

# 电化学法对低浓度氨氮去除的研究

唐良栋, 吴月, 夏江楠, 陈安童, 赵浩, 赵贤广\*  
(南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏南京 211816)

**摘要:**研究了电化学法去除废水中低浓度氨氮的效果和氨氮的氧化机制。考察了氯离子浓度、电流密度和 pH 等操作参数对氨氮氧化效果的影响。结果表明, 电化学法对低浓度氨氮的去除主要通过电解过程中阳极产生的次氯酸根和羟基自由基的间接氧化作用。在氯离子质量浓度为 400 mg/L、电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup> 和不调节原水 pH 的条件下, 电解 150 min 后氨氮质量浓度由 100 mg/L 降至 1.7 mg/L, 去除率达 98.1%, 无副产物亚硝酸盐氮(NO<sub>2</sub>-N)产生, 最终副产物硝酸盐氮(NO<sub>3</sub>-N)质量浓度为 1.9 mg/L, 氮气选择性约为 97%。

**关键词:** 电化学; 氧化机制; 操作参数; 氨氮; 氮气选择率

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0197-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.036

## Study on electrochemical removal of low concentration ammoniacal nitrogen

TANG Liang-dong, WU Yue, XIA Jiang-nan, CHEN An-tong, ZHAO Hao, ZHAO Xian-guang\*

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** The effect of electrochemical removal of low concentration ammoniacal nitrogen in wastewater and the oxidation mechanism of ammoniacal nitrogen are studied. The influences of chloride ion concentration, current density and pH on oxidation effect of ammoniacal nitrogen are analyzed. It is found that the removal of low concentration ammoniacal nitrogen by electrochemical method mainly depends on the indirect oxidation of hypochlorite and hydroxyl radicals generated by the anode during the electrolysis process. The concentration of ammoniacal nitrogen decreases from 100 mg·L<sup>-1</sup> to 1.7 mg·L<sup>-1</sup> after 150 min of electrolysis under the conditions that chloride ion concentration is 400 mg·L<sup>-1</sup>, current density is 20 mA·cm<sup>-2</sup> and raw water pH is not adjusted. The removal rate reaches 98.1%, no by-product nitrites (NO<sub>2</sub>-N) is produced, and the final by-product nitrates-based nitrogen (NO<sub>3</sub>-N) concentration is 1.9 mg·L<sup>-1</sup>, and the selectivity of nitrogen gas is about 97%.

**Key words:** electrochemistry; oxidation mechanism; operation parameters; ammoniacal nitrogen; nitrogen selection rate

氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)在水体中主要以 NH<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的形式存在<sup>[1]</sup>, 是导致水体富营养化的原因之一, 对生态系统安全和人类健康构成了巨大的威胁<sup>[2]</sup>。鉴于国家对废水中氨氮和总氮的排放标准越来越严格, 迫切需要一种更为高效且经济的废水处理技术。

目前, 国内外去除氨氮的方法有折点氯化法<sup>[3-5]</sup>、生物法<sup>[6-7]</sup>、化学沉淀法<sup>[8-9]</sup>及电化学法<sup>[10-13]</sup>等。折点氯化法处理稳定、投资少, 但加氯量大、运行成本高; 生物法处理主体的微生物会受水体中各种因素如高毒素污染物、温度和溶解氧等的影响, 从而使生物法的处理效果变差; 采用化学沉淀法处理氨氮废水时, 需要投入大量的药剂, 处理和运维成本较高, 且会造成二次污染。随着电极制造水平不断成熟和清洁能源的广泛应用, 电化学法在污水处理领域得到越来越多的关注。电化学法去除氨

氮能将污染物直接转换为 N<sub>2</sub>, 同时能去除多种污染物, 处理效率高且无二次污染, 是一种极具发展前景的绿色工艺。电化学法的研究关键在于电极材料的制备和降解性能影响因素。Lei 等<sup>[14]</sup>采用 Ti/Pt-IrO<sub>2</sub> 作为阳极, 在 1% 的 NaCl 的条件下, 5 h 内能将 1 124 mg/L 的氨氮完全去除; 许春蕾<sup>[15]</sup>采用最优 RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb/SnO<sub>2</sub>-Sb/Ti 电极, 在电流密度为 3 mA/cm<sup>2</sup>、氯离子浓度为 0.2 mol/L 条件下, 氨氮去除率达 95.18%; 宋晶金<sup>[16]</sup>制备 NiCu/BDD 电极处理 100 mg/L 的氨氮模拟废水, 在 pH=10、阳极电压为 1.1 V 的条件下降解 12 h, 氨氮氧化效率为 74.85%, N<sub>2</sub> 选择性为 88.0%。

氨氮氧化的影响因素包括电极材料、电极结构、电解液条件和操作参数等<sup>[17]</sup>, 电极材料、反应器和电解液不同, 最佳的反应条件也会有所差别。不同的电极材料具有不同的催化活性和析氯性能。目前

收稿日期: 2024-02-01; 修回日期: 2024-07-24

作者简介: 唐良栋(1998-), 男, 硕士生, 研究方向为水污染控制新技术, 1499204229@qq.com; 赵贤广(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业污染控制新技术研发及工程应用, 通讯联系人, zxxg174@163.com。

在电催化氧化技术中应用的阳极材料主要包括贵金属电极、石墨电极和形稳阳极(DSA)等<sup>[18]</sup>。Pt等贵金属电极具有稳定性好、析氧电位高及催化活性强等优点,但其价格昂贵、难以实现工业化应用。石墨电极导电性良好、价格低廉,但机械强度低、稳定性差,不适用于成分复杂的废水。DSA电极是以机械强度高、化学稳定性好的金属钛为基底材料的钛基金属氧化物电极。钛基 DSA 电极价格比贵金属电极低,稳定性比石墨电极好,且催化活性优于石墨电极和贵金属电极。钛基 DSA 电极制备方法简单、应用灵活,可通过改变电极表面的活性层来实现对不同废水的降解处理。

钌铱钛具有良好的电催化活性和析氯电压,是一种优良的电催化氨氮的钛基 DSA 电极,但对于钌铱钛表面发生的电催化氧化机理和氨氮氧化过程中副产物的变化的研究鲜有报道。因此,笔者采用钌铱钛为阳极、钛网为阴极,在不同的影响因素条件下对低浓度氨氮模拟废水进行电化学实验,研究了氨氮和总氮的去除效果,分析了氨氮电催化氧化副产物变化的原因,并深入研究了氨氮的氧化机制。

## 1 试验部分

### 1.1 实验装置与主要试剂

连续流反应装置由 MS1515D 型直流稳压电源、亚克力长方体电解槽(有效容积为 500 mL)、阴极、阳极、ZNCL-BS180 型智能磁力搅拌器和雷磁 pH5-25 型 pH 计组成。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、NaCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。扫描电镜, HITACHI SU8010 型,日本日立公司生产;钌铱钛,苏州伊勒卡金属材料有限公司生产。

### 1.2 氨氮电催化氧化实验

采用钌铱钛电极作为电极系统中的阳极材料,钛网电极作为阴极,根据某化工企业废水水质情况,选择了质量浓度为 100 mg/L 的氨氮模拟废水进行实验,添加 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  以提高废水的导电性。通过改变直流电源的输出电流控制电流密度,采用 NaOH 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  来调整废水的初始 pH,添加不同量 NaCl 控制废水中  $\text{Cl}^-$  浓度,研究电催化氧化氨氮的影响因素,电解一段时间后取足够的水样检测并计算溶液中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$  和  $\text{NO}_2^--\text{N}$  的质量浓度,筛选最佳实验条件。

### 1.3 分析方法

(1) 电极材料的分析:利用日立 HITACHI

SU8010 扫描电镜对电极的表面进行形态表征和分析。

(2)  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  去除率( $R$ )、 $\text{NO}_3^--\text{N}$  产率( $Y$ )、 $\text{NO}_2^--\text{N}$  产率( $Z$ )、 $\text{N}_2$  选择性( $X$ )的计算式分别为:

$$R = [(\rho_0 - \rho_t) / \rho_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = [\rho_1 / (\rho_0 - \rho_t)] \times 100\% \quad (2)$$

$$Z = [\rho_2 / (\rho_0 - \rho_t)] \times 100\% \quad (3)$$

$$X = [(\rho_0 - \rho_t - \rho_1 - \rho_2) / \rho_0] \times 100\% \quad (4)$$

式中: $\rho_0$  和  $\rho_t$  分别为  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的初始质量浓度和电解  $t$  时间后的质量浓度; $\rho_1$  为电解  $t$  时间后  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的质量浓度; $\rho_2$  为电解  $t$  时间后  $\text{NO}_2^--\text{N}$  的质量浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极表面的形貌分析

利用 HITACHI SU8010 型电子扫描电镜对电极表面涂层的形貌进行分析。利用相同的放大倍数对电极使用前后进行表面形貌观察比较。

电极在使用前后的表面形态如图 1 所示。从图 1 中可以看出,电极的形貌在使用前后变化不明显,说明极板腐蚀程度较小,具有良好的电化学稳定性。

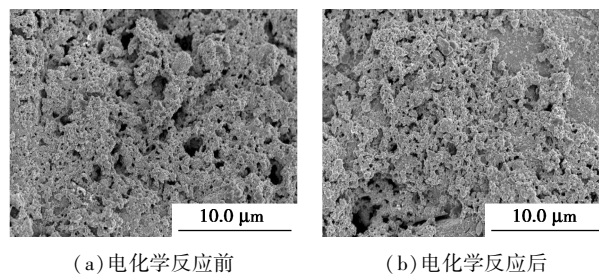
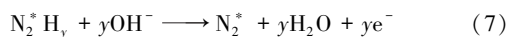
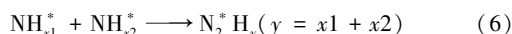
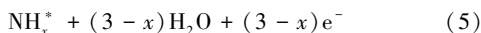
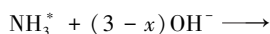


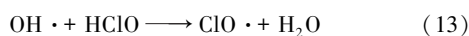
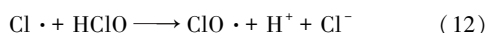
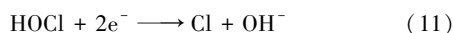
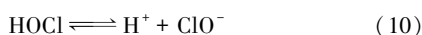
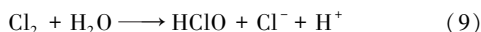
图 1 电极反应前后的表面形态

### 2.2 氨氮氧化机制分析

氨氮废水在电化学反应过程中主要通过阳极直接氧化、阳极间接氧化和阳极吸附而去除<sup>[19]</sup>。在阳极的直接氧化过程中,氨氮会被吸附在电极的表面,并在电子的传递过程中进行降解。目前,人们提出了完全脱氢和部分脱氢 2 种主流氨氮直接氧化机制。由于  $\text{N}_{\text{ads}}$  在催化剂表面有很强的吸附作用,部分脱氢机理已被研究者所接受。近年来,通过电化学数据和原位表征方法证明了部分脱氢机理的合理性<sup>[20]</sup>。部分脱氢机理即羟基自由基同时吸附在相同的表面位置生成  $\text{NH}_x$  自由基( $x=2$  或  $1$ ),见式(5),然后通过重组形成  $\text{N}_2\text{H}_y$  分子( $y=4$  或  $2$ )或  $\text{N}_2\text{H}_3$  自由基,见式(6)和式(7), $\text{N}_2\text{H}_n$  继续脱氢形成氮,见式(8)。



阳极间接氧化则是氨氮通过电极产生的强氧化剂(如羟基自由基和次氯酸等)氧化降解。阳极间接氧化反应式如下:

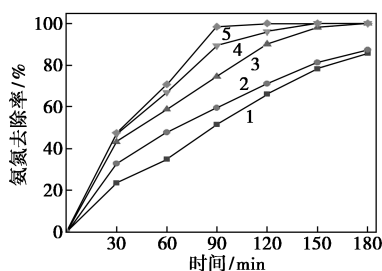


Chen 等<sup>[21]</sup>研究表明,氨氮在阳极直接氧化的效率低于 5%,阳极间接氧化在电化学法去除氨氮中起主要作用。

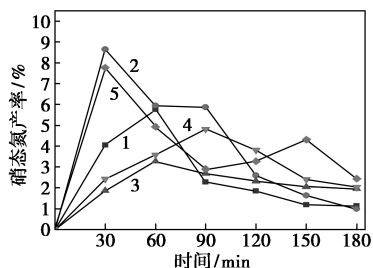
### 2.3 电流密度对氨氮氧化效果的影响

为了得到最佳电流密度,实验在室温下进行,配置的模拟废水初始氨氮质量浓度为 100 mg/L、初始 pH 为 7、初始  $\text{Cl}^-$  质量浓度为 400 mg/L、极板间距为 5 mm,在电流密度分别为 10、15、20、25、30 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下电解 180 min,每 30 min 取 1 次水样,通过紫外-分光光度法测定电解前后氨氮的浓度、硝酸盐的浓度、亚硝酸盐的浓度,计算氨氮去除率、硝态氮产率、亚硝态氮产率以及氮气选择性,得出模拟废水氨氮去除的最佳电流密度。

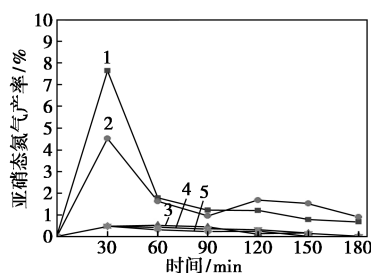
不同电流密度电解 180 min 后的氨氮去除率、硝态氮产率、亚硝态氮产率以及氮气选择性随时间的变化情况如图 2 所示。



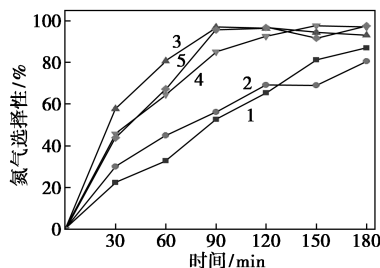
(a) 氨氮去除率



(b) 硝态氮产率



(c) 亚硝态氮产率



(d) 氮气选择性

1—10 mA/cm<sup>2</sup>; 2—15 mA/cm<sup>2</sup>; 3—20 mA/cm<sup>2</sup>;  
4—25 mA/cm<sup>2</sup>; 5—30 mA/cm<sup>2</sup>

图 2 电流密度对脱氮效果的影响

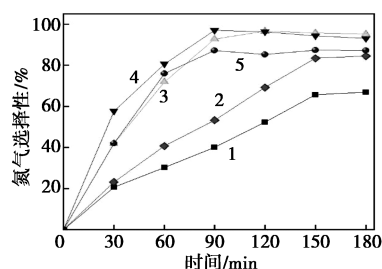
由图 2 可知,电流密度不仅对氨氮的去除有很大影响,而且也对硝氮产率、亚硝氮产率和氮气选择性有一定影响。由图 2(a)可知,随着电流密度的增大,氨氮的去除率也在增高。当电流密度达到 20 mA/cm<sup>2</sup> 及以上时,电解 150 min 后,氨氮的去除率均能够达到 98.1%,而电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 15 mA/cm<sup>2</sup> 时,电解 150 min 的去除率仅有 78.2% 和 81.1%,反应满 180 min 后才达 85% 以上。这是由于氨氮的去除率和电流密度正相关,随着电流密度的升高,阳极电子的产生和转移加快。在多次实验过程中也可以观察到,随着电流密度升高,电极反应更加剧烈,极板上气泡的产生也随之更为密集。一方面,氨氮通过直接氧化转换为氮气的速率加快;另一方面,电流密度的提高加快了活性物质如羟基自由基和次氯酸根的产生,提高了氨氮间接氧化速率。从图 2(b)中可以看出,在不同的电流密度下,废水中副产物  $\text{NO}_3^-$ -N 的浓度经历了先升高后下降的趋势。不同电流密度条件下,电解 180 min 后废水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的产率约为 2% 左右,其原因在于在氨氮氧化反应过程中,反应前期氨氮被过度氧化  $\text{NO}_3^-$ -N,随着反应进行, $\text{NO}_3^-$ -N 逐渐被阴极产生的 H 原子和氢气还原为氮气。从图 2(c)中可以看出,在不同的电流密度下,废水中副产物  $\text{NO}_2^-$ -N 的浓度也经历了先升高后下降的趋势。当电流密度达到 20 mA/cm<sup>2</sup> 或更高时,电解 180 min 后废水中  $\text{NO}_2^-$ -N

的产率为 0,但电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  和  $15 \text{ mA/cm}^2$  时,电解 180 min 后仍有  $0.05 \text{ mg/L}$  的  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  产生,这是由于在电流密度较低的环境中反应不够彻底,仍有部分  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  未被还原为氮气。从图 2(d) 中可以看出,在电流密度为  $20 \text{ mA/cm}^2$  及以上电解 180 min,氮气的选择性达 97% 左右。通过 5 组电流密度电催化氧化氨氮数据的对比分析,从氨氮去除率、副产物产率、氮气选择性和能耗等角度考虑,最适宜的电流密度为  $20 \text{ mA/cm}^2$ 。

#### 2.4 $\text{Cl}^-$ 质量浓度对氨氮氧化效果的影响

为了得到最佳氯离子浓度条件,实验在除氯离子浓度外其他因素完全相同的情况下进行单因素影响实验,并通过标准曲线法计算在不同氯离子质量浓度下处理 180 min 后水样的氨氮去除率、硝态氮产率、亚硝态氮产率及氮气选择性,结果如图 3 所示。

由图 3(a) 可知,随着模拟氨氮废水中  $\text{Cl}^-$  质量浓度的增加,废水中氨氮的去除率也随之提升。这是因为间接氧化主导氨氮在电解系统中的氧化,阳极发生析氯反应生成  $\text{Cl}_2$ ,而  $\text{Cl}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  结合生成活



(d) 氮气选择性

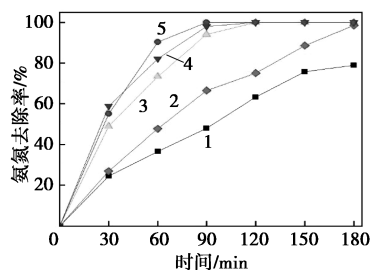
1—100 mL;2—200 mL;3—300 mL;4—400 mL;5—500 mL

图 3 氯离子质量浓度对脱氮效果的影响

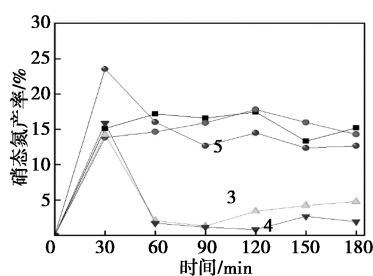
性物质  $\text{HClO}$  和  $\cdot\text{ClO}$ ,间接将氨氮氧化为氮气。然而增加  $\text{Cl}^-$  质量浓度会提高副产物  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的产率,通过分析图 3(b) 可得,投加质量浓度为  $400 \text{ mg/L}$  的  $\text{Cl}^-$  的水样相对于投加质量浓度为  $500 \text{ mg/L}$  的  $\text{Cl}^-$  的水样副产物  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  产率较低。这是因为适量的氯离子质量浓度可以促进氨氮的氧化反应速率。然而,过高或过低的  $\text{Cl}^-$  质量浓度都会使  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  产率增高。 $\text{Cl}^-$  质量浓度较低时,阳极表面的活性位点更容易暴露<sup>[22]</sup>,氨氮直接氧化的速率也随之提升,进一步增加了  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的产率;而在  $\text{Cl}^-$  质量浓度过高时, $\text{Cl}^-$  易在电极表面被吸附,从而降低了  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  与阴极表面活性位点接触的几率,从而降低了  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的还原速率, $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的产率也随之提升。因此,在氨氮氧化过程中需要在反应选择性和氯离子质量浓度之间进行平衡。由图 3(c) 可知,当  $\text{Cl}^-$  质量浓度为  $300 \text{ mg/L}$  和  $400 \text{ mg/L}$  时, $\text{NO}_2^- \text{-N}$  的产率较高,这是由于在此条件下, $\text{NO}_3^- \text{-N}$  被还原为  $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 。当  $\text{Cl}^-$  质量浓度为  $100$ 、 $200 \text{ mg/L}$  和  $500 \text{ mg/L}$  时, $\text{NO}_2^- \text{-N}$  产率较低,在此条件下  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  氧化为  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 。由图 3(d) 可知,在不同  $\text{Cl}^-$  投加质量浓度的水样中,氮气选择性呈现先升高后降低的趋势,表明过高或过低的  $\text{Cl}^-$  投加质量浓度都会使氮气选择性降低,这与图 3(b)、图 3(c) 的分析结果一致,由于  $\text{Cl}^-$  投加质量浓度过高或过低,水样中的副产物增加,降低了氮气选择性。同时,本实验中钨铈钛电极所选取的最佳  $\text{Cl}^-$  投加质量浓度为  $400 \text{ mg/L}$ ,远远低于王家宏<sup>[23]</sup> 在电催化氧化低质量浓度氨氮废水所采取的  $1200 \text{ mg/L}$  氯离子投加质量浓度,说明此钨铈钛电极有着较好的析氯性能。从图 4(d) 中可以看出, $400 \text{ mg/L}$  的  $\text{Cl}^-$  投加最佳质量浓度下,氮气选择性较高。综上所述,后续实验初始  $\text{Cl}^-$  质量浓度确定为  $400 \text{ mg/L}$ 。

#### 2.5 不同初始 pH 对氨氮氧化效果的影响

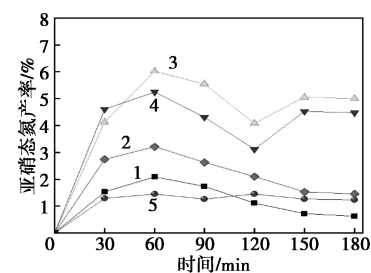
pH 主要通过  $\text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  进行控制,控制氨氮



(a) 氨氮去除率



(b) 硝态氮产率



(c) 亚硝态氮产率

初始质量浓度、初始  $\text{Cl}^-$  质量浓度和初始电流密度不变,在 pH 分别为 5、7、9、11 的条件下电解 180 min,每 30 min 取 1 次水样,通过紫外-分光光度法测定电解前后氨氮的浓度、硝酸盐的浓度、亚硝酸盐的浓度,计算氨氮去除率、氮气选择性、硝态氮产率以及亚硝态氮产率,结果如图 4 所示。

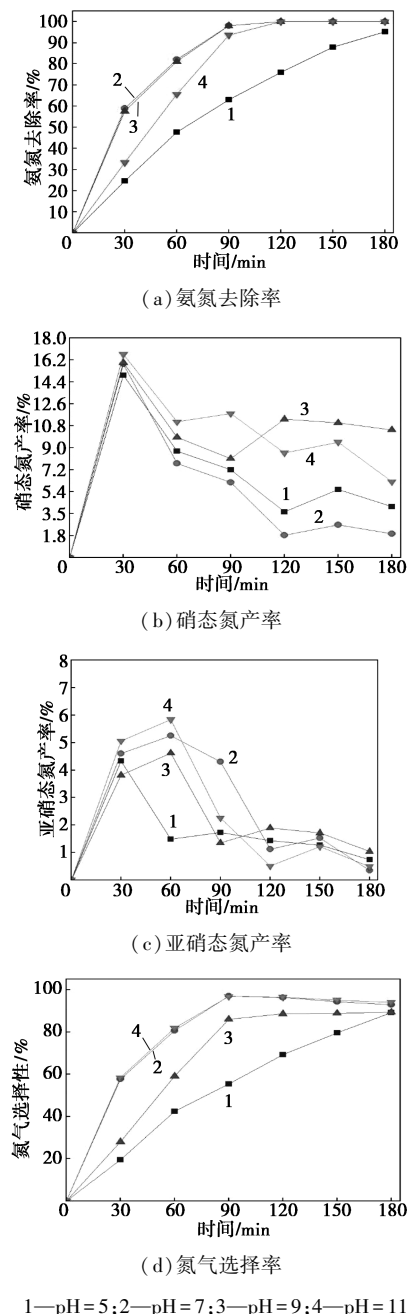


图 4 pH 对脱氮效果的影响

由图 4(a) 可知,电解 180 min 后,不同 pH 条件下的氨氮去除率均达到 95% 以上,其中 pH=7 和 pH=9 的氨氮的氧化速率较快。这是因为在酸性电解质溶液中,氨氮的主要存在形式为离子,离子形式更难通过电化学反应降解<sup>[24]</sup>。此外,在酸性电解质

溶液中,反应产生的有效氯容易转化成氯气溢出,会降低阳极间接反应效率。在强碱性电解质溶液中,氯气会部分转化成高氯酸,而高氯酸对氨氮的氧化几乎不起作用,从而大大降低了氨氮的去除率<sup>[25]</sup>。由图 4(b) 可知,电解 180 min 的过程中,副产物  $\text{NO}_3^-$ -N 产率在电解 30 min 时达到产率最大值,随后下降,且在 pH=5 和 pH=7 的条件下  $\text{NO}_3^-$ -N 产率较低,说明随着 pH 的升高,副产物  $\text{NO}_3^-$ -N 产生比例也提高, Li 等<sup>[26]</sup> 的研究结果也证明 pH 与副产物  $\text{NO}_3^-$ -N 产生的关系。而从图 4(c) 可知,  $\text{NO}_2^-$ -N 的产率在电解 180 min 的过程中先增后降,但整体产率都在一个较低的水平。结合图 4(d) 可知,废水初始 pH 条件下  $\text{NH}_4^+$ -N 氧化的氮气选择性最好。因此,实验中不需要调节废水的 pH。

### 3 结论

(1) 在合适的反应条件下,电化学法可将低质量浓度氨氮废水进行高效氧化。氨氮在反应器中的去除主要通过间接氧化过程中产生氧化性较强的羟基自由基和次氯酸根;氨氮氧化过程中,电流密度和氯离子浓度起主要作用,副产物主要为  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N。

(2) 合适的电流密度有利于提高  $\text{NH}_4^+$ -N 的氧化效率,过低的电流密度会导致氨氮氧化不完全,而过高的电流密度会导致析氧和析氢反应加剧,增加副产物的产生量,降低氮气选择性;氮气选择性随  $\text{Cl}^-$  质量浓度的增大呈现先增大后减小的变化趋势;初始 pH 为中性条件下,氨氮有着较好的氧化效果和氮气选择性。

(3) 钌铱钛电极有着较好的电化学稳定性。在低氯条件下,析氯性能良好。在用于电化学法处理低浓度氨氮废水时,有着较好的氨氮去除效率和总氮控制效果,有着较高的工业应用价值。

### 参考文献

- [1] 李保菊. 改性 Pt 基催化材料的制备及其对氨氮的电催化氧化性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2014.
- [2] 乐天祥. 电催化降解水中氨氮的研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2011.
- [3] 黄军, 邵永康. 高效吹脱法+折点氯化法处理高氨氮废水[J]. 水处理技术, 2013, 39(8): 131-133.
- [4] 罗宇智, 沈明伟, 李博. 化学沉淀—折点氯化法处理稀土氨氮废水[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015, (7): 63-65.
- [5] Zhang Y, Yin S, Li H, et al. Treatment of ammonia-nitrogen wastewater by the ultrasonic strengthened break point chlorination

- method[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48(12): 5506-5522.
- [6] Li S, Li D, Wang Y, *et al.* Startup and stable operation of advanced continuous flow reactor and the changes of microbial communities in aerobic granular sludge[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125434.
- [7] Zhang L, Wang Y, Hao S, *et al.* Anammox-synchronous zero-valent iron oxidation promoting synergistic nitrogen and phosphorus removal from wastewater [J]. *Bioresour Technol*, 2022, 347: 126365.
- [8] 楚广, 童应, 罗翔文, 等. 用化学沉淀法去除黑臭水体中氨氮工艺研究[J]. *湖南有色金属*, 2017, 33(5): 54-57, 70.
- [9] Zhu L, Dong D, Hua X, *et al.* Ammonia nitrogen removal from acetylene purification wastewater from a PVC plant by struvite precipitation[J]. *Water Sci Technol*, 2016, 74(2): 508-515.
- [10] 陈媛媛, 王宁, 李玉成, 等. 电化学法处理蚀刻液中高氨氮废水研究[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2023, 45(1): 171-179.
- [11] 侯鹏飞, 陈晓飞, 祁浩杰, 等. 电化学氧化工艺处理高氨氮制药废水[J]. *净水技术*, 2023, 42(1): 115-121.
- [12] 王亮. 电化学氧化法应用于燃煤电厂高盐氨氮废水处理的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [13] Zhenxing Y, Wenyu X, Fangfang Y, *et al.* Application of Pd-Sn modified Ru-Ir electrode for treating high chlorine ammonia-nitrogen wastewater[J]. *Environmental technology*, 2022, 45(6): 1040-1051.
- [14] Lei X, Maekawa T. Electrochemical treatment of anaerobic digestion effluent using a Ti/Pt-IrO<sub>2</sub> electrode[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98(18): 3521-3525.
- [15] 许春蕾. RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb/SnO<sub>2</sub>-Sb/Ti 阳极制备及其电催化氧化氨氮与有机物协同机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [16] 宋晶金. NiCu/BDD 电极的制备及其定向催化氧化去除水体中氨氮的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- [17] 洪小帆, 王兵, 熊鹰. BDD 电极电化学氧化处理高 COD、高氨氮火炸药废水的最佳工艺参数[J]. *西南科技大学学报*, 2023, 38(1): 15-21, 60.
- [18] 吴渴, 朱米家, 杨逸, 等. 电催化阳极材料在难降解有机废水处理中的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2022, 39(9): 1-6.
- [19] 林学聪. 氨氮在无氯离子体系中的电化学反应特性及机理研究[D]. 广州: 暨南大学, 2019.
- [20] Herron, A J, Ferrin, *et al.* Electrocatalytic oxidation of ammonia on transition-metal surfaces: A first-principles study[J]. *The Journal of Physical Chemistry, C. Nanomaterials and Interfaces*, 2015, 119(26): 14692-14701.
- [21] Chen J, Shi H, Lu J. Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti electrodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37(10): 1137-1144.
- [22] Wang J, Hu H, Zhang H, *et al.* Regulating the catalytically active sites in low-cost and earth-abundant 3d transition-metal-based electrode materials for high-performance zinc-air batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(8): 6483-6503.
- [23] 王家宏, 王思, 童新豪. 电催化氧化去除水中低浓度氨氮的研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2017, 35(5): 34-38.
- [24] 朱静. 电化学氧化法去除水中氨氮的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [25] 陈后兴, 赖兰萍, 王明, 等. 电化学法处理钨冶炼氨氮废水研究[J]. *中国钨业*, 2021, 36(4): 71-78.
- [26] Guiju L, Yaning C, Zhen Z, *et al.* Removal of ammonia nitrogen from water by mesoporous carbon electrode-based membrane capacitance deionization[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 28(7): 7945-7954. ■

(上接第 196 页)

- [3] 吴俊华, 齐彦伟, 张志全. 用对苯二甲酸残渣合成混合对苯二甲酸二丁酯的研究[J]. *石油技术与应用*, 2007, (5): 402-405.
- [4] 张静漪, 张晶晶. 管式反应器发展应用现状研究[J]. *中文科技期刊数据库(引文版)工程技术*, 2023, (9): 0033-0036.
- [5] 王芳, 初广文, 陈建峰. 不同扰流内构件强化管式反应器传质性能的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2012, (6): 1-5.
- [6] 胡生泳. 管式反应器热稳定性的探讨[J]. *广东化工*, 2005, (2): 32-33.
- [7] 浦江, 姚刚. 超高压管式反应器内部腐蚀原因[J]. *腐蚀与防护*, 2014, (3): 294-296.
- [8] 盖旭东. 管式反应器的最优温度分布和最佳换热方式[J]. *北京石油化工学院学报*, 1994, (2): 37-42.
- [9] 马小明, 王培. 超高压管式反应器极限载荷的试验与有限元分析[J]. *机械制造*, 2020, (5): 81-85.
- [10] 胡满江. 超高压管式反应器安全性检测研究[J]. *化工设计通讯*, 2022, (8): 53-55.
- [11] 胡传智, 吴红丹, 周志辉. 基于 CFD 的渗透汽化膜分离技术研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, (3): 208-216.
- [12] 徐一鸣, 别清峰, 王艳. 有机聚合物渗透汽化膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, (3): 140-147.
- [13] 徐睿, 孙雪飞, 丁晓斌. 渗透汽化膜分离技术回收废水中有机溶媒的应用探析[J]. *山东化工*, 2023, (10): 244-246.
- [14] 安宝内. 高分子渗透汽化膜分离技术的应用[J]. *化工管理*, 2023, (26): 152-154.
- [15] 张琪, 王泽众, 蔡卫滨. 用于醇脱水的渗透汽化有机膜的改性研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, (4): 184-195.
- [16] 周志辉, 赵尧, 吴红丹. 优先透过有机物渗透汽化膜研究进展[J]. *精细化工*, 2022, (8): 1575-1583.
- [17] 王志, 吴浩文, 王纪孝. 热处理前溶剂活化对芳香聚酰胺反渗透膜结构的影响机制[J]. *天津大学学报*, 2023, (6): 553-563.
- [18] 周志军, 陈欢林, 刘茉娥. 用聚电解质渗透汽化膜进行乙醇脱水[J]. *高等学校化学学报*, 2001, (7): 1213-1215.
- [19] 俞清. 釜式反应器和降膜反应器在酯化反应中的比较应用研究[J]. *石油和化工设备*, 2024, (1): 16-18.
- [20] 王乐, 胡亚博. 渗透汽化-酯化反应耦合生产乙酸乙酯过程模拟与分析[J]. *高校化学工程学报*, 2023, (2): 249-256. ■