

华欣远, 袁维波, 许静, 等. 稻壳基铁氮共掺杂生物炭强化三维电芬顿降解石化废水工艺的参数优化与机制[J]. 净水技术, 2026, 45(8): 104-118.

Hua X Y, Yuan W B, Xu J, et al. Optimization of parameters and mechanism of rice husk-derived iron-nitrogen co-doped biochar enhanced 3D electro-Fenton process for petrochemical wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(8): 104-118.

稻壳基铁氮共掺杂生物炭强化三维电芬顿降解石化废水工艺的参数优化与机制

华欣远¹, 袁维波¹, 许静², 邓志伟¹, 梁曼丽¹, 冯立魁³, 魏亮亮^{3,*}

(1. 同方水务集团有限公司, 江苏南京 210098; 2. 南京同方水务有限公司苏北分公司, 江苏淮安 223022; 3. 哈尔滨工业大学环境学院, 黑龙江哈尔滨 150090)

摘要 【目的】针对石化废水难降解有机物处理难题, 以稻壳为碳源制备铁氮共掺杂生物炭(NMBC)粒子电极, 用于探究其在电化学系统对实际石化废水的去污效能及相关机制。【方法】采用一步共热解法制备 NMBC, 构建三维电芬顿(3D-EF)体系处理实际石化废水, 通过材料表征和单因素试验优化反应条件, 评估 3D-EF 体系的处理效果。【结果】NMBC 具备高比表面积(362.19 m²/g)和丰富微孔结构, 形成 Fe⁰、Fe₃C 活性位点及含氮官能团, 显著增强电子转移能力。在电流密度为 30 mA/cm、pH 值为 3、NMBC 投加量为 3 g/L、H₂O₂ 浓度为 20 mmol/L 条件下, 120 min 内对氨氮和化学需氧量(COD)去除率分别达 96.2% 和 83.6%, 较未掺杂体系提升 40% 以上。【结论】基于 NMBC 粒子电极的 3D-EF 体系强化了 H₂O₂ 原位生成与 Fe²⁺/Fe³⁺ 循环, 协同微电解与电催化作用提升·OH 产率; 响应面模型验证各参数交互影响, 确定粒子电极投加量为 COD 去除主导因素, H₂O₂ 浓度对氨氮去除影响显著, 为工程应用提供理论支撑。

关键词 三维电芬顿; 石化废水; 改性生物炭; 电化学氧化; 污染物去除

中图分类号: TU992 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)08-0104-15

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.08.011

Optimization of Parameters and Mechanism of Rice Husk-Derived Iron-Nitrogen Co-Doped Biochar Enhanced 3D Electro-Fenton Process for Petrochemical Wastewater Treatment

Hua Xinyuan¹, Yuan WeiBo¹, Xu Jing², Deng Zhiwei¹, Liang Manli¹, Feng Likui³, Wei Liangliang^{3,*}

(1. Tongfang Water Resources Group Co., Ltd., Nanjing 210098, China;

2. Nanjing Tongfang Waterworks Co., Ltd. Northern Jiangsu Branch, Huai'an 223022, China;

3. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract [Objective] This paper addresses the challenge of treating refractory organic compounds in petrochemical wastewater by synthesizing Fe/N co-doped biochar (NMBC) particle electrodes using rice husk as a carbon source. The NMBC electrodes are employed to investigate their pollutant removal efficiency and related mechanisms in treating actual petrochemical wastewater within an electrochemical system. [Methods] The NMBC was prepared via one-step co-pyrolysis method to construct a 3D electro-Fenton (3D-EF) system for treating actual petrochemical wastewater. The treatment performance of the 3D-EF system was evaluated through material characterization and single-factor experiments to optimize reaction conditions. [Results] The NMBC had a high specific surface area (362.19 m²/g) and abundant microporous structure, forming active sites (Fe⁰, Fe₃C) and nitrogen-containing functional groups that significantly enhanced electron transfer capacity. Under the conditions of 30 mA/cm current density, pH value of 3, NMBC dosage of 3 g/L, and H₂O₂ concentration of 20 mmol/L, the removal rates of ammonia nitrogen and chemical oxygen demand (COD)

[收稿日期] 2025-09-22

[基金项目] 同方水务企业合作项目(MH20221191)

[作者简介] 华欣远(1968—), 男, 高级工程师, 主要从事市政污水及工业废水处理等工作, E-mail: huaxinyuan@foxmail.com。

[通信作者] 魏亮亮(1985—), 男, 教授, 研究方向为生活污水/工业废水的深度处理以及有机固废资源化, E-mail: weil333@163.com。

reached 96.2% and 83.6% within 120 minutes, respectively, which was more than 40% higher than that of the non-doped system. [Conclusion] The 3D-EF system based on NMBC particle electrodes enhance the *in-situ* generation of H_2O_2 and the Fe^{2+}/Fe^{3+} cycle, and synergistically improve the micro-electrolysis and electro-catalysis effects to increase the $\cdot OH$ yield. The response surface model verifies the interaction effects of various parameters and determined that the particle electrode dosage is the dominant factor for COD removal. The concentration of H_2O_2 has a significant impact on the removal of ammonia nitrogen, providing theoretical support for engineering applications.

Keywords 3D electro-Fenton (3D-EF); petrochemical wastewater; modified biochar; electrochemical oxidation; pollutant removal

我国经济与人口规模的双重增长持续提升石化产品需求,驱动行业进入全国性扩张阶段^[1]。《2024 年中国统计年鉴》^[2]显示,当前石化行业规模以上企业数量已占全国工业企业的 11.8%。石化废水作为伴生产物,具有成分复杂、毒性高、难降解等特点,对生态环境构成严重威胁^[3-5]。传统处理工艺(如物理法、生物法、高级氧化法等)存在效率低、成本高、抗冲击能力弱等问题,亟须开发高效、经济、稳定的新型处理技术^[6]。

近些年来,三维电芬顿(3D-EF)通过向传统电芬顿体系引入导电粒子电极构建三维复极性反应系统,进而强化对化工废水的处理效能而受到诸多关注^[7]。一方面,3D-EF 粒子电极能够极大增加比表面积和活性位点密度,强化阴极原位 H_2O_2 高效生成与 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电化学循环再生,显著提升羟基自由基($\cdot OH$)产率及污染物降解效能^[8-9];另一方面,三维结构优化传质过程并增强溶解氧扩散,还能解决均相催化剂回收难题,对难降解有机物(氮杂环化合物、酚类等)展现优异的广适性,电流效率显著强于传统体系^[10]。然而,传统粒子电极材料在废水处理中存在法拉第效率低、稳定性差及成本高等缺陷,严重制约其工业化应用;此外,关于污染物降解的微观机制研究仍不充分,需深入探究反应路径以指导高性能电极设计^[11]。

因此,本试验以稻壳为碳源、双氰胺为氮源、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为铁源,采用一步共热解法合成铁氮(Fe/N)共掺杂生物炭(NMBC)粒子电极。通过将 NMBC 引入传统电芬顿体系,构建 3D-EF 催化体系,并探究该体系对石化废水的处理性能及其作用机制,为 NMBC 基 3D-EF 技术的工程应用提供理论与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 粒子电极的制备

稻壳使用前,用超纯水多次洗涤以去除杂质,并

于 80 ℃ 下真空干燥 12 h。随后,将洁净稻壳粉碎,过 80~100 目筛备用。本文采用一步共热解法制备粒子电极。首先,将 1.68 g 双氰胺(氮源)、2.71 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 2.00 g 预处理稻壳(碳源)加入 50 mL 超纯水中,75 ℃ 磁力搅拌至干燥。将干燥混合物球磨均化 0.5 h。随后,将混合物转移至坩埚,置于管式炉中,在 N_2 氛围下以 5 ℃/min 的升温速率加热至 900 ℃ 并煅烧 2 h。最终,将所得样品洗涤、真空干燥,标记为 NMBC。同法处理仅含稻壳或稻壳与 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 的混合物,经煅烧、洗涤、真空干燥后,分别标记为 BC 和 MBC。

1.2 试验用水

试验所用废水取自哈尔滨某化工企业的石油化工废水,呈淡黄色,具体水质参数:氨氮为 25~30 mg/L、总有机碳(TOC)为 510~560 mg/L、化学需氧量(COD)为 1 200~1 500 mg/L、五日生化需氧量(BOD_5)为 320~380 mg/L、总氮(TN)为 55~70 mg/L。

1.3 试验装备及设计

如图 1 所示,试验采用 150 mL 无隔板电解反应器(直径 50 mm×高 80 mm)进行电催化氧化研究。以预处理 NMBC 粒子电极为工作电极, Ti/RuO_2-IrO_2 为阳极(20 mm×20 mm×0.5 mm),石墨为阴极,电极间距固定为 2.0 cm。反应体系包含 100 mL 石化废水,基础条件设置为: Na_2SO_4 浓度为 0.05 mol/L、初始 pH 值=3、NMBC 投加量为 3 g/L、 H_2O_2 浓度为 20 mmol/L。采用单因素试验方法,分别考察电流密度(10、20、30、40 mA/cm)、初始 pH 值(1、3、5、7)、粒子投加量(2、3、4、5 g/L)和 H_2O_2 浓度(10、15、20、25 mmol/L)对氨氮和 COD 去除效果的影响,每次试验仅改变一个参数,其余条件保持不变。

1.4 样品分析

1.4.1 材料表征

采用在场发射环境扫描电镜(SEM, ZEISS

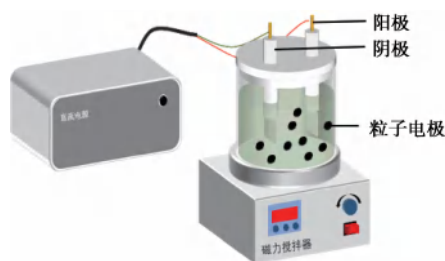


图1 试验装置

Fig. 1 Experimental Device

SIGMA 500, 日本) 观察粒子电极表面微观形貌。通过全自动快速比表面与孔隙度分析仪 (Micromeritics ASAP 2460, 美国) 分析电极孔径分布和比表面积。通过 X-射线衍射仪 (XRD, Bruker, 德国) 进行物相鉴定, 分析各结晶相的比例, 确定电极材料结晶程度, 以获得材料主要组成成分及其内部原子或分子的结构形态。通过傅里叶变换显微红外光谱仪 (FTIR, Thermo Fisher Scientific Nicolet iN10, 美国) 识别样品中存在的功能基团或化学键, 确认粒子电极的化学成分和结构。通过 X-射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 分析获得电极表面元素组成及其化学价态等信息。

1.4.2 水质测定

将处理过的水样通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 按照要求进行稀释。水样中 TOC 采用总有机碳分析仪 (Multi N/C 3100) 测定, 采用 COD 测定仪 (Hach, 美国) 测试水样的 COD; 采用纳氏试剂分光光度法 (HJ 535—2009) 测定水样中的氨氮。

2 结果和讨论

2.1 材料表征

为探究 Fe、N 掺杂对粒子电极形貌与结构的影响, 对原始生物炭 (BC)、Fe 掺杂后生物炭 (MBC) 和 NMBC 进行了系统表征。SEM 分析表明 [图 2(a) ~ 2(c)], BC 保持稻壳致密结构, MBC 形成多孔中空形貌, 而 NMBC 则呈现扭曲多孔碳网络, 显著增加活性位点暴露。XRD 分析 [图 2(d)] 证实 Fe 掺杂诱导了 Fe_3C 的生成, 其位于 23.9° 、 27.4° 、 39.1° 、 44.7° 、 49.1° 、 74.4° 的特征峰分别归属于 Fe_3C 的 (011) (020) (002) (220) (221) (213) 晶面, 同时检测到 Fe^0 的特征峰, 分别位于 44.6° (011)、 64.9° (020) 和 82.2° (121), 揭示了 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}^0$ 的逐步还原路径^[12]; N 掺杂进一步促

进 Fe^0 结晶度提升, 归因于双氰胺热解产生的 NH_3 强化还原环境^[13]。FTIR 谱图 [图 2(e)] 显示, NMBC 新增 $\text{C}=\text{C}$ ($2\ 361$ 、 $2\ 169\ \text{cm}^{-1}$)、含氮基团 ($1\ 581\ \text{cm}^{-1}$) 和 $\text{Fe}-\text{O}$ ($700\ \text{cm}^{-1}$) 特征峰, 该结果进一步表明 N 掺杂引入了含氮基团, 与 Fe 协同增强了材料的污染物吸附与电子转移能力^[14]。 N_2 吸脱附测试 [图 2(f)] 表明 Fe 掺杂使比表面积从 $71.63\ \text{m}^2/\text{g}$ (BC) 提升至 $258.60\ \text{m}^2/\text{g}$, 孔体积也增加 9.5 倍; Fe/N 共掺杂后进一步优化至 $362.19\ \text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.294\ \text{cm}^3/\text{g}$, 这源于双氰胺与 FeCl_3 的协同刻蚀效应^[15]; Fe 催化含氮化合物分解产生挥发性产物, 同时氧化还原作用刻蚀碳骨架, 构建分级多孔结构促进传质与活性位点暴露^[16]。

为了探究 NMBC 粒子电极中 Fe、N 掺杂对材料表面化学组成和键合特性的影响而进行了 XPS 分析。高分辨率 Fe 2p 谱 [图 2(g)] 显示拟合后得到的结合能在 $720.1\ \text{eV}$ 的峰对应 Fe^0 的 $2\text{p}_{1/2}$ 轨道, 表明材料中存在零价铁, 这与 XRD 分析的结果一致, 这源自双氰胺热解过程中创造的还原性制备条件。位于 724.9 、 713.8 、 $727.3\ \text{eV}$ 的峰分别代表 Fe (II) 的 $2\text{p}_{1/2}$ 轨道, Fe (III) 的 $2\text{p}_{1/2}$ 轨道和 $2\text{p}_{3/2}$ 轨道。而结合能在 $707.9\ \text{eV}$ 处的峰与 Fe_3C 有关。 Fe_3C 的形成能够增强催化材料的导电性和稳定性, 进一步提升催化性能。

图 2(h) 显示 NMBC 的 N 1s 谱, 可以分为吡啶-N ($\sim 398.1\ \text{eV}$)、吡咯-N ($\sim 399.2\ \text{eV}$)、Fe- N_x ($\sim 400.2\ \text{eV}$)、石墨-N ($\sim 401.4\ \text{eV}$) 和氧化-N ($405.6\ \text{eV}$) 五种组分。吡啶-N、石墨-N 和氧化-N 是 NMBC 中主要的氮形态, 其余形态所占比例相对较小。吡啶-N 可提供一对孤对电子, 促进 O_2 吸附和活化, 增强碳材料的电子传导性。 sp^2 杂化形成的石墨-N 具有高密度电子云, 能够贡献额外的电子, 促进 NMBC 表面 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 $^1\text{O}_2$ 的产生。此外 Fe 与 N 形成的 Fe- N_x 配位结构 (如 Fe- N_4), 能改变碳骨架的电子分布, 调控电子结构, 从而为粒子电极提供了更多的催化活性位点, 增强催化活性。Fe-N 键锚定铁原子, 减少 Fe 纳米颗粒团聚或浸出, 延长材料寿命。这些发现强调了 NMBC 中 N 的多种形式及其对碳催化反应的意义。

2.2 3D-EF 体系构建与优化

为筛选最优粒子电极, 构建不同种类粒子电极

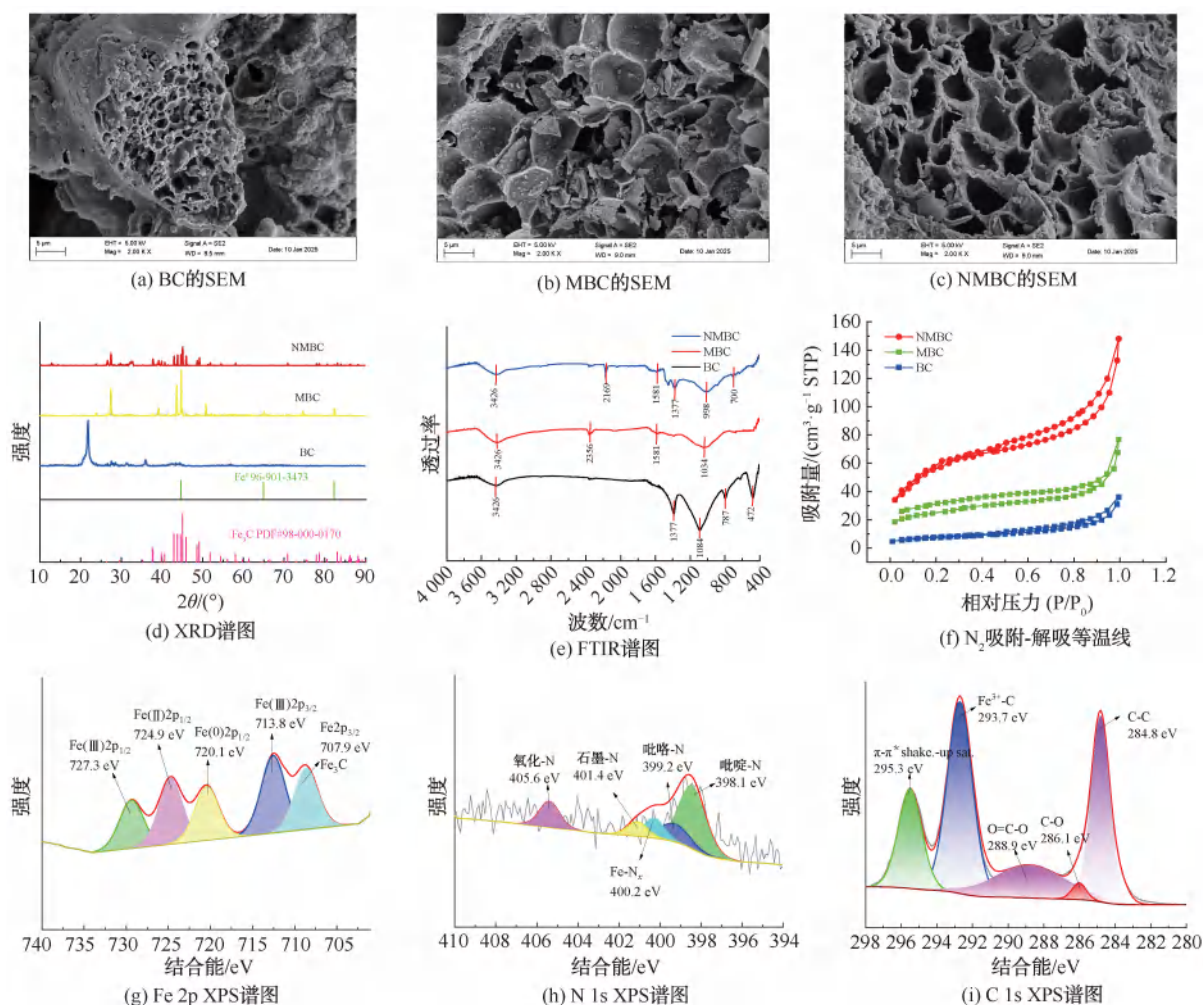


图2 粒子电极的表征

Fig. 2 Characterization of Particle Electrodes

(BC/MBC/NMBC) 的 3D-EF 体系降解石化废水。试验严格保持以下参数一致:废水体积为 100 mL、电流密度为 30 mA/cm²、极板间距为 2.0 cm、初始 pH 值=3、粒子电极投加量为 3 g/L、H₂O₂ 浓度为 20 mmol/L,仅改变粒子电极种类。反应时长统一设定为 120 min,降解效率对比结果如图 3 所示。

为评估不同粒子电极的催化性能,本文系统比较了 BC、MBC 和 NMBC 构建的 3D-EF 体系对石化废水的处理效果。在相同反应条件下,NMBC 体系表现出显著优势:120 min 内氨氮、COD 和 TOC 去除率分别达到 96.2%、83.6%和 75.3%,较 BC 和 MBC 体系提升 1~2 倍[图 3(a)]。一级动力学分析[图 3(b)]进一步证实 NMBC 的反应速率常数(*k*)最高,表明其催化活性最优。这种性能提升主要归因于:1)Fe 物种(Fe⁰/Fe₃C)作为高效活性中心促进

·OH 生成;2)N 掺杂(特别是吡啶-N 和石墨-N)通过调控碳基质电子结构,显著增强电子转移效率^[17]。基于其优异的催化性能,NMBC 被选为最优粒子电极用于后续研究。

2.3 不同运行条件对 3D-EF 体系效能的影响

2.3.1 电流密度的影响

如图 4(a)、图 4(c)所示,电流密度对 3D-EF 体系的降解效率具有显著影响,当电流密度从 10 mA/cm² 增至 30 mA/cm² 时,氨氮和 COD 去除率持续上升。30 mA/cm² 下反应 120 min 时,去除率分别达 94.7%和 61.7%。这归因于电流密度增加强化了电极极化,提高了微电解体系效率并加速 Fe³⁺ 向 Fe²⁺ 转化,维持了芬顿链式反应;增大的电极/溶液电势差增强了体系的直接氧化能力;此外,电子迁移速率加快大幅提高了 DSA 阳极表面·OH 的生成,共同

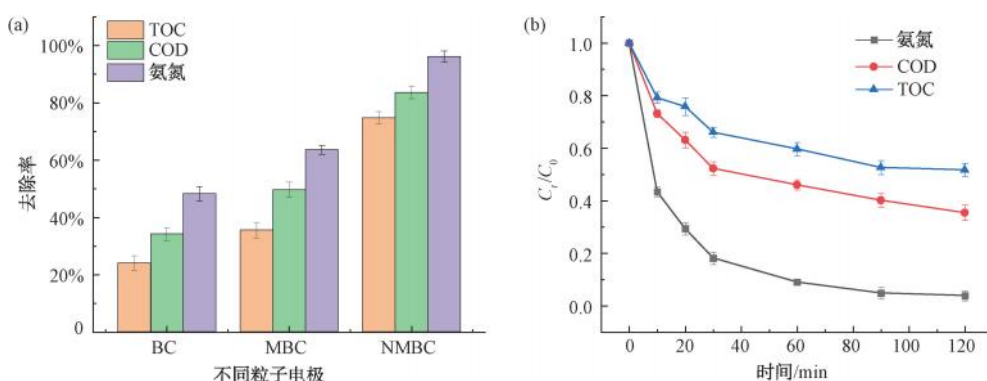


图3 (a)BC、MBC、NMBC 粒子电极 3D-EF 体系降解试验去除效果;(b)NMBC 粒子电极 3D-EF 体系降解试验的一级动力学

Fig. 3 (a) Removal Effect of Degradation Experiment Using BC, MBC, and NMBC Particle Electrodes in 3D-EF System;
(b) First-Order Kinetics of Degradation Experiment Using NMBC Particle Electrode in 3D-EF System

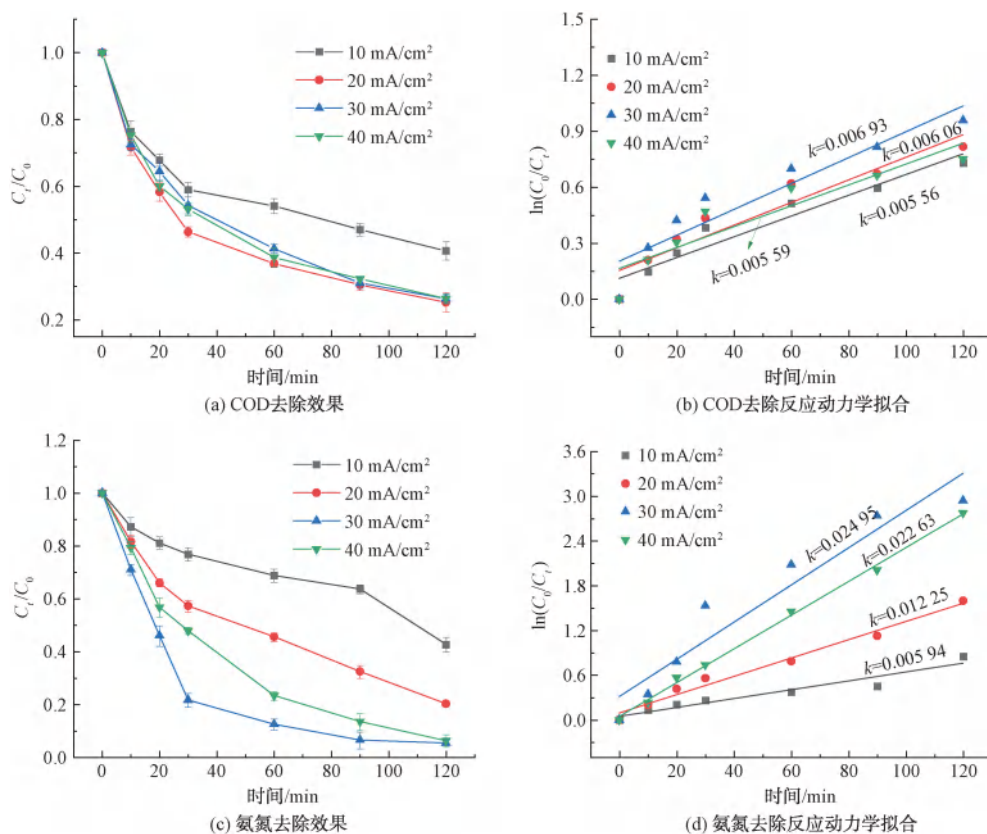


图4 电流强度对 COD 和氨氮的去除效果

Fig. 4 Effect of Current Intensity on COD and Ammonia Nitrogen Removal

促进了污染物的降解^[18]。然而,当电流密度增至 40 mA/cm² 时,去除率反而下降至 93.7% 和 52.9%,主要是剧烈的析氧副反应($4OH^- \rightarrow O_2 \uparrow + 2H_2O + 4e^-$)消耗了吸附态 $\cdot OH$ 并降低了电流效率^[19]。此外,过高电流密度可能导致阴极 O_2 耗尽、 H_2O_2 产率下降,或引发 Fe^{2+} 积累并与 $\cdot OH$ 发生无效

反应。同时,体系温度显著升高,不仅增加能耗,还可能加速钛基涂层腐蚀^[12]。

COD 去除率随反应时间延长而升高,初期较快,后期趋缓。30 min 后,体系活性氧物种含量下降,污染物降解机制逐渐转为以阳极直接氧化和粒子电极表面催化为主。动力学分析[图 4(b)、图 4

(d)]显示,COD和氨氮的降解过程均符合一级动力学模型。值得注意的是,反应初期(0~30 min)污染物快速降解,随后转为以直接氧化为主的缓慢阶段。在30 mA/cm²条件下,体系表现出最优动力学性能($k_{\text{COD}}=0.006\ 93\ \text{min}^{-1}$, $k_{\text{氨氮}}=0.024\ 95\ \text{min}^{-1}$)。综合考虑处理效果与能耗,30 mA/cm²被确定为最佳电流密度。

2.3.2 初始pH的影响

初始pH对3D-EF体系的降解效率具有决定性影响。由图5可知,当pH值从1升至3时,COD和氨氮去除率显著提升,在pH值=3时达到最佳效果(COD:74.8%, $k=0.009\ 77\ \text{min}^{-1}$;氨氮:95.6%, $k=0.023\ 49\ \text{min}^{-1}$),但当pH值升至5时去除效率明显

下降。强酸性条件(pH值=1)下,高浓度H⁺会抑制Fe³⁺还原为Fe²⁺($\text{Fe}^{3+}+\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{Fe}^{2+}+\text{HO}_2\cdot+\text{H}^+$),阻碍H₂O₂分解生成·OH($\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{Fe}^{3+}+\text{OH}^-+\cdot\text{OH}$),并引发析氢副反应($2\text{H}^++2\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2$)降低电流效率^[20];酸性条件(pH值=3)下,Fe²⁺/Fe³⁺保持高溶解度,促进类芬顿反应持续生成·OH,同时带正电的NH₄⁺更易被带负电电极表面吸附氧化;当pH值>4时,H₂O₂分解副反应加剧,Fe³⁺转化为Fe(OH)₃沉淀导致催化剂失活,析氧副反应增强,Fe²⁺与·OH反应产物抑制H₂O₂分解,且阳极吸附氧分子阻碍电化学氧化^[6,21]。因此,pH值=3被确定为最优反应条件,能够实现污染物高效氧化与吸附协同去除的最佳平衡。

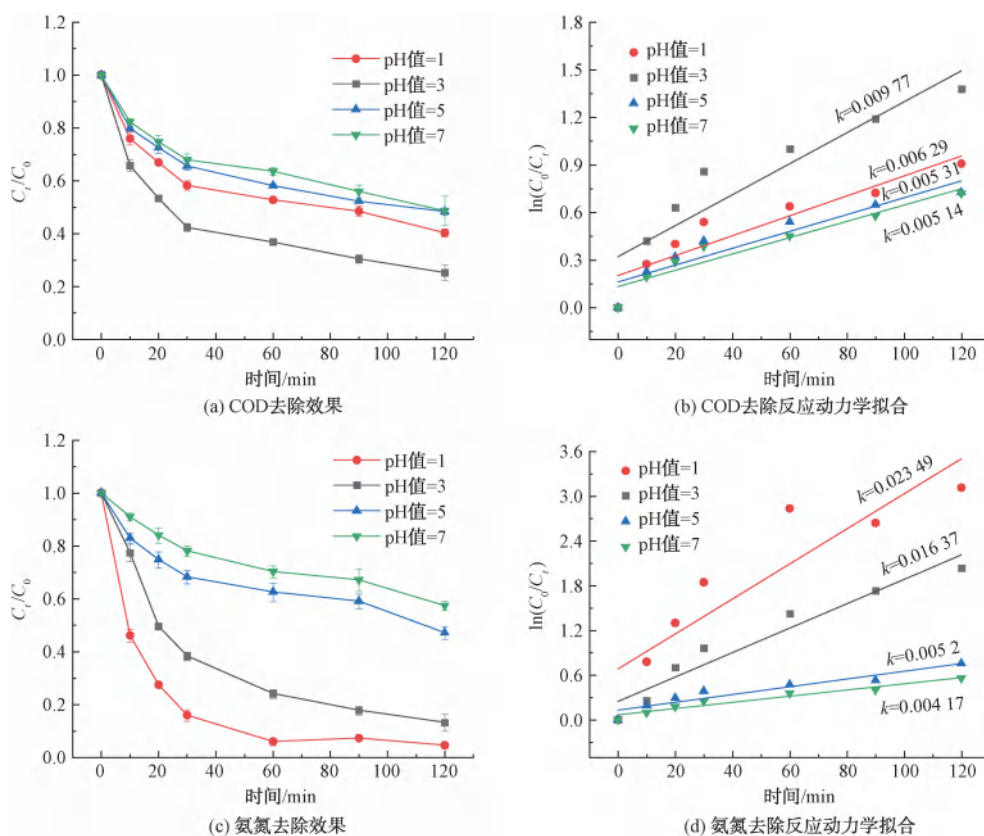


图5 初始pH对COD和氨氮的去除效果

Fig. 5 Effect of Initial pH on COD and Ammonia Nitrogen Removal

2.3.3 粒子电极投加量的影响

在酸性条件下,NMBC粒子电极展现出多重协同作用机制:首先作为持续铁源,通过可控释放Fe²⁺并促进Fe³⁺/Fe²⁺电化学循环维持芬顿反应;其次作为三维电极活性组分,在电场驱动下形成微电池效应,加速污染物直接电子转移;同时作为阳极反应介

体,显著降低体系电荷转移电阻^[22-23]。如图6所示,体系中粒子电极投加量与污染物去除效能呈非线性关系。投加量提升至3 g/L时达到峰值效率,此时COD去除率为73.7%,氨氮去除率达94.0%,对应COD和氨氮的反应速率常数分别为0.010 37 min⁻¹与0.021 58 min⁻¹。此优化源于3 g/L投加量显著提

升传质效率——通过缩短传质距离、增大接触面积及提高单位体积催化活性位点密度,强化了 H_2O_2 与活性位点碰撞频率,促进 $\cdot\text{OH}$ 持续生成^[24]。然而,过量

投加(>3 g/L)会导致粒子团聚、体系黏度增加、短路电流现象以及 Fe^{2+} 过量溶出等问题,反而抑制处理效能^[25]。因此,3 g/L 被确定为最佳投加量。

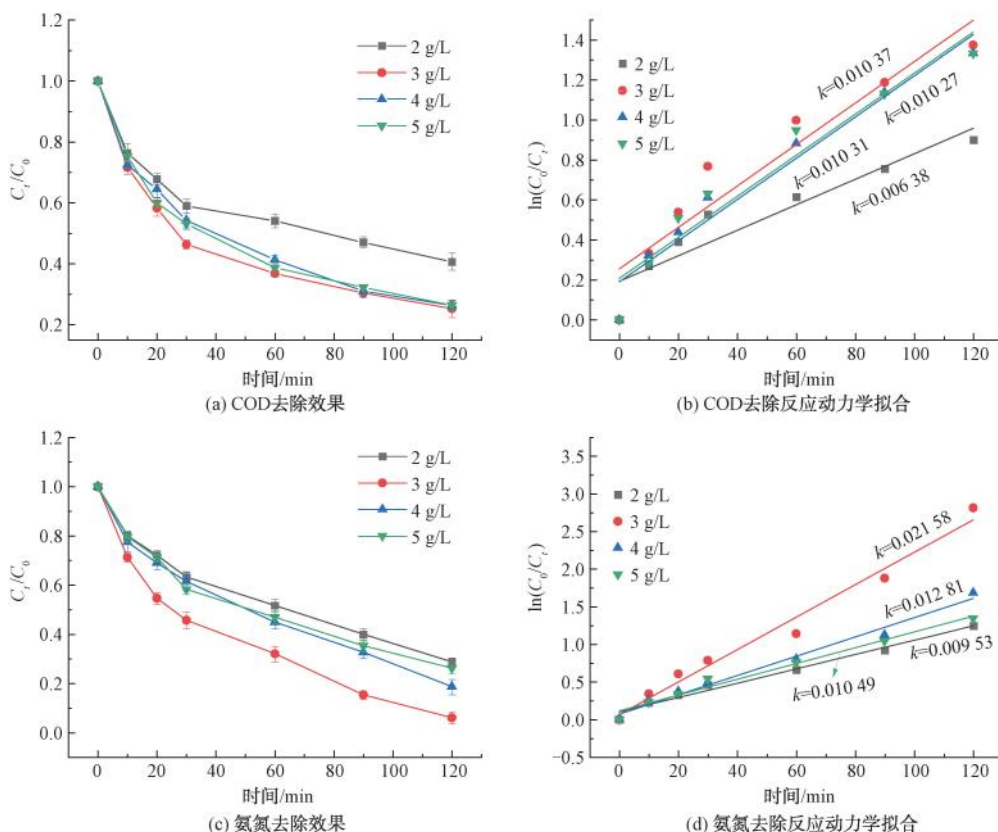


图6 NMBC 粒子电极投加量对 COD 和氨氮的去除效果

Fig. 6 Effect of NMBC Particle Electrode Dosage on COD and Ammonia Nitrogen Removal

2.3.4 H_2O_2 浓度的影响

H_2O_2 浓度显著影响 3D-EF 体系对氨氮和 COD 的去除效率。如图 7 所示,浓度从 10 mmol/L 增至 20 mmol/L 时,COD 去除率由 59.4% 升至 74.8% (k 值 $0.0064 \rightarrow 0.01037 \text{ min}^{-1}$),氨氮去除率由 74.6% 升至 94.6% (k 值 $0.00948 \rightarrow 0.02021 \text{ min}^{-1}$)。但浓度增至 25 mmol/L 时,两者去除率均下降 (COD: 70.4%; 氨氮: 85.3%)。机制表明:低浓度 (10 mmol/L) 限制 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 转化,导致 $\cdot\text{OH}$ 生成不足;20 mmol/L 时 H_2O_2 充分激活 NMBC 粒子电极活性位点,促进 $\cdot\text{OH}$ 生成并改善传质,使氨氮矿化为 N_2/NO_3^- 、有机物充分氧化;过量 H_2O_2 (>20 mmol/L) 则引发 $\cdot\text{OH}$ 自猝灭反应 ($\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$),生成弱氧化性 $\text{HO}_2\cdot$ 无效消耗活性自由基^[26-27]。因此,20 mmol/L 为最佳浓度。

2.4 3D-EF 体系运行参数的优化

2.4.1 响应面试验设计及模型建立

在电流密度为 30 mA/cm^2 、初始 pH 值为 3、粒子电极投加量为 3 g/L、 H_2O_2 浓度为 20 mmol/L 条件下,三维电极体系对废水中氨氮和 COD 的去除效果最佳。为进一步优化反应条件,基于模型设计原理进行了 17 组试验,试验参数水平范围及氨氮、COD 去除率 (响应值) 的编码结果如表 1 所示。

采用软件对试验结果进行回归分析,拟合得到响应值的二阶预测模型方程,分别如式 (1) ~ 式 (2)。

$$Y_1 = 71.18 + 1.70A + 2.38B + 1.60C - 0.675AB + 1.48AC + 1.02BC - 3.65A^2 - 5.00B^2 - 4.50C^2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 93.96 + 2.19A + 2.08B + 2.86C + 0.675AB - 0.5AC + 1.52BC - 3.83A^2 - 5.31B^2 - 5.38C^2 \quad (2)$$

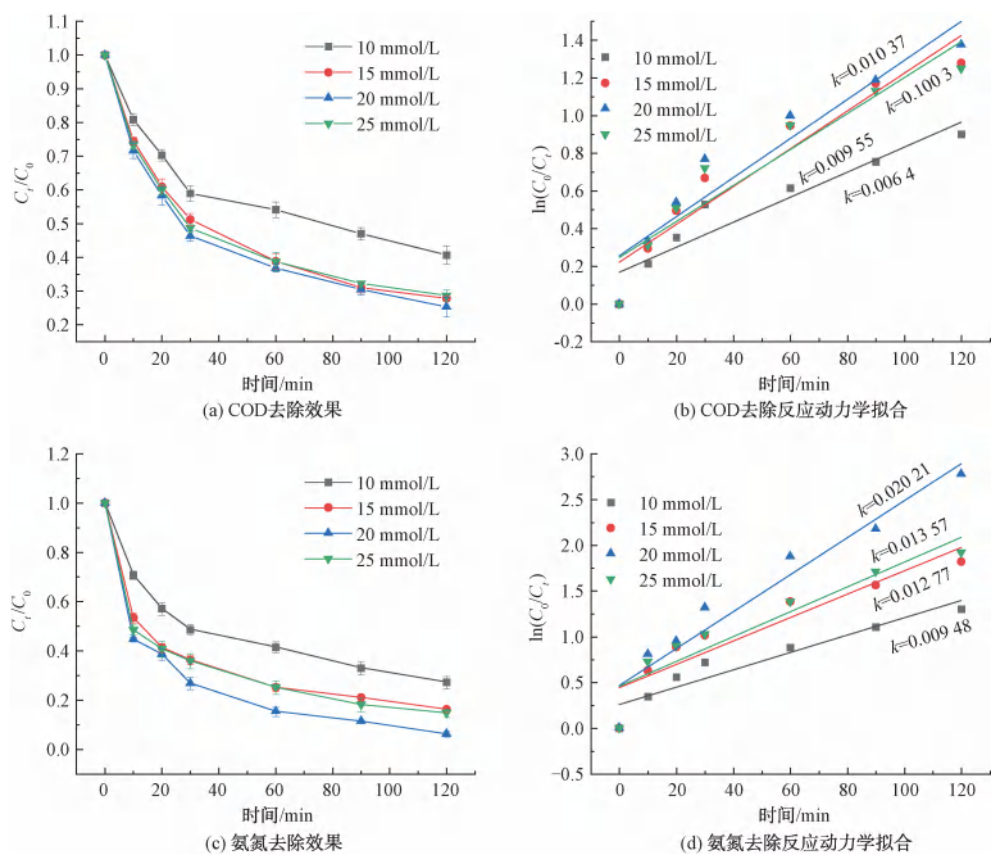


图 7 H_2O_2 浓度对 COD 和氨氮的去除效果

Fig. 7 Effect of H_2O_2 Concentration on COD and Ammonia Nitrogen Removal

表 1 Box-Behnken 因素之间不同组的 COD 去除率的响应值结果

Tab. 1 Response Values of COD Removal Rates for Different Groups of Factors in the Box-Behnken Design

编号	响应因子			响应值	
	电流密度/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	粒子电极投加量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	过氧化氢浓度/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD 去除率 Y_1	氨氮去除率 Y_2
1	30	3	20	69.3%	93.5%
2	40	3	25	65.4%	89.2%
3	20	3	25	58.3%	85.9%
4	30	5	25	67.5%	89.1%
5	30	3	20	68.8%	93.2%
6	30	1	15	56.9%	80.5%
7	40	1	20	58.2%	83.6%
8	40	5	20	63.5%	90.5%
9	30	5	15	59.7%	80.2%
10	40	3	15	56.8%	84.6%
11	30	1	25	56.6%	83.3%
12	30	3	20	72.5%	92.8%
13	20	5	20	60.2%	84.7%
14	30	3	20	70.6%	94.6%
15	20	1	20	55.2%	80.5%
16	20	3	15	57.6%	79.3%
17	30	3	20	71.7%	95.7%

其中: Y_1 、 Y_2 ——COD、氨氮去除率;
 A ——电流密度, mA/cm^2 ;
 B ——粒子电极投加量, g/L ;
 C —— H_2O_2 浓度, mmol/L 。

2.4.2 回归分析

为精准预测最优参数,采用回归模型对试验数据进行拟合,并通过方差、 F 值和 P 值深入分析模型显著性。如表 2 所示, Y_1 模型的 F 值为 52.43 ($P<0.000\ 1$),表明 Y_1 与 A 、 B 、 C 三个

影响因素之间的非线性方程关系极显著,该模型与试验结果的拟合度较高,选用的二次回归模型可信度高。失拟项是用来评估方程可靠性的一个重要数据,表 3 显示 Y_2 模型失拟值为 3.96 ($P>0.05$),不显著,说明无失拟因素的存在,该预测模型对试验的拟合效果良好,且误差较小。各变量对响应值影响显著,模型可有效预测三维电催化体系中各因素对 COD 去除率的影响权重。

表 2 Y_1 回归模型方差分析
Tab. 2 Variance Analysis of the Y_1 Regression Model

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	378.74	9	42.08	52.43	<0.000 1
A -电流密度	23.12	1	23.12	28.81	0.001
B -粒子电极投加量	45.13	1	45.13	56.23	0.000 1
C - H_2O_2 浓度	20.48	1	20.48	25.52	0.001 5
AB	1.82	1	1.82	2.27	0.175 6
AC	8.70	1	8.70	10.84	0.013 2
BC	4.20	1	4.20	5.24	0.055 9
A^2	56.17	1	56.17	69.99	<0.000 1
B^2	105.37	1	105.37	131.29	<0.000 1
C^2	85.36	1	85.36	106.36	<0.000 1
残差	5.62	7	0.80		
失拟项	2.35	3	0.78	0.96	0.493 4
纯误差	3.27	4	0.82		
总误差	384.36	16			
标准差	0.90				
均值	64.99				
变异系数	1.38%				

注:显著($p<0.05$);高度显著($p<0.01$);极显著($p<0.001$);不显著($p>0.05$)。

响应面分析结果表明,各因素对 COD 去除率的影响程度依次为:粒子电极投加量>电流密度> H_2O_2 浓度,其中 AC 交互作用显著($P=0.013\ 2$)。模型具有优异的拟合优度和预测能力;决定系数 R^2 为 0.985 4,调整后 R^2 为 0.966 6,二者差值仅为 0.018 8,表明模型可解释 96.66%的响应值变异;变异系数为 1.38% ($<10\%$),信噪比为 19.509 6 (>4),两者共同证实了试验操作的高精度和模型可靠性。所有二次项(A^2 、 B^2 、 C^2)均达到极显著水平($P<0.000\ 1$),进一步验证了所建 Y_1 模型具有高度的可信度和准确性。

响应面分析结果显示(表 3), Y_2 模型具有高度

显著性($F=39.73$, $P<0.000\ 1$),表明电流密度、粒子电极投加量和 H_2O_2 浓度对氨氮去除率的非线性影响极为显著。模型可靠性得到多方面验证:失拟项不显著($P=1.26\ 7>0.05$),表明模型预测有效;各因素影响程度依次为 H_2O_2 浓度>电流密度>粒子电极投加量; BC 交互作用显著($P=0.034\ 7<0.05$),显示两者存在协同效应;所有二次项(A^2 、 B^2 、 C^2)均达极显著水平($P<0.000\ 1$),证实变量与响应值间存在明显的非线性关系。综合分析表明,该响应面模型具有优异的预测精度和可靠性,试验设计合理可行。

表 3 Y_2 回归模型方差分析
Tab. 3 Variance Analysis of the Y_2 Regression Model

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	487.00	9	54.11	39.73	<0.000 1
A-电流密度	38.28	1	38.28	28.11	0.001 1
B-粒子投加量	34.45	1	34.45	25.29	0.001 5
C-H ₂ O ₂ 浓度	65.55	1	65.55	48.13	0.000 2
AB	1.82	1	1.82	1.34	0.285 3
AC	1.00	1	1.00	0.73	0.419 9
BC	9.30	1	9.30	6.83	0.034 7
A ²	61.76	1	61.76	45.35	0.000 3
B ²	118.50	1	118.50	87.00	<0.000 1
C ²	121.87	1	121.87	89.47	<0.000 1
残差	9.53	7	1.36		<0.000 1
失拟项	3.96	3	1.32	0.95	0.126 7
纯误差	5.57	4	1.39		0.001 5
总误差	496.54	16			0.000 2
标准差	1.17				
均值	87.13				
变异系数	1.34%				

2.4.3 影响因素交互作用分析

三维响应曲面可以分析揭示各因素交互作用及对响应值的影响,呈现马鞍型特征,表明存在响应极值^[28]。如图 8 所示,曲面陡峭且等高线近似圆形,证实电流密度与 NMBC 粒子电极投加量对石化废水中氨氮、COD 去除存在弱交互作用($P>0.05$);其中粒子电极投加量对 COD 去除率的影响强度大于电流密度[图 8(b)],而电流密度对氨氮去除率的影响强于粒子电极投加量[图 8(d)]。固定极板间距时,随粒子电极投加量增加,氨氮与 COD 去除率均呈先升后降趋势——适量投加可通过增加微电池数量提升去除率。当电流密度处于 20~40 mA/cm² 区间时,污染物去除率同样先增后降:电流密度提升可增强电极极化、形成高密度微电解体系并加速电子传递,促进·OH 生成而提升去除效率;但过高电流密度(>30 mA/cm²)会引发析氧等副反应,导致能量耗散与去除率下降^[29]。

如图 9 所示,图 9(a)、图 9(c)中曲面陡峭且等高线呈椭圆形,表明粒子电极投加量与 H₂O₂ 浓度存在交互作用:对 COD 去除不显著($P=0.055\ 9>$

0.05),但对氨氮去除显著($P=0.034\ 7<0.05$)。图 9(b)显示粒子电极投加量曲率大于 H₂O₂ 浓度,说明其对 COD 去除率的影响更强;而图 9(d)中 H₂O₂ 浓度曲率更高,表明其对氨氮去除率的影响占主导。固定粒子电极投加量时,随 H₂O₂ 浓度增加,氨氮与 COD 去除率均呈先升后降趋势:适度提升浓度可增强传质效率并促进活性氧化物种生成;但超过阈值(20 mmol/L)会引发·OH 自猝灭反应(·OH + H₂O₂→HO₂·+H₂O),导致污染物降解效率下降。

如图 10 所示,图 10(a)和图 10(c)中,电流密度和 H₂O₂ 浓度对 COD 去除有交互作用且显著($P=0.013\ 2<0.05$),对氨氮去除有交互作用但不显著($P=0.419\ 9>0.05$)。由等高线图 10(b)、图 10(d)可知,粒子填充量的曲率高于电流密度,表明 H₂O₂ 浓度对废水中氨氮、COD 去除率的影响强于电流密度的影响。当电流密度固定为区间内任一值时,H₂O₂ 浓度的增大,废水中氨氮、COD 的去除率先升高后降低;当电流密度取值为 20~40 mA/cm² 时,固定 H₂O₂ 浓度为区间内任一值时,废水中氨氮、COD 的去除率亦先增后降。

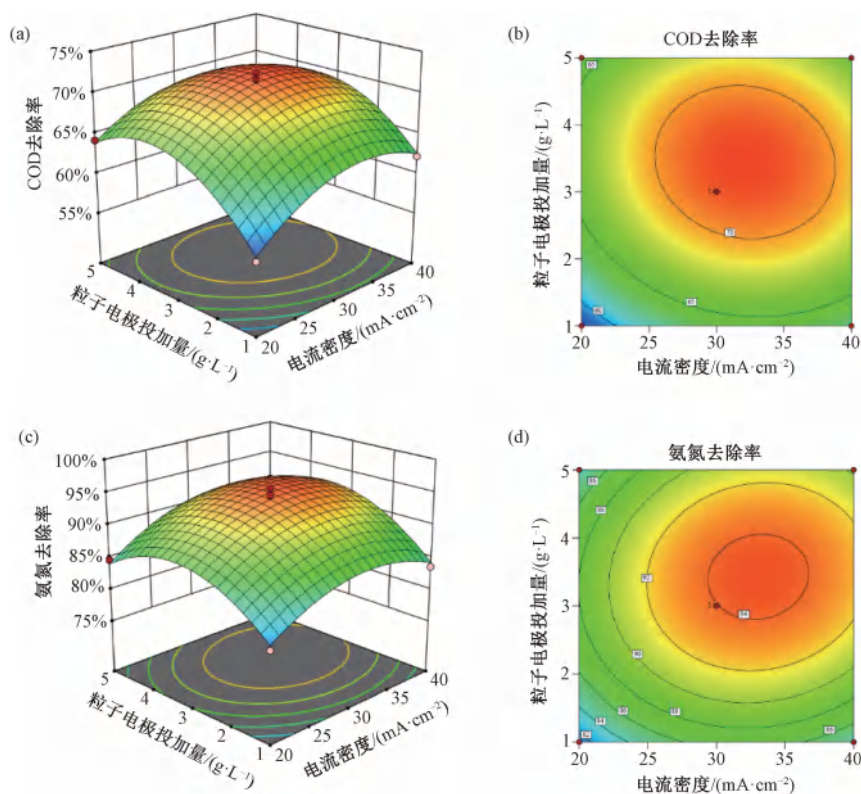


图 8 电流密度和粒子电极投加量对污染物去除率的响应面

Fig. 8 Response Surfaces of Current Density and Particle Electrode Dosages on Pollutant Removal Rates

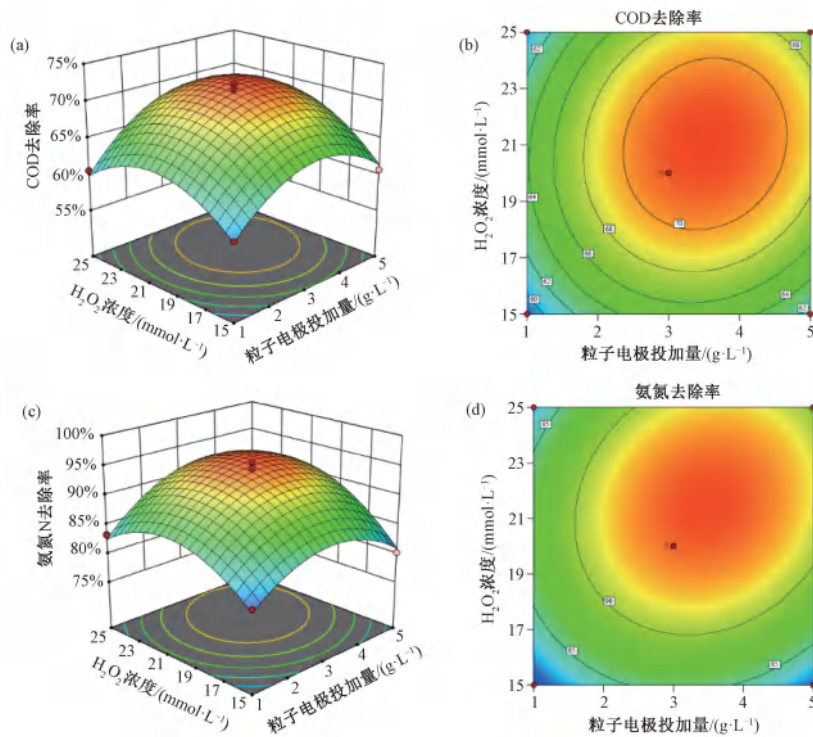


图 9 粒子电极投加量和 H_2O_2 浓度对污染物去除率的响应面

Fig. 9 Response Surface of Particle Electrode Dosages and H_2O_2 Concentration on Pollutant Removal Rates

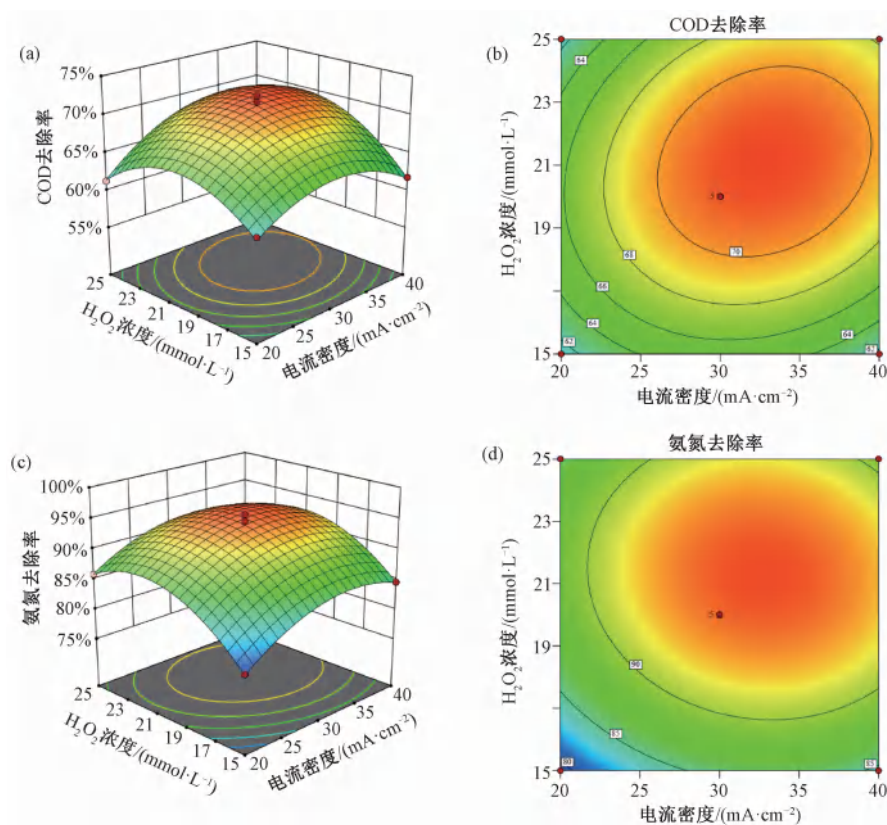


图 10 电流密度和 H_2O_2 浓度对污染物去除率的响应面

Fig. 10 Response Surface of Current Density and H_2O_2 Concentration on Pollutant Removal Rates

2.4.4 NMBC 粒子电极 3D-EF 体系稳定性分析

为评估 NMBC 粒子电极的工程应用潜力,本文系统考察了其在 3D-EF 体系中的循环稳定性[图 11(a)]。每次循环前均采用标准再生流程:去离子水冲洗去除溶解性污染物→无水乙醇洗涤清除有机残留→烘干处理。该流程有效避免了活性位点堵塞,确保催化性能稳定。经过 5 次循环后,COD 去除率从初始的 74.3%降至 57.1%,仍显著优于传统二维体系,这一结果证实了 NMBC 具有优异的结构稳定性和可重复使用性,其性能衰减主要源于 Fe 物种的缓慢溶失[图 11(b)]。通过 0.1 mol/L HCl 再生处理可使活性恢复至初始水平的 89%,这为实际工程中的催化剂维护提供了可行方案。

为探究 NMBC 粒子电极在循环使用过程中催化活性变化的本质原因,采用 FTIR 技术对反应前后的电极样品进行了系统的表面化学分析,如图 11(c)所示。在多次循环试验后,大部分原始特征峰被保留,但位于 2169 cm^{-1} 的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 特征峰、 1446 cm^{-1} 的 $-\text{CH}$ 特征峰、 1377 cm^{-1} 的 $-\text{OH}$ 特征峰都有所减

弱,位于 998 cm^{-1} 的峰略有移动。说明反应过程对 NMBC 粒子电极造成了一些影响,催化性能有一定的削弱,但对整体性能影响不大,能够重复使用。

2.5 潜在机制分析

本文采用 DMPO 和 TEMP 作为自旋捕获剂,通过电子自旋共振(ESR)技术系统研究了 NMBC 粒子电极 3D-EF 体系中活性氧物种的动态演变规律。如图 12 所示,检测到典型的 $\text{DMPO}-\cdot\text{OH}$ 加合物特征峰(强度比为 1:2:2:1)和 $\text{TEMP}-^1\text{O}_2$ 加合物特征峰(强度比为 1:1:1)。值得注意的是,随着反应时间的延长,这些特征信号强度呈现逐渐增强的趋势,这可能是 NMBC 粒子电极持续释放 Fe^{2+} ,与体系中的 H_2O_2 发生类芬顿反应,不断生成 $\cdot\text{OH}$,同时在三维电极体系中,水分子在 DSA 阳极表面通过电化学氧化作用逐步转化为 $\cdot\text{OH}$ 。这 2 种途径共同作用,导致活性氧物种的浓度随时间累积。 $\cdot\text{OH}$ 进一步反应生成 $^1\text{O}_2$ [式(3)~(7)], $\cdot\text{OH}$ 与 $^1\text{O}_2$ 通过体相扩散作用与污染物发生反应实现污染物的高效去除。

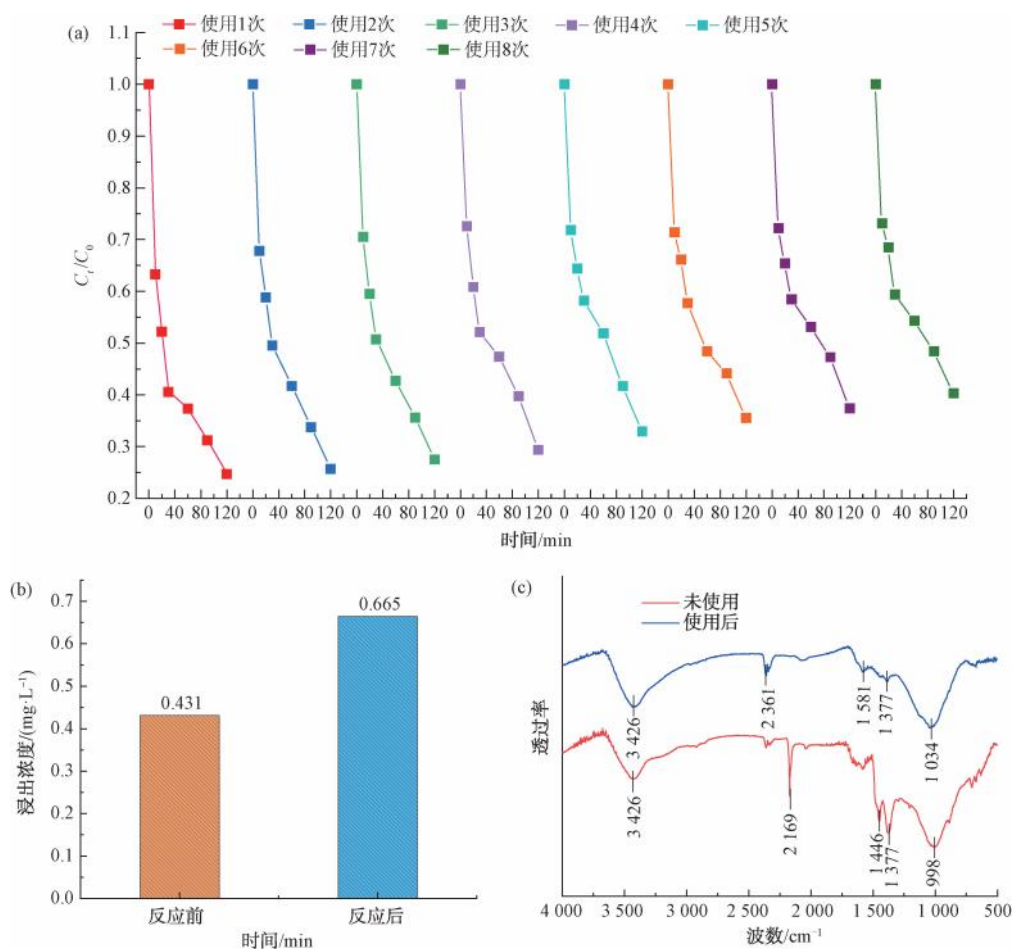


图 11 (a) 循环试验次数对 COD 去除效果的影响; (b) NMBC 反应前后浸出浓度; (c) NMBC 粒子电极反应前后 FTIR 变化情况

Fig. 11 (a) Influence of the Number Cycle Experiments on COD Removal; (b) Leaching Concentration before and after the NMBC Reaction; (c) FTIR Changes before and after NMBC Particle Electrode Reactions

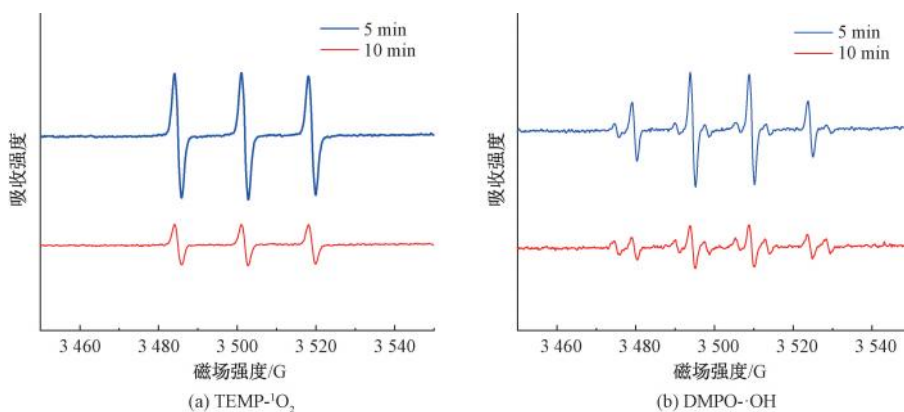
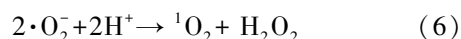
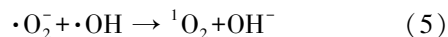
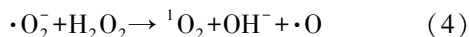
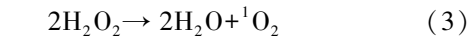
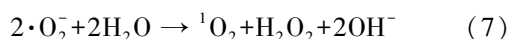


图 12 3D-EF 体系中活性物质的 ESR 图谱

Fig. 12 ESR Spectra of Active Substances in 3D-EF System





3 结论

基于 NMBC 粒子电极构建的 3D-EF 体系,在电流密度为 30 mA/cm²、初始 pH 值为 3、NMBC 投加量为 3 g/L、H₂O₂ 浓度为 20 mmol/L 的最优条件下,对石化废水中氨氮和 COD 的 120 min 去除率分别达 96.2%和 83.6%。Fe/N 协同作用显著增强了材料催化活性与电子转移能力,三维结构强化了传质效率与·OH 生成。响应面分析验证了参数间的交互影响,证实该技术具有高效、稳定的污染物矿化能力,为石化废水深度处理提供了可靠解决方案。

参考文献

- [1] Tian X M, Song Y D, Shen Z Q, et al. A comprehensive review on toxic petrochemical wastewater pretreatment and advanced treatment [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 245: 118692. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118692.
- [2] 国家统计局. 中国统计年鉴 2024 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2024.
National Bureau of Statistics. 2024 China statistical yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 2024.
- [3] Wei X C, Zhang S C, Han Y X, et al. Treatment of petrochemical wastewater and produced water from oil and gas [J]. Water Environment Research, 2019, 91 (10): 1025 – 1033.
- [4] Wang S, Zhu G W, Yu Z C, et al. Mineralization of petrochemical wastewater after biological treatment by ozonation catalyzed with divalent iron tartaric acid chelate [J]. Water Science and Technology, 2020, 81 (10): 2211–2220.
- [5] 丁鹏元,党伟,腾艳,等. 石化废水深度处理技术的研究进展 [J]. 科学技术与工程, 2019, 19 (7): 7–14.
Ding P Y, Dang W, Teng Y, et al. The advanced treatment technologies for petrochemical wastewater: An overview [J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19 (7): 7–14.
- [6] 赵帆,龚茜,韩严和,等. EGSB-SBR-臭氧氧化组合工艺处理石化工业废水的研究 [J]. 工业水处理, 2025, 45 (3): 129–136.
Zhao F, Gong Q, Han Y H, et al. Study on the treatment of petrochemical industrial wastewater by EGSB-SBR-ozone oxidation combined process [J]. Industrial Water Treatment, 2025, 45 (3): 129–136.
- [7] Bu J Q, Deng Z W, Liu H, et al. The degradation of sulfamylamide wastewater by three-dimensional electrocatalytic oxidation system composed of activated carbon bimetallic particle electrode [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 324: 129256. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.129256.
- [8] 宋长甫. 铁氮共掺杂生物炭三维电极活化过硫酸盐去除水中磺胺甲恶唑 [J]. 水处理技术, 2025, 51 (5): 84–90.
Song C F. Iron-nitrogen co-doped biochar three-dimensional electrode activated peroxymonosulfate for the removal of sulfamethoxazole from water [J]. Technology of Water Treatment, 2025, 51 (5): 84–90.
- [9] 刘建新,姚创,邓运泉,等. 三维电极-电 Fenton 降解水中亚甲基蓝 [J]. 山西化工, 2025, 45 (3): 232–235.
Liu J X, Yao C, Deng Y Q, et al. Degradation of methylene blue in water by three-dimensional electrode-electric process [J]. Shanxi Chemical Industry, 2025, 45 (3): 232–235.
- [10] 陈仿胜. 三维电极强化处理稀土冶炼高盐废水 [J]. 当代化工研究, 2025, (5): 99–101.
Chen F S, Three dimensional electrode enhanced treatment of high salt wastewater from rare earth smelting [J]. Modern Chemical Research, 2025, (5): 99–101.
- [11] 张亘. 三维电极-电芬顿处理咖啡初加工废水中有机物的特性研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2024.
Zhang G. Study on the characteristics of three-dimensional electrode-electro-fenton process for the treatment of organic compounds in the initial processing wastewater of coffee [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2024.
- [12] Zhu Q Y, Liu X L, Xu X R, et al. Mn-Co-Ce/biochar based particles electrodes for removal of COD from coking wastewater by 3D/HEFL system: Characteristics, optimization, and mechanism [J]. Environmental Research, 2024, 247: 118359. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118359.
- [13] Li Z Q, Li K, Ma S L, et al. Activation of peroxymonosulfate by iron-biochar composites: Comparison of nanoscale Fe with single-atom Fe [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582: 598–609. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.08.049.
- [14] Zhu Q Y, Liu X L, Xu X R, et al. Mn-Co-Ce/biochar-based particles electrodes for removal of COD from coking wastewater by 3D/HEFL system: Characteristics, optimization, and mechanism [J]. Environmental Research, 2024, 247: 118359. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118359.
- [15] Thomas N, Dionysiou D D, Pillai S C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124082. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124082.
- [16] Gong Y N, Li D L, Luo C Z, et al. Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors [J]. Green Chemistry, 2017, 19 (17): 4132–4140.
- [17] 潘显苗,阮芳涛,王赫,等. 生物炭的活化改性策略及其对工业废水中污染物吸附的研究进展 [J]. 精细化工, 2026, 43 (5): 960–972.
Pan X M, Ruan F T, Wang H, et al. Research progress on activation and modification strategy of biochar and its adsorption of pollutants in industrial wastewater [J]. Fine Chemicals, 2026, 43 (5): 960–972.

- [18] Xu L, Cui X Y, Liao J B, et al. Synchronous mineralization of three aqueous non-steroidal anti-inflammatory drugs in electrochemical advanced oxidation process [J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(8): 3701–3704.
- [19] Liu X J, He Z. Decreased formation of disinfection by-products during electrochemical leachate oxidation and their post-removal by electro-adsorption [J]. Science of the Total Environment, 2020, 730:139171. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139171.
- [20] Shi L, Zhang Y M, Zeng C Y, et al. Zero sludge discharge strategy for Fenton oxidation wastewater treatment technology: Biological regeneration and *in-situ* cyclic utilization – A feasibility study[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 376: 134259. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134259.
- [21] 董鹏波,杨帆,贾丽霞. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -MOF 在三维电芬顿体系中对活性艳蓝 X-BR 的降解[J]. 印染, 2025, 51 (3): 35–39. Dong P B, Yang F, Jia L X. Degradation of reactive brilliant blue X-BR with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -MOF in a three-dimensional electro-Fenton system[J]. Dyeing and Finishing, 2025, 51 (3): 35–39.
- [22] 唐梦霜. 三维电 Fenton 处理垃圾渗滤液 MBR 出水的研究[D]. 重庆:重庆大学,2021. Tang M S. Study on treatment of MBR effluent from landfill leachate by three-dimensional electro-Fenton [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [23] 卜晓燕,刘学伟,张景丽,等. 泡沫铁粒子三维电芬顿法降解盐酸四环素废水[J]. 化工进展, 2026, 45(1):1–15. Bu X Y, Liu X W, Zhang J L, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride wastewater by three-dimensional electro-Fenton process with foamed iron particles [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2026, 45(1):1–15.
- [24] 刘钰鑫. Fe-Cu /高岭土粒子电极的制备及 3D/EF 体系的研究[D]. 南宁:广西大学,2017. Liu Y X. Preparation of Fe-Cu/Kaolin particle electrode and the study of 3D/EF system [D]. Nanning: Guangxi University, 2017.
- [25] 朱巧云. 磁性生物炭基粒子电极强化三维电芬顿处理焦化废水研究[D]. 武汉:武汉轻工大学, 2024. Zhu Q Y. Magnetic biochar-based particle electrodes enhanced three-dimensional electro-Fenton treatment of coking wastewater [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2024.
- [26] 贺秋晨. 磷掺杂碳基复合电催化剂海水中氧还原合成过氧化氢的性能及应用研究[D]. 大连:大连海事大学, 2024. He Q C. Performance and application of phosphorus-doped carbon-based composite electrocatalysts for the synthesis of hydrogen peroxide by oxygen reduction in seawater[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2024.
- [27] 何奕磊. MOF 衍生物的纳米界面构筑及其催化过氧化氢电合成研究[D]. 北京:北京科技大学, 2025. He Y L. Nano-interface construction of MOF derivatives and their catalytic electrochemical synthesis of hydrogen peroxide [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2025.
- [28] Kyesmen P I, Nombona N, Diale M. Heterojunction of nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ for enhancement of photoelectrochemical water splitting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 863: 158724. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158724.
- [29] 王诗雯,李海松. 响应曲面法优化 EF- FeOx 体系处理餐厨废水 [J]. 现代化工, 2023, 43(s2): 182–187. Wang S W, Li H S. Optimization of EF- FeOx system for the treatment of fermented kitchen waste liquids [J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(s2): 182–187.

(上接第 103 页)

- [25] Pirillo S, Cornaglia L, Ferreira M L, et al. Removal of Fluorescein using different iron oxides as adsorbents: Effect of pH [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008, 71(2): 636–643.
- [26] 董珩. 硫自养反硝化固定床系统优化构建及脱氮负荷定向调控机制[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2023. Dong H. Mechanism for optimal construction and directional regulation of denitrification rate in sulfur autotrophic denitrification packed bed system[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2023.
- [27] AOAC International. Official methods of analysis of AOAC international[M]. 22nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2023.
- [28] 陈丽芳,何孝金,董昌平,等. 微滤膜吸附对合成色素的检测影响[J]. 海峡药学, 2020, 32(5): 59–62. Chen L F, He X J, Dong C P, et al. Influence of microfiltration membrane adsorption on detection of synthetic pigments [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2020, 32(5): 59–62.
- [29] 芦汉超. 机械搅拌厌氧消化池流态研究[D]. 北京:清华大学, 2015. Lu H C. Research on the flow patterns of mechanical agitation anaerobic digester [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [30] 金秋,陈昊,崔敏华,等. 反硝化生物滤池反冲洗周期优化及水力特性[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6): 1425–1434. Jin Q, Chen H, Cui M H, et al. Optimization of backwashing cycle and hydraulic characteristics of denitrifying biofilter [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(6): 1425–1434.
- [31] 胡成琼,汪思宇,吕锡武. 折流板水车驱动生物转盘水力流态及启动挂膜试验[J]. 净水技术, 2021, 40(10): 43–48, 93. Hu C Q, Wang S Y, Lü X W. Experiment of hydraulic flow pattern and biofilm formation start-up for the waterwheel driving baffled rotating biological contactor [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(10): 43–48, 93.