

摘要

亚麻废水中的污染物有木质素及其降解产物,半纤维素及其降解产物,单宁、果胶、树脂酸等。目前处理亚麻废水的方法多以生化法为主,且存在不足之处。本实验采用的亚麻废水表现呈深黄色,有恶臭味,COD 值较高,难生化降解($BOD_5/COD \leq 0.15$)。为此采用 C/Fe 微电解,加入 H_2O_2 溶液,间歇式鼓入臭氧的物理化学方法对高浓度亚麻水进行预处理;用自制的两类 DSA 电极为阳极,以 Ti 网作阴极,以掺钎活性炭颗粒作电极间填充剂电催化氧化处理经预处理后的亚麻废水,目的是为了探求电催化氧化法用于处理亚麻废水的可行性;相应地采用浸渍热分解法在优化 Sn、Sb、Ce、Ru 比例的前提下制得稀土元素 Ce 掺杂的 Ti 基二氧化钨电极,并采用先热分解法后电沉积法制得新型二氧化铅电极,对所制得的两类 DSA 电极分别作了 SEM、XRD 表征和电极的电化学性能测试;为了进一步探求电催化氧化法用于处理其他废水中的辅助可行性,揉合湿式催化氧化法和电催化氧化法为水热电催化氧化法来处理高浓度苯酚模拟废水。

研究表明:用该物理化学方法对高浓度亚麻废水进行预处理,能有效降低废水的 SS、 NH_3-N 、 COD_{Cr} 值,并在一定程度上提高了废水的可生化性。与单一生物法相比,此法能大大缩短处理所需时间,但处理药剂费偏高。若以生物絮凝剂代替 O_3 可在一定程度上降低处理药剂费并取得更好的效果。两类 DSA 阳极均显示了较好的稳定性和抗腐蚀性,新型二氧化铅阳极比稀土掺杂 Ce 二氧化钨电极有更高的有机物氧化降解活性,但若以 NaCl 类作支持电解质时,后者也表现出较好的处理效果。采取先以 Ti 基 RuO_2 电极后以新型二氧化铅电极连续电解(经 C/Fe 微电解/加入 $H_2O_2(aq)$ /生物絮凝剂)预处理后的亚麻废水,结果表明最终处理后的废水 COD、 BOD_5 可达 GB8978-1996 二级排放标准, NH_3-N 达一级排放标准,电催化氧化阶段 COD 去除率可达 93.6%。这说明本实验处理高浓度亚麻废水所采用的预处理、电催化氧化法是可行的。

在寻求电催化氧化法在处理其他废水中的应用可行性时,我们先用 C/Ru 催化剂 [$w(\omega)=0.5\%$] 对高浓度苯酚模拟废水 ($COD_{Cr}=7500mg/l$) 进行湿式催化氧化处理。该催化剂对苯酚具有优良的催化活性,基本达到催化剂 Ru 的零溶出。在催化剂用量为 0.25g 和 3.5MPa 氧气压力条件下,废水 COD 去除率受温度 (T)、时间 (t)、pH 影响,且苯酚的降解机理与初始 pH 有关。后用水热电催化氧化法处理该苯酚模拟废水,其结果优于单一的湿式催化氧化法和电催化氧化法,其反应机理可能包含苯酚自由基的开环反应和聚合反应。在 85℃ 时采用该方法后废水 COD 去除率达 92.34%,在 150℃ 时应用此法可将 COD 去除率由 CWA0 时的 89.62% 提高至 97.15%,说明电催化氧化法用于其他废水的处理时有很好的辅助作用。水热电催化氧化法是一种新型的很有潜力的高级水处理技术。

本实验存在的主要问题有如何降低预处理药剂费、提高阳极寿命、电流效率、电催化氧化选择性以及阴极效率等。

关键词:预处理,DSA 电极,亚麻废水,苯酚,水热电催化氧化

Abstract

The fiber flax wastewater with high concentration of organic matters was preliminarily treated by using C/Fe microelectrolysis and Fenton reaction and discontinuously pumping ozone ; A Ti-base electrode of rare earth Ce doping RuO_2 was prepared with heat decomposition method, in which process $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sb_2O_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, RuCl_3 were chosen as precursors and the ratio of Sn to Sb to Ru was optimized, A novel $\beta\text{-PbO}_2$ anode modified by fluorine resin was produced by heat-decomposition and eletro-deposition. SEM, XRD and the electrocatalytic characteristics of the two DSA anodes were investigated. Electrocatalysis-oxidative degradation of pretreated fiber flax wastewater was studied with three-dimension electrodes which were made of $\text{Ce}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ anode or $\beta\text{-PbO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ anode and Ti web cathode and activated carbon carried with Ru. Wastewater with high concentration of organic matters was treated by catalytic wet oxidation and electrocatalytic oxidation, i.e. hydrothermal electrocatalytic oxidation.

Results showed that the value of SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、COD of the fiber flax wastewater with high organic concentration was decreased effectively by the physical-chemical process, and its biological degradability was optimized to a certain degree .Further, the pretreatment time was shortened largely beside single biological depollution, but the cost is higher than biological depollution' s. Better results were gotten and the cost was decreased to a certain degree by using microorganism flocculant instead of ozone. The two DSA anodes had good stability and resistance to corrosion . the novel lead dioxide anode had more perfect electrocatalytic-oxidation activity of degradation of organics than RuO_2 anode doped with Ce . but RuO_2 anode was also a good electrode when Chloride such as NaCl is selected as supporting electrolyte. After the continuous electrotreating with $\text{Ce}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ anode and $\beta\text{-PbO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ anode , the results showed that the COD_{cr} and BOD_5 value of treated water could meet the 2nd wastewater discharge standard of GB8978-1996 and the $\text{NH}_3\text{-N}$ value could meet the 1st discharge standard. In addition, the COD_{cr} removal rate during electrocatalytic oxidation could reach to 93.6%.

Treatment of phenol wastewater with high concentration(COD about 7500mg/l)by catalytic wet air oxidation under the conditions of 0.25 gram of C/Ru and 3.5 MPa of O_2 was investigated .The results showed that C/Ru had a good catalytic activity ,moreover ,Ru leaching is nearly 0 mg/l . The main factors which might influence the COD removal rate such as treating temperature ,time and pH value of the phenol solution were studied. the pathway of phenol degradation may relate to the pH value of the wastewater .hydrothermal electrocatalytic oxidation was better than catalytic wet air oxidation or electrocatalytic oxidation .Mechanism of

phenol degradation may include the breaking or polyreaction of phenol radical . The COD_{Cr} removal rate could reach to 92.35% at 85°C with hydrothermal electrocatalytic oxidation and it also could be elevated from 89.62% of CWA0 to 97.15% of hydrothermal electrocatalytic oxidation at 150°C. So hydrothermal electrocatalytic oxidation is a novel advanced technology of water treatment with great latent force .

Key words : pretreatment, DSA electrode , fiber flax wastewater , phenol , hydrothermal electrocatalytic oxidation.

目 录

❏	文摘
❏	英文文摘
❏	声明及论文使用和授权说明
❏	第一章绪论
❏	第二章高浓度亚麻废水的预处理
❏	第三章两类 DSA 阳极的制备和表征
❏	第四章电催化氧化法处理亚麻废水(预处理后)
❏	第五章水热电催化氧化法处理高浓度苯酚模拟废水——方法扩展研究
❏	第六章结论
❏	第七章存在的问题探讨
❏	参考文献:
❏	附录: 撰写论文情况
❏	致谢

<<返回

声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得云南大学或其他教育机构的学位或证明而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：刘子航 日期：06.6.1

论文使用和授权说明

本人完全了解云南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文和论文电子版；允许论文被查阅或借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文；授权学校将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索。

（保密的论文在解密后应遵循此规定）

研究生签名：刘子航 导师签名：李强 日期：06.6.1

第一章 绪论

1.1 前言

随着经济的发展,由人类的生产和生活方式所导致的各种环境污染,资源破坏,生态系统失调等环境问题愈来愈受到全世界人们的关注。环境污染包括水环境污染、大气污染、土壤污染、固体废弃物污染和物理污染等,其中工业生产带来的环境污染既是区域性的,也是全球性的,改变现有工业的发展模式是走可持续发展道路的组成部分。清洁生产即是一种在可持续发展引导下的一种全新的生产模式;^[1] 绿色 GDP 即扣除人们在经济活动中自然资源的消耗成本和各环境污染成本后的国内生产总值也随之孕育而生。水是人类生产及生活活动中不可缺少的物质资源,水资源对于人类社会的可持续性发展具有重要影响。据 2004 年报告显示,全球年人均新的水资源开采量约为 650m^3 ,我国却人均均为 430m^3 ;全球人均年水资源消耗量为 8870m^3 ,我国仅为 2240m^3 ,可见水资源开采速度远远跟不上人们的用水量。我国是一个缺水国家且水污染问题日益突出,这已经成为制约我国社会和经济发展的重大问题,积极开展水污染控制技术研究,改善水环境,确保水安全,这些工作对促进社会、经济和环境的协调发展有重要意义。

1.2 高浓度亚麻废水处理技术的现状

处理高浓度有机废水,特别是含难降解物质的高浓度有机废水如焦化、染料、纺织、农药等工业废水,靠单一的外理方法都有局限性。其原因是这些废水的 COD_{cr} 值高,不能直接采用常规生化法处理;或是因为含生物难降解的某些化合物,如单宁、木质素、多环芳烃,致癌物苯并芘(Bap)和氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)等。综合几种处理技术来处理高浓度有机废水是今后的发展方向。

亚麻废水中的污染物有木质素及其降解产物,半纤维素及其降解产物,单宁、果胶、树脂酸等,其中单宁、木质素的降解一直是个难题,许多处理方法对它们效果都不很理想。国内外学者对其微生物降解机理做了大量研究,现已基本弄清木质素的降解:^[2] ①木质素的降解在100%氧气条件下最为旺盛。根据Cho lg 等的研究表明,木质素中芳香核的10%被氧化成香草醛型,26%被氧化成粘康酸型,15%被氧化成A-羰基型结构。②木质素分子末端的苯基香豆满型及愈疮木基甘油-B-松柏基醚型结构中的松柏醇基和松柏醛基(木素中含7%)可被氧化成阿魏酸基。然后在侧链CA-CB 间键被切而生成香草酸基。苯基香豆满型结构的香豆满核,其CA-CB 间键在下一阶段可被加氧酶切断,而生成5-乙酰香甲醛基和香草酸基。另外B-芳基醚型结构的醚键可被加单氧酶开裂或被加双氧酶开裂。在加双氧酶作用下CA-CB 间键被切断。③几乎所有白腐菌都含有漆酶。它可以氧化酚型木质素结构单元(木质素中含20%)为苯氧游离基,接着氧化侧链A位羟基使之成为羰基。A-羰基经过稀醇型结构在加单氧酶作用下发生B-O-4 键的开裂或在双氧酶的作用下发生CA-CB 键的开裂反应。④现已证实,在漆酶作用下可发生脱甲基反应,所以借脱甲基作用而生成的邻醌可在纤维二糖、醌氧化还原酶的作用下被还原成儿茶酚核,然后在双氧酶作用下进行环开裂反应。由于木质素是含有各种C-O、C-C 键的复杂高分子化合物,所以它的微生物降解可能由上述的木质素末端分子的侧链处被切断,在漆酶及其它酶的作用下脱甲基后芳香核开裂,以A-羰基为突破点而同时发生CA-CB 键和B-O-4 键或CA-芳香核之间的键开裂反应。

目前处理高浓度亚麻废水的主要工艺^[3]有生物接触氧化法、活性污泥法、射流曝气生化法、活性炭-生物膜法、电解法、炉渣过滤法等。可见处理亚麻废水

的方法以生化法为主, 现今较成功的处理方法多是以上几种处理法的有机组合。

1.2.1. 向上流厌氧污泥床(UASB)-接触氧化工艺^[4]

该工艺进水水质: COD_{Cr} : 4166-10914mg/l, BOD_5 : 1543-7903mg/l, pH=4.5-5.6, 处理结果: ΔCOD : 95%-97%, ΔBOD_5 : 96%-99%。该工艺主要缺陷是: 接触氧化池的填料可能堵塞, 布水曝气不易均匀, 可能在局部出现死角, 厌氧反应器可能出现短流现象, 影响处理能力; 进水中的悬浮物若比普通消化池高会对污泥颗粒化不利, 或减小反应器的有效容积; 需设计合理的三相分离专利技术, 以及对厌氧污泥颗粒化和 UASB 初次启动的深入研究, 故 UASB 法尚未见用于大规模亚麻废水处理。

1.2.2 水解酸化-气浮-SBR 处理工艺^[5]

该 工 艺 设 计 亚 麻 废 水 水 质 : COD_{Cr} : 800~1000mg/l, BOD_5 : 400~500mg/l, SS: 200~300mg/l, pH=7。经该工艺处理后, ΔCOD 达 85%。水解酸化的目的是为了提提高 BOD_5/COD_{Cr} 值, 增强其可生化性, 该工艺存在的缺陷是被处理亚麻废水 COD_{Cr} 值不太高, 且 SBR 处理阶段易出现高粘性膨胀现象, 因充水时间或曝气方式选择不当或操作不当使基质积累过量。

1.2.3 两级厌氧-好氧处理工艺^[6]

该方法采用的工艺为两级厌氧(UASB)、生物接触氧化、气浮、砂滤和活性炭吸附, 被处理亚麻废水 COD_{Cr} 为 11642mg/l。以该工艺处理后 COD_{Cr} 、 BOD_5 、色度总去除率分别为 99.4%、99.6%、97.2%, 出水水质符合 GB8978-1996 一级标准。该工艺的主要缺点是需设计污泥回流装置, 固液分离较困难, 厌氧装置污泥培养较难, 启动较慢。

单一的用物理方法处理亚麻废水的报道不多。有选择用炉渣过滤法为主的物理法处理亚麻废水报道:^[7] 进水 pH=3-4, COD_{Cr} =1600-3800mg/l, 经炉渣过后, 出水 pH=7-8, COD_{Cr} <150mg/l, COD 去除率达 90%。该方法的特点是, 以废治废, 综合治理, 管理简单, 运行可靠, 处理费用低, 出水指标稳定。该方法存在的问题是集水管会堵塞, 要考虑炉渣堆放, 灰渣泵磨损严重, 不适宜处理起始 COD_{Cr} 高的亚麻废水。

基于现有亚麻废水处理方法有不太理想之处, 有必要寻求新的方法, 高浓度亚麻废水难于直接用生化法处理且处理难度大, 本文才探究用物理化学方法对其进行预处理、后电催化氧化处理的可行性。

1.3 电催化氧化法处理废水的原理和应用现状

随着世界各国工业的迅猛发展, 废水排放量急剧增加, 尤其是化学、农药、染料、医药、食品等行业排放的废水, 其浓度高、色度大、毒性强并含有大量生物难降解成份, 给全球带来了严重的水体污染。以往一般常用的废水处理技术有物理法、化学法、生物法, 其中物理法、化学法容易引起二次污染, 生物法以其经济性和较高的处理效率成为目前使用广泛的, 能使污染物最终无机化、矿物质的方法, 但它只能有效地处理生物相容的有机物。当废水中含有难降解有机物或生物毒性污染物时(如芳香烃及其衍生物), 直接利用生物法进行处理该类废水就面临着极大的挑战。尽管已有研究者提出利用酶去除某些芳香烃化合物, 可是酶的活性等问题仍需解决。

利用光、声、电、磁或无毒试剂催化氧化技术即高级氧化技术(Advanced Oxidation Technologies, AOT)处理有机废水, 特别是那些难生化降解、对人类健康危害极大的“三致”(致癌、致畸、致突变)有机污染物, 已成为当前世界水处理中相当活跃的领域。电催化氧化法是高级氧化技术中的一种, 因其具有

其他水处理技术无法比拟的优点而备受国内外的广泛关注。电催化氧化处理废水的技术具有(1)多功能性;(2)高度灵活性;(3)无污染或少污染;(4)易于控制性;(5)经济性等优点。^[8]因面电催化氧化技术也称为“环境友好”技术(Environment Friendly Technology),在绿色工艺方面极具潜力。

1.3.1 电催化氧化法的基本原理

电催化氧化法的基本原理是使水体中污染物在电极上发生直接电化学反应或间接电化学反应。直接电化学反应分为阳极过程和阴极过程,阳极过程就是污染物在阳极表面被氧化而转化成毒性更小的物质或易生物降解的物质,甚至发生有机物无机化。阴极过程就污染物在阴极表面被还原而得以除去,主要用于卤代烃的还原脱卤和重金属的回收(卤代烃发生脱卤反应后,其可生化性就会提高)。间接电化学反应指利用电化学产生的氧化还原物质作反应剂或催化剂,使污染物转化为活性更小的物质。它分为可逆过程和不可逆过程,可逆过程是指氧化还原物质在电解过程中可电化学再生和循环使用。如 Zimmer 等^[9]人认为悬浮于溶液中的 B_2O_3 、 MnO 等金属氧化物在电化学过程中先被氧化成高价态,然后这些高价态物质去氧化有机物,自身被还原成原价态物质,这样周而复始地反应从而达到氧化去除污染物的目的。不可逆过程是指利用不可逆电化学反应产生具有强氧化性的氯酸盐、次氯酸盐、 H_2O_2 、 O_3 等微粒去氧化有机物,并还可利用电化学反应产生的短寿命、强氧化性的中间体如 e_a (溶剂化电子)、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\cdot\text{O}^2$ 等氧化降解有机物。

1.3.2 电催化氧化法的应用现状^[10-17]

电催化氧化法处理污水在国内外已取得了很多成功的研究成果。杨卫身等研究了用复极性固定床电极处理偶氮类染料活性蓝和络合染料活性艳绿废水,其 COD 去除率可达 50% 以上,脱色率可达 98% 以上;对蒽醌染料废水的处理, COD 去除率可达 90% 以上,脱色率近 100%。谢茂松等^[18]将两个装有担载型催化剂的反应器串联,把电压加到电催化电极上,在电-多相催化反应器中进行二硝基苯酚工业废水的处理。二硝基苯酚从 429mg/l 降至小于 0.05mg/l, COD 从 156mg/l 降至 26mg/l,色度从 40000 倍降至小于 10 倍, Apostolos G Vlyssides 等^[19]用圆固定床电极对制革厂生产的废水进行处理, COD 去除率达 52%, 苯类化合物去除率达 95.6%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达 64.5%, 硫化物去除率达 100%, 同时废水的可生化性大大增强。Li-Choung Chiang 等^[20]用 PbO_2/Ti 作阳极, Fe 板作阴极,研究了木质素,丹宁酸,氯四环素和乙二氨四乙酸(EDTA)混合废水的电解预处理,经凝胶色谱分析表明:电催化氧化过程可有效地破坏这些大分子,且可降低其毒性,处理后的废水的可生化得到提高。日本 Ebara Research 公司用热电解氧化法处理有机废水,使废水中 99% 以上的有机物如聚乙二醇酯、聚丙烯、乙二醇酯乳化剂、酚、乙酸等降解,且利用电解产生的次氯酸根成功用于印染废水、甲醛废水和垃圾渗滤液的处理。

1.3.3 电催化氧化法的核心——阳极是关键

研究用电催化氧化法处理污水中有机物时人们一般把精力集中在电极催化降解活性,电极稳定性及如何提高电流效率上,阳极材料是决定处理效率的最关键因素,故电催化电极多是电催化氧化电极(阳极)。电催化高级氧化电极应该满足具有良好的导电性和耐腐蚀性,较高的析氧过电位和电催化活性,产生自由基速率要快且产生的自由基浓度高,电流效率高,选择性好,以及良好的机械物理性能等^[21]。催化电极可分为二维电极和三维电极两大类,二维电极是通过吸附和化学修饰等手段,在金属基体上沉积一层厚度为 μm 级的金属氧化物薄膜,

制成稳定电极。二维电极可通过改进涂层材料及其结构,获得良好的稳定性和催化活性,其中过渡金属涂层钛电极是指涂层含 Ir、Pt、Ru 等金属或其合金的 Ti 基体电极。过渡金属能与反应物分子作用形成特征吸附键而活化该分子,因而过渡金属具有较好的催化活性。金属氧化物涂层钛电极中最普遍的为 DSA (Dimensionally Stable Anode) 电极, DSA 电极与 Pt/Ti 电极相比,前者具有更高的析氧电位,催化性能优良,导电性良好,适用于处理难降解的有机工业废水。Comninellis 等^[22]以 Ti/IrO₂ 和 Ti/SnO₂ 电极研究了苯酚的降解,结果表明在支持电解质 NaCl 存在时,可强化 Ti/IrO₂ 阳极上的电催化反应,而对 Ti/SnO₂ 电极无增强作用。

由于电催化氧化过程面临的主要竞争副反应是阳极氧气的析出(当 Cl⁻ 含量高时,可析出氯气),因此良好的电催化电极必须具有较高的析氧电位和较好的催化性能,而 DSA 类电极可通过掺杂等改变电极材料及结构实现这一点。冯玉杰等^[23]分别制备了钛基 RuO₂ 电极、钛基 IrO₂ 电极、钛基 Sb 掺杂 SnO₂ 电极、钛基电沉积 PbO₂ 等四类 DSA 涂层电极,且分别改变掺杂元素的种类和涂层的面密度,获得十几种研究电极。以这些研究电极作阳极,以不锈钢作阴极,在自制的电解装置内研究了这些电极对苯酚,氯酚的氧化降解情况。以苯酚的降解转化速率或以 TOC 的变化作为评价指标,所研究电极的电催化活性由强到弱顺序依次为: Ti/PbO₂>Pt>Ti/SnO₂-Sb₂O₃/RuO₂-Gd>Ti/SnO₂-Sb₂O₃/RuO₂>Ti/RuO₂。稀土元素由于其特殊的 4f 电子层结构,具有很好的催化性能,因而稀土也用于掺杂电极。杨建红等系统地研究改进了 SnO₂ 基材料的导电率问题,指出稀土氧化物 CeO₂、Gd₂O₃ 能提高 SnO₂ 基材料的导电率,冯玉杰^[23]等研究发现稀土元素的掺杂对电极的电催化性能也有一定的影响,研究了 Dy、Eu、Ce、Nd、Pr 等多种稀土元素对二氧化钨电极、二氧化锡电极、二氧化铅电极的电催化性能的影响,结果表明:稀土元素不同,电催化性能也不同,但总的来说,稀土元素掺杂后,电极的电催化性能和电极寿命均有改善。

金刚石膜电极是另一种二维催化电极,它因具有化学惰性、独特电化学性能、表面无污垢、100% 的电流转化率,水分解过电位高而被广泛应用^[24]。Gandini D^[25]等采用在导电的 p-Si 基质上掺杂硼,制备出硼掺杂金刚石膜电极,可将醋酸、甲酸、草酸完全氧化成 CO₂,且电流效率高。J. Iniesta 等^[26、27]等利用硼掺杂金刚石薄膜电极,在酸性条件下分别处理苯酚和 3-甲基吡啶,结果表明:在低于水分解电压 (E<2.3V vs. SHE) 时电极表面上发生直接电子转移反应,生成聚合物膜而结垢,而在高于水分解电压时,发生间接氧化反应,中间活性物可能是 OH,此时可将苯完全燃烧成 CO₂ 或部分氧化成其他芳香化合物,而 3-甲基吡啶则完全燃烧成 CO₂ 或部分氧化成烟酸。

三维成极是电催化氧化法的一种新颖处理方法。它是在电解槽中充填导电性粒子作为平板电极的外延部分,由特别设置的主电极板供给电流,在平板电极和导电粒子表面发生电催化氧化反应。三维电极^[28、29、30]有:活性炭颗粒,二氧化铅粒子,碳-气凝胶电极,金属碳复合电极,碳泡沫复合电极,网状玻碳电极以及目前正在开发研制的碳纳米管材料电极和导电陶瓷材料电极。三维电极与传统二维电极相比较,它能使单位电解槽电极面积增大,电解液通过粒子间及多孔体内部的孔道流动,强化了电极内的传质过程,明显加快了电催化氧化反应速率。如二氧化铅有高的析氧电位,故在阳极室填充 PbO₂ 粒子时适用于苯酚、苯胺的电催化氧化消除反应,另外苯酚和苯胺废水酸性增强有利于提高氧化反应的转化率。

1.3.4 电催化氧化法的增强措施——电生氢氧自由基($\cdot\text{OH}$)和过氧化氢

用电催化氧化法处理有机废水时,阳极发生氧化反应的同时,阴极发生还原反应。为了节省电能,提高效率,人们在阴极通入空气或氧气,实现氧气在阴极的电还原就具有十分重要的实际应用价值。这是因为氧气在阴极的电还原可以产生活性中间体 H_2O_2 与羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 它们都是强氧化剂;且众所周知 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ 的溶液称为 Fenton 试剂,故阳极含铁时氧气在阴极的电还原可以达到 Fenton 试剂的效果。氧气阴极电还原为 H_2O_2 的方法主要有:

(1) 以石墨为阴极的氧的电还原: Foller 等^[31]利用多孔性石墨作阴极,在 NaOH 碱性电解质溶液中电还原 O_2 制得 H_2O_2 ,在其他电解质溶液中,如 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 溶液中, O_2 被电还原为 H_2O_2 的浓度大于 0.1mol/l ,在碱性溶液中, O_2 被电还原为 H_2O_2 的反应可表示为:^[32]

$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$, 在此环境中, HO_2^- 发生分解反应 $2\text{HO}_2^- = 2\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2$, 因此在碱性溶液中, HO_2^- 的分解反应受到抑制。在酸性溶液中,氧气的阴极电还原反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$, 可见, 为 pH 值下降, 产生 H_2O_2 的趋势会增强。

总的说来,氧气在石墨阴极上电还原为过氧化物的过程普遍存在在电流密度较小,电流效率不高不足,探讨改善氧气的阴极电还原的方法十分必要。

(2) 在修饰后的阴极表面上氧的电还原: 常见的有两种类型的表面修饰, 其一是将石墨电极首先进行阳极处理,使电极表面诸如醌类的活性基因的数目增加,从而极大地增加了氧还原的电流密度;^[33] 其二是通过在阴极表面吸附含有醌类活性基因的化合物和卟啉的金属配合物,从而对阴极表面进行修饰,增加产生 H_2O_2 的电流密度^[34, 35], 而且当阴极表面吸附了 Co 的卟啉配合物之后,氧电还原的主要产物是过氧化氢^[36, 37]。综上所述,通过对阴极表面进行修饰,氧还原为过氧化物的电流密度增加,氧的还原电位正移,从而具有较好的催化效果。但存在的主要问题是怎样保证电极表面修饰层的反复使用以及研究开发电催化性能更加优异的其他金属配合物。

氧气阴极电还原的其他方法有阳离子表面活性剂的加入和在电解质溶液中加入少量金属离子的配合物如羧基酞菁钴(II)/铁(III)低聚物^[38]和卟啉的锰(III)、铁(III)、钛(III)配合物^[39, 40],以及在阴极表面修饰一层纳米 $\gamma\text{-MnO}_2$ ^[41],因纳米 $\gamma\text{-MnO}_2$ 在中性溶液中,对氧气还原具有很好的电催化活性。

用氧阴极还原产生的 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基来降解苯酚、苯胺等芳香类化合物的研究取得了比较满意的结果^[42-44]。Do 等^[44]用现场电还原氧产生的过氧化氢和氯离子在阳极氧化产生的次氯酸盐成对电氧化降解苯酚,结果表明:用氧电还原产生的过氧化氢来降解苯酚的过程与溶液 pH 值和 Fe^{2+} 离子浓度关系不大;用成对电解产生的 H_2O_2 和 ClO^- 对苯酚的氧化降解率主要受苯酚浓度影响。与苯酚的单纯阴极降解和阳极降解比较,在成对电氧化降解苯酚的情况下,苯酚的去除率分别增加了 56.1% 和 78.1%。蒋雄等^[45]研究氧在石墨电极上的阴极还原,并利用阴极还原产物 H_2O_2 与 Fe 阳极溶解产生的 Fe^{2+} 发生 Fenton 反应,生成强氧化性微粒羟基自由基($\cdot\text{OH}$),以此处理含有活性黑的模拟废水($\text{COD}_{\text{Cr}} = 1003\text{mg/l}$) COD 去除率比不通氧气时高出 20 个百分点(由 64.1% 升至 83.3%)。郑曦等^[46]以多孔石墨电极为阴极,电解时在阴极通以空气或氧气,电解生成的 H_2O_2 与阳极溶解生成的 Fe^{2+} 反应现场生成羟基自由基,进而对有机染整工业废水进行降解脱色反应。结果表明:COD 去除率大于 80%,染料脱色率达 100%。袁松虎等^[47]以活性炭纤维(ACF)作阴极,不锈钢片为阳极,在阴极通空气,于 10V 槽电压和 57A/m^2 的电流密度下电生 Fenton 试剂,对硝基苯酚模拟废水进行了降解研究。在其最佳工艺条件

下, 对 COD_{Cr} 为 800mg/l 的硝基苯酚模拟废水进行处理, COD 去除率达 72.0%, 硝基苯酚去除率达 82.8%。

1.4 处理高浓度亚麻废水工艺存在的主要难点

处理高浓度亚麻废水靠单一方向都有局限性, 如用生物处理法, COD 去除率较低且处理成本偏高, 周期长。UASB 工艺的主要缺点是需设计污泥回流装置, 投资较大, 固液分离较困难, 厌氧装置污泥培养较难, 启动较慢。已有报道的单一用物理化学方法处理亚麻废水的工艺, 虽有以废治废, 管理简单, 运行可靠, 处理费用低等优点, 但被处理废水初始 COD_{Cr} 值比较低。有的方法还存在工艺设计技术、经费和处理工艺后续效果是否稳定的问题。

1.5 本论文采用方法的可能性

由于本实验所用高浓度亚麻废水呈弱酸性, 故实验工作预计先对高浓度亚麻废水进行 C/Fe 微电解/H₂O₂/O₃ 工艺预处理, 预期在此阶段除去其中大量溶胶状物质和在一定程度上氧化降解部分有机物, 并大大降低其色度。由于电催化氧化法能将有机大分子氧化为有机小分子或矿物化, 故再利用电催化氧化法处理预处理后的亚麻废水, 以求回用或达标排放。

1.6 本论文的总体思路

鉴于目前处理高浓度亚麻废水多是采用综合几种处理技术的方法, 且其中几乎都涉及到生物处理法, 因而耗时一般都比较长, 故本项工作的总思想是探究电催化氧化法处理亚麻废水的可行性。思路之一就是先对高浓度亚麻废水进行物理化学预处理, 即采用 C/Fe 微电解/H₂O₂/O₃ 预处理工艺, 其工艺流程如下所示:

亚麻废水原液 → C/Fe 微电解 → 加入 H₂O₂(aq) → 鼓入 O₃, 后对预处理液进行电

催化氧化处理, 即在电极间填充一定量掺 Ru 活性炭颗粒(Ru%=0.5%), 以 NaCl 作支持电解质, 在一定条件下用 Ti/SnO₂、Sb₂O₃/RuO₂/Ce 电极电解预处理后的亚麻废水, 过滤后保持槽电压, 电解时间, 电解液温度不变用 Ti/SnO₂、Sb₂O₃/α-pbO₂/β-pbO₂ 电极电解, 进一步降解其 COD 值, 改善其水质以求回用或达标排放。又鉴于湿式催化氧化法(CWAO)所需温度、压力比较高, 电催化氧化法(EO)电极电流效率较低, 电催化活性不够高等不足, 故本项工作的思路之二就是创新性地将催化湿式氧化法和电催化氧化法进行有机组合——“水热电催化氧化法”

(HEO), 以此处理高浓度的苯酚模拟废水, 寻求一种反应条件更温和, 处理效果更佳, 反应效率更高的新型水处理方法。

第二章 高浓度亚麻废水的预处理

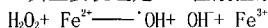
2.1 前言

亚麻纤维制品在国际市场非常紧俏,是高档的纺织制品,若将生产亚麻产生的废水直接排放会造成严重的环境污染。亚麻废水中的污染物有木质素及其降解产物,半纤维素及其降解产物,单宁、果胶、树脂酸等。倡导绿色经济,研究如何预处理亚麻废水以达回收再利用或达标排放十分必要。经调研和查阅大量资料^[48~53],目前处理亚麻废水的方法基本上是多种处理方法的有机组合,取得了一些成果,靠单一的方法很难达到预期的目的。但凡涉及生物厌氧、好氧的生物处理法所需时间都比较大,王绍斌等^[51]采用的向上流厌氧污泥床(UASB)两相厌氧法预处理亚麻废水,进水水质 COD_{Cr} 为 $3000\sim6000\text{mg/l}$, BOD_5 为 $800\sim1500\text{mg/l}$, SS 为 $500\sim800\text{mg/l}$, TN 为 $50\sim100\text{mg/l}$,经 UASB 工艺后, COD 去除率可达 $60\%\sim75\%$,历时 180 天。故本部分工作拟采用先 C/Fe 微电解,再加入过氧化氢溶液,后间歇式地鼓入臭氧的物理化学方法对高浓度亚麻废水进行预处理。在确定采用此预处理工艺之前,我们实验过用加 NaOH 固体调废水 pH 值并加入絮凝剂的方法预处理两种不同的亚麻废水样品,处理效果存在较大的差别: I 类水样 pH 值为 $7.13\sim7.34$, COD_{Cr} 为 7615mg/l ,水样颜色略呈灰黄色; II 类水样 pH 值为 $4.30\sim4.50$, COD_{Cr} 为 10144mg/l ,水样颜色表现呈深黄色,有恶臭味。预处理方法:先用 NaOH 固体调节废液 pH 值至 11.5 左右,后加入复合絮凝剂(聚合铝和聚丙烯酰胺)或硅藻土(加入絮凝剂或硅藻土和废水的质量比例在 $1.33\%\sim2.67\%$ 之间),搅拌(先剧烈后缓慢),再放入微波炉中低火处理 5min 后静置过滤,分析滤液 COD 值,实验结果: I 类水样 COD 去除率达 $45\%\sim48\%$, II 类水样的仅为 $7.7\%\sim9\%$,故我们采用 C/Fe 微电解/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 工艺预处理 II 类亚麻废水。

废水的微电解处理法称零价金属法(Zero-valent metals),是基于金属腐蚀溶解的电化学原理,依靠在导电性溶液(废水)中形成微电池的电极反应而使废水被净化的。由于其设备简单,投资少,处理效果好,能耗低,运转费用低和操作简便,近十多年来在国内外均受到关注并有较大发展^[54~57],它不仅用于处理废水的无机型污染物^[58~61],而且越来越多地用于有机型污染物的降解和去除^[62~64]。关于微电解法去除污染物的机理,其基本认识包括:(1)铁、铝等低电位金属溶解产生具有新生态活性的 Fe^{2+} 和 Al^{3+} ,起吸附-凝聚作用,通过电凝聚而去除污染物;(2) Fe^{2+} 的还原作用,例如六价铬与 Fe^{2+} 作用后被还原为三价铬,一些有机物被 Fe^{2+} 还原等;(3)阴极上 H^+ 还原产生新生态 H, H 能与废水中许多组分发生还原反应,使污染物被降解或破坏发色物质的发色结构而脱色;(4)阴极的氧去极化过程出现有强氧化能力的中间产物 H_2O_2 , H_2O_2 氧化去除水中部分有机污染物;(5)阴极直接还原作用,将高价金属离子还原为低价金属离子或金属。一般而言,这些作用并非互相排斥,而是在不同条件下有不同的表现,而且往往可能是综合协同作用或几种作用同时发生。依处理废水的成分和类型不同,微电解的电极反应会有很大差别,但各种净化作用均离不开微电池的阳极反应(金属溶解)和阴极反应(氢、氧、有机物或金属的还原),因而这些电化学附聚-氧化还原综合作用均依赖于腐蚀微电池的效率(包括微电池的电动势和去极化程度),而后者又在很大程度上取决于废水水质和微电解处理所用的反应材料。因此反应材料的正确选择及其在废水中溶解的加速,是提高微电解处理效果的关键。

我们考虑到 II 类高浓度亚麻废水呈弱酸性,故我们选用 C/Fe 微电解,这样既能利用 C/Fe 微电解来降解去除废水中有机污染物,又能利用 C 的吸附作用,

还能借助阳极生成的 Fe^{2+} 引入 Fenton 反应来氧化降解废水中有机物。 H_2O_2 和 Fe^{2+} 组成的体系常称为 Fenton 试剂^[66]，Fenton 试剂已被用于多种有机废水的处理^[66~69]。其主要机理是 Fe^{2+} 在酸性条件下能有效地催化 H_2O_2 产生氢氧自由基 ($\cdot\text{OH}$)：



$\cdot\text{OH}$ 氧化能力很强 (氧化电位高达 2.8V^[70])，它适用于氧化难被生物降解的化学物质 (如乙酸等^[71])，氧化产物为 CO_2 和 H_2O ，干净，无毒，不会产生和引入新的污染物^[72]。

臭氧和氯的氧化还原电位分别为 2.07V 和 1.36V，因此臭氧的氧化性仅次于氢氧自由基 $\cdot\text{OH}$ 和氟，是一种比氯性质更强烈的氧化剂和杀生剂，在水处理中可以作为氧化剂和消毒剂^[73]。臭氧消毒的最大特点是当水含有有机物时，不会产生像氯消毒时生成的有机氯化物类的有毒物质，而且由于臭氧的氧化能力强，不但可以杀菌，还具有除臭、去色、除酚等多种作用，利用臭氧的强氧化性，还可将污水中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等氧化到较高或最高氧化态，再加碱处理可形成更难溶的氢氧化物沉淀而从水中除去，况且这些氢氧化物还具有一定程度的絮凝作用。当废水中含有氰化物、硫化物、亚硝酸盐等有毒还原性无机物时，可以使用臭氧氧化的方法将其氧化为 CO_2 、 N_2 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等无毒或毒性较小的物质。与有机物反应时，臭氧的氧化作用可导致不饱和有机分子的破裂而产生臭氧分解，即臭氧分子在极性有机分子原来的双键位置上发生反应生成臭氧化物，臭氧化物又自发性地分解成羧酸或醛。因此在废水处理领域里已开始广泛利用臭氧的这一性质对一些难以生物降解的有机物进行处理，并常将此处理作为二级生物处理的预处理。

废水特别是高浓度废水的预处理是去除废水中影响二级生物处理正常运转的杂物的过程^[74]，主要包括去除废水中的漂浮物及悬浮状态的污染物，调整废水 pH 值和减轻污水的腐化程度及后处理工艺负荷的过程。只有预处理水质符合要求，才能保证二级生物处理运行平稳，进而确保二级出水水质达标。对不同的污水应实施与之相应的预处理。

采用 C/Fe 微电解/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 工艺对 II 类高浓度亚麻废水进行预处理，结果表明：处理效果达到了预期目的；该方法与单一的生物处理法相比，它具有时间短，可操作性强，可以废治废，且处理后的废渣可再利用等优点，其工艺流程图如图 1 所示。

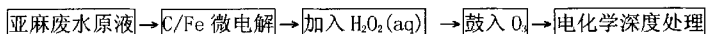


图 1. 亚麻废水预处理的工艺流程图

Fig.1 Flow chart of the pretreatment of fiber flax wastewater

但此法成本较高，故后来用生物絮凝剂代替 O_3 ，寻求在一定程度上既能降低处理成本，取得更好效果，又能改善处理后废水的可生化性，并为后续的电催化氧化深度处理打好基础的生化法。文中处理的 II 类亚麻废水原液取自云南大理某亚麻厂，其外观呈深黄色，有恶臭味，其水质见表 1。

表 1 亚麻废水原液水质 (mg/L)

Table 1 Characterize of original fiber flax wastewater(mg/L)

pH	Chroma(色度)	SS	$\text{NH}_3\text{-N}$	COD_{Cr}	BOD_5	$\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$
4.30~4.50	150	979	310.0	10144	1250	0.12

2.2 实验部分

2.2.1 仪器和试剂

臭氧发生器 (220V、15W、600mgO₃/h, 以空气作氧源), HH-6 型化学耗氧量测定仪 (江苏电分析仪器厂, 用于测定 COD), 主要试剂有生物絮凝剂 (云南大学微生物重点实验室)。

2.2.2 实验方法

取亚麻废水样 200ml, 加入一定质量 C/Fe 混合粉, 静置。在第 3 天往其中逐滴加入一定量 H₂O_{2(aq)}, 并不断搅拌^[75]。静置 5d 后往其中鼓入一定量 O₃, 最后用 NaOH_(s) 调节其 pH 为 11~12, 测定其 SS、NH₃-N、COD 的变化。其过程中做了相关单因素实验, 得到了预处理的优化条件。

2.3 结果分析与讨论

2.3.1 m_C/m_{Fe} 比例的研究

在 m_C/m_{Fe} 一定的条件下, 为了形成更多的 C/Fe 微型原电池, 有必要讨论 m_C/m_{Fe} 比例。取原废液各 200ml, 分别加入不同质量比的 C/Fe 混合物 8g, 放置 5d 后, 再分别加入 NaOH_(s) 调节其 pH 值, 并电磁搅拌 10min 后过滤, 取滤液分析 COD 值, 结果见图 1。

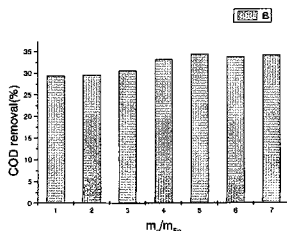


图2 m_C/m_{Fe} 对 COD 降解率的影响

Fig.2 Effect of m_C/m_{Fe} on COD removal

(m_C/m_{Fe}: 1—1/4, 2—1/3, 3—1/2, 4—1/1, 5—2/1, 6—3/1, 7—4/1)

由上图对比确定 m_C/m_{Fe}=2:1 为最佳配比。一般认为活性炭的吸附较强, 但从以上数据可看出, 活性炭量在 C/Fe 混和物中变化较大, 而 COD 的变化并不明显, 说明 C/Fe 组成微电解生成 Fe²⁺, 进而转化为 Fe(OH)₃, Fe(OH)₃ 的絮凝作用^[77]较强, 这个最佳配比是由活性炭吸附作用、微电解原理、絮凝作用共同影响决定的。

2.3.2 C/Fe 混合物质量的研究

取原废液各 200ml, 分别加入不同质量但 m_C/m_{Fe}=2:1 的 C/Fe 混合物, 放置 5d, 其余操作同 2.3.1。

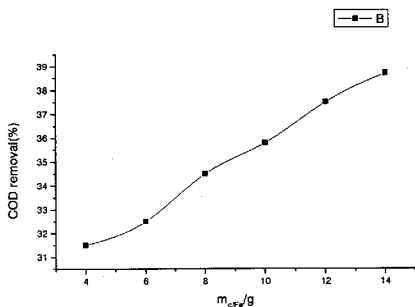


图3 $m_{C/Fe}$ 对 COD 降解率的影响

Fig.3 Effect of $m_{C/Fe}$ on COD removal

由上图可知:随 $m_{C/Fe}$ 的增大,COD 降解越多。但考虑到处理成本,以 $m_{C/Fe}=6\sim 8g$ 为宜。对使用过的残渣,由于云南日照时间比较长,故采取自然放置晾干(如放置二周左右)的再生办法使之得到循环再利用,进而可降低处理成本。

2.3.3 放置时间的研究

取原废液各 200 ml,在优化好的 $m_{C/Fe}=8g$, $m_{C/Fe}=2:1$ 条件下,改变放置时间,其余操作同 2.3.1。

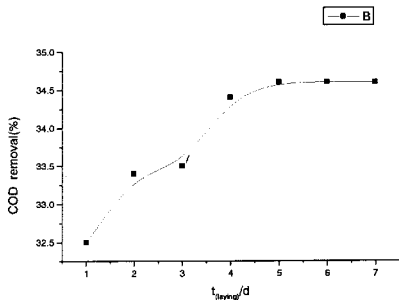


图4 $t_{放置}$ 对 COD 降解率的影响

Fig.4 Effect of the time of laying aside on COD removal

由上图可知,随放置时间的增加,COD 呈下降趋势,但在 4d 后 COD 下降不很明显。原因是开初 COD 的下降主要归功于活性炭的吸附作用,以后活性炭的吸附逐渐饱和,但考虑到后面 Fenton 反应和 $Fe(OH)_3$ 絮凝对 COD 的降解作用需要适当浓度的 Fe^{2+} ,故选择 $t_{放置}=5d$ 为宜。

2.3.4 加入 $H_2O_{2(aq)}$ 体积的研究

取原废液各 200 ml,在优选好的 $m_C/m_{Fe}=2:1$, $m_{C/Fe}=8g$, $t_{放置}=5d$ 条件下,在放置至第 3 天时一次性加入不同量的 $H_2O_{2(aq)}$ (边加入边搅拌,)其余操作同 2.3.1。

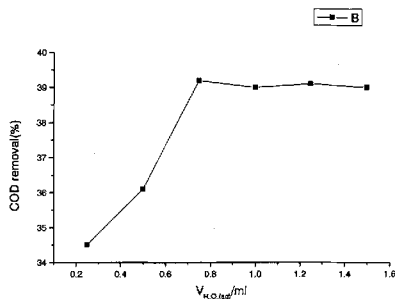


图5 $V_{H_2O_2(aq)}$ 对 COD 降解率的影响

Fig.5 Effect of $V_{H_2O_2(aq)}$ on COD removal

由上图分析可知：存在一个 Fe^{2+} 与 H_2O_2 量的最佳配比，因为其反应机理为：
 $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$, $R-H + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$, $R\cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + products$, 影响该反应的主要因素有 pH、T、 $C_{H_2O_2}$ 、 $C_{Fe^{2+}}$ ，在反应过程中，存在一个最佳的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的投加量比^[76]，投加的 $H_2O_2(aq)$ 太多，会将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，自身被还原为 H_2O ，对 COD 降解反而不利，在此选择 $V_{H_2O_2(aq)} = 0.75ml$ 为宜。现分析 $H_2O_2(aq)$ 在该阶段的利用率：若不加 $H_2O_2(aq)$ ，处理液 COD 值为 6643mg/l，若加入 $H_2O_2(aq)$ ，则为 6171mg/l，从而 Fenton 反应使 COD 值下降 472mg/l，相当于氧化有机物的氧原子为 472mg/l，而相应加入 H_2O_2 的物质的量为 0.0331mol/l，而由文献^[76]认为 Fenton 反应中 H_2O_2 只提供 1 个氧原子氧化有机物，故理论上 H_2O_2 提供氧化有机物的氧原子为 0.0331mol/l，其质量为 529mg/l，从而得 H_2O_2 的利用率为 89.2%。

2.3.5 原废液初始 pH 值的研究

对原废液 200 ml，用浓 H_2SO_4 或 $NaOH(s)$ 调节其 pH 值，在优选好的实验条件下进行实验、分析。

由下图可知：废液 pH 越低，对 COD 的降解越有利，这与 C/Fe 微电解原理^[78]和 Fenton 反应的作用机理^[76]有关。但在实际处理时，为降低成本，简化工艺，采取不调节其 pH 值的方式。

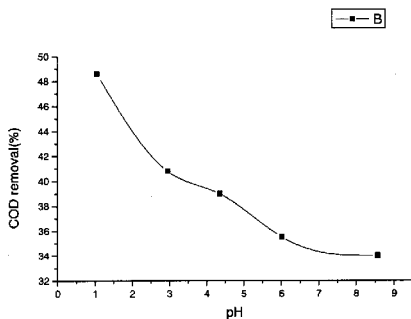


图6 pH 值对 COD 降解率的影响
(pH=4.36 为未调节的原废水 pH 值)

Fig.6 Effect of pH on COD removal
(4.36 is the pH value of original wastewater)

2.3.6 鼓入 O_3 时间的研究

用臭氧氧化法^[79, 80]来进一步氧化降解废水中有机物。由于鼓入 O_3 时会产生大量泡沫, 故在上面已优化好的条件下, 改变间歇式鼓入 O_3 的时间, 并配合电磁搅拌, 其余操作同 2.3.1。

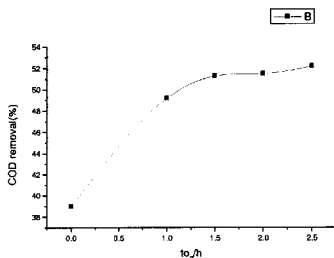


图7 t_{O_3} 对 COD 降解率的影响

Fig.7 Effect of the time of pumping O_3 on COD removal

由上图对比可知: 间歇式地鼓入 O_3 1.5h (实际上鼓入 O_3 时间不到 1h) 后的 $\Delta COD\%$ 比不鼓入 O_3 时的增大了许多, 这是由 O_3 对废水中有机物的氧化作用和 O_3 氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} 后产生絮凝作用共同决定的。另外随 t_{O_3} 增大, $\Delta COD\%$ 虽呈上升趋势, 但经 1.5h 后 $\Delta COD\%$ 增大幅度不明显, 这与常温常压下 O_3 的氧化能力不是很强有关, 为降低成本, 选 $t_{O_3}=1.5h$ 为宜。

2.3.7 调节废液 pH=11~12 后再鼓入 O_3 时间的研究

由于 $K_{sp}(Fe(OH)_3)=4 \times 10^{-38}$, 所以用 $NaOH(s)$ 将废液 pH 调至 11 左右, 废液中 Fe^{3+} 可认为被沉淀完全, 再鼓入 O_3 (此时无大量泡沫)。改变鼓入 O_3 的时间, 其余操作同 2.3.1。

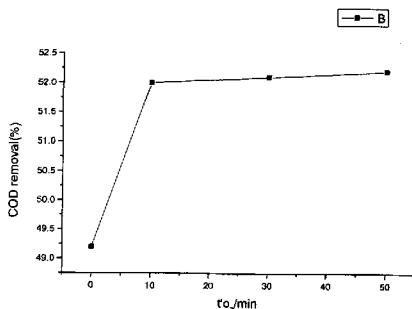


图 8 t'_{O_3} 对 COD 降解的影响

Fig.8 Effect of the time of pumping O_3 after adjusting pH on COD removal

由上图可知: 10min 后随 t'_{O_3} 的增大, COD 下降很不明显, 这与碱性条件下 O_3 的氧化能力比酸性条件下更低有关, 故以 $t'_{O_3}=10\text{min}$ 为宜, 现分析 O_3 的利用率: 由图 7. 图 8 数据可知: 在实际鼓入 O_3 的 70min 内, 因通入 O_3 导致 $\Delta\text{COD}=6171\text{mg/l}-4654\text{mg/l}=1517\text{mg/l}$, 则相应氧化 200ml 废水中有机的 O_3 为 303.4mg, 而 70min 内由发生器产生 O_3 700mg, 若此阶段 COD 的去除完全视为 O_3 的贡献, 则可认为 O_3 利用率为 43.3%。

综上所述, 用此物理化学方法预处理该高浓度亚麻废水的优化条件是: 原废液 200 ml, $m_{C/Fe}=8\text{g}$, $m_{C/Fe}=2:1$, $t_{\text{放置}}=5\text{d}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})}=0.75\text{ml}$, $t_{O_3}=1.5\text{h}$, $t'_{O_3}=10\text{min}$;

2.3.8 残渣再生性的研究

因残渣中活性炭几乎无损失, 铁粉有部分残余, 取经自然放置 15 天左右的残渣在上述优化条件下进行试验, 对比 COD 去除率。

表 2 残渣再生性分析

Table 2 Study on recoverability of active carbon with Fe

	C/ Fe	C/ Fe (reborn)
$\Delta\text{COD}\%$	52	49

由上表可知, 处理后的残渣基本可再生使用, 故降低了处理成本。考虑到残渣中残余的 Fe 会逐渐减少, 在后续使用时需加入相当量的铁粉。

2.3.9 生物絮凝剂工艺

用上述物理化学方法预处理该高浓度亚麻废水的显著特点是耗时短, 但成本较高。以 C/Fe 混合物中铁粉能重复使用 5 次, 经计算处理 1t 该废水需废铁屑耗 5.5 元, 需工业 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 耗 22.5 元, 间歇式地鼓入 O_3 耗电费 20.2 元, 合计约 48 元。为此我们与云大微生物重点实验室联合, 以自制廉价的生物絮凝剂代替 O_3 进行上述试验 (因该絮凝剂在碱性条件下使用, 而 C/Fe 微电解最佳是在酸性条

件下进行, 所以本实验中生物絮凝剂工艺安排在此具有一定的合理性): 加入 0.1% 的生物絮凝剂溶液 3ml, 并加入适量助凝剂 (溶于水呈碱性)。结果 $\Delta\text{COD}\%$ 增大, 由原来的 52% 增大至 56%, 且降低了处理成本, 由原来的 48 元降到约 29 元。

2.3.10 生化法优化平行实验及结果

做两次优化条件下的平行生化实验, 并测定原液、处理液的 SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、COD、 BOD_5 、 BOD_5/COD 值, 结果见下表。

表 3 SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、COD、 BOD_5 、 BOD_5/COD 值对比 (mg/L)

Table 3 Comparison of the value of SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、COD、 BOD_5 、 BOD_5/COD (mg/L)

	SS	$\text{NH}_3\text{-N}$	COD	BOD_5	BOD_5/COD
原液	979	310.0	10144	1250	0.12
处理液 1	56	42.8	4452	892	0.20
处理液 2	58	42.1	4468	876	0.196
平均去除率	94.2%	86.3%	56%	26.3%	/

由上表可知, 经过该生化预处理后, 废水可生化性得到一定程度上的改善。

2.4 结论

(1) 通过以上实验、分析, 我们认为文中介绍的物理化学方法预处理高浓度亚麻废水时影响 COD 去除率的因素大小依次为 C/Fe 微电解、废水 pH 值、Fenton 反应、通入 O_3 和放置时间。

(2) 本文所采用的物理化学方法预处理高浓度亚麻废水具有时间短, 可操作性较强, 可以废治废, 且处理后的废渣可再利用等优点, 但处理成本偏高。

(3) 此高浓度亚麻废水经过用生物絮凝剂代替 O_3 的生化法预处理后, 得无色、几乎无味的液体; 其 SS 值达国家一级排放标准, 去除率达 94.2%; $\text{NH}_3\text{-N}$ 达国家二级排放标准, 去除率为 86.3%; COD 去除率为 56%, BOD_5/COD 由原来的 0.12 提高到 0.20, 废水可生化性得到一定程度的改善, 并较大地降低了处理成本, 为后阶段的电催化氧化奠定了基础。本文所采用的物理化学预处理高浓度亚麻废水的方法是可行的。

第三章 两类 DSA 阳极的制备和表征

3.1 前言

电化学氧化技术是高级氧化技术(AOP)的一种,电化学工艺因其设备体积小,操作简便,对环境友好,处理效率较高,无二次污染,对水中有机污染物特别是生物难降解或有较大毒性的有机物能够彻底氧化或作为生物处理的预处理而使有机物部分降解且降低毒性等优点而受到极大关注^[91~90]。电化学水处理技术已成为国内外水处理技术研究的热点课题,目前用电催化氧化法处理难降解有机物时研究工作一般集中在电极催化活性,电极稳定性和如何提高电流效率上,而这些都与电极材料的组成、结构和制备方法密切相关^[91]。阳极材料是该处理技术中最关键的因素,目前各种不同的阳极材料如 Pt、石墨、碳纤维、金刚石膜以及 DSA (Dimensionally Stable Anodes) 类电极都曾进入研究者的视野。

1968 年,钛基涂层电极研制成功^[92],30 多年来钛基涂层电极已发展成金属氧化物电极的主要形式。DSA 这一名称来自因阳极-阴极近距离不因时间的延续而发生改变,显示电极的损耗很小而能保持尺寸稳定^[93]。DSA 电极克服了传统石墨电极、铂电极、铅基合金电极等存在的一些不足。由于 DSA 电极的化学和电化学性质能够随着氧化物膜的材料组成和制备方法而改变,故 30 多年来 DSA 电极在许多领域获得了应用。如 Ti 基 RuO_2 涂层、 IrO_2 涂层因在溶液中的高度稳定性及低的析氧、析氢电位而在氯碱工业、硫酸工业等得到广泛应用^[94];由于产物不易被吸附在电极表面,因而苯酚在 PbO_2 电极表面的氧化速率高于在 Pt、石墨以及 Ni 电极表面的氧化速率^[95, 96]。无论从苯酚的消失情况还是从 TOC 值的降低情况看, Sb 掺杂的 SnO_2/Ti 电极都比 Pt 电极效率要高得多^[97, 98]。电催化氧化过程面临的主要竞争副反应是阳极氧气的析出,因此一般电催化电极的重要指标是要有较高的析氧过电位,而对 DSA 电极而言,人们很容易通过改进材料和改变涂层结构、掺杂等手段做到这一点^[99, 100, 101]。B. Correa-Loza 等^[102]发现,若在 Ti 基上先涂一层 IrO_2 ,制成 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2/\text{Ti}$ 电极,其使用寿命会大大增加;稀土元素如 Gd 的掺杂能够改善传统的 Ti/ RuO_2 电极的电催化氧化性能^[91, 99, 100, 101]。

目前,主要的涂层电极制备方法有溅镀法、热喷涂法、浸渍或涂刷法、化学气相沉积法(CVD)、物理气相沉积法、电沉积法、电化学阳极氧化法以及溶胶-凝胶法等。不同的制备工艺可能对应着不同的氧化物晶型,因而很难同时对各种制备技术的优劣作出公正的评价。如采用电沉积法及在电沉积溶液中加入适当添加剂可以获得稳定性较好的 Ti 基 PbO_2 电极,且该电极对苯酚有较好的电催化降解能力,其电催化性能优于传统的 Ti 基 RuO_2 电极^[103]。浸渍法简单易行,可用于制作大面积薄膜^[104],也可用于制作混合薄膜如 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 。溶胶-凝胶法是与纳米技术有关的一种较新的制备方法,它具有低温操作的优点,能严格控制掺杂量的准确性,是一种较有前途的制备技术。

钌系钛电极是使用最早和应用最成功的 DSA 电极,但目前普遍使用的钛基 RuO_2 电极的析氧电位较低,在催化降解废水中有机物时会导致电流效率降低,改进办法可从制备方法^[105]和掺杂稀土元素^[106, 107]等方面入手。钛基电沉积 PbO_2 电极因其有更高的析氧电位和良好的有机物降解电催化特性而更受青睐,但采用普通电沉积法制得的 PbO_2 电极有因镀层晶粒粗化而导致镀层与基体结合力下降、

β -PbO₂ 固有的电极畸变而使镀层易脆脱落以及几种电阻较大的钛氧化物过渡层的形成和电解中间产物可能被电极表面吸附^[107]等缺点, 使得电极寿命缩短, 效率下降。

稀土由于其特殊的 4f 电子结构以及物理、化学性质, 具有多方面的催化、助催化作用。其催化性能已被研究证实^[108~116]。本文作者采用热分解法, 以优化比例的 SnCl₄·5H₂O、Sb₂O₃、Ce(NO₃)₂·6H₂O、RuCl₃ 样品 (Ru 质量分数=37%)、盐酸为前驱体, 以正丁醇作溶剂, 在一定条件下制得稀土 (Ce) 掺杂的 Ti 基 RuO₂ 电极^[107]。先以热分解法制得 Sn、Sb 氧化物底层, 后在碱性条件下电沉积制得 α -PbO₂ 中间层, 再在酸性条件下电沉积制得经氟树脂改性的 β -PbO₂ 表面层, 即制得新型 Ti 基 PbO₂ 电极^[117]。并对所制得的两类 DSA 阳极作了 SEM、XRD 表征和电极的电化学性能测试, 探讨了两类 DSA 电极的特性和实际应用的可行性, 并初步揭示了其电催化氧化机理。

3.2 实验

3.2.1 电极的制备

3.2.1.1 钛网的预处理

先将 Ti 网浸没在 NaOH 饱和溶液中煮 30min, 以除去其表面的油污。清洗后再用氢氟酸、浓硝酸组成的混合溶液 (HF:HNO₃:H₂O=1:4:5, 体积比) 作清洗液, 处理 6min 左右, 以除去其表面的氧化膜, 冲洗后再将其投入 15% 的 H₂C₂O₄ 溶液中, 在微沸条件下处理 3h, 使之成为有均匀麻面的钛基体。

3.2.1.2 溶液的配制

配制一定量由 SnCl₄·5H₂O、Sb₂O₃、Ce(NO₃)₂·6H₂O、盐酸、正丁醇组成的涂液, 其中 $n_{\text{Ru}}: n_{\text{Sn}}: n_{\text{Ce}}: n_{\text{Sb}}=24: 12: 8: 1$, 用于制备 Ti/SnO₂·Sb₂O₃/RuO₂/Ce 电极 (以下简称 RuO₂/Ti 电极)。

配制一定量由 SnCl₄·5H₂O、Sb₂O₃、盐酸、正丁醇组成的涂液 (配方: SnCl₄·5H₂O: 0.85g, Sb₂O₃: 0.096g, 盐酸 (36%): 3ml, 正丁醇: 1ml 以上), 用于制备新型 Ti 基 PbO₂ 电极的底层。

配制 PbO 溶解在 3.5mol·l⁻¹ NaOH 溶液中达饱和的电镀液, 用于制备新型 Ti 基 PbO₂ 电极的中间层。

配制掺有 2ml 氟树脂、0.35mol·l⁻¹ HNO₃、0.015 mol·l⁻¹ NaF 的 35%Pb(NO₃)₂

电镀液 1 升, 用于制备新型 Ti 基 PbO_2 电极的表面层。综上制得 Ti/SnO_2 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ 电极 (以下简称 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 电极)。

3.2.1.3 电极的表面涂液、热分解、电镀

用毛刷将配制的涂液均匀涂在预处理好的钛基位上, 并置于红外灯下缓慢低温烘干, 再放入马弗炉中在氧化气氛下 500°C 左右热分解 $10\sim 15\text{min}$ 。多次重复涂刷、烘干、烧结 (最后一次烧结时间为 30min), 可制得 RuO_2/Ti 电极和 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 电极的底层。将后者置于 PbO 电镀液中, 在 $i=1\text{ A}/\text{dm}^2$, 40°C 热水浴下电沉积 2h , 以制得 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 电极的中间层 $\alpha\text{-PbO}_2$ 。最后在配制的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 电镀液中, 在 $i=4\text{ A}/\text{dm}^2$, 40°C 热水浴下电沉积 2h , 以制得 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 电极的表面层 $\beta\text{-PbO}_2$, 得产品 Ti/SnO_2 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ 电极。

3.2.1.4 电极的形貌、结构表征

(1) SEM 分析。本实验采用 KYKY 和 AMRAY 联合生产的 MODEL-1000B 扫描电镜分析电极在多次 (使用时间总计达 500h , 下同) 处理废水前后的表面形貌。

(2) XRD 分析。直接对电极进行 XRD 分析, 测试仪器为日本产 D/max-3BX 射线衍射仪。采用 Cu 阳极、石墨单色器, 电压 40KV , 电流 30mA , 狭缝为 $\text{DS}1^\circ$ 、 $\text{SS}1^\circ$ 、 $\text{RS}0.15\text{mm}$, 扫描范围 ($2\theta/^\circ$) 为 $10\sim 100^\circ$ 。

3.2.1.5 电极的电化学性能测试

3.2.1.5.1 Tafel 曲线和循环伏安曲线测定

用美国产 PARSTAT 2263 Advanced Electrochemical System 电化学综合仪和三电极体系电解池 (见图 1) 分别测定了 RuO_2/Ti 电极和 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 电极在 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 硫酸、 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 硫酸与 $30\text{g}/\text{l}$  混合液、预处理后的亚麻废水中的 Tafel 极化曲线 (curve of anode polarization) 和循环伏安曲线 (curve of anode cyclic voltammetry) (以 Ti 网作对电极, 对电极面积 $4\text{cm}\times 3\text{cm}$, 以饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极, 以 RuO_2/Ti 或 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 作工作电极, 工作电极面积为 1cm^2 或 $4\text{cm}\times 3\text{cm}$)。

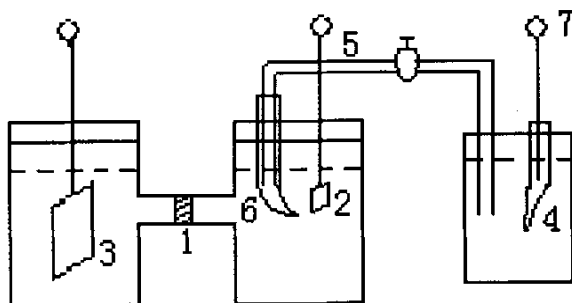


图1 三电极体系电解池测定电极性能装置

1-隔膜; 2-研究电极; 3-辅助电极; 4-参比电极;

5-盐桥; 6-Luggin 毛细管; 7-电化学综合仪

Fig.1 Schematic diagram of three electrodes system for electrochemical study

1-diaphragm, 2-working electrode, 3-counter electrode, 4-reference electrode, 5-salt bridge, 6-luggin capillary, 7-electrochemical measuring system

3.2.1.5.2 两类 DSA 电极电催化氧化预处理后的亚麻废水 ($\text{COD}_{\text{Cr}}=5637.1\text{mg/l}$, $\text{pH}=7.34$)

按图2装置进行实验(溶液中电极正对面积 $3\text{cm} \times 4\text{cm}$, 电极间距离为 2cm)。先分别以两种 DSA 电极电解: $m_{\text{废水}}=100\text{g}$, 电极间填充剂 C/Ru (Ru%(质量分数)=0.5%) 10g , 支持电解质 NaCl 质量分数 0.5%, 槽电压 10V , 电解时间 2h ; 过滤后再换 DSA 电极在 $U=10\text{V}$, $t_{\text{电解}}=2\text{h}$ 下进行电解。对比分析处理效果。

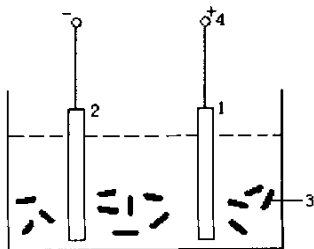


图2 电催化氧化反应装置示意图

1-DSA 阳极; 2-Ti 网阴极; 3-C/Ru 颗粒; 4-稳压直流电源

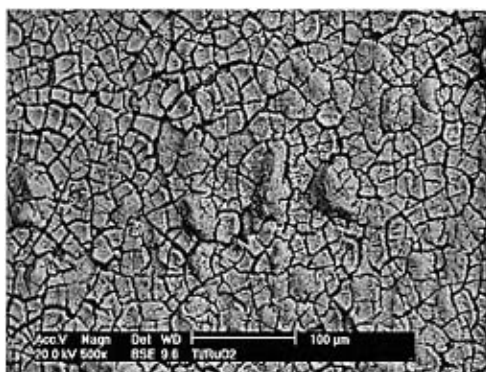
Fig.2 Schematic diagram of the electrocatalytic-oxidation reactor

1-DSA anode, 2-Counter electrode of netted Ti metal, 3-C/Ru corpuscle, 4-potentiostat

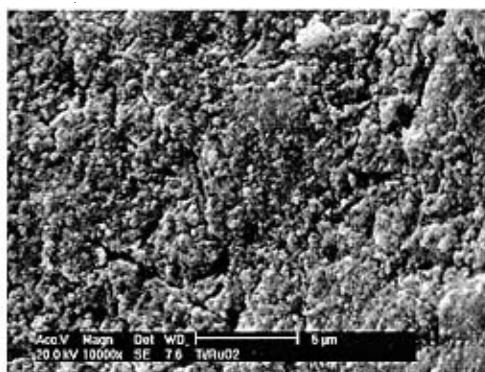
3.3 结果与讨论

3.3.1 电极的形貌和结构

3.3.1.1 电极的 SEM 分析

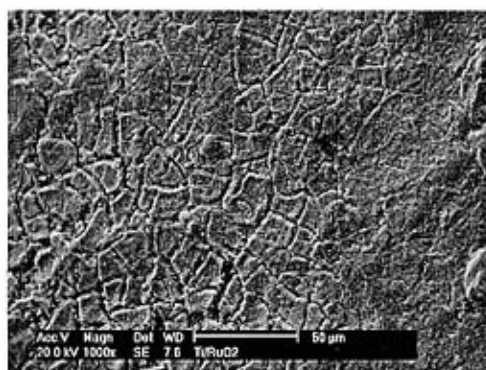


500×

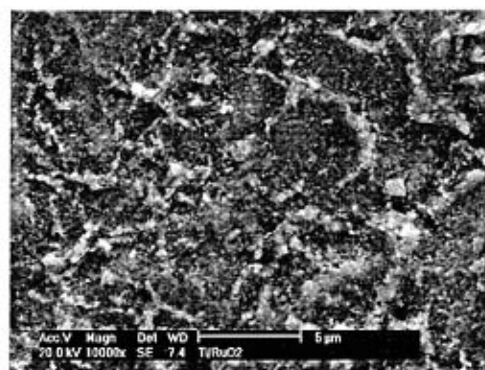


10000×

a 使用前 (before treatment)



1000×

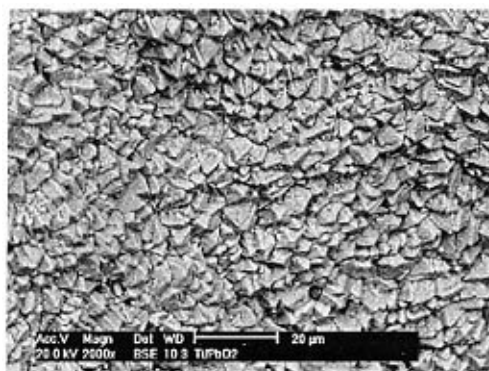


10000×

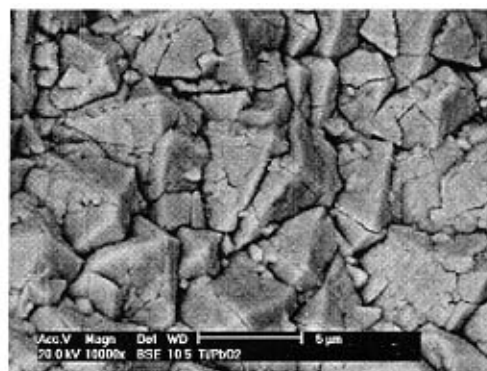
b 使用后 (after treatment)

图3 RuO_2/Ti 电极的 SEM 图

Fig.3 SEM image of the RuO_2/Ti anode

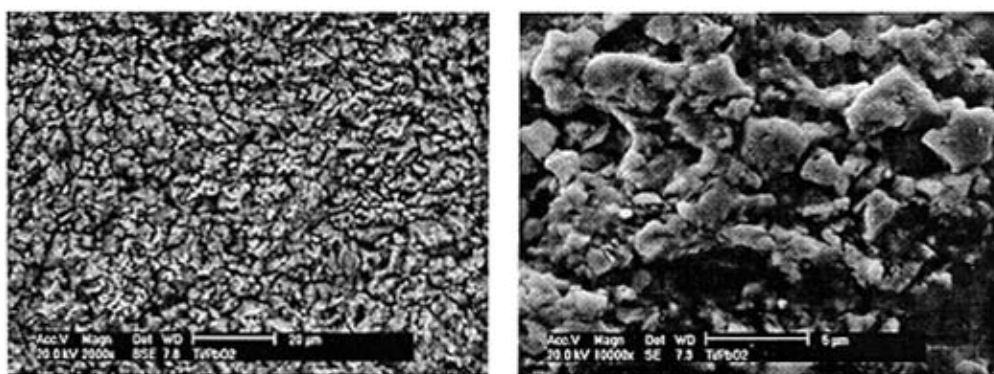


2000×



10000×

a 使用前 (before treatment)



2000×

10000×

b 使用后 (after treatment)

图 4 β - PbO_2/Ti 电极的 SEM 图

Fig.4 SEM image of the β - PbO_2/Ti anode

从图 3-a 可以看出, 新制 RuO_2/Ti 电极表面较均匀, 裂缝大小相当, 晶体发育较完全, 对 Ti 基体覆盖程度较好。表面涂层接近纳米涂层, 由于粒径较小, 有利于增大涂层面积, 增强表面吸附能力, 进而有利于催化活性物种的吸附, 提高电极的电催化能力^[32]。从图 3-a 与图 3-b 的比较可知, 该方法制得的 RuO_2/Ti 电极具有较好的稳定性和较长的使用寿命, 通过对该电极使用 500h 前后重量测试, 发现其重量减损为 0.5%; COD 去除率下降为原来的 65%。目前对热分解法制备的 DSA 类电极提高稳定性和使用寿命的方法有从增加除敷次数 (可达 20 次以上)^[31]或采用溶胶-凝胶法并掺稀土 Gd 或 Ce 等方法^[26], 这些方面正在研究发展中。又从图 4-a 可以看出, 新制备的 β - PbO_2/Ti 电极晶胞较密, 大小较均匀且晶粒较小, 晶粒分散程度较高, 这对电极寿命和电催化活性都是有利的。对比图 4-a 和图 4-b 可知, β - PbO_2/Ti 电极在多次处理废水后, 表面显得有些凸凹不平, 晶粒棱角不明显, 表面变得粗糙, 像菜花状, 这是由于析氧反应和酸腐蚀造成的, 这也是导致电极寿命缩短和电催化活性降低的主要原因, 通过对该电极使用 500h 前后重量测试, 发现其重量减损为 1%; COD 去除率下降为原来的 75%。为此目前改进方法为将恒电流密度电镀法改为脉冲电镀法^[33]等, 以寻求电极表面 β - PbO_2 晶粒的更细小、更致密和更均匀。

3.3.1.2 电极的 XRD 分析

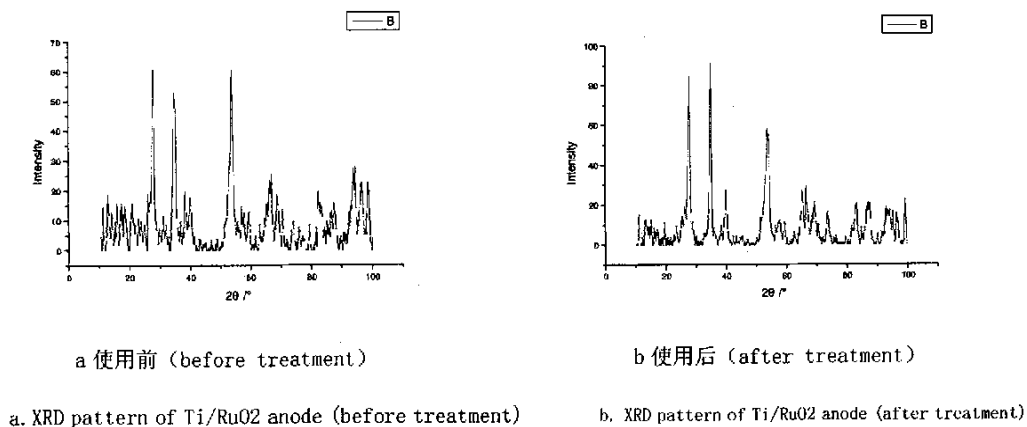


图 5 RuO₂/Ti 电极的 XRD 图

Fig.5 XRD Pattern of the RuO₂/Ti anode

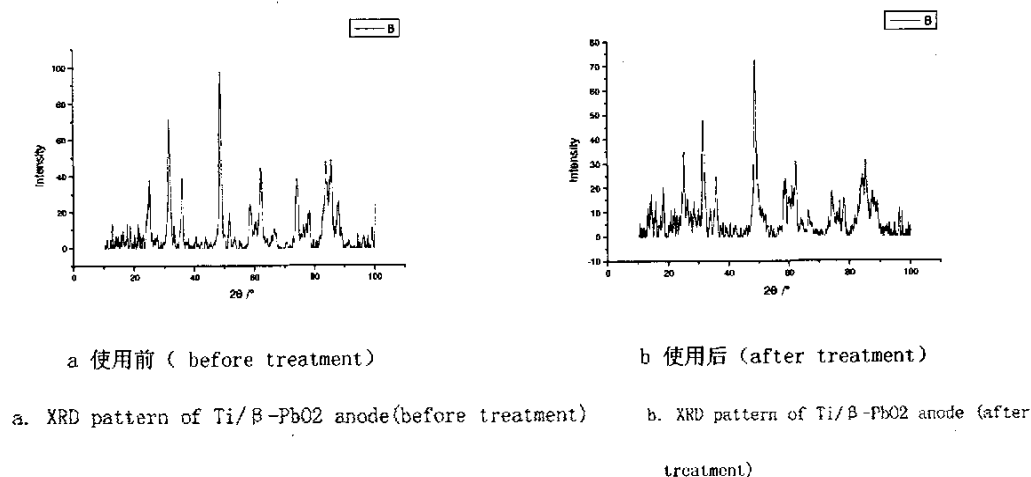


图 6 β-PbO₂/Ti 电极的 XRD 图

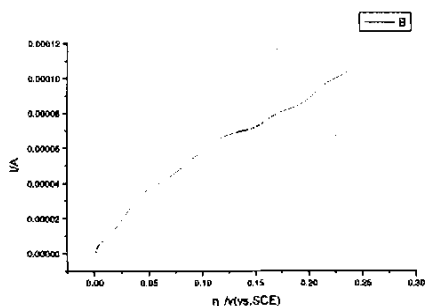
Fig.6 XRD pattern of the β-PbO₂/Ti anode

从图 5-a 与图 5-b 对比可知, RuO₂/Ti 电极在多次处理废水后电极表面结晶状况基本未改变, 均为金红石型的 RuO₂, 因其特征 2 θ 角度 (27.740°, 34.520°, 53.680°) 与标准的四方晶系的 RuO₂ 的衍射基本完全对应。只是峰强度有所改变。从图 6-a 与图 6-b 对比结果与此类似: 多次处理废水前后电极表面结晶状况基本未变, 均为 β-PbO₂ 型, 特征 2 θ 角度 (25.354°, 31.936°, 36.190°, 49.070°) 与标准 β-PbO₂ 的衍射也基本完全对应。图 5、图 6 也证明了电极具有较好的稳定性。金红石型 RuO₂ 和 β-PbO₂ 均属缺氧氧化物, 是半导体, 具有金属导电性, 它们在电催化反应中均是很好的催

化剂，在 DSA 电极表面上，此类氧化物越多，活化中心就越多，电极的活性就越高。

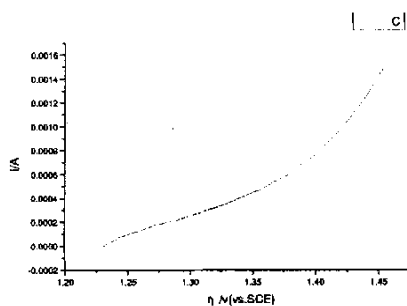
3.3.2 电极的电化学性能

3.3.2.1 Tafel 曲线分析



a. RuO₂/Ti 电极的 Tafel 曲线

a. Polarization curve of the RuO₂/Ti anode



b. β-PbO₂/Ti 电极的 Tafel 曲线

b. Polarization curve of the β-PbO₂/Ti

anode

图 7 两种 DSA 电极的 Tafel 曲线 (0.1mol/lH₂SO₄)

Fig.7 Polarization curves of the DSA anodes (0.1mol/lH₂SO₄)

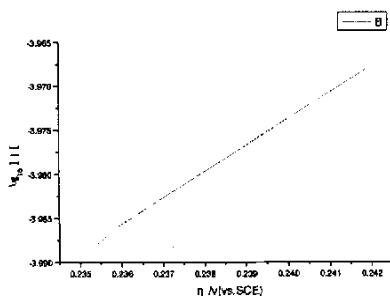
从图 7-a 与图 7-b 对比可知，在相同电流密度下，β-PbO₂/Ti 的过电位比 RuO₂/Ti 的高得多；经实验测定两种 DSA 电极在预处理后的亚麻废水中的析氧电位：β-PbO₂/Ti 约为 3.50V(vs.SCE)，而 RuO₂/Ti 的却约为 1.51V(vs.SCE)。这是导致 β-PbO₂/Ti 电极比 RuO₂/Ti 电极有更高的有机物电催化氧化降解性能的原因之一。Tafel 行为是完全不可逆电极过程的标志，在过电位 η 较高时，对阴极：

$$\lg i = -\frac{\alpha n F}{2.303 RT} \cdot \eta + \lg i_0, \text{ 对阳极: } \lg |i| = \frac{(1-\alpha) n F}{2.303 RT} \cdot \eta + \lg i_0, \text{ 本文中我们对两类}$$

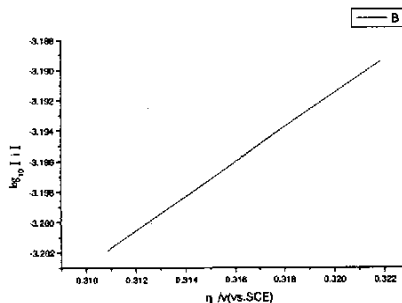
DSA 阳极，以 $\lg |i|$ 对 η 作图后，得一直线，从直线截距求出其交换电流密度 i_0 。^[34]

在电极反应机理相同时，交换电流密度越高，电化学反应的过电位越低，表明电极有较高的电催化活性。图 8、图 9 分别是 RuO₂/Ti 电极、β-PbO₂/Ti 电极在

0.1mol/lH₂SO₄(ag)、0.1mol/lH₂SO₄(ag)与 30g/l^{OH}混合液中的 $\lg |i| \sim \eta$ 图。



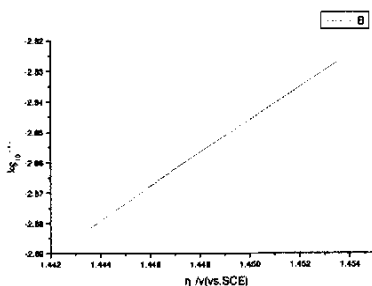
a. 0.1mol/lH₂SO₄



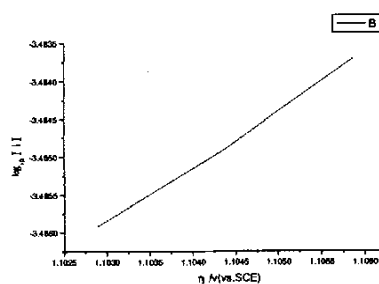
b. 0.1mol/lH₂SO₄ and 30g/l phenol

图 8 RuO₂/Ti 电极的 $\lg|i| \sim \eta$ 图

Fig.8 $\lg|i| \sim \eta$ curve of the RuO₂/Ti anode



a. 0.1mol/lH₂SO₄



b. 0.1mol/lH₂SO₄ and 30g/l phenol

图 9 β-PbO₂/Ti 电极的 $\lg|i| \sim \eta$ 图

Fig.9 $\lg|i| \sim \eta$ curve of the β-PbO₂/Ti anode

分别计算出两种 DSA 电极在两种不同溶液中的交换电流密度 i_0 ，列于表 1 中。

表 1 两种 DSA 电极的交换电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Table 1 The density of exchange current for the two kinds of DSA anodes($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

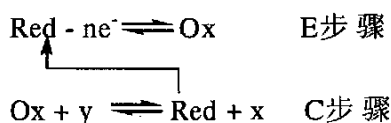
	0.1mol · l ⁻¹ H ₂ SO ₄ (aq)	0.1mol · l ⁻¹ H ₂ SO ₄ (aq) 和 30g · l ⁻¹ phenol
RuO ₂ /Ti	0.02	0.28
β-PbO ₂ /Ti	1.51×10^{-8}	0.043

交换电流密度是描述电极在平衡电位下电极反应能力大小的物理量。由上表中两 DSA 电极在 0.1mol · l⁻¹ H₂SO₄(aq) 中的 i_0 对比可知，析氧反应能力 RuO₂/Ti 电极比 β-PbO₂/Ti 电极更强。对于酸性介质中氧气的析出反应，考虑到电催化性能和稳定性，目前已知最好的电催化剂有 Ru、Ir 的氧化物或含 Ru、Ir 的混合

氧化物^[18]。又由两种电极在混合溶液中的 i_0 (反映出两 DSA 阳极析氧和对  氧化的共同结果) 值变化可知, 两种 DSA 电极对苯酚均有响应, 但 $\beta\text{-PbO}_2$ 表现得更为强烈。

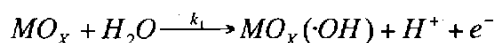
3.3.2.2 循环伏安曲线分析

研究电极反应机理要在一定的实验条件下进行, 如电流密度分布要均匀, 适当的电解液体积和研究电极面积等, 实验中我们测试过工作面积为 1cm^2 或 $4\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的两 DSA 阳极分别在 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 硫酸、 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 硫酸与 30g/l  混合液、预处理后的亚麻废水中的 CV 图 (range: $-1.0 \sim 1.0\text{v}$, $-3.0 \sim 3.0\text{v}$, scan rate: 50mv/s)。从所得 CV 图可知, 两类 DSA 电极在 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 中氧化电流 I_{pa} 与还原电流 I_{pc} 之比即 $\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$ 均远大于 1, 由此推断两类 DSA 电极的析氧反应机理可能是“外壳层”催化反应^[18], 它是 EC 机理 (指在电极和溶液界面发生电子迁移后又发生了化学反应) 中的一种, 即指在电极和溶液间的电子传递反应是通过电极表面物种氧化—还原的媒介作用, 使反应在比裸电极低的超电势下发生。其通式可表示如下:

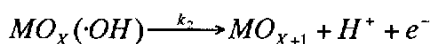


对于 $\beta\text{-PbO}_2$ 和 RuO_2 类金属氧化物 (MO_x) 电极, Simond 等人^[36]提出了一般性的有机污染物氧化降解机理, 认为电极并未参与有机污染物的彻底氧化, 而是间接产生的羟基自由基作用的结果。我们以相同实验条件测定了两类 DSA 电极在 $0.1\text{mol/l H}_2\text{SO}_4$ 和 30g/l  组成的混合溶液中的 CV 图, 发现其反应机理也均可能含“外壳层”催化反应。其主要机理如下所述:

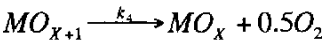
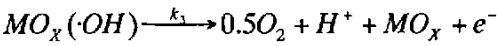
第一步, 电极表面的水分子产生吸附态的羟基自由基



第二步, 吸附态 $\cdot\text{OH}$ 可能与已在金属氧化物 (MO_x) 中的氧原子反应, 形成更高价态的 MO_{x+1} 。

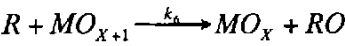
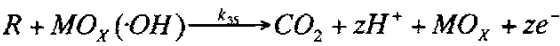


在溶液中无有机污染物的条件下，物理吸附的活性氧（ $\cdot\text{OH}$ ）和化学吸附的活性氧（ MO_{x+1} ）分别发生如下反应：



这就是通常认为的在酸性介质中电催化条件下氧气析出的反应机理。

在溶液中有有机物（R）存在的条件下，分别发生如下反应：



该机理已被许多实验事实所证实。Steve^[37]认为苯酚首先经直接电化学氧化为苯醌，进而苯醌经间接电化学氧化，并在降解过程中产生的自由基的作用下继续降解为各类脂肪酸，直至完全分解为 CO_2 和 H_2O 。由同种阳极在不同电解质溶液中的 CV 图测试对比可知：对 RuO_2/Ti 电极，出现氧化峰电位变化不大，约为 -0.37V (vs. SCE, 下同)，氧化峰电流有 H_2SO_4 中的大于 H_2SO_4 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 混合液中的；而对 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 电极，前者氧化峰电位出现在约 0.49V ，后者却出现在约 0.34V ，可见 $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ 对 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 有更高的电催化活性。每种 DSA 电极氧化峰电流前后相比均变小的原因可能与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的电催化氧化活化能较高，反应速率较慢有关。

图 10 是两类 DSA 电极在预处理后的亚麻废水中的循环伏安图。

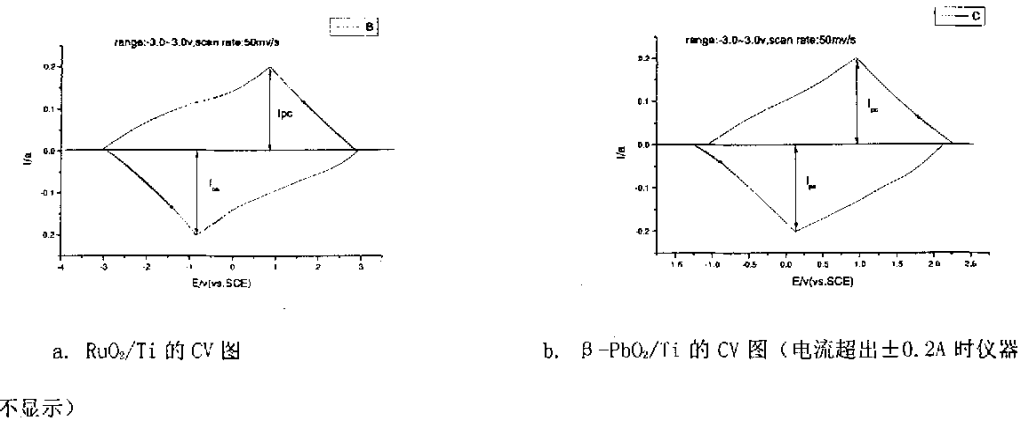


图 10 两类 DSA 电极在预处理后的亚麻废水中的循环伏安图

(Working electrode= $4\text{cm} \times 3\text{cm}$, range: $-3.0 \sim 3.0\text{v}$, scan rate: 50mv/s)

a. CV curve of RuO₂/Ti anode

b. CV curve of β-PbO₂/Ti anode

Fig.10 CV curves of the two kinds of DSA anodes in pretreated fiber flax wastewater

由于在此电压扫描范围内，阴极上都有较多 H₂ 产生，I_{pc} 较大，故 I_{pa}/I_{pc} ≈1。经图 10 对比可知，在相同条件下，β-PbO₂/Ti 电极比 RuO₂/Ti 电极有明显更大的 I_{pa}，预示着前者比后者有更高的电催化氧化降解废水中有机物的能力。

3.3.2.3 两类 DSA 电极处理亚麻废水结果对比（实验条件见 1.1.5.2）

表 2 两种 DSA 电极分阶段处理亚麻废水结果对比(COD^o cr=5637.1mg/l)

Table 2 Comparison of efficiency between the two kinds of DSA anodes at different stage(mg/l)

	(1st sta.) RuO ₂ /Ti	β-PbO ₂ /Ti	(2nd sta.) β-PbO ₂ /Ti	RuO ₂ /Ti
△COD _{cr}	5637.1→1944.6	5637.1→1769.5	1944.6→1241.2	1769.5→1485.6
pH	7.47	5.94	6.88	7.99
△COD%	65.5	68.8	36.2	16.0
ICE*	41.9	33.4	15.5	5.9

(*在实验测定每 10g 活性炭因吸附作用可降低化学需氧量 124.868mgO₂后利

用 $ICE = \frac{(COD_t - COD_{t+\Delta t})v - mO_2(ads)}{8I\Delta t} F$ 计算, COD:gO₂/l, v 为溶液体积: l。在

第一阶段 COD 去除率前者比后者稍低，但由于电解时 I 后者更大，ICE 反而是前者稍高。)

由于 RuO₂/Ti 电极是析氯电极，所以在以 NaCl 作支持电解质时，体系中除生成强氧化性的 HO·、HO₂·外，还生成 Cl₂、ClO⁻及 HClO，它们都能氧化降解废水中有机物。在第一阶段 COD 去除率 RuO₂/Ti 电极比 β-PbO₂/Ti 电极稍低，这说明以 NaCl 作支持电解质且 NaCl%较大时，RuO₂/Ti 电极也是良好电极；从第二阶段看，处理液中 Cl⁻浓度明显减小，△COD%值前者约为后者的一半，这说明在一般情况下 β-PbO₂/Ti 电极确实比 RuO₂/Ti 电极在电催化氧化降解废水中有机物时有更高的电催化活性。

3.4 结论

(1) 本实验中制得的 Ti/SnO₂. Sb₂O₃/RuO₂/Ce 电极和 Ti/ SnO₂. Sb₂O₃/ α-PbO₂/ β-PbO₂ 电极都具有较好的电催化活性和稳定性。

(2) 对每种 DSA 电极的电催化氧化反应机理推定为“外壳层”催化反应。

(3) 在一般情况下，β-PbO₂/Ti 电极比 RuO₂/Ti 电极有更高的电催化活性，但若以 NaCl 作支持电解质时，RuO₂/Ti 电极也不失为一种优良电极。

第四章 电催化氧化法处理亚麻废水（预处理后）

4.1 前言

高级氧化技术即利用各种光、声、电、磁等物理、化学过程产生大量自由基，进而借助自由基强氧化性来对废水中有机物进行氧化降解的过程。电化学氧化技术属于其中的一种，它是利用外加电场作用，在特定的电化学反应器内，通过一系列设计的化学反应、电化学过程或物理过程，达到预期的去除废水中污染物或回收有用物质的目的^[118]。电化学技术处理过程包括两个方面：一是使污染物在电极上发生直接电催化反应而转化的“直接电化学过程”；二是利用电极表面产生的强氧化活性物种使污染物发生氧化还原转变的“间接电化学过程”。这两个过程均伴有放出 H_2 和 O_2 的副反应，电流效率的高低与析氧、析氢程度密切相关，但通过电极材料的选择和电位控制可以减少电流的析氧损失，提高电流效率。间接电化学过程可利用电化学反应产生的氧化还原剂 M 使污染物转化为无害物质， M 可以是催化剂，也可以是电化作用下产生的短寿命中间物（后者更常见）。这类中间物包括 e_s （溶剂化电子）、 $HO^\cdot$ 、 $HO_2^\cdot$ 、 $O_2^\cdot$ 等自由基，它们可分解污染物，并且此过程是不可逆的^[119, 120]。为提高利用率，人们将氧气通入阴极可发生还原反应而转化为 H_2O_2 ，进而生成 $HO^\cdot$ （羟基自由基，其氧化电位达 2.8V），靠它氧化有机物，如苯酚、HCHO 及 CN^- 、苯胺类物质等^[121, 122, 123]。为加速 $HO^\cdot$ 的生成量，人们还利用在处理液中加入 Fe^{2+} 或直接以 Fe 作阳极利用电生 Fe^{2+} 以达 Fenton 反应的氧化效果^[124]： $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^\cdot + HO_2^\cdot + Fe^{3+}$ 。直接、间接电化学过程的分类并不是绝对的，实际上一个完整的有机机电化学降解过程往往同时包含这两个过程，贾丽慧等指出在含 NaCl 含酚废液中酚氧化时存在两个反应途径^[125]，该氧化过程包含酚及其中间产物在阳极的直接氧化和酚与溶液中在电化作用下产生 ClO^- 发生的氧化反应。Ch. comminellis 等^[126] 研究表明苯酚在 Pt 电极表面的降解反应由两个平行途径构成，一为吸附在电极表面的苯酚或其芳香族中间产物发生直接的电化燃烧过程而转变为 CO_2 ；另一过程是由电化过程产生的 $HO^\cdot$ 对苯酚进行氧化降解。

目前国内电化水处理技术的应用虽已有一定基础，但同国外相比还显得比较分散，不系统，且又多集中在重金属去除及含氰废水处理方面，电化学法在有机废水处理方面的应用正逐步发展^[127~136]。DSA 电极电催化氧化机理按氧化的最终产物可分为电化转化法和电化燃烧法，电化转化法即通过电化方法把不可生物降解的有机物质转化为可生物降解的物质，然后再进行生物处理将其彻底降解为 CO_2 。应用于该方法的理想电极材料应该对芳香族物质（难生物降解）的开环表现出高反应活性，但对脂肪族羧酸（可生物降解）的氧化降解能力较差。电化燃烧法即通过电化方法把有机物彻底氧化成 CO_2 和 H_2O ，应用于该方法的电极材料应具有很高的电催化活性。对于 DSA 电极的催化氧化机理，目前尚无定论。Ch. Comminellis^[119] 在对大量 DSA 电极及传统电极的电催化活性研究的基础上提出了“电催化活性与电极表面结构相关”的观点。他们认为在阳极表面可能存在两种状态的“活性氧”，一种是物理吸附的活性氧，即吸附的 $HO^\cdot$ ，另一种是化学吸附的活性氧，即进入氧化物晶格中的氧原子。当目标有机物存在时，物理吸附活性氧在电化燃烧过程中起主要作用，而化学吸附活性氧主要参与电化转化过程，即对基质进行有选择性地氧化（对芳香族物质起作用而对脂肪酸不起作用）。尽管 Comminellis 提出了一个针对 DSA 电极反应可能的普遍机制，但仍只是一种理论上的推测，尚未被大量实验直接证实。冯玉杰等^[118, 139, 140] 指出由

于此类电极多具有半导体的性质,因而具有许多特殊性质,正是由于这些特殊性质给 DSA 电极带来了许多特异功能,其中电极表面氧空位和内部氧空位浓度是对电催化性能影响最大的一个因素。

此部分实验我们探究分别以 Ti/SnO_2 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2/\text{Ce}$ 和 Ti/SnO_2 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\alpha-\text{PbO}_2/\beta-\text{PbO}_2$ 为阳极,以 Ti 网为阴极,以掺 Ru 活性炭颗粒作电极间填充剂电解预处理后的亚麻废水,以求最终处理液能回用或达标排放。

4.2 实验

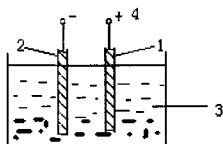
4.2.1 仪器和试剂

稳压直流电源, HH-6 型化学耗氧量测定仪, pH 计。

SnCl_4 、 $5\text{H}_2\text{O}$ 、 SbCl_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaCl 、 $\text{Ru}\%$ (质量分数)=37% 的 RuCl_3 样品、活性炭。

4.2.2 实验装置

实验采用两类 DSA 电极作为阳极,钛网为阴极,电极间填充掺 Ru 活性炭颗粒($\text{Ru}\%=0.5\%$),容量为 250ml 烧杯作电解槽,其结构示意图如图 1 所示(废液中电极正对面积 $5\text{cm} \times 4\text{cm}$,电极间距离为 2cm)



1 DSA 阳极 2 Ti 网阴极 3 C/Ru 颗粒 4 稳压直流电源

图 1 电催化氧化反应装置示意图

Fig·1 Schematic diagram of the electrocatalytic-oxidation reactor

4.2.3 实验方法

先以 Ti/SnO_2 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2/\text{Ce}$ 为阳极按图 1 电解预处理后的亚麻废水(预处理液 $\text{COD}_{\text{Cr}}=3758\text{mgO}_2/\text{L}$, $\text{pH}=9.30\sim 9.35$),做了以下相关因素的实验分析:①支持电解质种类,②支持电解质浓度,③活性炭颗粒的掺杂,④掺杂活性炭颗粒与废液的质量比,⑤电解时间,⑥槽电压,⑦电解液温度,⑧掺杂活性炭填充剂的再生。由此得出电解实验的最佳操作条件,并对比了两种 DSA 电极在此条件下的处理效果。最后先在优化条件下用 Ti/SnO_2 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2/\text{Ce}$ 电极电解预处理后的亚麻废水,过滤后保持槽电压,电解时间,电解液温度不变的条件下用 Ti/SnO_2 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\alpha-\text{PbO}_2/\beta-\text{PbO}_2$ 电极电解,分析最终结果。

4.3 结果与讨论

4.3.1 支持电解质的影响

取 $m_{\text{C}/\text{Ru}}=15\text{g}$, $m_{\text{废水}}=150\text{g}$, $t_{\text{电}}=2\text{h}$, $U=10\text{V}$,水浴控制电解液温度为 $40\sim 50^\circ\text{C}$,支持电解质质量分数为 0.5%,测定加入不同电解质电解后所得溶液的 COD_{Cr} 、

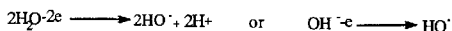
pH, 所得结果见表 1(以下单因素实验中反应条件未加说明时同于此)

表 1 支持电解质的影响(单位: mg/l)

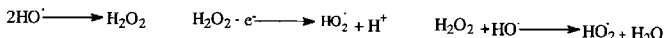
Table 1 Effect of back-up electrolyte on COD removal(mg/l)

	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	NaCl	预处理液
CODcr	2120.2	2246.8	1319	3758
pH	4.87	4.89	7.02	9.30~9.35

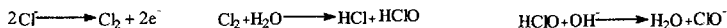
从上表数据可知: 以 NaCl 作支持电解质的处理效果明显优于其它两种。这与电解过程中活性中间物种的产生有关。加入前两种支持电解质时, Ti 基 RuO₂ 阳极产生活性物种主要为 H₂O₂、·OH、HO₂·, 加入的电解质对产生这些活性物种无多大帮助; 若加入 NaCl 电解时, 除产生以上活性物种外, 还产生了 Cl₂、HClO、ClO⁻ 等强氧化剂。对 DSA 类电极, 大量的 ·OH 可由 H₂O 或 OH⁻ (碱性条件下) 在阳极氧化产生:



另外 HO₂· 可按如下途以产生:



生成的 HO⁻、HO₂· 都是强的亲电试剂, 它们与 H₂O₂ 都可作强氧化剂氧化降解废水中有机物。当体系中含 Cl 时, 由于 Ti/SnO₂·Sb₂O₃ / RuO₂/Ce 是较理想的析氯电极, 在此条件下可发生下列反应:



反应产生的 Cl₂、ClO⁻ 及 HClO 都有较强氧化性, 它们也能在一定程度上氧化降解废水中有机物。

4.3.2 NaCl 质量分数的影响

改变 NaCl% 后按 2.1 操作, 分析 NaCl% 与 ΔCOD% 的关系, 以确定适宜的 NaCl%, 所得结果见图 2。

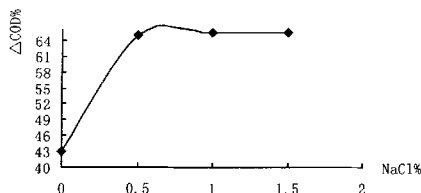


图 2 NaCl%对 Δ COD%的影响

Fig. 2 Effect of electrolyte concentration on COD removal rate

由上图可知, NaCl%=0 时 Δ COD%=43%左右, 这是水中污染物在 Ti 基 RuO₂类阳极上发生直接、间接氧化以及电极间的掺杂活性炭颗粒因静电感应而分别带上正负电荷, 使每一个粒子成为一个独立的电极, 在每一个电极粒子的表面进行着电化学氧化和还原反应的结果。该过程中存在一个动态的吸附—电解—脱附过程: 污染物首先被吸附在导电颗粒表面, 当外加电压达到污染物的分解电压时, 就会发生电解反应, 使污染物分解而脱附。而 NaCl%=0.5%时 Δ COD%=64.9%证明支持电解质 NaCl 对 COD 的降解起了重要作用, 该结论与 2.1 吻合。另外该图表明随 NaCl%增大, Δ COD%虽呈增大趋势, 但当 NaCl%超过 1.0%后 Δ COD%增大幅度很不明显。综合考虑到电解过程中 Cl⁻的被消耗, Cl⁻对设备的腐蚀, Cl⁻可能与废水中有机物生成更难降解的有机氯化物以及最后处理液中 Cl⁻浓度 (一般要求 [NaCl] ≤ 6.7g/l) 等因素, 确定 NaCl%在 0.5%~1.0%为宜。

4.3.3 活性炭颗粒掺杂成分的影响

分别用自制的等质量的 C/SnO₂、C/RuO₂、C/MnO₂ (以上 3 种金属氧化物型填充剂分别是用活性炭浸渍一定浓度 SnCl_{4(aq)}、RuCl_{3(aq)}、Mn(NO₃)_{3(aq)} 后于马弗炉中在氧化气氛下 420℃左右热分解 2h 制得。C/Ru (Ru 质量分数为 0.5%) (在 350℃左右用 H₂ 还原浸渍过 RuCl₃ 样品溶液的活性炭 3h)、C 作电极间填充剂按 2.1 电解, 所得结果见表 2。

表 2 活性炭掺杂成分的影响 (单位: mg/l)

Table 2 Effect of activated carbon with different metal oxide on COD removal rate (mg/l)

	C	C/SnO ₂	C/RuO ₂	C/MnO ₂	C/Ru
CODCr	1611	1561	1475.5	1523	1301
pH	7.95	6.24	4.97	4.21	7.85

由上表数据对比可知, 仅用活性炭作填充剂处理效果最差, 这说明活性炭中掺杂 Ru、RuO₂ 等后对氧化降解废水中有机物有一定的催化作用。C/Ru 属附载型金属催化剂, Ru 价电子构型为 4d⁷5s¹, 其催化过程涉及 σ_{Ru-C} 键。从热力学看过渡金属—碳 σ 键是比较稳定的, 但发生在过渡金属中心的绝大多数催化过程都涉及金属—碳 σ , 这表明这些键具有一定活性, 活化作用发生在成键与断键同时发生的情况下, 没必要完全消耗 σ_{Ru-C} 键的解离能。C/RuO₂ 类属半导体缺氧型氧化物催化剂, 催化剂表面的活性氧种有 O₂⁻、O²⁻, 这些氧物种可与 H₂O 作用产生 ·OH; O₂⁻、O²⁻ 是强亲电反应物, 它们进攻有机分子中电子密度高的部位而使有机物被氧化。O²⁻ 属亲核试剂, 它通过亲核加成插入后由于活化而引起有机物分子缺电子部位发生选择性氧化。本实验中 C/Ru 活性最高, 其次是 C/RuO₂, 关于微观领域内的电极粒子表面状况和具体电化学反应历程还有待进一步研究。

4.3.4 m_{C/Ru}/m_{废水} 比例对 COD 降解的影响

改变 m_{C/Ru}/m_{废水} 比例进行实验, 所得结果见表 3

表 3 m_{C/Ru}/m_{废水} 对 COD 降解的影响 (mg/l)

Table 3 Effect of mass ratio between activated carbon and wastewater on COD removal (mg/l)

	1:3	1:4	1:6	1:10	0
CODcr	1078.6	1189.6	1255.4	1301.4	1798.5

pH	8.63	8.32	7.38	7.85	9.41
----	------	------	------	------	------

对比表 2、表 3 中无活性炭, 活性炭, 掺 Ru 活性炭的实验结果, 证明三维电极法处理废水时优于二维电极法。另外从表 3 可知, 虽然随 $m_{C/Ru}/m_{\text{废水}}$ 比例增大, $\Delta\text{COD}\%$ 呈增大趋势, 但 COD 降低值并不与 $m_{C/Ru}$ 有简单倍数关系, 为降低处理成本, 确定 $m_{C/Ru}/m_{\text{废水}}=1:10$ 为宜。

4.3.5 电解时间对 COD 降解率的影响

在电解过程中定时直接取样分析 COD_{Cr} , 以确定电解最佳时间, 所得结果见图 3。

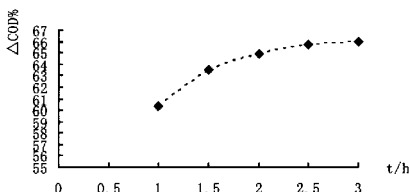


图 3 电解时间对 $\Delta\text{COD}\%$ 的影响

Fig. 3 Effect of operational time on COD removal rate

由上图可知, 废水中 COD_{Cr} 的去除主要发生在开始后 1h, 以后随 t 增大, $\Delta\text{COD}\%$ 呈增大趋势, 但幅度越来越小。这可能是由于 Ti 基 RuO_2 类电极析 O_2 电位较低 (我们曾用预处理后的亚麻废水测定两种 DSA 电极的 Tafel 极化曲线, 测出 Ti 基 RuO_2 类电极析 O_2 电位约为 1.45v, 而 Ti 基新型 PbO_2 电极的却为 3.40v 左右 (vs · SCE)), 故在催化降解有机物时前者倾向于电化学转化过程, 即以各类脂肪酸为最终产物, 且 ICE 较低, 而 Ti 基新型 PbO_2 电极则可进行电化学燃烧过程, 有机物可彻底氧化为 CO_2 和 H_2O , ICE 较高, 所以我们在本实验的最后阶段用到了 Ti 基新型 PbO_2 电极来对废水加深处理。为降低能耗, 确电 $t_{\text{电}}=2\text{h}$ 比较合适。

4.3.6 槽电压对 COD 降解率的影响

改变电解电压进行实验, 所得结果见图 4。

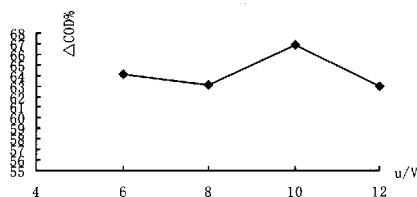


图 4 槽电压对 $\Delta\text{COD}\%$ 的影响

Fig. 4 Effect of applied voltage on COD removal rate

由上图可知：在其它实验条件相同时，存在 $U=10V$ 的最佳槽电压，对此一种解释为^[4]：随 U 增大电流密度增大，电极反应速率加快，活性中间物种产生速率增大。但电压较高时，电解产生的过量活性中间物种快速复合产生 O_2 ，形成气膜，气膜在一定程度上阻止了废水中有机物的直接、间接被氧化。加之电流密度增大，电解液温度偏高，被电解和挥发掉的 H_2O 增多，故 $\Delta COD\%$ 反而下降。

4.3.7 温度对降解 COD 的影响

由于电解过程中电解液温度一般呈先升高，至最高（最高可达 $70^\circ C$ 左右），后又有一定降低，故在实验过程中采用水浴方式控制电解液温度，分析温度对 COD 降解的影响所得结果见表 4。

表 4 温度对 $\Delta COD\%$ 的影响 (单位: mg/l)
Table 4 Effect of operational temperature on COD removal rate (mg/l)

	20~30 $^\circ C$	40~50 $^\circ C$	60~70 $^\circ C$
CODcr	1491	1315	1504
colour	无色	无色	浅黄

由上表对比可确定电解液温度控制在 $40^\circ C$ 左右比较适宜。在室温下电流密度较小，电极反应速率较小，故 $\Delta COD\%$ 不高；而 $60\sim 70^\circ C$ 时，虽电流密度较大，但析 O_2 副反应增多， O_2 膜在一定程度上阻碍了废水中有机物的被氧化，加上 H_2O 挥发加快。活性炭吸附能力有所下降，故 $\Delta COD\%$ 反而下降。此外温度高时所得溶液呈浅黄色，这与活性炭中催化剂的溶出有关。由元素定量分析： $40^\circ C$ 左右处理液中 Ru 含量为 $14.38\mu g/ml$ ，而 $60\sim 70^\circ C$ 时却为 $63.59\mu g/ml$ ，后者大约为前者的 4 倍。

4.3.8 掺 Ru 活性炭颗粒的再生性

将使用过的 C/Ru 填充颗粒在马弗炉中处理（氧化气氛下， $T=300^\circ C$ ， $t=2h$ ），再将处理过的填充颗粒重复 2.1 实验。所得结果见表 5。

表 5 C/Ru 填充颗粒的再生性分析 (单位: mg/l)
Table 5 Study on recoverability of active carbon with Ru (mg/l)

	C/Ru	C/Ru (reborn)
CODcr	1319	1288.2
pH	7.02	7.86

由上表可知，两种情况下对 COD 去除率几乎相同，说明 C/Ru 填充颗粒完全可以再生后使用。

综上所述，本实验中用 $Ti/SnO_2 \cdot Sb_2O_3/RuO_2/Ce$ 电极电解的最佳操作条件是： $m_{C/Ru}/m_{废水}=1:10$ ， $NaCl\%=0.5\%\sim 1.0\%$ ，电解液温度为 $40^\circ C$ 左右，电解时间 2h，槽电压 $10V$ 。

4.3.9 优化条件下两种 DSA 电极处理亚麻废水的结果对比

在优化条件下先以 $Ti/SnO_2 \cdot Sb_2O_3/RuO_2/Ce$ 和 $Ti/SnO_2 \cdot \alpha - PbO_2 / \beta - PbO_2$ 电解 $COD_{Cr}=5637.1mgO_2/l$ ， $pH=7.34$ 亚麻废水，过滤后再调换阳极在 $U=10V$ ， $t=2h$ ， $T=40^\circ C$ 左右的条件下电解，所得结果见表 6。

表6 两种 DSA 电极分阶段处理效果对比(单位: mg/l)

Table 6 Comparison of efficiency between two DSA anodes at different stage(mg/l)

	1 st sta. Ti/RuO ₂	Ti/β-PbO ₂	2 nd sta. Ti/β-PbO ₂	Ti/RuO ₂
CODcr	1944.6	1241.2	1769.5	1485.6
pH	7.47	6.88	5.94	7.99
△COD%	65.5	36.2	68.8	16.0
ICE*	41.9	15.5	33.4	5.9

(*在实验测定每 10g 活性炭因吸附作用可降低化学需氧量 124.9 mgO₂ 后利用)

由上表对比可知,在第一阶段 COD 去除率前者比后者稍低,但由于电解时 I 后者更大,ICE 反而是前者稍高,在后阶段的 COD 去除率、ICE 均是 Ti/SnO₂ Sb₂O₃/α-PbO₂/β-PbO₂ 更高。这说明在支持电解质 NaCl 质量分数较大时,用 Ti/SnO₂ Sb₂O₃/RuO₂/Ce 电极较好,而后阶段 NaCl 浓度已变得较小,此时 Ti/SnO₂ Sb₂O₃/α-PbO₂/β-PbO₂ 电极明显优于 Ti/SnO₂ Sb₂O₃/RuO₂/Ce。本实验中我们先采用 Ti 基 RuO₂ 类电极电解废水,过滤后再用 Ti 基新型 PbO₂ 电极电解的方式具有一定的合理性。

4.3.10 亚麻废水原液,预处理液,最终处理液相应数据对比

对预处理液,在优化条件下先采用 Ti 基 RuO₂ 类电极电解,过滤后再在 U=10V 下用 Ti 基新型 PbO₂ 电极电解 2h,得最终处理液。分析测定了原液,预处理液,最终处理液的相关重要数据。所得结果见表 7。

表7 原液、预处理液、最终处理液数据对比(mg/l)

Table 7 Comparison of database from wastewater at different stage(mg/l)

	pH	CODcr	BOD ₅	NH ₃ -N
原液	4.36~4.40	9405	1200	310
预处理液	9.30~9.35	3758	450	41.2
最后处理液	7.82~7.85	242	90	5.21

由表 5、表 7 数据可算出:用 Ti 基 RuO₂ 类电极处理时△COD%达 64%~66%,用 Ti 基新型 PbO₂ 电极再处理时△COD%达 80%~82%,可以说两 DSA 类阳极的优点得到了有效发挥。经过以上处理后的亚麻废水 CODcr、BOD₅ 符合国家 GB8978-1996 二级排放标准, NH₃-N 符合一级排放标准, CODcr 总去除率为 97.4%,电催化氧化阶段 CODcr 去除率为 93.6%。这说明本实验处理高浓度亚麻废水所采用的预处理、电催化氧化法是可行的。

4.4 结论

(1) 在一般电催化氧化处理污水时, Ti/SnO₂ Sb₂O₃/α-PbO₂/β-PbO₂ 电极比 Ti/SnO₂ Sb₂O₃/RuO₂/Ce 有更好的处理效果。若以 NaCl 作支持电解质时,后者也是比较理想的 DSA 类阳极。

(2) 本实验中用 Ti/SnO₂ Sb₂O₃/RuO₂/Ce 电极电解的最佳操作条件是: m_{Ce}/m_{Sn}/m_{Ti} = 1:10, NaCl%=0.5%~1.0%, 电解液温度 40℃ 左右, 电解时间 2h, 槽电压 10V。

(3) 三维电极与传统二维电极电催化氧化处理废水时, 相比较而言, 前者有更大的电解槽面体比和传质速率、浓差极化小, 且可利用活性炭的吸附作用和掺杂成分的催化作用, 这在一定程度上相当于 DSA 阳极的三维延伸, 故前者有更高的电流效率和更好的处理效果。

第五章 水热电催化氧化法处理高浓度苯酚模拟废水——

方法扩展研究

5.1 前言

苯酚是一种常见的毒性高且有很强难闻气味的有机物,人体摄入一定量时会出现急性中毒症状,长期饮用被苯酚污染的水可引起头昏、瘙痒、贫血及神经系统障碍。自然环境中苯酚主要来自炼油、焦化、煤气、木材防腐及酚醛树脂等工业废水。含酚废水的处理方法有多种,高浓度含酚废水可用萃取法回收利用,低浓度含酚废水可采用生物法直接处理,中等浓度的含酚废水有杀菌作用,不宜用传统的生物法直接处理,一般采用化学氧化法处理。目前处理含酚废水的方法有:催化湿式氧化法(CWAO)^[141-154],电催化氧化法(EO)^[155-170],微生物降解法^[171-175],光催化氧化法^[176-182],超临界水氧化法(SCWO)^[183],物理吸附法^[184-187],电液脉冲冲法^[188-190],强氧化性化学物质(如 O_3 ^[191]、 ClO_2 ^[192]、 H_2O_2 等)氧化法等。

5.1.1 催化湿式氧化法(CWAO)

催化湿式氧化法是利用分子氧(空气或纯氧)在高温、高压和催化剂的作用下,对废水中高浓度、难降解的有机物进行深度氧化,以降低废水的COD值及其他有害物质的含量。研制高效稳定的催化剂是CWAO技术的关键,一方面人们正在研究选择高效、长寿命、低成本催化剂。已进入人们研究领域的催化剂有:(1)Cu、Mn等过渡金属氧化物催化剂。(2)Pt、Ru等贵金属催化剂;(3)稀土金属催化剂。Cu、Mn等过渡金属氧化物催化剂具有活性高,廉价、易得等优点,但它们在相应的反应条件下容易溶出流失,从而在很大程度上限制了这类催化剂在工业上的应用。另一方面人们正研究催化湿式氧化工艺,希望使反应条件由高温、高压向中温、低压转变,以降低反应所需温度、压力,提高其工业应用的可能性,并降低废水处理的运行成本。对苯酚的催化湿式氧化研究报道已有很多,目前多涉及到苯酚废水的除酚效果、影响因素、表观动力学及可能反应机理等。

5.1.2 电催化氧化法(EO)

电催化氧化法的基本原理是使水体中污染物在电极上发生直接电化学反应或间接电化学反应。直接电化学反应分为阳极过程和阴极过程,阳极过程就是污染物在阳极表面被氧化而转化成毒性更小的物质或易生物降解的物质,甚至发生有机物无机化,阴极过程就污染物在阴极表面被还原而得以除去。间接电化学反应指利用电化学反应产生的氧化还原物质如 e_s (溶剂化电子)、 $HO^\cdot$ 、 $HO_2^\cdot$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 等作反应剂或催化剂,使污染物转化为活性更小的物质。

5.1.3 微生物降解法

该方法用于处理含酚废水具有简单、高效、传统方法无法比拟等优点。多数从自然界筛选出来的野生型降酚菌的降酚能力偏低,其稳定性不强,经过长时间驯化后利用现代生物技术可选育高效降酚微生物。苯酚的生物降解途径分为有氧和无氧两种,即好氧微生物的降解和厌氧微生物的降解,微生物降解法又可分为活性污泥法、生物膜法、厌氧生物处理法和自然生物处理法等,现在固定化微生物技术更为先进。但利用基因工程培养具有高效降酚能力的“工程菌”进行工业废水的处理实验还处在研究阶段,固定化微生物技术也是如此,不过微生物降解法及其与其他处理方法的结合处理法很有前途。

5.1.4 光催化氧化法

光催化氧化法具有操作简单,氧化能力较强,在足够长时间内通常能将废水

中有机污染物氧化为 CO_2 和 H_2O 等优点。光催化中催化剂多用 TiO_2 ，这是因 TiO_2 无毒，催化活性高，氧化能力较强。光催化原理一般为：当 TiO_2 受紫外光照射时，价层电子被激发到导带，从而产生具有很强活性的光电子 (e^-) 和空穴 (h^+)。在水体中光电子 (e^-) 和空穴 (h^+) 分离并迁移到 TiO_2 粒子表面的不同位置，它们氧化和还原吸附到粒子表面的有机污染物。光催化反应要有效进行，就要减少 e^- 与 h^+ 的简单复合。水体中的溶解 O_2 、 H_2O 及有机污染物本身均可充当 e^- 、 h^+ 的俘获剂，溶解 O_2 很容易吸附在 TiO_2 表面，结合 e^- ，使 e^- 与 h^+ 复合机率大大降低，提高了光催化反应活性，而 H_2O 分子经变化后形成氧化能力很强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)， $\cdot\text{OH}$ 几乎可氧化所有有机物分子。但光催化氧化法用于研究处理苯酚废水时废水的初始浓度较小，故它应用于实际工业废水的处理还有一定困难，所以人们正在寻求它与其他处理方法的有机组合。如采用太阳光/Fenton 氧化工艺^[161]对含苯酚浓度更高的废水进行预处理，结果废水 COD 被除去一部分，且废水的混凝性能、可生化性能都明显提高。采用光/电/化学催化降解水中酸性大红 3R 染料，^[162]以高纯石墨电极， TiO_2/Ti 薄膜电极和甘汞电极分别作阴极，阳极和参比电极，在紫外光和外加电场作用下，不仅 TiO_2/Ti 薄膜电极能对阳极槽中的 3R 进行光电催化降解脱色，且在阴极上产生的 H_2O_2 及其与 Fe^{2+} 形成的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 催化体系，对阴极槽中的 3R 溶液也有良好的脱色降解作用，达到了“双极双效”的效果。

5.1.5 超临界水氧化法 (SCWO)

在超临界水中，许多气体、有机物可以与其完全互溶，开成均相环境，从而消除了介质传质阻力。超临界水氧化法 (SCWO) 是一种新兴的废水处理技术，利用超临界水的独特性质，可将许多难降解有毒废物经过一步反应转化为 CO_2 和 H_2O 和其他无机小分子，但是该方法操作条件苛刻、能耗高，这在一定程度上限制了其在工业上的应用。引入催化剂可以降低反应所需温度、压强，缩短反应时间，加快反应速率，提高有机物的去除率；还可减小反应容器容积，降低操作成本。催化 SCWO 又分为均相催化（以溶于超临界水中的金属离子作催化剂）和非均相催化（可看作是 CWA0 的延伸）两种。Karin^[163]等认为苯酚的非均相催化氧化反应发生在催化剂表面，吸附在催化剂表面的 O_2 分子主要以 O_2^- 形式存在， O_2^- 还可分解为 O^- ， O_2^- 、 O^- 均为亲电性极强的物质，它们进攻苯酚分子电子密度最高的区域，从而生成苯酚自由基，苯酚自由基比较稳定，故其浓度逐渐增大。随着其浓度逐渐增大，发生了自由基—自由基偶合反应，因而生成单环化合物或二聚物。他们还认为，苯酚自由基生成以后，催化和非催化的 SCWO 中苯酚去除的机理相似，催化剂只的加快了苯酚自由基的生成速率。Ding 等^[164]认为，在催化 SCWO 中存在两个平行反应途径：苯酚自由基间的偶合和开环反应。苯酚自由基间异构体间的偶合形成二聚物或其他大分子有机物。开环反应是 HO_2^- 加成到苯酚自由基上，使得电子转移，苯环失稳而断开。催化剂的加入就是促进了开环反应的进行，且有利于苯酚直接转化为 CO_2 。实验结果表明，不同催化剂的催化机理会有所不同。

5.1.6 高压脉冲电晕放电法

高压电晕可产生紫外光，低温等离子体，高能电子和 H_2O_2 等强氧化剂，无选择性地作用于苯酚分子；并且由于火花放电使苯酚和 H_2O 电离程度明显增强，形成等离子场的同时，存在强光照射及磁场的作用，电、磁、光三者协同作用，导致苯环及酚羟基的稳定性减弱；加上脉冲高电压施与废水的能量相当于苯酚处于高压强至 104K 以上的高温场，体系的稳定性显然大幅度减弱，故高压电晕法降

解有机物都是通过激活分子，产生自由基的链反应进行的，理论上最终产物大多是 CO_2 和 H_2O ，其反应速率及中间步骤与有机物所含官能团和有机物的聚集状态有关，目前国内外对高压电晕、臭氧单独处理废水的研究较多，有研究发现，将高压电晕与臭氧联用处理有机废水，特别是高浓度有机废水，取得了单一高压电晕法无法达到的效果

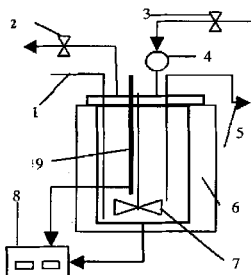
5.1.7 H_2O_2 类强氧化剂氧化法

H_2O_2 本身具有较强氧化性，能氧化降解废水中某些污染物。人们通过研究后衍生出均相、非均相 Fenton 法、阳极/阴极电 Fenton 法处理苯酚废水，由于利用了协同效应，因而取得了更好的处理效果^[195-198]。

查阅文献资料后发现，现在处理苯酚废水的技术有由几种单一技术综合为一种的发展趋势，即利用声、光、电、磁、波等的协同作用处理，取得了单一方法不能达到的更佳效果。如 $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ 系统协同降解苯酚，超声波-光催化氧化协同处理苯酚，微波诱导 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 H_2O_2 氧化处理水中苯酚，高压电晕与臭氧联用降解对硝基苯酚，超声-双氧水和 Fe^{2+} 体系处理含酚废水等。本部分实验工作就是为了探寻电催化氧化法在处理其他废水中的辅助作用而创新性地揉和催化湿式氧化法 (CWAO) 和电催化氧化法 (EO) 为水热电催化氧化法 (HEO)，扬长避短，寻求一种反应条件更温和，处理效果更佳，能耗更低新型高浓度有机废水处理办法。

5.2 实验部分

5.2.1 实验装置



1. 取样口 2. 排气阀门 3. 进气阀门 4. 压力表 5. 温度控制器 6. 加热套 7. 搅拌器 8. 恒电流控制仪 9. RuO_2/Ti 电极

图1 水热电催化氧化反应釜

1. Gaseous products outlet 2. Relief valve 3. Input valve of gas 4. Pressure gauge 5. Temperature controller 6. Heating jacket 7. Impeller 8. Constant current controller 9. RuO_2/Ti anode

Fig. 1 hydrothermal electrocatalytic wet oxidation batch reactor

5.2.2 仪器及主要试剂

pH 计，紫外分光光度计，HH-6 化学耗氧量测定仪，电感耦合等离子体发射仪，自制苯酚模拟废水 ($\text{COD}_{\text{Cr}}=7500\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.41$)， RuCl_3 样品 (Ru 质量分数为 37%)， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，活性炭 (比表面 $1100\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径 $20-50\text{\AA}$)。

5.2.3 实验步骤

5.2.3.1 C/Ru 催化剂的制备及表征

将活性炭置于 100℃烘箱中,烘烤 24 小时,然后按照 C/Ru 催化剂中 Ru 质量分数为 0.5%的比例将 RuCl_3 溶液缓慢倒入,充分混匀后于 100℃烘干,350℃氢气还原 3 小时,制成 C/Ru 催化剂。

测定 C/Ru 催化剂的比表面,并将该催化剂用于一定条件下的该苯酚模拟废水的 CWA0,分析处理液的 COD 去除率和处理液中 Ru 的溶出量。

5.2.3.2 两种 DSA 电极的制备 (参见第三章 3.2.1)

5.2.3.3 常温常压下的电催化氧化

取苯酚模拟废水 160ml,加入 NaCl 作支持电解质 (NaCl 质量分数为 5%),用新型 PbO_2 电极为阳极,以附着 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的钛网为阴极,在烧杯中于电极间距离 $d=3\text{cm}$, $u=8\text{v}$ 的条件下电解 5h。

5.2.3.4 水热电催化氧化

在高压反应釜内,取苯酚模拟废水 160ml, C/Ru 催化剂 1g,加入 NaCl 作支持电解质 (NaCl 质量分数为 1%),充入氧气使 $P_{\text{O}_2}=3.5\text{Mpa}$,由于 CWA0 对氧化降解有机大分子有利,而 E0 适宜对有机小分子的降解,故升温至设定温度后:开初 0.5h 进行苯酚的催化湿式氧化,后 0.5h 进行其电催化氧化 (以自制 RuO_2/Ti 电极为阳极,釜体为阴极),控制电压来调节电流, $u=9.0\text{v}$, $i=2.66\sim 2.74\text{a}$,并通过改变条件进行相关实验。如 150℃时除按上述实验外,还做只加催化剂不电解和不加催化剂而只在后半小时电解的对比实验。

5.2.3.5 分析方法

COD 值按国家标准重铬酸钾法测定,先用 HH-6 化学耗氧量测定仪消解废水,后用紫外分光光度计测定处理液的吸光度从而计算出废水的 COD 值。COD 去除率 ($\Delta\text{COD}\%$) 计算方法为: $\Delta\text{COD}\%=[\text{COD}'-\text{COD}]/\text{COD}'\times 100\%$ (COD': 原模拟苯酚废水的 COD 值, COD: 处理后废水的 COD 值。)

5.3 实验结果及讨论

5.3.1 催化剂的溶出及评价

经测定该催化剂的比表面为 $1100\text{ m}^2/\text{g}$,在取苯酚模拟废水 80ml,用 NaOH 固体调节其 pH 为 11, C/Ru 催化剂 0.5g, $T=150^\circ\text{C}$, $t=0.5\text{h}$ 的条件下进行废水的湿式催化氧化,结果 COD 去除率为 89.22%,并通过电感耦和等离子体发射仪测定,处理液中 Ru 溶出量为 $0.0201\text{mg}/\text{l}$,几乎为零溶出,说明 C/Ru 催化剂在本实验中性能优良。

5.3.2 温度对废水 $\Delta\text{COD}\%$ 的影响

在取苯酚模拟废水 80ml, C/Ru 催化剂 0.25g, $t=0.5\text{h}$,改变温度的条件下进行废水的湿式催化氧化,所得结果见图 2。

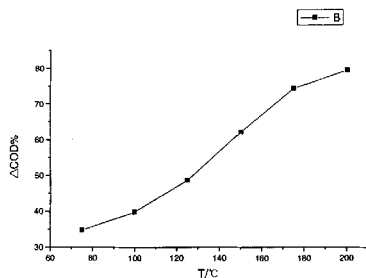


图 2. 温度对 COD 去除率的影响

Fig.2 Effect of temperature on COD removal

由图可知,在其它条件相同时,随着温度升高,反应速率加快, $\Delta\text{COD}\%$ 呈增大趋势,但后阶段逐渐变平缓,为优化反应工艺,本实验苯酚的湿式催化氧化温度控制在 $160^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 比较合适。若采用水热电催化氧化处理它,可能在更低温度下取得相同效果。

5.3.3 废水 pH 值对 $\Delta\text{COD}\%$ 的影响

取经 NaOH 固体或浓 H_2SO_4 调节 pH 后的苯酚废水 80ml,加入 C/Ru 催化剂 0.25g,在 $T=125^{\circ}\text{C}$, $t=0.5\text{h}$ 的条件下进行废水的湿式催化氧化,所得结果见图 3。

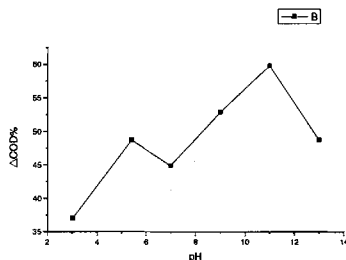
图 3. 废水 pH 值对 $\Delta\text{COD}\%$ 的影响

Fig.3 Effect of pH value of wastewater on COD removal

由上图可知,本实验中废水 pH 值呈中性或较强酸性时处理效果较差,这可能与苯酚的降解机理有关。经查阅相关文献,对苯酚的湿式催化氧化,使用不同的催化剂,处理效果最佳的 pH 值可能不同。本实验后续工作还要将 pH 值分别为 3、7、11 的处理液检测其有机物成分,进而对其反应机理进行推测。以下实验采取不调 pH 值的方式。

5.3.4 常温常压下电催化氧化的处理结果

电解过程中电压 $u=8\text{v}$, 电流 $i=2.60\sim 5.40\text{a}$, 电解时有大量棕黄色泡沫产生,并逐渐变黑,最后以红褐色沉淀析出,过程中有刺激性气味气体产生。过滤后得无色透明液体,其 $\text{pH}=10.00$, $\text{COD}=71.76\text{mg/l}$, $\Delta\text{COD}\%$ 高达 99%。分析其原因可能是包含苯酚自由基的聚合沉淀反应^[14],即由小式量的苯酚自由基聚合成高分子化合物,后以沉淀形式析出,这与通常认为的电催化氧化降解机理不同,故该方法为处理苯酚废水提供了另一种可能途径。

5.3.5 在高压反应釜中不同温度下的催化湿式氧化法、电催化氧化法、水热电催化氧化法处理苯酚废水结果对比(操作方式见 5.2.3.4)

表 1. 催化湿式氧化法(CWAO)、电催化氧化法(EO)、水热电催化氧化法(HEO)处理苯酚废水结果对比

Table 1. Comparative results from catalytic wet air oxidation, electrocatalytic oxidation, hydrothermal electrocatalytic oxidation

T/ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\text{COD}\%$		
	CWAO	EO	HEO
85	68.46	39.73	92.34
110	78.52	53.78	95.02
150	94.20	65.34	97.15

由上表可知,单一的 CWA0、EO、HEO 均有随温度升高 $\Delta\text{COD}\%$ 呈增大的趋势,但同温下 HEO 的处理效果明显优于其他两种。其原因正是 HEO 利用了 CWA0 和 EO 的协同作用,故水热电催化氧化法对 COD 的降解作用比单一催化湿式氧化法或电催化氧化法更好,这说明电催化氧化法对 CWA0 有很好的辅助作用,这正是水热电催化氧化法的创新点所在。

5.4 结论

(1) 本实验中苯酚的催化湿式氧化机理可能与废水的初始 pH 值有关,对废水 COD 的降解效果以 $\text{pH}=11$ 左右为宜。

(2) 在常温常压下以新型 PbO_2 电极为阳极,以附着 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的钛网为阴极处理该模拟废水时发现反应机理可能为苯酚自由基聚合沉淀反应,这与通常认为的电催化氧化降解机理不同。

(3) 水热电催化氧化法处理苯酚废水是一种低温、高效的新型水处理技术,它利用了催化湿式氧化法和电催化氧化法的协同作用而达到了单一方法不能达到的效果。

第六章 结论

催化湿式氧化法 (CWAO)、电催化氧化法 (EO)、水热电催化氧化法 (HEO) 等都是处理高浓度有机废水的先进技术。

本论文实验主要涉及高浓度亚麻废水的预处理和电催化氧化; 两类 DSA 电极的制备和表征; 高浓度苯酚模拟废水的湿式催化氧化和水热电催化氧化。

- (1) 用此物理化学方法预处理高浓度亚麻废水时影响 COD 去除率的因素大小依次为 C/Fe 微电解、废水 pH 值、Fenton 反应、通入 O_3 和放置时间。
- (2) 该方法具有时间短, 可操作性较强, 可以废治废, 且处理后的废渣可再利用等优点, 但处理药剂费偏高。
- (3) 若用生物絮凝剂代替 O_3 进行预处理后, 得无色、几乎无味的液体: 其 SS 值达国家一级排放标准, 去除率达 94.2%; NH_3-N 达国家二级排放标准, 去除率为 86.3%; COD 去除率为 56%, BOD_5/COD 由原来的 0.12 提高到 0.20, 废水可生化性得到一定程度的改善, 并较大地降低了处理成本, 为后阶段的电催化氧化奠定了基础。
- (4) 经过预处理、电催化氧化后的亚麻废水 COD_{Cr} 、 BOD_5 符合国家 GB8978-1996 二级排放标准, NH_3-N 符合一级排放标准, COD_{Cr} 总去除率为 97.4%, 电催化氧化阶段 COD_{Cr} 去除率为 93.6%。这说明本实验处理高浓度亚麻废水所采用的预处理、电催化氧化法是可行的。
- (5) 常温常压下以新型 PbO_2 电极电催化氧化该高浓度苯酚模拟废水得无色透明液体, 其 $pH=10.00$, $COD=71.76mg/l$, $\Delta COD\%$ 高达 99%。其原理可能包含苯酚自由基聚合沉淀反应。
- (6) 水热电催化氧化法结果表明, 电催化氧化法在处理其他废水时有很好的辅助作用。HEO 对 COD 的降解作用比单一 CWAO 或 EO 更好, HEO 在 $85^\circ C$ 时 $\Delta COD\%$ 高达 92.34%。这充分说明水热电催化氧化法处理废水时正是利用了 CWAO 和 EO 的协同作用而显示出低温、高效的特点。

实验方法的创新点有

A. 采用稀土元素 Ce 掺杂或引入底层, 中间层的方法提高 DSA 阳极的催化活性, 并延长其使用寿命;

B. 电催化氧化法处理高浓度苯酚模拟废水时引入支持电解质 NaCl, 在常温、常压下可能产生了苯酚自由基聚合沉淀现象;

C. 水热电催化氧化法具有低温、高效的优点, 是一种很有潜力的新型高级水处理技术。

第七章 存在的问题探讨

(1) 本实验对高浓度亚麻废水的预处理工艺还存在处理药剂费偏高的问题,但这条路是通的,接下来的工作是寻求成本更低的预处理方法。

(2) 电催化氧化法从产生到现在,经历了 40 多年的历史,引起了研究工作者的极大关注,但却未能广泛应用,其主要原因是:(1)电化降解机理尚未有定论。对污染物去除机理而提出的观点是多种多样的,反应途径尚停留在设想、推理阶段,缺乏有效的实验基础。(2)复极性固定床电极的理论问题还没有完全解决,需从理论出发,合理地设计反应器。单极固定床电极的理论问题经许文林等人研究实验后基本解决,但对复极固定床电极,周抗寒等人经研究发现其理论计算和实验结果有很大差别,说明有关复极性固定床电极的理论问题还没有完全解决,设计结构合理的反应器,具有十分重要的现实意义。(3)电极还存在电阻较大,电流效率低,稳定性不高,寿命短,电极材料成本较高,电催化活性、电催化氧化选择性不够高等不足。今后应在如何提高阳极寿命、稳定性、电流效率、电催化氧化选择性、阴极效率,以及探求电化学降解机理等方面下功夫。

(3) 本实验水热电催化氧化法工艺还存在 C/Ru 催化剂工业实用性较低、氧气压力较高、釜体阴极基本没发挥作用等不足,故今后应着力于如何提高催化剂工业实用性、釜体阴极效率以及降低能耗和反应温度上,从而提高水热电催化氧化法的工业推广价值。

参考文献:

- [1]冯玉杰等, 电化学技术在环境工程中的应用, 化学工业出版社, 2002: 9~10
- [2]张朝升, 张方可, 赵哲, 废水处理中单宁、木素类物质降解规律, 中国给水排水, 1998, Vol. 14, No. 6, 52~53
- [3]左永福等, 亚麻产业废弃物处理概述, 云南化工, Vol. 32No. 2, 49~52
- [4]张朝升等, 高浓度有机废水处理过程中单宁、木质素的降解机理, 环境污染治理技术与设备, Vol. 5 No. 6, 36~38
- [5]于德爽等, 水解酸化-气浮-SBR 工艺处理亚麻废水, 给水排水, Vol. 28 No. 4, 32~33
- [6]朱淑琴等, 亚麻脱胶废水循环使用的研究, 黑龙江环境通报, 2003. 02, 104~106
- [7]杨扬等, 纺织生产废水的物理化学处理技术, 沈阳大学学报, Vol. 15 No. 2, 85~86, 89
- [8]王静等, 电化学水处理技术的研究应用进展, 工程与技术, 2003, 12: 19~22
- [9]Dierre Dabo, et al. Electrochemical dehydrochlorination of pentachlorophenol to phenol or cyclohexanol. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(7): 1265~1268
- [10]Zimmer, et al. Electrochemical process for decomposition of organic matter in wastewater. Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden, 1997, 46(4): 80~85
- [11]姚红军, 郑志坚, 何阿弟等, Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 电极催化电解含硝基苯酚废水的研究, 复旦学报(自然科学版), Vol. 44, No. 4, 614~618
- [12]Fugivira C S, et al. Electrochemical decomposition of cyanides on tin dioxide electrodes in alkaline media[J], Analyst, 1996, 121: 541~545
- [13]Cominellis Ch, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater-treatment using SnO₂ anodes[J]. J Appl. Electrochem., 1991, 23: 108~112
- [14]Keiichi T, et al. Photo catalytic degradation of mono-, di- and tri-nitro phenol in aqueous TiO₂ Suspension[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, 122: 67~74
- [15]Mohammed O, et al. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, B75: 99~113
- [16]Wojciech J, et al. Electrochemical oxidation of chlorinated benzenes[J]. Electrochemistry Communications, 1999, 1: 108~110
- [17]Kim sangyong, et al. Electrochemical Oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO₂/Ti anode[J]. Desalination, 2003, 155: 49~57
- [18]Vlyssides A, et al. Electrochemical oxidation of a textile dy wastewater using a Pt/Ti electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, B70: 41~52
- [19]Xie Maosong, A new treatment of organic wastewater with electro-hetero catalysis. Proceeding of 3rd International Exhibition and

conference, Environmental Technology for 21st century, Greece, I. 1999:319

[20] Apostolos G. Vlyssides et al. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system Environmental Pollution, 1997, (1-2):147~152

[21] Lichoung Chiang, et al. Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants. Water Science and Technology, 1997, 34(2~3):123~130

[22] 孙得志等, 环境工程中的高级氧化技术, 北京: 化学工业出版社, 2002, 169~204

[23] Comminellis C. Anodic oxidation of Phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. J. Appl. Electrochem, 1995, 25:23~29

[24] Fenyujie. Electrochemical Degradation of Phenol: Performance of Several metal oxides-based Anodes. The 199th Meeting of the Electrochemical Society. Washington DC, USA, 2001, (March):25~29

[25] J. Troster. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using Diachem ® electrodes Diamond and Related Materials. 2002, 11(3~6):640~645

[26] Gandini D, et al. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, Journal of Applied Electrochemistry 2000, 30(12):1345~1350

[27] J. Iniesta, et al. Electrochemical oxidation of Phenol at boron-doped diamond electrode, Electrochimica Acta, 2001, 46(23):3573~3578

[28] J. Iniesta, et al. Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron-doped diamond electrode: Application to electroorganic synthesis and wastewater treatment. Electrochemistry Communications, 2001, 3(7):346~351

[29] 朱宏丽等, 三元电极电解在水处理中的应用, 环境科学, 1985, 6(6):36~40

[30] D. W. Kirk, Anodic oxidation of aniline for waste water treatment J. Appl. Electrochem. 1985, 15(2):285~292

[31] V. Smith, Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1981, 59(1):52~59

[32] Foller P. C., J. Appl. Electrochem. 1995, 25:613~621

[33] Yeager E., Electrochem. Acta. 1984, 29:1572~1578

[34] Nagoaka T., et al. Anal. Chem. 1986, 58:1953~1959

[35] Dong S., Qiu Q., J. Electroanal. Chem. 1991, 314:223~229

[36] Pin H., J. Electroanal. Chem. 1991, 313:247~254

[37] Biallozor S., J. Appl. Electrochem. 1996, 26(10):1053~1057

[38] 蒋亦芹, 肖晓银等, 华中师范大学学报(自然科学版), 1995, 29(3):349~355

[39] 郭福春等, 化学研究与应用, 1993, 5(3):70~75

[40] 郭福春等, 化学研究与应用, 1993, 5(2):81~84

- [41]房振乾等,新型氧电极催化剂材料纳米 γ 型 MnO_2 ——合成及其电化学性能,电源技术,vol.27 No.3:267~269,283
- [42]陈卫国等,中国环境科学,1998,18(2):148~150
- [43]Masao Sudoh, et al. J. Chem. Eng. Japan. 1986, 19(6):513~518
- [44]D. J-S, J. Appl. Electrochem. 1996, 26:673~678
- [45]蒋雄等,电生氢氧自由基用作氧化剂处理有机废水,华南师范大学学报(自然科学版) No.3, 2000: 41~44, 48
- [46]郑曦等,电化学法生成 Fenton 试剂及其在工业染料废水降解脱色中的应用,环境污染治理技术与设备, Vol. 2, No. 4:72~76
- [47]袁松虎等,阴极电 Fenton 法处理硝基苯酚模拟废水的研究,工业水处理, Vol. 24, No. 4:33~36
- [48]于德爽等,水解酸化-气浮-SBR 工艺处理亚麻废水,给水排水, 2002, 32~33
- [49]朱淑琴等,亚麻脱胶废水循环使用的研究,黑龙江环境通报, 2003, 02, 104~106
- [50]杨扬,纺织生产废水的物化处理技术,沈阳大学学报, 2003, 04, 85~89
- [51]王绍斌等,亚麻生产废水两相厌氧处理的研究,工业用水与废水, 2004, 01, 39~41
- [52]刘智晓等,气浮/氧化沟/稳定塘处理亚麻废水,中国给水排水, 2004, 09, 73~74
- [53]姜玉玲,混凝/水解酸化/生化/混凝工艺处理亚麻煮漂废水,中国给水排水, 2004, 10, 86
- [54]Feofanov V A, et al • process and apparatus for purifying effluents and liquors [P]. US pat:4525254, 1985-06-25
- [55]Fennelly J P, Roberts A L. Reaction of 1,1,1-Trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants [J]. Environ. Sci. Technol, 1998, 32(13):1980~1988
- [56]韩洪军,铁屑-碳粒法处理工业废水[J],环境保护, 1991, (1): 17~19
- [57]杨凤林等,铁屑过滤法处理染料废水[J],化工环保, 1988, 8(6): 330~333
- [58]Konstantouros E. Method of regenerating ammoniacal etching solution useful for etching metallic copper [P]. US Pat:4280887, 1981-07-28
- [59]关金义,铁炭还原法处理乡镇企业电镀综合废水[J],环境污染与防治, 1989, 11(1): 32~35
- [60]曹一兵,铁屑内电解法处理综合性电镀废水技术[J],重庆环境科学, 1995, 17(4): 41~43
- [61]朱又春等,内电解法处理电池厂含汞废水[J],环境保护, 1999, (3): 12~13, 16
- [62]Johnson T L, Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(8):2634~2640
- [63]Burris D R, Sorption trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reaction metallic iron-water system [J], Environ. Sci.

Technol. , 1995, 29(11):2850~2855

[64]邓玲等, 铁屑法处理废水的电化学行为研究[A], 第一届广州地区高校环境科学与技术学术会议论文集[C]. 广州: 中山大学出版社, 1997, 121~122

[65]何伟光等, 铁-碳絮凝床处理厨房污水[J], 环境科学, 1994, 15 (1): 39~41

[66]J C Bailar, et al. Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2[M]. Oxford: Pergamon Press, 1973, 776

[67]彭书传等, $H_2O_2 + Fe^{2+}$ 法处理 β -萘磺酸钠生产废水的研究[J], 环境科学, 1994, 18 (1): 23~25

[68]巩志坚等, 利用 Fenton 试剂处理焦化废水[J], 工业水处理, 1997, 17 (6): 4~6

[69]王炳坤等, 采用 Fenton 试剂处理废水中难降解的苯胺类化合物[J], 环境科学, 1987, 6 (5): 80~83

[70]鲁军, E Gilbert. 过氧化氢加 Fe^{2+} 作催化剂处理含酚废水的研究[J], 上海环境科学, 1994, 13 (7): 16~19

[71]张文兵等, 过氧化氢高级氧化技术去除水中有机污染物[J], 中国给水排水, 2002, 18 (3): 89~92

[72]Gabriele centi. Catalytic wet oxidation with H_2O_2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton type catalysts[J]. Catal. Today , 2000, 55:61~69

[73]Fajerwerg K. Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, 10: 1229~1235

[74]纪轩等, 废水处理技术问答, 中国石化出版社, 2005: 487~488

[75]纪轩等, 废水处理技术问答, 中国石化出版社, 2005: 44

[76]陈胜兵等, Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用, 环境与技术, 2004, 5 (3): 105~107

[77]郑怀礼等, 生物絮凝剂与絮凝技术, 化学工业出版社, 2004: 8~9

[78]余宗学等, 微电解处理间二硝基苯生产废水的研究, 环境科学与技术, 2004, 03: 68~70

[79]金腊华, 臭氧氧化法处理汽车制造厂综合废水的实验研究, 环境科学与技术, 2002, 2: 18~19, 41

[80]阳立平, 李子燕, 宁平, 臭氧氧化降解高浓度苯酚废水的研究, 四川化工, Vol. 7 No. 4, 11~13

[81]Rajeshwar, K. Ibanex, J. G; Swain, G. M. J. Appl. Electrochem. 1994, 24: 1077

[82]周明华等, 化学反应工程与工艺, 2001, 17 (13): 69

[83]王玉玲等, 物理化学学报, 2001, 17 (7): 609

[84]Houk L L, Johnson S K, Feng J, et al, Electrochemical Incineration of Benzoquinone in Aqueous Media Using a Quarternary Metal Oxide Electrode in the Absence of a Soluble Supporting Electrolyte[J]. J Appl. Electrochem., 1998, 28(11):1167~1177

[85]Feng Jianren, Houk L L, Johnson D C, et al. Electrocatalysis of Anode Oxygen-transfer Reactions: The Electrochemical Incineration of

Benzoquinone [J]. J Electrochem. Soc., 1995, 142(11):3626~3631

[86] Brillas E, Bastida R M, Llosa E. Electrochemical Destruction of Aniline and 4-chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE O₂-Fed Cathode [J]. J Electrochem. Soc., 1995, 142(6):1733~1741

[87] GATTRELL D, KIRK D W. Study of electrode passivity during aqueous phenol electrolysis [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(4):903~911

[88] GANDINID, MAHE. E, MICHAUD P A. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(12):1345~1350

[89] INISA. J, MICHAUD P A, CERISOLA G. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode [J]. Electrochemical Acta, 2001, 46(23):3573~3578

[90] SFUCKI S, KTZR B. Electrochemical wastewater treatment using high over voltage anodes: Anode performance and applications [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21:99~104

[91] 冯玉杰, 李晓岩. Electrochemical Degradation of Phenol: Performance of Several Metaloxide-based Anodes [C]. In the 199th Meeting of the Electrochemical Society. Washington DC, USA, 2001

[92] Beer, et al. Electrode Coating and there of [J] US patent, 3632498

[93] 刘业翔. 功能电极材料及其应用 [M], 广州: 中南工业大学出版社, 1996

[94] CHANG C C, WEN T C. Kinetics of oxygen reduction at RuO₂-coated titanium electrode in alkaline solution [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(3):355~363

[95] GRATTRELL M, KIRK D W. A study of the oxidation of phenol of platinum and preoxidized platinum surfaces [J]. Journal of Electrochemical Society, 1993, 140(6):1534~1540

[96] SCOTT K, SUDIWALA R V, DONOVAN K J. Control of electron transfer in a nano-structure assembled from organic molecules [J]. Thin Soled Films, 1994, 242(1-2):187~190

[97] COMINELLIS C, PULGARIN C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes [J] Journal of Applied Electrochemistry, 1993, 23:108~112

[98] KTZR. STUCKI S, CARCER B. Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21:14~20

[99] 王静, 冯玉杰, 刘正乾, 稀土 Gd 掺杂对 SnO₂ 电催化电极性能影响的研究, 功能材料, 2005, 36(6): 877~880

[100] 王静, 冯玉杰, 稀土 Gd 掺杂 Sn. Sb 多组分涂层电极制备的实验研究, 环境科学, Vol. 24 No. 1: 27~30

[101] 王静, 冯玉杰, 制备方法对稀土 Gd 掺杂 SnO₂/Sb 电催化电极性能的影响, 吉林大学学报, Vol. 43 No 4: 546~550

[102] LOZANO B C, COMMONELLIS C, BATTISTI A D, Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₃ anodes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27:970~974

[103]JARIEBSKI Z M,MARTON J P.Physical properties of SnO_2 materials:Preparation and defect structure[J].Journal of the Electrochemical Society,1976,123(7):199~205

[104]潘庆谊,张剑平,董晓雯等,溶胶-凝胶法制备 SnO_2 薄膜[J],硅酸盐通报,2001(1):6~8

[105]COMNINELLIS C. VERCESIG P. Characterization of DSA - type oxygen evolving electrodes:Choice of coating[J]. Journal of Applied Electrochemistry,1991,21(4):335~340

[106]王静,冯玉杰,溶胶-凝胶法制备稀土 Gd 掺杂 SnO_2 电催化电极的实验研究,环境污染治理技术与设备,2005,6(7):19~24

[107]冯玉杰等,电化学技术在环境工程中的应用,化学工业出版社

[108]岳海林,稀土元素掺杂 TiO_2 催化剂光降解久效磷的研究,上海环境科学,1998,17(9):17~19

[109]邹忠等,稀土 Eu 掺杂对金属氧化物涂层阳极电催化性能的影响,中国有色金属学报,2001,11(1):91~94

[110]于向阳等,稀土元素掺杂对 TiO_2 催化性能的影响,华东理工大学学报,2000,26(3):287~289

[111]张招贤,钛电极工学(第2版),冶金工业出版社,2003

[112]丁鹏等,纳米氧化铈气-固复相光催化剂的制备、表征与光催化活性,吉林大学学报(理学版),2004,42(4):267~272

[113]王静毅等,脉冲电镀制备钛基 PbO_2 电极,过程工程学报,2003,3

[114]吴浩青等,电化学动力学,高等教育出版社,施普林格出版社:29

[115]杨辉等,应用电化学,科学出版社:19,69~70

[116]Simond, O.; Schaller, V.; Comninellis, C. Electrochemical. Acta., 1997, 42(13~14):2009

[117]Chang C-c, Wen T-c. kinetics of Oxygen Reduction at RuO_2 -coated Titanium Electrode in Alkaline Solution [J] J. Appl. Electrochem., 1997, 27(3):355-363

[118]冯玉杰,李晓岩,尤宏等,电化学技术在环境工程中的应用[M],北京:化学工业出版社,2002

[119]Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion /combustion of organic pollutants for wastewater treatment[J],Electrochimica. Acta., 1994, 39(11-12):1857~1862

[120]Beck F, Schulz H. Cr-Ti -Sb oxide composite anodes:Electro-organic oxidation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1987, 17:914~924

[121]Do J S, Chen C P. In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphite[J]. Journal of Applied Electrochemistry. 1994, 24(9):936~942

[122]Do J S, Chen C P. Kinetics of situ degradation of formaldehyde with electro-generated hydrogen peroxide [J]. Industrial & Engineering

Chemistry Research, 1994, 33(2):387~394

[123]Do J S, Yeh W C. In situ paired electro-oxidative degradation of formaldehyde with electro-generated hydrogen peroxide and hypochlorite ion[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28:703~710

[124]Brillas E, Bastide R M, Lloa E, Electrochemical destruction of aniline and 4-Chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O_2 -fed cathode[J]. Journal of Electrochemical Society, 1995, 142(6):1733~1741

[125]贾丽慧, 邝生鲁, 电化学阳极氧化法处理有机废水的动力学研究[D] 武汉: 武汉化工学院, 1997

[126]Comninellis C, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(8):703~708

[127]周明华, 戴启洲, 雷乐天等, 新型二氧化铅阳极电催化降解有机污染物的特性研究, 物理化学学报, 2004, 20(8): 871~876

[128]周明华, 吴祖成, 汪大珏, 难生化降解芳香化合物废水的电催化处理, 环境科学, Vol. 24, No. 2, 121~124

[129]Tahar N, B, Savall A. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulation. J. Appl. Electrochem., 1999, 29(3):277~283

[130]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

[131]欧义芳, 黄秋莲, 漂白废水中氯化木素的电氧化处理, 中国造纸, 2001, 1: 11~13

[132]姚红军, $Ti/SnO_2-Sb_2O_5$ 电极催化电解含硝基苯酚废水的研究, 复旦学报(自然科学版), Vol. 44, No. 4: 614~618

[133]崔艳萍, 复极性三维电极处理含酚废水的研究, 能源环境保护, Vol. 18, No. 12: 23~26

[134]Comninellis C, Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes [J]. J. Appl. Electrochem., 1991, 23:108~112

[135]Keiichi T, Wandee, Luesaiuang, et al. Photo catalytic degradation of mono-, di-, and tri-nitro phenol in aqueous TiO_2 suspension[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 1997, 122:67~74

[136]Mohammed O, Azzam, Mousa. et al. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution [J], Journal of Hazardous Materials, 2000, B75, :99~113

[137]Kim sangyong, Kim Tak-Hyum, Park chulhwan, et al. Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO_2/Ti anode[J]. Desalination, 2003, 155:49~57

[138]Vlyssides A, Loizidou G M, Karlis P K, et al. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti

electrode[J], Journal of Hazardous Material, 1997, B₇₀:41~52

[139] 冯玉杰, 李晓岩, Electrochemical degradation of phenol: performance of several metal oxide - based anodes [A], Collection of the 199th Meeting of the Electrochemical Society[C] Washington D C:[S. N], 2001, 25~29

[140] 冯玉杰, 沈宏, 崔玉虹等, 钛基二氧化铅电催化电极的制备与性能评价[J], 分子催化, 2002, 16 (3): 104~109

[141] 李宁, 李光明, 姚贞娅等, 废水催化湿式氧化稀土金属氧化物催化剂的研制, 环境污染治理技术与设备, Vol. 6, No. 2:40~44

[142] 付冬梅, 陈吉平, 湿式氧化法处理苯酚、苯胺和硝基苯废水的研究, 精细化工, Vol. 21, No. 10:772~774

[143] 陈拥军, 窦和瑞, 杨民等, 催化湿式氧化法在苯酚废水预处理中的应用, 工业水处理, Vol. 22, No. 6:19~22

[144] 窦和瑞, 朱静东, 陈拥军等, 催化湿式氧化中铜基催化剂的流失与控制, 催化学报, Vol. 24, No. 5:329~332

[145] A. Santos, P. Yustos, B. Durban, Oxidation of phenol in aqueous solution with copper catalysts, Catalysis Today 66(2001):511~517

[146] Claton B Maugans, Aydin Akgerman, Catalytic wet oxidation of phenol over a Pt/TiO₂ catalysts, Wat. Res. Vol. 31, No. 12:3116~3124

[147] Prakash D. Vaidya, Vijaykumar V. Mahajani. Insight into heterogeneous catalytic wet oxidation of phenol over a Ru/TiO₂ catalyst, Chemical Engineering Journal 87(2002):403~416

[148] A. Santos, P. Yustos, T. Cordero, Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization, Catalysis Today 102-103(2005):213~218

[149] Z. P. G. Masende, B. F. M. Kuster, K. J. Ptasiński, Platinum catalysed wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor A practical operation window, Applied Catalysis B: Environmental 1253(2002)1-21

[150] Andrzej Cybulski, Janusz Trawczynski, Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts, Applied Catalysis B: Environmental (2003)1-16

[151] 周文俊, 钱仁渊, 金鸣林等, 催化湿式氧化法处理含酚废水, 南京工业大学学报, Vol. 26, No. 1: 63~67

[152] Jiangyan Qin, Qinglin Zhang, Karl. T. Chuang, Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 29(2001)115-123

[153] Stanko Hocevar, Ursa Opara Krasovec, Boris Orel, CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 28(2000)113-125

[154] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla et al. Route of the catalytic Oxidation of phenol in aqueous phase, Applied Catalysis B: Environmental 39(2002):97-113

[155] 王静, 冯玉杰, 崔玉虹, 电化学水处理技术的研究应用进展, 工程与技术, 2003 (12): 19~22

[156]刘森,刁伟力,吴迪等,羟自由基在电极电解过程中的形成规律,高等学校化学学报,Vol. 26, No. 12: 2223~2226

[157]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,兰州铁道学院学报(自然科学版),Vol. 22, No. 1: 133~136

[158]时文中,张昕,朱国才,电化学降解废水中酚的研究,水处理技术,Vol. 30, No. 1: 29~32

[159]魏守强,刘瑛,史敬伟,电化学处理含酚模拟废水的实验研究,沈阳工业学院学报,Vol. 22, No. 4: 86~88

[160]田禹,王强,李捍东等,电化学降解焦化废水的研究,能源环境保护,Vol. 19, No. 2: 34~36

[161]程爱华,李杰,王亚娥,苯酚废水处理的实验研究,农业环境科学学报,2005, 24(增刊): 158~160

[162]李学敏,汪家道,张振等,渗硼金刚石薄膜电极用于有机废水降解的实验,清华大学学报(自然科学版),Vol. 44, No. 8: 1032~1035

[163]韩伟,何业东,阳极等离子体电解处理高盐废水中的苯酚,北京科技大学学报,Vol. 27, No. 6: 662~665

[164]冯玉杰,沈宏,崔玉虹等,钛基二氧化铅电催化电极的制备及电催化性能研究,分子催化,Vol. 16, No. 3: 182~185

[165]程爱华,张治宏,活性炭填充电极电解法处理含酚废水的实验研究,西安科技学院学报,Vol. 22, No. 4: 426~428

[166]周明华,吴祖成,汪大琨,难生化降解芳香化合物废水的电催化处理,环境科学,Vol. 24, No. 2: 121~124

[167]周明华,戴启洲,雷乐天等,新型二氧化铅阳极电催化降解有机污染物的特性研究,物理化学学报,2004, 20(8): 871~876

[168]王辉,于秀娟,孙德智等两种电解体系对苯酚降解效果的对比,中国环境科学 2005. 25(1): 86~83

[169]姚红军,郑志坚,何阿弟等,Ti/SnO₂-Sb₂O₃电极催化电解含硝基苯酚废水的研究,复旦学报(自然科学版),Vol. 44, No. 4: 614~618

[170]崔艳萍,杨昌柱,复极性三维电极处理含酚废水的研究,能源环境保护,Vol. 18, No. 12: 23~26

[171]李勇,付金祥,蔡苏兰微生物降解法处理含酚废水的研究进展,辽宁城乡环境科技,Vol. 25 No. 5, 26~28

[172]宋昊,何泽超,降酚菌株的固定化细胞处理含酚废水的性能研究,环境污染治理技术与设备,Vol. 6 No. 9, 37~40

[173]许燕滨等,一株工程菌处理难降解废水的研究,广东工业大学学报,Vol. 22 No. 3, 11~16

[174]王继华,杨茹冰,程玉鹏,瓦尔假丝酵母降解酚类污染物的研究,环境科学研究,Vol. 19, No. 1, 35~38

[175]王涛,周庆新,范利峰,利用萃取和活性污泥法处理含酚废水,内蒙古石油化工,2005. 2: 78~79

[176]白杨,苯酚降解过程中间体变化研究,科技情报开发与经济,Vol. 13, No. 7: 129~130

[177]刘琼玉,李太友,樊洁等,苯酚废水的光氧化降解研究,江汉大学学报(自然科学版),Vol. 31, No. 1: 34~37

[178]余以雄, 罗亚田, 汤红妍, 超声波—光催化氧化协同处理苯酚的实验研究, 能源环境保护, Vol. 18, No. 6: 29~31

[179]赵文蓓, 范丽娜, 改性二氧化钛催化降解苯酚废水的研究, 黑龙江大学学报, Vol. 32, No. 2: 80~83

[180]刘瑛, 魏守强, 二氧化钛光催化氧化废水中苯酚的研究, 沈阳工业学院学报, Vol. 23 No. 1, 75~77

[181]刘琼玉, 李太友, 含酚废水的太阳光/Fenton 氧化预处理技术, 江汉大学学报(自然科学版), Vol. 31 No. 4, 60~63

[182]李明玉等, 光/电/化学催化降解水中酸性大红 3R 染料的研究, 中国科学·B 辑化学, 2005, 35 (2): 144~150

[183]杨玉敏, 董秀芹, 张敏华, 苯酚在超临界水中的催化氧化反应, 石油化工, Vol. 33 No. 10, 987~991

[184]陶红, 徐国勋, 谢海英等, 13X 分子筛处理含苯酚废水研究, 中国给水排水, Vol. 18, No. 4: 50~52

[185]施翔, 任谦, 树脂吸附法处理对硝基苯酚废水的研究, 南京工业职业技术学院学报, Vol. 4, No. 2: 34~35

[186]孙敏, 邓益群, 彭凤仙, 石油焦基高比表面积活性炭处理废水中苯酚的研究, 精细化工中间体, Vol. 35, No. 3: 49~51

[187]王海荣, 刘秉涛, 李凯慧, 吸附法处理含酚模拟废水的实验研究, 河南化工, Vol. 22, No. 7: 17~19

[188]刘成伦, 杜娟, 徐龙君, 电液脉冲法降解酚和苯乙酮的动力学研究, 压电与声光, Vol. 27 No. 5, 490~492

[189]潘理黎, 严国奇, 郑飞燕, 高压电晕与臭氧联用降解对硝基苯酚, 环境科学, Vol. 26 No. 6, 115~118

[190]任秀莲, 李寿泉, 高压脉冲电晕放电处理水中酚类化合物的实验研究, 贵州环保科技, Vol. 11 No. 3, 38~42

[191]阳立平, 李子燕, 宁平, 臭氧氧化降解高浓度苯酚废水的研究, 四川化工, Vol. 7 No. 4, 11~13

[192]徐新华, 许明海, 陈海峰, 含芳烃废水的 ClO_2 催化氧化处理, 浙江大学学报(理学版) Vol. 30, No. 5: 561~569

[193]Krajnc M, Levec J. Oxidation of phenol over a Transition-Metal oxide Catalyst in Supercritical Water. Ind Eng Chem Res, 1997, 36:3 439~3 445.

[194]Ding Zhongyi, Frisch M A, Li Lixiong, et al. Catalytic Oxidation in Supercritical Water. Ind Eng Chem Res, 1996, 35:3 257~3 279.

[195]史惠祥, 赵德明, 雷乐成等, $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ 系统协同降解苯酚的动力学研究, 化工学报, Vol. 54, No. 10: 1436~1441

[196]张国宇, 王鹏, 石岩等, 微波诱导 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化氧化处理水中苯酚, 催化学报, Vol. 26, No. 7: 597~601

[197]王婷, 张诚, 杜杰等, Fenton 试剂处理苯酚废水的研究, 陕西科技大学学报, Vol. 23, No. 6: 73~79

[198]赵朝成, 陆晓华, 张英等, 超生-双氧水和 Fe^{2+} 体系处理含酚废水研究, 四川环境, Vol. 23, No. 1: 11~14

附录：

撰写论文情况

《电催化氧化法处理预处理后的亚麻废水的研究》，已发表于《云南大学学报》（自然科学版）第 28 卷，第 3 期。

《两类 DSA 电极的制备和其降解废水中有机物性能的研究》，已被《环境化学》拟录用。

《水热电催化氧化法处理高浓度苯酚模拟废水的研究》，已向《中国科学杂志》投稿待审。

致谢

本论文工作是在导师涂学炎教授的悉心指导下完成的。从论文选题，实验设计到论文定稿，导师付出了很大的心血。导师渊博的知识，活跃的学术思想，严谨的治学态度，对事业执着追求的精神以及正直朴实的生活作风都使我终生受益。在此我向我的恩师涂学炎表示真诚的谢意！

同时向专业课讲坛给我谆谆教诲的丁中涛教授、施南华教授，曹槐教授，谢小光教授，屈庆副教授，王洪林副教授，王伟副教授，张世鸿副教授，杨亚滨副教授，和树庄副教授，李西平教授和所有支持、关心、帮助过我的老师和同学们表示深深的谢意！

最后我还要特别感谢我的家人和爱人，正是他们无私地奉献给了我一个良好的生活、学习环境，使我能顺利地完成学业。