

电催化臭氧技术去除高盐废液中有机物

陈安妮^{1,2}, 郭 强¹, 殷炎颖², 李井峰¹, 包一翔¹, 吴 敏¹, 易世祚², 王建兵², 王会姣^{1,2}

(1. 北京低碳清洁能源研究院 煤炭开采水资源保护与利用全国重点实验室, 北京 102209;
2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 矿井水高盐废液产生于废水零排放过程, 由于其成分复杂, 有机物含量高, 其处理已成为世界性难题, 研发高盐废液中有机物高效脱除技术迫在眉睫。电催化臭氧技术作为一项新型高级氧化技术, 具有高效、灵活、环境友好的特点, 为高盐废液中有机物深度脱除提供了一种颇具前景的技术选择。基于此, 首先采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对西部某矿区矿井水高盐废液中的有机物进行了解析, 共检测到 15 种有机物, 可分为大环硅氧烷、酯类、腈类和酰胺类, 其中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)这种酯类化合物显示出很强的峰信号, 峰面积占比 20.38%。因此, DMP 被选作矿井水高盐废液中的特征污染物, 用于电催化臭氧技术的去除动力学和反应机理研究, 在此基础上进一步探究电催化臭氧技术处理实际高盐废液的技术和经济可行性。结果表明: DMP 由于其较低的臭氧反应活性, 很难被常规臭氧技术高效去除。而电催化臭氧技术通过将电化学原位产过氧化氢与臭氧技术耦合, 可以将反应体系中的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)浓度提升 1 个数量级, 因此可以明显加速和强化废水中特征污染物 DMP 的去除。理论计算显示: $\cdot\text{OH}$ 进攻 DMP 的优势活性位点是苯环上的 C4 和 C8 点位, 与检测出的降解产物结果一致。在实际矿井水高盐废液处理方面, 电催化臭氧技术相较传统电化学和臭氧技术, 显示出最高的有机物矿化效率和最低的能量消耗, 初步论证了该技术在高盐废水有机物深度脱除方面的技术和经济可行性, 展示出良好的应用前景。

关键词: 矿井水高盐废液; 有机物脱除; 电催化臭氧技术; 邻苯二甲酸二甲酯; 反应机理

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)05-2645-13

Enhanced removal of refractory organic pollutants from high-salinity mining wastewater by E-peroxone process

CHEN Anni^{1,2}, GUO Qiang¹, YIN Yanying², LI Jingfeng¹, BAO Yixiang¹, WU Min¹,
YI Shizuo², WANG Jianbing², WANG Huijiao^{1,2}

(1. National Institute of Low Carbon and Clean Energy, State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing 102209, China; 2. School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: High-salinity mining wastewater is produced in the process of zero discharge. Due to its complex composition and high organic concentration, its treatment has become a worldwide problem. Hence, it is urgent to develop efficient technologies to remove refractory organics from high-salinity wastewater. E-peroxone process is a novel advanced oxidation process, and its advantages of high efficiency, good flexibility, and environmental friendliness make it a promising

收稿日期: 2024-05-24 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 官在萍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0582

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52100019); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2023ZKPYHH04)

作者简介: 陈安妮(2000—), 女, 河南信阳人, 硕士研究生。E-mail: ZQT2200302053@cumtb.edu.cn

通讯作者: 王会姣(1990—), 女, 河北保定人, 副教授, 博士生导师。E-mail: wanghuijiao@cumtb.edu.cn

引用格式: 陈安妮, 郭强, 殷炎颖, 等. 电催化臭氧技术去除高盐废液中有机物[J]. 煤炭学报, 2025, 50(5): 2645-2657.

CHEN Anni, GUO Qiang, YIN Yanying, et al. Enhanced removal of refractory organic pollutants from high-salinity mining wastewater by E-peroxone process[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(5): 2645-2657.



移动阅读

technical option for deep removal of organics from high-salinity wastewater. In term of this, this study firstly analyzed organic compounds in a high-salinity mining wastewater from western China with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 15 organic compounds were detected, and they can be divided into three species, that is, macrocyclic siloxanes, esters, and nitriles and amides. Among them, dimethyl phthalate (DMP), an ester compound, showed a high peak signal, with its peak area accounting for 20.38%. Hence, DMP was selected as the characteristic compound of the high-salinity mining wastewater to investigate its removal kinetics and reaction mechanism in the E-perroxone process, based on which the technical and economic feasibility of E-perroxone process for the treatment of practical high-salinity wastewater was further explored. Results show that DMP was difficult to be efficiently removed by conventional ozonation due to its relatively low ozone reactivity. In contrast, by electrochemically in-situ generating hydrogen peroxide in conventional ozonation, the E-perroxone process obviously increased the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) concentration in the reaction system by 1 order of magnitude, and thus significantly accelerated and enhanced the removal of DMP in the solution. Further theoretical calculations show that the C4 and C8 sites on the benzene ring of DMP are the dominant reaction sites for $\cdot\text{OH}$ attack, and transformation products of this reaction pathway were also detected. For the treatment of practical high-salinity mining wastewater, the E-perroxone process also exhibited the highest organic mineralization efficiency and the lowest energy consumption compared with conventional electrolysis and ozonation. Therefore, the results of this study demonstrated the technical and economic feasibility of the E-perroxone process for deep removal of organics from high-salinity wastewater, showing a promising application potential.

Key words: high-salinity mining wastewater; organic pollutant removal; E-perroxone process; dimethyl phthalate; reaction mechanism

0 引言

“双碳”目标背景下,实现矿井水零排放已成为行业绿色可持续发展的重要方向。特别是随着国家废水零排放政策趋严趋紧,高盐废液处理成本已超过整个废水处理成本的10%,高盐废液的高效低耗处理已成为世界性难题^[1]。在矿井水零排放过程中,高盐废液主要产生于膜浓缩和分盐结晶过程,废液中除了含有很高的溶解性总固体(TDS)外,有机物含量也不容小觑,例如化学需氧量(COD)可高达几千甚至上万毫克每升^[2-3]。近年来,不少专家学者开展了浓盐水膜浓缩和蒸发结晶相关研究,发现高浓度有机物会给这些工艺带来严重的膜污染、蒸发器结垢^[4]等问题,还会显著增加结晶盐资源化的难度^[5]。不仅如此,由于高盐废液中的有机物经历了生化及深度处理流程,传统的生化、混凝沉淀和简单的高级氧化技术对浓盐水中有机物去除效率有限^[6-7]。因此,如何高效去除高盐废液中的难降解有机物,减缓对后续分盐结晶工艺的影响,打通废水零排放的最后关卡,就变得极为重要和紧迫。

臭氧技术作为一种较为成熟的高级氧化技术,逐渐被研究和用于矿井水高盐废液处理。在臭氧技术中,有机物降解主要通过臭氧(O_3)分子以及臭氧自分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的氧化作用实现。然而, O_3 分子的氧化具有选择性,只能选择性攻击那些具有特

定官能团的物质(如酚类、烯烃),而对其他有机物的氧化作用有限。此外,臭氧自分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的产率较低(15%~30%),从而导致臭氧技术对污染物的矿化效率低,水中含有大量臭氧难降解的中间产物^[8-9]。

电催化臭氧技术(E-perroxone),作为一项新型高级氧化技术,通过耦合传统臭氧与电化学技术,可将臭氧曝气中多余的氧气(O_2)以阴极还原的方式原位转化为过氧化氢(H_2O_2),进而通过 H_2O_2 强化 O_3 转化生成氧化性更强、且不具选择性的 $\cdot\text{OH}$,从而有效克服传统臭氧选择性氧化、矿化效率低等问题,在印染废水、垃圾渗滤液、制药废水处理方面展现出优异的处理效果^[10-11]。不仅如此,电催化臭氧技术的反应器结构简单,仅需在传统臭氧反应器中添加电极即可实现升级改造,技术灵活绿色、易于实现自动控制,从而为矿井水高盐废液处理提供了一种颇具前景的处理技术。

基于此,在充分解析矿井水高盐废液水质与特征污染物的基础上,选取邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为特征污染物,研究电催化臭氧技术去除特征污染物的反应动力学及机理,探究电催化臭氧技术去除高盐废液中难降解有机物的技术和经济可行性,从而为高盐废液的高效处理及资源化利用提供理论基础与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验水样及主要试剂

高盐废液取自西部某矿区矿井水零排放项目的

浓缩减量阶段,由矿井水经过软化沉淀、过滤、超滤、树脂软化、反渗透等多段工艺处理后产生,主要水质指标详见表1。此外,特征污染物DMP溶液为实验室配置,研究中涉及试剂主要包括:无水硫酸钠、邻苯二甲酸二甲酯、草酸、硫酸、磷酸、草酸钛钾、靛蓝三磺酸钾、磷酸二氢钾等,这些试剂至少为分析纯。

表1 矿井水高盐废液基本水质参数

Table 1 Water quality parameters of selected high-salinity mining wastewater

水质参数	数值
pH	8
色度	250
$\rho_{TOC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	191~206
$\rho_{COD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	623~631
$\rho_{BOD_5}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	10
UV_{254}/cm^{-1}	3.69
SUVA/($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	1.86
$\rho_{Cl^-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1 885
$\rho_{SO_4^{2-}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	11 999
$\rho_{Na^+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	7 670
$\rho_{K^+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	72
$\rho_{Ca^{2+}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.5
$\rho_{Mg^{2+}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3.6
$\rho_{Si^{2+}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	10
电导率/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	24.6

1.2 试验装置

试验装置如图1所示。300 mL水样在柱状反应器中进行半批次处理。在传统臭氧处理过程中,氧气

以0.3 L/min流速通过臭氧发生器,在转化生成臭氧气体后(20~90 mg/L)曝入反应器底部。与此不同,在电化学和电催化臭氧处理过程中,反应器中安装有一对电极,其中阴极为碳-聚四氟乙烯电极(C-PTFE)或钛板,阳极选用亚氧化钛(Ti_4O_7)、掺硼金刚石薄膜电极(BDD)、钛镀钌铱电极(Ti/IrO_2-RuO_2)或钛镀铂电极(Ti/Pt),阴阳极面积均为 16 cm^2 ,电极间距1~2 cm。在电化学氧化过程中,仅需接通直流电源向电极供电;而在电催化臭氧处理过程中,需要在接通直流电源(150~450 mA)的同时向反应器中曝入臭氧气体。试验在室温下进行,至少重复2次以上。

1.3 分析方法

试验过程中定期从反应器中取样进行检测分析。其中,DMP和草酸溶液、矿井水高盐废液的矿化效率采用总有机碳分析仪(TOC-VCPN)测定。DMP降解产物采用Q-TOF 6550飞行时间质谱仪测定。矿井水高盐废液中的有机污染物采用GC-MS 8860-5977B气相色谱质谱联用仪测定,三维荧光光谱采用F-7000荧光分光光度计测定,UV₂₅₄采用DR-6000紫外-可见分光光度计在254 nm处测定,无机阴离子和阳离子分别通过ICS-1000离子色谱仪、ICP-OES 730电感耦合等离子体发射光谱仪测定。电子自旋共振(EPR)谱图采用JEOL FA-200测定。此外,电催化臭氧处理过程中,曝入臭氧气体的浓度通过臭氧浓度检测仪(3S-J5000)测定,溶液中O₃和H₂O₂浓度分别通过靛蓝分光光度法和钛盐分光光度法测定。

1.4 理论计算

密度泛函理论计算采用Gaussian 09软件(A.02版本)进行。DMP分子的结构优化和频率计算采用M06-2X/def2-SVP泛函和基组,能量计算采用M06-

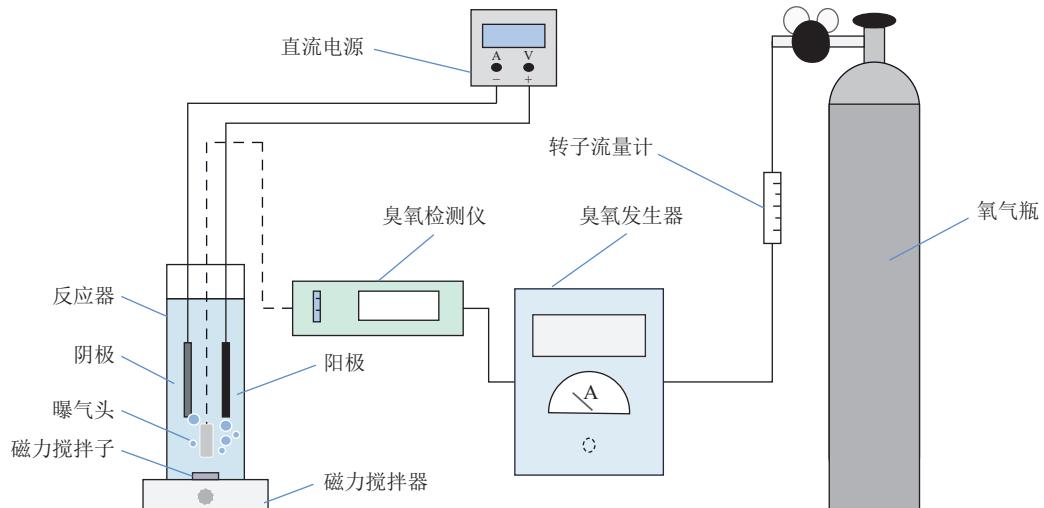


图1 电催化臭氧反应装置

Fig.1 Schematic of experimental setup for E-peroxone process

2X/def2-TZVP。采用溶剂化模型(SMD)模拟水溶液对反应的影响^[12]。此外,还采用Mlutiwf软件(3.8 dev版本)计算DMP分子的简缩福井函数以解析分子中原子的化学反应活性^[13-14]。

2 矿井水高盐废液水质

2.1 基本水质参数

表1为研究所选取的矿井水高盐废液的主要水质指标。高盐废液为黄褐色,偏弱碱性。废液中含有大量的无机离子,其中硫酸根、氯离子、钠离子的含量最高,废液中还含有质量浓度为10 mg/L的硅离子。不仅如此,废液中TOC和COD质量浓度分别为191~206和623~631 mg/L,主要是矿井水中的溶解性有机物经过多级浓缩减量产生。废水的BOD₅质量浓度与COD质量浓度比极低(<0.1),因此很难通过简单的生物处理去除废液中的有机物。相比之下,废液的UV₂₅₄为3.69 cm⁻¹,说明废液中含有一定量的不饱和芳香族有机物,可考虑采用基于臭氧的高级氧化技术进行处理。此外,废液电导率达24.6 mS/cm,无需外加电解质即可直接进行电化学处理。

更进一步地,采用激发-发射矩阵(EEM)荧光光谱对废液中溶解性有机质(DOM)的荧光特性进行表征。EEM荧光光谱图可以分为I~V这5个区域,分别表示酪氨酸样芳香蛋白、色氨酸样芳香蛋白、类富里酸、可溶性微生物副产物样、类腐殖酸。废液在第IV尤其是第V区域显示出很高的荧光强度,说明矿井水高盐废液中的DOM主要是一些类腐殖酸物质。类腐殖酸物质通常是由芳环和杂环桥键联接活性基团形成的大分子复合体,它们与臭氧分子的反应活性通常较低,可能会影响臭氧技术对废液的矿化能力^[15]。

2.2 特征污染物

采用GC-MS对高盐废液中的有机物进行定性分析,共检测到15种有机物,结果如图2和表2所示。这些有机物主要分为3类,即大环硅氧烷(峰号1~4、7、13、14)、酯类(峰号5、6、8、10)、含氮的腈和酰胺类(峰号9、12、15),据推测主要来自于煤矿开采过程中使用的化学试剂(如乳化油、润滑油)以及矿井水处理流程中残留的化学药剂等^[16-17]。例如,在煤矿开采过程中,井下工作所用的乳化油中含有多种硅氧烷类物质,硅氧烷类物质还可用作废水处理过程中的消泡剂和破乳剂。酯类化合物则可能是阻垢时添加的一些表面活性剂及其衍生物。含氮物质中,腈类化合物可能来自于一些含氰基的物质(如极性吸附树脂),酰胺类物质则可能是矿井水处理过程中残留的有机高分子絮凝剂和助凝剂。这些有机物普遍具有比较复杂的环状结构或比较长的脂肪链,因此无法在常规处理流程中有效去除。在15种有机物中,峰面积占比最高的4种物质依次为9、8、15、10号物质,超过了总峰面积的70%,其中2种为酯类化合物(邻苯二甲酸二甲酯、二氢茉莉酮酸甲酯)。因此,研究选取峰面积更高的邻苯二甲酸二甲酯为特征污染物,研究其被电催化臭氧技术去除过程中的动力学和反应机理。

3 电催化臭氧技术去除特征污染物

3.1 反应动力学

选取邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为特征污染物,对比研究了电化学、臭氧、电催化臭氧技术对DMP溶液的矿化效果。如图3a所示,经过60 min处理后,单独电化学和臭氧对TOC的去除效率仅为30%和33%,明显低于电催化臭氧技术的矿化效率(95%)。进一步动力学分析发现,TOC去除符合一级反应动力学特

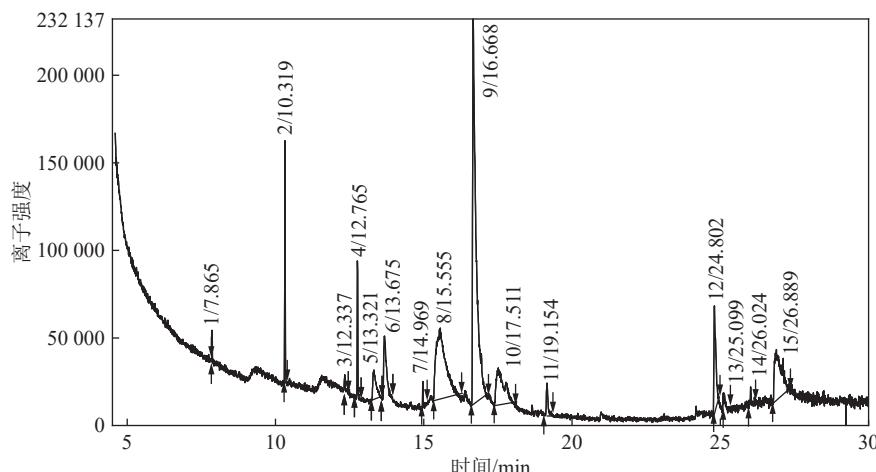


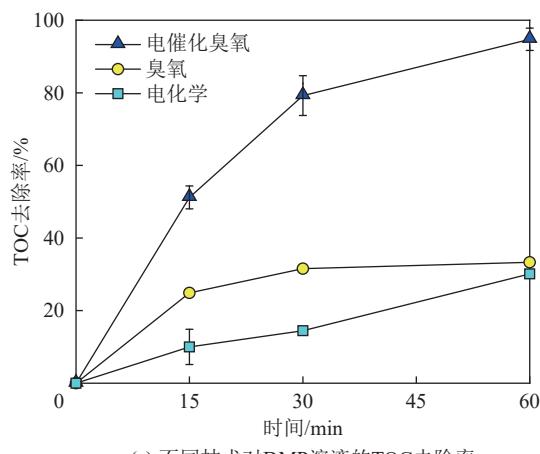
图2 矿井水高盐废液的总粒子流色谱

Fig.2 TIC of high-salinity mining wastewater

表2 矿井水高盐废液有机物分析

Table 2 Analysis of organic pollutants in high-salinity mining wastewater

峰号	有机物	峰面积比/%
1	八甲基环四硅氧烷	0.30
2	十甲基环五硅氧烷	4.91
3	1,3,5,7,9,11-六乙基双环[5.5.1]六硅氧烷	0.39
4	十二甲基环六硅氧烷	2.82
5	2-丙烯酸,1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-2-基酯	3.44
6	2-丙烯酸,1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-2-基酯	4.21
7	十四甲基环七硅氧烷	0.49
8	邻苯二甲酸二甲酯	20.38
9	(2-异丙烯基-5-甲基-环戊基)-乙腈	33.58
10	二氢茉莉酮酸甲酯	10.00
11	佳乐麝香	1.29
12	(Z)-9-十八烯腈	6.57
13	二十四甲基环十二硅氧烷	1.26
14	二十四甲基环十二硅氧烷	0.30
15	(Z)-11-二十烯酰胺	10.03



(a) 不同技术对DMP溶液的TOC去除率

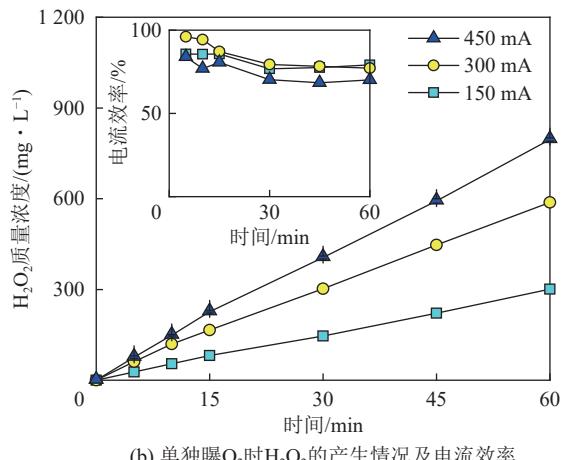
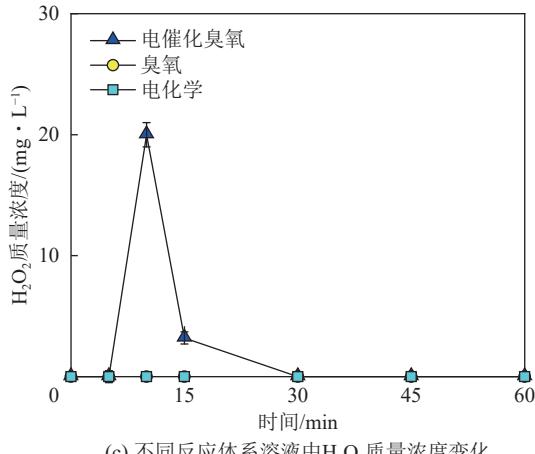
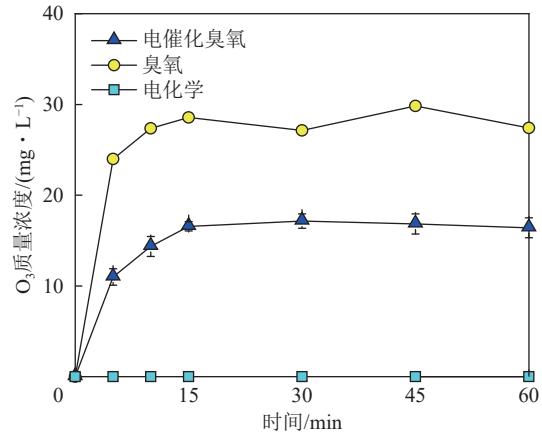
征(式(1)),电催化臭氧技术去除TOC的伪一级反应速率常数为 0.0494 min^{-1} ,是单独电化学和臭氧技术伪一级反应速率常数(分别为 0.0060 和 0.0058 min^{-1})之和的4.2倍。上述结果表明,将传统电化学与臭氧技术耦合用于电催化臭氧矿化DMP,具有显著的协同耦合作用。

$$-\ln \frac{\rho_{\text{TOC}_t}}{\rho_{\text{TOC}_0}} = k_{\text{app}} t \quad (1)$$

式中: ρ_{TOC_0} 和 ρ_{TOC_t} 分别为初始和 t 时刻的TOC质量浓度, mg/L ; k_{app} 为伪一级反应速率常数, min^{-1} 。

3.2 电催化臭氧体系的反应机理

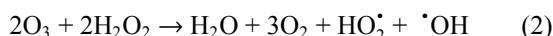
为深入探究电催化臭氧技术强化脱除DMP的反应机理,对不同反应体系中 H_2O_2 和 O_3 的产生情况进行了研究。如图3b所示,在单独曝 O_2 的情况下,溶液中 H_2O_2 的浓度随时间线性增加,在300 mA电流下反应60 min后溶液中累积的 H_2O_2 质量浓度可达588 mg/L,表观电流效率>77%。该结果表明,碳电极可以高效地将 O_2 还原为 H_2O_2 ,并且在450 mA电流范围内 H_2O_2 的产生主要受限于电流大小,不受 O_2 传

(b) 单独曝O₂时H₂O₂的产生情况及电流效率(c) 不同反应体系溶液中H₂O₂质量浓度变化(d) 不同反应体系溶液中O₃质量浓度变化图3 不同处理过程中TOC去除率、H₂O₂和O₃质量浓度的比较Fig.3 Comparison of TOC removal and mass concentration of H₂O₂ and O₃ in different treatment processes

质影响。

然而,相同条件下向反应体系曝入O₃,电催化臭氧体系中H₂O₂的浓度呈现出截然不同的变化趋势。如图3c所示,溶液中的H₂O₂浓度先增加而后不断下降,并且明显低于单独曝O₂体系,反应30 min后基本无法检测到H₂O₂。与此相对应,电催化臭氧体系中的O₃质量浓度在反应开始的15 min内不断增加,而后逐渐趋于稳定(17~18 mg/L),如图3d所示。相比之下,单独臭氧体系中的O₃质量浓度在10 min快速升高达到平衡,且平衡时的臭氧质量浓度较电催化臭氧体系高出约10 mg/L。

电催化臭氧体系中检出的H₂O₂浓度是阴极电生H₂O₂、H₂O₂被液相O₃消耗(式(2))的综合结果。在反应初期,溶液中的O₃质量浓度较低(图3d),H₂O₂的产生速率大于消耗速率,因此溶液中的H₂O₂浓度逐渐增高,但仍明显低于单独曝O₂过程(图3b、图3c)。随着反应时间的推进,越来越多的O₃溶解于水中并与H₂O₂发生反应,致使H₂O₂的产生速率小于消耗速率,因此溶液中的H₂O₂质量浓度不断下降,最终无法检出(图3c)。相应地,电催化臭氧体系中的液相O₃,因不断与阴极产生的H₂O₂发生反应,O₃质量浓度达到平衡需要的时间更长,且平衡浓度明显低于单独臭氧过程(图3d)。上述结果表明,在电催化臭氧体系中,碳阴极产生的H₂O₂会不断与O₃发生反应(式(2)),促进O₃转化生成·OH。



为进一步证明电生H₂O₂对O₃转化生成·OH的促进作用,采用电子自旋共振波谱仪(EPR)测定了电催化臭氧体系中·OH的产生情况。经过30 min处理后,取样与DMPO捕获剂混合,测定结果如图4a所示。在电催化臭氧体系中,能够检测出显著的·OH特征峰(峰强比为1:2:2:1)。相同反应条件下,电催化臭氧体系中的·OH峰强要明显高于臭氧和电化学体系,

表明该技术体系中产生了更多的·OH。

选取草酸为探针化合物,对·OH的产生情况进行定量表征。如图4b所示,经过30 min处理后,电催化臭氧技术对草酸溶液的TOC去除达到了90%以上,明显高于单独电化学和臭氧技术的TOC去除率(分别为14%和10%)之和,协同效应明显。

由于草酸与O₃基本不反应(二级反应速率常数k_{O_3}≤0.04 L/(mol·s)),相比之下它与·OH的反应速率更快(k_{·OH}=1.4×10⁶ L/(mol·s)),并且草酸矿化会直接生成二氧化碳和水^[18]。因此,可认为草酸溶液的TOC去除主要通过·OH氧化实现,可表示为式(3):

$$-\frac{d\rho_{\text{TOC}}}{dt} = k_{\cdot\text{OH}}[\cdot\text{OH}]\rho_{\text{TOC}} \quad (3)$$

对式(3)进行积分重排,便得到反应体系中的·OH暴露量,如式(4):

$$\int [\cdot\text{OH}]dt = \frac{\ln(\rho_{\text{TOC}_0}/\rho_{\text{TOC}})}{k_{\cdot\text{OH}}} \quad (4)$$

式中: $\int [\cdot\text{OH}]dt$ 为反应体系中·OH质量浓度随时间的积分。

图4c显示了电化学、臭氧和电催化臭氧处理过程中的·OH暴露量。与EPR结果一致,电催化臭氧体系中的·OH暴露量要明显高于电化学和臭氧体系。不仅如此,3个处理过程中的·OH暴露量均随时间线性增加($R^2=0.94\sim0.99$),这表明反应体系中的·OH浓度达到了伪稳态平衡。因此,式(4)可简化为式(5),进而得到不同体系中·OH的伪稳态浓度[·OH]_{ss}:

$$[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} = \frac{\ln(\rho_{\text{TOC}_0}/\rho_{\text{TOC}})}{k_{\cdot\text{OH}}t} \quad (5)$$

计算结果显示,电催化臭氧过程中·OH的伪稳态浓度为9.93×10⁻¹⁰ mol/L,分别是电化学和臭氧过程[·OH]_{ss}的12.5倍和24.7倍(分别为7.93×10⁻¹¹和4.02×10⁻¹¹ mol/L)。上述研究结果证明,通过在臭氧体系中电生H₂O₂,电催化臭氧技术可以显著强化O₃转

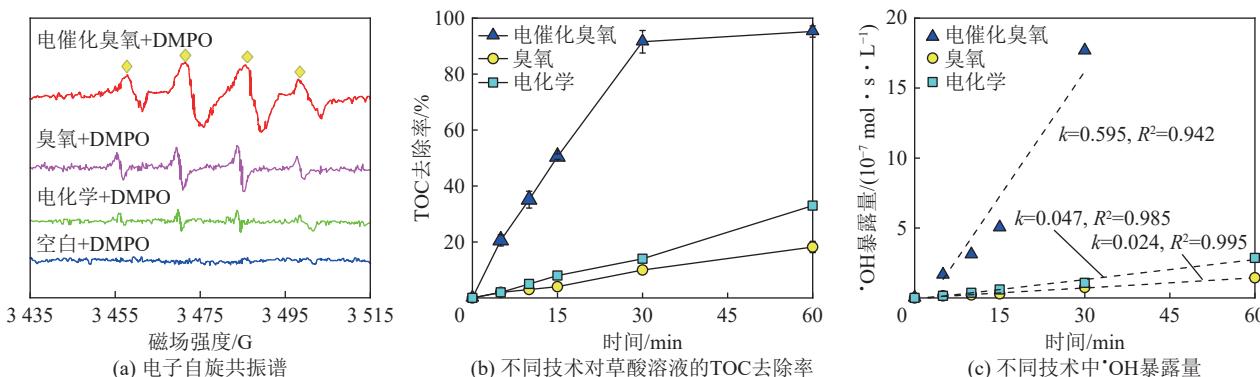


图4 不同处理过程中·OH的生成鉴定及定量表征

Fig.4 Identification and quantification of ·OH generation during different treatment processes

化生成·OH。对特征污染物DMP而言,它与O₃的反应活性很低($k_{O_3}=0.2\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$),而·OH可以快速进攻降解DMP分子($k_{\cdot\text{OH}}=3.2\times10^9\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$)^[18-19]。因此,电催化臭氧技术中·OH的强化产生极大促进了DMP的去除(图3a)。因此,采用电催化臭氧技术去除矿井水高盐废液中的特征污染物,从技术上是可行的。

3.3 邻苯二甲酸二甲酯的氧化机理

为阐明·OH氧化作用下DMP的降解路径,进行了密度泛函理论计算和降解产物分析。图5a显示了DMP分子的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)分布,可以看出HOMO和LUMO轨道主要分布在苯环上,表明·OH更易进攻苯环上的活性位

点。为进一步确认DMP分子中不同原子与自由基的反应活性,对简缩福井函数 f^0 进行了计算(式(6)), f^0 数值越大表示自由基越容易进攻。

$$f^0 = \frac{1}{2}(q^{N-1} - q^{N+1}) \quad (6)$$

式中: q^{N-1} 和 q^{N+1} 分别为分子是阳离子(N-1)和阴离子(N+1)时原子的Hirshfeld电荷。

与HOMO和LUMO轨道分布一致,DMP分子的福井函数也主要分布在苯环上(图5b)。对比表3中不同原子的简缩福井函数数值不难发现,C3和C4点位(对称)的 f^0 最大,说明它们更易受到·OH进攻发生自由基加成反应。对于C1和C6点位而言,尽管它们的 f^0 值高居第二,但由于羰基的吸电子作用,这2个

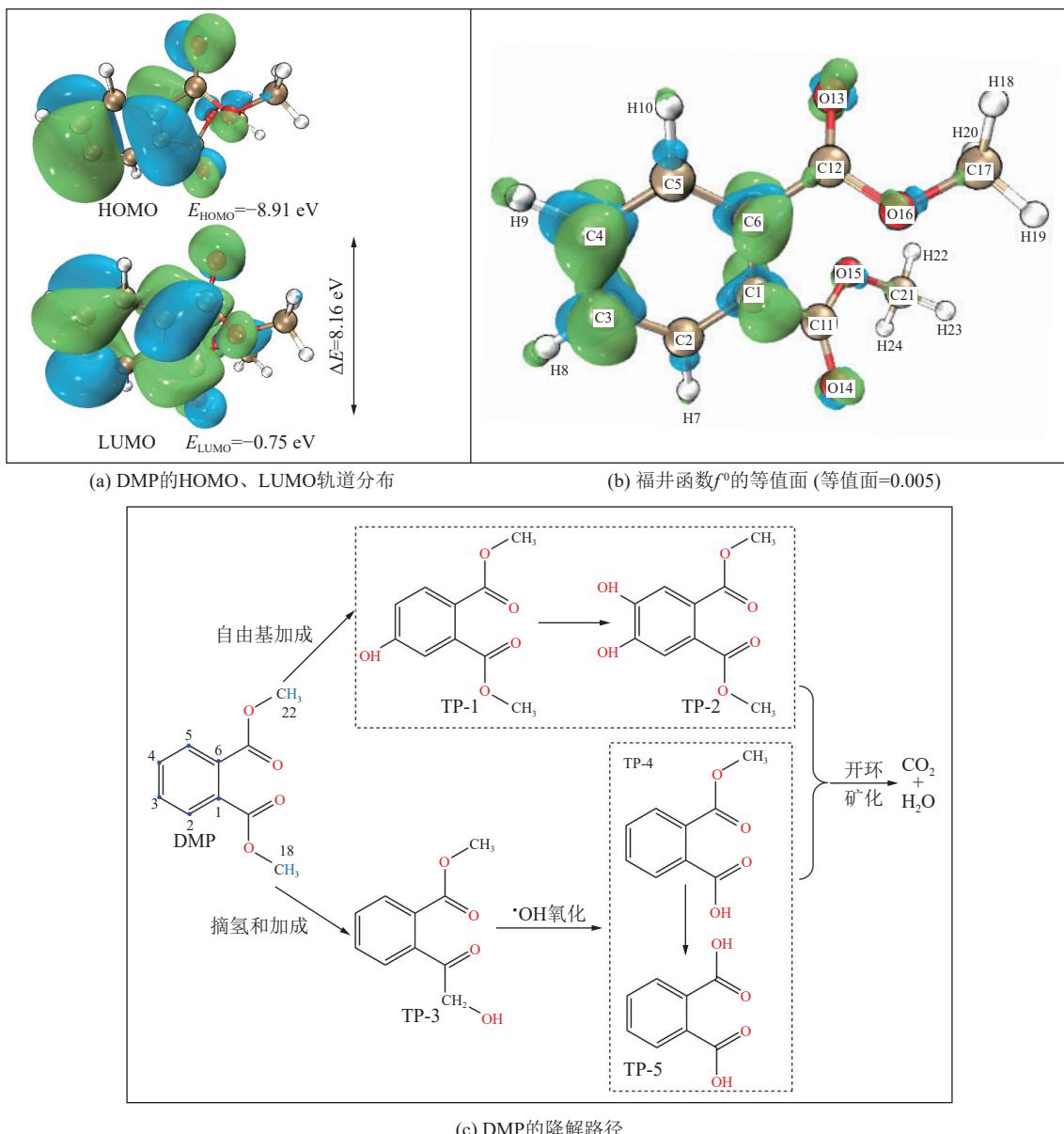


图5 邻苯二甲酸二甲酯的密度泛函理论计算和降解路径

Fig.5 Density functional theory calculation and degradation pathway of dimethyl phthalate

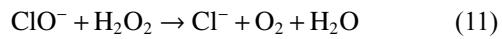
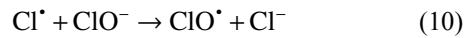
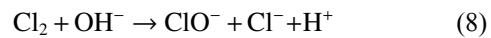
表 3 邻苯二甲酸二甲酯的简缩福井函数
Table 3 Condensed fukui functions of DMP

原子	q^N	q^{N+1}	q^{N-1}	f^0
1C	-0.016 6	-0.103 5	0.094 7	0.099 1
2C	-0.026 5	-0.076 9	0.018 3	0.047 6
3C	-0.022 7	-0.118 1	0.124 5	0.121 3
4C	-0.022 7	-0.118 1	0.124 5	0.121 3
5C	-0.026 5	-0.076 9	0.018 3	0.047 6
6C	-0.016 6	-0.103 5	0.094 7	0.099 1
7H	0.053 0	0.022 6	0.085 4	0.031 4
8H	0.057 7	0.014 6	0.109 9	0.047 6
9H	0.057 7	0.014 6	0.109 9	0.047 6
10H	0.053 0	0.022 6	0.085 4	0.031 4
11C	0.216 8	0.162 3	0.234 5	0.036 1
12C	0.216 7	0.162 3	0.234 5	0.036 1
13O	-0.294 7	-0.366 9	-0.244 6	0.061 2
14O	-0.294 7	-0.366 9	-0.244 6	0.061 2
15O	-0.129 3	-0.153 5	-0.115 9	0.018 8
16O	-0.129 3	-0.153 5	-0.115 9	0.018 8
17C	0.017 6	0.006 3	0.026 2	0.010 0
18H	0.054 6	0.044 2	0.062 0	0.008 9
19H	0.044 9	0.034 7	0.052 2	0.008 7
20H	0.045 2	0.034 2	0.052 7	0.009 2
21C	0.017 6	0.006 3	0.026 2	0.010 0
22H	0.054 6	0.044 2	0.062 0	0.008 9
23H	0.044 9	0.034 7	0.052 2	0.008 7
24H	0.045 2	0.034 2	0.052 7	0.009 2

点位不易受到·OH 进攻。此外, C2 和 C5 点位的 f^0 值也比较高, 较易发生·OH 加成反应。上述计算结果与之前文献报道的反应能垒一致, 即·OH 自由基加成到 DMP 分子 C3 和 C4(对称) 点位、C2 和 C5(对称) 点位的活化能垒最低(分别为 40.068 和 44.338 kJ/mol)^[20], 从而揭示了·OH 进攻 DMP 分子的优势反应路径。

值得注意的是, 上述关于电催化臭氧去除 DMP 的氧化机理研究, 是在硫酸钠电解质溶液中进行的。实际高盐废液中通常含有高质量浓度的氯离子(本研究为 1 885 mg/L), 会对 DMP 的降解路径造成多重影响。一方面, 氯离子会通过阳极氧化、与·OH 反应等不同方式产生活性氯物种(如 ClO^- 、 Cl^\cdot 、 ClO^\cdot , 式(7)—式(10)), 它们会通过氯化作用攻击 DMP 分子, 从而改变 DMP 的降解路径和生成产物^[21-22]。另一方面, 电催化臭氧技术中原位产生的过氧化氢可将氯化作用中的重要活性物种 ClO^- 还原为氯离子(式(11)),

从而减少对反应路径的影响^[23]。因此, 关于高氯情况下电催化臭氧去除 DMP 的氧化机理, 需要在后续研究中进行深入探讨。



4 电催化臭氧深度脱除矿井水高盐废液中的有机物

4.1 有机物去除效果对比

上述研究结果表明, 电催化臭氧技术可以强化去除废水中的特征污染物, 后续研究在实际矿井水高盐废液处理过程中评价了电催化臭氧的技术和经济可行性。[图 6](#) 对比和显示了不同技术处理过程中矿井水高盐废液中有机物的去除效果。为减少高盐废液中有机物对后续分盐结晶工艺的影响, 本研究设定的有机物去除目标为 COD 的质量浓度小于 150 mg/L, 即大于 70% 的 COD 去除率^[24]。

色度去除方面, 臭氧和电催化臭氧技术可在 8 min 内实现完全脱色, 而电化学技术的脱色能力较差, 180 min 后的脱色率才达到 82%([图 6a](#))。UV₂₅₄ 去除方面, 呈现出相似结果, 即经过 180 min 处理后, 电催化臭氧和臭氧技术均能实现良好的 UV₂₅₄ 的去除(85% 和 79%), 且明显优于电化学技术(6%)([图 6b](#))。对于废水中的色度和 UV₂₅₄ 而言, 主要由不饱和官能团(如碳碳双键、偶氮键、苯环)引起。这些不饱和基团的电子云密度很高, O₃ 分子可对它们发生快速亲电攻击。因此, 臭氧和电催化臭氧技术均表现出良好的色度和 UV₂₅₄ 去除效果, 与前期研究结果一致^[25]。

而对于废水 COD 和 TOC 去除而言, 电催化臭氧技术则表现出更强的有机物矿化能力。如[图 6c](#) 和[图 6d](#) 所示, 电化学技术对 COD 和 TOC 依然呈现出最低的去除效率, 180 min 后的去除率仅为 16% 和 6%。对于臭氧技术而言, 180 min 后的 COD 和 TOC 去除率分别达到了 68% 和 71%, 但仍然明显低于电催化臭氧技术(77% 和 90%)。对 TOC 去除进行伪一级反应动力学拟合(式(1)), 发现 TOC 的表观去除速率常数从电化学和臭氧技术的 0.000 4 和 0.006 8 min⁻¹ 显著提升至电催化臭氧技术的 0.015 3 min⁻¹([表 4](#)), 加速了 2~38 倍, 体现出电催化臭氧技术在加速和强化

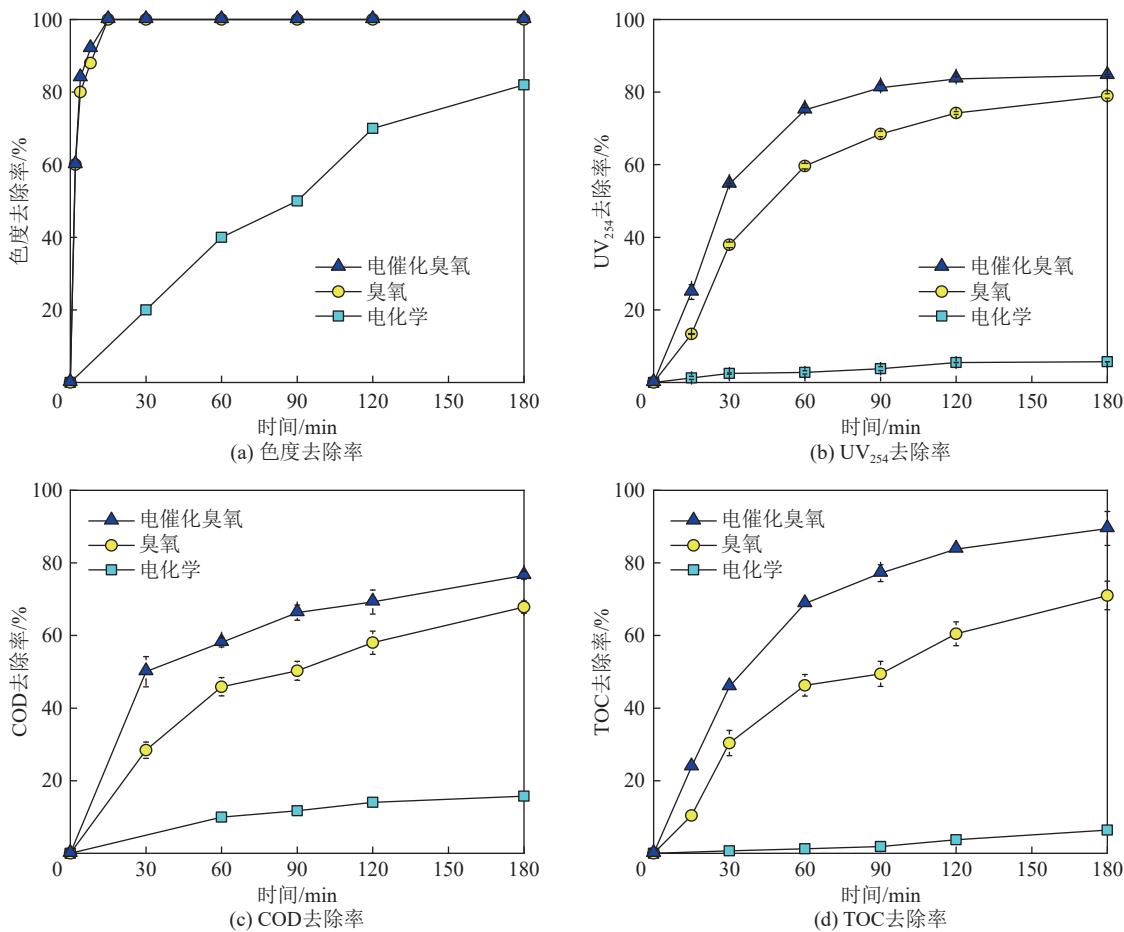


图 6 不同处理过程对矿井水高盐度中有机物的去除效果

Fig. 6 Organic pollutant removal from high-salinity mining wastewater by different treatment processes

有机物矿化方面的独特优势。经过 180 min 的电催化臭氧技术处理后, 高盐废液的 COD 和 TOC 分别降至约 144 和 20 mg/L, 达到了预定的有机物去除目标。

为进一步研究不同技术处理前后废水中有机物的主要类型, 对水样的三维荧光激发-发射矩阵(3D EEM)光谱进行了表征和分析(图 7)。如前所述, 原水在 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ (260~470/320~550) 处呈现显著的荧光强度, 主要分布区域为 V, 说明废水中的有机物主要由类腐殖酸化合物组成(图 7a)。水样经过电化学处理后, 荧光强度没有明显变化, 与上述电化学对有机物有限的去除结果一致(图 6、图 7b)。图 7c 则显示, 经过臭氧处理后, 水样的荧光峰位置虽然没变, 但荧光强度明显下降。更进一步地, 在经过相同时间的电催化臭氧技术处理后, 水样在 V 区的荧光峰几近消失(图 7d), 说明废水中的有机物已被电催化臭氧技术去除至很低含量, 与图 6 结果相符。

上述研究结果表明, 单独电化学技术对矿井水高盐废液中有机物的去除效率十分有限, 这主要受限于物质传质到电极表面的速率。对臭氧技术而言, 尽管该技术可以较为有效地去除废水中的色度和 UV₂₅₄ 物

质, 但由于 O₃ 分子的选择性氧化作用, 致使臭氧技术对其他物质(如羧酸、醛类)的氧化能力有限, 因而存在矿化不彻底的现象。相比之下, 电催化臭氧技术通过原位电生 H₂O₂, 可以显著促进 O₃ 转化生成·OH, 从而加速和强化废水中有机物的去除和矿化, 显示出优异的有机物脱除效果。

4.2 反应条件优化

研究还探讨了不同反应条件(电流大小、O₃ 浓度、极板间距、阳极类型)对电催化臭氧技术去除矿井水高盐废液中 TOC 的影响。如图 8a 和表 4 所示, 在 300 mA 电流范围内, TOC 去除速率和效率随电流密度的增加而不断提高, 但继续增加电流至 450 mA, TOC 去除效果的提升作用有限。由图 3b 可知, 在 450 mA 电流范围内碳电极均可以比较高效地电生 H₂O₂, 说明 O₂ 传质并未受到明显限制。由此推断, TOC 去除率的有限提升更有可能是受到了 O₃ 浓度的限制, 因而无法转化产生更多·OH 以强化 TOC 去除。

图 8b 显示了 O₃ 曝气浓度对电催化臭氧过程中 TOC 去除率的影响。从图 8 和表 4 中可以看出, TOC 去除速率和效率随 O₃ 浓度的增加而持续增加。该结

表4 不同反应条件下水样TOC去除的伪一级反应速率常数 k_{app} Table 4 Pseudo-first order rate constants of TOC removal (k_{app}) at different reaction conditions

水样	技术	阳极	阴极	极板间距/cm	电流/mA	O ₃ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	k_{app}/min^{-1}	R^2
DMP溶液	电化学	Ti ₄ O ₇	Ti	1.0	300	—	0.005 8	0.99
	臭氧	—	—	—	—	90	0.006 0	0.69
	电催化臭氧	Ti ₄ O ₇	C-PTFE	1.0	300	90	0.049 4	0.99
矿井水 高盐废液	电化学	BDD	Ti	1.0	300	—	0.004 9	0.99
	电化学	Ti/IrO ₂ -RuO ₂	Ti	1.0	300	—	0.000 5	0.92
	电化学	Ti/Pt	Ti	1.0	300	—	0.000 1	0.78
	电化学	Ti ₄ O ₇	Ti	1.0	300	—	0.000 3	0.94
	电化学	Ti ₄ O ₇	Ti	1.0	450	—	0.000 4	0.96
	臭氧	—	—	—	—	90	0.006 8	0.97
	电催化臭氧	Ti ₄ O ₇	C-PTFE	1.0	150	90	0.010 0	0.98
	电催化臭氧	Ti ₄ O ₇	C-PTFE	1.0	300	90	0.014 2	0.99
	电催化臭氧	Ti ₄ O ₇	C-PTFE	1.0	450	90	0.015 3	0.98
	电催化臭氧	Ti ₄ O ₇	C-PTFE	1.0	300	55	0.009 5	0.99
电催化臭氧	Ti ₄ O ₇	C-PTFE	1.0	300	20	0.007 8	0.99	
	Ti ₄ O ₇	C-PTFE	2.0	300	90	0.011 5	0.99	
	BDD	C-PTFE	1.0	300	90	0.017 6	0.99	
	Ti/IrO ₂ -RuO ₂	C-PTFE	1.0	300	90	0.014 7	0.99	
电催化臭氧	Ti/Pt	C-PTFE	1.0	300	90	0.015 4	0.98	

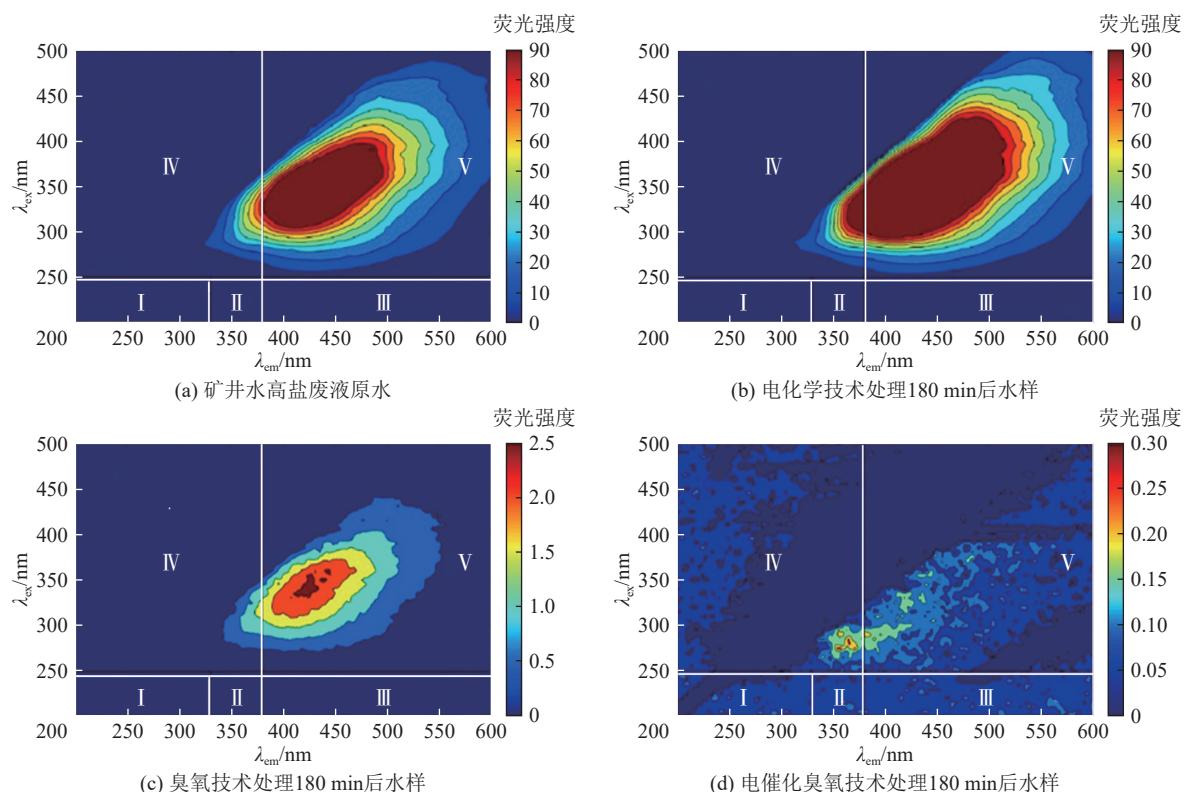


图7 不同水样稀释10倍后的三维荧光光谱

Fig.7 Three-dimensional excitation-emission matrix (3D EEM) fluorescence spectra of different wastewater samples after 10 times of dilution

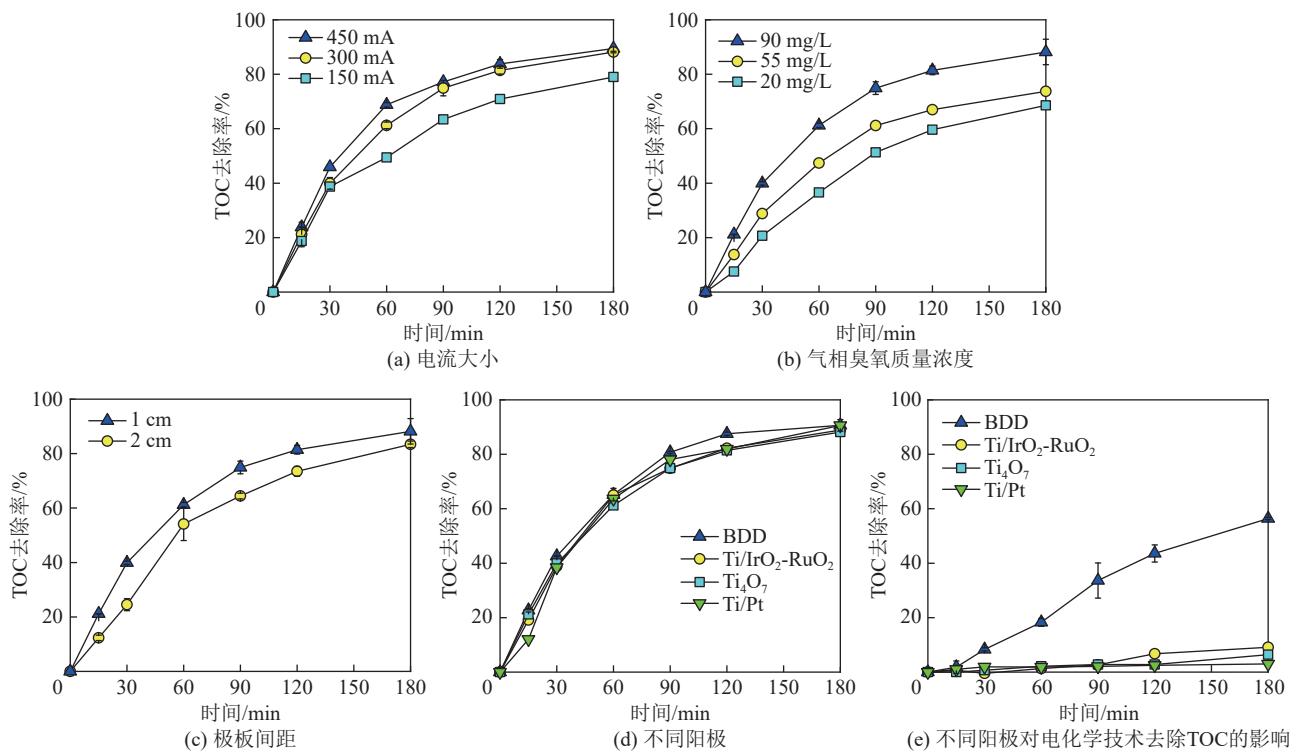


图8 不同因素对电催化臭氧技术去除 TOC 影响以及不同阳极类型对电化学去除 TOC 的影响

Fig.8 Effect of different factors on TOC removal by E-peroxone and effect of anode type on TOC removal by electrolysis

果表明在 90 mg/L 范围内, O_3 浓度一直是反应体系中 TOC 去除的限制因素。这是因为气相 O_3 浓度的提升可以加速 O_3 在废水中的溶解, 从而与 H_2O_2 反应生成更多的·OH, 以强化废水中有机物的矿化。

相比之下, 极板间距与阳极类型对电催化臭氧去除 TOC 的效果影响较小(图 8 和表 4)。极板间距对电催化臭氧处理过程的影响主要体现在物质的传质距离和运行电压方面。由于所采用废液中有机污染物和无机离子的质量浓度都很高(表 1), 从而降低了极板间距对反应过程的影响。

值得注意的是, 尽管不同阳极类型会对电化学去除 TOC 造成明显差异, 如 BDD 阳极对 TOC 的去除效果要显著优于其它电极(图 8e), 但是这些阳极在电催化臭氧过程中展现出十分相似的处理效果(图 8d)。这主要是因为电催化臭氧技术体系可以通过电生 H_2O_2 催化 O_3 产生大量的·OH, 远高于阳极直接或间接氧化的效率。因此, 电催化臭氧技术无需使用那些效果虽好但价格昂贵的阳极材料(如 BDD), 仅需采用廉价易得的电极材料即可实现 TOC 的高效去除, 节省了电极使用和更换的成本。

4.3 能耗核算

能耗也是电催化臭氧技术在实际废水处理中需要考虑的重点。采用式(12)对去除废水中单位质量 TOC 所需要的能量 C_{SE} ^[26] 进行了核算:

$$C_{SE} = \frac{1000UIt + aq_{gas}\rho_{O_3}t}{(\rho_{TOC_0} - \rho_{TOC})V} \quad (12)$$

式中: C_{SE} 为去除废水中单位质量 TOC 所需要的能量, kWh/kg; U 为直流电源的电压, V; I 为直流电源的电流, A; t 为反应时间, h; V 为处理废液的体积, L; ρ_{TOC_0} 和 ρ_{TOC} 分别为废水初始和反应过程中的 TOC 质量浓度, mg/L; a 为臭氧发生器产生 1 kg O_3 所消耗的电能, 即 12 kWh/kg; q_{gas} 为曝气流量, L/h; ρ_{O_3} 为气相臭氧质量浓度, mg/L。

图 9 显示了电化学、臭氧和电催化臭氧技术处理过程中 C_{SE} 的变化及组成对比。在 3 种技术中, 电催化臭氧技术的能耗最低, 臭氧技术次之, 电化学技术的 C_{SE} 最高, 这主要是因为电化学处理过程中极低的 TOC 去除率(图 6)。

对电催化臭氧技术而言, 尽管该技术通过电能来产生 H_2O_2 , 但它的处理能耗相较于臭氧技术不增反降。一方面是因为电生 H_2O_2 的能耗在 C_{SE} 中仅占据很小的部分(约 11%)(图 9b), 另一方面更归功于电催化臭氧技术对 TOC 去除的加速和强化, 从而弥补了电生 H_2O_2 所带来的总能耗增加。另外, 需要注意的是, 本研究中臭氧部分的能耗是按臭氧曝气量进行计算的, 未充分考虑臭氧气体的传质和消耗。而小试体系中的臭氧传质效率要明显低于实际运行中, 因此本研究的 C_{SE} 结果较实际过程会偏高。尽管如此, 上述研究

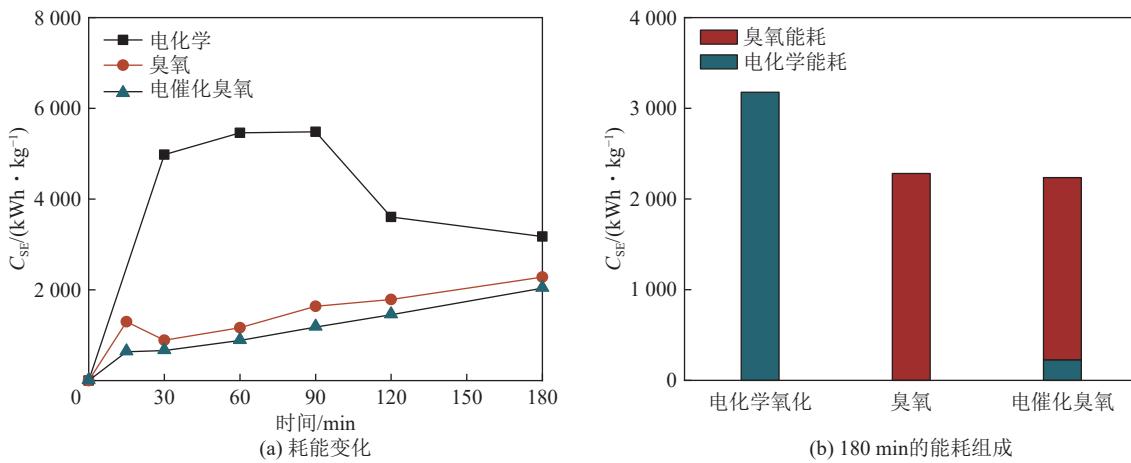


图9 不同技术处理矿井水高盐废液过程的能耗

Fig.9 Specific energy consumption (C_{SE}) during the treatment of high-salinity wastewater by different processes

结果依然表明了电催化臭氧技术在矿井水高盐废液处理方面的技术和经济可行性。

5 结 论

1) GC-MS 分析在矿井水高盐废液中共检测到 15 种有机物, 可分为大环硅氧烷、酯类、腈类和酰胺类, 其中邻苯二甲酸二甲酯这种酯类化合物的峰面积占比为 20.38%, 因此被选作特征污染物进行深入研究。

2) 通过将电化学原位产 H_2O_2 与臭氧技术耦合, 电催化臭氧技术可将反应体系中的 $\cdot OH$ 浓度提高一个数量级, 从而极大提升了 DMP 的矿化效果。理论计算结合产物检测表明, $\cdot OH$ 进攻 DMP 的优势活性位点是苯环上的 C4 和 C8 点位。

3) 相较于单独电化学和臭氧技术, 电催化臭氧技术显示出最高的矿井水高盐废液有机物矿化效率和最低的能量消耗, 初步论证了电催化臭氧技术在高盐废液有机物深度脱除方面的技术和经济可行性, 展现出良好的应用前景。

参考文献(References):

- [1] 熊日华, 何灿, 马瑞, 等. 高盐废水分盐结晶工艺及其技术经济分析[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 37–43.
XIONG Rihua, HE Can, MA Rui, et al. Process introduction and techno-economic analysis on pure salt recovery crystallization for high salinity wastewater[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 37–43.
- [2] 何绪文, 王春荣. 新型煤化工废水零排放技术问题与解决思路[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(1): 120–124.
HE Xuwen, WANG Chunrong. Zero discharge technology and solution idea of waste water from new coal chemistry[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(1): 120–124.
- [3] 武强. 我国矿井水防控与资源化利用的研究进展、问题和展望[J]. 煤炭学报, 2014, 39(5): 795–805.
WU Qiang. Progress, problems and prospects of prevention and control technology of mine water and reutilization in China[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(5): 795–805.
- [4] 武强, 刘宏磊, 曾一凡, 等. 我国绿色矿山建设现状与存在问题及对策建议[J]. 绿色矿山, 2023, 1(1): 25–32.
WU Qiang, LIU Honglei, ZENG Yifan, et al. Situation, challenges, and proposed strategies for green mine construction in China[J]. Journal of Green Mine, 2023, 1(1): 25–32.
- [5] 李福勤, 赵桂峰, 朱云浩, 等. 高矿化度矿井水零排放工艺研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 81–86.
LI Fuqin, ZHAO Guifeng, ZHU Yunhao, et al. Research on zero discharge process of highly-mineralized mine water[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 81–86.
- [6] 张文, 林长喜, 彭永臻. 现代煤化工废水近零排放技术集成与优化建议[J]. 环境工程, 2021, 39(11): 41–45, 109.
ZHANG Wen, LIN Changxi, PENG Yongzhen. Recommendations on integration and optimization of near-zero discharge technology for wastewater from modern coal chemical industry[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(11): 41–45, 109.
- [7] 顾大钊, 李井峰, 曹志国, 等. 我国煤矿矿井水保护利用发展战略与工程科技[J]. 煤炭学报, 2021, 46(10): 3079–3089.
GU Dazhao, LI Jingfeng, CAO Zhiguo, et al. Technology and engineering development strategy of water protection and utilization of coal mine in China[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(10): 3079–3089.
- [8] 杜松, 金文标, 刘宁, 等. 煤化工高含盐废水有机物的去除研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(12): 221–225.
DU Song, JIN Wenbiao, LIU Ning, et al. Study on removal of organic matter from high-salt wastewater in coal chemical industry[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(12): 221–225.
- [9] 龙涛, 王珍, 杨伟, 等. 高矿化度矿井水脱盐技术应用现状及研究进展[J]. 水处理技术, 2023, 49(5): 11–16, 25.
LONG Tao, WANG Zhen, YANG Wei, et al. Research progress of high salinity mine water desalination technology[J]. Technology of Water Treatment, 2023, 49(5): 11–16, 25.
- [10] YUAN S, LI Z X, WANG Y J. Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process[J]. [Electrochimica Acta](#), 2023, 120: 132–140.

- istry Communications, 2013, 29: 48–51.
- [11] LI Z X, YUAN S, QIU C C, et al. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 102: 174–182.
- [12] Wang H J, Zhan J H, Gao L W, et al. Kinetics and mechanism of thiamethoxam abatement by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 122180.
- [13] LU T, CHEN F W. Multiwfnn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [14] YANG W, MORTIER W J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108(19): 5708–5711.
- [15] 何昱鹏,包一翔,吴敏,等.矿井水中有机污染物的潜在风险评估[J].*煤炭科学技术*,2024,52(8):234–246.
HE Yupeng, BAO Yixiang, WU min, et al. Potential risk assessment of organic pollutants in coal mining water[J]. *Coal science and Technology*, 2024, 52(8): 234–246.
- [16] 张溪彧,杨建,王皓,等.基于平行因子法的黄河流域中段矿井水中DOM特征及来源[J].*煤炭学报*,2021,46(S2):936–947.
ZHANG Xiyu, YANG Jian, WANG Hao, et al. DOM characteristics and sources of mine water in the middle Yellow River Basin based on parallel factor method[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(S2): 936–947.
- [17] 杨建,王强民,刘基,等.煤矿井下不同区域矿井水中有机污染特征[J].*煤炭学报*,2018,43(S2):546–552.
YANG Jian, WANG Qiangmin, LIU Ji, et al. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in underground different position of coal mine[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(S2): 546–552.
- [18] WANG H J, YUAN S, ZHAN J H, et al. Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process[J]. *Water Research*, 2015, 80: 20–29.
- [19] DAVID YAO C C, HAAG W R. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants[J]. *Water Research*, 1991, 25(7): 761–773.
- [20] AN T C, GAO Y P, LI G Y, et al. Kinetics and mechanism of ·OH mediated degradation of dimethyl phthalate in aqueous solution: Experimental and theoretical studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 641–648.
- [21] QIU J K, WANG J, REN M Z, et al. Comprehensive effect of water matrix on catalytic ozonation of chloride contained saline wastewater[J]. *Water Research*, 2023, 234: 119827.
- [22] ZHANG S N, WEI J Y, WU N N, et al. Assessment of the UV/DCCNa and UV/NaClO oxidation process for the removal of diethyl phthalate (DEP) in the aqueous system[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 341: 122915.
- [23] LIN Z R, YAO W K, WANG Y J, et al. Perchlorate formation during the electro-peroxone treatment of chloride-containing water: Effects of operational parameters and control strategies[J]. *Water Research*, 2016, 88: 691–702.
- [24] 苏志峰,杨权,林金平,等.煤化工浓盐水零排放处理工艺的应用研究[J].*广东化工*,2020,47(23):82–84.
SU Zhifeng, YANG Quan, LIN Jinping, et al. Application of zero discharge treatment process for concentrated salt water in coal chemical industry[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(23): 82–84.
- [25] BAKHEET B, YUAN S, LI Z X, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater[J]. *Water Research*, 2013, 47(16): 6234–6243.
- [26] WANG H J, BAKHEET B, YUAN S, et al. Kinetics and energy efficiency for the degradation of 1, 4-dioxane by electro-peroxone process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 90–98.