

# DSA 阳极电催化氧化技术 及处理苯酚废水的研究进展

周楠楠, 张 威, 赵金龙, 李 凯, 陈英文\*, 沈树宝  
(南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 210000)

**摘要:**介绍了近年含酚废水处理现状,尤其是 DSA 阳极催化氧化技术处理含酚废水的研究进展,提出了将 DSA 电催化技术应用于废水处理的关键技术问题,并对其应用前景进行了展望。

**关键词:**苯酚; DSA 阳极; 电催化氧化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0029-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.007

## DSA anode electric catalytic oxidation technology and research progress of phenol containing wastewater treatment

ZHOU Nan-nan, ZHANG Wei, ZHAO Jin-long, LI Kai, CHEN Ying-wen\*, SHEN Shu-bao  
(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China)

**Abstract:** Phenol containing wastewater is hard to be degraded and difficult to be handled with biochemical way, which is a puzzle in current wastewater treatment. The DSA anodes catalytic oxidation technology, with characters of high reaction efficiency and simple process, will have a broad development prospects in the treatment of phenol containing wastewater. In order to further promote applications of this technology in practical wastewater treatment engineering, this paper introduces the status of phenol containing wastewater treatment in recent years, especially the research progress using DSA anodes catalytic oxidation technology to treat with phenol containing wastewater. The key technical problems in the application of DSA electric catalytic technology are analyzed, the application prospects of this technology are predicted, which provides a scientific and complete reference for the further research.

**Key words:** phenol; DSA anodes; electric catalytic oxidation

苯酚为代表的挥发酚是一种用途最广、用量最大的酚类化合物,具有原生质毒性,对于人类有直接致癌的风险<sup>[1]</sup>。近年来苯酚泄漏事件频发,给环境保护和人类健康造成了极大危害,当水中酚含量在 1~2 mg/L 时即可对鱼类产生毒害,酚含量达到 5~10 mg/L 时,会引起鱼类大量死亡<sup>[2]</sup>。我国早已将酚类物质列为水质重点监测的有机污染物之一<sup>[3]</sup>。含酚废水主要来自于炼油、纸浆、造纸、医药、农药等工业行业<sup>[4]</sup>,2013 年,全国工业废水中挥发酚排放量 1 259.1 t,其中,石油加工、炼焦和核燃料加工行业的挥发酚、化学原料和化学制品制造业的挥发酚排放量分别占挥发酚排放量的 81.9% 和 6.3%。含酚废水排放前必须进行严格处理,选择高效经济的含酚废水处理技术显得尤为关键。

## 1 含酚废水的研究进展

目前含酚废水的主要处理方法有生物法、物化法、高级氧化法。

### 1.1 生物法

生物法虽然去除有机物的效率较高、处理成本较低,但是只能去除废水中易生化降解的污染物质,对于某些难降解的酚类污染物,去除效率很低;而且酚类化合物对微生物具有毒性,生物法往往适合处理低浓度含酚废水,一般要求酚含量在 500 mg/L 以下。

关海滨等<sup>[5]</sup>采用生物法,以苯酚为唯一碳源从被酚类物质污染的土壤中驯化、筛选、分离降酚菌,48 h 内对高质量浓度(2.2 g/L)苯酚的降解率为 86.73%。Marques 等<sup>[6]</sup>打破了湿式氧化法对于苛刻实验条件的限制,从活性污泥中提取出碳催化剂,其在 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的激活或在 HCl 的洗脱下,表现出较高的催化活性,催化自由基驱动氧化降解苯酚,实验结果表明,污泥中苯酚的质量浓度从 5 g/L 下降到 2 g/L,污泥的去除率达到了 60% 以上。

### 1.2 物化法

物化法是处理高浓度、有毒含酚废水常用的手

收稿日期: 2016-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(21106072);江苏省高校自然科学基金(14KJB430014);江苏省环境净化材料工程技术研究中心(ECM)开放课题(KFK1503);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(SJZZ16-0138)

作者简介: 周楠楠(1993-),女,硕士生;陈英文(1978-),男,博士,副教授,主要从事大气污染处理技术及环保工程材料开发与应用,通讯联系人, ywchen@njtech.edu.cn。

段之一,主要有吸附法、液膜萃取法以及焚烧法等<sup>[7]</sup>。焚烧处理过程中会产生二噁英等剧毒物质<sup>[8]</sup>,造成二次污染,因此物化法运行成本高、管理复杂。

王珊珊等<sup>[9]</sup>用十六烷基三甲基溴化铵与氧化钙对活性白土进行改性。处理苯酚浓度为 100 mg/L 的废水,吸附剂用量为 30 g/L,吸附温度为 298 K,接触时间为 30 min,不调节 pH 时,苯酚的去除率可以达到 78.13%。张萌等<sup>[10]</sup>通过高温活化和孔径调节工艺将褐煤改造成发达孔隙结构的特种活性炭,处理 150 mL 焦化废水,投加 10 g 制备的活性炭,调节 pH 为 6~7,120 min 后苯酚去除率高达 99.79%,出水酚含量仅为 0.296 mg/L,该特种活性炭表现出极高的吸附性能。Ehtash 等<sup>[11]</sup>研究了植物油对含酚废水的处理效果,发现植物油可作为液膜代替传统的挥发性有机溶剂萃取苯酚。在酸性条件下,菜籽油对苯酚的去除效率相当明显。

### 1.3 高级氧化法

高级氧化法通过原位氧化还原反应将废水中污染物彻底矿化,转变为二氧化碳和水,具有反应效率高、氧化彻底等优点。

Nikazar 等<sup>[12]</sup>采用化学沉淀法将 ZnO 涂布在磁性纳米粒子 FeSO<sub>4</sub> 表面,最佳煅烧温度为 550℃,煅烧时间 2 h,FeSO<sub>4</sub> 与 ZnO 摩尔比为 1:10,苯酚去除率为 88%。Kunduz 等<sup>[13]</sup>在不同 pH 条件下通过水热法制备光催化剂,实验结果表明,pH 2 和 100℃ 制备的 BiVO<sub>4</sub> 催化剂在自然光照射下,加入少量双氧水,反应进行 90 min 苯酚去除率 100%。

电催化氧化技术(electrochemical catalytic oxidation, ECO)作为一种新兴的高级氧化技术,利用具有催化性能的金属氧化物电极,产生具有强氧化能力的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),攻击溶液中的有机污染物,使其官能团结构发生改变,完全分解为无害的 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>。该技术由于具有催化活性高、无需外加化学物质、无二次污染、操控方便等优点,受到人们广泛关注<sup>[15]</sup>。

电极材料是实现电催化过程极为重要的支配因素,与金属电极相比,金属氧化物电极(DSA)更不易被污染,其中,DSA 钛基涂层电极作为阳极材料的主要形式被普遍应用于含酚废水的工业处理。

## 2 DSA 阳极催化氧化处理含酚废水

### 2.1 DSA 阳极特征

DSA 钛基涂层电极被誉为电催化氧化的“心

脏”<sup>[16]</sup>,是指以钛作为基底,在其表面涂布一层具有催化活性的金属氧化物。涂层氧化物包括 SnO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、rO<sub>2</sub> 等,可以是一种也可以是 2 种或 2 种以上氧化物混合涂层<sup>[17]</sup>。DSA 阳极具有以下几个显著特征<sup>[18]</sup>:①阳极尺寸稳定,反应过程中极板间距不变化,具有较强的结构稳定性。②耐腐蚀性强,工作寿命长,不会对环境产生二次污染,并且可以降低析氧电位,具有较高的催化活性。③钛金属价格较低,工作电压低,能耗低,大大节约处理成本。

### 2.2 DSA 电极制备工艺

按照制备工艺原理、过程操作等的不同,电极制备工艺主要有浸渍法、溶胶-凝胶法、电沉积法、等离子体溅射法等<sup>[19-20]</sup>。

#### 2.2.1 浸渍法

DSA 电极薄膜涂层需要达到一定的金属氧化物负载量才不易脱落,因此浸渍法需反复浸渍再烘干,设备结构简单,但工作烦琐。浸渍处理需较高的浓度和温度。

王雅琼等<sup>[21]</sup>采用浸渍法热处理将锡、铈掺入钛基电极制得 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极,用所制电极处理模拟苯酚废水,实验表明,掺入锡、铈氧化物中间层的 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极电解模拟苯酚废水,初始浓度 3 mol/L,25℃,电流密度 15 mA/cm<sup>2</sup>,电解 3.0 h 后,苯酚去除率达 99.2%;电解 6.5 h 后,COD 去除率 84.3%。实验表明,添加锡、铈中间层后的 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极对苯酚去除效果明显提高,且寿命显著提高。

#### 2.2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法首先要将金属盐与水或有机溶剂混合,制成胶状体前驱物,在一定温度条件下,再将此前驱物水解或者醇解制成溶胶,最后将溶胶涂布在钛基体表面,烘干使之凝固。重复涂布烘干过程使涂层牢固即可。这种制备方式涂层均匀但易出现裂痕,导致电极稳定性较差。

刘彦飞等<sup>[22]</sup>采用溶胶-凝胶法,通过掺杂不同 Gd 量制得多组分 SnO<sub>2</sub> 钛基 DSA 涂层电极,用该电极对苯酚进行电化学电解实验,实验表明,稀土 Gd 掺杂 SnO<sub>2</sub> 涂层阳极电极对苯酚具有较好的降解效果,稀土掺杂摩尔比为 Sn:Sb:Gd=100:6:1,降解 2.5 h 条件下,苯酚的去除率达到了 99.68%,相比空白钛基电极表现出良好的降解效果,更适用于对苯类有机物的催化降解。

### 2.2.3 电沉积法

电沉积是一个相当复杂的电子转移过程,在一定的电流密度下,利用金属离子放电还原吸电氧化的性质将其固定在电极表面,使其在阴极发生电沉积作用<sup>[23]</sup>。该方法制备的电极薄膜材料有极高的耐腐蚀性,并且整个过程的推动力为电流,可实现人工智能控制,操作简单灵活,处理苯酚废水时电极稳定性极强。

冯玉杰等<sup>[24]</sup>用电沉积法通过添加碱金属氟化物或氯化物制备了 DSA 钛基  $\text{PbO}_2$  电极,通过电催化氧化模拟苯酚废水的实验,实验结果表明,该电极的电催化性能比传统的 DSA 钛基  $\text{RuO}_2$  电极要优异,实验过程中电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$ , 通入  $0.72 \text{ Ah}$  电量后,可使  $100 \text{ mL}$ 、COD 浓度  $270 \text{ mg/L}$  的苯酚模拟废水中的苯酚完全分解,COD 去除率为  $67.4\%$ ,且电流效率随电流密度的增加而减小。

### 2.2.4 等离子体溅射法

等离子体溅射法属于气相沉积技术,由于其在制备过程中使用设备的局限性难以得到大面积的复合电极,在处理含酚废水时的去除效果与液相法制备电极有着一定的差距,所以有待于进一步研究。

## 2.3 DSA 阳极涂层

DSA 电极包括基体和活性涂层 2 部分。Ti 金属由于其价格低廉、有一定机械强度易于加工、耐腐蚀、导电性强等优点被广泛用于 DSA 电催化氧化的基体。

DSA 阳极涂层的化学元素组成和晶型结构决定了其性能的优劣,按照涂层的研究与开发顺序,可将电催化氧化用阳极涂层分为  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  电极、 $\text{PbO}_2/\text{Ti}$  电极<sup>[25]</sup>、 $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  电极<sup>[26]</sup>、 $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  电极、 $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ <sup>[27]</sup> 电极以及将各种其他金属、非金属元素掺杂于上述涂层中而形成的多元素掺杂电极。DSA 阳极涂层主要考虑的因素:尽量避免使用贵金属从而降低电极制作成本,避免使用造成二次污染的材料,研发创新新涂层,降低反应过程中的产热从而降低能耗,提高催化性能,延长电极使用寿命。

据此,Yavuz 等<sup>[28]</sup>采用钌混合金属氧化物作为阳极处理含酚废水,COD 和苯酚去除率分别为  $88.9\%$  和  $99.7\%$ 。班福忱<sup>[29]</sup>研究了铁板、石墨、Ti/ $\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$  3 种阳极材料、多孔石墨、活性炭纤维和不锈钢 3 种阴极材料对苯酚废水处理效果的影响,表明以 Ti/ $\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$  电极作为阳极,活性炭纤维作为阴极的电解体系苯酚去除率最高。

研究表明,DSA 电极的化学以及电化学性质会

随着阳极涂层材料的改变而改变,因此改变阳极材料的涂层成分以及配比量能够显著改善其催化氧化效果,这一过程称之为 DSA 电极的改性。

孙南南等<sup>[30]</sup>采用浸渍再涂刷工艺将钌、铱、锡按一定比例掺入钛基涂层电极,制备了  $\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2/\text{Ti}$  阳极,实验表明, $\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2/\text{Ti}$  电极中钌、铱、锡摩尔比为  $5:10:1$  时,电极苯酚的去除效果最好,120 min 后 COD 和苯酚去除率分别达  $71.4\%$  和  $98.4\%$ ;而  $1:2:0.5$  电极、 $1:2:0.1$  电极和  $1:2:1$  电极的 COD 去除率分别为  $59.7\%$ 、 $47.2\%$ 、 $43.2\%$ ,苯酚去除率分别为  $93.1\%$ 、 $86.7\%$ 、 $82.3\%$ 。

## 2.4 DSA 电催化氧化技术研究现状

针对目前高温条件下,氧化物涂层易溶解;长时间大电流密度电解过程中,电极使用寿命短;制备工艺较复杂,难以工业化生产等问题<sup>[31]</sup>,DSA 电极朝着涂层多元化的方向发展,通过对氧化物涂层的修饰改性来优化处理工艺。

熊昆等<sup>[32]</sup>用  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列(TNTs)作为阳极氧化物涂层载体,既提高了 Ti 基体比表面积,又防止了 Ti 基体被轻易氧化的现象,用该修饰过的 DSA 阳极掺杂 Sn、Sb 以及含 Ru 涂层氧化物,研究表明,处理含氯废水效果最好,电极稳定性达到最高。

Valero 等<sup>[33]</sup>在实验室条件下,采用工业预处理技术作为杏仁废水处理的第一阶段,COD 去除率达到  $70\%$ ;放大实验后,针对杏仁废水中可溶性难降解有机物,采用絮凝-DSA-氯氧化联合工艺,在次氯酸盐的存在下,有机物可以在电极表面直接被氧化分解,并且加强了系统导电性,提高了能源利用率,相同实验条件下,COD 去除率达到了  $80\%$ 。

目前众多研究数据表明,联合工艺处理废水比单一 DSA 电催化氧化所形成的效果要明显,融合各工艺优点、减少组合工艺产生的副反应、提高阳极涂层利用率、降低能源消耗是未来 DSA 电催化氧化的重要发展方向。

## 3 结论与展望

(1)电催化氧化由于其灵活性强、适用范围广而越来越受到关注,与焚烧和超临界水氧化等工艺相比,无温度和压力要求,操作安全性高,易实现自动化操作,在组合工艺中将具有良好的应用前景。

(2)DSA 钛基电极相对于铂金、石墨及铝合金阳极的催化活性和电极稳定性均有较大改善,与其他催化电极相比,具有超高的析氢电位并且耐腐蚀性强,在各方面有着明显的优势。DSA 电极的研发

促进电催化氧化技术不断发展与进步,推动了电极材料在电化学工艺中的发展、改进与成熟,有助于电催化氧化在废水领域的理论研究和实际应用。

(3)在实际应用中 DSA 电极仍存在不少有待改进的技术问题,当溶液中存在氯离子或以氯离子为电解质时,有产生一些有毒有害甚至致癌的有机氯化物的风险;对于电导率比较低的废水,采用该技术时为保证一定的导电性需外加电解质,这就给后续有除盐要求的深度处理带来不利影响;在高温条件下,阳极涂层易于溶解。所以 DSA 电催化法在含多种难溶性有机物的废水处理研究中仍有待更进一步的提升和完善。

### 参考文献

- [1] 任琳,张威.含酚废水生物强化技术研究进展[J].环境保护与循环经济,2014,34(7):46-48.
- [2] 张帆,刘媛,贺盛福,等.处理含酚废水的研究进展[J].现代化工,2015,35(1):67-72.
- [3] 张春雷,陈菊香,梁小冰,等.活性炭吸附法处理酚类废水的研究进展[J].广东化工,2014,41(21):95-96.
- [4] 冷宝林,颀林,夏德强.CTS-ATP 对含酚废水处理效果的研究[J].中国建材科技,2014,(5):81-83.
- [5] 关海滨,董至恒,包小妹,等.一株高效降酚菌的分离鉴定及降酚特性研究[J].环境污染与防治,2015,37(1):68-75.
- [6] Marques R R N, Stüber F, Smith K M, *et al.* Sewage sludge based catalysts for catalytic wet air oxidation of phenol: Preparation, characterisation and catalytic performance[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 101(3/4): 306-316.
- [7] 丁朋晓,张连英,陈文波.含酚废水处理技术现状及进展[J].甘肃科技,2013,29(16):25-27.
- [8] Loh Kai-Chee, Chung Tai-Shung, Ang Wei-Fern. Immobilized-cell membrane bioreactor for high-strength phenol wastewater [J]. Journal of Environmental Engineering, 2000, 126(1): 75-79.
- [9] 王珊珊,马红竹,王静,等.活性白土的改性及其对苯酚废水的吸附研究[J].硅酸盐通报,2015,34(1):84-89.
- [10] 张萌,尹连庆,李若征,等.特种活性炭处理含酚废水的实验研究[J].煤炭工程,2010,42(6):82-84.
- [11] Ehtash M, Fournier-Salaün M C, Dimitrov K, *et al.* Phenol removal from aqueous media by pertraction using vegetable oil as a liquid membrane[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250(6): 42-47.
- [12] Nikazar M, Alizadeh M, Lalavi R, *et al.* The optimum conditions for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO core/shell magnetic nanoparticles for photodegradation of phenol [J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2014, 12(1): 1-6.
- [13] Kunduz S, Selda G, Soyulu P. Highly active BiVO<sub>4</sub> nanoparticles: The enhanced photocatalytic properties under natural sunlight for removal of phenol from wastewater[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 141: 221-228.
- [14] 应传友.电催化氧化技术的研究进展[J].化学工程与装备, 2010,(8):140-142.
- [15] Oturan M A, Aaron J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(23): 2577-2641.
- [16] 郝成强.DSA 钛阳极在电镀行业中的应用[J].印制电路信息, 2006,(3):22-24.
- [17] 柴佳,柴涛,苏萍萍.DSA 催化氧化法处理黑索金废水的实验研究[J].中北大学学报,2015,36(2):197-201.
- [18] 沈宏,夏伊静,戴启洲,等.新型二氧化铅电极性能及掺杂机理研究[J].环境科学学报,2013,33(2):445-450.
- [19] 钱莹莹.钛基氧化物电极电催化氧化含酚废水的研究[D].上海:上海师范大学,2014.
- [20] 蒋玉思,张建华,黄奇书,等.钛基贵金属氧化物涂层电极的应用进展[J].化学与生物工程,2015,32(9):16-18.
- [21] 王雅琼,顾彬,许文林,等.钛基 PbO<sub>2</sub> 电极上苯酚的电化学氧化[J].稀有金属材料与工程,2007,36(5):874-878.
- [22] 刘彦飞,战友,乔艳云,等.稀土 Gd 掺杂 SnO<sub>2</sub> 钛基电极对苯酚的降解性能[J].中国科技信息,2009,(7):29-30.
- [23] Zhao J, Zhu C, Lu J, *et al.* Electro-catalytic degradation of bisphenol A with modified Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>/Ti electrode [J]. Electrochimica Acta, 2014, 118: 169-175.
- [24] 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[J].分子催化,2002,16(3):182-186.
- [25] 冯玉杰,刘峻峰,崔玉虹,等.环境电催化电极—结构、性能与制备[M].北京:科学出版社,2010:168-324.
- [26] 张峰,李文奇,冯传平,等.Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt 电极电化学降解酸性橙 II 染料废水研究[J].水处理技术,2011,37(8):77-80.
- [27] 郑辉,戴启洲,王家德,等.La-PTFE 共掺杂二氧化铅电极的制备及其性能研究[J].环境科学学报,2012,32(2):282-291.
- [28] Yavuz Y, Koparal A S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2): 296-302.
- [29] 班福忱.三维电极—Fenton 试剂法处理苯酚废水的试验研究[D].沈阳:东北大学,2010.
- [30] 孙南南,谢实涛,李凯,等. RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Ti 阳极电催化氧化苯酚的研究[J].环境污染与防治,2015,37(2):38-41.
- [31] 王丽艳,王宝辉,吴红军,等.阳极涂层的研究进展[J].化学工业与工程,2009,26(2):176-182.
- [32] 熊昆.电解析气催化材料的结构设计及性能研究[D].重庆:重庆大学,2015.
- [33] Valero D, García-García V, Expósito E, *et al.* Electrochemical treatment of wastewater from almond industry using DSA-type anodes: Direct connection to a PV generator [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 123: 15-22. ■