

电化学氧化法去除苯酚研究

刘月丽^{*1}, 葛红花²

(1. 同济大学环境工程与科学学院环境工程系, 上海 200433;

2. 上海电力大学热力设备腐蚀与防护电力部重点实验室, 上海 200090)

摘要: 利用氯碱厂报废的 DSA 电极电解苯酚, 结果显示: 此电极对一定浓度的苯酚溶液有较好的去除效果. 按影响电解效果各主要因素进行筛选, 最佳实验条件为: 电流密度 30 mA/cm^2 , pH 10, 支持电解质浓度 10 mg/L , 苯酚浓度 10 mg/L . 电解 2 h 后, COD_{Cr} 的去除率为 66.7%, 吸光度去除率为 90%.

关键词: 电化学氧化; 苯酚; DSA 电极

中图分类号: O646, TQ151

文献标识码: A

染料、纺织、医药、化工等排放的工业废水成分复杂, 有机物浓度高, 而且常含有毒乃至生物难降解物质, 传统的生物法在处理这类废水时显得无能为力. 现今广泛使用的方法有混凝沉淀、吸附、萃取、化学氧化、离子交换等, 但都需要消耗较多的化学药品和原材料, 费用较高, 操作复杂, 并存在二次污染问题. 近年来发展起来的电化学氧化技术, 对生物难降解的有机废水处理效果明显, 因而有广阔的应用及发展前景^[1,2]. 利用电化学氧化技术处理废水时, 以电能代替化学试剂, 可说是一种“环境友好”的技术^[3].

随着石油化工、塑料、合成纤维、焦化等工业的迅速发展, 各种含酚废水也相应增多. 由于酚的毒性较大, 而且影响水生物的生长和繁殖, 污染饮用水水源. 国内外对含酚工业废水的排放均有严格的规定^[4]. 一般条件下, 规定饮用水含挥发性酚的浓度不高于 0.001 mg/L ; 水源水体中含酚最高容许浓度为 0.002 mg/L . 因此, 工业含酚废水的处理, 已成为工业废水处理方面亟待解决的问题之一^[5,6].

目前, 氯碱工业中广泛使用的 DSA 电极多从国外进口, 不仅价格昂贵, 且当电极的电解效率低于 80%, 即报废不再使用. 本文尝试利用此类电极电解去除难降解的有机污染物, 并以苯酚为例进行试验, 研究其降解效果.

1 实验及分析方法

配制一定浓度的苯酚溶液, 加入定量支持电解质, 以 DSA 电极和不锈钢网分别作阳极和阴极, 由稳压电源控制电解电压及电流, 磁力搅拌器搅拌, 电化学氧化去除苯酚. 鉴于苯酚氧化

收稿日期: 2003-02-28, 修订日期: 2003-06-26

* 通讯联系人, Tel: (86-21) 65984220, 65987835 E-mail: liu-yueli@sohu.com

会生成多种中间产物,单凭电解不能将其完全氧化.为此,实验中采用两种检测方法,以衡量苯酚的去除效果:1)用 7530-G 分光光度计(惠普上海分析仪器有限公司)测定电解前后溶液中苯酚的吸光度,因吸光度与苯酚浓度成线性关系,对照标准曲线,可得出电解处理后的苯酚浓度及其去除率;2)测定溶液的化学耗氧量(COD_{Cr})由此估算出溶液中有机物的含量及其 COD_{Cr}去除率,进而评价电化学氧化去除苯酚的整体效果.采用正交实验,优化最佳试验条件,如电流密度, pH, 支持电解质浓度等.

实验装置见图 1.

电解池为 400 mL 烧杯,极间距为 0.5 cm,以 Na₂SO₄ 为支持电解质.配制的苯酚原水溶液浓度分别为 10, 20, 30 mg/L.通电时间 2 h,每隔 10 min 取样,每次用移液管取 1.00 mL,在石英比色皿中用碱性水稀释 3 倍,调节 pH 为 10,进行波长扫描,测吸光度曲线.另外在试验开始前和结束后分别取样 10.00 mL 注入回流用的磨口锥形瓶中,用快速测定化学耗氧量(COD_{Cr}).正交试验结果用因素分析法处理,计算极差,确定影响电解效果的主次因素,通过作图,给出最佳试验条件^[7].

2 结果与分析

电解法处理废水的根据是:通过电解使废水中的有害物质在阳、阴两极上分别发生氧化/还原反应转化成无害物质,从而实现废水净化.

本文实验选取电解电流密度,溶液 pH,支持电解质 Na₂SO₄ 浓度和苯酚浓度为影响电解效果的 4 因素.各因素均有 3 个取值,每个取值称为该因素的一个位极,如因素 pH 值,其位极值分别为 4, 7, 10(见表 1).根据正交试验理论,对 4 因素 3 位极的试验系统,只需进行 9 次试验即可从中确定最佳试验方案. L₉(3⁴) 正交试验表.实验即按表中所设计的方案进行.

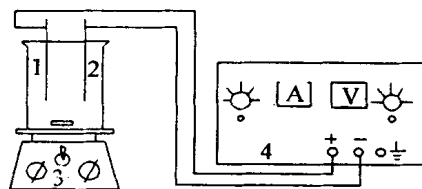


图 1 DSA 电极(阳极)的电解实验装置示意图

Fig. 1 Experimental device chart for the electrolysis of phenol using DSA anode

1) DSA anode, 2) cathode, 3) magnetic blender, 4) stable power

表1 苯酚电化学氧化 $L_9(3^4)$ 因素水平正交试验表^[7]Tab. 1 $L_9(3^4)$ factor cross-tests for the electrochemical oxidation process of phenol

Number	Current density/ mA cm^{-2}	pH	$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\text{g L}^{-1}$	$c(\text{Phenol})/\text{mg L}^{-1}$
1	10	4	5	10
2	10	7	10	20
3	10	10	15	30
4	30	4	10	30
5	30	7	15	10
6	30	10	5	20
7	20	4	15	20
8	20	7	5	30
9	20	10	10	10

对电极通电后,分别在阳极和阴极发生氧化、还原反应.随着电解的进行,溶液逐渐变红,产生的苯酚的中间产物渐渐增多.定时取样作紫外分光波长扫描分析,绘出吸光度随波长的变化曲线.图2为表1中 No. 1 实验于不同电解时间下的吸光度随波长的变化曲线,其中吸收峰 1,3(234 nm 和 287 nm)为苯酚的特征吸收峰,吸收峰 2 (~ 250 nm)是醌类化合物的吸收峰^[5].从图2可见,随着电解时间(沿箭头方向)的延长,吸收峰 1,3 下降,而吸收峰 2 (~ 250 nm)则逐渐出现并增大,可见在电解过程中中间产物不断生成而苯酚不断消耗.表1中其它 8 组实验也有类似的变化曲线.

表2,表3分别列出9组实验电解前后的 COD_{Cr} 和吸光度的去除率变化.

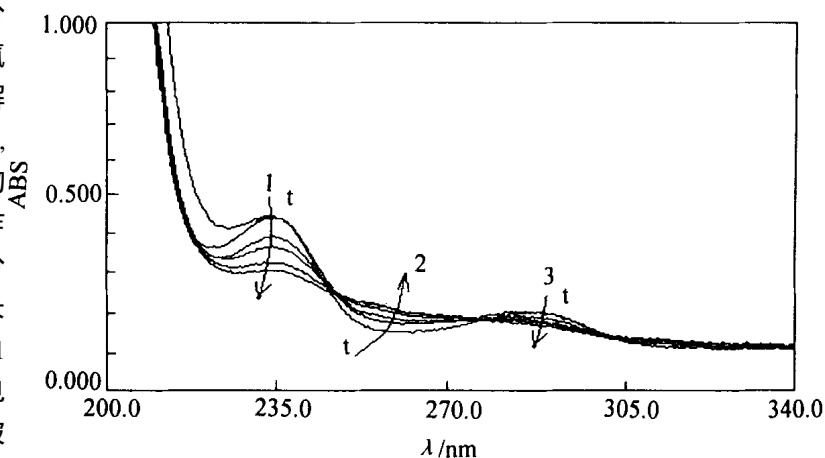


图2 表1中 No. 1 实验于电解过程中的吸光度变化

Fig. 2 Changes in absorbency during electrolysis in No. 1 experiment
electrolysis total time: 120 min, time interval for sampling t : 20 min

表 2 电解后 COD_{Cr} 变化Tab. 2 Changes in COD_{Cr} after aelectrolysis

Number	Initial COD _{Cr} / mg L ⁻¹	COD _{Cr} after electrolysis/ mg L ⁻¹	COD _{Cr} removal/ %
1	26.6	21.8	18.2
2	58.4	46.0	21.2
3	81.4	70.2	12.7
4	81.4	26.6	67.4
5	26.6	12.1	54.5
6	58.4	44.3	24.1
7	58.4	39.0	33.3
8	81.4	62.0	23.9
9	26.6	12.5	52.9

表 3 电解后吸光度变化

Tab. 3 Changes in after electrolysis

Number	Initial absorbency	Absorbency after electrolysis	Absorbency removal/ %
1	0.406	0.273	39.0
2	0.721	0.554	26.5
3	1.036	0.635	42.3
4	1.036	0.516	55.0
5	0.406	0.151	77.5
6	0.721	0.237	76.7
7	0.721	0.369	55.4
8	1.046	0.742	31.1
9	0.406	0.165	73.0

按表 2、表 3 数据作因素显著性分析,即:将各因素相同位极(参照表 1 的试验方案)所对应的去除率百分率相加得到 T 值,结果如表 4 所示.其中,极差 R 表示各因素 3 个位极 T_1 、 T_2 、 T_3 中最大值与最小值之差,用于判断因素的显著性,比值越大,说明该因素对试验结果的影响越明显,其最大值所对应的因素即为主要因素.

表 4 因素显著性分析

Tab. 4 Analysis of factor degree

	T	Current density/ mA cm^{-2}	pH	$C(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\text{g L}^{-1}$	$C(\text{Phenol})/\text{mg L}^{-1}$
CODcr	T_1	53.1	118.9	66.2	125.6
	T_2	110.1	99.6	141.5	79.6
	T_3	150.5	90.7	101.5	105
	R	92.9	28.2	75.3	47.0
CODcr	T_1	107.8	149.4	146.8	189.5
	T_2	159.5	135.1	154.5	158.6
	T_3	209.2	192.0	175.2	128.4
	R	101.4	56.9	28.4	61.1

由表 4 可见,影响电解效果的 4 个因素中,就 CODcr 去除率测定而言,其影响的主次顺序为:电流密度,支持电解质(Na_2SO_4)浓度,原水苯酚浓度,pH 值;而对于吸光度测定的去除率,其影响主次顺序为:电流密度,原水苯酚浓度,pH 值,支持电解质(Na_2SO_4)浓度.显然,电流密度是影响电解效果的关键因素.

图 3 示出各因素位极的变化趋势探寻.由图 3a 可知,对低浓度的含酚废水降解,提高电流

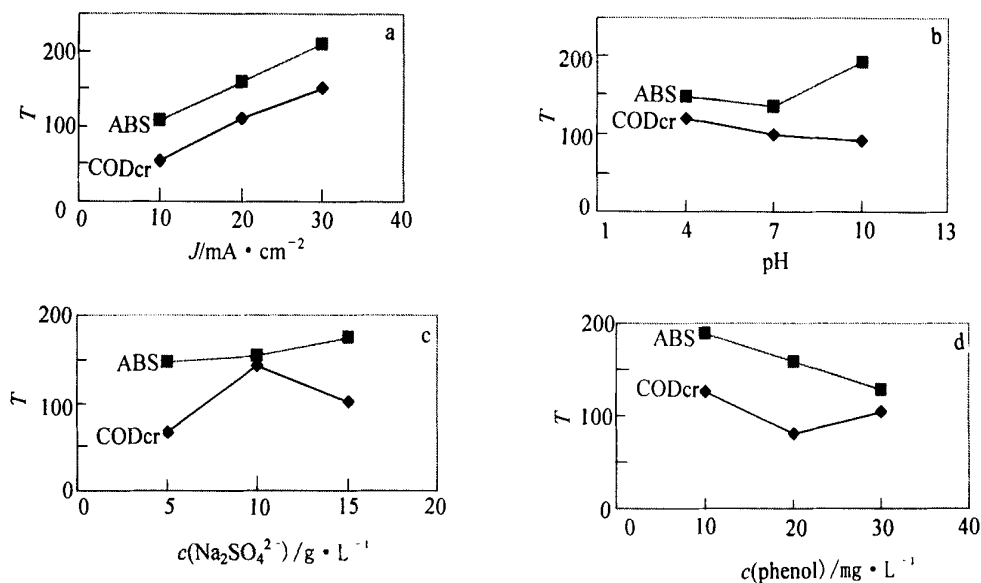


图 3 CODcr 和吸光度的去除率与各因素位极的关系图

Fig. 3 Relationship chart between CODcr (or ABS) removal and factor degrees a) current density/ mA cm^{-2} , b) pH, c) $C(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\text{g L}^{-1}$, d) $C(\text{Phenol})/\text{mg L}^{-1}$

密度确是一种有效方法.但若电流过大,电压过高,将会影响电极的使用寿命,故本文选定电流密度 30 mA/cm^2 作为最佳方案的实验条件之一.

图 3b 表明,当含酚水溶液呈碱性 ($\text{pH} > 7$) 时,吸光度的去除率增大.这是由于苯酚具弱酸性,溶液碱性的增强有助于它的电离,生成苯氧负离子,从而能对降解起促进作用.但 pH 的升高反而致使 COD_{Cr} 去除率下降,这可能是因为苯酚降解生成的中间产物在碱性条件下难以进一步氧化所致.据表 4,对比两者的 R 值, pH 对吸光度去除率的影响明显比 COD 去除率的大,故最佳方案选择 pH 为 10 即碱性条件.

据图 3c,随着支持电解质浓度的增大, COD 去除率先增后降, Na_2SO_4 浓度为 10 mg/L 时, COD 去除率最大.这是由于溶液的导电率一般均随电解质浓度之增加而先升高,而后下降.就 COD 去除而言,较合适的电解质浓度为 10 mg/L ,因电解质浓度的变化对吸光度去除率的影响不明显,最佳方案选择电解质浓度为 10 mg/L .

又对比图 3d,在设定的苯酚浓度范围 $10 \sim 30 \text{ mg/L}$ 内,可选择苯酚浓度为 10 mg/L 为最佳方案的实验条件.

综上,确定电解的最佳试验条件为电流密度 30 mA/cm^2 , Na_2SO_4 10 mg/L ,苯酚 10 mg/L , pH 为 10.按照最佳方案进行实验,电解 2 h,得到 COD_{Cr} 的去除率为 66.7%,吸光度的去除率为 90%,降解效果的确优于前面的 9 组试验,相应的吸光度变化曲线如图 4 所示.

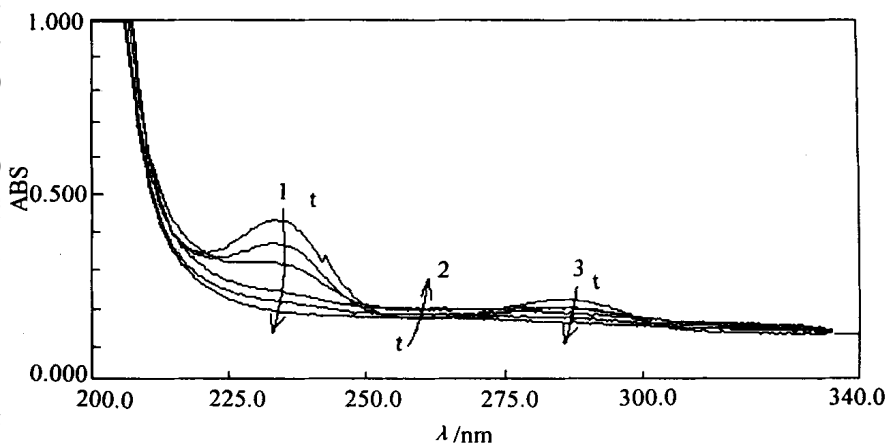


图 4 最佳方案溶液在电解过程中吸光度的变化

Fig. 4 Changes of ABS during phenol electrolysis in optimal test
electrolysis time: 120 min, $t = 20 \text{ min}$

4 结论

1) 报废的 DSA

电极仍具有良好的导电性和电催化性能,对一定浓度的苯酚溶液有较好的去除效果.

2) 影响废水中苯酚电解效果的主要因素是电流密度,其次为 pH 值,支持电解质 (Na_2SO_4) 浓度,苯酚浓度.

3) 经优化,最佳方案的试验条件为:电流密度 30 mA/cm^2 , pH 10,支持电解质 Na_2SO_4 浓度 10 mg/L ,苯酚浓度 10 mg/L ,电解 2 h 后, COD_{Cr} 的去除率为 66.7%,吸光度去除率为 90%,效果明显较好.

Study on Degradation of Phenol by Electrochemical Oxidation

LIU Yueli^{*1}, GE Hong-hua²

(1. *Department of Environmental Engineering, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200433, China,*

2. *Key Laboratory for Thermal Facility Corrosion and Safety, Dept. of State Electric Power, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)*

Abstract : Electrochemical oxidation of phenol was carried out by the Dimensionally Stable Anodes (DSA) electrode, which has been discarded as waste by alkali chloride factory. The result indicates that a good phenol removal can be obtained under certain phenol concentration by the DSA electrode. The key factor in effecting phenol removal of electrochemical oxidation is applied current density, the following factors are pH, electrolyte concentration and phenol concentration. After experiments, the optimal test conditions are 30 mA/cm², pH 10, electrolyte concentration 10 mg/L, phenol concentration 10 mg/L. 67 % COD_{Cr} removal and 90 % absorbance removal are gained by electrochemical oxidation for 2 hours.

Key words : Electrochemical oxidation, Phenol, DSA electrode

References :

- [1] Chen zhongfan. Development and study on degradation of organic matter in water by electrochemical oxidation [J]. Chinese Water Supply and Drainage, 1999, 15(3) :32 ~ 35.
- [2] Saracco G, Solarino L R. Aigotti R, et al. Electrochemical oxidation of organic pollutions at low electrolyte concentrations [J]. Electrochimica Acta, 2000, (2) :373 ~ 380.
- [3] Jia Jinping. Development and study on waste water treatment by electrochemistry [J]. Shanghai Environmental Science, 1999, 18(1) :11 ~ 14.
- [4] Xu Xinhua, A Manual of Treatment on Specific Pollutants in Industrial Wastewater [M]. Beijing: Chemistry and Chemical Industry Press, 2000.
- [5] Dong Yuheng, Practical Treatment Technology of Wastewater [M]. Beijing: Chemistry and Chemical Industry Press, 1998.
- [6] Zhang Fangxi. Treatment of Wastewater Containing Phenol and Its Utilization [M]. Beijing: Chemistry and Chemical Industry Press, 1993.
- [7] Jiang Tongchuan. Cross-test Design [M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 1985.