

文章编号:0253-9993(2005)05-0652-04

# 超声协同-钛铁双阳极电化学降解废水中酚的研究

缪娟<sup>1</sup>, 符德学<sup>2</sup>, 路兴杰<sup>2</sup>

(1. 河南理工大学 物理化学系, 河南 焦作 454000; 2. 焦作大学 化学与环境工程系, 河南 焦作 454100)

**摘要:** 采用超声电化学联用技术, 探索超声协同钛铁双阳极电解体系降解含酚废水, 该系统集超声空化、阳极催化氧化、电生自由基氧化和电絮凝等组合物化技术于一体, 降解含酚废水。考察了电流密度、超声波功率、通气量、反应时间和电极材料等条件对含酚废水处理效果的影响, 研究表明, 酚的降解率达到96.2%。

**关键词:** 钛铁双阳极; 超声空化; 电生自由基氧化; 含酚废水

**中图分类号:** TQ523      **文献标识码:** A

## Degradation of phenol in wastewater by ultrasound/titanium-iron double-anodes electric catalysisoxidation system

MIAO Juan<sup>1</sup>, FU De-xue<sup>2</sup>, LU Xing-jie<sup>2</sup>

(1. Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Department of Chemistry and Environment Engineering, Jiaozuo University, Jiaozuo 454100, China)

**Abstract:** Adopted ultrasound combined with titanium-iron double-anodes and stainless net cathode electrochemical system to degradate containing phenol wastewater. In this system ultrasonic-cavitation, electro-generated hydroxyl-radicals oxidization, electro-flocculation etc. series of physics-chemistry action were used to degradate phenol. The influence of the current density, power of ultrasonic, ventilate the deal, reaction time and the electrode material on the result of phenol degradation was investigated. The result shows that the 96.2% phenol is removed.

**Key words:** titanium-iron double-anode; ultrasonic-cavitation; electro-generated hydroxyl-radicals oxidization; phenol-containing wastewater

煤在演化过程中所经受的独特力化学作用, 既是煤结构演化的一个重要过程<sup>[1]</sup>, 又是煤分子结构形成的重要原因。煤特有的分子结构导致在煤制焦炭、煤气净化和焦化产品回收的过程中, 产生大量的以含酚为主的高浓度有机废水<sup>[2]</sup>, 即煤焦化废水。酚类化合物对一切生活个体都有毒害作用, 它的大量排放将会对环境造成严重污染。含酚量 > 100 mg/L 的水若用于灌溉, 将导致农作物的减产和枯死<sup>[3]</sup>。本研究采用超声波协同钛、铁双阳极电解, 使电极氧化、电生氢氧自由基氧化、超声空化、电絮凝等结合在同一反应器内, 达到了令人满意的降解效果。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和药品

JY92-2D 超声波粉碎机 (宁波新芝), 电解系统 (自制), UV-2102PC 型紫外可见分光光度计 (尤

收稿日期: 2005-08-30

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目 (0511032200)

作者简介: 缪娟 (1963-), 女, 河南新乡人, 副教授。Tel: 0391-3987810, E-mail: miaojuan@hpu.edu.cn

尼柯仪器有限公司), 含酚废水.

## 1.2 超声电化学反应器装置

电解槽由有机玻璃板制作而成, 从下而上放置曝气头、钛阳极、不锈钢阴极、铁阳极和超声探头, 循环泵用以循环反应器内含酚废水, 如图1所示.

## 1.3 实验操作步骤

取含酚废水 2 000 mL 加入循环式电解槽中, 加入 1.5 g  $\text{FeSO}_4$  作电解质, 启动循环泵使反应液在循环式电解槽中混合均匀, 通入直流电, 鼓入空气, 启动超声波, 控制一定反应时间后取样分析.

## 1.4 废水中酚的测定<sup>[4]</sup>

采用 4-氨基安替比林分光光度法测定废水中酚的含量.

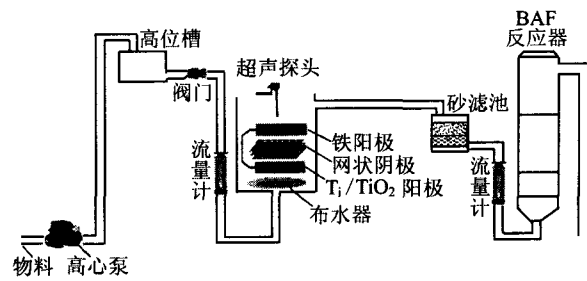


图1 超声电化学装置

Fig. 1 Ultrasound-electrochemical system

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流密度的影响

图2为电流密度对降解率的影响曲线, 从图中可以看出, 酚的降解率随电流密度的增大而增大, 达到  $2.5 \text{ A/dm}^2$  后降解率不再增加.

### 2.2 通气量的影响

通入空气是为了补充氧气, 通过改变空气通入量来改变氧化还原的程度. 控制电流密度为  $2.5 \text{ A/dm}^2$ , 超声波功率为  $0.6 \text{ kW}$ , 反应时间为  $60 \text{ min}$ , 分别在通气量为 0, 16, 40, 80,  $120 \text{ L/h}$  的条件下电解含酚废水, 实验结果如图3(a)所示.

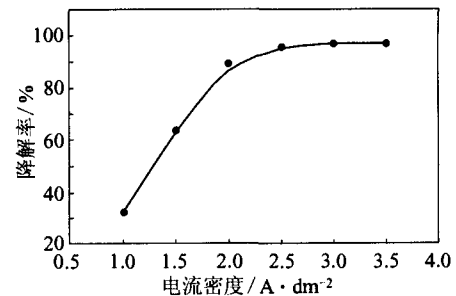


图2 电流密度对降解率的影响

Fig. 2 The effect of current on degradate rate

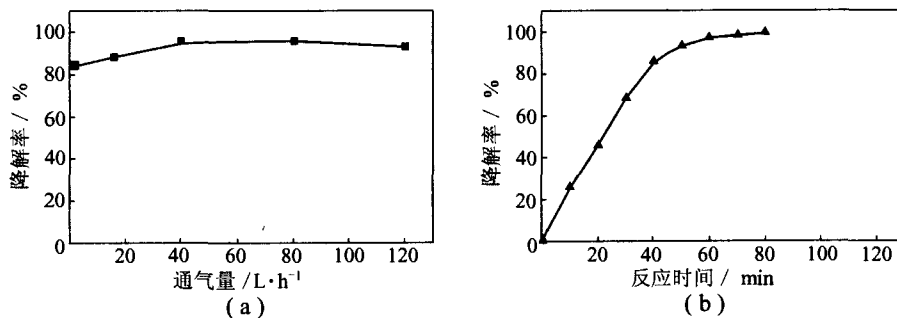


图3 通气量和反应时间对降解率的影响

Fig. 3 The effect of ventilate the quantity and reaction time on degradate rate

降解率随通气量的增加先增加后减小, 在通气量为  $40 \text{ L/h}$  时有最大值, 说明通入一定量的空气有利于反应的发生, 但空气量过大会造成电极表面空气附着反而会影响电极反应.

### 2.3 反应时间的影响

反应时间是反应中的重要因素, 选取较适宜的反应时间在化学反应中显得较为重要. 控制电流密度为  $2.5 \text{ A/dm}^2$ , 通气量为  $40 \text{ L/h}$ , 超声波功率为  $0.6 \text{ kW}$ , 分别在时间为  $0 \sim 80 \text{ min}$  电解含酚废水, 实验结果如图3(b)所示. 苯酚降解率随反应时间的增大而增大, 因此反应时间越长降解率越高, 但超过  $60 \text{ min}$  后降解率增幅变缓.

## 2.4 超声波功率的影响

超声波的功率大小影响空化的程度<sup>[3]</sup>, 因此通过改变超声波的功率能影响反应的进程, 从而考察超声波功率大小对反应的影响. 控制电流密度为  $2.5 \text{ A/dm}^2$ , 通气量为  $40 \text{ L/h}$ , 反应时间为  $60 \text{ min}$ , 超声波功率为  $0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ kW}$  的条件下电解含酚废水, 实验结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 降解率随超声波功率的增大而增大; 当超声波功率为  $0.6 \text{ kW}$  时, 降解率为  $96\%$ , 超过  $0.6 \text{ kW}$  后降解率反而下降, 说明超声波功率不可过高.

## 2.5 电解质对降解率的影响

图 5 为电解质的投加量对苯酚降解率的影响曲线. 由图 5 可以看出: 投加电解质较少时, 降解率随电解质的增加而逐渐增加, 但当电解质的量在  $1.5 \text{ g/L}$  以后, 降解率反而降低. 这是因为在相同电流下, 电解质的量过大会造成槽电压降低, 从而使酚的降解率降低.

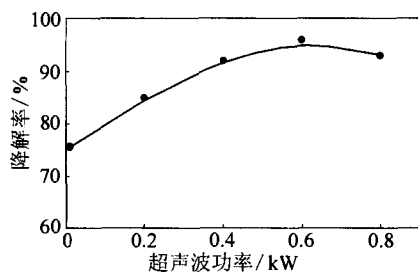


图 4 超声波功率对降解率的影响

Fig. 4 The effect of power of ultrasonic on degradate rate

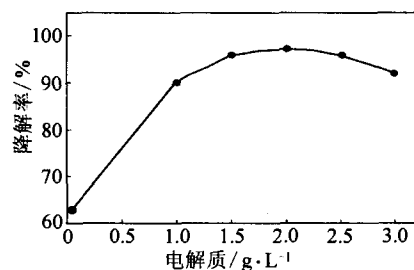


图 5 电解质对降解率的影响

Fig. 5 The effect of electrolyte on degradate rate

## 3 机理探讨

### 3.1 不同电极体系的降解效果

为探讨钛铁双阳极电化学体系降解酚类污染物机理, 我们考察了电极材料及组合方式对酚降解率的影响, 分别在电极条件: ① 阳极 (钛 + 铁) / 阴极 (不锈钢网); ② 阳极 (铁) / 阴极 (不锈钢网) 情况下做电解实验. 原始溶液的苯酚浓度为  $265 \text{ mg/L}$ , 控制电流密度为  $2.5 \text{ A/dm}^2$ , 通气量为  $40 \text{ L/h}$ , 反应时间为  $60 \text{ min}$ . 为考察电极系统的作用情况不加超声, 其反应结果为: 钛铁双阳极系统降解率  $76.2\%$ , 铁阳极系统降解率  $55.6\%$ , 钛铁双阳极系统降解率高于铁阳极系统, 对两种体系反应后的溶液作紫外可见光谱扫描 (图 6), 钛铁双阳极系统反应后溶液的吸收峰在

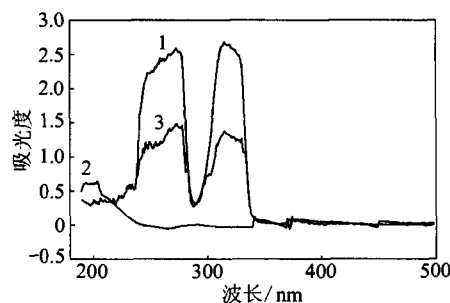


图 6 含酚废水经钛铁双阳极系统处理前后的紫外光谱

Fig. 6 The UV spectrum of phenol wastewater

1——处理前; 2——双阳极系统处理后;  
3——铁阳极系统处理后

$204 \text{ nm}$  处有吸收峰,  $270 \text{ nm}$  处有微弱的吸收峰, 说明有羧酸存在并有少量的酚; 铁阳极系统在  $270 \text{ nm}$  处有吸收峰, 说明有酚存在. 实验现象说明, 铁阳极系统以电絮凝为主, 表现在酚浓度的降低和吸收峰的位置不变; 钛铁双阳极系统以氧化和絮凝并存, 表现在比铁阳极系统有较高的降解率上.

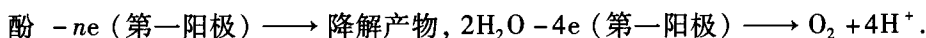
### 3.2 钛铁双阳极系统产生羟基自由基的测定

钛铁双阳极系统是否电生自由基氧化? 为此, 我们对钛铁双阳极系统进行羟基自由基的测定: Fenton 试剂<sup>[5]</sup> 是以过氧化氢为氧化剂, 以  $\text{Fe}^{2+}$  为催化体系的氧化法, 其反应机理如下:  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$  所产生的羟自由基与结晶紫作用后使体系吸光度降低, 利用吸光度值的变化间接测定所产生的羟自由基. 在未加任何有机物的钛铁双阳极电解体系中, 加入  $1.5 \text{ g FeSO}_4$  作电解质, 控制电流密度为  $2.5 \text{ A/dm}^2$ , 通气量为  $40 \text{ L/h}$ , 在常温下电解  $10 \text{ min}$ . 在  $10 \text{ mL}$  带盖比色管中加入  $1.4 \text{ mL}$  结晶紫溶液

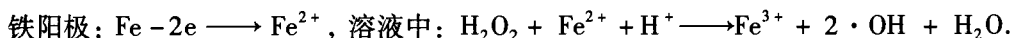
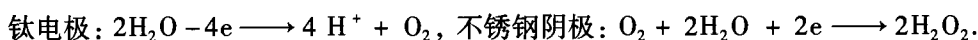
( $2 \times 10^{-5}$  mol/L), 1.0 mL 的 Tris-HCl 溶液 (pH=5.5), 再分别加入 5.0 mL 蒸馏水和上层电解液, 用二次蒸馏水稀释到 10 mL 并摇匀, 放置 5 min 后, 在波长 588 nm 处测定吸光度, 经检测, 上层电解液的吸光度明显降低. 说明钛铁双阳极电解过程中产生了羟自由基.

### 3.3 降解反应机理的推断

反应机理主要有: ① 钛阳极氧化; ②  $\cdot\text{OH}$  自由基氧化; ③ 超声空化; ④ 电絮凝、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  吸附. 首先有机物在第一阳极 (Ti 电极) 被初步氧化降解, 同时有部分氧气析出 (在单阳极的情况下析氧为副反应而降低电流效率).



第一阳极析出的氧气和空气中的氧气在不锈钢阴极被还原为过氧化氢 (阳极析氧得到利用), 产生的过氧化氢在阴极上面的第二阳极——铁阳极附近被铁阳极产生的二价铁还原为氢氧自由基 (Fenton 试剂反应).



$\cdot\text{OH}$  + 酚  $\longrightarrow$  降解产物,  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  吸附有机物过滤除去, 氢氧自由基具有非常强的氧化活性<sup>[6]</sup>, 对大部分有机污染物有氧化作用, 酚大致经历了 3 个阶段: 首先被自由基攻击, 产生芳香环中间产物; 其次是中间产物开环产生直链有机酸<sup>[7]</sup>; 体系中产生的絮状  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  吸附部分有机物沉降下来. 整个降解过程为: 污染物  $\rightarrow$  阳极氧化  $\rightarrow$  氢氧自由基氧化  $\rightarrow$  超声空化协同氢氧自由基氧化  $\rightarrow$  氢氧化铁吸附  $\rightarrow$  过滤  $\rightarrow$  循环使用或排放.

## 4 结 论

超声协同电化学方法能够有效地降解废水中的酚, 利于后续处理. 确定了超声协同-钛铁双阳极体系处理含酚废水适宜的工艺条件. 钛铁双阳极系统处理含酚废水具有氧化和絮凝双重作用, 降解明显优于单阳极系统. 在超声协同下, 酚的降解率进一步提高, 达到 96.2%. 该工艺还可与其它处理方法相结合, 提高工艺的经济性.

### 参考文献:

- [1] 张玉贵, 张子敏, 谢克昌. 煤演化过程中力化学作用与构造煤结构 [J]. 河南理工大学学报 (自然科学版), 2005, 24 (2): 95~99.
- [2] 徐长城, 高原.  $\text{TiO}_2$  光催化降解焦化废水的研究 [J]. 云南化工, 2003, 30 (4): 1~3.
- [3] 刘俊峰, 易平贵, 胡爱国. 过滤-树脂吸附法处理焦化废水的研究 [J]. 煤化工, 2002, 30 (3): 59~62.
- [4] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 (第3版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 407~412.
- [5] 方光荣, 刘洁, 刘丽虹, 等. 分光光度法测定中药对羟自由基的清除率 [J]. 湖北大学学报 (自然科学版), 2004, 26 (2): 151~154.
- [6] 蒋雄, 舒平. 电生氢氧自由基用作氧化剂处理有机废水 [J]. 华南师范大学学报 (自然科学版), 2000, 4 (3): 41~44.
- [7] 周明华, 吴祖成, 汪大翟. 电化学高级氧化工艺降解有毒难生化有机废水 [J]. 化学反应工程与工艺, 2001, 17 (3): 263~271.