

Ti/PbO₂ 电极电催化氧化处理含盐有机废水的研究

白书立¹,魏伟东¹,郜晨旭¹,郝建波¹,李换英¹,武华平²

(1.五邑大学 生物科技与大健康学院,广东 江门 529020;2.广州汉泰环境技术有限公司,广州 510000)

摘要:为了考察电催化氧化法处理含盐有机废水过程中工艺参数对污染物去除能力的影响,对电极材料进行了对比选择,随后采用网状 Ti/PbO₂ 电极作为优势阳极,钛板作为阴极处理含盐有机废水.通过正交实验,考察了电流密度、流量、初始 pH、板间距、处理时间 5 个因素对化学需氧量(COD_{cr})、氨氮、总有机碳(TOC)、总氮(TN)的处理效果.实验结果表明,在电流密度为 20 mA·cm⁻²、流量 125 mL·min⁻¹、pH 为 6~7、板间距为 2.2 cm、处理时间为 5 h 的条件下,COD_{cr}、氨氮、TOC、TN 去除率分别为 71.2%、98.5%、54.3%、93.6%.

关键词:含盐有机废水;电极;电催化氧化;正交实验

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

来自农药、食品、化工、印染等行业的有机废水不仅含有各种无机盐,还含有复杂难降解的有机污染物.由于该类废水的可生化性差、生物毒性高、盐度高等因素,不适合直接采用生物法进行降解.因此,需要开发新的含盐废水处理技术^[1-3].高级氧化技术(AOPs)是利用反应中产生的具有强氧化性的活性羟基自由基($\cdot\text{OH}$)对废水中有机污染物进行氧化处理,其中芬顿氧化应用较为广泛,其通过 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 在酸性条件下反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 与污染物作用,达到去除污染物的目的,但传统芬顿反应需要投加药剂,且反应过程中会产生大量铁泥,增大运营成本^[4].电催化氧化作为一种 AOPs 技术,其作用机理主要是以下两种方式进行:1)利用电极在外加电场的作用下,吸附在电极表面的有机污染物被直接氧化去除;2)利用电极上的电化学反应产生具有氧化性物质如活性氯、 $\cdot\text{OH}$ 等,进而实现对有机污染物的氧化降解^[5].此外,电催化氧化法可以电子为媒介,在不需要其他试剂的情况下将有机物矿化为 CO₂ 和 H₂O,因此其在工业含盐有机废水治理行业中引起广泛关注.

近年来,掺硼金刚石(BDD)、二氧化铅(PbO₂)、氧化钌(RuO₂)、氧化锡(SnO₂)、氧化铱(IrO₂)等阳极材料被开发用于电催化氧化处理^[6-7].其中,PbO₂、BDD 和 SnO₂ 电极属于非活性电极,可通过电化学燃烧的方式将有机污染物转化为脱氢或羟基化衍生物,电解过程中将有机污染物完全矿化,并转化为 H₂O、CO₂ 和其他无机化合物.而活性电极如 RuO₂、IrO₂ 倾向于电化学转化,其中目标污染物部分转化为可生物降解或不可生物降解的有机中间体,需要后续处理^[8].因此,阳极材料的选择是决定高效电催化氧化的一个关键因素.迄今为止,BDD 仍然是 AOPs 中最富前景的阳极材料,但电极通常采用化学气相沉积法制备,该法相对昂贵和复杂,不宜用于大面积的制备^[9].SnO₂ 虽具有较高的析氧过电位,但作为阳极活性层通常面临着高电阻以及电极使用寿命短的问题^[10].而 PbO₂ 的低成本、高析氧过电位以及良好的导电性和高稳定性等特点,使其成为各电极中有利的竞争材料之一^[11].鉴于此,本文利用网状 Ti/PbO₂ 电极作为阳极材料,在自主设计的反应装置中降解含盐有机废水.该方法能够提高电流效率和减少电极结垢导致的性能下降,可以有效提高有机污染物的去除效率.目前运用此类电极于含盐废水处理的报道较少,该方法能够降低处理能耗,降低电催化氧化成本,具有潜在的工业应用前景.

本文通过比较 Ti/IrO₂-RuO₂ 和 Ti/PbO₂ 两种电极对废水中污染物去除能力的影响,筛选出优势电极,

收稿日期:2022-08-29;修回日期:2022-10-24.

基金项目:国家自然科学基金(21974097).

作者简介(通信作者):白书立(1976—),男,河南南阳人,五邑大学教授,硕士生导师,研究方向为难降解废水及废气的治理,E-mail:wyuchembsl@126.com.

随后进一步深入研究该电极电催化氧化处理含盐有机废水过程中 pH、电流密度、流量、反应时间、板间距对废水中污染物的去除影响效果,确定最佳工艺参数条件。

1 实验部分

1.1 废水特性

水样为陕西省某化工企业的浓缩含盐有机废水, COD_{cr} 为 1 300~1 800 mg·L⁻¹, 氨氮 300~350 mg·L⁻¹, TOC 为 75~80 mg·L⁻¹, pH 为 6~7, Cl⁻ 离子质量浓度为 9.9 g·L⁻¹, SO₄²⁻ 离子质量浓度为 5.1 g·L⁻¹, 电导率为 37.4 mS·cm⁻¹, 水样呈亮黄色。

1.2 实验装置及方法

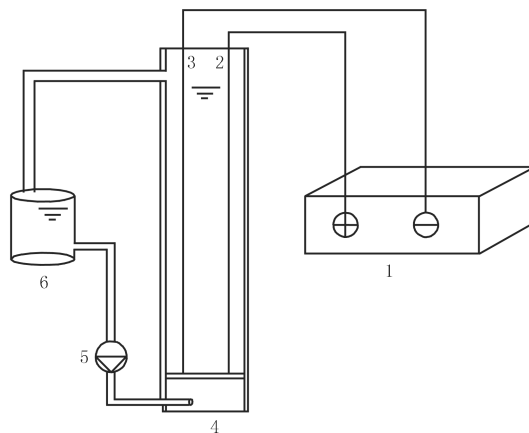
1.2.1 实验方法

电催化反应在有机玻璃制成的电解槽中进行,并外接一有效容积为 500 mL 的循环槽,控制流量进行废水内循环处理,总处理水量 2.5 L,实验装置如图 1 所示。阳极分别采用 Ti/IrO₂-RuO₂ 电极和网状 Ti/PbO₂ 电极(尺寸均为 19.6 cm×30.0 cm),阴极为等面积钛板。电源输出方式为恒电流模式。用 5% (质量分数) H₂SO₄ 溶液及 2% (质量分数) NaOH 溶液调节反应 pH。

1.2.2 实验设计

首先取水样 2.5 L,在电流密度为 25 mA·cm⁻²,板间距为 1.8 cm 的相同反应条件下,考察 Ti/IrO₂-RuO₂ 和网状 Ti/PbO₂ 电极对 COD_{cr} 及氨氮去除效率的影响,并以此筛选合适的电极进行进一步的电催化氧化实验。

随后对筛选后的电极选取电流密度、流量、pH、板间距、处理时间为影响因素,采用 6 因素 5 水平 L₂₅(5⁶) 正交表进行试验,如表 1 所示。



1. 直流稳压稳流电源;2. 阳极;3. Ti 阴极;4. 电催化反应槽;5. 蠕动泵;6. 循环槽。

图1 电催化氧化实验装置

Fig.1 Electrocatalytic oxidation experimental device

表 1 正交实验设计表

Tab. 1 Orthogonal experimental design table

水平	A. 板间距/cm	B. 电流密度/(mA·cm ⁻²)	C. 流量/(mL·min ⁻¹)	D. pH	E. 时间/h
1	1.0	5	100	5	1
2	1.4	10	125	6	2
3	1.8	15	165	7	3
4	2.2	20	250	8	4
5	2.6	25	500	9	5

1.3 分析方法

1.3.1 污染物指标测定及计算方法

COD_{cr} 测定采用连华科技 LH-3BA 型多参数水质测定仪进行测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;TOC 和总氮采用日本岛津 TOC-L-CPH 进行测定;pH 采用雷磁 PHSJ-3F 型 pH 计进行测定。

COD_{cr} 去除率 η_1 、氨氮去除率 η_2 及 TOC 去除率 η_3 分别按式(1)~(3)进行计算:

$$\eta_1 = \frac{\rho_{\text{COD}_0} - \rho_{\text{COD}_t}}{\rho_{\text{COD}_0}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\eta_2 = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

$$\eta_3 = \frac{\rho_{\text{TOC}_0} - \rho_{\text{TOC}_t}}{\rho_{\text{TOC}_0}} \times 100\%, \quad (3)$$

上式中, ρ_{COD_0} , ρ_{COD_t} 分别为进水反应前和反应 t h 后 COD_{cr} 值 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_0 , C_t 分别为进水反应前和反应 t h 后氨氮质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); ρ_{TOC_0} , ρ_{TOC_t} 分别为进水反应前和反应 t h 后 TOC 质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

1.3.2 能耗及瞬时电流效率

$$W = \frac{1\,000Ut}{(\rho_{\text{COD}_0} - \rho_{\text{COD}_t})V}, \quad (4)$$

式中, W 为能耗 ($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kgCOD}_{\text{cr}}$); U 为电压 (V); I 为电流强度 (A); t 为反应时间 (h); ρ_{COD_0} , ρ_{COD_t} 分别为反应前及反应 t h 后的化学需氧量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为处理废水的体积 (L).

$$\Phi_{\text{ICE}} = \frac{125(\rho_{\text{COD}_0} - \rho_{\text{COD}_t})}{It'} FV \times 100\%, \quad (5)$$

式中, Φ_{ICE} 为电流效率 (%); ρ_{COD_0} , ρ_{COD_t} 反应前和反应 t h 后的化学需氧量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), t' 代表反应时间 (s), F 为法拉第常数, 取值 $96\,487(\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})$, V 为反应体积 (L), I 为电流 (A).

2 结果与讨论

2.1 电极类型对比分析

从图 2 可知, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 和 Ti/PbO_2 电极在相同的反应条件下对氨氮都具有比较好的去除效果, 二者在反应 2 h 后即可达到 90.0% 以上的去除效率; 而在 COD_{cr} 去除方面, 二者相差较大, 经过 6 h 反应后 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 电极和 Ti/PbO_2 电极的去除率分别为 45.0%、71.2%, 电流效率 Φ_{ICE} 分别 34.3%、38.7%.

对此分析认为, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 电极属于活性电极, 其主要通过将废水中大量存在的 Cl^- 转化成活性氯以及将吸附的水分子转化为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 间接氧化废水中的氨氮及有机污染物^[12-13]; 此外, 其析氧过电位一般较低, 析氧副反应与氧化降解有机物之间的竞争明显, 因此其电流效率会比较低, 导致降解有机物的效率低^[14]. 而 Ti/PbO_2 电极属于非活性电极, 其析氧过电位较高, 抑制氧的析出能力较强, 电极产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力更强, 同时还能够在污染物与电极表面接触过程中将其直接矿化成 H_2O 和 CO_2 ^[15]. 因此, Ti/PbO_2 电极在对难降解有机物的去除效率会高于 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 电极, 故后续反应采用 Ti/PbO_2 电极来处理有机废水.

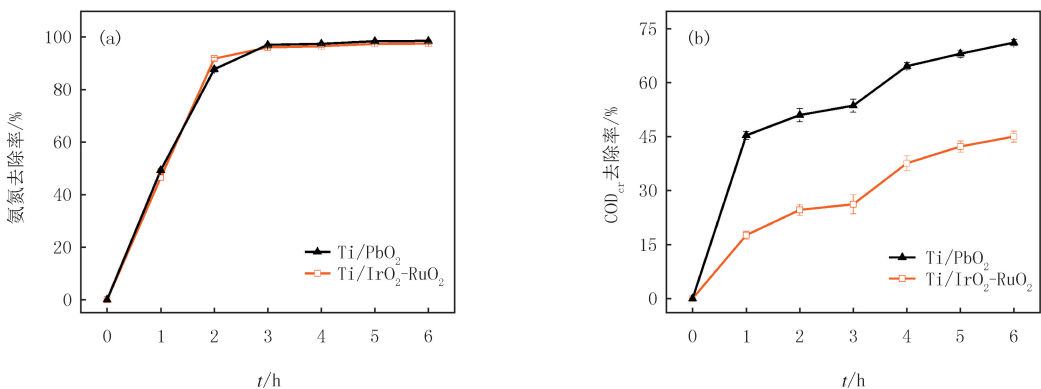


图2 电极类型对去除氨氮(a)和 COD_{cr} (b)的影响

Fig.2 Effect of electrode type on removal of ammonia nitrogen(a) and COD_{cr} (b)

2.2 确定优化实验条件

网状 Ti/PbO_2 电极为阳极, Ti 板为阴极, 各反应条件对 COD_{cr} 去除率影响进行的正交实验结果如表 2

所示.

表 2 正交实验结果

Tab. 2 Orthogonal experimental results

实验号	1(A)	2(B)	3(C)	4(D)	5(E)	6	COD _{cr} 去除率/%	实验号	1(A)	2(B)	3(C)	4(D)	5(E)	6	COD _{cr} 去除率/%
1	1	1	1	1	1	1	12.1	17	4	2	5	3	1	4	30.3
2	1	2	2	2	2	2	15.6	18	4	3	1	4	2	5	17.1
3	1	3	3	3	3	3	23.2	19	4	4	2	5	3	1	47.7
4	1	4	4	4	4	4	38.6	20	4	5	3	1	4	2	36.8
5	1	5	5	5	5	5	47.6	21	5	1	5	4	3	2	52.2
6	2	1	2	3	4	5	46.5	22	5	2	1	5	4	3	29.8
7	2	2	3	4	5	1	67.5	23	5	3	2	1	5	4	37.7
8	2	3	4	5	1	2	30.3	24	5	4	3	2	1	5	24.1
9	2	4	5	1	2	3	46.7	25	5	5	4	3	2	1	51.5
10	2	5	1	2	3	4	11.1	I _j	27.4	43.4	17.7	34.4	21.9	44.1	
11	3	1	3	5	2	4	35.3	II _j	40.4	36.4	32.0	32.7	33.2	29.1	
12	3	2	4	1	3	5	38.7	III _j	29.3	30.0	37.4	34.0	34.6	36.7	
13	3	3	5	2	4	1	41.6	IV _j	40.6	35.1	46.0	37.6	38.7	30.6	
14	3	4	1	3	5	2	18.3	V _j	39.1	31.9	43.7	38.1	48.4	34.8	
15	3	5	2	4	1	3	12.6	R _j	13.2	13.5	28.4	5.4	26.6	15.0	
16	4	1	4	2	5	3	71.1								

注: I_j, II_j, III_j, IV_j, V_j 代表均值; R_j 代表极差值.

在实验过程中发现改变实验条件对 COD_{cr} 的影响远大于对氨氮的影响,故以 COD_{cr} 去除率结果作为确定正交实验最佳工艺方案.对 5 项影响因素指标进行极差分析发现,极差值由大到小依次为:流量,时间,电流密度,板间距,pH;pH 影响最小,因此不调节废水 pH 值.优化水平组合方案为电流密度 20 mA·cm⁻²、流量 125 mL·min⁻¹、板间距为 2.2 cm、反应时间 5 h.

2.2.1 优化实验条件下 COD_{cr} 去除效果分析

废水 COD_{cr} 质量浓度及去除率随时间变化如图 3 所示.从图 3 中可以看出,ρ_{COD_{cr}} 随着反应的进行总体呈下降趋势,经过 5 h 反应后,COD_{cr} 去除率为 71.2%.其中在反应初至 1 h 过程中,ρ_{COD_{cr}} 快速下降,这里主要是废水中的有机物浓度较大,其扩散至电极表面的速率快,因此有机污染物在阳极表面快速矿化或者经·OH、活性氯等间接氧化去除;在 1~3 h 过程中 COD_{cr} 降解减缓,该部分可能是由于 Cl⁻ 含量过高,电催化氧化过程中生成了有机氯这类较难降解的中间物质,抑制了 COD_{cr} 的去除^[16].随着反应的进行,废水中的有机物含量下降,COD_{cr} 去除受传质的限制,导致 COD_{cr} 氧化速率逐渐下降.

2.2.2 优化实验条件下氨氮去除效果分析

电催化氧化处理废水过程中氨氮随时间变化情况如图 4 所示.从图 4 中可见氨氮在大量 Cl⁻ 存在的情况下,经反应 2 h 后,其质量浓度能够迅速地降至较低水平,这是因为水中的 Cl⁻ 生成活性氯物质具有氧化性,其能够与水中的氨氮结合反应,促使氨氮被间接氧化为 N₂ 而去除.3 h 后,氨氮已经达到稳定,氨氮能够从 362.7 mg·L⁻¹ 最终降解至 5.5 mg·L⁻¹,去除率达 98.5%.

2.2.3 优化实验条件下 TOC 去除效果分析

总有机碳(TOC)分析如图 5 所示,TOC 与 COD_{cr} 的去除率趋势基本保持一致.废水中 TOC 经过 5 h 持续反应后的去除率为 54.3%.TOC 去除效率较低,这是因为在催化氧化过程中,有机物矿化途径一般是先催化转化为低分子有机酸,然后再进一步矿化为 H₂O 和 CO₂.从图 5 中可见,2~4 h 处理段 TOC 去除缓慢,说明反应过程中大分子有机物正被催化转化成中间产物,随后 TOC 去除率升高,该段是由于中间产物在·OH、活性氯等活性物质的作用下逐渐矿化,因而使得废水中 TOC 降低.

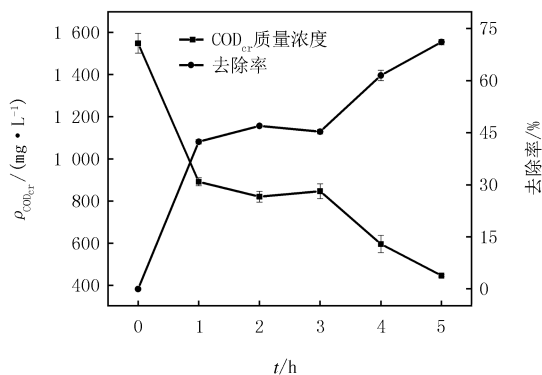
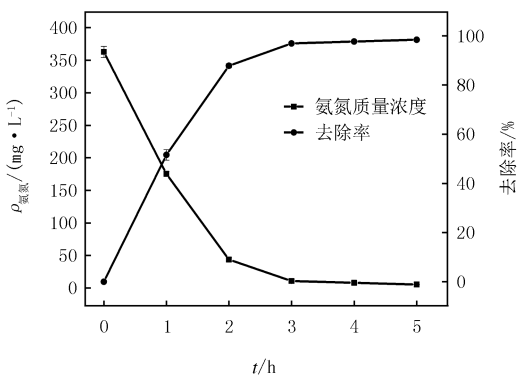
图3 废水中的COD_{cr}随时间变化趋势Fig. 3 Trends in COD_{cr} changes over time in wastewater

图4 废水中的氨氮随时间变化趋势

Fig. 4 Trends in ammonia nitrogen changes over time in wastewater

2.2.4 优化实验条件下总氮去除效果分析

废水中的总氮(TN)变化情况如图6所示,在5 h的处理反应中,TN维持较高的反应速率进行降解,电催化氧化对TN的去除效果明显,最终降解率为93.6%。结合氨氮优水平实验分析,从反应初至1 h内,此处可能进行的是 NH_4^+ 与活性氯间接氧化反应生成 N_2 的过程。经过2 h反应后,氨氮去除趋于稳定,因此后续总氮去除主要是有机氮被转化去除,而去除途径主要有以下两种:有机氮转化为氨氮,氨氮进一步被持续生成的活性氯(HClO)间接氧化为 N_2 并以气态形式去除,或者部分转化成硝态氮(NO_3^- 、 NO_2^-)的形式去除^[17-18]。

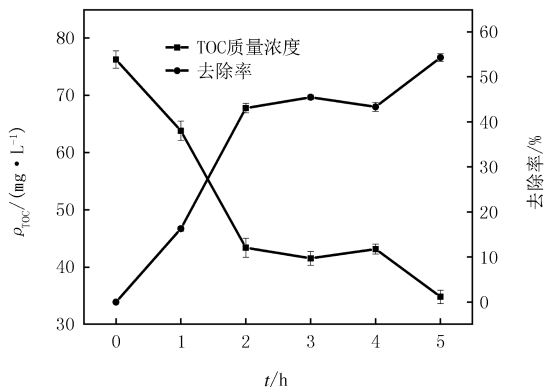


图5 废水中的TOC随时间变化趋势

Fig. 5 Trends in TOC changes over time in wastewater

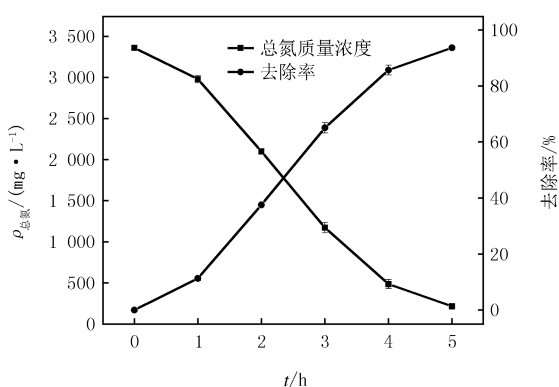


图6 废水中的总氮随时间变化趋势

Fig. 6 Trends in total nitrogen changes over time in wastewater

2.3 不同电极去除 COD_{cr} 的性能比较

表3给出了文献中不同电极最佳实验条件下处理废水 COD_{cr} 的性能以及部分电催化氧化含盐有机废水的案例。从表3中可以发现,电极类型及废水来源组分均对 COD_{cr} 去除效果产生显著影响。使用 BDD 电极处理废水时,能耗通常较高,这可能是由于其需要施加更高的端电压以提供反应所需的电流密度。本工作所采用的网状 Ti/PbO₂ 电极在处理含盐有机废水的 COD_{cr} 去除率为 71.2%,能耗为 98 kW · h/kgCOD_{cr},与表3中的案例结果相比,表现出了较高的电催化氧化能力和较低的能量消耗,同时具有良好的降解效果。因此,该电极在工业化应用中具有较好的前景。

3 结论

通过阳极材料处理含盐有机废水对比实验及以网状 Ti/PbO₂ 电极为阳极,Ti 板为阴极进行的正交实验,得出了如下结论:

1)对于氨氮,Ti/IrO₂-RuO₂ 和 Ti/PbO₂ 两种电极的去除率都比较接近,这可能是通过水中大量 Cl⁻ 产

生的活性氯进行去除;对于 COD_{cr},Ti/PbO₂ 电极拥有更高的析氧过电位,从而使其·OH 的生成能力更强,有机物被催化氧化的效率更高,因此去除能力优于 Ti/IrO₂-RuO₂ 电极。

2)在电流密度 20 mA·cm⁻²、流量 125 mL·min⁻¹、pH 为 6、板间距 2.2 cm、反应时间 5 h 的优化运行条件下,Ti/PbO₂ 电极对 COD_{cr}、氨氮、TOC、TN 去除率分别为 71.2%、98.5%、54.3%、93.6%。反应后脱色效果显著,由亮黄色转变为无色透明。在该条件下处理能耗为 98 kW·h/kgCOD_{cr}。

3)电催化氧化处理含盐废水过程中,大量的 Cl⁻ 在反应过程中生成的活性氯物质,对脱氮具有明显的促进作用;同时 Cl⁻ 也可能与有机物结合,产生有机氯等难降解物质,阻碍有机污染物的去除。

表 3 电催化氧化含盐有机废水的案例

Tab. 3 Examples on the treatment of salt-containing organic wastewaters by electrocatalytic oxidation

电极类型	实验条件	去除效果
BDD ^[19]	COD _{cr} 120~190 mg·L ⁻¹ ,Cl ⁻ 6.4 g·L ⁻¹ ,电导率 22.3 mS·cm ⁻¹ ,电流密度 25~75 mA·cm ⁻² .	η ₁ =100.0%,W=158~203 kW·h/kgCOD _{cr}
BDD ^[20]	COD _{cr} 300 mg·L ⁻¹ ,电导率 8.4 mS·cm ⁻¹ ,HClO ₄ 11.0~25.0 g·L ⁻¹ ,电流密度 4~50 mA·cm ⁻² .	η ₃ =50.0%,W=41~967 kW·h/kgCOD _{cr}
Ti/RuO ₂ -IrO ₂ ^[16]	COD _{cr} 1 400~1 500 mg·L ⁻¹ ,SO ₄ ²⁻ 80~90 g·L ⁻¹ ,Cl ⁻ 2.3 g·L ⁻¹ ,电流密度 30~50 mA·cm ⁻² .	η ₁ =69.7%,W=173 kW·h/kgCOD _{cr}
Ti/Ta ₂ O ₅ -IrO ₂ ^[12]	COD _{cr} 2 840 mg·L ⁻¹ ,SO ₄ ²⁻ 239.3 g·L ⁻¹ ,Cl ⁻ 2.8 g·L ⁻¹ ,电流 2 000 mA.	η ₁ =62.0%,W=1 700 kW·h/kgCOD _{cr}
本实验中的 Ti/IrO ₂ -RuO ₂	COD _{cr} 1 588 mg·L ⁻¹ ,电导率 37.4 mS·cm ⁻¹ ,SO ₄ ²⁻ 5.1 g·L ⁻¹ ,Cl ⁻ 9.9 g·L ⁻¹ ,电流密度 25 mA·cm ⁻² .	η ₁ =45.0%,W=135 kW·h/kgCOD _{cr}
本实验中的 Ti/PbO ₂	COD _{cr} 1 588 mg·L ⁻¹ ,电导率 37.4 mS·cm ⁻¹ ,SO ₄ ²⁻ 5.1 g·L ⁻¹ ,Cl ⁻ 9.9 g·L ⁻¹ ,电流密度 20 mA·cm ⁻² .	η ₁ =71.2%,W=98 kW·h/kgCOD _{cr}

参 考 文 献

- [1] 罗莉涛,高誉,张鸿涛,等.精细化工行业高盐、高浓度有机废水资源化处理集成技术[J].科技导报,2021,39(17):17-23.
LUO L T,GAO Y,ZHANG H T,et al.On integrated technology for resource treatment of high salinity high concentration organic wastewater in fine chemical industry[J].Science & Technology Review,2021,39(17):17-23.
- [2] 陈辉霞,徐伟,陶莉,等.高盐有机废水有价组分回收与水资源回用技术的探索与实践[J].科技导报,2021,39(17):32-38.
CHEN H X,XU W,TAO L,et al.Exploration and practice of valuable components recovery and water resource utilization technology of high salt organic wastewater[J].Science & Technology Review,2021,39(17):32-38.
- [3] LI P S,CHEN Q,DONG H,et al.Effect of applying potentials on anaerobic digestion of high salinity organic wastewater[J].Science of the Total Environment,2022,822:153416.
- [4] BELLO M M,ABDUL RAMAN A A,ASGHAR A.A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment[J].Process Safety and Environmental Protection,2019,126:119-140.
- [5] JOHNSON I,KUMAR M.Electrochemical oxidation of distillery wastewater by dimensionally stable Ti-RuO₂ anodes[J].Environmental Technology & Innovation,2020,20:101181.
- [6] HU Z Z,CAI J J,SONG G,et al.Anodic oxidation of organic pollutants; Anode fabrication, process hybrid and environmental applications [J].Current Opinion in Electrochemistry,2021,26:100659.
- [7] 伍波,王立章,李鹏,等.填充床电化学反应器处理甲基橙废水影响因素研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2014,42(6):91-96.
WU B,WANG L Z,LI P,et al.Study of factors of packed bed electrochemical reactor deal with methyl orange wastewater[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2014,42(6):91-96.
- [8] PANIZZA M,CERISOLA G.Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants[J].Chemical Reviews,2009,109(12):6541-6569.
- [9] LOU Z M,WANG J Z,WANG S B,et al.Strong hydrophobic affinity and enhanced·OH generation boost energy-efficient electrochemical destruction of perfluorooctanoic acid on robust ceramic/PbO₂-PTFE anode[J].Separation and Purification Technology,2022,280:119919.
- [10] WANG Q,JIN T,HU Z X,et al.TiO₂-NTs/SnO₂-Sb anode for efficient electrocatalytic degradation of organic pollutants; effect of TiO₂-NTs architecture[J].Separation and Purification Technology,2013,102:180-186.

- [11] JIN Y Z, LV Y Q, YANG C, et al. Fabrication of superhydrophobic Ti/SnO₂-Sb/ α -PbO₂/Fe- β -PbO₂-PTFE electrode and application in wastewater treatment[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(4): 2411-2418.
- [12] 曹敏, 曹迪, 李诺, 等. 电催化氧化处理高盐废水[J]. *中国有色冶金*, 2021, 50(2): 68-71.
CAO M, CAO D, LI N, et al. Electrochemical oxidation treatment of high-salt wastewater[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2021, 50(2): 68-71.
- [13] 李诚, 张浩, 顾悦, 等. 电催化氧化深度处理污水厂二级出水中试研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(4): 113-118.
LI C, ZHANG H, GU Y, et al. Pilot-scale study on advanced treatment of secondary effluent from wastewater treatment plant by electrocatalytic oxidation[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(4): 113-118.
- [14] 沈宏, 章维维, 姚春冀, 等. 茜素绿染料的 Ti/PbO₂ 电极与 Ti/IrO₂+Ta₂O₅ 电极催化降解比较研究[J]. *化学试剂*, 2022, 44(6): 880-887.
SHEN H, ZHANG W W, YAO C J, et al. Degradation of alizarin green (AG) by Ti/PbO₂ electrode and Ti/IrO₂+Ta₂O₅ electrode[J]. *Chemical Reagents*, 2022, 44(6): 880-887.
- [15] XIE R Z, MENG X Y, SUN P Z, et al. Electrochemical oxidation of ofloxacin using a TiO₂-based SnO₂-Sb/polytetrafluoroethylene resin-PbO₂ electrode: reaction kinetics and mass transfer impact[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 515-525.
- [16] 廖力锐, 刘东方, 黄文力, 等. Ti/RuO₂-IrO₂ 电极电催化氧化处理钴湿法冶金废水研究[J]. *工业水处理*, 2019, 39(6): 68-72.
LIAO L R, LIU D F, HUANG W L, et al. Research on the treatment of cobalt hydrometallurgical wastewater by Ti/RuO₂-IrO₂ electrode electrocatalytic oxidation[J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(6): 68-72.
- [17] SALMERÓN I, OLLER I, MALATO S. Electro-oxidation process assisted by solar energy for the treatment of wastewater with high salinity[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135831.
- [18] CALIARI P C, PACHECO M J, CIRIACO L, et al. Tannery wastewater: organic load and sulfide removal dynamics by electrochemical oxidation at different anode materials[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2019, 14: 100345.
- [19] ZHOU M H, LIU L, JIAO Y L, et al. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes[J]. *Desalination*, 2011, 277(1/2/3): 201-206.
- [20] TSANTAKI E, VELEGRAKI T, KATSAOUNIS A, et al. Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 207/208: 91-96.

Research on the treatment of saline organic wastewater by Ti/PbO₂ electrode electrocatalytic oxidation

Bai Shuli¹, Wei Weidong¹, Gao Chenxu¹, Jia Jianbo¹, Li Huanying¹, Wu Huaping²

(1. School of Biotechnology and Health Sciences, Wuyi University, Jiangmen 529020, China;

2. Guangzhou Hantai Environmental Technology Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: In order to investigate the effect of the process parameters of electrocatalytic oxidation on the removal of pollutants from saline organic wastewater, the electrode materials were first compared and selected, and then the Ti/PbO₂ and the titanium plate were used as dominant anode and the cathode to deal with saline organic wastewater. Through orthogonal experiments, five factors of current density, flow rate, initial pH, plate spacing and treatment time on the treatment effects of chemical oxygen demand(COD_{cr}), ammonia nitrogen, total organic carbon(TOC) and total nitrogen(TN) were investigated, and the appropriate reaction conditions were established. The experimental results show that the removal rates of COD_{cr}, ammonia nitrogen, TOC and TN are 71.2%, 98.5%, 54.3% and 93.6%, respectively, under the conditions of optimal current density of 20 mA · cm⁻², flow rate of 125 mL · min⁻¹, initial pH of 6 to 7, plate spacing of 2.2 cm and treatment time of 5 hours.

Keywords: saline organic wastewater; electrode; electrocatalytic oxidation; orthogonal experiment

[责任编辑 赵晓华 陈留院]