



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202305010

中图分类号 X703

文献标识码 A

林金钩, 陈燕贵, 吕碧洪, 等. 三维电催化氧化法处理高浓度有机废水[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3325-3332. [LIN Jingou, CHEN Yangui, LV Bihong, et al. Treatment of organic wastewater with three-dimensional electro-catalytic oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(10): 3325-3332.]

## 三维电催化氧化法处理高浓度有机废水

林金钩<sup>1</sup>, 陈燕贵<sup>2</sup>, 吕碧洪<sup>3,✉</sup>, 林金清<sup>4</sup>

1. 福建省厦门环境监测中心站, 厦门 361000; 2. 厦门科林尔环保科技有限公司 厦门 361000; 3. 华侨大学化工学院, 厦门 361021; 4. 华侨大学材料与工程学院, 厦门 361021

**摘要** 以石墨为阳极, 钢板为阴极, 主电极板间填充具有特异催化功能和导电性能的铁锰双金属改性活性炭催化剂颗粒, 进行三维电催化氧化实验, 以处理高浓度有机废水。通过浸渍煅烧法制备了铁锰双金属改性活性炭催化剂, 且对催化剂的形貌和结构进行了表征和分析; 考察了电压、初始 pH、曝气量和反应时间等工艺参数对电催化氧化去除乙腈的影响, 再确定最佳实验条件后, 考察了三维电催化氧化处理有机废水的稳定性、处理实际有机废水的效果。结果表明: 铁锰初始比例为 1:2、煅烧温度为 550 °C、投加量为 300 mg·L<sup>-1</sup>、电压为 24 V、初始 pH 为 7、曝气量为 4 L·min<sup>-1</sup> 时, 三维电催化氧化反应 60 min 处理效果最佳, 乙腈去除效率达到 96.1%, 5 次循环实验乙腈去除率仍能保持 88.7%。且在处理实际废水中, 也能保持高效的去除性能, 并能同步去除氨氮。

**关键词** 含乙腈有机废水; 三维电催化氧化; 活性污泥法; COD

当前我国经济和社会正呈现飞速发展的趋势, 新能源行业的化学品需求日益递增<sup>[1]</sup>, 其中产生了大量的废水, 且具有可生化性差、成分复杂, 含有难降解有毒有机成分, 如多环芳烃、酚类、硝基苯类等, 有的甚至会致癌、致畸变、致突变等作用, 如未经有效处理排放, 将对环境尤其是水环境造成严重的威胁和危害<sup>[2-3]</sup>。处理废水的传统方法有物理法、化学法、生物法、吸附法等<sup>[4]</sup>, 这些方法虽对多数工业废水具有一定的处理效果, 但无法满足此类废水处理的技术和经济要求, 使得当前有机废水处理技术面临新的挑战。因此, 研发新的水处理技术对于我国新能源化学品行业的可持续发展至关重要。

针对有机废水可生化性差以及存在相对分子质量从几千到几万的大分子有机物, 高级氧化法 (advanced oxidation process, AOPs) 以产生具有强氧化能力的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 和过氧自由基 ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) 为特点, 可直接将其矿化或通过一系列的氧化反应使其断链后来提高污染物的可生化性。根据产生自由基的方式和反应条件的不同, AOPs 可分为光化学氧化、催化湿式氧化、声化学氧化、臭氧氧化、电化学氧化、Fenton 氧化等。其中, 电化学高级氧化技术稳定性强、适用运行条件广泛、操作简单且在运行过程中不需要使用额外的药剂, 只需要利用电能运行, 运行成本低, 是一种绿色、环保的技术<sup>[5]</sup>。WANG 等<sup>[6]</sup>采用电沉积技术制备了铜掺杂的钛基二氧化铅电极 (Ti/In-PbO<sub>2</sub>), 用于电化学降解头孢氨苄 (cefalexin, CLX), 结果表明 CLX 在 Ti/In-PbO<sub>2</sub> 阳极上的电化学降解速率常数比在原始 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极上高出 1.93 倍。电催化氧化是在外加电压条件下发生氧化还原反应产物羟基自由基来降解有机物的方法。传统的二维电催化氧化是在阳极表面的电催化作用下或在由电场作用而产生的自由基作用下使有机物氧化。但在实际应用中, 存在电极比表面体积较小、电流效率低、能耗高等问题, 阻碍了电化学技术的应用发展。三维电催化氧化是 1 种改进型的电化学氧化技术, 其主电极板间填充具有特异催化功能和导电性能的碳基催化剂颗粒, 极板通电后催化剂颗粒间可形成复极

收稿日期: 2023-05-04; 录用日期: 2023-09-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21803021, 21246008); 福建省自然科学基金资助项目 (2020J01065, 2022J01298); 福建省环保科技计划项目 (2022R012)

第一作者: 林金钩 (1969—), 男, 学士, 高级工程师, [ljq5034327@126.com](mailto:ljq5034327@126.com); ✉通信作者: 吕碧洪 (1985—), 女, 博士, 教授, [lhb1225@hqu.edu.cn](mailto:lhb1225@hqu.edu.cn)

性粒子电极,从而在主电极间形成很多微小的电解氧化单元,每个催化剂颗粒上分别地进行氧化还原反应。与传统的二维电催化氧化技术相比,三维电催化氧化技术可显著提高电极活性面积,具有氧化性强、传质传热效率高、液固相间接触好、时空产率高、电耗低等优点,因此,逐渐得到了研究者的重视<sup>[7]</sup>,现已被应用于酚类<sup>[8]</sup>、偶氮类染料<sup>[9]</sup>、硝基苯类<sup>[10]</sup>、油类<sup>[11]</sup>和其他化合物<sup>[12]</sup>等有机废水的处理。在活性炭和炭黑等载体上,负载贵金属、过渡金属可大幅提高电催化活性与稳定性,目前研究较多金属催化剂有 Mn、Ce、Fe 等催化剂,双金属催化剂有 Pt-Ru, Pt-Au 等体系。

丁红等<sup>[13]</sup>采用废铁屑作为填充材料在三维反应器构建废铁屑—Ti(RuO<sub>2</sub>) 三维体系,用于降解低 C/N 比、高氮/磷比的污废水,在施加 10 V 电压,在填充 30% 体积铁、Cl<sup>-</sup>与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(摩尔比为 4:1)的条件下, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TN 和 TP 的去除率分别为 96.8%、93.4% 和 98.1%。覃琴等<sup>[14]</sup>构建了 Mn-Sn-Ce/GAC 颗粒电极三维电催化体系,在硫酸钠的浓度 50 mmol·L<sup>-1</sup>、阴阳极板间距 2 cm、电流 1.3 A、颗粒电极质量为 17.3 g、电解时间为 10 min 时,废水中的 4-氯酚去除率达到了 96.11%。石俊秋等<sup>[15]</sup>采用浸渍法制备了 Ni 掺杂 Sb-SnO<sub>2</sub> 微孔陶瓷环粒子电极,进一步探究颗粒对磺胺嘧啶的矿化能力,在 pH 为 8、NaCl 浓度为 0.02 mol·L<sup>-1</sup>、电流密度为 15 mA·cm<sup>-2</sup>、颗粒电极投加质量为 15 g 时,电解 15 min 后磺胺嘧啶可完全被去除,电解 3 h, TOC 去除率达到了 80.8%,比二维电极高出 17.6%。由上述研究结果可知,三维电催化氧化技术作为 1 种新型的高级氧化技术,在高难废水的处理上显示出优势和潜力。

基于铁、锰对电极表面活性氧产生具有良好催化活性的特点<sup>[16]</sup>,本研究以石墨为阳极,钢板为阴极,主电极板间填充铁锰双金属改性活性炭催化剂颗粒,进行三维电催化氧化去除高浓度有机废水。通过表征分析催化剂的表面特征,研究了催化剂组成、工艺参数对电催化氧化性能的影响,并考察了催化剂的稳定性及处理实际废水的电催化氧化性能,以为新能源工业中出现的难降解乙腈有机物的处理提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和材料

三乙胺、乙腈、氢氧化钠等均购自国药集团化学试剂有限公司,所有药品均为分析纯。实验配置乙腈模拟废水(500 mg·L<sup>-1</sup>),而实际废水采自龙岩市某新能源材料有限公司的有机废水,淡黄色,主要污染物为三乙胺、乙腈、碳酸甲乙酯以及氟化物等,pH 为 7.35,盐度为 7.4 ng·L<sup>-1</sup>,COD 为 34 100 mg·L<sup>-1</sup>,氟离子质量浓度 267.9 mg·L<sup>-1</sup>,氨氮质量浓度为 29.6 mg·L<sup>-1</sup>。

### 1.2 催化剂制备

先制备活性炭载体,向 500 mL 的具塞锥形瓶中加入 100 g 粉末活性炭,随后加入 250 mL 45% 硝酸溶液,在 65 °C 水浴锅中加热冷凝回流 5 h。随后,采用浸渍煅烧法制备铁锰双金属改性活性炭催化剂,对不同配比的乙酸锰和乙酸亚铁前驱液中滴加氢氧化钠调节 pH 为 12~13,并在 65 °C 水浴锅中陈化 24 h。反应完成后,用去离子水洗涤过滤所得固体产物数次,于 102 °C 烘干至恒重,最后氮气的气氛下在设定温度下加热 3 h 得到铁锰双金属催化剂。

### 1.3 实验装置及方法

三维催化氧化实验在 1 L 的反应槽中进行(图 1),电源为 SS-6030KDS,电源电压控制为 24 V。采用石墨电极板为阳极,钢板电极板为阴极,极板间距控制为 9.5 cm,主电极板间填充铁锰双金属改性活性炭催化剂颗粒,其体积为总反应槽 30%。

取 600 mL 水样置于反应水槽中,打开电源,反应时间为 60 min。定时取样(5~10 min),静置后取上清液测定。确定了催化剂最佳条件后,电极中填充催化剂颗粒。每次实验结束排空废水后,在催化氧化装置中加入去离子水曝气洗涤催化剂颗粒以去除表面吸附的有机物排水,不更换反应槽内的催化剂进行连续实验以分析催化材料的稳定性。pH 采用 PHS-25 型酸度计测定,COD 采用化

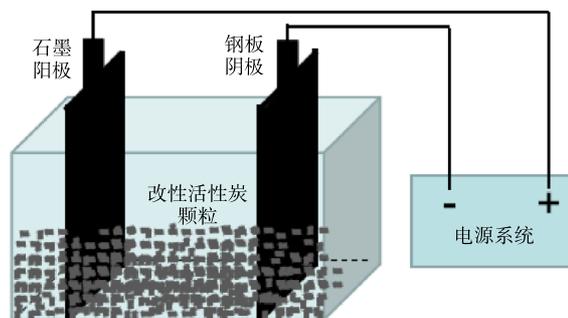


图 1 三维电催化氧化装置图

Fig. 1 Device diagram of the electro-catalytic oxidation

学需氧量快速测定仪 5B-3C 测定, 氟离子质量浓度采用氟离子浓度计 PFS-215 测定, 氨氮采用紫外分光光度计 T6 新世纪测定, 废水中乙腈的浓度采用高效液相色谱仪 (Agilent 8090 型, 美国 Agilent 公司) 测定。

#### 1.4 表征方法

采用多站扩展式比表面与孔隙度分析仪 (ASAP 2460 型, 美国 Micromeritics 公司) 分析催化剂孔隙结构; 采用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)(JEM-2100F 型, 日本电子株式会社) 对催化剂表面的微观形貌进行观察; 采用 X 射线电子能谱仪 (Scientific K-Alpha 型, 美国 Thermo 公司) 分析催化剂组成元素的化合价状态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征结果

图 2 为铁锰双金属改性活性炭催化剂样品的 TEM 图。由图 2 可以看出, 该催化剂样品主要呈规整的球形形貌, 晶格条纹清晰规整, 可观测到晶格条纹间距为 0.295、0.298、0.486 nm, 分别对应  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (110)、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (220)、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (111) 晶面。由表 1 可知, 铁锰双金属改性后催化剂比表面积显著提升 (由  $635.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  升至  $861 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 其中微孔比表面积 ( $679 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 占比高。

铁锰双金属改性活性炭催化剂的 X 射线衍射 (x-rays diffraction, XRD) 表征结果如图 3 所示。可见, 在  $25^\circ$ 、 $44^\circ$  出现的衍射峰分别对应无序石墨碳 (002) 晶面、石墨碳 (101) 晶面; 铁锰改性后出现的尖锐衍射峰与标准卡片  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF#40-1139)、 $\text{MnO}$  (PDF#07-0230)、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (PDF#24-0734) 高度匹配, 表明铁锰双金属以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  晶体形态负载于活性炭表面, 结晶度良好, 这与 XPS 表征结果一致。以上结果表明 Fe-Mn 双金属已成功负载在活性炭表面。样品的吸附等温线如图 4 所示。可见,  $\text{N}_2$  吸附解吸等温线属于第 IV 类吸附脱附曲线, 在中压到高压区出现 H4 型回滞环。在吸脱附等温线突跃段的陡峭程度表明样品存在微孔/介孔结构, 且介孔孔径分布均一<sup>[17]</sup>。

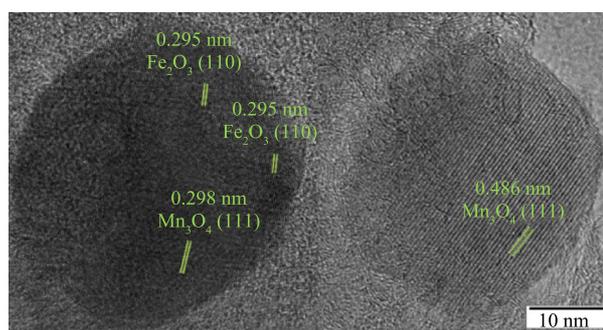


图 2 催化剂样品的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of the catalyst sample

表 1 改性活性炭孔结构参数

Table 1 Physical parameters of activated carbon adsorbents

样品	BET比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	外表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	外表面积占比/%	平均孔径/nm	总孔隙/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
铁锰改性活性炭	861.16	679.45	181.71	21.1	2.196	0.473
活性炭	635.61	564.58	71.03	11.2	2.298	0.365

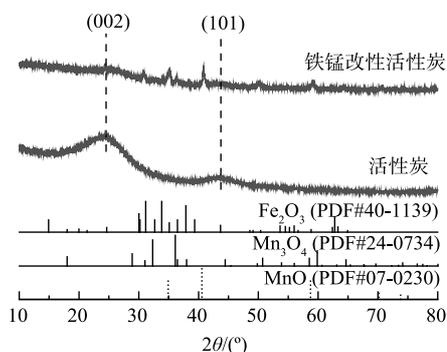


图 3 催化剂样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the catalyst sample

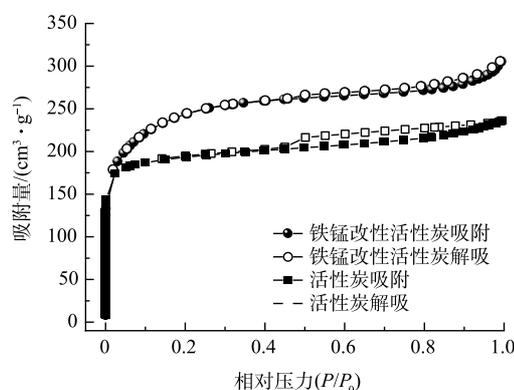


图 4 催化剂样品的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherm of the catalyst sample

催化剂样品中元素化合价态的 XPS 表征结果如图 5 所示。结果表明, C1s 谱图中 283.2 eV 和 284.1 eV 分别对应碳化物和石墨碳, 284.5 eV 对应醇 (-OH) 和醚 (C—O—C) 官能团, 而 286.9 eV 和 290.1 eV 分别对应羰基 (C=O) 和震激伴峰 ( $\pi-\pi^*$ )<sup>[18-19]</sup>。活性炭表面富含不同形式的含氧官能团与其他形式的碳化物。在样品的 Mn2p 谱中位于 641.52 eV 和 652.72 eV 处的特征峰分别归属于  $Mn^{2+}2p_{3/2}$  和  $Mn^{4+}2p_{1/2}$ , 位于 643.33 eV 和 654.53 eV 处的特征峰分别归属于  $Mn^{2+}2p_{3/2}$  和  $Mn^{2+}2p_{1/2}$ , 表明 Mn 以  $Mn^{2+}$  和  $Mn^{4+}$  价态存在; O 1s 谱中位于 530.93、532.13、533.45 eV 处的特征峰分别归属于晶格氧、吸附氧和表面羟基氧。表面羟基和晶格氧均是活性氧, 将在电催化氧化反应中起重要作用。此样品中吸附氧占比较高, 说明双金属改性有利于增加氧空位, 通过阴离子空穴吸附氧气从而生成了一系列氧化物的中间产物, 使得表面吸附氧浓度有所升高。与晶格氧相比, 吸附氧和氧空位在氧化还原反应过程中可展示出更好的催化活性, 有利于提升电催化氧化能力。

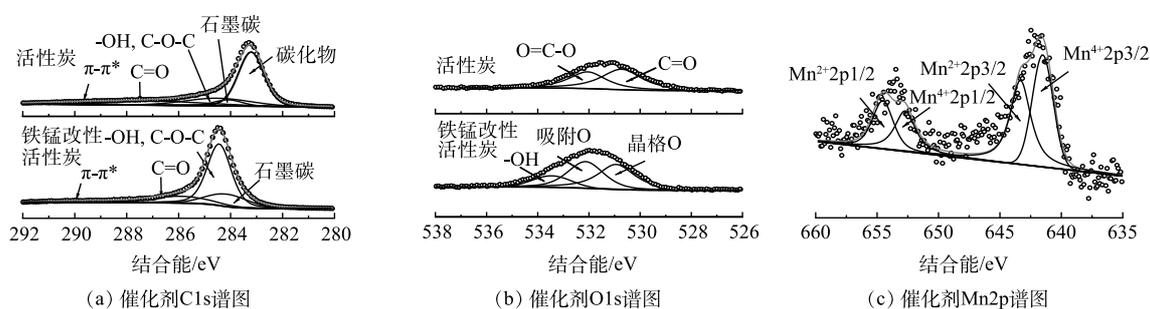


图 5 催化剂元素 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of the catalyst elements

## 2.2 电催化氧化性能的影响因素考察

1) 催化剂煅烧温度、组成及投加量对电催化氧化效果的影响。由于乙腈是该废水厂的主要成分, 为了理清清楚催化剂在催化氧化中的作用, 配置乙腈溶液 ( $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 作为测试水样模拟废水, 初始 pH 为 7, 投加  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的催化剂颗粒质量。不同 Fe/Mn 摩尔配比 (3:1、2:1、1:1、1:2、1:3) 对催化剂电催化氧化效果的影响如图 6(a) 所示。由图 6(a) 可以看出, 乙腈的去除效率随着电催化氧化时间的增加而增大。在没有活性炭催化剂的作用下, 电化学氧化 60 min, 乙腈的去除率仅为 42.0%。随着催化剂初始 Fe/Mn 比例从 3:1 提升到 1:2, Mn 的含量逐渐增加, 电催化氧化效果增强。结果说明 Mn 与 Fe 相比具有更高的催化氧化能力, 但 Mn 的比例继续增加, 则去除效果有所降低, 最佳 Fe/Mn 摩尔配比为 1:2, 经过 60 min 电催化氧化后乙腈去除率为 96.0%。

不同煅烧温度会显著影响活性炭表面前驱体物种分解与铁锰氧化物晶体结构, 从而影响催化剂活性<sup>[20]</sup>。主要考察了 4 个煅烧温度 (350、450、550、650 °C) 对电催化氧化效果的影响, 结果如图 6(b) 所示。可见, 当煅烧温度处于 350~550 °C 时, 提升煅烧温度能显著提升催化效果, 在 550 °C 时去除效果最好, 经过

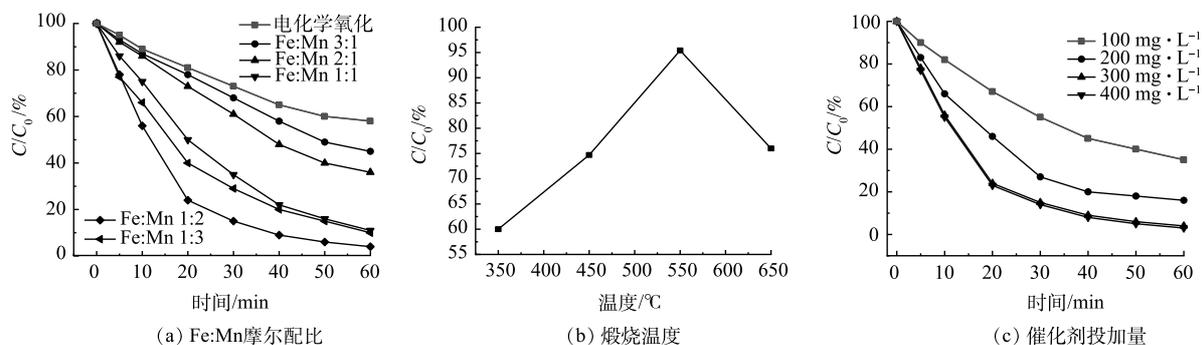


图 6 催化剂对电催化氧化效果的影响

Fig. 6 Catalyst effect on electrocatalytic oxidation performance

60 min 电催化氧化后乙腈去除率达到 96%; 而进一步提升煅烧温度至 650 °C 时则引发催化效果下降, 推测催化剂出现了烧结现象, 晶体微粒团聚或孔结构坍塌导致了活性位点减少, 活性下降<sup>[21]</sup>。

催化剂的投加量对电催化效果的影响如图 6(c) 所示。随着投加量的增加, 去除速率和去除效率均有所增加, 当催化剂的投加量达到 300 mg·L<sup>-1</sup> 时, 去除效率已较快, 继续增加催化剂的投加量对效率提升不明显。这是因为反应器空间有限, 过多的投加量也会影响溶液中自由基的产生数量, 导致自由基猝灭。因此, 最佳投加量定为 300 mg·L<sup>-1</sup>。

2) 工艺参数对电催化氧化效果的影响。确定好催化剂组成、煅烧温度和投加量后, 继续考察工艺参数对电催化氧化的影响。首先测定不同运行电压 (0~50 V) 且反应时间为 60 min 时, 电催化氧化反应器中进出口乙腈浓度的变化情况, 结果如图 7 所示。可见, 随着电压的增大, 出水的乙腈的浓度明显下降, 其去除率逐渐增大。当电压为 24 V 时, 乙腈的去除率达到 95.1%, 随后继续增大电压, 去除率增加幅度不大。结果说明, 增大电压有利于乙腈的去除, 这是因为在电极板间距不变的情况下, 增大电压, 极板间的电场强度增大, 有利于形成·OH, 提高体系的氧化能力。但继续增加电压并无法使得乙腈去除率大幅提高, 这是由于废水中可通过电催化氧化断链或被氧化的有机物有限, 而且高电压将增加能耗。因此, 结合去除效率及节能的目标, 最终选择 24 V 电压为最佳反应电压, 此时, 电流约为 1 A。

分别用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 调节废水的 pH, 考察不同初始 pH 下电催化氧化处理废水效果, 乙腈去除率变化情况如图 8 所示。可见, 随着 pH 从 4.5 增加至 7, 乙腈去除率逐渐增加, 整体上酸性条件下电催化氧化处理废水乙腈的效果都比较好, 乙腈去除效率均超过 63%。随后继续增加 pH, 乙腈去除率大幅下降。文献研究表明酸性条件有利于·OH 的产生<sup>[22]</sup>, 因此可保证高效的乙腈去除率。从实验结果可确定本体系的最佳反应初始 pH 为 7, 而实验所用废水 pH 为 7.35, 接近最佳的 pH 范围, 无需进行 pH 调节, 便于实际操作。

在无电压情况, 直接进行曝气, 随着曝气强度的增加, 乙腈去除率逐渐增加。这是因为废水中含有易挥发的有机物, 增大曝气流量将加速易挥发气体的挥发, 导致废水中乙腈浓度的下降。随后在电压 24 V 下, 考察不同曝气强度对电催化氧化废水乙腈去除效果的影响, 实验结果如表 2 所示。可见, 随着曝气强度的增大, 乙腈去除率逐渐增大。但曝气强度从 4 L·min<sup>-1</sup> 升至 5 L·min<sup>-1</sup> 时, 乙腈去除率增加不大, 仅从 96.1% 提升至 96.6%。随后继续增加曝气强度, 乙腈去除率却明显下降。适当曝气, 充足的氧气有利于·OH 的生成, 催化氧化效率最高。过度曝气, 填料受到扰动导致吸附在活性炭催化剂上的有机物重新释放到水相中, 造成

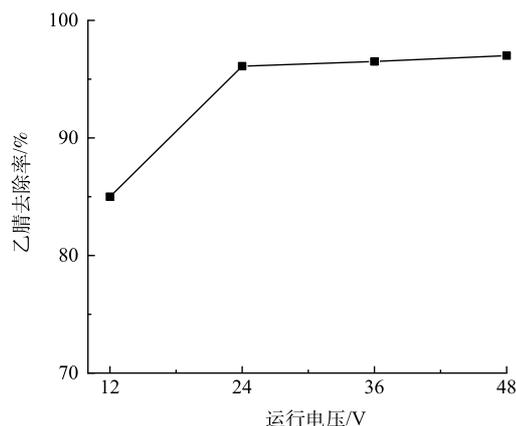


图 7 不同运行电压下乙腈去除率变化情况

Fig. 7 Effect of operating voltage on the variation of removal rate

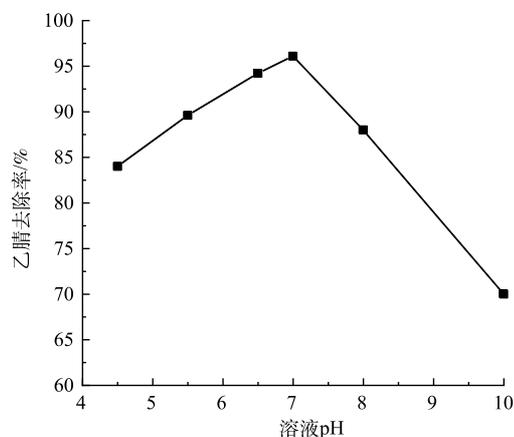


图 8 不同 pH 条件对乙腈去除率的影响

Fig. 8 Effect of pH on the removal rate of acetonitrile

表 2 直接曝气与电催化氧化曝气在不同曝气强度下对乙腈的去除率

Table 2 COD removal rates of direct aeration and electrocatalytic oxidation aeration at different aeration intensities

工艺	不同曝气强度下的乙腈去除率/%					
	0 L·min <sup>-1</sup>	2 L·min <sup>-1</sup>	3 L·min <sup>-1</sup>	4 L·min <sup>-1</sup>	5 L·min <sup>-1</sup>	7 L·min <sup>-1</sup>
直接曝气	1.5	12.3	12.1	13	13.6	19
电催化氧化	81.3	88.3	92.2	96.1	96.6	86.5

乙腈去除率下降<sup>[23]</sup>。

### 2.3 三维电催化氧化稳定性

确定了催化剂组成、电催化氧化参数后,分析电催化氧化的稳定性。首先,在最佳实验条件下,重复 5 次实验,考察电催化氧化降解乙腈废水的稳定性,结果图 9 所示。可见,随着循环次数的增加,乙腈的去除率有轻微的下,5 次循环后,乙腈经过 60 min 反应的去除率从最初的 96.0% 下降为 88.7%, 仍然是保持较高的去除能力。这可能是由于多次循环实验,水中的有机物被吸附在催化剂的表面导致活性位点降低,最终轻微影响催化作用。整体上,本文制备的催化剂保持很好的稳定性,具有一定的应用潜力。

### 2.4 三维电催化氧化处理实际废水的能力

除了模拟废水外,也考察三维电催化氧化对实际废水的去除情况,废水取自龙岩市某新能源材料有限公司的有机废水。该废水主要污染物为三乙胺、乙腈、碳酸甲乙酯以及氟化物等, pH 为 7.35, 盐度为 7.4 ppt, COD 为 34 100 mg L<sup>-1</sup>, 氟离子质量浓度 267.9 mg L<sup>-1</sup>, 氨氮质量浓度为 29.6 mg L<sup>-1</sup>。对比了电化学氧化、催化剂、电化学催化氧化 3 种情况下该有机废水的去除效果。不同氧化方法对该废水 COD 的去除效果如图 10(a) 所示。结果表明,铁锰双金属改性活性炭催化剂(未加电压)和电化学氧化(未加催化剂)去除 COD 的效果均较弱,60 min 后,废水的 COD 仍然接近 26 000 mg L<sup>-1</sup>; 三维电催化氧化去除 COD 的效果

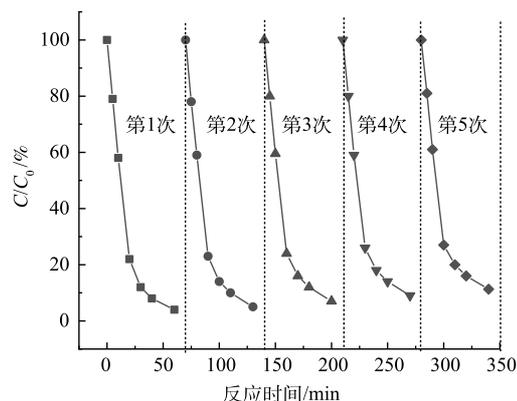


图 9 三维电催化氧化去除乙腈废水的重复稳定性

Fig. 9 Repetitive stability of electrocatalytic oxidation for acetonitrile removal

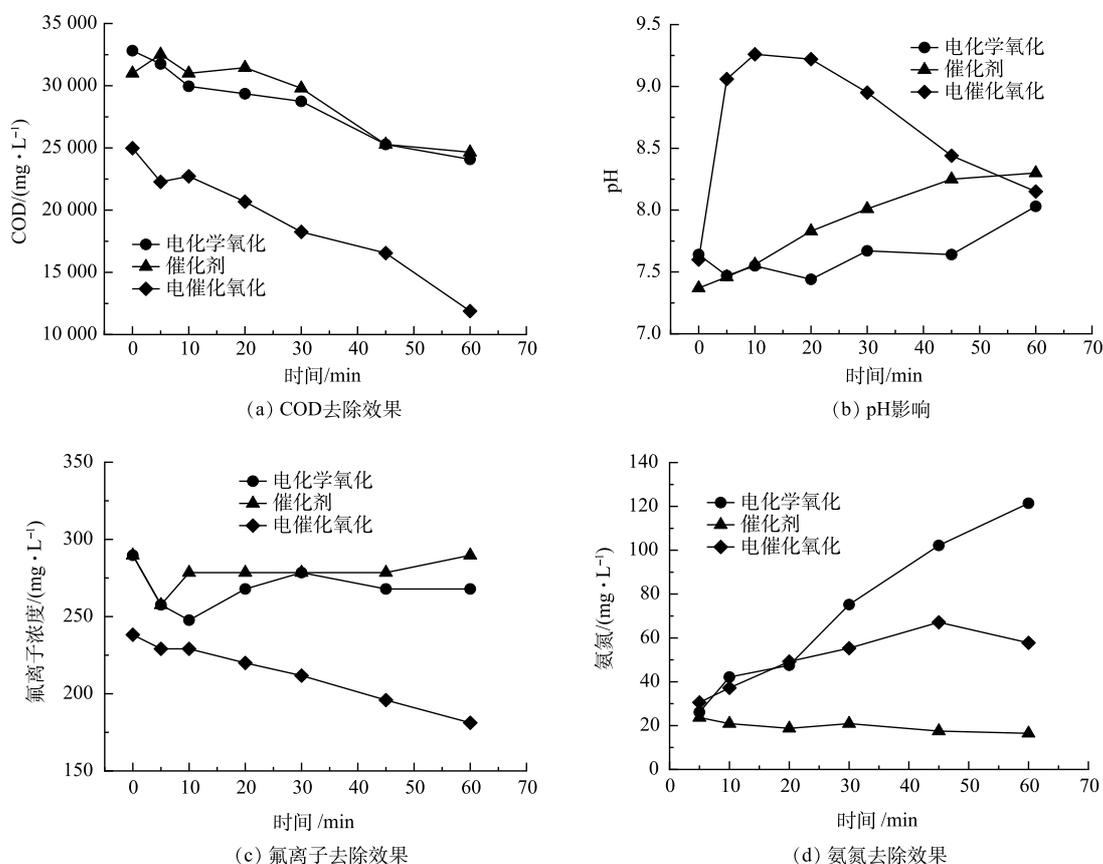


图 10 不同处理方法对 COD、pH、氟离子和氨氮去除效果的影响

Fig. 10 Effect of different methods on the removal rates of COD, pH, F<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> from the chemical wastewater

最佳, 反应刚开始溶液的 COD 就明显下降, 最终 COD 接近  $12\ 000\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$ 。从结果可知, 电催化氧化的效率高于电化学氧化和催化剂氧化之和, 说明电催化氧化对于该化工废水的破链或有机物矿化有明显的作用。

为了理清楚各种方法对于该化工废水其他指标的去情况, 分别测试了不同方法下 pH、氟离子质量浓度和  $\text{NH}_4^+$  的变化, 结果如图 10(b)~(d) 所示, 这 3 种不同的方法对该有机废水各指标的去效果不一。不同氧化方法对该废水 pH 的影响如图 10(b) 所示。结果表明, 不同的氧化方法都会促使溶液 pH 升高, 但上升趋势不一。电催化氧化过程, 溶液的 pH 明显上升但随着反应的进行又有所回落。高 pH 条件不利于氧化反应的进行, 这是因为高 pH 不利于  $\text{HO}\cdot$  等氧化性中间物种的生成, 并且将促使阳极表面析氧电位降低, 易于发生析氧副反应, 减弱了电解效率<sup>[24]</sup>。

不同氧化方法对废水中氟离子的去效果如图 10(c) 所示。结果表明, 在催化剂、电化学氧化处理的条件下, 氟离子浓度随着反应时间的增加呈先降低后升高甚至最终接近初始值的趋势, 而随着电催化氧化的进行不断降低, 反应 60 min 后, 氟离子质量浓度由  $298\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$  降至  $181.2\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$ , 去除率为 32.4%。这是因为电催化技术的强氧化还原能力促使氟离子在反应极板上析出, 从而导致溶液中的氟离子浓度有所降低。

不同氧化方法对该废水氨氮的去效果如图 10(d) 所示。其中, 催化剂的氧化能力促使溶液氨氮浓度略有降低; 电化学氧化过程, 氨氮质量浓度随着反应时间的增加大增大; 在电催化氧化中, 氨氮质量浓度先增加后降低。有研究<sup>[25]</sup>表明, 电化学氧化过程中, 通过  $\cdot\text{OH}$  氧化去除氨氮作用甚微。相反, 电化学氧化过程, 有利于有机物的断链或矿化, 因此, 可能将有机氮转化成无机氮, 因此, 会导致溶液中氨氮质量浓度的增加。而催化剂本身具有吸附能力, 可略微降低溶液中的氨氮。电催化氧化综合两者的优势, 可在分解有机物的同时, 略微降低氨氮。综上所述, 三维电催化氧化综合了电化学氧化和催化剂催化氧化的优势, 具有高效去除高浓度有机废物的能力, 可为当下高难有机废水的降解提供新的技术。

### 3 结论

1) 铁锰双金属改性活性炭催化剂具有较高的比表面积和孔容, 且由于双金属改性有利于增加氧空位, 使得表面吸附氧浓度升高, 有利于催化氧化反应的进行。

2) 当铁锰初始比例为 1:2、煅烧温度为  $550\ ^\circ\text{C}$ 、催化剂投加量为  $300\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电压为 24 V、初始 pH 为 7、曝气量为  $4\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 三维电催化在氧化反应 60 min 时处理效果最佳, 乙腈去除率可达到 96.1%。且 5 次废水循环处理实验后, 仍能保持 88.7% 的乙腈去除率, 说明本催化氧化体系具有高效、稳定去除有机废物的能力。

3) 利用该三维电催化氧化处理实际氟化工废水证明该技术不仅有矿化有机物的能力, 也能去除部分氨氮、调整 pH, 其具有一定的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] 王丹竹. 化工废水处理技术的研究进展[J]. 山西化工, 2022, 42(3): 336-337.
- [2] 李蕾, 李彦澄, 刘邓平, 等. 基于甲烷氧化菌的难降解有机物生物降解研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(2): 467-474.
- [3] 吕晓虎, 邵天杰, 黄小刚. 含砷废水处理技术研究进展[J]. 能源与环境, 2023(1): 77-80.
- [4] 庄微. 处理工业有机废水新技术研究进展[J]. 当代化工, 2019, 48(12): 2944-2947.
- [5] 乔羽婕, 李楠, 安徽昆. 基于  $\text{H}_2\text{O}_2$  绿色合成的电化学高级氧化处理苯酚废水[J]. 工业水处理, 2022(13): 1-9.
- [6] WANG Q, TU S, WANG W, et al. Optimized indium modified  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  anode for electrochemical degradation of antibiotic cefalexin in aqueous solutions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628: 127244.
- [7] 程佳鑫, 李荣兴, 杨海涛, 等. 三维电催化氧化处理难生化降解有机废水研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 288-304.
- [8] ZHANG T T, LIU Y J, YANG L, et al. Ti-Sn-Ce/bamboo biochar particle electrodes for enhanced electrocatalytic treatment of coking wastewater in a three-dimensional electrochemical reaction system[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120273.
- [9] CHENG J X, YANG H T, FAN C L, et al. Review on the applications and development of fluidized bed electrodes[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2020, 24(10): 2199-2217.
- [10] MIAO F, LIU Y F, GAO M M, et al. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a  $\text{TiO}_2$ /graphite cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123023.
- [11] KLIDI N, CLEMATIS D, DELUCCHI M, et al. Applicability of electrochemical methods to paper mill wastewater for reuse anodic oxidation with BDD and  $\text{TiRuSnO}_2$  anodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 815: 16-23.
- [12] 沈悦, 岳喜龙, 吴彤, 等. 二氧化锰改性活性炭三维电极氧化处理高氨氮废水[J]. 当代化工研究, 2021 (23): 168-170.
- [13] 丁红, 王艺洁, 武福平. 废铁屑-Ti ( $\text{RuO}_2$ ) 三维电极高效处理高氮磷低 C/N 污水[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 847-856.

- [14] 覃琴, 陈熠嘉, 谢树明, 等. Mn-Sn-Ce/活性炭电极电解 4-氯酚工艺优化研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46: 77-84.
- [15] 石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 等. Ni 掺杂 Sb-SnO<sub>2</sub> 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶[J]. *环境科学*, 2020, 41(4): 1725-1733.
- [16] 吴鑫明, 安浩, 赵俊宇, 等. Fe/Mn-PAC 催化剂的制备及其催化臭氧氧化降解活性艳蓝 KN-R[J]. *环境工程*, 2023, 41(4): 32-39.
- [17] AZIZ M A A, JALIL A A, TRIWAHYONO S, et al. CO<sub>2</sub> methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 757-764.
- [18] 刘子红, 邱建荣, 刘豪, 等. 活性炭纤维低温脱除模拟烟气中的 VOC[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(11): 4141-4146.
- [19] 杨姣姣. 活性炭纤维氧化改性后的脱硫性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [20] 谢君. 锰氧化物改性活性炭的制备及其对铈的去除[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- [21] 肖元硕. 铜改性活性炭在紫外/过硫酸盐体系中降解三氯生的研究[D]. 云南: 云南大学, 2021.
- [22] 宋诗稳, 羽磊, 甄延忠, 等. 活性炭三维电极-电吸附降解炼油废水[J]. *陕西科技大学学报*, 2016, 34(3): 116-120.
- [23] 刘逸凡. 电化学高级氧化在喷漆废水处理中的应用[J]. *中国环保产业*, 2021(9): 64-68.
- [24] 张贵, 苏尧, 位承君, 等. 电催化氧化处理电站锅炉复合有机酸清洗废水[J]. *水处理技术*, 2019, 45 (7) : 30-33.
- [25] MEI R Q, ZHU W, ZHU C W, et al. 3D macroporous boron-doped diamond electrode with interconnected liquid flow channels: A high-efficiency electrochemical degradation of RB-19 dye wastewater under low current [J]. *Applied Catalysis: Environmental*, 2019, 245: 420-427.

(责任编辑: 曲娜)

## Treatment of organic wastewater with three-dimensional electro-catalytic oxidation

LIN Jingou<sup>1</sup>, CHEN Yangui<sup>2</sup>, LV Bihong<sup>3\*</sup>, LIN Jinqing<sup>4</sup>

1. The Environmental Monitoring Central Station of Fujian Province Xiamen city, Xiamen 361000, China; 2. Xiamen CLEANER Environmental Protection Technology Co. Ltd., Xiamen 361000, China; 3. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 4. College of Materials and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

\*Corresponding author, E-mail: [lbh1225@hqu.edu.cn](mailto:lbh1225@hqu.edu.cn)

**Abstract** In this study, graphite as the anode, steel plate as the cathode, and Ferromanganese dioxide modified activated carbon catalyst as the third electrode were used for three-dimensional (3D) electrocatalytic oxidation to enhance the removal of high concentration organic wastewater. The Fe/Mn bimetallic activated carbon catalysts were prepared by impregnation calcination, and their surface morphology and structure were characterized. The effects of calcination temperature, catalyst composition, voltage, initial pH, aeration volume and reaction time on the removal effect of acetonitrile were investigated by electrocatalytic oxidation. After the optimum conditions were determined, the stability of treating organic wastewater by three-dimensional electrocatalytic oxidation and the effect of treating actual organic wastewater were investigated. The results showed that when the initial mole ratio Fe/M was 1:2, the calcination temperature was 550 °C, the best treatment effect by the 3D electrochemical oxidation was achieved at the catalyst dosage of 300 mg·L<sup>-1</sup>, voltage of 24V, the initial pH of 7, the aeration volume of 4 L·min<sup>-1</sup> and 60 min reaction, then acetonitrile removal efficiency could be 96.1%. After five recycling cycles, the removal efficiency of acetonitrile still maintained at 88.7%. And for actual wastewater, it can also maintain an efficient removal performance with synchronously removing ammonia nitrogen.

**Keywords** organic wastewater containing acetonitrile; 3D electrocatalytic oxidation; activated sludge process; COD