不易或难挥发的有机物在空化泡气液上或进入本体溶液中同 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 进行氧化反应。

Petrier^[26]研究了超声生化处理四氯酚、五氯酚等, 发现这些物质基本上降解为 CO_2 和 H_2O ; 生化处理中, 在曝气的同时超声波处理 1 h, 可除去 10%~60% 的相对分子质量低的氯代有机物。周珊等^[27]用超声 (US) $-\text{H}_2\text{O}-\text{FeSO}_4$ 工艺处理造纸黑液 4 h, 废液的 COD_{Cr} 去除率达 47.9%, TOC 去除率达 45.8%。李志建等^[28]采用超声波-厌氧生化法处理碱法草浆黑液, COD_{Cr} 总去除率可达 57%~69%, 比单纯厌氧法提高约 20%, 而且黑液经超声波处理后, 综合毒性降低, 污泥活性增强, 活性期前移, BMP 显著提高。

2.5 电催化氧化法

电催化高级氧化法 (AEOP)^[29-30]是最近发展起来的处理有毒难降解污染物的新型有效技术。电催化降解有机物的机理是: 在电场的作用下, 通过有催化活性的电极反应直接或间接产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 攻击有机物分子, 使难生物降解的有机物转化为可生物降解有机物, 或使难生物降解的有机物“燃烧”而生成 CO_2 和 H_2O 。该方法因具有处理效率高、操作简便、与环境兼容等优点而引起了研究者的广泛关注。

雷利荣等^[31]使用三维电极法对桉木 CTMP 制浆废水进行处理, 研究了反应时间、槽电压、pH 值等因素对 COD_{Cr} 和色度去除率的影响。实验结果表明,

三维电极法能有效降解和去除污染物, COD_{Cr} 去除率约为 60%, 色度去除率约为 90%, 并可有效提高废水的可生化性。三维电极法处理效果显著高于二维平板电极法, 槽电压同为 3 V 时, COD_{Cr} 和色度的去除率比二维平板电极法分别高 40 和 80 个百分点。胡志军等^[32]以桉木和马尾松混合制浆 CTMP 废液为处理对象, 采用以 Ti/PbO_2 修饰电极和高效粒子电极构成的电催化氧化絮凝复合床新技术处理, 研究了复合床不同阴极材料和主要工艺参数对色度和 COD 去除率的影响, 得到了复合床各参数的最佳水平组合, 废液的脱色率可达 95% 以上, COD_{Cr} 去除率 70% 以上。

2.6 臭氧氧化法

臭氧氧化技术^[33]是利用臭氧在不同的催化剂条件下产生 $\text{HO}\cdot$ 的一种高级氧化工艺, 氧化能力强, 对除臭、脱色、杀菌、去除有机物效果明显, 处理后废水中的臭氧易分解, 不产生二次污染。在工业废水处理中的应用越来越广, 很多报道都肯定了臭氧对多种行业产生的废水有很好的处理效果, 如制药废水、焦化废水、印染废水、造纸废水等^[34-35]。

万兰玉等^[36]以物化/臭氧氧化/生物活性炭工艺对某造纸厂的中段废水进行实验, 结果表明, 废水的处理效果显著, 尤其是对色度的去除率达 99.6%, 各项指标均达到国家排放标准。美国的 Dwaine A. Braasch 等^[37]对用高锰酸钾-臭氧氧化处理硫酸盐木浆的中段废水进行了研究, 处理后废水脱色率 97% 以上, BOD_5 去除率为 85%~95%。王娟等^[38]采用复合混凝剂对造纸废水二级出水进行了预处理, 再用臭氧进行氧化处理。结果表明, 臭氧氧化效果随臭氧投加量、反应时间的增加而增强, 但增强幅度越来越小, 臭氧投加速率为 13.98 mg/min, 停留时间为 30 min 时, COD_{Cr} 和色度去除率分别可达 62.3% 和 99.5%, 去除效果明显。

2.7 湿式氧化法

湿式氧化, 又称湿式燃烧, 是处理高浓度有机废水的一种行之有效的方法, 其基本原理是在高温高压条件下通入空气, 使废水中的有机污染物被氧化^[39]。按处理过程有无催化剂可将其分为湿式空气氧化和湿式空气催化氧化两类。湿空气氧化技术 (WAO) 是由 F. J. Zimmerann 在 1944 年研究提出, 并在 1958 年首次将 WAO 用于处理造纸黑液, COD_{Cr} 去除率达 90% 以上^[40-41]。有研究表明, 使用 CuSO_4 500 mg/L 作为催化剂, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为助催化剂处理造纸黑液, COD_{Cr} 转化率可达 95%^[42]。日本^[43]用湿式氧化法分别在 170、190、210℃ 下对造纸废水预处理 1 h。

表1 各类高级氧化技术优缺点比较

项目	优点	缺点	解决方案
Fenton 类氧化法 ^[45]	反应条件温和、无二次污染、设备简单、处理费用低、适用范围比较广	氧化能力相对较弱、出水中含有大量的铁离子	铁离子的固定化技术、与其他工艺联用
超临界水氧化法	反应速度快、处理效率高、无二次污染	对设备性能要求高、投资大不适合大规模利用	加强系统设备材料的腐蚀损伤机理研究、发展耐腐蚀耐高温高压的新材料、展开热力学和沉淀动力学方面的研究
光催化氧化法	反应条件温和、氧化能力强、研发新型光催化材料	光源利用率较低、降解不够彻底、易产生多种芳香族有机中间体	提高光源利用率、无二次污染、易操作、适用范围广
超声氧化法	反应条件温和、对设备要求低、且在常温下进行、操作简单	能耗较高	深入研究其降解机理、与其他技术联用
电催化氧化法	处理效率高、操作简便、与环境兼容	电极材料不易选择、能耗高、设备成本较高	开发催化活性高、综合性能好的电极材料
臭氧氧化法	降解能力强、效率高、不产生二次污染、操作简单	设备较复杂、投资大、耗电高、溶解度较低	研发新型高浓度臭氧发生器、革新工艺或与其他技术联用
湿式氧化法	适用范围广、污染物分解彻底、停留时间短、二次污染少	反应温度高、反应压力大、设备材料要求高、禁带宽度大	研究高效、稳定的催化剂、研制高效反应器

在 210℃ 时，总 COD_{Cr} 和纤维素的去除率最高，分别为 40% 和 69%；在 190℃ 时，木素的去除率最高，为 65%。对 190℃ 预处理后的废水进行甲烷发酵时，甲烷转化率最高，COD_{Cr} 去除率 59%、纤维素去除率为 74%~88%。刘学文等^[44]以过渡金属氧化物 CuO 为活性组分，采用催化湿式氧化法处理造纸废水，考察 Cu 负载量、催化剂用量、反应温度对废水 COD 去除率的影响。结果表明，固定氧气分压在 2.5 MPa、反应时间 3 h、催化剂用量为 3 g，Cu 负载量为 4%、反应温度为 220℃、500 mL 浓度为 3250 mg/L 造纸废水的 COD_{Cr} 去除率为 90%，色度去除率为 89%，pH 值由 9.6 变为 7.8。另外，对催化剂进行再生处理和稳定性测试。结果表明，450℃ 下活化 3 h，在上述相同反应条件下，对原废水的 COD 去除率降低为 88%，重复使用 9 次后对废水的 COD 去除率仍能保持在 85% 左右。

3 高级氧化技术存在的问题及其解决方法

高级氧化水处理技术最大的特点是使用范围广、处理效率高、反应速度快、二次污染小、可回收能量及有用物质。但在实际中也存在一些问题，表 1 列出了上述 7 类高级氧化技术的优缺点及其解决办法。

4 结 语

高级氧化技术是近 20 年来新兴的水处理技术，

与传统的水处理方法相比，高级氧化技术具有氧化能力强、氧化过程无选择性、反应彻底、无二次污染、可连续操作及占地面积小等优点，对高浓度、难降解有机废水的处理具有极大的应用价值。为此，高级氧化技术给成分复杂、污染物浓度高、难以处理的造纸废水处理开辟了新途径。但是，要使这些技术工业化还存在一些亟待解决的问题，如高级氧化技术对设备的要求及催化剂的回收等。因此，在我国积极开展高级氧化技术的研究与应用，不仅对解决我国高浓度难降解有机废水生化处理效果差和出水水质不达标等问题具有现实意义，而且对发展我国环境保护行业的高新技术具有更加深远的意义。

参 考 文 献

- [1] Roberto A, Vincenzo C, Amedeo I, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 51.
- [2] Castillo L A, Sillet A, Roussy J, et al. Treatment of High Organic-Loaded Industrial Effluents Rivera [J]. Water Science and Technology, 2000(11): 115.
- [3] Prengle H W. Experimental Rate Constant and Reactor Considerations for the Destruction of Micropollutants and Trihalomethane Precursors by Ozone with UV Radiations [J]. Env. Sci. & Tech., 1983, 17(4): 743.
- [4] Mattews R W. Photooxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide [J]. Water Res., 1990, 24(5): 653.
- [5] CHIRON S, FERNANDEZ-ALBA A, RODRIGUEZ A, et al. Pesticide Chemical Oxidation: State-Of-The-Art [J]. Water Research,

- 1999, 34(2): 366.
- [6] 黄永兰. 高级氧化技术深度处理焦化废水的研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- [7] 陶长元, 丁小红, 刘作华, 等. Fenton 类氧化技术处理有机废水的研究进展 [J]. 化学研究与应用, 2007, 19(11): 1177.
- [8] Chamarro E, Marco A, Esplugas S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability [J]. Water Research, 2001, 35(4): 1047.
- [9] Abdullah F H, Raji M A, Ashraf S S. Kinetics and optimization of photolytic decoloration of carmine by UV/H₂O₂ [J]. Dyes and Pigments, 2007, 72: 349.
- [10] Tambosi J L, Michele D D, Schirmer W N, et al. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81(8): 1426.
- [11] 刘汝鹏, 于水利, 曲莹. Fe⁰-H₂O₂ 法深度处理草类制浆造纸中段废水 [J]. 中国造纸学报, 2006, 21(3): 30.
- [12] 徐美娟, 王启山, 刘善培, 等. Fenton 和光-Fenton 反应处理二次纤维制浆废水的研究 [J]. 中国造纸学报, 2006, 21(4): 34.
- [13] Aymonier C, Gratiás A, Mercadier J, et al. Global reaction heat of acetic acid oxidation in supercritical water [J]. J. Supercritical Fluids, 2001, 21(3): 219.
- [14] Yukihiro M, Tepei N, Taro U, et al. Supercritical water oxidation of high concentrations of phenol [J]. J. of Haz. Mat., 2000, 73(3): 245.
- [15] 杜艳芬, 韩卿, 张荣莉. 超临界水氧化法处理废水 [J]. 西南造纸, 2001(4): 13.
- [16] 戴航, 黄卫红, 钱晓良, 等. 超临界水氧化法处理造纸废水的初步研究 [J]. 工业水处理, 2000, 20(8): 23.
- [17] 钱学仁, 李坚. 超临界流体加工技术-21 世纪制浆造纸技术 [J]. 国际造纸, 1996, 15(2): 10.
- [18] 姜岩, 闻建平, 胡宗定. 工业废水处理新技术与新方法的研究进展 [J]. 化工进展, 2004, 24(3): 256.
- [19] Hoffmann M R, Mahnenann D A. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chem. Rec., 1995, 95: 69.
- [20] 崔玉民, 朱亦仁, 何东宝. 用复相光催化剂 WO₃/Fe₂O₃/W 深度处理造纸废水的研究 [J]. 感光科学与光化学, 2001, 19(2): 131.
- [21] M Cristina Yeber, Jaime Rodriguez, Juanita Freire, et al. Photocatalytic Degradation of Cellulose Bleaching Effluent by Supported TiO₂ and ZnO [J]. Chemosphere, 2000, 41: 191.
- [22] 解恒参, 朱亦仁, 李爱梅, 等. 二氧化钛粉体在纸厂废水处理中的应用 [J]. 感光科学与光化学, 2006, 24(4): 312.
- [23] 朱亦仁, 李爱梅, 鲁玲, 等. 纳米 Fe₂O₃/Fe₃O₄ 光催化法处理造纸废水的研究 [J]. 太阳能学报, 2007, 28(10): 1125.
- [24] Dewulf J, Langenhove H V, Visscher A D, et al. Ultrasonic degradation of trichloroethylene and chlorobenzene at micromolar concentrations: kinetics and modeling [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001(8): 143.
- [25] Lorimer J P, Pollet B, Phull S S, et al. Sonoelectrochemical recovery of silver from photographic processing solutions [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 7(2): 69.
- [26] Christian Petrier, Marc Micolle, Gerard Merlin, et al. Characteristics of pentachlorophenolate degradation in aqueous solution by means of ultrasound [J]. Environ. Sci. Tec., 1992, 26(8): 1639.
- [27] 周珊, 陆晓华, 等. 超声降解造纸黑液的初步研究 [J]. 工业水处理, 2002(10): 26.
- [28] 李志建, 李可成, 周明. 超声波-厌氧生化法处理碱法草浆黑液的研究 [J]. 环境科学与技术, 2000(2): 42.
- [29] ChCominellis. Electrocatalysis in the electrochemical conversion. Combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment [J]. Electrochim. Acta, 1994(39): 1857.
- [30] Johnson S K, Houk L L. Electrochemical Incineration of 4-Chlorophenol and the Identification of Products and Intermediates Mass Spectrometry [J]. Environ. Sci. Tec., 1999, 33(15): 2638.
- [31] 雷利荣, 李友明, 陈元彩, 等. 三维电极电化学法处理桉木 CTMP 制浆废水 [J]. 中国造纸, 2006, 25(4): 8.
- [32] 胡志军, 李友明, 陈元彩, 等. 电催化氧化絮凝复合床处理 CTMP 废液 [J]. 纸和造纸, 2006, 25(4): 41.
- [33] Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(3): 243.
- [34] Hua W, Bennett E R, Letcher R J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada [J]. Water Research, 2006, 40: 2259.
- [35] Fontanier V, Farines V, Albet J, et al. Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents [J]. Water Research, 2006, 40: 303.
- [36] 万兰玉, 张磊, 等. 利用臭氧对造纸制浆中段废水处理的试验研究 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(17): 99.
- [37] Dwaine A Braasch, et al. KMED: a two step process to remove color from pulp mill wastewater [J]. Tappi J., 1997, 81(7): 149.
- [38] 王娟, 范迪. 臭氧氧化法深度处理造纸废水试验研究 [J]. 工业水处理, 2009, 29(1): 33.
- [39] 杨少霞, 冯玉杰, 万家峰, 等. 湿式催化氧化技术的研究与发展概况 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(4): 541.
- [40] Zimmerann F J. New waste disposal process [J]. Chemical Engineering, 1958, 65(8): 117.
- [41] Zimmerann F J. Wet air oxidation of hazardous organic in wastewater: US, 2665249 [P]. 1950.
- [42] 解恒参, 朱亦仁. 造纸废水处理新技术的研究进展 [J]. 化工环保, 2004, S1: 132.
- [43] Martin Fox, Tatsuya Noike. Wet oxidation pretreatment for the increase in anaerobic biodegradability of newspaper waste [J]. Biore-source Technology, 2004, 91(3): 273.
- [44] 刘学文, 王勇, 葛昌华. 催化湿式氧化处理造纸废水的研究 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(8): 139.
- [45] Hyunhee Lee, Makoto Shoda. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(3): 1314. [CPP]

(责任编辑: 赵旻宇)