doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.08.022

# 生物炭三维电极对水中氨氮的去除机理

丁文川<sup>1,2</sup>,李 桥<sup>1</sup>,梁国强<sup>1</sup>,向星光<sup>1</sup>,曾晓岚<sup>1,2</sup>,苏 晴<sup>3</sup>

(1.重庆大学 城市建设与环境工程学院,重庆 400045;2.三峡库区生态环境教育部重点实验室 (重庆大学),重庆 400045;3.重庆市环境工程评估中心,重庆 401121)

摘 要:为考察生物炭三维电极对水中氨氮的作用机制,以生物炭为反应介质构建三维电极反应器,研究其对无氯水体中氨氮的去除效 果,并探究水中氨氮的转化机理.结果表明,生物炭三维电极可以在短时间内对氨氮高效去除(氨氮初始质量浓度 $\rho_0 = 100 \text{ mg/L}, t = 3 \text{ h},$  $\eta = 45.72\%$ ),去除过程符合一级动力学模型,且氨氮的转化过程是一个消耗 OH<sup>-</sup>的反应过程.反应器系统中反应产物分析证明,生物炭吸 附作用对氨氮去除贡献甚微,氨氮主要通过直接氧化和间接氧化作用得以去除,最终转化为等量的 N<sub>2</sub>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 而得以去除. **关键词**: 三维电极;生物炭;氨氮;去除机理;电化学

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2016)08-0131-05

## Characteristics of ammonia removal from water using biochar three-dimensional electrode reactor

DING Wenchuan<sup>1,2</sup>, LI Qiao<sup>1</sup>, LIANG Guoqiang<sup>1</sup>, XIANG Xingguang<sup>1</sup>, ZENG Xiaolan<sup>1,2</sup>, SU Qing<sup>3</sup>

(1.School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

 Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Area's Ecology and Environment Ministry of Education (Chongqing University), Chongqing 400045, China; 3. Appraisal Center for Environment & Engineering of Chongqing, Chongqing 401121, China)

Abstract: In order to investigate the removal mechanism of ammonia by biochar three-dimensional electrode, a labscale innovative three-dimensional electrode reactor using biochar as reactive media was established, and the removal trend and mechanism of ammonia (in non-chlorine water) during the reactor operation were investigated. Experimental results indicated that the biochar three-dimensional electrode reactor could achieve a high ammonia reduction in a short time ( $\rho_0 = 100 \text{ mg/L}$ , t=3 h,  $\eta = 45.72\%$ ). The ammonia transform process is a hydroxyl consumption reaction, which fitted well with the first-order kinetic model well, and biochar adsorption contributed insignificantly on bulk ammonia removal, while the direct and indirect oxidation within the reactor would convert the ammonia nitrogen to gaseous nitrogen and nitrate nitrogen instead.

Keywords: three-dimensional electrode; biochar; ammonia nitrogen; removal mechanism; electrochemistry

近年来,采用电化学技术处理含氨氮废水已引起广泛关注<sup>[1-4]</sup>.电化学处理具有操控简单、占地少、 反应条件温和、不会或很少产生二次污染,可以同时 除去废水中多种难生物降解或有毒有害物质等诸多 优点,而且对高、低浓度氨氮污水均有较好的处理效 果<sup>[5-7]</sup>.现有研究中,一般多采用高氯离子浓度的电 解质体系,通过在阳极的析氯作用衍生成大量"活 性氯物质"将氨氮氧化.但该体系常会产生过量的余 氯,当水中存在有机物时,会形成多种消毒副产 物<sup>[8]</sup>,因而存在潜在的二次污染.为此,有学者采用

作者简介:丁文川(1969—),男,教授,博士生导师

无氯离子的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解质体系,但研究结果显示对氨氮的去除率较低<sup>[9-10]</sup>.三维电极法是20世纪 60年代发展的一种新型电化学技术.三维电极通过 在传统二维电极极板间充填粒子电极材料作为复性 电极,增加体系的面体比、传质强度和吸附能力,获 得较二维电极更高的电流效率和污染物的去除 率<sup>[11-13]</sup>.文献[5-6]对比了二维和三维电极对氨氮 废水的处理,证实三维电极可以达到更高的氨氮降 解效果和电流效率,不过该研究仍在有氯离子电解 质体系下进行.目前,在无氯离子存在下采用三维电 极处理氨氮废水还鲜有报道.此外,对于电化学氧化 氨氮的机理,在有氯离子体系中,一般认为是阳极产 生含氯氧化剂的间接氧化作用占主导,而直接氧化 或羟基自由基(·OH)作用较小<sup>[14]</sup>;而在无氯离子体 系中,有学者发现电化学处理后氮氧化物生成量较

收稿日期:2016-03-08

**基金项目**:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07102-001-004);重庆大学大型仪器设备开放基金(201406150062)

通信作者:丁文川, wcdz433@163.com

小,认为氨氮去除以在阳极上直接氧化为 N<sub>2</sub>为主, 羟基自由基的间接氧化起的作用较小<sup>[9]</sup>;但另有学 者报道氧化过程形成较多氮氧化物<sup>[15]</sup>.同时,对于 氨氮气态转化途径的探讨多通过反应前后水中含氮 物质变化进行推测.由此可见,在无氯离子体系中氨 氮的电化学氧化机理并未完全清楚,且缺乏从系统 中各相产物角度剖析氨氮转化机理.为此,本文基于 无氯离子电解质体系中构建三维电极,从影响条件 和气-液-固相产物变化角度分析其对水中氨氮的 去除特性以及氨氮的转化途径,以期为高效和绿色 的氨氮处理技术发展提供理论依据.

1 实 验

#### 1.1 生物炭三维电极反应器

反应器为一有机玻璃制备的矩形反应槽 (15.5 cm×8 cm×8 cm),如图1所示;阳极采用热氧 化法制备Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>网状电极(15.5 cm×5 cm), 并采用同等尺寸的不锈钢网作阴极,极板间距为 1.0 cm;极板间填充粒子电极材料为生物炭,用松木 限氧升温热解法制备(终温 700 ℃,粒径 10~ 20目),粒子电极填充质量浓度为5 g/L;用 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>配制质量浓度为100 mg/L的氨氮溶液, 以18 mmol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>形成无氯离子的电解质体系.





1.2.1 三维电极反应器处理性能研究

采用序批式实验,在反应器中加入设定质量浓度的氨氮溶液后,通电调节稳压直流电源输出电流 值以控制电流密度(电流密度为单位浸没阴阳极正 对极板面积上加载电流值)至25 mA/cm<sup>2</sup>时开始计时,反应结束后立刻测定溶液中残留 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>质量浓度,以计算氨氮的去除率和去除量.

1.2.2 氨氮去除影响因素研究

采用 0.1 mol/L  $H_2SO_4$ 和 0.1 mol/L NaOH 调节溶液 初始 pH,以及向溶液中添加 18 mmol/L NaNO<sub>2</sub>和 KNO<sub>3</sub>, 分别研究 pH 和共存氮氧离子对氨氮去除的影响.

1.2.3 氨氮转化途径研究

对反应器进行加盖水封密闭处理并设置采气孔 (图1).在不同时间点对反应系统进行采样测定液 相各种含氮化合物质量浓度;采用解吸方法测定粒 子电极材料对含氮化合物吸附量;用注射器从采气 孔抽取反应气体,装入气体采样袋(E-switch 单阀 1L铝箔采样袋)以分析反应过程中气相成分变化. 1.2.4 生物炭对含氮化合物的吸附

1)未加电场时生物炭对氨氮吸附.将 0.15 g 生物 炭与 30 mL 氨氮溶液(质量浓度为 100 mg/L)加入到 50 mL 具塞乙烯离心管中,置于 25 ℃恒温振荡器中 振荡一定时间后,在 5 000 r/min 转速下离心,取上清 液测定氨氮质量浓度计算被吸附的氨氮质量浓度.

2)加电场后的生物炭对氨氮吸附.在加电场反应 一定时间后,取出生物炭粒子电极,用滤纸过滤后于 105 ℃烘干,置于 0.1 mol/L NaOH 溶液振荡24 h ((24±1) ℃,200 r/min)解吸,混合液过0.45 μm滤 膜,测定滤液中含氮化合物质量浓度,以计算反应中 生物炭通过吸附作用去除的含氮化合物量.

#### 1.3 指标测试

水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 TN 质量浓度按标准 方法<sup>[16]</sup>分别采用纳氏试剂分光光度法、紫外分光光 度法、N-(1-萘基)-乙二胺光度法、碱性过硫酸钾 消解紫外分光光度法(T6 UV-VIS 光度计,北京普 析,中国)测定;溶液 pH 使用 pHS-3C 酸度计测定. 各气体组分的体积分数采用岛津 GC2014C 气相色 谱仪分析,并配置 TCD 热导检测器.每次实验重复 两次,测定结果取平均值.

2 结果与讨论

#### 2.1 生物炭三维电极对氨氮去除性能

分别考察了生物炭三维电极反应器在未加和施加电场下氨氮的去除率.从图 2 可看出,当反应 3 h时,反应器对水中氨氮去除率为 3.82%,吸附 24 h时对氨氮的去除率为 3.76%,相差不大,表明生物炭电极材料对氨氮的单纯吸附量较小.而加电场后,反应 3 h时反应器对溶液中氨氮的去除率达 45.72%,且随着反应时间延长,去除率持续上升.对比分析可以认为,电极材料单纯吸附作用对氨氮去除影响不大,因此,反应器对氨氮去除主要是基于电化学反应过程.本文构建的三维电极反应器对氨氮去除率与文献[9]采用二维电极获得的 23.5% 去除率相比,提高近 1 倍,表明在无氯离子存在体系中,三维电极对氨氮的去除有显著提升作用.

反应动力学可推测反应过程的主要机制,常用 零级、一级和二级反应动力学来描述电化学法去除 氨氮的过程<sup>[17]</sup>.

零级反应动力学方程

$$\boldsymbol{\rho}_{\iota} = \boldsymbol{\rho}_0 - k_0 t, \qquad (1)$$

一级反应动力学方程

$$\ln(\rho_0/\rho_t) = k_1 t + A,$$
二级反应动力学方程
(2)

$$d\rho_t / dt = k_2 (\rho_0 - \rho_t)^2.$$
 (3)

式中: $\rho_0$ 和 $\rho_i$ 为反应初始和 t 时刻物质的质量浓度, mg/L; t 为反应时间, min;  $k_0$ 为零级反应速率常数, mg·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>; $k_1$ 为一级反应速率常数, min<sup>-1</sup>; $k_2$ 为 二级反应速率常数, L·g<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>;A 为常数, mg/L.



图 2 三维电极反应器与静态吸附中氨氮去除过程对比

Fig. 2 Comparison of ammonia removal adsorption in threedimensional electrode reactor and biochar

将图 2 中三维电极降解氨氮的数据代入式(1)~(3),得到的拟合参数见表 1.可以看出,三维电极反应 器对氨氮的电化学氧化过程更符合一级动力学方程.

表1 动力学拟合参数

Tab.1	Fitting	kinetic	parameters
-------	---------	---------	------------

$k_0$	$R_0^{2}$	$k_1$	$R_{1}^{2}$	$k_2$	$R_{2}^{2}$	
0.210 1	0.994 2	0.003 0	0.994 6	4.00E5	0.986 1	

#### 2.2 三维电极反应器去除氨氮影响因素

2.2.1 溶液初始 pH 的影响

氨氮初始质量浓度为 100 mg/L,改变溶液初始 pH,反应器对水中氨氮的去除效果见图 3.相同反应 时间下,溶液中氨氮去除率随初始 pH 增加而显著 升高.如反应 3 h 时,初始 pH=3.05 的氨氮去除率为 22.86%,而初始 pH=11.09 条件下氨氮去除率则达 65.19%.此外,溶液初始 pH 上升,氨氮转化反应速 率也显著增大,表明溶液中 OH<sup>-</sup>对氨氮转化有重要 影响.在酸性溶液中氨氮以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>存在且抑制 OH<sup>-</sup>生 成,而碱性环境中氨氮多以 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 形态赋存, NH<sub>3</sub>和 OH<sup>-</sup>的同时氧化有利于中间产物 NH<sub>2</sub>OH(羟 胺)的生成<sup>[18]</sup>,并存在进一步氧化途径<sup>[19]</sup>:

 $NH_3(ads) + OH^- \rightarrow NH_2OH$ ,

 $NH_2OH + O_2 \rightarrow NO_3^-, N_2.$ 

所以,OH<sup>-</sup>是反应器中氨氮氧化的必要反应物, 这与反应过程中溶液的 pH 变化相对应.实验中测得 溶液初始 pH<9.01 体系中,反应结束时溶液 pH 均 降至 3.0 左右;在溶液初始 pH=11.09 体系中,反应 结束时 pH 最终降至 8.0 左右,表明三维电极去除氨 氮为一个消耗碱度的化学反应过程.



图 3 不同 pH 条件下氨氮溶液随时间的变化

Fig.3 Changes of ammonia in solution at different pH

2.2.2 其他氮氧化物离子共存的影响

一般而言,NH<sub>4</sub>\*氧化可以形成 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.本 研究通过在初始溶液中分别添加不同种类氮氧化 物,探究电化学反应过程中的中间产物和终产物.如 图 4 所示,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>共存条件下反应器对氨氮去 除率有所下降,反应 3 h 后的氨氮去除率分别为 34.56%和 32.47%,显著低于未添加时的 45.72%,其 中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对氨氮去除率影响略大于 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.





Fig.4 Changes of nitrogen forms in solution under different oxynitride ions  $NO_2^-$  and  $NO_3^-$ 

由图 4(a)可看出,当初始溶液中加入 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>时, 随着反应进行,溶液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度迅速上升,而 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>质量浓度迅速减至零.由此可见,三维电极反应 器在氨氮去除过程中有新的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成和积累,以及 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的转化和消除.推测电化学氧化氨氮终产物可 能为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.值得注意的是,反应 10 min 后溶液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度波动很小,在后期甚至有微微降低, 而此时无论是 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>质量浓度还是 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>质量浓度仍 呈下降趋势,表明有一部分氮被转移到气相或固相 (生物炭)中.类似的现象在图 4(b)中也可观察到, 当初始溶液中加入 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>时,随着反应进行,溶液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度先迅速下降,然后逐渐上升至一个稳 定值,反应过程中未测定出 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,表明三维电极反 应器不会生成或积累 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.反应 2 h 后,溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>质量浓度仍持续下降,但 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓 度几乎没有变化,这表明存在氮的反应体系外转移.

图 4(b) 中硝酸盐氮的质量浓度在前 20 min 迅速下降,随后缓慢回升,这可能与生物炭电极对液体中硝酸盐氮的吸附有关.表 2 为生物炭对氨氮、硝酸盐氮及亚硝酸盐氮共同存在时的饱和吸附情况.

表 2 生物炭对不同氮盐的饱和吸附量 mg・g<sup>-1</sup> Tab.2 Saturated adsorption amount of biochar for different oxynitride

氨氮	亚硝酸氮	硝酸盐氮
0.002 3	0.028 4	0.197 2

显然,生物炭对硝酸盐氮存在一定的吸附,这就 使得溶液中硝酸盐迅速下降,而随着氨氮被氧化为硝 酸盐氮后,反应体系中的硝酸盐质量浓度逐渐回升.

2.3 三维电极对氨氮去除机理

2.3.1 电化学反应体系中产物变化

通过构建生物炭三维电极反应器密闭系统,分析了反应体系中液-气-固三相中产物的生消变化. 由图 5(a)可以看出,溶液中无 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 生成, NH<sub>3</sub>-N最终转化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N (质量浓度由 0 mg/L 增 加到 12.49 mg/L),该结果与文献[15]报道一致.同 时,总氮质量浓度随反应时间不断减小(由 100 mg/L降至 73.76 mg/L).因此,三维电极体系中 NH<sub>3</sub>-N 最终产物为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 与含氮气相产物.为进 一步确定含氮气态产物性质,测定了反应体系中气 相成分随时间变化(图 5(b)).可以看出,除 N<sub>2</sub>外, 气体中未检测到其他形式的含氮气态产物如 NH<sub>3</sub>, NO,N<sub>2</sub>O 等,可以排除体系可能存在的氨吹脱作用.

由于反应过程中在极板上发生电解,产生大量 氧气和氢气,使得反应体系中氢气(体积分数由0% 增至52.98%)与氧气(体积分数由19.9%增至 26.13%)增加导致氮气组分比例相对减小.但结合 上文结果可以确定,氨氮最终转化为氮气和硝酸盐. 2.3.2 氨氮转化反应途径

在三维电极反应体系中,氨氮的转化途径可能 涉及两个方面:一部分  $NH_4^+$ 被直接氧化成  $N_2$ ,另一 部分则通过生成的·OH 间接氧化作用转化为  $NO_3^-$ . 因为电极析氧作用可以为  $NH_4^+$ 在体系中的电化学 氧化提供条件,同时,由于生物炭表面芳香性官能团 可催化氧气向羟基自由基转化,从而间接创造强烈



#### 图 5 生物炭三维电极反应器中溶液质量浓度及气相组分 随时间变化

(b) 气相组分

Fig.5 Changes of component in liquid phase and gaseous phase in biochar three-dimensional electrode reactor

此外,取反应 3 h 后的固相,即粒子电极(生物 炭)进行解吸,生物炭对  $NH_4^+ n NO_3^-$ 的吸附容量很 小(分别为 32.45 和 21.02  $\mu g/g$ ).这进一步证实在 三维电极反应器中,  $NH_4^+$ 主要通过电催化氧化作用 去除.在通电条件下生物炭作为粒子电极携带表面 电荷而极性增强,可与污染物发生短暂的结合,从而 缩短污染物传质距离,进而增加污染物转化能力.相 比单纯的吸附过程,加载电场条件可创造更多活性 结合位点和电催化反应场所.反应机理见图 6.

对生物炭三维电极反应器系统中气-液-固相 产物进行物料衡算,可初步推断其主要化学反应过 程为

$$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \xrightarrow{\mathrm{leff}} 2\mathrm{H}_{2} + \mathrm{O}_{2}, \qquad (4)$$

$$O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4OH^- - 4e^-, \qquad (5)$$

$$2NH_3(ads) + 6OH^- \longrightarrow N_2 + 6H_2O + 6e^-, (6)$$

NH<sub>3</sub>(ads) + 90H<sup>-</sup> → NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 6H<sub>2</sub>O + 8e<sup>-</sup>.(7) 根据气体组分监测分析,气相组分满足 V(H<sub>2</sub>):
V(O<sub>2</sub>)=9:1,而由水电解反应式(4)进行气相组分衡 算,可知电解产生的氧气被消耗于反应式(5)产生 OH<sup>-</sup> (羟基自由基)强氧化剂;溶液中氮形态变化,根据电子 转移守恒与物料守恒核算得知,生物炭三维电极反应 器中氮转化满足反应式(6)和(7),故最终产物满足 n(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N):n(N<sub>2</sub>)=1:1.因此,直接氧化与间接氧 化作用均是三维电极对无氯氨氮去除主要途径.



图 6 生物炭三维电极降解氨氮机理

Fig.6 Mechanism of ammonia removal by biochar threedimensional electrode reactor

### 3 结 论

1)三维电极反应器能短时高效地去除水中氨氮, 在3h内氨氮去除率可达45.72%,高于电极材料单纯 吸附的去除率3.82%,去除过程符合一级动力学模型.

2)提高溶液 pH 对氨氮去除率有显著促进,表 明三维电极处理氨氮主要是消耗 OH<sup>-</sup>的化学反应 过程.

3) 三维电极系统对水中  $NH_4^+$ 的转化包括直接 氧化和电化学反应产生·OH 的间接氧化作用,终产 物分别为  $N_2$ 与  $NO_3^-$ ,且生成量满足  $n(NO_3^--N)$ :  $n(N_2) = 1:1.$ 

## 参考文献

- DENG Yang, ENGLEHARDT J D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment [J]. Waste Management, 2007, 27(3):380–388.
- [2] HANSPETER Z, CRISTINA F, EBERHARD M, et al. Direct electrochemical oxidation of ammonia on graphite as a treatment option for stored source-separated urine [J]. Water Research, 2015, 69(1):284-294.
- [3] WANG Jianbing, YANG Chunli, DUAN Xuejiao, et al. Electrochemical oxidation of the effluent from coking wastewater treatment plants using Ti/RuO<sub>2</sub> - IrO<sub>2</sub> electrode [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 587-589:629-635.
- [4] TOSHIAKI M, SHOHEI S, YU K, et al. In situ attenuated total reflection infrared spectroscopy on electrochemical ammonia oxidation over Pt electrode in alkaline aqueous solutions [J]. Langmuir, 2015, 31(42):11717-23.
- [5] 杨慧敏,何绪文,何咏. 电化学氧化法处理微污染水中的氮[J].

环境化学, 2010, 29(3):491-495.

YANG Huimin, HE Xuwen, HE Yong. Removal of ammonia from micro-polluted water by electrochemical oxidation process [J]. Environmental Chemical, 2010, 29(3):491-495.

- [6] 丁晶,舒欣,赵庆良.电化学氧化法处理氨氮废水的影响因素
   [J].浙江大学学报,2013,47(5):889-895.
   DING Jing, SHU Xin, ZHAO Qingliang. Influencing factors on ammonia removal by electrochemical oxidation treatment[J]. Journal of Zhejiang University, 2013,47(5):889-895.
- [7] MORAES P B, BERTAZZOLI R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor [J]. Chemosphere, 2005, 58(1):41-46.
- [8] HRUDEY S E. Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me [J]. Water Research, 2009,43(8):2057–2092.
- [9] 褚衍洋,杨波,李玲玲,等. 氨氮在两种电解质体系下的电化学 氧化[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(1):71-76.
  CHU Yanyang, YANG Bo, LI Lingling, et al. Electrochemical oxidation of ammonia nitrogen in two aqueous electrolytes [J].
  Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24 (1):71-76.
- [10] KIM K W, KIM Y J, KIM I T, et al. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO<sub>2</sub> anode [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(22):4356-4364.
- [11] WEI Lingyong, Guo Shaohui, YAN Guangxu, et al. Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (28): 8615-8620.
- [12] ZHAO Huazhang, SUN Yan, XU Lina, et al. Removal of acid orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: removal mechanisms and dye degradation pathway [J]. Chemosphere, 2010, 78(1):46-51.
- [13] YAN Long, MA Hongzhu, WANG Bo, et al. Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode [J]. Desalination, 2011, 276(1/2/3): 397–402.
- [14] ISRAILIDES C J, VLYSSIDES A G, MOURAFETI V N, et al. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system [J]. Bioresource Technology, 1997, 61(2):163-170.
- [15] KATSUHITO Y, SHIGERU Y, YUICHIRO S, et al. Basic study of electrochemical treatment of ammonium nitrogen-containing wastewater using Boron-doped diamond anode [J]. SEI Technical Review, 2007, 65:71-73.
- [16] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002;258-279.
  The State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring analysis method [M]. 4th ed.Beijing: China Environmental Science Press, 2002;258-279.
- [17]王程远,胡翔,李毅,等. 电化学氧化法处理高质量浓度氨氮废水的研究[J]. 工业用水与废水,2008,39(3):54-54.
  WANG Chengyuang, HU Xiang, LI Yi, et al. Treatment of wastewater containing high concentration ammonia-natrogen by eletrochemichal oxidation process [J]. Industrial Water and Wastewater, 2008, 39(3):54-54.
- [18] ENDO K, KATAYAMA Y, MIURA T. A rotating disk electrode study on the ammonia oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(11): 2181-2185.
- [19] NIGEL J. BUNCE N J, DORIN B. Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(24): 8085-8093.
- [20] WU Zucheng, CONG Yanqing, ZHOU Minghua, et al. Pnitrophenol abatement by the combination of electrocatalysis and activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 106 (1):83-90.
- [21] NAVALON S, DHAKSHINAMOOTHY A, ALVARO M, et al. Heterogeneous fenton catalysts based on activated carbon and related materials [J]. Cheminform, 2012, 43(14):1712-1730.

(编辑 刘 形)