



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20210026

Mn-Cu-Ce 复合催化剂高效催化臭氧氧化 深度处理印染废水

张瀚文¹, 谢婧怡¹, 李苗苗¹, 李桂菊¹, 常高峰²

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津市环境保护技术开发中心, 天津 300191)

摘要: 针对某化工企业染料废水生化处理后出水提标改造需求, 利用以活性炭为载体, Mn-Cu 为活性组分, 掺杂稀土元素 Ce 的复合催化剂进行催化臭氧氧化深度处理该染料废水, 探讨去除 COD 和苯胺的效果, 确定最佳工艺参数, 进行连续实验观察运行效果及出水水质稳定性。实验结果表明: 在废水初始 pH=6.5, 采用连续流体固定床催化剂一次投加量为 100 g/L, 固液体积比 1:10, 臭氧投加量为 0.60 g/L 反应 45 min, COD 的去除率能达到 73.62%。中试实验中, 催化剂连续重复使用半个月后 COD 去除率稳定在 72% 以上, 苯胺去除率稳定在 95% 以上, 出水 COD 在 65~75 mg/L, 苯胺质量浓度在 0.71~0.93 mg/L, 可以稳定达到行业排放标准。

关键词: 固体催化剂; 催化臭氧氧化; 染料废水

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2021)05-0048-06

Advanced Treatment of Dye Wastewater by Mn/Cu/Ce Composite Catalyst with High Efficient Ozone Catalytic Oxidation

ZHANG Hanwen¹, XIE Jingyi¹, LI Miaomiao¹, LI Guiju¹, CHANG Gaofeng²

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Environmental Protection Technology Development Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: In order to meet the need of a chemical enterprise for upgrading dye wastewater after biochemical treatment to improve water standard requirements, the dye waste water was treated by catalytic ozonation with activated carbon as carrier, Mn, Cu as active component, rare earth element Ce as ozone catalytic oxidation of composite catalyst in order to explore the effect of the removal of COD and aniline, determine the best process parameters, and conduct continuous operation and water quality stability test observation. The experimental results show that the removal rate of COD could reach 73.62% when the initial pH of wastewater was 6.5; the catalyst dosage of continuous fluid fixed bed was 100 g/L; the ratio of solid to liquid was 1:10; and the ozone dosage was 0.60 g/L. In the pilot test, after continuous repeated use of the catalyst for half a month, the COD removal rate and aniline removal rate were stable at more than 72% and 95% respectively; the effluent COD was in the range of 65-75 mg/L and the aniline concentration was in the range of 0.71-0.93 mg/L, which could stably meet the industry discharge standards.

Key words: solid catalyst; catalytic ozonation; dye wastewater

针对某化工企业染料废水提标改造需求, 需要在已有工艺的基础上进行深度处理, 进一步去除 COD 和苯胺, 使其达到《纺织染整工业水污染排放标准》(GB 4287—2012)。染料废水水质成分十分复杂, 废

收稿日期: 2021-01-28; 修回日期: 2021-04-04

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划资助项目(2018110057007); 天津滨海工业带“水环境零负荷”控制技术集成体系及模式研究项目(2017ZX07107-001-003)

作者简介: 张瀚文(1994—), 女, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 李桂菊, 教授, liguij@tust.edu.cn

水中难降解的有机污染物浓度与色度较高,经传统生物处理后仍难以达到废水排放标准,需要进一步深度处理^[1].臭氧氧化是在废水的深度处理中常用的高级氧化技术之一,与芬顿等氧化技术相比不会产生二次污染物而备受关注.臭氧气体分子从气相中扩散至相间界面处,两相中的反应物质浓度在界面达到近似水平后,臭氧会从气液界面上扩散至液相之中进行化学反应,最终基于浓度梯度引发反应产物的扩散^[2].臭氧在矿化去除有机物时,真正起作用的是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[3],但是 $\cdot\text{OH}$ 浓度很容易受到污染物及反应条件的改变而消耗,导致有机物无法去除至排放标准,单纯的臭氧氧化难以实现有机物的矿化^[4].

非均相催化剂可回收循环使用^[5],因此备受关注.臭氧吸附于非均相催化剂表面的活性位点,将其分解为氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$,从而大大提高处理效果^[6].Lu等^[7]成功制备了一种新型磁性介孔 MgFe_2O_4 臭氧催化剂,用于降解酸性橙 II(AO II).结果 AO II 在 pH 4.6~9.6 的范围内降解效率均超过 90%.Liu等^[8]研究在 Fe-Cu 氧化物(Fe-Cu-O)催化剂存在下催化臭氧氧化酸性红 B(ARB)溶液,经 60 min 反应,色度和 COD 去除率分别为 90% 和 70%.铜锰催化剂在使用过程中长期浸泡在污水中会导致活性组分溶出,从而造成二次污染,催化剂寿命降低.加入稀土元素 Ce 能产生更多的表面空位,提高催化剂的活性,明显提高催化剂的稳定性^[9].加入稀土元素氧化物可以加快晶格氧的活化,使活性组分在催化剂中的分散度更

高,与其他活性金属的复合也可以产生协同效应,同时也会提升催化剂的抗中毒能力和稳定性,从而使催化剂的使用寿命更长.实验证明加入稀土元素催化剂对比铜锰催化剂 COD 去除率可以提高 8.6%,催化剂的稳定性也有较大提高,具有明显优势^[10].Zhou等^[11]调整 Ce 与 Cu 的比例,用硬模板法制备的复合催化剂具有良好的排列和发达的介孔结构,甲苯转化率可达 90%.

本研究通过混合法制备 Mn-Cu-Ce 复合催化剂,以染料废水的 COD 为考察目标,进行非均相催化剂的催化臭氧氧化实验研究.实验中主要探究了催化剂的最佳工艺参数,对催化剂进行表征分析,探究催化剂的稳定性.并对实际染料废水经生化处理后利用催化臭氧氧化技术进行放大连续实验,验证去除 COD 和苯胺的效果.

1 材料与amp;方法

1.1 实验原水水质

中试实验中研究用水为某化工企业染料废水生化处理后二沉池出水, pH 为 6.5, COD 为 272 mg/L, 苯胺质量浓度 21.37 mg/L.图 1 为该化工企业染料废水处理原工艺流程,企业需求是在目前工艺基础上进行深度处理,使其达到 COD 小于 200 mg/L,苯胺质量浓度小于 1 mg/L 的排放要求.

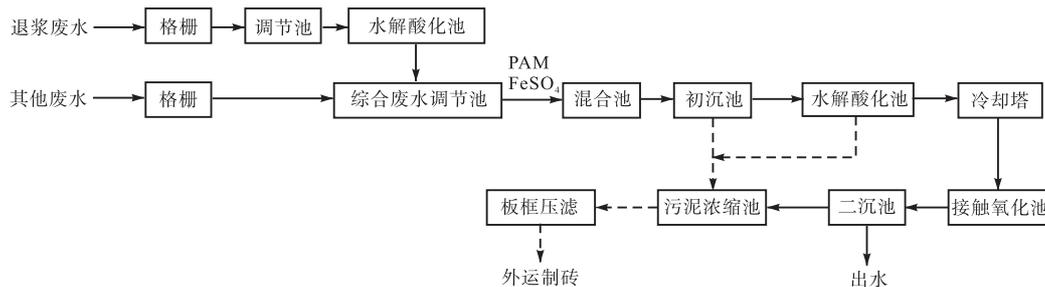


图 1 某化工企业染料废水处理原工艺流程图

Fig. 1 Original process flow chart of dye wastewater treatment in a chemical enterprise

1.2 实验方案

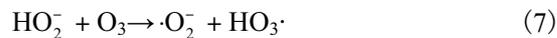
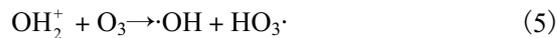
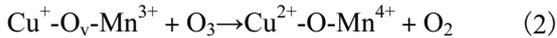
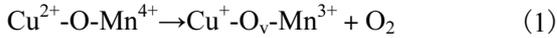
1.2.1 催化剂的制备

以活性炭粉末作为载体,将载体浸渍于质量分数为 6% 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 30 °C 恒温振荡 6 h 后抽滤;先在 95 °C 的真空干燥箱中预干燥 2 h,然后升温到 105 °C 干燥 6 h 取出;在氮气保护条件下置于 300 °C 的管式炉中焙烧 3 h 制得 Ce-活性炭载体.以 MnO_2 与 CuO 质量比 1 : 2 作为复合活性组分,高极

性膨润土为黏合剂.分别称取活性组分、Ce-活性炭载体和黏合剂,按质量比为 1 : 3 : 6 充分混合加适量水制成均匀的球体,在氮气气氛下 800 °C 高温焙烧 2 h 制得催化剂.

Cu 掺杂会增加比表面积,改变化学键,并促进多价金属的转化和氧空位的产生^[12].加入 Ce 后,催化剂中的小半径的 Cu-Mn 取代了 CeO_2 中的大半径的 Ce,进入到 CeO_2 晶格中,从而产生很多的表面空位,

形成缺陷结构,加快了供氧速度,从而提高了催化剂活性,促进对 O₃ 的转化率^[13-14]. Mn 与 Cu 的氧化物复配会产生锰铜固溶体,从而导致晶格氧的缺陷,有效地改善了催化剂吸附和活化氧的能力,并且通过两者的复配形成的铜锰尖晶石将进一步提高催化剂的活性,原理见式(1)——(8).

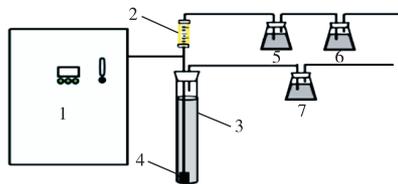


1.2.2 催化剂的表征

采用扫描电子显微镜、BET 分析仪对制备出的催化剂进行测试分析,表征催化剂的物相结构、孔径分布、孔体积、比表面积等性能.

1.2.3 催化臭氧氧化实验

实验室小试实验装置^[15]如图 2 所示,催化臭氧氧化连续中试实验装置示意图如图 3 所示.



1. 臭氧发生器; 2. 气体流量计; 3. 臭氧反应柱; 4. 曝气头; 5、6、7. 臭氧尾气吸收装置

图 2 小试实验装置示意图
Fig. 2 Experimental setup diagram

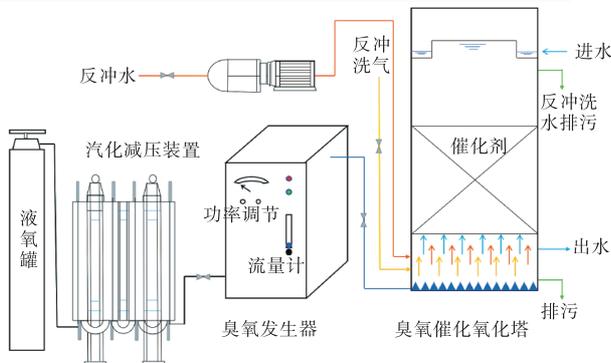


图 3 中试实验装置示意图
Fig. 3 Process flow chart of pilot test

小试过程在内径为 10 cm、容积为 2 L 的反应柱

中进行. 取 1 L 配制的 200 mg/L 的模拟染料废水加入反应柱中,一次性投加一定量的催化剂,运用调节流量和浓度的空气源臭氧仪提供臭氧,多余的臭氧用碘化钾溶液吸收. 反应开始后定时取样分析,测定出水 COD,通过计算 COD 的去除率确定工艺参数,以下所有图表中的数据均为 3 次实验结果平均值.

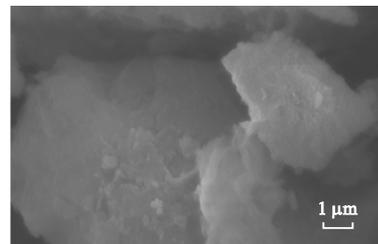
中试反应塔直径 0.4 m,高 1 m,高径比为 2.5,有效容积为 0.1 m³ 即 100 L. 以液态氧为氧气气源,氧气通过专用管道输入板式模块集成型臭氧发生器产生臭氧,臭氧通过专用管道输入催化氧化塔与原水进行催化氧化反应.

2 结果与讨论

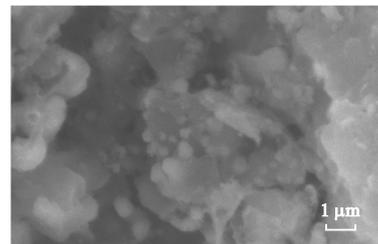
2.1 复合催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 SEM 分析

对催化剂进行 SEM 分析,结果如图 4 所示. 由图 4 可知:焙烧前催化剂表面有极少或没有褶皱,呈块状结构;而焙烧后催化剂表面褶皱丰富,有明显的孔道和缝隙,以活性炭为载体的 Mn-Cu-Ce 复合催化剂的活性组分均匀分布在活性炭上,颗粒的致密度与原料相比明显提高,成层状分布,有着巨大的比表面积,因而活性位点丰富,催化活性强.



(a) 烧制前催化剂



(b) 烧制后催化剂

图 4 烧制前后催化剂的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of catalyst before and after firing

2.1.2 催化剂 BET 分析

根据吸附脱附等温线,对制备的催化剂分别进行 BET 分析,利用 BET 方法计算出催化剂的比表面

积, BJH 法测定其孔径分布、孔径大小和孔体积. 自制复合催化剂的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布如图 5 和图 6 所示, 该催化剂的孔体积、孔径及比表面积数据见表 1.

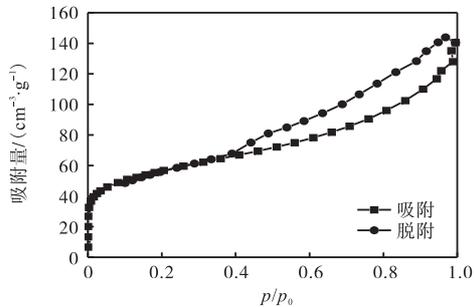


图 5 催化剂的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of catalysts

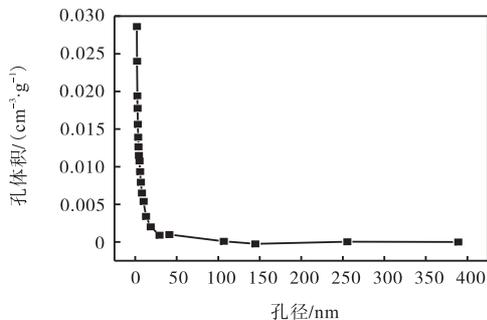


图 6 催化剂成品的孔径分布图

Fig. 6 Pore size distribution of catalyst products

表 1 复合催化剂的孔径、孔体积及比表面积

Tab. 1 Pore size, pore volume and specific surface area of the composite catalyst

比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	最可几 孔径/nm	平均孔径/nm
215.059	0.171	2.025	7.037

根据国际纯化学与应用化学联合会 (IUPAC) 提出的吸附等温线的类型, 该曲线显示出了典型的 IV 型等温线和 H4 型的磁滞回线的形状. 曲线在低压部分缓慢上升并呈现向上微凸的形状, 由于在中等压力段发生毛细凝聚现象, 等温线迅速上升, 并出现了回滞环, 这也表明了自制催化剂材料属于裂隙孔. 在接近饱和蒸气压时曲线急剧上升, 并且没有出现明显的饱和吸附平台, 也说明催化剂中同时存在一定的中孔和大孔.

2.2 催化剂的性能

对单独臭氧氧化、催化剂吸附作用、催化臭氧氧化效果进行对比, 探究催化臭氧氧化可行性及效果优势, 其中催化臭氧氧化所用催化剂进行吸附饱和后使

用, 减少催化剂吸附带来的影响.

催化臭氧氧化初探实验中自制的 Mn-Cu-Ce 复合催化剂的一次性投加量为 300 g/L (催化剂以固定床形式应用, 一次投入长期使用不再更换, 固液体积比大约为 1 : 3), 臭氧进气浓度为 13.32 mg/L, 进气量为 1 L/min, 废水量为 1 L, 反应 30 min, 此时废水中通入的臭氧为 0.4 g/L, 对比 3 种方法 COD 去除率, 结果如图 7 所示. 图 7 结果表明吸附饱和后的催化剂进行催化臭氧氧化时对 COD 去除率为 65.82%, 而单纯臭氧氧化时为 43.47%, 催化臭氧氧化对比催化剂吸附和单纯臭氧氧化 COD 去除率具有明显优势. 因此, 该厂提标改造采用催化臭氧氧化深度处理其二沉池出水.

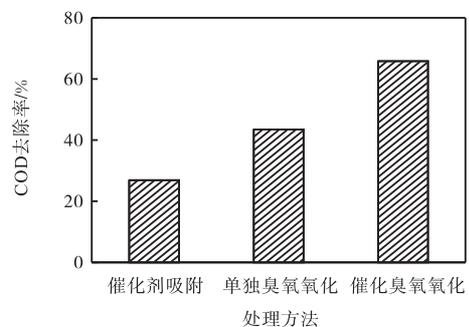


图 7 单独臭氧氧化、催化剂吸附、催化臭氧氧化效果对比结果

Fig. 7 Experimental results of ozonation, catalyst adsorption and catalytic ozonation

2.3 催化剂应用条件的筛选

复合催化剂在实验前需浸泡在染料废水中 24 h, 达到吸附饱和, 去除吸附带来的影响, 然后用于实验确定催化剂最佳应用条件.

2.3.1 反应时间

用复合催化剂处理染料废水, 催化剂的一次性投加量为 300 g/L, 臭氧发生仪产生的臭氧浓度为 13.32 mg/L, 进气量为 1 L/min, 废水量为 1 L, 反应 60 min, 每隔 10 min 取样测定处理后废水 COD 去除率, 通过测定出水 COD 去除率考察不同反应时间下的催化活性, 实验结果如图 8 所示.

从图 8 中可以看出: 实验反应到 20 min 时处理效率可以达到 55% 以上, 可以达到出水 COD 值低于 120 mg/L 的染料废水国家排放标准; 20 min 之后, 随着反应时间的延长 COD 的去除率继续提升; 反应进行到 40 min 时, COD 去除率达到 73%, 此时废水中通入的臭氧为 0.53 g/L, 去除 1 kg COD 消耗 2.66 kg 臭氧, 一般去除 1 kg COD 消耗 3 kg 臭氧, 与之相比

该催化剂有一定优势. 延长反应时间可以稳定去除 COD, 催化剂的最佳反应时间为 40 min.

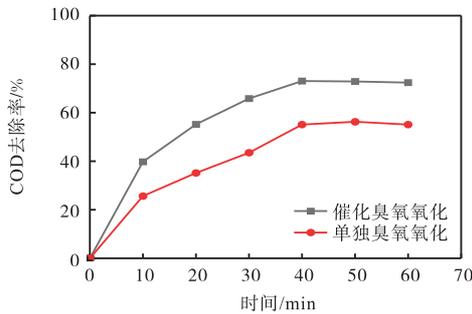


图 8 反应时间对 COD 去除率的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on COD removal rate

2.3.2 催化剂投加量

其他条件不变, 设置催化剂的一次性投加量分别为 50、100、200、300、400 g/L, 反应 60 min, 此时废水中通入的臭氧为 0.8 g/L, 测定出水 COD 去除率, 考察不同催化剂投加量下的催化活性, 实验结果如图 9 所示. 由图 9 可知: 当催化剂的投加量增加时, 催化剂对污染物质的吸附量较大, 吸附在催化剂表面的有机物通过催化臭氧氧化的界面反应而被逐渐降解, 随着催化剂的增加, 使参与反应的活性位点的数量增加, 产生更多的羟基自由基, 导致 COD 的去除率增加^[16].

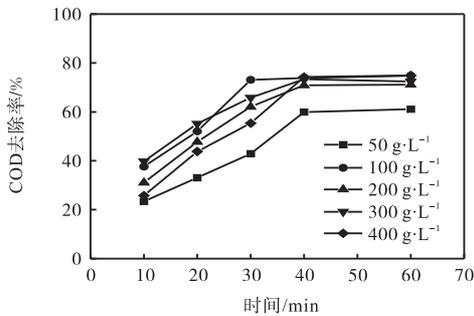


图 9 催化剂投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 9 Effect of different catalyst dosage on removal of COD

当催化剂的一次投加量达到 100 g/L (固液体积比为 1 : 10) 后, 继续增加催化剂的投加量, 对 COD 的去除率并没有显著提高, 当臭氧的投加量一定时, 投加过量的催化剂产生的活性位点并不能被充分利用, 催化剂投加量过高, 产生的过量羟基自由基会相互反应生成过氧化氢^[17], 导致 COD 的去除效率提升不明显. 因此, 确定最佳催化剂投加量是 100 g/L (固液体积比为 1 : 10).

2.3.3 臭氧投加量

催化剂投加量为 100 g/L, 臭氧发生仪产生的臭

氧浓度为 13.32 mg/L, 进气量为 1 L/min, 废水量为 1 L, 分别处理 30、45 min 后取样, 测定废水中 COD 和苯胺的去除率, 结果见表 2.

表 2 催化臭氧氧化处理废水 COD 和苯胺去除率

Tab. 2 Removal efficiency of COD and aniline in wastewater by catalytic ozonation

处理时间/min	臭氧投加量/(g·L ⁻¹)	COD 去除率/%	苯胺去除率/%
30	0.4	64.75	94.67
45	0.6	73.62	96.11

由表 2 可知: 在臭氧投加量为 0.4 g/L 即处理 30 min 时, 出水 COD 为 95.88 mg/L, 苯胺质量浓度为 1.14 mg/L; 在臭氧投加量为 0.6 g/L 即处理 45 min 时, 出水 COD 为 71.75 mg/L, 苯胺质量浓度为 0.83 mg/L; 综合考虑这两个排放指标, 反应时间确定为 45 min.

综上, 可确定催化剂使用最佳工艺参数: 催化剂一次投加量为 100 g/L, 臭氧的投加量 0.6 g/L (即反应 45 min). 在该条件下操作, 可以使废水达标排放.

3 连续放大实验

3.1 连续 15 d 中试实验

本催化臭氧氧化连续放大实验用水为某染料工厂二沉池出水, 初始水质 COD 为 250 ~ 300 mg/L, 其中苯胺质量浓度为 20 ~ 30 mg/L. 以液氧气化为氧气, 氧气通过专用管道输入板式模块集成型臭氧发生器产生臭氧, 臭氧通过专用管道输入催化氧化塔与原水进行催化氧化反应. 原水 pH 为 6.5, 催化剂一次投加量为 100 g/L 即固液体积比 1 : 10, 臭氧的投加量 0.6 g/L, 在此条件下采用连续进水连续出水, 水力停留时间为 45 min, 每天于臭氧催化反应塔出水水池取样监测水质 3 次, 连续监测 15 d, 观察臭氧催化出水水质稳定性. 以下数据均为 3 次水样水质平均值, 监测结果如图 10 所示. 由图 10 可知: 该厂二沉池出水水质基本稳定, 催化臭氧氧化深度处理后, COD 去除率可以稳定保持在 72% 以上, 苯胺去除率可以稳定保持在 95% 以上, 出水 COD 在 65 ~ 75 mg/L 范围内, 苯胺质量浓度在 0.71 ~ 0.93 mg/L 范围内. 可以看出催化臭氧氧化法深度处理染料废水效果显著且稳定, 可以达到染料污水达标排放.

实验中制成的是粒径为 3 mm 的球状催化剂, 采用固定床的方式投加在污水中, 在运行过程中不随污水流动流失, 催化效果稳定, 一般 1 ~ 3 年更换一

次. 连续实验中测试每日出水的催化剂活性组分溶出情况: 连续 15 d 监测催化臭氧氧化出水活性组分溶出率, 发现溶出率维持在 0.37% 以下, 催化剂流失极少, 具有良好的稳定性.

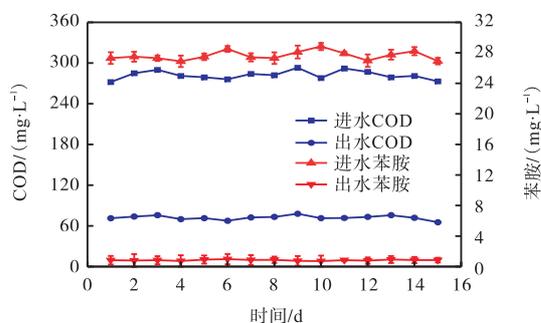


图 10 15 d 连续进水出水水质监测结果

Fig. 10 Water quality monitoring results of continuous inlet and outlet for 15 days

3.2 运行成本分析

运行成本主要包括催化臭氧氧化塔和闭环冷却水供水泵耗电成本、液氧成本以及材料成本. 1 t 材料约为 1 万元, 工业实际应用使用期为 3 年.

中试实验中日处理量为 0.1 m³, 24 h 连续运行计, 年运转 330 d 计. 日耗电量为 0.03 kW·h, 日消耗液氧量为 0.000 2 t. 1 kW·h 的用电成本为 0.7 元, 液氧 800 元/t, 材料费 1 万元/t. 计算后得出吨水处理费用为 1.01 元.

4 结 论

Mn-Cu-Ce 复合催化剂在废水 pH 为 6.5, 复合催化剂一次投加量为 100 g/L (固液体积比为 1 : 10), 臭氧的投加量 0.6 g/L (即反应 45 min) 条件下处理废水, COD 去除率达到 73.62%.

连续放大实验中催化剂连续重复使用 15 d 后 COD 去除率稳定在 72% 以上, 苯胺去除率稳定在 95% 以上. 出水 COD 在 65 ~ 75 mg/L 范围内, 苯胺质量浓度在 0.71 ~ 0.93 mg/L, 可以满足最新排放标准. 连续 15 d 水质监测结果稳定, COD 去除率波动范围为 0.7% ~ 1.2%, 苯胺去除率波动范围为 0.03% ~ 0.92%. 催化臭氧方法处理印染废水的吨水处理费用为 1.01 元, 成本低廉, 操作简单.

参考文献:

[1] 荆肇乾, 胡静, 虞婷. 臭氧氧化与生物法联合处理苯酚和苯胺废水研究[J]. 工业水处理, 2015, 35(12): 61-

63.

- [2] 罗贤耀. 臭氧氧化处理分散染料实际生产废水方法研究[J]. 价值工程, 2020, 39(2): 226-227.
- [3] 孙志强, 袁东, 韩广业, 等. 臭氧处理分散染料生产废水的效率与机理研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(1): 29-32.
- [4] TURHAN K, DURUKAN I, OZTURKCAN S A, et al. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone[J]. Dyes and pigments, 2012, 92(3): 897-901.
- [5] KE Q, SHI Y P, LIU Y X, et al. Enhanced catalytic degradation of bisphenol A by hemin-MOFs supported on boron nitride via the photo-assisted heterogeneous activation of persulfate[J]. Separation and purification technology, 2019, 229: 115822.
- [6] 田鹏飞, 盛依依, 孙杨, 等. Cu/Al₂O₃ 催化剂用于 H₂O₂ 分解生成羟基自由基的效率[J]. 化工学报, 2018, 69(11): 4713-4721.
- [7] LU J, WEI X D, CHANG Y, et al. Role of Mg in mesoporous MgFe₂O₄ for efficient catalytic ozonation of Acid Orange II [J]. Journal of chemical technology & biotechnology, 2015, 91(4): 985-993.
- [8] LIU X Y, ZHOU Z M, JING G H, et al. Catalytic ozonation of Acid Red B in aqueous solution over a Fe-Cu-O catalyst[J]. Separation & purification technology, 2013, 115(2): 129-135.
- [9] HOEVAR S, KRAOVEC U O, OREL B, et al. CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts[J]. Applied catalysis B: environmental, 2000, 28(2): 113-125.
- [10] LI G J, LEI G X, JING Z, et al. Catalytic wastewater treatment from chemical container cleansing[J]. Russian chemical bulletin, 2010, 59(8): 1523-1527.
- [11] ZHOU G, LAN H, GAO T, et al. Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts[J]. Chemical engineering journal, 2014, 246: 53-63.
- [12] LIU J, KE L J, LIU J, et al. Enhanced catalytic ozonation towards oxalic acid degradation over novel copper doped manganese oxide octahedral molecular sieves nanorods[J]. Journal of hazardous materials, 2019, 371: 42-52.
- [13] MA J Z, WANG C X, HE H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition[J]. Applied catalysis B: environmental, (下转第 74 页)

- Net-LSTM model[EB/OL]. [2020-12-06] <https://dblp.org/rec/journals/scn/ChuLL19.html>.
- [2] 汪盼,宋雪桦,王昌达,等. 基于改进的深度信念网络的入侵检测方法[J]. 计算机工程与应用, 2020, 56(20): 87-92.
- [3] AMINANTO M E, CHOI R, TANUWIDJAJA H C, et al. Deep abstraction and weighted feature selection for Wi-Fi impersonation detection[J]. IEEE Transactions on information forensics and security, 2018, 13(3): 621-636.
- [4] DIEU-MERCI K K. Network data security for the detection system in the internet of things with deep learning approach[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [5] SHONE N, NGOC T N, PHAI V D, et al. A deep learning approach to network intrusion detection[J]. IEEE Transactions on emerging topics in computational intelligence, 2018, 2(1): 41-50.
- [6] LIU H, LANG B. Machine learning and deep learning methods for intrusion detection systems: a survey[J]. Applied sciences, 2019, 9(20): 4396.
- [7] KHAN K, MEHMOOD A, KHAN S, et al. A survey on intrusion detection and prevention in wireless ad-hoc networks[J]. Journal of systems architecture, 2020, 105: 101701.
- [8] GURUNG S, GHOSE M K, SUBEDI A. Deep learning approach on network intrusion detection system using NSL-KDD dataset[J]. International journal of computer network and information security, 2019, 11(3): 8-14.
- [9] LOPEZ-MARTIN M, CARRO B, SANCHEZ-ESGUEVILLAS A. Application of deep reinforcement learning to intrusion detection for supervised problems[J]. Expert systems with applications, 2020, 141: 112963.
- [10] 冯文英,郭晓博,何原野,等. 基于前馈神经网络的入侵检测模型[J]. 信息安全, 2019(9): 101-105.
- [11] 池亚平,凌志婷,王志强,等. 基于支持向量机与Adaboost的入侵检测系统[J]. 计算机工程, 2019, 45(10): 183-188.
- [12] LI W, MENG W, AU M H. Enhancing collaborative intrusion detection via disagreement-based semi-supervised learning in IoT environments[J]. Journal of network and computer applications, 2020, 161: 102631.
- [13] HAMID Y, SHAH F A, SUGUMARAN M. Wavelet neural network model for network intrusion detection system[J]. International journal of information technology, 2019, 11(2): 251-263.
- [14] WU Z, WANG J, HU L, et al. A network intrusion detection method based on semantic re-encoding and deep learning[J]. Journal of network and computer applications, 2020, 164: 102688.
- [15] 饶绪黎,徐彭娜,陈志德,等. 基于不完全信息的深度学习网络入侵检测[J]. 信息安全, 2019(6): 53-60.

责任编辑: 郎婧

(上接第53页)

- 2017, 201: 503-510.
- [14] SHAN W J, FENG Z C, LI Z L, et al. Oxidative steam reforming of methanol on $Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_Y$ catalysts prepared by deposition-precipitation, coprecipitation, and complexation-combustion methods[J]. Journal of catalysis, 2004, 228: 206-217.
- [15] 李桂菊,李弘涛,夏欣,等. 催化臭氧氧化技术深度处理印染废水的研究[J]. 天津科技大学学报, 2019, 34(2): 55-59.
- [16] LU X, LIN L, LIU R, et al. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: a case study[J]. Desalination, 2010, 258(1/2/3): 229-232.
- [17] QI F, XU B B, ZHAO L, et al. Comparison of the efficiency and mechanism of catalytic ozonation of 2,4,6-trichloroanisole by iron and manganese modified bauxite[J]. Applied catalysis B: environmental, 2012, 121/122: 171-181.

责任编辑: 周建军