

# 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>. 虽然苯胺可生物降解<sup>[3]</sup>, 但由于毒性较高, 在高浓度下降解速率甚慢<sup>[4]</sup>, 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<sup>[5]</sup>. 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<sup>[6]</sup>. 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  间接氧化降解污染物, 从而达到对电极充分有效的利用<sup>[7-10]</sup>. 但在实际工程应用中, 仍然存在很多问题, 如二次氧化剂  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{m}^2/\text{g}$ . 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.

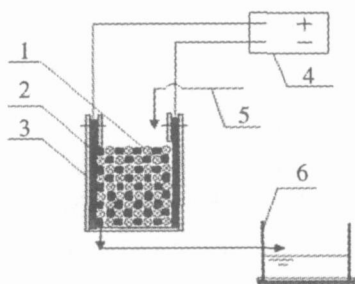


图 1 电 多相催化反应器示意图

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

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 ( $\eta_x$ ):

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

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 ( $\eta$ ) 可按下式计算:

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

#### 3) 分析方法

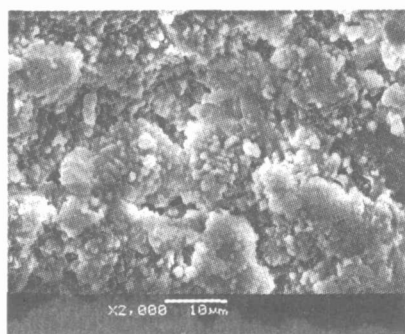
用微波密封消解法测定 COD 含量<sup>[1]</sup>, 即硫酸-重铬酸钾消解体系, 水样经微波加热消解后, 加过量的重铬酸钾, 以试亚铁灵为指示剂, 用硫酸亚铁铵滴定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量.

## 2 结果与讨论

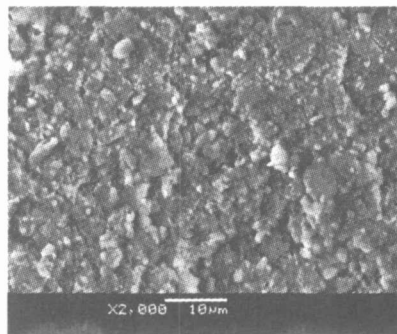
### 2.1 电解时间对去除 COD 的影响

图 3 示出在进水 COD 约为 800 mg/L,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\eta_{\text{BPBC}}$  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,  $\eta_x$  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  $\eta_{\text{BPBC}}$ . 据式 (2), 不同电解时间下的  $\eta$  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.



(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)

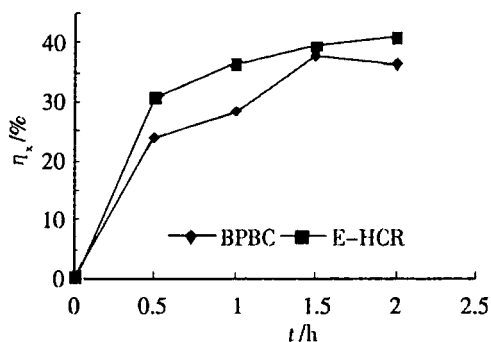


图 3 电解时间对反应器 BPBC 和 E-HCR 脱除 COD 效果的影响

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。

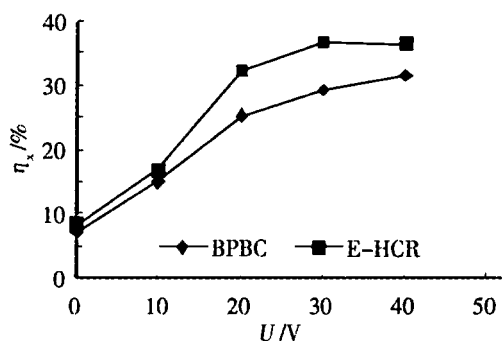


图 4 外加电压对反应器 BPBC 和 E-HCR 脱除 COD 效果的影响

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  $\eta_x$  甚小,均在 10% 以下。在外加电压为 10 V 的情况下,两反应器的  $\eta_x$  差距仍然很小,对应的仅 13.79%。继续增大外加电压,两者  $\eta_x$  均有所增加,当外加电压增至 20 V、30 V 和 40 V 时,则  $E-HCR$  和  $BPBC$  分别为 25.25%、29.11%、31.46% 和 32.11%、36.53%、36.45%。对应的  $\eta_{x, \text{BPBC}}$  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  $O_2$ 、 $H_2O_2$  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  $\cdot OH$ ,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,  $E-HCR$  和  $BPBC$  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,  $E-HCR$  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。

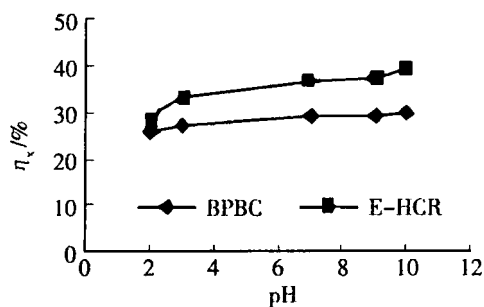


图 5 进水 pH 值对反应器 BPBC 和 E-HCR 脱除 COD 效果的影响

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,  $E-HCR$  和  $BPBC$  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,  $BPBC$  和  $E-HCR$  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  $\cdot OH$ ,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<sup>[9]</sup>。

## 3 结 论

本文用等体积浸渍法在  $-Al_2O_3$  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( $E-HCR$  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

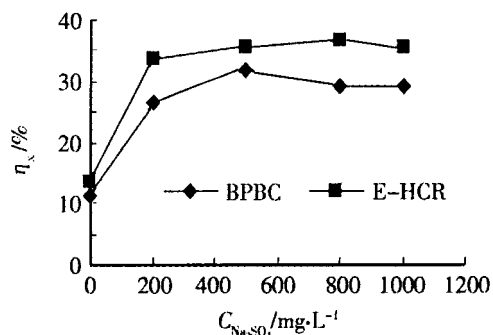


图 6 电解质浓度对反应器 BPBC 和 E-HCR 除 COD 效果的影响

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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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<sup>\*</sup>, 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