

文章编号: 1006-9941(2017)10-0866-07

## 形稳阳极 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电 Fenton 法催化降解含酚废水

高璟<sup>1,2</sup>, 闫俊娟<sup>1,2</sup>, 刘有智<sup>1,2</sup>, 郭志远<sup>2</sup>, 管张斌<sup>2</sup>

(1. 中北大学超重力化工过程山西省重点实验室, 山西 太原 030051; 2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 针对电芬顿(Fenton)降解含酚废水时,铁阳极 Fe 易溶解从而影响降解效率的问题,采用形稳阳极 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 进行电 Fenton 降解含酚废水的研究。采用高效液相去谱法推测了 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极和 Fe 阳极电 Fenton 降解苯酚的中间产物和降解过程。结果表明,FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 投加量 0.1 g·L<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 2.94 mmol·L<sup>-1</sup>,初始 pH 值 3.5,电压 5.0 V,降解时间 2 min,苯酚和化学需氧量(COD)去除率分别达 94.14%和 40.74%。在相同初始 pH 值、电压和降解时间下,使用铁阳极,苯酚和 COD 的去除率分别为 40.74%和 26.41%。相比 Fe 阳极电 Fenton 过程,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 过程降解废水时具有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量少、降解时间短、电解电压低,并且耗酸量少、处理效果好、电极不易溶解的优点。Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极和 Fe 阳极电 Fenton 降解苯酚的过程是相同的,但在相同降解时间内,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 法降解含酚废水效率较高,这是由于 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电催化反应与 Fenton 反应形成协同效应,协同降解废水的效率大于单独 Fe 阳极 Fenton 反应降解废水的效率。

**关键词:** Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 电芬顿(Fenton); 电解; 催化; 含酚废水

**中图分类号:** TJ55; TQ09

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.013

## 1 引言

苯酚等酚类物质作为制备火炸药的原料,在生成过程中所形成的含酚废水,若不经处理直接排放会对环境产生严重污染<sup>[1]</sup>。目前处理含酚废水的方法很多<sup>[2-6]</sup>。其中,电芬顿(Fenton)法利用电解产生 Fe<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或者同时电解生成这两种物质,使之构成 Fenton 试剂,进而生成强氧化性的·OH 以氧化降解有机物,处理废水效果较好。目前,电 Fenton 法多采用可溶性材料如铁 Fe 作阳极为 Fenton 反应过程提供 Fe<sup>2+</sup>。该过程需经常更换电极,从而造成电 Fenton 反应过程不稳定,废水处理效率受到影响<sup>[7-8]</sup>。Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极属于具有良好电催化活性和稳定性的形稳阳极(Dimensionally Stable Anodes, DSA),将其作为电催化反应所用阳极时,可利用催化电极反应产生·OH 等氧化物以降解废水中的污染物<sup>[9-10]</sup>,并且本身不会溶解和造成二次污染,属于“绿色阳极材料”,近年来得到研究者的关注<sup>[11-13]</sup>,但相关研究主要集中在电极的制备方面,在废水处理方面的应用研究较少。

因此,本研究使用不溶性的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极代替可溶性 Fe 电极,作为电 Fenton 反应体系所用阳极以降解含酚废水,可实现一个反应体系内同时进行电催化反应和电 Fenton 反应,利用二者形成的协同效应产生更多的·OH 等氧化物,进而提高废水中污染物的降解效率,以解决由于可溶性阳极 Fe 的溶解而影响废水降解效率的问题。目前在此方面的研究鲜见报道,本研究以期电 Fenton 降解废水过程阳极材料的选取和废水处理提供新的方法。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

苯酚,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;七水硫酸亚铁,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;浓硫酸,分析纯,西陇化工股份有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;30%过氧化氢,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;甲醇,色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

### 2.2 实验仪器

Ultimate3000 高效液相色谱仪,美国戴安公司;多光谱化学需氧量分析仪,河北上清科技有限公司;PHS-3C 型精密酸度计,上海垒固仪器有限公司;直流稳压电源,绍兴市承天电器有限公司。

收稿日期: 2017-04-13; 修回日期: 2017-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(21376229); 山西省青年科技研究基金(2015021033)

作者简介: 高璟(1982-),女,副教授,硕士,博士,主要从事电化学技术的理论及应用研究。e-mail: zbgaojing@163.com

## 2.3 实验方法

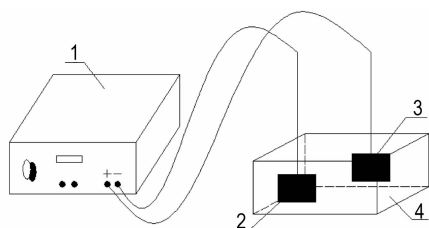
选取苯酚作为含酚废水中的典型污染物进行实验, 配制苯酚溶液模拟含酚废水, 用 10% (mass/volume,  $m/v$ ) 硫酸和 10% ( $m/v$ ) 氢氧化钠溶液调节废水 pH 值。水样在取样后立即加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  叔丁醇终止电 Fenton 反应, 进而进行检测。苯酚浓度采用 Ultimate3000 高效液相色谱仪测定, 检测波长 270 nm, C-18 色谱柱 (250 mm×4.6 mm×5  $\mu\text{m}$ ), 流动相: 甲醇/水 (60/40), 流速: 1 mL/min, 柱温 25  $^{\circ}\text{C}$ , 进样量 20  $\mu\text{L}$  [14]。采用重铬酸钾法 (GB11914-89) 测实验水样的化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) [15]。废水的处理效果以苯酚去除率和 COD 去除率来衡量。苯酚和 COD 去除率的计算公式为:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $C_0$  和  $C_t$  分别为废水降解前后的苯酚或 COD 浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2.4 实验装置及流程

电 Fenton 法降解废水的实验装置图如图 1 所示, 由电 Fenton 反应器、电极板、直流稳压电源装置组成。电 Fenton 反应器尺寸为 160 mm×70 mm×150 mm, Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Fe 作为阳极, Ti 作为阴极, 电极板规格为 100 mm×100 mm×1 mm。



1—直流稳压电源, 2—Ti 阴极, 3—Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极或 Fe 阳极, 4—电 Fenton 反应器

1—DC regulated power supply, 2—titanium cathode, 3—Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or Fe anode, 4—Electro-Fenton reactor

图 1 电 Fenton 催化反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of Electro-Fenton reaction equipment

取 1000 mL 模拟含酚废水置于电 Fenton 反应器中, 插入电极, 根据需要加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $m/v$ ), 接通直流稳压电源, 调节电压为设定值, 进行电 Fenton 反应研究。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对废水降解效果的影响

使用 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作阳极电 Fenton 处理

100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  含酚废水, 当 pH 值为 3.5、电压为 5 V、按  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量分别为 0.98, 1.96, 2.94  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  计算后加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 降解时间为 2 min 时, 研究  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量对废水降解效果的影响, 结果如图 2 所示。

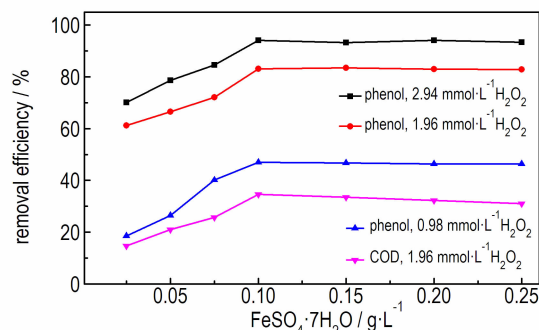
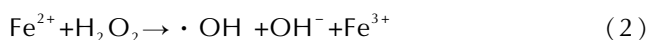


图 2  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量对废水降解效果的影响

Fig.2 Effect of dosage of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  on the degradation efficiency of wastewater

由图 2 可知, 随着  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量的增加, 苯酚和 COD 的去除率均随之增大。这是因为当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量一定时,  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度过低时, 电 Fenton 反应很慢, 产生的  $\cdot\text{OH}$  很少, 去除率降低; 随着  $\text{Fe}^{2+}$  离子含量的增加,  $\cdot\text{OH}$  的生成量也逐渐增多, 被  $\cdot\text{OH}$  分解的有机物含量也逐渐增多, 从而使苯酚和 COD 的去除率逐渐增大, 这可用式 (2) [16] 解释:



当  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量增加到  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 苯酚和 COD 的去除率变化趋于平缓, 其增加到  $0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 苯酚的去除率变化趋于不变, COD 的去除率略有下降。这是因为加入过多的  $\text{Fe}^{2+}$  会消耗溶液中的  $\cdot\text{OH}$ , 与  $\cdot\text{OH}$  降解废水中有机物的反应产生竞争, 并且易生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 不仅消耗 Fenton 试剂, 同时增加废水色度, 从而减缓苯酚去除并使 COD 去除率略有下降。这可用式 (3) ~ (5) 进行解释 [17-18]。此时, 随着  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量的增加, 即使  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量较大时, 苯酚和 COD 的去除率变化不大, 即  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的投加量为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 基本满足处理该浓度废水所需的  $\text{Fe}^{2+}$  投加量。因此, 适宜的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的投加量为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



### 3.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量对废水降解效果的影响

用 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作阳极电 Fenton 处理  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

含酚废水,研究当电解电压为 5 V、反应时间为 2 min、pH 值为 3.5,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对废水降解效果的影响。同时与相同条件下不投加  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  时的 Fe 阳极对废水降解效果进行对比,结果如图 3 所示。

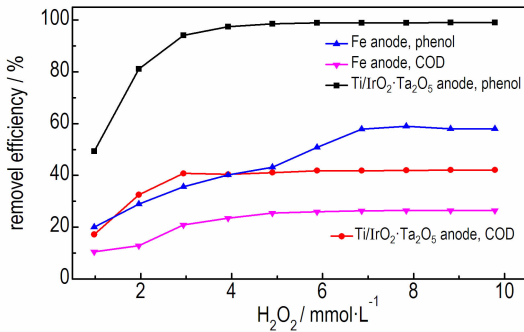


图 3  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对废水降解效果的影响

Fig. 3 Effect of dosage of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on the degradation efficiency of wastewater

由图 3 可知,无论使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极还是 Fe 阳极,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量增加时,苯酚和 COD 的去除率均随之先增大后趋于平缓。这是因为当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量较低时,·OH 的生成量较少;当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量增加时,产生的·OH 的量随之增加,对苯酚和中间产物的去除率随之增加。因此,苯酚和 COD 的去除率也随之增加;但当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量过高时,产生大量·OH 的同时,大量的  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成为  $\text{Fe}^{3+}$ ,此时  $\text{Fe}^{2+}$  的含量减少,则氧化态物质(主要是·OH 和  $\text{Fe}^{3+}$ )和还原态物质(主要是  $\text{Fe}^{2+}$ )的比值增大。由能斯特方程<sup>[9]</sup>可知,此比值的增大会导致氧化还原电位值的增大,能耗升高。同时过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  也会作为·OH 的捕捉剂而造成新生成的·OH 淬灭,见式(6)。随着反应不断进行,反应逐渐达到动态平衡。因此,苯酚和 COD 的去除率不再增加,而是趋于不变。



但在相同的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量时,使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极相比 Fe 作阳极可获得较高的苯酚和 COD 去除率。如当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量为  $2.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极时的苯酚和 COD 去除率分别为 94.1% 和 40.7%,比使用 Fe 作阳极时的 35.6% 和 20.8% 分别可提高 164% 和 96%;在相同的去除率情况下, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极时的  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量较少。如使用 Fe 作阳极,当苯酚的最大去除率为 59.0% 时, $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $7.84 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在相同苯酚去除率 59.0% 时,若使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极,

$\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $1.33 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 仅需 Fe 作阳极时  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的 1/6。这是因为电催化反应与电 Fenton 反应形成协同效应,协同降解废水的能力大于 Fe 作阳极时单独仅靠电 Fenton 反应产生的·OH 来降解废水的能力,从而可在获得较高的去除率情况下减少  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量,降低处理成本。由图 3 可知,使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极, $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $2.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,苯酚和 COD 的去除率较高且增大变缓。因此,适宜的  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $2.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 3.3 pH 值对废水降解效果的影响

当含酚废水浓度  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电解电压为 5 V、反应时间为 2 min, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极电 Fenton 反应时, $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $2.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,Fe 电极作阳极时的  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $7.84 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,考察  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极和 Fe 阳极电 Fenton 降解废水过程中,初始 pH 值对废水降解效果的影响,结果如图 4 所示。

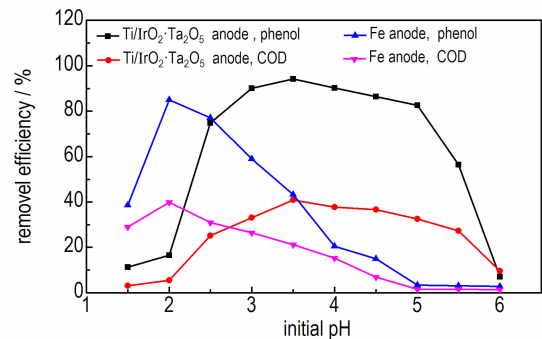
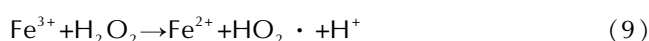
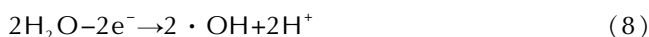


图 4 初始 pH 值对废水降解效果的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on the degradation efficiency of wastewater

由图 4 可知,无论使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极还是 Fe 作阳极,酸性条件下的废水处理效果较好。这是因为酸性条件下有利于电 Fenton 反应进行并生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  和·OH,从而有利于有机物的降解,如式(7)和(8)所示<sup>[19-20]</sup>;但 pH 值过小时, $\text{Fe}^{2+}$  难以再生,Fenton 链反应受到影响,见式(9)<sup>[20]</sup>,·OH 的生成量减少,导致苯酚和 COD 的去除率较低。当使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极,pH 值为 3.5 时,苯酚和 COD 的去除率较高,分别为 94.14% 和 40.74%。因此,适宜的 pH 值为 3.5。当使用 Fe 作阳极,pH 值为 2 时,苯酚和 COD 的去除率较高,分别为 85.04% 和 39.78%。由此可知, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极对苯酚和 COD 的去除率相比 Fe 作阳极分别提高 10.71% 和 2.41%,并且  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量仅为 Fe 阳极的 3/8,所需的 pH 值较高,调节 pH 值所耗酸性试

剂较少,并且无需频繁更换电极,体现出运行费用较低的优势。而 Fe 作阳极时,溶液中的 Fe<sup>2+</sup> 是通过牺牲阳极电解反应产生的,产生 Fe<sup>2+</sup> 的速率和数量受限于电极反应速率和 pH 值。较低的 pH 值可促进 Fe<sup>2+</sup> 的溶解,增加 Fenton 试剂的产生数量,但同时酸耗量增加,电极溶解快,更换次数增多,影响着废水降解效率。



### 3.4 电压对废水降解效果的影响

用 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 处理 100 mg · L<sup>-1</sup> 含酚废水。当初始 pH 值为 3.5、反应时间为 2 min、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 2.94 mmol · L<sup>-1</sup>、FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 投加量为 0.1 g · L<sup>-1</sup> 时,和相同 pH 值和反应时间条件下,使用 Fe 阳极在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 7.84 mmol · L<sup>-1</sup> 时进行对比,考察电压对废水降解效果的影响,结果如图 5 所示。

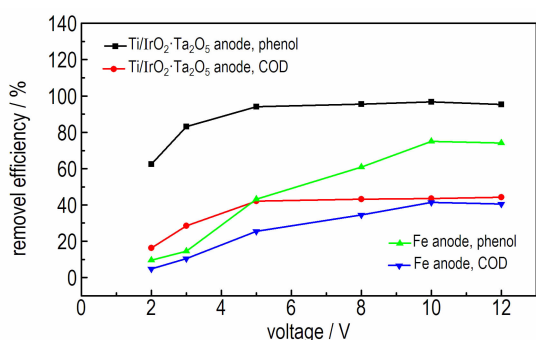


图 5 电压对废水降解效果的影响

Fig.5 Effect of voltage on the degradation efficiency of wastewater

由图 5 可知,无论使用 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作阳极还是 Fe 作阳极,当随着电压值的升高,苯酚和 COD 的去除率均随之先增大后趋于平缓。由法拉第定律<sup>[9]</sup>可知,随着电压的升高,电流密度会随之增大,阴极输出的电量和阳极得到的电量也随之增加,产生 ·OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 物质的量也随之增多。因此,废水中的有机物的去除率也随之增大。

当使用 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作阳极,电解电压为 5 V 时,苯酚和 COD 的去除率较高且分别为 94.14% 和 40.74%; 而使用 Fe 电极,电解电压为 10 V 时,苯酚和 COD 的去除率较高分别为 75% 和 41.35%。当 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极对苯酚去除率相比 Fe 阳极提高 25.52% 时,所需电解电压仅为铁电极的 1/2。原因是当使用 Fe 阳极电解废水时,析氧副反应会产生超电势,需提高电解电压才能保证反应的顺利进行,从而使得电解能耗增加。而 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极具有相对较高的析

氧电位和催化分解污染物的能力,可在一定程度上抑制和减少阳极析氧副反应的发生,维持电极的有效活性面积和 ·OH 的生成速率,无需过多的提高电解电压便可获得较高的苯酚和 COD 去除率。综合电耗和废水降解效果两方面考虑,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 法处理含酚废水适宜的电解电压为 5 V,相比铁电极而言,体现出废水降解效果良好和节能的优势。

### 3.5 苯酚初始浓度对废水降解效果的影响

当含酚废水初始 pH 值为 3.5、反应时间为 2 min,处理 100 mg · L<sup>-1</sup> 含酚废水。使用 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极作阳极,电解电压为 5 V、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 2.94 mmol · L<sup>-1</sup>、FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 投加量为 0.1 g · L<sup>-1</sup>。使用 Fe 电极作阳极,电解电压为 10 V、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 7.84 mmol · L<sup>-1</sup> 时,考察使用 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极和 Fe 阳极时,苯酚初始浓度对废水降解效果的影响,结果如图 6 所示。

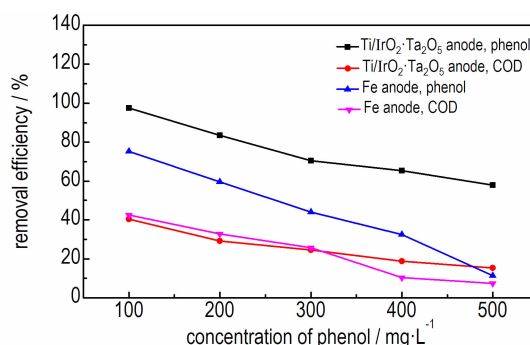


图 6 苯酚初始浓度对废水降解效果的影响

Fig.6 Effect of phenol initial concentration on the degradation efficiency of wastewater

由图 6 可知,无论使用 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极还是 Fe 电极,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量不变时,随着苯酚初始浓度的增大,苯酚和 COD 的去除率逐渐减小。这是因为系统中电 Fenton 反应产生的 ·OH 不足以降解逐渐增多的苯酚。相同苯酚初始浓度时,使用 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极在较低电压和较少 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的情况下,苯酚和 COD 去除率高于铁阳极,即在相近苯酚和 COD 去除率时,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极相比 Fe 阳极可在较低电压和较少 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的情况下降解较高初始浓度的含酚废水。这是因为 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电催化反应过程中产生的 IrO<sub>2</sub>(·OH) 和过氧化物 IrO<sub>x</sub>,与电 Fenton 反应产生的 ·OH 协同降解有机物的能力大于 Fe 阳极电 Fenton 反应产生的 ·OH 降解有机物的能力,所以可在较低电压和较少 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的情况下降解较多量的苯酚和中间产物。而对于 Fe 阳极而言,

当苯酚初始浓度增加时,则需增加 Fenton 试剂的投加量或提高电解电压方可达到理想的废水降解效果。

### 3.6 降解时间对废水降解效果的影响

在电解电压为 5 V、初始 pH 值为 3.5、废水初始浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下,当使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电 Fenton 降解废水时, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $2.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 当使用 Fe 阳极电 Fenton 降解废水时, $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $7.84 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 当使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极不投加试剂电催化降解废水时,降解时间对苯酚和 COD 的去除率影响如图 7 和图 8 所示。

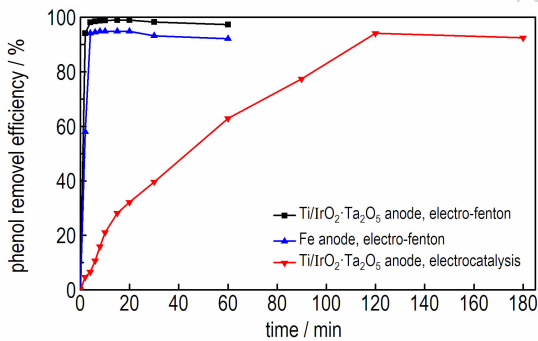


图 7 降解时间对苯酚去除率的影响

Fig.7 Effect of degradation time on the removal efficiency of phenol

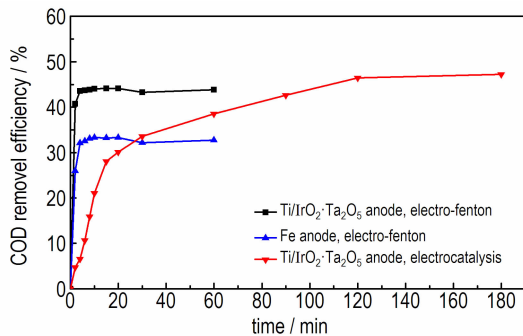


图 8 降解时间对 COD 去除率的影响

Fig.8 Effect of degradation time on removal efficiency of COD

由图 7 和图 8 可知,在降解废水的起始阶段,三种方法的苯酚和 COD 去除率均快速增加。这是因为起始阶段,体系中苯酚浓度较高,反应产生的  $\cdot\text{OH}$  的量也较多,从反应动力学角度分析,反应速率较快,有机物去除速率较快,去除率较高。降解 2 min 时, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电 Fenton 和 Fe 阳极电 Fenton 对苯酚的去除率分别为 94.14% 和 59%,对 COD 的去除率分别为 40.74% 和 26.41%,之后去除率增加变缓。降解 4 min 时, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电 Fenton 和 Fe 阳极电 Fenton 对苯酚的去除率分别为 99.1% 和 94.15%,对 COD 的去除率分别为 45.54% 和

32.12%。 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极对废水的处理效率高于 Fe 阳极。降解 4 min 后,去除率变化不显著。此时苯酚浓度降低, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度减小,产生的  $\cdot\text{OH}$  的量减少,反应达到动态平衡。因此,适宜的降解时间为 2 min,达到最高去除率的降解时间为 4 min。若继续延长降解时间,则能耗和处理费用增多。

在本研究条件下,要取得 94% 以上的苯酚去除效果,使用 Fe 阳极电 Fenton 需用 4 min, $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $7.84 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电 Fenton 需用 2 min, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  投加量为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $2.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,时间仅为 Fe 阳极的 1/2,并且试剂投加量少; 使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电催化则需用 120 min。因此,在苯酚去除率相近情况下, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  作阳极电 Fenton 降解废水时由于时间的缩短所带来的电耗的减少,以及试剂消耗量的减少所带来的试剂费用的降低使其处理废水的费用较少。使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电 Fenton 降解废水 2 min 的苯酚和 COD 去除率均大于 Fe 阳极电 Fenton 和  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电催化的去除率,这是因为  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电 Fenton 过程中的  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电催化反应与电 Fenton 反应产生协同效应,反应产生的  $\cdot\text{OH}$  协同降解有机物的能力大于单独 Fe 阳极电 Fenton 反应和  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电催化反应降解有机物的能力。因此,使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电 Fenton 处理含酚废水相比 Fe 阳极电 Fenton,可在较少试剂耗量情况下,缩短废水处理时间和获得较好的废水处理效果。

### 3.7 污染物降解过程分析

在 3.6 节的研究条件下,通过高效液相色谱分析  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极和 Fe 阳极电 Fenton 降解苯酚生成的中间产物,研究苯酚的降解过程。 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极电 Fenton 和 Fe 阳极电 Fenton 降解苯酚不同时间的高效液相色谱图如图 9 和图 10 所示。

通过图 9 和图 10 中高效液相色谱图出峰的保留时间与已知标准物质的保留时间对比可知,相同降解时间时, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  阳极与 Fe 阳极电 Fenton 降解苯酚的中间产物种类一致,均出现了中间产物邻苯二酚(保留时间 3.762 min)、对苯二酚(保留时间 2.965 min)、间苯二酚(保留时间 2.240 min)、对苯醌(保留时间 3.668 min)、顺丁烯二酸(保留时间 2.310 min)、丁二酸(保留时间 2.680 min)和丙二酸(保留时间 2.540 min)的色谱峰,说明二者废水的降解途径和过程相同,即首先反应产生的  $\cdot\text{OH}$  与苯环

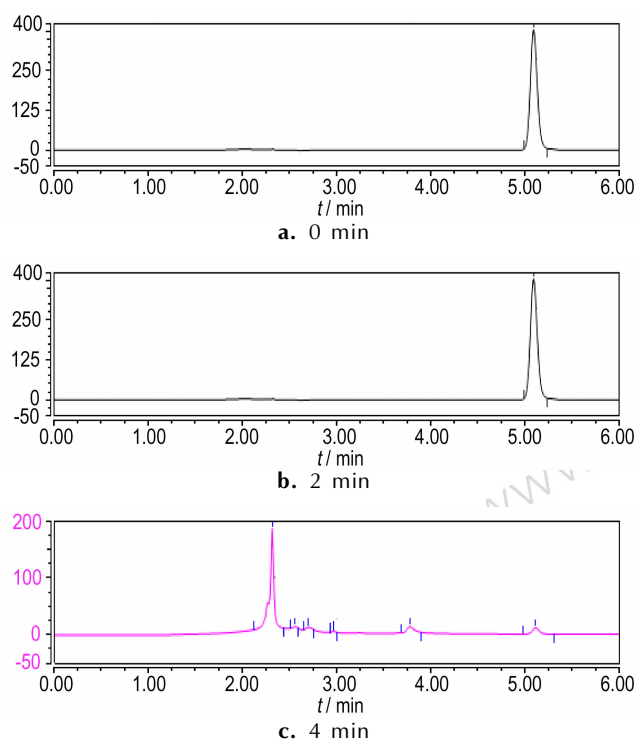


图9 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 降解苯酚不同时间的高效液相色谱图

Fig.9 HPLC chromatograms of the Electro-Fenton degradation of phenol with Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode at different reaction time

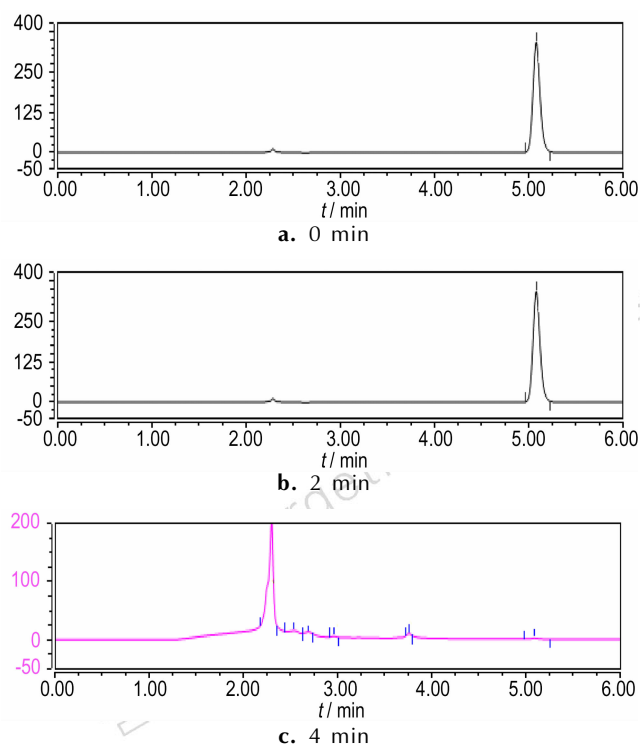


图10 Fe 阳极电 Fenton 降解苯酚不同时间的高效液相色谱图

Fig.10 The HPLC chromatograms of different reaction times with Fe anode Electro-Fenton method

发生亲电加成反应,攻击苯环的不同位置,使苯酚在邻位、对位、间位发生了羟基化,生成邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚和对苯醌;其次苯环共轭结构被破坏,苯环被继续氧化生成脂肪族物质顺丁烯二酸、丁二酸和丙二酸;最后苯酚和中间产物持续被氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。代表顺丁烯二酸的色谱峰面积减少的较慢,说明苯环开环后氧化成脂肪族物质比较容易,但完全矿化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 比较困难。即苯酚的去除效果较好,但 COD 的去除效果不及苯酚,这与实验结果相一致。同时由图 9 和图 10 可知,在相同降解时间内,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作阳极相比 Fe 作阳极时,代表苯酚和中间产物的色谱峰面积减小的要快,即 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作阳极电 Fenton 对苯酚和中间产物的去除率高于 Fe 作阳极电 Fenton 的去除率。Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 降解含酚废水的效率较高。

## 4 结 论

(1) Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 法降解含酚废水适宜的操作条件为: pH 值 3.5、电解电压 5 V、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 投加量 0.1 g·L<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 2.94 mmol·L<sup>-1</sup>、反应时间 2 min,此时苯酚去除率为 94.14%,COD 去除率为 40.74%;反应时间 4 min 时,苯酚去除率为 99.1%,COD 去除率为 45.54%。

(2) 当 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 对苯酚和 COD 的去除率高于 Fe 阳极电 Fenton 和 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电催化反应去除率时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量、电解电压和需用时间分别仅为 Fe 阳极的 3/8、1/2 和 1/2,耗电费和试剂消耗费用少。原因是 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 过程中的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电催化反应与电 Fenton 反应产生协同效应,协同降解有机物的能力大于单独 Fe 阳极电 Fenton 和 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电催化反应降解有机物的能力。

(3) HPLC 分析显示,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 和 Fe 阳极电 Fenton 催化降解苯酚的过程一致,均是反应第一阶段羟基自由基与苯环发生亲电加成反应,生成邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚、对苯醌;第二阶段苯环氧化开环,生成脂肪族物质;第三阶段脂肪族物质氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。但在相同降解时间内,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极电 Fenton 催化降解含酚废水的效率较高。

## 参考文献:

- [1] BUSCA G, BERARDINELLI S, RESINI C, et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams; A short review of recent development[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2-3): 265-288.

- [2] RUI C M, ANDRE F R, ROSA M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1-3): 716-180.
- [3] Sprynskyy M, Ligor T, Lebedynets M, et al. Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1-3): 847-854.
- [4] GAO J, LIU Y Z, CHANG L F. Treatment of phenol wastewater using high gravity electrochemical reactor with multi-concentric cylindrical electrodes[J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2012, 14(2): 71-75.
- [5] GAO J, YAN J J, LIU Y Z, ZHANG J C, GUO Z Y. A novel electro-catalytic degradation method of phenol wastewater with Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes in high-gravity fields[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 76(3): 662-670.
- [6] 刘引娣, 刘有智, 高璟, 等. 超重力-电催化耦合降解含酚废水[J]. *化工进展*, 2015, 34(7): 2070-2074.  
LIU Yin-di, LIU You-zhi, GAO Jing, et al. Degradation of phenol in wastewater using high gravity coupled with catalytic method[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(7): 2070-2074.
- [7] Ghoneim M M, El-Desoky H S, Zidan N M, et al. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions[J]. *Desalination*, 2011, 274(1-3): 22-30.
- [8] 徐小妹, 潘顺龙, 李健生, 等. 多孔载体负载型 Fenton 催化剂降解酚类污染物的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(6): 1465-1474.  
XU Xiao-mei, PAN Shun-long, LI Jian-sheng, et al. Research progress of phenols degradation with Fenton catalyst supported on porous materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(6): 1465-1474.
- [9] 张招贤. 钛电极工学(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.  
ZHANG Zhao-xian. Titanium electrode technology[M]. Beijing: Metallurgical industry press, 2003.
- [10] DUAN X Y, MA F, YUAN Z X, et al. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO<sub>2</sub> anode[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, 44(1): 95-102.
- [11] HUANG C A, YANG S W, CHEN C Z, et al. Electrochemical behavior of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti anodes prepared with different surface pretreatments of Ti substrate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 320(25): 270-278.
- [12] HERRADA R A, MEDEL A, MANRÍQUEZ F, et al. Preparation of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vertical bar Ti electrodes by immersion, painting and electrophoretic deposition for the electrochemical removal of hydrocarbons from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 319(5): 102-110.
- [13] XIN Y L, XU L K, WANG J T, et al. Effect of sintering temperature on microstructure and electrocatalytic properties of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes by pechini method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(11): 1903-1907.
- [14] 马旭丽. EF 法降解苯酚及中间产物的高效液相色谱分析[D]. 太原: 太原理工大学, 2003.  
MA Xu-li. EF method of degradation of phenol and intermediate products of high performance liquid chromatography (HPLC) analysis[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2003.
- [15] GB11914-89. 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.  
GB11914-89. Water quality-Determination of the chemical oxygen demand-Dichromate method[S]. Beijing: China Standards Press, 2003.
- [16] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1-3): 33-50.
- [17] MA J, SONG W, CHEN C, et al. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(15): 5810-5815.
- [18] Mollah M Y, Schennach R, Parga J R, et al. Electrocoagulation (EC)-science and applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 84(1): 29-41.
- [19] Ghoneim M M, El-Desoky H S, Zidan N M. Electro-Fenton oxidation of sunset yellow FCF azo-dye in aqueous solutions[J]. *Desalination*, 2011, 274(1-3): 22-30.
- [20] WANG C T, CHOU W L, CHUNG M H, et al. COD removal from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode[J]. *Desalination*, 2010, 253(1-3): 129-134.

## Degradation of Phenol Wastewater by Electro-Fenton Method with Dimensionally Stable Anode of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

GAO Jing<sup>1,2</sup>, YAN Jun-juan<sup>1,2</sup>, LIU You-zhi<sup>1,2</sup>, GUO Zhi-yuan<sup>2</sup>, GUAN Zhang-bin<sup>2</sup>

(1. Shanxi Province Key Laboratory of Hige-oriented Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Aiming at the problem that in the degradation of phenol wastewater by Electro-Fenton, Fe of Fe anode is easily dissolved, which affects the degradation efficiency, the study on the degradation of phenol wastewater by Electro-Fenton was carried out using the dimensionally stable anode of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The degradation intermediate products and degradation process of phenol wastewater of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode and Fe anode for Fenton degradation of phenol were detected by high performance liquid chromatography (HPLC). Results show that when FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O dosage is 0.1 g · L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage is 2.94 mmol · L<sup>-1</sup>, initial pH is 3.5, voltage is 5 V and degradation time is 2 min, by using Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode, the removal efficiency of phenol and COD can reach 94.14% and 40.74%, respectively. When Fe anode is used, at the same initial pH, voltage and degradation time, the removal efficiencies of phenol and COD are 40.74% and 26.41%, respectively. Compared with the Electro-Fenton process of Fe anode, the Electro-Fenton method of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode has the advantages of less acid consumption, less H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, shorter reaction time, lower electrolysis voltage, lower consumption of electrode and better treatment effect for degrading phenol wastewater. The degradation process of phenol wastewater of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode and Fe anode for Fenton degradation of phenol are the same, but the degradation efficiency of phenol wastewater by Electro-Fenton method with Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode is higher in the same degradation time. This is because the electrocatalysis reaction using Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode and Electro-Fenton reaction can form a synergistic effect, the synergistic degradation of wastewater is more than that of alone Electro-Fenton reaction using Fe anode.

**Key words:** Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; electro-Fenton; electrolysis; catalysis; phenol wastewater

**CLC number:** TJ55; TQ09

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.013