

循环冷却水无膜电解-电絮凝耦合除硬体系应用研究

李 凯, 杨启鹏, 江 波*

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525)

摘 要:为解决循环冷却水系统中水垢沉积以及电化学除硬技术受阴极面积限制的问题,构建了一种无膜电解-电絮凝耦合工艺。无膜电解槽以表面涂覆有催化剂的钛滤芯为阳极,其特点是可以从阳极扩散层提取电解产生的 H^+ ,在无隔膜的单腔室电解体系内实现酸碱分离。将分离的碱性溶液导入电絮凝池,因此水垢结晶和沉降的过程是发生在电絮凝池内广阔的絮凝体表面而不是局限在阴极表面。在电解槽电流密度 $100 A/m^2$ 下,工艺进水流量 $100 mL/min$,酸液的提取流量为 $15 mL/min$,Fe 电絮凝电流密度 $60 A/m^2$ 的条件下,出水硬度从原水的 $500 mg/L$ (以 $CaCO_3$ 计)降低至 $190 mg/L$,去除 $CaCO_3$ 的能耗仅为 $3.59 kW \cdot h/kg$ 。电解-电絮凝耦合除硬体系主要由电子驱动,避免了药剂的运输与使用,为循环冷却水的软化提供了新思路。

关键词:循环冷却水;水软化;无膜电解;电絮凝

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:1673-4602(2025)02-0084-07

Application research on the non-diaphragm electrolysis-electrocoagulation coupled hardness removal system in circulating cooling water

LI Kai, YANG Qipeng, JIANG Bo*

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

Abstract: In order to solve the problems of scale deposition in the circulating cooling water system and the limitation by the surface area of cathode in electrochemical hardness removal technology, a non-diaphragm electrolysis-electrocoagulation coupled process was developed. The non-diaphragm electrolytic cell used a titanium filter element coated with a catalyst as the anode, which was characterized by the fact that the H^+ produced by electrolysis can be extracted from the anode diffusion layer to realize the acid-base separation in the single-chamber electrolytic system without a diaphragm. The separated alkaline solution was pumped into the electrocoagulation cell, so that the scale crystallization and sedimentation process occur on the extensive floc surface in the electrocoagulation cell instead of occurring only on the cathode surface. Under the conditions of an electrolytic cell current density of $100 A/m^2$, water flow rate of $100 mL/min$, acid solution extraction flow rate of $15 mL/min$ and iron-based electrocoagulation current density of $60 A/m^2$, the hardness of the effluent decreased from $500 mg/L$ (calculated as $CaCO_3$) to $190 mg/L$, with an energy consumption for removing $CaCO_3$ being only $3.59 kW \cdot h/kg$. The non-diaphragm electrolysis-electrocoagulation coupled

收稿日期:2023-06-07

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2021MB003);山东省自然科学基金青年基金(ZR2021QB205)

作者简介:李 凯(1998—),男,山东临沂人。硕士,研究方向为电化学水处理。E-mail:lk1401580837@163.com。

*通信作者:江 波(1986—),男,江苏连云港人。博士,教授,主要从事电化学水处理方面的研究。E-mail:bjiang86upc@163.com。

hardness removal system is mainly driven by electrons, which avoids the transportation and use of chemicals and provides a new idea for the softening of circulating cooling water.

Key words: circulating cooling water; water softening; non-diaphragm electrolysis; electro-coagulation

循环冷却水系统广泛应用在工业生产中的冷却换热过程,在运行过程中随着循环倍数的增加,循环冷却水中的各种成垢离子不断浓缩,水中过饱和的 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等盐类析出并沉积在换热器表面以及管路中,造成循环冷却水系统的换热效率降低、管路腐蚀以及菌藻滋生等问题^[1-2]。因此,在循环冷却水系统的日常运行中,有效控制冷却水中各种成垢离子的浓度是保障系统安全稳定运行的关键措施^[3]。

目前,循环冷却水的软化方法多以化学法为主,化学法技术成熟并且效果显著。传统化学沉淀法是基于溶度积原理,通过向水中投加化学药剂使之与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 反应形成溶解度很小的 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀从而达到降低水中硬度之目的,但是投加的化学药剂(CaO 、 Na_2CO_3 、 NaOH 等)会造成水体的二次污染^[4]。作为化学沉淀法的升级版本,电化学软化通过阴极表面的水还原反应原位产生的 OH^- ,在阴极周围产生高碱性环境去除成垢离子,避免了运输、储存和添加化学药剂的繁琐过程^[5]。但不论是传统化学软化还是电化学软化生成的 CaCO_3 晶体都需要较长时间(约 1.5~3 h)才能沉淀^[6]。由于上述缺点,引入晶种作为成核位点为沉淀晶体的成核和生长提供巨大的表面积,从而显著提高了沉淀动力学和固液分离效率,这通常被认为是加速沉淀软化^[7]。ZHI 等^[8]提出了一种新的电化学系统,结合了传统的电化学沉淀和电絮凝过程,通过电絮凝形成的絮体作为晶种实现了电化学加速沉淀软化,但是该系统中阳极电解水产生的 H^+ 必然会对整个电化学系统的软化效果产生不可避免的影响。

本文提出了一种无膜电解-电絮凝耦合工艺,开发了以表面涂覆有催化剂的钛滤芯为阳极的无膜电解槽,其特点是可以从阳极扩散层提取电解产生的酸性出水以实现无膜电解酸碱分离。阴极的碱性出水进入电絮凝单元,电絮凝过程中原位产生的表面带电的铁絮凝体或铝絮凝体可通过静电吸引原理吸附一部分水中的成垢离子,与受电极面积限制的、发生在阴极表面附近的扩散层的电沉积软化相比,絮凝体复杂的结构以及广阔的表面积可以为 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀提供更多的沉积位点,实现了电化学加速沉淀软化。絮凝沉淀后的软化水与从阳极扩散层提取的酸液混合后,进一步降低水中剩余碱度,降低结垢风险。该反应体系中无隔膜的单腔室电解体系实现了酸碱高效分离,耦合的电絮凝体系诱导加速沉淀软化效果明显,整体运行成本低,有望推广工业化应用。

1 实验部分

1.1 材料

304 不锈钢管, $\phi 70 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 壁厚 $\delta = 1.5 \text{ mm}$ 。多孔钛滤芯, 纯度 99.9%, $\phi 30 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 过滤精度为 $50 \mu\text{m}$ 。铁板, 纯度 99.9%, $2 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 。铝板, 纯度 99.9%, $2 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 。氯化钙, CaCl_2 , 分析纯。硫酸镁, MgSO_4 , 分析纯。硫酸钠, Na_2SO_4 , 分析纯。碳酸氢钠, NaHCO_3 , 分析纯。氯化锑, SbCl_3 , 分析纯。氯化铱, IrCl_3 , 分析纯。氯化钌, RuCl_3 , 分析纯。五水合四氯化锡, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯。聚丙烯酰胺, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n$, 分析纯, 简称 PAM。所有溶液均采用电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水制备。

1.2 实验步骤

为模仿工业循环冷却水的典型成分^[9], 配制了含有 444 mg/L CaCl_2 、 120 mg/L MgSO_4 、 840 mg/L NaHCO_3 和 $1420 \text{ mg/L Na}_2\text{SO}_4$ 的模拟溶液, 故模拟溶液含有 400 mg/L 钙硬度(以 CaCO_3 计), 100 mg/L 镁硬度(以 CaCO_3 计), 500 mg/L 碱度(以 CaCO_3 计), 溶液电导率约为 3.05 mS/cm , 初始溶液 pH 值约为 8.30。此外, 配制了仅含有 $1420 \text{ mg/L Na}_2\text{SO}_4$ 的溶液用于考察电解槽的酸碱分离性能, 初始溶液 pH 约为 7.00。

在恒流模式下, 以电解槽阳极面积计, 反应体系进水流量 100 mL/min , 无膜电解槽以表面涂覆有 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ 催化层的钛滤芯为阳极, 使用 304 不锈钢圆筒作为阴极, 电极间距为 20 mm , 电

解槽有效容积约为 500 mL。电絮凝单元阳极和阴极使用同种材质,均为铁板或铝板(2 mm×50 mm×60 mm),阴阳极之间的电极间距为 10 mm,有效容积约为 500 mL。沉淀池的有效容积约为 1000 mL,内设的絮凝反应池有效容积约为 200 mL,使用蠕动泵以 0.3 mL/min 的流量泵入 0.1% PAM 溶液,使得体系中 PAM 的浓度为 3 mg/L,搅拌转速为 200 r/min。无膜电解-电絮凝耦合工艺流程见图 1。无膜电解槽见图 2,电解槽进水通电之后,阳极电解产生的酸性液体会在钛滤芯内部被抽走,从而使得阴极电解产生的碱性溶液被分离出来,实现了无隔膜单腔室的酸碱高效分离。

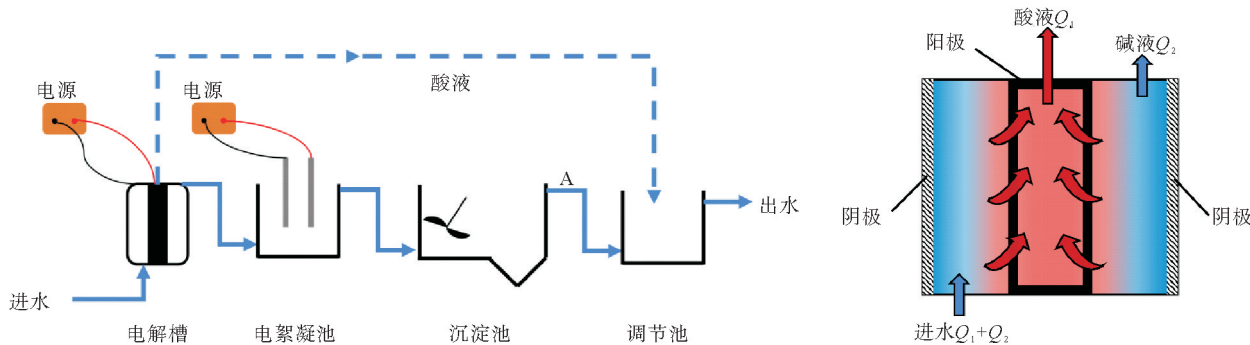


图 1 无膜电解-电絮凝耦合工艺流程

图 2 无膜电解槽示意

1.3 电极制备

Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂-IrO₂ 钛滤芯电极的制备与课题组之前的研究相同^[10-11],具体是利用草酸高温刻蚀法去除多孔钛滤芯表面惰性氧化层,将一定量的柠檬酸溶解于 60 °C 的乙二醇中,称取摩尔比为 77 : 8 : 10 : 5 的 SnCl₄·5H₂O、SbCl₃、RuCl₃、IrCl₃ 加入其中,充分搅拌至溶解得到涂覆液前驱液,将该前驱液均匀刷涂在钛基底表面,100 °C 烘干后放入马弗炉内 450 °C 下煅烧 10 min,重复 15 次,最后一次在 500 °C 下煅烧 1 h,制得相应的电极材料。

1.4 分析测试仪器

雷磁 pH 酸度计, PHS-25 型; X 射线衍射仪(XRD), D8 ADVANCE 型; 扫描电镜(SEM), Nova NanoSEM 450 型。

2 结果与讨论

2.1 酸液提取流量对电解槽酸碱分离性能的影响

pH 值是水的一个关键参数,水的软化处理需要先将 pH 值提高以促进硬度离子的沉淀,软化后再将 pH 值恢复至中性。本研究使用阳极室和阴极室流出物的 pH 值变化来衡量无膜电解槽的酸碱分离性能。

如图 3(a)所示,100 A/m² 电流密度下,在 5~25 mL/min 的抽取酸液变化范围内,其阴极室出水 pH 值分别从 7.00 增加到 11.45、11.64、11.73、11.76 和 11.80,而阳极出水 pH 值分别从 7.00 降低到 1.79、1.83、1.91、1.98 和 2.08。实验结果表明,无膜电解槽中提取阳极扩散层的酸性液体是一种可行的酸碱分离策略。随着电流密度的增加 pH 的变化并不明显,通过计算电流效率来评价酸碱分离的性能,产 H⁺ 和 OH⁻ 的电流效率计算如式(1)所示^[12]:

$$\eta = \frac{F \times \Delta n(\text{H}^+/\text{OH}^-)}{I \times t} \quad (1)$$

式中: η 为电流效率,%; F 为法拉第常数,取 96 485 C/mol; $\Delta n(\text{H}^+/\text{OH}^-)$ 为产生 H⁺ 或 OH⁻ 的量, mol; I 为电流, A; t 为处理时间, h。

如图 3(b)所示,100 A/m² 电流密度下,在 5~25 mL/min 的抽取酸液变化范围内,其阴极电解水生成 OH⁻ 的电流效率分别从 45.3% 增加到 66.5%、77.3%、77.8% 和 79.8%,而阳极电解水生成 H⁺ 的电流效率分别从 13.7% 增加到 22.5%、31.2%、35.5% 和 35.2%。当酸液的提取流量达到 15 mL/min,再进一步提高酸液的提取流量时,电解水的电流效率很难进一步提升,因此后续实验如未明确说明,酸液的提取流量均为 15 mL/min。

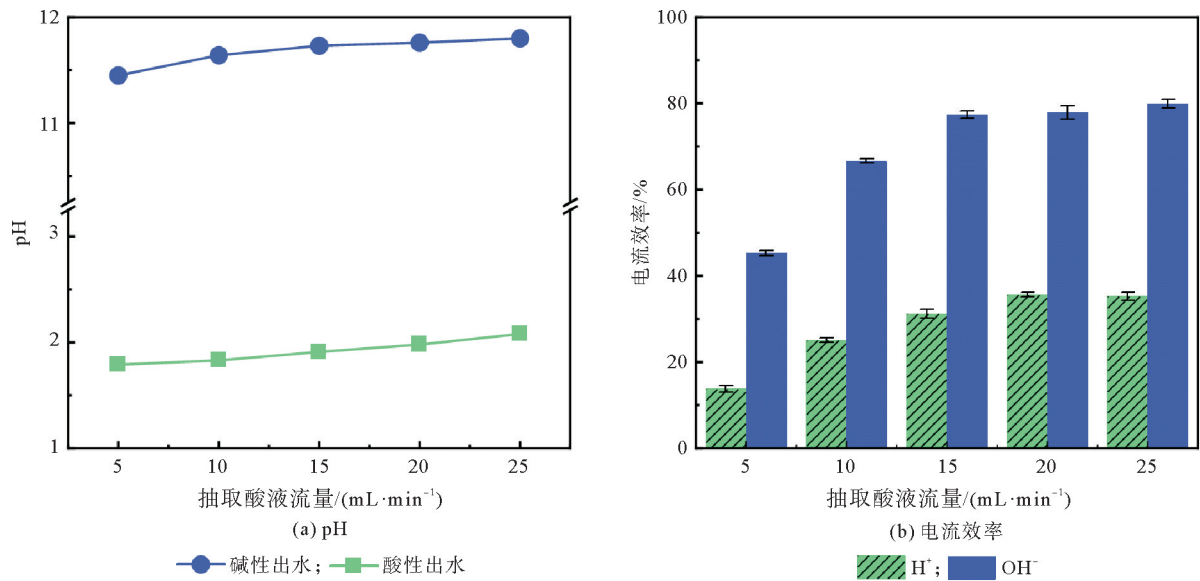


图 3 抽取酸液流量对电解槽酸碱分离的影响

2.2 晶种对硬度离子沉降的影响

将电絮凝与电解耦合,利用电絮凝产生的大量絮凝体为碱性水中硬度结晶去除提供晶种,加速硬度离子结晶沉降。为了更直接地体现效果差异,点 A(图 1)在有无电絮凝条件下均取样 1 L,测量其上清液硬度随时间的变化。典型的实验进水流量为 100 mL/min,酸液的提取流量为 15 mL/min,电解槽电流密度为 100 A/m²,电絮凝单元电流密度为 60 A/m²。图 4 显示了碱性出水经过自然沉淀和电絮凝诱导加速沉淀软化处理后其硬度随时间变化的情况,耦合体系内硬度离子可实现快速结晶去除,而电解单元碱性出水中硬度自然沉淀去除所需时间长达 2 h,这意味着在实际应用中自然沉淀法需要修建巨大的沉淀池,显然是不经济的。以上实验数据证明了通过电絮凝产生的絮凝体作为晶种诱导加速沉淀软化是可行的,且 Fe 电絮凝与 Al 电絮凝展现出了相似的处理效果。

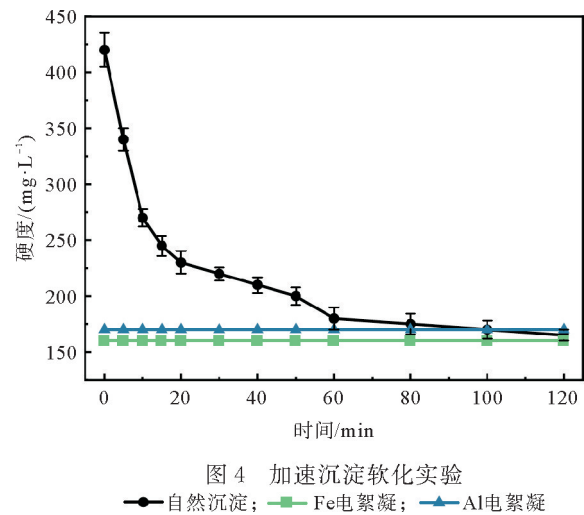


图 4 加速沉淀软化实验

—●— 自然沉淀; —■— Fe电絮凝; —▲— Al电絮凝

2.3 电解槽电流密度对出水剩余硬度和能耗的影响

电流密度是影响电解产酸产碱性能的关键参数,直接影响无膜电解-电絮凝耦合工艺的软化效率。电化学反应过程中,电流密度越大,阴极析氢反应越强烈,析氢反应产生的 OH⁻ 浓度就越大,对应的软化效果也越好。

如图 5 所示,在电絮凝池中使用 60 A/m² Fe 电絮凝条件下,研究了电解槽的电流密度对硬度去除效果的影响,随着电解槽的电流密度由 0 A/m² 分别增加至 20、60、100、140、180 A/m²,水中剩余硬度由 500 mg/L 分别降低至 420、260、190、180、150 mg/L,总体而言,水中剩余硬度随着电流密度的增加呈现下降的趋势,但仅靠增加电流密度,软化效果难以得到大幅度的提升。当电流密度较小时,阴极电解过程中 OH⁻ 产量较少,难以和 HCO₃⁻ 反应产生足量的 CO₃²⁻,不能和 Ca²⁺ 结合形成 CaCO₃;若电流密度过大,则阳极产生的高浓度 H⁺ 会扩散至本体溶液中,一方面会将 HCO₃⁻ 转化为气态 CO₂,另一方面会与扩散至本体溶液的 OH⁻ 中和,因此难以继续提升硬度的去除效率。此外, Mg²⁺ 在该体系中去除效果并不明显,这是由于 Mg²⁺ 以 Mg(OH)₂ 的结晶形式高效去除需要 pH > 10.5^[13],而水中大量的 HCO₃⁻ 是一种缓冲物质,即使电解槽电流密度为 180 A/m² 时,在该耦合工艺中絮凝沉淀池的 pH 仅为 9.43(图 6),无法驱动镁的硬度高效结晶去除。

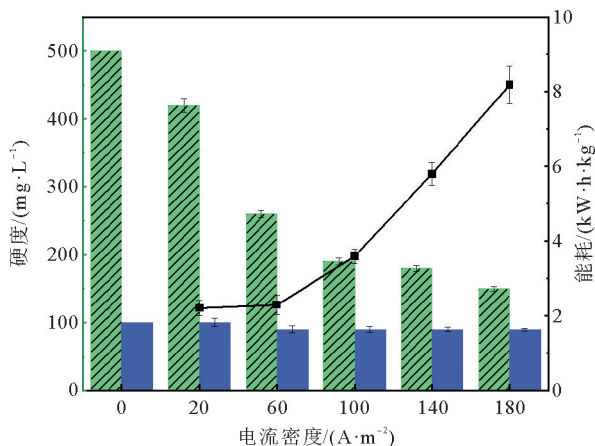


图5 电解槽电流密度对出水剩余硬度和能耗的影响

■ 硬度; ■ Mg硬度; —■ 能耗

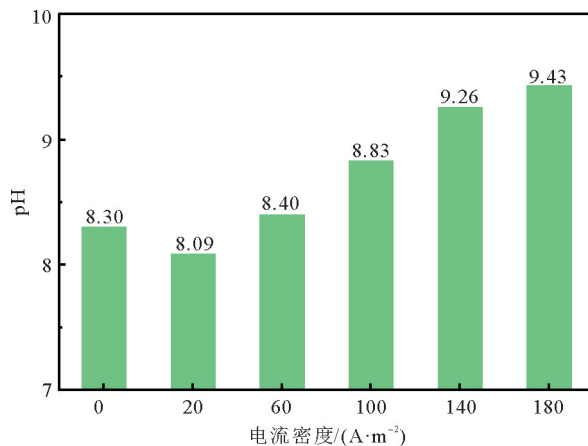


图6 电解槽电流密度对沉淀池出水 pH 的影响

在实际的工业应用中还需进一步考虑能耗问题,能耗可通过式(2)计算^[14]:

$$E = \frac{U \times I \times t}{\Delta m} \quad (2)$$

式中: E 为能耗, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$, 包括电解能耗和电絮凝能耗; U 为平均电压, V ; I 为电流, A ; t 为处理时间, h ; Δm 为去除硬度质量, g , 按照 CaCO_3 计。

如图5所示,电流密度为 $20 \text{ A}/\text{m}^2$ 时,去除 CaCO_3 的能耗仅为 $2.21 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$;电流密度增加到 $100 \text{ A}/\text{m}^2$ 时,能耗仅为 $3.59 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$;而电流密度升至 $180 \text{ A}/\text{m}^2$ 时,能耗同步增加至 $8.19 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 。进一步提升电流密度会增加硬度的去除效率,但同时会导致能耗翻倍地增长,因此在实际工业应用过程中,在保证处理后出水水质的基础上一般选择较小的电流密度来降低运行成本,节约能源。综合考虑到软化效果以及能耗成本,因此后续实验如未明确说明,电解槽的电流密度将使用 $100 \text{ A}/\text{m}^2$ 。

2.4 电絮凝电流密度对出水剩余硬度和能耗的影响

图7展示了Fe和Al电絮凝电流密度对水中剩余硬度和能耗的影响。如图7(a)所示,随着Fe电絮凝电流密度由 $0 \text{ A}/\text{m}^2$ 分别增加至 $20, 60, 100, 140 \text{ A}/\text{m}^2$, 水中剩余的硬度有缓慢减少的趋势,分别从 $500 \text{ mg}/\text{L}$ 降低到 $195, 190, 185, 175 \text{ mg}/\text{L}$, 电絮凝电流密度的增加对硬度去除促进作用有限,说明电絮凝吸附作用有限。如图7(b)所示,Al电絮凝体系和Fe电絮凝呈现相似的除硬趋势,进一步增加电流密度提升的软化效果有限,随着Al电絮凝电流密度由 $0 \text{ A}/\text{m}^2$ 分别增加至 $20, 60, 100, 140 \text{ A}/\text{m}^2$, 水中剩余的硬

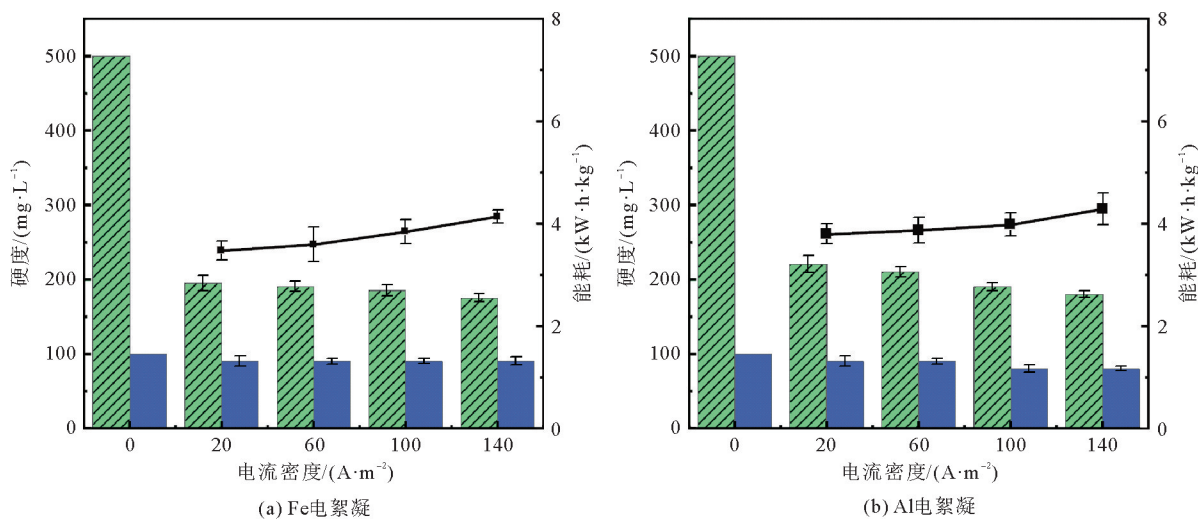


图7 电絮凝电流密度对出水剩余硬度和能耗的影响

■ 硬度; ■ Mg硬度; —■ 能耗

度分别从 500 mg/L 降低到 220、210、190、180 mg/L。增大电絮凝的电流密度对硬度去除的促进效果有限,这与 HAKIZIMANA 等^[15]的研究结果相似,HAKIZIMANA 等使用电絮凝作为海水淡化的预处理工艺,结果表明仅有 10% 的硬度得以去除。虽然 Al 电絮凝与 Fe 电絮凝随着电流密度的增加展现出相似的促进效果,但在相同电流密度下,Al 电絮凝对软化效果的促进作用低于 Fe 电絮凝,使得 Al 电絮凝的能耗要高于 Fe 电絮凝。在电絮凝电流密度为 60 A/m² 时,Al 电絮凝去除 CaCO₃ 的能耗为 3.86 kW·h/kg,而 Fe 电絮凝仅为 3.59 kW·h/kg。

2.5 沉淀物分析

收集沉淀池中的沉淀物,经去离子水彻底清洗后自然干燥,并采用 SEM 和 XRD 等表征手段对沉淀物进行晶型和形貌分析。图 8 为 Fe 和 Al 电絮凝沉淀物的 SEM 图,两种电絮凝沉淀物中 CaCO₃ 的晶型主要以针状的文石为主,还有少量的菱形方解石的存在。图 9 为 Fe 和 Al 电絮凝沉积物与标准卡片方解

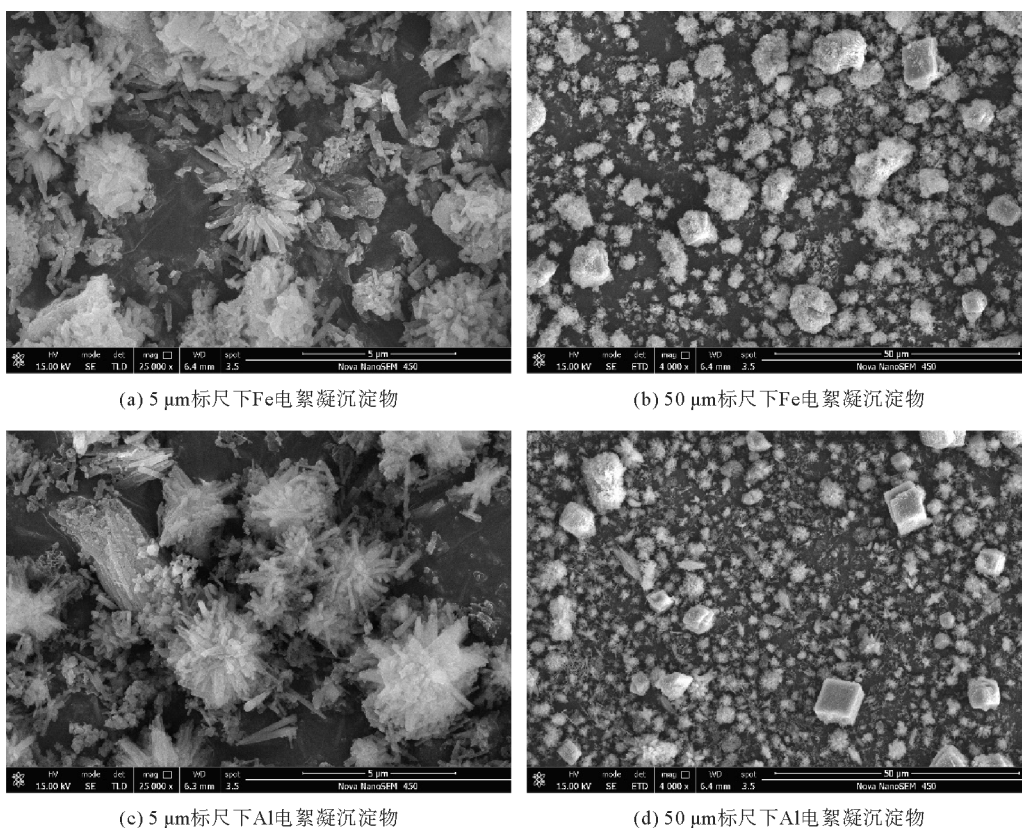


图 8 不同放大倍数的 Fe 和 Al 电絮凝沉积物的 SEM 图

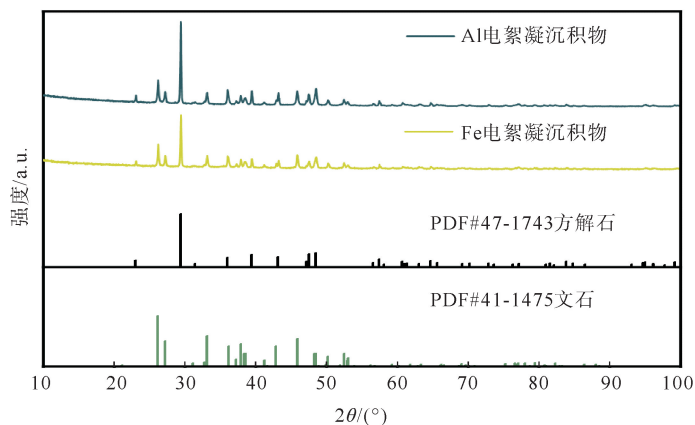


图 9 Fe 和 Al 电絮凝沉积物的 XRD 图

石 PDF # 47-1743 和文石 PDF # 41-1475 的 XRD 谱图,两种电絮凝沉积物均出现了方解石在 29.40° 对应 (104) 晶面以及文石在 26.21° 对应 (111) 晶面的特征峰。

3 结论

本文开发了一种适用于循环冷却水软化的无膜电解-电絮凝耦合工艺,通过考察酸液提取流量对电解槽酸碱分离性能的影响、晶种对硬度离子沉降的影响、电解槽电流密度和电絮凝电流密度对水体软化效果以及能耗的影响,明确了该工艺用于冷却水软化的可行性,结论如下:

1) 无膜电解槽以表面涂覆有催化剂的钛滤芯为阳极,电解产生的酸性液体会在钛滤芯内部被抽走,使得阴极电解产生的碱性溶液被分离出来,从而实现无隔膜单腔室的高效酸碱分离。在使用 pH 为 7.00 的 Na_2SO_4 溶液,电解槽电流密度为 100 A/m^2 ,进水流量为 100 mL/min ,酸液的提取流量为 15 mL/min 的条件下,碱液出水 pH 为 11.73,电流效率为 77.3%;酸液出水 pH 为 1.91,电流效率为 31.2%。

2) 电絮凝产生的絮凝体是一种可作为成核位点的晶种,其复杂的结构以及广阔的表面积可以促进沉淀晶体的成核、生长与聚集,提高了沉淀动力学的速率和固液分离的效率,克服了自然沉淀处理周期长、占地面积大的缺点,避免了传统电沉积沉淀工艺对电极面积的要求。本研究中 Fe 和 Al 电絮凝体系均实现了硬度离子的快速沉降,而同等条件下自然沉淀体系硬度去除所需时间长达 2 h。

3) 在电解槽电流密度为 100 A/m^2 ,进水流量为 100 mL/min ,酸液的提取流量为 15 mL/min ,Fe 电絮凝电流密度为 60 A/m^2 的条件下,出水硬度从原水的 500 mg/L (以 CaCO_3 计)降低至 190 mg/L ,去除 CaCO_3 的能耗仅为 $3.59 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ 。在相同条件下,仅将 Fe 电絮凝更换为 Al 电絮凝后,出水硬度从原水的 500 mg/L 降低至 210 mg/L ,能耗为 $3.86 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ 。通过对絮凝沉淀物的 SEM 与 XRD 表征分析,沉淀物中的 CaCO_3 主要以文石为主,同时伴有少量的方解石存在。

综上所述,无膜电解-电絮凝耦合工艺将在一定程度上完善传统电化学软化技术的不足,为循环冷却水的高效除硬提供新的借鉴和思考。

参考文献(References):

- [1] XU Hao, XU Zhicheng, GUO Yifei, et al. Research and application progress of electrochemical water quality stabilization technology for recirculating cooling water in China: A short review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101433.
- [2] LV Yang, LU Kai, REN Yongsheng. Composite crystallization fouling characteristics of normal solubility salt in double-pipe heat exchanger[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 156: 119883.
- [3] HASSON David, CORNEL Andrei. Effect of residence time on the degree of CaCO_3 precipitation in the presence of an anti-scalant[J]. *Desalination*, 2017, 401(1): 64-67.
- [4] HASSON David, SIDORENKO Georgiy, SEMIAT Raphael. Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system[J]. *Desalination*, 2010, 263(1): 285-289.
- [5] GUO Yifei, XU Zhicheng, GUO Siyuan, et al. Practical optimization of scale removal in circulating cooling water: Electrochemical descaling-filtration crystallization coupled system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 284: 120268.
- [6] JAMES Menelik, WILLIAM A Mitch. Electrochemical generation of hydroxide for precipitative water softening[J]. *ACS ES & T Water*, 2022, 2(12): 2677-2685.
- [7] QU Dan, WANG Juan, WANG Longlong, et al. Integration of accelerated precipitation softening with membrane distillation for high-recovery desalination of primary reverse osmosis concentrate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 67(1): 21-25.
- [8] ZHI Suli, ZHANG Keqiang. Hardness removal by a novel electrochemical method[J]. *Desalination*, 2016, 381: 8-14.
- [9] LIU Yijie, NIU Qinghe, ZHU Juntao, et al. Efficient and green water softening by integrating electrochemically accelerated precipitation and microfiltration with membrane cleaning by periodically anodic polarization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137832.
- [10] ZHU Juntao, BA Xuchen, GUO Xiaobin, et al. Oxochlorides induced over-evaluation of electrochemical COD removal performance over dimensionally stable anode (DSA): The roles of cathode materials[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 303: 122197.
- [11] WANG Jingru, BA Xuchen, ZHAO Zekun, et al. Environmentally friendly fabrication of $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ anode with in situ incorporation of reduced TiO_2 interlayer[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(5): 053502.