2025·长沙·化工园区高盐高COD高氨氮
废水处理新技术新装备

# 高效芬顿氧化工艺去除COD技术的发展

张乐华 教授
华东理工大学/石河子大学
工业废水无害化与资源化国家工程研究中心

CONTENTS

# 目录

01 经典芬顿氧化技术
02 铁碳微电解+双氧水技术
03 铁阳极电解+双氧水技术
04 形稳阳极及双氧水协同技术
05 结论与讨论

# 01

# 经典芬顿氧化技术

# 芬顿试剂反应机理

芬顿试剂具有很强的氧化能力在于其中含有$Fe^{2+}$和$H_2O_2$。其主要反应机理为：

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$$

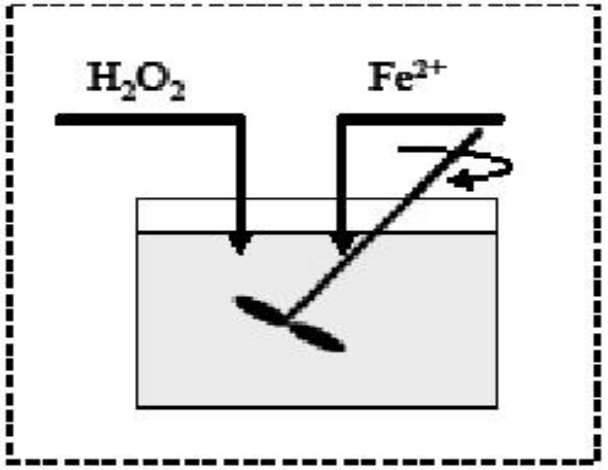
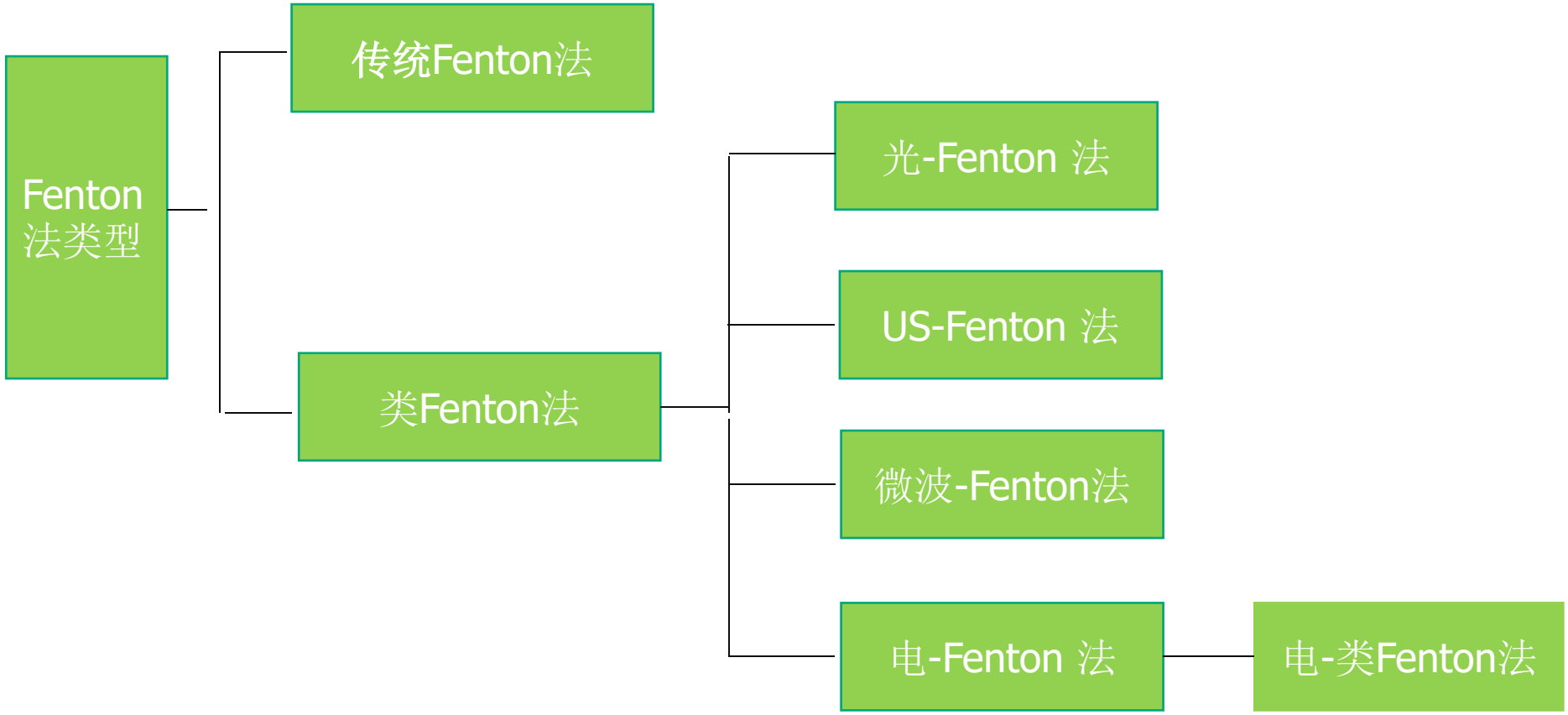



图1-1　普通Fenton法示意图

芬顿试剂能有效氧化去除难降解有机物，其实质是$H_2O_2$在$Fe^{2+}$的催化作用下生成羟基自由基（·OH）。羟基自由基·OH 具有强氧化性和很强的亲电加成性能，可将大多数有机物氧化分解成小分子物质。

# 芬顿法分类与变化


Fenton
法类型
传统Fenton法
类Fenton法
光-Fenton 法
US-Fenton 法
微波-Fenton法
电-Fenton 法
电-类Fenton法

# 光-芬顿法

在紫外光条件下，$H_2O_2$会分解，反应式为：

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO\cdot$$

该反应的发生，降低了$Fe^{2+}$的用量，减少了$Fe^{2+}$的二次污染，同时也保持了$H_2O_2$较高的利用率。同时紫外光和$Fe^{2+}$对$H_2O_2$的催化分解存在协同效应，即紫外光和$Fe^{2+}$共存时$H_2O_2$的分解速率远大于$Fe^{2+}$或紫外光时$H_2O_2$分解速率的简单加和。

# 微波-芬顿法

微波是一种电磁波，其波长在1mm—1m之间。微波辐射液体能使其中的极性分子产生高速旋转而产生热量，同时改变体系热力学函数，降低活化能和分子的化学键强度。目前，微波消除污染物的研究正处于试验阶段，国内外报道较少，微波辐射下Fenton试剂氧化催化法是降解水中有机污染物的一种有效方法，与Fenton试剂法相比，能够显著缩短反应时间，提高降解产率，具有较大的工业应用潜力。

# 电-芬顿法

电芬顿法是利用电化学法产生的$Fe^{2+}$和$H_2O_2$作为芬顿试剂的持续来源，两者产生后立即作用而生成具有高度活性的羟基自由基，使有机物得到降解。

- 优点：

●不需或只需加入少量化学药剂。

●不会产生二次污染。

●电解过程控制的参数只有电流和电压，易于实现自动控制。

● $Fe^{2+}$和$H_2O_2$以相当的速率持续产生，起初有机物的降解速率较慢，但能保证长时间持续有效地降解，污泥量少，后处理简单。

# 02

# 铁碳微电解+双氧水技术

# 铁碳微电解技术原理

## 1、电化学原理：

- 在酸性和曝气的条件下，铁屑-碳颗粒之间存在着电位差而形成了无数个细微原电池。当污水通过含铁和碳的填料时，铁成为阳极，碳成为阴极，并有微电流流动，形成了千千万万个微小电池，产生“内电解”，发生腐蚀，也就是氧化还原反应：
- 阳极反应： $Fe-2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $E^\theta(Fe^{2+}/Fe)=-0.44V$
- 阴极反应： $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$ $E^\theta(H^+/H_2)=0.00V$

当有氧气时：$O_2+4H^++4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^\theta(O_2)=1.23V$

$O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$ $E^\theta(O_2/OH^-)=0.40V$

# 2、废水处理原理

（1）絮凝作用——由于阳极生成的铁离子与废水中的氢氧根离子结合生成氢氧化铁，有极强的吸附能力，使水得以澄清；铁离子本身也有混凝作用,它与污染物中带微弱负电荷的微粒异性相吸,形成比较稳定的絮凝物(也叫铁泥)而去除；

（2）由于有机物参预阴极的还原反应，使官能团发生了变化改变了原有机物性质，降低了色度，提高了废水的可生化性；

（3）一些无机物也参预反应生成沉淀得以去除，如：$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow$；

（4）废水的胶体粒子和微小分散的污染物受电场作用，产生电泳现象，向相反电荷的电极移动，并聚集在电极上使水澄清；

（5）阴极生成的氢气，具有气浮效应。

# 三、污水处理厂铁碳微电解装置

# 四、处理工艺特点

- 1、 反应速率快，一般工业废水只需要半小时至数小时；
- 2、 作用有机污染物质范围广，如：含有偶氟、碳双键、硝基、卤代基结构的难降解有机物质；
- 3、 运行成本极低，只消耗少量的单质铁（最理想并且价廉易得的是金属加工废料铁刨花）；
- 4、 使用寿命长，操作维护方便，微电解装置只要定期的添加铁屑便可，惰性电极不用更换，腐蚀电极每年补充投入两次；

# 03

# 铁阳极电解+双氧水技术

**铁阳极**

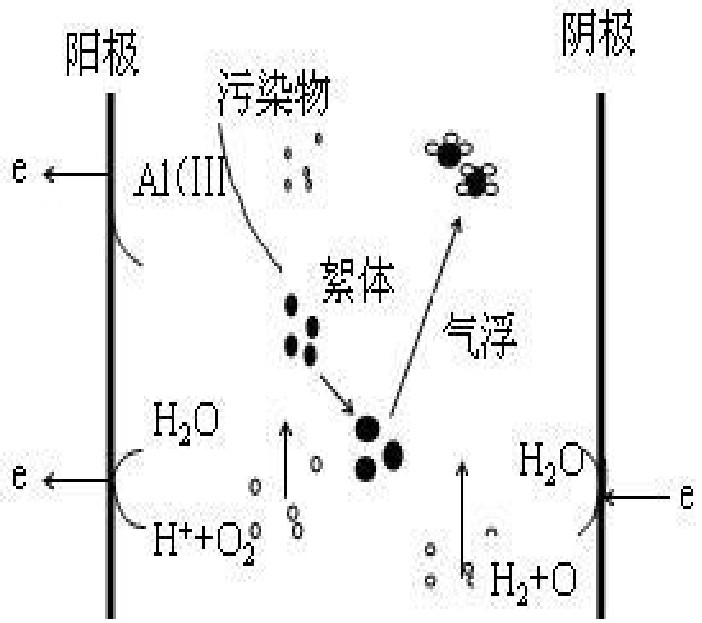
$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$

**(1)在碱性条件下**

$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$

**(2)在酸性条件下**

$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^{-}$



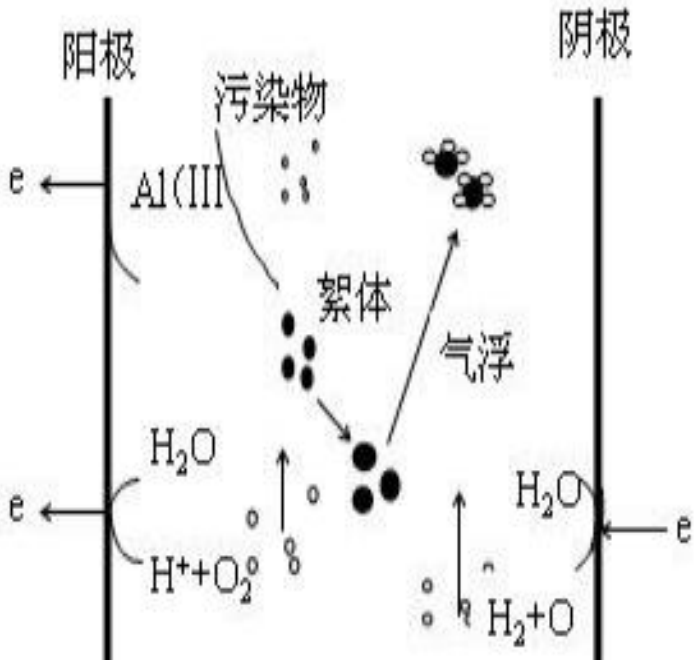

**水的电解**

**阳极：**

$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^{+}$

**阴极：**

$4H_2O + 4e \rightarrow 2H_2 + 4OH^{-}$



# 1、电解氧化

- 直接氧化：污染物直接在阳极失去电子而发生氧化
- 间接氧化：利用溶液中的电极电势较低的阴离子，例如 $OH^-$、$Cl^-$ 在阳极失去电子生成新的氧化剂的活性物质如[O]、[OH]、$Cl_2$ 等 。

# 2、电解还原

- 直接还原：污染物直接在阴极上 得到电子而发生还原作用。
- 间接还原：污染物中的阳离子首先在阴极得到电子，使得电解质中金属阳离子在阴极得到电子直接被还原为低价阳离子或金属沉淀。

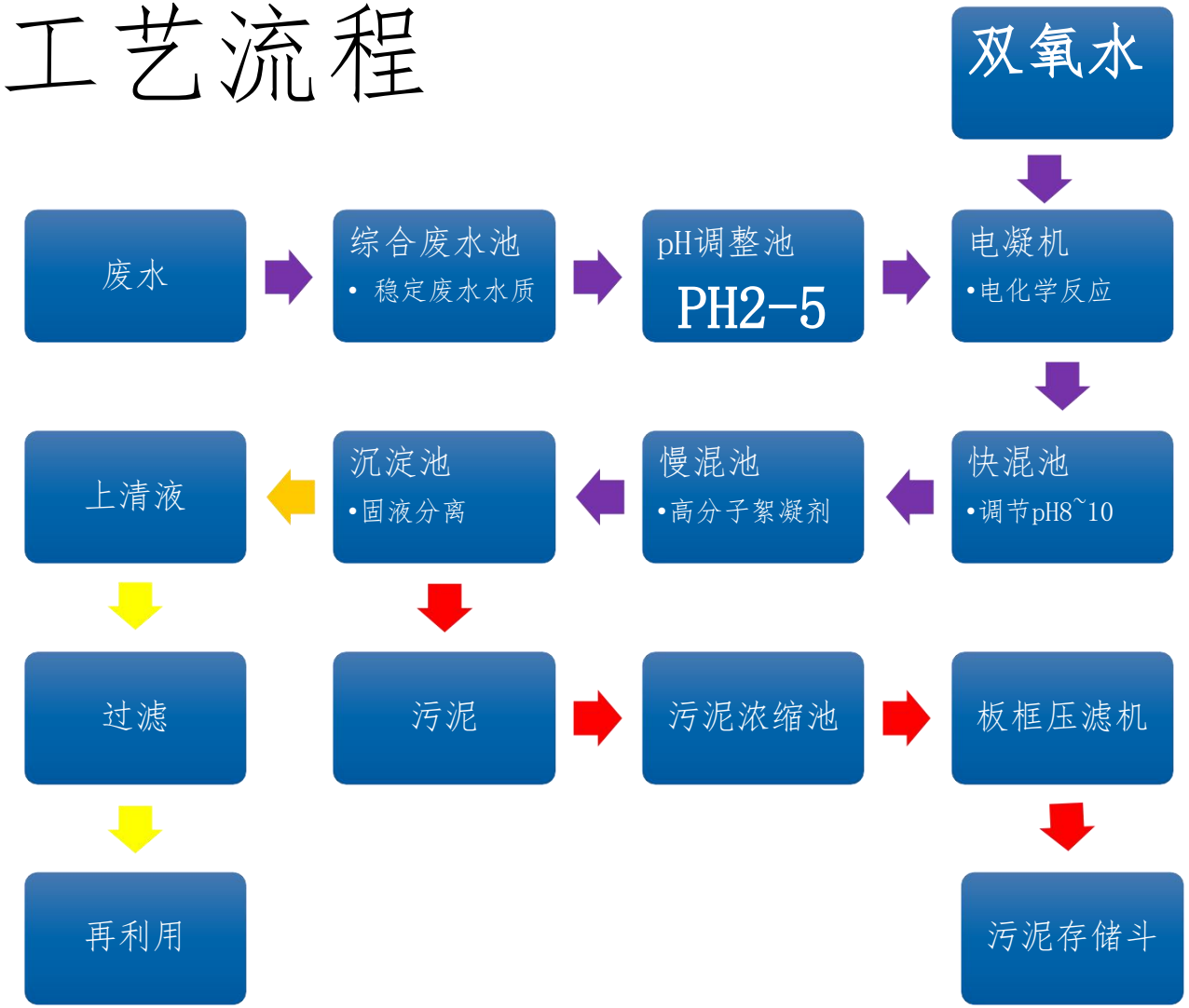
## 3、电解絮凝

- 可溶性阳极如铁铝等，通以直流电后，阳极失去电子，形成金属阳离子$Fe^{2+}$、$Al^{3+}$，与溶液中的$OH^-$结合生成高活性的絮凝基团，其吸附能力极强，絮凝效果优于普通絮凝剂，利用其吸附架桥和网捕卷扫等作用，可将废水中的污染物质吸附共沉而将其去除。

## 4、电解气浮

- 电解气浮是对废水进行电解，水分子电离产生$H^+$和$OH^-$，在电场驱动下定向迁移，并在阴极板和阳极板表面分别析出氢气和氧气。
- 电解气浮氢气泡约为10～30μm，氧气泡约为20～60μm；
- 电解气浮既可以去除废水中的疏水性污染物，也可以去除废水中的亲水性污染物。

# 工艺流程


双氧水
废水
综合废水池
• 稳定废水水质
pH调整池
PH2-5
电凝机
•电化学反应
快混池
•调节pH8~10
慢混池
•高分子絮凝剂
沉淀池
•固液分离
上清液
过滤
再利用
污泥
污泥浓缩池
板框压滤机
污泥存储斗

# 04

# 形稳阳极电解+双氧水技术

# 空气辅助电催化氧化还原



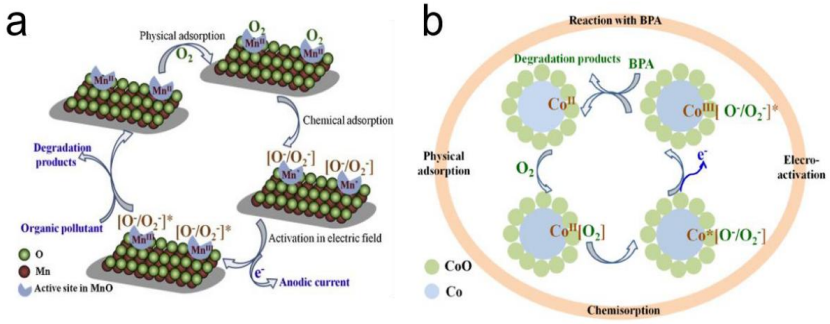
空气辅助
氧化还原技术

电催化技术

**空气辅助电催化氧化还原**

## 电催化湿式氧化
## (ECWAO)

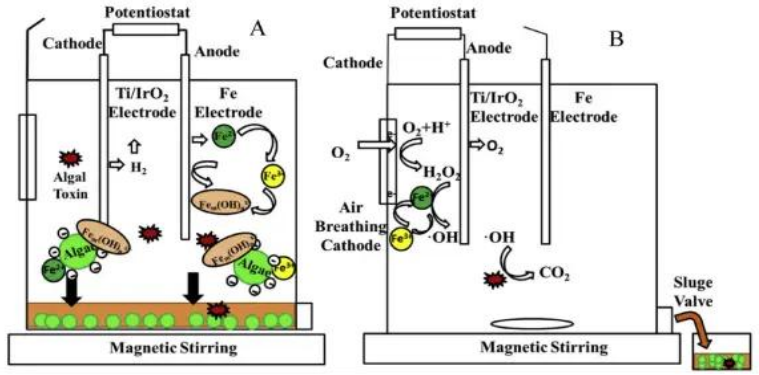
- 降低了湿式氧化活化能
- 具有良好的矿化能力




**阳极与阴极不同的机制**

## 空气扩散电极

- 可以高效地将电能转换为化学能
- 生成的过氧化氢可以用于污染物的间接氧化



# 空气辅助电催化氧化还原



## 电催化湿式氧化 (ECWAO)

利用曝气提高溶解氧含量
电催化活化吸附于电极上的氧气
直接氧化污染物

缺乏具有良好氧气吸附性以及电子传递性的电极
电极的成本、寿命仍需优化

**设计新催化剂提升氧气吸附性、寿命并降低成本**

铅氧化物催化剂可以提高氧气的化学吸附性能，寿命长且成本低

**用于ECWAO的 $PbO_x$@C/GF阳极**

## 气体扩散阴极

利用空气、电极和溶液形成三相界面
电催化三相界面的氧气生成过氧化氢
间接降解污染物

传统的空气扩散阴极氧气利用效率有限
双室反应器隔膜寿命问题
疏水性会随反应时间降低

**设计新电极构型以提高三相界面氧气利用效率**

内部曝气可以从内部构建稳定的三相界面且内部曝气的气压可以维持疏水层

**用于单室过氧化氢生产的 PTFE/CNT/GF内部曝气阴极**

# 研究内容



1

## $PbO_x$@C/GF阳极电催化湿式氧化体系性能评估

①电极形貌表征；②影响因素探究；③电极稳定性和耐久性测试；④动力学拟合；⑤降解产物分析；⑥电催化湿式氧化不同污染物脱色率、COD去除率及能耗

2

## 内部曝气阴极电还原生产过氧化氢体系性能评估

①电极形貌表征；②电极组成影响；③反应影响因素；④响应面参数优化；⑤电极稳定性和耐久性测试；⑥生产效率计算

3

## 空气辅助电芬顿机理探究

①$PbO_x$@C/GF阳极电催化湿式氧化体系机理探究；②内部曝气阴极电还原生产过氧化氢机理探究；③空气辅助电催化氧化还原降解实际染料废水效果与能耗

# 技术路线



## 染料废水的空气辅助电催化氧化还原过程及机制研究

思路：空气辅助电催化产生活性氧

**阳极**

ECWAO

$PbO_x$@C/GF阳极

- 电极表征
- 影响因素 → 动力学拟合
- 稳定性
- 降解路径

→ 能耗分析

**阴极**

内部曝气式阴极电还原体系

PTFE/CNT/GF阴极

- 电极表征
- 电极组成
- 影响因素

→ 响应面拟合

- 稳定性

→ 能耗分析

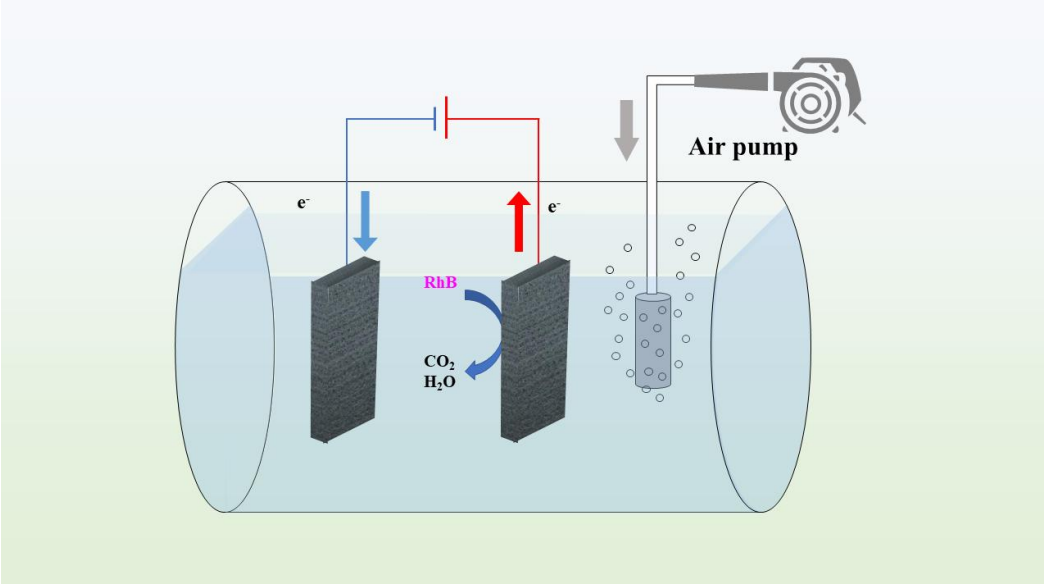
自由基实验 | 电化学测试 | 电极对比 | 体系对比

→ 空气辅助阴极/阳极电催化机理

→ 实际废水处理

# 空气辅助电催化湿式氧化

# 反应装置




阳极：$PbO_x$@C/GF

阴极：碳毡

电极面积： 2.5×3.5 $cm^2$

电极间距：1 cm

反应器体积：120 mL

**阳极材料制作流程如右图**

**负载液（每20mL）含：**

0.1 g 聚乙烯吡咯烷酮（PVP）

2 mL 乙酸

0.5 g 四乙酸铅

碳毡

浸没于负载液

反复吸取后烘干

直至负载液全部转移

↓

含负载液的碳毡

管式炉

氮气氛围加热

↓

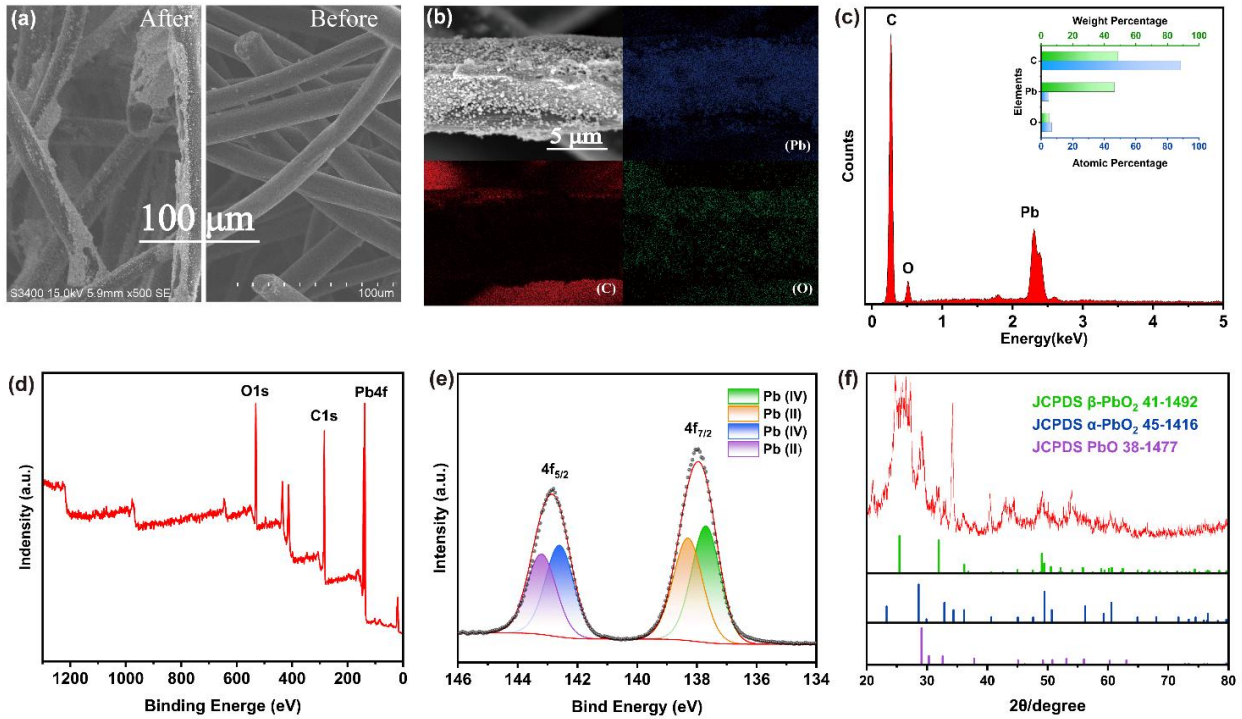
$PbO_x$@C/GF

升温速率5℃/min

800℃保温60 min

# 电极表征






（a）、（b）电极上催化剂的均匀负载；

（c）电极上的铅、氧含量比介于1~2；

（d）电极上存在氧、碳和铅；

（e）同时铅存在Pb(II)和Pb(IV)；

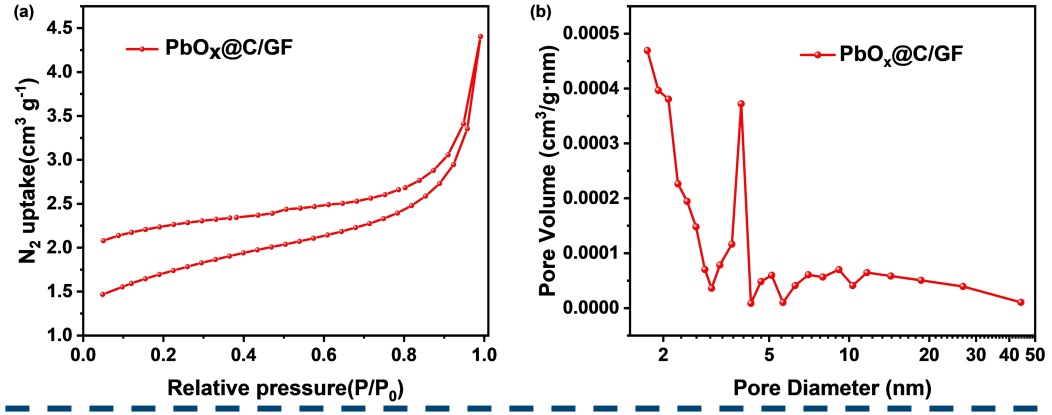
（f）电极上存在$PbO_2$和PbO。

**Pb(II)和Pb(IV)成功掺杂并负载在碳毡上**

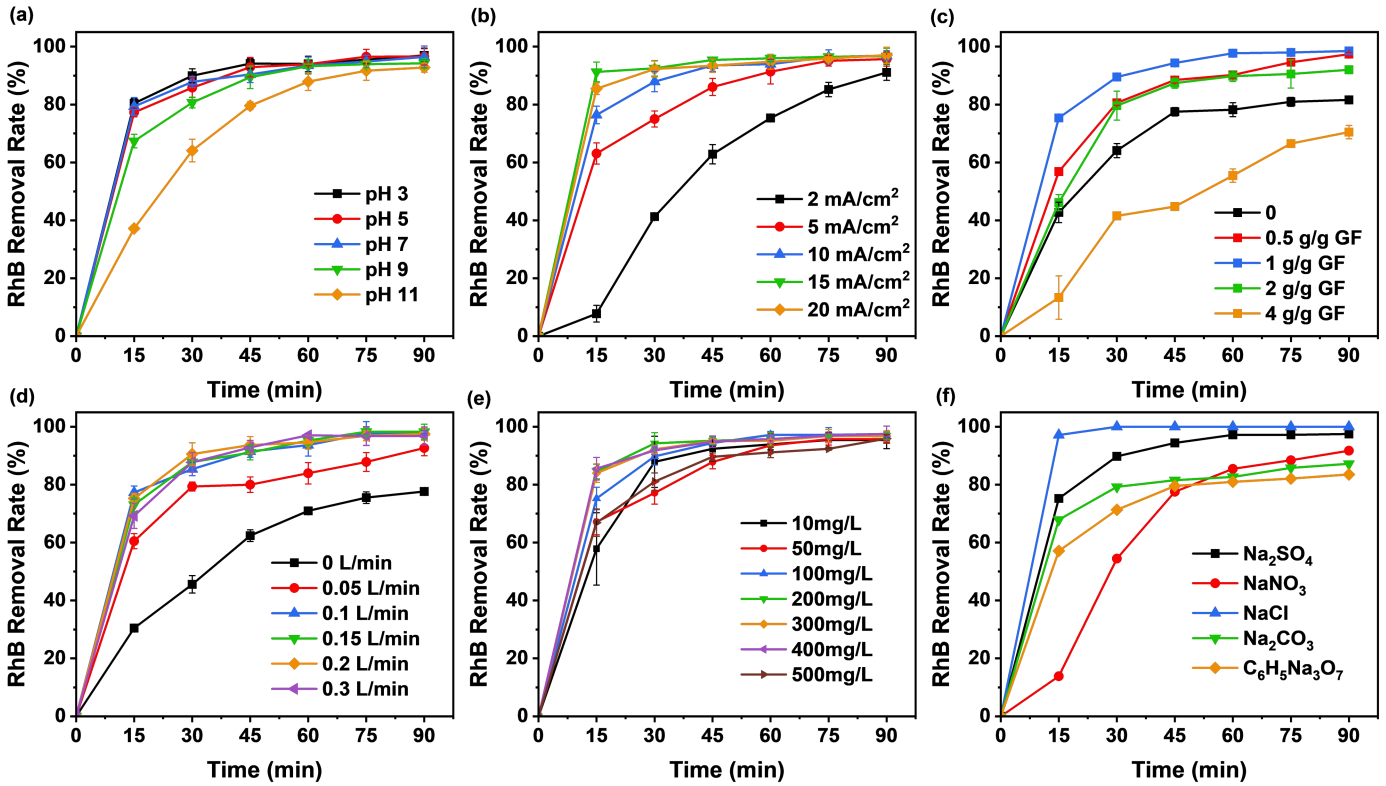
（a）遵循I型可逆等温线

（b）材料孔径主要集中在4 nm附近和2 nm以下

**电极比表面积提升（0.19 m²/g提升至5.73 m²/g ）**



# 单因素分析与稳定性测试




（a）酸性不利于污染物吸附，碱性不利于反应；

（b）电流密度低催化性差，过高副反应增多；

（c）催化剂少则活性点位少，过多影响比表面积；

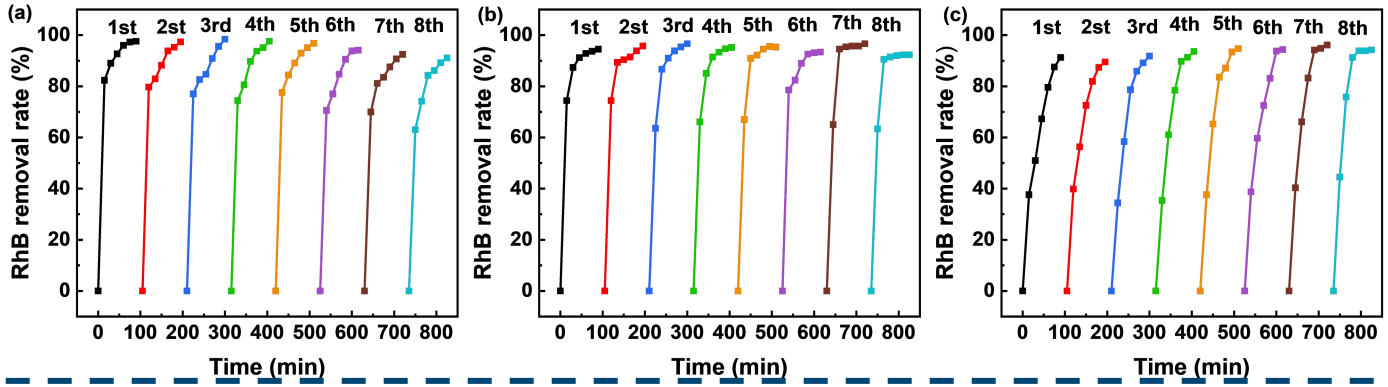
（d）气体流量在0.1 L/min以上时不再影响反应；

（e）在100 mg/L RhB时效果稳定且最终含量低

（f）阴离子对90 min内RhB去除率影响较小

**选用硫酸钠为电解质以屏蔽阴离子影响。电催化湿式氧化在pH 5、电流密度15 mA/cm²、催化剂负载量1 g /g GF、气体流量1 L/min，对100 mg/L RhB 90 min 的最高去除率为96.68%。**

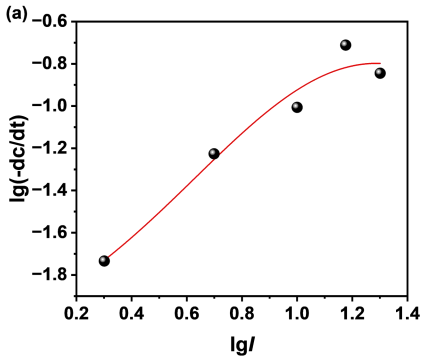
该电极在（a）pH 3、（b）pH7、（c）pH 11的条件下，8次循环内均有**稳定的去除效果**，且金属浸出量**可忽略不计**（小于ICP-MS检测限）



# 动力学拟合

## 电流密度对反应速率的影响

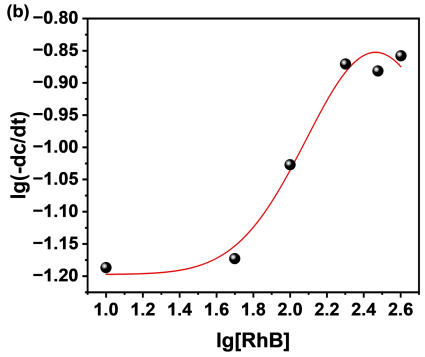
| 电流密度 (mA/cm²) | 拟合方程 | $R^2$ | -dc/dt | lg(-dc/dt) |
|---|---|---|---|---|
| 2 | $C/C_0=-0.44054+1.49853e^{-t/81.26156}$ | 0.9732 | 0.01844 | -1.734219714 |
| 5 | $C/C_0=0.06198+0.92833e^{-t/15.62944}$ | 0.9904 | 0.05940 | -1.22623163 |
| 10 | $C/C_0=0.0496+0.948956e^{-t/9.62673}$ | 0.9977 | 0.09860 | -1.006158826 |
| 15 | $C/C_0=0.04499+0.95495e^{-t/4.91243}$ | 0.9987 | 0.19438 | -0.711344915 |
| 20 | $C/C_0=0.05007+0.949712e^{-t/6.63991}$ | 0.9986 | 0.14303 | -0.844571182 |




$$\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right)=-2.18069+\left(\frac{2.28465}{1.31821\sqrt{\frac{\pi}{2}}}\right)\times e^{\left[-\frac{2(\lg I_0-1.28798)^2}{1.31821^2}\right]}$$

## RhB浓度对反应速率的影响

| 初始RhB (mg/L) | 拟合方程 | $R^2$ | -dc/dt | lg(-dc/dt) |
|---|---|---|---|---|
| 10 | $C/C_0=0.03413+0.97155e^{-t/14.93648}$ | 0.9938 | 0.06505 | -1.186783106 |
| 50 | $C/C_0=0.05988+0.93189e^{-t/13.87166}$ | 0.9839 | 0.06718 | -1.172763784 |
| 100 | $C/C_0=0.0324+0.96646e^{-t/10.28386}$ | 0.9987 | 0.09398 | -1.026972272 |
| 200 | $C/C_0=0.03859+0.96131e^{-t/7.13688}$ | 0.9996 | 0.13470 | -0.870644934 |
| 300 | $C/C_0=0.04356+0.95612e^{-t/7.27616}$ | 0.9987 | 0.13140 | -0.881389838 |
| 400 | $C/C_0=0.04226+0.95737e^{-t/6.90242}$ | 0.9975 | 0.13870 | -0.857921567 |




$$\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right)=-1.19736+\left(\frac{0.32618}{0.75458\sqrt{\frac{\pi}{2}}}\right)\times e^{\left[-\frac{2(\lg[RhB]_0-2.46397)^2}{0.75458^2}\right]}$$

## 总反应速率方程

$$V=-(dc/dt)$$
$$=K[RhB]^a[I]^b$$
$$=0.0019973[RhB]^{0.345}[I]^{1.350}$$

总反应速率常数：k = 0.0019973

总反应阶数为：a + b=1.695

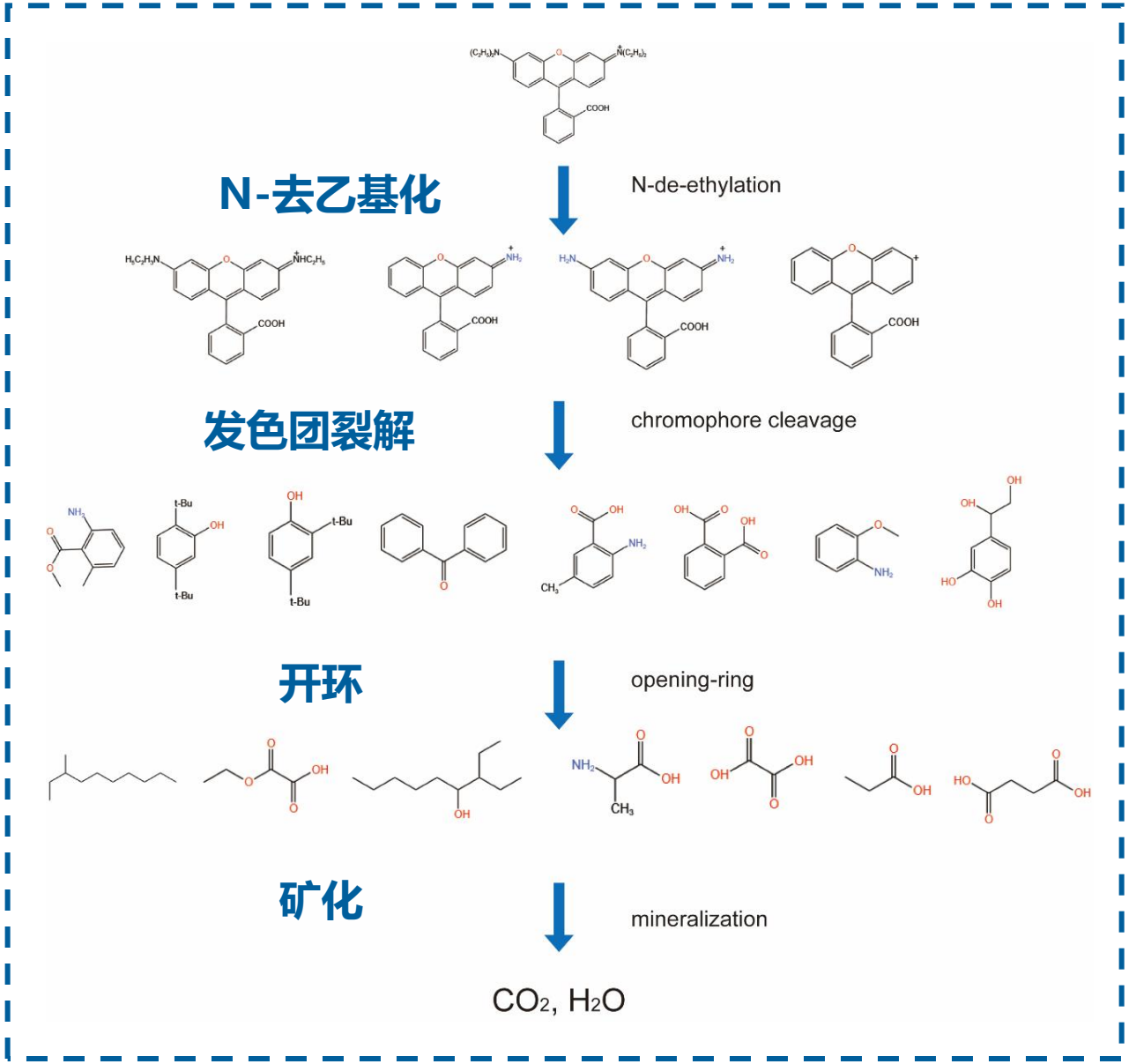
电流密度 (1.35) > RhB浓度 (0.345)

**电流密度对反应速率的影响更大**

# 降解产物

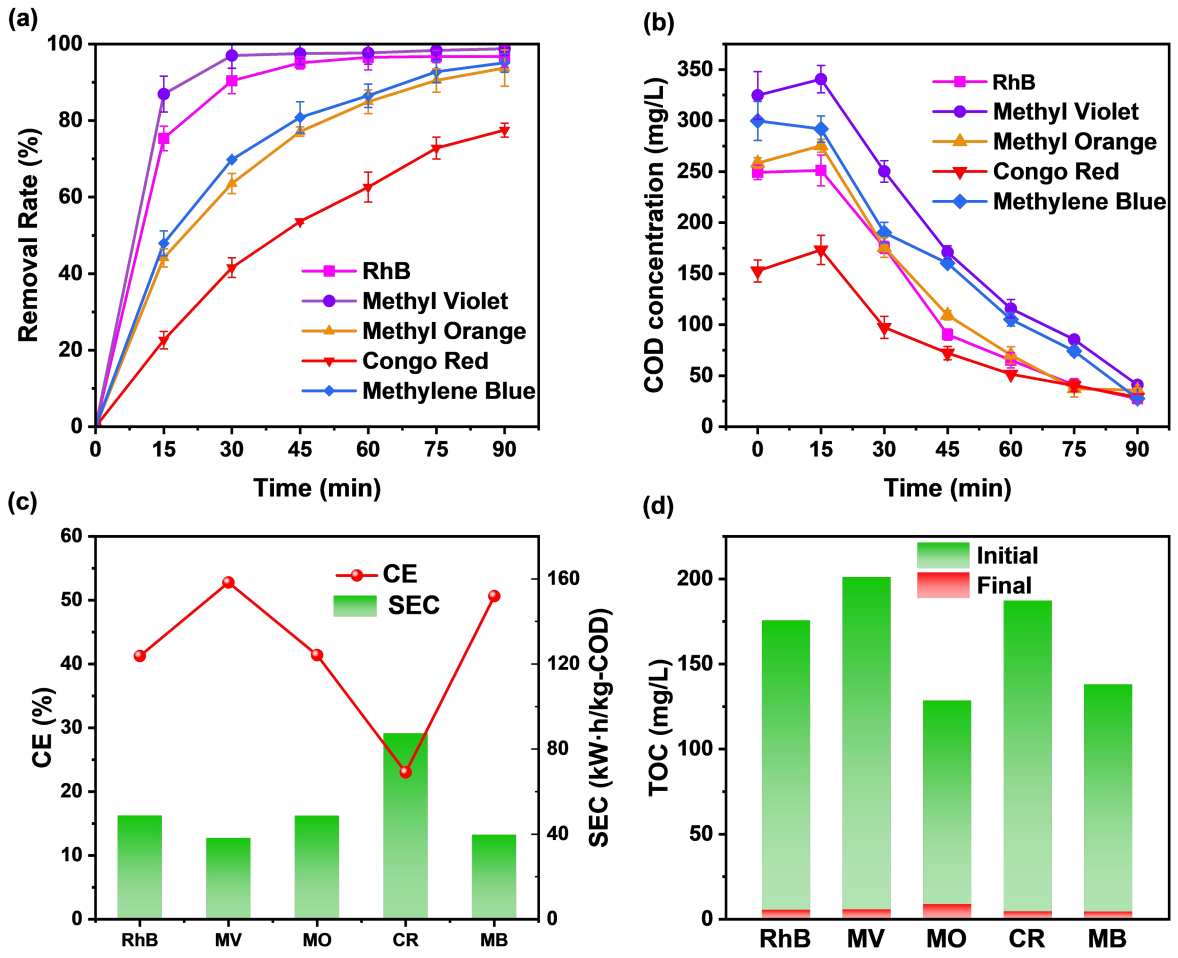


**四步降解机制**


N-去乙基化
N-de-ethylation
发色团裂解
chromophore cleavage
开环
opening-ring
矿化
mineralization
$CO_2$, $H_2O$

# 其他污染物的降解效果及能耗






| 污染物 | 初始TOC（mg/L） | 最终TOC（mg/L） |
|---|---|---|
| RhB | 175.55 | 5.3450 |
| MV | 201.07 | 5.6125 |
| MO | 128.44 | 8.6725 |
| CR | 187.13 | 4.4125 |
| MB | 137.93 | 4.2750 |

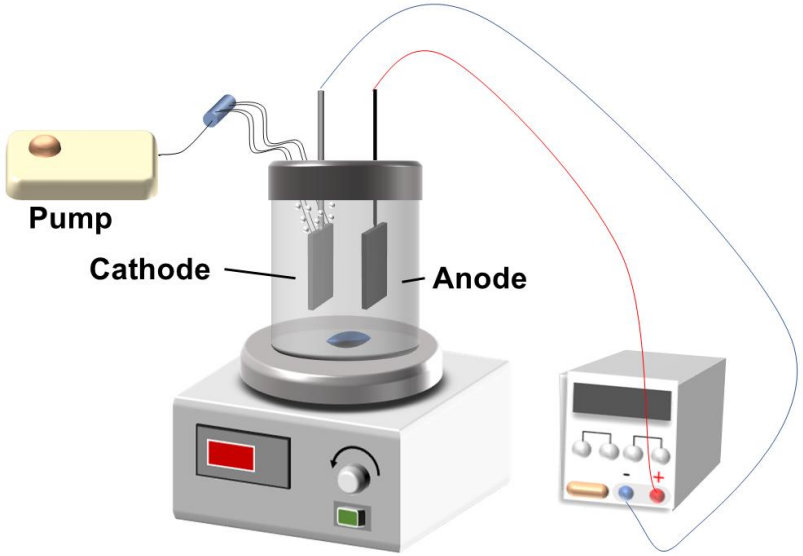
| 污染物 | 初始COD（mg/L） | 最终COD（mg/L） | CE（%） | $SEC_{COD}$（kW•h /kg-COD） |
|---|---|---|---|---|
| RhB | 249.233 | 27.491 | 41.27 | 48.71 |
| MV | 324.660 | 41.035 | 52.79 | 38.08 |
| MO | 258.285 | 35.875 | 41.40 | 48.56 |
| CR | 152.687 | 28.987 | 23.02 | 87.31 |
| MB | 299.608 | 27.528 | 50.64 | 39.69 |

降解多种污染物中最低能耗为38.08kW·h /kg-COD，在众多氧化铅类电极中（45.3~420kW·h /kg-COD）较低。

根据计算，30 min与90 min时RhB矿化率分别为194.9%和100.3%，均大于100%。说明该反应为氧气电催化氧化为主导而非直接电解氧化为主导。

# 内部曝气阴极产双氧水

# 反应装置




阳极：钛基钌铱电极

阴极：内部曝气PTFE/CNT/GF电极

电极面积： 4.0×4.0 $cm^2$

电极间距：2 cm

反应器体积：300 mL

**阴极材料制作流程如右图**

碳毡 → 含负载液的碳毡 → PTFE/CNT/GF

浸没于负载液

超声30 min

马弗炉加热

升温速率3℃/min

400℃保温60 min

**制作时需在电极内部开一个3.0×3.0 $cm^2$的腔室**

**负载液（每10mL）含：**

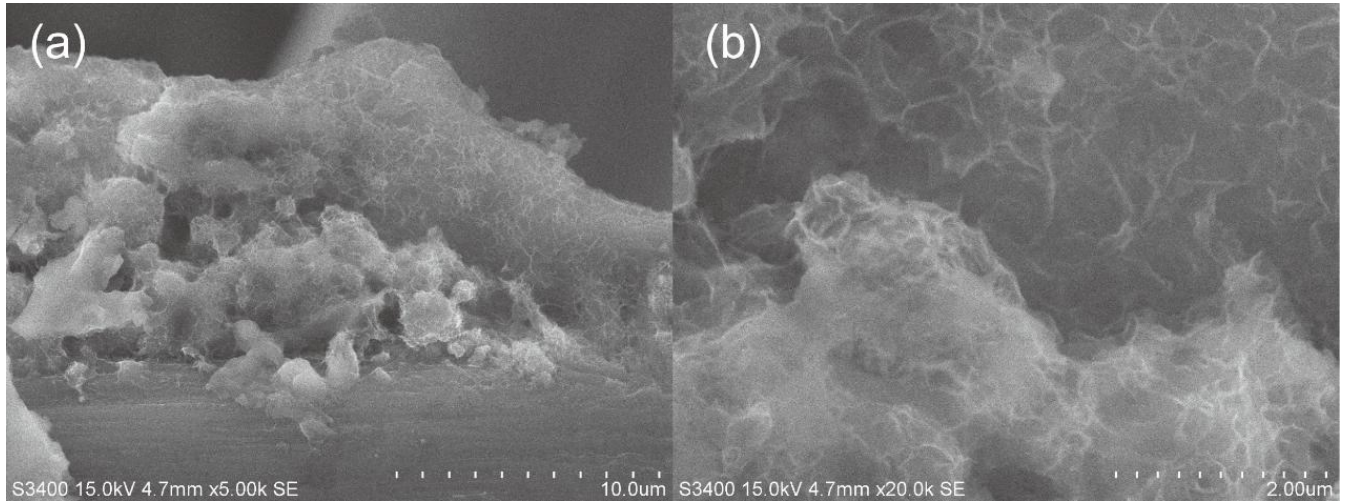
0.5 mL 异丙醇（分散剂）；

0.5 mL 60wt%聚四氟乙烯分散液；

0.1 g 羧基化碳纳米管（CNT）

# 形貌、疏水性与官能团






（a）聚四氟乙烯附着于碳毡上；

（b）白色丝状物为碳纳米管。

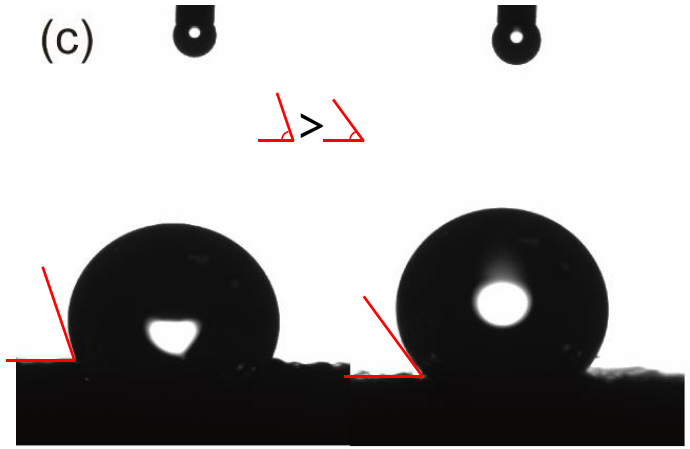
**聚四氟乙烯和碳纳米管成功负载在碳毡表面**

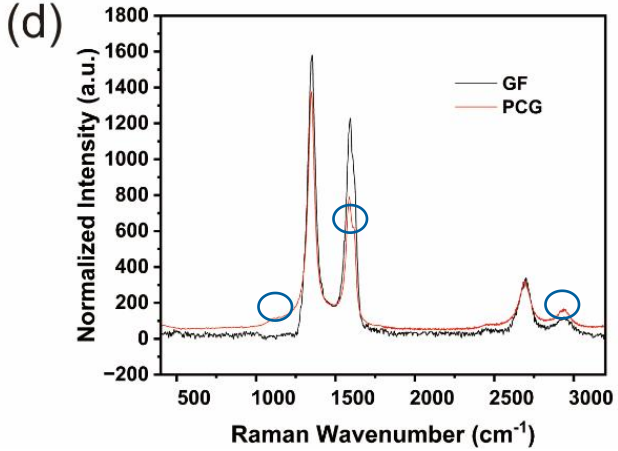
（c）负载后疏水性提升；

（b）官能团增加（峰更明显）。

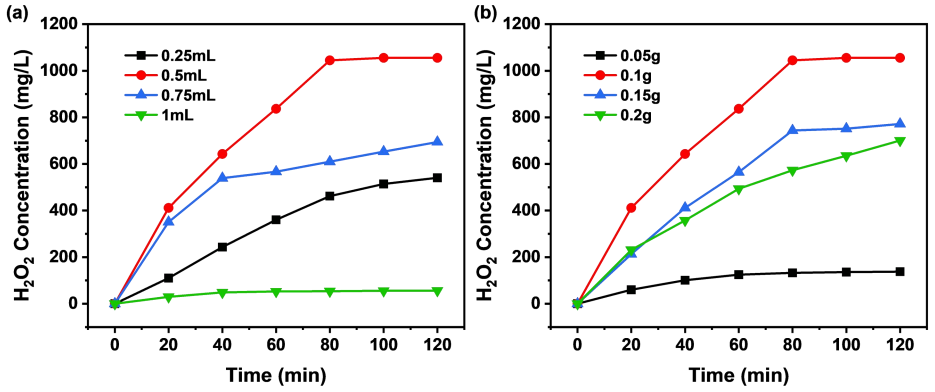
**聚四氟乙烯提升了材料疏水性**

**电极表面官能团数量增加**



# 单因素分析




（a） 聚四氟乙烯添加量少疏水性不足，过多则与液相接触不良；

（b） 碳纳米管添加量过少活性点位不足，过多会影响疏水性。

（a） 电流密度低产率低，过高在单室反应器内阳极会加快过氧化氢分解；

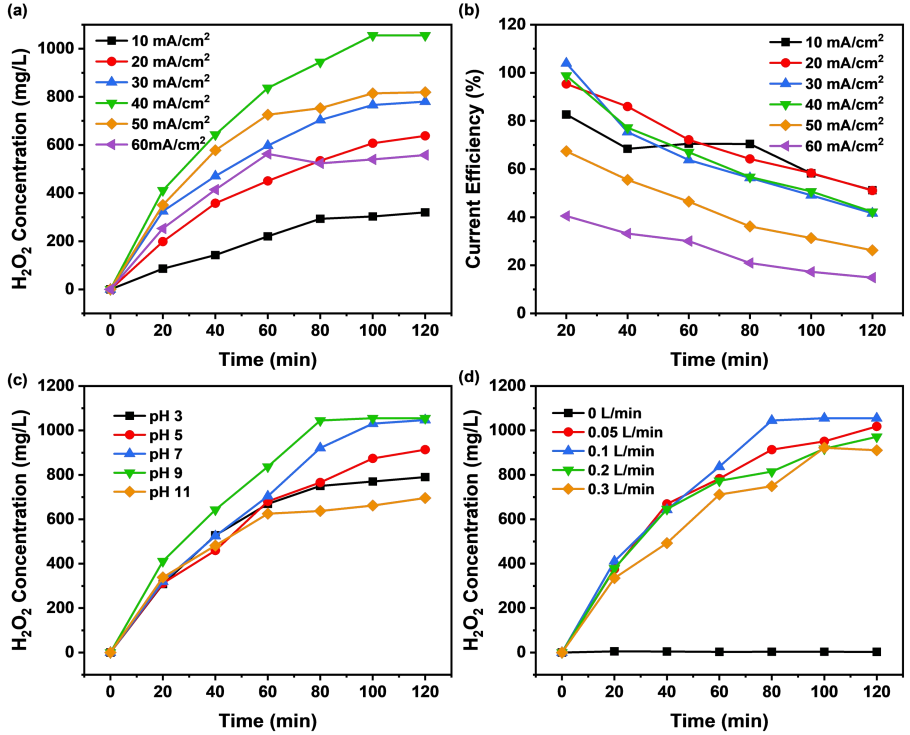
（b） 电流效率随电流密度先升高后降低；

（c） 弱碱性pH有利于过氧化氢生成；

（d） 气体流量0.1 L/min以上会加快扰动，从而影响反应。

**在电流密度40 mA/cm²、pH 9、0.1 L/min曝气速率**

**最高产率为1055.23 mg/L**



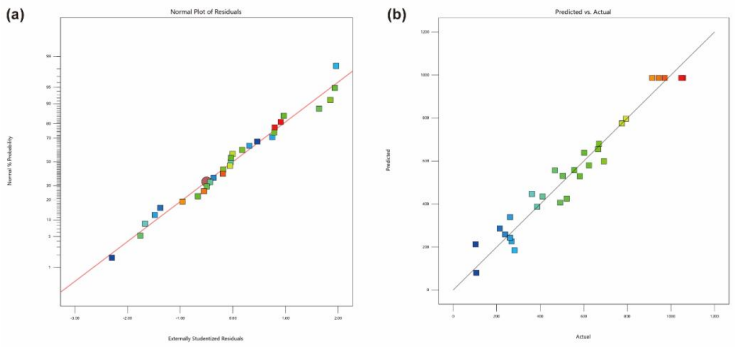
# 响应面优化



| 因素 | | 水平 | | |
|---|---|---|---|---|
| 电流密度（mA/cm²） | A | 30 | 40 | 50 |
| pH | B | 7 | 9 | 11 |
| 碳纳米管负载量（g） | C | 0.05 | 0.1 | 0.15 |
| PTFE负载量（mL） | D | 0.25 | 0.5 | 0.75 |

| 来源 | 平方和 | 自由度 | 均方 | F-value | p-value | 显著性 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Model | 2.05E+06 | 14 | 1.47E+05 | 20.56 | <0.0001 | 非常显著 |
| A-CD | 60998.06 | 1 | 60998.06 | 8.55 | 0.0111 | 显著 |
| B-pH | 33191.97 | 1 | 33191.97 | 4.65 | 0.0488 | 显著 |
| C-Catalyst | 6.27E+05 | 1 | 6.27E+05 | 87.9 | <0.0001 | 非常显著 |
| D-PTFE | 71644.94 | 1 | 71644.94 | 10.05 | 0.0068 | 显著 |
| AB | 15555.7 | 1 | 15555.7 | 2.18 | 0.1619 | 不显著 |
| AC | 411.19 | 1 | 411.19 | 0.0577 | 0.8137 | 不显著 |
| AD | 1111.08 | 1 | 1111.08 | 0.1558 | 0.6990 | 不显著 |
| BC | 985.27 | 1 | 985.27 | 0.1381 | 0.7157 | 不显著 |
| BD | 7511.12 | 1 | 7511.12 | 1.05 | 0.3222 | 不显著 |
| CD | 12656.25 | 1 | 12656.25 | 1.77 | 0.2041 | 不显著 |
| $A^2$ | 5.94E+05 | 1 | 5.94E+05 | 83.34 | <0.0001 | 非常显著 |
| $B^2$ | 3.00E+05 | 1 | 3.00E+05 | 42.02 | <0.0001 | 非常显著 |
| $C^2$ | 5.57E+05 | 1 | 5.57E+05 | 78.11 | <0.0001 | 非常显著 |
| $D^2$ | 4.35E+05 | 1 | 4.35E+05 | 61.02 | <0.0001 | 非常显著 |
| 残差 | 99848.17 | 14 | 7132.01 | | | |
| 失拟项 | 84084.22 | 10 | 8408.42 | 2.13 | 0.2422 | 不显著 |
| 误差 | 15763.95 | 4 | 3940.99 | | | |
| 总和 | 2.15E+06 | 28 | | | | |

CNT含量>PTFE含量>电流密度>pH值



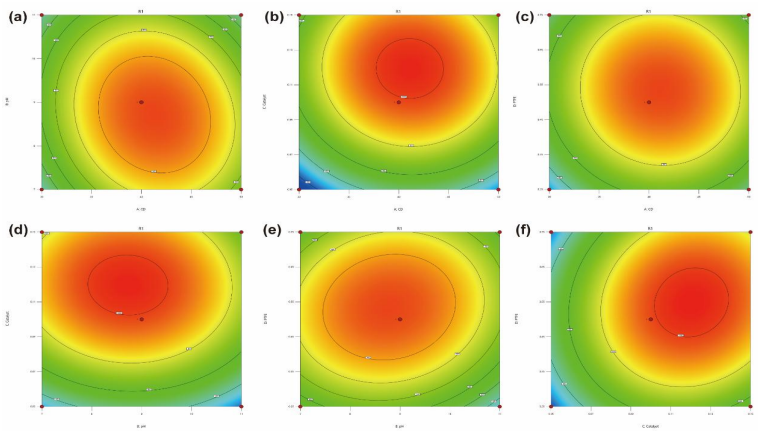

$R^2$=0.9536

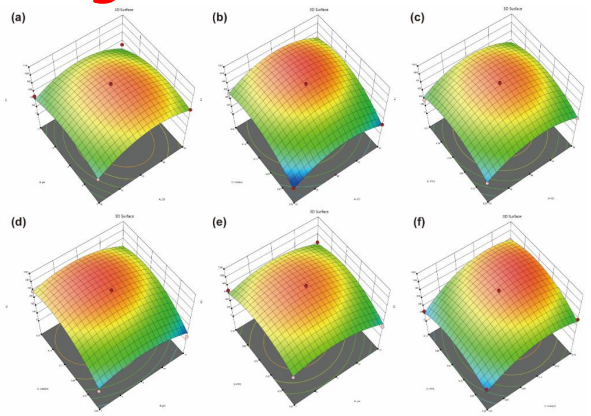
Adj $R^2$=0.9072

**拟合性能良好**

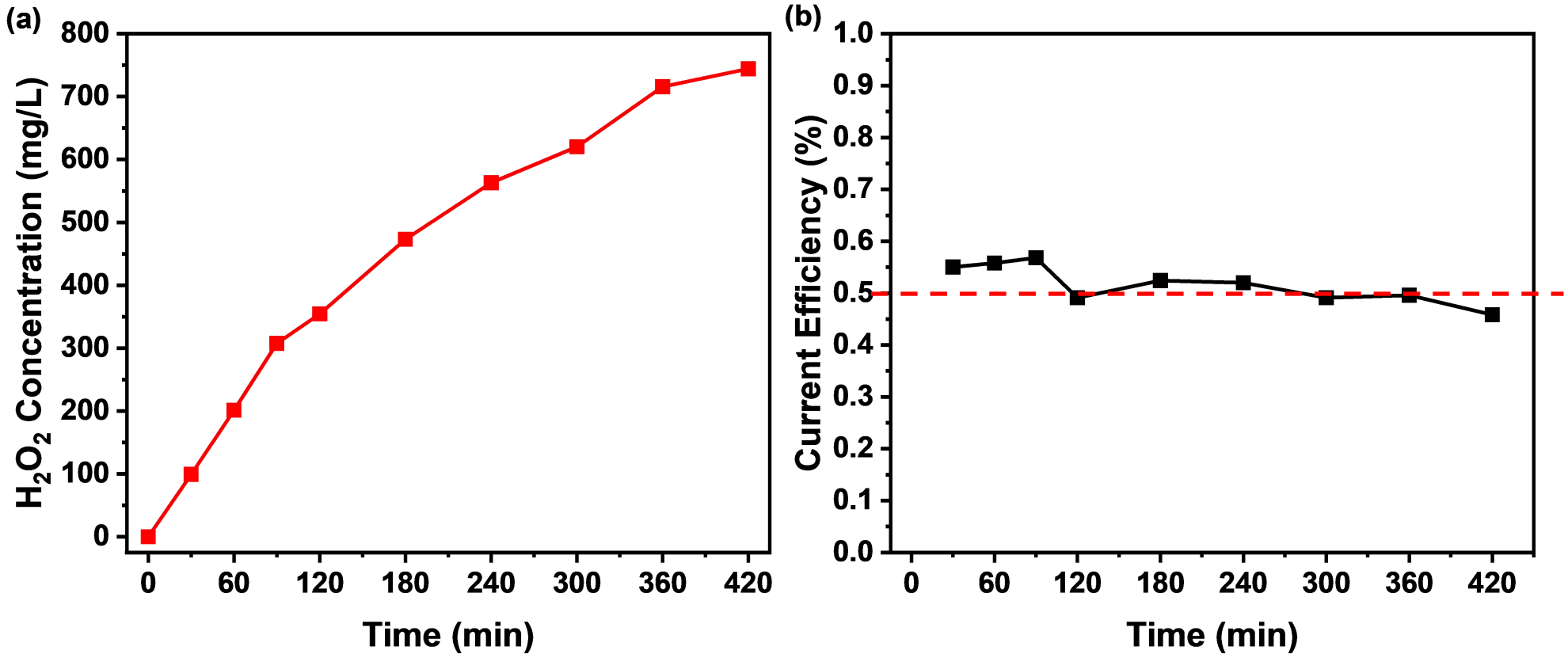
最优条件：电流密度41.20 mA/cm²、pH 8.73、0.12 g CNT负载量、0.55 mL PTFE含量

**优化后过氧化氢产率为1068.56 mg/L，均值提升8.31%**



# 稳定性测试

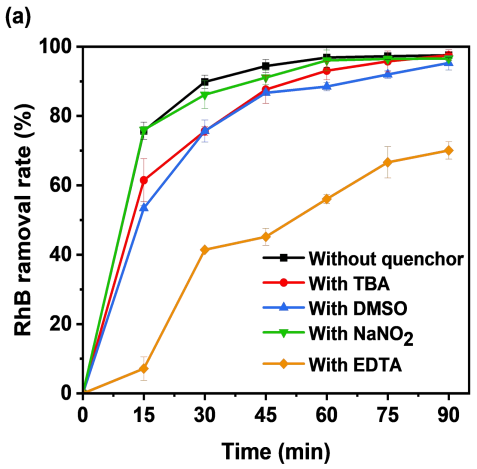


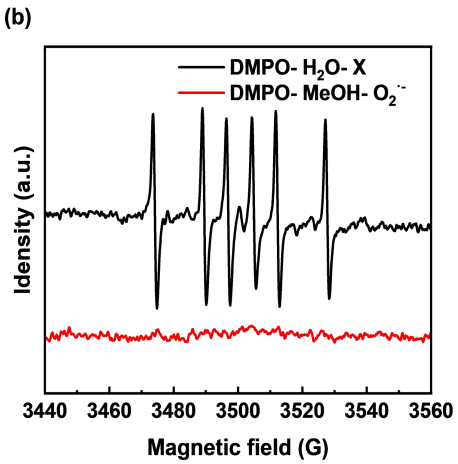

在420 min内可以稳定持续生产过氧化氢
最高浓度为**744.12 mg/L**
生产期间电流效率可维持在**50%**左右

# 空气辅助电芬顿机理探究与实际废水处理

# 电催化湿式氧化机制探究



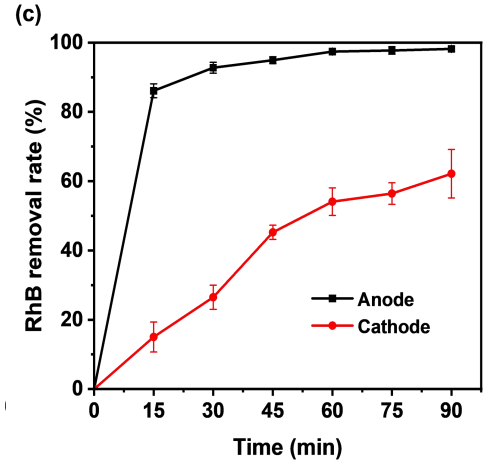


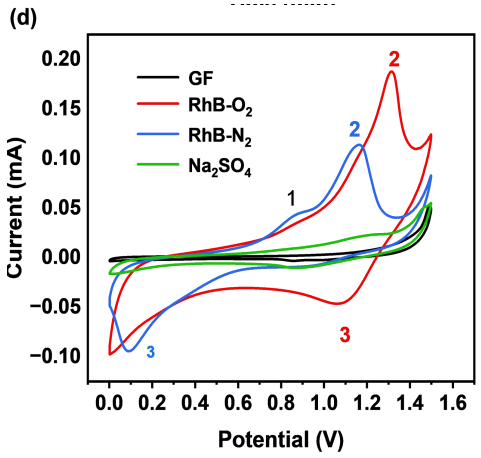

（a）溶液中超氧自由基或电子空穴占主要作用；

（b）溶液中有羟基自由基，但没有超氧自由基。

**电子空穴是主要作用的物质**




**阳极是降解作用发生的电极**




1峰为Pb氧化峰

2峰为化学吸附氧氧化峰，

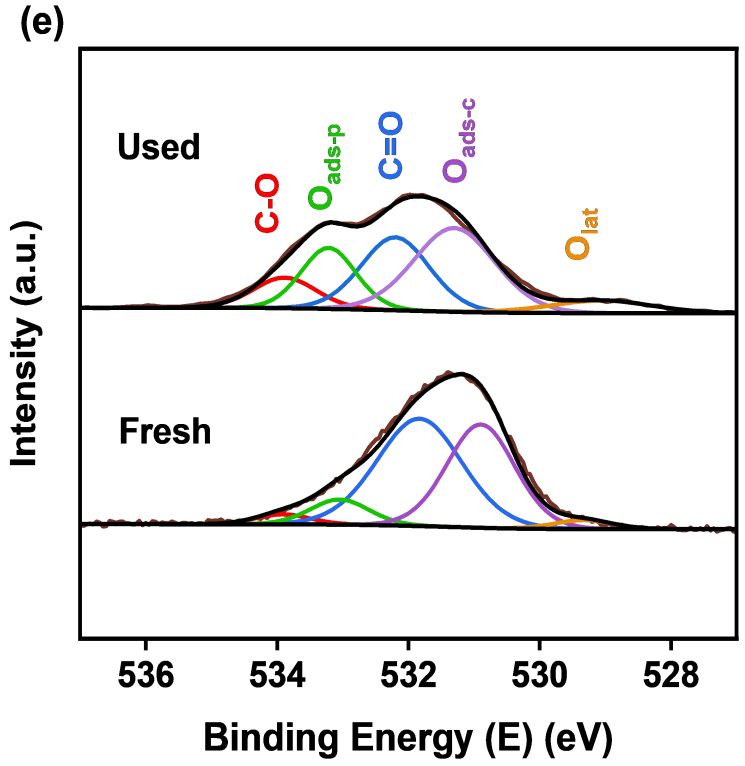
在RhB和$O_2$共同存在的条件

下增强并掩蔽1峰

3峰为Pb还原峰

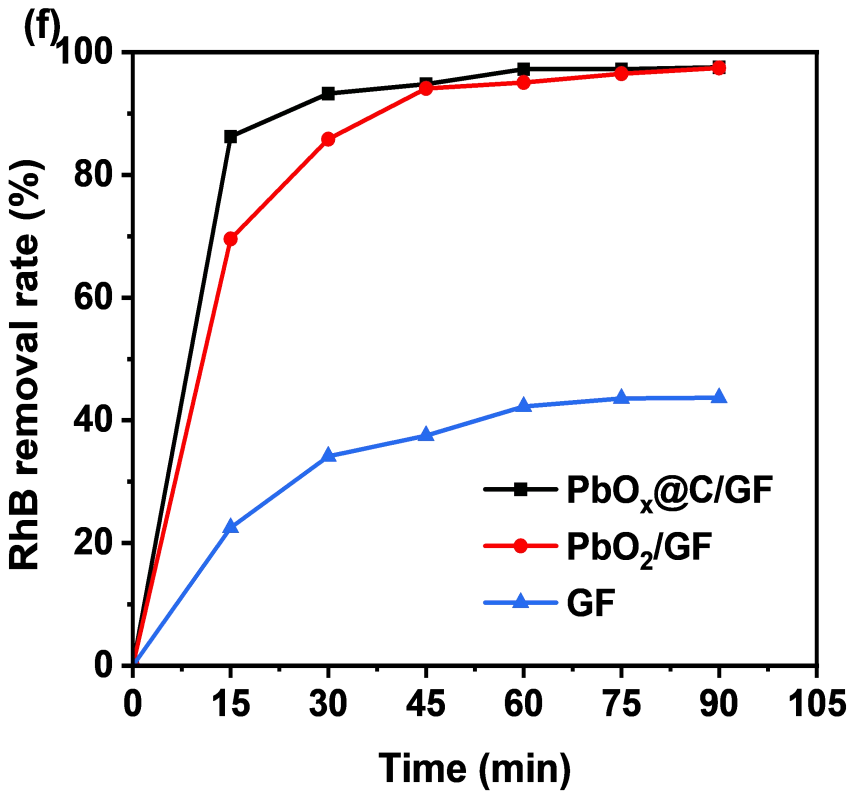
**$O_2$会大幅增加氧化峰强度**

# 电催化湿式氧化机制探究




（e）电极反应前后表面所含的氧构成改变

**化学吸附氧与物理吸附氧含量增加**



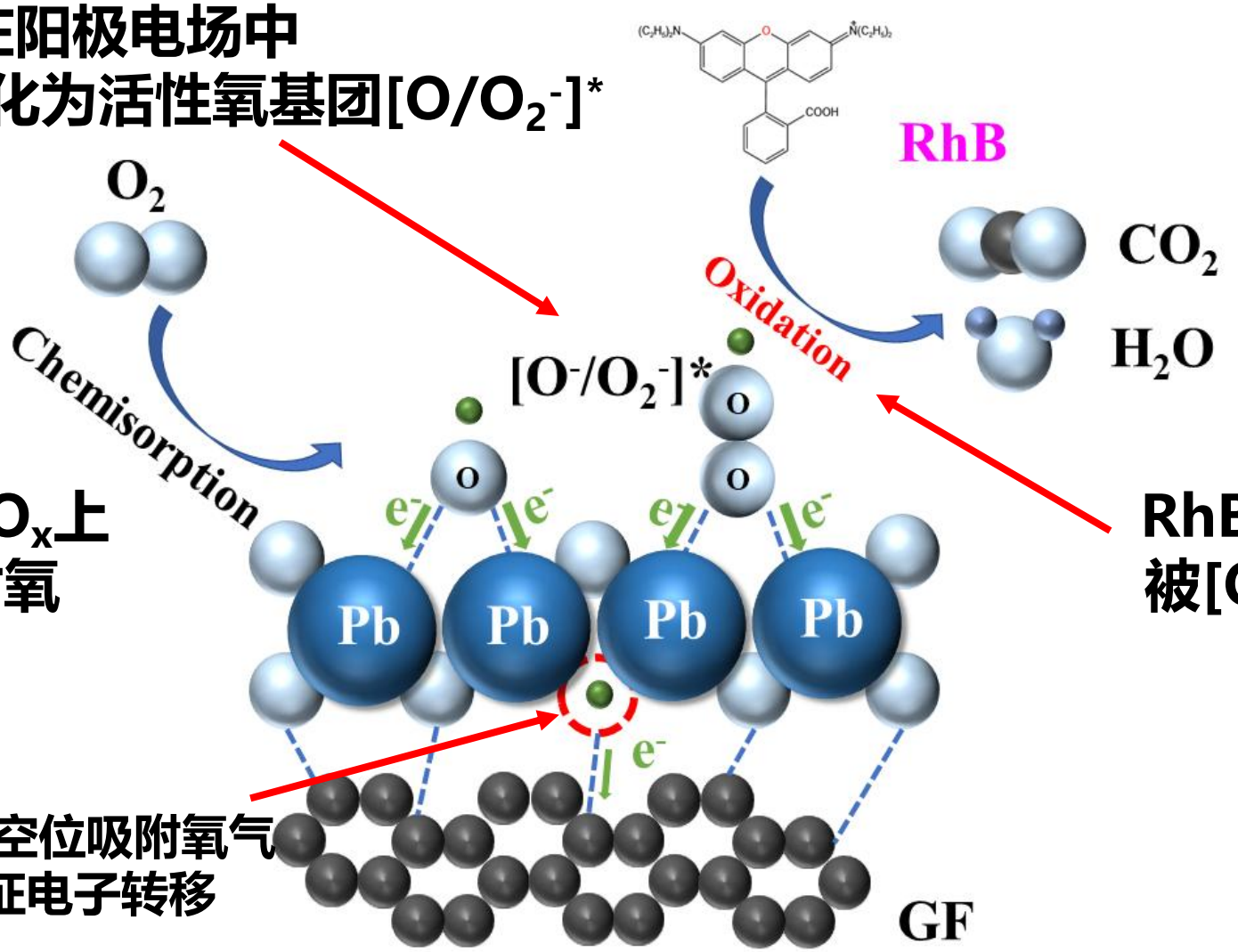

（f）含有更多氧空位的$PbO_x$@C/GF阳极展现出更好的效果

**氧空位的增加可以提升降解效果**

# 电催化湿式氧化的机制



在阳极电场中
$O/O_2^-$被电氧化为活性氧基团$[O/O_2^-]^*$

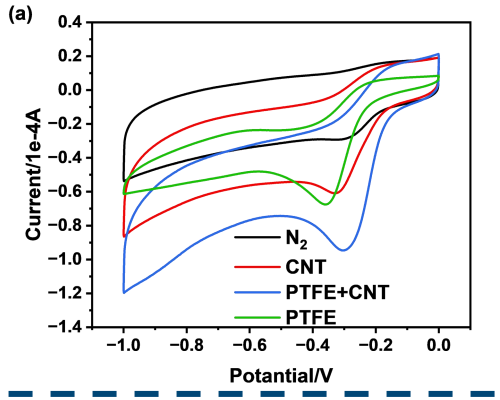



$O_2$被吸附到$PbO_x$上
形成化学吸附氧

RhB吸附于电极
被$[O/O_2^-]^*$氧化

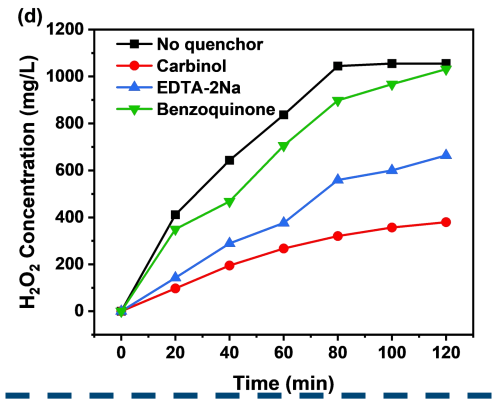
$PbO_x$复合晶体上的氧空位吸附氧气
并作为电子空穴保证电子转移

# 内部曝气阴极产过氧化氢反应机制探究



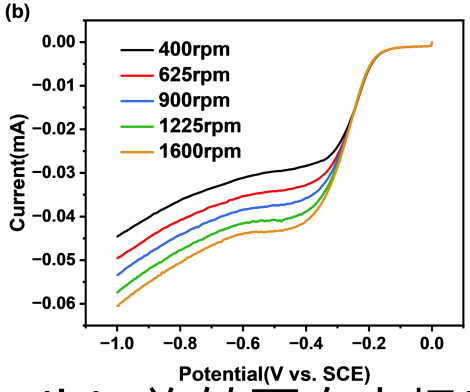

**PTFE与CNT**

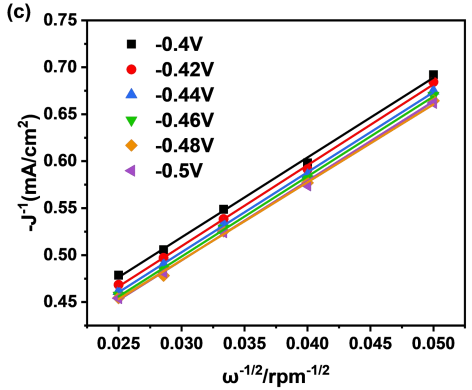
**增强还原峰**




（d）羟基自由基、电子空穴、单线态氧是反应主要作用基团

**符合二电子反应**

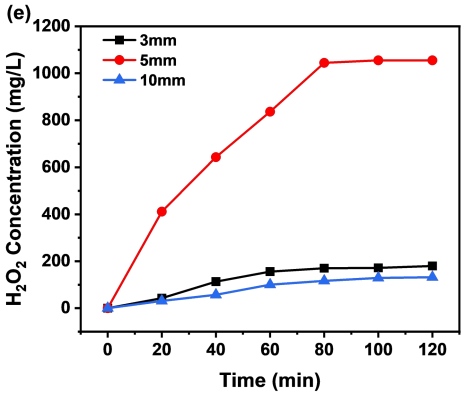



（b）旋转圆盘电极LSV

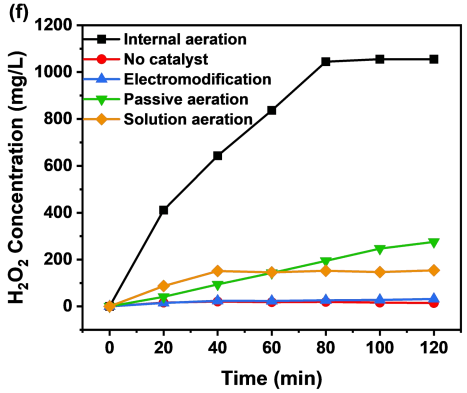
（c）不同电位下转速平方根与电流密度倒数拟合，斜率用于计算电子转移数

**电子转移数n=2.6**




（e）电极对于疏水层厚度有需求

过薄过厚产率均不佳




（f）疏水层与催化剂缺一不可

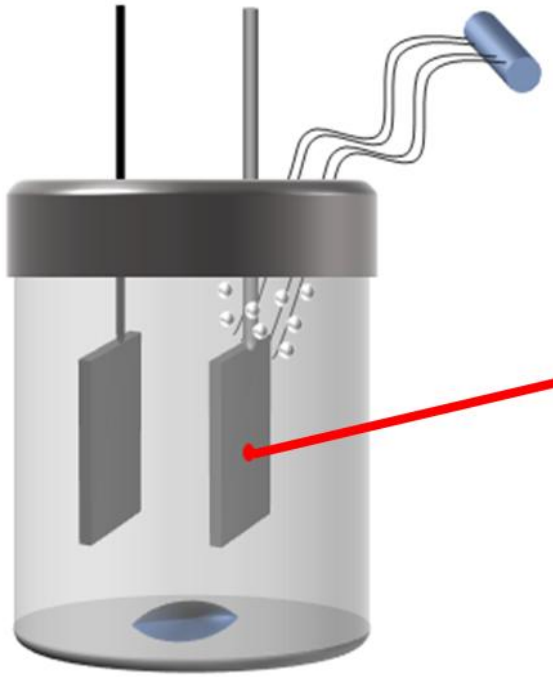
气相与溶解氧均有贡献

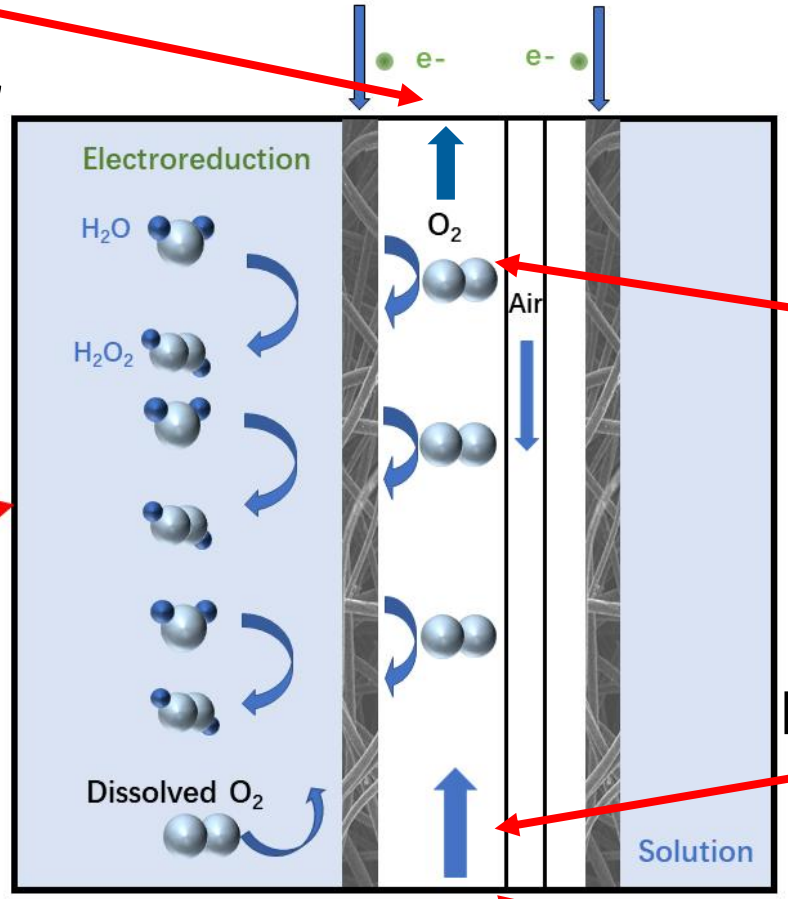
**内部主动曝气可提高效率**

# 内部曝气阴极产过氧化氢反应机制



剩余的空气从顶端逸出
氧气溶于溶液形成溶解氧
溶解氧被电极吸附形成过氧化氢



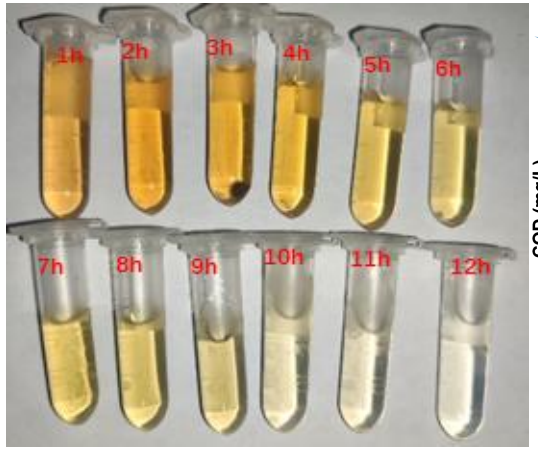


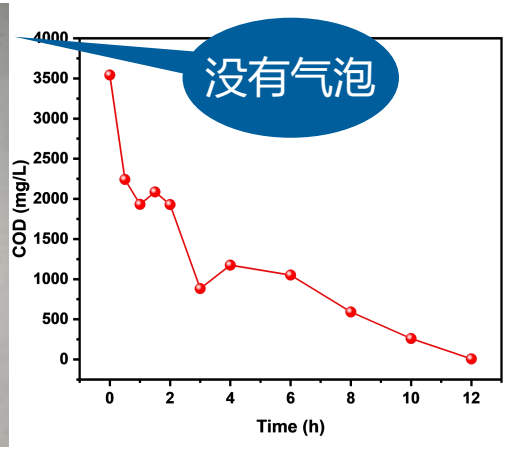

气相中的氧气被
电极吸附
在三相界面处形成
过氧化氢

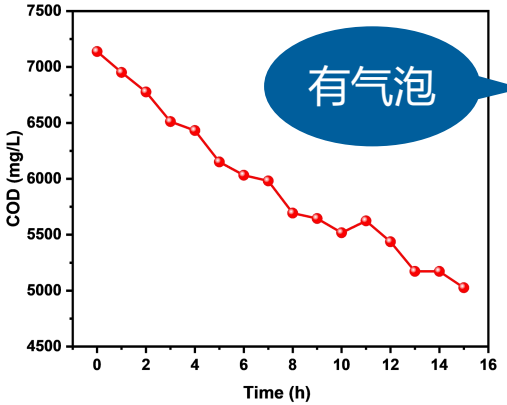
从电极内部曝气
由下而上的气流在电极
内部形成气相界面

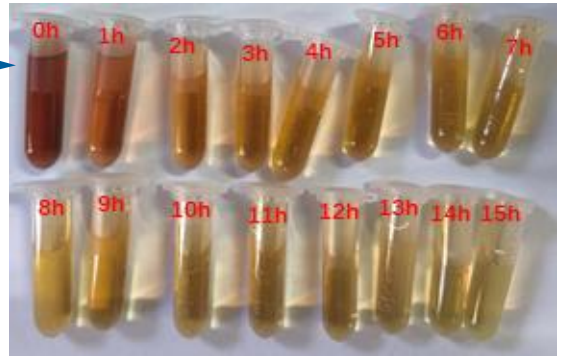
内部曝气气流作为氧气气源
在内部存在的气压维持了疏水层稳定

# 蒽醌染料废水处理



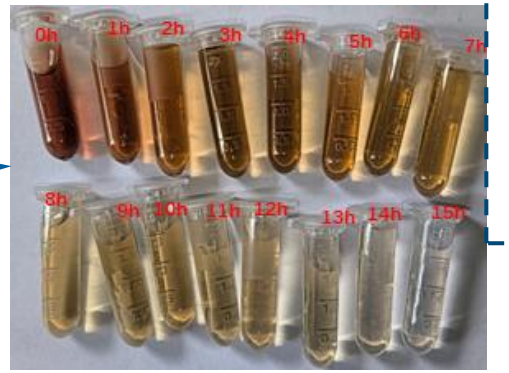




电催化湿式氧化工艺
COD去除接近100%
能耗24.4 kW·h/kg-COD

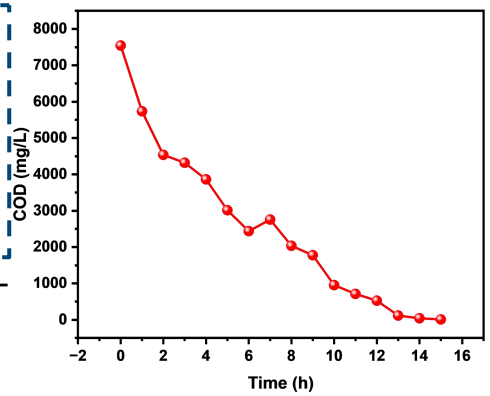
内部曝气式电极
去除约2000 mg/L COD时
能耗19.2 kW·h/kg-COD

没有气泡




两种工艺耦合使用
COD去除率接近100%
能耗**4.8-15.0 kW•h/kg-COD**

$$PbO_x - e^- + OOH^* \rightarrow PbO_x[O^-/O_2^-]^* + H^+$$



# 05

# 结论与展望

# 结论



（1）经典芬顿是高效氧化技术，需外投加铁盐与双氧水，并产泥。

（2）微电解加双氧水，需外投加双氧水，产泥。

（3）电絮凝加双氧水，需外投加双氧水，产泥。

（4）阳极曝气的湿式空气氧化技术，不产泥。

（5）阴极曝气产双氧水技术，不投加双氧水。

（6）形稳阳极及阴极产双氧水的协同，不产泥、不投加双氧水（类芬顿）。

2025·长沙·化工园区高盐高COD高氨氮
废水处理新技术新装备

# 谢谢

张乐华 教授
华东理工大学/石河子大学
工业废水无害化与资源化国家工程研究中心