

# 电催化氧化技术处理苯酚废水研究

李天成, 朱慎林\*

(清华大学化学工程系萃取与分离国家重点实验室, 北京, 100084)

**摘要:** 电化学氧化法可有效处理挥发酚类废水, 而阳极材料性能直接制约其电氧化效率. 本文分别针对不锈钢、柔性石墨和  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  复合材料测定了其析氧过电位, 并以不锈钢、柔性石墨为阳极材料, 在 5 ~ 6 V 直流电压下, 对合成苯酚废水进行了电化学氧化处理. 结果表明: 析氧过电位次序为  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  > 柔性石墨 > 不锈钢, 处理后水的 COD 值接近或小于  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 且出水的苯酚浓度小于  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**关键词:** 阳极极化曲线; 过电位; 电化学氧化; 苯酚

**中图分类号:** X781.1

**文献标识码:** A

利用电、磁、光和声的催化氧化特性处理有机废水, 特别是难于生物降解的持久性有机污染物 (POPs), 是当前世界水处理领域的研究热点<sup>[1]</sup>. 一些新型的废水处理方法, 尤其是电化学转化技术, 近年来引起了研究与应用方面的广泛关注<sup>[2]</sup>. 此类废水处理的基本原理是使有机污染物在电极表面发生直接电化学反应或利用电极表面产生的强氧化活性物质使污染物发生转化, 即电化学间接转化. 被用作废水处理的电极是实现污染物电化学反应和提高电流效率的关键, 故也称作“功能性电极”. 作为一种清洁处理工艺, 电化学法具有高度的灵活性, 既可以单独处理, 又可与其它处理方法相结合构成复合工艺. 例如, 作为预处理工艺, 可将难降解有机物或生物毒性污染物转化为易生物降解物质, 大大提高废水可生化性<sup>[3]</sup>.

挥发酚是危害性极大的一类有机污染物, 在印染、塑胶、医药、炼油和炼焦等工业废水中广泛存在. 由于其毒性及特殊的难闻气味, 需在排放前实行有效处理. 目前主要的处理技术有活性炭吸附、溶剂萃取、生物法和化学氧化法等, 但都存在着这样或那样的缺陷. 电化学氧化法可有效地避免上述各处理工艺的不足, 从而实现高效净化.

本文研究、比较了几种不同电极材料的析氧过电位并应用电化学氧化法处理人工模拟配制的苯

酚废水.

## 1 实验装置与工艺流程

分别以不锈钢、石墨和  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  复合电极作阳极, 采用三电极体系线性电位扫描法测定各电极在蒸馏水中的极化曲线, 进而分析其析氧过电位, 相关实验装置参见图 1. 图中, 参比电极为饱和甘汞电极, 不锈钢电极为对电极, 由 TD3691 型恒电位仪与 TD73000 电化学测试系统测定不同电极材料

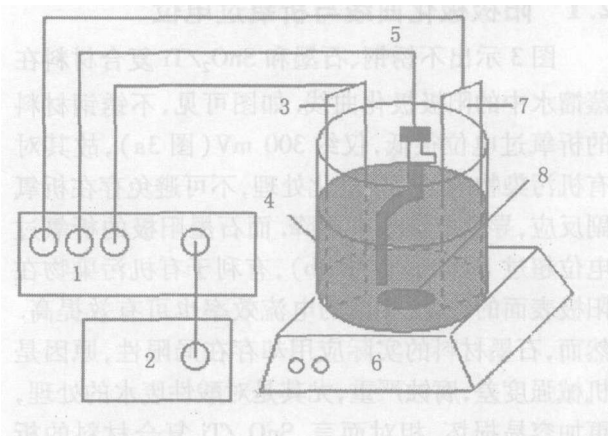


图 1 三电极体系流程图

Fig 1 Schematic diagram of three electrodes system

1) potentiostat, 2) electrochemical measuring system, 3) counter electrode: stainless steel, 4) beaker, 5) reference electrode: SCE, 6) magnetic stirrer, 7) working electrode: stainless steel or graphite, 8) magnetic spoon

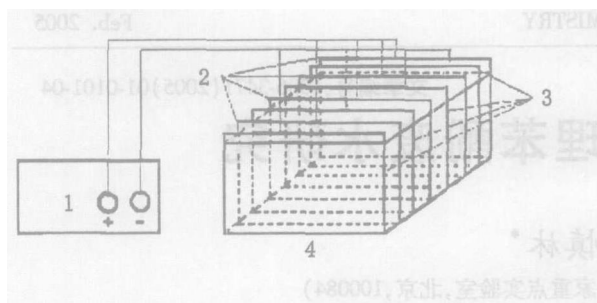


图 2 电化学氧化法处理苯酚废水实验装置

Fig 2 The flowchart of Phenol wastewater treated by electrochemical oxidation

1) direct current resource, 2) anodes, 3) cathodes, 4) electrochemical reactor

的析氧过电位.

按图 2 装置,分别以不锈钢和石墨作阳极材料,电化学氧化人工模拟苯酚废水,研究不同阳极材料对苯酚去除效果的影响.图 2 中,电化学反应器容积为 2L,电极浸入废水的部分为 20 cm × 8 cm (电极共 8 块).为增强溶液的导电性并提高氧化反应速率,实验时需于苯酚废水中加入强电解质,一般为无水硫酸钠.

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳极极化曲线与析氧过电位

图 3 示出不锈钢、石墨和  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  复合材料在蒸馏水中的阳极极化曲线.如图可见,不锈钢材料的析氧过电位很低,仅约 300 mV (图 3a),故其对有机污染物的电化学氧化处理,不可避免存在析氧副反应,导致电流效率下降.而石墨阳极的析氧过电位超过 1 200 mV (图 3b),有利于有机污染物在阳极表面的转化,相应的电流效率也可有效提高.然而,石墨材料的实际应用却存在局限性,原因是机械强度差,腐蚀严重,尤其是对酸性废水的处理,更加容易损坏.相对而言,  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  复合材料的析氧过电位很高,超过 1 500 mV (图 3c),同时,其机械强度与抗腐蚀性均显著优于石墨电极,因而是近年来电化学氧化法处理有机污染废水电极材料研究的热点.

### 2.2 电化学氧化法处理苯酚废水

表 1 列出了分别以不锈钢或石墨作阳极 (不锈钢同为阴极),电化学氧化法处理人工配制中性苯酚废水的实验结果.

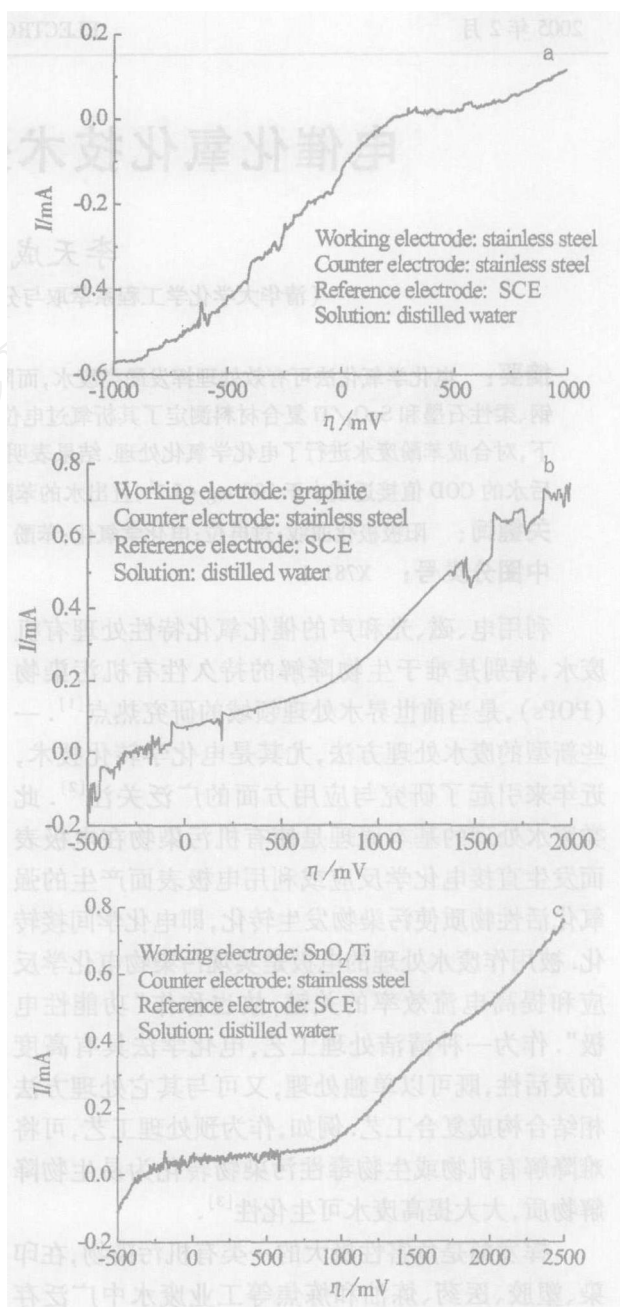


图 3 蒸馏水中不同电极材料的阳极极化曲线

Fig 3 Polarized curves for different anode material in distilled water working

working electrode: a) stainless steel, b) graphite,  
c)  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ ,  
counter electrode: stainless steel,  
reference electrode: SCE

如表,以不锈钢为阳极,在 5 ~ 6 V 直流电压作用下,电解 8h,可将 COD 值为  $740 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的苯酚

表 1 不同阳极材料处理苯酚废水 (pH = 7. 0)

Tab 1 Phenol wastewater treating data with different anode material (pH = 7. 0)

Initial COD /mg · L <sup>-1</sup>	Anode material	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /g	E/V	I/A	Reactive time /h	Final COD /mg · L <sup>-1</sup>	Final phenol concentration /mg · L <sup>-1</sup>
744. 1	Stainless steel	28. 2	5. 4	2. 0	8	110. 7	0. 2
838. 6	Graphite	28. 2	5. 3	2. 0	8	78. 7	0. 2

废水处理到 110. 7 mg · L<sup>-1</sup>. 另由分光光度法测定处理后的废水,得挥发酚浓度小于 0. 5 mg · L<sup>-1</sup>,这说明若不考虑电流效率,以不锈钢作阳极处理苯酚废水具有较高的去除率. 原因是: 1)苯酚可在阳极表面通过直接电化学氧化生成小分子有机化合物或 CO<sub>2</sub>与 H<sub>2</sub>O; 2)借助析氧副反应的发生,产生过氧化氢,同时电极表面一部分的金属铁溶解于废水中,构成电 Fenton 试剂,并通过氧化性极强的羟基自由基 ·OH 实现污染物的氧化去除. 另外,生成的氢氧化铁絮凝物还能吸附一部分苯酚.

虽然,以不锈钢作阳极的处理后废水,其 COD 值仍达 100 mg · L<sup>-1</sup>左右,但挥发酚浓度却很低,这表明中间有机物的形成是导致 COD 值相对较高的主要原因. 另外,经过电化学氧化处理后,废水的可生化性大大提高,从而可作为生化处理工艺的“预处理”工序,构成电氧化-生化处理复合工艺.

如以柔性石墨作阳极,同样施加 5 ~ 6 V 的直流电压,电解 8 h,可将 COD 值为 838. 6 mg · L<sup>-1</sup>的苯酚废水氧化降解到 COD 值为 78. 7 mg · L<sup>-1</sup>. 相对于不锈钢阳极,柔性石墨阳极具有更高的电氧化去除率. 主要原因在于柔性石墨阳极具有较高的析氧过电位,有效避免了析氧副反应的发生,大大提高了废水中苯酚的电氧化去除效率. 在石墨阳极表面及附近,一方面,通过阳极材料的电催化性能,使传递到电极表面的苯酚分子发生直接的电氧化,转变成小分子中间化合物或最终氧化为 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O; 另一方面,在阳极材料的电催化活性位上可形成氧化性极强的羟基自由基 ·OH 等活性中间体,通过间接的氧化作用实现对废水中苯酚的降解转化.

同样地,用柔性石墨阳极电化学氧化处理苯酚废水,其出水仍存在一定的 COD 值,但处理后水中的苯酚浓度已小于 0. 5 mg · L<sup>-1</sup>. 这说明处理后水

中的 COD 值是氧化降解而成的中间有机物质造成的.

另外,由于柔性石墨机械强度差,在电化学氧化法处理苯酚废水过程中极易变形、折断,故有必要研制开发析氧过电位高、电催化性能好和机械性能稳定的新型阳极材料.

有关 SnO<sub>2</sub> /Ti 处理苯酚废水的实际效果,正在进一步研究中.

3 结 论

阳极极化曲线测定表明:以下各电极材料的析氧过电位顺序为 SnO<sub>2</sub> /Ti 复合材料 > 石墨 > 不锈钢.

以不锈钢或石墨作阳极,电化学处理苯酚废水均能达到较高的净化效果,但后者的电流效率较前者为高. 尽管处理后的废水仍具有较高的 COD 值,但其中所含的挥发酚浓度都很低,所以该废水的可生化性也提高了.

参考文献 (References):

[1] Zhou Minghua, Wu Zucheng, Wang Dahui. Advanced electrochemical oxidation process for treatment of toxic and biorefractory organic wastewater[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2001, 17(3): 263 ~ 271.

[2] Comninellis Ch, Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1993, 23: 108 ~ 112.

[3] Wu Zucheng, Zhou Minghua. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process[J]. Environ Sci. Technol, 2001, 35: 2 698 ~ 2 703.

## Research on Phenol Wastewater Treatment by Electrochemical Oxidation

LI Tian-cheng, ZHU Shen-lin

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Electrochemical oxidation is an effective technology for the phenol wastewater treatment, and the anode properties are important to the electrochemical oxidation efficiency. The over-potentials of oxygen evolution have been measured for the stainless steel, feasible graphite and  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  anode respectively. Moreover, the synthetic phenol wastewater was treated by the electrochemical oxidation with the stainless steel or feasible graphite anodes. The experimental results showed that the order of the over-potential is  $\text{SnO}_2/\text{Ti} > \text{graphite} > \text{stainless steel}$ ; meanwhile, the COD values of purified water were approaching to or less than  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the phenol concentrations in the purified water were below  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Key words:** Anode polarized curve, Over-potential, Electrochemical oxidation, Phenol