

2006-02-28

Degradation of Aniline Wastewater by Electro-heterogeneous Catalysis Reactor

Wei-li LIU

Recommended Citation

Wei-li LIU. Degradation of Aniline Wastewater by Electro-heterogeneous Catalysis Reactor[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(1): 60-64.

DOI: 10.61558/2993-074X.1699

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss1/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

电多相催化反应器强化处理苯胺废水的研究

刘伟丽*, 张爱丽, 周集体, 贾保军, 祝群力

(大连理工大学环境与生命学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 本文设计一种新型的电多相催化反应器处理苯胺废水. 考察外加电压, 电解时间, 初始 pH 值以及支持电解质浓度等工艺条件对电解效果的影响. 实验表明, 在外加电压 30 V、电解时间 1 h 初始 pH = 7 和支持电解质 Na_2SO_4 溶液浓度为 800 mg/L 的条件下, 该反应器对苯胺有最佳的处理效果, 优于单独电化学处理体系.

关键词: 电多相催化; 苯胺; 废水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

苯胺常用作染料、橡胶、制药、塑料和油漆生产的原料^[1], 但是一种严重的环境污染物, 全世界每年排放的苯胺约为 30 000 t^[2]. 虽然苯胺可生物降解^[3], 但由于毒性较高, 在高浓度下降解速率甚慢^[4], 因此研制高效的处理技术对消除环境中的苯胺很有意义.

电化学方法因其后处理设备简单, 占地面积小, 管理方便, 污泥量少, 且对难降解的有机物处理效果好等优点, 越来越受到国内外研究者的青睐^[5]. 传统的复极性固定床电解槽 (Bipolar packed bed cell, BPBC) 是将小阻抗粒子与绝缘颗粒的混合物作为床体填料^[6]. 该电极体系的特点是既可以利用阳极直接氧化, 又可利用阳极表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 和阴极产生的 H_2O_2 间接氧化降解污染物, 从而达到对电极充分有效的利用^[7-10]. 但在实际工程应用中, 仍然存在很多问题, 如二次氧化剂 O_2 、 H_2O_2 等有效利用率低等. 本文在绝缘颗粒上负载金属氧化物催化剂, 构成电多相催化体系 (Electro-heterogeneous catalysis, E-HCR), 并以无负载 (空白) 的 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应器为参比, 研究负载型 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 填料的电多相催化技术对苯胺溶液的降解行为, 优化该反应体系工艺条件, 初步探讨各工艺因素影响苯胺溶液处理的原因.

1 实验部分

1.1 仪器、药品及材料

WJ-60 直流稳压电源 (上海辰华), WMX 微波密封消解 COD 速测仪, PHS-3C 型精密 pH 计, DT-9205N 万用表, SX-4-10 马弗炉. 所用试剂均为分析纯.

$-\text{Al}_2\text{O}_3$: 粒径 3 ~ 4 mm, 比表面积 260 ~ 300 m^2/g 使用前经去离子水反复冲洗, 150 °C 下烘 2 h, 置于干燥器冷却备用.

活性炭: 柱状 (2 mm, $L = 2 \sim 3$ mm), 灰分含量 < 10%. 经多次水煮清洗后, 于 105 °C 烘箱烘干, 置于干燥器冷却备用.

模拟苯胺废水: 称取一定质量的苯胺 (分析纯), 用去离子水稀释到所需浓度, 并投加适量的无水硫酸钠作支持电解质, 分别用 0.5 mol/L H_2SO_4 及 1 mol/L NaOH 调节酸碱性.

1.2 实验装置

电多相催化反应器实验装置如图 1 所示. 槽体为有机玻璃材料, 有效容积为 8 cm × 8 cm × 4 cm; 主电极为经过预处理的石墨电极, 面积 8 cm × 12 cm. 将一定比例的活性炭颗粒和负载型 / 未负载型 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒混合均匀后作为固定床填料.

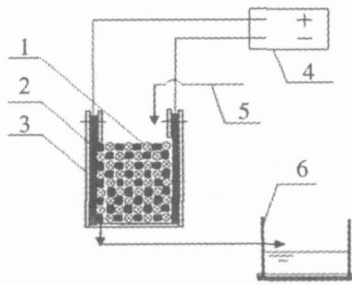


图 1 电多相催化反应器示意图

Fig 1 Schematic diagram of electro-heterogeneous catalysis reactor

- 1) packed bed, 2) main electrode, 3) support, 4) power supply, 5) reactor inlet, 6) reservoir

1.3 实验方法

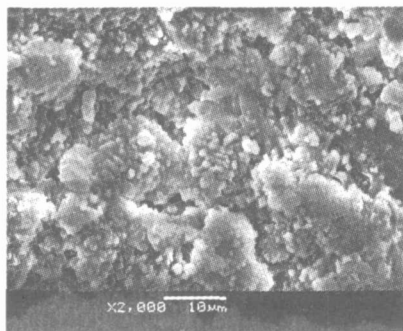
1) 催化剂的制备

采用等体积浸渍法,称取一定量的经过处理的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,用铜含量为 2%的硝酸铜溶液浸渍 24 h, 120 °C 下烘干,然后放入马弗炉中 600 °C 焙烧 5 h, 制得负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.图 2 示出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载前后的电子显微镜扫描(SEM)照片(放大倍数为 2 000 倍).

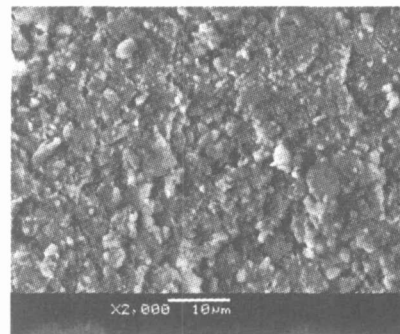
由图可见, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载前(a)表面凹凸不平,孔隙明显,而负载金属(铜)氧化物(b)后, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面孔道已经被催化剂填充,催化剂在载体表面分布较均匀,表面平滑.

2) 脱除苯胺对照实验

分别使用标记为 BPBC 和 E-HCR 两反应器. BPBC 反应器以空白 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为绝缘填料, E-HCR 反应器以负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为绝缘填料,两者导电颗粒相同,且与绝缘颗粒均已达到吸附饱和.以 BPBC



(a)



(b)

图 2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a)和负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b)的 SEM 照片Fig 2 SEM micrographs of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) and which supported catalyst(b)

为参比,作间歇静态平行对照实验,研究 E-HCR 反应器多相催化剂对 COD 的增强降解作用.实验时,各向两反应器中加入一定量的苯胺废水,通电计时.反应一段时间后放空反应器内溶液,取样分析.计算 COD 的去除率(η_x):

$$\eta_x = (C_0 - C_x) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,下标 x 表示反应器 BPBC 或 E-HCR; C_0 ,反应器进水 COD 浓度; C_x ,反应器出水 COD 浓度.据此,则 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂强化电化学反应器脱除苯胺的效率(η)可按下列式计算:

$$\eta = (\eta_{\text{E-HCR}} - \eta_{\text{BPBC}}) / \eta_{\text{BPBC}} \times 100\%$$

3) 分析方法

用微波密封消解法测定 COD 含量^[1],即硫酸-重铬酸钾消解体系,水样经微波加热消解后,加过量的重铬酸钾,以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵滴定 COD_{Cr} 含量.

2 结果与讨论

2.1 电解时间对去除 COD 的影响

图 3 示出在进水 COD 约为 800 mg/L, Na_2SO_4 浓度 800 mg/L, pH 值 = 7.36, 电压梯度 3.75 V/cm 条件下, $\eta_{\text{E-HCR}}$ 和 η_{BPBC} 随电解时间的变化关系.

由图可见,电解时间越长,两反应器的 COD 去除效果越好.电解初期, COD 脱除较快,电解 1 h, η_x 分别为 28.51%, 35.4%; 继续延长电解时间, COD 去除率虽有所增加,但变化缓慢.对同一电解时间, $\eta_{\text{E-HCR}}$ 明显高于 η_{BPBC} .据式(2),不同电解时间下的 η_x 依次为 29.29% (0.5 h), 24.62% (1.0 h), 4.43% (1.5 h), 13.25% (2.0 h).显然,金属(铜)氧化物催化剂在苯胺的降解过程中有一定的强化作用.

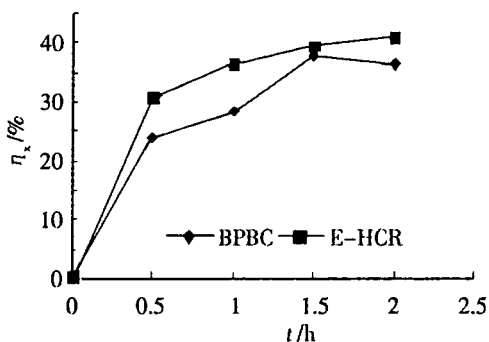


图 3 电解时间对反应器 BPBC 和 E-HCR 脱除 COD 效果的影响

Fig 3 Influence of electrolysis time on the COD removal by using the BPBC or E-HCR reactor

2.2 电压对 COD 去除效果的影响

进水条件同 2.1, 固定电解时间 1 h, 改变外加电压对 E-HCR 和 BPBC 的影响如图 4 所示.

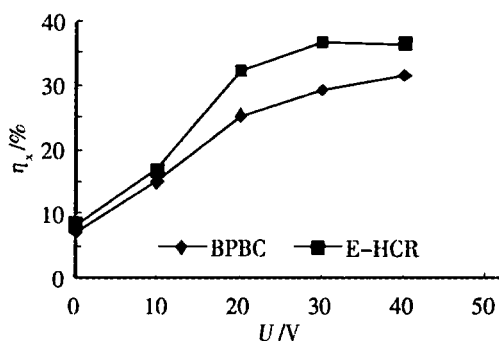


图 4 外加电压对反应器 BPBC 和 E-HCR 脱除 COD 效果的影响

Fig 4 Influence of applied voltage on the COD removal by using the BPBC or E-HCR reactor

据图,对未施加外电压的反应器因仅存在吸附作用,故 ηx 甚小,均在 10% 以下. 在外加电压为 10 V 的情况下,两反应器的 ηx 差距仍然很小,对应的 ηx 仅 13.79%. 继续增大外加电压,两者 ηx 均有所增加,当外加电压增至 20 V, 30 V 和 40 V 时,则 ηx-EHCR 和 ηx-BPBC 分别为 25.25%、29.11%、31.46% 和 32.11%、36.53%、36.45%. 对应的 ηx 也依次达到 27.17%、25.49%、15.86%. 这是因为电解槽外加电压增大,电流密度也相应增加,在高电流密度下,有机污染物在阳极发生的直接氧化反应加快,同时因副反应产生的 O2、H2O2 等二次氧化剂的量也随

之增加,在催化剂的作用下能够于阳极产生 ·OH, 快速降解有机物,从而去除率得以明显上升.

2.3 pH 值对 COD 去除效果的影响

图 5 示出固定电解时间 1 h,其它条件同 2.1, ηx-EHCR 和 ηx-BPBC 随进水 pH 值的变化关系. 如图,随着 pH 值的增加,反应器 E-HCR 对 COD 的去除效果也随之增加. 在 pH 值为 10 的条件下, ηx-EHCR 可达 39.14%. 而对 BPBC 反应器,随 pH 值增加,其去除率变化很小. 此表明, E-HCR 在碱性及中性条件下均能发挥很好的催化作用,而 BPBC 对 COD 的去除率几乎不受进水 pH 值的影响.

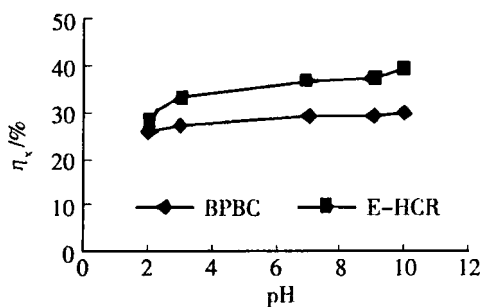


图 5 进水 pH 值对反应器 BPBC 和 E-HCR 脱除 COD 效果的影响

Fig 5 Influence of pH value on the COD removal by used the BPBC or E-HCR reactor

2.4 电解质浓度对 COD 去除效果的影响

图 6 示出固定电解时间 1 h,其它条件同 2.1, ηx-EHCR 和 ηx-BPBC 随废水中电解质浓度的变化关系. 由图可见,在一定的电解质浓度范围内, ηx-BPBC 和 ηx-EHCR 皆随电解质浓度的增加而增加,且后者始终大于前者. 由于电场强度保持不变,增加电解质浓度,电流密度也必随之增加,一方面用于苯胺直接氧化的反应电流增加,另一方面电流密度的增加同时加剧了副反应的发生,产生的二次氧化剂在催化剂的作用下能够更多的用于产生 ·OH, 加速苯胺的降解. 但是电解质浓度也不宜过高,否则不仅增加能耗,而且会使降解速率有所下降 [9].

3 结 论

本文用等体积浸渍法在 -Al2O3 上均匀负载金属 (铜) 氧化物催化剂作为绝缘体填料,并与导电颗粒混合,填充在电解槽两主电极间构成电多相催化反应体系 (E-HGR 反应器),用于模拟苯胺废水的处理. 实验结果表明,在不同的工艺条件下

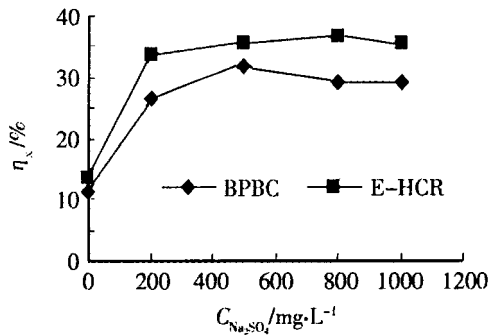


图 6 电解质浓度对反应器 BPBC 和 E-HCR 除 COD 效果的影响

Fig 6 Influence of electrolyte concentration on the COD removal by using the BPBC or E-HCR reactor

E-HCR 对苯胺的降解效果明显好于传统的 BPBC。在外加电压 30 V、电解时间 1 h、pH 值 7、支持电解质 Na_2SO_4 浓度为 800 mg/L 的条件下,用此反应器处理 COD 约为 800 mg/L 的苯胺模拟废水,去除率可达到 36% 以上。

由于本实验是在间歇静态条件下,通过与 BPBC 的对比,考察 E-HCR 对苯胺的催化降解作用。由于在该工艺条件下传质过程对有机物的降解仍有很大的影响。如为提高有机污染物的降解效率,可将反应器改为连续式,消除传质对处理效果的影响。

参考文献 (References):

- [1] Xiong Yidong (熊宜栋). Experiment of treating aniline-containing wastewater using ultrasonic technique [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 25 (6): 13 ~ 16.
- [2] Nie Yongping (聂永平), Deng Zhengdong (邓正栋), Yuan Jin (袁进). Application and development of treatment technology for aniline wastewater [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4 (3): 77 ~ 81.
- [3] Ren Yuan (任源), Wei Chaohai (韦朝海), Xiao Meilan (肖美兰). Investigation into characteristics of biodegradation of aniline-containing wastewater [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science), 1999, 27 (7): 13 ~ 19.
- [4] Hu Chun (胡春), Liu Xingjuan (刘星娟), Li Shuang (李爽). Photocatalytic degradation of aniline with ZnO [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1998, 18 (1): 81 ~ 85.
- [5] Jia Baojun (贾保军), Zhang Aili (张爱丽). Study progress of bipolar packed bed cell in the treatment of organic wastewater [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4 (11): 21 ~ 26.
- [6] Li Yong (李勇), Zhu Youchun (朱又春), Song Weifeng (宋卫锋). Process of bipolar packed bed cell applied to the wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2002, 22 (12): 5 ~ 8.
- [7] Zhou Minghua (周明华), Wu Zucheng (吴祖成). Advanced electrochemical oxidation process for treatment of biorefractory wastewater containing typical aromatic compounds [J]. Environmental Science, 2003, 24 (2): 121 ~ 124.
- [8] An T C, Zhang W B, Xiao X M, et al Photoelectrocatalytic degradation of quinoline with a novel three-dimensional electrode-packed bed photocatalytic reactor [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, (161): 233 ~ 242.
- [9] Cui Yanping (崔艳萍), Yang Cangzhu (杨昌柱). Study on degradation of phenol wastewater by bipolar three-dimensional electrode [J]. Energy Environmental Protection, 2004, 18 (1): 23 ~ 26.
- [10] Xiong Y, Karlsson H T. An experimental investigation of chemical oxygen demand removal from the wastewater containing oxalic acid using three-phase three-dimensional electrode reactor [J]. Adv Environ Res, 2002, (7): 139 ~ 145.
- [11] Wei Fusheng (魏复盛). Analysis and Measurement Method of Water and Wastewater (3rd edition) [M]. Beijing: China Environmental Science Publishing Company, 1997.

Degradation of Aniline Wastewater by Electro-heterogeneous Catalysis Reactor

LU Wei-li^{*}, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, JIA Bao-jun, ZHU Qun-li
(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology,
Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: The treatment of aniline wastewater was investigated using novel electro-heterogeneous catalysis reactor. The effects of applied cell voltage, electrolysis time, pH value and the electrolyte on electrolysis were investigated. The experimental results show that the reactor with a cell voltage of 30 V, an electrolysis time of 1 h, pH value of 7 and a salinity of 800 mg/L can achieve the best removal efficiency on aniline, which is more efficient than the sole electrochemical reactor.

Key words: Electro-heterogeneous catalysis, Aniline, Wastewater treatment

www.cnki.net