

紫外催化湿式氧化工艺降解油墨废水

刘鹏¹ 李朝林¹ 陆钢¹ 崔海波²

(1. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055; 2. 深圳市道汇科技有限公司, 深圳 518055)

摘要 为了解决传统催化湿式过氧化氢氧化技术需要高温高压等苛刻条件的问题, 将紫外引入催化湿式氧化技术, 得到可在常温常压条件下进行的紫外催化湿式氧化工艺(UV-CWOP)。以 Cu^{2+} 为催化剂, 采用该工艺处理油墨废水取得了良好的效果。通过单因素实验确定的最佳工艺条件为: pH值=3, H_2O_2 用量为1.5倍理论量, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投量2 g/L, 初始温度40℃。在此条件下处理油墨废水3 h, COD可从9 500 mg/L降解到89 mg/L, 出水达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准。

关键词 紫外 催化湿式氧化 油墨废水 COD

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2012)07-2265-06

Degradation of ink wastewater by UV-catalytic wet oxidation process

Liu Peng¹ Li Chaolin¹ Lu Gang¹ Cui Haibo²

(1. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China;

2. Shenzhen Dohill Technology Co. Ltd., Shenzhen 518055, China)

Abstract In order to solve the problem of traditional catalytic wet peroxide oxidation(CWPO) which needs harsh conditions of high temperature and high pressure, UV-catalytic wet oxidation process(UV-CWOP) was set up by introducing ultraviolet into CWPO technology, which could run under the normal temperature and pressure. Catalyzed by Cu^{2+} , a high COD removal using the process in ink wastewater treatment was obtained. The optimal technological conditions, determined by single factor experiment, are as follows: pH of 3; H_2O_2 of 1.5 times theory; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ of 2 g/L; initial temperature of 40℃. Under the optimal conditions, COD could decrease from 9 500 mg/L to 89 mg/L with 3 hours treatment, and the effluent quality can meet the first class criteria specified in the Integrated Wastewater Discharge Standard (GB8978-1996).

Key words ultraviolet; catalytic wet oxidation process; ink wastewater; COD

油墨废水是一种典型的高浓度有机废水, 包装、电路板印刷等行业普遍产生^[1,2], 它的COD和色度一般都非常高, 不具备可直接生化处理的条件, 所以寻找一种高效可行的油墨废水处理技术显得尤为重要。

催化湿式过氧化氢氧化技术(catalytic wet peroxide oxidation, CWPO)是处理高浓度、高毒性、难降解有机废水的一种有效方法^[3-11], 但其需要在高温高压的苛刻条件下进行, 使该技术的应用和推广受到极大限制^[12,13]。因此, 如何通过技术改进来降低反应条件, 使其可以在常温常压下进行, 且具有高效的处理效果对其的应用推广具有重要意义。

本研究将紫外引入催化湿式过氧化氢氧化技术, 提出了常温常压下可进行的紫外催化湿式氧化工艺(UV-catalytic wet oxidation process, UV-CWOP), 文中研究了本工艺处理油墨废水的特性,

探索各工艺参数对处理效果的影响, 找到最佳反应条件并确定其处理效果。

1 实验部分

1.1 废水水样与预处理

实验用原水样取自深圳某电镀厂油墨废水集水池, 废水量为1 t/d, 原水pH值偏碱性, 呈深蓝色, 含盐量高, 为可生化性差、难降解高浓度有机废水, 废水水质为: COD 45 000 mg/L, pH值11.6, TDS 18 500 mg/L。

经实验, 该废水中含有大量可溶性树脂, 可通过酸析的方法先做预处理去除部分COD, 这与李碧

基金项目: 国家环保公益性行业科研专项(200809033)

收稿日期: 2011-01-16; **修订日期:** 2011-03-04

作者简介: 刘鹏(1986~), 男, 博士研究生, 主要从事污水处理高级氧化技术及设备化研究工作。E-mail: liup03@126.com

等^[2,14,15]的报道相一致,他们对酸析法有较详细的介绍。本水样 pH 调节到 3 左右时,有大量树脂析出,沉淀取上清液得到预处理后废水,呈浅黄色, COD 为 14 800 mg/L, 本实验采用预处理后废水为处理对象。

1.2 仪器及试剂

自制半自动 UV-CWOP 反应器,主波长在 254 nm 和 185 nm 的 85 W 紫外灯(深圳市道汇科技有限公司),COD 消解器(美国哈希 DRB200),pH 值计(上海三信 PHS-3C),电子天平(德国赛多利斯 BP221S)。30% H_2O_2 (分析纯), H_2SO_4 (分析纯), NaOH (分析纯), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)。

1.3 实验方法

取预处理好水样若干份,按照实验需要分别稀释一定倍数,每次实验取所需稀释倍数的水样 4 L 放入反应器,再按比例加入 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,搅拌均匀后打开紫外灯开始反应,为了提高 H_2O_2 的利用率,反应过程中匀速投加 H_2O_2 ,每隔 0.5 h 取样 100 mL,将 pH 调至 12 终止反应,沉淀后取上清液用重铬酸钾法测 COD 值,考察 pH 值、初始 COD 浓度、 Cu^{2+} 浓度、 H_2O_2 投加量、初始预热温度以及单灯处理量等参数对处理效果的影响,最后找到最优处理参数和处理效果。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对处理效果的影响

由氧化有机物的化学计量关系可知,在完全反应条件下, H_2O_2 理论投加量为废水 COD 值的 2.125 倍,所以本实验根据进水 COD 浓度推算所需 H_2O_2 的理论投加量。

调节 5 份水样的 pH 值分别为 2、4、6、8 和 10 来研究 pH 值对油墨废水 COD 降解效果的影响。5 份水样除 pH 之外的其他参数保持一致,分别为:固定取 COD 约为 9 000 mg/L 的 4 L 油墨废水, H_2O_2 用量为 1 倍理论量(0.6 mol/L), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投量 1 g/L,初始温度为 25℃,光照反应时间为 150 min,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,pH 值对降解效率的影响显著,pH 在 3~4 之间时有较好的降解效果,尤其在 pH = 3 左右时降解效果最好,可以在 150 min 内将 COD 从 9 190 mg/L 降解到 654 mg/L;当 pH 很低和较高时油墨废水 COD 的降解效果差很多,例如 pH = 2 左右时,在 150 min 内 COD 只能从 9 020 mg/L 降解到

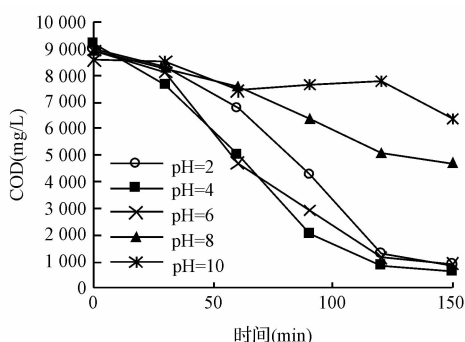


图1 初始 pH 值对 COD 去除效果的影响

Fig. 1 Effect of pH on COD removal

871 mg/L,而 pH = 10 左右时,在 150 min 内 COD 只能从 8 556 mg/L 降解到 6 341 mg/L。

分析出现这个现象的主要原因是,当 pH 值较低,即 H^+ 浓度较高时,影响了 $\cdot\text{OH}$ 的产生;而 pH 值较高时,因为 Cu^{2+} 会以氢氧化物的形式沉淀而影响其的催化作用;还有,较高的 pH 值会使 H_2O_2 无效分解加速而降低利用率。

值得一提的是,在整个反应过程中,由于中间产物的生成,反应体系的 pH 值呈现先降后升的趋势,分析主要原因是部分中间产物为有机酸,开始产生的有机酸使体系 pH 值下降,随着反应的进行中间产物也进一步被分解,所以后面又出现 pH 值上升趋势,所以在实际工程中应该考虑这一因素的影响,将初始 pH 值调解在适合的水平。

2.2 油墨废水初始浓度对处理效果的影响

根据反应动力学原理,反应底物浓度直接影响反应速率,本文考察了不同初始浓度对降解率的影响。

配制 3 份水样 COD 分别为 11 723、9 317 和 6 073,除 COD 之外的其他参数保持一致,分别为:油墨废水水量 4 L, H_2O_2 用量为 1 倍理论量(分别为 0.9、0.6 和 0.4 mol/L), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投量 1 g/L,初始温度 25℃,光照反应时间为 150 min,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,油墨废水的初始浓度对本反应存在两方面的影响:一方面,对最后出水 COD 的影响显著,低浓度下的降解更彻底,最后出水 COD 浓度随初始浓度增加而上升,当初始 COD 浓度为 6 073 mg/L 时,反应 150 min COD 可以降解到 559 mg/L,而同样条件下,初始 COD 浓度为 11 723 mg/L 时,相同时间也只能降解到 814 mg/L,出现这种情况的

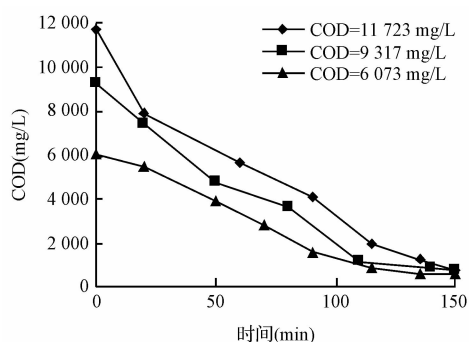


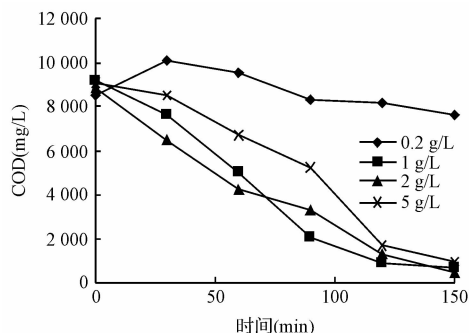
图 2 油墨废水初始浓度对 COD 去除的影响

Fig. 2 Effect of ink wastewater initial concentration on COD removal

主要原因是紫外剂量相对减小导致的;另一方面,初始浓度越高时,COD 总去除率也越高,初始 COD 浓度为 6 073 mg/L 时的去除率为 90.8%,而初始 COD 浓度为 11 723 mg/L 时的去除率为 93.1%,这也与反应动力学原理相一致,反应物浓度越高,反应越向正方向进行。

2.3 催化剂浓度对处理效果的影响

催化剂投量的优化对提高 COD 降解效率十分重要。配制 3 份水样, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投量分别为 0.2 g/L、1 g/L、2 g/L 和 5 mg/L,其他参数保持一致,分别为:固定取 COD 约为 9 000 mg/L 的 4 L 油墨废水, H_2O_2 用量为 1 倍理论量 (0.6 mol/L),初始反应温度为 25℃,光照反应时间为 150 min,结果如图 3 所示。

图 3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投加量对 COD 去除效果的影响Fig. 3 Effect of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dosage on COD removal

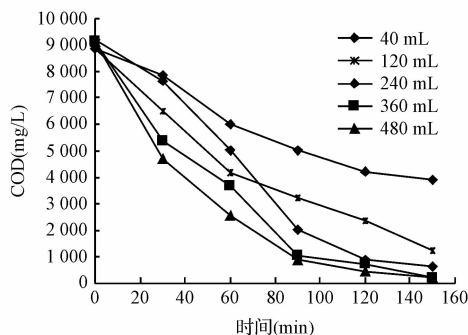
由图 3 可知,随催化剂用量的增加去除率出现了先增后降的趋势,当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量为 1 或 2 g/L 范围内时,对 COD 有较高的去除效果,出水可以达到 436 mg/L 以下;在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量不足

(0.2 g/L)或用量较高(5 g/L)时处理效果均较差。 Cu^{2+} 是产生 $\cdot\text{OH}$ 的催化剂,当用量不足时直接影响了 $\cdot\text{OH}$ 的产量,从而降低了氧化降解效果;另外,当 Cu^{2+} 用量过高时也降低了有机污染物的氧化降解效果,分析其主要原因,一方面是过量的 Cu^{2+} 使 H_2O_2 分解速度过快,在短时期内使 $\cdot\text{OH}$ 浓度达到很高,部分 $\cdot\text{OH}$ 来不及与有机物反应便发生相互间消灭反应,降低了 $\cdot\text{OH}$ 的利用率;另一方面是过量 Cu^{2+} 的加入增加了 H_2O_2 直接分解成水和氧气的速度,所以同样也降低了处理效果。

2.4 H_2O_2 用量对处理效果的影响

UV-CWOP 技术最关键的参数有三,即紫外光、催化剂和氧化剂,因而 H_2O_2 作为本实验中的氧化剂,它的用量是非常重要的参数之一,将直接决定催化氧化效果。

配制 5 份水样, H_2O_2 总投加量分别为 40、120、240、360 和 480 mL,即分别为理论量的 0.17 倍、0.5 倍、1 倍、1.5 倍和 2 倍。5 份水样除 H_2O_2 投量之外的其他参数保持一致,分别为:固定取 COD 约为 9 000 mg/L 的 4 L 油墨废水, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投量为 1 g/L,初始温度为 25℃,光照总反应时间为 150 min,结果如图 4 所示。

图 4 H_2O_2 投量对 COD 去除效果的影响Fig. 4 Effect of H_2O_2 dosage on COD removal

由图 4 可知,随着 H_2O_2 投加量的递增,废水中有机物的降解率在不断增大,而且降解相同 COD 所需反应时间也随之减少,最后出水 COD 也最小,所以增加 H_2O_2 浓度不仅提高了反应速率、缩短了反应时间,而且提高了有机污染物的最终降解率。值得注意的是,当 H_2O_2 投加量低于 240 mL 时,随着 H_2O_2 投加量的增加,降解效率增加明显;可是当 H_2O_2 投加量到达 360 mL 时,如果再增加 H_2O_2 用量,降解效率增加已经很少,会减小其利用率,浪费

严重。分析其原因是:一方面, H_2O_2 是产生 $\cdot\text{OH}$ 的来源,当用量不足时直接影响了 $\cdot\text{OH}$ 的产量,从而降低了氧化降解效果;另一方面, H_2O_2 浓度过高时,在短时期内使 $\cdot\text{OH}$ 浓度达到很高,部分 $\cdot\text{OH}$ 来不及与有机物反应便发生相互间消灭反应,降低了其利用率。

2.5 初始水温对处理效果的影响

对于相同的氧化体系,不同的反应温度将直接影响其氧化能力,一般温度越高氧化能力越强。虽然 UV-CWOP 技术是常温常压时可进行的催化湿式氧化反应,但反应温度对其也有一定影响。

配制 4 份水样,通过加热或冷藏使其水样初始温度分别为 25、40、55 和 70℃,4 份水样除初始温度之外的其他参数保持一致,分别为:固定取 COD 约为 9 000 mg/L 的 4 L 油墨废水, H_2O_2 用量为 1 倍理论量 (0.6 mol/L), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投量为 1 g/L,光照总反应时间为 150 min,结果如图 5 所示。

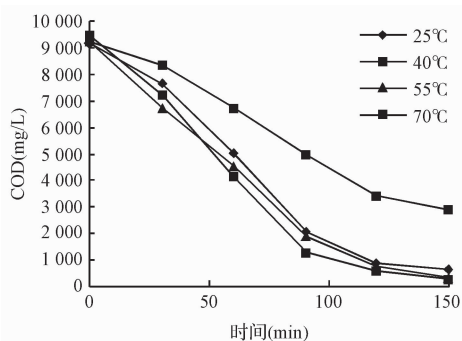


图5 温度对 COD 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of temperature on COD removal

由图 5 可知,跟一般化学反应一样,UV-CWOP 也不例外受到温度的影响。当初始反应温度为 25℃时, COD 从 9 190 mg/L 降解到 654 mg/L;而当初始反应温度为 70℃时, COD 从 9 234 mg/L 降解到 2 900 mg/L;在其他条件相同,初始反应温度控制在 40℃或 55℃时, COD 均可从 9 000 mg/L 以上降解到 300 mg/L 左右。可见,随着温度的不断升高,油墨废水的降解效果有随温度先升高后降低的变化趋势,尤其温度较高时很不利于降解效率的提高。其主要原因是:一方面,温度的升高加速了主反应的进行,即增强了反应体系的氧化性,使有机物更快速的被氧化,提高了油墨废水中 COD 的降解效率;另一方面,温度升高也会增加副反应的速率,即加速了 H_2O_2 分解为 H_2O 和 O_2 的速度,从而降低了

H_2O_2 有效利用率。

2.6 单灯处理水量对处理效果的影响

紫外光是影响有机污染物降解效果的重要因素之一,对于单个紫外灯而言,处理水量不同,将导致反应中紫外平均剂量的不同,从而会影响到处理效果。

配制 5 份水样,水量分别为 2、4、7 和 10 L,第 1 份 2 L 水样实验时为开紫外灯,其他水样除水量不同之外的其他参数保持一致,分别为:固定取 COD 约为 9 000 mg/L 左右, H_2O_2 用量为 1 倍理论量 (0.6 mol/L), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 1 g/L,初始温度为 25℃,总反应时间为 150 min,结果如图 6 所示。

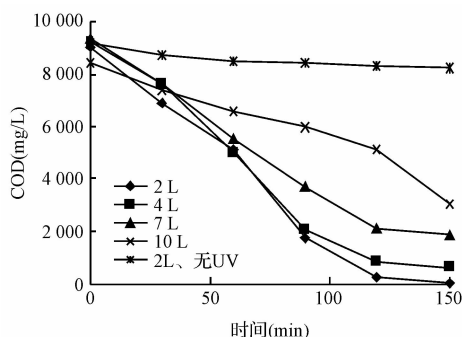


图6 单灯处理量对 COD 去除效果的影响

Fig. 6 Effect of a single lamp capacity on COD removal

由图 6 可知,当处理水量不同时,处理效果相差甚远,当单灯处理 2 L 水样时,处理 150 min, COD 从 9 011 mg/L 降解到 88 mg/L;当单灯处理 4 L 水样时,相同时间 COD 从 9 190 mg/L 降解到 654 mg/L;单灯处理 10 L 时,效果更差,仅从 8 430 mg/L 降解到 3 029 mg/L;当不开灯时,即无紫外照射时,在相同其他条件下处理 2 L 废水, COD 仅从 9 123 mg/L 降解到 8 231 mg/L, COD 总共去除不到 1 000 mg/L。原因是,单灯处理水量越大,体系中平均紫外剂量将越小,这必然导致处理效果变差,这也进一步证明紫外线在本方法中的关键作用。

单灯处理量为 4 L 时,本方法对 COD 的处理效率很高,当处理量减少为 2 L 时,相当于在废水中提高了紫外光强度,发现 COD 处理效率提高不明显,此时不但紫外能量利用率很低,而且处理量又很小,所以从降解效率以及处理成本两方面考虑,最优单灯处理量应选择为 4 L。实际工程中单灯处理量的选择要根据原水污染物种类、浓度和降解难易程度

等方面考虑,选择出最优单灯处理量。

2.7 最优处理参数时的最佳处理效果

上面考察了 UV-CWOP 技术各单因素对油墨废水处理效果的影响,并得到了各自的最佳参数,最后综合考虑各影响因素的最佳值:取 COD 为 9 500 mg/L 的 4 L 油墨废水, pH 值 = 3, H_2O_2 用量为 1.5 倍理论量 (0.9 mol/L), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投量 2 g/L, 初始温度为 40℃。研究这一最佳参数组合时油墨废水 COD 随时间的降解规律,结果如图 7 所示。

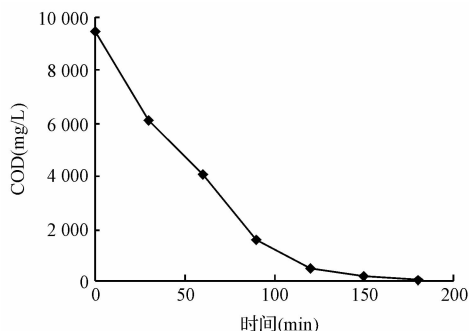


图7 最优参数组合时油墨废水 COD 的去除效果

Fig. 7 COD removal under optical conditions

由图 7 可知,在最佳反应条件下,对油墨废水达到很好的降解效果,只用 2 h, COD 从 9 500 mg/L 降解到 530 mg/L,在经过 1 h 最终降解到 89 mg/L,所以最后出水水质达到国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 一级标准,即 $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$ 。

2.8 紫外催化湿式氧化工艺降解有机物机理初探

紫外催化湿式氧化工艺的基本原理是:在反应体系中引入紫外光、氧化剂和催化剂,利用它们极强的协同催化氧化作用降解有机污染物。应用该工艺在常温常压下可以将高浓度、难降解的油墨废水分解和矿化, COD 从 9 500 mg/L 降解到 89 mg/L。

在本工艺中,显然紫外光起到了非常关键的作用,主要体现在:(1)紫外光有直接光解有机物的作用^[16-20],可以将大分子光解成更容易被氧化分解的小分子中间产物,中间产物被进一步光解成更小的分子,甚至矿化到 CO_2 等无机小分子;(2)当紫外光的光子能量小于断裂有机物最弱的化学键所需的能量时,不会导致有机物直接光解,但有机物分子如果吸收能量,该分子将会处于激发态,而处于激发态的分子与基态分子相比,其物理和化学性质均发生巨大变化^[21],主要体现在分子能量、键长和键能、键角、电子构型、分子极性、氧化还原电位、电离势和电

子亲和能和化学性质能诸多方面。这些性质的改变将可能导致其更容易被氧化。(3)紫外光对催化剂的作用,紫外光自身可以使 H_2O_2 、 O_2 等产生氧化性很强的 $\cdot\text{OH}$ ^[22],而紫外光和催化剂联合可以更高效地产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 。

在紫外光作用下,有机污染物变得更容易被氧化,而紫外光和催化剂共同作用产生氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$,所以紫外催化湿式氧化工艺可以高效彻底地降解有机污染物。

3 结 论

(1)通过引入高强紫外的 UV-CWOP 技术使催化湿式氧化工艺可以在常温常压条件下进行,并对油墨废水达到很好的降解效果。

(2)处理油墨废水,最佳技术参数为:pH 值 = 3, H_2O_2 用量为 1.5 倍理论量, COD 为 9 500 mg/L 时的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 投量 2 g/L, 初始温度 40℃。

(3)当选择最优处理参数时,处理 COD 为 9 500 mg/L 的油墨废水 3 h,出水水质 COD 降至 89 mg/L。

(4)紫外光一方面使有机污染物处于激发态而更易被氧化,另一方面和催化剂作用产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,从而实现了紫外催化湿式氧化工艺对有机污染物高效而彻底的降解。

参 考 文 献

- [1] 陆飏,陈高洁. 印刷电路板用阻焊油墨的研究. 湖北化工, 2002, (2): 4-6
- [2] 李碧. 酸析-气浮-生化法处理高浓度印刷油墨废水. 中国环保产业, 2006, (10): 39-41
Li B. Wastewater of printing inks with high concentration treated by acidolysis-gas float-biochemical process. China Environmental Protection Industry, 2006, (10): 39-41 (in Chinese)
- [3] Luck F. Wet air oxidation: Past, present and future. Catalysis Today, 1999, 53(1): 81-91
- [4] Janez Levec, Albin Pintar. Catalytic wet air oxidation processes: A review. Catalysis Today, 2007, 124(3-4): 172-184
- [5] Guelou E., Barrault J., Fournier J., et al. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. Applied Catalysis B, 2003, 44(1): 1-8
- [6] 刘学文,王勇,葛昌华. 催化湿式氧化处理造纸废水的研

- 究. 环境科学与技术, **2009**, 32(8): 139-142
- Liu X. W., Wang Y., Ge C. H. Treatment of paper-making wastewater by catalytic wet air oxidation method. *Environmental Science & Technology*, **2009**, 32(8): 139-142 (in Chinese)
- [7] 何立平, 杨迎春, 徐成华, 等. Fe/活性炭多相类 Fenton 法湿式氧化罗丹明 B 废水的研究. 环境工程学报, **2009**, 3(8): 1434-1437
- He L. P., Yang Y. C., Xu C. H., et al. Degradation of rhodamine-B wastewater by heterogeneous Fenton-like reaction using active carbon-Fe. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2009**, 3(8): 1434-1437 (in Chinese)
- [8] Chou N., Huang C. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, **1999**, 38(12): 2719-2731
- [9] 谭亚军, 蒋展鹏, 徐刚. 湿式空气氧化法的几种改进途径. 污染防治技术, **1998**, 11(4): 253-256
- Tan Y. J., Jiang Z. P., Xu G. Improvements of wet air oxidation. *Pollution Control Technology*, **1998**, 11(4): 253-256 (in Chinese)
- [10] Masende Z. P. G., Kuster B. F. M., Ptasinski K. J., et al. Platinum catalytic wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor. *App. Cata.*, **2003**, 41(3): 247-267
- [11] 戴勇, 邵荣. 催化湿式氧化法处理高浓度啉酯生产废水的研究. 环境工程学报, **2008**, 2(11): 1511-1515
- Dai Y., Shao R. Study on catalytic wet oxidation of high concentration fenpyroximate production wastewater. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2008**, 2(11): 1511-1515 (in Chinese)
- [12] 赵训志, 刘赞, 程志林. 催化湿式氧化技术处理高浓度污染废水的研究进展及应用. 工业水处理, **2007**, 27(7): 12-16
- Zhao X. Z., Liu Z., Cheng Z. L. Research progress on wet catalytic oxidation technology for treating highly concentrated polluted wastewater and its application. *Industrial Water Treatment*, **2007**, 27(7): 12-16 (in Chinese)
- [13] 寇凯, 林小亮, 张建. 湿式氧化技术应用于污水处理. 油气田地面工程, **2007**, 26(6): 21-23
- [14] Meteš A., Koprivanac N. Glasnović A. Flocculation as a treatment method for printing ink wastewater. *Water Environ. Res.*, **2000**, 72(6): 680-688
- [15] 廖绍华. 水性油墨废水处理技术的研究. 杨凌: 西北农林科技大学硕士学位论文, **2008**
- Liao S. H. Study on water-based ink wastewater treatment technology. Yangling: Master Dissertation of Northwest A & F University, **2008** (in Chinese)
- [16] 秦超, 杨绍贵, 孙成, 等. 苯噻草胺光催化和直接光解影响因素和降解途径研究. 农业环境科学学报, **2010**, 29(4): 806-811
- Qing C., Yang S. G., Sun C., et al. Photocatalytic and direct photolytic degradation of mefenacet: Investigation of environmental influencing factors and degradation pathway. *Journal of Agro-Environment Science*, **2010**, 29(4): 806-811 (in Chinese)
- [17] 熊洁, 姚思德, 马红娟, 等. 对-硝基苯甲酸的光解行为探讨. 原子能科学技术, **2010**, (6): 666-670
- Xiong J., Yao S. D., Ma H. J., et al. Behavior for photolysis of p-nitrobenzoic acid. *Atomic Energy Science and Technology*, **2010**, (6): 666-670 (in Chinese)
- [18] Cao Zhenzhou, Zhang Changhua, Wang Yanmei. et al. Photodissociation dynamics of o-bromotoluene at 234 and 267 nm. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2009**, 25(3): 423-429
- [19] 张卫, 林国飞, 虞云龙, 等. 农药阿维菌素在水中的光解动态及机理. 生态环境学报, **2009**, 18(5): 1679-1682
- Zhang W., Lin K. F., Yu Y. L., et al. The photolysis dynamics and mechanism of pesticide abamectin in water. *Ecology and Environmental Sciences*, **2009**, 18(5): 1679-1682 (in Chinese)
- [20] 张文雨, 丁万见, 刘若庄. 噻吩光解反应机理的理论研究. 化学学报, **2008**, 66(5): 497-504
- Zhang W. Y., Ding W. J., Liu R. Z. Theoretical investigations on the photolysis of thiophene. *Acta Chimica Sinica*, **2008**, 66(5): 497-504 (in Chinese)
- [21] 樊美公, 姚建年, 佟振合, 等. 分子光化学与光功能材料科学. 北京: 科学出版社, **2009**
- [22] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用. 北京: 化学工业出版社, **2006**