

Degradation of humic acid by microwave–Cu loaded activated carbon catalytic oxidation

Zailiang LIU^{1,2}, Hailing MENG^{1*}, Ke ZHOU¹, Tinglei LIU¹, Lu HONG¹

1. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. Water Purification and Utilization Technology of Biofilm Process Engineering Research Center, Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui 243032, China

Abstract: The catalysts of Cu/powder activated carbon (PAC) and Cu/granular activated carbon (GAC) were prepared and used to degradation humic acid (HA) in microwave catalytic oxidation process. The catalysts were characterized. The effects of catalyst dosage, H₂O₂ dosage, pH, microwave power and irradiation time on the degradation rate were studied. The mechanism of HA degradation under microwave–catalytic oxidation combined with H₂O₂ was suggested. The results showed that degradation rates of HA reached 93.91% and 91.59% using Cu/PAC and Cu/GAC as catalysts, respectively under the optimal conditions of Cu/PAC dosage of 1 g/L, H₂O₂ dosage of 0.9 mL/L, pH 3, microwave power of 400 W, irradiation time 4 min, and Cu/GAC dosage of 8 g/L, H₂O₂ dosage of 1.5 mL/L, pH 6, microwave power of 400 W, and irradiation time 4 min, respectively. A synergistic effect of catalyst, microwave, and H₂O₂ contributes to the high degradation rate of HA.

Key words: microwave; catalytic oxidation; Cu loaded activated carbon; H₂O₂; humic acid

微波–载铜活性炭催化氧化降解腐殖酸

刘再亮^{1,2}, 孟海玲^{1*}, 周科¹, 刘庭蕾¹, 洪露¹

1. 安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002

2. 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 安徽 马鞍山 243002

摘 要: 以粉末活性炭(PAC)和颗粒活性炭(GAC)为载体, 采用浸渍焙烧法制备了负载铜氧化物的活性炭催化剂, 考察了其表面结构、元素组成及 BET 参数; 以腐殖酸模拟废水为对象, 研究了微波–载铜活性炭催化氧化降解腐殖酸的效果和影响因素, 探讨了微波–催化氧化协同 H₂O₂ 降解腐殖酸的机理。结果表明, 载铜活性炭比未负载铜的活性炭对腐殖酸的降解率更高, 且 Cu/PAC 的催化效果远优于 Cu/GAC, 两种催化剂最佳的微波–催化氧化条件分别为 Cu/PAC 投加量 1 g/L, H₂O₂ 投加量 0.9 mL/L, pH=3, 微波功率 400 W, 微波时间 4 min 和 Cu/GAC 投加量 8 g/L, H₂O₂ 投加量 1.5 mL/L, pH=6, 微波功率 400 W, 微波时间 4 min, 该条件下腐殖酸的去除率分别为 93.91%和 91.59%。微波、H₂O₂ 和催化剂协同作用对腐殖酸高效降解有决定性作用。

关键词: 微波; 催化氧化; 载铜活性炭; H₂O₂; 腐殖酸

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1009–606X(2018)04–0886–07

1 前 言

在我国北方和中西部地区, 城镇污水处理厂的尾水经深度处理回用于工业企业是解决水资源短缺问题的

重要途径之一^[1,2]。尾水中含一定浓度的难降解有机物是造成后续深度处理过程中膜污染的重要原因^[3,4], 腐殖酸是其中主要的污染物, 占比高达 40%~55%^[5,6]。进一步去除这些难降解有机物, 尤其是去除腐殖酸以降低膜

收稿: 2017–11–24, 修回: 2018–01–23, 网络发表: 2018–03–28, Received: 2017–11–24, Revised: 2018–01–23, Published online: 2018–03–28

作者简介: 刘再亮(1979–), 男, 山东省济南市人, 硕士, 讲师, 环境工程专业, E-mail: liuzailiang2008@163.com; 孟海玲, 通讯联系人, E-mail: menghahut@163.com.

引用格式: 刘再亮, 孟海玲, 周科, 等. 微波–载铜活性炭催化氧化降解腐殖酸. 过程工程学报, 2018, 18(4): 886–892.

Liu Z L, Meng H L, Zhou K, et al. Degradation of humic acid by microwave–Cu loaded activated carbon catalytic oxidation (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 886–892, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217393.

污染,保证深度处理长期稳定运行,获得高品质回用水具有非常重要的现实意义。

去除腐殖酸的方法主要包括膜分离法^[7,8]、强化混凝法^[9]、吸附法^[10]、生物法^[11]、高级氧化法^[12-14]等。高级氧化法具有诸多优点,其中微波-催化氧化技术是近年来污水深度处理领域的研究热点,具有反应时间短、降解速度快、无二次污染等优点^[15,16]。目前,微波-催化氧化研究多针对工业污水中有毒有害难降解有机物^[17-19],对城镇污水处理厂尾水中低浓度有机污染物的降解研究较少。本工作以性价比高、简单易得且具有强吸波能力的活性炭为载体,负载具有强吸波能力和强氧化能力的氧化铜制备载铜活性炭,以其为催化剂,研究微波-催化氧化降解腐殖酸的效果和影响因素,为微波-催化氧化技术用于尾水深度处理提供理论依据。

2 实验

2.1 材料与试剂

腐殖酸(HA≥90%,阿拉丁试剂),NaOH,HCl,H₂SO₄,CuSO₄·5H₂O和30% H₂O₂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司),0.45 μm滤膜,200目(75 μm)粉末活性炭(PAC,天津市登科化学试剂有限公司),Φ1.5 mm×5 mm颗粒活性炭(GAC,南京永利活性炭有限公司)。

2.2 实验设备与分析仪器

JM-A型电子天平(诸暨市超泽衡器设备有限公司),TU-1901紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),101型电热鼓风干燥箱(北京永光明医疗仪器厂),PHS-3C型pH计(上海理达仪器厂),格兰仕P70D20TP-C6型微波炉(广东格兰仕微波炉电器有限公司),SX2-4-10型马弗炉(湖北英山县建力电炉制造有限公司),JSM-6490LV型扫描电子显微镜(SEM,日本电子公司),V-Sorb 2800MP型比表面积分析仪(北京金埃谱科技有限公司)。

2.3 催化剂的制备

将PAC和GAC分别置于浓度5%的盐酸溶液中浸泡24 h,用去离子水反复冲洗至pH=6.5~7.0,放入105℃烘箱中烘干5 h至恒重。

称一定量GAC和PAC分别置于浓度0.3和0.2 mol/L的CuSO₄溶液中浸渍24 h,沥干,置于105℃烘箱中烘干4 h,在马弗炉中300℃下焙烧3 h,得载铜活性炭催化剂Cu/GAC和Cu/PAC。

2.4 腐殖酸降解方法

2.4.1 腐殖酸溶液的配制

准确称取100.0 mg腐殖酸,加入500 mL 0.2 mol/L NaOH溶液中,搅拌均匀,使腐殖酸完全溶解。用5%盐

酸调节水样pH至7.0,用0.45 μm的滤膜抽滤,得浓度200 mg/L的腐殖酸母液,每次取一定量配成浓度10,20和30 mg/L的溶液。

2.4.2 腐殖酸溶液浓度测定

取适量腐殖酸溶液用蒸馏水配成浓度1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00,15.0,20.00,30.00和40.00 mg/L的溶液,用紫外-可见分光光度计在波长254 nm处测定腐殖酸溶液和蒸馏水(空白样)的吸光度,以吸光度为纵坐标、腐殖酸浓度为横坐标作标准曲线,得标准方程 $Y=34.447X+0.0053$ ($R^2=0.9998$)。

2.4.3 分析方法

催化剂的表面形貌用SEM观察,催化剂组成由连接在SEM上的X射线能谱仪(EDS)测定,催化剂的比表面积采用N₂吸附法用比表面积分析仪测定,采用BJH法计算催化剂的比表面积、孔容和平均孔径。

2.4.4 微波-载铜活性催化氧化降解腐殖酸模拟废水

配制浓度30 mg/L的腐殖酸模拟废水1 L,用5%盐酸和10% NaOH调节pH。每次取100 mL模拟废水于250 mL烧杯中,加入一定量催化剂和H₂O₂,摇匀后放入微波炉中辐照一定时间后取出,用滤纸过滤去除催化剂。取一定量过滤后的水样用紫外-可见分光光度计在254 nm波长下测其吸光度,每组做2次平行实验,取平均值。根据标准方程确定腐殖酸浓度,腐殖酸去除率 $\eta=(C_0-C)/C_0\times 100\%$,式中 C_0 为初始腐殖酸浓度, C 为反应后腐殖酸浓度。

2.5 催化剂的表征

2.5.1 SEM表征

负载铜前后活性炭的形貌如图1所示,可以看出负载铜前GAC和PAC载体呈块状,表面平整有光泽,而Cu/GAC和Cu/PAC表面呈不规则形状,没有明显晶相,表明负载的少量铜氧化物均匀分散在活性炭表面,呈无定型态,在微波辐照条件下,有助于在边缘产生局部高温活性点位(热点),从而促进微波-催化氧化反应进行。

2.5.2 EDS分析

为了确认催化剂表面的化学元素组成,对负载铜后的催化剂Cu/GAC和Cu/PAC进行EDS分析,结果如图2所示。从图可以看出,C,O,Al,Si和S是活性炭载体中的常见元素,负载铜后的催化剂有清晰的Cu峰,表明催化剂表面成功负载了较高质量的铜。Cu/GAC和Cu/PAC两种催化剂负载的铜分别为0.19%和2.53%,PAC上负载铜的量远高于GAC,这是因为PAC的比表面积、孔径和孔容均较GAC大(表1),负载过程中有更多的Cu沉积在PAC表面。铜氧化物具有良好的氧化还原特性,负载铜的催化剂具有更好的催化氧化降解腐殖

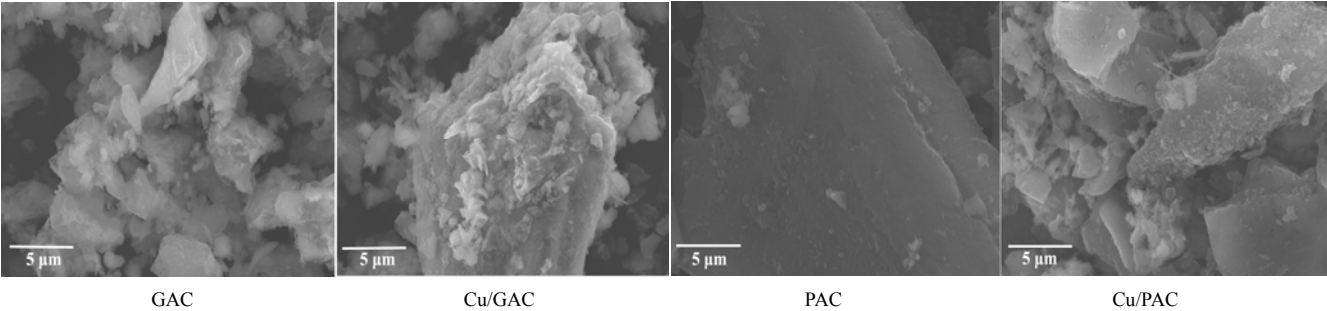


图 1 负载铜前后催化剂的形貌
Fig.1 SEM images of catalysts before and after Cu-doping

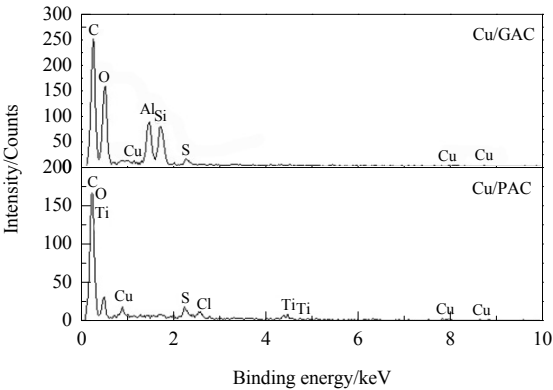


图 2 催化剂 Cu/GAC 和 Cu/PAC 的能谱
Fig.2 EDS spectra of Cu/GAC and Cu/PAC catalysts

酸的性能.

2.5.3 BET 分析

表 1 为不同催化剂的 BET 比表面积、孔径和孔容. 由表可知, 负载 Cu 后粉末活性炭和颗粒活性炭的比表面积增大, 这是由于活性炭负载铜再经高温焙烧, 其表面部分孔道内的杂质被分解, 改善了活性炭的孔道结构, 增大了活性炭的比表面积. 负载铜的 GAC 的孔径和孔容均比负载前降低, 可能是由于负载的铜部分沉积在颗粒活性炭的表面或大孔道的孔壁上, 使孔径和孔容降低. 而负载铜后的 PAC 的孔径和孔容均较负载前增加, 可能是因为 PAC 粒径小, 比重轻, 负载的铜较多, 表面不规则, 同时负载的铜经高温加热会刻蚀周围的炭结构, 发生扩孔和穿孔作用, 因而比表面积、孔径和孔容均较负载前增加, 这有助于提高 Cu/PAC 的吸附能力,

表 1 N₂ 吸附实验所得催化剂的 BET 参数
Table 1 BET parameters of catalyst derived from N₂ adsorption experiment

Catalyst	Specific surface area/(m ² /g)	Pore volume /(cm ³ /g)	Pore diameter/nm
GAC	192.916	0.038	6.437
Cu/GAC	196.456	0.034	5.547
PAC	465.376	0.374	7.066
Cu/PAC	545.089	0.431	7.238

增加微波辐照形成的热点数, 将吸附在热点周围的腐殖酸快速降解, 提高催化氧化效果.

3 结果与讨论

3.1 催化剂投加量对腐殖酸去除率的影响

催化剂投加量对腐殖酸去除率的影响见图 3. 由图可以看出, 腐殖酸去除率均随催化剂投加量增加先快速增加而后趋于平缓. Cu/PAC 和 Cu/GAC 的投加量分别为 1 和 8 g/L 时, 腐殖酸去除率分别达 93.91% 和 91.59%. 这是因为催化剂可促进 H₂O₂ 分解产生 ·OH, 将腐殖酸氧化去除. 此外, 微波辐照能在催化剂表面产生大量热点, 随催化剂投加量增加, 产生更多热点将其周围的腐殖酸氧化分解. 继续增大催化剂投加量, 腐殖酸去除率增加有限, 与文献^[17,20]结论类似, 原因可能是过量催化剂会相互接触覆盖热点, 使热点减少, 并阻碍微波穿透. 因此 Cu/PAC 和 Cu/GAC 的最佳投加量分别取 1 和 8 g/L.

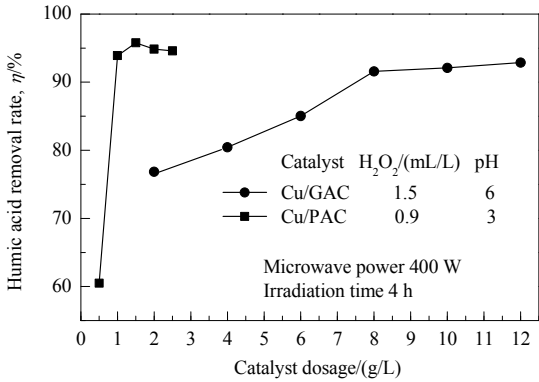


图 3 催化剂投加量对腐殖酸去除率的影响
Fig.3 Effect of catalyst dosage on humic acid removal rate

3.2 H₂O₂ 投加量对腐殖酸去除率的影响

H₂O₂ 投加量对模拟废水中腐殖酸去除率的影响见图 4. 从图可以看出, H₂O₂ 显著提高了腐殖酸的去除率, Cu/PAC 为催化剂时, H₂O₂ 投加量从 0.6 mL/L 增至 0.9

mL/L, 腐殖酸去除率由 91.05% 提高到 94.09%; Cu/GAC 为催化剂时, H_2O_2 投加量从 0.5 mL/L 增至 1.5 mL/L 时, 腐殖酸去除率由 83.14% 提高到 91.56%。这是由于 H_2O_2 在微波协同载铜活性炭的作用下, 发生类 Fenton 反应并产生大量具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, 氧化废水中的难降解物质或将部分难降解物质转化成易生物降解的物质。但继续增大 H_2O_2 投加量腐殖酸去除率上升缓慢, 这是因为过量 H_2O_2 会发生自由基清除反应[式(1), (2)], 抑制 $\cdot\text{OH}$ 产生^[21]。

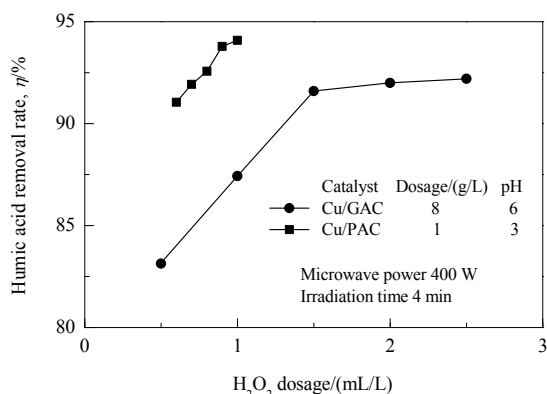


图4 H_2O_2 投加量对腐殖酸去除率的影响

Fig.4 Effect of H_2O_2 dosage on humic acid removal rate



图3、4表明, 微波-Cu/PAC- H_2O_2 体系降解腐殖酸比微波-Cu/GAC- H_2O_2 体系更具优势, 即较少的 Cu/PAC 和 H_2O_2 投加量获得了更高的腐殖酸去除率。原因是 Cu/PAC 粒径小、比表面积大, 能在模拟废水中形成均匀的悬浮液, 吸附效果好, Cu/PAC 与 H_2O_2 的有效接触急剧增加, 使 H_2O_2 分解产生更多 $\cdot\text{OH}$ 。以 Cu/PAC 和 Cu/GAC 为催化剂时, 最佳 H_2O_2 投加量分别为 0.9 和 1.5 mL/L。

3.3 pH值对腐殖酸去除率的影响

从图5可以看出, 在较宽的 pH 范围内(2~10), Cu/PAC 为催化剂对腐殖酸的去除率较高, pH=3 时去除率最高, 达 94.05%, pH 值由 3 增加到 10 时, 腐殖酸去除率略有下降, 但仍高于 87.84%; 而 Cu/GAC 作催化剂则呈相反趋势, 腐殖酸去除率随 pH 增加先快速升高后趋于平缓。pH=6 时 Cu/PAC 和 Cu/GAC 对腐殖酸均具有较高的去除率, 达 89.65%。可见载铜活性炭不仅能显著提高腐殖酸去除率, 还能提高降解腐殖酸过程中 H_2O_2 对 pH 值的适应性, 具有显著的工程应用优势。

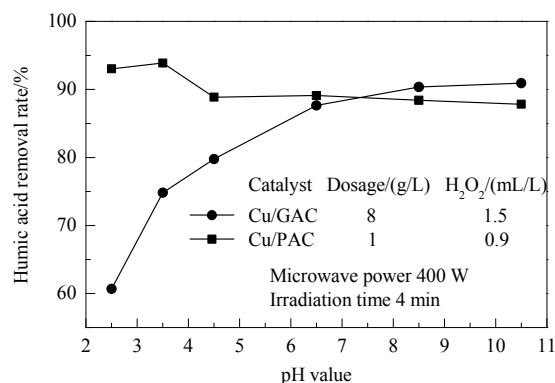


图5 pH 值对腐殖酸去除率的影响

Fig.5 Effect of pH value on humic acid removal rate

3.4 微波功率对腐殖酸去除率的影响

增加微波功率可增加单位体积污水所受微波辐照的能量密度, 因而能增加催化剂表面产生的热点数, 提高 H_2O_2 转化为 $\cdot\text{OH}$ 的效率, 从而提高降解率^[17,22]。图6为腐殖酸去除率随微波功率的变化。从图可以看出, 增加微波功率可提高腐殖酸去除率, 且腐殖酸去除率均呈先快速增加后趋于平缓的规律。当微波功率从 150 W 增加到 400 W 时, Cu/PAC 和 Cu/GAC 为催化剂时腐殖酸的去除率分别由 90.80% 增加到 95.48%、由 85.00% 增加到 91.27%, 微波功率增加到 700 W, 腐殖酸去除率仅分别提高 0.8% 和 0.5%。因此, 400 W 为最佳微波功率。

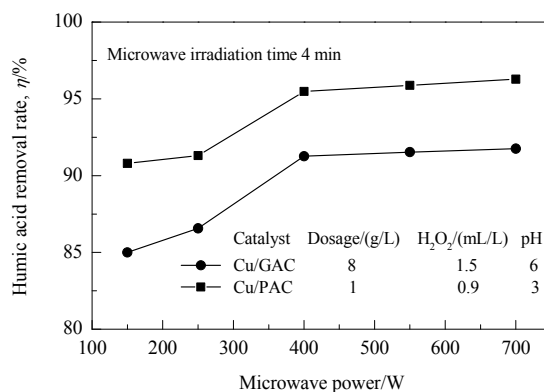


图6 微波功率对腐殖酸去除率的影响

Fig.6 Effect of microwave power on humic acid removal rate

3.5 微波处理时间对腐殖酸去除率的影响

微波处理时间和腐殖酸初始浓度对腐殖酸去除率的影响见图7。微波辐照可将腐殖酸的降解时间缩短至 5 min 以内, 极大提高了降解效率及腐殖酸的去除率。腐殖酸初始浓度低的废水, 腐殖酸去除率随微波时间延长均线性增加; 初始浓度高的腐殖酸废水, 随微波时间延长, 腐殖酸去除率均呈先快速增加而后趋于平稳的趋势。

初始浓度为 30 mg/L 的腐殖酸废水,经微波-催化氧化 4 min 后,以 Cu/PAC 和 Cu/GAC 为催化剂时腐殖酸的去除率分别达 94.07%和 90.33%。综合考虑腐殖酸初始浓度和去除率,4 min 为最佳微波处理时间。

从图 7 还可看出,微波处理 1 min 时,初始浓度小的腐殖酸去除率最高,5 min 时初始浓度大的腐殖酸去除率最好。这是因为在微波-催化剂- H_2O_2 体系中存在微波-催化氧化和活性炭吸附两种效应。两种效应对腐殖酸去除的影响见图 8,可见 1 min 内通过吸附可去除

约 24%~28%腐殖酸,吸附 5 min 时去除率仅提高 2%~8%,可见反应初期吸附占主导,且腐殖酸初始浓度越低,吸附效果越好;而在 1 min 内,微波-催化氧化可去除约 60%的腐殖酸,5 min 时微波-催化氧化的去除率提高约 30%,可见初始浓度较高的废水,腐殖酸含量多,吸附快速达到饱和后,需依靠微波-催化氧化反应进一步降解腐殖酸,微波-催化氧化和活性炭吸附两者综合作用使腐殖酸去除率迅速上升。

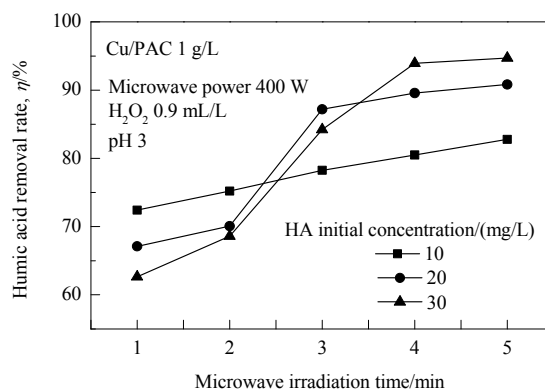
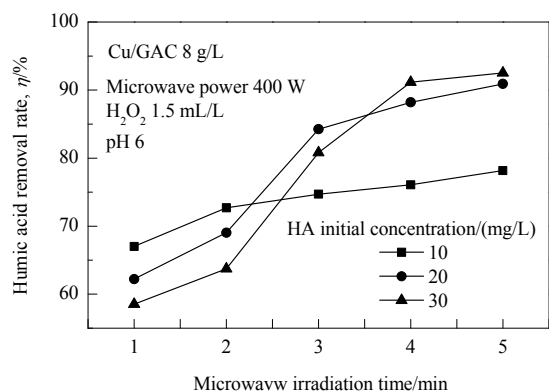


图 7 腐殖酸初始浓度和微波辐照时间对腐殖酸去除率的影响

Fig.7 Effects of HA initial concentration and microwave irradiation time on humic acid removal rate

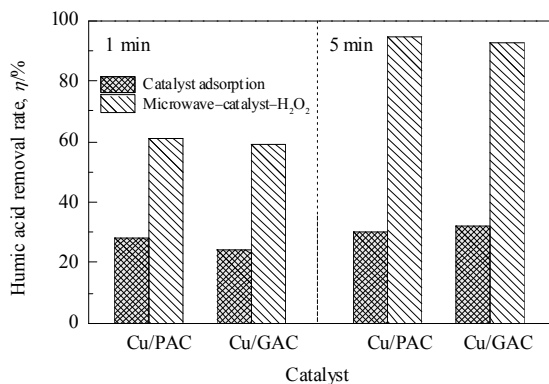


图 8 催化与微波(功率 400 W)-催化氧化对腐殖酸去除率的影响

Fig.8 Effects of catalyst adsorption and microwave (400 W)-catalytic oxidation on humic acid removal rate (Cu/PAC 1 g/L, H_2O_2 0.9 mL/L, pH 3, Cu/GAC 8 g/L, H_2O_2 1.5 mL/L, pH 6)

3.6 不同工艺降解腐殖酸的对比

由图 9 可知,单独微波辐照腐殖酸去除率仅为 4.82%;单独 H_2O_2 对腐殖酸的去除率不高,仅为 13.88%,这是因为单独投加 H_2O_2 时仅发生微弱的 Fenton 反应,氧化腐殖酸的能力有限;单独 Cu/PAC 吸附腐殖酸去除率也不高,为 30.11%,而微波+ H_2O_2 使腐殖酸去除率由

单独 H_2O_2 时的 13.88%增至 34.24%,这是因为微波辐照使腐殖酸废水的温度升高,促进 Fenton 反应进行,因而提高了腐殖酸去除率。微波+Cu/PAC 联合作用使腐殖酸的去除率由 Cu/PAC 时的 30.11%提高到 67.7%,这是因为催化剂表面在微波辐照下形成的热点具有一定氧化腐殖酸的功能。 H_2O_2 +Cu/PAC 联合作用则使腐殖酸的去除率比单独 H_2O_2 时提高了 61.76%,表明催化剂可促进 H_2O_2 分解产生较多 $\cdot OH$ 。

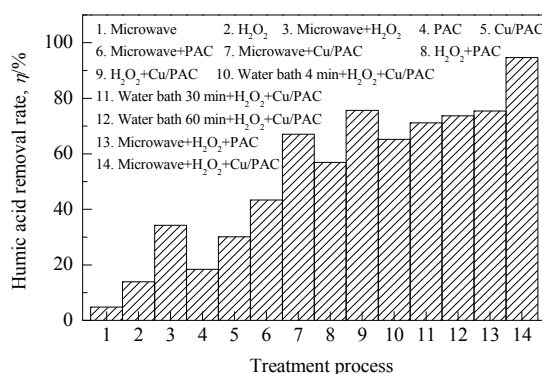


图 9 不同工艺去除腐殖酸的对比

Fig.9 Humic acid degradation by different treatment processes (Catalyst 1 g/L, H_2O_2 0.9 mL/L, pH 3, microwave power 400 W, irradiation time 4 min, water bath temperature 60 °C)

在微波-H₂O₂-催化剂体系中,催化剂可显著提高腐殖酸的去除率,用PAC和Cu/PAC为催化剂时腐殖酸的去除率分别达72%和94%,可见本实验所制载铜活性炭比未负载铜的活性炭对腐殖酸的去除率有较大提高,效果显著。微波、H₂O₂和Cu/PAC三者协同作用的腐殖酸去除率(94%)远高于微波+H₂O₂(34.24%),H₂O₂+Cu/PAC(75.64%)和微波+Cu/PAC(67.07%)。微波-H₂O₂-催化剂体系中用PAC为催化剂时也获得了相似的规律。可以发现,虽然催化剂表面经微波辐照后形成的热点起到了一定的氧化降解腐殖酸的功能,但并不能获得理想的腐殖酸去除率,同时投加H₂O₂时,催化剂和热点可极大提高H₂O₂分解产生·OH的效率,获得更高的有机污染物去除率^[23,24]。可见,在本实验的微波-催化氧化降解腐殖酸体系中,微波、H₂O₂和催化剂三者需同时存在,其协同功能对腐殖酸的高效去除有决定性作用。

微波辐照使腐殖酸废水的温度在1.5 min内升高到接近100℃。为考察温度对催化氧化降解腐殖酸的影响,进行了水浴对比实验。水浴+H₂O₂+Cu/PAC处理4, 30和60 min时,腐殖酸的去除率分别为65.23%, 71.15%和73.71%(图9),可见温度对腐殖酸去除有一定影响,但在4 min的水浴时间内,腐殖酸去除率仅为65.23%,远低于微波条件下的去除率(94%),微波-催化氧化效果更显著。

4 结论

采用浸渍-焙烧法制备了负载Cu的粉末活性炭(PAC)和颗粒活性炭(GAC)两种催化剂,以腐殖酸模拟废水为研究对象,研究了微波-载铜活性炭催化氧化体系中催化剂投加量、H₂O₂投加量、pH值、微波功率、微波作用时间等因素对降解腐殖酸的影响和降解机理,得到以下结论:

(1) 微波-催化氧化降解腐殖酸体系中,微波、H₂O₂和催化剂协同作用对腐殖酸高效降解有决定性作用。

(2) 最佳的微波-催化氧化条件分别为Cu/PAC投加量1 g/L, H₂O₂投加量0.9 mL/L, pH 3, 微波功率400 W, 微波时间4 min和Cu/GAC投加量8 g/L, H₂O₂投加量1.5 mL/L, pH 6, 微波功率400 W, 微波时间4 min。该条件下腐殖酸的去除率分别为93.91%和91.59%。

(3) 载铜活性炭比未负载铜的活性炭具有更高的催化氧化降解腐殖酸的效率,且Cu/PAC的效果远优于Cu/GAC,原因在于Cu/PAC粒径小、比重轻、比表面积大,能在微波-催化氧化体系中与污水和H₂O₂形成均匀的悬浮液,催化氧化反应,极大提高降解腐殖酸的效率。

参考文献

- [1] 金可勇, 俞三传, 潘学杰, 等. 耐污染反渗透膜在城市生活污水回用中的应用研究 [J]. 水处理技术, 2005, 31(11): 16-19.
Jin K Y, Yu S C, Pan X J, et al. Study on anti-fouling RO membrane for reuse and municipal wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2005, 31(11): 16-19.
- [2] 赵祥礼, 曾晓立, 段鑫. 污水深度处理出水回用于多晶硅生产用水 [J]. 工业用水与废水, 2013, 44(5): 39-41.
Zhao X L, Zeng X L, Duan X. Reusing advanced treated sewage in polycrystalline silicon production [J]. Industrial Water and Wastewater, 2013, 44(5): 39-41.
- [3] Tang F, Hu H Y, Sun L J, et al. Fouling of reverse osmosis membrane for municipal wastewater reclamation: autopsy results from a full-scale plant [J]. Desalination, 2014, 349: 73-79.
- [4] Kimura K, Ogawa N, Watanabe Y. Permeability decline in nanofiltration/reverse osmosis membranes fed with municipal wastewater treated by a membrane bioreactor, water science and technology [J]. Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2013, 67(9): 1994-1999.
- [5] 付小康. 二级出水中Fe与腐殖酸共存时的膜污染特性及控制条件研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015: 13-14.
Fu X K. Study on fouling characteristic of ultrafiltration for Fe and HA coexist in second effluent and analysis of operation conditions on membrane fouling [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015: 13-14.
- [6] 王旭东, 梁勇, 王磊, 等. 典型城市污水二级处理水中DOM性状特征 [J]. 工业水处理, 2014, 34(12): 17-21.
Wang X D, Liang Y, Wang L, et al. Characteristics of dissolved organic matter in the secondary effluent of typical urban sewage [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(12): 17-21.
- [7] Kim H C, Dempsey B A. Membrane fouling due to alginate, SMP, EfOM, humic acid, and NOM [J]. J. Membr. Sci., 2013, 428: 190-197.
- [8] Sri Abirami Saraswathi M, Kausalya R, Kaleekkal N J, et al. BSA and humic acid separation from aqueous stream using polydopamine coated PVDF ultrafiltration membranes [J]. J. Environ. Chem. Eng., 2017, 5(5): 2937-2943.
- [9] 刘晋, 张婷, 陈敏敏. 微污染水源中腐殖酸的去除机理及动力学研究进展 [J]. 应用化工, 2017, 46(4): 744-748.
Liu J, Zhang T, Chen M M. Research progress of mechanism and kinetics for removal of humic acid in micro polluted water resource [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(4): 744-748.
- [10] 凌慧诗, 王志红, 刘立凡, 等. 改性凹凸棒土的优化定向制备及对腐殖酸的吸附效果 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 2921-2926.
Ling H S, Wang Z H, Liu L F, et al. Optimized preparation of directional modified attapulgite and its application to absorb humic acid [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 2921-2926.
- [11] 方芳, 刘国强, 郭劲松, 等. 活性污泥法对水溶性腐殖酸的去除效能与机制研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2266-2270.
Fang F, Liu G Q, Guo J S, et al. Removal efficiency and mechanism of aqueous humic acids by activated sludge process [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2008, 29(8): 2266-2270.
- [12] 李民, 陈炜鸣, 蒋国斌, 等. Fe-Ce/GAC催化臭氧降解高浓度

- 腐殖酸废水 [J]. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3409–3418.
- Li M, Chen W M, Jiang G B, et al. Ozonation treatment of high humic acid wastewater catalized by Fe–Ce/GAC [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(9): 3409–3418.
- [13] 王菲凤, 李丽丽, 吴春山, 等. Mn 掺杂 TiO₂ 纳米材料的制备及可见光催化降解水中腐殖酸 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(8): 4594–4600.
- Wang F F, Li L L, Wu C S, et al. Preparation of Mn doped TiO₂ nanomaterials and their visible-light photocatalytic performance for degradation of humic acid [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(8): 4594–4600.
- [14] 樊彩梅, 孙彦平. 钙镁离子对二氧化钛光催化氧化水中腐殖酸的影响 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(4): 427–431.
- Fan C M, Sun Y P. Effect of calcium and magnesium on the photocatalytic oxidation of humic acid in water over TiO₂ [J]. *Chin. J. Process Eng.*, 2001, 1(4): 427–431.
- [15] Remya N, Lin J G. Current status of microwave application in wastewater treatment—a review [J]. *Chem. Eng. J.*, 2011, 166(3): 797–813.
- [16] Anton D C, Debrassi A, De Campos Buzzi F, et al. Effect of microwave radiation on the adsorption of the dye remazol red 198 (RR198) by O-carboxymethylchitosan–N-lauryl/F₂O₃ magnetic nanoparticles [J]. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2016, 102: 392–402.
- [17] Liu Z L, Meng H L, Zhang H, et al. Highly efficient degradation of phenol wastewater by microwave induced H₂O₂–CuO_x/GAC catalytic oxidation process [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, 193: 49–57.
- [18] Shi W, Liu X, Zhang T, et al. Magnetic nano-sized cadmium ferrite as an efficient catalyst for the degradation of Congo Red in the presence of microwave irradiation [J]. *RSC. Adv.*, 2015, 5(63): 51027–51034.
- [19] Yin J, Cai J, Yin C, et al. Degradation performance of crystal violet over CuO@AC and CeO₂–CuO@AC catalysts using microwave catalytic oxidation degradation method [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, 4(1): 958–964.
- [20] Atta A Y, Jibril B Y, Al-Waheibi T K, et al. Microwave-enhanced catalytic degradation of 2-nitrophenol on alumina-supported copper oxides [J]. *Catal. Commun.*, 2012, 26: 112–116.
- [21] Iboukhoulief H, Amrane A, Kadi H. Microwave-enhanced fenton-like system, Cu(II)/H₂O₂, for olive mill wastewater treatment [J]. *Environ. Technol.*, 2013, 34(5/8): 853–860.
- [22] Ren J, Ren M, Wang D, et al. Mechanism of microwave-induced carbothermic reduction and catalytic performance of Cu/activated carbon catalysts in the oxidative carbonylation of methanol [J]. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, 120(3): 1929–1939.
- [23] 张回. 载铜活性炭联合微波处理难降解废水的试验研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016: 35–36.
- Zhang H. Experimental research on the treatment of refractory wastewater by copper loaded activated carbon and microwave [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2016: 35–36.
- [24] Xu D, Cheng F, Lu Q, et al. Microwave enhanced catalytic degradation of methyl orange in aqueous solution over CuO/CeO₂ catalyst in the absence and presence of H₂O₂ [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53(7): 2625–2632.