

Journal of Electrochemistry

Volume 12 | Issue 3

2006-08-28

Degradation of p-nitrophenol Wastewater by Liquid Phase Catalyzed in Bipolar Liquid Bed Cell

Shi-yuan GUO

Recommended Citation

Shi-yuan GUO. Degradation of p-nitrophenol Wastewater by Liquid Phase Catalyzed in Bipolar Liquid Bed Cell[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(3): 279-283.

DOI: 10.61558/2993-074X.1737

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss3/9>

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.

文章编号 : 1006-3471(2006)03-0279-005

液相催化复极性流化床电解槽处理对硝基酚废水

郭士元^{*}, 张爱丽, 周集体, 吴丹

(大连理工大学环境与生命学院, 辽宁 大连 116023)

摘要: 应用液相催化复极性流化床电解槽降解处理对硝基酚废水。溶液中的 Fe^{2+} 离子与 O_2 在阴极还原生成 H_2O_2 形成了 Fenton 试剂, 实验以对硝基酚为降解底物, 考察了槽电压、 Fe^{2+} 浓度及曝气量对模拟废水对对硝基酚及 COD 去除率的影响。结果显示, 在 $\text{pH}=3.0$, 电压 30V , Fe^{2+} 浓度 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 曝气量 $0.4\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下, 对对硝基酚及 COD 均有较高的去除率。

关键词: Fenton 试剂; 羟基自由基; 对硝基酚

中图分类号: O 646, X 131

文献标识码: A

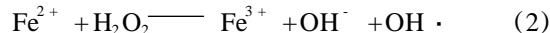
工业生产中的对硝基酚 (PNP) 废水主要来源于化工、染料中间体、医药等行业, 是典型的高浓度、有毒、难降解有机废水。

复极性流化床电解槽是在复极性固定床电解槽的基础上改进而来的。其良好的传质性能和粒子电极的高面体比保证了有机物在电极表面的直接氧化, 而且通过电极粒子之间或电极粒子与液体之间相互摩擦、碰撞防止了粒子电极的污染, 从而具有较高的电流效率和时空产率。

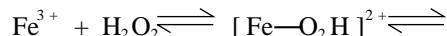
除了电极表面直接氧化外, 有机物还可以由电解产生的二次氧化剂间接氧化而去除。其中, Fenton 试剂是很常用的一种试剂。在酸性溶液中, 氧气在阴极表面不断地被还原生成过氧化氢^[1]:



单独的过氧化氢并不是强氧化剂, 但它可与 Fe^{2+} 反应生成 OH^\cdot 自由基, 从而提高了对有机物的氧化能力^[2]:



式 (2) 中产生的 Fe^{3+} 可由以下 3 种途径还原成 Fe^{2+} , 使 Fenton 试剂得以连续不断生成^[3-5]:



据此, 本文应用在复极性流化床电解槽中加入 Fe^{2+} 的方法处理对硝基酚模拟废水, 并利用复极性流化床电解槽良好的传质性能和粒子电极的高面体比来提高 Fenton 试剂的产量, 考察槽电压、 Fe^{2+} 投加量及曝气量对处理效果的影响。

1 材料和方法

1.1 实验装置

反应器由有机玻璃制成, 进水体积为 200 mL, 阴极、阳极均为石墨电极, 两极板相距 4.5 cm, 活性炭为直径为 1 mm 的柱状炭, 填充体积 20 mL, 实验前活性炭先经原水 (模拟废水) 饱和。由气泵向电解槽内供气。使用稳压直流电源。复极性流化床电解槽如图 1 所示。

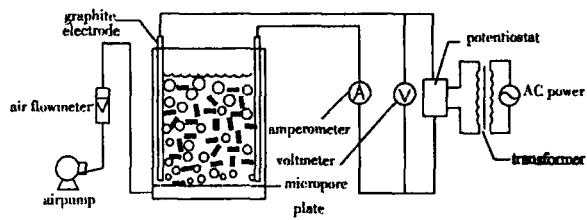


图 1 复极性流化床电解槽实验流程示意

Fig 1 Experimental flow chart of bipolar liquid bed cell

1.2 废水水样

实验用模拟废水来自某化工厂的对硝基酚生产废水,经大孔树脂吸附,浓氢氧化钠洗脱后的回收液配制而成,其 COD(化学耗氧量)为 220~240 mg·L⁻¹。鉴于 Fenton 试剂对有机物氧化的最佳 pH 范围为 3~5^[6],故本实验进水初始 pH 值调节为 3.0。

1.3 实验方法

采取间歇运行方式,改变槽电压、FeSO₄浓度及曝气量,检测电解后出水的 COD 值及对硝基酚浓度,计算二者的去除率。

1.4 分析及计算方法

COD(化学耗氧量)是指在一定条件下,用强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂的量,用于表示水体受还原性物质污染的程度。本实验 COD 是采用在微波消解的条件下,以重铬酸钾作为氧化剂测定的,其去除率计算如下:

$$f_{\text{COD}} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \quad (6)$$

式中,COD₀—原水 COD 值,COD_t—出水 COD 值。

对硝基酚浓度用紫外可见光谱法测定。其最大吸收波长_{max}及对应的摩尔吸光系数_{max}值分别作为定性和定量参数^[7]。对 PNP 水溶液,其_{max}及_{log max}值与 pH 值有关,pH=3.0 时,二者分别为 318 nm 和 4.00;pH=9.4 时,分别为 400 nm 和 4.26^[8]。这是由于 PNP 系有机酸性化合物,pH 值影响了它在水中存在的状态。

本实验以_{max}=318 nm 作为 PNP 的定性参数,以 A₃₁₈ 作为定量参数,其值可由扫描酸性废水(pH=3.0)得到。据朗伯比耳定律,废水中 PNP 的浓度,即: C_{PNP}(mg/L)=A₃₁₈/₃₁₈b=13.9A₃₁₈ (7) 此处,b=1 cm,乃液层厚度。

又 PNP 的去除率

$$f_{\text{PNP}} = \frac{\text{PNP}_0 - \text{PNP}_t}{\text{PNP}_0} \quad (8)$$

PNP₀ 为对硝基酚初始浓度,PNP_t 为出水中对硝基酚浓度。

2 结果与讨论

2.1 槽电压对电解效果的影响

在 FeSO₄ 浓度为 500 mg·L⁻¹,曝气量为 0.4 m³·h⁻¹的条件下,改变槽电压,不同停留时间

测定出水的 COD 及 PNP 去除率,结果如图 2、图 3 所示。

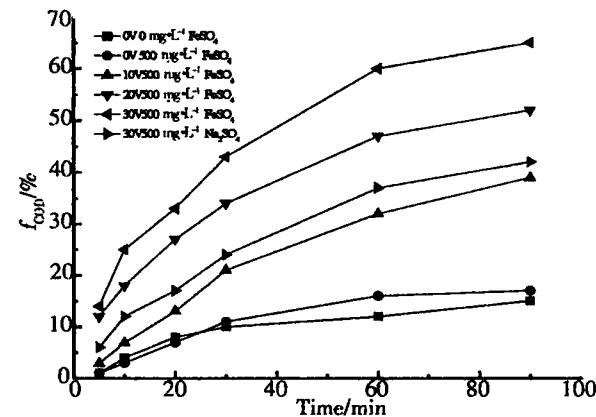


图 2 对硝基酚(PNP)废水处理槽电压对 COD 的影响

Fig. 2 Effect of cell voltage on the f_{COD} for treatment of the *p*-nitrophenol (PNP) wastewater

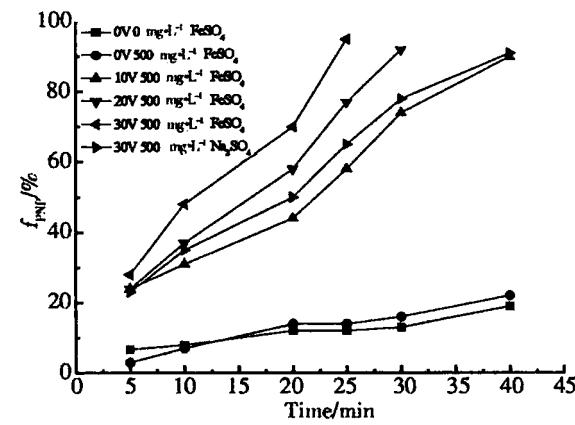


图 3 对硝基酚(PNP)废水处理槽电压对硝基酚去除的影响

Fig. 3 Effect of cell voltage on the f_{PNP} for treatment of the PNP wastewater

图 2 显示,槽电压为 0 时,单纯的曝气吹脱氧化也可去除一部分 COD,最多达 15%,此时,若再加入液体催化剂 FeSO₄,于去除效果影响很小,表明在不施加槽电压的情况下,O₂ 和 Fe²⁺ 不能形成 Fenton 试剂,对 COD 的去除没有影响。如图, COD 的去除率随着槽电压的增大而增大,最高接近 70%,由此可见槽电压是反应的驱动力;同时含有 FeSO₄ 的电解液促进了 Fenton 试剂的形成。

从图 3 可看出,在不施加槽电压的条件下,曝气吹脱氧化也可以去除一部分 PNP,而且其去除率

高于 COD,这意味着可能有一部分 PNP被氧化成其他物质.此外,PNP的去除率随槽电压的变化趋势与 COD相似,而且 40 min内去除率可达到 90%以上.

比较图 2和图 3可看出,PNP的去除率要明显好于 COD的去除率,而且 COD的去除率在达到一定程度基本趋于稳定,这主要是因为反应过程中 PNP转化成比较稳定的中间产物.

2.2 FeSO₄投加量对电解效果的影响

在槽电压 30 V,曝气量 0.4 m³ · h⁻¹条件下,改变 FeSO₄投加量,出水的 COD 及 PNP去除率随停留时间变化如图 4、图 5所示.

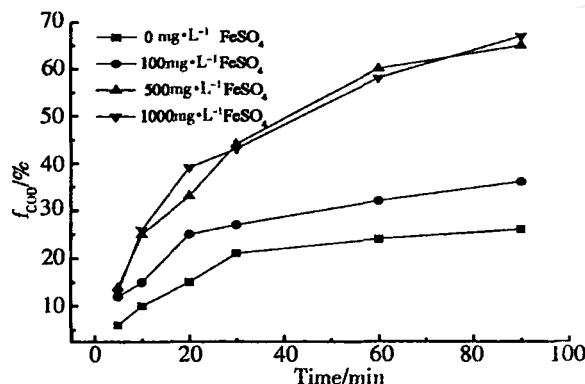


图 4 FeSO₄浓度对对硝基苯酚 (PNP)废水处理 COD 的影响

Fig 4 Effect of ferrous concentration on the f_{COD} for treatment of the PNP wastewater

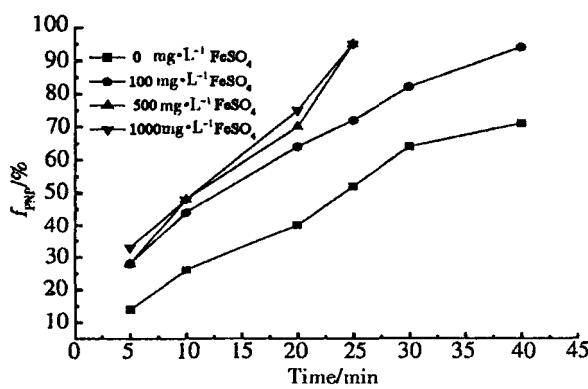


图 5 对硝基苯酚 (PNP)废水处理 FeSO₄浓度对对硝基酚去除率的影响

Fig 5 Effect of ferrous concentration on the f_{COD} for treatment of the PNP wastewater

图 4、图 5显示,对未加 Fe²⁺的对硝基酚废水,因为不存在 Fenton试剂的生成,所以 COD、PNP的去除效果相对较差,而当 FeSO₄加入后,COD、PNP的去除率也随 FeSO₄浓度的增加而增大,至 Fe²⁺浓度超过 500 mg · L⁻¹时,其去除率就不再有明显的变化.主要的原因可能是,过多的 Fe²⁺存在着与有机物争夺 OH ·自由基的反应^[9-10].



2.3 曝气量对电解效果的影响

在槽电压 30V,FeSO₄浓度 500 mg · L⁻¹的条件下,出水的 COD 及 PNP去除率随曝气量的变化如图 6、图 7所示.

实验过程中,空气由气泵注入反应器,起到两个作用:一是搅动,这可以加速溶液中的有机污染物向粒子电极和电极板扩散,强化了传质;并且由于电解液被搅动而反复冲击粒子电极,防止有机污染物在粒子电极表面的聚集,减少电极污染;二是空气中的氧与溶液中的 Fe²⁺形成 Fenton试剂,并进一步产生 OH ·等强氧化剂(见式 (2)),氧化有机污染物,提高电流效率.

图 6、图 7显示,COD 和 PNP的去除率随着曝气量的增加而增大,但当曝气量增加到一定程度(0.4 m³ · h⁻¹)后,效果便不继续增加,这是由于相关反应由动力学控制转变为热力学控制,并且溶解氧趋于稳定.

2.4 电解中间产物

将原水及在槽电压 30 V、FeSO₄浓度 500 mg · L⁻¹、曝气量 0.4 m³ · h⁻¹条件下的电解出水用紫

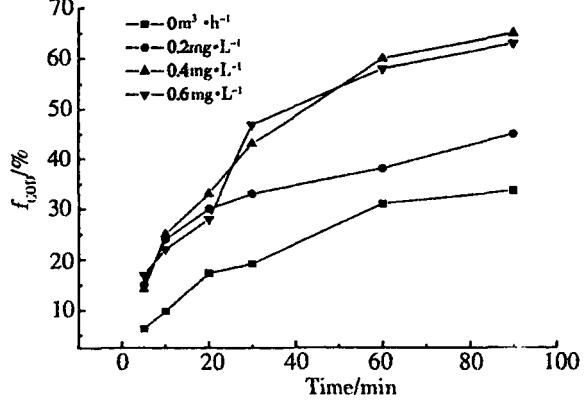


图 6 PNP废水处理曝气量对 COD的影响

Fig 6 Effect of airflow on the f_{COD} for treatment of the PNP wastewater

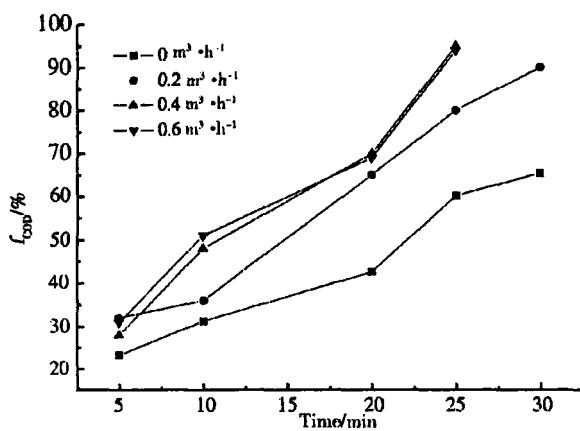


图 7 PNP废水处理曝气量对硝基酚去除的影响

Fig 7 Effect of airflow on the f_{PnP} for treatment of the PNP wastewater

外—可见分光光谱仪在 200~600 nm 波长下扫描, 谱图见图 8。

由图 8 可看出, 对硝基酚在 318 nm 处有明显的吸收峰。随着反应时间的延长, 吸收峰逐渐降低。经过 0.5 h 的电解, 对硝基酚基本被去除完全。但此时出水仍残留一部分 COD, 这说明该电解过程有中间产物生成。关于中间产物的定性定量, 需要进一步进行实验分析。

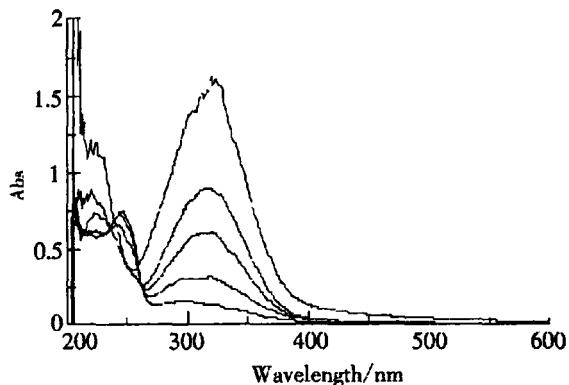


图 8 对硝基酚溶液电解出水紫外—可见分光光度扫描图谱

Fig 8 Scanning beam of the PNP solution treated by electrolysis by ultraviolet-visible spectrophotometer

3 结 论

以复极性流化床电解槽中添加 FeSO_4 的方法降解对硝基酚废水显示了较好的去除效果; 在 pH 值为 3.0、槽电压 30V、 FeSO_4 浓度 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、曝

气量 $0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下, PNP 的去除率能达到 90% 以上, COD 的去除率也接近 70%; 相对于传统的复极性流化床电解槽, 液相催化的复极性流化床电解槽对 PNP 及 COD 的去除都具有明显的优势; 对硝基酚在电解过程中有中间产物生成, 其定性定量需进一步实验分析。

参 考 文 献 (References):

- [1] Yeager E. Electrocatalysts for O_2 reduction [J]. *Electrochim. Acta*, 1984, 29: 1527~1537.
- [2] Brillas E, Sauleda R, Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectron-Fenton, and peroxi-coagulation processes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 759~765.
- [3] Brillas E, Casado J. Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O_2 -fed cathode [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: L49~L53.
- [4] Huang Y H, Chou S, Peng M G, et al. Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method [J]. *Water Sci. Technol.*, 1999, 39: 145~149.
- [5] Alvarez-Gallegos A, Pletcher D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell Part 2: the removal of phenols and related compounds from aqueous effluents [J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 44: 2483~2492.
- [6] Lin S H, Lo C C. Fenton process for treatment of desizing wastewater [J]. *Water Res.*, 1997, 31: 2050~2056.
- [7] Zhou Mingcheng (周名成), Yu Ruqin (俞汝勤). *UV-VIS Absorption Spectroscopy* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986.
- [8] Wiley Sons. *Organic Electronic Spectral Data* [M]. V5, 1960-1961. New York: Iterscience, 1969.
- [9] Marco Panizza, Giacomo Cerisola. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent [J]. *Wat. Res.*, 2001, 35: 3987~3992.
- [10] Metin A. Ozturan, Jose Peiroten, Pascal Chartrin, et al. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 34, 3474~3479.

Degradation of *p*-nitrophenol Wastewater by Liquid Phase Catalyzed in Bipolar Liquid Bed Cell

GUO Shi-yuan*, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, WU Dan

(Institute of Environmental Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: This investigation was performed to study the degradation of *p*-nitrophenol(PNP) in the bipolar liquid bed cell catalyzed by liquid phase. The hydrogen peroxide produced on cathodes with the ferrous generated Fenton's reagent to produce hydroxyl radicals which are very active toward organic compounds to strengthen bipolar liquid bed cell in disposing organic compounds. The effects of cell voltage, ferrous concentration and airflow on the COD and PNP removal efficiency were also studied. When pH = 3.0, cell voltage is 30V, ferrous concentration is 500×10^{-6} and airflow is $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$, higher removal efficiency of the COD and PNP are obtained.

Keywords: Fenton's reagent, Hydroxyl radicals, *p*-nitrophenol(PNP)