

原位电生成活性氯氧化降解 高氯含氮废水的研究

王文虎,王 储,赵姗姗,刘 英,刘 涛,纪奕辉,郭绍辉*,阎光绪
(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102249)

摘要:采用三电极体系探究了 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/SnO₂-Sb₂O₃、Ti/Pt、石墨 4 类电极的电化学性能,考察了不同电极材料、初始 pH、初始 Cl⁻ 质量浓度、电流密度对生成活性氯浓度的影响。在选取较优的操作条件下电解模拟氨氮废水,结果表明,以 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极为阳极,在初始 pH 为 7、初始 Cl⁻ 质量浓度为 12 500 mg/L、电流密度为 100 A/m² 的条件下电解 120 min 氨氮,总氮去除率分别达 96.71%、90.44%;活性炭吸附 150 min,总氯、余氯去除率分别达到 98.43%、98.81%,减小了废水对后续生物处理系统的影响。

关键词:氨氮;高氯;电极材料;电化学;活性氯

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0206-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.040

Degradation of nitrogen-containing and high chlorine-containing wastewater by in situ electrogenerated active chlorine

WANG Wen-hu, WANG Chu, ZHAO Shan-shan, LIU Ying, LIU Tao, JI Yi-hui,
GUO Shao-hui*, YAN Guang-xu

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: Electrochemical properties of Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/SnO₂-Sb₂O₃, Ti/Pt and graphite electrodes are investigated by means of three-electrode system. The influences of electrode materials, initial pH, initial concentration of Cl⁻ and current density on the concentration of active chlorine are investigated, and the current efficiency is calculated. The simulated ammoniacal nitrogen-containing water is electrolytically degraded under the optimal operating conditions. It is found that the removal rates of ammoniacal nitrogen and total nitrogen reach 96.71% and 90.44%, respectively when Ti/RuO₂-IrO₂ electrode is used as the anode, the initial pH is 7, the initial concentration of Cl⁻ is 12 500 mg·L⁻¹, the current density is 200 A·m⁻² and the electrolysis spends 120 min. After 150 minutes of adsorption by activated carbon, the removal rates of total chlorine and residual chlorine reach 98.43% and 98.81%, respectively, eliminating the impact of wastewater on the subsequent biological treatment system.

Key words: ammoniacal nitrogen; high chlorine-containing; electrode materials; electrochemistry; active chlorine

我国沿海炼化及油气利用等企业每年产生大量水质波动大、成分复杂、可生化性较差的废水,此类废水一般高盐、高氯、含中等浓度氨氮,同时具有一定的腐蚀性^[1-2]。目前,针对含氮废水常用的处理方法有吹脱法、折点加氯法、膜分离法、离子交换法、化学沉淀法,但这几类方法在处理此类废水均存在能量和药品消耗量大、氨氮处理效果较差、易产生二次污染等缺点。因此,如何经济高效地除去水中的氨氮,使废水能够进一步在企业自身污水厂处理,是当下沿海炼化等企业面临的一大难题。

电化学氧化法因具有效率高、反应条件温和且

易控制、反应装置简单、无二次污染或极少产生二次污染等优点^[3-9],在污水处理领域具有广阔的应用前景。自 1980 年 Monica 等^[10]首次提出将废水与海水混合电解除氨氮后,这一方法在处理炼化废水^[11]、冶金废水^[5]、制革废水^[6]、垃圾渗滤液^[12]等领域得到广泛应用。废水中高盐度可以确保足够大的电导率、减少能耗,同时高氯离子浓度可以通过电解原位产生具有强氧化性的活性氯(Cl₂、HClO、ClO⁻)来提升间接氧化的效果。然而,国内外对此类废水处理过程起主要氧化作用的活性氯的相关研究鲜有见报。

收稿日期:2021-04-10;修回日期:2022-02-09

基金项目:中国石油大学(北京)科学基金(2462020XKJS04)

作者简介:王文虎(1996-),男,硕士研究生,研究方向为电化学阳极材料研究及污水处理,15011253356@163.com;郭绍辉(1958-),男,博士,教授,研究方向为石油工业环境污染治理与修复及“三废”处理,通讯联系人,cupgsh@163.com。

针对此类废水含高浓度 Cl^- 的特点,笔者首先针对 $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$ (钌铱电极)、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$ (锡锑电极)、 Ti/Pt (铂金电极)、石墨这4类电极的电化学性能进行了研究,考察了不同初始 pH、初始 Cl^- 质量浓度、电流密度对生成活性氯浓度及电流效率的影响,探究了电解模拟氨氮废水除氨氮过程中活性氯与氮浓度以及水体 pH 和电导率的变化情况,并对比了加活性炭前后余氯、总氯的去除效果。

1 水质测定与实验方法

1.1 水质测定

利用 pH 计测定 pH;利用电导率仪测定电导率;利用 TOC 总有机碳测定仪测定总氮;利用氨气敏电极法测定氨氮;利用硫酸脲还原法、重氮耦合法分别测定硝态氮、亚硝态氮;利用 DPD 分光光度法测定活性氯(也称余氯)和总氯。

1.2 阳极电化学性能测试

阳极电化学性能测试采用三电极体系,以 $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 Ti/Pt 、石墨电极(宝鸡市昌立特种金属有限公司生产)为工作电极(有效表面积为 2 cm^2),以同等大小的铂片为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。

析氯极化曲线:采用线性扫描伏安法进行测量,电解液为饱和 NaCl 溶液,线性极化扫描范围为 $0\sim 1.3\text{ V}$,扫描速率为 10 mV/s ;循环伏安曲线:采用循环伏安法进行测量,电解液为饱和 NaCl 溶液,电位扫描范围为 $-0.6\sim 1\text{ V}$,扫描速率为 10 mV/s 。

1.3 活性氯操作条件优化及电解模拟氨氮废水

以钌铱、锡锑、铂金、石墨电极($10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$)为阳极,以 Ti 板($10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$)为阴极,极板间距为 3 cm ,在有机玻璃电解槽中进行电解实验。电解过程恒定电解液体积为 1 L ,保持单一变量(电极材料、初始 pH、初始 Cl^- 浓度、电流密度)进行活性氯操作条件优化实验,电解 75 min 并定时取样分析活性氯浓度并计算电流效率。

电流效率计算式为:

$$CE = [2(C_{t_2} - C_{t_1})VF / (71It)] \times 100\%$$

其中:CE 为电流效率; C_{t_1} 、 C_{t_2} 分别为 t_1 、 t_2 时刻活性氯质量浓度, mg/L ;V 为电解液体积, L ;F 为法拉第常数, 96485 C/mol ;I 为电流, A ;t 为 $t_1\sim t_2$ 电解时间, s 。

以钌铱电极为阳极、Ti 板为阴极,以 NH_4Cl 配置 1 L 氨氮质量浓度约为 200 mg/L 模拟氨氮废水,

电解 150 min 并定时取样分析活性氯、氨氮、总氮、硝态氮、亚硝态氮浓度、pH 及电导率。实验中均以 NaOH 、 H_2SO_4 调节电解液初始 pH,以 NaCl 调节初始 Cl^- 浓度。

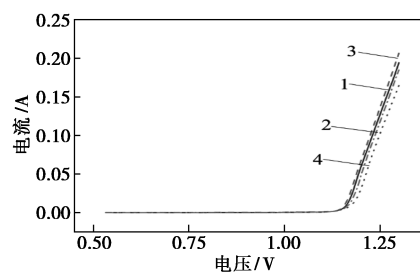
2 结果与分析

2.1 电极电催化性能

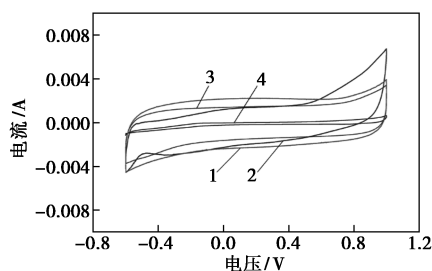
2.1.1 线性伏安曲线

4种电极的电化学性能表征结果如图1所示。由图1(a)中可以看出,所测钌铱电极的析氯电位最低,仅 1.12 V ,这不仅是因为 RuO_2 价带结合能较低,从而使得原子轨道外层电子更容易交换,同时二氧化钌电极表面具有润湿性和亲水性,有助于 Cl^- 在钌铱电极表面的吸附和表面 Cl_2 气泡分离,从而更好地析氯^[13];铂金电极、锡锑电极析氯电位次之,石墨电极析氯电位最高,可达 1.23 V 。高析氯电位并不适合电解析氯体系,并且一定程度会阻碍活性氯的产生,从而降低电流效率;而低的析氯电位可抑制析氧副反应,使电极活性变高,电流效率增大^[14-15]。

在电解饱和氯化钠溶液体系中, $-0.6\sim 1\text{ V}$ 电位区间介于实际析氢和析氯电位之间,在这一电位区间的积分电荷 q^* 和阳极电化学活性表面积成正比^[16-18]。由图1(b)可见,曲线积分钌铱电极积分面积最大,铂金电极、锡锑电极次之,石墨电极最小,



(a) LSV 析氯电位



(b) CV

1—钌铱;2—铂金;3—锡锑;4—石墨

图1 电化学性能表征

所以钌铱电极析氯活性位点数目最多,电极的电催化析氯活性最强。

2.1.2 电极材料对活性氯影响

在体积为 1 L、pH 为 7、电流密度为 40 A/m²、初始 Cl⁻ 质量浓度为 10 000 mg/L 的氯化钠溶液中进行电解,电极材料对活性氯的影响如表 1 所示。从表 1 中可以看出,电解 75 min 后,铂金电极产活性氯质量浓度最高,可达 612 mg/L;锡铈电极、钌铱产活性氯质量浓度电极次之,分别为 537、389 mg/L;石墨电极产活性氯质量浓度最低,仅为 218 mg/L。4 类电极电流效率同样是铂金电极最高,锡铈电极、钌铱电极次之,石墨电极最低,这是因为电极产活性氯不仅与电极的析氯电位及其析氯活性位点数量有关,还与操作条件有关。

表 1 不同电极材料产活性氯质量浓度及电流效率

	钌铱	锡铈	石墨	铂金
$\rho(\text{活性氯})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	389	537	218	612
电流效率/%	29.37	40.54	16.46	46.20

在上述 4 类电极中,虽然铂金电极表现出优越的析氯活性和最高的电流效率,但铂金电极价格昂贵,限制了其在工业中的应用;相反,石墨电极价格便宜,但其析氯性能较差,且作为阳极容易碳化生成 CO₂ 发生极板结构疏松剥落,从而使电解液变黑;而钌铱电极和锡铈电极在析氯性能及电流效率均表现出较好的效果,但锡铈电极使用寿命较短,综合考虑电极性能与经济效益,选择钌铱电极为较优的阳极材料进行活性氯操作条件优化探究。

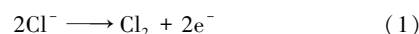
2.2 操作条件优化

2.2.1 初始 pH 对电解产活性氯的影响

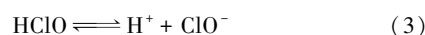
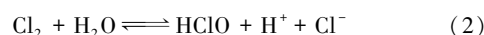
在 Cl⁻ 质量浓度为 10 000 mg/L、电流密度为 80 A/m² 的条件下,pH 对电解产活性氯的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在不同初始 pH 条件下,活性氯质量浓度均随电解时间的增加而上升,这是因为电解过程均发生了式(1)~式(3)所示的反应。在中性条件下,电解 75 min 产生的活性氯质量浓度最高,可达 506 mg/L,酸性条件次之,碱性条件最差,在初始 pH 为 11 的电解液中电解 75 min 活性氯质量浓度仅为 423 mg/L。在产活性氯电流效率的总体趋势上,同样是中性条件最优,碱性条件最差,这是因为酸性条件不利于式(2)向右进行,从而降低了 Cl₂ 在电解液中的溶解度,造成大量 Cl₂ 逸出,从而降低了电解液中活性氯的质量浓度和电流

效率;相反,碱性条件有利于式(2)、式(3)向右进行,但同时促进了式(5)、式(6)的发生^[19-21],将活性氯 ClO⁻ 转化为 ClO₃⁻,同时还有部分 ClO⁻ 被阴极经反应式(7)还原,进而降低了活性氯的质量浓度及电流效率。因此,选择 pH=7 为最佳的电解析氯条件。

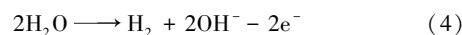
阳极主要反应:



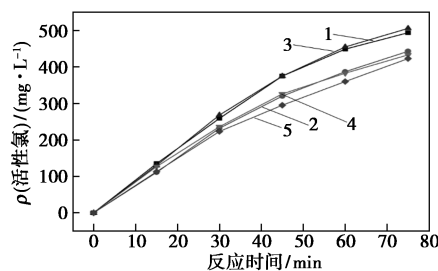
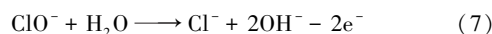
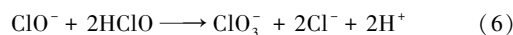
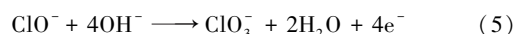
电解液主体反应(Cl₂ 溶解反应):



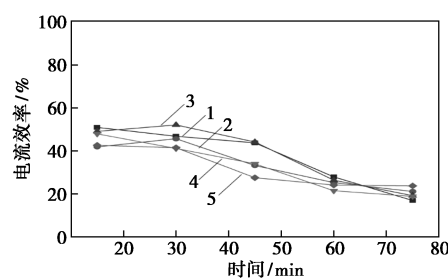
阴极主要反应:



主要副反应:



(a) 活性氯质量浓度



(b) 电流效率

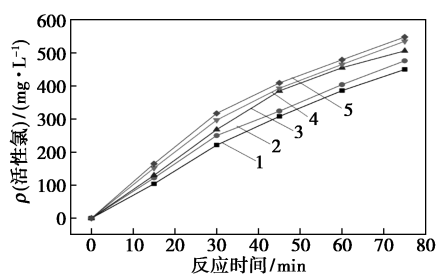
1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

图 2 不同初始 pH 对电解产活性氯的影响

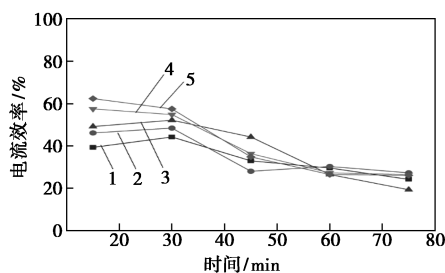
2.2.2 Cl⁻ 质量浓度对电解产活性氯的影响

在电流密度为 80 A/m²、初始 pH 为 7 的条件下,初始 Cl⁻ 质量浓度对电解产活性氯的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,初始 Cl⁻ 质量浓度越高,电解产生活性氯质量浓度越高,初始 Cl⁻ 质量浓度由 5 000 mg/L 增至 15 000 mg/L,电解 75 min 后,活性氯质量浓度由 450 mg/L 升高到 548 mg/L,增长了 21.78%。同时,初始 Cl⁻ 质量浓度越高,初始电流效率越高,这是因为溶液中的 Cl⁻ 不仅充当电解

产生活性氯的反应物,还能使溶液电导率增大;但随着电解时间的延长,电流效率均有所下降,且初始 Cl^- 质量浓度越高,电流效率下降越快,这是因为 Cl_2 溶解度受其停留时间、 Cl_2 生成速率以及电解液 pH 和温度共同影响,较高的电流效率会使 Cl_2 生成速率快, Cl_2 在阳极附近溶解反应生成大量 H^+ ,导致 Cl_2 溶解度降低,电流效率下降较快。当初始 Cl^- 质量浓度由 12 500 mg/L 增至 15 000 mg/L,电解 75 min 后,电解液中活性氯质量浓度增加速率最小,仅为 2.43%。综合考虑,选择初始 Cl^- 质量浓度为 12 500 mg/L 为较优的反应条件。



(a) 活性氯质量浓度



(b) 电流效率

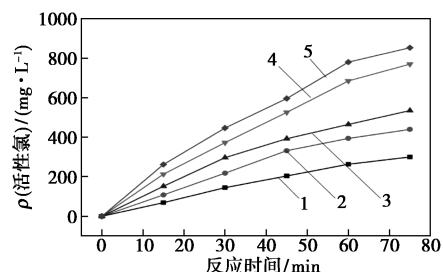
- 1— $\rho(\text{Cl}^-) = 5 \text{ g/L}$; 2— $\rho(\text{Cl}^-) = 7.5 \text{ g/L}$;
3— $\rho(\text{Cl}^-) = 10 \text{ g/L}$; 4— $\rho(\text{Cl}^-) = 12.5 \text{ g/L}$;
5— $\rho(\text{Cl}^-) = 15 \text{ g/L}$

图 3 不同质量浓度 Cl^- 对电解产活性氯的影响

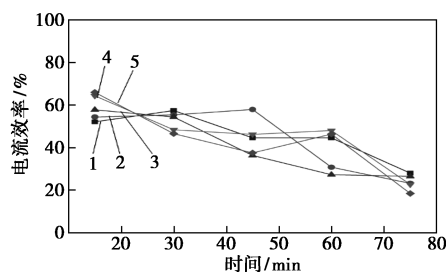
2.2.3 电流密度对电解产活性氯的影响

在 Cl^- 质量浓度为 12 500 mg/L、初始 pH 为 7 的条件下,电流密度对电解产活性氯的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,电流密度增大,活性氯质量浓度明显增加,当电流密度由 40 A/m^2 增至 120 A/m^2 ,活性氯质量浓度由 300 mg/L 增至 853 mg/L ,是原来的 2.84 倍,可见增大电流密度能显著提升活性氯质量浓度,这是因为电流密度增大,阳极所产大量 Cl_2 通过溶解反应使活性氯质量浓度显著增加。然而电流密度超过 100 A/m^2 时,继续提高电流密度,活性氯的质量浓度增加缓慢,反而使能耗增大,电流效率下降较快,这是因为电解过程部分

电能转化为热能,使电解液温度上升,降低 Cl_2 溶解度所致^[22]。此外,部分原因同样是由 Cl_2 生成速率快、溶解度低导致。综合考虑,选择 100 A/m^2 为最佳电流密度。



(a) 活性氯质量浓度



(b) 电流效率

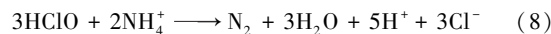
- 1— 40 A/m^2 ; 2— 60 A/m^2 ; 3— 80 A/m^2 ; 4— 100 A/m^2 ;
5— 120 A/m^2

图 4 不同电流密度产活性氯

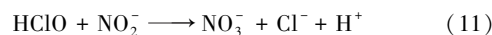
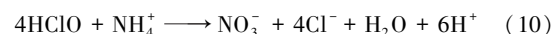
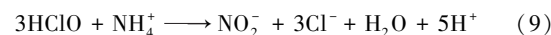
2.3 电解模拟氨氮废水

在上述最优条件下对模拟氨氮废水进行电化学氧化,电解过程中对硝态氮、亚硝态氮、氨氮、总氮质量浓度以及活性氯质量浓度进行监测,发现亚硝态氮质量浓度一直在检测限以下,这是因为亚硝态氮稳定性较差,在电解液中极易通过反应式(11)被氧化为硝态氮;而硝态氮一直保持在 $0 \sim 3.692 \text{ mg/L}$ 。其余物质浓度曲线如图 5(a) 所示。

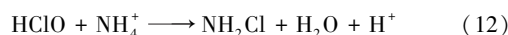
总反应:



副反应:

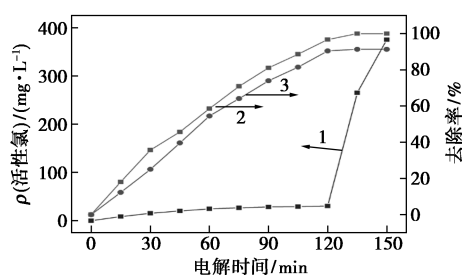


氯胺反应:

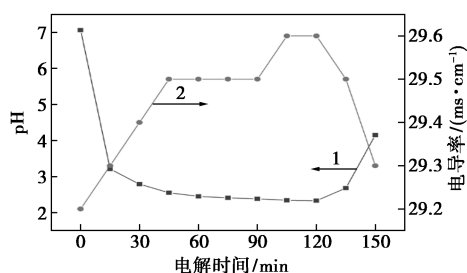


从图 5(a) 中可以看出,氨氮、总氮的去除率均随电解时间的累加而上升,且氨氮去除率总比总氮去除率高,这是由于电化学氧化过程中经式(10)~

式(14)生成了少量硝态氮、亚硝态氮及稳定性较高的氯胺而导致的^[23]。120 min 之前电解液中活性氯质量浓度一直维持在较低水平,而在 120 min 之后急剧增加,这是因为中性模拟废水中的氨氮主要以 NH_4^+ 的形式存在^[4,24], NH_4^+ 主要通过式(8)间接氧化作用生成 N_2 ^[25], 活性氯被消耗,此时氨氮、总氮去除率已分别达 96.71%、90.44%,质量浓度分别为 6.9、20.2 mg/L,继续电解两者去除率的增长速率明显减缓,活性氯消耗速率较小,从而使得电解液中活性氯迅速积累,过程与折点加氯法除氨氮相类似^[10,26]。



1—活性氯质量浓度;2—氨氮去除率;3—总氮去除率
(a) 活性氯质量浓度、氨氮、总氮去除率变化情况



1—pH;2—电导率
(b) pH、电导率变化情况

图 5 电解模拟废水水质变化情况

电解过程中 pH 和电导率的变化情况如图 5(b)所示。从图 5(b)中可以看出,电解液 pH 在 15 min 前急剧下降;15~135 min 之间 pH 稳定于 2.5~3;135 min 后 pH 开始回升,这与姚梦等^[27]的研究结果相一致。而电导率在电解前期呈上升趋势,中期基本保持不变,后期开始回跌,这是因为电解初期,式(1)~式(3)、式(8)快速进行,反应生成大量 H^+ ,既会导致 pH 降低,又会增大电导率;在反应中期,电解体系酸性较强,减缓了电解生成 Cl_2 的溶解反应,且与阴极反应式(4)形成动态平衡,所以体系 pH 与电导率基本保持稳定状态;而在电解后期,氨氮去除较为完全,溶液中电解质主要为 H^+ 、 Na^+ 、 Cl^- ,电解过程阳极生成 Cl_2 ,析氧反应受到抑

制,而阴极生成 H_2 ,使得 H^+ 减少,溶液碱化^[28],电导率逐渐下降。

水体中活性氯(余氯)具有杀灭或抑制微生物活性的作用,不利于生物法对废水的进一步处理,因此,电解处理后的废水需进行除氯。取 400 mL 上述电解 120 min 后的模拟废水,加入 4 g 活性炭搅拌吸附 150 min,总氯质量浓度由 76.3 mg/L 降至 1.2 mg/L,去除率达到 98.43%,余氯质量浓度由 44.5 mg/L 降至 0.53 mg/L,去除率达到 98.81%,极大地提高了总氯、余氯的去除率,减小了废水对后续生物处理系统的影响。同时,电化学氧化后处理^[9]、投入适量 Na_2SO_3 ^[29] 也可以将电解液中的余氯还原去除。

3 结论

(1) 针对高盐、高氯、高氨氮类废水,铂金电极的电化学析氯性能最好,锡铈电极、钌铱电极次之,石墨电极最差。但工业应用选用阳极材料,除阳极电化学氧化活性外,还需考虑极板造价及使用寿命,最大程度地减少处理成本,提高经济效益。

(2) 酸碱性越强,越不利于活性氯的生成;适当增加初始 Cl^- 质量浓度、电流密度均会提高活性氯质量浓度,而过量 Cl^- 及过大的电流密度对进一步提高活性氯贡献较小,却会使阳极产生 Cl_2 速率快而部分逸出,从而导致电流效率下降较快,且过量 Cl^- 既会造成药品的浪费又需二次去除;过大的电流密度使电解液温度上升、耗能高且对电解产活性氯不利。

(3) 电解初始氨氮质量浓度为 200 mg/L 的模拟氨氮废水 120 min,氨氮、总氮去除率分别达 96.71%、90.44%,质量浓度分别为 6.9、20.2 mg/L,继续电解氨氮、总氮去除率的增长速率明显减缓。电解过程氨氮主要被氧化为 N_2 ,同时生成少量硝态氮、亚硝态氮及氯胺。

(4) 活性炭吸附 150 min 后,总氯质量浓度由 76.3 mg/L 降至 1.2 mg/L,去除率达到 98.43%,余氯质量浓度由 44.5 mg/L 降至 0.53 mg/L,去除率达到 98.81%,极大地提高了总氯、余氯的去除率,减小了废水对后续生物处理系统的影响。

参考文献

- [1] 张帆. 炼化行业废水处理浅析[J]. 化工管理, 2020, (20): 44-45.

- [2] 陈蕾,王郑.电化学高级氧化技术在工业废水处理中的应用[J].应用化工,2019,48(2):434-437.
- [3] Almomani F, Ali H, Salah Saad M. Electrochemical oxidation of ammonia ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) ON synthesized nickel-cobalt oxide catalyst [J]. International Journal of Hydrogen Energy. 2021, 46(6):4678-4690.
- [4] Candido L, Gomes J A C P. Evaluation of anode materials for the electro-oxidation of ammonia and ammonium ions [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(3):1146-1151.
- [5] Meng X, Khoso S A, Jiang F, et al. Removal of chemical oxygen demand and ammonia nitrogen from lead smelting wastewater with high salts content using electrochemical oxidation combined with coagulation-flocculation treatment [J]. Separation and Purification Technology. 2020, 235:116233.
- [6] Costa C R, Botta C M R, Espindola E L G, et al. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1-2):616-627.
- [7] Zhu X, Hu W, Feng C, et al. Electrochemical oxidation of aniline using Ti/RuO₂-SnO₂ and Ti/RuO₂-IrO₂ as anode [J]. Chemosphere, 2021, 269:128734.
- [8] Song Q, Li M, Wang L, et al. Mechanism and optimization of electrochemical system for simultaneous removal of nitrate and ammonia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363:119-126.
- [9] Garcia-Segura S, Ocon J D, Chong M N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—A review [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113:48-67.
- [10] Monica M D, Agostiano A, Ceglie A. An electrochemical sewage treatment process [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1980, 10(4):527-533.
- [11] 王佳.炼化含盐污水电化学深度处理技术研究[D].北京:中国石油大学(北京),2019.
- [12] 侯韦竹.电氧化-絮凝耦合工艺深度处理垃圾渗滤液效能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [13] Le Luu T, Kim J, Yoon J. Physicochemical properties of RuO₂ and IrO₂ electrodes affecting chlorine evolutions [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21:400-404.
- [14] 周礼,司士辉.钛基金属氧化物电极的制备及性能[J].化工环保,2014,34(1):84-89.
- [15] 尤宏,崔玉虹,冯玉杰,等.钛基 Co 中间层 SnO₂ 电催化电极的制备及性能研究[J].材料科学与工艺,2004,(3):230-233.
- [16] 汪世川,王腾,闫文凯,等.不同浓度盐酸刻蚀对钛基锡铈钨氧化物涂层电极活性和寿命的影响[J].材料保护,2019,52(1):59-64.
- [17] 黄美玲,邵艳群,李贝贝,等.制备方法对钌铱氧化物涂层析氯性能的影响[J].热处理,2012,27(2):31-34.
- [18] 牛晓明,谢发勤.钛基钨钽钴纳米涂层的制备[J].科学技术与工程,2007,(11):2564-2569.
- [19] 代晋国,宋乾武,袁芳,等.pH 对电化学氧化垃圾渗滤液的影响[J].环境工程,2012,30(6):55-59.
- [20] 刘咏,赵仕林,叶宣宏.pH 对电解处理垃圾渗滤液的影响[J].环境工程学报,2009,3(4):653-658.
- [21] 陈金鑫,施汉昌,徐丽丽.pH 值对氨氮电化学氧化产物与氧化途径的影响[J].环境科学,2008,(8):2277-2281.
- [22] 徐浩然,冯向东,张贺,等.电化学氧化系统循环处理工业含氮废水[J].现代化工,2020,40(S1):229-233.
- [23] Gendel Y, Lahav O. Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation [J]. Electrochimica Acta, 2012, 63:209-219.
- [24] Kim K, Kim Y, Kim I, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen [J]. Water Research, 2006, 40(7):1431-1441.
- [25] Li L, Liu Y. Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3):1010-1016.
- [26] 王亮,钱晓峰,孙伟钢,等.电化学氧化法处理燃煤电厂高盐氨氮废水研究[J].水处理技术,2020,46(12):94-99.
- [27] 姚梦,石梁,汪冬芳,等.电化学氯化降解养猪废水生化出水氨氮的过程分析[J].工业水处理,2020,40(6):32-35.
- [28] Chen S, Zheng Y, Wang S, et al. Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1):47-51.
- [29] 唐朝春,许荣明.化学法处理氨氮废水研究进展[J].应用化工,2019,48(4):878-882. ■

(上接第 205 页)

- [9] Von Saala F S, Welshonsb W V. Large effects from small exposures. II. The importance of positive controls in low-dose research on bisphenol A [J]. Environmental Research, 2006, 100:50-76.
- [10] Gonzalez G F, Soares B G. Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance [J]. Polym Test, 2003, 22:51-56.
- [11] 肖淑欣,姜晓琴,刘新浩,等.水性环氧树脂固化剂的制备及其与乳液相容性的研究[J].涂料工业,2018,48(3):1-4.
- [12] Chattopadhyay D K, Panda S S, KVS N. Raju. Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54(1):10-19.
- [13] 姚燕,孟祥玲.环氧树脂用固化剂的研究进展[J].现代涂料与涂装,2007,10(4):37-40.
- [14] Peter S, Reinhard H. 1,4:3,6-Dianhydrohexitols [J]. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 1991, 49:93-173.
- [15] Swechchha P, Bhausaheb S R, Samir H C. Refining plant oils and sugars to platform chemicals, monomers, and polymers [J]. Green Chem, 2021, 23:4255-4295. ■