

三维电极电催化焦化废水 C、N 协同处理性能研究

王永恒, 刘吉明*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:为探究高盐废水中三维电极体系对腐植酸(HA)的电催化氧化及硝酸盐氮的还原效能,用天然黄铁矿作为粒子电极构建了三维电极体系。通过 SEM、XRD 对黄铁矿反应前后状态进行表征。研究了电流密度、极板间距、粒子电极投加量、初始 pH 等工艺参数对模拟水中 TOC、NO₃-N 和 TN 去除效果的影响。通过自由基淬灭实验分析了不同自由基对去除效率的贡献,评估了该体系的复用性,并通过处理实际高盐废水验证了其工业应用的可行性。结果表明,该三维电极体系在最佳条件下能高效协同去除 C、N,且具有良好的复用性,适用于实际废水处理。

关键词:天然黄铁矿;三维粒子电极;硝酸盐还原;腐植酸降解;自由基淬灭

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)02-0151-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.027

Research on performance of three-dimensional electrode system in electrocatalytic synergistic treatment of C and N in coking wastewater

WANG Yong-heng, LIU Ji-ming*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract:In order to explore the efficacy of three-dimensional electrode system for the electrocatalytic oxidation of humic acid (HA) and the reduction of nitrate-based nitrogen in high-salt wastewater, a three-dimensional electrode system is constructed through using natural pyrite as a particle electrode. The pre- and post-reaction states of pyrite are characterized by means of SEM and XRD techniques. The influences of process parameters, such as current density, electrode plate spacing, particle electrode dosage, and initial pH, on the removal of TOC, NO₃-N, and TN from simulated water are studied, and the optimal process conditions are determined. The contribution of different radicals to the removal efficiency is analyzed via free radical quenching experiment. The reusability of the system is evaluated and the feasibility of its industrial application is verified in treating with real high-salt wastewater. Study results show that this three-dimensional electrode system can efficiently and synergistically remove C and N under the optimal conditions, and presents a good reusability, which is suitable for practical wastewater treatment.

Key words:natural pyrite; three-dimensional particle electrode; nitrates reduction; humic acid degradation; free radical quenching

中国是世界上最大的焦炭生产者和消费者,每年都会生成大量以组分复杂和生物毒性强为特征的焦化废水,这种焦化废水排放到环境之前需要进行适当的处理。连续厌氧和好氧工艺的生物处理耦合是去除有机碳(TOC)和总氮(TN)的核心技术,但焦化废水生化出水仍然含有 200~300 mg/L 化学需氧量、50~100 mg/L TN,其中 TN 主要是由好氧硝化作用形成的硝酸盐贡献^[1]。迄今为止,能够同时从二级出水中去除 COD 和 TN 的技术方法有限。因此,追求一种同时去除碳和氮的新工艺在技术上很有前途。三维电极法(3DER)通过填充颗粒状电极于电极板间,增加了电氧化反应面积和催化活性,缩短了传质距离,提高了电解质电导率,不仅效率高,还节省了空间和成本^[2-5]。3DER 技术已被应用于造纸

和焦化等行业的废水处理^[6-11]。研究表明,使用 FeS₂ 作为催化剂或粒子电极能有效去除废水中的难降解有机污染物^[12-13]。主要成分是 FeS₂ 的天然黄铁矿是地壳中分布最广、成本最低的硫化物之一。相较于纯 FeS₂,天然黄铁矿作为粒子电极可以有效降低工业应用成本。因此,笔者利用天然黄铁矿作为三维粒子电极,在模拟的焦化废水环境以及实际废水环境中进行实验。通过对黄铁矿及其反应产物的表征分析了粒子电极的前后组分变化,并且通过单因素试验分析了不同操作参数对污染物降解效率的影响。通过复用性试验评价了该系统在模拟废水处理中的稳定性,并通过自由基淬灭实验分析了不同自由基对去除效率的贡献。最后通过实际废水实验验证了体系具有良好的 C、N 协同降解效能。

收稿日期:2024-04-17;修回日期:2024-12-17

基金项目:山西省自然科学基金(202103021224100)

作者简介:王永恒(1998-),男,硕士生,研究方向为水污染控制,1248286451@qq.com;刘吉明(1974-),男,博士,副教授,研究方向为水污染控制,通讯联系人,liujiming@tyut.edu.cn。

1 材料与方法

1.1 材料以及药品

腐殖酸(HA)、硝酸钠、硫酸钠、氯化钠、硝基苯(NB)、甲醇(MeOH)、糠醇(FFA)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(PBQ), 国药化学试剂有限公司生产。碳酸氢钠(SB), 天津大茂化学试剂厂生产; 天然黄铁矿, 安徽铜陵生产, 目数为 60 目; 碳毡(CFF, 厚度 0.5 mm, 5×5 cm, 孔隙率≥98%), 上海在昂材料科技有限公司生产; 钨钽钛板(DSA, 厚度 0.5 mm, 5×5 cm), 高新区旭光电子材料商务部提供。所有化学试剂均为分析纯, 未经进一步纯化。

1.2 粒子电极的表征

通过扫描电子显微镜(SEM, Tescan MIRA LMS, 捷克)配备的 EDX 分析器对反应前后颗粒电极的形态进行分析。利用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical Empyrean, 荷兰)确定颗粒电极的微观结构。利用 X 射线光电能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国)研究材料的化学成分。

1.3 电化学装置及测定方法

电解实验采用石英玻璃电解槽(规格为 60 mm×47 mm×125 mm), 每个电化学实验在 300 mL 电解槽中进行。碳毡作阴极, Ir-Ru/Ti 电极作阳极, 电极板间填充有颗粒电极。除了可重复使用性测试外, 每种实验条件下都采用新的颗粒电极进行更换。模拟焦化废水溶液的质量浓度配置为 50 mg/L NO_3^- -N, 150 mg/L HA, 1 500 mg/L Na_2SO_4 和 1 200 mg/L NaCl, 初始 pH 为 10。实际废水水质的生化指标如表 1 所示。

表 1 焦化废水生化出水的主要水质指标

参数	数值
TOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	172~179
pH	7.0~7.5
电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	6670~6920
氯化物质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1090~1360
TDS/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	4690~5540
$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	5.7~6.2
$\rho(\text{NO}_2^--\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.9~1.2
$\rho(\text{NO}_3^--\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	32~35
$\rho(\text{TN})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	40~44

1.4 电化学测量方法

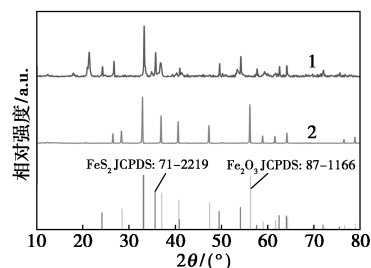
采用 UV 分光光度法测定 NO_3^- -N 含量; 采用 N-(1-萘基) 纳氏试剂分光光度法测定 NH_4^+ -N 浓度; 采用乙二胺分光光度法测定 NO_2^- -N 含量; 采用

TOC 分析仪(Shimadzu TOC-VCPh, Japan)测定 TOC 和 TN 浓度。

2 结果与讨论

2.1 粒子电极的表征

通过不同的材料表征分析粒子电极在反应前后的元素及形貌变化。黄铁矿在反应前后的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 原始黄铁矿在 2θ 分别为 21.4、24.3、26.8、33.3、35.8、36.9、41.0、49.6、54.2、57.7、62.6° 和 64.1° 处有多个特征衍射峰。与 FeS_2 和 Fe_2O_3 的标准谱图对比确认了黄铁矿含有这 2 种物质, 还检测到 C、N 化合物(二氰二胺等)。反应后, 黄铁矿 XRD 图谱的特征峰主要集中在 2θ 为 28.3、32.9、37.0、40.6、47.3° 和 56.1°, 与标准 FeS_2 匹配, 没有其他明显特征峰。说明反应过程中黄铁矿表面氧化层及 C、N 化合物部分溶解, 使其成分更接近纯净 FeS_2 。

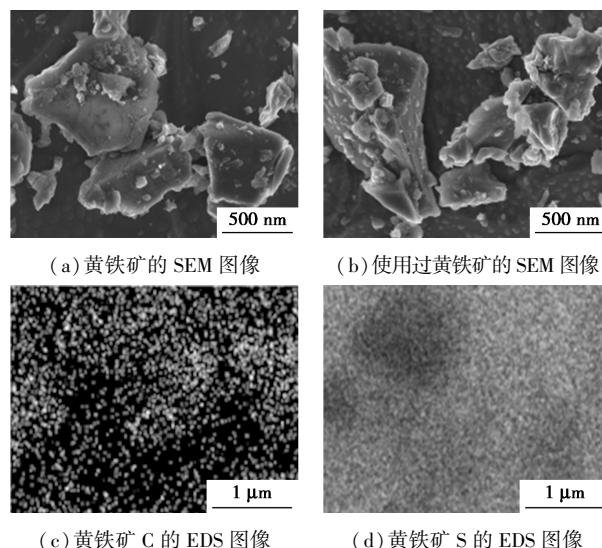


1—黄铁矿; 2—使用过的黄铁矿

图 1 黄铁矿和使用过的黄铁矿的 XRD 图谱

通过 SEM 和 EDX 分析了天然黄铁矿反应前后的形貌和元素组成, 结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 黄铁矿由不同尺寸的纳米颗粒组成, 表面粗糙且有颗粒聚集。反应后, 电极表面附着额外物质, 推测为污染物。EDS 分析显示,



(c) 黄铁矿 C 的 EDS 图像

(d) 黄铁矿 S 的 EDS 图像

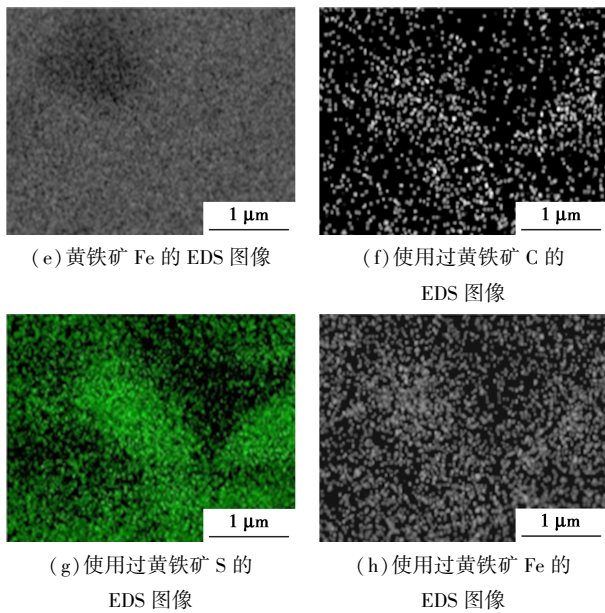


图 2 黄铁矿反应前后的 SEM 及 EDS 图

碳、铁和硫是黄铁矿的主要元素,反应后碳元素减少,硫元素略降,铁元素稳定,表明硫参与了反应,黄铁矿表面的碳化合物发生溶解。

使用前黄铁矿样品的 XPS 光谱图如图 3 所示。

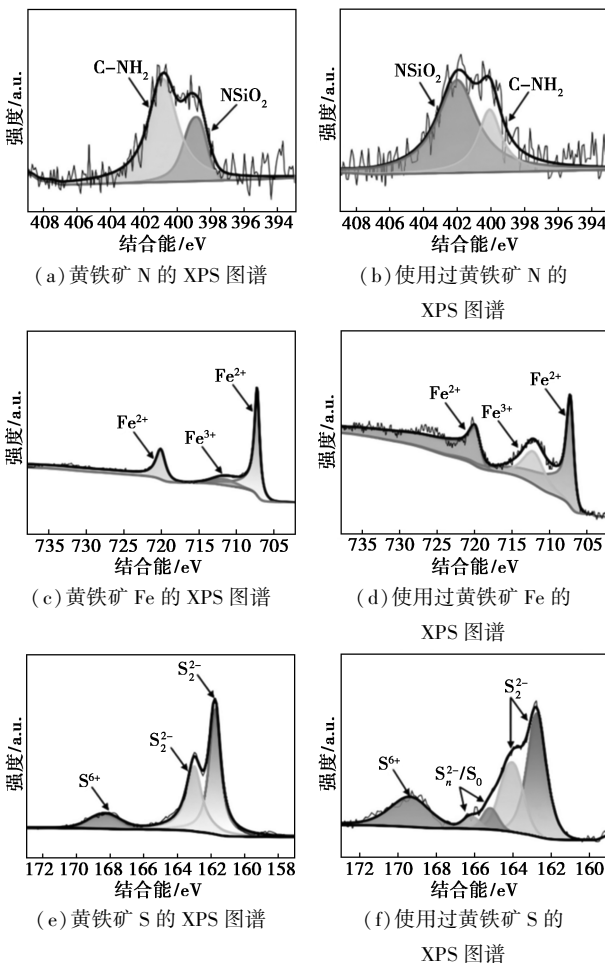
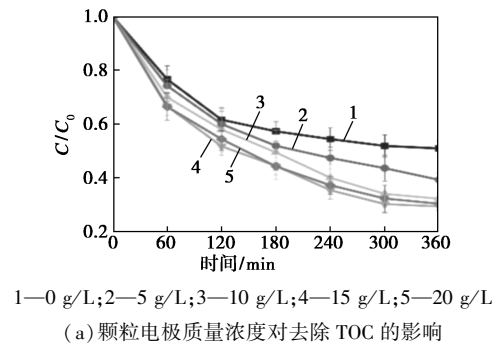


图 3 黄铁矿反应前后的 XPS 光谱

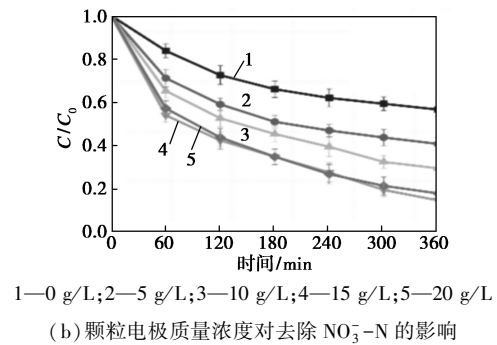
从图 3 中可以看出, S2p 光谱特征峰表明二硫化物、多硫化物($S_n^{2-}, n>2$)和 SO_4^{2-} 的存在。使用后, S_n^{2-} 累积增加疏水性导致漂浮。Fe2p 光谱揭示 Fe(II)-S 存在, Fe(II) 的部分氧化以及三价铁含量未显著变化,说明 Fe 元素稳定。N2p 光谱未显著变化,说明黄铁矿中的 C-NH₂ 和 NSiO₂ 等组分稳定,未直接参与反应。

2.2 工艺参数分析

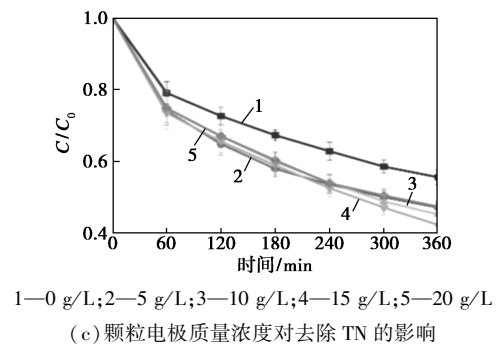
粒子电极投加量、电流密度和 pH 工艺参数对 TOC、NO₃-N 和 TN 去除效果的影响如图 4 所示。



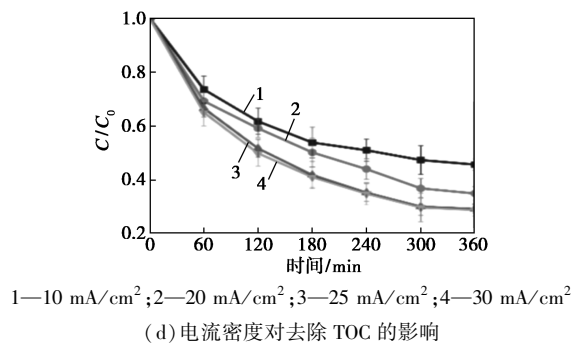
(a) 颗粒电极质量浓度对去除 TOC 的影响



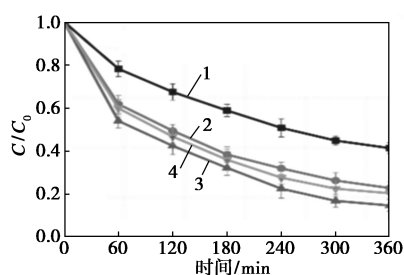
(b) 颗粒电极质量浓度对去除 NO₃-N 的影响



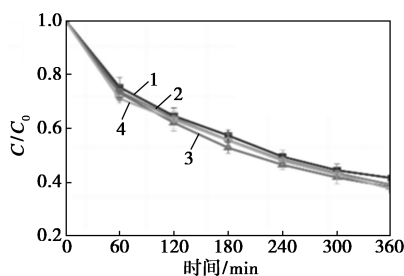
(c) 颗粒电极质量浓度对去除 TN 的影响



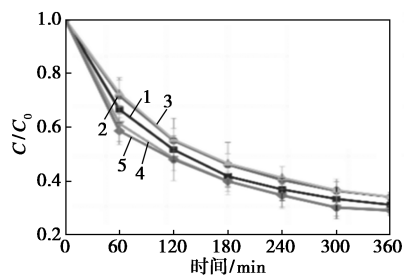
(d) 电流密度对去除 TOC 的影响



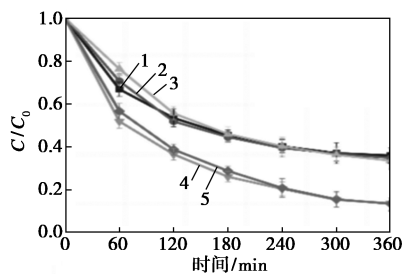
1—10 mA/cm²; 2—20 mA/cm²; 3—25 mA/cm²; 4—30 mA/cm²
(e) 电流密度对去除 NO₃⁻-N 的影响



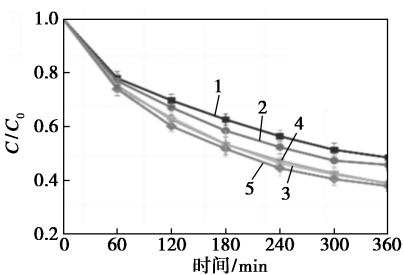
1—10 mA/cm²; 2—20 mA/cm²; 3—25 mA/cm²; 4—30 mA/cm²
(f) 电流密度对去除 TN 的影响



1—pH=3; 2—pH=6; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=12
(g) pH 对去除 TOC 的影响



1—pH=3; 2—pH=6; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=12
(h) pH 对去除 NO₃⁻-N 的影响



1—pH=3; 2—pH=6; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=12
(i) pH 对去除 TN 的影响

图 4 颗粒电极质量浓度、电流密度和 pH 对去除 TOC、NO₃⁻-N 和 TN 的影响

从图 4(a)~图 4(c)中可以看出,黄铁矿的质量浓度显著提高了 TOC、NO₃⁻-N 和 TN 的去除率,凸显了黄铁矿对 C、N 去除的重大影响。随着投加质量浓度的增加,去除率逐渐提高。其中,粒子电极对 NO₃⁻-N 去除的影响更为明显。这是因为 NO₃⁻-N 能有效激活黄铁矿中 FeS₂ 的 Fe 位点,促进其转化为 N₂,从而提高了 TN 的降解速率。此外,由于粒子电极费米能级上电子的高占据率,显示出优良的导电性,有助于加快电子传递,提高 C、N 协同去除的效率^[14-15]。从图 4(d)~图 4(f)中可以看出,电流密度对三维电极反应速率和污染物去除有显著影响。这是由于其直接影响反应物与电极间的电子转移以及电极表面活性物质的生成。当电流密度从 10 mA/cm² 增加到 25 mA/cm² 时,TOC 降解速率略有提高,但从 25 mA/cm² 增加到 30 mA/cm² 时没有显著增加。这是因为随着电流密度的增加,电极表面产生了更多的活性物种,电极表面与污染物之间的电子传递加速,从而加速了 HA 的氧化。然而,当电流密度增加到 25 mA/cm² 时,氧化效果没有显著变化。表明过高的电流并没有显著提高 HA 的降解效率。随着电流密度从 10 mA/cm² 增加到 25 mA/cm²,NO₃⁻-N 的去除效率降低,但从 20 mA/cm² 增加到 30 mA/cm² 时 NO₃⁻-N 的去除效率明显下降。表明增加电流密度对 NO₃⁻-N 的去除不利。主要原因是随着电流密度的增加,阴极电位向负方向移动,析氢反应增强,与 NO₃⁻ 还原反应竞争^[16],降低了 NO₃⁻-N 去除效率。当电流密度从 10 mA/cm² 增加到 20 mA/cm² 时,TN 的去除率增加,但当电流密度从 20 mA/cm² 增加到 30 mA/cm² 时,去除率稳定保持在大约 62%。

从图 4(g)~图 4(i)中可以看出,随着 pH 的增加,TOC 去除率维持在约 68.0%,而硝氮去除率先升后降,最终稳定在 86.0%,总氮去除率保持约 90%。在酸性条件下,硝酸盐去除率最低,这是因为酸性环境下产生的 H⁺ 与 NO₃⁻ 还原竞争。中性环境下 NO₃⁻ 还原效率较低,由于 NO₃⁻ 与电极表面电子转移作用弱,但去除率也可达 66.4%。而碱性条件下,抑制析氢反应有利于 NO₃⁻ 还原。与其他因素相比,初始 pH 对 C、N 协同去除的影响相对较小,显示系统对 pH 适应性强。

2.3 重复性实验以及铁组分分析

为了评估三维电极粒子电极体系的稳定性与重复使用性,在电流密度为 25 mA/cm²、粒子电极添加质量浓度为 15 g/L、电极间距为 4 cm、pH 为 10 的

条件下,对模拟高盐废水进行了 5 轮降解实验,每轮实验持续 6 h,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,每轮实验结束后,更换新的模拟废水并清洗粒子电极以供重复使用。5 轮实验的 TOC、NO₃⁻-N 和 TN 降解率分别为 70.6%~68.0%、84.8%~80.4% 和 64.8%~62.5%。最佳条件下体系内 Fe 组分质量浓度的变化情况如图 5 所示,证明了体系的良好复用性。结果表明,天然黄铁矿粒子电极经过重复使用后仍保持高效的降解能力,显示出其在工业应用中的良好稳定性和重复使用潜力。

表 2 复用性实验 TOC、NO₃⁻-N 和 TN 的去除率

实验次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次
TOC 去除率/%	70.60	70.00	69.00	68.40	68.00
NO ₃ ⁻ -N 去除率/%	84.80	83.10	82.30	81.70	80.40
TN 去除率/%	64.80	65.00	63.50	62.40	62.50

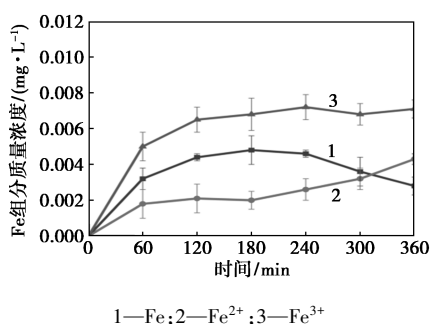


图 5 最佳条件下体系内 Fe 组分质量浓度的变化情况

2.4 淬灭实验

在三维系统中,黄铁矿中的 FeS₂ 能催化 H₂O₂ 产生·OH,同时也能催化亚硫酸盐和硫酸盐产生 SO₄⁻。此外,系统中含有的氯离子能通过间接氧化过程产生反应性氯自由基。系统中自由和非自由基的种类较多。为了评估活性物种降解的相对重要性,使用了活性物种清除剂来评估主要活性物种及其各自的贡献。其中,SB 能清除·OH 和 Cl₂⁻,TBA 能清除·OH 和 ClO·,MeOH 能清除·OH 和 SO₄⁻,NB 作为·OH 的清除剂,PBQ 和 FFA 分别作为 O₂⁻ 和 ¹O₂ 的清除剂。在降解试验的基础上,在模拟废水中分别加入 50 mmol/LSB、100 mmol/L TBA、100 mmol/L MeOH、75 mmol/L NB、20 mmol/L PBQ 和 100 mmol/L FFA,不同淬灭剂对 TOC、NO₃⁻-N 以及 TN 去除效果的影响如表 3 所示。在使用 SB、TBA、MeOH、NB、PBQ 和 FFA 作为淬灭剂后,HA 的去除效率有明显下降(R_{c_{SB}} = 38.4%,R_{c_{TBA}} = 34.2%,

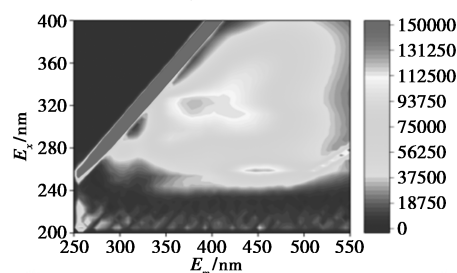
R_{c_{MeOH}} = 39.0%,R_{c_{PBQ}} = 45.5%,R_{c_{NB}} = 41.0%,R_{c_{FFA}} = 45.0%),并且在废液中对 TOC 降解做出的贡献为·OH>¹O₂>O₂⁻>ClO·>Cl₂⁻>SO₄⁻。同时在使用淬灭剂后,硝氮(R_{c_{SB}} = 54.3%,R_{c_{TBA}} = 59.1%,R_{c_{MeOH}} = 57.5%,R_{c_{PBQ}} = 60.1%,R_{c_{NB}} = 68.4%,R_{c_{FFA}} = 67.5%)以及总氮(R_{c_{SB}} = 35.9%,R_{c_{TBA}} = 39.7%,R_{c_{MeOH}} = 39.1%,R_{c_{PBQ}} = 48.6%,R_{c_{NB}} = 42.0%,R_{c_{FFA}} = 47.2%)的去除率明显下降。其中不同淬灭剂使得还原硝氮效率降低的程度为 SB>MeOH>TBA>NB>FFA>PBQ,说明对还原硝氮的贡献大小为·OH>O₂⁻>¹O₂>Cl₂⁻>ClO·>SO₄⁻。总氮的去除基本上也遵循这一规律,即对 TN 降解做出的贡献也为·OH>O₂⁻>¹O₂>Cl₂⁻>ClO·>SO₄⁻。证明在该三维电极体系中 OH、¹O₂ 以及 O₂⁻ 对 C、N 协同降解起主要作用。

表 3 不同淬灭剂对 TOC、NO₃⁻-N 以及 TN 去除效果的影响

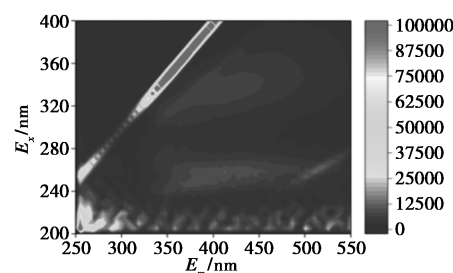
淬灭剂 投加种类	TOC 去除率/%	NO ₃ ⁻ -N 去除率/%	TN 去除率/%
不投加	70.60	84.80	60.70
FFA	45.00	67.50	47.20
MeOH	39.00	57.50	39.10
NB	41.00	68.40	42.00
PBQ	45.50	60.10	48.60
SB	38.40	54.30	35.90
TBA	34.20	59.10	39.70

2.5 三维荧光光谱分析

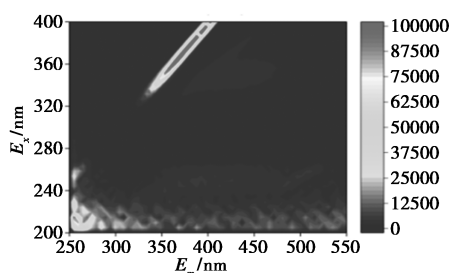
通过三维荧光分析,研究了三维电极体系对有机污染物降解的效能,结果如图 6 所示。从图 6 中



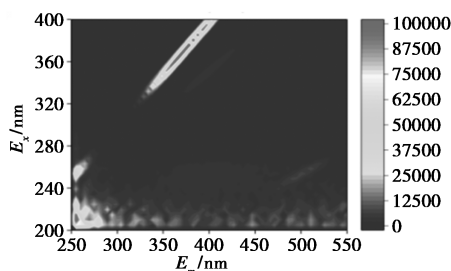
(a) 未反应的三维荧光光谱



(b) 反应 1 h 的三维荧光光谱



(c) 反应 3 h 的三维荧光光谱



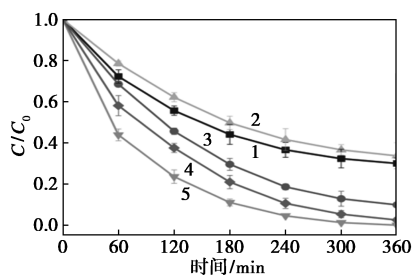
(d) 反应 6 h 的三维荧光光谱

图 6 在最佳实验条件下的三维荧光光谱分析(3D-EEM)结果

可以看出,原始废水中出现 2 个主要荧光峰,主峰位于 $\lambda_{E_x}/\lambda_{E_m} = (310 \sim 330 \text{ nm}) / (360 \sim 380 \text{ nm})$,次峰位于 $\lambda_{E_x}/\lambda_{E_m} = (250 \sim 260 \text{ nm}) / (440 \sim 470 \text{ nm})$,表明存在类腐殖酸物质^[17]。处理 1 h 后,荧光峰强度大幅下降,3 h 和 6 h 时荧光峰几乎消失,表明类腐殖酸物质被有效降解。

2.6 实际焦化废水实验

为验证三维电极系统在实际应用中去除 C、N 的效能,选取中国山西省某焦化废水处理厂的生化出水进行实验,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,天然黄铁矿的加入显著增强三维电极体系处理实际焦化废水中 C、N 协同去除能力,6 h 反应后,TOC、NO₃⁻-N 和 TN 的去除率分别提升了 26.5%、44.2% 和 28.8%,达到 70.1%、90.2% 和 66.4%。证明该三维电极体系在高盐废水处理方面表现出良好的性能。由于天然黄铁矿含碳氮化合物溶解缓慢,



1—TOC;2—NO₃⁻-N;3—TN;4—NH₄⁺-N;5—NO₂⁻-N

图 7 处理的炼焦废水生化出水中碳和氮的去除率

可能对 TOC 和 TN 去除率产生一定影响,但整体来看,该三维电极系统在实际应用中对 C、N 的协同去除表现仍然出色。

3 结论

构建了一种以天然黄铁矿为粒子电极的三维电极系统,研究了不同工艺和电解质参数对其去除碳氮的影响,采用多种技术对其进行表征,并通过淬灭实验和三维荧光技术进行了分析:

(1) 单因素实验结果显示,最佳工艺条件为:粒子电极投加质量浓度为 15 g/L、电流密度为 25 mA/cm²、电极间距为 4 cm、pH 为 10。在最佳条件下,TOC、NO₃⁻-N 和 TN 的去除率分别可达 70.6%、84.8% 和 60.7%。

(2) 复用性实验表明,经过 5 轮循环后,三维电极体系处理污染物的能力几乎未减。经第 5 轮 5 h 处理后,模拟废水中 TOC、NO₃⁻-N 和 TN 的去除率分别达到 68.0%、80.4% 和 62.5%。说明天然黄铁矿作为粒子电极在三维电极体系中稳定且可重复使用。

(3) 淬灭研究表明,在该三维电极体系中·OH、¹O₂ 和 O₂⁻ 对 C、N 协同降解起主要作用。且在降解过程中各自由基对 HA 的贡献大小为·OH>¹O₂>O₂⁻>ClO·>Cl₂⁻>SO₄⁻,还原 NO₃⁻-N 以及 TN 降解自由基贡献的大小为·OH>O₂⁻>¹O₂>Cl₂⁻>ClO·>SO₄⁻。

(4) 天然黄铁矿的加入显著增强了三维电极体系处理实际焦化废水中 C、N 协同去除能力,6 h 反应后,TOC、NO₃⁻-N 和 TN 的去除率分别提升了 26.5%、44.2% 和 28.8%,达到 70.1%、90.2% 和 66.4%。

参考文献

- [1] Zheng W, Zhu L, Liang S, *et al.* Discovering the importance of ClO· in a coupled electrochemical system for the simultaneous removal of carbon and nitrogen from secondary coking wastewater effluent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 9015-9024.
- [2] Paidar M, Bouzek K H, Bergmann. Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 85(2/3): 99-109.
- [3] 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.
- [4] Pan G, Jing X, Ding X, *et al.* Synergistic effects of photocatalytic and electrocatalytic oxidation based on a three-dimensional electrode reactor toward degradation of dyes in wastewater[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 809: 151749.

(下转第 162 页)

- ence of the Total Environment, 2020, 717: 137221.
- [5] Gur T M. Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: Review of materials, processes and technologies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2022, 89: 100965.
- [6] Ward A, Li K, Pini R. Assessment of dual-adsorbent beds for CO₂ capture by equilibrium-based process design [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 319: 123990.
- [7] Cheon J, Yang J Y, Koper M, *et al.* From pollutant to chemical feedstock: Valorizing carbon dioxide through photo- and electrochemical processes [J]. Accounts of Chemical Research, 2022, 55(7): 931–932.
- [8] Chen D, Zhu H, Yang S, *et al.* Micro-nanocomposites in environmental management [J]. Advanced Materials, 2016, 28(47): 10443.
- [9] Wang S, Zhang Y, Zhang T, *et al.* Readily attainable spongy foam photocatalyst for promising practical photocatalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 208: 75–81.
- [10] Zhu H, Chen D, Li N, *et al.* Dual-layer copper mesh for integrated oil-water separation and water purification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 594–600.
- [11] Li Y, Cui W, Liu L, *et al.* Removal of Cr(VI) by 3D TiO₂-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 412–423.
- [12] Zhang M, Luo W, Wei Z, *et al.* Separation free C₃N₄/SiO₂ hybrid hydrogels as high active photocatalysts for TOC removal [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 105–110.
- [13] Yi J, Huang L, Wang H, *et al.* AgI/TiO₂ nanobelts monolithic catalyst with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 284: 207–214.
- [14] Blanco J, Avila P, Bahamonde A, *et al.* Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst [J]. Catalysis Today, 1996, 29(1): 437–442.
- [15] Liu Z, Wang F, Zhang Z, *et al.* Interfacing CdS particles on Ni foam as a three-dimensional monolithic photocatalyst for efficient visible-light-driven H₂ evolution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(56): 31678–31688.
- [16] Hu L, Zhang G, Liu M, *et al.* Application of nickel foam-supported Co₃O₄-Bi₂O₃ as a heterogeneous catalyst for BPA removal by peroxymonosulfate activation [J]. Science of the Total Environment, 2019, 647: 352–361.
- [17] Ola O, Maroto-Valer M M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, 2015, 24: 16–42.
- [18] Liou P Y, Chen S C, Wu J C S, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction using an internally illuminated monolith photoreactor [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(4): 1487–1494.
- [19] Albo J, Qadir M I, Samperi M, *et al.* Use of an optofluidic microreactor and Cu nanoparticles synthesized in ionic liquid and embedded in TiO₂ for an efficient photoreduction of CO₂ to methanol [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126643.
- [20] Duan J, Fang X, Li C, *et al.* Efficient and stable monolithic microreactor with Ag/AgCl photocatalysts coated on polydopamine modified melamine sponge for photocatalytic water purification [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 659: 130759.
- [21] Chen G, Zhu X, Liao Q, *et al.* A novel structured foam microreactor with controllable gas and liquid flow paths: Hydrodynamics and nitrobenzene conversion [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 229: 116004. ■

(上接第 156 页)

- [5] 谢莉, 刘吉明, 逯新宇, 等. 电催化氧化法—活性炭深度处理焦化废水 [J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 69–74.
- [6] Li S W, Yu H B, Lin Y Z, *et al.* Sulfamethazine degradation by sulfite through GAC@Ni/Fe Three-Dimensional (3D) particle electrode activation: Contribution of active substance and synergy [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 171: 176–187.
- [7] Xu X T, Zeng X L, Zhang C K, *et al.* Enhanced electrocatalytic removal of tetracycline using dual carbon material combined particle electrodes in a three-dimensional electrochemical system: Degradation pathway and mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 419: 138257.
- [8] Shen B, Wen X H, Huang X. Enhanced removal performance of estrin by a three-dimensional electrode reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 597–607.
- [9] Zhang N, Bu J, Meng Y, *et al.* Degradation of p-aminophenol wastewater using Ti-Si-Sn-Sb/GAC particle electrodes in a three-dimensional electrochemical oxidation reactor [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(6): 5612.
- [10] Chi Z X, Wang Z, Liu Y, *et al.* Preparation of organosolv lignin-stabilized nano zero-valent iron and its application as granular electrode in the tertiary treatment of pulp and paper wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 317–325.
- [11] Hu Y, Yu F, Bai Z, *et al.* Preparation of Fe-loaded needle coke particle electrodes and utilisation in three-dimensional electro-Fenton oxidation of coking wastewater [J]. Chemosphere, 2022, 308: 136544.
- [12] Habib M, Ali M, Ayaz T, *et al.* Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by FeS₂ catalyst under innovative oxic environments [J]. Environmental Pollution, 2023, 333: 122062.1–122062.10.
- [13] Yu F K, Wang Y, Ma H R, *et al.* Hydrothermal synthesis of FeS₂ as a highly efficient heterogeneous electro-Fenton catalyst to degrade diclofenac via molecular oxygen effects for Fe(II)/Fe(III) cycle [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 248: 117022.
- [14] Zhang N, Zhang G, Tian Y, *et al.* FeS₂ nanoparticles on reduced graphene oxide: An efficient electrocatalyst for nitrate electroreduction to ammonia [J]. Dalton Transactions, 2022, 51(44): 16805–16810.
- [15] Gu W, Guo Y, Li Q, *et al.* Lithium iron oxide (LiFeO₂) for electroreduction of dinitrogen to ammonia [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(33): 37258–37264.
- [16] Vanlangendonck Y, Corbisier D, Van Lierde A. Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITA™ technique) [J]. Water Research, 2005, 39(13): 3028–3034.
- [17] 王畅, 刘吉明, 王永恒, 等. 改性 Cu-Pd 双金属电极电化学还原硝酸盐性能研究 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(10): 5196–5207. ■