

# 三维电解-生化法对 4-氯酚废水的去除试验研究

宋 洋, 杨诗俏, 贾小童, 丁原红\*, 朱卫国, 赵 威

(青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266000)

**摘要:**利用三维电解-生化法组合工艺协同降解 4-氯酚废水。自制催化极板(Ti/Ru-Ir-SnO<sub>2</sub>)并进行电化学表征。通过电解预处理实验考察了电极板、电解体系、三维粒子加量、电压、电解质浓度对 4-氯酚去除效果的影响。通过生化法后续处理实验考察了经过 0、10、20、30 min 电解预处理的 4-氯酚溶液对生化处理效果的影响。结果表明,电解 30 min 废水的可生化性大大提高,然后利用好氧活性污泥法继续降解 10 h 后,去除率达到 90.05%。

**关键词:**4-氯酚;三维电解;好氧活性污泥法

**中图分类号:**X703.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)08-0180-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.038

## Removal of 4-chlorophenol in wastewater by three-dimensional electrolysis-biochemical method

SONG Yang, YANG Shi-qiao, JIA Xiao-tong, DING Yuan-hong\*, ZHU Wei-guo, ZHAO Wei

(College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, China)

**Abstract:**An experimental study is carried out by using three-dimensional electrolysis-biochemical method to degrade 4-chlorophenol containing wastewater. Catalytic plate (Ti/Ru-Ir-SnO<sub>2</sub>) is made and its electrochemical properties are characterized. The effects of some parameters, such as electrode plate, electrolysis system, three-dimensional particle dosage, voltage and electrolyte concentration are investigated through electrolysis pretreatment process. The effect of the 4-chlorophenol solutions that are pre-treated for different electrolysis time (0 min, 10 min, 20 min and 30 min) on the biochemical treatment efficiency is investigated. The 4-chlorophenol containing wastewater that has been electrolyzed for 30 minutes exhibits a better biodegradability, reaching a removal rate of 90.05% after degrading for 10 h by aerobic activated sludge method.

**Key words:**4-chlorophenol; three-dimensional electrolysis; aerobic activated sludge process

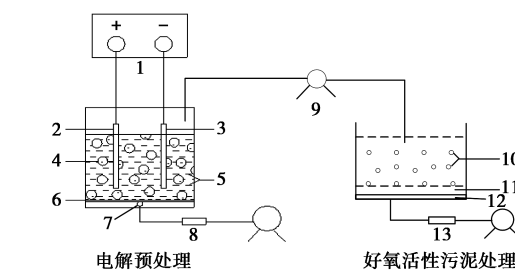
氯酚类有机物作为有机溶剂广泛应用于除草剂、杀菌剂和一些药物的生产过程,具有“三致”(致癌、致畸、致突变)特性<sup>[1-2]</sup>,毒性很强且化学性质稳定,在自然界中不容易被降解,被美国环保局(EPA)列为优先控制污染物<sup>[3]</sup>。

目前,氯酚类有机物常用的处理方法有生化法、物理法、化学法以及高级氧化技术。物理法如吸附、萃取、膜分离法都只是将有机物从废水中转移出来,并没有将有机物彻底分解;化学法通常需要添加大量药剂;高级氧化技术如电解法因具有反应彻底、处理周期短等优点<sup>[4]</sup>,是一种很有前景的处理有机废水的方法;生化法被普遍应用于污水处理厂,具有废水处理量大、能耗低的特点。笔者采用三维电解-生化法协同降解 4-氯酚废水,综合了电解法降解效率高和生物法处理能耗低、处理量大的优点,并对降解机理进行了探讨<sup>[5-6]</sup>。

## 1 实验装置与方法

### 1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。电解预处理装置主要由催化阳极(Ti/Ru-Ir-Sn)、钛阴极和三维粒子构



1—直流稳压电源;2—催化电极;3—钛电极;4—气泡;  
5—导电粒子;6—多空板;7—进气口;8—空气泵;9—蠕动泵;  
10—气泡;11—活性污泥层;12—多空板;13—空气泵

图 1 实验装置图

收稿日期:2018-11-10;修回日期:2019-06-13

作者简介:宋洋(1992-),男,硕士研究生,研究方向为水污染治理,17853246032@163.com;丁原红(1976-),男,博士,副教授,研究方向为工业废水处理,通讯联系人,2221352115@qq.com。

成<sup>[7-8]</sup>,有效容积为 120 mL,极板的表面积为 50 cm<sup>2</sup>,厚度为 0.2 cm,极板间距为 2 cm。电源为 Agilent E3649A 直流稳压电源。好氧活性污泥处理装置主要由曝气泵和 500 mL 容积反应器组成。

## 1.2 实验方法

电解预处理:采用人工配置的原水,4-氯酚质量浓度为 30~70 mg/L,质量浓度梯度为 10 mg/L。以氯化钠为支持电解质。氯酚去除率  $\eta$  计算式为:

$$\eta = (1 - C_t/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_0$ 、 $C_t$  分别为未电解和电解  $t$  时刻 4-氯酚的质量浓度。

电解反应过程:将一定质量浓度的 4-氯酚废水溶液加入电解槽,调整好极板间距和电源,添加一定量的电解质氯化钠和三维粒子。每隔 20 min 取样测定吸光度。

好氧活性污泥法后续处理:采用培养好的活性污泥对经过一定电解时间的 4-氯酚溶液进行生化处理,每隔 120 min 取样测定吸光度。通过污泥呼吸速率表征溶液可生化性的变化,确定最佳的电解预处理时间。

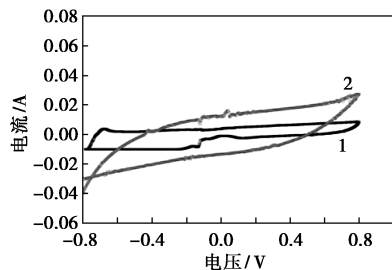
主要分析仪器:上海辰华仪器有限公司 CHI600E 型电化学工作站;Shimadzu UV-2600 紫外-可见分光光度计;溶解氧仪。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 极板电化学表征

#### 2.1.1 循环伏安性能(CV)

利用循环伏安法扫描催化板与钛极板电势区间上所出现的氧化还原反应<sup>[9]</sup>。测试条件:扫描速度  $V=20$  mV/s,4-氯酚质量浓度  $C=40$  mg/L,电解质质量浓度为 0.7 g/L 的 NaCl 溶液。生成的电流-电势曲线如图 2 所示。



1—钛电极;2—催化电极

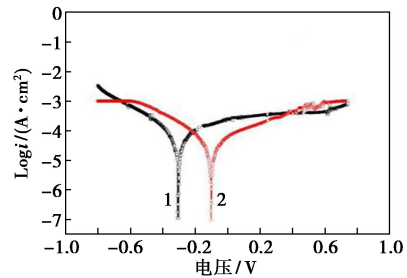
图2 催化极板和钛极板的循环伏安曲线

由图 2 可以看出,催化电极(Ti/Ru-Ir-SnO<sub>2</sub>)的析氧电位明显高于钛电极的析氧电位<sup>[10]</sup>,表明催化极板相对于钛极板更难以发生析氧副反应,电流

效率大大提高。此外,催化电极循环伏安曲线中-0.1 V 和 0.1 V 电位有明显的氧化峰出现,峰电流也较钛电极明显提高,表明 4-氯酚在催化电极表面发生了强烈的氧化反应。这是由于催化电极表面负载的催化剂(如钌、铱、钨等)能够促进氧化降解反应<sup>[11]</sup>,提高废水中 4-氯酚的去除率。

#### 2.1.2 极化曲线

在用电化学法处理有机物的实验中,不仅要考虑电极板的催化能力、氧化电位的高低,还要考虑电极板的抗腐蚀能力。通过测试不同极板的极化曲线来表征电极板的抗腐蚀能力。不同极板的极化曲线如图 3 所示。



1—钛电极;2—催化电极

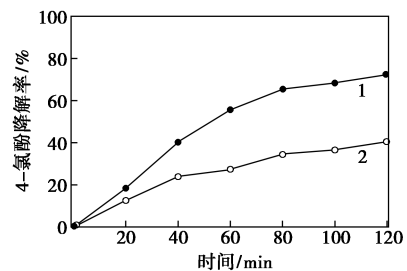
图3 催化极板和钛极板的极化曲线

由图 3 可以看出,催化极板的腐蚀电位由-0.305 V 正移到-0.098 V,腐蚀电位明显右移。这是因为催化极板钛基体上涂覆的钌、铱、钨等金属改善了金属的表面状态,形成了一层致密的氧化物保护层,提高了自身的耐腐蚀性能和热力学稳定性。

### 2.2 电化学催化降解试验结果分析

#### 2.2.1 不同电极板体系对 4-氯酚的处理效果

设计了 2 组不同的电极板体系:催化-钛体系、钛-钛体系,在二维条件下(不添加三维粒子)降解 4-氯酚。不同电极体系对 4-氯酚的降解效果如图 4 所示。



1—催化-钛体系;2—钛-钛体系

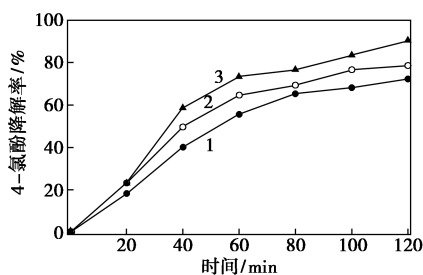
图4 二维电极不同阳极板对 4-氯酚的去除效果的影响

从图 4 中可以看出,120 min 的反应时间内,

2 组电极板体系中的 4-氯酚质量浓度都有不同程度的降低。催化-钛体系对 4-氯酚的去除率达到 72.35%，钛-钛体系对 4-氯酚的去除率较低，只有 40.54%。这是由于在催化-钛体系中，阳极使用的是经过改性的催化电极，基板上负载有高催化活性的金属(如钌、铈、钡等)，改性过的催化电极具有更高的析氧电位和催化活性，产生的强氧化性羟基自由基具有氧化分解 4-氯酚的效果。通过对 2 组电极体系降解效果的比较可以看出，催化-钛电极体系对 4-氯酚降解效果更好。因此，选择催化-钛体系对 4-氯酚进行后续电化学降解。

### 2.2.2 不同电解体系对 4-氯酚的处理效果

考察了 3 种不同电解体系对 4-氯酚去除效果的影响，结果如图 5 所示。



1—二维;2—普通活性炭;3—涂覆活性炭

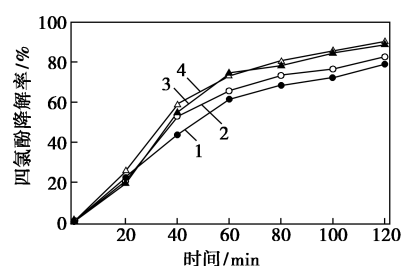
图 5 不同电极体系对 4-氯酚去除效果的影响

从图 5 中可以看出，120 min 的反应时间内，相比二维电极体系，添加普通活性炭粒子体系、涂覆活性炭粒子所构成的三维电极体系对 4-氯酚的去除率均有明显提高。添加普通活性炭粒子电极体系 120 min 反应时间内降解率由 72.35% 提高到 78.67%；添加涂覆活性炭粒子电极体系 120 min 内对 4-氯酚的降解率由 72.35% 提高到 88.45%。实验结果表明：自制的涂覆活性炭粒子对 4-氯酚的去除率比普通活性炭粒子的去除率明显提高<sup>[12]</sup>。这不仅是因为活性炭表面丰富的官能团为反应器增加了更多的电化学反应界面和活性点位，更主要的是由于活性炭表面涂覆了具有催化活性的金属元素促进了对有机物的降解。因此，选用催化-钛-涂覆活性炭体系作为最佳电解体系。

### 2.2.3 不同涂覆活性炭粒子质量对 4-氯酚的去除效果

不同涂覆活性炭粒子质量对 4-氯酚的去除效果如图 6 所示。

从图 6 可以看出，导电粒子质量从 8 g 增加到 11 g 时，4-氯酚的去除率有不同程度的增加。当粒



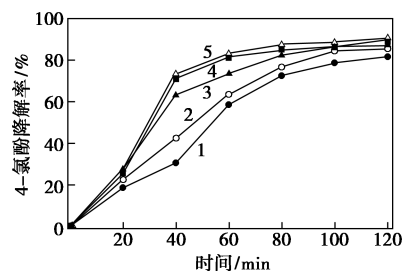
1—8 g;2—9 g;3—10 g;4—11 g

图 6 不同涂覆活性炭粒子质量对 4-氯酚的去除效果的影响

子质量增加到一定程度后，去除率趋于平缓，导电粒子的质量为 10 g 时，4-氯酚的去除率最高为 92.66%，去除率达到最大，再增加粒子质量到 11 g 时，去除效率不再增加。表明过多的粒子投加量反而会导致短路电流，降低反应的效率。因此，最佳涂膜活性炭粒子质量为 10 g。

### 2.2.4 不同电压对 4-氯酚的处理效果

外加电压是影响电化学氧化降解 4-氯酚的重要因素之一，外加电压对降解率的影响如图 7 所示。



1—7 V;2—8 V;3—9 V;4—10 V;5—11 V

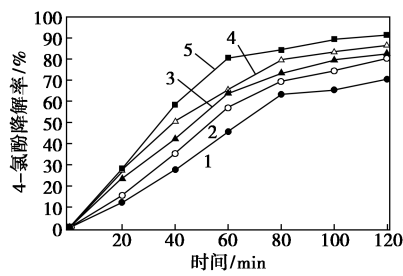
图 7 不同电压对 4-氯酚去除效果的影响

由图 7 可以看出，随着外加电压的增加，4-氯酚去除率有不同程度的提高。当电压由 10 V 提高到 11 V 时，电解 120 min 去除率反而略有下降。这是因为氧化还原电位会影响降解过程中活性物质如羟基自由基、过氧化氢等的产生量<sup>[13-14]</sup>，存在最佳的氧化还原电位，当达到最佳的反应电压后，对有机物的去除效率就不会再增加。因此，综合考虑降解效率和处理成本，确定最佳的反应电压为 10 V。

### 2.2.5 不同电解质质量浓度对 4-氯酚的去除效果

以氯化钠为支持电解质，考察氯化钠质量浓度对 4-氯酚去除率的影响，结果如图 8 所示。

从图 8 中可以看出，反应 120 min 内，氯化钠的加入对 4-氯酚的去除率提高明显。氯化钠质量浓度为 0.4 g/L 时，去除率由 70.4% 提高到 80.3%，提高了 14.06%。这是因为 4-氯酚属于有机物，溶液



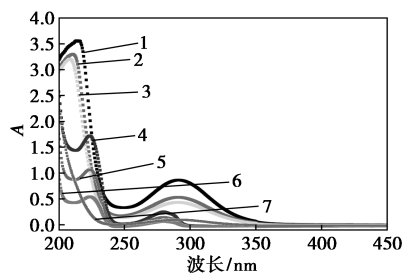
1—0 g/L;2—0.4 g/L;3—0.5 g/L;4—0.6 g/L;5—0.7 g/L

图8 不同电解质质量浓度对4-氯酚去除效果影响

的导电性较差,因此降解率较低,而电解质 NaCl 的加入一方面提高了溶液的导电性,使反应更加容易进行;另一方面电解质 NaCl 的加入也给溶液中引入了  $\text{Cl}^-$ ,溶液中的  $\text{Cl}^-$  会在阳极被氧化为  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  又会与水反应生成具有强氧化性的  $\text{HClO}$  和  $\text{ClO}^-$ ,对4-氯酚具有氧化分解的作用<sup>[15]</sup>。在 NaCl 质量浓度为 0.4~0.7 g/L 的范围内,随着 NaCl 质量浓度的不断提高,降解效率有着不同程度的提高,质量浓度为 0.7 g/L 时去除率最高达到 91.3%。但是,氯化钠质量浓度过大会大大提高降解成本。因此,确定最佳电解质 NaCl 质量浓度为 0.7 g/L。

#### 2.2.6 对4-氯酚降解产物的分析

对4-氯酚电解后的产物进行紫外全波段扫描,不同电解时间的扫描结果如图9所示。



1—0 min;2—20 min;3—40 min;4—60 min;5—80 min;  
6—100 min;7—120 min

图9 不同电解时间4-氯酚全波段扫描图

从图9中可以看出,在电解反应前,4-氯酚原始溶液在 225 nm 和 280 nm 处有 2 个吸收峰,随着电解时间的增加吸收峰逐渐降低,电解时间为 120 min 时,电解溶液的吸收峰已经趋于平缓无法清楚辨认,说明在电解开始后,4-氯酚被持续降解,质量浓度逐渐降低。电解 60 min 后,4-氯酚特征吸收峰出现在 240 nm 和 290 nm 附近,这是由于 4-氯酚吸收峰发生红移,4-氯酚转变为其他物质<sup>[16]</sup>,其浓度随着电解时间的增加而降低。查阅相关文献,

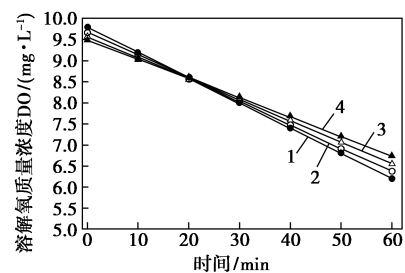
波长范围在 240、290 nm 附近的物质是苯醌、对苯二酚,其他产物直接转化为小分子有机酸,最终彻底生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[17-18]</sup>。

### 2.3 好氧活性污泥法后续处理

#### 2.3.1 不同电解时间处理后的4-氯酚废水对污泥活性的影响

电化学预处理试验结果表明,三维电极体系实现了对4-氯酚的有效降解,但只采用电解法处理4-氯酚废水存在能耗过大的问题。因此,采用三维电解-生化联合处理方法,通过电解预处理实现对4-氯酚的部分电解以提高废水的可生化性,再用好氧活性污泥法进行生化处理<sup>[19-20]</sup>。既可缩短电解反应时间,降低能耗,又可实现对4-氯酚废水的大规模处理。

不同电解时间处理后的4-氯酚废水对活性污泥的耗氧情况如图10所示,其动力学参数如表1所示。



1—0 min;2—10 min;3—20 min;4—30 min

图10 不同电解反应时间下活性污泥的耗氧情况

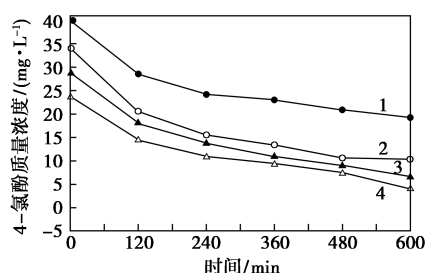
表1 不同电解反应时间条件下活性污泥耗氧动力学参数

电解时间/min	K1	R2
原水	0.0473	0.998
10	0.0498	0.999
20	0.055	0.998
30	0.0598	0.999

用活性污泥的耗氧速率表征水样的可生化性高低<sup>[21]</sup>,由图7可以看出,不同电解时间水样中活性污泥的耗氧情况存在差异。从表1可以清楚地看出,活性污泥耗氧速率大小顺序:30 min(0.0598) > 20 min(0.055) > 10 min(0.0498) > 原水(0.0473),说明水样的可生化性大小为:30 min > 20 min > 10 min > 原水。

#### 2.3.2 电解-生化法协同降解4-氯酚废水效果

电解-生化法协同降解4-氯酚废水效果如图11所示。



1—电解 0 min; 2—电解 10 min; 3—电解 20 min; 4—电解 30 min

图 11 电解-生物法协同降解实验

电解预处理一段时间后采用活性污泥法继续进行降解<sup>[22]</sup>。由图 11 可以看出,电解预处理 0 min 后转为活性污泥法继续进行降解的去除率比电解预处理 10、20、30 min 再转为活性污泥法的最终降解率要明显低。电解 0 min 4-氯酚质量浓度由 40 mg/L 降低到 19.32 mg/L,最终降解率为 51.7%,效果最差;电解 30 min 4-氯酚质量浓度由 24 mg/L 降低到 4.78 mg/L,最终降解率为 90.05%,效果最好。

### 3 结论

(1) 电解预处理最佳条件为:外加电压为 10 V、三维粒子质量浓度为 8 g/L、氯化钠质量浓度为 0.7 g/L。实验结果表明,反应时间为 120 min 对 4-氯酚去除率最高为 92.66%,可生化性大大提高,有利于后续生物降解的进行。

(2) 自制的催化极板由于负载有钨、铌、钡等金属粒子,具有良好的电化学性能和催化效果;自制的涂覆活性炭粒子负载 Ru、Ir、Sn 提高了降解效果。

(3) 三维电解-生物法协同降解 4-氯酚。电解 30 min 后转为好氧活性污泥继续进行处理,10 h 后去除率达到 90.05%,效果最佳。实验表明,三维电解-生化法协同对 4-氯酚废水的降解有很好的效果。

### 参考文献

- [1] 何艳,徐颖华,马淳安.氯代有机污染物的电化学还原脱氯降解技术研究进展[J].广州化工,2011,39(9):27-30.
- [2] Dong Z P, Le X D, Dong C X, et al. Ni@Pd core-shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol[J]. Appl Catal B, 2015, 162:372-380.
- [3] Pera-Titum, Garca-Molina V, Banosm, et al. Degradation of chlorophenols by advanced oxidation processes: A general review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(4):219-256.
- [4] 赵敏.三维电极法深度处理制药废水的研究[D].郑州:郑州大学,2012.
- [5] 杨婷.生物电化学系统处理 4-氯酚废水的实验研究[D].哈尔

滨:哈尔滨工程大学,2012.

- [6] Li X, Wu Y, Zhu W, et al. Enhanced electrochemical oxidation of synthetic dyeing wastewater using SnO<sub>2</sub>-Sb-doped TiO<sub>2</sub>-coated granular activated carbon electrodes with high hydroxyl radical yields[J]. Electrochimica Acta, 2016, 220:276-284.
- [7] Samet Y, Chaabane Elaoud S, Ammar S, et al. Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO<sub>2</sub> anodes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(3):614-619.
- [8] 王立璇,马宏瑞,孟高飞,等.DSA 电极催化氧化法处理制药废水的应用研究[J].工业水处理,2017,37(7):35-38.
- [9] 王恩通.锂离子电池钠掺杂 LiFePO<sub>4</sub> 的电化学性能测试[J].世界有色金属,2017,(23):27-29.
- [10] 李红艺.Ti/PbO<sub>2</sub>-Sn 电极制备及在含酚废水处理中的应用研究[D].南京:南京理工大学,2016.
- [11] 冯一伟,胡亚鹏,柴涛.DSA 电催化氧化法深度处理煤化工废水[J].水处理技术,2017,43(1):105-110.
- [12] Zhou Juan, Chen Quanyuan, Han Yuxiang, et al. Enhanced catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd catalysts supported on nitrogen-doped graphene [J]. RSC Advances, 2015, 5(111):91363-91371.
- [13] Novel integrated carbon particle based three dimensional anodes for the electrochemical degradation of reactive dyes [J]. RSC Advances, 2015, 5(14):10798-10808.
- [14] Szyrkowicz L, Kaul S N, Neti R N, et al. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater[J]. Water Res, 2005, 39(8):1601-1609.
- [15] Electrochemical oxidation of activated sludge by using direct and indirect anodic oxidation [J]. Desalination and Water Treatment, 2015 56(8):2234-2245.
- [16] Feng Y, Cui YH, Liu J, et al. Factors affecting the electro-catalytic characteristics of Eu doped SnO<sub>2</sub>/Sb electrode[J]. Hazard Mater, 2010, 178:29-34.
- [17] Kushwaha J P, Srivastava V C, Mall I D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal[J]. Sep Purif Technol, 2010, 76:198-205.
- [18] Mondal B, Srivastava V C, Mall I D. Electrochemical treatment of dye-bath effluent by stainless steel electrodes: Multiple response optimization and residue analysis [J]. Environ Sci Health A, 2012, 47:2040-2051.
- [19] Ye F X, Shen D S. Acclimation of anaerobic sludge degrading chlorophenols and the biodegradation kinetics during acclimation period [J]. Chemosphere, 2004, 54(10):1573-1580.
- [20] Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: A review of the combined approaches [J]. Hullebusch, Giovanni Esposito, Mehmet A. Oturan. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(14):8493-8524.
- [21] Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review [J]. Energy Environmental Protection, 2012, 409(20):4141-4166.
- [22] Effect of hydraulic retention time (HRT) on the biodegradation of trichloroethylene wastewater and anaerobic bacterial community in the UASB reactor [J]. Applied Microbiology, 2015, 99(4):1977-1987. ■