

铁促电解深度处理填埋场渗滤液的研究

褚衍洋¹, 徐迪民²

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 洛阳 471003; 2. 同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:采用箱式电化学反应器(具有氧化物涂层的钛基阳极)进行填埋场渗滤液的深度处理,考察了 FeSO_4 浓度、初始 pH 值、电压(电流)对污染物去除的影响,对比了铁促电解过程使用 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的污染物去除效果.结果表明,与传统有机物电化学氧化相比,铁促电解显著提高了有机物的去除效率. FeSO_4 浓度增大,有机物去除效果提高,当 FeSO_4 浓度大于 $1\,250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,有机物去除率提高幅度减小;污染物去除速率在 30 min 内较快,然后逐渐递减;合理的初始 pH 值范围为 3~4;若有效去除 COD 和 NH_4^+-N ,则电解电压须大于 3.3 V,电流大于 4.8 A; Fe^{3+} 促进电解去除有机物的效果略低于 Fe^{2+} ;提出了铁盐循环利用和将酸洗废水应用于铁促电解过程的设想.

关键词:铁促电解;深度处理;渗滤液;污染物

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)08-1710-05

Electrolysis of Iron Promoting for the Advanced Treatment of Landfill Leachate

CHU Yan-yang¹, XU Di-min²

(1. School of Chemical Engineering & Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The advanced treatment of landfill leachate by electrochemical oxidation was carried out in a box-style electrochemical reactor, using oxide-coated titanium anode. The effects of the concentration of FeSO_4 , reaction time, the initial pH value, and voltage (current) on the removal of contaminants were investigated. The removal efficiency of contaminant was compared when Fe^{2+} and Fe^{3+} used. The results show, compared with the traditional oxidation of electrolysis, the electrolysis of iron promoting can enhance the organism removal efficiency prominently. The increase of the concentration of FeSO_4 can result in the increasing organism removal, but when it exceeds $1\,250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the increasing range decreases. The removal progress of contaminants is very fast in the first 30 minutes, and then slows down. The reasonable initial pH value is 3~4. To eliminate COD and NH_4^+-N from leachate effectively, voltage and current must be larger than 3.3 V and 4.8 A respectively. Compared with Fe^{2+} , the organism removal efficiency is slightly lower when Fe^{3+} used. Two tentative ideas, making recycle use of iron and the application of acid waste water in the process, were proposed.

Key words: electrolysis of iron promoting; advanced treatment; leachate; contaminant

卫生填埋是我国目前最主要的垃圾处置方式,具有投资省、处理费用低、管理方简便等优点.然而在垃圾完全稳定化之前,由于垃圾的降解,地表水或地下水的渗入,产生了垃圾渗滤液.垃圾渗滤液是具有高有机浓度、高氨氮浓度、高含盐量、高色度、组分复杂难处理的污水,如不妥善处理必然会引起二次污染^[1,2].目前国内还没有经济有效的渗滤液处理技术.

渗滤液现有的处理工艺通常是回灌、氧化塘、厌氧生物法、好氧生物法、湿地等方法的组合^[3,4].尽管这些方法对渗滤液有良好的处理效果,然而由于渗滤液污染物浓度过高,处理后渗滤液仍然不能达到相关的排放标准.渗滤液经过上述方法处理后,其中的有机物主要已经是难生物降解或不可生物降解物质,如腐殖酸、芳香族和杂环化合物等,必须通过深度处理将这些物质去除.近年来,有研究人员采用电解法深度处理垃圾渗滤液,并取得了一定进展^[5~7].

电解法虽然可使处理后渗滤液达到排放标准,但高能耗却限制了该法的应用.为提高电解法的除污效率,降低能耗,本研究采用在电解渗滤液时引入铁盐(硫酸亚铁或硫酸铁)的铁促电解法.在传统的有机废水电解处理中,污染物的去除主要靠阳极的氧化作用,而在铁促电解法中,由于铁盐的引入,增加了污染物去除的途径,并强化了电化学氧化有机物的能力,同时铁盐的引入增加了渗滤液的电导率,可提高电流效率、降低能耗.电解处理后可调节出水 pH 值,沉淀铁离子,然后用酸(实际应用可采用酸洗废液)溶解沉淀,与污水混合后再次进入电解反应器,实现铁盐的循环使用.该方法对印染、造纸等行业的废水处理也有借鉴意义.

收稿日期:2006-09-11;修订日期:2006-10-25

基金项目:河南科技大学人才科学研究基金项目

作者简介:褚衍洋(1975~),男,博士研究生,讲师,主要研究方向为水污染控制, E-mail: cyf3031@sina.com

1 材料与方法

1.1 箱式电解反应器

电解反应器的尺寸为 180 mm × 120 mm × 120 mm, 阳极为 Ti 基金属氧化物涂层板式电极, 涂层成分为钨、钛、铋氧化物, 这些氧化物涂层可以催化有机物的氧化降解, 同时可提高阳极的抗腐蚀能力. 阴极材料为不锈钢. 阴极和阳极的尺寸均为 170 mm × 110 mm. 阳极数量为 4, 阴极数量为 5, 阴极和阳极间隔排列, 二者间距为 10 mm, 电极的电连接形式为单极式. 槽体材料为 PVC 塑料.

1.2 实验方法

取上海老冈垃圾填埋场渗滤液, 用 SBR 生物法进行预处理, 去除渗滤液中大部分可生物降解的污染物. 取预处理后的渗滤液 2 000 mL, 加入定量 FeSO₄ 或 Fe₂(SO₄)₃, 并用 H₂SO₄ 调节 pH 值, 用不参与电极反应的 Na₂SO₄ 调节电导率(使所有电解前渗滤液电导率相同), 将溶液倒入反应器, 立即接通直流电源进行电解处理. 电解结束, 作水质分析.

垃圾渗滤液水质随垃圾种类、填埋时间及季节等因素变化很大, 为了使研究结论更具普遍意义, 研究中采用了多种水质进行实验. 本研究中渗滤液生物预处理后的水质见表 1.

表 1 预处理后渗滤液的水质

Table 1 Characteristics of landfill leachate pre-treated

水质 编号 ¹⁾	COD /mg·L ⁻¹	TOC /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	色度 /倍	浊度 /NTU
1	596	335.6	146.8	400	13.3
2	1 080	503.4	180.5	560	82.4
3	768		94.2	300	68.6
4	452		64.8	120	21.0

1) 2 号为填埋时间相对较长的垃圾所产生的渗滤液

1.3 分析方法

COD 采用重铬酸钾法(GB 11914-89); TOC 采用 TOC 分析仪(TOC-4100 Analyzer, 日本岛津公司); NH₄⁺-N 采用纳氏试剂比色法(GB/T7479); 色度采用稀释倍数法; 浊度采用分光光度法; 铁离子浓度采用邻菲罗啉分光光度法. 实验中所用试剂均为分析纯.

2 结果与分析

2.1 FeSO₄ 对有机物去除的影响

实验中电解电流为 6.40 A, 初始 pH 值为 3.0, 电解时间为 30 min. 图 1 和图 2 分别给出了 2 类水质渗滤液电解过程中 FeSO₄ 浓度对有机物去除的影响.

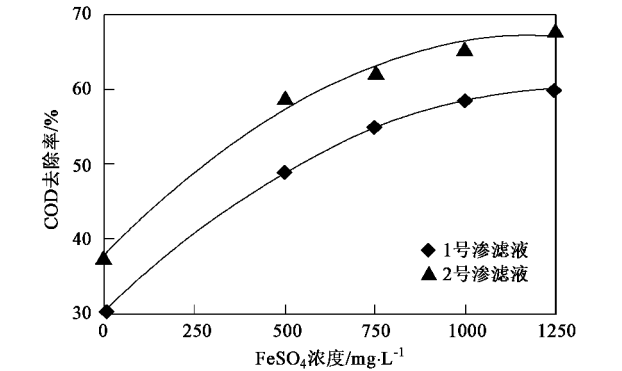


图 1 FeSO₄ 对 COD 去除的影响

Fig.1 Effect of FeSO₄ on COD removal

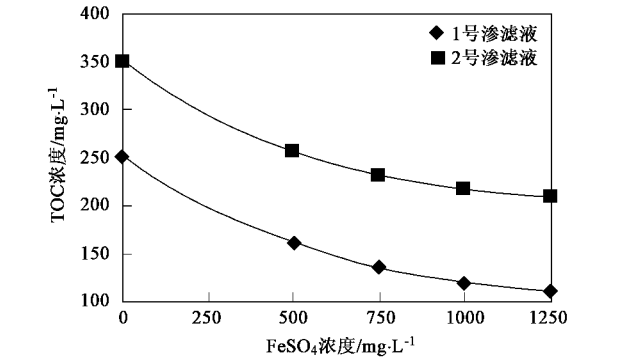
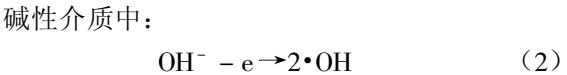
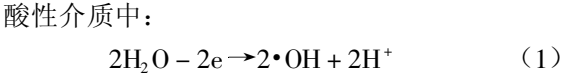


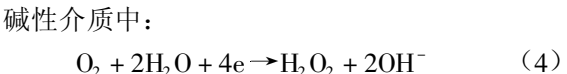
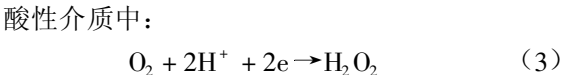
图 2 FeSO₄ 对 TOC 浓度的影响

Fig.2 Effect of FeSO₄ on concentration of TOC

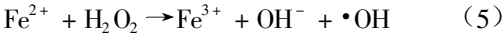
由图 1 和图 2 可见, 随着 FeSO₄ 浓度的增加, COD 去除率逐渐提高, TOC 浓度逐渐降低. 与不存在 FeSO₄ 相比, FeSO₄ 浓度为 1 250 mg·L⁻¹ 时, 2 类渗滤液 COD 去除率都提高了 30%, TOC 也分别由 350.6 mg·L⁻¹ 和 251.8 mg·L⁻¹ 降低到 210.0 mg·L⁻¹ 和 114.2 mg·L⁻¹. FeSO₄ 的引入大幅度提高了电解去除有机物的效率. 传统的电解氧化降解有机物主要依靠的是阳极产生的·OH^[8~12], 其反应如下:



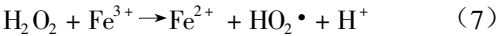
在阳极产生·OH 的同时, 阴极在适宜条件下可产生氧化性相对较弱的 H₂O₂.



然而当电解液中存在 Fe²⁺ 时, H₂O₂ 与 Fe²⁺ 将发生 Fenton 反应:



Fenton 反应可以通过阴极表面 Fe^{3+} 的还原或者 $\text{HO}_2\cdot$ 的生成得到延续^[13]:



因此亚铁盐引入后,不但阳极可直接产生 $\cdot\text{OH}$,而且通过 Fenton 反应增加了 $\cdot\text{OH}$ 的产生量,故提高了氧化有机物的能力.

电解过程结束,渗滤液中的铁离子(主要以 Fe^{3+} 形式存在)必须被去除.调节渗滤液 pH 值至 7 左右,使铁离子形成沉淀即可达到该目的.铁离子沉淀过程可去除以胶体形式存在的有机物及部分大分子有机物;另外,电解过程中 Fe^{2+} 将大部分氧化为 Fe^{3+} ,当电解反应器中局部的 pH 值大于 3 时,部分 Fe^{3+} 将以氢氧化铁沉淀析出.由于铁盐的存在,渗滤液中胶体脱稳,造成部分胶体态有机物和颗粒态有机物被吸附或网捕.电解产生的气体(H_2 、 Cl_2 、 O_2 等)与吸附有机物的氢氧化铁结合,在浮力作用下,上升到液面,从而将部分胶体态有机物和颗粒态有机物从水中清除.尽管不引入亚铁离子也同样存在电解气浮去除有机物的途径,但铁离子的存在还是加强了这种作用.

根据图 1 和图 2 可推测,当 FeSO_4 浓度大于 $1\,250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,有机物去除效率提高将非常微弱.相同条件下,2 号渗滤液的去除率高于 1 号渗滤液,主要是 2 号渗滤液浊度高,非溶解态有机物含量相对较高,易于被沉淀或气浮作用去除.

2.2 反应时间对 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除的影响

该实验中,电解电流为 6.40 A;初始 pH 值为 3.0; FeSO_4 浓度为 $1\,250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

由图 3 可见,在电化学反应开始的前 30 min 内, COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率较快,然后逐渐减小,原因是污染物因降解而浓度减小造成的.与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除速率相比,显然随时间的延长 COD 去除速率下降更快.电化学方法对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除十分有效,在 120 min 内去除率达到了 100%. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的迅速降解是由于 Cl^- 在阳极放电生成了 Cl_2 , Cl_2 与 H_2O 生成了 HClO , HClO 可有效将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化为 N_2 .

2.3 初始 pH 值对 COD 去除的影响

在不同的初始 pH 值条件下,电解 1 号渗滤液.电解结束取 20 mL 渗滤液测定 COD.取 200 mL 渗滤液,用 NaOH 溶液调节 pH 值为 7.0,沉淀铁离子,测定上清液 COD.电解电压(电流)为 4.1 V (8.0 A);

电解时间为 30 min; FeSO_4 浓度 $1\,250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

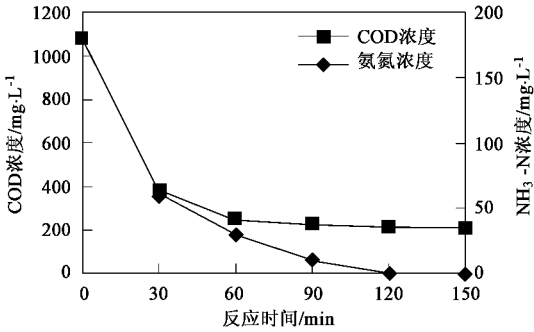
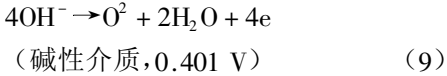
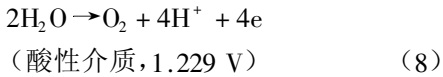


图 3 反应时间对 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的影响

Fig.3 Effect of time on concentration of COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$

图 4 表明, Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 并以氢氧化铁沉淀析出,去除了较多胶体或颗粒态有机物;氢氧化铁沉淀作用对总 COD 的去除作用(约 13%)受 pH 值变化的影响很小;当 pH 值大于 5,电化学氧化和气浮去除 COD 的作用显著降低,而 pH 值越大越利于气浮去除有机物(pH 值越大则电解过程氢氧化铁量越多).因此,根据图 4 可以推论:当 pH 值大于 5 时,电化学氧化去除有机物的作用将显著降低.其原因有 3 个方面:①根据反应式(3)和(4),电解介质 pH 值低有利于 H_2O_2 的生成,从而有利于生成 $\cdot\text{OH}$;②阳极析氧是电解过程中重要的反应之一,而对于电化学氧化有机物来说,该反应却是需要抑制的副反应,以提高降解有机物的电流效率.在酸性和碱性介质中阳极析氧途径不同^[14]:



一般当电解电压大于 3.0 V,阳极电位就已超出阳极析氧电位.对比式(8)和式(9)中的析氧标准电极电

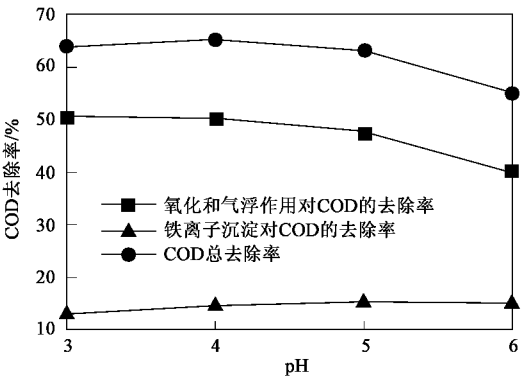


图 4 pH 对 COD 去除的影响

Fig.4 Effect of pH on COD removal

位可知,碱性介质更易析氧,因此酸性条件下电解更利于有机物的电化学氧化降解;③实验过程发现,pH 值高时阴极容易结垢,影响电化学反应速率,pH 值越低,阴极结垢现象就越弱.基于以上分析,建议渗滤液的初始 pH 值控制在 3~4 范围内.

2.4 电压(电流)对 COD 去除的影响

图 5 为不同电压(电流)条件下,铁促电解去除渗滤液 COD 的效果.该实验条件:电解时间为 30 min;FeSO₄ 浓度1 250 mg•L⁻¹;初始 pH 值 3.0.

由图 5 可见,随着电压的增大,COD 去除率提高.电压 *U* 为 2.70 V 时,电流 *I* 为 2.4 A,电化学反应微弱,强氧化性物质产生量极小,气浮去除有机物作用也极其微弱,其 COD 去除率小于 18.0%,主要为铁离子沉淀去除.当电压和电流增大到一定程度,达到了强氧化性物质生成所需要的阳极和阴极电位,电化学反应才能清除渗滤液中的有机物.从图 5 的趋势可推测,电压大于 4.1 V,对有机物去除的继续提高已经不明显.原因是电压大于 4.1 V,有机物去除的反应主要不受电压高低控制,而主要受物质传递的控制.若要在较短时间内去除 COD,电压须大于 3.3 V(对应电流为 4.8 A).

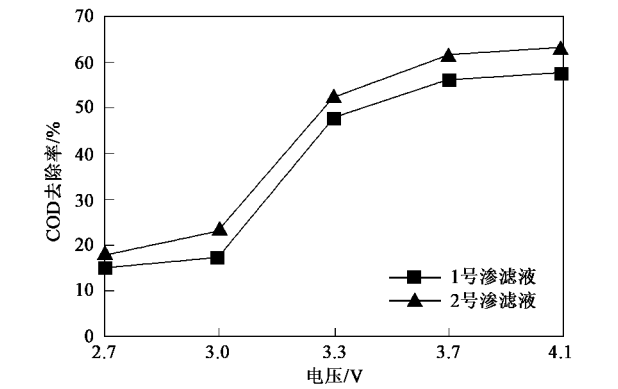


图 5 电压对 COD 去除的影响
Fig.5 Effect of voltage on COD removal

渗滤液中有机物存在的状态对合理控制电压和电流有重要的影响.研究发现:当渗滤液中的有机物以胶体或颗粒态存在时,依靠铁离子沉淀作用,较小的电压和电流就可以达到较高的有机物去除率;而当渗滤液中的有机物主要以溶解态存在时,就需要较高的电压和电流,以提高氧化降解有机物的能力.

2.5 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 对污染物去除的比较

在电压 3.6 V,电解时间为 30 min,初始 pH 值为 3.0,[Fe²⁺]=[Fe³⁺]=368 mg•L⁻¹条件下,对比了使用 FeSO₄ 与 Fe₂(SO₄)₃ 的污染物去除效果(3 号、4 号渗滤液).

由表 2 可知,在铁促电解过程中使用 FeSO₄ 与 Fe₂(SO₄)₃ 对 NH₄⁺-N、色度和浊度的去除几乎没有差别;对 COD 的去除效果,FeSO₄ 略高于 Fe₂(SO₄)₃. 主要原因是:电解过程中大部分 Fe²⁺ 都被氧化为 Fe³⁺,因此对于通过电解气浮和铁离子沉淀 2 条途径去除有机物来说,FeSO₄ 与 Fe₂(SO₄)₃ 没有差别.但对于电化学氧化降解有机物,根据式(5),Fe²⁺ 可与电解产生的 H₂O₂ 发生 Fenton 反应,故氧化能力更强.研究发现电解过程产生的余氯(主要为 HClO)是十分有效的 NH₄⁺-N 氧化剂,而铁离子的价态对氯离子放电生成氯气并进一步生成 HClO 无显著影响.

表 2 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 对污染物去除效率¹⁾
Table 2 Removal efficiency of contaminants with Fe²⁺ and Fe³⁺

铁盐类型	COD /mg•L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg•L ⁻¹	色度 /倍	浊度 /NTU
FeSO ₄	300(316)	18.4(27.5)	8(16)	2.0(1.5)
Fe ₂ (SO ₄) ₃	312(348)	16.9(28.1)	8(16)	1.8(1.7)

1)括号内对应 3 号渗滤液的结果,括号外对应 4 号渗滤液的结果

2.6 铁离子的循环利用

根据 2.5 节的实验结论,设计了铁盐循环利用实验:在电压 3.6 V,pH 值 2.5,电解时间 30 min,Fe²⁺ 浓度 368 mg•L⁻¹ 条件下电解渗滤液.将铁促电解后的渗滤液用 NaOH 调节 pH 值为 7.0,沉淀铁离子,监测上清液水质;用过滤的方法使固[主要为 Fe(OH)₃]液分离,用 20% 硫酸将 Fe(OH)₃ 溶解,然后与预处理后的渗滤液混合,并补充 FeSO₄ 后(维持 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 的浓度和为 368 mg•L⁻¹),调节 pH,继续电解处理,依上述步骤重复多次(3 号渗滤液).

由表 3 可知,循环利用铁离子电解对 COD 的去除效果略低于一次性利用 Fe²⁺ 电解的效果,对 NH₄⁺-N 的去除差别不明显,验证了 2.5 节的实验结论.尽管出水没有达到 COD 小于 300 mg•L⁻¹,NH₄⁺-N 小于 15 mg•L⁻¹ 的排放标准,但适当提高电解电压或延长电解时间即可.因此,从技术角度出发,铁促电解过程循环利用铁盐是可行的.根据表 3,经过铁离子的质量衡算,得到铁离子的损失率约为 10%(主要为电解气浮损失),因此每次电解补充 Fe²⁺ 小于 40 mg•L⁻¹.铁电解后渗滤液的 Fe²⁺ 浓度小于 0.65 mg•L⁻¹,但鉴于电解是氧化和还原同时存在的过程,而电解后还原环境消失,电解产生的 HClO 却会持续氧化渗滤液中的还原性物质,因此,当电解中 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺,Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺ 达到平衡时,此时的 Fe²⁺ 浓度应大于电解后渗滤液中 Fe²⁺ 浓度.这也从侧面说明式(5)、(6)与(7)的过程是可能

存在的.

表 3 铁离子循环利用的实验结果/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Results of the experiment with recycle use of iron/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					
循环 次数	COD ¹⁾	NH_4^+-N	沉淀前 [Fe^{2+}]	沉淀前 [Fe^{3+}]	沉淀后 [Fe^{3+}]
0	316(768)	23.2	0.50	322.64	0.52
1	312(740)	19.8	0.62	330.43	0.65
2	320(746)	15.9	0.25	319.95	0.70
3	340(738)	17.6	0.00	320.48	0.60
4	324(742)	18.2	0.38	341.20	0.49

1)括号内为渗滤液电解前的 COD 浓度

3 酸洗废水用于铁促电解工艺的设置

渗滤液在预处理后的总碱度一般在数百 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上,因此需要酸调节渗滤液 pH 值,而循环利用铁盐更是需要较多的酸溶解 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀.如果使用工业用酸实现上述工艺过程,试剂费用则较高.而工业生产中,许多行业产生酸液,可用于本研究工艺.

在钢材的深加工过程中,需对其表面进行酸洗除锈处理.常用的酸洗液为盐酸和硫酸,钢材经盐酸酸洗后,会产生大量的酸洗废水.盐酸酸洗废水的组成主要是氯化氢、氯化亚铁和水等少量杂质,一般含氯化亚铁 10%~20%,氯化氢 3%~10%.当用硫酸酸洗时,酸洗 1 t 钢材,产生酸洗液约 70 kg,硫酸 11%,铁 3~4 kg.酸洗废水按国家环保要求是不能直接排放的,传统的处理方法是采用焙烧回收盐酸或中和法.焙烧回收盐酸法投资巨大,一般企业无法接受.中和法是现有钢铁企业普遍采用的方法,但其存在的缺点也较突出,一方面要消耗大量的碱性药剂(如烧碱、石灰等),处理成本十分昂贵,另一方面又生成大量难以处置的含铁污泥,对环境造成二次污染^[15].因此酸洗废液中,不但含有较高浓度的硫酸或盐酸,且含有较高浓度的亚铁离子,同时不含有有机物,是十分理想的铁促电解助剂,既可处理垃圾渗滤液,又同时解决了酸洗废水的处理问题,达到以废治废,综合治理的目的.

4 结论

(1)与传统电解化学氧化降解有机物相比,铁促电解提高了氧化有机物的能力,强化了气浮去除有机物的作用,增加了铁离子沉淀去除有机物的途径,大幅度提高了有机污染物的去除效果.

(2)有机物的去除效果随着亚铁盐浓度增加而提高,当其浓度大于 $1\,250\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,有机物去除效果提高不明显;污染物去除速率在 30 min 内较快,然

后逐渐变慢;渗滤液初始 pH 值大于 5 时,有机物电解除氧化能力降低,合理的 pH 值范围为 3~4;若有效去除 COD 和 NH_4^+-N ,则电解电压须大于 3.3 V,电流大于 4.8 A.

(3) Fe^{3+} 促进电解去除有机物的效果略低于 Fe^{2+} ,对 NH_4^+-N 、色度和浊度的去除无显著差别;铁离子循环利用技术上是可行的;可利用酸洗废水作为铁促电解过程的助剂,实现以废治废.

参考文献:

[1] Liu J Y, Xu D M, Zhao Y C, *et al.* Natural reduction of ammonia-N in leachate of large-scale landfill [J]. Journal of Environmental Science, 2001, **21**(3): 323~327.

[2] 陈卫国,徐涛,彭凡玉,等.电催化系统-电生物炭接触氧化床处理垃圾渗滤液[J].中国环境科学,2002,**22**(2): 146~149.

[3] Azevedo B D, Mavinic D S, Robinson H D. The effect of ammonia loading and operating temperature on nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate Canadian[J]. Journal of Civil Engineering, 1995, **22**(3): 524~534.

[4] Zhao Y C, Li H, Wu J, *et al.* Treatment of leachate by aged-refuse-based biofilter [J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, **128**(7): 662~668.

[5] 李庭刚,李秀芬,陈坚.渗滤液中有机化合物在电化学氧化和厌氧生物组合系统中的降解[J].环境科学,2004,**25**(5): 172~176.

[6] 王敏,阳小敏,陈昭宣.催化电解法去除渗滤液中 COD、 NH_3-N 的动力学研究[J].环境污染与防治,2003,**25**(4): 211~214.

[7] Zhang H, Zhang D B, Zhou J Y, *et al.* Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **B135**: 106~111.

[8] Kirk D W, Sharifian H, Foulkes F R. Anodic Oxidation of Aniline for Wastewater Treatment [J]. J Appl Electrochem, 1985, **15**(2): 285~292.

[9] 陈延禧. $\text{RuO}_2-\text{SnO}_2$ 电极的 XPS 研究与氧化物表面的酸碱性[J].化工学报,1995,**46**(5): 586~591.

[10] Marco Panizza, Cristina Bocca, Giacomo Cerisola. Electrochemical treatment of wastewater containing poly-aromatic organic pollutants [J]. Water Research, 2000, **34**(9): 2601~2605.

[11] Houk L L, Johnson S K, Feng J, *et al.* Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, **28**(11): 1167~1177.

[12] 陈卫国,朱锡海.电催化产生 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 及去除废水中有机污染物的应用[J].中国环境科学,1998,**18**(2): 148~150.

[13] Qing Z M, Chang J H, Huang C P. Electrochemical Regeneration of Fe^{2+} in Fenton Oxidation Process[J]. Water Research, 2003, **37**(6): 1308~1319.

[14] 陈延禧.电解工程[M].天津:天津科学技术出版社,1993. 39~40.

[15] 汤兵,朱又春,刘奕玲,等.钢材酸洗废液资源化与无害化技术[J].工业水处理,2005,**25**(7): 29~31.