

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.160



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



电氧化水处理技术研究进展

周雨珺^{1,2}, 吉庆华³, 胡承志^{1,2}, 曲久辉^{1,2,3}

- (1. 中国科学院生态环境研究中心;环境水质学国家重点实验室,北京 100085;
2. 中国科学院大学,北京 100049;3. 清华大学环境学院,北京 100084)

摘要:电氧化技术作为一类最常见的电化学水处理技术,能够有效解决某些常规净水技术不能或不易解决的水处理难题,在实现污染物超低排放要求的水处理上具有独特优势,丰富了绿色催化氧化体系,对构建“碳中和”水处理技术模式具有重要科学意义。近十余年来,电氧化水处理与资源化技术受到了越来越多的关注,大量研究着眼于功能性电极材料的开发、改性和高效反应器的设计,强化水中污染物的去除,并进一步回收废水中的资源与能源,推动了电氧化水处理技术的进步。系统梳理电氧化水处理技术的原理与研究进展,对电氧化水处理技术发展进行总结与展望。

关键词:电氧化;电极;电化学反应器;水处理

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2022)03-0104-15

Recent advances in electro-oxidation technology for water treatment

ZHOU Yujun^{1,2}, JI Qinghua³, HU Chengzhi^{1,2}, QU Jiuhui^{1,2,3}

- (1. Research Center for Eco-Environmental Sciences; State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China; 2. China University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract: Electro-oxidation technology, as one common seen electrochemical water treatment technology, can effectively address the problems in which conventional water purification technology cannot or cannot easily solve. It has becoming a promising strategy for its extraordinary features and advantages, especially in ultra-low discharge requirements of water treatment. The development of electro-oxidation technology enriches green catalytic oxidation system and is of great scientific significance for constructing "carbon neutral" water treatment technology. In the past ten years, electro-oxidation technology has drawn increasing attention and achieved great progresses. In aiming of aqueous pollutants removal, resource and energy recovery from wastewater, numerous studies focused on the design and modification of functional electrode materials, as well as exploiting efficient reactors. In this review, the mechanism and research progresses of electro-oxidation water treatment technology were systematically discussed. A conclusion on its future development was summarized.

Keywords: electro-oxidation; electrodes; electrochemical reactors; water treatment

收稿日期:2021-05-07

基金项目:国家自然科学基金(51738013)

作者简介:周雨珺(1993-),女,博士生,主要从事电氧化水处理研究,E-mail:yujunjun2013@outlook.com.

吉庆华(通信作者),男,博士,副研究员,E-mail:qhji@tsinghua.edu.cn.

Received:2021-05-07

Foundation item:National Natural Science Foundation of China (No. 51738013)

Author brief:ZHOU Yujun (1993-), PhD candidate, main research interest: electrochemical water treatment technology, E-mail: yujunjun2013@outlook.com.

JI Qinghua (corresponding author), PhD, associate research fellow, E-mail: qhji@tsinghua.edu.cn.

电化学水处理技术具有绿色、高效、易操作等优点,是推动水处理技术绿色发展,实现“碳中和”的重要途径。针对特征行业水质复杂,难以生化处理,以及消毒(包括饮用水、游泳池水、污水及医疗废水)、阻断疾病传播等要求,电化学氧化技术因其独特的优势而受到了越来越多的关注。如图1所示,在过去的15 a内,全世界范围内以电氧化为主题的期刊论文和专利发表数量不断上升,电氧化水处理技术受到广泛关注。电化学氧化技术作为一类重要的电化学水处理技术,具有无需外源添加药剂、反应条件温和、易于调节和自动化控制、使用方便等^[1-2]优点,此外,还可耦合光催化、膜处理方法,实现高效处理,尤其适用于低浓度废水的深度净化处理^[3],在污染物超低排放和资源化方面具有突出的优势。

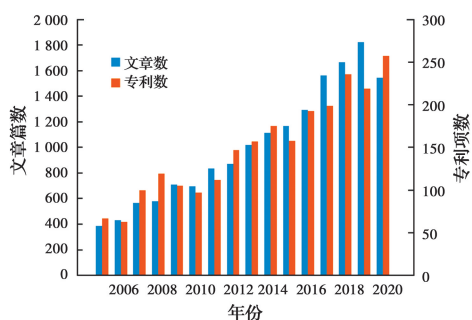


图1 2005—2020年电氧化水处理技术相关期刊论文发表量及专利申请数量

Fig. 1 Annual number of published research papers and patents related to electro-oxidation wastewater treatment from 2005 to 2020

笔者根据不同的电氧化过程原理分类,综述不同电氧化反应的原理和过程,对电催化氧化的研究进展进行回顾和总结,对电氧化净水技术的反应器构型和体系进行梳理,并对电氧化技术的发展脉络和方向进行展望。

1 电化学直接氧化

电化学氧化水处理技术降解有机物的反应在阳极,根据其作用机理的不同,可分为直接氧化机理和间接氧化机理^[1]。直接氧化过程是指有机污染物吸附在阳极表面,然后通过阳极电子转移过程,实现污染物的氧化去除^[4],一般在高浓度时发生。常见的电氧化性能和污染物去除效果的评价指标如表1所示。而根据污染物降解程度的不同,发生在阳极表面的有机污染物氧化过程分为电化学反应转化(conversion)和电化学反应燃烧(combustion)^[2]。电化学反应转化主要是将有毒物质转化为无毒物质或低毒物质,电化学反应燃烧可以使有机物完全矿化成CO₂和H₂O。在电化学直接氧化过程中,污染物直接在阳极失去电子而发生氧化,转化为无毒、低毒或易生物降解的物质,甚至达到完全矿化,实现了水质净化。电化学直接氧化对于处理含氰化物、含氮、含酚等有机废水有很好的污染物氧化降解效果。然而,直接电氧化存在两个问题,一是污染物从本体溶液向电极表面迁移是限速步骤,二是阳极表面钝化(passivation)对直接电氧化过程速率的限制作用^[4]。

表1 常见的电氧化性能和污染物去除效果的评价指标

Table 1 Evaluation index of electro-oxidation performance and pollutant removal effect

评价指标	定义	公式
瞬间电流效率(ICE)	用于氧化有机物的电荷占电化学过程中总电荷的比例	1) 氧气流速法: $ICE = \frac{V_0 - (V_t)_{org}}{V_0}$; 2) COD法: $GCE = \frac{FV \times (COD_0 - COD_t)}{8It}$
电化学氧化指数(EOI)	用于衡量有机物电化学氧化的难易程度	$EOI = \frac{\int_0^t ICE dt}{\tau}$
电化学需氧量(EOD)	电化学产生的氧气的量($g \cdot L^{-1}$)用于有机物氧化	$EOD = \frac{8(EOD)It}{F}$
矿化电流效率(MCE)	用 TOC 来计算电化学反应的平均电流效率	$MCE = \frac{\Delta(TOC)_{expet}}{\Delta(TOC)_{theor}}$
污染物去除效率 η	用于表征单位时间内污染物的降解去除效果	$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$
污染物矿化率 η	用总有机碳 TOC 衡量单位时间内有机污染物的矿化度问题	$\eta = \frac{(TOC)_t}{(TOC)_0} \times 100\%$

注: V_0 为有机物时电催化 O₂ 产生流速, mL/min; $(V_t)_{org}$ 为有机物存在时电催化 t 时刻 O₂ 产生流速, mL/min; COD₀ 和 COD _{t} 分别为反应初始 0 min 和 t 时刻的化学需氧量, g/L; V 为溶液体积; F 为法拉第常数; τ 为 ICE 接近 0 所需时间, min; $\Delta(TOC)_{expet}$ 和 $\Delta(TOC)_{theor}$ 分别为实验和理论上 t 时刻 TOC 的去除量; C_t 和 C_0 分别为反应初始和 t 时刻的污染物浓度, mg/L; $(TOC)_t$ 和 $(TOC)_0$ 分别为反应初始和 t 时刻的水中有机物总量, mg/L。

2 电化学间接氧化

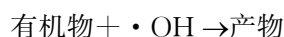
间接氧化是指电极产生氧化剂,如通过在阳极表面产生活性中间产物(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OCl}$ 、 O_3)或具有高氧化性的高价态金属氧化物(电化学媒介)来氧化降解水中有机污染物。间接氧化是阳极氧化的最主要形式,可以缓解直接氧化中由于大多数有机物与水的低混溶性和电极表面的污染而带来的有机物从本体溶液到阳极表面的低传质效率问题^[5-6]。

2.1 阳极产生 $\cdot\text{OH}$ 的电催化氧化

2.1.1 基本原理与过程 间接氧化中羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 氧化能力强(标准电势为 2.8 V),可没有选择性地氧化分解有机污染物直至完全矿化成 CO_2 、 H_2O 和无机离子,是一类最主要的活性物种。典型的电化学高级氧化(EAOP)包括在阳极表面产生异相 $\cdot\text{OH}$ 的阳极氧化(AO)以及进入液体介质中均相 $\cdot\text{OH}$ 引发的电芬顿(electro-Fenton, EF)、光电芬顿(photoelectro-Fenton, PEF)。

反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 在电极(M)表面发生化学吸附(MO)或/和物理吸附($\text{M}(\cdot\text{OH})$)。化学

吸附是利用金属氧化物阳极(MO)晶格中的氧形成羟基自由基,化学吸附型 $\cdot\text{OH}(\text{MO})$ 主要将难降解有机物转化为易生物降解物质;而物理吸附态的羟基自由基 $\cdot\text{OH}(\text{M}(\cdot\text{OH}))$ 则可将有机污染物彻底矿化^[7]。Comninellis^[8]认为, H_2O 或 OH^- 在阳极上放电产生物理吸附型的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 与有机物发生电化学反应使其完全矿化或电催化转化作用变成小分子有机物。

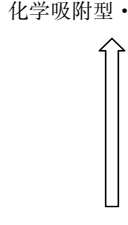



影响电化学氧化对有机污染物降解效果的因素有很多,包括电极材料、pH 值、电解质、电流密度、有机污染物的种类等。

2.1.2 常见的阳极电极材料 阳极材料种类对 $\cdot\text{OH}$ 的产生量及类型起决定性的作用,同时影响到电极的析氧过电位。根据其催化性能可将阳极材料分为活性电极和非活性电极。析氧过电位较低的电极材料在电解过程中容易发生析氧副反应,这类电极被称为活性电极。反之,析氧过电位高的电极材料析氧副反应较少,称之为非活性电极^[9]。常见的阳极材料见表 2。

表 2 常见的活性和非活性阳极材料及其分类^[9]

Table 2 Active and nonactive anode materials^[9]

阳极类型	成份	电催化析氧能力	析氧过电位	M($\cdot\text{OH}$)的吸附性	氧化能力
活性	$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2(\text{DSA-Cl}_2)$	好	1.4~1.7		
	$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5(\text{DSA-O}_2)$	好	1.5~1.8		
	Ti/Pt	好	1.7~1.9		
	Carbon and Graphite	好	1.7		
非活性	Ti/ PbO_2	差	1.8~2.0		
	Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$	差	1.9~2.2		
	BDD	差	2.2~2.6		

常见的活性电极包括 DSA 电极(Dimensionally stable anode,形稳电极),又称为钛基涂层电极,它是 Ru-、Ti-类钛基金属氧化类电极(如 Ti/ $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 、Ti/ $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$)、铂电极和石墨电极等。非活性电极主要包括 Pb-、Sn-、Sb-类金属氧化性电极,如 SnO_2 、 PbO_2 、 Ti_4O_7 以及掺硼金刚石薄膜电极(boron-doped-diamond, BDD)^[10]。活性电极表面易产生化学吸附型 $\cdot\text{OH}$,极板(M)与电解过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 发生相互作用形成超氧化物 $[\text{M}(\cdot\text{OH}) \rightarrow \text{MO} + \text{H}^+ + \text{e}^-]$,在对有机污染物的电解过程中,

M/MO 作为反应媒介,有选择性地有机污染物转化成易生物降解的物质($\text{MO} + \text{R} \rightarrow \text{M} + \text{RO}$)。在非活性电极表面能产生更多物理吸附型羟基自由基 $\text{M}(\cdot\text{OH})$,它能均匀分散在整个水体中,导致多种有机污染物发生电化学反应,将其彻底矿化^[11]。非活性电极析氧过电位高,产生的 $\cdot\text{OH}$ 多,电催化氧化活性更大,而且材料成本较低,是应用最多的一类电极材料^[10]。

RuO_2 是应用最多的活性阳极材料成分,它的催化活性高,但长期在酸性溶液中电解会因腐蚀而导

致稳定性变差^[12]。近年来,学者们研究了许多方法,包括添加第2种金属组分如 Sb_2O_4 、 IrO_2 或 TiO_2 等来增加 RuO_2 基电极材料的稳定性。研发出的新活性电极有 $\text{Ti/RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ^[13]、 $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ ^[12,14]、 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ ^[15]、 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ ^[16]、 $\text{Ti/RuO}_2\text{Sb}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ ^[17]、 $\text{mZVI-RuO}_2\text{-IrO}_2$ ^[18]。

SnO_2 和 PbO_2 则是研究较多的非活性阳极材料,因为具有高催化活性而且成本低廉,但寿命较短,催化剂成分主要是有毒的 Pb^{2+} ,会溶解到溶液中。近年来,许多研究者通过改变合成方法,掺杂或插层,甚至用新的基体来提高其稳定性和活性^[10]。例如,合成的 Sb-SnO_2 (SiC/Sb-SnO_2)^[13]、 $\text{SnO}_2\text{-SbCe}$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Sb-Ta}$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Sb-Bi}$ 和 $\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}$ ^[19]、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ ^[20]、 $\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb/CA}$ (NT为纳米管、CA碳气凝胶)^[21]、 $\text{Sb-SnO}_2/\text{IrTaO}_x/\text{TiO}_2$ ^[22]、 C-PbO_2 ^[21]、 $2.5\text{D PbO}_2/\text{Sb-SnO}_2$ ^[23]、 Ti_4O_7 ^[24]。

BDD电极具有超强的硬度、抗腐蚀性、高热传导性、导电性,尤其在强酸性和强碱性电解质中性质稳定。此外,还具有更高的电势窗口(2.5 V),有机污染物可在电极表面发生直接氧化作用^[25],产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 、过氧化物、 O_3 等强氧化剂,且产生的 $\cdot\text{OH}$ 为物理吸附型,降解污染物更有效^[26]。

不同的电极材料对有机物的降解效果表现出较大差别。例如,Martínez-Huitl等^[27]利用BDD电极处理氯醌酸废水时,溶液COD去除率在6.4 h内可达100%,而利用 PbO_2 电极时,处理11 h时COD去除率为80%。而在相同的反应参数条件下,利用活性电极 DSA/IrO_2 ,COD去除率在15 h内仅为50%。Zhu等^[28]利用BDD电极处理硝基苯废水的实验中,发现TOC去除率在9.3 h内可达90%,而利用 PbO_2 电极作为阳极时,TOC去除率在电解25 h后为80%。Panizza等^[29]考察了在2-萘酚的降解中不同电极材料的降解效率影响。研究发现,使用 DSA/Ti-Ru-Sn 作为阳极时,2-萘酚在24 h内的去除率为10%左右,而利用 PbO_2 和BDD电极作为阳极时,2-萘酚几乎完全去除。

2.1.3 主要影响因素 电化学法处理废水的先决条件是废水必须有足够的电导率,因此,对某些废水常要投加电解质。电解质种类和浓度在很大程度上影响到电解过程中所产生氧化剂的种类^[30]和数量。常见的电解质为氯化物或者硫酸盐溶液^[31]。Rabaaoui等^[32]发现,在对邻硝基苯酚的降解实验中,利用 Na_2SO_4 作为溶液电解质时,污染物的去除

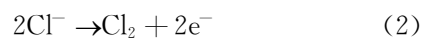
率最高。González等^[33]的处理抗生素废水实验中,以甲氧苄氨嘧啶为目标污染物,当电解质 Na_2SO_4 浓度调整为70 g/L时获得最优的污染物去除效率。

电流密度的大小会影响氧化剂的产量,从而影响直接电化学反应速率^[31]。通常而言,在污染物向阳极扩散不受传质作用所限的低电流密度条件下发生电解反应时,污染物的降解速率和电流效率与电流密度呈正相关。例如,在4-氯苯酚的电氧化中,以BDD作为工作阳极,当施加的电流密度从20 mA/cm²提升为60 mA/cm²时,COD的去除率明显上升^[34]。当电解反应在高电流密度下运行时,反应过程由传质控制,随着电流密度的继续增加,析氧副反应不断增加,导致电流效率和污染物去除率变低。

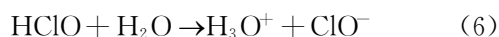
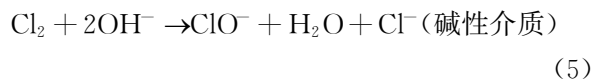
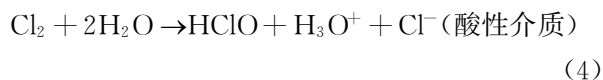
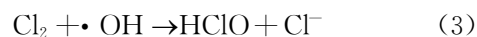
Ammar等^[35]发现,在以0.05 mol/L Na_2SO_4 作为电解质、电流强度为100 mA时,采用BDD电极降解靛蓝胭脂红废水的实验中,靛蓝胭脂红染料溶液在pH=10.0,电解120 min时的脱色率比在pH=3.0,电解270 min时更高,降解速率更快。这是由于碱性介质中的电活性物质更容易被氧化。但是,也有研究发现,在利用BDD为阳极对乙酰氨基酚电化学氧化中,pH值2~12的范围内,乙酰氨基酚均可以被高效地降解去除,污染物的去除效率不受溶液pH值的影响^[36]。pH值的影响可能与污染物种类和实验条件有关。

2.2 阳极产生活性氯的电催化氧化

2.2.1 基本过程与原理 间接电化学氧化的一个典型例子是处理含氯有机废水时电极表面除产生 $\cdot\text{OH}$ 外,还会产生活性氯物种或含氯氧化剂($\cdot\text{Cl}$ 、 ClO^- 、 Cl_2)^[37]。



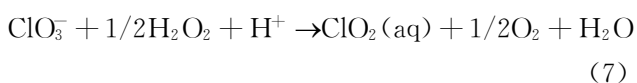
同时还可能发生反应



这些含氯氧化剂活性高,可与 $\cdot\text{OH}$ 共同氧化降解许多有机污染物^[29]。因此,电催化氧化已在游泳池消毒、建筑物表面消毒方面得到应用。但活性氯间接电化学氧化难以对有些种类的有机污染物进行降解,对大部分有机污染物只是起到由大分子转

化成小分子的作用,不能将其彻底降解;中间产物可能比原始有机污染物毒性更大,这些因素极大地影响了活性氯间接电化学氧化在实际废水处理工程中的应用^[11]。值得指出的是,在阳极产生活性氯的过程中,次氯酸盐(ClO^-)会进一步发生氧化,生成有较高健康风险的副产物亚氯酸盐(ClO_2^-)、氯酸盐(ClO_3^-)和高氯酸盐(ClO_4^-)^[9]。

与上述含氯氧化剂不同, ClO_2 具有很强的氧化性而且产生有害的有机氯副产物少,因此,被广泛应用于饮用水、表面水体以及构筑物表面的消毒^[38]。 ClO_2 通常采用化学方法合成,即用氯化物与次氯酸盐/ Cl_2 或与 HCl 反应生成,或者在强酸性介质中用氯酸盐和 H_2O_2 反应生成。



而电化学方法可有效制备氯酸盐和 H_2O_2 ,因此,这为完全用电化学法制备 ClO_2 提供了可能性。在工业上,主要采用电化学法在高温($600\text{ }^\circ\text{C}$)和酸性条件下氧化高浓度 NaCl 卤水(300 g/L),当在卤水中添加重铬酸盐时,产率可达到 90% 以上。操作条件为电解池电压 3 V ,电流密度 $1\ 500\sim 4\ 000\text{ A/m}^2$,单位能耗大约为 5 kWh/kg 氯酸盐。工业生产流程较为复杂,涉及几个电解和化学反应^[38]。 H_2O_2 虽然可在阳极表面通过水的氧化产生($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$),但并不是最有效途径。最有效的途径是 O_2 在阴极表面还原产生 H_2O_2 ($\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$),为获得高产率(接近 100%),可以采用以下方法:1)增加具有催化阴极表面^[39];2)增压提高氧的溶解度,提高传质效率^[40];3)使用射流曝气提高气液接触,降低能耗^[41];4)通过使用穿透式阴极改进反应器设计,并通过采用微流策略使欧姆内阻最小化^[42-43]。

2.2.2 电极材料对活性氯产生的影响 Kraft 等^[44]对不同电极材料的活性氯产率性能进行了研究和归纳,相比于金属铂、掺硼金刚石、石墨电极,金属氧化性电极能获得更高的产活性氯瞬间电流效率。而在金属电极中,包括 Ru 、 Ir 基电极、铂电极、石墨电极在内的活性电极产氯性能明显优于非活性电极(PbO_2 、 SnO_2 、 BDD 电极等)^[25,7]。因此,对于含氯较高的废水,采用活性电极对有机物有更好的氧化降解效果。

2.2.3 影响活性氯产生的主要因素 在反应过程中,活性氯间接电化学氧化会伴随着很多副反应,不

同的溶解 pH 值会对这些副反应发生的难易程度产生很大的影响。低 pH 值条件利于析氯反应,产生大量的活性氯有利于污染物被快速降解^[45]。在高 pH 值条件下,副反应中次氯酸盐会被氧化为高氯酸盐和氯酸盐,使得反应过程中产生的活性氯氧化剂减少。Martinez-Huitle 等^[7]研究了不同 pH 值条件下 0.1 mol/L NaCl 溶液中活性氯物种类的分配规律。研究发现,当 pH 值 >8 时, ClO^- 为主要存在形式;当 pH 值在 $4\sim 8$ 时, HClO 为主要存在形式;当 pH 值 <3 时, Cl_2 为主要形式。在溶液中, ClO^- 的析出电位为 0.89 V (vs. SHE), HClO 的析出电位为 1.49 V (vs. SHE), Cl_2 的析出电位为 1.36 V (vs. SHE), ClO^- 的析出电位远远低于 HClO 和 Cl_2 。因此,可以通过调节溶液 pH 值来减少反应过程中副反应的发生,使溶液处于更有利于 HClO 和 Cl_2 产生的酸性条件,提升污染物的去除效果,提高有机污染物的降解效果。此外,还可以通过提升溶液氯离子的浓度和调控电流密度来提高活性氯的产量,从而促进污染物的去除效果^[46]。值得注意的是,产生氯酸盐(ClO_3^-)和高氯酸盐(ClO_4^-)的副反应也会降低活性氯浓度,从而降低有机污染物的降解效果。

2.3 媒介电化学氧化

2.3.1 基本原理与过程 媒介电化学氧化(Mediated Electrochemical Oxidation, MEO)是利用可逆氧化还原电对(媒介)氧化降解有机污染物的过程^[1]。在该过程中,氧化还原物质被氧化成高价态,实现污染物氧化降解的同时,自身被还原成原来的价态。这是一个可逆的反应过程,氧化还原物质在电解过程中可化学再生和循环使用。在媒介电化学氧化过程中,氧化还原物质作为电极和有机物之间电子转移的介质,避免了有机物与阳极材料表面的直接电子交换,防止电极污染^[47-48]。在处理实际废水时,可以通过投加氧化还原物质来强化间接氧化过程,提升污染物的去除效率。

2.3.2 常见的金属氧化还原对 在媒介电化学氧化过程中,常见的氧化还原物质有金属氧化物 BaO_2 、 CuO 、 NiO 、 MnO_2 ,金属氧化还原电对 $\text{Ce}(\text{IV}/\text{III})$ 、 $\text{Co}(\text{III}/\text{II})$ 、 $\text{Ag}(\text{II}/\text{I})$ 、 $\text{Fe}(\text{III}/\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{III}/\text{II})$ 等。

从发展历程来看, $\text{Ag}(\text{II})$ 作为介质最早被用于处理核废料废水中的放射性物质和有毒有机物,之后被大量用于处理煤油、尿素、乙二醇、苯等有机

物^[48-49]。对于破坏非卤代有机物,Ag(II)是一种很强的氧化剂,然而处理卤代有机物时,在氧化过程中生成的卤素离子易与Ag(II)反应生成沉淀,阻碍反应的进行,Fe(III)和Co(III)作为强氧化剂则可以避免这一问题。

Sequeira等^[50]研究了利用Co(III)和Ag(II)作为媒介对异丙醇的氧化降解效果,发现Co(III)和Ag(II)主导的媒介电化学氧化可以在室温下将酸性(6 mol/L 硝酸)的异丙醇氧化为二氧化碳和乙酸,Co(III)作为媒介的电化学氧化效果最优。Ag(II)与支撑电解质的副反应会抑制氧化作用,而Co(III)的存在提升了异丙醇氧化反应的动力学。研究发现,提高电流密度、降低电解液初始pH值、交替施加电流和适当的阴阳极隔膜(陶瓷隔膜)的条件下,异丙醇氧化成乙酸的效率更高。此外,提升温度和延长反应时间可以促进乙酸的进一步氧化。

Matheswaran等^[6]利用Ce(IV)作为媒介研究了苯酚的降解矿化,发现投加的金属离子浓度、酸性电解质浓度、温度、反应器中流速和电流密度等多种条件会直接影响金属离子Ce的氧化速率。实验优化了苯酚处理的条件,在1 mol/L Ce(III)、3 mol/L 硝酸、90 °C的最优条件下可以高效降解10 000 mg/L的苯酚,矿化率可达93%(以CO₂计)。Ce(IV)氧化剂被证实具有很高的稳定性,在电化学氧化过程中不会有沉淀发生^[51-52]。

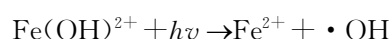
2.4 电Fenton与光电Fenton

电催化氧化的一个典型技术是电Fenton反应^[2]。经典的Fenton反应是在酸性条件下(pH=2.8~3.0)H₂O₂被Fe²⁺活化后生成具有强氧化能力的羟基自由基·OH,并引发生成更多的其他活性氧物质,从而实现有机物的降解,这个过程是一个复杂的均相水溶液反应。经典Fenton反应在实际应用中具有如下局限:需要pH值为3左右的强酸性环境、会产生大量的铁泥、H₂O₂利用率低、Fe³⁺还原困难、需要投加大量亚铁。而电Fenton的反应中,H₂O₂通过O₂在电解池阴极表面通过两电子还原反应产生,然后被溶液中存在的Fe²⁺所激活,产生高氧化活性的·OH,Fe²⁺被氧化为Fe³⁺,·OH可有效氧化有机污染物。电Fenton有多种形式,包括铁阳极产生Fe²⁺,阴极产生H₂O₂,进行Fenton反应;阴极产生H₂O₂,Fe²⁺由外源投加;阳极产生Fe²⁺,外源投加H₂O₂;Fe²⁺和H₂O₂都由外部投加,Fe²⁺在加入后氧化成Fe³⁺,在阴极上连续再生,无需再

投入等^[2]。

电芬顿技术的优点在于:H₂O₂可由电解法原位生成,无需外源添加,避免了该危化品贮存与运输风险;Fe²⁺可由阴极再生,铁盐加入量少,铁泥产生量也有所减少。存在的缺点:1)电流效率低,H₂O₂产率不高;2)不能充分矿化有机物,产生的中间产物可能毒性更强;3)由电极原位产生Fe²⁺的量有限,常需外源添加Fe²⁺,因此,仍有铁泥需要处理;4)更适合处理酸性废水,对于中碱性废水仍需调酸,增加了处理成本^[25]。

针对上述存在的问题,研究者除研发氧气接触面积大且对H₂O₂生成有催化作用的新型阴极材料外^[10],还研发了光助电化学氧化技术:H₂O₂/Fe²⁺/UV系统的光电芬顿(Photoelectro-Fenton,PEF)和TiO₂/UV系统的异相TiO₂光电催化(photoelectrocatalysis)^[53]。PEF是指在电芬顿的基础上辅以UV辐射而强化氧化降解作用^[25]。其原理为UV和Fe²⁺都可催化H₂O₂分解产生·OH,且二者对H₂O₂催化分解生成·OH存在协同效应。因为铁的某些羟基络合物(pH值为3~5时,Fe³⁺以Fe(OH)²⁺形式存在)有较好的吸光性能,可发生光敏化反应生成更多·OH所致。与此同时,其能加强Fe³⁺的还原,使Fe²⁺再生。这样有助于维持Fe²⁺浓度而保证Fenton反应不断进行,从而降低Fe²⁺用量,保持较高的H₂O₂利用率^[54]。



近年来,很多研究着眼于功能性电极材料的开发,以提升用于电芬顿反应的H₂O₂产率,从而提升电Fenton反应效率。Zhou等^[55]通过对石墨毡的缺陷位点和含氧官能团调控,将H₂O₂产率提高了5倍,利用原位电芬顿实现了水中污染物的高效去除。Liang等^[56]通过构建双金属MOFs促进电子转移,降低了H₂O₂生成能垒,进而将水中环丙沙星的去速率提升了7.5倍以上。已有许多文献对EF和PEF的研究进展进行了综述,笔者不重点介绍光电Fenton反应,重点就光电催化氧化的研究进展进行综述。

2.5 光电催化氧化

光(助)电催化氧化即在光照条件下激化半导体材料产生具有氧化性空穴,在电场作用下强化这种光生电子和空穴的过程。通常而言,电极材料为需要具有光响应的光催化材料。

2.5.1 基本原理与过程 TiO₂/UV系统是一类常

见的光催化氧化反应。 TiO_2 在 $\lambda < 380 \text{ nm}$ 的UV光子照射下使电子从价带(valence band)向导带(conduction band)跃迁,在导带上产生光生电子(e_c^-)并在价带上产生带正电荷的空穴(h_{VB}^+)^[54],光生空穴与吸附的水分子发生反应,产生 $\cdot\text{OH}$,有机污染物可被光生空穴或产生的 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解。此外,通过光生电子还会产生一些氧化活性相对弱的活性物种 ROS,如超氧自由基离子 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{HO}_2$ 、 H_2O_2 和更多的 $\cdot\text{OH}$ 。光电催化氧化中,导致光催化效率降低的最大因素是光生电子与没有利用的空穴复合或与吸附的 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,而通过向受紫外光照射的半导体Ti/TiO₂阳极施加恒电流或偏压,较之纯的光催化、光解或电化学氧化,光电化学氧化能大幅度提高废水中有机污染物的降解效率(见图2)^[54]。因为光生电子可以不断地通过外电路导出,有效抑制一些低活性物种的生成,并产生大量光生空穴,进而产生更多异相 $\cdot\text{OH}$ 。这种光电催化氧化可大幅度促进电子-空穴对有效分离并加速空穴和电极表面 $\cdot\text{OH}$ 的氧化物种产生,与单纯的光催化相比,提高了对有机污染物的氧化分解能力^[57]。

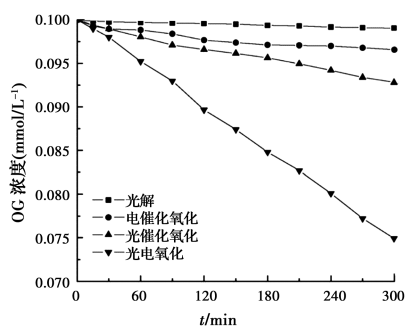


图2 光解、电催化氧化、光催化氧化和光电氧化对染料浓度降解的影响^[54]

Fig. 2 Decrease of the dye concentration during photolysis, electrooxidation, photocatalysis and electro-assisted photocatalysis processes under UV light irradiation^[54]

2.5.2 电极材料的影响 Ti系和Bi系电极材料是光电氧化中应用最多的电极材料。最典型的光阳极为包覆 TiO_2 的Ti电极^[58],或者含RuTi氧化物的Ti阳极^[59]。前者在低电流密度下是稳定的,因此,在恒电位条件下常用于三电极反应器中,而后者是DSA型电极材料,在高电流密度下,超高的稳定性使其可用在两电极反应器中。Carneiro等^[60]证实,用50 mL含0.01 mol/L Na_2SO_4 、pH值为12.0和0.05 mmol/L活性蓝4的溶液填充三电极的阳极

室,阳极采用 10 cm^2 的Ti/TiO₂,施加1 V偏电压(vs Ag/AgCl)时会产生很强的氧化剂。电化学氧化处理1 h后,可得到20%的脱色率,但当用450 W的UV光对阳极照射时(入射强度为 50 mW/cm^2),可获得高达100%的脱色率,但TOC去除率只有37%,这说明光电催化氧化产生了较难用空穴或 $\cdot\text{OH}$ 完全氧化的中间产物。

采用Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂阳极可处理高浓度的染料废水,因为对该阳极施加高电流密度仍能保持很好的稳定性。例如,Pelegri等^[61]在光化学反应器中配置电化学装置(Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂阳极作工作电极、Ti网作阴极、Ag/AgCl作参比电极),电压恒定1.8 V,平均电流23 mA,若直接将pH值为11的30 mg/L活性蓝19染料废水置于500 W UV辐射下(仅光解)反应2 h,脱色率仅为15%,TOC去除率为7.2%。若同时在 5 cm^2 的Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂阳极上施加1.8 V电压(vs. Ag/AgCl)(光电协同),则反应2 h脱色率可达95%,TOC去除率为52%。而不采用光照仅为电化学氧化,脱色率也只有35%,TOC去除率为9.6%。光电存在的这种协同效应与在RuO₂表面 H_2O 放电产生 $\cdot\text{OH}$ ($\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\cdot\text{OH}) + \text{H}^+ + e^-$)和TiO₂表面因光生空穴通过反应式 $h_{VB}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ 同时也产生了 $\cdot\text{OH}$ 有关。

卤氧铋(BiOX)是近年来备受关注的新型半导体材料^[62]。BiOCl、BiOBr、BiOI的带隙宽度分别为3.46、2.80、1.80 eV,均为间接跃迁带隙半导体,受激电子需要穿过K层才能跃迁到导带,能有效降低电子和空穴的复合几率^[63]。BiOX的层状结构是由双卤素离子层(X_2^{2-})和铋氧层($\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$)相互交替排列成,最终导致BiOX具有高度的各向异性。这种正负交替的排布方式将沿[001]方向形成较强的内电场,通过偶极矩诱导光生电子-空穴有效分离,因此有非常出色的性能,如,BiOCl材料具有更高的光生载流子浓度和光生电子空穴的分离效率^[64]。BiOX光催化材料的合成和改性方法已被广泛报道,通过光的吸收范围由紫外光到可见光,微观形貌从三维材料到二维材料,晶体结构从氧空位和缺陷的调控到晶面暴露的研究,BiOX材料的光电催化性质得到大幅提升^[62]。

2.5.3 影响光电催化氧化的因素 除了用于反应的电极材料种类和电解池构型,pH值和电解质对光电催化氧化有很大的影响。Zanoni等^[57]和

Carneiro 等^[58]发现,支持电解质溶液对偶氮染料活性橙 16 有明显影响并与溶液的 pH 值也相关。该实验是采用 UV 光照 Ti/TiO₂ 三电极系统,偶氮染料活性橙 16 浓度为 0.04~0.05 mmol/L,支持电解质为 0.025~0.5 mol/L NaCl 或 Na₂SO₄,pH 值变化幅度为 2~12,在阳极上施加偏电压 1.0 V(vs SCE)。研究发现,在所有的处理中,反应大约 20 min 可完全脱色,但对氯化物电解质溶液,在 pH<6 时降解更快,而对硫酸盐电解质溶液,pH>10 时降解最快。NaCl 在酸性介质中展现出的优势归因于在光阳极所产生的空穴能氧化 Cl⁻ 产生活性氯物种(Cl₂、·ClO⁻、·HClO),可能还有其他自由基,如·Cl 和·Cl₂,因此,比 Na₂SO₄ 作为电解质的体系产生的异相·OH 对有机物氧化速率更快。而碱性介质可抑制含氯氧化剂的产生,降低了对有机污染物的降解能力。对 0.04 mmol/L 甲基橙光催化 3 h 后,在 pH 值为 4.0 的 0.5 mol/L NaCl 溶液和 pH 值为 12.0 的 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液中可分别获得 62% 和 56% 的矿化率。

3 电化学反应器

3.1 反应器构型

电化学氧化水处理过程涉及污染物的传质(水体相→电极)、吸附(吸附到电极活性位点)和电子转移(吸附的污染物⇌电极)三大步骤^[65]。过去的研究主要集中在电极材料以及反应机理与污染物降解过程等方面,较少涉及电极形状及反应器构型,然而这两者会直接影响传质和电子转移^[66],因此,电极形状和反应器构型十分重要。

3.1.1 浸没式电化学反应器 依据待处理水相对于固定式电极的运动方式或流态,可分为全混式(mixed model)和推流式(plug flow model)两种主要流态^[11]。相对应的反应器称之为全混式连续搅拌反应池(mixed tank cell 或 CSTR),在许多文献中也称为平板电极浸没式反应器或流过式反应器(flow-by),以及推流反应池或穿透式反应器(flow-through cell 或 flow-pass cell)。浸没式电化学反应器固定电极浸没在盛有待处理水的容器中,两个极板之间的空间为过水通道。为防止电极表面的浓差极化,池内常采用机械搅拌方式(如实验室采用磁力搅拌、机械搅拌、泵混合搅拌),加速目标污染物向电极表面扩散,电化学反应发生在极板表面(图 3)。

在常规浸没式反应器中,由于水中污染物向电

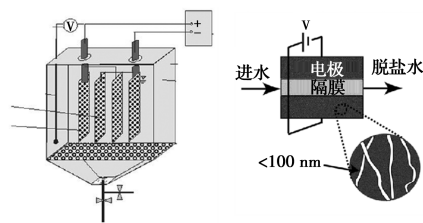


图 3 典型的平板电极浸没式反应器及过水通道示意图^[67]

Fig. 3 Typical flow-by cell immersed in solution and feed water movement channel^[67]

极表面移动主要靠自由扩散(diffusion),因此传质高度受限。该反应器传质效率和电流效率低,当要求出水中污染物浓度超低排放时,采用这种反应器难以实现^[68]。

3.1.2 穿透式电化学(flow-through)反应器 穿透式电化学反应器则是采用多孔材料作为电极,两电极之间用介电材料隔开,形成“三明治”结构^[69-70](图 4),含污染物废水穿过电极内部孔隙,使污染物得以分离或降解。与传统浸没式反应器相比,它有明显优点:1)极板间距极小。由于不作为过水通道,两电极之间只用很薄的绝缘介电隔膜隔开,使得反应过程中两极板间的电阻变小,因此,废水中有机污染物可在低电压或者低电导率(不需外加电解质)情况下发生电化学反应。而在使用常规电化学反应器过程中,当溶液的导电性较差时,为了获得一个合理有效的槽电压,通常会向反应体系内加入较多电解质,无疑会增加运行成本,且可能产生二次污染。另一方面,极板间距极小还可在单位体积内高密度布置电极单元,增加处理效率^[71-72]。2)传质效率和电子转移效率高。多孔电极有高的空隙率和大孔隙,电极材料的高孔隙率有利于介质流动,大孔结构可有效提高电极面积,水被强制穿过电极,因而与吸附位点接触机会大幅提高,传质率高,电子转移效率也高,因此,有很高的电流效率和污染物降解率。3)可快速完成电化学反应过程,降低能耗损失,可实现连续运行反应。此外,极小的极板间距可布置高度密集的电极板,在单位空间内串联更多单元反应池,使处理效能得到进一步提升。

Dos Santos 等^[68]比较了传统浸没式电极反应器和穿透式电极反应器电氧化降解有机污染物的效果,明显看出后者传质效率提高 3 倍以上,污染物去除率提高 2~3 倍。Liu 等^[73]用石墨烯基碳纳米管作阳极,利用穿透式反应器电化学氧化亚铁氰化物(Fe(CN)₆⁴⁻),相比于传统浸没式反应器,传质效率

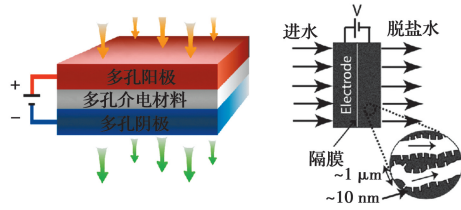


图 4 穿透式电极反应器示意图^[69]

Fig. 4 Schematic diagram of flow-through reactor^[69]

提高 15 倍,用该反应器处理四环素、酚及草酸,去除率高达 93%。Liu 等^[65]用碳纳米管穿透式电极反应器氧化去除水中染料时,发现其传质效率是传统浸没式电极的 6 倍,这种强制对流促进的高传质效率是获得高电流效率和有机污染物高去除率的最主要原因。

目前,应用于电氧化水处理技术的穿透式电极反应器多数为过滤式。Vecitis 等^[74]设计了一种穿透式电极反应装置用于有机染料电化学氧化(图 5)。采用多孔的不锈钢平板作阴极,中间开有圆孔的硅橡胶垫圈作为介电隔膜,金属 Ti 环作为阳极环与负载多壁碳纳米管膜(MWNT)的聚四氟乙烯(PTFE)紧贴构成阳极。研究发现,当采用的 MWNT 约为 41 μm,水力停留时间 ≤ 1.2 s 时,施加 2 V 电压可使单次进水中有机染料的 98% 得到氧化。

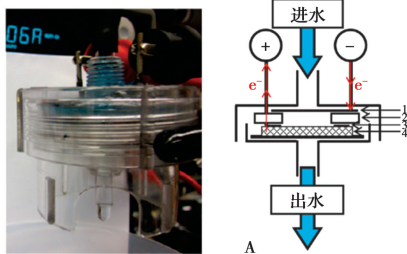


图 5 一种电化学氧化处理有机染料废水的穿透式电极反应器^[74]

Fig. 5 The flow-through cell for electro-oxidation process^[74]

Gao 等^[75]在此基础上基于碳纳米管膜堆叠的“三明治”式进一步研发了一种过滤式反应器(图 6),通过电 Fenton 反应实现污染物的降解,同时可实现 Fe²⁺ 再生。实验以草酸和 POPs(三氟乙酸 TFA 和三氯乙酸 TCA)为目标污染物,发现这种反应器构型下污染物通过电 Fenton 降解的效果是单独加电或仅靠 Fenton 反应效率之和的 4 倍,说明利用这种穿透式构型实现的电 Fenton 反应具有显著的协同效应。

Nath 等^[37]采用不锈钢网和石墨片作为阴阳

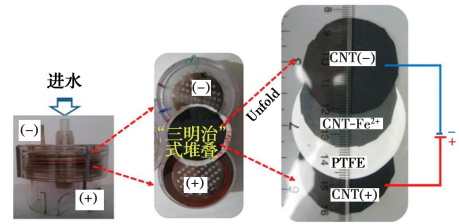


图 6 “三明治”式电芬顿系统中发生的电化学反应^[75]

Fig. 6 Electrochemical reaction occurred in sandwiched electro-Fenton system^[75]

极,尼龙网作为介电隔膜构建了一个 3 层结构的穿透电极反应器,利用该装置处理卤水产生的活性氯(Cl₂、·HClO 等)作为消毒剂获得较好效果。电极间距不足 100 μm,有利于提高电流效率,采用该装置处理 0.5 mol/L 卤水可获得 ClO⁻,电流效率高于 60%。当施加 1 V 直流电时,单次穿透操作就可从低至 0.004 mol/L 氯离子的水中产生足以满足消毒的 Cl₂ 量。其电化学反应器装置结构及工艺如图 7 所示。

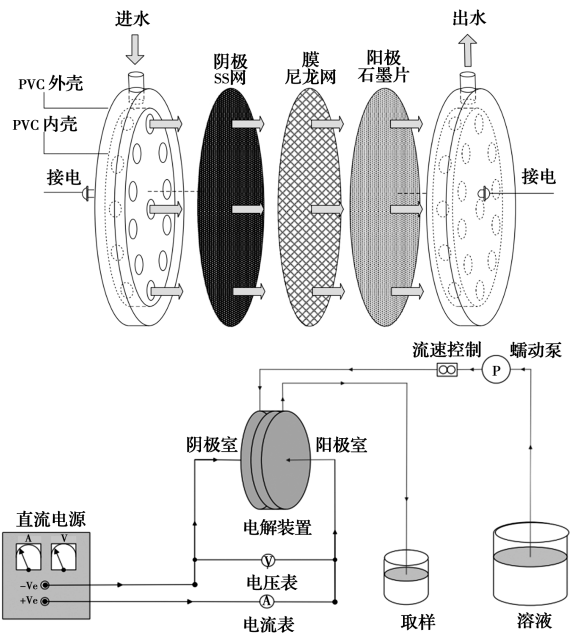


图 7 一种用于电催化氧化产活性氯的穿透式电极反应器结构及工艺路线图^[37]

Fig. 7 The architecture of the perforated electrode flow-through electrolytic reactor and line diagram of the active chlorine electrogenerator^[37]

3.2 供电方式

电催化氧化反应的供电方式主要有直流供电和脉冲供电^[76]。在电催化氧化过程中,电流大小(密度)是直接影响电催化氧化效率和能耗的关键参数。目前以直流供电方式为主,大量的研究侧重于在电

催化氧化降解污染物过程中对电流密度的调控和参数优化。而随着三维电极的开发和应用,脉冲供电方式也逐渐得到了更多的关注和研究。

脉冲供电方式是一种利用瞬间放电的脉冲技术,采用“通电-断电”交替的方式进行,电流的间歇反应可以加快离子的扩散速度,降低过电位产生的能耗。同时,脉冲作用可减少极板表面的沉积物,抑制扩散层增厚,缓解甚至解决电极浓差极化带来的传质受限问题,提升电流利用效率^[77]。同时,由于脉冲断电时电流为零,在电化学反应的相同时间内,电能消耗明显降低,在节约能耗上具有一定的优势,为电化学氧化技术进一步工程应用提供较好的基础。

袁玉南等^[78]对比了脉冲和直流通电两种供电方式对于氨氮的电化学氧化效果。实验发现,相较于传统的直流供电方式,脉冲电流下的氨氮氧化速率更快,在最优的操作参数下,240 min后脉冲电流和直流电下氨氮去除率分别为85.01%、73.22%,脉冲供电处理的氨氮去除率提升了11.79%,电能消耗可节约26.20%,每处理1 t氨氮,脉冲供电的氯离子外加添加量相比直流电处理减少了13.92%。此外,在低浓度氨氮的处理中,脉冲电流下的氧化速率更快,优势更为突出,而在高浓度氨氮废水($C > 180$ mg/L)的处理中,脉冲电流优势则不明显。

脉冲供电模式下,脉冲参数会影响电化学参数,对脉冲电流密度、脉冲频率、脉冲电压、占空比等参数的优化和调控可以有效提升污染物的降解效率和降低能耗。Mu'Azur等^[79]在利用脉冲供电方式对苯酚降解的实验中,探讨并优化了电流密度、占空比、初始苯酚浓度等因素对苯酚降解和矿化效率的影响,研究发现,最优条件下(电流密度15 mA/cm²、占空比90%、初始苯酚浓度500 mg/L),苯酚和TOC的去除率分别为59.41%、33.08%,能耗分别为111、205 kWh/kg。

4 电化学氧化技术在水处理中的应用

电化学氧化技术自1970年被开发以来^[48],得到了大量的研究和关注,电化学氧化工艺水质适用范围广,通常在废水处理过程中的尾端深度净化,以达到污染物超低排放的净水要求。除了强化水中污染物的去除,利用电催化氧化技术从废水中回收资源,扩大水处理规模,实现资源化、能源化和工程化

也逐渐得到了很多关注。例如,Sergienko等^[80]利用含Mn₂O₃涂层的石墨毡电极,实现了废水中硫化物的氧化去除以及高效、选择性的硫回收。此外,电催化氧化技术可以将金属螯合物氧化成自由的金属离子,再通过浓缩或还原等过程实现废水中金属的回收^[81]。面向实际废水的净水要求,电催化氧化技术也逐渐扩大化和规模化,得到了很好的工程应用。Huang等^[82]以Ti/PbO₂作为阳极、Ti板为阴极,开发了有效容积2.8 m³的反应装置,实现了废水中COD的氧化去除、脱色以及水质消毒。该装置千克COD的工业能耗为43.5 kWh,电流效率为32.8%,操作费用为每吨0.44美元,平均电价仅为0.11 kWh。同时,商品化的模块式电氧化技术设备也不断推广应用,例如,徐州工业园污水处理厂的末端配备了6套EP-凯森电催化氧化设备进行废水的深度处理(2 000 m³/d),单个电氧化模块处理能力可达15~20 m³/h,自2017年7月电氧化模块投入调试使用至今,电耗<5 kWh/m³,出水水质可满足废水一级A的排放标准。未来电催化氧化技术进一步工程化的关键在于提升处理效率以及降低操作费用。

5 总结与展望

近年来,随着对环境水污染的重视以及材料科学与电化学的不断发展,电氧化水处理技术的研究日趋深入。从传统的金属电极到新型功能性电极材料的开发、电极材料的微界面调控、从单一的电氧化过程到光助电化学以及多种反应过程的耦合联用、从废水中污染物的去除到实现废水资源化与同步能源化,电氧化水处理技术的研究取得了长足的进步。此外,电氧化技术逐渐融合膜分离和生物处理等其他方法,形成绿色、高效的净水工艺,提高能源利用效率,有助于实现“碳中和”的社会建设目标。

电氧化水处理技术的发展也存在一些瓶颈与挑战。提升传质效果是电氧化水处理技术效率的核心,而基于强化传质效率提出的穿透式电极反应器在电化学氧化水处理上的应用仅10 a左右,历史较短,利用穿透式构型可进一步促进阳极电化学氧化处理有机污染物获得更高的效率,尤其是搭建较大规模的穿透式反应器采用(光)电化学氧化连续处理更大体量的废水仍有很大的研究空间;为满足实际工程应用而制备廉价高效的电极材料仍有待研究。

综合相关研究与应用的态势,笔者认为电氧化水处理技术在未来一段时间内的研究方向将主要聚焦于3个方面:

1)功能电极材料的设计开发。高效稳定的电极材料是电氧化水处理技术的核心,基于优化电子转移和微界面调控的电极材料的开发将直接影响电氧化水处理效率,是当前和未来的研究重点。同时,研制高效、廉价、可大规模制备的电极材料以期实现电氧化技术的大规模实际工程应用。

2)反应器结构优化。电极反应器的结构优化将影响反应过程中的流道和流场分布,强化水处理效果,降低能耗损失。同时,多种工艺的组合联用实现协同效应,达到高效、绿色清洁生产。

3)资源能源的回收。废水的污染物含有大量的化学能,如何将其化学能回收,实现污染物的降解和同步产能是未来水污染处理的方向,通过控制电极反应和精细化的微界面调控,将污染物高效分离与定向转化,进而实现资源化与能源化是未来水污染控制技术的重要方向。

参考文献:

- [1] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. 电化学水处理技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2018, 12(3): 677-696.
HU C Z, LIU H J, QU J H. Research progress of electrochemical technologies for water treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(3): 677-696. (in Chinese)
- [2] 曲久辉, 刘会娟. 水处理电化学原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
QU J H, LIU H J. Principles and techniques of electrochemistry in water treatment [M]. Beijing: Science Press, 2007. (in Chinese)
- [3] RODRIGO M A, CAÑIZARES P, SÁNCHEZ-CARRETERO A, et al. Use of conductive-diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment [J]. Catalysis Today, 2010, 151(1/2): 173-177.
- [4] CHATZISYMEON E, DIMOU A, MANTZAVINOS D, et al. Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO₂ anode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/2/3): 268-274.
- [5] TZEDAKIS T, SAVALL A. Electrochemical regeneration of Ce (IV) for oxidation of p-methoxytoluene [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(5): 589-597.
- [6] MATHESWARAN M, BALAJI S, CHUNG S J, et al. Mediated electrochemical oxidation of phenol in continuous feeding mode using Ag (II) and Ce (IV) mediator ions in nitric acid: A comparative study [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(1): 28-34.
- [7] MARTÍNEZ-HUITLE C A, BRILLAS E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2009, 87(3/4): 105-145.
- [8] COMNINELLIS C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(11/12): 1857-1862.
- [9] COMNINELLIS C, KAPALKA A, MALATO S, et al. Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R & D [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2008, 83(6): 769-776.
- [10] SALAZAR-BANDA G R, SANTOS G D O S, DUARTE GONZAGA I M, et al. Developments in electrode materials for wastewater treatment [J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2021, 26: 100663-100673.
- [11] MARTÍNEZ-HUITLE C A, RODRIGO M A, SIRÉS I, et al. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(24): 13362-13407.
- [12] SANTOS G D O S, GONZAGA I M D, DÓRIA A R, et al. Testing and scaling-up of a novel Ti/Ru_{0.7}Ti_{0.3}O₂ mesh anode in a microfluidic flow-through reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125568-125578.
- [13] DE O S SANTOS G, VASCONCELOS V M, DA SILVA R S, et al. New laser-based method for the synthesis of stable and active Ti/SnO₂-Sb anodes [J]. Electrochimica Acta, 2020, 332: 135478-135489.
- [14] MELLO R, SANTOS L H E, PUPO M M S, et al. Alachlor removal performance of Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anodes prepared from ionic liquid solution [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22(5): 1571-1580.
- [15] BEZERRA C W D A, SANTOS G D O S, PUPO M M D S, et al. Novel eco-friendly method to prepare Ti/

- RuO₂-IrO₂ anodes by using polyvinyl alcohol as the solvent [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 859: 113822.
- [16] GONZAGA I M D, DÓRIA A R, VASCONCELOS V M, et al. Microwave synthesis of Ti/(RuO₂)_{0.5}(IrO₂)_{0.5} anodes: Improved electrochemical properties and stability [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 874: 114460-114471.
- [17] DÓRIA A R, SANTOS G O S, PELEGRINELLI M M S, et al. Improved 4-nitrophenol removal at Ti/RuO₂-Sb₂O₄-TiO₂ laser-made anodes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(19): 23634-23646.
- [18] SUND N, HONG X T, WU K M, et al. Simultaneous removal of ammonia and phosphate by electro-oxidation and electrocoagulation using RuO₂-IrO₂/Ti and microscale zero-valent iron composite electrode [J]. *Water Research*, 2020, 169: 115239-115250.
- [19] MOURA DE SALLES PUPO M, DA SILVA L M, DE OLIVEIRA SANTIAGO SANTOS G, et al. Synthesis and characterization of ternary metallic oxide electrodes containing (SnO₂)₉₃Sb₅M₂ (M=Ce, Ta, Bi, Gd) using an ionic liquid as the precursor solvent [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2020, 207(12): 1736-1754.
- [20] SUN Y, CHENG S A, MAO Z Z, et al. High electrochemical activity of a Ti/SnO₂-Sb electrode electrodeposited using deep eutectic solvent [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124715-124722.
- [21] YIN X, LIU Q W, CHEN Y, et al. Preparation, characterization and environmental application of the composite electrode TiO₂-NTs/SnO₂-Sb with carbon aerogels [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(10): 3124-3133.
- [22] LEE Y B, PARK Y. Ultrathin multilayer Sb-SnO₂/IrTaO_x/TiO₂ nanotube arrays as anodes for the selective oxidation of chloride ions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 840: 155622-155631.
- [23] SHAO D, ZHANG X L, LYU W, et al. Magnetic assembled anode combining PbO₂ and Sb-SnO₂ organically as an effective and sustainable electrocatalyst for wastewater treatment with adjustable attribution and construction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(51): 44385-44395.
- [24] GENG P, SU J Y, MILES C, et al. Highly-ordered magnéli Ti₄O₇ nanotube arrays as effective anodic material for electro-oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 316-324.
- [25] SIRÉS I, BRILLAS E, OTURAN M A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(14): 8336-8367.
- [26] MARSELLI B, GARCIA-GOMEZ J, MICHAUD P A, et al. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(3): D79-D83.
- [27] MARTÍNEZ-HUITLE C A, QUIROZ M A, COMNINELLIS C, et al. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(4): 949-956.
- [28] ZHU X P, TONG M P, SHI S Y, et al. Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4914-4920.
- [29] PANIZZA M, CERISOLA G. Electrochemical oxidation of 2-naphthol with in situ electrogenerated active chlorine [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(11): 1515-1519.
- [30] MARTÍNEZ-HUITLE C A, FERRO S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35(12): 1324-1340.
- [31] KHANDEGAR V, SAROHA A K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 128: 949-963.
- [32] RABAAOUI N, SAAD M E K, MOUSSAOUI Y, et al. Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250/251: 447-453.
- [33] GONZÁLEZ T, DOMÍNGUEZ J R, PALO P, et al. Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution [J]. *Desalination*, 2011, 280(1/2/3): 197-202.
- [34] MARTÍNEZ-HUITLE C A, DOS SANTOS E V, DE ARAÚJO D M, et al. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 674: 103-107.

- [35] AMMAR S, ABDELHEDI R, FLOX C, et al. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2006, 4(4): 229-233.
- [36] BRILLAS E, SIRÉS I, ARIAS C, et al. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(4): 399-406.
- [37] NATH H, WANG X, TORRENS R, et al. A novel perforated electrode flow through cell design for chlorine generation [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(4): 389-395.
- [38] SALES MONTEIRO M K, SALES MONTEIRO M M, DE MELO HENRIQUE A M, et al. A review on the electrochemical production of chlorine dioxide from chlorates and hydrogen peroxide [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, 27: 100685-100700.
- [39] PÉREZ J F, SÁEZ C, LLANOS J, et al. Improving the efficiency of carbon cloth for the electrogeneration of H_2O_2 : Role of polytetrafluoroethylene and carbon black loading [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(44): 12588-12595.
- [40] PÉREZ J F, GALIA A, RODRIGO M A, et al. Effect of pressure on the electrochemical generation of hydrogen peroxide in undivided cells on carbon felt electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 248: 169-177.
- [41] PÉREZ J F, LLANOS J, SÁEZ C, et al. The jet aerator as oxygen supplier for the electrochemical generation of H_2O_2 [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 466-474.
- [42] PÉREZ J F, LLANOS J, SÁEZ C, et al. A microfluidic flow-through electrochemical reactor for wastewater treatment: A proof-of-concept [J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 82: 85-88.
- [43] PÉREZ J F, SABATINO S, GALIA A, et al. Effect of air pressure on the electro-Fenton process at carbon felt electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 273: 447-453.
- [44] KRAFT A, BLASCHKE M, KREYSIG D. Electrochemical water disinfection Part III: Hypochlorite production from potable water with ultrasound assisted cathode cleaning [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32(6): 597-601.
- [45] TRASATTI S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1987, 32(3): 369-382.
- [46] GRGUR B N, MIJIN D. A kinetics study of the methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 429-438.
- [47] PANIZZA M, CERISOLA G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6541-6569.
- [48] MUTHURAMAN G, MOON I S. A review on an electrochemically assisted-scrubbing process for environmental harmful pollutant's destruction [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(5): 1540-1550.
- [49] TEDDER D W, POHLAND F G. Emerging technologies in hazardous waste management III [M]. Washington, D C: American Chemical Society, 1993.
- [50] SEQUEIRA C A C, SANTOS D M F, BRITO P S D. Mediated and non-mediated electrochemical oxidation of isopropanol [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(17): 6093-6096.
- [51] BALAJI S, CHUNG S J, MATHESWARAN M, et al. Destruction of organic pollutants by cerium(IV) MEO process: A study on the influence of process conditions for EDTA mineralization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 596-603.
- [52] CHUNG Y H, PARK S M. Destruction of aniline by mediated electrochemical oxidation with Ce(IV) and Co(III) as mediators [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(6): 685-691.
- [53] XIE Y B, LI X Z. Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO_2 -Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 95(1): 39-50.
- [54] ENGWALL M A, PIGNATELLO J J, GRASSO D. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction [J]. *Water Research*, 1999, 33(5): 1151-1158.
- [55] ZHOU J, AN X Q, LAN H C, et al. New insights into the surface-dependent activity of graphitic felts for the electro-generation of H_2O_2 [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 144875-144883.
- [56] LIANG H, LIU R P, HU C Z, et al. Synergistic effect of dual sites on bimetal-organic frameworks for highly

- efficient peroxide activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124692-124702.
- [57] ZANONI M V B, SENE J J, ANDERSON M A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 157(1): 55-63.
- [58] CARNEIRO P A, OSUGI M E, FUGIVARA C S, et al. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(3): 431-439.
- [59] CATANHO M, MALPASS G R P, MOTHEO A J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA © electrodes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62(3/4): 193-200.
- [60] CARNEIRO P A, OSUGI M E, SENE J J, et al. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(22/23): 3807-3820.
- [61] PELEGRINI R, PERALTA-ZAMORA P, DE ANDRADE A R, et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 22(2): 83-90.
- [62] 李瞳. 光化学反应中光生电子及共生自由基的调控与利用研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
LI T. The research on regulation and utilization of photo-induced electron and concomitant free radical in photochemical reaction [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [63] YE L Q, GONG C Q, LIU J Y, et al. Bi_n(Tu)_xCl_{3n}: A novel sensitizer and its enhancement of BiOCl nanosheets' photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(17): 8354-8360.
- [64] GUAN M L, XIAO C, ZHANG J, et al. Vacancy associates promoting solar-driven photocatalytic activity of ultrathin bismuth oxychloride nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10411-10417.
- [65] LIU H, VECITIS C D. Reactive transport mechanism for organic oxidation during electrochemical filtration: Mass-transfer, physical adsorption, and electron-transfer [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(1): 374-383.
- [66] ZHANG C, JIANG Y H, LI Y L, et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 455-467.
- [67] SUSS M E, BAUMANN T F, BOURCIER W L, et al. Capacitive desalination with flow-through electrodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9511-9519.
- [68] DOS SANTOS E V, SENA S F M, DA SILVA D R, et al. Scale-up of electrochemical oxidation system for treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(14): 8466-8475.
- [69] 吉庆华. 高性能石墨烯电极材料制备及吸附/分离/转化水中重金属的作用机制[D]. 中国科学院大学, 2015.
JI Q H. Preparation of high performance graphene-based electrode materials and mechanistic study on its adsorption/separation/transformation of aqueous heavy metals [D]. University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [70] ZHOU Y J, JI Q H, LIU H J, et al. Pore structure-dependent mass transport in flow-through electrodes for water remediation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(13): 7477-7485.
- [71] TANG W W, LIANG J, HE D, et al. Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends [J]. *Water Research*, 2019, 150: 225-251.
- [72] ZHOU Y J, ZHANG G, JI Q H, et al. Enhanced stabilization and effective utilization of atomic hydrogen on Pd-in nanoparticles in a flow-through electrode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11383-11390.
- [73] LIU Y B, DUSTIN LEE J H, XIA Q, et al. A graphene-based electrochemical filter for water purification [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(39): 16554-16562.
- [74] VECITIS C D, GAO G D, LIU H. Electrochemical carbon nanotube filter for adsorption, desorption, and oxidation of aqueous dyes and anions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(9): 3621-3629.
- [75] GAO G D, VECITIS C D. Reactive depth and performance of an electrochemical carbon nanotube network as a function of mass transport [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11):

- 6096-6103.
- [76] 雷佳妮, 袁孟孟, 郭华, 等. 电化学氧化技术供电方式研究进展[J]. 工业水处理, 2019, 39(12): 7-12.
LEI J N, YUAN M M, GUO H, et al. Advances in the study of power supply mode of electrochemical oxidation technology [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(12): 7-12. (in Chinese)
- [77] HUANG C P. Solar hydrogen production via pulse electrolysis of aqueous ammonium sulfite solution [J]. Solar Energy, 2013, 91: 394-401.
- [78] 袁玉南, 唐金晶, 陶长元, 等. 脉冲电化学氧化处理低浓度氨氮废水 [J]. 环境化学, 2017, 36 (12): 2658-2667.
YUAN Y N, TANG J J, TAO C Y, et al. Pulse current as electric source for electrochemical treatment of simulated low concentration ammonia nitrogen wastewater [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36 (12): 2658-2667. (in Chinese)
- [79] MU'AZU N D, AL-YAHYA M, AL-HAJ-ALI A M, et al. Specific energy consumption reduction during pulsed electrochemical oxidation of phenol using graphite electrodes [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(2): 2477-2486.
- [80] SERGIENKO N, RADJENOVIC J. Manganese oxide-based porous electrodes for rapid and selective (electro) catalytic removal and recovery of sulfide from wastewater [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 267: 118608-118616.
- [81] LIU Y, DENG Y Y, ZHANG Q, et al. Overview of recent developments of resource recovery from wastewater via electrochemistry-based technologies [J]. Science of the Total Environment, 2021, 757: 143901-143923.
- [82] HUANG G L, YAO J C, PAN W L, et al. Industrial-scale application of the plunger flow electro-oxidation reactor in wastewater depth treatment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(18): 18288-18295.

(编辑 胡玲)