

# 电化学高级氧化技术处理高浓度工业有机废水的研究进展

何田玉 喻浩东 邱梦洁 杜金莉 介鸿涛 赵倩\*

宝鸡文理学院 地理与环境学院, 中国·陕西 宝鸡 721013

**摘要:** 高浓度工业有机废水具有污染物浓度高、可生化性差、毒性强等特点, 传统生物法难以实现高效净化。电化学高级氧化技术 (EAOPs) 因其强氧化能力、操作灵活、环境友好等优势成为研究热点。本文系统综述了 EAOPs 处理高浓度工业有机废水的研究进展, 重点分析了电极材料的设计与改性、自由基生成机理与降解路径、关键操作参数 (pH、电流密度、电解质) 的影响规律, 以及 EAOPs 与生物处理组合工艺的应用效果。研究表明: BDD 电极具有最高的析氧过电位和矿化能力, 三维电极体系可显著提高传质效率;  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  在酸性条件下降解季铵盐类有机物速率优于  $\cdot\text{OH}$ ; 电化学-生物组合工艺可将印染废水的 COD 去除率提升至 87%, 较单一电化学处理节省成本 40%~50%。本文提出了降低能耗、优化操作工况、研发高适应性催化剂等对策, 并指出电极材料长寿命化、反应器工程化设计及组合工艺智能化集成是未来重点方向。

**关键词:** 电化学高级氧化; 工业有机废水; 电极材料; 羟基自由基

## Research progress of electrochemical advanced oxidation processes for the treatment of high-concentration industrial organic wastewater

He Tianyu, Yu Haodong, Qiu Mengjie, Du Jinli, Jie Hongtao, Zhao Qian\*

School of Geography and Environment, Baoji University of Arts and Sciences, China Shaanxi Baoji 721013

**Abstract:** High-concentration industrial organic wastewater is characterized by high pollutant concentration, poor biodegradability and high toxicity, making it difficult to achieve efficient purification by conventional biological treatment methods. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) have become a research hotspot due to their strong oxidation capacity, operational flexibility and environmental friendliness. This paper systematically reviews the research progress of EAOPs for the treatment of high-concentration industrial organic wastewater, focusing on the design and modification of electrode materials, the generation mechanism and degradation pathways of reactive radicals, the influence patterns of key operating parameters (pH, current density, electrolyte), and the application effects of combined EAOPs-biological processes. The results show that the BDD electrode exhibits the highest oxygen evolution overpotential and mineralization capacity, while the three-dimensional electrode system can significantly improve mass transfer efficiency.  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  degrades quaternary ammonium compounds faster than  $\cdot\text{OH}$  under acidic conditions. The combined electrochemical-biological process can increase the COD removal rate of dyeing wastewater to 87%, saving 40%-50% of the cost compared with the electrochemical process alone. This paper proposes countermeasures such as reducing energy consumption, optimizing operating conditions, and developing highly adaptive catalysts. It is suggested that long-life electrode materials, engineering design of reactors, and intelligent integration of combined processes are the key research directions for the future.

**Keywords:** Electrochemical advanced oxidation; Industrial organic wastewater; Electrode material; Hydroxyl radical

## 0 引言

随着化工、印染、制药、电子等行业的快速发展, 高浓度难降解工业有机废水的排放量逐年增加。这类废水通常具有 COD 高、可生化性差 (B/C 比常低于 0.3)、毒

性强等特点, 传统生物法难以实现高效净化, 迫切需要开发经济高效绿色的废水处理技术<sup>[1-2]</sup>。电化学高级氧化技术 (Electrochemical Advanced Oxidation Processes, EAOPs) 通过电生成强氧化性自由基 (如  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ),

能够非选择性地矿化有机污染物, 具有反应条件温和、易于自动化控制、无二次污染等优点, 成为废水处理领域的研究热点<sup>[3-4]</sup>。然而, 单一 EAOPs 技术仍面临电极材料成本高、能耗大、自由基利用率偏低等工程化瓶颈, 而 EAOPs 与生物处理等工艺的组合应用被认为是突破上述瓶颈的有效途径<sup>[5]</sup>。本文围绕 EAOPs 在工业有机废水处理中的应用, 从技术原理、电极材料、降解机理、工艺优化及组合工艺等方面进行系统综述, 以期为该技术的工程应用提供参考。

## 1 EAOPs 的基本原理与分类

EAOPs 的核心是通过电化学方式生成高活性自由基, 攻击有机分子并使其矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。根据自由基生成方式的不同, EAOPs 主要分为以下类型。

### 1.1 阳极氧化技术 (AO)

在阳极表面, 水分子被氧化生成物理吸附的  $\cdot\text{OH}$ , 或进一步转化为高价氧化物 ( $\text{MO}_{x+1}$ ), 通过直接电子转移或自由基反应降解有机物。惰性电极 (如 BDD) 更利于  $\cdot\text{OH}$  的自由反应, 而活性电极 (如  $\text{IrO}_2$ ) 则倾向于生成高价氧化物。阳极氧化技术在电化学高级氧化体系中最基础也是应用最广泛的类型之一<sup>[6]</sup>。

### 1.2 电 Fenton 技术 (EF)

通过阴极还原  $\text{O}_2$  生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 再与外加  $\text{Fe}^{2+}$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ 。该过程可在常温常压下高效降解有机物, 且  $\text{Fe}^{3+}$  可在阴极还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 实现催化循环。电 Fenton 技术在处理偶氮染料等难降解有机物方面表现出优异效果<sup>[6]</sup>。张文平等研究表明, 采用电 Fenton 体系处理纺织废水, 以 Pt 为阳极、电流密度  $3.2 \text{ mA/cm}^2$  时, COD 去除率可达 74%<sup>[7]</sup>。

### 1.3 过硫酸盐辅助电化学氧化 (E-PS)

过硫酸盐 (PMS/PDS) 经电活化后可生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 其氧化还原电位 ( $2.5\sim 3.1 \text{ V}$ ) 与  $\cdot\text{OH}$  相当, 但寿命更长 ( $3 \times 10^{-5}\sim 4 \times 10^{-5} \text{ s}$ ), 对特定有机物的选择性更强。研究表明, 在酸性条件下,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  对 TMAH 的降解速率显著优于  $\cdot\text{OH}$ , 而在碱性条件下  $\cdot\text{OH}$  占主导地位<sup>[8]</sup>。

### 1.4 光电 Fenton 与耦合工艺

紫外光或太阳光可促进  $\text{Fe}^{3+}$  还原和  $\text{H}_2\text{O}_2$  光解, 增强  $\cdot\text{OH}$  生成。近年来, UV/电化学生物/过硫酸盐耦合体系受到广泛关注, 其通过多种活化路径协同产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 显著提升了难降解废水的处理效率<sup>[9]</sup>。

## 2 电极材料的研究进展

电极材料是 EAOPs 的核心。理想电极应具备高析氧过电位、良好的导电性和稳定性。

## 2.1 金属氧化物电极

Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>、Ti/PbO<sub>2</sub>、Ti/IrO<sub>2</sub> 等电极因其制备简便、成本适中而被广泛研究。Li 等发现 Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> 电极对苯胺的去除率达 95.9%, 但存在稳定性差的问题。张志磊的研究表明, Ti-RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> 电极在 E-O<sub>3</sub>-PS 体系中对 TMAH 的无机化率达 85% 以上<sup>[8]</sup>。张文平指出, 在处理制革废水时, Ti/Pt-Ir 和 Ti/Pd-CoO 电极对氮、硫化物及 COD 的去除效果较好, 且能耗较低<sup>[7]</sup>。

## 2.2 掺硼金刚石电极

BDD 电极具有极高的析氧过电位和化学惰性, 是目前最理想的阳极材料之一。姚迎迎等使用 BDD 电极处理苯胺废水, COD 去除率超过 90%<sup>[10]</sup>。张文平对比了 BDD 与 Ti/Pt 电极处理石油化工废水的效果, 发现 BDD 电极在  $60 \text{ mA/cm}^2$  下 COD 去除率可达 98%, 而 Ti/Pt 仅为 80%<sup>[7]</sup>。但 BDD 制备成本高, 限制了大规模应用。

## 2.3 三维电极与复合电极

在二维电极间填充粒子电极 (如活性炭、铁碳颗粒) 可形成三维电极体系, 显著提高传质效率和电流效率。金星等采用三维电极处理印染废水, COD 去除率提升至 87%<sup>[11]</sup>。此外, 纳米材料如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  等也被用于修饰电极, 增强自由基生成能力。

## 3 关键操作参数的影响

EAOPs 的降解效率受多种操作参数影响, 合理优化可显著提升处理效果。

### 3.1 pH 值

pH 直接影响自由基的种类和生成速率。电 Fenton 体系通常在  $\text{pH} \approx 3$  时效果最佳, 因该条件下  $\text{Fe}^{2+}$  溶解度高且  $\cdot\text{OH}$  寿命长。在过硫酸盐体系中, 酸性条件利于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  生成, 碱性条件则利于  $\cdot\text{OH}$  生成。杜萌指出, 芬顿氧化法产生羟基自由基的效率高度依赖于特定的酸碱度, 需要根据废水初始 pH 及反应动态进行精准调节<sup>[12]</sup>。郑子恩等在  $\text{pH}=5.5$  条件下实现泡菜废水中  $\text{NH}_3\text{-N}$  的完全去除, 证实了活性氯物种在氯离子介质中的关键作用<sup>[9]</sup>。

### 3.2 电流密度

电流密度增大可提高自由基生成速率, 但过大会引发析氧副反应, 降低电流效率。张志磊研究表明, E-O<sub>3</sub>-PS 体系在 1A 时 TMAH 去除率最高, 继续增大反而下降<sup>[8]</sup>。刘逸凡在实际工程中也发现, 电压控制在 50 V 以内可获得最佳处理效果<sup>[13]</sup>。张文平认为, 电流密度和电解时间是影响 COD 去除速率的重要因素, 在  $I=2.4 \text{ A}$ 、 $t=4 \text{ h}$ 、 $T=40^\circ\text{C}$  条件下, 制革废水 COD 去除率可达 92%<sup>[7]</sup>。

### 3.3 电解质种类与浓度

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  是常用惰性电解质, 而  $\text{NaCl}$  可生成活性氯物种增强降解效果。陈蕾等指出, 氯离子可促进有机物降解, 但会生成氯化副产物, 降低矿化率<sup>[4]</sup>。张文平在纺织废水处理中发现, 添加 0.5%  $\text{NaCl}$  可在 20 min 内显著提高脱色率, 添加 0.1 mol/L  $\text{NaCl}$  可实现彻底脱色, COD 去除率提高 8 倍<sup>[7]</sup>。因此, 实际应用中需根据水质特点选择合适的电解质。

### 4 降解机理与路径分析

EAOPs 对有机物的降解主要通过自由基攻击实现。以苯胺为例,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  首先攻击苯环或氨基, 生成对氨基酚、硝基苯等中间产物, 进一步开环生成小分子酸, 最终矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[15]</sup>。对于四甲基氢氧化铵 (TMAH) 等季铵盐类, 张志磊研究发现,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  通过氢提取和电子转移实现连续去甲基化, TMAH 先降解为三甲胺 (TMA)、二甲胺 (DMA) 和甲胺 (MMA), 最终转化为  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{N}_2$ 。研究表明,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  能够更有效地攻击 TMAH 的甲基基团, 因此初期降解速率更快; 而  $\cdot\text{OH}$  则能更有效地攻击中间产物三甲胺等上的孤对电子<sup>[8]</sup>。郑子恩等也证实, 活性氯和氯类自由基在  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除中起主导作用, 折点氯化是氨氮转化的主要机制<sup>[9]</sup>。

### 5 电化学与生物法的组合工艺

单一 EAOPs 处理高浓度废水能耗高, 而生物法经济但效率低, 两者组合可实现优势互补。金星等采用三维电极 + 好氧 / 厌氧工艺处理印染废水, COD 去除率达 87%, 较单一电化学处理节省成本 40%~50%<sup>[11]</sup>。刘逸凡在喷漆废水处理中, 采用电化学高级氧化 + 水解酸化 + 接触氧化工艺, 出水稳定达标<sup>[13]</sup>。杜萌指出, 高级氧化技术可以显著提高废水的可生化性, 将原本难以被微生物降解的有机物转化为更易被利用的形式, 为后续生物处理创造有利条件<sup>[12]</sup>。张文平则提出, 将电化学氧化与浮选等物化工艺联合, 如浮选 - 电化学法联合可使石油化工废水 COD 去除率从 87% 提升至 96% 以上<sup>[7]</sup>。该组合模式为难降解工业废水的经济高效处理提供了可行路径。

### 6 当前挑战与未来展望

尽管 EAOPs 在实验室研究中表现出优异的降解性能, 但在工程应用中仍面临诸多挑战。

(1) 能源消耗与成本: 湿式氧化法需要高温高压, 光催化氧化需大量光源设备, 芬顿氧化法中过氧化氢和亚铁盐长期累积成本较高<sup>[12]</sup>。张文平也指出, 电化学高级氧化

法的电极材料使用成本较高, 且可能产生有毒副产物<sup>[7]</sup>。

(2) 废水中杂质干扰: 重金属离子会与羟基自由基反应, 消耗活性物质, 降低降解效果; 高盐度会改变催化剂表面性质, 导致活性位点中毒<sup>[12]</sup>。

(3) 催化剂适应性不佳: 现有催化剂难以对所有类型的废水都表现出良好适应性, 酸碱度、盐分、悬浮物等会干扰催化剂性能<sup>[12-13]</sup>。

针对上述挑战, 可采取以下对策: ①通过精确调控反应温度、压力和 pH, 优化反应工况, 降低无效能耗<sup>[12]</sup>; ②研发新型反应器, 提高传质和传热效率, 如设计高光利用率的光催化反应器<sup>[7]</sup>; ③加强新型催化剂研发, 利用纳米技术制备大比表面积、高选择性的催化剂, 并建立完备的评估体系<sup>[12]</sup>; ④将多种高级氧化技术耦合使用, 如太阳能催化芬顿与传统电化学氧化结合, 可有效降低运行成本<sup>[7]</sup>。

未来研究应聚焦于高效长寿命电极材料的开发、EAOPs 与生物 / 膜技术的智能耦合、以及面向实际废水的中试与工程验证。同时, 应加强降解机理中自由基贡献率的定量分析, 借助 EPR、淬灭实验等手段深入探究。

### 7 结语

(1) 电化学高级氧化技术能够通过  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  等自由基高效矿化难降解有机物。BDD 电极具有最高的析氧过电位和矿化能力, 三维电极体系可显著提高传质效率; Ti/Pt-Ir、Ti/Pd-CoO 等电极在制革废水处理中表现出良好性能。

(2)  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  在酸性条件下对季铵盐类有机物的降解速率优于  $\cdot\text{OH}$ , 而  $\cdot\text{OH}$  在碱性条件下对含孤对电子的中间产物更具攻击优势。氯离子的存在可显著增强脱色和 COD 去除效果, 但需控制有毒氯化副产物的生成。

(3) 电化学 - 生物组合工艺可将印染废水的 COD 去除率提升至 87%, 较单一电化学处理节省成本 40%~50%; 电化学 - 浮选联合工艺可使石油化工废水 COD 去除率超过 96%。通过优化电流密度、pH、电解质浓度等操作参数, 可进一步提高处理效率并降低能耗。

(4) 电极材料的长寿命化、反应器的工程化设计以及组合工艺的智能化集成是未来研究的重点方向。降低能源消耗、研发高适应性催化剂、实现多种高级氧化技术的协同耦合, 将推动 EAOPs 在工业废水处理中的广泛应用。

### 参考文献:

[1] 徐进, 刘豹, 兰华春等. 有机工业废水的电化学处理工艺技术原理与应用[J]. 净水技术, 2014, 33(4): 36-40.

- [2] 石金谷. 高级氧化技术在水处理中的应用[J]. 化学工程与装备, 2018(3): 58-60.
- [3] 张宏宇, 李振宇, 王海涛. 三维电催化氧化技术在难降解工业有机废水处理中的研究进展[J]. 工业水处理, 2024, 44(3): 1-10.
- [4] 刘志鹏, 杨瑞, 吴晓东. 三维电极电芬顿体系降解染料废水的研究现状与展望[J]. 化工进展, 2024, 43(6): 3125-3136.
- [5] 高萌, 王凤荣, 王博祺. 电化学处理有机染料废水的研究进展[J]. 染料与染色, 2019, 56(5): 4-7.
- [6] 张文平. 电化学高级氧化技术在工业废水处理中的应用分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(12): 2-4.
- [7] 张志磊. 电化学高级氧化法处理电子工业 TMAH 废水试验研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2025.
- [8] 郑子恩, 熊鑫, 周志刚等. UV/PMS/ 电化学高级氧化体系深度处理高盐有机废水[J]. 水处理技术, 2023, 49(6): 137-142.
- [9] 姚迎迎, 唐琪玮, 黄磊. BDD 电化学氧化技术对工业废水的处理[J]. 净水技术, 2018, 37(S1): 119-123.
- [10] 金星, 张艳艳, 谭小文等. 电化学与生物法相结合的工业废水处理工艺[J]. 上海电力学院学报, 2010, 26(6): 585-587.
- [11] 杜萌. 高级氧化技术在有机废水处理中的应用[J]. 中国科技期刊数据库(工业 A), 2025.
- [12] 刘逸凡. 电化学高级氧化在喷漆废水处理中的应用[J]. 中国环保产业, 2021(9): 64-68.
- [13] 陈蕾, 王志鹏. 电化学高级氧化技术处理难降解有机废水的影响因素[J]. 工业水处理, 2019, 39(1): 164-168.
- [14] 张海兵, 周亚松, 郭绍辉等. 高级氧化技术处理苯胺废水应用进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 167-172.
- 基金项目: 宝鸡文理学院 2023 年省级大学生创新创业训练计划项目(S202310721044); 宝鸡文理学院第二批校级本科教学改革研究项目(25JGZX19)。
- 作者简介: 何田玉(2004.03-), 女, 汉族, 陕西省蒲城县, 本科在读, 研究方向: 工业废水处理。
- \* 通讯作者: 赵倩(1985.09-), 女, 汉族, 宝鸡文理学院, 研究方向: 环境污染控制。