

电化学氧化法处理含硫污水的研究进展

鲍元旭,袁 瑞,李余才,曾令有,赵瑞玉*,刘晨光

(重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

摘要:介绍了电化学氧化法处理含硫污水的研究进展,阐述了电化学氧化机理,详细介绍了碳素材料电极、DSA、BDD 电极应用于电化学氧化处理含硫污水的研究进展,讨论了 Cl^- 、有机物、温度、pH、电化学参数等对电化学氧化处理含硫污水的影响。

关键词:电化学氧化;硫化物;污水

中图分类号:X523;TE991.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0042-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.011

Application and development of electrochemical oxidation in treatment of sulfur-containing sewage

BAO Yuan-xu, YUAN Rui, LI Yu-cai, ZENG Ling-you, ZHAO Rui-yu*, LIU Chen-guang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The research development of electrochemical oxidation, carbon material electrode, DSA and BDD electrode in treatment of sulfur-containing sewage is reviewed. The mechanism of electrochemical oxidation is described. The effects of Cl^- , organic substances, temperature, pH and electrochemical parameters on the treatment of sulfur-containing sewage are also discussed.

Key words: electrochemical oxidation; sulfide; sewage

含硫污水主要指含有大量无机硫化物(H_2S 、 HS^- 、 S^{2-})的污水。污水中挥发出来的 H_2S 会造成人畜中毒, HS^- 、 S^{2-} 会造成金属管道的腐蚀等一系列问题。近年来,国家环保法规日益严格,对含硫污水的处理提出了更高的要求。传统的含硫污水处理工艺需要添加大量的化学药剂,不仅提高了成本,而且会造成二次污染^[1]。因此,研发更为高效环保的含硫污水处理技术具有重要意义。

电化学氧化技术利用外加电场的作用,使 S^{2-} 直接放电转化成高价硫,或者利用电解过程中产生 Cl_2 、 O_2 、 ClO^- 等氧化污水中的 S^{2-} ,达到降低污水中硫含量的目的。电催化氧化技术具有传统含硫污水处理工艺无法比拟的优点^[2-3],正日益成为水处理技术研究的热点。

本文中将从电化学氧化机理、电极材料以及影响因素等方面对电化学氧化法处理含硫污水进行介绍和讨论。

1 电化学氧化机理

电化学氧化可以分为直接氧化和间接氧化,如图 1^[4]所示。直接氧化是指污染物与电极直接进行

电子传递的氧化方式;间接氧化是指电极表面产生强氧化性的氧化剂,氧化剂氧化污染物的氧化方式。

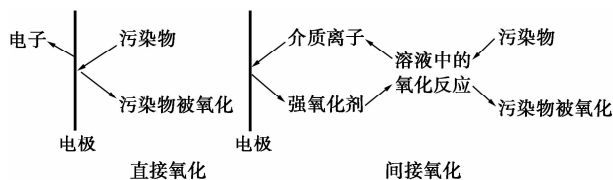


图 1 直接氧化和间接氧化示意图

Ateya 等^[5-6]研究了石墨电极电化学氧化处理含硫废水,提出硫化物的氧化反应主要是发生在电极表面的直接氧化,主要的控速步骤是吸附在电极表面的 HS_{ads}^- 的失电子过程:



Pikaar 等^[7]研究了 $\text{Ti}-\text{IrO}_2/\text{TaO}_2$ (0.65:0.35) 的网状电极在不同电流密度下电化学氧化含硫废水,提出污水中的硫化物的氧化反应主要是电解水产生原位氧气与硫化物发生的间接氧化。Shaimaa 等^[8]使用 Ebonex[®]对模拟的含硫废水进行电化学氧化研究,提出硫化物的氧化是电极表面 HS^- 的直接氧化和电解产生的 $\text{HO}\cdot$ 与硫化物发生的间接氧化

收稿日期:2015-07-22

基金项目:中石化项目(57-2012-js-00105)

作者简介:鲍元旭(1989-),男,硕士生;赵瑞玉(1963-),女,博士,教授,研究方向为油田污染物高效回收利用,通讯联系人,0532-86983057, zhaory@upc.edu.cn.

相协同的氧化机理。目前,水处理工作者虽已做了大量研究但并没有对电化学氧化处理含硫污水的机理给出完整的理论体系,尤其对电极/溶液界面反应的微观机制研究更少,电化学氧化机理仍是研究者努力的方向。

2 电极材料

电极材料是电化学氧化技术的核心,电极材料对硫化物的电化学氧化过程有显著影响^[9]。优质的电极材料应具备较高的物理和化学稳定性、抗腐蚀性、良好的导电性、良好的催化活性和选择性以及较长的寿命^[10]。

2.1 碳素电极

碳素电极包括石墨电极、活性炭电极、焦炭电极等。碳素电极具有良好的导电性能,且廉价易得。

Jeff等^[11]使用活性炭颗粒或焦炭颗粒床层作为阳极,悬浮于阳极床层上方1.5 cm处的石墨棒作为阴极,对地热卤水进行电化学氧化处理。实验结果表明,地热卤水中的硫化物被有效去除,产物包括 SO_4^{2-} 、有机硫化物、多硫化物等,且产物因实验条件的不同差别较大。Ateya等^[12]利用石墨棒电极对氯化物型卤水进行电化学氧化处理,发现单质硫是主要产物,单质硫在电极表面沉积会降低氧化效率。Lu等^[13]利用石墨片电极对市政污水进行电化学氧化处理,发现电极表面有单质硫沉积,施加脉冲电流可以解决单质硫沉积的问题,且在脉冲条件下,硫化物的去除率为93.2%,高于直流电条件下的73.2%。Dutta等^[14]以碳刷和活性炭颗粒作为电极氧化造纸厂废水中的硫化物,硫化物含量由处理前的 $44 \pm 7 \text{ mg/L}$ 降低到 $8 \pm 2 \text{ mg/L}$,脱硫率达到 $(75 \pm 4)\%$,脱硫速率为 $0.845 \pm 0.133 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

2.2 DSA

DSA叫做形稳阳极(dimensionally stable anodes),自1973年问世以来,已在氯碱、硫酸和电镀等工业领域获得广泛应用^[15]。

Pikaar等^[16]研究了5种钛基涂层电极[Ti-IrO₂/TaO₂ (0.65:0.35), Ti-RuO₂/IrO₂ (0.70:0.30), Ti-PtO₂/IrO₂ (0.70:0.30), Ti-PbO₂, Ti-SnO₂]对水中硫化物的电化学氧化过程,结果表明,5种电极对硫化物的去除率分别能够达到 $(78 \pm 5)\%$ 、 $(77 \pm 1)\%$ 、 $(85 \pm 4)\%$ 、 $(83 \pm 2)\%$ 、 $(84 \pm 1)\%$,且主要产物是硫酸盐;电极对硫化物的氧化效率随反应时间的延长逐渐降低,Ti-IrO₂/TaO₂ (0.65:0.35)、Ti-PtO₂/IrO₂ (0.70:0.30) 2种电极

在低浓度氯化物存在时也能保持稳定性,更适合含硫污水的电化学氧化处理。唐金龙等^[17]使用钛涂钉电极处理河南油田双河污水站的污水,成功使硫化物质量含量从30 mg/L下降到5 mg/L以下。Rao等^[18]利用Ti-Pt、Ti-PbO₂和Ti-MnO₂电化学氧化处理二次澄清池之后的皮革废水, S^{2-} 的去除率可以达到60%~84%。

2.3 BDD电极

掺硼金刚石BDD(boron-doped diamond)电极具有背景电流低、耐腐蚀性高、电化学势宽、电化学稳定性良好等优点。目前,Ti-BDD和Diachem电极具有最高的析氧电位(分别为27、28 V),对水中的污染物具有强氧化能力^[19]。

Rankin等^[20]利用BDD电极电化学氧化模拟地热卤水中的硫化物。实验结果表明,由于BDD电极的过电势很高,污水中的硫化物会被直接氧化成硫酸盐, Cl^- 存在时,BDD电极表面生成强氧化性的次氯酸盐,间接氧化污水中的硫化物。Lawrence等^[21]利用BDD电极检测溶液中硫化物和铁氰化物反应时硫化物的含量,结果表明,在BDD电极表面,硫化物可以直接被氧化成硫酸盐,分析比较BDD电极、玻璃碳电极、Pt电极和Au电极检测硫化物含量的优劣,发现BDD电极具有表面抗腐蚀和避免分析信号被掩盖的优点。Katie等^[22]研究利用BDD电极电化学氧化地热卤水中的硫化物,实验结果表明,经过电化学氧化处理,污水中的硫化物可以被完全去除,电流效率可以达到90%;分析电化学氧化的动力学参数,发现硫化物的氧化反应与电流密度之间是一级反应,与硫化物含量之间是零级反应。

碳素电极导电性能良好且廉价易得,但在处理含硫污水时生成的单质硫容易在电极表面沉积,影响氧化效率,造成能耗的提高。DSA电极可以有效去除污水中的硫化物,但耐腐蚀性较差,电极表面涂层容易脱落,造成电极的失活。BDD电极处理含硫污水具有明显的优势,但是电极材料稀少,电极造价昂贵,不适合大规模工业化。根据含硫污水的性质以及处理的目标水质选择合适的电极材料是电化学氧化处理含硫污水的焦点。

3 影响因素

含硫污水水质特点复杂,含有大量的无机盐离子和有机物,工艺条件的差异造成工业含硫污水具有不同的温度和pH。复杂的水质特点和不同的电化学参数都会影响硫化物的氧化。

3.1 Cl⁻和有机物

研究者对 Cl⁻ 和有机物在电化学氧化处理含硫污水过程中所起的作用做了大量的研究。Haner 等^[23] 用 Ti-IrO₂/Ta₂O₅ 电极对污水中的硫化物进行电化学氧化, 实验结果表明, Cl⁻ 被氧化成次氯酸盐, 次氯酸盐进一步把 S²⁻ 氧化成 SO₄²⁻; 100 mA (13.5 mA·cm²) 时, 质量分数为 3% 的环烷酸对硫化物的氧化几乎没有影响; 400 mA (54.0 mA·cm²) 时, 环烷酸有助于硫化物的氧化。Ateya 等^[12] 通过研究发现, 石墨电极对氯化物型的地热卤水氧化初期 Cl⁻ 不会影响硫化物的氧化, 随着氧化程度的深入, 反应会生成 Cl₂, 加速硫化物的氧化, 也可以降低硫酸盐还原菌 (SRB) 的含量。Katie 等^[22] 的研究结果表明, Cl⁻ 会促进硫化物的氧化, 显著提高电流效率。Rankin 等^[20] 利用焦炭电极氧化硫离子时, Cl⁻ 和环烷酸的含量没有发生变化。Pikaar 等^[16] 的研究结果表明, 高浓度的 Cl⁻ 提高硫化物的氧化效率, 低浓度的 Cl⁻ 对硫化物的氧化没有影响。Dutta 等^[24] 利用石墨电极设计了一种燃料电池, 去除硫离子的同时产生能量, 醋酸盐作为有机电子供体, 浓度为 100~1 000 mg/L (按 COD 计算), 实验结果表明, 醋酸盐不会对硫离子的氧化产生影响, COD 的含量没有明显变化。

3.2 温度

温度除影响 H₂S 的溶解度外, 还会影响污水中硫化物的传质速率。Anani 等^[25] 研究石墨电极、镍电极、多孔镍镉电极以及钛电极电化学氧化硫化物时, 反应温度从 25℃ 逐步升到 80℃, 在此过程中, 溶液的电导率发生变化, 电极表面沉积的单质硫含量没有变化。Miller 等^[26] 研究了温度对 Ti/Ta₂O₅-IrO₂ 电极氧化硫化物时电位震荡的影响, 实验结果表明, 升高温度不仅加快了 HS⁻、S²⁻ 从溶液向电极表面的传质速率, 也促进了电极表面单质硫的溶解和多硫化物的生成。Ateya 等^[27] 也发现加热污水到单质硫的熔点 (115℃) 以上, 硫化物的氧化会明显加快。Jeff 等^[11] 认为温度主要影响的是传质速率, 低温时, 硫化物的去除与时间呈线性关系, 高温时, 起初的硫化物氧化速率很高, 随着反应的深入, 氧化速率会明显降低。

3.3 pH

pH 影响污水中硫化物的存在形态, 如表 1^[28] 所示。Paritam 等^[29] 利用碳纤维电极氧化硫化物, 反应 36 h 后, 硫化物被氧化成单质硫, 沉积在电极表

面, pH 从 7 上升到 7.97。Lu 等^[13] 在 pH 为 5、6、7、8、9 的实验条件下, 电化学氧化市政污水 150 min, 硫化物的最终浓度分别是 2.5、2.0、0.8、0.3、0 mg/L。去除率分别对应 80%、84.4%、93.3%、97.8%、100%, 综合考虑最佳 pH 为 7~8。劳国洪^[30] 采用燃料电池技术去除硫化物并达到产能的目的, 得出 pH 为 7 时电池的放电性能最好。王玉婷^[31] 利用 Ti/IrO₂ 电极氧化英台油田污水, 发现 pH 趋于碱性时硫化物的去除率相对降低。

表 1 不同 pH 下硫化物的存在形态

pH	pH ≤ 5.5	5.5 < pH < 8	pH = 8	8 < pH ≤ 9.8	pH > 9.8
存在形态	H ₂ S	H ₂ S、HS ⁻	HS ⁻	HS ⁻ 、S ²⁻	S ²⁻

3.4 电化学参数

电化学参数包括电流密度、极板间距等, 对电化学氧化硫化物也有显著影响。Pikaar 等^[7] 研究电流密度为 25、50、100 A/m² 对硫化物氧化的影响, 结果表明, 提高电流密度。硫化物的去除率从 6.1 ± 0.3 g/(m²·h) 提高到 9.2 ± 0.4 g/(m²·h), 但 50 A/m² 和 100 A/m² 时硫化物的去除没有明显差异。Lu 等^[13] 通过实验发现电化学氧化处理市政污水的最佳电化学参数: 槽电压为 7 V, 脉波周期为 60%, 脉冲频率为 1 000 Hz, 极板间距为 2.5~3.0 cm。Miller 等^[26] 发现提高电流密度、增加电位震荡的频率, 加快了电极表面单质硫的溶解和多硫化物的生成。王玉婷^[31] 研究发现, 电流密度从 1.67 mA/cm² 增加到 25 mA/cm², 硫化物的去除速率明显提高, 继续增加电流密度, 硫化物的去除速率变化不大。

4 结语

近年来, 随着工业化进程的迅速发展, 大量含硫工业废水排入到自然环境中, 使污染问题日趋严重。国内环保法规对含硫污水的排放有着严格的要求, 低成本、高效处理含硫污水成为水处理工作者亟需解决的问题。电化学氧化法是一种环境友好的技术方法, 可以代替现有含硫污水处理技术, 或与现有技术相组合成高效的工艺路线。

研究者起初利用模拟的含硫污水碳素电化学氧化法处理含硫污水的可行性, 随着基础研究的深入, 电化学氧化技术开始应用于实际含硫污水, 虽然达到理想效果, 但是仍存在大量问题, 如电极材料寿命较短, 污水处理量较小等。因而, 绿色环保、经济可行的工业化电化学氧化法处理含硫污水工艺尚需要大量的实验研究。

参考文献

- [1] 尹忠,廖刚,梁发书,等. 硫化氢的危害与防治[J]. 油气田环境保护,2004,14(4):37-39.
- [2] 冯玉杰,崔玉虹,孙丽欣,等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展[J]. 哈尔滨工业大学学报,2004,36(4):450-455.
- [3] Sirés I, Brillas E, Oturan M A, *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21(14): 8336-8367.
- [4] Li-Choung Chiang, Juu-En Chang, Ten-Chin Wen. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate[J]. Water Research, 1995, 29(94): 671-678.
- [5] Ateya B G, Alkharafi F M, Alazab A S, *et al.* Kinetics of the electrochemical deposition of sulfur from sulfide polluted brines[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2007, 37(3): 395-404.
- [6] Ateya B G, Alkharafi F M, Alazab A S. Electrodeposition of sulfur from sulfide contaminated brines[J]. Electrochemical & Solid State Letters, 2003, 6(9): C137-C140.
- [7] Pikaar I, Rozendal R A, Yuan Z, *et al.* Electrochemical sulfide removal from synthetic and real domestic wastewater at high current densities[J]. Water Research, 2011, 45(6): 2281-2289.
- [8] Shaimma El-Sherif, Dorin Bejan, Nigel J Bunce. Electrochemical oxidation of sulfide ion in synthetic sour brines using periodic polarity reversal at Ebonex® electrodes[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2010, 88(9): 928-936.
- [9] 孙立娟,刘秀玲,王佳,等. 电极材料对含S碱液电化学氧化脱硫的影响及应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(s1): 380-382.
- [10] Ángela Anglada, Ane Urriaga, Inmaculada Ortiz. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009, 84(12): 1747-1755.
- [11] Jeff Hastie, Dorin Bejan, Nigel J Bunce. Oxidation of sulfide ion in synthetic geothermal brines at carbon-based anodes[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2011, 89(4): 948-957.
- [12] Ateya B G, Al-Kharafi F M. Anodic oxidation of sulfide ions from chloride brines[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(3): 231-238.
- [13] Lu Z, Tang J, Mendoza M D L, *et al.* Electrochemical decrease of sulfide in sewage by pulsed power supply[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 745: 37-43.
- [14] Dutta P K, Rabaey K, Yuan Z, *et al.* Electrochemical sulfide removal and recovery from paper mill anaerobic treatment effluent[J]. Water Research, 2010, 44(8): 2563-2571.
- [15] 孔德生,吕文华,冯媛媛,等. DSA电极电催化性能研究及尚待深入探究的几个问题[J]. 化学进展, 2009, 21(6): 1107-1117.
- [16] Pikaar I, Rozendal R A, Yuan Z, *et al.* Electrochemical sulfide oxidation from domestic wastewater using mixed metal-coated titanium electrodes[J]. Water Research, 2011, 45(17): 5381-5388.
- [17] 唐金龙,郝志勇,吴红伟,等. 油田污水除硫的电化学方法研究[J]. 石油天然气学报, 2005, 27(3): 557-588.
- [18] Rao N N, Somasekhar K M, Kaul S N, *et al.* Electrochemical oxidation of tannery wastewater[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 76(11): 1124-1131.
- [19] 张翼,张荣庆,马静,等. BDD电极电化学高级氧化技术用于有机废水的处理[J]. 中国给水排水, 2006, 22(24): 15-18.
- [20] Rankin K, Bejan D, Bunce N J. Electrochemical oxidation of the sulfide ion in synthetic geothermal brines in batch cells using coke electrodes[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(14): 6261-6266.
- [21] Lawrence, Prado, César, *et al.* Amperometric detection of sulfide at a boron doped diamond electrode: The electrocatalytic reaction of sulfide with ferricyanide in aqueous solution[J]. Electroanalysis, 2002, 14(7/8): 499-504.
- [22] Katie Waterston, Dorin Bejan, Nigel J Bunce. Electrochemical oxidation of sulfide ion at a boron-doped diamond anode[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2007, 37(3): 367-373.
- [23] Haner J, Bejan D, Bunce N J. Electrochemical oxidation of sulfide ion at a Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anode in the presence and absence of naphthenic acids[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(10): 1733-1738.
- [24] Dutta Paritam K, Rabaey Korneel, Zhiguo Yuan, *et al.* Spontaneous electrochemical removal of aqueous sulfide[J]. Water Research, 2008, 42(20): 4965-4975.
- [25] Anani A A, Mao Z, White R E, *et al.* Electrochemical production of hydrogen and sulfur by low-temperature decomposition of hydrogen sulfide in an aqueous alkaline solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 137(9): 2703-2709.
- [26] Miller B, Chen A, Miller B. Effect of concentration and temperature on electrochemical oscillations during sulfide oxidation on Ti/Ta₂O₅-IrO₂ electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(11): 2203-2212.
- [27] Ateya B G, Kharafi F M A, El-Shamy A M, *et al.* Electrochemical desulfurization of geothermal fluids under high temperature and pressure[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(3): 383-389.
- [28] 屈撑囤,沈哲,杨帆,等. 油气田含硫污水处理技术研究进展[J]. 油田化学, 2009, 26(4): 453-457.
- [29] Paritam K Dutta, René A Rozendal, Zhiguo Yuan, *et al.* Electrochemical regeneration of sulfur loaded electrodes[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(7): 1437-1440.
- [30] 劳国洪. 电催化氧化溶液硫化物的基础研究[D]. 杭州:浙江大学, 2011.
- [31] 王玉婷. 电化学技术去除石油废水中硫化物的研究[D]. 北京:中国地质大学, 2011. ■