

加压溶气生化气浮法处理生活污水的脱氮试验研究*

张其殿¹ 刘淑杰¹ 陈福明¹ 芦嵩林¹ 杨春平²

(1.清华大学深圳研究生院,深圳市工业应用分离技术重点实验室,深圳环境微生物资源开发与应用工程实验室,广东 深圳 518055;

2.浙江工商大学环境科学与工程学院,浙江省固体废物处理与资源化重点实验室,浙江 杭州 310018)

摘要 将加压溶气气浮技术与加压曝气生物氧化技术相结合,开发了加压溶气生化气浮(PA-DAF)法,用于处理生活污水。结果表明,DO和C/N对反应器的脱氮效果有显著影响。DO质量浓度提高到3.5 mg/L后,氨氮去除率提高到将近99%。当DO质量浓度为2.5 mg/L时,TN去除率达到最大值77.50%。高C/N条件下系统会抑制硝化能力。该反应器能很好地创造缺氧微环境,出现了同步硝化反硝化现象,并对其形成机制进行了分析。

关键词 加压曝气 气浮 脱氮 同步硝化反硝化

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2015.02.013

Denitrification on pressured aeration-dissolved air flotation process for treating domestic wastewater ZHANG Qidian¹, LIU Shujie¹, CHEN Fuming¹, LU Songlin¹, YANG Chunping². (1. Shenzhen Key Laboratory of Separation Technology, Shenzhen Engineering Laboratory for Environmental Microbiology Utilization, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen Guangdong 518055; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling, College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou Zhejiang 310018)

Abstract: A pressured aeration-dissolved air flotation reactor was developed by combining the pressurized aeration bio-oxidation technology and the dissolved air flotation process. The results showed that dissolved oxygen (DO) and C/N ratio significantly affected denitrification. When DO was more than 3.5 mg/L, the removal rate of ammonia nitrogen reached 99%. When DO was 2.5 mg/L, the removal rate of TN arrived at the maximum value which was 77.50%. The nitrification was inhibited at high C/N ratio. PA-DAF was advantageous to create anoxic condition for simultaneous nitrification and denitrification (SND) and the mechanism was debated.

Keywords: pressured aeration; flotation; nitrogen removal; SND

加压曝气生物氧化技术是传统活性污泥法的强化,它通过加压的手段,提高反应器内的氧传递速率,提高DO浓度,从而提高生化反应的效率^[1-2]。据报道,国内外已经就加压曝气生物氧化技术处理印染废水、化工废水、食品废水进行了相关研究^[3-5]。HO等^[6]应用加压的方法处理棕榈油厂的废水,结果表明,高效的处理效果与较高的氧传递速率有关。同时发现,微生物对压强有一定的耐受性^[7]。

加压曝气生物氧化技术与常规生物氧化技术相比有诸多优势,如较短的停留时间、较小的占地面积、较强的抗有机负荷冲击能力,可提高反应器内的活性污泥浓度及微生物量,减少剩余污泥的排放^[8]。但经过加压曝气生物氧化技术处理后的污水在排放时会产生众多的微气泡,影响后续的泥水分离,往往

需要增加一个沉淀池或脱气装置,增加了运行成本和占地面积^[9-11]。

加压溶气气浮技术通过压力释放,产生的大量微气泡与悬浮固体及胶体黏附,形成密度小于水的气浮体,进行固液分离。加压溶气气浮技术已广泛用于城市污水及工业废水的净化^[12-15]。

为克服加压活性污泥法的不足,提高处理效率,降低运行成本,本研究将加压溶气气浮技术和加压活性污泥法结合,开发了加压溶气生化气浮(PA-DAF)法。加压曝气生物氧化在压力溶气罐内完成,同时也是加压溶气的过程,出水时直接通过后续的气浮装置完成快速、高效的泥水分离,充分发挥各自的优势。

近年来,大量的工程和实验研究表明,同个反应

第一作者:张其殿,男,1987年生,硕士研究生,主要从事水处理技术研究与开发。

* 深圳市生物、互联网、新能源产业发展专项资金资助项目(No.CXB201104250056A)。

器中硝化和反硝化反应同一时间发生的现象普遍存在各种废水处理工艺中^[16-18]。目前,加压曝气生物氧化技术的脱氮研究仅局限于硝化阶段,反硝化脱氮的研究较少。本研究主要考察PA-DAF法处理生活污水的脱氮性能与主要影响因素,在此基础上为该新工艺的推广及工程实践提供相关运行参数。

1 试验材料与方法

1.1 试验方法、装置与流程

如图1所示,试验装置包括加压生化系统和气浮系统。试验使用的铁制压力溶气罐内径为450 mm,高为900 mm,有效容积为90 L。竖流气浮池由有机玻璃加工而成,接触区直径为60 mm,高为1 000 mm,分离区直径为300 mm,竖流气浮池底部预留滤料区,有效容积为70 L。

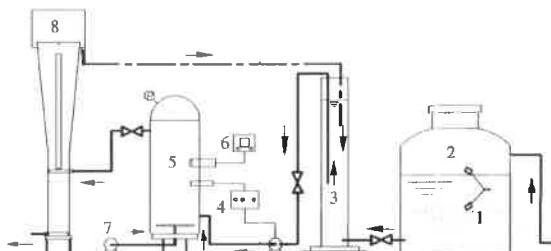


图1 试验装置与流程

Fig.1 Experimental devices and process flow chart
1—液位控制器;2—集水池;3—泥水混合池;4—压力传感器;
5—压力溶气罐;6—在线DO仪;7—空压机;8—气浮池

污水由水泵抽入集水池并在液位差的作用下进入泥水混合池与气浮池回流的污泥混合,一起被抽入压力溶气罐内进行加压生化反应。压力溶气罐密闭,空压机产生的空气由底部的微孔曝气器鼓入。通过内外压力差,罐内经过加压生化处理后的污水被压入气浮池。在接触区内,由于压力的骤降,释放出众多微气泡,水中的污泥在微气泡的烘托下上升,完成泥水分离。试验所需生活污水的调配全部在集水池完成。

1.2 试验用水

试验用水以投加营养液至生活污水的方法配制,生活污水取自深圳市南山区西丽镇白芒村白芒污水处理厂格栅池过滤出水。试验研究期间(2013年2—8月),其水质见表1,水温总体保持在20~30

表1 试验用水水质
Table 1 Quality of raw wastewater

指标	COD /(mg·L ⁻¹)	氨氮 /(mg·L ⁻¹)	硝态氮 /(mg·L ⁻¹)	亚硝态氮 /(mg·L ⁻¹)	TN /(mg·L ⁻¹)	悬浮固体(SS) /(mg·L ⁻¹)	pH
范围	60.20~90.65	19.43~22.41	0~0.01	0~0.001	21.24~25.59	102~230	6.5~8.0
均值	75.43	20.92	0.005	0.0005	23.42	116	7.25

℃。为研究影响脱氮效果的主要因素,向生活污水加入由葡萄糖(碳源)、氯化铵(氮源)、磷酸二氢钾(磷源)配制的营养液,调节至试验所需要的条件,同时用NaHCO₃调节碱度。

1.3 自动控制系统

压力溶气罐顶部装有直流压力传感器,并通过数字控制箱与水泵相连接。当罐内压力大于或低于设定压力时,通过减小或增大电流的方式控制水泵的进水量,以维持罐内的压力稳定。通过自动控制系统,保证试验条件(压力、出水流量)的稳定。

1.4 分析方法

1.4.1 水质指标测定

COD:快速消解法;氨氮:纳氏试剂分光光度法;TN:碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;硝态氮:紫外分光光度法;亚硝态氮:氨基苯磺酸-N-(1-萘)乙二胺比色法;pH:精密试纸;DO:HACH 在线 DO 测定仪。

1.4.2 统计分析

采用Excel 2003 处理数据、Origin 8.1 绘制图表。每个工况下,稳定运行时间为1周左右,数据均为多次试验结果平均值。

1.5 接种污泥、挂膜及试验的启动

压力溶气罐内使用的球形填料,经过加工后,内部填充聚氨酯泡沫,填充率50%。以深圳市西丽再生水厂的污泥为接种污泥,闷曝2 d 后,加入葡萄糖、氯化铵和磷酸二氢钾混合而成的C:N:P(质量比)=100:5:1 的营养液,以提供微生物生长所需的营养。培养1周后,镜检显示生物相稳定且良好,填料布满活性污泥,则认为活性污泥培养及挂膜成功。密封压力溶气罐,提高罐内压力,连续运行系统,当COD 及氨氮去除率稳定后,说明微生物已适应环境,此时进行后续试验。

2 结果与讨论

2.1 DO 对处理效果的影响

控制压力溶气罐内压力为0.3 MPa,调节水力停留时间为2 h,进水 COD 质量浓度为180~200 mg/L,氨氮质量浓度为35~40 mg/L,TN 质量浓度为38~44 mg/L。通过调节空压机阀门调整进气

量,调节DO分别为0.5、1.5、2.5、3.5、4.5、5.5 mg/L,考察不同DO对氨氮、TN的去除的影响及出水中亚硝态氮和硝态氮的变化情况,见图2至图4。

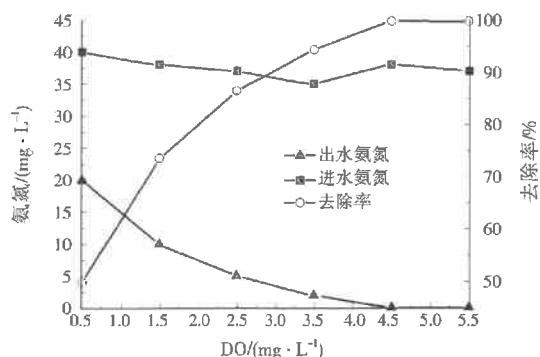


图2 DO对氨氮去除率的影响
Fig.2 The effect of DO on the removal rate of ammonia nitrogen

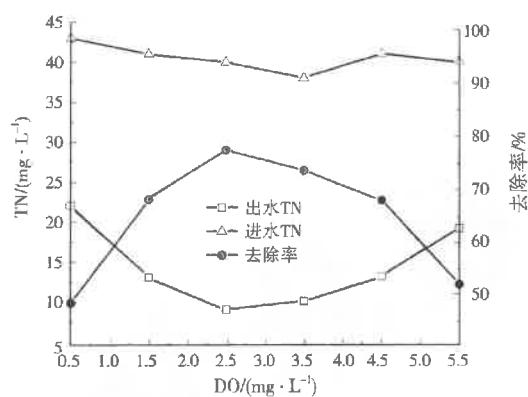


图3 DO对TN去除率的影响
Fig.3 The effect of DO on the removal rate of TN

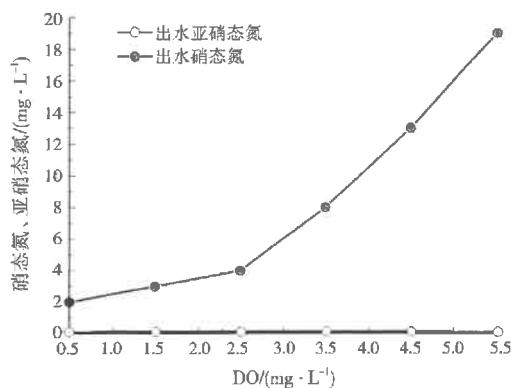


图4 DO对出水硝态氮、亚硝态氮质量浓度的影响
Fig.4 The effect of DO on nitrate nitrogen and nitrite nitrogen

由图2可以看出,DO对压力溶气罐内硝化作用效果影响显著。在DO为0.5 mg/L时,出水氨氮质量浓度约为20 mg/L,去除率仅为50%左右。主要原因是在低DO条件下,压力溶气罐内部处于缺氧环境,而硝化菌是好氧菌,所以活性被抑制,影响

了硝化作用。随着DO浓度的提高,因供氧充分,硝化菌活性提高,硝化作用可以充分进行,氨氮去除率因而逐步提高。当DO质量浓度达到3.5 mg/L后,压力溶气罐内转换为好氧环境,氨氮去除率逐步提高到将近99%,氨氮含量非常低。

由图3可知,TN去除率随着DO的增大呈先增加后下降的趋势。当DO为0.5 mg/L时,压力溶气罐内为缺氧状态,硝化作用被抑制,TN去除率为48.84%。当DO增加到2.5 mg/L时,TN去除率达到最大值77.50%,此时脱氮效果最佳。DO继续增加,TN去除率逐渐下降,DO质量浓度为5.5 mg/L时,TN去除率为52.25%。此时压力溶气罐内好氧环境占优,缺氧环境大大减少,反硝化作用被抑制,硝态氮、亚硝态氮积累,造成TN去除率下降。不同工艺或反应器中,取得最佳脱氮效率时的DO浓度都各不相同,这主要是因为氧传递速率的不同造成的。

由图4可知,不同DO浓度下,出水硝态氮浓度逐渐上升,而亚硝态氮的浓度变化不大,且浓度极小。由于硝化反应的速率随着DO浓度的增加而提升,而与此相反,高DO浓度会抑制反硝化反应,因此出水硝态氮浓度逐渐累积,成为TN的主要成分。

由此可见,DO浓度对氨氮、TN的去除效果有显著影响。DO浓度过低时,影响硝化作用的效果,但DO浓度保持较低浓度时,更有利于创造缺氧/厌氧环境,提高反硝化效果;DO浓度过高时,硝化作用过强会造成脱氮效果较差的结果,因此在实际操作中需要合适的DO,保证氨氮在较低的水平下,尽可能降低硝态氮,从而获得最佳的脱氮效果。

2.2 C/N对处理效果的影响

有机碳源既是微生物增殖生长的能量来源,又是反硝化菌进行反硝化作用的电子供体,是实现反硝化的重要因素^[18]。碳源不足,满足不了反硝化的需求,不利于反硝化作用;碳源过多,会限制硝化反应的速率,不利于氨氮的去除。

通过投加葡萄糖的方式,调整进水C/N(质量比)分别为3、5、7、10、12,以考察不同C/N条件下对反应器中氨氮和TN处理效果的影响及出水中硝态氮、亚硝态氮的变化情况,见图5至图7。运行期间保持压力为0.3 MPa,DO为2.5~4.5 mg/L,水力停留时间为2 h,氨氮为30~40 mg/L,TN为34~43 mg/L。

由图5可以看出,C/N对系统氨氮去除效果、硝化作用的影响显著。C/N为3~7时,出水氨氮

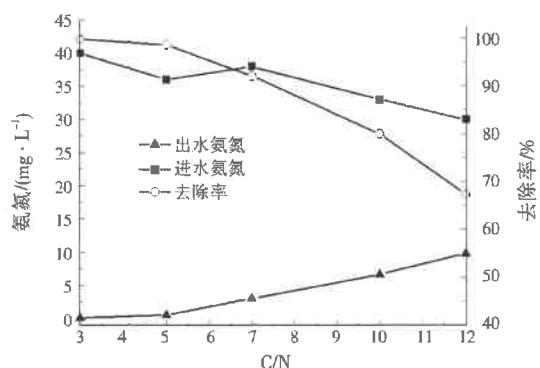


图 5 C/N 对氨氮去除率的影响
Fig.5 The effect of C/N on the removal rate of ammonia nitrogen

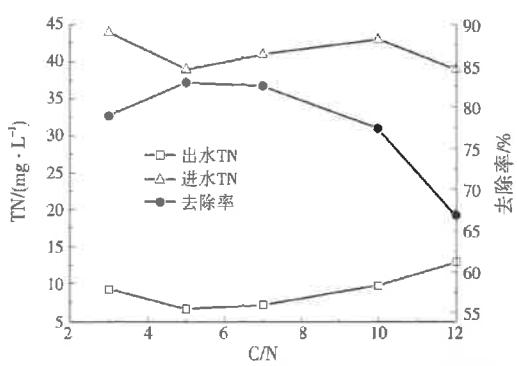


图 6 C/N 对 TN 去除率的影响
Fig.6 The effect of C/N on the removal rate of TN

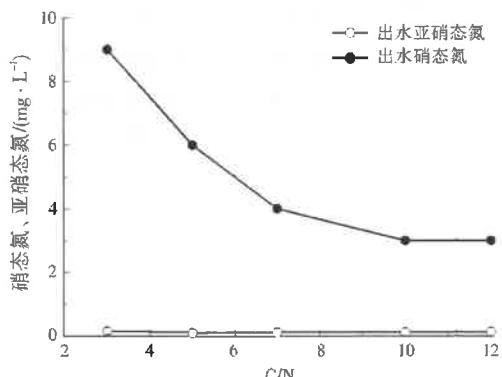


图 7 C/N 对出水硝态氮、亚硝态氮质量浓度的影响
Fig.7 The effect of C/N on nitrate nitrogen and nitrite nitrogen

质量浓度低于 5 mg/L，去除率高于 90%，最大时接近 99%，说明在低 C/N 条件下系统具有良好的硝化能力。随着 C/N 继续增大，氨氮去除率继续下降，且下降趋势显著。当 C/N 为 12 时，出水氨氮质量浓度约为 9.8 mg/L，去除率为 67.33%，比最高时下降超过 30 百分点，这是因为随着 C/N 的增加，污水中的有机物含量增加，当有机物含量较大时，异养菌消耗有机物而大量繁殖，与硝化菌对 DO 及生存空间进行竞争使得硝化菌的生长受到抑制，从而影响氨氮的去除效果。

由图 6 可以看出，C/N 在 3~5，TN 去除率呈上升趋势；C/N>5 后，TN 去除率呈下降趋势。反硝化菌需要有机碳源作为电子供体，低 C/N 条件下，有机碳源受限，使得反硝化的活性受到抑制，反硝化作用进行不够充分，当 C/N 提高后，有机碳源增多，满足了反硝化菌的代谢需求，有利于反硝化反应进行。C/N 为 5 时，出水 TN 质量浓度约为 6 mg/L，去除率达到最大值 82.63%。C/N 继续增大，TN 去除效果下降，主要原因是压力溶气罐内 C/N 越大有机物浓度越高，硝化菌的硝化反应速率降低，没有足够的硝态氮、亚硝态氮进行反硝化，从而影响了反硝化的效果，TN 去除率下降，最终使得系统的脱氮效果降低。在常压下，一般认为，当 C/N 为 10 左右时可获得最佳脱氮效果^[20]。可见，在加压条件下，脱氮性能对有机碳源的需求较低。

由图 7 可以看出，C/N 在 3~5 时，出水硝态氮较高，主要是因为低 C/N 条件下，压力溶气罐内的有机碳源不足，不能满足反硝化的能力需求，使得反硝化作用受到抑制，最终导致出水硝态氮的积累。随着 C/N 的提高，在有机物充分的条件下，反硝化菌代谢活跃，而硝化菌在与异养菌的竞争中处于劣势，因此出水硝态氮含量减少，但氨氮含量却增高，导致系统对脱氮效果变差。

2.3 同步硝化反硝化的探讨

同步硝化反硝化的反应机制存在不同的观点，对同步硝化反硝化现象的解释还有待于进一步深入。目前，主要包括宏观环境理论^[21]、微环境理论^[22]、好氧反硝化菌理论。

宏观环境理论认为，由于反应器内的液相不能完全混合均匀，例如由于曝气装置的不同，在反应器内部间隔形成好氧及缺氧或是厌氧环境。PA-DAF 发生同步硝化反硝化脱氮现象的实质上就是硝化过程和反硝化过程在压力溶气罐内同时发生。但从微观的脱氮过程来说，仍然是硝化反应首先进行，产生反硝化所需要的产物，然后反硝化反应继续发生，只是在压力溶气罐内，不止存在一个好氧/缺氧的空间，各个区域完成反应的程度都不同，造就了宏观上硝化反应和反硝化反应同时发生的结果。

PA-DAF 中同步硝化反硝化现象的产生与载体填料的使用是分不开的。在加压曝气、压力溶气罐内环境呈好氧的条件下，需要系统内存在缺氧的环境以提供给反硝化菌增殖、生存。本试验中，压力溶气罐内进行加压曝气，为附着在填料上的生物膜和液相中的微生物絮体提供了充足的氧气，以顺利进

行硝化作用;而填料上附着的生物膜及液相中絮体的存在为缺氧/厌氧环境的产生提供了条件。缺氧环境是同步硝化反硝化发生的关键条件,反硝化菌可在缺氧环境下将硝化过程产生的硝态氮和亚硝态氮通过反硝化作用转化为N₂而达到脱氮效果。

压力溶气罐采用微孔曝气,圆柱体形状,曝气盘置于其底部,曝气盘的直径为压力溶气罐底部直径的1/3。当曝气量不足时,会在压力溶气罐内径边缘及远离曝气位置的地方(边缘或顶部)存在缺氧区,或是由于压力溶气罐内所挂填料对DO传递的阻拦,往往会产生曝气不均匀的结果,因此在压力溶气罐内可以形成宏观缺氧环境。离曝气盘较近的地方DO浓度较高,进行硝化反应;远离曝气盘的地方DO浓度相对较低,又由于好氧微生物消耗掉大部分氧,使得此区域形成缺氧区,可进行反硝化反应,这就形成了同步硝化反硝化现象。

压力溶气罐内部装有球形填料,从微观环境角度来说,球形填料的存在使得填料表面形成好氧区,进行硝化反应,而填料内部形成缺氧区,进行反硝化反应。观察发现,反应器内部组合填料上污泥挂膜宽厚,这一现象与之前的相关研究相符合。杨秀强等^[23]发现,在加压状态下生物反应器活性生物膜的厚度可达到5 mm而不脱落。图8是反应器内球形填料,可以明显观察到,挂膜后外部为茶褐色的好氧污泥,尺寸约20 mm,而内部是较为明显的黑色厌氧污泥。同时,聚氨酯泡沫内部空隙较多,附着大量污泥,造成絮体微环境好氧与厌氧环境的交替,这与同步硝化反硝化的形成理论相符合^[24-25]。由于填料上形成膜的厚度较大,在较低DO的条件下,生物膜的外部是好氧环境,进行充分的硝化反应,由于浓度差,在膜的内部形成了厌氧环境,有利于反硝化菌生长,进行反硝化反应^[26-27]。



图8 球形填料
Fig.8 The spherical packing

对于球形填料来说,由于DO梯度的存在,使得好氧区和厌氧区是相连的。当DO浓度较高时,好氧区的面积会向内部扩展,当DO浓度较低时,好氧区的面积会减少,厌氧区向外推移,随着DO浓度的

变化,区域之间的变化处于动态平衡中。

在PA-DAF中存在同步硝化反硝化脱氮现象,是宏观环境和微观环境理论共同作用的结果,但主要还是依赖于缺氧微环境的存在。

3 结论

(1) DO浓度对氨氮、TN的去除效果有显著影响。DO质量浓度提高到3.5 mg/L后,氨氮去除率提高到将近99%;当DO质量浓度为2.5 mg/L时,TN去除率达到最大值77.50%。

(2) 在低C/N条件下系统具有良好的硝化能力。C/N为3~7时,出水氨氮质量浓度低于5 mg/L,去除率高于90%。高C/N条件下系统抑制硝化能力,TN去除效果下降。

(3) PA-DAF能很好地创造缺氧微环境,反应器内出现了同步硝化反硝化现象。

参考文献:

- [1] EIJIS K, MORTIMER G, BERKTAY A. Biological wastewater treatment under the influence of pressure[J]. Journal of the Institution Water and Environmental Management, 1997, 6(5): 468-475.
- [2] KRAUTH K, STAAB K F. Pressurized bio-reactor with membrane filtration for wastewater treatment[J]. Water Research, 1993, 27(3): 405-416.
- [3] FANG Fang, JIN Zanfang, PAN Zhiyan. et al. Treatment of organic intermediate wastewater by pressurized activated sludge process[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2006, 34(4): 381-388.
- [4] LEI Caihong, JIN Zanfang, PAN Zhiyan. Study on treatment of aniline wastewater by pressurized activated sludge process[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2008, 36(4): 423-426.
- [5] 苏宏,闫广平,薛秀萍,等.加压SBR法处理淀粉废水的研究[J].吉林化工学院学报,2000,17(1):33-40.
- [6] HO C, TAN Y. The treatment of anaerobically digested palm oil mill effluent by pressurised activated sludge[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1988, 41(1): 75-80.
- [7] 郭向明,苏宏,赵文生,等.加压生物氧化法处理助剂厂废水的研究[J].化工环保,2001,21(2):70-74.
- [8] 黄江丽,赵文生,施汉昌,等.加压生物氧化法处理印染废水的动力学研究[J].环境污染防治,2004,26(6):430-437.
- [9] 巩有奎,李国新,任丽芳.压力接触氧化塔处理吡虫啉废水脱氮研究[J].化学工程,2009,37(5):66-69.
- [10] 吴慧英,黄晟,施周,等.加压生物接触氧化法处理生活污水的试验研究[J].给排水,2003,29(6):36-38.
- [11] 吴慧英,施周,黄晟.加压生物接触氧化法处理医院污水[J].环境科学与技术,2007,30(3):64-65.
- [12] TEIXEIRA M R, ROSA M J. Comparing dissolved air flotation

- and conventional sedimentation to remove cyano bacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part I : the key operating conditions[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 52(1):84-94.
- [13] HAMI M L, AL HASHIMI M, AL DOORI M. Effect of activated carbon on BOD and COD removal in a dissolved air flotation unit treating refinery wastewater [J]. Desalination, 2007, 216(1/2/3):116-122.
- [14] BENSADOK K, BELKACEM M, NEZZAL G. Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation[J]. Desalination, 2007, 206(1/2/3):440-448.
- [15] DE NARDI I, FUZI T, DEL NERY V. Performance evaluation and operating strategies of dissolved air flotation system treating poultry slaughterhouse wastewater[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52(3):533-544.
- [16] JOO H S, HIRAI M, SHODA M. Characteristics of ammonium removal by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification by *Alcaligenes faecalis* No.4[J]. Biosic. Bioeng., 2005, 100(2):184-191.
- [17] LIU Yanchen, SHI Hanchang, XIA Lan, et al. Study of operational conditions of simultaneous nitrification and denitrification in a Carrousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(3):901-906.
- [18] WANG Bing, WANG Wei, HAN Hongjun, et al. Nitrogen removal and simultaneous nitrification and denitrification in a fluidized bed step-feed process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(2):303-308.
- [19] HULLE S, VANDEWEYER H, MEESCHAERT B, et al. Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(1):1-20.
- [20] 郑祥, 刘俊新. 影响 MBR 脱氮效率的因素研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10):1325-1329.
- [21] ZHAO H W, MAVINIC D S, OLDHAM W K, et al. Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage[J]. Water Research, 1999, 33(4):961-970.
- [22] UEMOTO H, SAIKI H. Behavior of immobilized nitrosomonas-europaea an paracoccus denitrificans in tubular gel for nitrogen removal in wastewater[J]. Prog. Biotechnol., 1996(11):695-701.
- [23] 杨秀强, 刘新亭. 加压生物接触氧化法处理增塑剂生产废水试验研究[J]. 环境污染与防治, 1996, 18(2):21-23.
- [24] LI B K, BISHOP P L. Micro-profiles of activated sludge floc determined using microelectrodes[J]. Water Research, 2004, 38(5):1248-1258.
- [25] HOLLEY K S. Simultaneous nitrification and denitrification in activated sludge floc[D]. Rolla: University of Missouri-Rolla, 2003.
- [26] RITTMANN B E, LANGELAND W E. Simultaneous denitrification with nitrification in single channel oxidation ditches [J]. Water Pollution Control Fed., 1995, 57(4):300-308.
- [27] ROBERTSON L A, VAN NIEL E W J, TORREMANS R A M, et al. Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat cultures of *Thiophaera pantotropha* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 54(11):2812-2818.

编辑:贺峰萍 (修改稿收到日期:2014-09-02)

(上接第 67 页)

- [15] YOU M, KIM T G, SUNG Y M. Synthesis of Cu-doped TiO₂ nanorods with various aspect ratios and dopant concentrations [J]. Cryst. Growth Des., 2010, 10(2):983-987.
- [16] MCINTYRE N S, COOK M G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper [J]. Anal. Chem., 1975, 47(13):2208-2213.
- [17] BECHARA R, ABOUKAIS A, BONNELL J P. X-ray photoelectron spectroscopic study of a Cu-Al-O catalyst under H or CO atmospheres[J]. J. Chem. Soc., 1993, 89(8):1257-1262.
- [18] VENEZIA A M. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization[J]. Catal. Today, 2003, 77(4):359-370.
- [19] XU Jingjing, CHEN Mindong, FU Degang. Study on highly visible light active Bi-doped TiO₂ composite hollow sphere [J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 257(17):7381-7386.
- [20] CHEN C C, MAI F D, CHEN K T, et al. Photocatalyzed N-demethylation and degradation of crystal violet in titania dispersions under UV irradiation[J]. Dyes and Pigments, 2007, 75(2):434-442.
- [21] LONG M C, CAI W M, KISCH H. Photoelectrochemical properties of nanocrystalline Aurivillius phase Bi₂MoO₆ film under visible light irradiation[J]. Chem. Phys. Lett., 2008, 461(1/2/3):102-105.
- [22] XIONG Zhigang, ZHANG Lili, MA Jizhen, et al. Photocatalytic degradation of dyes over graphene-gold nanocomposites under visible light irradiation[J]. Chem. Commun., 2010, 46(33):6099-6101.
- [23] 满毅, 宗瑞隆, 朱永法. Bi₂MoO₆纳米薄膜的制备及其光电性能[J]. 物理化学学报, 2007, 23(11):1671-1676.
- [24] JIANG Tengfei, XIE Tengfeng, YANG Wanshi, et al. Photoelectrochemical and photovoltaic properties of p-n Cu₂O homojunction films and their photocatalytic performance[J]. J. Phys. Chem. C, 2013, 117(9):4619-4624.
- [25] LETTMANN K, HILDENBRAND H, KISCH W, et al. Visible light photo degradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2001, 32(4):215-227.

编辑:贺峰萍 (修改稿收到日期:2014-07-14)