

套管式微反应器中电化学法 处理苯酚废水的研究

李颖, 蔡旺锋, 张旭斌*
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:研究了套管式微控流反应器中含苯酚废水的电化学催化氧化降解反应,采用 Ti/SnO₂-Sb₂O₅ 阳极在连续操作模式下考察了体积流速、苯酚初始浓度、电流密度、电解质浓度、溶液初始 pH 等因素对苯酚去除率和 COD 去除率的影响,计算了该反应过程的电流效率。实验研究表明,苯酚去除率随体积流速和初始浓度的增大而减小,随电流密度的增大而增大。确定了最佳电解质浓度 0.125 mol/L,最佳溶液初始 pH 为 7。当苯酚初始浓度为 60 mg/L,电流密度为 20 mA/cm²,体积流速 $Q = 0.8$ mL/min 时,苯酚去除率可达 99% 以上。

关键词:套管式;微反应器;苯酚;电化学降解

中图分类号:TQ151.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0139-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.036

The electrochemical degradation of phenol in a tube-in-tube microreactor

LI Ying, CAI Wang-feng, ZHANG Xu-bin*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The electrochemical oxidation of phenol-containing wastewater is carried out in a tube-in-tube microreactor using Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrode. The effects of numerous operative parameters, including flow rate, current density, initial phenol concentration, supporting electrolytes and pH, on the removal of phenol and COD are systematically investigated in continuous operation mode to determine the proper operative conditions. The experimental results show that the removal rate of phenol decreases with the increase of flow rate and phenol concentration, while increases with the increase of current density. The best supporting electrolyte concentration and pH are 0.125 mol/L and 7, respectively. Complete phenol removal can achieve more than 99% under the following conditions: 60 mg/L of initial concentration of phenol, 0.8 mL/min of flow rate and 20 mAcm⁻² of current density.

Key words: tube-in-tube; microreactor; phenol; electrochemical degradation

苯酚是常见的有机污染物之一,广泛存在于印染、医药、炼油、炼焦、农药等各类工业废水中^[1]。电化学法是目前最具前景的废水处理技术之一^[2],其反应条件温和,一般常温常压下即可进行,且不需添加氧化剂,没有或很少产生环境污染。电化学降解效率主要取决于反应器类型、电极性质、电解条件等方面。

近年来微控流反应器发展迅速,该反应器通道尺寸一般介于毫米和微米之间。与传统反应器相比具有以下优势:一是极大地强化了传质过程,较小的电极间距加快了有机物向电极表面的扩散速率^[3];二是反应器易于快速放大,只需将独立的反应器进行简单的数量叠加即可^[4];三是可在连续模式下进行操作,单程转化率较高;四是可对各操作要素的影响进行快速评价,不同于传统反应器的间歇操作模

式,连续操作使得快速改变操作条件并评价其影响成为可能。Hill-Cousin 等设计了多种微控流反应器^[5-7],但关于套管式微控流反应器的报道却几乎没有,套管式微控流反应器可看作是由一系列沿圆周分布的线型微控流反应器排列组合而成,大大增加了反应的有效接触面积。

本文中采用套管式微控流反应器通过电化学法处理含苯酚废水,自制 Ti/SnO₂-Sb₂O₅ 阳极,采用连续操作的方式,研究了体积流速、电流密度、初始浓度、电解质浓度、pH 等实验操作参数的影响。

1 实验部分

1.1 反应器形式

套管式微反应器结构如图 1 所示。反应器由内管和外管组成,二者保持同轴放置。外管内径和内

管外径相差极小构成环形微通道。内管外壁上覆有 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 涂层,用作电化学反应阳极,忽略涂层厚度,通道尺寸 $200\ \mu\text{m}$,涂层长度 $6\ \text{cm}$,有效反应面积 $15\ \text{cm}^2$ 。内管底部和外管上部分别打有直径 $3\ \text{mm}$ 的小孔作为溶液入口和出口。

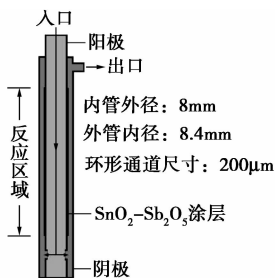


图1 套管式微控流反应器示意图

1.2 电极制备

首先对钛管进行预处理,打磨去除表面 TiO_2 ,洗去油污后置于质量分数 10% 草酸溶液中煮沸 3 h,用蒸馏水冲净待用。将摩尔比为 9:1 的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 溶于 20 mL 无水乙醇中配制高低 2 种浓度前驱液,加入几滴浓盐酸防止挥发。将该前驱液均匀涂覆于钛管表面,在 100°C 烘箱中保持 10 min 后转入 450°C 马弗炉继续煅烧 15 min,反复涂覆高浓 8 次低浓 4 次,最后一次马弗炉中持续煅烧 1 h 制得 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 阳极。

1.3 电解过程

套管式微控流降解反应流程如图 2 所示。该降解过程为连续操作,针对每种操作条件,每次取样 1 mL,至少取样 4 次,测定其重复性来判断操作情况是否达到稳定。配制苯酚废水,加入 Na_2SO_4 为电解质。采用注射泵以一定流速将电解液送入电解反应器中。采用 RXN-305D 型稳压/稳流计使反应在恒流条件下进行。苯酚浓度由 UV-2550 型紫外可见分光光度计在 270 nm 波长下的吸收值确定。COD 值由 COD-571 分析仪直接测定。

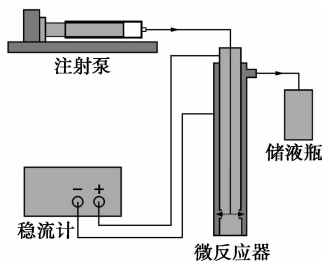


图2 电化学降解反应流程图

该反应中有机物苯酚和化学需氧量 COD 的去

除率均通过下式定义:

$$X = (c^0 - c^f)/c^0 \quad (1)$$

$$X_{\text{COD}} = (\text{COD}^0 - \text{COD}^f)/\text{COD}^0 \quad (2)$$

式中, c^0 和 c^f 分别为有机物苯酚的初始浓度和反应器出口浓度, COD^0 和 COD^f 分别为含苯酚废水进出反应器的化学需氧量值。

为了研究该套管式微控流反应器的电流效率,通过 COD 法^[8]来定义苯酚电化学催化氧化降解过程效率:

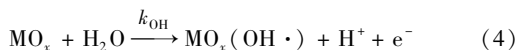
$$CE_{\text{COD}} = [100 \times F\Phi_V(\text{COD}^0 - \text{COD}^f)]/8I_{\text{app}} \quad (3)$$

式中, F 是法拉第常数, $96487\ \text{C/mol}$; Φ_V 是反应的体积流速; 8 是氧的当量质量。

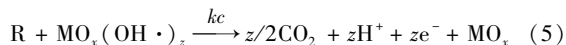
2 实验结果与讨论

实验过程中可以看到,出口溶液含有大量气泡。气泡的存在会减小电解液与电极表面的有效接触面积,同时会对反应器中溶液流型产生不利影响进而降低传质效率。但 Scialdone 等^[9]通过一系列评价气泡对传质系数影响的实验证实,当电流密度低于 $23\ \text{mA/cm}^2$ 时,该气泡的存在对传质的影响并不明显,可忽略不计。本文中实验均在低于 $23\ \text{mA/cm}^2$ 电流密度下进行。

实验采用了金属氧化物 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 电极,此种活性阳极的电化学催化氧化过程是:产生强氧化性物质羟基自由基^[10]:



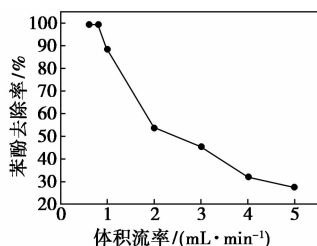
该羟基自由基吸附于电极表面,直接对有机物苯酚进行氧化降解:



因此羟基自由基的产生速率会直接影响到该电化学反应速率。

2.1 流速的影响

为研究套管式微通道反应器中流速对有机物苯酚去除率的影响,实验在一系列流速 ($Q = 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0\ \text{mL/min}$) 下进行。如图 3 所示,随着流速的减小,苯酚去除率的总体趋势是不断增加的。但在大流速范围 ($2 \sim 5\ \text{mL/min}$) 的增长速率明显低于小流速范围 ($0.6 \sim 2\ \text{mL/min}$)。由于通道尺寸极小只有 $200\ \mu\text{m}$,可推断小流速范围内通道内部为层流流动,而流速较大时为混合流型或湍流,尽管传质进一步加强,但反应器体积一定,停留时间短,则其增长速率较慢。当流速减小至 $Q = 0.8\ \text{mL/min}$ 时,苯酚去除率可达 99% 以上。

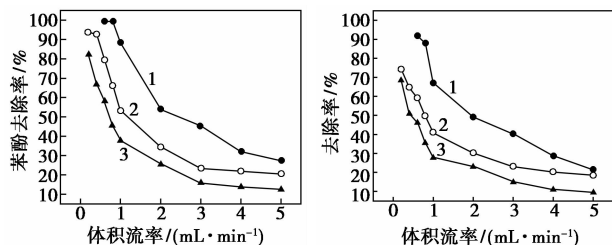


($i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.125 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7$)

图3 不同流速下苯酚的降解效果

2.2 苯酚初始浓度的影响

由图4可以看出,同一流速下,随着苯酚初始浓度的增加,苯酚去除率和COD去除率均逐渐下降。当 $Q = 0.6 \text{ mL/min}$ 时,随着苯酚初始浓度由 60 mg/L 增大至 150 mg/L ,苯酚去除率由 99.9% 经 79.3% 降低至 58.6% 。在相同的电流密度下,电极表面羟基自由基产生速率是一定的,强氧化性物质总量基本固定,因此去除率会随初始浓度的增大而减小。但同时经计算可知,相同操作条件下苯酚降解的绝对数量会随初始浓度的增大而有一定增多。这是因为当溶液中苯酚含量较高时,其与电极表面接触可能性增加,反应总量会更多。



(a) 苯酚初始浓度的变化
对苯酚去除率的影响

(b) 苯酚初始浓度的变化
对COD去除率的影响

1— $C_0 = 60 \text{ mg/L}$; 2— $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; 3— $C_0 = 150 \text{ mg/L}$

($i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.125 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7$)

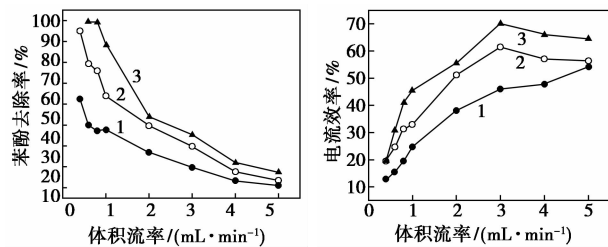
图4 苯酚初始浓度的变化对苯酚去除率和
COD去除率的影响

苯酚的电化学降解是一个复杂的反应过程,会有一系列中间产物如苯醌马来酸等生成,一般来说COD去除率都会低于苯酚去除率。但本文中COD去除率与苯酚去除率相比有所降低但相差并不大,说明该套管式微反应器使得苯酚降解效果更好,中间产物少,有效强化了传质过程。

2.3 电流密度的影响

在同一流速下,苯酚去除率和电流效率都随电流密度的增加而增加。由图5(a)可知,当 $Q = 1 \text{ mL/min}$ 时,不同电流密度对应的苯酚去除率分别

为 47.8% 、 63.8% 、 88.3% ,相差较大。这是因为电流密度越大,电极表面羟基自由基生成反应速率越大,该活性强氧化剂的增加直接加快了阳极表面的氧化过程。在该微通道反应器中,羟基自由基的增加对传质的加强作用更加显著,降解效果更好。



(a) 电流密度的变化
对苯酚去除率的影响

(b) 电流密度的变化
对电流效率的影响

1— 5 mA/cm^2 ; 2— 10 mA/cm^2 ; 3— 20 mA/cm^2

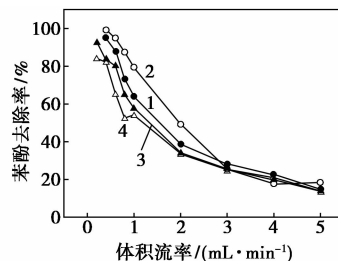
($C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.125 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7$)

图5 不同电流密度对苯酚去除率和
电流效率的影响

当电流密度一定时,电流效率随流速的增加总体呈现增大趋势。在苯酚氧化过程中,析氧反应是主要副反应,当电解液流速较低时,停留时间较长,延长了副反应的时间,因此尽管此时苯酚去除率很高,几乎完全去除,但电流效率却最低。随着流速的增大,尽管苯酚去除率下降,但电流效率却不断增加。

2.4 电解质浓度的影响

不同电解质浓度对该电化学降解反应的影响如图6所示。在小流速范围内,苯酚去除率随电解质浓度的增大而增大,但当浓度超过 0.125 mol/L 时,去除率随电解质浓度的增加反而减小。在较低电解质浓度下,溶液的导电率随电解质浓度的增加而增加,减小了反应器内电阻,使反应速率加快。当电解质浓度增大到某一程度后,溶液中各离子数量增多



1— $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.0625 \text{ mol/L}$; 2— $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.125 \text{ mol/L}$;

3— $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.185 \text{ mol/L}$; 4— $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.250 \text{ mol/L}$

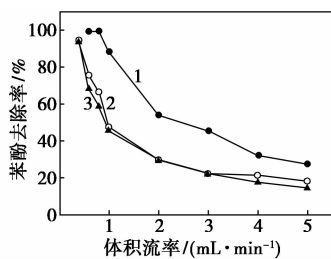
($i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$)

图6 不同电解质浓度对苯酚去除率的影响

相互作用增强,电导率下降,降解速率减慢。同时,较大的电解质浓度会导致大量 SO_4^{2-} 吸附于阳极表面,阻碍羟基自由基的产生,影响反应进行。在大流速范围内,不同的电解质浓度对苯酚去除率的影响差别不大,可推测由于停留时间较短,此时仍是传质的影响占据主要地位。

2.5 溶液初始 pH 的影响

图7为不同溶液初始 pH 对苯酚去除率的影响。当对苯酚进行阳极氧化时,碱性条件会使得电极表面生成一层聚合物膜,从而大大降低电极活性,因此本实验仅考虑酸性及溶液原始 pH(原始 pH = 7)状态下。通过 H_2SO_4 的加入来调节电解液的初始 pH。但结果表明,酸性条件并不利于苯酚去除率的提高,这可能是因为当溶液的初始 pH 较低时,电极表面析氢反应发生几率大大增加,影响羟基自由基的产生,降低了反应速率。实验过程中保持电解液的原始 pH 条件即可。



1—pH = 3; 2—pH = 5; 3—pH = 7

($i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.125 \text{ mol/L}$)

图7 不同溶液初始 pH 对苯酚去除率的影响

3 结论

套管式微控流反应器增加了电化学降解反应的有效反应面积,减小了电极间距,强化了传质过程,反应可在连续操作模式下进行。

苯酚去除率随体积流速和初始浓度的增大而减小,随电流密度的增大而增大,最佳电解质浓度 0.125 mol/L ,最佳溶液初始 pH 为 7。

(3)当苯酚初始浓度为 60 mg/L ,电流密度为 20 mA/cm^2 ,体积流速 $Q = 0.8 \text{ mL/min}$ 时,苯酚去除率可达 99% 以上。

参考文献

- [1] 杨涛,林逢凯,马海南,等. 紫外光-超声波耦合降解水溶液中苯酚和氯苯的研究[J]. 现代化工,2014,34(11):87-90.
- [2] Martinez-Huitle C A, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes[J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(12):1324-1340.
- [3] Scialdone O, Guarisco C, Galia A, et al. Electroreduction of aliphatic chlorides at silver cathodes in water[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, 641(1/2):14-22.
- [4] He P, Watts P, Marken F, et al. Scaling out of electrolyte free electrosynthesis in a micro-gap flow cell[J]. Lab on a Chip, 2007, 7(1):141-143.
- [5] Hill-Cousins J T, Kuleshova J, Green R A, et al. TEMPO-Mediated electrooxidation of primary and secondary alcohols in a microfluidic electrolytic cell[J]. Chemsuschem, 2012, 5(2):326-331.
- [6] Simms R, Dubinsky S, Yudin A, et al. A method for fabricating microfluidic electrochemical reactors[J]. Lab on a Chip, 2009, 9(16):2395-2397.
- [7] Kuleshova J, Hill-Cousins J T, Birkin P R, et al. The methoxylation of *N*-formylpyrrolidine in a microfluidic electrolysis cell for routine synthesis[J]. Electrochimica Acta, 2012, 69:197-202.
- [8] Panizza M, Cerisola G. Electrochemical degradation of methyl red using BDD and PbO_2 anodes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(18):6816-6820.
- [9] Scialdone O, Guarisco C, Galia A. Oxidation of organics in water in microfluidic electrochemical reactors: Theoretical model and experiments[J]. Electrochimica Acta, 2011, 58:463-473.
- [10] Yavuz Y, Koparal A. 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. ■

中泰化学 25 万 t/a PVC 22 万 t/a 烧碱项目投产

2016年12月2日,新疆中泰集团圣雄能源公司(简称“中泰圣雄能源”)氯碱二期年产25万t/a PVC(聚氯乙烯)、22万t/a烧碱项目竣工投产暨托克逊能化公司高性能树脂产业园项目启动仪式在吐鲁番市托克逊县举行。

据悉,中泰圣雄能源 PVC 二期项目总投资约 27 亿元,2012 年 10 月开工建设,2015 年 9 月中泰化学重组圣雄能源后,中泰化学调入管理团队,优化设计,加快项目建设,2016 年 10 月 30 日投料试车。该项目采用模块化设计,设

备布置紧凑、功能分区明确、集中控制。除了先进的设备外,还新增加了自主研发的双效蒸发工艺技术,实现废水循环利用,污水处理实现了循环利用,达到了零排放。

该项目投产后,可形成 50 万 t/a PVC、40 万 t/a 的烧碱项目的产能,带动电石、发电的生产和煤、盐、石灰的开采,实现“产业集成、投资集中、资源集约、效益集聚”,形成煤—电—盐化循环经济产业链。可新增年销售收入 18.3 亿元,年利税 3.68 亿元,解决当地 700 余人就业。(邵青)