

Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 阳极催化降解鲁奇炉煤气化 废水工艺的优化及动力学研究

高 璟*, 赵欢欢, 刘有智, 张栋铭

(中北大学, 超重力化工过程山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要:针对鲁奇炉煤气化废水中酚类污染物难降解而无法满生化处理的难题,采用热化学法制备钛铱钽催化电极(Ti/IrO₂-Ta₂O₅),并将其作为阳极对鲁奇炉煤气化废水进行电催化降解。结果表明,当电流密度为 50 mA/cm²、NaCl 质量浓度为 9.5 g/L、pH 为 4、降解时间为 180 min 时,苯酚和 COD 的去除率较高,分别可达 92% 和 48%。废水色度极大降低,BOD/COD 提高至 0.42,降解后的废水可满足生化处理要求。动力学研究表明,废水降解过程符合表观一级反应的动力学规律。

关键词: Ti/IrO₂-Ta₂O₅; 电催化; 鲁奇炉; 煤气化废水; 动力学

中图分类号: TQ035

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)09-0097-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.09.021

Process optimization and kinetics study for electrocatalytic degradation of Lurgi coal gasification wastewater by Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anode

GAO Jing*, ZHAO Huan-huan, LIU You-zhi, ZHANG Dong-ming

(Shanxi Provincial Key Laboratory of Hige-oriented Chemical Engineering, North University of China,
Taiyuan 030051, China)

Abstract: Ti/IrO₂-Ta₂O₅ catalytic anode prepared by thermochemical method is used for electrocatalytic degradation of Lurgi coal gasification wastewater to meet biochemical treatment requirements. The effects of current density, sodium chloride concentration, pH value, degradation time on phenol and COD removal efficiencies are investigated. The removal efficiencies of phenol and COD achieve 92% and 48%, respectively when the current density is 50 mA·cm⁻², sodium chloride concentration 9.5 g·L⁻¹, pH value 4, and degradation time 180 min. Wastewater chroma also reduces greatly and the ratio of BOD/COD increases to 0.42. The degraded wastewater can meet requirements of biochemical treatment. It is shown that the electrocatalytic degradation of Lurgi coal gasification wastewater accords with the apparent first-order kinetics law.

Key words: Ti/IrO₂-Ta₂O₅; electrocatalytic; Lurgi gasifier; coal gasification wastewater; kinetics

鲁奇炉煤气化废水经除尘预处理和酚氨回收后,所含的酚类物质的浓度较高,仍不能满足后续生化段进水指标要求,需将其降解成低毒或无毒的物质,否则无法进入后续处理和达标排放^[1-2]。目前,处理废水的方法很多^[3-10],其中电催化氧化法是在阳极催化作用下产生活性基团如羟基自由基(·OH)等,以氧化降解废水中的酚类等污染物^[11-14]。该方法在降解污染物过程中无需添加任何氧化试剂,从而避免废水二次污染,并且过程在常温、常压下进行,是一种清洁且环保的废水处理技术^[15-16]。近年来,在废水处理领域受到关注。

阳极催化性能的好坏关系到电催化氧化法降解废水中污染物的效率^[17-18]。目前,国内外在性能良好的催化阳极的研制方面开展了广泛研究。其中,

钛铱钽电极(Ti/IrO₂-Ta₂O₅)具有良好的电催化活性和稳定性^[19-20],但该电极应用于废水降解领域的研究却鲜有报道。

因此,笔者以 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极为阳极进行鲁奇炉煤气化废水的降解研究,考察了废水的降解效果和可生化性,以期为煤气化废水的处理提供应用数据。

1 实验部分

1.1 废水来源

取山西省某煤化工企业的酚氨回收工段出口的鲁奇炉煤气化废水进行电催化降解研究。废水中主要污染物为酚类等有机污染物。其中,苯酚质量浓度平均值为 1 670 mg/L, COD 平均值为

收稿日期:2018-12-14;修回日期:2019-07-13

基金项目:国家自然科学基金(青年)(21703208);山西省自然科学基金(青年)(201701D221047)

作者简介:高璟(1982-),女,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为废水治理技术,通讯联系人,zbgaojing@163.com。

6 440 mg/L。

1.2 实验仪器

电子扫描电镜, SU3500 型, 日本日立高新技术公司生产; 高效液相色谱仪, Ultimate3000 型, 美国戴安公司生产; 直流稳压电源, SPWM20200 型, 扬州华泰电子有限公司生产; COD 分析仪, Mui220 型, 河北上清电子科技有限公司生产; BOD 测定仪, ET99724-6 型, 哈纳仪器有限公司生产; pH 计, PHS-3E 型, 上海雷磁仪器厂生产; 电子天平, 328B 型, TG 上海有限公司生产。

1.3 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 阳极制备

纯钛基体处理: 用砂纸打磨纯钛基体, 置于 0.2 mol/L NaHCO₃ 溶液中超声清洗 5 min, 10% 草酸溶液煮沸刻蚀 2 h, 使得纯钛基体表面呈灰色麻面, 用蒸馏水反复冲洗干净后放入无水乙醇中备用。

涂层制备: 将 H₂IrCl₆·6H₂O 和 TaCl₅ 按照 Ir:Ta 摩尔比为 0.5:0.5 溶于盐酸和乙醇溶液中配制成涂层溶液。将其均匀涂刷于纯钛基体表面, 干燥后置于马弗炉中于 550℃ 热分解 10 min, 自然冷却至室温。继续刷涂、干燥、煅烧和冷却 20 次后, 即得 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 阳极。

1.4 实验装置

电催化降解鲁奇炉煤气化废水的实验装置如图 1 所示。该装置主要由直流稳压电源、电解池和阴阳电极板组成。其中, 电解池中煤气化废水容积固定为 1 L, Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极作阳极, 纯钛板作阴极, 电极尺寸为 100 mm × 100 mm × 1 mm。用 0.1 mol/L HCl 和 10% NaOH 调节废水 pH, 开启直流稳压电源进行研究。

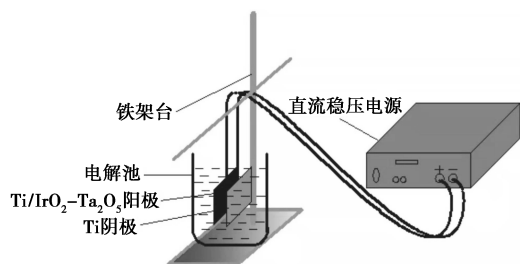


图 1 废水的电催化降解装置

1.5 分析方法

煤气化废水中苯酚质量浓度用高效液相色谱仪测定; 废水中 COD 质量浓度用重铬酸钾氧化消解光度法和 COD 分析仪测定; BOD 用五日培养法和 BOD 测定仪测定。当电催化降解后的废水 BOD/COD 大于 0.3 时, 其具有可生化性。

煤气化废水的降解效果以苯酚和 COD 的去除

率 η 衡量。去除率计算公式为:

$$\eta = [(c_0 - c_1)/c_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 、 c_1 分别为废水降解前后的苯酚质量浓度和 COD 质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 阳极表面形貌

热化学法制得的 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 阳极的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 阳极表面呈典型“泥裂”形貌, 由裂缝、平面区域和 IrO₂ 团聚体组成^[5-6]。说明形成 IrO₂-Ta₂O₅ 固溶物; 并且阳极表面致密, 裂纹多且细小, 说明涂层在高温下热分解所形成的裂纹在增加电极的比表面积的同时, 不会裸露钛基体; 同时, 阳极表面分散的细小颗粒 IrO₂ 较多, 这将有利于提高电极的电催化效果^[6]。使用 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 阳极进行电催化降解鲁奇炉煤气化废水研究。

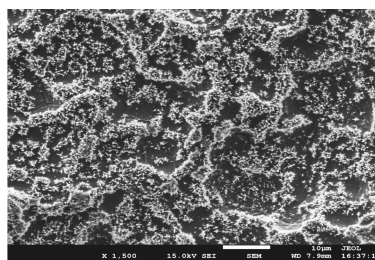
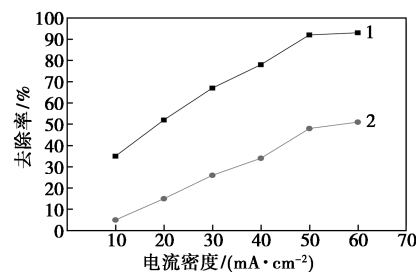


图 2 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 阳极 SEM 图

2.2 电流密度对去除率的影响

当 pH 为 4、NaCl 质量浓度为 9.5 g/L、降解时间为 180 min 时, 电流密度对废水中苯酚和 COD 去除率的影响如图 3 所示。



1—苯酚; 2—COD

图 3 电流密度对对废水中苯酚和 COD 去除率的影响

由图 3 可以看出, 随着电流密度的增大, 苯酚和 COD 的去除率均逐渐增大。当电流密度为 50 mA/cm² 时, 苯酚和 COD 的去除率达到较大, 之后变化不显著。原因是因为电流密度较大时, 电极

上产生的电荷量较多,生成的·OH较多,使得较多的苯酚和中间产物被电催化降解。但电流密度过大时,会加剧阳极上的析氧副反应,其会与污染物的降解反应产生竞争,能耗增大。因此,电流密度选择 50 mA/cm² 较适宜。

2.3 NaCl 质量浓度对去除率的影响

当电流密度为 50 mA/cm²、pH 为 4、降解时间为 180 min 时,电解质 NaCl 质量浓度对废水中苯酚和 COD 去除率的影响如图 4 所示。

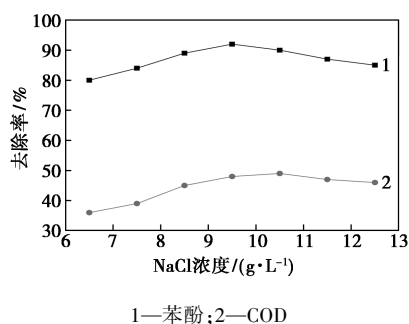


图 4 NaCl 质量浓度对废水中苯酚和 COD 去除率的影响

由图 4 可以看出,随着 NaCl 质量浓度的增大,苯酚和 COD 的去除率均先增大。这是因为 NaCl 质量浓度的增加会使降解污染物的 ClO⁻ 的生成量增多,所以苯酚和 COD 的去除率也随之增大。但 NaCl 质量浓度过大时,会加剧阳极上的析氯副反应,其会与污染物的降解反应产生竞争,导致苯酚和 COD 的去除率逐渐减小。当 NaCl 质量浓度为 9.5 g/L 时,苯酚的去除率较大。考虑到废水降解效果和电解质添加成本,适宜的 NaCl 电解质的质量浓度为 9.5 g/L。

2.4 pH 对去除率的影响

当电流密度为 50 mA/cm²、NaCl 质量浓度为 9.5 g/L、降解时间为 180 min 时,pH 对废水中苯酚和 COD 去除率的影响如图 5 所示。

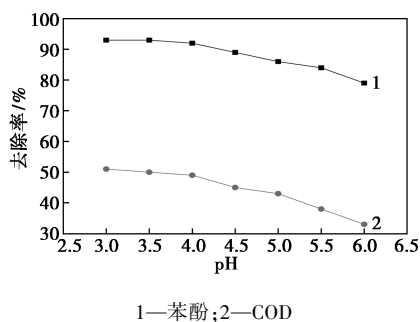


图 5 pH 对废水中苯酚和 COD 去除率的影响

由图 5 可以看出,酸性条件下的废水降解效果

优于碱性条件下的降解效果。这是因为 HClO 在溶液中存在电离平衡,酸性条件有利于 HClO 的生成,进而有利于苯酚和中间产物被氧化降解。并且,随着 pH 的增大,苯酚和 TOC 的去除率均呈现先平缓降低后迅速降低的趋势。当 pH 超过 4 时,苯酚和 TOC 的去除率降低较快。考虑到废水降解效果和耗酸成本,选择适宜的 pH 为 4。

2.5 降解时间对去除率的影响

当电流密度为 50 mA/cm²、NaCl 质量浓度为 9.5 g/L、pH 为 4 时,降解时间对废水中苯酚和 COD 去除率的影响如图 6 所示。

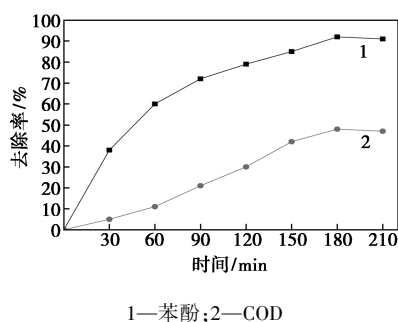


图 6 降解时间对去除率的影响

由图 6 可以看出,随着废水降解时间的延长,苯酚和 COD 的去除率均先增大后趋于不变。这是因为废水降解初期苯酚质量浓度较大,反应速率较快,苯酚降解的同时中间产物浓度也逐渐升高,体系中产生的·OH、HClO 等氧化剂同时用于降解苯酚和中间产物,从而使苯酚和 COD 的去除均逐渐增大。随着降解时间的延长,苯酚和中间产物的浓度逐渐降低,降解速率趋于缓慢,直至降解 180 min 时,苯酚和 COD 的去除率较高,分别可达 92% 和 48%,并逐渐趋于不变。因此,选取废水降解时间为 180 min 较为适宜。

2.6 动力学研究

2.6.1 动力学模型

电催化降解废水过程主要依靠间接电催化氧化反应产生的·OH 攻击有机污染物分子 R,将其降解为产物 P。因此,直接电催化氧化反应可忽略,则发生的主要反应为:



电催化降解反应的速率方程式为:

$$-dc_{(R)}/dt = dc_{(P)}/dt = k[c_{(R)}]^\alpha [c_{(\cdot OH)}]^\beta \quad (3)$$

式中: $c_{(R)}$ 、 $c_{(P)}$ 、 $c_{(\cdot OH)}$ 分别为有机污染物、降解产物、羟基自由基的浓度; α 和 β 分别为有机污染物和羟基自由基的反应分级数; t 为反应时间; k 为反应速率常数。 $\alpha+\beta=n$, n 为反应级数。

在水相反应体系中, $\cdot\text{OH}$ 的寿命仅有 $10^{-9} \text{ s}^{[21]}$, 产生 $\cdot\text{OH}$ 迅速与有机物反应, 可看作一稳态过程, 废水中有机物的浓度为常数^[22], 则电催化降解反应的速率方程式可简化为:

$$-dc_{(R)}/dt = dc_{(P)}/dt = k[c_{(R)}]^n \quad (4)$$

假设电催化降解鲁奇炉煤气化废水过程遵循准一级动力学规律, 则反应速率方程为:

$$\ln(c_0/c_t) = kt \quad (5)$$

通过绘制 $\ln(c_0/c_t)$ 与 t 的关系图得直线的斜率, 即为反应速率常数。

2.6.2 动力学实验

在适宜的废水降解条件下, 选用图 6 的实验数据进行鲁奇炉煤气化废水电催化降解过程的动力学研究。拟合废水电催化降解过程中 $\ln(c_0/c_t)$ 随 t 变化的关系如图 7 所示。

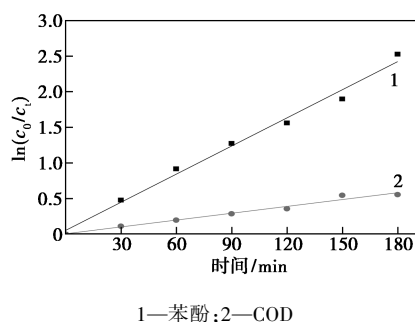


图 7 废水电催化降解过程中 $\ln(c_0/c_t)$ 随 t 变化的直线拟合图

由图 7 可以看出, 废水电催化降解过程中苯酚和 COD 的 $\ln(c_0/c_t)$ 随 t 的变化均呈现很好的线性关系, 表明电催化降解鲁奇炉煤气化废水过程符合表观一级反应的动力学规律, 动力学方程分别为: $\ln(c_0/c_t) = 0.013t + 0.051$ 和 $\ln(c_0/c_t) = 0.003t + 0.005$, 反应速率常数分别为 0.013 min^{-1} 和 0.003 min^{-1} 。COD 的电催化降解速率相比苯酚而言较慢。因此, 废水电催化降解过程中 COD 去除率相比苯酚而言较低, 需要生化法进一步去除。

2.7 废水降解前后效果对比

在适宜的废水降解条件下, 鲁奇炉煤气化废水电催化降解前后的结果如表 1 所示。

表 1 废水电催化降解前后的指标对比

废水指标	苯酚质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	BOD/COD	色度
废水降解前	1670	6440	0.17	17200 倍
废水降解后	134	3349	0.42	460 倍

由表 1 可知, 电催化降解鲁奇炉煤气化废水后苯酚和 COD 的去除率分别为 92% 和 48%, 使得废水色度极大降低, 由降解前的 17 200 倍降低至 460 倍。同时, 废水降解前后的 BOD/COD 由 0.17 提高至 0.42。虽然 COD 的去除率相比苯酚而言较低, 但废水的可生化性极大提高, 满足后续可生化处理工段要求, 并且该过程无需添加氧化试剂, 可避免废水二次污染。因此, 用 $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极催化降解鲁奇炉煤气化废水可作为废水生化处理前的一种清洁的预处理技术。

3 结论

利用热化学法制备的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极为阳极, 对鲁奇炉煤气化废水进行电催化降解研究。当电流密度为 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、电解质 NaCl 质量浓度为 $9.5 \text{ g}/\text{L}$ 、 pH 为 5、降解时间为 180 min 时, 苯酚和 COD 的去除率分别为 92% 和 48%, 废水色度极大降低, BOD/COD 由降解前 0.17 提高至 0.42, 废水降解过程符合表观一级反应的动力学规律。煤气化废水电催化降解效果良好, 满足后续生化工段进水指标要求; 该方法无需添加氧化试剂, 常温和常压下操作, 清洁且环保。

参考文献

- [1] Zhuang Haifeng, Han Hongjun, Hou Baolin, *et al.* Heterogeneous catalytic ozonation of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater using sewage sludge based activated carbon supported manganese and ferric oxides as catalysts [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166(08): 178-186.
- [2] 张俊霞. 鲁奇炉煤气化废水处理[J]. 中氮肥, 2014, (04): 9-12.
- [3] 麻晓越, 孙治荣. 电催化技术在有机化工废水处理中的研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(3): 42-46.
- [4] Xu Peng, Ma Wencheng, Hou Baolin, *et al.* A novel integration of microwave catalytic oxidation and MBBR process and its application in advanced treatment of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 177(28): 233-238.
- [5] Hou Baolin, Han Hongjun, Zhuang Haifeng, *et al.* A novel integration of three-dimensional electro-Fenton and biological activated carbon and its application in the advanced treatment of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 721-725.
- [6] Zhuang Haifeng, Han Hongjun, Shan Shengdao. Treatment of British Gas/Lurgi coal gasification wastewater using a novel integration of heterogeneous Fenton oxidation on coal fly ash/sewage sludge carbon composite and anaerobic biological process [J]. *Fuel*, 2016, 178(15): 155-162.

- [7] Wang Wei, Ma Wencheng, Han Hongjun, *et al.* Thermophilic anaerobic digestion of Lurgi coal gasification wastewater in a UASB reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2441-2447.
- [8] Wang Zixing, Xu Xiaochen, Chen Jie, *et al.* Treatment of Lurgi coal gasification wastewater in pre-denitrification anaerobic and aerobic biofilm process [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(4): 899-905.
- [9] Wang Zixing, Xu Xiaochen, Gong Zheng, *et al.* Removal of COD, phenols and ammonium from Lurgi coal gasification wastewater using A₂O-MBR system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235-236(15): 78-84.
- [10] Hu Xuewei, Chen Kai, Lai Xinke, *et al.* Treatment of pretreated coal gasification wastewater (CGW) by magnetic polyacrylic anion exchange resin [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(2): 2040-2044.
- [11] Parminder Kaur, Jai Prakash Kushwaha, Vikas Kumar Sangal. Electrochemical oxidative treatment of real textile wastewater in continuous reactor: Degradation pathway and disposability study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 346(15): 242-252.
- [12] Aris Mukimin, Nur Zen, Agus Purwanto, *et al.* Application of a full-scale electrocatalytic reactor as real batik printing wastewater treatment by indirect oxidation process [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(5): 5222-5232.
- [13] Zhang Yonghao, Yu Tingting, Han Weiqing, *et al.* Electrochemical treatment of anticancer drugs wastewater containing 5-Fluoro-2-Methoxypyrimidine using a tubular porous electrode electrocatalytic reactor [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220(1): 211-221.
- [14] Aris Mukimin, Hanny Vistanty, Nur Zen. Oxidation of textile wastewater using cylinder Ti/ β -PbO₂ electrode in electrocatalytic tube reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 220(1): 430-437.
- [15] Deng Dongli, Deng Fei, Tang Bobin, *et al.* Electrocatalytic reduction of low-concentration thiamphenicol and florfenicol in wastewater with multi-walled carbon nanotubes modified electrode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 332(15): 168-175.
- [16] Emmanuel Mousset, Zuxin Wang, Hugo Olvera-Vargas, *et al.* Advanced electrocatalytic pre-treatment to improve the biodegradability of real wastewater from the electronics industry-A detailed investigation study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360(15): 552-559.
- [17] 冯玉杰. 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: 176-195.
- [18] 张招贤. 涂层钛电极 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014: 283-289.
- [19] Yan Zhenwei, Zhao Yanwen, Zhang Zhanzhe, *et al.* A study on the performance of IrO₂-Ta₂O₅ coated anodes with surface treated Ti substrates [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157(5): 345-350.
- [20] Rosa Alhelí Herrada, Gustavo Acosta-Santoyo, Selene Sepúlveda-Guzmán, *et al.* IrO₂-Ta₂O₅/Ti electrodes prepared by electrodeposition from different Ir; Ta ratios for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263(10): 353-361.
- [21] Kazuhiko Takeda, Katsunari Fujisawa, Hitoshi Nojima, *et al.* Hydroxyl radical generation with a high power ultraviolet light emitting diode (UV-LED) and application for determination of hydroxyl radical reaction rate constants [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 340(1): 8-14.
- [22] Fang Yanfen, Deng Anping, Huang Yingping. Determination of hydroxyl radical in Fenton system [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 20(10): 1235-1240. ■
-
- (上接第96页)
- [4] 阎若思, 王瑞, 刘星. 相变材料微胶囊在蓄热调温智能纺织品中的应用 [J]. *纺织学报*, 2014, 35(9): 155-164.
- [5] 蔡利海, 张兴祥. 相变材料微胶囊的研究与应用 [J]. *材料导报*, 2002, 16(12): 61-64.
- [6] 颜超. 聚氨酯型相变微胶囊的制备及在 Outlast/真丝织物上的应用 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2010.
- [7] 林鹤鸣, 司琴, 杨雷, 等. 纳米相变胶囊及其整理棉织物的调温性能 [J]. *纺织学报*, 2009, 30(5): 95-99.
- [8] Nejman A, Goetzendorf-Grabowska B. Heat balance of textile materials modified with the mixtures of PCM microcapsules [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 569(18): 144-150.
- [9] 吴玉江. SiO₂ 胶体微球的制备及其在纺织品上自组装结构生色中的应用 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- [10] 刘鑫. 无机物包覆正十四烷微胶囊相变材料研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [11] Liu H, Wang X, Wu D. Tailoring of bifunctional microencapsulated phase change materials with CdS/SiO₂, double-layered shell for solar photocatalysis and solar thermal energy storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 134: 603-614.
- [12] Chai L, Wang X, Wu D. Development of bifunctional microencapsulated phase change materials with crystalline titanium dioxide shell for latent-heat storage and photocatalytic effectiveness [J]. *Applied Energy*, 2015, 138: 661-674.
- [13] Yu S, Wang X, Wu D. Microencapsulation of *n*-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation [J]. *Applied Energy*, 2014, 114(2): 632-643.
- [14] Zhang X, Wang X, Wu D. Design and synthesis of multifunctional microencapsulated phase change materials with silver/silica double-layered shell for thermal energy storage, electrical conduction and antimicrobial effectiveness [J]. *Energy*, 2016, 111: 498-512.
- [15] 付路军, 董发勤, 何平等. 癸酸-肉豆蔻酸/硅藻土定形相变储能材料制备及性能研究 [J]. *功能材料*, 2013, 44(10): 1465-1468. ■