

文章编号:1671-6833(2004)03-0042-04

电催化氧化法处理难降解有机废水

李志美, 李霞, 李风亭

(同济大学化学系, 上海 200092)

摘要:采用电催化氧化法对高浓度含酚废水进行处理,考察了pH值、温度、电压、NaCl的投加量等因素对酚去除率、COD去除率的影响.结果表明,这种方法能有效去除废水中的酚和COD,特别是电压、NaCl的投加量这两个因素对酚和COD的去除率影响较大.采用了两种复合电催化氧化法处理含酚废水,一种是直接投加H₂O₂,结果表明酚去除率可达95%以上;另一种是加浓H₂SO₄,在适宜条件下,酚去除率可达90%以上.由此得出,对含难降解有机物废水的处理,电催化氧化法能达到满意的效果.

关键词:电催化氧化;含酚废水;Fenton试剂;复合催化电解法

中图分类号:X 52.43

文献标识码:A

0 引言

含酚废水是一种来源广、危害严重的工业废水,具有COD值较大的特点,其毒性会妨碍水生生物生活与繁殖,危害农业生产^[1].饮用水源如果含有酚,会危害人体健康,即使酚的浓度只有0.002 mg/L,用氯消毒时也会产生氯酚恶臭.采用含酚废水模拟难降解有机废水.

电催化氧化是通过阳极反应直接降解有机物,或通过阳极反应产生羟基自由基、臭氧一类的氧化剂降解有机物,该法使有机物分解更加彻底,不易产生有毒的中间产物,更符合环境保护的要求^[2].长期以来,受电极材料的限制,电催化氧化降解有机物过程的电流效率低、电耗很高,难以工业化.80年代后,国内外许多学者从研制高电催化活性电极材料入手,取得了较大的突破^[3].村上幸夫等人的研究表明,铜盐在对酸、胺、表面活性剂等进行的催化湿式氧化处理式均有很好的催化作用^[4].李义欠^[5]等采用复合氯氧化剂处理焦化废水,色度从140倍降至60倍以下,其它污染物指标亦有明显降低.

复合催化电解法对有机物的降解机理是通过阳极反应,氧化分解难降解的有机物;或通过阳极反应产生氧化性物质对有机物产生氧化作用,它是一种新型电催化氧化法^[6].在电催化反应中,通过电解产生的O₂和外界可提供的O₂在阴极上还

原产生H₂O₂^[7].

1 实验部分

主要仪器设备包括:电热恒温水浴锅(型号为HH-S11,温度范围是37~100℃);72S分光光度计;石墨为阳极,不锈钢为阴极,放入电热恒温水浴锅中进行电解.极板宽3.3cm,极板间距3.0cm,浸入水中约5.7cm.

(1) 电催化氧化处理含酚废水:在初始条件为T=30℃,NaCl浓度为3g/L,U=5V,pH=3,反应时间为60min,投加活性炭情况下,分别改变pH值、电压U、反应时间t、温度、NaCl的投加量这几个因素来考察对酚去除率的影响.

(2) 复合催化电解处理含酚废水:①使用Fenton试剂,Fenton试剂的Fe²⁺浓度为6×10⁻⁴mol/L,双氧水溶液浓度为33g/L,电解后再取样进行分析.②采用FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O与浓硫酸进行复合电解.加入浓度为0.25g/L的FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O,Fe²⁺浓度约为6×10⁻⁴mol/L.改变浓硫酸的量,在不同条件下进行电解,然后取样分析.

(3) 难降解有机物的电解:吡啶、甲胺磷、邻氯苯酚、三氯甲烷等均为难降解有机物.选取最佳实验条件,对这些物质的一定浓度的溶液进行电解,然后再对水样进行色度和COD的分析.

收稿日期:2004-04-10;修订日期:2004-06-20

基金项目:国家“863”高新技术研究发展计划子课题(2002AA601023)

作者简介:李志美(1970-),女,江苏省盐城市人,同济大学硕士研究生,主要从事环境化学方面的研究.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果与讨论

2.1 电催化氧化处理含酚废水

2.1.1 pH 值对酚去除率的影响

在初始实验条件下,改变溶液的pH 值pH 值对酚去除率的影响情况如图 1 所示. 结果表明:pH 值最佳范围为 1.5~2.5(酸性),去除率达 50.6%.

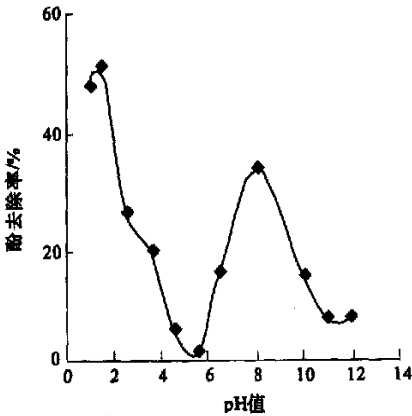


图 1 pH 值对酚去除率的影响

Fig.1 The impact of pH on the removal efficiency of phenol

2.1.2 反应时间对酚去除率的影响

分别在放活性炭的条件下和不放的条件下进行比较. 取pH=2,其它条件相同情况下,改变反应时间进行试验. 酚去除率随反应时间的变化关系如图 2 所示. 结果表明:放活性炭时比不放活性炭时去除效果要好;反应时间 达 120 min,酚去除率可达 48.4%.

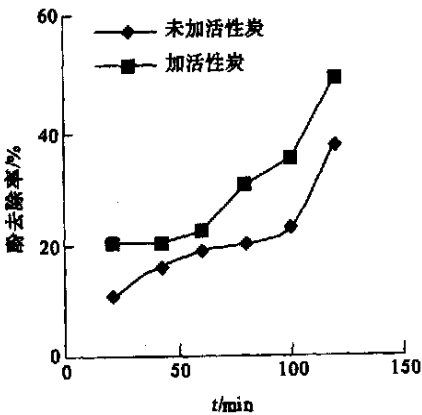


图 2 反应时间对酚去除率的影响

Fig.2 The impact of reaction time on the removal efficiency of phenol

2.1.3 电压对酚去除率的影响

在 $t = 120\text{ min}$, $\text{pH} = 2$ 时,加入活性炭,其它条件同初始条件,改变电压进行实验,酚去除率随电压变化关系如图 3 所示. 试验结果表明:随着电压 U 的增高,酚去除率增加,当电压为 15 V 时,

酚去除率最大.但考虑到电压为 15 V 时耗电量过大,故取适宜电压为 10 V,此时酚去除率达 40%.

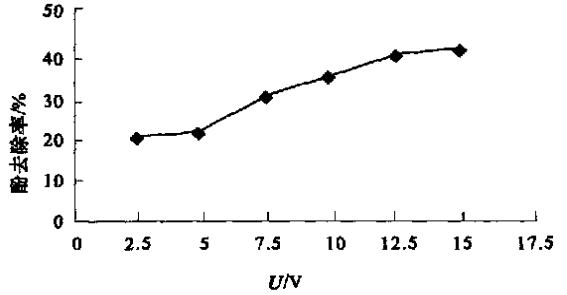


图 3 电压对酚去除率的影响

Fig.3 The impact of voltage on the removal efficiency of phenol

2.1.4 温度对酚去除率的影响

在 $t = 120\text{ min}$, $\text{pH} = 2$, $U = 10\text{ V}$, NaCl 浓度为 3 g/L 的条件下,改变温度进行试验. 实验结果表明,随着温度的升高,酚去除率增大.但温度过高,对电极有损坏,故适宜温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.1.5 NaCl 投加量对酚去除率的影响

在温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,改变 NaCl 的投加量,其它条件如 2.1.4 进行试验. 酚去除率随 NaCl 投加量变化关系如图 4 所示. 结果表明: NaCl 的最佳投加量为 7 g/L ,酚去除率可达 42%.

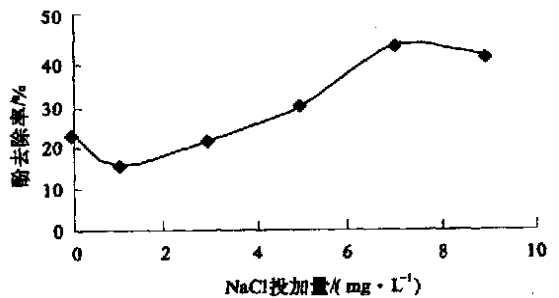


图 4 NaCl 投加量对酚去除率的影响

Fig.4 The impact of the added NaCl amount on the removal efficiency of phenol

2.2 复合电解催化处理含酚废水

2.2.1 双氧水浓度对酚去除率的影响

在反应条件为:苯酚溶液浓度约为 1.0 g/L , $\text{pH} = 2$, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U = 10\text{ V}$, $t = 120\text{ min}$, NaCl 浓度为 9 g/L , Fe^{2+} 浓度为 $6 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$,改变双氧水浓度进行试验. 酚去除率随双氧水浓度的变化关系如图 5 所示. 结果表明: H_2O_2 适宜投加浓度为 60 mg/L ,酚去除率可达 76%.

2.2.2 浓硫酸投加量对酚去除率的影响

在加活性炭, NaCl 浓度 9 g/L , $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 120\text{ min}$, $U = 10\text{ V}$, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 0.25 g/L 的条件下,改变浓硫酸的投加量进行试

验.浓硫酸的投加量与酚去除率的关系如图 6 所示.结果表明:浓硫酸的投加量为 2.5 mL/L 时处理效果较好,酚去除率可达 88%.

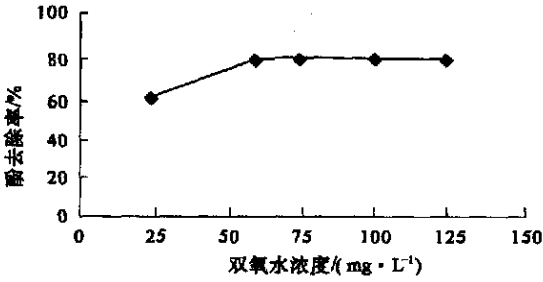


图 5 双氧水浓度对酚去除率的影响

Fig. 5 The i mpact of the concentration of H_2O_2 on the removal efficiency of phenol

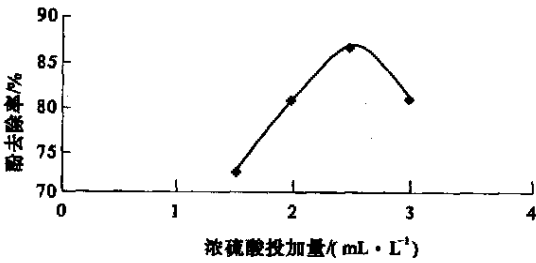


图 6 浓硫酸投加量对酚去除率的影响

Fig. 6 The i mpact of the added thickened H_2SO_4 amount on the removal efficiency of phenol

2.3 处理含甲基橙废水

2.3.1 电催化氧化处理含甲基橙废水

在甲基橙浓度约为 0.4 g/L,不加活性炭, $U=10\text{ V}$, $t=120\text{ min}$, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 0.25 g/L,浓 H_2SO_4 投加量为 2.5 mL/L 的条件下,改变 NaCl 的投加量进行试验. NaCl 的投加量与色度去除率的变化关系如图 7 所示.实验结果表明:当 NaCl 浓度大于 30 g/L 时,甲基橙废水的色度去除率接近 100%,且与 NaCl 的投加量影响不大.

2.3.2 复合电解催化氧化处理含甲基橙废水

在甲基橙浓度为 0.4 g/L, NaCl 浓度为 9 g/L, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, $t=120\text{ min}$, $U=10\text{ V}$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 0.25 g/L 时,不加活性炭条件下,改变浓硫酸的投加量进行试验,色度去除率随浓硫酸投加量变化关系如图 8 所示.结果表明:当浓硫酸投加量为 2 mL/L 时,色度去除率达 96.7%.

在反应条件为:甲基橙浓度为 0.4 g/L, NaCl 浓度为 9 g/L, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, $t=120\text{ min}$, $U=10\text{ V}$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 0.25 g/L,加活性炭条件下,改变电压进行试验. COD 和色度去除率变化关系如图 9、图 10 所示.结果表明:电压为 10 V 时,色度去除率在 90% 以上, COD 去除率在 95%

以上.由此可见,复合电催化氧化法对甲基橙废水的处理效果很好.

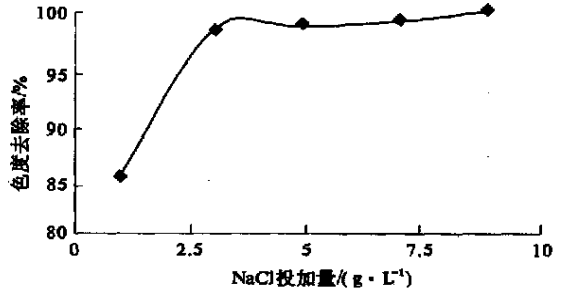


图 7 NaCl 的投加量对色度去除率的影响

Fig. 7 The i mpact of the added NaCl amount on the removal efficiency of chromaticity

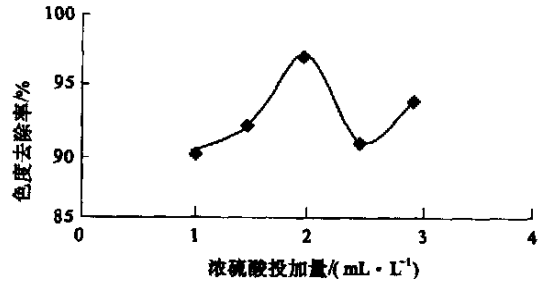


图 8 浓硫酸投加量对色度去除率的影响

Fig. 8 The i mpact of the added thickened H_2SO_4 amount on the removal efficiency of chromaticity

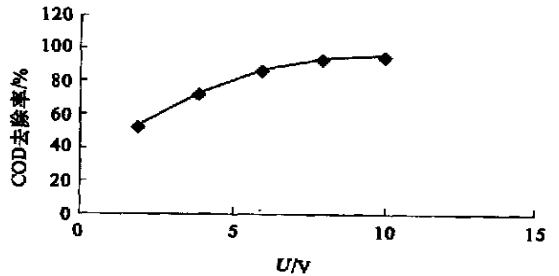


图 9 电压对 COD 去除率的影响

Fig. 9 The i mpact of voltage on the removal efficiency of COD

2.4 难降解有机物的电解处理

将反应条件控制在 $t=120\text{ min}$, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, NaCl 浓度为 9 g/L, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 0.25 g/L,浓硫酸投加量为 2.5 mL/L, $U=10\text{ V}$ 的情况下进行试验,结果如表 1 所示.结果表明:利用电催化氧化法处理这 5 种难降解有机物的 COD 降解率都在 80% 以上,处理效果较好.

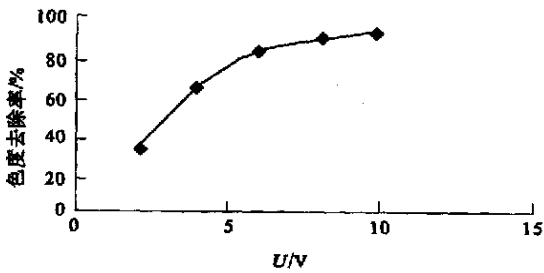


图 10 电压对色度去除率的影响

Fig. 10 The impact of voltage on the removal efficiency of chromaticity

表 1 电催化氧化法处理难降解有机物 COD 去除效果

Tab. 1 The removal efficiency of poor-degradable organism COD using electrolysis method

项目	浓度/ (g·L ⁻¹)	原液 COD	处理后 COD	COD 去除率 /%
混合染料		302.4	67.2	86.62
吡啶	1.00	3 102.6	100.8	99.97
邻氯苯酚	2.49	1 915.2	268.8	85.96
三氯甲烷	2.95	1 108.8	134.4	87.88
甲胺磷	0.50	1 041.6	201.6	80.65

3 结论

对含难降解有机物的废水的处理,电催化氧化法能达到满意的效果.特别是采用复合催化电解法,效果更佳.以甲基橙溶液为例,其色度和

COD 的去除率均达到了 90% 以上.对吡啶、甲胺磷、三氯甲烷等难降解有机物,COD 去除率也达到了 80% 以上.

通过一系列单因素实验,得出的最佳条件为:电催化氧化时:U=10V,pH=2,T=40℃,t=120min,NaCl 为 7g/L,放活性炭.复合电催化氧化时为:U=10V,T=40℃,t=120min,NaCl 为 9g/L,浓硫酸为 2.5ml/L,FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O 浓度为 0.25g/L,加入活性炭.

参考文献:

[1] 张芳西,金承基.含酚废水的处理与利用[M].北京:化学工业出版社,1983.

[2] 李亚新.国外印染废水的电化学处理[J].给水排水,1999,25(9):42~46.

[3] 杨柳燕,许翔.复合催化电解法处理染料工业废水[J].中国环境科学,1998,18(6):557~560.

[4] 谭亚军.有机污染物催化湿式氧化降解 Cu 系列催化剂的稳定性[J].环境科学,2002,21(4):82~85.

[5] 李义久,钱君律,周玮,等.催化氧化法处理焦化废水的研究[J].上海化工,2002,25(13):4~8.

[6] 陈卫国,朱锡海.电催化产生 H₂O₂ 和 ·OH 及去除废水中有机污染物的应用[J].中国环境科学,1998,18(2):148~150.

[7] 陈繁忠,傅家谟.电催化氧化法降解水中有机物的研究进展[J].中国给水排水,1999,15(3):24~26.

Treatment of Organic Dsbiodegraded Wastewater by Eectrolysis of Catalysis Oxidation

LI Zhi-mei, LI Xia, LI Feng-ting

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract : Treatment of wastewater containing phenol by electrolysis of catalysis oxidation is researched .The effect of temperature pH-added NaCl amount ,voltage and so on the removal efficiency of phenol and CODis discussed . The results show that the method can remove phenol and CODof wastewater efficiently . In addition , electrolysis method of complex catalysis is employed to treat wastewater containing phenol . One method is to add H₂O₂to the solution directly . The other method is to add high concentration H₂SO₄to the solution . The results show that the removal rates of phenol are over 95% and 90% respectively . So wastewater containing poor degradable organism can be treated by Electrolysis of Catalysis Oxidation results are satisfiated .

Key words : electrolysis method of catalysis oxidation ; wastewater containing phenol ; Fenton 's reagent ; electrolysis method of complex catalysis