

三维电极降解苯酚的新工艺及机理

杨杰^{1,2,3}, 尤翔宇^{1,2}, 王云燕^{1,2}, 舒余德^{1,2}, 柴立元^{1,2}

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410017;

2. 国家重金属污染防治工程技术研究中心, 长沙 410017;

3. 长沙市审计局, 长沙 410013)

摘要: 开发三维电极法降解苯酚新工艺, 用电化学方法研究苯酚降解的机理。结果表明: 采用预处理后的活性炭作为粒子电极, 在进水 pH 值 6~7、进水流量 180 mL/min、水温 25 °C、氯化钠加入量 1 g/L、电流 100 mA 的条件下, 电解 1.5 h 后总有机碳(TOC)的去除率可以达到 95%以上。电解过程活性炭阳极生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)并吸附在活性炭上, 与吸附在活性炭上的苯酚形成微电池。通过微电池反应, 苯酚首先被降解成邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚等中间产物, 进而又被矿化为 CO_2 和 H_2O 。同时, 阳极极化曲线表明苯酚也可在阳极氧化, 但羟基自由基对苯酚的降解起主要作用。

关键词: 三维电极; 苯酚废水; 有机物降解; 羟基自由基

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

Novel technology and mechanism of electrochemical degradation of phenol in wastewater with three-dimensional electrode reactor

YANG Jie^{1,2,3}, YOU Xiang-yu^{1,2}, WANG Yun-yan^{1,2}, SHU Yu-de^{1,2}, CHAI Li-yuan^{1,2}

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410017;

2. National Engineering Research Center for Pollution Control of Heavy Metals, Changsha 410017;

3. Changsha Municipal Audit Bureau, Changsha 410013, China)

Abstract: The degradation technology of phenol in wastewater via three-dimensional electrode reactor was proposed, and then the degradation mechanism of phenol was investigated by the electrochemical methods. The results show that the removal efficiency of total organic carbon (TOC) can reach 95% under conditions of pH 6–7, influent flow rate of 180 mL/min, 25 °C, NaCl dosage of 1 g/L, electric density of 100 mA and electrolysis time for 1.5 h, and using the pretreated activated carbon as particle electrode. The hydroxyl radicals are generated and adsorbed on the surface of activated carbon electrode during the process of electrochemical degradation. Meanwhile, the micro-batteries are formed by the radicals and adsorbed phenol. In the micro-cell, firstly phenol is degraded into the intermediates, such as catechol, resorcinol and hydroquinone, and then those intermediates are mineralized into CO_2 and H_2O . Furthermore, the anodic polarization curves show that phenol can be oxidized at the anode surface. However, the hydroxyl radical is the major contributor for phenol degradation.

Key words: three-dimensional electrode; phenol-containing wastewater; organics degradation; hydroxyl radical

酚类是重要的化工原料之一。但酚类污染物难以在短时间内从环境中消除, 会对人体、水生生物及农

业产生较大的危害^[1], 因此, 必须对含酚污染物进行高效处理。目前, 含苯酚废水的常用处理方法有萃取

基金项目: 国家公益性(环保)行业科研项目(2011467062); 国家杰出青年科学基金资助项目(0925417); 湖南省科技计划资助项目(2010SK3131)

收稿日期: 2011-02-14; 修订日期: 2011-06-17

通信作者: 王云燕, 副教授, 博士, 电话: 0731-88830577; E-mail: wyy@csu.edu.cn

法^[2]、吸附法^[3]、催化氧化法^[4]、生化处理法^[5]等,但均存在着投资成本高、操作时间长、容易产生二次污染等缺点。因此,研究高效的、具有广泛应用价值的含苯酚废水处理方法是当前环保工作者的迫切任务。

三维电极法是一种新型的电化学处理技术,近年来在污水处理领域越来越受到人们的关注^[6-7]。三维电极电流效率高、处理效果好,应用三维电极法进行苯酚废水处理具有重要意义^[8-11]。目前国内外关于有机物降解机理的研究报道较少,本文作者采用电化学法研究三维电极降解有机物的机理。电化学交流阻抗技术对金属电极的研究应用较多,但对于三维电极中非金属电极的探索报道几乎没有。国内针对石墨电极产生羟基自由基的机理进行了研究,并提出了关于三维电极降解苯酚机理的新思路^[12-13]。

本研究所采用的三维电极反应器以石墨电极作为反应器的阳极和阴极,其间填充活性炭粒子电极,全面考察含酚废水处理的工艺影响因素,并结合电化学方法对·OH的产生及微电池的形成进行系统研究,论证苯酚的降解途径,为新工艺提供了理论依据。

1 实验

1.1 苯酚废水

模拟苯酚废水:称取1.35 g苯酚溶于1 000 mL水中,TOC浓度为950 mg/L,COD浓度为2 850 mg/L,pH值为6.5。

1.2 三维电极电化学反应器

三维电极电化学反应器由两个平板电极(阳极和阴极)、粒子电极和槽体组成,结构如图1所示。起催化电极作用的两个平板电极均为高纯石墨,极板面积为5 cm×10 cm;粒子电极为活性炭(粒径为840 μm),其作为工作电极被填充在阳极和阴极间形成三维电极,粒子电极有效填充体积为5 cm×5 cm×10 cm。槽体由PVC材料焊接而成,外加电源采用DF1797B-8003型程控开关电源,以直流方式供给,输出电压0~80 V,输出电流0~2.5 A。

1.3 活性炭的前处理

将活性炭清洗后在纯水中浸泡24 h,然后将浸泡后的活性炭放入110 ℃的烘箱中烘干24 h,备用。为了消除虚假的苯酚去除率,电解前需将活性炭用苯酚

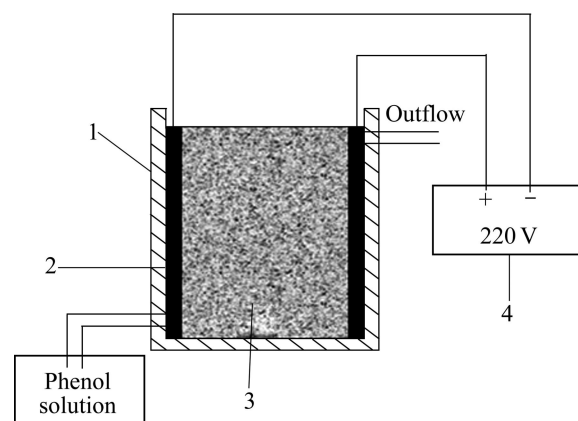


图1 三维电极电解装置

Fig. 1 Sketch of three-dimensional electrode reactor: 1—Cell; 2—Graphite electrode; 3—Activated carbon electrode; 4—Power

吸附饱和,其方法是将150 g活性炭装入如图1所示的装置内,置于阳极和阴极之间,每次加入模拟苯酚废水500 mL,吸附时间为1 h,连续吸附多次,每次取样分析溶液的TOC值,直到出水TOC基本无变化,则认为活性炭已吸附饱和。

1.4 试验过程

电解前用稀硫酸浸泡石墨电极,用去离子水反复冲洗以去除表面附着的污染物,然后置于电化学反应器中,在两极间填充150 g预先活化好的活性炭。同时量取500 mL模拟废水置于烧杯中,将烧杯放在恒温水浴锅中以控制温度的恒定,用恒流泵将废水从阳极底端泵入反应器中,从阴极上部流出,返回到烧杯中,如此循环。同时,于主电极两端接通电源施加一定的电压,调节至既定电流强度开始电解,一段时间后取槽内溶液检测总有机碳TOC含量。为调节体系的电导率,研究过程中往苯酚废水中加入了一定量的氯化钠。体系pH值的调节采用稀NaOH溶液或H₂SO₄溶液。

1.5 分析方法

1) TOC的分析方法

采用燃烧氧化-非分散红外吸收法分析TOC含量,此法能将有机物全部氧化,比BOD₅或COD更能直接表示有机物的总量。本研究以TOC的去除率表征电解效果。

2) 中间产物的分析方法

苯酚降解的中间产物用气相色谱-串联质谱联用

仪(Polaris QFC/MSn)进行检测。研究过程中电势均相对于 SCE。

2 各因素对 TOC 去除率的影响

2.1 电解时间对 TOC 去除效果的影响

电解过程中控制 pH 值为 6~7, 电流为 100 mA, 流速为 180 mL/min, 温度为 25 °C, NaCl 加入量为 1 g/L, 电解时间由 0.5 h 延长至 3 h, 得到电解时间对 TOC 去除率的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 随着电解时间的延长, 三维电极电解苯酚的 TOC 去除率随之增加, 电解 30 min 时, TOC 去除率为 91.88%; 电解 90 min 时, TOC 去除率为 97.29%; 继续增加电解时间, TOC 去除率逐渐趋于稳定。因此, 三维电极电解苯酚的最佳电解时间为 90 min。

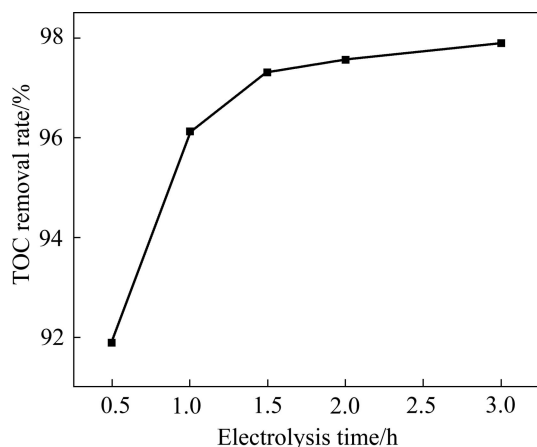


图 2 电解时间对 TOC 去除率的影响

Fig. 2 Effect of electrolysis time on TOC removal rate

2.2 电流对 TOC 去除效果的影响

电解过程中控制流速为 180 mL/min, 温度为 25 °C, NaCl 加入量为 1 g/L, pH 值为 6~7, 电解时间为 90 min, 电流由 50 mA 增至 800 mA, 得到电流对 TOC 去除率的影响如图 3 所示。由图 3 可见, 当电流小于 100 mA 时, TOC 去除率随电流的增加而逐渐上升; 电流为 100 mA 时, TOC 去除率为 97.96%; 但当电流超过 100 mA 后, TOC 去除率随电流的增加而下降。因此, 三维电极降解苯酚的最佳电流控制 100 mA。

2.3 pH 值对 TOC 去除效果的影响

电解过程中控制时间为 90 min, 电流为 100 mA, 温度为 25 °C, 流速为 180 mL/min, NaCl 加入量为

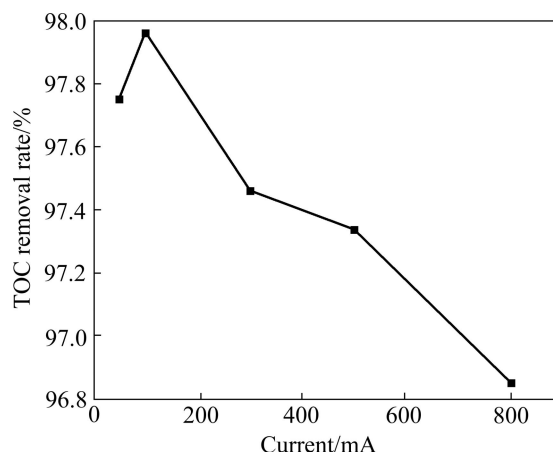


图 3 电流强度对 TOC 去除率的影响

Fig. 3 Effect of current on TOC removal rate

1 g/L, 改变不同的 pH 值, 得到 pH 值对 TOC 去除率的影响如图 4 所示。由图 4 可见, 体系的 pH 值对 TOC 去除率的影响较大, pH 值在 1~8 之间变化时, TOC 去除率稍有下降, 但均保持在 95% 以上; 当 pH 值大于 10 时, TOC 去除效果开始下降; 当 pH 值为 10 时, TOC 去除率为 84.79%; 继续升高体系 pH 值, TOC 的去除率迅速下降, 当 pH 值为 12 时, 苯酚的去除率只有 40%。因此, 三维电极电解苯酚的最佳 pH 值为 2~7。

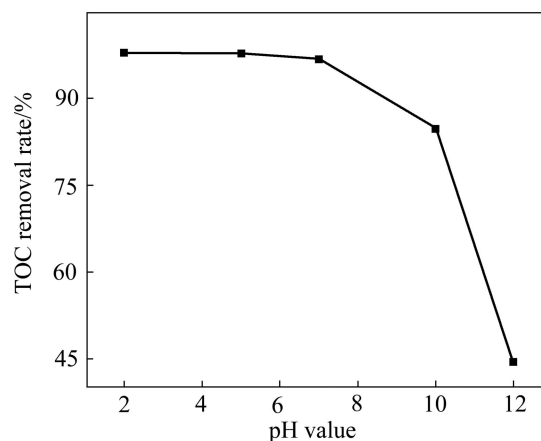


图 4 pH 值对 TOC 去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH value on TOC removal rate

2.4 进水温度对 TOC 去除效果的影响

电解过程控制 pH 值为 6~7, 时间为 90 min, 流速为 180 mL/min, 电流为 100 mA, NaCl 加入量为 1 g/L, 改变不同的进水温度, 得到进水温度对 TOC 去除率的影响如图 5 所示。由图 5 可见, TOC 去除率首先随电解温度的增加而增加, 当温度为 25 °C 时 TOC 去除率最佳, 达 98.49%; 继续升高温度, TOC 去除

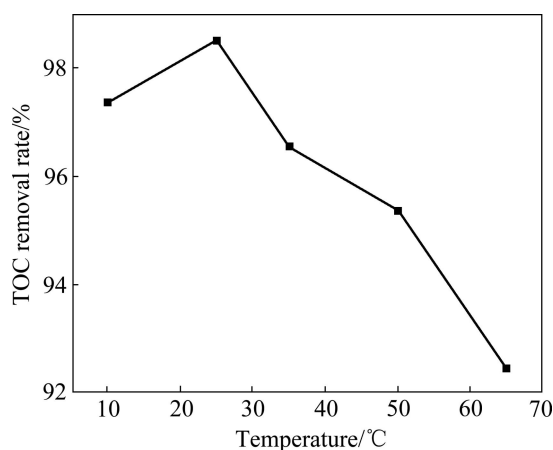


图5 进水温度对 TOC 去除率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on TOC removal rate

率随着温度增加反而下降。因此,三维电极电解苯酚的最佳电解温度为 25 °C。

2.5 NaCl 加入量对 TOC 去除效果的影响

电解过程中控制 pH 值为 6~7, 时间为 90 min, 流速为 180 mL/min, 电流为 100 mA, 温度为 25 °C, 改变不同的 NaCl 加入量, 得到 NaCl 加入量对电解过程的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 在苯酚废水中添加 NaCl 对 TOC 的去除无明显影响。虽然 NaCl 在电解过程中会产生 NaClO, 但其氧化还原电势只有 1.63 V, 远小于羟基自由基的氧化还原电势 2.8 V。因此, NaCl 加入量对 TOC 的去除效果影响不大。

2.6 进水速度对 TOC 去除效果的影响

电解过程控制 pH 值为 6~7, 电解时间为 90 min, 电流为 100 mA, 温度为 25 °C, NaCl 加入量为 1 g/L,

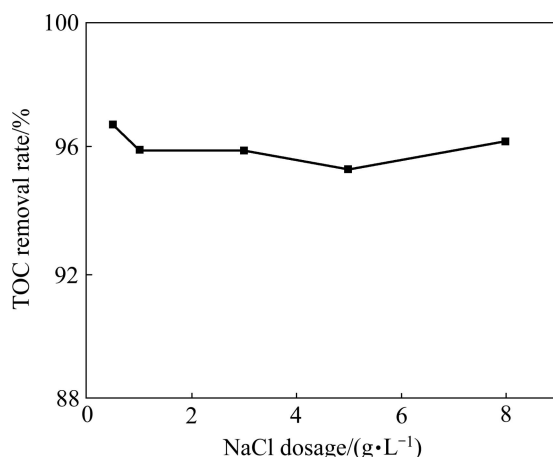


图6 NaCl 加入量对 TOC 去除率的影响

Fig. 6 Effect of NaCl dosage on TOC removal rate

改变不同的进水速度, 得到进水速度对 TOC 去除率的影响如图 7 所示。由图 7 可见, 进水速度为 180 mL/min 时, 在研究范围内, 三维电极电解苯酚有最好的降解效果。进水速度小于 180 mL/min 或大于 180 mL/min 时, TOC 的去除率均会降低。因此, 三维电极电解苯酚的最佳进水速度为 180 mL/min。

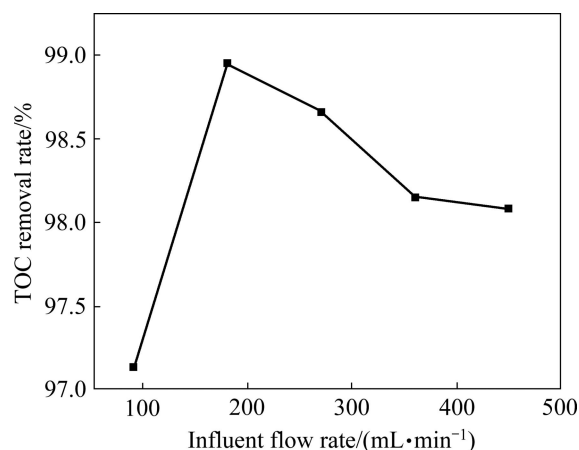


图7 进水速度对 TOC 去除率的影响

Fig. 7 Effect of influent flow rate on TOC removal rate

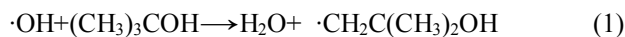
3 三维电极降解苯酚的机理

3.1 羟基自由基氧化分解苯酚

三维电极电解苯酚废水过程中三维电极上会产生羟基自由基, 为判断苯酚的降解是否是羟基自由基起作用, 加入一定量的叔丁醇(TBA)。电解过程中控制 pH 值为 6~7, 电解时间为 90 min, 进水速度为 180 mL/min, 电流为 100 mA, 温度为 25 °C, NaCl 加入量为 1 g/L, 叔丁醇加入量由 0 增至 1.5 mL/L, 得到其对 TOC 去除率的影响如图 8 所示。由图 8 可见, TOC 去除效果随着叔丁醇加入量的增加而出现明显的下降。当叔丁醇的加入量为 1.5 mL/L 时, TOC 的去除率下降到 20% 以下。

当体系中有叔丁醇存在时, 羟基自由基可与叔丁醇以下列途径发生脱氢反应^[14-15]:

1) 羟基自由基脱去叔丁醇—CH₃ 基上的一个氢原子生成 H₂O, 此途径占绝对主导地位, 约占 95%:



2) 羟基自由基脱去叔丁醇—OH 基上的氢原子生成 H₂O 和叔丁醇基, 此后叔丁醇基又迅速经 β 位裂变分解为丙酮和甲基, 此反应只占整个反应的极少量:

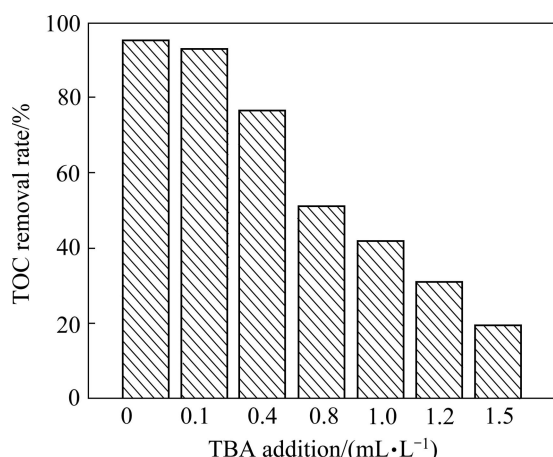
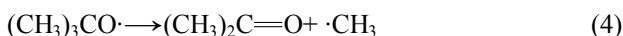
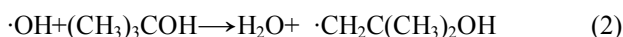


图8 叔丁醇对苯酚去除率的影响

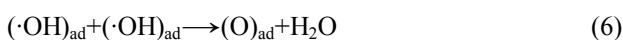
Fig. 8 Effect of TBA on removal rate



由于叔丁醇在电解过程中消耗了羟基自由基,因此在叔丁醇的存在下,TOC去除率明显下降,说明了苯酚的降解主要是依靠羟基自由基的氧化分解。

3.2 羟基自由基生成及微电池的形成

在酸性溶液中阳极氧析出反应机理如下^[16]:



由此可见,在阳极析氧过程中生成了吸附态的中间产物羟基自由基。利用电化学工作站,在pH值为5.8的硫酸钠溶液中,以活性炭为阳极,控制扫描速度为10 mV/s,Na₂SO₄浓度为2 mol/L,温度为40℃,测得阳极极化曲线如图9所示。

阳极极化曲线上出现两个波,第一个波在0.7 V,对应反应式(5)羟基自由基·OH生成,遵守Tafel方程式^[17]:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{0.275F} \ln j^0 + \frac{RT}{0.275F} \ln j \quad (10)$$

式中: j^0 为交换电流密度; j 为电流密度; φ^0 为平衡电势; φ 为电极电势; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度; F 为法拉第常数。

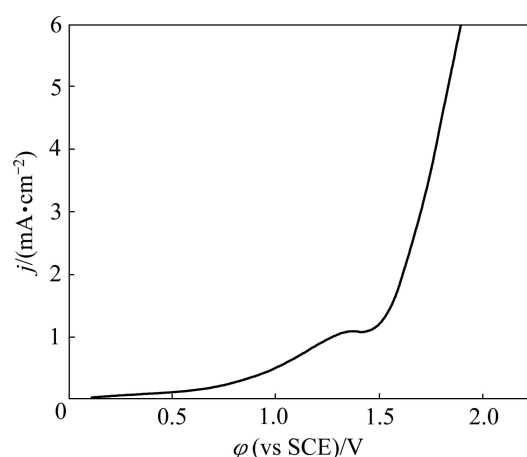


图9 活性炭电极-硫酸钠溶液阳极极化曲线

Fig. 9 Anode polarization curve of sodium sulfate solution at anode of activity carbon

第二个波是氧的析出波,在1.5 V出现,对应于反应式(7)的反应,遵守的Tafel方程式:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{0.113F} \ln j^0 + \frac{RT}{0.113F} \ln j \quad (11)$$

阳极析氧过程在0.7 V处生成了羟基自由基·OH。为了确定·OH状态,本研究控制起始电势为0.7 V,开路电势为0.2 V,pH值为5.8,温度为20℃,在0.7 V测得体系的交流阻抗波特图谱如图10所示。由图10可见,在波特图上存在一个峰与一个谷,在频率10⁻¹ Hz处出现的容抗响应是式(5)反应引起的;在频率10⁵ Hz处出现的感抗响应是生成的中间产物·OH吸附在活性炭电极上^[18]引起的。这些结果表明阳极氧化生成的·OH吸附在电极表面,与吸附在活性炭上的苯酚组成了微电池。由于·OH的标准电极电势为2.8 V,具

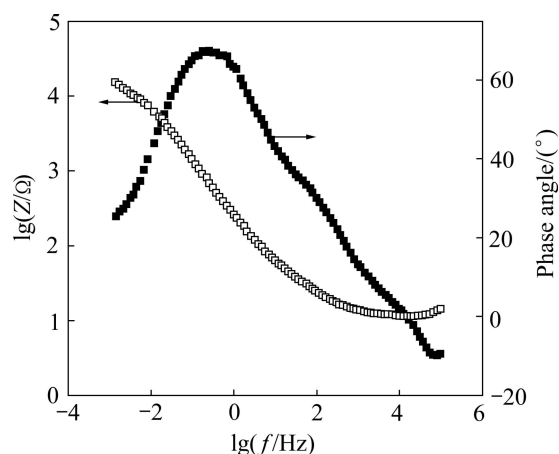


图10 活性炭电极-硫酸钠溶液交流阻抗波特图

Fig. 10 Impedance Bode plots of sodium sulfate solution at carbon anode

有很强的电子亲和力,因此,通过微电池反应, $\cdot\text{OH}$ 进攻高电子云密度点,使苯酚发生降解。

3.3 苯酚在阳极直接氧化

在苯酚浓度为 0.0149 mol/L 的溶液中,控制 pH 值为 5.8,扫描速度为 10 mV/s , Na_2SO_4 浓度为 2 mol/L ,温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$,得到阳极极化曲线如图 11 所示。图 9 已指出电极电势 0.7 V 处为羟基自由基生成的波。故在 0.4 V 处所出现的波是苯酚氧化所产生的(见图 11),可见苯酚在阳极能被直接氧化。

电化学阻抗图谱(见图 10)及阳极极化曲线(见图 11)表明,阳极电流通过电极时,在活性炭电极上生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 并吸附在电极界面上,与吸附在活性

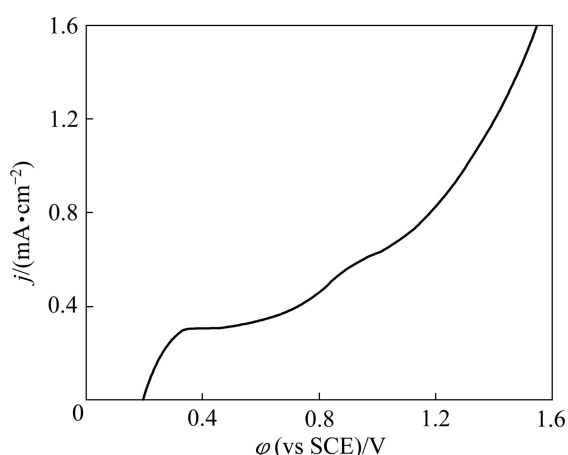


图 11 活性炭电极-硫酸钠苯酚溶液阳极极化曲线

Fig. 11 Anode polarization curve of phenol at carbon electrode

炭上的苯酚形成微电池使苯酚降解;苯酚在阳极上也能直接氧化降解。三维电极电解过程中,羟基自由基的吸附状态、苯酚在电极表面的吸附、微电池的降解作用、苯酚的直接阳极氧化等可圆满解释电流强度、温度、体系 pH 值、电解进水速度等对降解过程中 TOC 变化的影响。

3.4 苯酚的降解途径

将苯酚浓度为 1.35 g/L 的模拟废水在图 1 所示装置中降解,控制电流为 100 mA ,氯化钠投加量为 1 g/L ,pH 值为 6~7,进水温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,进水速度为 180 mL/min ,降解 30 min 后取样,经萃取浓缩后,采用气质联用仪进行分析测试,得到了全扫描谱图(见图 12)及选择离子谱图,与相应物质的标准谱图比对,得知在降解过程中,除了未降解的苯酚,还存在以下中间产物:异丁酸、丙二酸、对苯醌、丁烯酸、乙二酸、丁二酸、邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚等物质。

邻苯二酚、对苯二酚及间苯二酚等物质的生成说明本体系中苯酚降解是从羟基自由基进攻苯环结构开始,且由 3 种二元酚的峰面积可知,羟基自由基进攻苯环进行亲电加成的“位置属性”由大到小依次为:对位>邻位>间位,与文献[19]报道一致。本研究中检测到了极少量的丁二酸,这可能是所生成的中间产物顺丁烯二酸在阴极又进一步发生还原反应所产生。而顺丁烯二酸的生成是苯环结构被破坏,苯环的共轭体系断键开环的标志。

据实验结果并结合文献[20],本研究提出如图 13 所示的苯酚电催化氧化降解的路径。

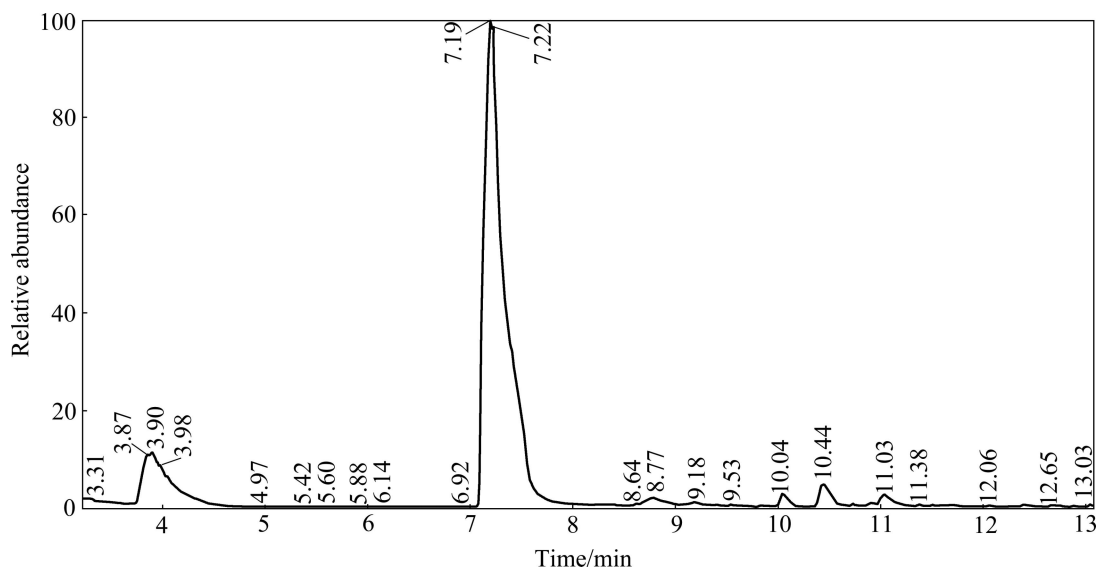


图 12 处理后样品全扫描图谱

Fig. 12 Full-scan pattern of treated samples

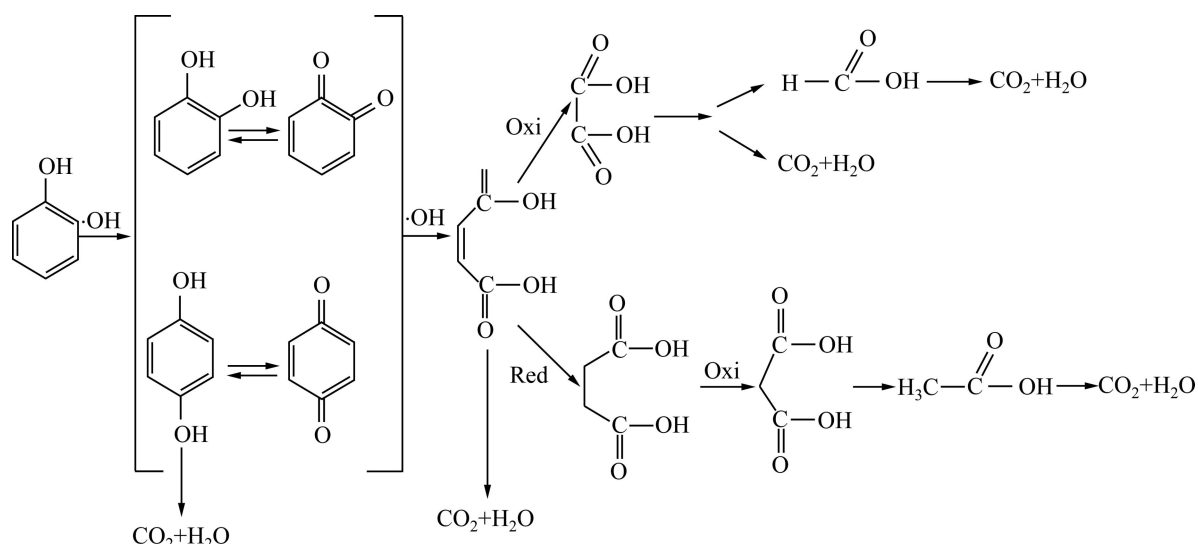


图 13 本研究提出的苯酚降解途径

Fig. 13 Phenol degradation pathway proposed in this study

4 结论

1) 三维电极电解苯酚新工艺切实可行。电解最佳工艺参数如下: pH 值为 6.0~7.0, 进水流量为 180 mL/min, 水温为 25 °C, 氯化钠投加量为 1 g/L, 电流为 100 mA, 循环电解时间为 1.5 h。在最佳工艺条件下, 苯酚去除率可达 98%。

2) 电解过程中生成的吸附态羟基自由基及吸附在活性炭表面上的苯酚形成微电池, 通过微电池反应使苯酚降解。三维电极电解时, 苯酚即被羟基自由基降解, 又可被直接氧化, 起主要作用的为羟基自由基降解作用。

3) 根据中间产物的存在形态提出了苯酚降解的可能途径, 即微电池首先将苯酚降解为对二苯酚、邻二苯酚, 之后逐步降解为 CO₂ 和 H₂O。

REFERENCES

- [1] KORBAHTI B K, TANYOLAC A. Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1505-1510.
- [2] MACGLASHAN J D, BIXBY J L, KING C J. Separation of phenols from dilute aqueous solution by use of tri-o-octyl phosphine oxide as extractant[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1985, 3(1): 1-2.
- [3] DAMJANOVIC L, RAKIC V, RAC V, STOSIC D, AUROUX A. The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1/3): 477-484.
- [4] 唐建军, 袁辉洲, 邓爱华, 李荣先. Fe(III)改性膨润土光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1723-1727.
- [5] 唐建军, 袁辉洲, 邓爱华, 李荣先. Fe(III)改性膨润土光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1723-1727.
- [6] 唐建军, 袁辉洲, 邓爱华, 李荣先. Fe(III)改性膨润土光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1723-1727.
- [7] 唐建军, 袁辉洲, 邓爱华, 李荣先. Fe(III)改性膨润土光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1723-1727.
- [8] 唐建军, 袁辉洲, 邓爱华, 李荣先. Fe(III)改性膨润土光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1723-1727.

- CHEN Wu. The study in treatment of several simulated organic wastewater[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007: 1-2.
- [9] SZANTO D, TRINIDAD P, WALSH F. Evaluation of carbon electrodes and electrosynthesis of coumestan and catecholamine derivatives in the FM01-LC electrolyser[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28(3): 251-258.
- [10] 夏怡, 李亚峰, 程琳. 三维电极氧化降解苯酚废水的试验研究[J]. *工业水处理*, 2010, 30(5): 27-29.
- XIA Yi, LI Ya-feng, CHENG Lin. Experimental study on the oxidation degradation of phenol wastewater by three-dimensional electrode[J]. *Industrial Water Treatment*, 2010, 30(5): 27-29.
- [11] 柴立元, 尤翔宇, 舒余德, 杨杰, 王云燕, 赵娜. 三维电极电化学反应器降解有机废水中的EDTA[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2010, 41(4): 1240-1245.
- CHAI Li-yuan, YOU Xiang-yu, SHU Yu-de, YANG Jie, WANG Yun-yan, ZHAO Na. Electrochemical degradation of organic wastewater containing EDTA with three-dimensional electrode reactor[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2010, 41(4): 1240-1245.
- [12] 祝贞凤. 电化学方法处理高浓度有机废水设备的研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2009: 21-26.
- ZHU Zhen-feng. Research on device for disposing concentrated organic wastewater through electrochemical method[D]. Qingdao: Qingdao University, 2009: 21-26.
- [13] 吴继勋, 汪顺新, 彭建明. 基于交流阻抗和数值积分方法测定腐蚀反应电阻[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1992, 12(3): 247-251.
- WU Ji-xun, WANG Shun-xin, PENG Jian-ming. Based on alternating-current impedance and numerical integration method determination corrosion response resistance[J]. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, 1992, 12(3): 247-251.
- [14] FLYUNT R, LEITZKE A, MARK G. Determination of $\cdot\text{OH}$, O_2^- and hydroperoxide yields in ozone reactions in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(30): 7242-7253.
- [15] PELLER J, WIEST O, KAMAT P V. Sonolysis of 2-Dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions: Evidence for $\cdot\text{OH}$ -radical-mediated degradation[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(13): 3176-3181.
- [16] 吴辉煌. 电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 62-68.
- WU Hui-huang. *Electrochemical*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 62-68.
- [17] 李荻. 电化学原理[M]. 3版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008: 76-84.
- LI Di. *Electrochemistry principle*[M]. 3rd ed. Beijing: Beihang University Press, 2008: 76-84.
- [18] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 78-83.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. *Introduction to EIS*[M]. Beijing: Science Press, 2002: 78-83.
- [19] JOHNSON S K, HOUK L L, FENG J, HOUK R S, JOHNSON D C. Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(15): 2638-2644.
- [20] 盛怡. 极性负载型三维粒子电极降解苯酚废水的研究[D]. 上海: 同济大学, 2006: 57-59.
- SHENG Yi. The study in treatment of phenolic wastewater with three-dimensional particle electrode polarity[D]. Shanghai: Tongji University, 2006: 57-59.

(编辑 何学锋)