

电化学-臭氧技术处理水中难降解有机污染物的研究进展

周宇^{1,2}, 吴松¹, 季久翠^{2,3}, 蔡磊¹, 赵纯^{2,4}

(1. 中国城市规划设计研究院 西部分院, 重庆 401121; 2. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 3. 重庆中法环保研发中心有限公司, 重庆 400021; 4. 重庆大学 低碳绿色建筑国际联合研究中心, 重庆 400045)

摘要: 电化学-臭氧联用技术凭借其操作维护方便、处理效率高等优点在水处理领域受到了广泛关注。介绍了不同条件下电化学-臭氧联用技术的反应机理,以及电化学-臭氧联用技术在不同水处理条件下的运用和效果。影响电化学-臭氧联用技术的影响因素主要有电流强度、臭氧量、电极材料、电解质及目标污染物的性质。此外,反应器的样式也会影响电化学-臭氧联用技术的水处理效果。最后,对电化学-臭氧联用技术的前景进行了展望。

关键词: 电化学; 臭氧氧化; 水处理技术; 难降解有机物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2018)18-0036-06

Development Progress of Refractory Organic Pollutants Removal in Water by Combined Electrolysis - Ozone Technology

ZHOU Yu^{1,2}, WU Song¹, JI Jiu-cui^{2,3}, CAI Lei¹, ZHAO Chun^{2,4}

(1. Western Branch, China Academy of Urban Planning and Design, Chongqing 401121, China; 2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 3. Chongqing Sino French Environmental Excellence R & D Centre Co. Ltd., Chongqing 400021, China; 4. National Centre for International Research of Low-carbon and Green Buildings, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: With the advantages of convenient operation and maintenance, high removal efficiency, combined process of electrolysis - ozone has received much attention in the field of water treatment. This paper mainly introduces the reaction mechanism and the application performance of combined electrolysis - ozone process under various conditions. The main factors affecting the combined electrolysis - ozone technology are current intensity, ozone volume, electrode materials, electrolyte and the property of the target pollutants. In addition, the pattern of the reactor also affects the performance of the combined electrolysis - ozone technology on water treatment. In the end, the development of combined electrolysis - ozone technology is prospected.

Key words: electrochemistry; ozone oxidation; water treatment technology; refractory organ-

ic pollutants

电化学-臭氧联用技术作为一种新型的高级氧化技术,不仅能快速地降解水中普通生物难降解的有机污染物,还能降解使用其他化学方法难以降解的顽固性有机污染物。电化学-臭氧联用技术在常温常压条件下,通过对臭氧与电化学技术的联合使用,使得水中有机污染物的降解效率远大于两者单独作用之和。视反应条件而定,耦合效应是通过电化学技术与臭氧技术的联合,水中生成了远大于两者单独处理水污染时的羟基自由基,以此来达到净化水的目的。另外,耦合效应还表现为电化学反应与在降解有机污染物时的协同作用,显著缩短了有机污染物被彻底矿化所需的时间,提高水处理的效率。

基于不同的反应机理,不同的研究者选择了不同的电极材料、目标污染物、电解质种类或数量、电流强度及臭氧等,并设计了不同的反应器样式,从而得到了不同的耦合效果。总的来说,目前被用于电化学-臭氧联用技术中的电极材料有活性炭纤维电极、碳纳米管电极、硼掺杂金刚石电极及金属电极等,被作为目标污染物的有对氯苯甲酸(4-CBA)、硝基苯(NB)、硝基苯酚及亚甲基蓝(MB)等。

1 电化学与臭氧技术的耦合机理

在不同实验条件下,比较电化学-臭氧联用技术对不同物质的反应结果,得到相应的电化学与臭氧技术的耦合机理。总的来说,电化学与臭氧技术的耦合机理大致有两种:①臭氧在阴极发生还原反应生成羟基自由基;②电产生过氧化氢与臭氧反应生成羟基自由基。

1.1 臭氧在阴极发生还原反应生成羟基自由基

Kishimoto 等^[1]使用 0.3 m^2 的负载 RuO_2 的钛金属作为阳极,相同表面积的不锈钢作为阴极,阳极与阴极的间距为 5 mm ,同时通入臭氧降解对氯苯甲酸。臭氧难以将对氯苯甲酸氧化或降解[反应常数为 $0.15 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$],与此同时,对氯苯甲酸也难以被电化学方法还原或氧化,而通过联合电化学方法与臭氧技术处理对氯苯甲酸时,反应速率大幅提升,其耦合效应明显。这主要与对氯苯甲酸容易被羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化有关。在此基础上,Kishimoto 提出了四种可能的机理:①与一般情况下臭氧间接与有机物发生反应的原理类似,不锈钢阴极附

近发生的析氢反应导致环境的 pH 值上升,臭氧在碱性环境下生成羟基自由基;②阴极附近的溶解氧与水发生反应生成过氧化氢离子,臭氧与过氧化氢离子继续发生反应产生羟基自由基;③氧气扩散至阴极附近得到电子形成氧自由基,臭氧与之反应形成臭氧自由基,臭氧自由基与水发生反应形成羟基自由基;④臭氧溶解于反应液,并扩散至阴极附近,在阴极得到电子生成臭氧自由基,水与之发生反应生成羟基自由基。

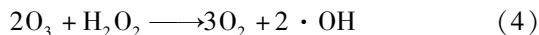
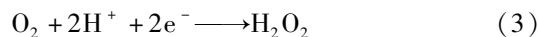
在同一反应溶液中,标准电位高的反应速率更大。第一种过程的反应速率较低,第二至第四种反应的标准电位(参考标准氢电极)分别为 -0.0649 、 -0.33 、 1.23 V ,因此电化学-臭氧的耦合机理为:臭氧在阴极发生反应生成臭氧自由基,水与之发生反应生成羟基自由基。在数学模型及含氧活性物质检测的基础上,Kishimoto 提出了如下的反应机理公式:



在处理低电解质浓度的有机废水时,电化学-臭氧联用技术由于电导率较低不能得到有效利用^[2]。2008 年 Kishimoto 等^[3]在运用电化学-臭氧联用技术处理含有 1,4-二氧六环的废水时,将阳离子交换膜作为固体电解质,从而解决了反应液的低电导率问题。

1.2 电产生过氧化氢与臭氧反应生成羟基自由基

周琦等^[4]认为除 Kishimoto 提出的羟基自由基产生机理外,电化学-臭氧联用技术的耦合机理还应包括氧气在阴极表面发生还原反应生成过氧化氢,从而促进反应中羟基自由基的生成,反应式如下:



2013 年 Yuan 等^[5]和 Bakheet 等^[6]也运用不同电极组成的电化学-臭氧反应体系处理难降解有机污染物,并认为反应过程中过氧化氢起着重要的作用。实验中负载在聚四氟乙烯上的碳被用作阴极,铂金属被作为阳极,当在碳表面施加电场时,由于具有良好的导电性及比表面积,其表面会产生大量的过氧化氢,过氧化氢与臭氧反应生成羟基自由基。

但不锈钢阴极或钛金属阴极等可能导致促进电极周围的过氧化氢分解,使得前述反应受到一定程度的影响^[5]。因此,虽然使用不锈钢阴极或钛金属阴极可以使得电化学过程与臭氧技术产生一定的耦合效果,但是在相同条件下使用碳阴极可使得有机物得到更加高效的降解。

2 电化学-臭氧联用技术的应用

Kishimoto 等^[1]为了处理难降解有机污染物对氯苯甲酸(4-CBA),将臭氧与电化学技术结合在一起,发现两者联用对对氯苯甲酸(4-CBA)的去除效能大于两者单独氧化作用的总和,产生了明显的耦合作用。此后,Kishimoto 将臭氧与电化学联用技术运用到另一种难降解有机污染物 1,4-二氧六环的降解中,并使用阳离子交换膜作为固体电解质,有效地降解了低电导率废水中的有机污染物^[2,3,7]。我国研究者周琦和曹学锋等也在此基础上运用电化学-臭氧联用技术处理难降解的有机物废水,并取得了一定效果^[4,8]。

2013 年 Yuan 等^[5]将负载于聚四氟乙烯的碳(Carbon-PTFE)作为电化学反应的阴极,与臭氧技术联用降解亚甲基蓝(MB),产生了显著的降解效果。当使用碳阴极时体系会产生较高浓度的过氧化氢,而通入臭氧后过氧化氢浓度明显下降,因此王玉珏等认为是过氧化氢与臭氧发生了反应产生羟基自由基。研究表明,将电化学-臭氧联用体系运用于不同的有机物的降解,大部分具有很好的降解效果^[5,9-11]。实际上,运用电化学-臭氧联用技术处理水中难降解污染物或者微量污染物时,臭氧的利用效率得到了显著提升,同时也降低了处理污水的能耗^[12]。此外,利用其他高级氧化方法,如芬顿试剂处理水中有机污染物时,过氧化氢的运输和储存则有着潜在的危险,而电化学-臭氧联用技术中过氧化氢的原位生成使得这一潜在的危险得以避免^[13]。

除了将电化学技术与臭氧技术联用时产生的耦合效果,一些研究者还发现电化学-臭氧联用技术具有其他的优点。例如,当使用这种技术去除水中的有机物质时,还能避免溴酸盐和聚合物的形成,从而使得这一技术在水处理中得到更加广泛的应用^[14]。在普通的催化臭氧技术中,为了提高臭氧的利用效率,活性炭用于催化臭氧并产生羟基自由基等活性物质氧化有机物。然而臭氧会破坏活性炭表

面结构,从而降低活性炭的催化效果。笔者所在的课题组发现在运用电化学-臭氧联用技术降解水中硝基苯时,在活性炭纤维上施加阴极电场不仅能显著提升硝基苯的降解效率,还能维持活性炭纤维的催化效率,减轻臭氧对活性炭纤维结构的破坏^[15,16]。而当活性炭纤维用于吸附水中有机物质时,可以使用电化学-臭氧联用技术对吸附饱和的活性炭纤维进行再生,从而避免了其他方法如电化学再生所产生的二次污染^[17]。

使用新型的阴极或阳极材料也可以显著提升电化学-臭氧联用技术的处理效率,García-Morales 等^[18]将 BDD 阳极与臭氧技术相结合,发现对工业废水具有显著的降解效果,且具有不需要外加试剂以及调整 pH 值等优点。Li 等^[19]发现使用负载二氧化钛的多孔气体扩散型钛金属作为阳极运用到电化学-臭氧联用技术时,这种材料不仅能增强臭氧的扩散效率,还可以作为电化学-臭氧联用技术的催化剂,从而大幅提升对罗丹明 B 废水的降解效率,且将这种材料运用于阳极比阴极时效果更好。Akbari 等^[20]将电化学-臭氧联用技术与其他两种技术(电化学-过硫酸盐技术和电化学-过氧化氢技术)进行了比较,发现电化学-臭氧联用技术对双酚 A 废水的降解效率最高,羟基自由基是电化学-臭氧联用技术降解有机物时最主要的活性物质。Lin 等^[21]比较了钛镀铂和硼掺杂金刚石(BDD)分别作为阳极时,运用电化学-臭氧联用技术处理含氯废水中高氯酸盐的不同生成量,结果表明钛镀铂阳极不会导致高氯酸盐的生成,而 BDD 阳极则会生成一定浓度的高氯酸盐。

不同的研究者在运用电化学-臭氧联用技术处理水中有机物质时,取得了不同的处理效果,这其中既是因为目标有机物性质不同,还包括不同研究者设定了不同的实验条件,如电流强度、臭氧流量、电极材料等。此外,研究者采用不同样式的反应器会对臭氧及电流的利用效率产生较大影响,从而影响目标有机物的处理效率。

2.1 影响因素

电流强度、臭氧量、电极材料、电解质及目标污染物的性质等因素,都会对电化学与臭氧技术的耦合效果产生不同程度的影响。因此,不同研究者对所有或部分的实验影响因素进行了探索,具体如表 1 所示。

表 1 影响电化学 - 臭氧联用技术去除水中有机物的因素

Tab. 1 Factors affecting removal of organic compounds from water by electrolysis - ozone technology

目标物	对有机物去除效果评价	电流强度	臭氧流量	电解质	电极材料	pH 值	参考文献
对氯苯甲酸	30 min 内电化学技术与臭氧技术对 1 mg/L 对氯苯甲酸的去除率分别为 6. 25%、37. 5%, 相同条件下电化学 - 臭氧联用技术对对氯苯甲酸的去除率超过 99%	电流密度为 0 ~ 15 A/m ² , 0 ~ 10 A/m ² 时反应常数随着电流密度的增大而增大, 之后逐渐达到平衡	气相臭氧浓度为 20 mg/L (气体流量为 0. 5 L/min)	162 mg/L 的硫酸钠溶液	阳极为 Ti/RuO ₂ , 阴极为不锈钢	反应初始 pH 值对有机物降解效果不明显	[1]
二噁烷	电化学技术及臭氧对含有二噁烷废水的 COD 去除率分别为 6. 04%、4. 23%, 相同条件下电化学 - 臭氧联用技术对 COD 的去除率为 41. 75% (HRT = 6. 6 min, 二噁烷废水 COD 初始浓度为 99. 30 mg/L)	电流强度为 0 ~ 1. 4 A, 电流强度越大, 反应常数越大, 当电流超过 1. 2 A 后反应常数不再增加	气相臭氧浓度为 40 mg/L (气体流量为 0. 1 L/min)	离子交换膜作为固体电解质	阴阳极均为负载铂的钛金属板	阴极 pH 值的上升有助于臭氧生成羟基自由基	[2,3]
综合工业废水	臭氧难以彻底去除有机物 (去除率约为 45%), 电化学去除比较缓慢, 电化学 - 臭氧联用技术则能对其快速地彻底去除	比较了 10、20、30 mA/cm ² 下的降解效率, 电流密度越大则降解效率越高	浓度为 (5 ± 0. 5) mg/L	未添加任何化学药品	阴阳极均为掺硼金刚石	初始 pH 值为 8. 24	[18]
文拉法辛 (抗抑郁药)	2 h 内电化学和臭氧技术对其 TOC 去除率分别为 15%、23%, 电化学 - 臭氧联用技术的 TOC 去除率为 95%	50 ~ 300 mA 时电流强度与降解效率成正比, 超过 300 mA 后降解效率下降	臭氧浓度与降解效率成正比 (最大臭氧浓度为 42 mg/L, 流量为 250 L/min)	分别比较了 0. 05 mol/L 的硫酸钠、氯化钠和高氯酸钠, 其中硫酸钠效果最佳	阳极为铂金属, 阴极为碳 - 聚四氟乙烯	pH 值分别为 7. 5、10. 5、3. 5 时, TOC 降解效率依次增大	[10]
苯酚	4 h 内电化学、臭氧及电化学 - 臭氧对吸附在活性炭纤维上的苯酚的再生效率分别为 48%、68%、89%	100 ~ 400 mA 时电流增大则再生效果增强, 超过 400 mA 时再生效率不再增加	0 ~ 98 mg/L 时浓度越大则活性炭纤维再生效果越好	0. 05 mol/L 硫酸钠	阳极为铂金属, 阴极为碳 - 聚四氟乙烯	未调节溶液 pH 值	[17]
阿莫西林	1 h 内电化学、臭氧及电化学 - 臭氧对吸附在活性炭纤维上的苯酚的再生效率分别为 3. 1%、47. 3%、67. 8%	100 ~ 300 mA 时电流增大再生效果增强, 超过 300 mA 时再生效率不再增加	10 ~ 40 mg/L, 臭氧浓度越大降解效率越高	0. 05 mol/L 硫酸钠	阳极为铂金属, 阴极为活性炭纤维	pH 值 = 9	[22]
罗丹明 B	将臭氧与电化学技术联用能大幅提升罗丹明 B 的降解效率, 使用负载二氧化钛的多孔气体扩散型钛金属阳极时降解效率比其他材料阳极更高	电流强度为 235 mA	气相臭氧浓度为 8. 5 mg/L (气体流量为 0. 4 L/min)	—	阳极为负载二氧化钛的多孔气体扩散型钛金属	初始 pH 值为 3. 5	[19]

运用电化学 - 臭氧联用技术处理水中有机物污染物时, 目标污染物的降解效率会随着电流强度、臭氧量、反应液 pH 值、电解质种类以及浓度的改变而变化。总的来说, 电流强度在一定范围内与降解效率呈正相关关系, 当超过范围后降解效率不再上升, 这是因为作为一种弱氧化剂, 电产生的过量过氧化氢还会成为一种自由基捕获剂, 与目标有机物形成竞争关系而降低处理效率。臭氧作为一种强氧化剂, 在提高反应液中的臭氧量时目标有机物的处理效率较易得到提升。因此电流强度和臭氧量应根据实际反应条件而定。

反应液的 pH 值也会通过影响氧化剂的存在状

态而影响目标物的处理效果。例如, 酸性 pH 值条件下有利于水中过氧化氢的生成, 而碱性条件下有利于臭氧分解转变为羟基自由基。因此不同文献中反应液 pH 值对处理效率的影响也不尽相同, 需要进一步研究。向反应液中添加不同浓度的电解质将导致反应液中电流密度的变化, 对于确定浓度的电解质, 电解质种类的不同也会因反应液中的其他物质而导致不同的处理效果。例如, 氯化钠可能与某些目标有机物的中间产物生成电化学 - 臭氧联用技术难以去除的物质, 从而影响处理效率^[6]。但是, 当氯化钠不与反应物生成难降解的物质时, 氯离子可以在阳极转变为氧化剂而促进目标有机物的去

除^[2,23]。因此在实际污水处理中,应通过实验确定溶液中的电解质。此外,使用硫酸盐或碳酸盐作为电解质用于自然水体中有机污染物去除时,自然水体中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与之形成的沉淀附着在电极表面,从而导致有机物传质速率的下降等^[23]。当选择不向反应液中添加化学药品作为电解质时,也可以使用离子交换膜作为固体电解质。

2.2 反应器设计

在电化学-臭氧联合技术中,臭氧的利用效率关系到水中有机物的处理效果。事实上,由于臭氧在水中的溶解度较低,普通的电化学-臭氧反应器中臭氧的利用效率大致为17%~67%^[12]。这种普通的电化学-臭氧反应器主要由一对电极插入一个简单的容器组成,再向容器中加入反应液,并在容器底部充入臭氧气泡。即使为简单的反应器,相对于传统的臭氧技术,电化学-臭氧联用技术能显著提升目标物质的去除效率,而处理单位物质的量的有机物所耗费的能量并不会增加。第二代电化学-臭氧反应器主要由日本学者Kishimoto设计,这种反应器主要由一个阳极室和一个阴极室,中间由一个玻璃滤器或一层离子交换膜隔离而成,臭氧通常直接注入阴极室中^[2,3]。这种反应器的设计原理基于臭氧在阴极还原生成强氧化性物质,将臭氧直接注入阴极室显著地缩短了部分臭氧扩散至阴极表面的距离,因此臭氧利用效率得到一定程度的提升。但是由于电极尺寸大小的限制,气-液接触时间较短,以上两种电化学-臭氧反应器对臭氧的利用效率依然较低。

2011年,Kishimoto将^[24]电化学-臭氧反应器中的电解过程与臭氧化过程分离,使之成为一个串联组合,并增大臭氧反应器的高度,在电解过程中使用三维电解以增强处理效率。此反应器的设计显著地提升了臭氧的利用效率,从而提升了反应器中1,4-二氧六环的矿化效果。但是,这种将电解与臭氧化过程分离的做法与其他文献中的结论差异性较大,应当谨慎对待^[25]。

3 结语

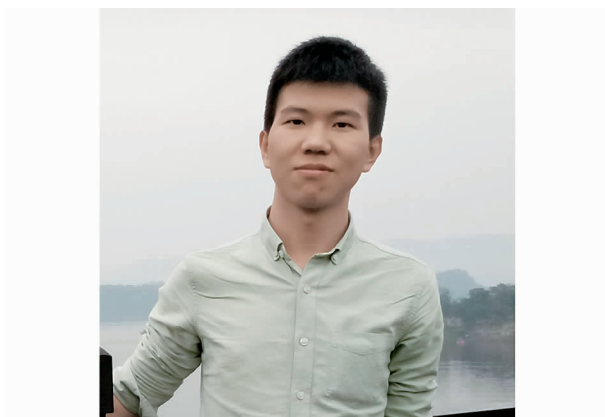
电化学氧化技术用于降解水中有机污染物时,存在单位能耗较高、传质速率较小和难以快速地将有机物彻底矿化等缺点,臭氧由于其具有选择性等缺点也难以单独运用于水处理之中。将电化学技术和臭氧技术联合用于有机物的降解时,具有明显的

耦合效应,能够有效提高对水中有机物的去除效率。影响电化学-臭氧联用技术的耦合效果的因素主要有臭氧量、电流强度、电极材料、电解质、目标污染物的性质以及反应器样式。目前主要通过优化臭氧量、电流强度及电解质以提高反应体系的效率,对电极材料、目标污染物的性质以及反应器样式的研究较少。因此今后的主要研究方向为新电极在电化学-臭氧体系里面的应用以及新式反应器研制,以提高体系的效率并降低反应能耗。此外,还应探索该反应体系对不同污染物,特别是新兴污染物的去除效果。

参考文献:

- [1] Kishimoto N, Morita Y, Tsuno H, *et al.* Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis[J]. *Water Res*, 2005, 39(19): 4661-4672.
- [2] Kishimoto N, Yasuda Y, Mizutani H, *et al.* Applicability of ozonation combined with electrolysis to 1,4-dioxane removal from wastewater containing radical scavengers[J]. *Ozone; Sci Eng*, 2007, 29(1): 13-22.
- [3] Kishimoto N, Nakagawa T, Asano M, *et al.* Ozonation combined with electrolysis of 1,4-dioxane using a two-compartment electrolytic flow cell with solid electrolyte[J]. *Water Res*, 2008, 42(1/2): 379-385.
- [4] 周琦, 张蓉, 王勋华, 等. 电化学-臭氧耦合氧化体系的氧化效能[J]. *环境科学*, 2010, 31(9): 2080-2084. Zhou Qi, Zhang Rong, Wang Xunhua, *et al.* Oxidative efficiency of the system of electrolysis coupled ozonation[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(9): 2080-2084 (in Chinese).
- [5] Yuan S, Li Z, Wang Y. Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process[J]. *Electrochem Commun*, 2013, 29: 48-51.
- [6] Bakheet B, Yuan S, Li Z, *et al.* Electro-peroxone treatment of orange II dye wastewater[J]. *Water Res*, 2013, 47(16): 6234-6243.
- [7] Kishimoto N, Morita Y, Tsun H, *et al.* Characteristics of electrolysis, ozonation, and their combination process on treatment of municipal wastewater[J]. *Water Environ Res*, 2007, 79(9): 1033-1042.
- [8] 曹学锋, 孟玮, 孙磊, 等. 臭氧-电催化联合氧化处理高浓度有机废水[J]. *有色金属: 选矿部分*, 2012, (3): 32-35, 43. Cao Xuefeng, Meng Wei, Sun Lei, *et al.* Electrocatalytic oxidation combined with ozone oxidation treating high concentration organic wastewater[J]. *Nonferrous Met-*

- als, 2012, (3): 32–35, 43 (in Chinese).
- [9] Li X, Wang Y, Yuan S, *et al.* Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process [J]. *Water Res*, 2014, 63(7): 81–93.
- [10] Xiang L, Wang Y, Zhao J, *et al.* Electro-peroxone treatment of the antidepressant venlafaxine: Operational parameters and mechanism [J]. *J Hazard Mater*, 2015, 300: 298–306.
- [11] Li Z, Yuan S, Qiu C, *et al.* Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 102: 174–182.
- [12] Yao W, Wang X, Yang H, *et al.* Removal of pharmaceuticals from secondary effluents by an electro-peroxone process [J]. *Water Res*, 2015, 88: 826–835.
- [13] Marson E O, Paiva V A B D, Goncalves B R, *et al.* Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: Multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 24(7): 6176–6186.
- [14] Jung Y, Yoon Y, Hong E, *et al.* Inactivation characteristics of ozone and electrolysis process for ballast water treatment using *B. subtilis* spores as a probe [J]. *Mar Pollut Bull*, 2013, 72(1): 71–79.
- [15] Zhang X, Zhou Y, Zhao C, *et al.* Electric field induced activated carbon fiber (ACF) cathode transition from an initiator/a promoter into an electrocatalyst in ozonation process [J]. *Chem Eng J*, 2016, 304: 129–133.
- [16] 赵纯, 张帅, 周宇, 等. 阴极电场增强活性炭纤维-臭氧体系去除水中硝基苯 [J]. *环境科学*, 2017, 38(1): 1–2.
- Zhao Chun, Zhang Shuai, Zhou Yu, *et al.* Cathode electric field enhanced removal of nitrobenzene from aqueous solution based on activated carbon fibers (ACF) – ozone technique [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 212–219 (in Chinese).
- [17] Zhan J, Wang Y, Wang H, *et al.* Electro-peroxone regeneration of phenol-saturated activated carbon fiber: The effects of irreversible adsorption and operational parameters [J]. *Carbon*, 2016, 109: 321–330.
- [18] García-Morales M A, Roa-Morales G, Barrera-Díaz C E, *et al.* Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O_3) in industrial wastewater treatment [J]. *Electrochem Commun*, 2013, 27: 34–37.
- [19] Li X, Liu G, Shi M, *et al.* A novel electro-catalytic ozonation process for treating Rhodamine B using mesoflow-structured TiO_2 -coated porous titanium gas diffuser anode [J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 165: 154–159.
- [20] Akbari S, Ghanbari F, Moradi M. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: Applying low current density for oxidation mechanism [J]. *Chem Eng J*, 2016, 294: 298–307.
- [21] Lin Z, Yao W, Wang Y, *et al.* Perchlorate formation during the electro-peroxone treatment of chloride-containing water: Effects of operational parameters and control strategies [J]. *Water Res*, 2016, 88(2): 691–702.
- [22] Guo W, Wu Q, Zhou X, *et al.* Enhanced amoxicillin treatment using the electro-peroxone process: key factors and degradation mechanism [J]. *RSC Adv*, 2015, 65(5): 52695–52702.
- [23] Parsa J B, Golmirzaei M, Abbasi M. Degradation of azo dye CI Acid Red 18 in aqueous solution by ozone-electrolysis process [J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, 20(2): 689–694.
- [24] Kishimoto N, Nakagawa T, Okada H, *et al.* Effect of separation of ozonation and electrolysis on effective use of ozone in ozone-electrolysis process [J]. *Ozone: Sci Eng*, 2011, 33(6): 463–469.
- [25] 张先炳. 臭氧/微电解工艺处理活性偶氮染料废水的效能与作用机制 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- Zhang Xianbing. Treatment Efficiency and Mechanism of Reactive Azo Dyes Containing Wastewater by Ozonated Internal Electrolytic Process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).



作者简介: 周宇 (1992 –), 男, 重庆人, 硕士, 工程师, 硕士研究生期间主要研究方向为水处理高级氧化技术。

E-mail: yu9207@163.com

收稿日期: 2018-02-03