

阴阳两极降解废水中氯酚的研究

祝 巨,曾 翎,周斌斌

(浙江科技学院 生物与化学工程系,浙江 杭州 310023)

摘 要:研究了氯酚废水(100~800 mg/L)在阳极为经氟树脂改性的 β -PbO₂,阴极为镍铬钛合金网上的电催化降解。考察了曝气、pH值、电流对氯酚降解效率的影响。结果表明,在氧气流量为0.05 m³/h、pH3.0、电流密度为0.7 A时,氯酚的降解效率最好。该方法用于处理含酚浓度大、酸性高的废水,可以不经稀释或中和调节等预处理而直接处理,具有很好的应用前景。

关键词:阴阳电极;电催化;氯酚降解;废水处理

中图分类号: O646.54; X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2004)02-0088-04

近年来,电催化技术以其处理效率高、操作简便易实现自动化、环境兼容性好等优点引起了研究者的广泛关注^[1,2]。目前对有机物的电化学催化降解研究大多侧重于阳极反应^[3~5],而阴极还原的降解作用没有引起足够的重视^[6]。实际上,在连续曝氧下,氧气扩散于溶液中成为溶解氧[O₂(aq)],吸附在有催化活性的阴极表面[O₂(ads)]电化学还原为过氧化氢,若以Fe²⁺为催化剂,则形成类似Fenton试剂,这种方法被称为“电芬顿”工艺(Electro-Fenton Process)^[7~9]。该方法已被用来降解难生化降解的有机污染物,如氯酚类^[10]、香豆酸^[11],用于工业废水的处理也有报道^[12]。这种方法虽然取得了一定的效果,但由于受电极反应控制过氧化氢产生量有限,限制了处理效果^[13]。尽管有不少上述阳极氧化或阴极还原工艺的探索以提高有机污染物氧化降解的效果,但试图通过阳极氧化和阴极还原这一整体来提高处理效率,未有文献报道。这种通过阳极、阴极分别反应产生氧化物共同降解有机污染物的方法被称之为成对电催化(Paired electrocatalysis)^[14]。本文探讨氯酚的阴阳两极的催化降解行为,从而达到同时发挥阴阳两电极电催化降解作用,以提高氯酚的总去除效率。

1 实验部分

1.1 实验主要试剂

实验中所用试剂均为分析纯(特别标注的除外),采用二次蒸馏水配成一定浓度的储备液。色谱试样:乙腈(色谱纯,美国Tedia公司),苯酚、对苯二酚(杭州双林化工试剂厂),草酸(宜兴红塔第二原料厂),对苯醌、反丁烯二酸(CP,上海试剂一厂)。处理水样:氯酚(上海化学试剂公司)。

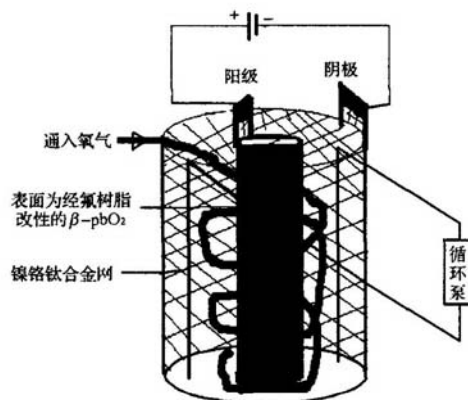


图1 实验装置流程图

收稿日期: 2003-10-25

基金项目: 浙江省分析测试基金资助项目(02048)

作者简介: 祝 巨(1967—),男,浙江岱山人,讲师,主要从事分析化学教学与研究。

1.2 实验装置及流程

图1为实验装置流程图。电催化反应器阳极为经氟树脂改性的 β - PbO_2 ,阴极为镍铬钛合金网,呈圆桶状同心放置,设计有效容积为1 L。电催化降解废水为一定浓度氯酚和电解质配水而成,电解质为 Na_2SO_4 。在阴极区曝氧气,并在每次电催化前使废水中溶解氧饱和。通过循环泵使废水在电催化反应器中反应储槽间循环。每隔一定时间从反应储槽中取样约5 mL。

1.3 分析方法

1.3.1 氯酚浓度分析 氯酚及其降解产物的浓度用高效液相色谱(HPLC, Gilson, France)进行分析。移动相用乙腈和水溶液,加入磷酸。HPLC的相关参数:型号 GILSON MODEL 302;淋洗液类型,乙腈/水(体积比)为45/55;分析样品流速1.0 mL/min;注入样品体积50 μL 。

1.3.2 化学需氧量(COD)测定 重铬酸钾快速液配置:10.216 g 重铬酸钾+167 mL 浓硫酸+33 g 硫酸汞,定容至1 000 mL;标准溶液:500 mL/L 苯二甲酸氢钾;测定的溶液:1.5 mL 重铬酸钾快速液+2.5 mL 样品+3.5 mL Ag_2SO_4 。然后利用分光光度计进行测定。

1.3.3 电流效率(ICE)计算 降解过程中的电流效率(ICE)用COD 进行计算,公式如下:

$$\text{ICE} = \frac{|(\text{COD})_t - (\text{COD})_{t+\Delta t}|}{8 \cdot I \cdot \Delta t} \cdot F \cdot V \cdot 100\%$$

式中: COD_t 、 $\text{COD}_{t+\Delta t}$ 分别表示降解时刻 t 、 Δt 时的化学需氧量 $\text{COD}(\text{g}/\text{dm}^3)$; F 为法拉第常数(96 487 C/mol), V 为溶液体积(dm^3); I 为电流密度(A)。

1.3.4 COD 或有机物去除率(η)的定义

$$\eta = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

式中: C_0 、 C 分别为降解零时刻和 t 时刻的 COD 值或有机物浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 曝气的影响

从图2和图3可以看出,实验在只通氧气的情况下,降解效率不到10%,经色谱分析,中间产物并没有苯醌和有机酸生成。这表明氧气的氧化能力弱,不足以破芳香环降解成有机酸。在只加电流的情况下,能降解60%左右,但效果也不是很明显。而在通电和通氧气的状况下,对氯酚的降解效率可以达到85%以上,并且对主要的中间产物苯醌等也有很好的降解效果。所以,本实验采用了通电和通氧气的条件。实验表明,在电催化中,氯酚降解速率的提高,氧气直接氧化氯酚并不占主要作用。在氯酚的降解中,除了阳极氧化作用和空气的直接氧化作用外,还发生了分子氧在阴极的还原产生过氧化氢,这已被多位研究者证实^[15]。因此,在

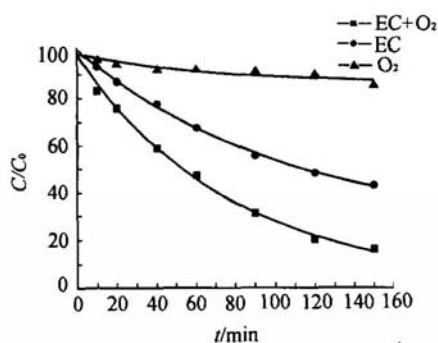


图2 电流密度与氧气作用对氯酚降解效果的影响
氯酚含量 100 mL/L, pH 6, Na_2SO_4 5 g/L, 氧气流量
0.05 m^3/h , 电流密度 0.7 A, 容量 1 000 mL

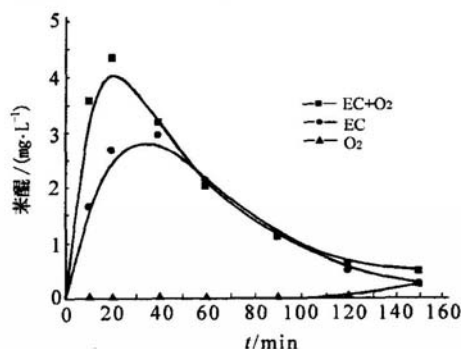


图3 电流密度与氧气作用对苯醌降解效果的影响
氯酚含量 100 mL/L, pH 6, Na_2SO_4 5 g/L, 氧气流量
0.05 m^3/h , 电流密度 0.7 A, 容量 1 000 mL

我们的实验体系中,上述增强作用的可能解释应该是氧气参与电极反应还原成过氧化氢,间接氧化作用使得氯酚的降解速率大为加快。

2.2 pH 的影响

从图 4 和图 5 可以得出,在所考察的范围内,基本上是酸度越大降解效率越大,这说明对酸度比较大的废水该方法可以不经稀释或中和调节而直接处理。实验在 pH3 和 pH6.28 的条件下效果比较好。参考以前的实验研究,应该是在 pH3 左右条件下效果最好。

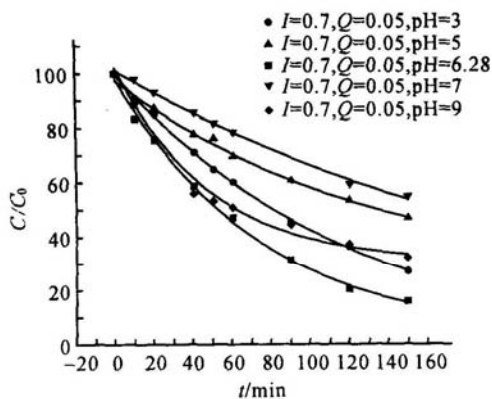


图 4 pH 对氯酚降解效果的影响
氯酚含量 100 mL/L, 电流密度 0.7 A, Na_2SO_4 5 g/L, 氧气流量 0.05 m^3/h , 容量 1 000 mL

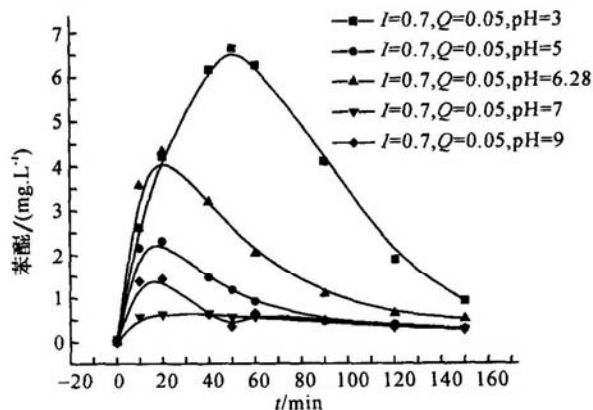


图 5 pH 对苯醌降解效果的影响
氯酚含量 100 mL/L, 电流密度 0.7 A, Na_2SO_4 5 g/L, 氧气流量 0.05 m^3/h , 容量 1 000 mL

2.3 电流的影响

从图 6 和图 7 可以得出,在氯酚的降解过程中,降解效率并不是随着电流密度的增加而增大。虽然对降解的中间产物苯醌的持续降解是选择电流密度大比较好,但从降解氯酚综合能耗的总效率中可以看出,效果还是在 0.7 A 时好,并且其降解苯醌的效率跟大密度电流也相差无几。

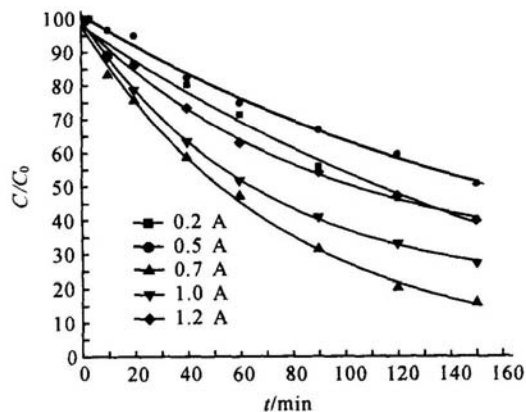


图 6 电流密度对氯酚降解效果的影响
氯酚含量 100 mL/L, pH6, Na_2SO_4 5 g/L, 氧气流量 0.05 m^3/h , 容量 1 000 mL

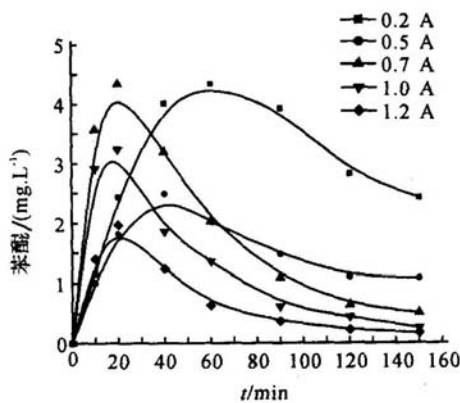


图 7 电流密度对苯醌降解效果的影响
氯酚含量 100 mL/L, pH6, Na_2SO_4 5 g/L, 氧气流量 0.05 m^3/h , 容量 1 000 mL

考虑到实际应用中的能耗问题,本实验也研究了电流效率。如图 8 所示,每条电流效率曲线都呈先迅速上升后缓慢下降的趋势,这说明有机物浓度的变化对电流效率有一定影响。不同电流的 ICE 值相差比较大,0.2 A 电流下的 ICE 值可以维持在 40% 以上,电流效率很高,但对氯酚和苯醌的降解效率却比较差。电流为 0.7 A 时,虽然 ICE 有了一定程度的下降,但 COD 下降比较多,对氯酚和苯醌的降解效率比较高,从能耗考

虑还是有可行性,ICE 可以维持在 20%~30%。电流在 0.5 A 和 1.0 A 时,降解效率不高,电耗也比较大,缺少可行性。

3 结 论

降解效果不随电流密度的增大而增加,通过平行实验和工程应用总结得出电流密度选择为 0.7 A;降解效果随氧气流量的增大而增加,但考虑到工程应用的效益,只采用了流量为 0.05 m³/h;应该在 pH3 左右降解效果最佳。

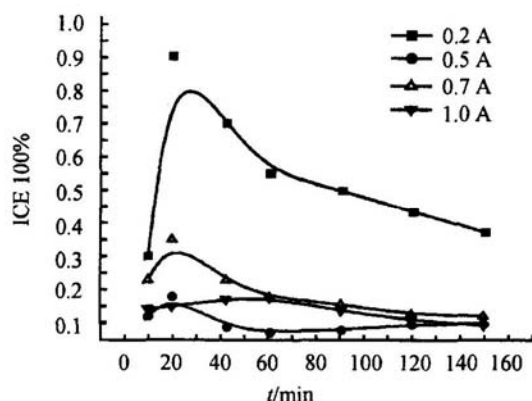


图 8 不同电流对 ICE 的影响

氯酚含量 100 mL/L, pH 6.28, Na₂SO₄ 5 g/L, 氧气流量 0.05 m³/h, 容量 1 000 mL

参考文献:

- [1] Comninellis Ch, Nerini A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment[J]. J Appl Electrochem, 1995, 25: 23-28.
- [2] Rajeshwar K, Ibanex J G, Swain G M. Electrochemistry and the environment[J]. J Appl Electrochem, 1994, 24: 1077-1091.
- [3] Tahar N B, Savall A. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide; a comparison of the activities of various electrode formulations[J]. J Appl Electrochem, 1999, 29: 277-283.
- [4] Feng Jiangren, Houk L L, Johnson D C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions; the electrochemical incineration of Benzoquinone[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 3627-3631.
- [5] Polcaro A M, Palmas S. Electrochemical oxidation of chlorophenols[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 1791-1798.
- [6] Brillas E, Bastida R M, Liosa E. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 1733-1741.
- [7] Sudoh M, Koder T, Sakai K, et al. Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent[J]. J Chem Eng, 1986, 19: 513-518.
- [8] Hsiao Y L, Nobe K. Oxidative reactions of phenol and chlorobenzene with in situ electrogenerated Fenton's reagent[J]. Chem Eng Comm, 1993, 126: 97-110.
- [9] Brillas E, Saulea R, Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation process[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 759-765.
- [10] Oturan M A, Oturan N, Lahitte C, et al. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant pentachlorophenol[J]. J Electroanal Chem, 2001, 507: 96-102.
- [11] Saracco G, Solarino L, Specchia V, et al. Electrolytic abatement of biorefractory organics by combining bulk and electrode oxidation processes[J]. Chem Eng Sci, 2001, 56: 1571-1578.
- [12] Panizza M, Cerisola G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's Reagent[J]. Water Res, 2001, 35: 3987-3992.
- [13] Chou S S, Huang Y H, Lee S N, et al. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method[J]. Water Res. 1999, 33: 751-759.
- [14] Do J S, Yeh W C. Paried electrooxidative degradation of phenol with in situ electro generated hydrogen peroxide and hypochlorite[J]. J Appl Electrochem, 1996, 26: 673-678.
- [15] Alvarez-Gallegos A, Pletcher D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions[J]. Electrochimica Acta, 1998, 44: 853-861.

(下转第 104 页)

(上接第 91 页)

Degradation of chlorophenol in the wastewater with anodic-cathodic electrocatalysis

ZHU Ju, ZENG Ling, ZHOU Bin-bin

(Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Low concentration of chlorophenol as a contaminant of wastewater treatment by Electro-catalytic degradation on a fluorine resin modified β -PbO₂ anode nickel chromium titanium alloy net cathode. Various influence factors such as sparged oxygen, initial pH and electric current were examined. The result shows that the degradation efficiency of chlorophenol is the best in 0.05 m³/h sparged oxygen, initial pH 3.0 and applied current 0.7A. The method shows promising applicability for treating phenolic water in high acidity without pretreatment such as dilution or neutralization.

Key words: anodic-cathodic; electrocatalysis; chlorophenol degradation; wastewater treatment