

草酸在 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极圆柱形电解槽中的电催化氧化降解动力学

苏 静^{1,2}, 林海波^{1*}, 徐 红³, 黄卫民¹, 何亚鹏¹

(1. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 410083; 2. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004;

3. 江苏法尔胜泓昇集团有限公司, 江苏 江阴 214400)

摘要: 从电催化氧化降解有机污染物的机理出发, 研究了草酸在 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极圆柱形电解槽中的电催化氧化过程, 建立了描述整个降解过程的瞬时电流效率与溶液本体有机物浓度的关系式. 通过实验对模型进行了验证, 实验结果与模型计算结果基本一致, 并讨论了误差产生的原因.

关键词: 电催化氧化; $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极; 草酸; 理论模型

中图分类号: O646

文献标识码: A

电催化高级氧化技术(Electrocatalytic Advanced Oxidation Processes, EAOPs)可有效降解甚至彻底矿化水中有毒的、难以生物降解的有机污染物, 具有氧化性强和操作简便的特点, 越来越受到关注^[1-3]. 随着 EAOPs 在工业废水处理方面应用研究的加速, 人们对这一技术的期待更加迫切^[4-5]. 但是, EAOPs 仍存在着电流效率低、能耗高以及操作费用大的问题. 其中, 缺乏电流效率高、性能稳定、适合工业应用的阳极材料和电解槽已经成为制约 EAOPs 应用和发展的瓶颈^[6-7].

有机废水处理的主要目的是使水中有机污染物完全氧化矿化或将有毒物质转化为生物相容的化合物. 通常, 有机物在活性电极上发生电化学反应, 而在非活性电极上发生电化学反应^[8]. 例如, $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极电催化降解有机污染物时, 有机污染物倾向于转化为羧酸. 使用掺硼金刚石(BDD)电极等非活性电极时, 氧化降解产物是 CO_2 和 H_2O , 称为电化学反应. 从这个意义上讲, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 等活性电极虽然具有良好的稳定性和催化活性, 制备简单, 但有机物去除效率较低. BDD 等非活性电极对于降解有机污染物具有一定的优势, 但仍存在着某些不足, 如 PbO_2 电极的铅离子具有二次污染, BDD 电极的成本很高, SnO_2 电

极的寿命较短^[9].

草酸(Oxalic Acid, OA)是许多含有酚类有机污染物(或其它芳香族污染物)的工业废水电催化氧化降解的主要产物或稳定中间产物, 其电化学反应过程一般认为有两条“直接电氧化”的路径^[8-10]: 草酸与电解生成的物理吸附活性氧 $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ 反应, 或与化学吸附活性氧 MO_{x+1} 反应. 近期的研究表明^[11], 草酸电催化氧化降解效率与操作工艺条件有关, 例如在酸性环境、50 °C 以及较低电流密度条件下, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极有很高的去除率和电流效率.

本文主要研究草酸在 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 作为阳极的圆柱形电化学反应器中的电催化氧化降解动力学, 建立降解瞬时电流效率与相关参数的关系式, 提出草酸的电催化氧化降解的动力学理论模型并加以实验验证, 讨论上述两条反应途径的相互竞争关系.

1 实 验

1.1 电解槽结构

圆柱形电解槽结构如图 1 所示. 电解液进出口位于同一侧, 阴极钛管(TA1, 直径 60 mm, 高度 500 mm)、拉伸钛网 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 圆管阳极(直径

70 mm, 高度 500 mm)、和有机玻璃外管(外径 90 mm, 管壁厚度 5 mm)同轴放置, 阳极置于其余两者中间, 阴阳两极间距为 5 mm, 相对面积为 $9.42 \times 10^{-2} \text{ m}^2$.

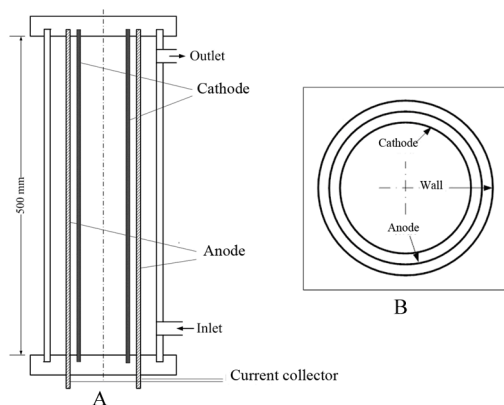


图 1 圆柱形电化学反应器的剖面图(A)和俯视图(B)

Fig. 1 Illustrations of the cylindrical electrochemical reactor

A. Cross-section; B. Vertical view

1.2 实验流程

实验流程分为传质系数的测定和草酸电催化氧化降解两个部分. 传质系数的测定采用极限电流法, 以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 为氧化还原电对, 测定不同体积流速条件下该圆柱形电解槽的传质系数 k_m . 不同浓度 ($0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的草酸模拟废水 (3.0 L, 支持电解质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$) 经磁力驱动循环泵流过塑料管浮子流量计, 进入竖直放置的圆柱形电解槽, 经电解后返回贮槽. 体积流速控制在 $100 \sim 200 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 电流密度 $50 \sim 200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. 电解体系每通过一定电量, 取样测定草酸浓度并计算有机物降解的电流效率.

1.3 测定方法

采用高效液相色谱 (LC-20A, 日本岛津公司) 测定草酸的浓度条件: C18 色谱柱, 流动相为 30% 甲醇 + 70% 的乙酸溶液 (浓度 1%), 流速为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温为 40°C , 草酸停留时间为 3.7 min.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 电催化氧化降解草酸理论模型的建立

1) 电催化氧化降解机理

Johnson 等根据溶液中氧气析出反应产生的中

间物种提出有机物电催化氧化机理 (图 2)^[12]. 溶液中的 H_2O (酸性介质) 或 OH^- (碱性介质) 首先在阳极表面放电生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 在析氧电位区的金属氧化物电极表面可形成吸附羟基自由基的金属氧化物 $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ (图 2 反应 a):

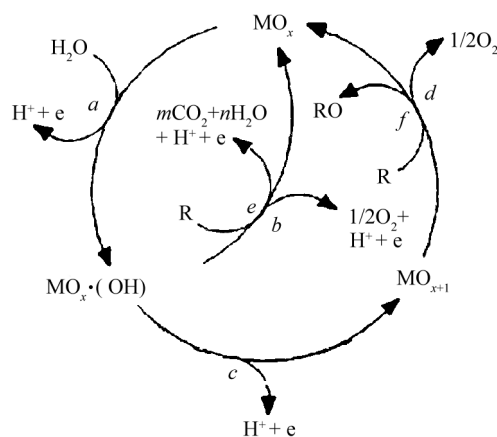


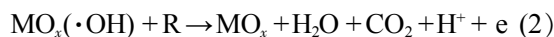
图 2 非活性电极 (反应 a、b、e) 和活性电极 (反应 c、d、f) 电催化氧化降解有机物的机理^[12]

Fig. 2 Mechanism of electrocatalytic oxidation degradation of organic compounds on non-active anodes (reactions a, b and e) and on active anodes (reactions c, d and f)^[12]

吸附羟基自由基的金属氧化物 $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ 转化途径与电极材料密切相关, 根据反应途径, 可将电极材料分为非活性电极 (BDD, PbO_2 等) 和活性电极 (Pt, 玻碳, IrO_2 等).

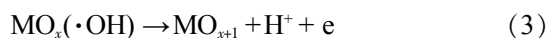
① 非活性电极

在非活性电极表面, $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ 能将有机物 R 完全燃烧, 生成二氧化碳和水 (图 2 中反应 e), 称之为物理吸附的活性氧:



② 活性电极

吸附的羟基自由基和活性电极的金属氧化物 MO_x 反应, 并将羟基自由基中的氧转移至金属氧化物, 形成高价态的氧化物 MO_{x+1} (图 2 中反应 c):

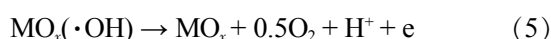


MO_{x+1} 称为化学吸附的“活性氧”, 有机物能被其选择性地氧化生成含氧化合物 RO (图 2 反应 f):



由于活性电极表面吸附羟基自由基的金属氧化物 MO_x(·OH)形成高价态的氧化物 MO_{x+1}(式(3)), 其活性很高, 使有机物更易按式(4)转化, 而不直接被 MO_x(·OH) 氧化(式(2)), 这是有机物在 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极上不能完全燃烧生成 CO₂ 和 H₂O 的原因。

无论物理吸附活性氧 MO_x(·OH)还是化学吸附活性氧 MO_{x+1}, 当其与有机物反应, 电化学体系都可发生析出 O₂ 的副反应 (图 2 反应 e 和 d), 导致有机污染物氧化降解电流效率降低:



2) 模型假设和瞬时电流效率

根据上述机理, 有机物在 DSA 电极表面可以通过生成的物理吸附活性氧 MO_x(·OH)或化学吸附活性氧 MO_{x+1} 降解, 这两条反应路径均属直接电氧化, 但最终产物不同. 为建立有机物电催化氧化的理论模型, 假设和简化如下:

① 有机物在电极表面的吸附对整个反应过程的影响很小, 可忽略不计。

② 从应用和放大实验考虑, 拟采用恒电流法电催化氧化降解草酸。

因此, 有机物草酸在电极表面电化学降解的瞬时电流效率 (Instantaneous Current Efficiency, ICE) 可用有机物氧化和析氧的相互竞争关系式表示:

$$\text{ICE} = \frac{i_{\text{OA}}}{i_{\text{app}}} = \frac{i_{\text{OA}}}{i_{\text{OA}} + i_{\text{O}_2}} = \frac{1}{1 + \frac{i_{\text{O}_2}}{i_{\text{OA}}}} \quad (7)$$

式中, i_{OA} 和 i_{O_2} 分别为电催化氧化降解草酸和析氧的电流密度, i_{app} 为反应体系的操作电流密度。

3) 电极反应速率控制步骤

在电极反应动力学中, 整个电化学体系的反应速率由反应阻力最大, 速率最慢的步骤决定, 可分为传质控制、电化学反应控制 (传荷控制) 以及传质和电化学反应混合控制三种情况。

① 传质控制

当草酸在电极表面的电催化氧化过程为传质控制时, 草酸从电解液本体传递至电极表面的速率远远小于有机物的消耗速率, 即:

$$nFk_m[\text{OA}]^b \ll i_{\text{app}} \quad (8)$$

式中, F 为法拉第常数 (96487 C·mol⁻¹), $n = 2$ 是电化学反应过程转化电子数, $[\text{OA}]^b$ 是溶液本体的草酸浓度。

设 $C^* = i_{\text{app}}/nFk_m$ 为极限电流密度与操作电流密度 i_{app} 相等时溶液本体的草酸浓度, 在传质控制时, $[\text{OA}]^b \ll C^*$, 瞬时电流效率为体系的极限电流密度与操作电流密度之比:

$$\text{ICE} = \frac{i_{\text{lim}}}{i_{\text{app}}} = \frac{nFk_m[\text{OA}]^b}{i_{\text{app}}} = \frac{[\text{OA}]^b}{C^*} \quad (9)$$

上式说明, 传质控制条件下恒电流电解草酸, 反应体系的瞬时电流效率与反应器的传质性能 k_m 和溶液本体草酸的浓度成正比, 与操作电流密度成反比. 草酸氧化的最终产物由草酸的降解路径式 (2) 或式 (4) 决定。

据电流效率的定义, 电解液体积恒定时, 反应瞬时电流效率可表示为:

$$\text{ICE} = \frac{nFVd[\text{OA}]^b}{dQ} \quad (10)$$

Q 为体系通过电量 (C), V 为电解液体积 (m³). 将式 (9) 与式 (10) 联立并积分可得到电解时间为 t 或通过电量为 Q 时溶液本体的草酸浓度:

$$[\text{OA}]^{b_t} = [\text{OA}]^{b_{t=0}} \exp\left[-\frac{A k_m t}{V}\right] \quad (11)$$

$$[\text{OA}]^{b_Q} = [\text{OA}]^{b_{Q=0}} \exp\left[-\frac{Q}{nFC^*}\right] \quad (12)$$

式 (11) 中, A 表示的是电极的相对面积 (m²).

② 电化学反应控制

当草酸在反应器中的降解为电化学反应控制, 即电荷转移控制时, 对瞬时电流效率表达式 (7) $i_{\text{O}_2}/i_{\text{OA}}$ 的讨论, 可根据有机物在电极表面降解的两条途径分为两种极限情况。

当反应体系中生成的 MO_x(·OH) 含量非常低时, 草酸通过化学吸附的活性氧 MO_{x+1} 降解, 主要发生的是式 (4) 和式 (6) 反应:

$$\frac{i_{\text{O}_2}}{i_{\text{OA}}} = \frac{r_6}{\frac{n}{2}r_4} = \frac{2k_6}{nk_4[\text{OA}]^0} = \frac{[\text{OA}]_1^*}{[\text{OA}]^0} \quad (13)$$

式 (13) 中, r_i 表示的是反应式 (i) 的反应速率, k_4 和 k_6 为反应 (4) 和 (6) 的速率常数, $n/2$ 是根据电子得失得出的草酸转化为 CO₂ 或其它物质时所需的 MO_{x+1} 量, $[\text{OA}]^0$ 为电极表面草酸浓度, 且 $[\text{OA}]_1^* = 2k_6/nk_4$.

当反应体系中 MO_x(·OH) 浓度很高, 主要发生的是反应 (2) 和 (5), 且设 $[\text{OA}]_2^* = 2k_5/nk_2$ 时, 则有:

$$\frac{i_{\text{O}_2}}{i_{\text{OA}}} = \frac{r_5}{\frac{n}{2}r_2} = \frac{2k_5}{nk_2[\text{OA}]^0} = \frac{[\text{OA}]_2^*}{[\text{OA}]^0} \quad (14)$$

因此,无论草酸按照何种途径降解,ICE 都可以用下式表示:

$$\text{ICE} = \frac{1}{1 + \frac{i_{\text{O}_2}}{i_{\text{OA}}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{OA}]^*}{[\text{OA}]^0}} \quad (15)$$

令式(15)的左边 $\text{ICE}=0.5$, 则 $[\text{OA}]^*=[\text{OA}]^0$, 故 $[\text{OA}]^*$ 可视为用于析氧的电流密度与用于氧化草酸的电流密度相等时电极表面的草酸浓度。

另外,在有机物降解反应受电化学反应控制,即 $[\text{OA}]^b \gg C^*$ 时,电解液本体与电极表面的有机物浓度差可忽略,此时:

$$\text{ICE} \approx \frac{1}{1 + \frac{[\text{OA}]^*}{[\text{OA}]^b}} \quad (16)$$

由上式可知,当电荷转移是整个降解过程的速控步骤时,ICE 只与草酸在溶液本体的浓度 $[\text{OA}]^b$ 和 $[\text{OA}]^*$ 有关,与电解槽的物质传递性能和操作电流密度无关。

③ 传质与电化学反应混合控制

大多数的有机物氧化降解过程不会仅由传质或电化学反应控制,而是经历了由电荷转移控制(即电化学反应控制)到传质控制的过程。为建立能够描述整个电化学过程瞬时电流效率的表示式,需要获得式(15)中的 $[\text{OA}]^0$ 的表达式。

当电极表面的草酸浓度 $[\text{OA}]^0$ 处于稳态时,传递到电极表面草酸的量与消耗量相等,即:

$$k_m[\text{OA}]^b - [\text{OA}]^0 = \frac{i_{\text{app}} \text{ICE}}{nF} \quad (17)$$

将式(17)与式(15)联立,有:

$$nFk_m([\text{OA}]^b - [\text{OA}]^0) = i_{\text{app}} \frac{1}{1 + \frac{[\text{OA}]^*}{[\text{OA}]^b}} \quad (18)$$

求解式(18):

$$[\text{OA}]^0 = \frac{[\text{OA}]^b + ([\text{OA}]^b)^2 + 4[\text{OA}]^*[\text{OA}]^b)^{0.5}}{2[\text{OA}]^*} \quad (19)$$

其中, $[\text{OA}]^* = [\text{OA}]^b - C^* - [\text{OA}]^*$ 。

故 ICE 的表达式为:

$$\text{ICE} = \frac{1}{1 + \frac{2[\text{OA}]^*}{[\text{OA}]^b + ([\text{OA}]^b)^2 + 4[\text{OA}]^*[\text{OA}]^b)^{0.5}}} \quad (20)$$

由式(20)可知,草酸在电极上的降解过程的电流效率 ICE 与 $[\text{OA}]^b$ 、 $[\text{OA}]^*$ 、 i_{app} 和 k_m 有关,其中 $[\text{OA}]^*$ 反映了析氧副反应和有机物降解反应的竞争关系,它与电极类型和有机物种类有关。

2.2 模型验证

采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 为氧化还原电对,在不同体积流速 u 条件下获得的圆柱形电解槽的传质系数 k_m 如图 3 所示。使用图 1 所示的圆柱形电解槽降解 3.0 L 不同浓度草酸模拟废水,降解实验选取的体积流速 u ,操作电流密度 i_{app} 和所相对应的 C^* 列于表 1。

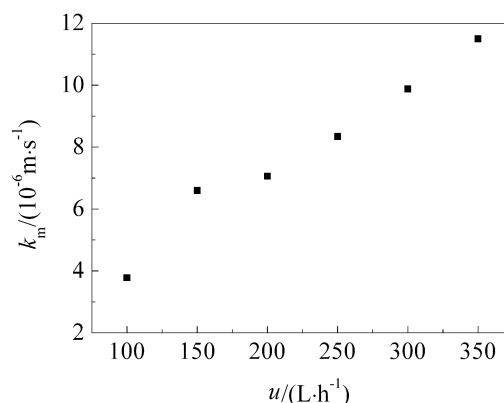


图 3 圆柱形电解槽的传质系数

Fig. 3 Mass transfer coefficients for the column electrochemical reactor

表 1 草酸电化学降解实验的相关参数

Tab. 1 Experimental parameters for the electrochemical oxidation of oxalic acid

No.	$[\text{OA}]^{b, t=0} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$u / (\text{L} \cdot \text{h}^{-1})$	$i_{\text{app}} / (\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	$C^* / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.005	100	100	0.137
2	0.005	100	200	0.274
3	0.005	200	200	0.146
4	0.1	100	50	0.067
5	0.1	100	100	0.137
6	0.1	100	200	0.274
7	0.2	100	50	0.067
8	0.2	100	100	0.137

1) 传质控制

表 1 的 No. 1 至 No. 3 的电解液草酸的初始浓度均为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 $[\text{OA}]^0 \ll C^*$, 整个降解过程受传质控制. ICE 与通过电量的关系如图 4 所示. 由图可知, 式(9)能够较好地描述传质控制下的草酸降解过程, 说明模型假设合理. 但所建立的方程得出的结果略为偏高, 这可能是传质系数测定的误差导致. 以 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 为氧化还原电对测定 k_m 的过程中, 达到传质极限之前电极表面几乎没有气体产生, 而草酸电解过程刚开始就有氧气析出并吸附在电极表面, 两者的实验现象不完全相同, 导致极限电流法测得的 k_m 较实际电解传质系数高, C^* 偏低, 所以通过式(9)计算获得的 ICE 偏大.

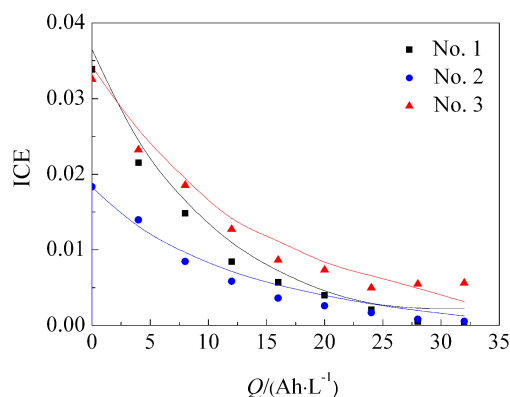


图 4 传质控制条件下草酸电化学降解的瞬时电流效率与通过电量的关系 (数据点为实验值, 曲线为式(9)的计算结果)

Fig. 4 Profile of instantaneous current efficiency vs. charge passed for electrolysis with mass transfer control (the dots are the experiment results, and the curves are obtained by Equation (9))

2) 电化学反应控制

根据降解机理, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 为活性电极, 发生的主要反应为式(1)、式(3)、式(4)和式(6), 反应体系 MO_{x+1} 的浓度比 $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ 高得多. 此时, $[\text{OA}]^* \approx [\text{OA}]_i$, 且这两个相互竞争的反应式(4)和式(6)都为化学反应, 可以认为其与电极电位的关系不大^[10], 可将 $[\text{OA}]^*$ 视为定值. 又据式(16), 若将电化学反应控制区域的 $1/\text{ICE} - [\text{OA}]^0$ 作截距为 1 的线性拟合, 斜率即为 $[\text{OA}]^*$ 的值.

表 1 所示的实验 No. 7 和 No. 8 初始草酸浓度

为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 大于相对应的 C^* , 将上述两组实验结果中 $[\text{OA}]^0 > C^*$ 的区域做 $1/\text{ICE} - [\text{OA}]^0$ 的线性拟合, 可得 $[\text{OA}]^* = 0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数的平方 $R^2 = 0.9076$, 如图 5 所示.

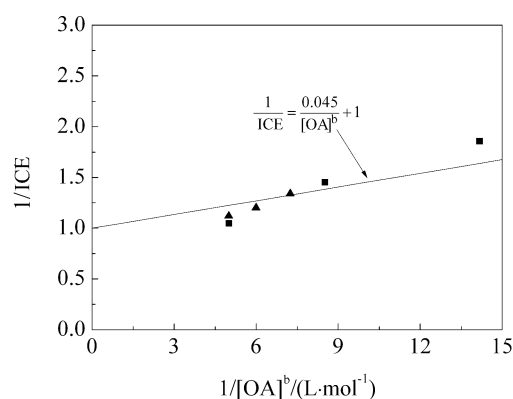


图 5 在电化学反应控制区域对参数 $[\text{OA}]^*$ 取值 (■ 为表 1 No. 7 实验值; ▲ 为表 1 No. 8 实验值; 直线为线性拟合)

Fig. 5 The value of $[\text{OA}]^*$ obtained under electrochemical reaction control (■ and ▲ are the experimental data of No. 7 and 8 in Tab. 1 respectively, and the line is the linear fitting)

3) 传质与电化学反应混合控制

表 1 中 No. 4 至 No. 8 的草酸初始浓度均与 C^* 相近, 可用式(20)表示瞬时电流效率与电解液本体中草酸浓度的关系. 当参数 $[\text{OA}]^* = 0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 草酸在溶液本体中的浓度与反应体系通过电量的关系如图 6 所示, 实验值与模型计算结果的相关系数列于表 2 中.

由图 6 和表 2 的相关系数可知, 式(20)能够较为准确地描述草酸在活性电极表面降解的整个过程, No. 4、No. 5、No. 7、No. 8 初始草酸浓度 $[\text{OA}]^0 > C^*$, 反应依次经历了电化学反应控制、电化学反应和传质混合控制, 以及传质控制这三个过程. 而 No. 6 初始浓度 $[\text{OA}]^0$ 略小于 C^* , 电解只经历了后两个步骤, 故拟合相关系数最小.

在电解液流速和初始有机物浓度均相同的条件下, $[\text{OA}]^0$ 和 C^* 的数量级又相同, 随着操作电流密度的增大, 草酸在活性电极上的降解速率变慢, 这归因于更多的电能消耗于析氧副反应, $i_{\text{O}_2}/i_{\text{OA}}$ 增大, 且生成的氧气附着于电极表面, 上述原因均会导致 ICE 减小. 目前条件下提高总的 ICE 的一个思路是: 在反应进行至混合控制或传质控制之后, 通

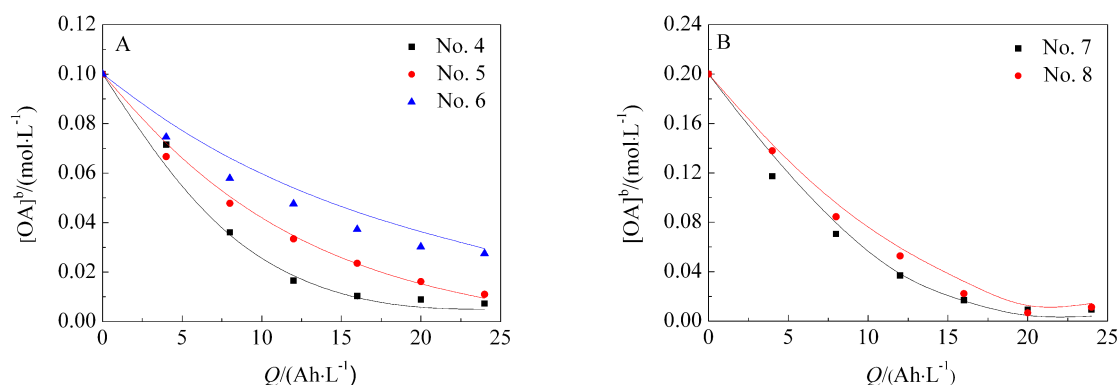


图 6 草酸初始浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (A)和 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B)时,电解过程中本体浓度与通过电量的关系(数据点为实验值,曲线为式(20)的计算结果)

Fig. 6 Profile of $[\text{OA}]^b$ vs. charge passed for electrolysis when the initial concentration of OA is $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (A) and $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B) (the dots are the experiment results, and the curves are obtained by Equation (20))

表 2 拟合结果与草酸降解实验结果的相关系数

Tab. 2 Correlation coefficients between the data obtained by calculations and experiments

No.	$[\text{OA}]^{b,t=0}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$u/(\text{L}\cdot\text{h}^{-1})$	$i_{\text{app}}/(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$	R^2
4	0.1	100	50	0.9896
5	0.1	100	100	0.9962
6	0.1	100	200	0.9884
7	0.2	100	50	0.9916
8	0.2	100	100	0.9990

过提高反应器的传质性能 k_m 以来强化低浓度有机物的降解.

3 结 论

研究了圆柱形电解槽中,草酸在 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 活性电极表面的整个电催化氧化过程,通过合理的假设和简化,建立了能描述整个降解过程的瞬时电流效率与溶液本体有机物浓度的关系式,并通过实验对模型进行了验证,实验结果与模型计算结果基本一致.产生误差的原因主要来源于测定传质系数 k_m 的情况与有机物降解情况稍有区别造成的 C^* 值不够准确,以及 No. 6 的直接电氧化降解只经历了混合控制和传质控制这两个过程.

参考文献(References):

[1] Rajeshwar K, Ibanex J G, Swain G M. Electrochemistry and the environment[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1994, 24(11): 1077-1091.
[2] Jüttner K, Galla U, Schmieder H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process indus-

try[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15/16): 2575-2594.
[3] Mook W T, Chakrabarti M H, Aroua M K, et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review[J]. Desalination, 2012, 285 (1): 1-13.
[4] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrochemical treatment of industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 113(1/3): 123-129.
[5] Martínez-Huitle C A, Enric B. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 87(3/4): 105-145.
[6] Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants[J]. Chemical Review, 2009, 109 (12): 6541-6569.
[7] Lin H B(林海波), Wu Z Y(伍振毅), Huang W M(黄为民), et al. Development and direction of electrochemical technologies for industrial wastewater treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展),

- 2008, 27(2): 223-230.
- [8] Martínez-Huitle C A, Sergio F. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes[J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(12): 1324-1340.
- [9] Martínez-Huitle C A, Ferro S, De Battisti A, et al. Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(22/23): 4027-4034
- [10] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment[J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(11/12): 1857-1862.
- [11] Scialdone O, Randazzo S, Galia A, et al. Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: The incineration of oxalic acid at $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (DSA- O_2) anode[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(4): 1210-1217.
- [12] Treimer S E, Feng J, Scholten M D, et al. Comparison of voltammetric responses of toluene and xylenes at iron(III)-doped, bismuth(V)-doped, and undoped β -lead dioxide film electrodes in 0.50 M H_2SO_4 [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(12): E459-464.

Electrocatalytic Oxidation Degradation Kinetics of Oxalic Acid in a Cylindrical Electrochemical Reactor with $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Anode

SU Jing^{1,2}, LIN Hai-bo^{1*}, XU Hong³, HUANG Wei-min¹, HE Ya-peng¹

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. Jiangsu Fasten Group LTD. CO., Jiangyin 214400, Jiangsu, China)

Abstract: The electrocatalytic oxidation degradation kinetics of oxalic acid in a cylindrical electrochemical reactor with $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ as an anode was studied. The relation between instantaneous current efficiency and organic concentration in bulk was established based on the two paths for direct electrochemical oxidations, and the theoretical model was verified by experiments. The experimental results were reasonably consistent with the established kinetic model. Furthermore, the competition between the two paths was explored with the model parameter analysis.

Key words: electrochemical oxidation; $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ anode; oxalic acid; theoretical model