

2002-08-28

Electrochemical Degradation of Organic Wastewater by Three-Dimensional Electrode Reactor

Chun HE

Tai-cheng AN

Ya XIONG

Dong SHU

Hui-ling HU

Xi-hai ZHU

Recommended Citation

Chun HE, Tai-cheng AN, Ya XIONG, Dong SHU, Hui-ling HU, Xi-hai ZHU. Electrochemical Degradation of Organic Wastewater by Three-Dimensional Electrode Reactor[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(3): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3301

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/16>

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(2002)03-0327-06

三维电极电化学反应器对有机废水的降解研究

何春^{1,2*}, 安太成¹, 熊亚^{1*}, 舒东², 胡慧玲¹, 朱锡海¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2. 肇庆学院化学系, 广东 肇庆 526061)

摘要: 本文提出一种基于三维电极电化学反应器处理有机废水的新技术, 结果表明: 该反应器能有效地去除苯胺, 但其去除率受外加电压、溶液中 Fe^{2+} 的浓度、pH 值及处理时间 (t) 的影响较大. 该项技术处理有机废水效果明显, 主要是基于电致过氧化氢, 在 Fe^{2+} 存在情况下迅速生成对有机物有很强氧化作用的羟基自由基. 通过 ESR 法测出了在该电化学反应器处理废水过程中产生的羟基自由基.

关键词: 三维电极; 电化学降解; 有机废水; 羟基自由基

中图分类号: O 643.3

文献标识码: A

近代化学工业的飞速发展使废水中有机物的种类越来越多, 治理其中毒性大、浓度高且难以生化降解的有机废水已成为当前国内外水处理研究的热点. 近年来, 深度氧化技术 (Advanced Oxidation Processes, 简称 AOPs) 作为治理此类有机污染物的一条重要途径受到了人们的广泛关注, 该技术主要是通过氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基与有机物之间的加合、取代和电子转移等使污染物矿化^[1]. 目前 $\cdot\text{OH}$ 自由基产生的主要方法有化学氧化法、电化学方法、光氧化及超声法, 其中以电化学产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基的方法倍受青睐. 由于该方法之废水深度氧化工艺具有比较容易控制, 易建立密闭性循环和无二次污染等优点^[2~5], 可望发展成为一项体现“绿色”特征的高效有机废水处理新技术^[6,7]. 但目前, 相关的研究仅局限于二维平板电极, 这种传统的平板电极由于面体比小, 传质问题未能根本解决, 电流效率低, 能耗高, 故未能在实际中得到普遍应用. 相比之下, 三维电极因其面体比增大, 离子间距离小, 传质效果好, 以此而设计的电化学反应器已在电有机合成^[8~12]和含金属离子的废水处理^[13~17]等方面得到较好的应用. 但有关三维电极电致 $\cdot\text{OH}$ 自由基及其在有机废水处理中的应用尚未见报道. 本文报道一种能电致 $\cdot\text{OH}$ 自由基的三维电极电化学反应器及其对含苯胺的有机废水处理研究.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

UV-PC2501 型紫外分光光度计 (Hitachi, 日本). 空气压缩机 WYK-3003 直流稳压电源

收稿日期: 2001-12-04, 修改日期: 2002-04-12

* 通讯联系人, Tel: (86-20) 84110924; Email: cep00hc@taurus.zsu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (29977030), 广东省自然科学基金 (990274); 广东省攻关项目 (A3030502); 河南省环境科学与工程重点学科开放实验室资助

(扬州). PHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁公司). JES-RE1X 型电子顺磁共振仪(日本岛津公司). GC-MS 色质联用仪(HP 公司 GC6890 和 5973MS). 所用试剂均为分析纯. 粒子电极(填料)自制备.

模拟废水的配制:取一定量苯胺以蒸馏水配成储备液. 使用时以蒸馏水稀释到所需浓度. 实验浓度为 400 mgL^{-1} , 溶液的 pH 通过硫酸调节. 硫酸亚铁铵按所需量在实验前溶解于该溶液.

1.2 实验装置

如图 1 所示, 实验装置是一个长方型的单室三维电极电化学反应器. 它主要由两个平板电极(阳极和阴极), 粒子电极, 压缩空气和槽体组成. 起馈电极作用的两个平板电极均为石墨电极, 粒子电极为一种高效、无毒和廉价的颗粒状专用材料, 它们作为工作电极被填充在两个平板电极间形成三维电极. 槽体由 PVC 材料焊接而成. 压缩空气通过反应器底部的多孔板向该反应器内曝气. 外加电压以直流脉冲方式供给.

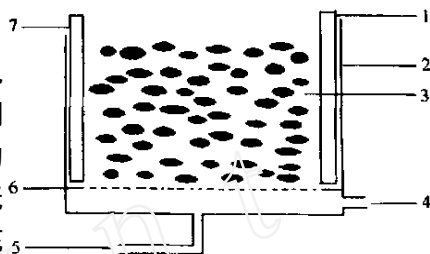


图 1 三维电极电化学反应器示意图
Fig. 1 Schematic diagram of three dimensional electrochemical reactor: (1) Anode; (2) Support; (3) Particle electrode; (4) Inlet of compressed air; (5) Reactor outlet; (6) Micropore plate; (7) Cathode

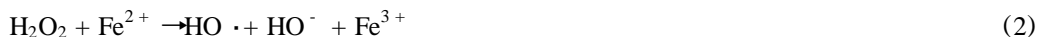
1.3 电化学氧化步骤

电解前, 石墨电极用稀硫酸浸泡, 用去离子水反复冲洗, 然后置于电化学反应器中. 在两石墨电极之间填充 500.0 g 预先清洗的粒子电极并加入 250 mL 400 mgL^{-1} 苯胺溶液后, 打开空气阀并调节空气流量至 $0.1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, 同时于主电极两端施加一定的电压开始电化学氧化. 反应一段时间后取槽内溶液进行分析.

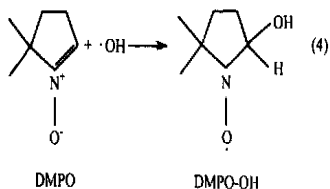
2 结果讨论

2.1 三维电极电化学反应器的反应机理

在三维电极电化学反应器中, 羟基自由基是按照以下电化学反应机理产生的:



首先, 氧在阴极上通过两电子还原产生过氧化氢, 生成的过氧化氢迅速与溶液中存在的 Fe^{2+} 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 和 Fe^{3+} . 由于 Fe^{3+} 的还原电位较 O_2 的初始还原电位正, 因此 Fe^{3+} 可在阴极上于 O_2 的还原过程中还原再生为 Fe^{2+} . 以上反应所需的氧由通过反应器的压缩空气提供. 实验表明, 分子氧在电氧化过程中起了很大作用, 一方面通过捕获电子产生过氧化氢, 另一方面, 增加了 $\cdot\text{OH}$ 自由基和其它反应物的传质效应. 由于 $\cdot\text{OH}$ 自由基的寿命很短, 难以直接检测其 ESR 信号, 故本文采用自旋捕获技术进行测定. 所使用的 $\cdot\text{OH}$ 自由基捕获剂为 DMPO (见反应(4)), 它能与 $\cdot\text{OH}$ 自由基作用生成寿命较长的氮氧自由基加合物. 其反应如下:



利用上述反应对本实验所得溶液进行 ESR 测试,结果(见图 2)与标准的 DMPO-OH 图谱吻合,证明了本实验所用的三维电极反应器确实能够电致 $\cdot\text{OH}$ 自由基。

2.2 影响苯胺去除率的主要因素

表 1 列出了影响模拟废水中苯胺去除率(即处理效果)的一些主要因素,包括外加槽电压,溶液中 Fe^{2+} 的浓度,模拟废水的 pH 值及处理时间(t)等。

外加槽电压是电解反应的驱动力,当施加在粒子电极上的电压低于反应物的分解电压时,只有短路电流或旁路电流存在;大于分解电压时,则有反应电流出现。预期在本实验中它是影响苯胺去除效率的主要因素之一。表 1 的数据表明了预期的结果,增大外加电压,去除率相应增加。当外加电压为 10 V 时,苯胺去除率基本接近最大值。然而,当外加电压超过 15 V 时,继续增大外压对苯胺去除率的影响不大,这可能是当外加电压超过一定值时,有其它副反应发生所致,如: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ 。

此处,再考察当外加电压为 10 V 时,溶液的电位分布及粒子电极的电位分布。实验表明:溶液的电位分布不同于粒子电极的电位分布,在反应器同一位置处,前者的相对电位低于后者(见图 3,图中粒子电位是通过铂丝探针测得,溶液电位由饱和甘汞电极探头测得, L 为两极间距离,起点是阴极),而且越接近阳极,粒子电极的电位与溶液的电位差值越大,说明反应器中粒子电极被复极化,这是由于每个粒子表面有较大的膜电阻,相当于每个粒子都处于孤立状态。因而苯胺的去除可归因于在粒子两端发生的阳极直接电化学氧化或阴极间接电化学氧化反应。

表 1 还示出,当 pH 为 5.8,未加 Fe^{2+} 催化时,苯胺去除效率仅为 75.3%。在相同的 pH 条件下, Fe^{2+} 的加入能明显增加苯胺去除效率。例如:当 Fe^{2+} 浓度从 0.0 g L^{-1} 增加到 2.0 g L^{-1} 时,相应的去除效率即从 75.3% 增加到 83.7%。此增加效应被认为是源于 Fe^{2+} 介导的 Fenton 反应,如下列反应(2)和

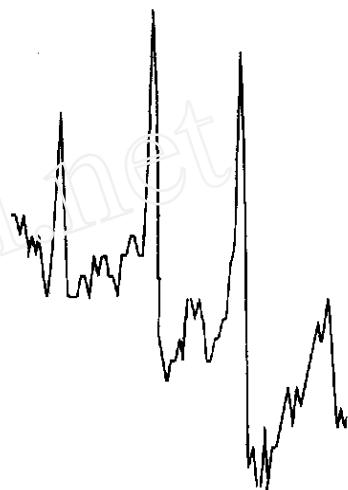


图 2 DMPO-OH 的 ESR 图

Fig. 2 ESR spectrum of DMPO-OH

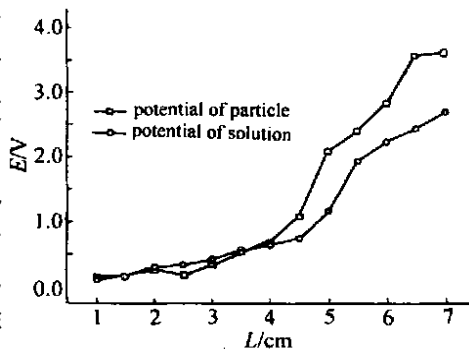
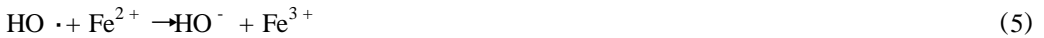


图 3 三维电极电化学反应器中粒子和溶液的电位分布

Fig. 3 Distribution of particle of potential and solution potential in the three-dimensional electrochemical reactor

(5) 所示:



但无 Fe^{2+} 存在时,其阴极产生的 H_2O_2 (在 $\text{pH} = 5.8$ 时) 则不能有效地发挥作用;添加 Fe^{2+} 后,由于 Fe^{2+} 的催化, H_2O_2 通过反应(2)和(5)转化为氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,从而使苯胺的降解速度大大加快。

苯胺溶液的酸度对苯胺去除率的影响见表 1。随着溶液 pH 的增加,苯胺去除率逐渐下降,因在酸性条件下, O_2 更容易还原产生 H_2O_2 , 加上 Fe^{2+} 的存在, H_2O_2 转化为 $\cdot\text{OH}$ 自由基的速率加快,去除随之提高,亦即在酸性条件下效果更佳。

处理时间对去除率的影响表现为随着处理时间的延长,去除率逐渐提高,在 60 min 内,去除率达到 90% 以上。实验表明:在苯胺的电化学氧化过程中,降解苯胺的反应为一级反应,其动力学常数为 0.0280 min^{-1} 。

表 1 采用三维电极电化学反应器电解条件对苯胺去除率的影响

Tab. 1 Influence of electrolysis conditions on aniline degradation in the three dimensional electrochemical reactor (reaction solution: aniline + FeSO_4 + H_2SO_4)

Parameters	Applied voltage/ V						Amount of FeSO_4 added to solution/ g ($\text{pH} = 5.8$)				
	5	10	15	20	25	30	0	0.25	0.5	1.0	2.0
Removal (%)	67.4	75.3	76.1	76.4	76.9	77.5	75.3	77.1	78.0	78.7	83.7

Parameters	$\text{pH} (W_{\text{FeSO}_4} = 0.25 \text{ g})$					Electrolysis time/ min					
	2.1	3.0	4.0	5.8	7.6	10	20	30	40	50	60
Removal (%)	83.7	83.2	82.3	78.1	76.6	62.4	71.3	81.7	83.0	87.1	91.3

2.3 苯胺分解产物的研究

图 4 示出废水处理前后的紫外吸收光谱,如图所见,处理前废水溶液在 210~270 nm 波长处有苯胺特征吸收,而经 50 min 处理后的水样,其特征吸收峰基本消失。通过 GC-MS 检测未发现苯胺的存在,说明它苯胺已几乎全部被降解。

3 结 论

1) 本文设计的电化学反应器是在两个平板之间充填一种高效、无毒而廉价的颗粒状专用材

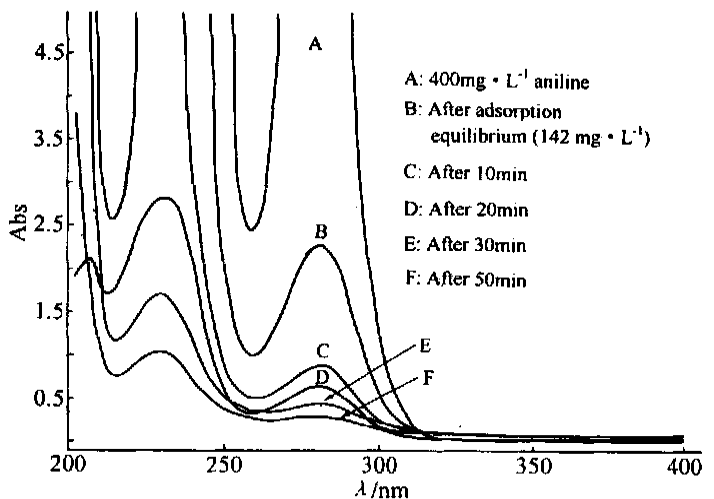


图 4 不同反应时间的苯胺紫外吸收谱图

Fig. 4 UV spectra of aniline at various reaction intervals

料,其有机物的去除机理主要是基于生成的过氧化氢和羟基自由基的氧化作用。

2)由电化学过程产生的·OH自由基能无选择性地直接将废水中的有机污染物降解为二氧化碳、水和简单的有机物,处理过程不产生或基本不产生二次污染。

该项技术已成功地应用在水处理中,并对城市生活污水、印染、医药和电脑等实际工业废水进行了处理实验,均取得满意结果。与平板电极相比,三维电极增加了单位槽体积的电极表面积,能以较低电流密度提供较大的电流强度,从而提高了废水的电解效率和处理量。

Electrochemical Degradation of Organic Wastewater by Three-Dimensional Electrode Reactor

HE Chun^{1,2*}, AN Tai-cheng¹, XIONG Ya¹, SHU Dong², HU Hui-ling¹, ZHU Xi-hai¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China; 2. Department of Chemistry, Zhaoqing College, Zhaoqing 526061, China)

Abstract: The electrochemical degradation of aniline was investigated using a novel electrochemical reactor, three-dimensional electrode reactor. The experimental results indicated that the reactor could efficiently remove aniline. The removal efficiency could be attributed to a combination of direct and indirect electrochemical reactions, that is, anodic oxidation and oxidation of electrogenerated H₂O₂ and hydroxyl radicals generated in electro-Fenton process. It was also observed that the removal efficiency was significantly dependent on applied voltage, Fe²⁺ concentration, pH value and electrolysis time. In the experimental range they all have a positive effect on the removal efficiency except for pH value. Furthermore, hydroxyl radicals generated in electro-Fenton process was confirmed with the method of spin-trapping ESR.

Key words: Three-dimensional electrode, Electrochemical degradation, Organic waste water, OH radicals.

References:

- [1] Huang C P, Dong C G, Tang Z H. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment[J]. Waste Management, 1993, 13: 361.
- [2] Hsiao Y L, Nobe K. Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent[J]. J. Appl. Electrochem., 1993, 23: 943.
- [3] Tomat R. Electrochemical oxidation of toluene promoted by OH radicals[J]. J. Appl. Electrochem, 1984, 14(1): 1.
- [4] Oturan M A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D [J]. J. Appl. Elec-

- trochem. , 2000 ,30(4) :475
- [5] Brillas E, Calpe J C, Casado J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes[J]. Water Res. ,2000 ,34(8) :2 253.
- [6] Pletcher D, Weinberg N L. The green potential of electrochemistry, Part 1 :the fundamentals[J]. Chem. Eng. ,1992 ,8 :98 ;Part 2 :the applications[J]. Chem. Eng. ,1992 ,11 :132.
- [7] Rajeshwar K, Ibanez J G, Swain G M. Electrochemistry and environment[J]. J. Appl. Electrochem. ,1994 ,24 : 1 077.
- [8] Belmamt C, Cognet P, Berlan J, et al. Application of an electrochemical pulsed flow reactor to electroorganic synthesis: Part 1. Reduction of acetophenone[J]. J. Appl. Electrochem. ,1998 ,28 :185.
- [9] Ogata Y, Tomizawa K, Takagi K. Photooxidation of formic, acetic, and propionic acids with aqueous hydrogen peroxide[J]. Can. J. Chem. ,1981 ,59 :14.
- [10] Simonsson D. Electrochemistry for a cleaner environment[J]. Chem. Soc. Rev. ,1997 ,26(3) :181.
- [11] Szanto D, Trinidad P, Walsh F. Evaluation of carbon electrode and electrosynthesis of coumestan and catecholamine derivatives in the FM01-LC electrolyzer[J]. J. Appl. Electrochem. ,1998 ,28 :251.
- [12] Didckmann G R, Langer, S H. Selective electrogenerative oxidation of benzyl alcohol with platinum-graphite packed-bed anodes[J]. J. Appl. Electrochem. ,1997 ,27 :1.
- [13] Bisang J M. Electrochemical treatment of waste solution containing ferrous sulfate by anodic oxidation using an undivided reactor[J]. J. Appl. Electrochem. ,2000 ,30 :399.
- [14] Grau J M, Bisang J M. Cadmium removal from aqueous sulfate solutions by treatment with iron felts[J]. J. Chem. Technol. Biotechnol. ,1998 ,73 :398.
- [15] El-Deab M S, Saleh M M, El-Anodouli B E, et al. Electrochemical removal of lead ions from flowing electrolytes using packed bed electrodes[J]. J. Electrochem. Soc. 1999 ,146 :208.
- [16] Ragnini C A R, Di I R A, Bizzo W et al. Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal ion removal[J]. Water Res. ,2000 ,34 :3 269.
- [17] Walsh F, Reade G. Design and performance of electrochemical reactors for efficient synthesis and environmental treatment. Part 2. Typical reactors and their performance[J]. Analyst ,1994 ,119 :797.