

难生化降解芳香化合物废水的电催化处理

周明华, 吴祖成*, 汪大翠 (浙江大学环境工程研究所, 杭州 310027)

摘要:经氟树脂改性的 β -PbO₂ 电极作为新型阳极, 对几种含典型难生化降解芳香化合物, 苯胺、氯苯、对氯苯酚、对硝基酚的模拟废水进行了电催化降解。结果表明, 在 0.25 A 的电流下处理 2 h, 目标有机物去除率达到 75% ~ 100%, COD 去除率为 20% ~ 55%。处理效果: 苯胺 > 氯苯 > 对氯苯酚 > 对硝基酚。较高的电流和有机物初始浓度更有利于有机物的降解。检测到了降解的共同中间产物对苯醌、反丁烯二酸、草酸, 提出了芳香有机物电催化降解反应的共同历程。

关键词:电催化高级氧化; 难生化降解废水; 芳香化合物; 降解历程

中图分类号: TQ150.9; X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)02-04-0121

Advanced Electrochemical Oxidation Process for Treatment of Biorefractory Wastewater Containing Typical Aromatic Compounds

Zhou Minghua, Wu Zucheng, Wang Dahui (Institute of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Biorefractory wastewater containing one kind of typical aromatic compounds, i.e., aniline, chlorobenzene, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol, was investigated by Advanced Electrochemical Oxidation Process (AEOPs) on a novel β -PbO₂ anode modified by fluorine resin. Under current of 0.25 A, the removal rate for organic compounds and COD of the wastewater in 2 hours was around 75% ~ 100%, and 22% ~ 55%, respectively, following by the sequence of aniline, chlorobenzene, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol. Higher current and initial organic compound concentration could enhance the wastewater treatment efficiencies. Benzoquinone, fumaric acid and oxalic acid were detected as the common degradation intermediates by HPLC, based on which a general degradation pathway of these aromatic compounds was further proposed.

Keywords: Advanced Electrochemical Oxidation Process; biorefractory wastewater; aromatic compound; degradation pathway

高级氧化技术 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 作为近 10 年来迅速发展的高新技术, 因其适用范围广, 氧化处理迅速彻底等特点而被广泛应用于有机废水尤其是对生物有较大毒性或难生化降解的治理^[1]。近年来, 一种新的电催化技术 (AOPs), 因其处理效率高、操作简便易实现自动化、无二次污染等优点引起了研究者的注意^[2, 3]。在先前工作中, 采用了经氟树脂改性的 β -PbO₂ 电极作新型阳极, 处理含苯酚废水, 能达到苯酚的彻底降解^[4]。本文以含苯胺、对氯苯、对氯苯酚和对硝基酚几类典型的难生化降解有机物的模拟废水为对象, 考察电催化降解可行性, 并试图通过产物分析揭示这些有机物降解的共同规律。

1 实验方法与材料

1.1 试剂

苯胺、氯苯、对氯苯酚和对硝基酚均为分析纯, 分别用去离子水配成一定浓度的模拟废水, 加入一定量的无水硫酸钠作电解质, 使溶液具备实际废水的导电能力。电催化处理前, 用浓硫酸调节至 pH 约为 3.0。

1.2 实验装置

实验采用的电催化阳极为经氟树脂改性的 β -PbO₂, 阴极为镍铬钛合金网, 呈圆桶状同轴放置。电极的制备详见文献^[5]。实验中, 含一定初始浓度有机物的模拟废水 (约 0.55 L) 倒入储槽中, 开动循环泵, 使废水引至圆筒状电催化反应

基金项目: 教育部留学人员科研基金项目 (98679); 浙江省自然科学基金项目 (200043)

作者简介: 周明华 (1975 ~), 男, 博士生, 从事废水高级氧化处理。

收稿日期: 2002-01-13; 修订日期: 2002-03-13

* 通讯联系人

器中,并循环回储槽中.储槽置于水浴中,控制合适的恒定温度.调节循环泵流量,待废水混合均匀后,开动电化学反应装置,同时开始计时.每隔一定时间,从储槽中取 1~4 mL 样品溶液进行有关分析.

1.3 分析方法

COD 测定采用闭环回流分光光度法^[6].有机物及其降解中间产物的测定采用 Gilson HPLC 系统带 Holochrome 可变波长紫外检测器.流动相:乙腈/水 (V/V) = 58/42;室温;流动相流速:1.0 mL·min⁻¹;进样体积:25 μL.有机酸及无机离子的测定采用天美离子色谱系统 (Techcomp IC 1000) 带 DS-plusTM自动抑制器 (Alltech, USA).流动相:碳酸氢钠(0.85 mmol·L⁻¹)/碳酸钠(0.9 mmol·L⁻¹);柱温 35℃;流动相流速:1.5 mL·min⁻¹.

有机物及 COD 去除率定义如下:

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%$$

式中, η 为有机物或 COD 去除率, c_0 , c 分别为降解 0 时刻和 t 时刻的有机物或 COD 测定值 (mg·L⁻¹).

2 结果与讨论

2.1 处理效果

在电流为 0.25 A、溶液 pH 3.0 下,对于有机物初始浓度为 100 mg·L⁻¹ 的苯胺 (Ane)、氯苯 (ClB)、对氯苯酚 (ClP) 和对硝基酚 (PNP) 废水进行了电催化降解.实验结果如表 1 所示.同时还进行了 4 种污染物的不加电流条件下的空白实验,发现有机物和 COD 的去除率近似为 0.这表明电极的吸附作用微乎其微,其处理效果应该是电催化处理所致.

由表 1 可见,随着降解反应进行,4 种有机物及其废水的 COD 去除率均不断增加,废水的 COD 去除远落后于有机物的去除.处理 30 min 后,这 4 种有机物去除率均达 50%,按处理效果有如下顺序关系:苯胺 > 氯苯 > 对氯苯酚 > 对硝基酚.电催化方法对含苯胺和氯苯废水的降解是显著的,2 h 内本身有机物几乎能完全去除;而对含对氯苯酚和对硝基酚废水,处理效

果较差.因此,在以下的实验中,将主要针对含对氯苯酚和对硝基酚的废水,探讨在电流、有机物初始浓度等操作条件改善后处理的效果.

表 1 4 种废水电催化降解结果/%

Table 1 Treatment results of four kinds of waste water by electrocatalysis/%

废水	η			η (COD)		
	30 min	60 min	120 min	30 min	60 min	120 min
Ane	66.61	93.59	100	22.98	37.90	54.44
ClB	62.86	80.19	98.68	19.29	28.40	40.12
ClP	58.47	72.75	88.60	21.32	24.24	38.24
PNP	50.51	59.16	74.51	5.75	10.62	20.35

2.2 电流的影响

图 1 和 2 分别显示了电流 0.25 A 和 1.0 A 下对氯酚和硝基酚降解.图中 (a) 为其本身浓度的去除, (b) 对应 COD 的去除.其浓度和 COD 随时间在降解开始时变化较大,降解 30 min 后逐渐变缓.提高电流对于改善有机物本身浓度和 COD 的去除是明显的.在 1.0 A 电流下,对氯酚能在 80 min 内完全去除, COD 去除率在 3 h 后达 90% 以上,而在 0.25 A 电流下废水处理 3 h 后, COD 去除率仅为 45%.对硝基酚的降解要比对氯酚困难些.但在 1.0 A 电流下,废水的 COD 去除率在 4 h 后约达到 75% 以上,而在电流 0.25 A 下却不到 35%.

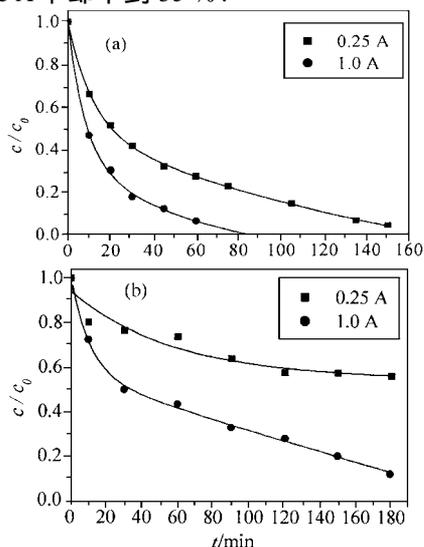


图 1 电流对对氯酚和废水 COD 去除的影响

Fig. 1 Effect of current on ClP and COD removal

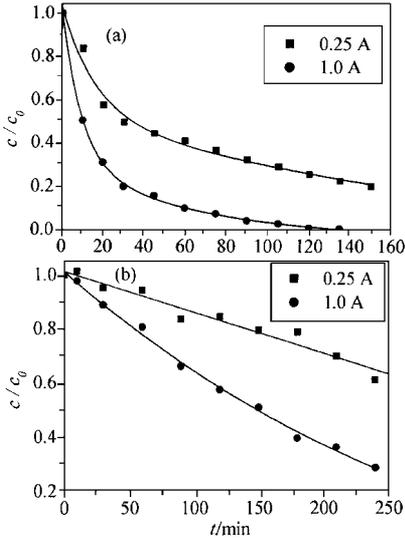


图 2 电流对硝基酚和废水 COD 去除的影响
Fig.2 Effect of current on PNP and COD removal

2.3 初始浓度的影响

图 3 和图 4 分别显示了对氯酚和对硝基酚在不同初始浓度下的降解情况.随着初始浓度的提高,对氯酚和对硝基酚降解的绝对量也随之升高.因此,电催化方法处理浓度高的对氯酚和对硝基酚效率更高.对于对氯酚,在初始浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,能在 2 h 内降解到 $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.而对于对硝基酚,能在 4h 内从 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

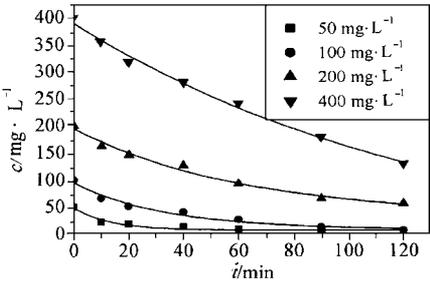
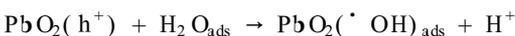


图 3 初始浓度对对氯酚降解的影响
Fig.3 Effect of initial concentration on p-chlorophenol degradation

2.4 降解机理

有机物的电催化降解机理普遍被认为是在电场的作用下,在有催化活性的阳极表面产生了羟基自由基,反应如下^[7]:



羟基自由基($\cdot\text{OH}$)攻击有机物分子,从而使有机物逐渐降解.

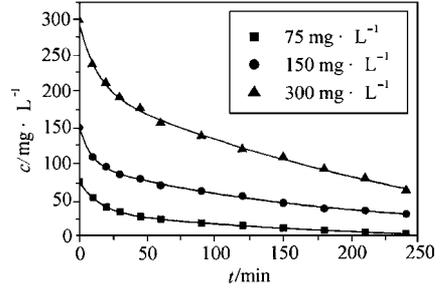


图 4 初始浓度对对硝基酚降解的影响
Fig.4 Effect of initial concentration on p-nitrophenol degradation

在实验中,用标准加入法,通过比较组分的保留时间鉴定 4 种化合物降解过程中产生的主要中间产物.同时通过离子色谱检测了降解过程中产生的阴离子.主要结果如表 2 所示.

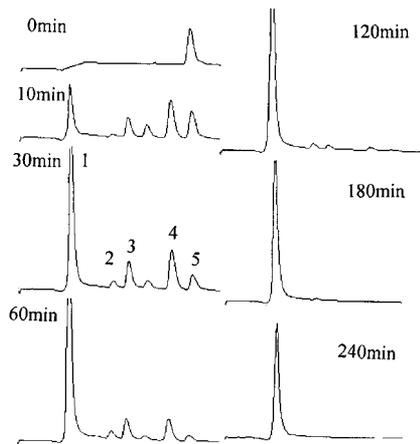
表 2 4 种化合物降解的中间产物
Table 2 The degradation intermediates of four aromatic compounds

化合物	Ane	CIB	CIP	PNP
对氯酚		✓		
对苯二酚			✓	✓
对苯醌	✓	✓	✓	✓
反丁烯二酸	✓	✓	✓	✓
草酸	✓	✓	✓	✓
亚硝酸根				✓
氯离子		✓	✓	

在表 2 中,“✓”表示降解过程中检测到了.对苯二酚等物质的存在,表明了苯环上羟基的加成作用,这也证实了受羟基自由基作用的结果.反丁烯二酸、草酸等小分子量羧酸的出现表明了有机物上的苯环破裂.而降解共同产物对苯醌、反丁烯二酸、草酸等物质的存在出现,表明这些有机物的降解过程可能存在相同途径.通过色谱图证实了这一推测.

图 5 显示了 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对氯酚在电流 1.0 A 下的降解过程中典型时刻的高效液相色谱图.由图 5 可见,10 min 后对氯酚开始减少,一些中间产物如对苯二酚,对苯醌等逐渐形成,表明官能团(Cl 基)已开始从苯环上脱除.有机酸也有少量产生,表明苯环已部分破坏产生了有机酸.反应到 60 min 时,对苯二酚、对苯醌等

中间产物已开始减少.120 min 时,对氯酚和对苯醌等中间产物已几乎完全去除,而有机酸浓度则达到了最大值.此后的 180 min 和 240 min,有机酸类物质则逐渐减少,这说明有机物继续深入氧化最终转化为终产物水分子和二氧化碳(经石灰法鉴定产物).但这一过程进行得十分缓慢.一般认为,降解到有机酸阶段后,废水的毒性减少,而可生化性增加^[5].因此,从能耗角度考虑,对于此初始浓度的废水,降解处理 60~120 min 后即可选择生化方法.如可选 80 min,此时,对氯酚刚降解完(参见图 1),而 COD 去除率在 65%左右.这一点对于高浓度有机废水的处理更有实际意义,可用电催化方法预处理废水使得生化性提高后,再与生化处理方法连用,以提高处理工艺的经济性.



1. oxalic acid 2. fumaric acid 3. hydroquinone
4. benzoquinone 5. p-chlorophenol

图 5 对氯酚降解典型时刻的色谱图

Fig.5 The HPLC chromatograms of p-chlorophenol degradation at typical time

色谱发现其它 3 种有机物的降解也有相类似的过程:对于含硝基或含氯官能团芳香化合物,先经历官能团从苯环上脱除,而后产生含羟基化合物,并转化为对苯醌,再进行破坏产生有机酸,并逐渐深入氧化成更小分子量的羧酸,最终转化为终产物二氧化碳和水分子.根据有机物的降解产物及其变化趋势,笔者提出了这些有机物降解的一个可能的共同历程(图 6).

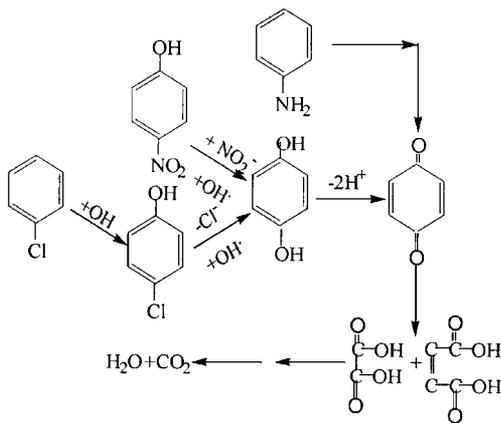


图 6 4 种有机物的降解共同历程

Fig.6 The common degradation pathway for the four aromatic compounds

3 结论

电催化高级氧化技术处理含苯胺、氯苯、对氯苯酚和对硝基酚废水易到难依次为:苯胺 > 氯苯 > 对氯苯酚 > 对硝基酚.提高电流和初始有机物的浓度能促进降解效率.通过降解产物分析证实了羟基自由基的作用,检测到了对苯醌、反丁烯二酸、草酸等共同产物及相应的阴离子,提出了这些有机物降解的共同路径.实验表明,有机物破坏后形成的有机酸的进一步降解是一个非常慢的过程.因此,对于目前难生化或化学法难处理的高浓度含芳香化合物有机废水,可考虑用电催化高级氧化技术氧化降解到较低的浓度,将难降解的有机分子转化为小分子,再用常规生化方法处理,将更经济有效.

参考文献:

1. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 1999, 53(1): 51~59.
2. Rajeshwar K et al. Electrochemistry and the Environment. J. Appl. Electrochem., 1994, 24(11):1077~1091.
3. Tahar N B, Savall A. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bis muth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulation. J. Appl. Electrochem., 1999, 29(3): 277~283.
4. 周明华,吴祖成.含酚模拟废水的电催化降解研究.化工学报,2002,53(1): 40~44.
5. Wu Z C, Zhou M H. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(13):2698~2703.
6. APHA; AWWA; WEF. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. Washington, DC: APHA, 1995. 515~516.
7. Flesazr B, Ploszynska J. An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism. Electrochim. Acta., 1985, 30(1): 31~42.