

综合利用与环保

电催化氧化处理高盐废水

曹 敏, 曹 迪, 李 诺, 付国燕, 刘苏宁, 孙宁磊

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 针对电催化氧化技术处理含盐废水具有氧化能力强、设备简单、无二次污染等特点, 本文采用不同材料的电催化阳极对湿法冶金产生的含有机物高盐废水处理情况进行了对比分析, 结果表明: 不同材料的阳极析氧过电位次序为 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ 电极 > 石墨电极 > $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$ 电极; 三种电极处理高盐废水的 COD 去除效率分别为 62.0%、43.7%、49.6%; COD 去除能耗分别为 16.7、61.7 及 41.5 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{mg}$ 。处理后的废水虽仍含有一定浓度 COD, 但对后续硫酸钠蒸发结晶负面影响显著减小。

[关键词] 高盐废水; 电催化氧化; 阳极极化曲线; 析氧过电位; COD 去除率; COD 去除能耗

[中图分类号] X758; TQ425 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)02-0068-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.02.013

湿法冶金工艺中会产生含萃取剂、絮凝剂、表面活性剂等有机污染物的高盐废水^[1-2]。该废水中含有大量 Na_2SO_4 、 NaCl 等盐类, 有些工况中, Na_2SO_4 浓度甚至可达到饱和, 不能直接排放, 需要回收处理。但废水中有机污染物浓度高、毒性大、色度高, 影响了 Na_2SO_4 的回收^[3]。电催化氧化是一种电化学技术手段, 具有氧化能力强、设备简单、无二次污染等优点^[4-6], 引起了研究与应用方面的广泛关注。湿法冶金废水中含有的 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等无机离子, 具有很高的电导, 故电催化氧化技术用于含盐废水处理颇具优势。

由于电催化氧化反应主要发生在阳极上, 因此电催化氧化的研究主要集中于阳极材质选择以及其电化学性能。目前最常见的阳极有 Ti/SnO_2 电极、 Ti/IrO_2 电极、 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极、石墨电极、 Ti/PbO_2 电极以及复合涂层电极等, 这些电极普遍具有较强的电氧化能力, 但

其对高盐废水的处理效率存在差别。因此, 本文采用不同电催化阳极对高盐废水进行研究。

1 试验部分

1.1 试验废水

研究对象为某湿法精炼厂产生的高盐废水, 废水成分如表 1 所示。此高盐废水中含有大量的 Na_2SO_4 、 NaCl 等盐类, Na_2SO_4 甚至可达饱和。此废水中还含有大量的表面活性剂、萃取剂等有机物, 使废水中水分子呈油包水状态, 在后续蒸发过程中处理难度较大。

为了得到各研究电极在高盐废水中的真实析氧过电位, 去除有机物分解对析氧过电位的影响, 本试验根据高盐废水成分配制了不含有机物的高盐废水模拟液, 具体成分见表 1。

表 1 高盐废水成分表

成分	含量
$\text{COD}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1 000 ~ 5 000
pH	8 ~ 9
$\text{Cl}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2.78
$\text{F}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.38
$\text{SO}_4/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	239.27

注: COD 表示化学需氧量。

[作者简介] 曹敏(1990—), 女, 博士, 工程师, 从事有色金属湿法工艺方面的研发工作。

[通讯作者] 孙宁磊(1980—), 男, 博士, 副总工程师, 从事有色金属湿法工艺方面的研发工作。

[收稿日期] 2020-09-21 [修订日期] 2020-10-31

[录用日期] 2020-11-03 [出版日期] 2021-04-28

1.2 试验装置及试验方法

分别以 $\text{Ti}/\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2$ 电极、 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{IrO}_2$ 电极和石墨电极为研究电极(工作电极),饱和甘汞电极为参比电极,不锈钢电极为对电极。采用 CHI1140C 型恒电位仪,利用三电极体系线性电位扫描法测定各电极在高盐废水模拟液中的极化曲线,考察其析氧过电位,相关试验装置参见图 1。

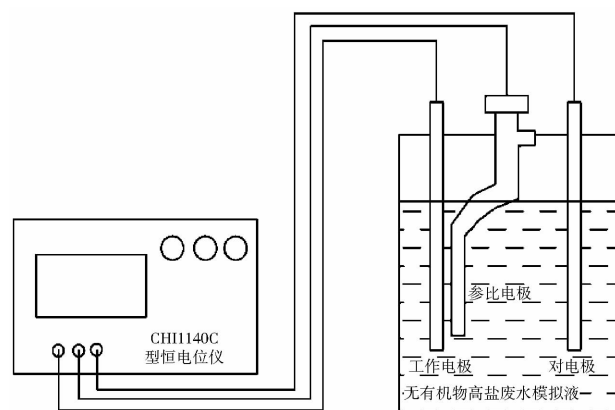


图1 电化学测试三电极试验装置

分别以 $\text{Ti}/\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2$ 电极、 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{IrO}_2$ 电极和石墨电极为阳极,电化学氧化处理高盐废水,研究不同阳极材料对 COD 的去除效果,试验装置如图 2 所示。试验装置由有机玻璃制成,容积 0.45 L。反应器底部有固定极板的凹槽数条,盖子上有插孔,与底部凹槽一一对应。阴极为不锈钢电极,阳极为不同材质的阳极板,垂直插入溶液中,通过插孔和凹槽调整电极板间距,两电极分别与直流电源的正负极相连。

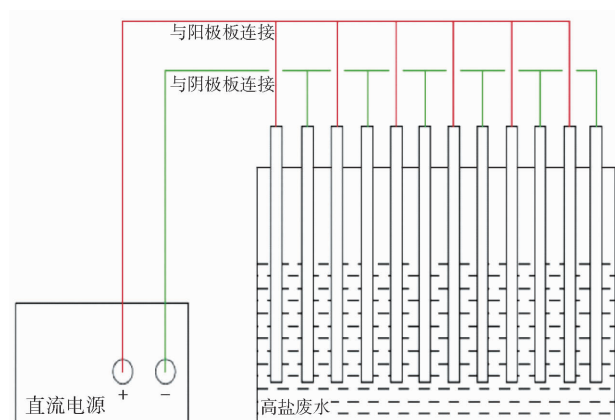


图2 电催化氧化处理高盐废水试验装置

1.3 分析测定方法

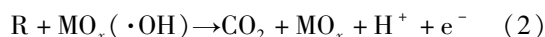
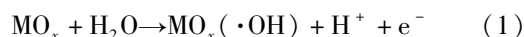
pH 采用 pH 酸度计测定;COD 采用快速消解分光光度法(HJ/T 399—2007)测定; Cl^- 采用硝酸银滴定法(GB 11896—1989)测定; SO_4^{2-} 采用铬酸钡分光光度法(HJ/T 342—2007)测定。

2 电氧化反应机理

Martinez-Huitle 等^[7-8]指出,用于电氧化反应的 $\text{Ti}/\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2$ 电极、 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{IrO}_2$ 电极和石墨电极均属于惰性阳极,电氧化反应包括直接氧化和间接氧化。

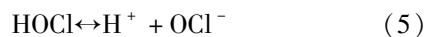
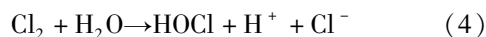
2.1 直接氧化

溶液中的 H_2O 和 OH^- 在阳极放电,形成吸附态的羟基自由基(式(1)),吸附态的羟基自由基与高盐废水中的有机物 R 反应,有机物被氧化生成二氧化碳(式(2))。

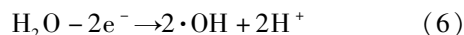


2.2 间接氧化

由于高盐废水中含有大量的 NaCl 盐分, Cl^- 的存在同样可以加速有机物的分解^[9],主要由于 Cl^- 通过电化学反应被氧化生成 OCl^- 。主要化学反应见式(3)~(5)。



同时,阳极板在电催化氧化作用下,还可以产生具有强氧化活性的 $\cdot\text{OH}$ 。其在阳极主要化学反应见式(6)。



大量 OCl^- 和 $\cdot\text{OH}$ 活性物质对处理效果也有较大的贡献,其降解处理过程是由直接氧化和间接氧化两种机理共同作用的综合过程。

3 结果与讨论

3.1 阳极极化曲线与析氧过电位

图 3 为 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{IrO}_2$ 电极、石墨电极和 $\text{Ti}/\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2$ 电极在高盐废水模拟液中的阳极极化曲线。如图可见, $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{IrO}_2$ 电极的析氧电位较高,约为 1.75 V。析氧反应与有机物降解、羟基自由基生成反应为竞争反应,较高的析氧电位使析氧

反应受到抑制,有利于废水中有机物的降解^[10]。石墨阳极的析氧过电位约为 1.21 V, Ti/RuO₂-IrO₂ 电极析氧电位为 1.12 V, 都较 Ti/Ta₂O₅-IrO₂ 电极析氧电位低。故石墨及 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极对有机物进行电催化氧化处理时,不可避免地存在析氧副反应,导致有机物处理效果降低。已有学者证明,随着析氧过电位的升高,电极的电催化氧化能力不断增强^[11]。因此,同样可以推测上述电极中的 Ti/Ta₂O₅-IrO₂ 电极具有最强的电氧化能力。

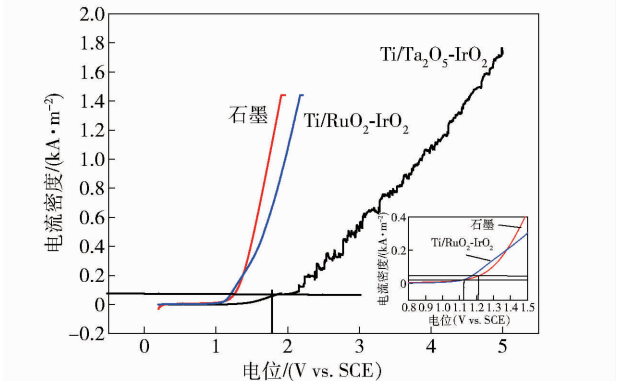


图3 Ti/Ta₂O₅-IrO₂ 电极、石墨电极和 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极在高盐废水模拟液中的阳极极化曲线

表2 不同电极电催化氧化法处理高盐废水实验结果

实验条件	时间/min	COD/mg·L ⁻¹	COD 去除率/%	电流,电压	能耗/(W·h/mg)
原水	-	2 840	-	-	-
Ti/Ta ₂ O ₅ -IrO ₂ 阳极	180	1 080	62.0	2A,4.9V	16.7
石墨阳极	180	1 600	43.7	2A,5.1V	61.7
Ti/RuO ₂ -IrO ₂ 电极	180	1 430	49.6	2A,3.9V	41.5

水 3 h, 可将高盐废水中的 COD 降至 1 080 mg/L, COD 去除率为 62.0%, 其能耗为 16.7 W·h/mg。以石墨为阳极, 高盐废水中的 COD 由 2 840 mg/L 降至 1 600 mg/L, COD 去除效率为 43.7%, 能耗为 61.7 W·h/mg。以 Ti/RuO₂-IrO₂ 为阳极, 高盐废水中的 COD 由 2 840 mg/L 降至 1 430 mg/L, COD 去除效率为 49.6%, 能耗为 41.5 W·h/mg。相对于 Ti/Ta₂O₅-IrO₂ 电极, 石墨及 Ti/RuO₂-IrO₂ 电解 COD 去除率较低, 且直流电耗较高。主要原因在于 Ti/Ta₂O₅-IrO₂ 阳极具有较高的析氧过电位, 有效避免了析氧副反应的发生, 显著提高了高盐废水中有机物的电催化氧化去除效率。虽然 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极析氧过电位低于石墨电极, 但其 COD 的去除率

3.2 电催化氧化法处理高盐废水

在电催化氧化有机废水处理过程中, 电极不仅对有机物起着直接氧化的作用, 而且存在间接氧化作用, 电极材料的选择直接影响有机物降解效率的高低。理论上, 水溶液中的有机物均可在阳极析氧反应之前发生氧化, 但由于动力学上的原因, 其速度非常慢, 直接氧化为 CO₂ 更困难, 故有机废水实际处理过程中施加电压会远高于电极的析氧过电位^[12], 从而引起水电解副反应的发生。根据前期电极阳极氧化测试结果, 发现上述三种材料的析氧过电位最高为 1.75 V (vs. SCE)。故后续在保证三种电极的施加电位远高于 1.75 V 的情况下, 采用恒电流的模式处理高盐废水。

能耗计算见式(7)^[13]。

$$D = \frac{UIt}{(COD_o - COD_t)V}$$

(7)

式中: D 为电化学能耗, kW·h/mg; I 为电流, A; U 为电压, V; t 为电解时间, h; COD_o 为原水 COD 值, mg/L; COD_t 为反应 t 时刻的 COD 值, mg/L; V 为高盐废水体积, L。

如表 2 所示, 以 Ti/Ta₂O₅-IrO₂ 为阳极电解, 钛板为阴极, 在恒电流模式下, 电解 400 mL 的高盐废

较石墨高, 主要原因在于 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极材料在电解的过程中可产生较多的强氧化活性的·OH, 使传递到电极表面的有机物分子发生间接的电催化氧化, 转变成小分子中间化合物或最终氧化为 CO₂ 和 H₂O。

采用 Ti/Ta₂O₅-IrO₂ 阳极处理湿法冶金高盐废水, COD 值降低约 60%, 其处理后废液中仍存在一定的有机物。但此时废水的油包水状态已被破坏, 有利于后续硫酸钠蒸发结晶过程的稳定进行。如图 4 所示, 电解后液蒸发浓缩 60% 后, 盐结晶明显析出。这也说明电催化氧化处理过程有效去除了湿法冶金废水中的大分子有机物, 降低了有机物的分子量, 破坏了有机物油包水状态。综合考虑能耗、COD

去除效果, 可选择 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ 作为阳极。

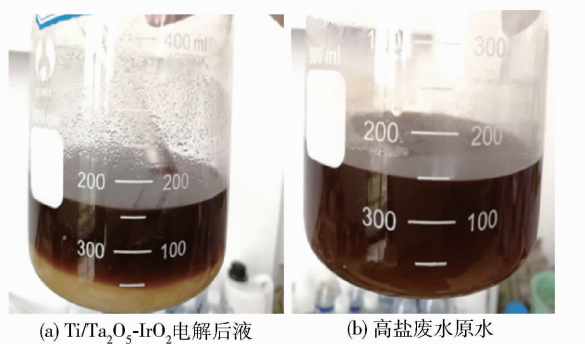


图 4 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ 电解后液与高盐废水原水蒸发 60% 后盐析情况对比

4 结论

1) 阳极极化曲线测定表明, 以下各电极材料的析氧过电位顺序为: $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ 电极 > 石墨电极 > $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$ 电极。

2) 以 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ 、石墨及 $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$ 电极作为阳极处理高盐废水, COD 去除效率分别为 62.0、43.7 及 49.6%, 能耗分别为 $16.7 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{mg}$ 、 $61.7 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{mg}$ 及 $41.5 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{mg}$ 。 $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ 电极废水处理效果较好。

3) 处理后的废水虽仍含有一定浓度 COD, 但对后续硫酸钠蒸发结晶负面影响显著减小。

[参考文献]

- [1] 满中国. MVR 技术在湿法冶金废水处理中的应用[J]. 长沙航空职业技术学院学报, 2016, 16(1): 49-52.
- [2] 叶正茂, 赵文龙, 舒均明. MVR 技术在钴镍湿法冶炼废水处理中的应用[J]. 广东化工, 2017(23): 94-95.

- [3] 周栋, 俞彬, 耿翠玉. $\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化技术深度处理石化含盐废水[J]. 化工环保, 2018, 38(2): 202-206.
- [4] MIAO Yuqing, OUYANG Lei, ZHOU Shilin, et al. Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2014, 53: 428-439.
- [5] NIDHEESH P V, ZHOU M H, OTURAN M A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes[J]. Chemosphere, 2018, 197: 210-215.
- [6] JING Y, CHAPLIN B P. A mechanistic study of the validity of using hydroxyl radical probes to characterize electrochemical advanced oxidation processes[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(4): 2355-2365.
- [7] CARLOS A Martínez-Huitle, FERRO S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment direct and indirect processes[J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35: 1324-1340.
- [8] COMNINELLIS C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39: 1857-1862.
- [9] PANIZZA M, BOCCA C, CERISOLA G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutant [J]. Water Research, 2000, 34(9): 2601-2605.
- [10] 李天成, 朱慎林. 电催化氧化技术处理苯酚废水研究[J]. 电化学, 2005, 11(1): 101-104.
- [11] 刘颖轩. 电催化氧化法处理难生物降解工业有机废水的应用现状[J]. 资源与环境, 2019, 45(8): 219-220.
- [12] 李鹏. 有机污染物电催化氧化有效电流表征及其阶段反应动力学[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.
- [13] 廖力锐, 刘东方, 黄文力, 等. $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$ 电极电催化氧化处理钴湿法冶金废水研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(6): 68-72.

Electrocatalytic oxidation treatment of high-salt wastewater

CAO Min, CAO Di, LI Nuo, FU Guo-yan, LIU Su-ning, SUN Ning-lei

Abstract: Aiming at the characteristics of electrocatalytic oxidation technology in the treatment of salty wastewater with strong oxidation ability, simple equipment, and no secondary pollution, this article uses electrocatalytic anodes of different materials to compare and analyze the treatment of high-salt wastewater containing organic matter produced by hydrometallurgy. The results show that the order of the anode oxygen evolution overpotential of different materials is $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{IrO}_2$ electrode > graphite electrode > $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$ electrode; The COD removal efficiencies of the three electrodes for treating high-salt wastewater are 62.0%, 43.7%, and 49.6%, and the COD removal energy consumption are 16.7, 61.7 and 41.5 $\text{W} \cdot \text{h}/\text{mg}$. Although the treated wastewater still contains a certain concentration of COD, the negative impact on the subsequent evaporative crystallization of sodium sulfate is significantly reduced.

Key words: high-salt wastewater; electrocatalytic oxidation; anode polarization curve; oxygen evolution overpotential; COD removal rate; COD removal energy consumption