

新型非均相电-Fenton 技术深度处理焦化废水

李海涛^{1,2}, 李玉平^{2*}, 张安洋³, 曹宏斌², 李鑫钢¹, 张懿²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190; 3. 鞍山钢铁股份有限公司化工总厂, 鞍山 114000)

摘要: 分别采用高效氧气还原阴极 PAQ/GF 和形稳性阳极 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 做为阴、阳极, 填充非均相催化剂, 研究一种阴、阳极同时催化氧化的电化学反应, 并应用于焦化废水生化出水深度处理. 采用在石墨毡上电聚合蒽醌制备 PAQ/GF 电极, 并用循环伏安进行了表征. 结果表明, 蒽醌在电极表面具有很好的可逆性, 并对电催化还原氧气生成过氧化氢 (H_2O_2) 表现很高的电催化活性; 隔膜电解槽中 PAQ/GF 做阴极, 在 -0.7 V (相对饱和甘汞电极) 和 pH 6 下电解 6 h 后, H_2O_2 浓度为 13.5 mmol/L , 电流效率 $>50\%$. 采用浸渍法制备了非均相催化剂 Fe-Cu/Y350, 通过结晶紫褪色反应和羟自由基探针化合物 (对氯苯甲酸) 氧化反应验证 Fe-Cu/Y350 催化 H_2O_2 产生了羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$); 使用 Fe-Cu/Y350 催化次氯酸钠氧化处理焦化废水, COD 去除率达到 26%, 远高于没有催化剂时的 11%. 利用组装的电催化反应器对焦化废水进行处理, COD 去除率达到 49.4%, 远高于传统的双极氧化过程 (29.8%), 其中阴极与阳极催化过程对 COD 去除的贡献率分别为 26.0% 和 23.4%. 在优化条件下 (初始 COD = 192 mg/L , $I = 10\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, pH 4~5) 电解 1 h 后, 焦化废水 COD 去除率 $>50\%$. 反应途径可能为: 氧气在 PAQ/GF 电极上高效电催化还原为 H_2O_2 , 再经 Fe-Cu/Y350 催化分解产生 $\cdot\text{OH}$, 从而将有机污染物氧化分解; 氯离子在 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 电极氧化产生 Cl_2 或次氯酸, 并在 Fe-Cu/Y350 催化作用下将有机污染物氧化或有机物在阳极直接氧化降解.

关键词: 焦化废水; 电芬顿; 高级氧化; 深度处理; 非均相催化剂

中图分类号: X784 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)01-0171-08

Advanced Treatment of Coking Wastewater with a Novel Heterogeneous Electro-Fenton Technology

LI Hai-tao^{1,2}, LI Yu-ping², ZHANG An-yang³, CAO Hong-bin², LI Xin-gang¹, ZHANG Yi²

(1. School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Key Laboratory of Green Process & Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Chemical Plant, Angang Steel Co. Ltd., Anshan 114000, China)

Abstract: A novel electro-catalytic reactor, with oxygen-reduction cathode (PAQ/GF), dimensionally stable anode ($\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$) and heterogeneous catalysts, is developed for advanced treatment of coking wastewater after biological process, integrating cathodic and anodic simultaneous oxidation processes. A PAQ/GF electrode was synthesized by the electro-polymerization of 2-ethyl anthraquinone on graphite felt, which was characterized with cyclic voltametry measurements; the results indicated that the PAQ/GF electrode showed high reversibility for oxidation-reduction reaction of anthraquinone and catalytic activity for O_2 reduction to H_2O_2 ; 13.5 mmol/L H_2O_2 was obtained after electrolysis for 6 h at -0.7 V (vs. SCE) and pH 6 with a current efficiency of 50% in a membrane reactor. Fe-Cu/Y350 catalysts, prepared by impregnation method, could catalyze the production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) from H_2O_2 , which was confirmed both by fading reaction of crystal violet and oxidation of $\cdot\text{OH}$ -probe compound (*p*-chlorobenzoic acid); Fe-Cu/Y350 also showed high catalytic activity for the oxidation of organics by hypochlorous sodium, because COD removal of coking wastewater reached 26% in the catalytic process while only 11% of COD removal was obtained in the absence of Fe-Cu/Y350. COD removal of coking wastewater reached 49.4% (26.0% and 23.4% in cathodic system and anodic system, respectively) in the developed electrolytic-reactor, which was higher than that of conventional cathodic-anodic-oxidation process (29.8%). At optimal reaction condition of initial COD = 192 mg/L , $I = 10\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ and pH 4~5, more than 50% COD were removed after electrolysis for 1 h. The mechanism might be as follows: in cathodic system, H_2O_2 is generated from reduction of O_2 on PAQ/GF cathode, and catalyzed by Fe-Cu/Y350 for production of $\cdot\text{OH}$, which causes mineralization and degradation of organic pollutants; in anodic system, Cl_2 and HClO are generated from Cl^- oxidation on $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ anode and the organic pollutants are oxidized by Cl_2 and HClO with Fe-Cu/Y350 catalysts or by direct anodic oxidation.

Key words: coking wastewater; electro-Fenton; advanced oxidation process; advanced treatment; heterogeneous catalyst

收稿日期: 2010-01-11; 修订日期: 2010-04-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2007AA06Z327); 国家自然科学基金项目 (20607023); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07207-003, 2008ZX0708-004)

作者简介: 李海涛 (1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为电催化处理难降解有机废水, E-mail: lihaitao103904@126.com

* 通讯联系人, E-mail: ypli@home.ipe.ac.cn

焦化废水是在煤制焦炭、煤气净化和焦化产品回收过程中所产生的含芳香族化合物与杂环化合物的典型的较难降解的有机工业废水。焦化废水中污染物成分复杂,有机物主要有酚类、单环芳烃、多环芳烃以及杂环化合物,同时还包含氰化物、硫氰化物、氨氮及无机阴离子如氯离子和硫酸根等^[1]。目前国内焦化废水处理通常采用预处理+生物脱氮/除碳+混凝沉淀处理工艺,经处理后废水中酚类和氨氮等污染物基本去除,但仍含有一些杂环或多环类有机污染物,出水 COD 和色度不能达标排放^[2]。电化学技术作为一种高级氧化技术,由于其高效、清洁和易控的优点,广泛应用于难降解有机废水处理研究^[3-4]。但是由于传统的电化学反应器易产生析氢和析氧副反应而导致电流效率很低,从而增大了处理成本,使电化学技术难于应用。新型 DSA、BDD 阳极的研制在很大程度上减少了析氧副反应的发生,提高了阳极氧化效率,但是阴极主要是析氢反应,使电流效率仍然较低。基于阴极能够还原氧气产生过氧化氢和芬顿反应机制,人们开发出一种电-Fenton 技术^[5-8],即通过阴极还原溶解氧产生过氧化氢与外加或铁阳极生成亚铁离子发生芬顿反应产生羟自由基,从而提高对有机物的去除效率。主要的电-Fenton 阴极包括 ACF、碳电极、RVC 和空气扩散电极等^[9-13]。电-Fenton 技术处理废水的 pH 在 2~4 范围内效果较好^[14-17],而在近中性条件下铁离子容易生成沉淀而失去催化作用,处理效果变差;而且后续中和处理产生大量铁泥,处理工艺变复杂,增大处理成本。为了实现催化剂重复使用和拓宽芬顿反应对 pH 应用范围,有报道^[18,19]将铁离子等过渡金属固定到载体上制备非均相催化剂,通过类芬顿(Fenton-like)反应催化过氧化氢产生羟自由基降解水中污染物;然而非均相芬顿反应需要不断外加过氧化氢,增大操作的复杂性,而且过氧化氢利用效率较低。于秀娟等^[20]在棉布隔膜电解槽中,使用 Ti/IrO₂/RuO₂ 阳极和自制的碳/聚四氟乙烯(C/PTFE)充氧阴极产生过氧化氢,在阴、阳极室同时电催化氧化降解煤气废水取得了较好的效果,不过这种扩散电极在水中容易粉化使得寿命较短,过氧化氢需要催化分解才能取得较高羟自由基产率。Wang 等^[21]采用 Ti/ β -PbO₂ 和不锈钢分别作阳极和阴极, Mn-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃ 做催化剂电催化降解氯苯模拟废水,主要依靠阳极氧化和催化剂催化作用对污染物去除,由于没有涉及阴极产过氧化氢,过氧化氢产率较低,阴极氧化作用需要进一步提高。

本研究将阴极电生成过氧化氢和非均相催化剂催化过氧化氢氧化有机物的 2 个过程进行耦合,并结合阳极产氯气(焦化废水中含一定浓氯离子)与非均相催化剂催化氯氧化有机物的过程,开发了一种新型非均相电-Fenton 技术,应用于焦化废水生化出水的深度处理。通过电极和催化剂研制,组装电催化反应器,考察了新型电催化技术的工艺条件影响因素,并探讨了电催化反应过程氧化剂(过氧化氢、羟自由基等)的产生机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

石墨毡电极(北京卡博赛科技有限公司);钛基氧化钨钽电极(IrO₂-RuO₂-TiO₂/Ti,北京恒力钛工贸有限公司);Na-Y 型分子筛(粒径为 1.6~2.5 mm,南京南大表面和界面化学工程技术研究中心有限责任公司);2-乙基蒽醌(2-EAQ,上海西域机电系统有限公司);双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB,98%,美国 Aldrich 公司);Nafion 115 质子交换膜(美国杜邦公司);其他常用化学药品购于北京化学试剂公司。试验用水来自 Milipore 公司的 Mili-Q 系统制备的超纯水。

实验焦化废水取自首钢焦化厂经过蒸氨、脱酚、除油之后的焦化废水,经过本实验室生物脱氮/除碳+混凝沉淀处理。废水中 COD 为 150~250 mg/L, pH 6~8,电导率为 7~14 mS·cm⁻¹。

1.2 PAQ/GF 电极制备

将基体多孔石墨毡电极(GF)进行羧基化处理(在浓硝酸中 60℃下加热 2 h,纯净水洗至中性),进行吸附蒽醌(2-EAQ)和 DDAB 后,采用恒电位电化学聚合,将蒽醌稳定固载到电极表面,形成了稳定的非均相催化电极(PAQ/GF)。

1.3 非均相催化剂的制备

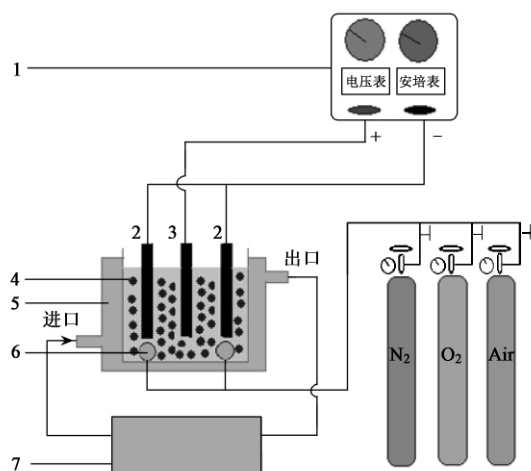
选用分子筛和氧化铝等作为催化剂载体,分别选用浸渍法制备一系列固载铁和铜的催化剂(Fe/Al₂O₃,Fe/Y,Fe-Cu/Y350)。

1.4 催化反应器组装

利用研制的高效空气还原电极 PAQ/GF(5 cm×5 cm×0.5 cm)和固定化催化剂 Fe-Cu/Y350,并采用 IrO₂-RuO₂-TiO₂/Ti 做阳极(5 cm×5 cm×0.1 cm),进行组装电催化耦合反应器,结构如图 1 所示。

1.5 仪器与分析方法

循环伏安测试采取德国 Zahner 公司 IM6e 电化



1. 直流电源 2. PAQ/GF 阴极 3. IrO₂-RuO₂-TiO₂/Ti 阳极 4. Fe-Cu/Y350 催化剂 5. 电解槽外壳 6. 微孔曝气管 7. 恒温水槽

图 1 电催化耦合反应器结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of electro-catalytic reactor

学综合测试仪 [采用三电极体系,其中饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,铂电极为对电极,GF 或 PAQ/GF 为工作电极,电极表观面积相同,所有记录电位值均以 SCE 为参比];GC-MS 采用美国安捷伦公司 6890N-5975C 气质联用仪;HPLC 采用美国安捷伦公司 1100 高效液相色谱仪;过氧化氢分析采用草酸钛钾分光光度法^[13]和 COD 测定采用快速消解分光光度法 [HJ/T 399-2007] 均在双波束紫外可见分光光度计 (UV-2000 型,美国 LabTech 公司) 上进行,TOC 测定采用岛津公司 TOC-V_{CPH} 分析仪。

2 结果与分析

2.1 高效氧气还原电极 PAQ/GF 研制

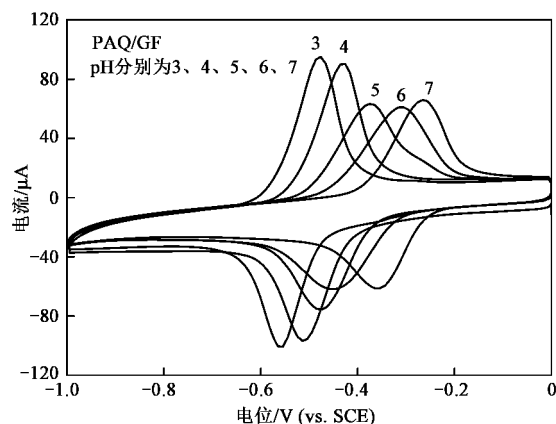
2.1.1 PAQ/GF 催化性能研究

PAQ/GF 电极在不同 pH 缓冲溶液中的循环伏安曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,随 pH 增大氧化还原峰电位均发生正移,说明电极表面的电化学反应发生的同时伴随质子的参与。pH 在 3~7 范围内有:

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

式中, E_{pa} 和 E_{pc} 分别为氧化峰和还原峰的峰电位值,对 pH 作图得到斜率为 -49 mV/pH, 接近 Nernst 斜率 -59 mV/pH (25℃)。氧化还原峰高及峰面积具有良好的对称性 $I_{pa}/I_{pc} \approx 1$ (式中 I_{pa} 和 I_{pc} 分别为氧化峰和还原峰的峰电流值), 说明蒽醌在电极表面发生的氧化还原反应是个可逆过程。以上研究表明, PAQ/GF 电极的可逆性非常好, 容易在电极上实

现催化循环, 可能具有较好的催化活性。



扫描速率为 50mV/s, 测试前通 30min N₂ 除氧

图 2 PAQ/GF 电极在不同 pH 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 CV curve of PAQ/GF electrode in different pH phosphate buffer solutions

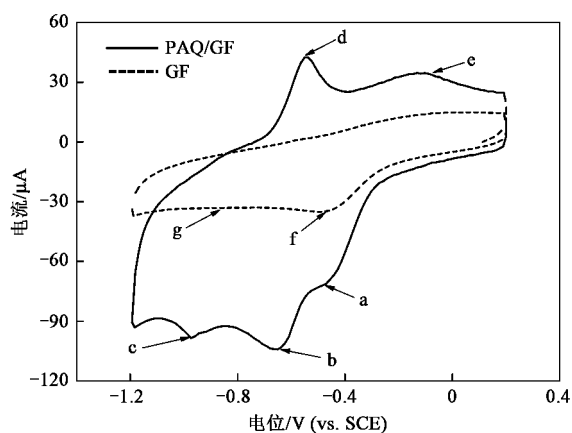
2.1.2 PAQ/GF 对氧气电还原为过氧化氢的催化活性研究

图 3 中给出了多孔石墨毡电极 GF 和负载媒介物的催化电极 PAQ/GF 电极在饱和氧气溶液中的循环伏安曲线。从图 3 可以看出, PAQ/GF 电极的氧气还原为过氧化氢的峰 (a) 响应电流比 GF 电极的氧气还原为过氧化氢的峰 (f) 大了数倍, 显示了非常好的催化活性。同时, PAQ/GF 电极上过氧化氢继续还原为水的峰 (c) 比 GF 电极上 (g) 更加明显, 说明在 PAQ/GF 电极上可能产生了更多的过氧化氢, 同时峰电位为 -0.96 V, 比 GF 电极上峰 (g) 负移了 60 mV, 说明 PAQ/GF 电极上过氧化氢的稳定好, 不易深度还原为水, 从而保持较高的过氧化氢产率。从图中可看出, PAQ/GF 电极上反扫的氧化峰 (e, 过氧化氢氧化为氧气) 的峰电流远高于多孔碳电极 GF, 也说明了 PAQ/GF 电极上的过氧化氢产率高。催化机制可能如反应 (1) 和 (2):



2.1.3 电合成过氧化氢工艺条件优化研究

首先将电极 PAQ/GF 置于隔膜体系的阴极室, 在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 6) 中恒电位 $E_{cat} = -0.7$ V 下电解 6 h, 测定溶液中 H₂O₂ 浓度达到 13.5 mmol/L, 电流效率 (CE) > 50%。为了进一步将 PAQ/GF 应用到实际水处理过程中, 考察了无隔膜体系中 pH 和阴极电势对 H₂O₂ 浓度的影响。不同 pH 的影响结果见表 1。可以看出, $E_{cat} = -0.7$ V 时,



扫描速率为 50 mV/s, pH 6, 测试前通 30 min O_2

图 3 氧气在多孔碳电极 GF 和 PAQ/GF 电极上的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curve of O_2 on GF and PAQ/GF electrode in phosphate buffer solutions

在 pH 3 ~ 7 范围内, 偏酸性条件下 H_2O_2 产量较高, 这是由于电化学生成 H_2O_2 的反应需要质子参与. 但 pH 3 ~ 5 范围内, 随着 pH 降低, H_2O_2 生成的浓度增加不显著, 这可能是由于 H_2O_2 在酸性条件下更容易发生分解反应, 虽然酸性条件有利于 H_2O_2 在电极上生成 (图 2 也可以看出酸性条件下峰电流较高), 但由于酸性条件下 H_2O_2 不稳定性, 容易在阳极氧化发生分解反应或在阴极发生还原为水的反应, 致使 pH < 5 后, 在无隔膜电化学反应器中 H_2O_2 浓度增大不显著.

表 1 无隔膜体系中 pH 对 PAQ/GF 电极上电生成 H_2O_2 浓度影响¹⁾

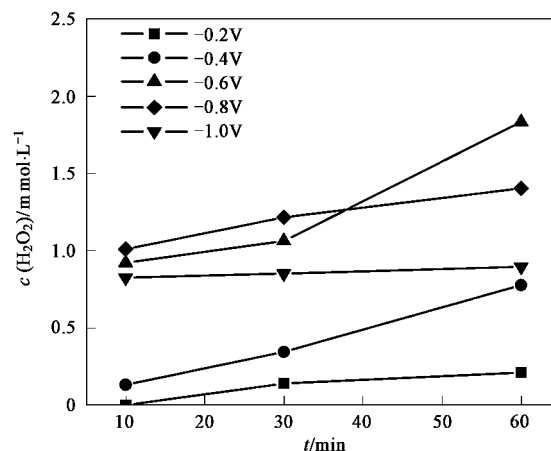
Table 1 Effect of pH on electro-generated concentration on PAQ/GF cathode in membraneless reactor

pH	3	4	5	6	7
$c / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	2.13	1.94	1.82	1.45	1.07

1) 电解质 0.1 mol/L PBS, 阴极电势 -0.7 V, 空气流量 0.5 L/min, 反应时间 1 h, 温度 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$

无隔膜体系中不同阴极电位对电化学生成 H_2O_2 浓度的影响如图 4 所示. 可以看出, 在电解时间 30 min 内, 阴极电位从 -0.2 V 降低到 -0.8 V 时, H_2O_2 的浓度不断增大, 当阴极电位为 -1.0 V 时, H_2O_2 浓度反而降低, 当电解时间延长至 1 h, 不同电位下生成 H_2O_2 浓度由高到低顺序为: $-0.6 > -0.8 \text{ V} > -1.0 \text{ V} > -0.4 \text{ V} > -0.2 \text{ V}$, 随着阴极电位降低, 两极电势差增大, 阴极能够提高更多的电子参与反应, 但是过低的阴极电位将使 H_2O_2 容易在

阳极氧化发生分解反应或在阴极发生还原为水的反应从而降低了产率, 合适的阴极电位在 -0.6 ~ -0.8 V, 这与图 3 循环伏安曲线蒽醌还原电位的结果相吻合. 说明蒽醌作为催化剂能够在电极上实现催化作用促进 H_2O_2 生成.



电解质为 0.1 mol/L PBS, pH 5, 空气流量 0.5 L/min

图 4 无隔膜体系中阴极电位对 PAQ/GF 电极上电生成 H_2O_2 浓度影响

Fig. 4 Effect of cathodic potential on electro-generated H_2O_2 concentration on PAQ/GF cathode in undivided reactor

结合表 1 和图 4, 考虑实际焦化废水处理, 合适的工艺条件为: $E_{\text{cat}} = -0.7 \text{ V}$ 和 pH 5, 此时电解 1 h 后的过氧化氢浓度达到 1.8 mmol/L, 远高于文献报道^[22, 23]的 0.1 ~ 0.4 mmol/L, 说明 PAQ/GF 电极的催化活性较高.

2.2 高效非均相催化剂 Fe-Cu/Y350 研制

2.2.1 Fe-Cu/Y350 对 H_2O_2 氧化有机物的催化性能

固定化催化剂催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 产率体现了催化活性. 采用结晶紫作为显色剂^[24], 在 580 nm 处用分光光度法即时测定非均相 Fenton 反应产生的 $\cdot\text{OH}$. 实验结果如表 2 所示. 由表 2 可见, Fe^{2+} 与 H_2O_2 组成的 Fenton 过程的 $\cdot\text{OH}$ 产率最高, 以后催化活性从高到低依次是 Fe-Cu/Y350 和 Fe-Y, 而没有催化剂时, H_2O_2 氧化能力较弱, 难以使结晶紫褪色. Fe-Cu/Y350 非均相催化剂表现出很高的催化活性, 仅次于 Fenton 过程, 说明了非均相的类 Fenton 过程可能产生了较高的 $\cdot\text{OH}$.

为了进一步证明 Fe-Cu/Y350 催化过氧化氢能产生 $\cdot\text{OH}$, 选用对氯苯甲酸 (pCBA) 做探针化合物^[25]捕获反应中产生的 $\cdot\text{OH}$, 结果发现在只有催化剂或过氧化氢存在下, 反应 1 h 后 pCBA 去除率均

在 5% 以内,说明催化剂吸附和过氧化氢氧化均不能去除 *p*CBA,但催化剂和氧化剂同时加入后,相同条件下 *p*CBA 去除率高达 45.6%,说明非均相反应产生一定浓度的 $\cdot\text{OH}$ 。

表 2 不同催化剂对催化 H_2O_2 去除结晶紫对比¹⁾

Table 2 Effect of catalysts' types on crystal violet removal

催化剂类型	无催化剂	Fe^{2+} (1 mmol/L)	Fe-Y (5 g/L)	Fe-Cu/ Y350 (5 g/L)
结晶紫去除率/%	1.52	95.4	55.6	78.6

1) 过氧化氢浓度为 10 mmol/L, 结晶紫溶液浓度为 0.4 mmol/L, pH 3, 反应时间为 1 h, 温度为 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$

利用焦化废水作为处理对象,评价不同载体对催化剂的催化活性,如表 3 所示。可见,利用分子筛作为载体的催化活性优于氧化铝载体,其中 Fe-Cu/Y350 的催化活性最高。

表 3 不同催化剂对焦化废水 COD 去除的催化性能¹⁾

Table 3 Effect of catalysts' types on COD removal of coke wastewater

催化剂种类	Fe/ Al_2O_3	Fe/Y	Fe-Cu/Y350
焦化废水 COD 去除率/%	34.7	51.2	68.4

1) 焦化废水 COD 为 250 mg/L, 过氧化氢初始浓度为 10 mmol/L, 催化剂用量为 5 g/L, pH 5, 温度为 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$, 反应时间为 1 h

2.2.2 Fe-Cu/Y350 对氯和氯氧化物氧化有机物的催化性能

由于电解过程同时存在阴阳极反应,理想的过程是催化剂对阴阳极降解有机物均有催化作用。由于焦化废水中存在 1 g/L 氯离子,电解过程阳极将产生氯气和氯氧化物,于是考察催化剂对氯氧化物的催化作用。实验如下:取 200 mL 焦化废水调节 pH = 5 后,加入 5 g/L 的 Fe-Cu/Y350 和 100 mg/L 的次氯酸钠,密闭进行振荡反应 2 h,同时做没有催化剂的对比实验。结果表明,没有催化剂时的 COD 去除率只有 11%,加入 Fe-Cu/Y350 催化剂后 COD 去除率提高至 26%。由此可见,高效催化剂 Fe-Cu/Y350 对氯气催化氧化焦化废水中有机物同样显示良好的催化活性。

2.3 电催化反应器对焦化废水深度处理研究

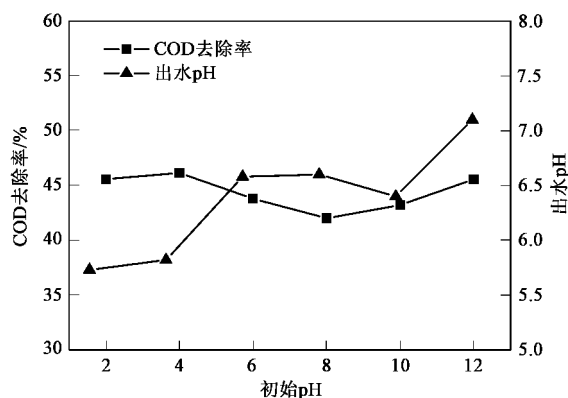
利用研制的高效空气还原电极 PAQ/GF 作为阴极,网状 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 电极作为阳极,填充固定化催化剂 Fe-Cu/Y350,组装了耦合电催化反应器,进行焦化废水深度处理研究。

2.3.1 工艺条件研究

(1) pH 影响

在电芬顿反应中,一般最佳的 pH 在 3.0 左右,

由于受到反应体系 pH 的限制,使其难于在大规模的废水处理过程中得到应用。本体系采用负载型催化剂和原位生成过氧化氢和氯气催化氧化降解焦化废水,如图 5 能够在较宽的 pH 范围内实现对焦化废水 COD 高效去除,COD 去除率在 40% ~ 50% 之间,出水 COD < 100 mg/L。处理后的焦化废水 pH 在 5.7 ~ 7.8 之间,更有利于作为中水回用或进行下一步生化深度处理。



初始 COD 浓度为 150 mg/L, 空气流量为 0.5 L/min, 阴极电位为 -0.7 V (vs. SCE), 催化剂为 Fe-Cu/Y350, 反应时间为 1 h

图 5 初始 pH 对焦化废水中 COD 去除率和出水 pH 的影响

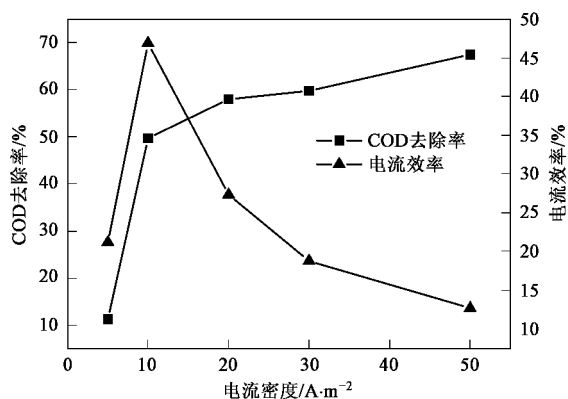
Fig. 5 Effect of initial pH on COD removal rate and final pH of coking wastewater

(2) 电流密度影响

电流密度的高低影响到反应装置单位体积的处理能力,但是过高的电流密度会导致两电极间的槽电压过高,而过低的阴极电位和过高的阳极电位会产生析氢、析氧等副反应发生,从而降低电流效率。从图 6 中可以看出,电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电流效率最高达 46.9%,COD 去除率为 49.7%;而随着电流密度增大至 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,尽管 COD 去除率增大至 67%,但是电流效率降至 15% 以下。所以选用 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 为最佳电流密度,此时阴极的电位在 -0.5 ~ -0.8 V 之间,与阴极电生成 H_2O_2 电位范围吻合。

2.3.2 处理效果的分析

在优化条件下 (pH 5 ~ 6, 电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 空气流量为 0.5 L/min 时,反应时间 1 h) 对初始 COD 为 192 mg/L 的焦化废水进行电催化处理,COD 去除率达 50% 以上,TOC 去除率为 25% ~ 30%。处理前后进出水分别使用 HPLC 和 GC-MS 进行分析,结果分别见图 7 和图 8。经过电催化处理后,HPLC 和 GC-MS 图谱中有机物的峰均大幅度降



初始 COD 浓度为 226 mg/L, 空气流量为 0.5 L/min,

初始 pH 5, 催化剂为 Fe-Cu/Y350, 反应时间为 1 h

图 6 电流密度对焦化废水 COD 去除率和电流效率影响

Fig. 6 Effect of current density on COD removal rate of coking wastewater and current efficiency

低, 同时有部分新峰产生. 由于 COD 去除率低于 TOC 去除率, 说明电解过程中部分有机物降解为一些中间产物, 并没有完全矿化.

2.3.3 焦化废水处理机制

前述研究已经表明, Fe-Cu/Y350 对过氧化氢分解表现良好催化活性, 同时对氯气和氯化物进行高效催化氧化有机物同样显示良好的催化活性. 在优化试验条件下, 催化剂和空气对电催化反应中 COD 去除效果影响如表 3 所示.

在没有催化剂的情况下, 通空气条件下 COD 去除率为 29.8%, 这就是传统的双电极氧化过程; 通

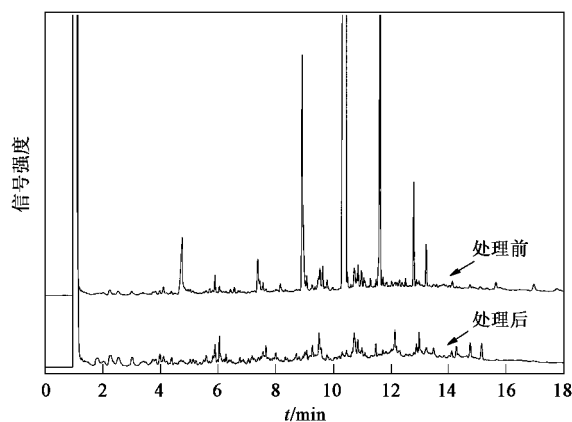


图 8 电催化处理前后的焦化废水的 GC-MS 图

Fig. 8 GC-MS analysis of coking wastewater before and after electro-catalysis treatment

入氮气时 COD 去除率降低为 11.2%, 因为通氮气的情况下, 在阴极不能生成 H_2O_2 , 主要靠阳极氧化作用去除有机物. 而通空气条件时, 可实现阴阳极同时氧化作用, COD 去除率提高. 在加入催化剂后, 通空气时 COD 去除率为 49.4%, 通入氮气时

表 3 催化剂和空气对电催化反应去除焦化废水 COD 影响¹⁾

Table 3 Effect of catalysts and air on COD removal of coke wastewater in electro-catalysis reactor

实验条件	AIR + Cat.	N ₂ + Cat.	Air	N ₂
COD 去除率/%	49.4	23.4	29.8	11.2

1) 实验条件: 添加催化剂, 通入饱和空气或氮气分别记为: Air + Cat. 和 N₂ + Cat.; 不添加催化剂, 通入饱和空气或氮气分别记为: Air 和 N₂

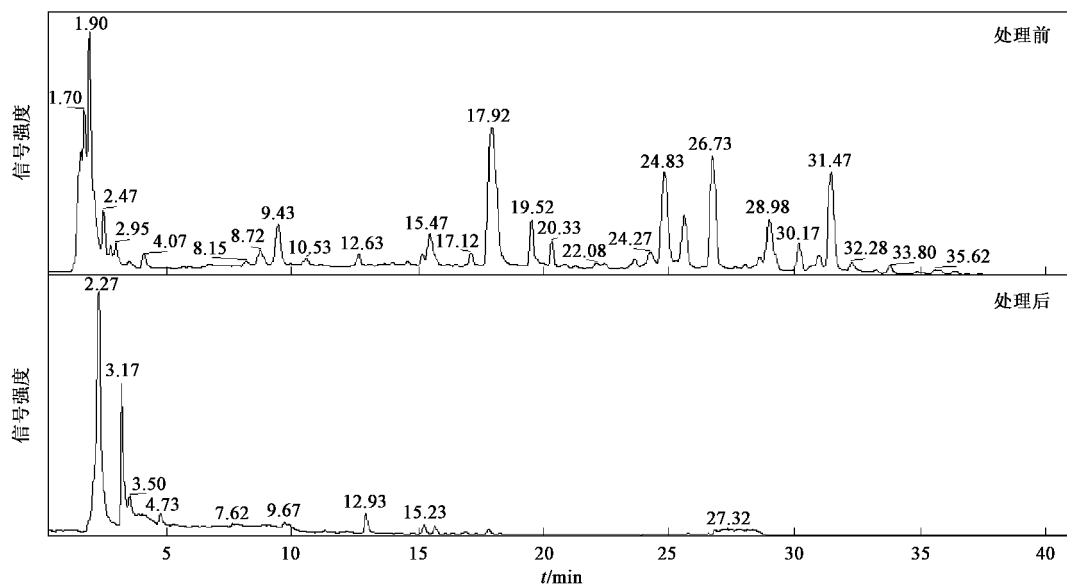


图 7 电催化处理前后的焦化废水的 HPLC 图

Fig. 7 HPLC analysis of coking wastewater before and after electro-catalysis treatment

COD 去除率为 23.4%, 通入氮气阴极不能产生过氧化氢, 说明阳极催化氧化对 COD 去除的贡献率为 23.4%, 则阴极催化过程对 COD 去除的贡献率为 26.0%; 相对没有催化剂的情况, COD 去除率均有所提高, 说明非均相催化剂阴极产生过氧化氢和阳极产生的氯气均有较好的催化作用。

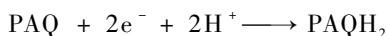
3 讨论

负载聚葱醌的多孔石墨毡电极 PAQ/GF 相对没有催化剂的石墨毡电极, 在近中性条件下 (pH 5~7) 提高了电生成 H_2O_2 的产率和电流效率。单独的 GF 电极, 氧气在电极表面直接还原为 H_2O_2 , 电流密度小, H_2O_2 产率低; 而 2-EAQ 存在情况下, 电流密度增大。2-EAQ 在含有溶解氧的水溶液中, 能在电极上实现催化循环反应产生 H_2O_2 , 同时生成的 H_2O_2 能较容易离开电极进入水溶液, 不易发生进一步还原为水的反应, 从而提高 H_2O_2 产率和电流效率。

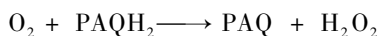
非均相催化剂 Fe-Cu/Y350 对 H_2O_2 和氯及其氧化物表现出较高的催化活性。首先分子筛为载体的催化剂由于其微孔结构, 对有机物和氧化剂均有一定的吸附作用。吸附在催化剂表面的 H_2O_2 能够发生催化分解反应, 产生氧化能力更强的 $\cdot OH$, 从而降解吸附在催化剂表面或水溶液中的有机物。推测氯及其氧化物也能够发生类似的催化反应, 可能产生 $\cdot OH$ 或氯氧自由基降解有机物。

可能的催化机制如下:

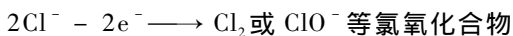
阴极:



(PAQ/GF 电极)

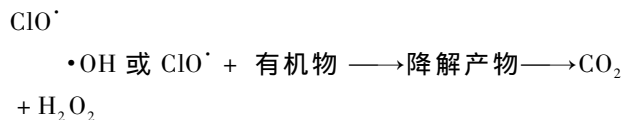
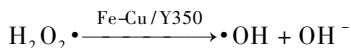


阳极:



(DSA 电极)

溶液:



4 结论

(1) PAQ/GF 电极可逆性较好, 对氧气电还原为

H_2O_2 具有较高的催化活性, 中性条件下电生成 H_2O_2 浓度为 13.5 mmol/L, 电流效率 > 50%。

(2) 催化剂 Fe-Cu/Y350 既能够催化 H_2O_2 产生羟基自由基氧化有机物, 又能够催化氯气及氧化物氧化有机物。

(3) 在电催化反应器中, PAQ/GF 为阴极和 Ti/TiO₂-IrO₂-RuO₂ 为阳极在两极同时生成氧化剂 (H_2O_2 和氯气), 并通过固载催化剂 Fe-Cu/Y350 的催化作用, 提高对焦化废水生化出水中有机物去除效率; 优化条件下, COD 去除率 > 50%。

参考文献:

- [1] 卢永, 申世峰, 严莲荷, 等. 焦化废水生化处理研究新进展 [J]. 环境工程, 2009, 27(4): 13-16.
- [2] 于开宁, 王程, 李艳. 焦化废水深度处理研究进展 [J]. 工业水处理, 2009, 29(9): 11-14.
- [3] 王爱民, 曲久辉, 姜桂兰. 电化学方法降解酸性红 B 研究 [J]. 环境科学, 2003, 24(2): 108-111.
- [4] 曲久辉, 刘会娟. 水处理电化学原理与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2007. 21-32.
- [5] Huang Y H, Chou S, Perng M G, et al. Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method [J]. Water Sci Technol, 1999, 39(10): 145-149.
- [6] Lin S H, Chang C C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method [J]. Water Res, 2000, 34(17): 4243-4249.
- [7] Oturan M A, Peiroten J, Chartrin P, et al. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(16): 3474-3479.
- [8] Guivarch E, Trevin S, Lahitte C, et al. Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process [J]. Environ Chem Lett, 2003, 1(1): 38-44.
- [9] Wang A M, Qu J H, Ru J, et al. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode [J]. Dyes and Pigments, 2005, 65(3): 227-233.
- [10] Agladze G R, Tsursumia B I, Jung G S, et al. Comparative study of chemical and electrochemical Fenton treatment of organic pollutants in wastewater [J]. Appl Electrochem, 2007, 37(9): 985-990.
- [11] Zhang H, Fei C, Zhang D, et al. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method [J]. J Hazard Mater, 2007, 145(1-2): 227-232.
- [12] Kurt U, Apaydin O, Gonullu M T, et al. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process [J]. J Hazard Mater, 2007, 143(1-2): 33-40.
- [13] Sires I, Garrido J A, Rodriguez R M L, et al. Catalytic behavior of the Fe^{3+}/Fe^{2+} system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene [J]. Appl Catal B: Environ, 2007, 72(3-4): 382-394.
- [14] 袁松虎, 王琳玲, 陆晓华. 阴极电-Fenton 法处理硝基苯酚模拟废水的研究 [J]. 工业水处理, 2004, 24(4): 33-36.

- [15] 张芳,李光明,赵修华,等.电-Fenton 法废水处理技术的研究现状与进展[J].工业水处理,2004,24(12):9-13.
- [16] 李海涛,李鑫钢,李玉平,等.阴阳极协同作用电催化深度处理焦化废水[J].化工进展,2009,28(增刊):98-102.
- [17] 陈卫国,朱锡海.电催化产生 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 机理及在有机物降解中的应用[J].水处理技术,1997,23(6):354-357.
- [18] Olmos R G, Roland U, Toufar H, *et al.* Fe-zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H_2O_2 [J]. Appl Catal B: Environ, 2009, 89(3-4):356-364.
- [19] Kim J K, Metcalfe I S. Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts [J]. Chemosphere, 2007, 69(5):689-696.
- [20] 于秀娟,王辉,孙德智,等.阴阳极室同时氧化对煤气废水处理效果的研究[J].哈尔滨工业大学学报,2007,39(2):263-265.
- [21] Wang J D, Mei Y, Liu C L, *et al.* Chlorobenzene degradation by electro-heterogeneous catalysis in aqueous solution: intermediates and reaction mechanism [J]. J Environ Sci, 2008, 20(11):1306-1311.
- [22] 姜成春,张佳发,李继.电化学方法现场产生 H_2O_2 的影响因素及其废水处理应用[J].生态环境,2006,15(3):503-508.
- [23] Qiang Z M, Chang J H, Huang C P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions [J]. Water Res, 2002, 36(1):85-94.
- [24] 张乃东,郑威,彭永臻.褪色光度法测定芬顿体系中产生的羟自由基[J].分析化学,2003,31(005):552-554.
- [25] 皮运正,王建龙.对氯苯甲酸用于测量 $\cdot OH$ 方法探讨1.机理研究[J].环境科学学报,2005,25(11):1555-1559.