



移动扫码阅读

胡馨,王春荣,李海燕. Ti/SnO₂-Sb-Yb 电极电催化氧化吡啶废水的研究[J].能源环境保护,2022,36(2): 37-44.

HU Xin,WANG Chunrong,LI Haiyan. Study on Ti/SnO₂-Sb-Yb electrode electrocatalytic oxidation of pyridine wastewater[J]. Energy Environmental Protection,2022,36(2):37-44.

Ti/SnO₂-Sb-Yb 电极电催化氧化吡啶废水的研究

胡馨¹,王春荣^{1,*},李海燕^{1,2}

(1.中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083;2.贵州工程应用技术学院 土木建筑工程学院,贵州 毕节 551700)

摘要:采用稀土铈掺杂锡锑(Ti/SnO₂-Sb-Yb)作为阳极催化氧化吡啶废水,探讨了电流密度、电解质浓度、极板间距、pH、初始吡啶浓度5个参数对吡啶降解的影响规律,分析了吡啶降解的反应动力学和能耗。结果表明:在最佳反应条件下反应50 min,吡啶和TOC的去除率分别为96.8%和85.62%;在该反应体系下,吡啶的降解符合拟一级动力学;与Ti/SnO₂-Sb电极相比,Yb的掺杂增加了反应体系中表观速率常数及表观传质系数100%,降低了23%的能耗。

关键词:吡啶;降解效果;能耗;动力学;Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)02-0037-08

Study on Ti/SnO₂-Sb-Yb electrode electrocatalytic oxidation of pyridine wastewater

HU Xin¹,WANG Chunrong^{1,*},LI Haiyan^{1,2}

(1.School of Chemical and Environmental Engineering,China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083,China;2.School of Civil Engineering and Architectural Engineering,Guizhou University of Engineering Science,Bijie 551700,China)

Abstract: Rare earth ytterbium-doped tin-antimony (Ti/SnO₂-Sb-Yb) was used as the anode to catalyze the oxidation of pyridine wastewater, and the effects of five parameters, including current density, electrolyte concentration, electrode spacing, pH, and initial pyridine concentration, on the degradation of pyridine were discussed. The reaction kinetics and energy consumption of pyridine degradation were analyzed. The results showed that the removal rates of pyridine and TOC were 96.8% and 85.62%, respectively, after reaction under the optimal conditions for 50 min. Under this reaction system, the degradation of pyridine conformed to pseudo-first-order kinetics. The doping of Yb increased the apparent rate constant and apparent mass transfer coefficient in the reaction system by 100%, and reduces the energy consumption by 23%.

Key Words: Pyridine; Degradation effect; Energy Consumption; Dynamics; Ti/SnO₂-Sb-Yb anode

0 引言

随着钢铁行业的发展,焦炭的需求激增,到2020年,中国焦炭产量将超过4亿吨^[1]。在焦炭生产过程中产生的高浓度焦化废水具有毒性大、

性质不稳定、污染环境等特点^[2],且焦化废水难以生物降解,经过厌氧-好氧联合处理后,大部分烯烃和炔烃能够降解,但如吡啶、喹啉等生化性质较差的物质经生化处理后仍有很大的残留^[3]。吡啶具有强刺激性,能够引发多发性神经病,且具有致

收稿日期:2021-12-29;责任编辑:金丽丽

基金项目:钢铁工业环境保护国家重点实验室开放基金(YZC2018Ky02);贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合KY字[2022]127号)

第一作者简介:胡馨(1997-),女,山西忻州人,硕士在读,主要研究方向为水污染控制工程。E-mail: cumtb_hx@163.com

通讯作者简介:王春荣(1978-),女,内蒙古赤峰人,博士,教授,主要研究方向为煤化工废水深度处理技术。E-mail: wcrzgz@126.com

癌风险,对人类健康和生存环境都存在极大的威胁^[4]。电化学氧化技术具有氧化性能强、处理条件温和、环境相容性好等优点,是一种有效的深度处理难降解有机污染物的技术^[5]。目前电化学氧化技术处理难降解废水所用的电极主要有非金属电极、金属电极及金属氧化物电极。其中非金属电极导电性高,但其硬度小、机械强度差、电流矿化效率低;金属电极机械强度大但易钝化;Ti/SnO₂-Sb 电极是一种金属氧化物电极,由于阳极表面相互作用力小,所以有机物去除率相对较高,但其稳定性较差。大多数稀土元素没有 5d 电子,可以提供良好的电子转移轨道,为“催化作用”作电子转移站,因此,稀土元素及其化合物具有较高的催化活性^[6]。本文采用 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极电催化氧化吡啶废水,分析阳极氧化体系中运行参数对吡啶以及 TOC 降解效率的影响,并以 Ti/SnO₂-Sb 阳极为对比,进行电化学反应动力学以及能耗分析。

1 试验材料和方法

1.1 试剂与材料

Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极与 Ti/SnO₂-Sb 阳极(50 mm×50 mm×1 mm)均由本课题组制备,制备方法为热分解法。首先将钛板进行打磨、碱洗、酸蚀,然后将经过预处理后的钛板放入制备好的前驱体溶液中进行涂膜,经过多次涂膜、热处理、焙烧工艺,最终制得电极。甲醇为高效液相色谱(HPLC)级,吡啶、硫酸钠、氢氧化钠和硫酸(95%~98%)均为分析级,所有溶液均在去离子水中配制。

1.2 实验装置

分别以 Ti/SnO₂-Sb-Yb 与 Ti/SnO₂-Sb 两种电极为阳极,相同面积的钛板作为阴极,外接直流电源用来控制电流,电解槽容积为 50 mL,实验装置如图 1 所示。

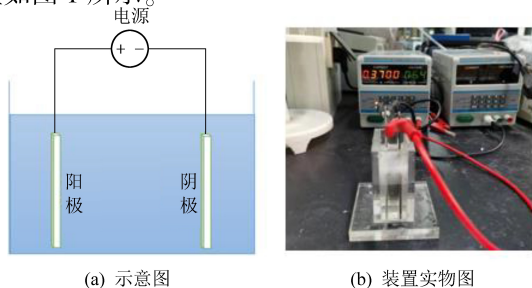


图 1 反应装置图

Fig.1 Reaction device diagram

1.3 测试方法

吡啶浓度采用带有 C-18 色谱柱(250 mm × 4.6 mm × 5 mm)的高效液相色谱仪(Ultimate 3000)进行测定,检测波长 $\lambda = 254$ nm,柱温为 35 ℃,流动相为甲醇和水的混合液(体积比为 70 : 30),流速为 1.0 mL/min,进样量为 20 μ L。TOC 的浓度采用总有机碳分析仪进行测定。本试验设置 3 组平行试验、1 组对照试验、1 组空白试验并且在每次试验前均进行仪器的校准来减少实验误差。

2 结果与分析

2.1 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极电催化氧化吡啶的研究

2.1.1 电流密度的影响

污染物的去除率在一定范围内随着电流密度的增加而快速增加,所以增加电流密度可以缩短反应时间,但缩短反应时间的同时也会加剧副反应发生,造成电极使用寿命的减少及电能损失;当电流密度低时,则需要通过增大极板面积或延长反应时间来增加去除率,导致处理周期及成本的增加,所以选择适宜的电流密度可确保反应经济有效地运行。本文在电解质浓度为 40 mmol/L,极板间距为 10 mm,初始 pH 为 7,吡啶初始浓度为 50 mg/L 的条件下探究了 10、15、20、25、30 mA/cm² 五种电流密度影响因素对电化学降解吡啶效果的影响,试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知,电流密度较小时,吡啶去除率较低,当电流密度从 10 mA/cm² 增加到 20 mA/cm² 时,吡啶去除率由 76.64% 增加到 96.79%,这是由于强氧化性羟基自由基($\cdot$ OH)的生成速率随电流密度的增加而增加,其与吡啶的接触概率也随之增大,使得吡啶分子快速开环降解为其它有机分子。继续增加电流密度到 30 mA/cm² 时吡啶去除率反而有所下降,并且试验过程中发现当电流密度为 25 mA/cm² 时,两极板间有大量气泡产生,这是由于过大的电流密度加剧了电化学反应过程中副反应的发生,使得吡啶去除率降低;此外,过大的电流密度也会限制阳极附近电子的转移,导致吡啶去除率降低。马香娟^[7]以 Na₂SO₄ 为电解质,在高电流密度的条件下电化学降解吡啶,研究发现反应可生成反丁烯二酸、草酸以及草酸等中间产物,离子色谱检测发现整个反应过程均有 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的存在。极板间观察到的大量气泡可能是由于电流密度的增加可加剧电化学还原反应

的发生,从而使得部分 NO₃⁻和 NO₂⁻加速还原为 N₂,同时电流密度的增加在一定程度上会加速有机物的矿化,CO₂的生成也会适当增加。电流密度从 10 mA/cm²增加到 20 mA/cm²时,TOC 去除率由 67.94%增加到 85.73%,继续增加电流密度,TOC

的去除率则不会显著增加。Jelena^[8]等在电化学处理反渗透浓水的过程中发现,过高的电流密度会导致水样毒性显著上升,而且过大的电流密度会影响到电极的活性。综合考虑,本试验中选取 20 mA/cm²较为合适。

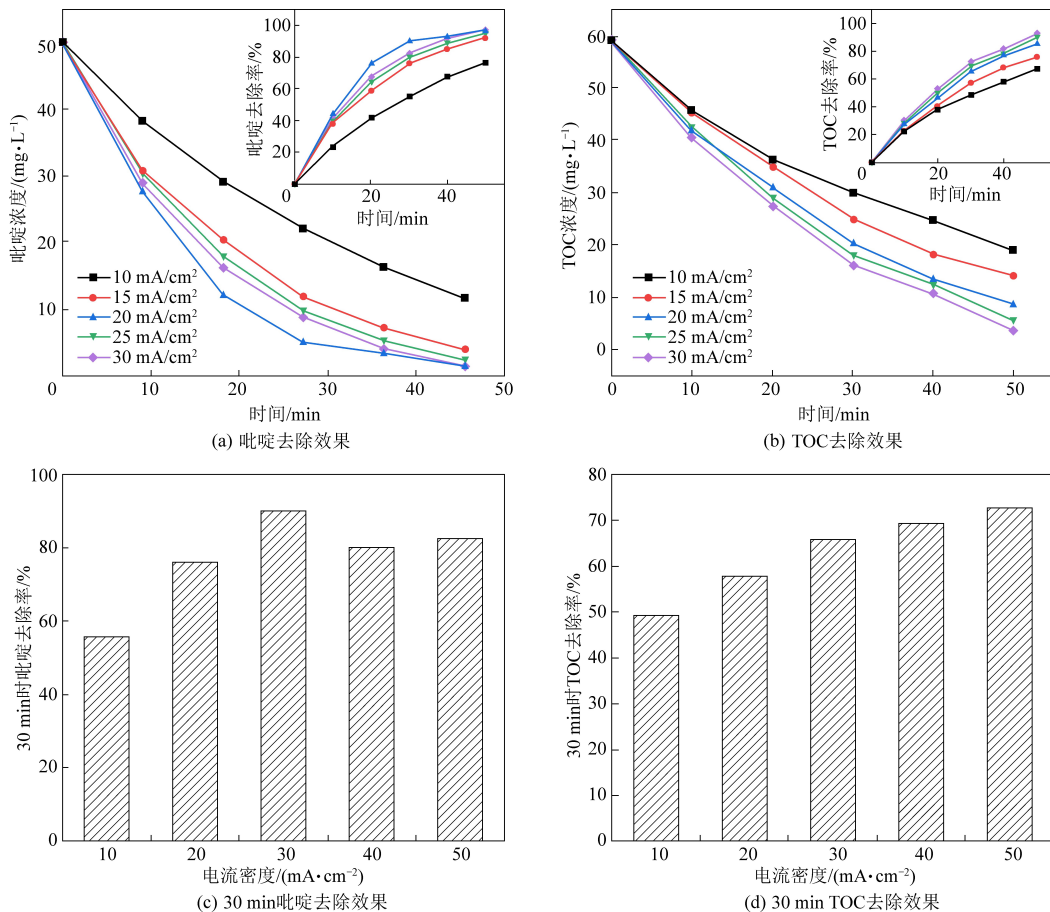


图2 不同电流密度对吡啶和 TOC 去除效果图

Fig.2 The effect of different current density on the removal of indole and TOC

2.1.2 电解质浓度的影响

电解质能够增加溶液导电率,节省电能消耗。有机废水导电性较弱,添加一定量电解质可以增加反应体系的导电性,降低槽电压。Cl⁻在弱碱性条件下容易形成次氯酸而有助于氧化反应的进行,但由于在活性电极电催化氧化有机物的体系中,·OH 发挥主要作用,而 Cl⁻被氧化为 Cl₂会消耗大量·OH 以及电子,从而影响电流效率,故实验中选取 Na₂SO₄为电解质。在电流密度为 20 mA/cm²,极板间距为 10 mm,初始 pH 为 7,吡啶初始浓度为 50 mg/L 的条件下,设置了 10、20、30、40、50 mmol/L 五种不同水平的 Na₂SO₄浓度,对吡啶去除效果进行探究,试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,当电解质浓度由 10 mmol/L 增

加到 50 mmol/L 时,吡啶去除率呈现先增加后降低的趋势。电极分散层的分散性随电解质浓度的增加而减小,所以去除率在一定程度上随电解质浓度的增加而增加。但当电解质浓度增加到一定程度时,吡啶去除率反而有所下降,TOC 的去除也不能得到有效提高。原因有二:一是由于随着电解质浓度逐渐增大,去除率主要取决于反应体系中有机物到阳极表面的扩散速度,大量电解质电解产生的阴阳离子以及反应过程中产生的中间产物都会增大污染物向阳极附近迁移的传质阻力,在高电解质浓度溶液中,随着反应的进行,催化层附近的吡啶浓度逐渐降低,而更多远处的污染物便因不能克服这些传质阻力而无法到达催化层参加反应导致去除率降低。二是由于电解质浓度增加到一定程度时,通过溶液的电流会超过其限制

电流,离子扩散效应降低,传质恶化^[9],去除率下降。相比其它因素,电解质浓度对吡啶降解效果

的影响不是很明显。所以本试验电解质浓度选取 40 mmol/L 较为合适。

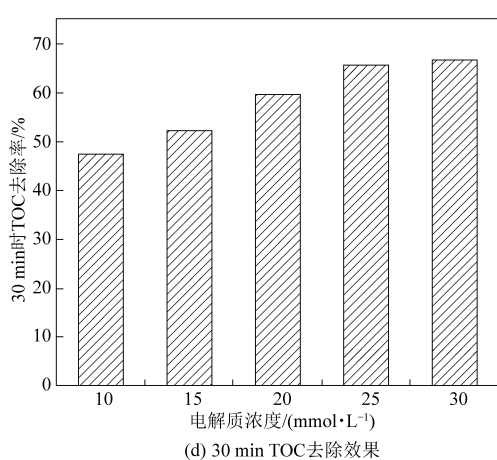
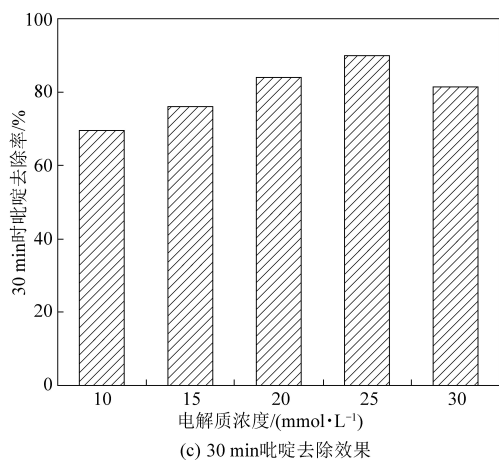
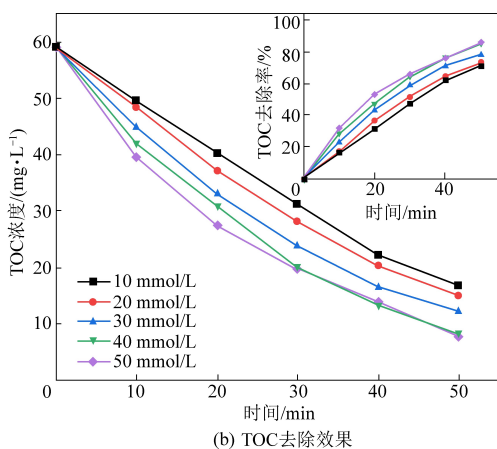
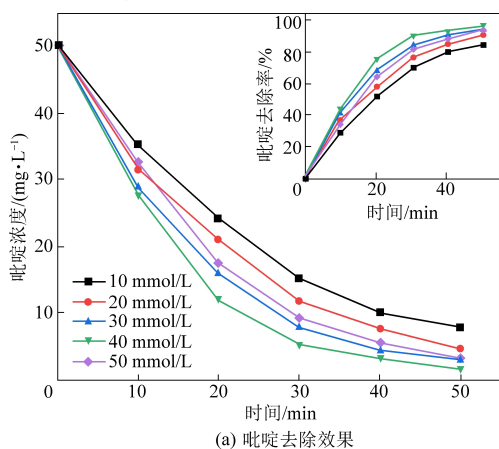


图3 不同电解质浓度对吡啶和 TOC 去除效果图

Fig.3 The effect of different electrolyte concentrations on the removal of pyridine and TOC

2.1.3 极板间距的影响

在实际工程应用中,极板间距不仅影响反应器占地面积和运行成本,而且还会对电化学反应体系的传质产生影响^[10]。在电流密度为 20 mA/cm²,初始 pH 为 7,电解质浓度为 40 mmol/L,初始吡啶浓度为 50 mg/L 的试验前提下,设置了 5、10、15、20、25 mm 五种不同水平的极板间距,探究其对吡啶去除效果的影响,试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知,吡啶与 TOC 的去除率均随极板间距的增大而降低,这是由于反应体系的电阻随极板间距的增大而增大,电阻的增大导致电流效率降低、槽电压升高,从而使得去除效果变差。极板间距由 10 mm 减小到 5 mm 时,TOC 与吡啶去除效果不会得到明显改善,这是因为极板间距过小时,溶液的扩散速度远小于电解速度,浓差极化现象严重,电子的传递速率降低。除此之外,阴阳两极析出的离子也可构成与外加电场方向相反的原电池,极板间距过小,阴阳两极析出离子较多,

原电池电势差较高,使得电流效率降低,污染物降解效果得不到有效提高。因此,本试验选用极板间距为 10 mm 较为合理。

2.1.4 初始 pH 值的影响

吡啶在溶液中的形态、电极的电化学性质和析氧电位等都会受到 pH 值的影响,从而使得吡啶在溶液中的吸附甚至污染物的降解路径发生改变,在电流密度 20 mA/cm²,极板间距为 10 mm,电解质浓度为 40 mmol/L,吡啶初始浓度为 50 mg/L 的试验前提,设置了 3、7、11 三种不同水平的初始 pH 值,探究其对吡啶去除效果的影响,试验结果如图 5 和表 1 所示。

由表 1 可知,吡啶的去除率在 pH 为 7 时最高,pH 为 3 时最低。这是因为在酸性条件下会加剧析氢反应的发生,使得电流效率降低。此外,强酸性条件也会使得电极活性层的金属氧化物流失,从而影响电极使用寿命。据文献报道,在中性或碱性条件下,HO⁻更易失去电子转化成·OH,

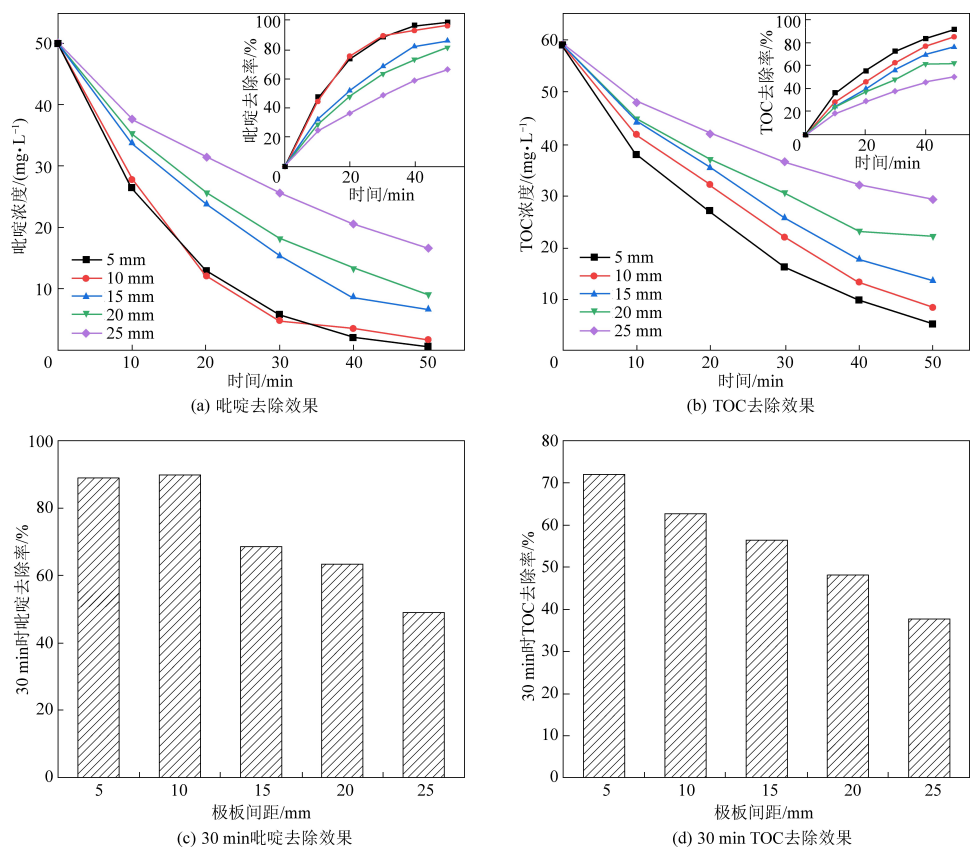


图 4 不同极板间距对吡啶和 TOC 去除效果图

Fig.4 The effect of different electrode spacings on the removal of pyridine and TOC

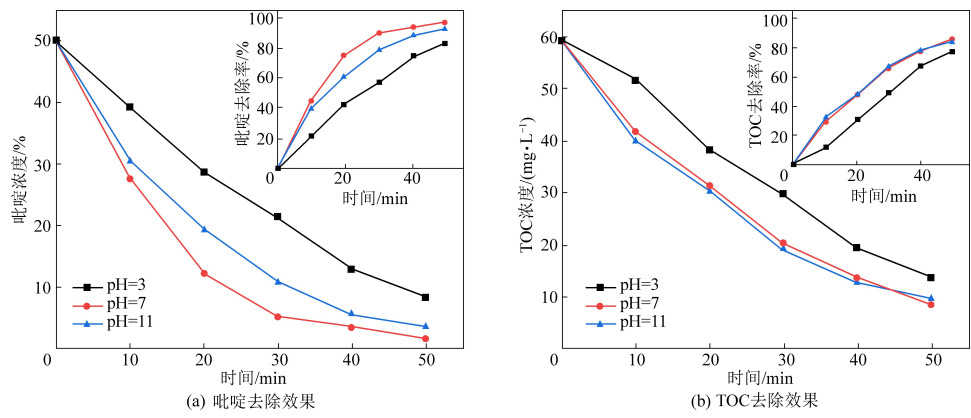


图 5 不同 pH 对吡啶和 TOC 去除效果图

Fig.5 The effect of different pH on the removal of pyridine and TOC

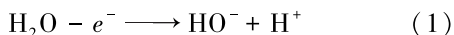
表 1 不同 pH 体系反应 30 min 时的吡啶以及 TOC 去除率

Table 1 Pyridine and TOC removal rates when different pH systems react for 30 min			
pH	3	7	11
吡啶去除率/%	57.42	89.94	79.12
TOC 去除率/%	49.61	65.78	67.59

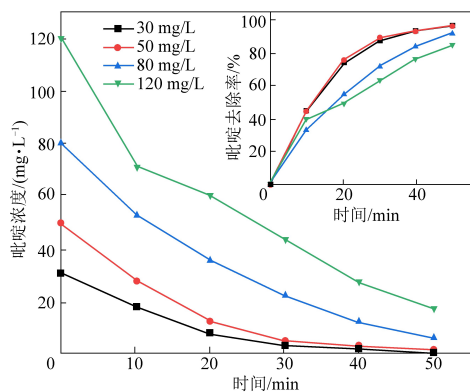
转化过程如式(1)、(2)所示。但过强的碱性又会使反应生成的 CO₂ 转化为 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻。相比于有机物, ·OH 更容易与 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 发生反应, 造成 ·OH 的消耗。此外, 外通过式^[11](3)可以看

出, 相比于酸性和中性条件, 在碱性条件下析氧过电位更低, 析氧副反应更容易发生, 不利于吡啶的去除。因此, 吡啶在中性环境中的去除率更高。但是在中性和碱性环境中 TOC 的去除率却大致相等, 这可能是由于在碱性条件下, 副反应产生的中间产物更容易被矿化。李常青^[12] 等用 Ti/SnO₂-Sb-Dy 电极电催化氧化石化污水反渗透浓水的试验中也出现了类似的结果。杨耀辉^[13] 在铈掺杂锡铈电极电化学降解苯酚的研究中发现在 pH 值由 3 变化到 11 的过程中苯酚及 COD 的去除率

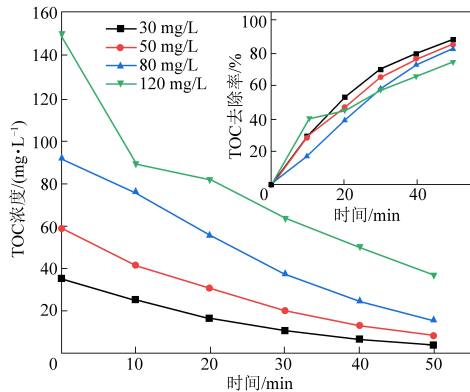
均在 90% 以上,且在 pH 为 7 时降解效果最好,略高于 pH 为 5 时的降解效果。所以本试验选取 pH 值为 7 较为合适。



$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_0 = \varepsilon - 0.961 - 0.059\text{pH} \quad (3)$$



(a) 吡啶去除效果



(b) TOC 去除效果

图 6 不同初始浓度对吡啶和 TOC 去除效果图

Fig.6 The effect of different initial concentrations on the removal of pyridine and TOC

表 2 不同吡啶初始浓度体系反应 30min 时的吡啶以及 TOC 去除率

Table 2 Pyridine and TOC removal rates when different pyridine initial concentration systems react for 30 min

吡啶初始浓度/(mg · L ⁻¹)	30	50	80	120
吡啶去除率/%	87.87	89.94	71.94	63.87
TOC 去除率/%	70.24	65.78	59.14	57.51

由表 2 可知,吡啶初始浓度由 30 mg/L 增加到 120 mg/L 时,吡啶去除率分别为 97.37%、96.8%、92.56%、85.41%, TOC 去除率分别为 88.53%、85.62%、83.09%、75.17%, 吡啶去除量从 29.83 mg/L 增加到 102.49 mg/L, TOC 去除量从 31.18 mg/L 增加至 112.64 mg/L。吡啶和 TOC 的去除率都随着初始浓度的增加而降低,这是由于当电流密度一定时,产生活性基团的量大致相等,活性基团是吡啶被降解的必要条件,浓度低时,吡啶可以与电极迅速接触而被氧化。另外发现,初始浓度高时吡啶和 TOC 的去除量比初始浓度低时要大得多。这是由于在低初始浓度的溶液中,较少的有机物量会加剧析氧副反应的发生。反应时间一定时,较高的有机物浓度会提高活性基团的利用率,减少析氧反应的发生,吡啶去除的绝对量较大。另外还发现,TOC 与吡啶的去除速率都呈现先增加后减少的趋势,在 120 mg/L 的高初始浓度条件下更为显著。这是由于电解在刚开始的一段时间内,中间产物会大量产生并附着在电极表面,

2.1.5 吡啶初始浓度的影响

在电流密度为 20 mA/cm², 电解质浓度为 40 mmol/L, 极板间距为 10 mm, 初始 pH 为 7 的条件下,选取吡啶初始浓度为 30、50、80、120 mg/L 这 4 个水平,研究不同初始浓度下电催化氧化吡啶的降解效果。试验结果如图 6 和表 2 所示。

阻碍有机物与催化层的接触,使催化层不能有效发挥作用。在 120 mmol/L 的高初始浓度中,有机物与活性基团发生碰撞的概率很大,故开始阶段降解速率很高,然而也会有大量的中间产物积累,使其后续反应速率降低。杨耀辉^[13]在铈掺杂的 Ti/SnO₂-Sb 阳极电催化氧化苯酚的研究中也出现了类似的结果。

2.2 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极电催化氧化吡啶反应动力学分析

在上文所示的最佳试验条件下,分别以 Ti/SnO₂-Sb 与 Ti/SnO₂-Sb-Yb 作为阳极,电化学处理初始浓度为 50 mg/L 的吡啶废水,对试验数据进行拟合发现吡啶的降解基本符合拟一级动力学,反应动力学各参数可由式(4)计算。

$$-\ln(C/C_0) = Kt = K_m \frac{S}{V}t \quad (4)$$

式(4)中:C 代表不同时刻反应体系中的吡啶浓度;C₀代表初始吡啶浓度;K 为拟一级反应表观速率常数;K_m为表观传质系数;S 为有效电解面积;V 为电解液体积。拟合结果如图 7 与表 3 所示。

两条拟合线的 R²均在 95% 以上,说明拟合效果良好,线性关系明显。相同条件下,反应速率与表观速率常数成正比,而且传质系数越大,传质效果越好。Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极的表观传质系数与表观速率常数均大于 Ti/SnO₂-Sb 电极,这表明稀

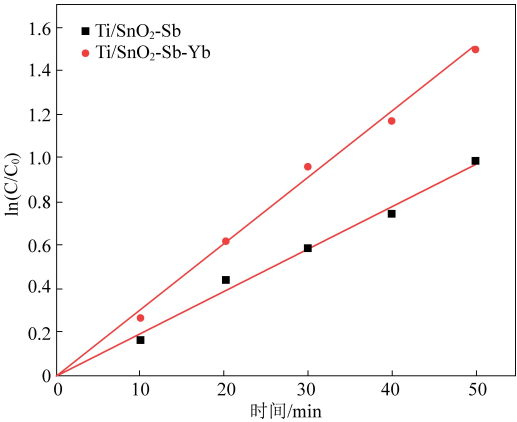


图7 吡啶降解的伪一级反应动力学拟合曲线
Fig.7 Pseudo first-order reaction kinetics fitting curve of pyridine degradation

土 Yb 的掺杂有利于反应速率的增加。曾雪媛^[14]在以 Ti/SnO₂-Sb-Er 为阳极电化学降解初始浓度为 50 mg/L 啉虫脒废水的试验中,计算发现其反应体系的表观速率常数为 0.007 25,低于本实验中的表观速率常数,这也说明 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极对吡啶有着很好的降解效果。李国华^[15]在以 Ti/SnO₂-Sb-Nd 为阳极电催化氧化苯酚废水的试验中,计算发现其反应体系中的表观速率常数为 0.096,是本实验中 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极电化学降解吡啶废水反应体系中表观速率常数的 2.5 倍,这是由于苯酚这种有机物比较容易被降解。

表3 不同电极电催化氧化吡啶的反应动力学常数

Table 3 Reaction kinetic constants of electrocatalytic oxidation of pyridine with different electrodes

电极	k_m	k	R^2
Ti/SnO ₂ -Sb-Yb	1.532	0.038	0.987
Ti/SnO ₂ -Sb	0.756	0.019	0.998

2.3 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极电催化氧化吡啶废水能耗分析

为了评估 Ti/SnO₂-Sb-Yb 电极的经济性,本试验在上文确定的最佳试验条件下,分别用 Ti/SnO₂-Sb 与 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极处理吡啶废水,计算反应过程中的电流矿化效率(MCE)与电能消耗,并进行比较分析。电能消耗(以 TOC 计)如(5)所示,电流矿化效率如式(6)所示,其结果如图 7 所示。

$$E = \frac{1\,000U_{\text{cell}}It}{\Delta\text{TOC}V} \quad (5)$$

$$\text{MCE} = \frac{nFV_s\Delta\text{TOC}_{\text{exp}}}{4.32 \times 10^7 mIt} \quad (6)$$

式(5)中:E 为电能消耗,kW · h/kg TOC; U_{cell}

为槽压,V; I 为电流,A; t 为电解时间,h; ΔTOC 为 t 时间内 TOC 去除量,mg/L。式(6)中:MCE 表示电流矿化效率,%; F 为法拉第常数,96 487 C/mol; V_s 为电解液体积,L; $\Delta\text{TOC}_{\text{exp}}$ 为 TOC 变化,mg/L; m 为有机污染物中碳原子数量,吡啶(C₅H₅N)分子中 m 为 5; I 为电流,A; t 为处理时间,h; n 为每个污染物分子转化成 CO₂ 和 H₂O 所需的电子,每个吡啶分子完全矿化需要 22 个电子。

由图 8 中可以看出,反应进行 50 min 时,Ti/SnO₂-Sb 与 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极的 TOC 去除率分别为 74.46%、85.73%,稀土 Yb 的掺杂使得 TOC 的去除率提高了 11.27%。为了使电流矿化效率的变化趋势更明显,延长反应时间至 90 min。电流矿化效率随着反应时间延长而降低,反应 90 min 后,Ti/SnO₂-Sb 与 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极的电流矿化效率分别从反应 10 min 时的 7.23%、10.11%降低至 3.63%、3.71%,后者的 MCE 值均高于前者。延长反应时间后,TOC 的降解速率与 MCE 值的变化均不明显,说明本反应体系并未使吡啶完全转变为 CO₂、H₂O 等无机物,有一部分以小分子有机羧酸等含碳有机物的形式存在。耿聪^[16]在 Ti/SnO₂-Sb-Mo 阳极电催化氧化苯酚废水的研究中表明,与 Ti/SnO₂-Sb 阳极相比,其电流矿化效率可以提高 4%,这与本文的研究结果也相符合。

经过计算可得,反应时间为 50 min 时,Ti/SnO₂-Sb 与 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极处理吡啶废水的能耗分别为 719.69 kW · h/kg TOC 和 559.28 kW · h/kg TOC,后者能耗更低。Yb 的掺杂增加了表观传质系数,使得电流效率有效提高,而且稀土元素的掺杂还可以降低电极的电阻,使得有机物降解速率加快^[17],从而导致反应能耗降低。

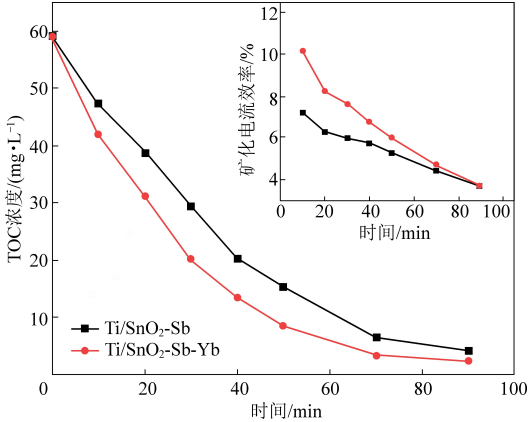


图8 TOC 浓度与矿化电流效率(MCE)比较
Fig.8 Comparison of TOC concentration and mineralization current efficiency (MCE)

3 结 论

本文系统研究了 Ti/SnO₂-Sb-Yb 阳极在不同运行条件下对吡啶的降解效果,讨论了电流密度、电解质浓度、pH 值、极板间距以及初始污染物浓度对阳极氧化效果的影响,并以 Ti/SnO₂-Sb 阳极为对比,对反应过程中的能耗以及反应动力学各参数进行比较分析。实验结果表明:

(1)在一定范围内,吡啶降解效果随着电流密度和电解质浓度的增加而增强;在中性条件下,吡啶降解效果更好;该阳极对于低浓度及高浓度的吡啶都有很好的降解效果,在吡啶初始浓度低时,其降解效果更好。

(2)在吡啶初始浓度为 50 mg/L,电流密度为 20 mA/cm²,电解质浓度为 40 mmol/L,极板间距为 10 mm,初始 pH 为 7 的条件下反应 50 min,吡啶和 TOC 的去除率分别为 96.8%、85.62%。

(3)在 Ti/SnO₂-Sb-Yb 和 Ti/SnO₂-Sb 电极电催化氧化吡啶的反应体系中,吡啶的降解基本符合拟一级动力学,与 Ti/SnO₂-Sb 阳极相比,稀土 Yb 的掺杂使得反应体系中表观速率常数与表观传质系数、TOC 去除率以及电流矿化效率得以增加,电能消耗得以降低。

参考文献

- [1] Stańczyk K, Bajerski A, Czny M J. Negative-pressure pneumatic separator: A new solution for hard-coal beneficiation [J]. 国际煤炭科学技术学报: 英文版, 2021, 8 (1): 103-123.
- [2] Sriramoju S K, Dash P S, Majumdar S. Meso-porous activated carbon from lignite waste and its application in methylene Blue adsorption and coke plant effluent treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (1): 104784.
- [3] 李国栋. 煤化工焦化废水的控制及技术应用研究 [J]. 建筑工程技术与设计, 2017, 35: 179.

- [4] 柏耀辉. 吡啶、喹啉微生物降解及生物强化去除的特性与机理 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2009: 7-13.
- [5] Wang H D, Gao K L, Lu B T. Electrochemical catalytic oxidation treatment of coking wastewater RO brine [J]. Advanced Materials Research, 2014, 838-841: 2751-2758.
- [6] 杨耀辉, 彭乔. 稀土铈掺杂锡锑阳极制备及降解苯酚的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39 (11): 2055-2058.
- [7] 马香娟. 杂环化合物的电化学氧化行为与降解机理 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 51-53.
- [8] Radjenovic J, Bagastyo A, Rozendal R A, et al. Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO₂/IrO₂-coated titanium anodes [J]. Water Research, 2011, 45 (4): 1579-1586.
- [9] Sakakihara Y, Flora J, Suidan M T, et al. Measurement of mass transfer coefficients with an electrochemical method using dilute electrolyte solutions [J]. Water Research, 1994, 28 (1): 9-16.
- [10] Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, et al. Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell [J]. Water Research, 2001, 35 (13): 3235-3241.
- [11] Cossu R, Polcaro A M, Lavagnolo M C, et al. Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ Anodes [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32 (22): 3570-3573.
- [12] 李常青, 刘发强, 杨岳, 等. Sb-Dy-SnO₂/Ti 电极的制备及其对石化污水反渗透水的电催化氧化处理 [J]. 化工环保, 2014, 34 (4): 390-393.
- [13] 杨耀辉. 铈掺杂 Ti/Sn-Sb 阳极制备及催化氧化苯酚研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009: 39-40.
- [14] 曾雪媛. 稀土铈掺杂 Ti/SnO₂-Sb 阳极的制备及其电催化降解吡啶虫脒废水的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2013: 50-51.
- [15] 李国华. Ti/SnO₂-Sb-Nd 电极制备及处理有机废水研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011: 66-67.
- [16] 耿聪. Mo 掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极制备及电催化降解已内酰胺废水研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2015: 58-61.
- [17] 宋文良, 王凤武, 徐迈. 稀土 La 掺杂的 Ti/nanoTiO₂膜电极的制备及电催化活性 [J]. 淮南师范学院学报, 2015, 17 (3): 45-47.