

三维电解法处理苯酚废水的粒子电极研究

张芳, 李光明*, 盛怡, 胡惠康, 吉洁

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 用浸渍法制备了分别以 Cu、Zn、Ni、Ce、Fe、Co、Mn、Sn 等为单组分以及 Mn 和 Sn 为双组分氧化物、以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的负载型电催化剂, 并填充于阴阳极间以构成三维电极电催化降解苯酚模拟废水. 结果表明, 所选用的几种粒子电极都显示了一定的催化活性, 可不同程度地提高苯酚的去除效率, 其中 Mn、Sn 单组分和双组分氧化物对苯酚降解具有较高的催化活性, 且 Mn 与 Sn 物质的量比为 2 时双组分金属氧化物的催化活性最高. 在 0.25 A 的电流下处理 150 min, 可使目标有机物的去除率达 90.8%, TOC 去除率也达到 80.7%. 加入 $\cdot\text{OH}$ 清除剂叔丁醇的研究表明, 本体系中苯酚的电催化氧化是由直接氧化和间接氧化的协同作用共同去除.

关键词: 苯酚废水; 三维电极; 电催化剂; 电催化氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1715-05

Preparation of Particle-Electrodes for Treating Phenol Wastewater Using Three-Dimensional Electrolysis

ZHANG Fang, LI Guang-ming, SHENG Yi, HU Hui-kang, JI Jie

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to effectively degrade phenol, various catalysts with different active metals, i. e. Cu, Zn, Ni, Ce, Fe, Co, Mn and Sn supported over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ used as three-dimensional electrodes were prepared by the incipient wetness impregnation. It is shown that, all particle-electrodes of single oxide and composite oxides could improve the degradation of phenol in varying degrees, and the single oxide and complex oxides of Mn and Sn could greatly improve electrochemical oxidation efficiency. When Mn and Sn ratio is 2 (molar fraction), the electrocatalytic activity is highest. Under current of 0.25 A, the conversion rate and total organic carbon (TOC) removal efficiency for model pollutant after 150 min treatment reach 90.8% and 80.7%, respectively. Electrocatalytic oxidation is further carried out in the presence of the $\cdot\text{OH}$ radical scavenger *tert*-butyl alcohol, which indicates that both direct and indirect oxidation are responsible for the degradation of phenol.

Key words: phenol wastewater; three-dimensional electrode; electrocatalyst; electrochemical oxidation

采用电化学方法处理有机废水是近年来水污染控制的研究热点之一. 大量研究表明, 传统二维电解槽对处理有毒有害和难降解废水有一定的效果, 但其实际推广应用受到了限制, 具体原因为: ①适用有效的电极材料不多. 电极材料的限制使电流效率较低, 目前众多学者致力于对阳极进行材料改进及表面修饰而使其具有较高的催化性能, 但未取得突破性进展^[1~5]; ②能耗大, 处理费用高; ③反应物浓度低时传质速率较慢.

三维电极电解法是在传统二维电解槽两电极间填充粒状材料而构成的. 根据粒子电极的极性可将三维电解槽分为单极性和复极性电解槽(BPBC). 由于单极性电解槽中所填充的粒子为低阻抗材料, 工作时需用隔膜将主阴阳极隔离, 隔膜的使用不但需额外的费用, 而且增加了工程应用的复杂性, 因而目前关于 BPBC 的研究更是备受青睐. BPBC 填充的高阻抗粒子材料在高梯度的电场作用下发生感应而成为复极性粒子, 即在粒子二端分别发生阴阳极反

应, 每个粒子都相当于 1 个微电解池, 整个电解槽就相当于无数个微电解池串联而成, 一方面使有效电极面积增大, 反应速度加快, 从而提高了电流效率; 另一方面大量有强氧化性的活性物种在粒子电极表面生成, 可降低对阳极的苛刻要求, 以期 of 电化学方法处理废水提供了新途径.

已报道的用于废水处理的三维粒子电极有 PbO_2 ^[6], 钛泡沫颗粒上涂覆掺 Sb 的 SnO_2 ^[7], Ebonex (1 种陶瓷) 上涂覆 RuO_2 或 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ^[8], Pt 和 Ni 沉积于 Ebonex 载体上^[9], 炭黑粉末上担载 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ ^[10], 活性炭负载 $\text{CeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ^[11]. 但上述粒子电极均为单极性, 不利于工程应用, 且 PbO_2 在反应过程中会有大量 Pb^{4+} 溶出, 易造成二次污染. 文献

收稿日期: 2006-09-09; 修订日期: 2006-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378066); 上海市教委曙光计划项目(03SG17)

作者简介: 张芳(1976~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学与化工技术, E-mail: zf0219@163.com

* 通讯联系人, E-mail: lign@mail.tongji.edu.cn

[12, 13]以 $m(\text{活性炭}):m(\text{云母}):m(\text{二氧化硅})=8:1:2$ 和涂膜活性炭为复极性粒子电极,但由于填充物的比重和粒径等不一致,实际运行时电极材料与绝缘材料容易分层,从而导致绝缘物失效.针对上述问题,本研究拟以过渡金属氧化物为活性成分,研制高效、稳定和廉价的负载型电催化剂作粒子电极,使其工业化应用成为可能.

1 材料与方法

1.1 载体的选择及粒子电极的制备

BPBC 粒子电极的载体电阻应远小于溶液电阻,以利于形成高梯度电场,便于粒子极化,并且载体还应具有耐腐蚀性和对电极反应有良好的催化性能.本研究对多种常用载体进行了筛选,并深入考察了 13X 分子筛和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 结果表明,活性组分负载于 13X 分子筛上后溶出相当严重,且分子筛在焙烧过程中常发生龟裂.因而选用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (天津化工研究院)作为粒子电极载体,其外形为球形颗粒,平均粒度 $3\sim 5\text{ mm}$,比表面积 $250\text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积 $0.4683\text{ cm}^3/\text{g}$.将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用蒸馏水反复冲洗后浸泡 12 h,解析吸附在载体上的杂质,然后于 105°C 下烘干,密封保存备用.

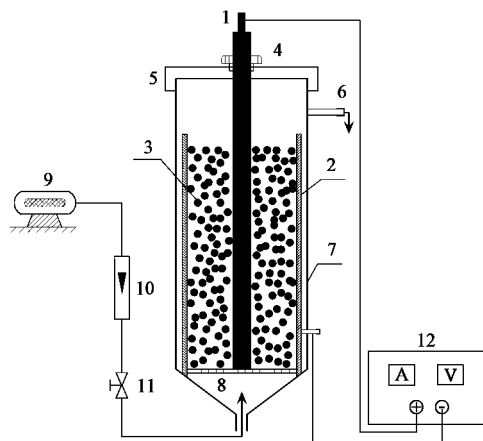
分别选用 Cu, Fe, Zn, Mn, Ni, Ce, Co 和 Sn 的氧化物作为催化剂活性组分,活性组分前驱物除 Sn 为 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR) 外,其余均为相应的硝酸盐 (AR).

采用浸渍法制备负载型粒子电极.由于电催化剂的活性组分种类不同,所使用的浸渍液也有所不同. $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等单组分粒子电极采用相应金属的硝酸盐溶液 (0.5 mol/L) 作浸渍液; $\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单组分粒子电极以 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液 (0.5 mol/L) 作为浸渍液; $\text{Mn-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双组分粒子电极则是以一定量的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%) + $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10%) + SbCl_3 (0.1%) + HCl (0.5 mol/L) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶胶作为浸渍液.

将一定量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别浸渍于上述溶液 4 h,滤去浸渍液,将负载后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 105°C 下干燥 12 h (SnCl_4 的沸点仅为 114°C ,因而 SnCl_4 负载后的载体在 90°C 下干燥 2 h),然后在空气气氛中于 550°C 焙烧 4 h,重复上述步骤 2~3 次,即得粒子电极.

1.2 粒子电极的电催化氧化活性评价

三维电催化氧化反应器如图 1 所示.试验所用阳极为石墨棒 ($d=0.6\text{ cm}$),阴极为不锈钢桶 ($\varphi=2.83\text{ cm}$),阴阳极呈圆桶状同轴放置.将 15.0 g 预先清洗沥干的粒子电极填充于 2 个主电极之间,然后将起始浓度为 200 mg/L 的苯酚模拟废水 120 mL 加入反应器中,并加入 0.05 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液使其具有实际废水的电导能力,打开反应器底部的空气阀,调节气体流量为 0.5 L/min ,并接通电源开始计时.每隔一定时间取样分析,经过滤后测定水样.若无特殊说明,苯酚溶液的 pH 值均为 6.4.



1. 石墨阳极;2. 不锈钢阴极;3. 粒子电极;4. 密封螺钉;
5. 反应器盖;6. 取样口;7. 电解槽;8. 布气板;
9. 空压机;10. 转子流量计;11. 阀门;12 直流电源

图 1 电催化氧化反应装置

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1.3 分析与粒子电极的表征

水样中苯酚的含量采用 752N 型分光光度计分析,总有机碳 (TOC) 采用岛津 TOC-V_{CN} 型分析仪测定,以苯酚和 TOC 值的变化表示粒子电极活性. Ce 的溶出采用 Optima 2100DV 型等离子体发射光谱仪测定,其余金属离子的溶出采用 3510 型原子吸收分光光度计测定.

2 结果与分析

2.1 单组分氧化物粒子电极对苯酚降解的催化活性比较

在电流为 0.5 A 、溶液 pH 值为 6.4 的条件下,不同单组分氧化物粒子电极对苯酚的电催化降解效果如图 2 所示,反应过程中粒子电极的金属溶出量及所需槽电压如表 1 所示.由图 2 可见,在无粒子电极存在的二维电解条件下,苯酚降解的效果不明显,180 min 后苯酚转化率和 TOC 去除率仅为

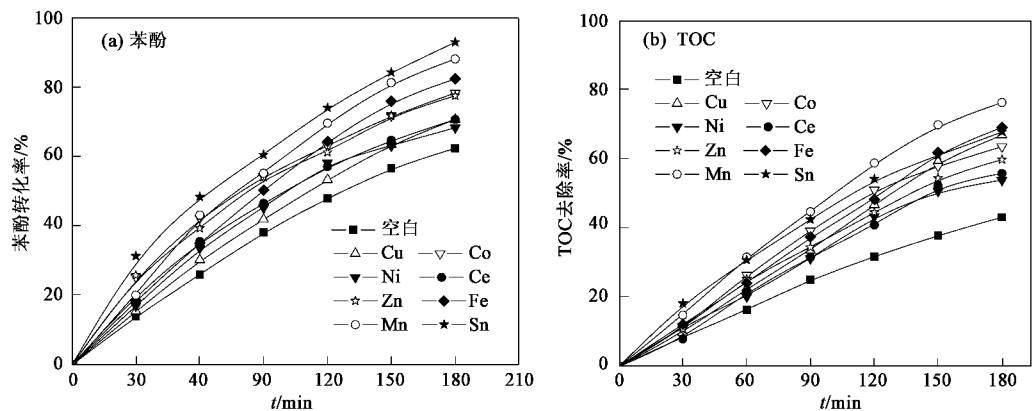


图 2 单组分氧化物粒子电极对苯酚和 TOC 的去除效果

Fig.2 Effect of different metal oxides supported over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on phenol conversion and TOC reduction

表 1 苯酚降解过程中粒子电极的金属溶出量和所需槽电压¹⁾

Table 1 Metal leaching amount and cell voltage of particle electrode

粒子电极	金属离子溶出量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	槽电压/V
Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.12	9.2
Zn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.38	8.5
Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	未检出	9.1
Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.31	9.2
Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.06	8.3
Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	未检出	8.4
Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	13.09	9.6
Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	7.6

1) Sn 金属离子的溶出难以测定, 原子吸收法测定时能量吸收不稳定, ICP 法测定时相关性极差

62.4%和 43.1%。

当加入粒子电极后, 苯酚转化率和 TOC 去除率均有不同程度地提高, 表明所选用的几种粒子电极都具有一定的催化活性。其中 $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极所表现出的电催化活性不是很明显, 与无粒子电极的情况相比, 苯酚转化率和 TOC 去除率都只提高了 10% 左右; $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极表现出了较高的催化活性, 均可使 TOC 去除率提高 20% 以上。 $\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极对苯酚降解显示出很高的催化活性, 苯酚转化率达到 92.9%, 但对 TOC 的去除效果不及 $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极, 仅为 67.8%。表明 $\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极主要将苯酚转化为中间产物, 而非完全矿化为 CO_2 , 但需说明的是 $\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极所需的反应槽电压最低。 $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极上苯酚转化率虽不及 $\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 仅为 88.1%, 但 TOC 去除率却达到了 76.1%, 表明 $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对苯酚的去除更完全、矿

化程度更高。文献[14]报道, 当焙烧温度为 400°C 时, 以硝酸锰为前驱物制得的 $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Mn 以 $\beta\text{-MnO}_2$ 形式存在; 焙烧温度为 600°C 时 Mn 以 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 形式存在; 而焙烧温度为 $525\sim 600^\circ\text{C}$, Mn 以 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 混合物的形式存在。本实验中粒子电极的焙烧温度为 550°C , 因而制得的 $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Mn 以 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 混合物的形式存在, 且主要为后者。 $\beta\text{-MnO}_2$ 是缺氧型 N 型半导体, 在结晶结构中质子和电子都能自由活动, 因而表现出很高的催化活性, 这与文献[15]的研究结果一致。缺点是 Mn 的溶出量偏高, 反应结束后溶出量达到了 13.09 mg/L , 并且所需槽电压也较高。

比较图 2(a)和 2(b)还可以发现, 粒子电极的催化性能主要体现在, 明显地提高了苯酚生成中间产物的速度却并不直接加快有机碳分解的速度, 因而在反应初期各粒子电极对 TOC 去除率相差并不大。

2.2 $\text{Mn-Sn-Sb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物粒子电极对苯酚降解的活性

为了在提高 TOC 去除率的基础上进一步降低电解电流, 从而改善活性组分 Mn^{2+} 的溶出并降低能耗, 制备了 Mn-Sn 的复合氧化物粒子电极, 以充分发挥 Sn 氧化物可降低槽电压和 Mn 氧化物可提高苯酚矿化程度的优点。XRD 结果表明, 本研究所制 $\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 Sn 物相以 SnO_2 的形式存在。在 SnO_2 中掺杂 Sb 可使 SnO_2 晶格膨胀产生缺陷, 使 SnO_2 的能级发生分裂, 产生新的缺陷能级; 而其中位于表面的缺陷部位比较活泼, 表面能大, 处于不稳定状态, 是吸附和催化的活性中心, 从而提高样

品的催化活性^[16,17]. 因而本实验在制备 Mn-Sn 复合粒子电极时掺杂了少量 Sb.

在电流为 0.25 A 的条件下, 不同 Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 复合粒子电极对苯酚降解的催化活性见图 3, 对 TOC 的去除效果见表 2. 可以看出, 与单组分粒子电极相比, Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 复合粒子电极具有更好的电催化性能, 苯酚转化率和 TOC 去除率都大大提高, 说明 Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 复合粒子电极不仅可提高氧化反应的初速度, 更重要的是加快了有机酸及中间产物的催化分解, 使有机物氧化分解更完全.

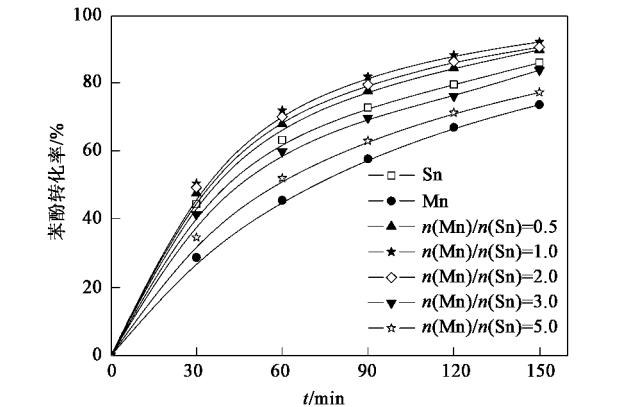


图 3 改变 Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 粒子电极中 Mn/Sn 摩尔比对苯酚降解的影响

Fig.3 Effect of Mn/Sn molar ratio of Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 complex metal oxides on phenol degradation

表 2 Mn/Sn 摩尔比对 TOC 降解率及 Mn^{2+} 溶出的影响 ¹⁾		
Table 2 Effect of Mn/Sn molar ratio on TOC removal efficiency and Mn^{2+} leaching amount		
粒子电极	TOC 去除率 /%	Mn^{2+} 离子的溶出 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Mn/ γ - Al_2O_3	68.9	18.46
Sn/ γ - Al_2O_3	64.2	—
0.5 Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3	72.3	0.06
1 Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3	76.3	2.38
2 Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3	80.7	5.42
3 Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3	74.9	8.95
5 Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3	68.9	13.74

1) Mn-Sn 复合粒子前的数字表示 Mn/Sn 的摩尔比; 复合粒子中的 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 含量不变, 分别为 10 g 和 0.1 g

由图 3 和表 2 可知, Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 粒子电极的电催化性能还受所掺杂的 Mn/Sn 摩尔比影响. 起初随着 $n(\text{Mn})/n(\text{Sn})$ 比值的增大, 复合粒子电极的电催化活性逐渐提高, 当 $n(\text{Mn})/n(\text{Sn})=1$ 时, 在 0.25 A 下处理 150 min 后, 苯酚转化率已达到 92.3%, TOC 去除率提高到 76.3%; $n(\text{Mn})/n(\text{Sn})$

$=2$ 时, 苯酚的转化率难以进一步提高, 但 TOC 的去除率却提高到了 80.7%. 继续提高 Mn 含量时, 苯酚转化率和 TOC 去除率都明显下降. 这可能是由于电催化反应属于自由基反应, 当粒子电极中 Mn 含量过高时, 会发生抑制自由基的负催化反应; 且随着 Mn 含量的增大, 体系中溶出的 Mn^{2+} 和所需槽电压也增大. 因此笔者认为在本研究条件下, $n(\text{Mn})/n(\text{Sn})=2$ 时, Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 粒子电极的催化活性最高.

由表 2 还可以看出, Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 复合粒子电极处理苯酚废水时 Mn^{2+} 溶出量较单组分 Mn/ γ - Al_2O_3 粒子少得多, 原因是在 Mn/ γ - Al_2O_3 中掺杂 Sn 后, 同是四方晶系金红石结构的 β - MnO_2 和 SnO_2 生成了固溶体, 有效地改善了活性组分 Mn^{2+} 的溶出, 提高了粒子电极的稳定性.

2.3 电催化氧化降解途径

研究表明, 苯酚的电催化氧化是一自由基降解机理, 为说明 $\cdot\text{OH}$ 在三维电解体系中的作用, 本研究采用加入 $\cdot\text{OH}$ 清除剂的方法加以考察. 叔丁醇是公认的最有效的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂之一, 其原理是 $\cdot\text{OH}$ 可与叔丁醇以下列途径发生脱氢反应^[18,19]: ① $\cdot\text{OH}$ 脱取叔丁醇— CH_3 基上的一个氢原子生成 H_2O [见式(1)], 此途径占绝对主导地位, 整个反应约 95% 是经这一途径完成; ② $\cdot\text{OH}$ 脱取叔丁醇— OH 基上的氢原子生成 H_2O 和叔丁醇基, 此后叔丁醇基又迅速经 β 位裂变分解为丙酮和甲基 [见式(2)和(3)], 此反应只占整个反应的极少量.

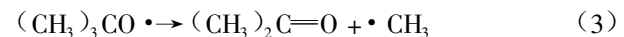
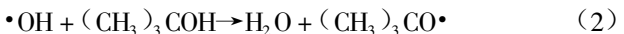
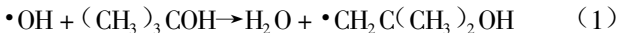


图 4 是在苯酚电解溶液中加入不同质量浓度的叔丁醇后, 在 0.25 A 电流条件下苯酚的降解效果. 由图 4 可知, 因叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数很大,

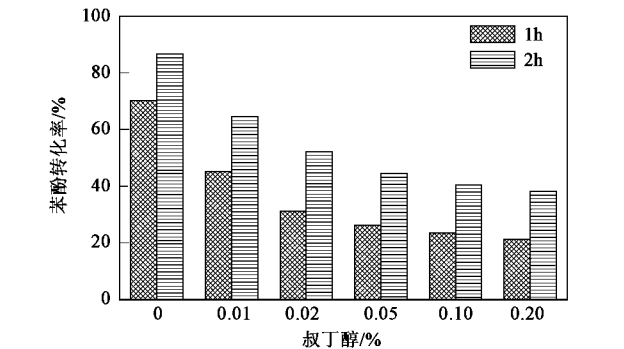


图 4 叔丁醇存在时苯酚的降解效果

Fig.4 Degradation of phenol in the presence of *tert*-butanol

当加入极少量的叔丁醇(0.01%)后,苯酚转化率即明显下降,由无清除剂时的 86.6%下降为 64.5%;当叔丁醇浓度提高至 0.1%时,转化率降至 40.5%,说明在本体系中确实存有活性物种·OH。在前期利用 GC-MS 分析苯酚降解的主要中间产物过程中,检测到了大量对苯二酚、邻苯二酚及间苯二酚,这些中间产物是·OH攻击苯环后加成所生成的结果,二酚的生成也直接证明了·OH的存在^[20]。但此后再进一步提高叔丁醇浓度,发现苯酚转化率已基本不再下降,说明在本研究条件下,苯酚是经由 2 种电催化氧化途径的协同作用被去除的:①直接氧化,即苯酚首先传质吸附在粒子电极和石墨电极表面,在上述电极催化作用下失去电子直接被氧化降解;②间接氧化,由电解水生成·OH等氧化中间体间接氧化降解。

3 结论

以填充负载型金属氧化物粒子电极的三维电极处理苯酚模拟废水,考察了多种粒子电极降解苯酚的催化活性和稳定性。结果表明,Mn-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃复合氧化物粒子电极,不但显示出了良好的电催化降解活性,而且粒子电极的稳定性相当高,有望在环境治理中获得应用。本实验条件下当 $n(\text{Mn})/n(\text{Sn}) = 2$ 时,催化剂的催化活性最高。

参考文献:

[1] Feng Y J, Li X Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous [J]. Water Res, 2003, 37(10): 2399 ~ 2407.

[2] Tanaka S, Nakata Y, Kimura T. Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO₂/Ti anodes [J]. J Appl Electrochem, 2002, 32(2): 197 ~ 201.

[3] Grimm J, Bessarabov D, Maier W. Sol-gel film-preparation of novel electrodes for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water [J]. Desalination, 1998, 115(3): 295 ~ 302.

[4] Correa-Lozano B, Comminellis C, Battisti A D. Service life of Ti/SnO₂-SbO₅ anodes [J]. J Appl Electrochem, 1997, 27(8): 970 ~ 974.

[5] Comminellis C, Vercesi G P. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition [J]. J Appl Electrochem, 1991, 21(2): 136

~ 142.

[6] Sharifian H, Kirk D W. Electrochemical oxidation of phenol [J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(5): 921 ~ 924.

[7] Fockedey E, Van Lierde A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes [J]. Water Res, 2002, 36(16): 4169 ~ 4175.

[8] Tennakoon C L K, Bhardwaj R C, Bockris J O M. Electrochemical treatment of human wastes in a packed bed reactor [J]. J Appl Electrochem, 1996, 26(1): 18 ~ 29.

[9] Dieckmann G R, Langer S H. Comparisons of Ebonex and graphite supports for platinum and nickel electrocatalysts [J]. Electrochim Acta, 1998, 44(2/3): 437 ~ 444.

[10] Maluleke M A, Linkov V M. Partial electrochemical oxidation of phenol on ceramic-based flat-sheet type electromembrane reactors [J]. Sep Purif Technol, 2003, 32(1/3): 377 ~ 385.

[11] 陈楷翰, 吴伟斌, 李国清. 活性炭载 CeO₂/Sb₂O₃ 三维电催化氧化降解甲基橙 [J]. 水处理技术, 2005, 31(5): 11 ~ 14.

[12] Zhou D. Study on the use of Bipolar-Particles-Electrodes in decolorization of dyeing effluents and its principle [J]. Water Sci Technol, 1987, 19(3/4): 391 ~ 400.

[13] 周抗寒, 周定. 用涂膜活性炭提高复极性电解槽电解效率 [J]. 环境科学, 1994, 15(2): 38 ~ 40.

[14] Strohmeier B R, Hercules D M. Surface spectroscopic characterization of Mn/ γ -Al₂O₃ catalysts [J]. J Phys Chem, 1984, 88(21): 4922 ~ 4929.

[15] Xiong Y, He C, Karlsson H T. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol [J]. Chemosphere, 2003, 50(1): 131 ~ 136.

[16] Kotz R, Stucki S, Carcer B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes: Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes [J]. J Appl Electrochem, 1991, 21(1): 14 ~ 20.

[17] Li X Y, Cui Y H, Feng Y J. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes [J]. Water Res, 2005, 39(10): 1972 ~ 1981.

[18] Flyunt R, Leitzke A, Mark G. Determination of ·OH, O₂⁻, and hydroperoxide yields in ozone reactions in aqueous solution [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(30): 7242 ~ 7253.

[19] Peller J, Wiest O, Kamat P V. Sonolysis of 2-Dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions. Evidence for ·OH-radical-mediated degradation [J]. J Phys Chem A, 2001, 105(13): 3176 ~ 3181.

[20] 张芳, 李光明, 张志刚, 等. Mn-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃ 粒子电极对苯酚的降解特性[J]. 化工学报, 2006, 57(10): 2515 ~ 2521.