

炭气凝胶三维电极催化氧化处理苯酚废水的研究*

吕贵芬, 吴丁财, 符若文

(中山大学化学与化学工程学院//教育部聚合物复合材料及功能材料重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 将自制的炭气凝胶用作三维电极装置的粒子电极并处理模拟苯酚废水, 研究了压缩空气流速、进水 pH 值、溶液初始浓度及固液比等各种因素对处理结果的影响, 发现: 炭气凝胶三维电极对苯酚有很好的催化氧化去除效果, 去除率最高可达 97.5%, 浓度可低至 4 mg/L, 循环 50 次后, COD 去除率仍在 80% 以上。

关键词: 三维电极; 炭气凝胶; 粒子电极; 苯酚

中图分类号: X506 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 03-0075-04

电化学氧化用于处理难生物降解的有机废水, 由于其设备简单、易操作控制、无二次污染等优点受到了人们的普遍关注。新发展起来的三维电极是一种新型的电化学反应器, 它是传统的二维电极电解槽电极间装填粒状工作电极材料(叫粒子电极), 在电场作用下粒子电极材料表面带电并发生一系列电化学反应^[1]。粒子电极材料的种类、粒度大小均对处理废水的效果有着很大的影响^[2-3], 因此, 研究粒子电极材料是提高三维电极效率的关键。用作粒子电极的有活性炭颗粒、金属碳复合电极、碳泡沫复合电极、网状玻碳电极、碳纳米管电极及导电陶瓷材料电极等^[4], 目前研究较多的粒子填料是活性炭填料^[5], 也用粒状活性炭作为粒子电极处理含酚废水^[6-8], 并以几种过渡金属元素的合金作基体, 再配以适当比例的催化剂来处理电脑废水、染料废水等^[2-3]。

本文利用炭气凝胶具有高比表面积, 高吸附性和高氧化活性的优点, 将其作为粒子材料, 发展三维电极电化学催化氧化技术, 用于处理高毒性难生物降解有机污染物, 研究工作有重要的理论意义和应用前景。采用炭气凝胶三维电极装置对珠海丽珠制药集团的高浓度难生物降解有机废水及梅州洗衣有机废水处理, 均取得了理想的应用效果。本文以自行研制的具有纳米结构炭气凝胶作为粒子填料, 用自制的三维电极试验装置处理苯酚模拟废水, 同时研究了各种影响因素对苯酚降解速率的影响。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

三维电极电化学反应装置见图 1 所示, 半波脉

冲整流器为自制。

所用测试仪器有上海精科雷磁 PHS-29 型 pH 计, 上海第三分析仪器厂 756MC 紫外-可见分光光度计。

苯酚, 分析纯。商品化粒子电极填料(标记为 ACM_x)由中山大学环境工程公司提供。炭气凝胶为自制。

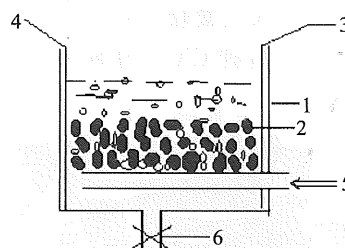


图 1 三维电极电化学反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the three-dimensional electrode reactor

- 1: PVC 箱体; 2: 炭气凝胶粒子填料; 3, 4: 电极;
5: 压缩空气入口; 6: 废水排出口

1.2 模拟废水的配制及分析

称取一定量苯酚, 用超纯水溶解成储备液, 置于冰箱中保存, 使用时稀释至所需浓度。苯酚浓度用分光光度计测定^[9], COD 用重铬酸钾法测定^[10]。pH 值用酸度计测定。浓度去除率和 COD 去除率分别用以下公式计算:

$$w(C) = \frac{w(C_0) - w(C)}{w(C_0)} \times 100\%$$

$$\text{COD} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}}{\text{COD}_0} \times 100\%$$

* 收稿日期: 2007-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472029, 50632040); 广州市科技基金资助项目(2007z2-D2041)

作者简介: 吕贵芬(1980年生), 女, 博士研究生; 通讯联系人: 符若文; E-mail: cesfrw@zsu.edu.cn

式中, $w(C_0)$ 和 COD_0 分别为处理前溶液的起始浓度和 COD 值, $W(C)$ 和 COD 分别为处理 t 时间时溶液的浓度和 COD 值。

1.3 粒子电极填料的制备

炭气凝胶粒子电极填料按本课题组方法制备^[11], 标记为 CA-1。

1.4 电化学催化氧化实验

将 100 g 炭气凝胶填充于两个主电极之间, 用待处理苯酚溶液浸泡炭气凝胶至吸附饱和后沥干, 加入待处理的苯酚溶液, 之后从底部通入压缩空气, 在电极上施加脉冲电压, 处理一定时间后取样分析。一般条件实验加入模拟废水的浓度约为 250 mg/L, 体积为 400 mL, 进水 pH 不经调节, 脉冲电源电压 30V, 压缩空气流速为 0.1 m³/h。每次氧化处理(一个循环)的时间为 20 min, 实验在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 炭气凝胶 CA-1 的结构表征

图 2 是自制的炭气凝胶 CA-1 的扫描电镜照片, 从图中可以清晰地看到 CA-1 的纳米炭颗粒尺寸在 20 ~ 30 nm 左右。

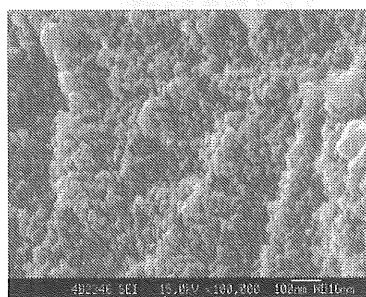


图 2 CA-1 的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photograph of the CA-1 sample

图 3 是炭气凝胶 CA-1 的 N₂ 吸附-脱附等温线^[12], 从图中可以看出, 该吸附等温线属于 IV 类型, 利用 t -plot 方法、BET 法、HK 法、BJH 法等理论计算样品的表面积、孔体积及其孔径分布, 结果为: CA-1 的密度为 0.58 g/cm³, 中孔孔径集中在 10 nm 左右, 比表面积高达 576 m²/g, 中孔孔容 0.7 cm³/g。

2.2 不同粒子电极材料的性能比较

在相同的实验条件下, 分别采用炭气凝胶(CA-1)和商品粒子电极材料(ACM_x)电化学氧化处理苯酚溶液, 结果表明(见表 1), 进行 50 次循环处理, CA-1 的处理效果远远好于 ACM_x。CA-1 粒子电极处理苯酚时的 COD 去除率可高达 97.5%, 而

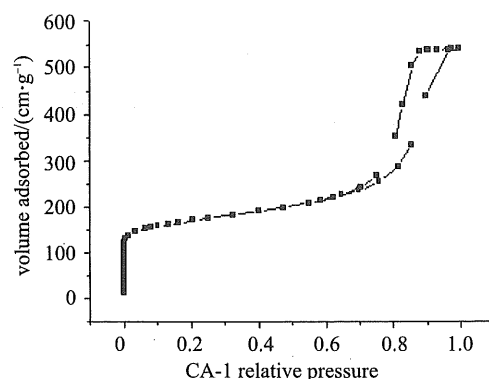


图 3 CA-1 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption and desorption isotherms for CA-1

且循环重复性能稳定, 经 50 次循环后, COD 去除率还保持在 81.5%。而 ACM_x 处理效果和循环重复性均不理想。COD 去除率最初只达 63.6%, 50 次循环后降至 27.9%。在类似的处理条件下, 文献报道的一般粒子电极材料对的苯酚的去除率在 30% ~ 80% 之间^[7-8]。

表 1 CA-1 和 ACM_x 粒子电极材料

处理苯酚的 COD 去除率

Tab. 1 Dependence of COD removal efficiency on particle electrodes

材料	次数						
	1	5	10	20	30	40	50
CA-1	97.5	95.0	92.2	93.4	83.1	83.4	81.5
ACM _x	63.6	43.2	35.4	29.0	29.9	24.9	27.9

2.3 催化氧化工艺条件的影响

图 4 的实验结果表明, CA-1 粒子电极对苯酚(浓度 283.3 mg/L)的氧化速度很快。苯酚的去除率在 10 min 内急剧上升, 之后趋于平缓, 经 20 min 处理, 苯酚的去除率已经高达 95% 左右, 浓度降低至 15 mg/L, 30 min 后, 可降至 7 mg/L 左右, 去除率高达 97.4%。

用 CA-1 粒子电极材料处理不同浓度苯酚溶液时, 发现苯酚浓度在 61.6 和 277.4 mg/L 之间时去

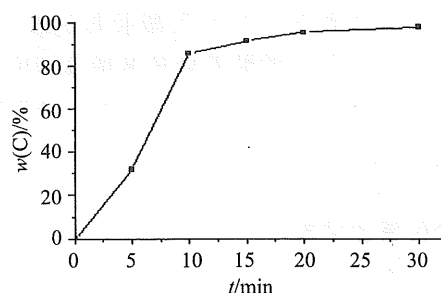


图 4 CA-1 处理苯酚的浓度去除率-时间曲线

Fig. 4 Dependence of concentration removal efficiency on time

除率比较高, 当浓度大于 277.4 mg/L 后, 去除率随浓度的升高而降低 (见图 5)。但是苯酚去除的绝对量却是随浓度的增大而增加的。

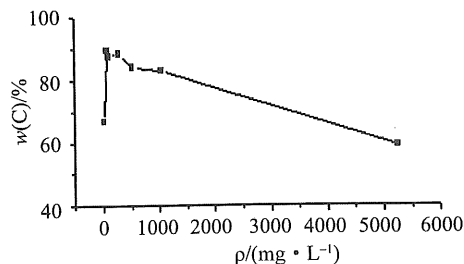


图 5 原水浓度对 CA-1 处理效果的影响

Fig. 5 Dependence of concentration removal efficiency on initial phenol concentration

通入压缩空气对降解反应起着至关重要的作用, 其一是搅动溶液起到加快传质的作用, 其二是提供反应必需的氧气参与反应^[5], 目前关于反应机理方面还不是很清楚, 比较一致的看法是产生羟基自由基机理^[13]。从图 6 中可以看出, 当不通空气时, 苯酚不发生降解, 只有达到一定进气量 0.16 L/min 时, 降解程度达到最大值, 而再继续增大空气量时, 处理效果有所下降。这可以解释为由于炭气凝胶具有丰富的孔结构, 通入的空气中的氧气被吸附富集在粒子电极的表面, 同时苯酚也富集在粒子电极的表面, 氧气在电化学的作用下产生活性中间体 H_2O_2 , H_2O_2 分解后产生羟基自由基, 迅速与苯酚反应, 起到降解作用, 而当氧气过量时水中的溶解氧达到饱和, 并且过量氧气可能会对自由基反应产生阻聚作用, 因而反应效率有所下降, 所以压缩空气的进气量要大小适宜。

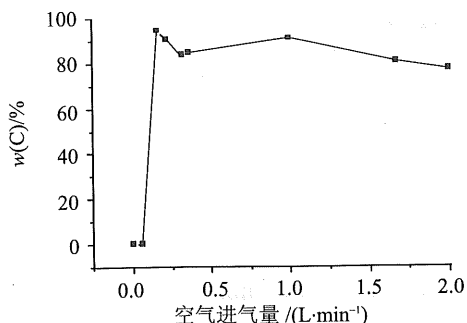


图 6 空气进气量对处理效果的影响

Fig. 6 Dependence of concentration removal efficiency on the air velocity

保持苯酚质量均为 110.92 mg, 改变溶液的体积, 研究不同固液比对降解效果的影响, 从图 7 中可以看出, 整体趋势是随着固液比的增大, 去除率逐渐升高, 这是因为液体的体积越小, 缩短了传质

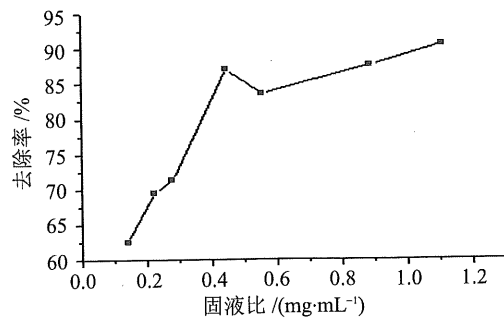


图 7 固液比对处理结果的影响

Fig. 7 Dependence of concentration removal efficiency on S/L

路径, 苯酚越容易被集中在炭气凝胶的表面, 提高了处理效率。分别用 NaOH 和 H_2SO_4 调节苯酚溶液的 pH 值, 研究 pH 值对处理效果的影响, 结果见表 2。

表 2 苯酚溶液 pH 对 CA-1 电极处理效果的影响
Tab. 2 Dependence of concentration removal on initial pH

pH 值	3	5.9	9.4	12.0
$w(C)/\%$	31.9	69.3	69.3	~0

结果表明, 当苯酚溶液 pH 值在 6~9 时处理效果最好, 而在强酸强碱范围内处理效果明显下降, 这可能是因为强酸强碱环境不利于羟基自由基的产生, 尤其在碱性环境中, 苯酚几乎不发生降解。

3 结 论

用自制的炭气凝胶粒子电极组成的三维电极装置处理模拟苯酚废水, 取得了令人满意的效果。浓度去除率一般在 90% 以上, 最高可达 97.5%, 远远高于通用的商品化粒子电极材料。经 50 次循环实验后, COD 去除率仍可保持在 80% 以上, 重复性良好, 有望应用于工业上高浓度难生物降解有机废水的前处理或多次循环处理。实验结果还表明, 炭气凝胶粒子电极对苯酚的去除率与压缩空气的流速、溶液 pH 值、溶液浓度及固液比有密切的关系。

参考文献:

- [1] BACKHURST J R, COULSON J M, GOODRIDGE F, et al. A Preliminary Investigation of Fluidized Bed Electrodes[J]. J Electrochem Soc, 1969, 116(11): 1600 - 1607.
- [2] 刘怡, 熊亚, 朱锡海. 氧化絮凝复合床水处理技术的应用[J]. 云南环境科学, 2000, 19: 145 - 147.

- LIU Y, XIONG Y, ZHU X H. Application of OFR technique for wastewater treatment[J]. Yunnan Environmental Science, 2000, 19: 145 - 147.
- [3] 王瑛, 安太成, 黄延辉, 等. 氧化絮凝床治理电脑生产废水[J]. 水处理技术, 2002, 28(4): 224 - 226.
- WANG Y, AN T C, HUANG Y H. Treatment of computer processing wastewater with oxide - flocculation reactor [J]. Technology of Water Treatment, 2002, 28(4): 224 - 226.
- [4] 崔宝臣, 刘淑芝, 罗洪君. 有毒难降解有机物高级氧化电催化电极[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(6): 84 - 87.
- CUI B C, LIU S Z, LUO H K. Electrocatalytic electrodes for advanced oxidation of toxic and refractory organic pollutants[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 5(6): 84 - 87.
- [5] 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.
- [6] 杨庆, 王三反, 王越. 三维电极加入氯化钠电解含酚废水的研究[J]. 兰州铁道学院学报, 2003, 22(1): 133 - 136.
- YANG Q, WANG S F, WANG Y, et al. The study of using tridimension pole electrolyze phenol wastewater with adding NaCl [J]. Journal of Lanzhou Railway Institute, 2003, 22(1): 133 - 136.
- [7] XIONG Y, HE C, Karlsson H T, et al. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol [J]. Chemosphere, 2003; 50: 131 - 136.
- [8] 崔艳萍, 杨昌柱. 复极性三维电极处理含酚废水的研究[J]. 能源环境保护, 2004, 18(1): 23 - 26.
- CUI Y P, YANG C J. Study on degradation of phenol wastewater by bipolar three-dimensional electrode [J]. Energy Environmental Protection, 2004, 18(1): 23 - 26.
- [9] 孝建华, 郭丰广, 董进和. 紫外分光光度法测定苯酚消毒液中苯酚含量[J]. 中国药房, 1994, 5(2): 31.
- XIAO J H, GUO F G, DONG J H. Content determination of phenol in phenol disinfection solution by ultraviolet spectrophotometry [J]. Journal of China Pharmacy, 1994, 5(2): 31.
- [10] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 211 - 213.
- [11] WU Dingcai, FU Ruowen, DRESSELHAUS M S, et al. Fabrication and nano-structure control of carbon aerogels via a microemulsion-templated sol-gel polymerization method [J]. Carbon, 2006; 44: 675 - 681.
- [12] 严继民, 张启元. 吸附与凝聚固体的表面与孔[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 111 - 116.
- [13] LEVEC J, PINTAR A. Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. an effective method for toxic pollutants from waste waters[J]. Catalysis Today, 1995, 24: 51 - 58.

Carbon Aerogels Particle Electrodes for Treatment of the Aqueous Phase Electro-catalytic Oxidation of Simulated Phenol Wastewaters

LÜ Gui-fen, WU Ding-cai, FU Ruo-wen

(Materials Science Institute, PCFM Laboratory // School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The feasibility of using carbon aerogels (CAs) as bed electrodes in a three-dimensional electrode reactor for the electrochemical treatment was studied. It was found that the removal efficiency depended on the airflow, pH, the feed phenol concentration and the ratio of aerogels mass to solution volume. Compared with commercial carbon particle electrodes, the electrodes prepared by CAs exhibited stronger activity to remove phenol simulated wastewater. 97.5% of the initial phenol can be removed after treatment for 20 min, the concentration is as low as 4 mg/L. Moreover, removal efficiency can be kept basically as high as 80% after being reused 50 times.

Key words: three-dimensional electrode; carbon aerogels; phenol; particle electrode