DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201706024

三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的催化反应机理

侯保林[1],韩洪军[2]

(1. 湖南科技大学 页岩气资源利用湖南省重点实验室,土木工程学院,湖南 湘潭 411201;
2. 哈尔滨工业大学 环境学院,哈尔滨 150090)

摘 要: 为进一步去除煤化工废水生化出水中残留的有机污染物,采用以剩余污泥和铁泥为原材料制备的 SAC-Fe 作为催化粒子电极构建三维电 Fenton 体系深度处理煤化工废水,对过程参数进行优化,并探讨催化反应机理.结果表明:制备的 SAC-Fe 对煤化工废水生化出水中的污染物具有较高吸附性能,单位 COD 吸附容量为 101.1 mg/g;采用 RSM 优化的三维电 Fenton过程参数为电流密度 16.78 mA/cm^2、Fe 浓度 14.75 mmol/L、pH 3.92,此时 TOC 去除率为 67.12%;通过体系内 H_2O_2 和 ·OH 生成量分析,结合吸附作用探讨三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的催化反应机理,SAC-Fe 表现出较高的(电)催化活性,显著提升三维电 Fenton 体系内 H_2O_2 和 ·OH 的生成量和生成速率,吸附作用提高 ·OH 利用率和污染物降解率,进而提升三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的效能.

关键词: 三维电 Fenton;煤化工废水;深度处理;催化粒子电极;反应机理
中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2018)08-0045-06

Advanced treatment of biologically pretreated coal chemical industry wastewater by three-dimensional electro-Fenton

HOU Baolin[1], HAN Hongjun[2]

(1. Hu'nan Provincial Key Laboratory of Shale Gas Resource Utilization, School of Civil Engineering, Hu'nan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hu'nan, China;
2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To further remove the organic pollutants residual in the biologically pretreated coal chemical industry wastewater, three-dimensional electro-Fenton system was established by involving Fe loaded sludge deserved activated carbon (SAC-Fe) from sewage and waste iron sludge, and was introduced in the advanced treatment of biologically pretreated coal chemical industry wastewater. Process parameters were optimized by response surface methodology (RSM) coupled with central composite design, and the catalytic reaction mechanism involved in system was discussed. Results show that SAC-Fe exhibited high adsorption performance to the pollutants in the wastewater. The maximum adsorption content calculated with Langmuir model was 101.1 mg/g. The optimal process parameters were determined as 16.78 mA/cm^2 of current density, 14.75 mmol/L of equivalent Fe content and pH 3.92, with the observed TOC removal efficiency of 67.12%. The catalytic reaction mechanism was discussed based on the analysis of H_2O_2 and ·OH contents and adsorption effect. SAC-Fe exhibited high electro-catalytic activity in three-dimensional electro-Fenton system. SAC-Fe as catalytic particle electrode significantly promoted the production amount and rate of H_2O_2 and ·OH. Adsorption effect improved ·OH and organics removals. Thus three-dimensional electro-Fenton with SAC-Fe as catalytic particle electrode exerted excellent performance in the advanced treatment of coal chemical industry wastewater.

Keywords: three-dimensional electro-Fenton; coal chemical industry wastewater; advanced treatment; catalytic particle electrodes; catalytic reaction mechanism

煤化工废水主要产生于煤制气洗涤过程,成分复杂,含有酚类化合物、含氮杂环化合物、多环芳烃、长链烷烃等多种有毒有机污染物,可生化性差,是一种典型的难降解工业废水[1].传统生化法处理后,废水中仍残留有大量有毒污染物,随着国家和行业对废水处理要求的提高,特别是"零排放"进程的推进,煤化工废水必须进行深度处理,以进一步去除废水中残留的有毒有害物质,净化水质.近年来,高级氧化技术(AOPs)在去除废水中难降解物方面受到越来越多的关注,特别是在工业废水深度处理中的应用.电 Fenton 具有原位生成 Fenton 试剂、Fe 泥产

收稿日期: 2017-06-05
基金项目: 国家自然科学基金(51704114);湖南科技大学页岩气资源利用湖南省重点实验室开放基金(E21721)
作者简介: 侯保林(1986—),男,博士,讲师;
韩洪军(1955—),男,教授,博士生导师
通信作者: 侯保林,h3i3t0@126.com

量少、处理效能高等优点成为研究的热点,广泛应用于制药废水、染料废水、垃圾渗滤液等废水的深度处理[2-3]. 电 Fenton 利用阴极的电化学反应还原 O_2 生成 H_2O_2(式(1)),与投加的催化剂形成 Fenton 反应体系[4-5]. 由于电极(阴极)面积的限制,电 Fenton 体系普遍存在电流效率较低的问题[6-7].

$$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2. \quad (1)$$

电化学反应的实质是电极和电解液之间的非均相电子传递过程,电极的比表面积决定了电化学反应的速率[8],三维电极通过加入粒子电极以增大电极比表面积,从而加快电化学反应速率[9-10]. 目前,粒子电极的制备主要集中在碳质材料,但复杂的制备过程和较贵的原材料限制了碳质粒子电极的应用. 电 Fenton 技术与三维电极耦合,将电 Fenton 的非均相催化剂和粒子电极合二为一,形成催化粒子电极,构建三维电 Fenton 体系,既可增加电极的比表面积,提高电化学反应的速率和 H_2O_2 生成量,又能增加 H_2O_2 催化活性位点,提升自由基产量[11],制备高效的催化粒子电极是构建三维电 Fenton 体系的核心.

剩余污泥是污水生化处理过程产生的不可避免的副产物,污泥的处理和处置已成为环保界关注的焦点问题. 近年来,在污泥制备吸附材料、催化剂及催化剂载体等资源化利用方面进行了研究并取得了一定的成果[12]. 铁泥产生于传统 Fenton、Fe/C 微电解和其他物理化学过程,主要成分为铁和有机污染物,回用铁泥中的铁作为类 Fenton 催化剂的铁源已有相关研究. 因此,可以利用剩余污泥和铁泥制备催化粒子电极,构建三维电 Fenton,提高三维电 Fenton 的处理效能,实现污泥和铁泥的资源化利用. 本文采用以剩余污泥和铁泥为原材料制备的催化粒子电极,构建三维电 Fenton 体系深度处理煤化工废水,采用响应面法(RSM)优化过程参数,基于吸附作用、体系内 H_2O_2 和 · OH 生成量探讨了三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的催化反应机理.

1 实 验

1.1 污水水质

废水水样取自某煤化工厂污水处理站二沉池出水,该污水处理站采用多级 AO 工艺,废水水质指标如下:COD(176.58 ± 7.26) mg/L,BOD_5(12.7 ± 0.7) mg/L,总酚(35.21 ± 1.90) mg/L,挥发酚(8.46 ± 1.22) mg/L,TOC (48.66 ± 3.42) mg/L,NH_4^+ – N (3.34 ± 0.16) mg/L,TN (52.26 ± 2.12) mg/L,色度(300 ± 20)倍,pH 6.5 ~ 7.5,生化出水的可生化性较差(BOD_5 与 COD 比小于 0.08),难以采用生化法进行深度处理.

1.2 催化粒子电极的制备及性质

以剩余污泥和铁泥为原材料采用一步热解法制备载铁污泥活性炭 SAC – Fe(Fe loaded sludge deserved activated carbon),原材料中不添加铁泥制备污泥活性炭 SAC 作为对照;剩余污泥取自某污水处理厂,为未添加调理剂和未经脱水的污泥(含水率约 99%,混合液悬浮固体浓度(MLSS)约 1.1 g/L),铁泥取自某废水处理中试试验基地,铁泥样品为 Fe/C 微电解工艺沉淀的混合污泥. 剩余污泥和铁泥经脱水和烘干后混合研磨,然后一步热解制备 SAC – Fe,SAC – Fe 呈现出孔状的碳质结构,主要元素为 C、O、N、Fe,Fe 催化物种以尖晶石结构的 Fe_3O_4 形式内嵌于碳质基体中,Fe 与碳质基体通过化学键结合,SAC – Fe 的详细制备过程和特性表征详见文献[11].

1.3 实验方法

三维电 Fenton 采用圆柱形玻璃反应器,如图 1 所示,有效容积 2.0 L,阳极为 Ti/Gd – SnO_2,阴极为活性炭纤维(ACF),电极尺寸均为 4.0 cm × 5.0 cm,电极间距为 5.0 cm;阳极和阴极之间投加 SAC – Fe 作为催化粒子电极(第三极)构建三维电 Fenton 体系,SAC – Fe 兼具粒子电极和催化剂的双重作用,催化粒子电极投加量为 5.0 g/L. 三维电 Fenton 深度处理煤化工废水实验前,将催化粒子电极和阴极在被处理水样中浸泡 48 h,使催化粒子电极和阴极吸附饱和,然后进行三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的实验;加入待处理水样,采用 NaOH 和 H_2SO_4 溶液调节水样 pH,打开曝气泵和恒温搅拌装置,开启直流电源使电 Fenton 反应开始,在设定时间间隔取样,所取水样立即置于 50 ℃ 水浴中 30 min以去除未反应的 H_2O_2 和终止 Fenton 反应,经过滤后进行水质指标的分析.

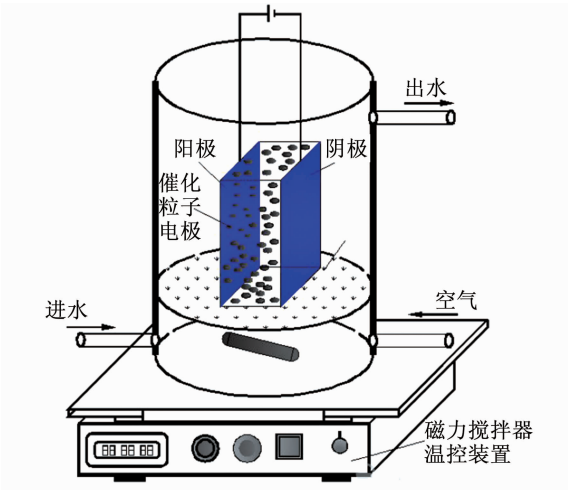


图 1 三维电 Fenton 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of three-dimensional electro-Fenton system

采用响应面法（RSM）耦合中心复合设计（CCD）进行过程参数的优化分析[13]，选取电流密度、Fe 浓度（Fe 在整个反应器内的含量）、pH3 个主要因素进行优化分析，利用 Design expert 软件进行 CCD 和 RSM 分析.

1.4　分析方法

COD、总酚、色度采用标准方法分析；TOC 采用 TOC 分析仪（TOC - V_{CPN}，Shimadzu）测定；pH 的测定采用 Ph - 3C 酸度计；H_2O_2 的测定采用碘量法；·OH采用荧光光谱检测分析[14]，对苯二甲酸捕获·OH，生成具有荧光特性的物质，三维电 Fenton 电解液中加入对苯二甲酸，对苯二甲酸浓度为 1.0，0.05 mol/L的 Na_2SO_4 为支持电解质，反应过程中取样，进行荧光光谱检测，激发波长 315 nm，发射波长扫描范围 360 ~ 520 nm，通过荧光强度表征·OH 浓度.

2　结果与讨论

2.1　吸附性能

催化粒子电极的吸附性能对三维电 Fenton 效能的影响较大，吸附作用是催化反应过程中的重要基元步骤[15]，SAC - Fe 和 SAC 对煤化工废水中 COD 的吸附等温实验如图 2 所示. 吸附实验数据与 Langmuir 吸附模型具有较好的拟合相关性（$R^2 > 0.995$），说明 SAC - Fe 和 SAC 对废水中有机污染物的吸附以单层吸附为主，通过 Langmuir 模型计算得到 SAC - Fe 和 SAC 对废水中 COD 的吸附容量分别为 101.1 和 112.6 mg/g，由于 SAC - Fe 和 SAC 由剩余污泥热解制备，SAC - Fe 和 SAC 具有碳质的质地和良好的孔隙发育，因此，具有较高的吸附性能，SAC - Fe 较 SAC 吸附容量降低的原因主要是孔隙结构的差异和比表面积的降低（S_{SAC}：388.9 m^2/g，S_{SAC-Fe}：351.6 m^2/g），吸附等温实验结果表明制备的催化粒子电极对废水中有机污染物具有较高的吸附性能，有助于污染物在催化粒子电极表面的吸附和富集，为（电）化学反应和污染物降解反应提供了反应界面和反应空间.

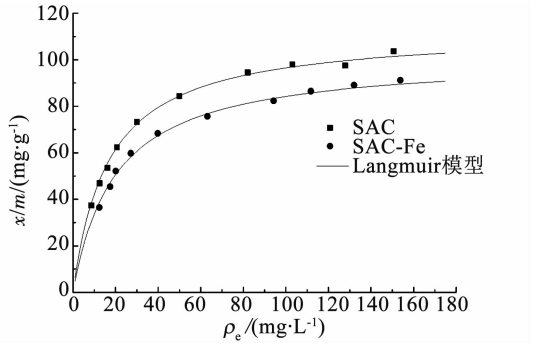


图 2　催化粒子电极的吸附等温线

Fig. 2　Adsorption isotherms of the catalytic particle electrodes

2.2　三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的效能

SAC - Fe 是内嵌 Fe_3O_4 活性催化物质的多孔碳质材料，催化活性与其碳质多孔材质和内嵌 Fe_3O_4 活性催化物种密切相关，SAC - Fe、SAC 和 Fe_3O_4 MNPs 作为催化粒子电极/催化剂的体系处理效能如图 3 所示（反应条件：电流密度 15.0 mA/cm^2，Fe 浓度 13.8 mmol/L，pH 7.0）.

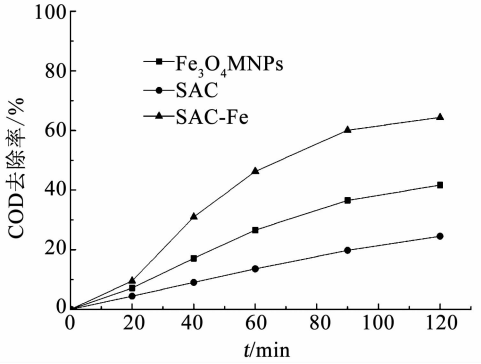


图 3　不同三维电 Fenton 体系的处理效能

Fig. 3　Treatment efficiency of three-dimensional electro-Fenton with different catalytic particle electrodes

采用 SAC、Fe_3O_4 MNPs 和 SAC - Fe 作为催化粒子电极/催化剂的体系反应 120 min 后 COD 去除率分别为 24.54%、41.67% 和 64.37%，表明 SAC - Fe 作为三维电 Fenton 体系的催化粒子电极时具有较高的催化活性.

三维电 Fenton 的过程参数决定其深度处理煤化工废水的效能，电流密度、Fe 浓度、pH 是影响电 Fenton 处理效能的主要因素，采用响应面法（RSM）耦合中心复合设计（CCD）对各因素影响显著性进行分析和优化，结果如图 4 所示.

RSM 的方差分析表明，pH 对响应值的影响显著性较低，电流密度和 pH 交互作用对响应值的影响不显著. 电流是三维电 Fenton 反应的主要驱动力，电流密度增加，电化学反应增强，但过高的电流密度会造成副反应的发生，如 O_2 的四电子还原直接生成 H_2O（式（2））、H_2O_2 在电极表面的氧化还原（式（3）和（4））、过量 H_2O_2 自捕获·OH（式（5））等[16]，从而降低处理效能；Fe 活性物种是三维电 Fenton 的催化剂，因此，Fe 浓度对响应值影响显著性较高，但 Fe 浓度过高会造成 SAC - Fe 比表面积下降、Fe 氧化物聚集、Fe 活性物种捕获·OH 等现象，降低三维电 Fenton 处理效能；由于 SAC - Fe 中具有 H_2O_2 催化活性的 Fe 活性位点固定在碳质基体上，形成非均相催化剂，且体系内 H_2O_2 原位持续生成，因此，pH 对三维电 Fenton 的影响显著性降低；电流密度和 Fe 浓度的交互表现出协同作用，电流密度和 Fe 浓度是参与三维电 Fenton 体系的两个主要反应过程，同时提高电流密度和 Fe 浓度增强 H_2O_2

的电化学生成和 H_2O_2 催化分解,因此,电流密度和 Fe 浓度的交互作用具有较高的影响显著性. 根据 RSM 模型分析得到优化的条件参数为:电流密度 16.78 mA/cm^2,Fe 浓度 14.75 mmol/L(折算为 SAC – Fe 中铁质量分数为 16.5%),pH 3.92,此时 TOC 去除率为 67.12%,优化的条件参数下三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的效能见表 1.

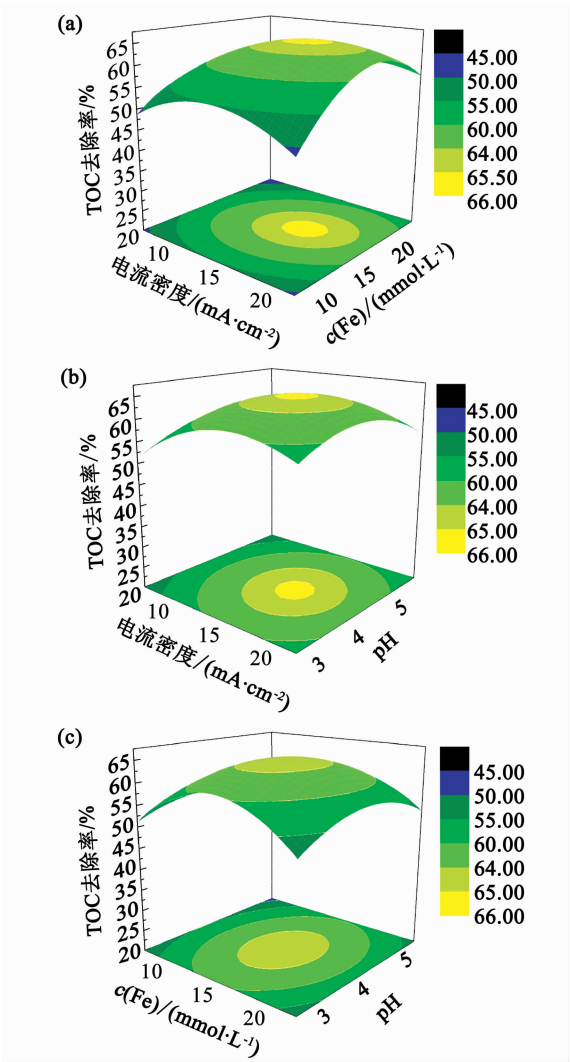


图 4 三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的 RSM 优化

Fig. 4 Optimization of three-dimensional electro-Fenton by RSM

表 1 三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的效能

Tab. 1 Treatment performance of three-dimensional electro-Fenton

水质指标	$\rho_{进水}$/(mg·L^{-1})	$\rho_{出水}$/(mg·L^{-1})	去除率/%
COD	176.58 ± 7.26	46.55 ± 1.61	73.64
总酚	35.21 ± 1.90	0.95 ± 0.12	97.30
挥发酚	8.46 ± 1.22	0.11 ± 0.02	98.70
TOC	48.66 ± 3.42	16.00 ± 0.92	67.12
色度	300 ± 20	25 ± 5	91.67

$$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O, \quad (2)$$

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + H^+ + e^- \rightarrow O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^-, \quad (3)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O, \quad (4)$$

$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O. \quad (5)$$

2.3 H_2O_2和 · OH 生成

H_2O_2的电化学原位生成和自由基的催化形成是(三维)电 Fenton 反应体系的主要步骤,直接影响(三维)电 Fenton 的处理效能[17],三维电 Fenton 体系中 H_2O_2 生成量如图 5 所示. 随着电解反应的进行,体系内 H_2O_2浓度逐渐升高,反应 60 min 后体系内 H_2O_2 浓度趋近平衡,主要与 H_2O_2 的自分解和 H_2O_2在电极表面的氧化还原有关;反应 60 min 时二维和三维电 Fenton(SAC)体系内 H_2O_2浓度分别为 433.3 和 755.7 μmol/L,说明投加 SAC 催化粒子电极形成三维电 Fenton 后,体系内 H_2O_2生成量显著增加,体系内氧化剂(H_2O_2)生成量的增加是电 Fenton 处理效能提升的基础. 三维电 Fenton 体系中,催化粒子电极经极化后,相邻两个催化粒子电极之间形成微型电解池,电极面积和电催化活性位点大幅度增加,电化学生成 H_2O_2的反应从阴极表面延伸到整个电解池,因此,三维电 Fenton 体系内 H_2O_2生成量显著增加.

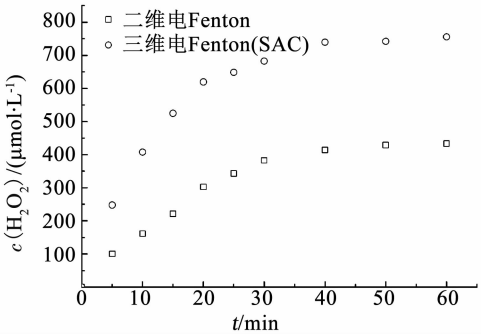


图 5 三维电 Fenton 体系中 H_2O_2 生成量

Fig. 5 H_2O_2 amount generated in three-dimensional electro-Fenton

三维电 Fenton 体系内形成的主要活性氧化物种是 H_2O_2催化分解产生的 · OH, · OH 的生成量直接影响三维电 Fenton 的处理效能,三维电 Fenton 体系内 · OH 生成量的荧光检测如图 6 所示. 二维电 Fenton 体系内 · OH 生成量极低,主要是体系内未投加催化剂,电化学生成的 H_2O_2未能催化分解形成 · OH,且二维电 Fenton 体系内 H_2O_2生成量较三维体系低. 投加 SAC 形成三维电 Fenton 体系 · OH 生成量也较低,主要是 SAC 中缺乏催化 H_2O_2分解的 Fe 活性物种,催化活性位点少, · OH 生成量低. 投加 SAC – Fe 作为催化粒子电极的三维电 Fenton 体系中 · OH 生成量远高于其他反应体系,一方面源于三维电 Fenton 体系内 H_2O_2生成量的增加,另一方面是因为 SAC – Fe 中的 Fe 活性物种原位催化 H_2O_2生成 · OH,SAC – Fe 既增加了反应电极表面积,提升了 H_2O_2的生成量,又具有 Fe 氧化物的 H_2O_2催化活性位点,使 H_2O_2高效地催化分解产生 · OH. 因

此，SAC – Fe 作为催化粒子电极的三维电 Fenton 反应体系具有较高的 H_2O_2 和 · OH 生成量，同时表明 SAC – Fe 具有较高的电化学催化活性和 H_2O_2 催化活性，大幅提高三维电 Fenton 体系内 H_2O_2 和 · OH 的生成量，从而显著提升三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的效能.

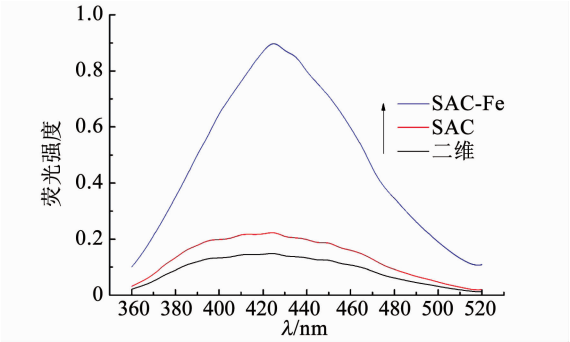


图 6　三维电 Fenton 体系内 · OH 生成量的荧光检测

Fig. 6　Fluorescence test for · OH measurement produced in three-dimensional electro-Fenton

2.4　反应机理

三维电 Fenton 体系内，SAC – Fe 作为催化粒子电极，兼具粒子电极和电 Fenton 催化剂的双重作用，由于催化活性位点固定在 SAC – Fe 上，反应为表面催化反应，基于吸附作用、H_2O_2 和 · OH 生成分析，推测三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的催化反应机理，如图 7 所示.

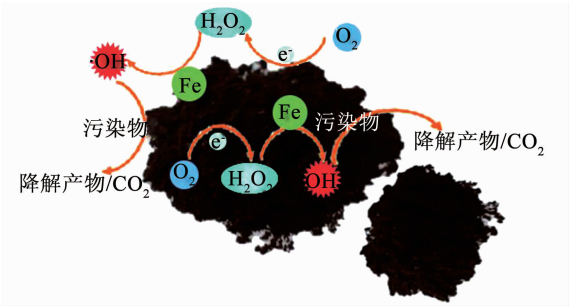


图 7　三维电 Fenton 催化反应机理示意

Fig. 7　Schematic illustration of three-dimensional electro-Fenton reaction mechanisms

三维电 Fenton 开始于 SAC – Fe 的吸附，首先，由于 SAC – Fe 的吸附作用，大量活性 O_2 分子和污染物向 SAC – Fe 表面扩散并富集于 SAC – Fe 上，保持较高的局部浓度；随后，活性 O_2 通过两电子途径原位还原生成 H_2O_2（式(1)），同时，原位生成的 H_2O_2 迅速被 SAC – Fe 表面和内部的 Fe 活性物质催化分解形成 · OH（式(6)和(7)），最后，形成的 · OH 与有机污染物反应将其降解或彻底矿化（式(8)）. 由于废水污染物通过吸附作用富集于 SAC – Fe 上且具有较高的局部浓度，生成的 · OH 原位捕捉有机污染物将其降解或矿化，从而提高 · OH 的利用率和污染物的去除率.

$$\equiv Fe^{II} - OH + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{II} - OH \cdot H_2O_2, \quad (6)$$

$$\equiv Fe^{II} - OH \cdot H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{III} - OH + \cdot OH + OH^-, \quad (7)$$

$$污染物_{(ads)} + \cdot OH \rightarrow 降解产物/CO_2 + H_2O. \quad (8)$$

由于 Fe 活性物种嵌入 SAC – Fe 多孔碳质基体中，且具有较高的暴露量和较多的活性位点，电化学反应生成的 H_2O_2 原位被催化形成 · OH，大幅提高 · OH 的产量. SAC – Fe 中的催化活性物种为尖晶石结构的 Fe_3O_4，这种结构通过特殊的电子传递有利于 FeII 催化活性位点的再生. 另外，Fe 催化活性物种嵌入多孔碳质基体中，增强了 Fe 催化活性物种的分散度，增加了催化活性位点数量，因此，SAC – Fe 作为催化粒子电极的三维电 Fenton 对处理煤化工废水具有较高的处理效能.

3　结　论

1）以剩余污泥和铁泥为原材料制备的 SAC – Fe 催化粒子电极对煤化工废水生化出水中 COD 具有较高的吸附性能，通过 Langmuir 模型计算 SAC – Fe 对 COD 的吸附容量为 101.1 mg/g.

2）以 SAC – Fe 作为催化粒子电极构建的三维电 Fenton 体系深度处理煤化工废水，通过 RSM 分析了主要过程参数及其交互作用对三维电 Fenton 深度处理煤化工废水效能的影响，得到优化的过程参数分别为电流密度 16.78 mA/cm^2、Fe 浓度 14.75 mmol/L、pH 3.92，此时 TOC 去除率为 67.12%.

3）基于吸附作用、H_2O_2 和 · OH 生成探讨了三维电 Fenton 的催化反应机理，SAC – Fe 作为催化粒子电极同时提高了三维电 Fenton 体系内 H_2O_2 和 · OH的生成量，SAC – Fe 的吸附作用提高了 · OH 的利用率和污染物的降解率，进而显著提升了三维电 Fenton 深度处理煤化工废水的处理效能.

参考文献

[1] HOU B L, HAN H J, JIA S Y, et al. Effect of alkalinity on nitrite accumulation in treatment of coal chemical industry wastewater using moving bed biofilm reactor [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(5): 1014 – 1022. DOI: 10.1016/S1001 – 0742(13)60517 – 3.

[2] 唐建军，陈益清，蒋涛，等. 电 Fenton 试剂助 TiO_2 可见光催化降解水中的特丁津 [J]. 中国环境科学，2016，36(11)：3304 – 3310.
TANG Jianjun, CHEN Yiqing, JIANG Tao, et al. Degradation of terbuthylazine by TiO_2 visible photocatalysis with electro-generated Fenton reagent assistance[J]. China Environmental Science, 2016, 36(11): 3304 – 3310.

[3] 汤哲人，陈泉源，邓东升，等. 以黄铜矿作为颗粒三维电极的电

Fenton 氧化处理维尼纶废水中的 COD 研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(1):95 – 101.
TANG Zheren, CHEN Quanyuan, DENG Dongsheng, et al. COD of vinylon wastewater oxidizing treatment by three-dimensional-electrode electricity-fenton using brass copper grains[J]. China Environmental Science, 2017, 37(1):95 – 101.

[4] YU X M, ZHOU M H, REN G B, et al. A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263:92 – 100. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.053.

[5] YU F K, ZHOU M H, YU X M. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H_2O_2 electro-generation without external aeration [J]. Electrochimica Acta, 2015, 163:182 – 189. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.166.

[6] 贺文静, 兰华春, 赵旭, 等. 活性炭纤维电极产生过氧化氢的影响因素与机制研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(3):725 – 729. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2013.03.015.
HE Wenjing, LAN Huachun, ZHAO Xu, et al. Electro-generation of hydrogen peroxide by an activated carbon fiber cathode: Influencing factors and mechanisms[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(3):725 – 729. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2013.03.015.

[7] PENG Q L, ZHANG Z H, HUANG Z A, et al. N-Doped ordered mesoporous carbon grafted onto activated carbon fibre composites with enhanced activity for the electro-Fenton degradation of Brilliant Red X3B dye [J]. Rsc Advances, 2014, 4(104):60168 – 60175. DOI: 10.1039/c4ra11930d.

[8] 伍波, 李鹏, 张波, 等. 负载型粒子电极电催化氧化苯酚的研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(8):2426 – 2432.
WU Bo, LI Peng, ZHANG Bo, et al. Electro-catalytic performance of the activated carbon supported metal oxide as particulate electrode for phenol oxidation[J]. China Environmental Science, 2015, 35(8):2426 – 2432.

[9] JUNG K W, HWANG M J, PARK D S, et al. Performance evaluation and optimization of a fluidized three-dimensional electrode reactor combining pre-exposed granular activated carbon as a moving particle electrode for greywater treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 156:414 – 423. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.10.030.

[10] BACKHURST J R, COULSON J M, GOODRIDGE F, et al. A preliminary investigation of fluidized bed electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1969, 116(11):1600 – 1607. DOI: 10.1149/1.2411628.

[11] HOU B, HAN H, JIA S, et al. Three-dimensional heterogeneous electro-Fenton oxidation of biologically pretreated coal gasification wastewater using sludge derived carbon as catalytic particle electrodes and catalyst [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 60:352 – 360. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.10.032.

[12] TU Y, XIONG Y, DESCORME C, et al. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of acid orange II over iron-sewage sludge derived carbon under visible irradiation [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89(4):544 – 551. DOI: 10.1002/jctb.4151.

[13] HOU B, MA W, HAN H, et al. Optimization of electro-Fenton oxidation of biologically pretreated coal gasification wastewater by response surface methodology [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(18): 8174 – 8182. DOI: 10.1080/19443994.2015.1018330.

[14] CUI Y H, FENG Y J, LIU J F, et al. Comparison of various organic compounds destruction on rare earths doped Ti/Sb-SnO_2 electrodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 239:225 – 232. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.068.

[15] GU L, ZHU N W, GUO H Q, et al. Adsorption and Fenton-like degradation of naphthalene dye intermediate on sewage sludge derived porous carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 246:145 – 153. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.12.012.

[16] BRILLAS E, SIR S I, OTURAN M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12):6570 – 6631. DOI: 10.1021/cr900136g.

[17] QIU S, HE D, MA J X, et al. Kinetic modeling of the electro-Fenton process: Quantification of reactive oxygen species generation [J]. Electrochimica Acta, 2015, 176:51 – 58. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.06.103.

(编辑 刘 彤)