

摘 要

本研究将电化学和多相催化技术有机结合起来,利用复极性固定床电化学反应器的形式,以负载金属氧化物的多相催化剂替代传统的非催化活性绝缘填料,构成电/多相催化耦合氧化新型反应体系。

利用该反应器,在间歇循环运行方式下,考察了电/ Fe_2O_3 -5A 和电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合氧化反应对苯酚的去除效果,对反应动力学行为进行了探讨;在连续运行方式下,对照了五种绝缘填料催化氧化强化去除苯酚的效率。此外还对多相催化剂的形貌、组成及流失进行了考察,对苯酚降解反应机理进行了探讨。

(1) 在间歇循环运行方式下,电/ Fe_2O_3 -5A 和电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器在优化条件下,对苯酚的去除率分别为 49.44%和 71.63%,对 COD 去除率为 28.90%和 40.30%;相同条件下,电/ Fe_2O_3 -5A 比电/5A 反应器对苯酚的去除率提高了 10%,电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 比电/ZSM-5 反应器提高了 25%,说明催化剂起到了强化电化学反应去除苯酚的作用;相同条件下电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 比电/ Fe_2O_3 -5A 反应器对苯酚的去除率高 22.19%,电/ZSM-5 比电/5A 反应器高 4.06%,说明 ZSM-5 反应器的效果优于 5A,负载 Fe_2O_3 催化剂后效果更为明显;对苯酚降解反应动力学探讨的结果表明,苯酚降解反应符合准一级反应动力学行为。

(2) 在连续运行方式下,石英砂、活性 Al_2O_3 、 MnO_2 - Al_2O_3 、 Fe_2O_3 - Al_2O_3 和 NiO_2 - Al_2O_3 五种绝缘填料在优化条件下,去除苯酚的催化活性为 Fe_2O_3 - Al_2O_3 > MnO_2 - Al_2O_3 > NiO_2 - Al_2O_3 > 石英砂 > 活性 Al_2O_3 ;五反应器对苯酚的去除能力规律和电流效率规律均为 Fe_2O_3 - Al_2O_3 > MnO_2 - Al_2O_3 > NiO_2 - Al_2O_3 > 石英砂 > 活性 Al_2O_3 。

(3) 反应器运行 500h 后,以 5A 和 ZSM-5 为载体的催化剂,稳定性为 Fe_2O_3 -5A > Fe_2O_3 -ZSM-5;以 Al_2O_3 为载体的催化剂,稳定性为 NiO_2 - Al_2O_3 > Fe_2O_3 - Al_2O_3 > MnO_2 - Al_2O_3 。

关键词: 电化学; 多相催化; 苯酚; 废水处理

Abstract

In recent years, electrochemistry and catalytic oxidation technology has been proved to be effective in removing pollutants from contaminated waters. In this research, the two kinds of technology are combined together: making use of the form of bipolar packed bed cell, the multiphase catalysis loaded metals oxide as the insulated material, the active carbon as the electrode. With the combination of electrochemistry and multiphase catalysis in the reactor, the degradation efficiency of the organic compound is increased.

Reactor can run by two methods of sequence and batch. Treatment efficiency is optimized on the condition that polar materials in reactor filling are unchanged and multiphase catalysis materials are changed.

(1) When batch circulation, Fe_2O_3 -5A zeolite is compared with Fe_2O_3 -ZSM-5. It shows that the efficiency to remove phenol is 49.44% and 71.63%, to remove COD is 28.90% and 40.30% on the condition that preliminary phenol concentration 100mg/L, voltage 25V, concentration of Na_2SO_4 1000 mg/L, pH = 6.8. At the same condition, Fe_2O_3 -5A can remove 10% phenol more than 5A, Fe_2O_3 -ZSM-5 25% more than Fe_2O_3 -5A. The result proves that catalysis is useful. At the same condition, Fe_2O_3 -ZSM-5 is 22.19% more efficient than Fe_2O_3 -5A, ZSM-5 is 4.06% more efficient than 5A. The result proves that ZSM-5 outbalances 5A to treat phenol wastewater and is improved with loaded Fe_2O_3 .

Under batch circulation, the degradation of phenol accords to the first order kinetic equation.

(2) Under sequence condition, quartz sands, active Al_2O_3 , MnO_2 - Al_2O_3 , Fe_2O_3 - Al_2O_3 and NiO_2 - Al_2O_3 are studied. The result is Fe_2O_3 - Al_2O_3 > MnO_2 - Al_2O_3 > NiO_2 - Al_2O_3 > quartz sands > active Al_2O_3 , preliminary phenol concentration 100mg/L, voltage 25V, concentration of Na_2SO_4 1000 mg/L, pH = 6.8, the optimal efficiency of Fe_2O_3 - Al_2O_3 reactor to treat phenol and COD is 75.78% and 38.64 %.

When sequence circulation, the phenol removal quantity is identical with the electric current efficiency and it is Fe_2O_3 - Al_2O_3 > MnO_2 - Al_2O_3 > NiO_2 - Al_2O_3 > quartz sands > active Al_2O_3 .

(3) After 500h, at batch circulation, the stability order is Fe_2O_3 -5A > Fe_2O_3 -ZSM-5 and at sequence circulation, the stability order is NiO_2 - Al_2O_3 > Fe_2O_3 - Al_2O_3 > MnO_2 - Al_2O_3 .

Key Words: Electrochemistry; Multiphase Catalysis; Phenol; Wastewater Treatment

独创性说明

作者郑重声明：本硕士学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得大连理工大学或者其他单位的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

作者签名：祝群力 日期：2005年6月18日

引 言

随着人类社会的进步，人们环保意识的不断增强，水环境问题得到了越来越广泛的重视。但是随着工业的飞速发展，进入到水环境中有机污染物的种类和数量都在急剧增加，因此对水体中有机污染物防治与控制技术一直是环保工作者们的研究热点。

尽管目前已有不少基于物理、化学和生物原理的水处理技术应用于实践，但对含有大量有毒、生物难降解有机污染物的废水，如制药、化工、造纸、印染等的处理至今仍缺乏经济而有效的技术手段。因此，对废水中难降解有机污染物的处理已成为环境保护的重要研究内容。

近几年来，电化学技术以其适应范围广、操作简便、易于自动化控制、处理效果好等优点而被广泛的应用于有机废水的治理。特别是复极性固定床电化学反应器，由于其较大的比表面积、较高的传质效率使得该技术具有广阔的应用前景。

但复极性固定床电化学反应器在实际工程应用中，遇到一些难以解决的问题，如氧化降解有机物的效率较差，限制了该技术的大规模推广应用。鉴于此，本论文的主要工作就是以提高复极性固定床电化学反应器的效率为目标，将多相催化技术引入电化学反应体系中，以负载金属氧化物的多相催化剂替代传统的非催化活性绝缘材料，以活性炭作为电极材料，构成电/多相催化耦合氧化新型反应体系，通过电化学和多相催化耦合氧化作用，提高电化学反应器降解有机物的效率。通过实验得出合适的绝缘填料和催化剂，为该技术的工业化应用提供实验依据和理论指导。

1 文献综述

1.1 电化学水处理技术

电化学水处理技术是指在外加电场的作用下,在特定的电化学反应器内,通过一系列设计的化学反应、电化学过程或物理过程,产生大量的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、臭氧、 H_2O_2 、次氯酸根、氯气、原子氧等强氧化剂中间产物,进而利用这些中间产物的强氧化性对废水中的污染物进行降解的技术过程^[1],是高级氧化技术的一种。

1.1.1 电化学水处理技术的优点

电化学水处理技术作为一种清洁的处理工艺,与其他水处理技术相比,具有如下优点^[1, 2]:

(1) 具有多功能性。电化学技术除可利用电化学氧化还原反应使毒物降解、转化外,还可用于悬浮物或胶体体系的相分离(如电浮选分离)等。电化学技术的这种多功能性使电化学技术具有广泛的选择性,可以在废水、废气、有毒物处理等多方面发挥作用。

(2) 具有高度的灵活性。电化学技术兼具气浮、絮凝、杀菌等多功能,必要时,阴极、阳极可同时发挥作用。它既可以作单独处理工艺使用,也可以与其他处理工艺相结合,如作为前处理,可将难降解的有机物或生物毒性污染物转化为可生物降解物质,从而提高废水的可生物降解性。

(3) 无污染或少污染性。电化学过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 无选择地直接与废水中的有机污染物反应,将其降解为二氧化碳、水和简单的有机物,没有或很少产生二次污染。电子是电化学反应的主要反应物,而且电子转移只在电极与废物组分之间进行,不需添加任何氧化剂、还原剂,避免了由于添加化学药剂而引起的二次污染,而且还可通过控制电位,使电极反应具有高度的选择性,防止副反应发生。

(4) 易于控制性。电化学过程一般在常温常压下进行,其化学过程的主要运行参数是电流和电位,易于控制和测定。因此,整个过程的可控程度乃至自动控制水平都较高,易于实现自动控制。

(5) 经济性。电化学系统是设备相对简单,设计合理的系统,其能量效率也比较高,因此,操作与维护费用低。同时,作为一种清洁的处理工艺,其设备占地面积小,特别适用于人口拥挤城市的污水处理。

在国外，电化学水处理技术被称为“环境友好”技术（Environmental Friendly Technology），在绿色工艺方面极具潜力。

1.1.2 电化学水处理技术的基本原理

电化学水处理技术的基本原理是使污染物在电极上发生直接电化学反应或间接电化学反应，即直接电解和间接电解。

(1) 直接电解

直接电解是指污染物在电极上直接被氧化或还原而从废水中去除。直接电解可分为阳极过程和阴极过程。

阳极过程就是污染物在阳极表面氧化而转化成毒性较小的物质或易生物降解的物质，甚至发生有机物无机化，从而达到削减、去除污染物的目的，如图 1.1 所示。Chiang^[3]认为直接阳极氧化过程，污染物首先被吸附在阳极表面上，然后通过阳极电子转移反应被破坏，而得以去除。Kirk 通过对苯胺在阳极氧化过程中的研究，认为苯胺的降解主要是直接阳极过程，即苯胺通过电子转移反应而被氧化。

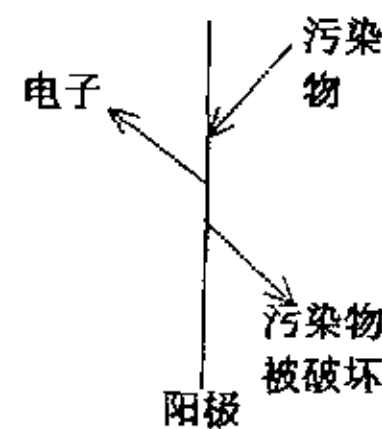


图 1.1 污染物电化学直接氧化过程示意图

Fig 1.1 Sketch map of electrochemical directly oxidizing pollutant

阴极过程就是污染物在阴极表面还原而得以去除，主要用于卤代烃的还原脱卤和重金属的回收。Dierre Dabo^[4]等认为，卤代有机物的卤素通过阴极还原被 H 取代，发生脱卤反应，从而提高了有机物的可生化性。在这种情况下，电化学水处理技术作为生物处理过程的前处理是十分有效的。

(2) 间接电解

间接电解是指利用电化学产生的氧化还原物质作为反应剂或催化剂，使污染物转化成毒性更小的物质。间接电解分为可逆过程和不可逆过程。

可逆过程（媒介电化学氧化）是指氧化还原物在电解过程中可电化学再生和循环使用。Zimmer^[5]等人认为悬浮于溶液中的 BaO₂、MnO 等金属氧化物在电化学过程中

被氧化成高价态,然后这些高价态物质去氧化有机物。此时高价态有机物被还原成原价态的物质,这样周而复始达到氧化去除污染物的目的,同时也可将氧化还原物固定在电极表面。

不可逆过程是指利用不可逆电化学反应产生的物质,如具有强氧化性的氯酸盐、次氯酸盐、 H_2O_2 和 O_3 等氧化有机物的过程,还可以利用电化学反应产生的短寿命的、强氧化性的中间体,包括 e_s (溶剂化电子)、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}^{2-}\cdot$ 等自由基。它们可以氧化降解污染物。Cominellis^[5]认为电化学燃烧是吸附态的 $\text{HO}\cdot$ 使有机物完全氧化,且这个过程是不可逆的。Polcaro^[6]认为有机物浓度较高时发生的是直接电氧化,而在有机物浓度较低时,则发生的是与 $\text{HO}\cdot$ 的不可逆反应。

Tomat等认为,有机物的电化学氧化类似Fenton反应,产生的 $\text{HO}\cdot$ 氧化有机物。Yang、Chiang认为,含Cl⁻废水在用电解法处理时起主要作用的是次氯酸根。Ribordy等认为在有Cl⁻存在的情况下,具有氧化作用的含氯物质($\text{Cl}\cdot$ 、 Cl_2 、 OCl^-)和 $\text{HO}\cdot$ 共同与有机污染物作用,使之氧化分解。

1.1.3 电化学反应器的分类

从电极的角度,电化学反应器可以分为二维和三维电化学反应器。

传统的平板二维电化学反应器,反应电极比表面积较小,电流效率低,在实际应用中受到很大程度的限制。由于传统二维电极的缺陷,在20世纪60年代末期提出了三维电极的概念^[7]。

三维电极是一种新型的电化学反应器,又叫粒子电极或床电极。它是在传统二维电解槽电极之间装填粒状或其他碎屑状工作电极材料并使装填工作电极材料的表面带电,成为新的一极,即第三极,在工作电极表面能发生电化学反应。与二维电极相比,三维电极的比表面积增大,而且因为粒子间距小,传质效果极大改善,因而具有较高的电流效率;当废水电导率较低时,二维电极处理效果不理想,需要投入大量电解质,加大了处理费用,而三维电极在一定程度上克服了这一缺点。

三维电极的分类方法很多,按照粒子极性可分为单极性和复极性。单极性填充床是将阻抗较小的粒子作为填充材料,当主电极与导电粒子接触时,粒子带电,并且两个电极之间通常有隔膜存在;复极性填充床一般是填充高阻抗粒子材料,无需隔膜,粒子之间及粒子与主电极之间不会导电,因而不会短路,通过在主电极上施加高压,以静电感应使粒子一端成为阴极,若使用阻抗较小的粒子,如金属、活性炭等,应在外表面涂上绝缘层或添加绝缘体。按照电极构形可分为矩形和圆柱形;按照电流与液流方向关系可以分为平行型和垂直型;按照粒子材料填充方式可以分为固定方式与流

动方式。粒子材料填充分类法与实际工程设计关系十分密切，因而也是最常用的一种分类方法。固定方式的粒子材料在床体中不会发生位移，处于相对稳定的状态，以填充床为典型的代表；流动方式的粒子材料在床体中发生相对位移，处于流动状态，以流化床为典型代表。

1.1.4 复极性固定床电化学反应器

(1) 复极性固定床电化学反应器的基本原理

复极性固定床电化学反应器 (Bipolar Packed Bed Cell, 简称 BPBC) 是在二维平板电极电解槽的基础上发展起来的, 它是在传统的二维平板电极电解槽中均匀填充混合的导电颗粒(活性炭颗粒)和绝缘颗粒构成。当主电极间所施加的电压足够高, 使导电颗粒沿电场方向两端的电位降超过阴极和阳极反应的可逆电势时, 导电颗粒就成为一个复极电极(第三极), 在复极性电极表面发生电化学反应, 一端发生阴极反应, 另一端发生阳极反应^[8,9]。在高梯度电场作用下, 电解槽中存在无数这种复极性电极, 故其复极性固定床电极面积是传统二维平板电极电解槽的几十倍甚至上百倍^[10], 并且每个相邻复极性单元的阳极与阴极间距离小, 反应物需要迁移的距离明显降低, 即反应物迁移到电极表面的速度明显加强, 因此复极性固定床适于处理反应物浓度低、电导率低、反应受传质控制的电解液, 并具有较高的电流效率、单位时空效率。

复极性固定床粒子电极反应的驱动力是床内各点导电颗粒的电位 Φ_p 与电解液的电位 Φ_s 之差值 $\Phi_p - \Phi_s$ ^[11]。当差值很小时, 没有电极反应发生, 只有离子的迁移, 此时电流全为无效电流。当差值大到一定程度时, 电极上开始发生电极反应, 此时开始有反应电流的产生。且差值越大, 电极反应速度越大, 但副反应发生的几率和速率也增大, 从而使电流密度下降。为了使每个导电颗粒均按复极电极工作, 除了所施加电

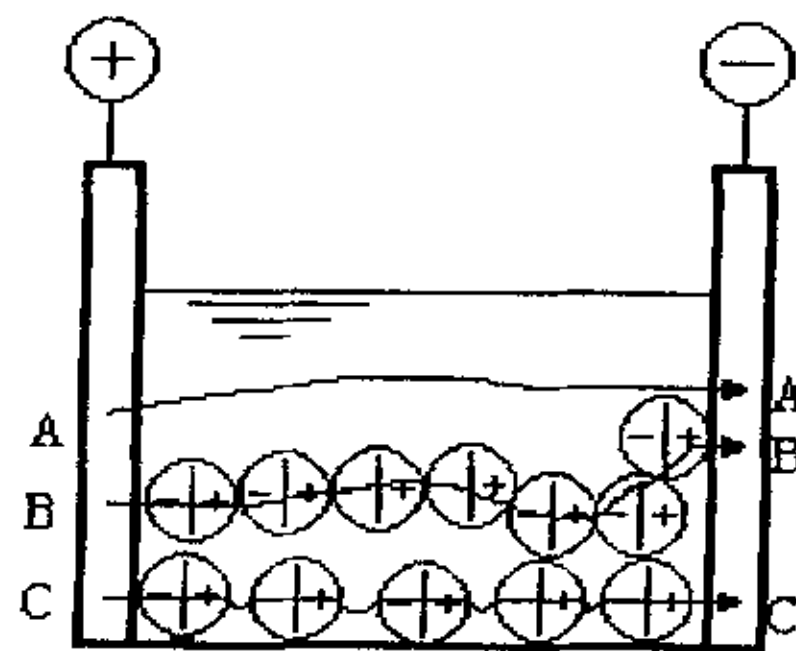


图 1.2 复极性固定床结构示意图

Fig 1.2 Structure sketch map of bipolar packed bed cell

A: 旁路电流 B: 短路电流 C: 反应电流

压应足够高外，电解液的电导率必须大大低于导电颗粒的电导率。故导电颗粒应采用高电导率材料，同时要求导电颗粒具有较好的化学稳定性。导电颗粒所占的填料比重和导电颗粒的彼此间隔状态对电解的能耗具有很大影响。

通过整个复极性固定床的全部电流包括反应电流、旁路电流和短路电流，导电颗粒两端反应流过的电流为反应电流，旁路电流是只在主电极板间电解液内直接流过的电流，导电颗粒彼此直接接触形成链而通过各颗粒内部的电流为短路电流。图 1.2 揭示了 BPBC 内的电流模式。

(2) 复极性固定床电化学反应器的电极

电极是复极性固定床电化学反应器的重要组成部分，电极材料的优劣直接影响着反应器的效率。一般，良好的电极材料应具有以下几个特点：

- ☆ 良好的导电性，至少与导电材料（例如石墨等）结合后能为电子交换反应提供不引起严重电压降的电子通道，即电极材料的电阻必须尽可能的小。
- ☆ 高的催化活性，即能够实现所需要的催化活性，抑制不需要或有害的副反应。
- ☆ 高的析氧、析氯过电位，即能够防止副反应（析氧、析氯）的大量产生。
- ☆ 良好的化学稳定性及机械稳定性，即能够耐受杂质及中间产物的作用而不至较快地被污染而失活。

①复极性固定床电化学反应器电极的分类

目前，被用作电极的材料有很多种，如各种金属、石墨、活性炭、DSA 等，其中应用最广泛的是 DSA (Dimensionally Stable Anodes) 类电极。

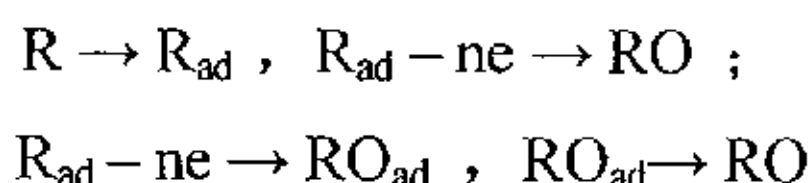
DSA 电极具有较高的催化性能，它是以特殊工艺在金属基体（如 Ti、Zr、Ta、Nb 等）上沉积一层金属氧化物薄膜（如 SnO_2 、 IrO_2 、 RuO_2 、 PbO_2 等）而制备的稳定电极。DSA 类电极可以通过改变材料及涂层组成和制备方法从而改变电极的物理化学性质，从而可对不同的废水具有良好的稳定性和电催化活性，故 DSA 类电极受到广泛的重视。但是 DSA 类电极的成本较高，极大的限制了在工程实际上的应用。

活性炭电极是另一类应用较为广泛的电极，虽然在催化活性上，它比 DSA 类电极要差一些，但是由于其成本较为低廉，所以在工业上被广泛的应用。

②复极性固定床电化学反应器电极的反应原理

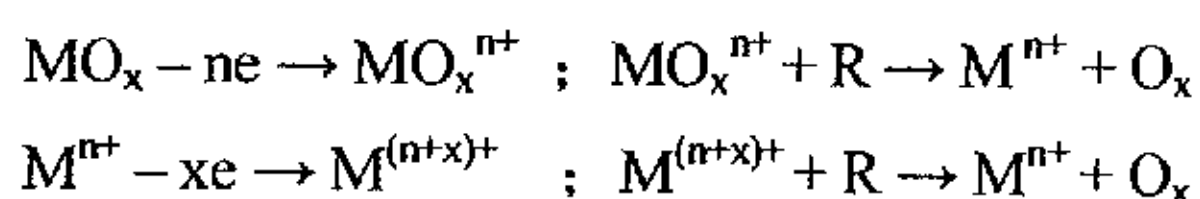
由于电极催化反应的千变万化，对电催化过程机理的分析也不尽相同。目前对于催化反应过程，研究较多的是吸附机理和氧化还原机理^[12,13]。

1、吸附机理：电催化反应是通过对初级反应物或中间产物的吸附进行的。将初始反应物或中间产物吸附在电极表面活性点上，是催化反应的第一步，将这种电催化机理称为“吸附机理”。例如对有机物 R 经电化学过程被氧化成 RO 的过程可以表示为^[12]：



其中， R_{ad} 和 RO_{ad} 是吸附态的有机物或吸附态的有机氧化物。

2、氧化还原机理：氧化还原机理即电催化反应是通过催化剂的氧化还原转变进行的，对于多价金属氧化物涂层电极，可表示为^[13]：



在这种机理中，实际上是催化电极作为氧化还原物质参加了反应，将这种催化机理称为“氧化还原机理”。大多数电化学反应是按氧化还原机理进行的，而氧化还原机理也常常伴随着吸附，在这种情况下，多半会在吸附点上发生氧化还原反应，如一些电合成过程，对于电催化反应机理的研究还有很多问题需进一步深入探讨。

③活性炭电极的吸附特性

在电极反应过程中，吸附是一个非常重要的过程，下面以活性炭电极为例，介绍吸附的基本原理及其影响因素。

1、活性炭的吸附原理

表 1.1 物理吸附与化学吸附的比较

Tab 1.1 The difference between physical adsorption and chemical adsorption

项 目	物 理 吸 附	化 学 吸 附
吸附质	无选择性	有选择性
生成特异化学键	无	有
固体表面的物性变化	可忽略	显著
温度	低温下吸附量大	在较高温度下发生
吸附热	小。相当于冷凝热	大。相当于反应热
吸附量	单分子层吸附量以上	单分子层吸附量以下
吸附速度	快	慢
可逆性	有可逆性	有不可逆的场合

活性炭因其内部巨大的表面积而具有很强的吸附性能^[14]。根据吸附作用力的不同,活性炭的吸附可以分为物理吸附和化学吸附。

物理吸附是由范德华力引起的,即吸附质通过范德华力与活性炭结合在一起,这一过程是可逆的。

化学吸附一般是伴随着电荷移动相互作用或者生成化学键的吸附,即吸附质与活性炭上的羰基、羧基、酚、内酯、醌、醚等官能团相结合^[15]。物理吸附和化学吸附比较如表 1.1 所示。

2、活性炭吸附的主要影响因素

由于活性炭电极的吸附过程和作用原理较为复杂,因此影响因素也较多。主要与活性炭的性质、吸附质的性质、活性炭处理的过程原理以及运行条件等有关^[16]。

☆ 活性炭的性质

由于吸附现象发生在吸附剂表面上,所以吸附剂的比表面积是影响吸附的重要因素之一,比表面积越大,吸附性能越好。因为吸附过程可看成三个阶段,内扩散对吸附速度影响较大,所以活性炭的微孔分布是影响吸附的另一重要因素。此外活性炭的表面化学性质、极性及所带电荷,也影响吸附的效果。

用于活性炭电极应有三项要求:吸附容量大、吸附速度快、机械强度高。活性炭的吸附容量除其他外界条件外,主要与活性炭比表面积有关,比表面积大,微孔数量多,可吸附在细孔壁上的吸附质就多。吸附速度主要与粒度及细孔分布有关,水处理用的活性炭,要求过渡孔较为发达,有利于吸附质向微孔中扩散,活性炭的粒度越小吸附速度越快,但阻力损失要增大,一般在8-30目范围较宜。活性炭的机械强度,则直接影响活性炭的使用寿命。

☆ 吸附质(溶质或污染物)的性质

同一种活性炭对于不同污染物的吸附能力有很大差别。

溶解度:对同一族物质的溶解度随链的加长而降低,而吸附容量随同系物的系列上升或分子量的增大而增加。溶解度越小,越易吸附。

分子构造:吸附质分子的大小和化学结构对吸附也有较大的影响。因为吸附速度受内扩散速度的影响,吸附质(溶质)分子的大小与活性炭孔径大小成一定比例,最利于吸附。在同系物中,分子大的较分子小的易吸附。不饱和键的有机物较饱和的易吸附。芳香族的有机物较脂肪族的有机物易于吸附。

极性:活性炭基本可以看成是一种非极性的吸附剂,对水中非极性物质的吸附能较对极性物质的为大。

吸附质（溶质）的浓度：吸附质的浓度在一定范围时，随着浓度增高，吸附容量增大。因此吸附质（溶质）的浓度变化，活性炭对该种吸附质（溶质）的吸附容量也变化。

☆ 溶液 pH 的影响

溶液pH值对吸附的影响，要与活性炭和吸附质（溶质）的影响综合考虑。

溶液pH值控制了酸性或碱性化合物的离解度，当pH值达到某个范围时，这些化合物就要离解，影响这些化合物的吸附。溶液的pH值还会影响吸附质（溶质）的溶解度，以及影响胶体物质吸附质（溶质）的带电情况。由于活性炭能吸附水中氢、氧离子，因此会影响对其他离子的吸附。活性炭从水中吸附有机污染物质的效果，一般随溶液pH值增加而降低，pH值高于9.0 时，不易吸附，pH值越低时效果越好。在实际应用中，通过试验确定最佳pH值范围。

☆ 溶液温度的影响

因为液相吸附时吸附热较小，所以溶液温度的影响较小。

吸附是放热反应。吸附热，即活性炭吸附单位重量的吸附质（溶质）放出的总热量，以KJ/mol为单位。吸附热越大，温度对吸附的影响越大。另一方面，温度对物质的溶解度有影响，因此对吸附也有影响。用活性炭处理水时，温度对吸附的影响不显著。

☆ 多组分吸附质共存的影响

应用吸附法处理水时，通常水中不是单一的污染物质，而是多组分污染物的混合物。在吸附时，它们之间可以共吸附，既可互相促进又可互相干扰。一般情况下，多组分吸附时的吸附容量比单组分吸附时低。

☆ 吸附操作条件

因为活性炭液相吸附时，外扩散（液膜扩散）速度对吸附有影响，所以吸附装置的形式、接触时间（通水速度）等对吸附效果都有影响。

综上所述，影响吸附的因素很多，应综合分析，根据具体情况，选择最佳吸附条件，达到最好的吸附效果。

(3) 复极性固定床电化学反应器的应用

复极性固定电解槽起初仅是设计用于有机电合成，其时空产率与传统的由一对二维电极组成的电解槽相比，可提高两个数量级。由于其独特的性能，BPBC 被逐渐引入到环境工程废水处理中。目前 BPBC 在含重金属、含氰化物、染料等废水处理的应用较多^[17, 18]，近年来，其用于有机废水处理方面亦逐步成为研究热点。

①复极性固定床电化学反应器用于重金属废水的处理

用电解还原的方法可除去废水中的重金属离子，使废水达到排放标准，同时该过程又能从阴极得到相应的金属^[19,20]，一般可处理含 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Au^+ 等离子的废水。由于重金属离子的浓度一般较低，所以一般传质过程为反应的控制步骤。传统的平板电极存在传质速率较低、电流效率偏低、操作费用高等缺点。而用复极性固定床电化学反应器处理有以下优点：

- ☆ 不消耗或很少消耗化学试剂；
- ☆ 可回收有用物质，不会或很少产生二次污染；
- ☆ 过程灵活、适用性强；
- ☆ 可在常温常压下操作，过程容易控制；
- ☆ 能量利用率高，操作管理费用低；
- ☆ 可利用金属离子析出电位的不同，对含多种金属离子的废水进行处理回收。

许文林等人用复极性固定床电化学反应器处理模拟的含铜废水。实验结果表明，该反应器电流效率能达到 80%左右，处理后大部分铜可以被回收，出水铜离子浓度能降至 1mg/L，完全符合国家排放标准。该处理反应器投资小、操作费用低，具有较好的应用前景。

②复极性固定床电化学反应器用于含氰废水的处理

针对固定床超电位分布不均匀的缺陷，采取填充两种电化学性能不同的导电填料的方法，按照实际电位分布确定A、B 两种填料的配比，使沿床层断面的电化学反应速率大致相等，形成互补型混和床电极。庞文亮等人发现此种电解对游离氰 (CN^- 187mg/L) 以及铜氰络合物 (Cu^{2+} 57.5mg/L, CN^- 187mg/L) 都具有良好的去除效果。残余 CN^- 50mg/L电流效率仍高达88%，互补型混合床电极在间接氧化和直接氧化下电耗分别20.7、12.8KWh/kg CN^- ，停留时间分别为6.4min、5.5min。氰的氧化和铜的沉积效果均大于固定电极。

使用石墨、不锈钢纤维为电极的填充床电化学反应器、流态化电极反应器也被用于含氰废水的研究。

③复极性固定床电化学反应器用于染料废水的处理

随着我国染料工业的稳定发展，印染行业已成为工业废水的排放大户。由于染料废水具有高 COD_{Cr} 、高色度、高含盐量，有机物难生化降解，水质水量随时间变化较大（废水间歇性排放）等特点，使之成为工业废水治理的难点^[21]。采用电化学方法处

理印染废水，由于其设备小、占地少、运行管理简单、COD 去除率高、脱色效果好、可明显提高溶液的可生化性等优点，日益受到人们的重视。

国内周定等人首次用BPBC对染料溶液的脱色研究。采用间歇实验方式，分别对活性艳橙X—GR，直接耐晒弱嫩黄5GL、阳离子艳蓝GL、弱酸性红GRS、亚甲基蓝水溶液进行了处理。主电极为平板电极，位于反应器的上下两端。填料为活性炭和一些物料按一定比例混合而成，填充床的体积为200ml，条件为电压12V，电位梯度1V/cm，电流为11mA，电流密度66.3mA/dm³，电解时间为25min时，对上述染料溶液的脱色率在99%以上；COD去除情况未见报道。所处理的偶氮染料溶液前后的紫外-可见吸收光谱表明，染料分子的发色基团与助色基团所形成的共轭体系由于在电极上氧化或还原被破坏而脱色。阳离子艳蓝GL在溶中呈胶体，电解处理时被强制电中和而使胶粒发生凝聚沉淀于填充床中，影响复极电极的功能，使脱色率下降。用水反冲洗可将沉淀冲出反应器外而使反应器再生。

汪群惠等人^[22]用BPBC对吸附了阳离子艳蓝GL的溶液的饱和活性炭进行了静态电解再生研究。反应器为同心圆柱型，内径为65cm，主阳极为石墨棒，主阴极为薄铜片做成的圆桶，反应器中填充上述饱和活性炭和绝缘物的混合物通过正交试验得出比较经济有效的再生条件为：电压为45V，电解时间为30分钟，电解质NaCl浓度0.25g/L，活性炭与绝缘物重量比为2:1，8次静态吸附再生后的活性炭仍具有较强的吸附能力，脱色率在90%以上，每次再生过程炭的损失率少于0.5%。研究者认为，阳离子艳蓝GL的偶氮双键可能发生加氢还原反应生成胺，活性炭粒子阴极部位产生的初生态氢可作为加氢还原反应的氢源，但未对还原产物进行分析鉴定。由于采用NaCl作电解质，其电解产物OCl⁻具有较强的氧化能力，可使活性炭阳极部位的吸附物氧化而脱附。

杨卫身、许海梁等人^[23,24]利用BPBC对30种不同化学结构的水溶性染料的降解脱色进行了系统的动态实验研究。BPBC结构为按一定比例混合的活性炭和石英砂，填充体积为2L，实验结果表明：BPBC对水溶性染料的降解脱色率在99%以上，COD和总氮的去除率分别在80%和60%以上。不过随反应时间的增加，部分染料溶液的脱色率和COD去除率均有明显降低；偶氮染料、蒽醌染料、三芳甲烷染料、酞菁染料、和金属络合染料分子结构中的发色共轭体系可以通过BPBC电氧化还原作用而破坏，使其降解脱色，BPBC电解还可以使铜酞菁染料和1:2络合偶氮染料分子结构中的配位键发生离解，使中心的金属离子游离，通过随后的电沉积作用或形成氢氧化物沉淀而将重金属离子去除；对于多偶氮染料、酞菁染料，因其发色体系结构较大，不易电解，易于在电场作用下发生聚集沉淀而去除。

④复极性固定床电化学反应器用于其他有机污染物的处理

近年内,电化学方法用于去除废水中的有机污染物的研究不断增多,原因在于生物技术虽是一种很好的去除水中有机物较好的方法,但它对越来越多的难生物降解的有机污染物(如大多数的芳香族化合物)束手无策。而电化学法具有许多独特的优点,如可以破坏生物毒性物质,提高溶液的可生化性、不产生二次污染等。

草壁克等人的研究已经表明,BPBC可用于生活污水的中水化处理,BPBC内填充的活性炭可吸附 NH_4^+ 、 NO_3^- ,有机成分在吸附的同时被氧化分解,活性炭得以再生。国外有人对BPBC处理脲的水溶液(0.2mg/L)进行了研究,以活性炭为填充物,静态电解表明,基质的电解氧化反应近似为一级反应。动态实验时,对同一试液分别进行活性炭吸附与填充活性炭电解处理,用活性炭作填充物电解时,累计处理量比单纯吸附时处理量提高9倍以上。测试结果还表明,在有机物氧化的同时,电解用炭的比表面积减少,表面结构变得疏松,孔径大于活性炭。国外还有人采用BPBC对废水进行了静态处理实验,对色度、COD去除效果明显,在电解电压12-14V,电流0.5A,电解时间30分钟时,脱色率大于99%, COD_c 去除率在50%以上,处理过程中废水中的酚也被氧化。此外,经BPBC电解后墨水废水的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_c$ 值显著提高,改善了可生化性。

刘振宇等人^[25]利用BPBC对阴离子表面活性剂废水和含油废水进行了实验研究,BPBC结构为圆柱槽,极间距为3cm,填充体积为2L,填料为按一定比例混合的活性炭和石英砂。实验结果表明:BPBC内的反应为一个动态的吸附-电解-脱附过程,在适当的电压和电解停留时间下,LAS和油的去除率在75%和90%以上,电压过高会导致槽内水解的加剧,产生大量气泡,进而影响电解去除效果,废水的电导率越高,电流越大,相应的电耗也越大,加入NaCl支持电解质后, Cl^- 参与电极反应,生成 Cl_2 、 ClO^- 等能对油类物质起氧化作用,进而处理效果有所提高。

杨松等人以加速曝气生物膜+BPBC技术为核心,对大庆油田甲醇厂工业污水进行现场中试深度处理,以达到作为循环冷却水补充水的目的。实验结果表明:处理后出水水质良好、稳定,COD为4.3-25.9mg/L,总硬度为0.086-2.117mmol/L(原水硬度小于2.0mmol/L时),处理出水均在1.0mmol/L以下,浊度为0.02-4.7。出水水质基本上满足回用循环冷却水补充水的水质要求。以上实验结果说明,BPBC技术在低浓度有机废水处理中具有较好的效果。

(4)复极性固定床电化学反应器存在的问题

①理论不完善

复极性固定床电化学反应器降解有机污染物的机理探讨还很不充分。一般认为,电化学氧化还原效果与电极的电极电位有直接的关系,也与电场电流分布、粒子颗粒类型及物理化学性质、污染物的种类及含量、电介质种类及含量等因素相关联。所以有必要深入研究对不同类型有机污染物的降解机理、复极性固定床内的粒子电极电位分布、电场分布及变化规律、粒子颗粒的物理化学性质对有机物降解规律等。当其用于各种实际废水的处理时,可直接根据废水的水质而选择合适的电化学运行参数。

②填料问题

复极性固定床电化学反应器中一般填充导电粒子和绝缘粒子,导电粒子为导电性较好的物质,一般为金属导体、镀金属的玻璃球、石墨颗粒、活性炭等粒子。据文献报道,其中活性炭的效果最好。绝缘粒子目前在工程上应用最多的是石英砂。绝缘性良好的石英砂将活性炭粒子分离开,防止形成短路电流。然而在实际工程应用中,由于活性炭与石英砂的密度和粒径相差较大,在水流和气流的长期冲击作用下,使得活性炭和石英砂分层,从而导致短路电流增大,即电流效率下降。

在复极性固定床电化学反应器中,通常导电颗粒与电介质按照 1:3 的比例混合,而在电解过程中起到电解作用的是导电颗粒,对于在反应器体系中占较大体积的电介质而言,仅仅是起到隔离导电颗粒的作用,不能够有效的利用反应空间,使得电解槽的电解效率极大地降低了。③粒子电极污染问题

一般认为,在复极性固定床反应器中,有机物被截留到粒子电极表面,并在其表面发生氧化还原反应,从而降解有机污染物。但长时间运行之后,因污水中的悬浮物、污染物及其转化物往往会吸附或沉积在电极表面,导致电极表面堵塞,即粒子电极被污染。一旦粒子电极被污染,粒子颗粒就失去其截留并降解有机物的能力,从而导致电流效率下降。

在工程中,可以通过定期反冲洗来解决粒子电极污染导致电流效率下降问题。但反冲洗又会加速填料的分层,即反冲洗也可能不会解决电流效率下降问题。

1.2 催化湿式氧化技术

湿式氧化法是指在高温高压下,利用空气作氧化剂,在液相条件下对废水中溶解的或悬浮的有机物进行深度氧化,转化成 CO_2 和其他无害的终端产物的一种水处理方法^[26]。湿式氧化法具有适用范围广、处理效率高、流程短、占地少等优点,但是它的操作条件比较苛刻,对设备材料要求很高,而且仅适于对高浓度小流量的废水处理,

对于低浓度大水量的有毒有害废水处理则能耗高，很不经济，因此在实际工业水处理应用中受到很大限制。

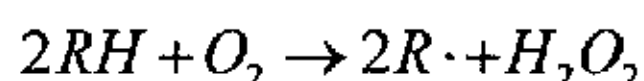
为了让湿式氧化法的反应能在比较缓和的条件下进行，20世纪70年代出现了应用催化剂和强氧化剂的催化湿式氧化法。

1.2.1 催化湿式氧化技术的基本原理

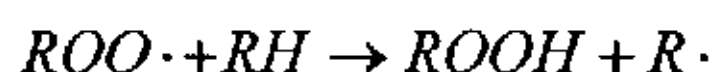
催化湿式氧化法^[26,27] (Catalytic Wet Oxidation, 简称CWO)是指在湿式氧化工艺中引入适当的催化剂，通过催化剂的作用，降低反应活化能，改变反应历程，从而降低反应温度和压力，缓解设备腐蚀的一种方法。催化湿式氧化法中有机物的氧化反应主要是自由基反应，以氧气作氧化剂为例说明其反应历程。

一般反应历程分为诱导期，增殖期，退化期和结束期四个阶段。在诱导期和增殖期，分子态氧参与了各种自由基的形成，生成了HO·，RO·，ROO·等自由基攻击有机物RH，引发一系列的链反应，生成其他小分子酸和二氧化碳。整个反应过程如下：

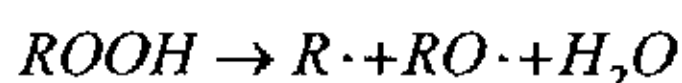
诱导期： $RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HOO\cdot$



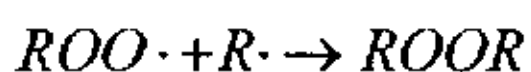
增殖期： $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$



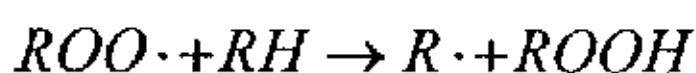
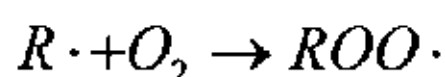
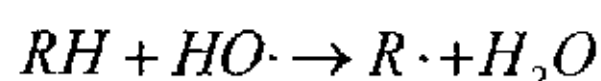
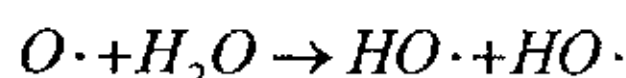
退化期： $ROOH \rightarrow RO\cdot + HO\cdot$



结束期： $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$



此链反应中H₂O₂的生成，说明湿式氧化反应属于自由基反应机理。自由基的生成也有许多不同的解释^[28]，Li和Tufano等人认为，有机物的湿式氧化反应是通过下列自由基的生成而进行的。



可以看出此自由基链反应首先是形成HO·自由基，然后HO·自由基与有机物RH发生反应生成低级羧酸ROOH，ROOH再进一步氧化生成CO₂和H₂O。

1.2.2 催化湿式氧化法的分类

按照催化剂在废水中存在的状态,催化湿式氧化法分为均相催化湿式氧化法和非均相催化湿式氧化法。

(1) 均相催化湿式氧化法

均相催化湿式氧化中的催化剂为液相,混溶于废水中对有机物进行催化氧化,催化剂的活性和选择性可以通过配体的选择、促进剂的增添等方法精确地调配和设计。

但是液相的催化剂会随着处理水的排放而流失,如果不回收易造成经济损失和二次污染,而回收则又增加了工艺的复杂性及废水的处理成本,因此其实际应用受到很大限制。同时研究人员也发现一些非均相催化剂的效果比均相催化剂在氧化反应中的催化效果更好。如 Njiribeako^[29]就发现铜离子能提高反应速度 20%,当铜担载到 γ - Al_2O_3 或 SiO_2 上后,就能提高反应速度 40%以上。所以非均相催化剂的研究更加得到关注。

(2) 非均相催化湿式氧化法

非均相催化湿式氧化中催化剂为固相,废水中的有机物在催化剂表面或微孔中发生催化氧化反应,达到去除目的。非均相催化剂具有活性高、易与废水分离,处理流程简单等优点,逐渐成为催化湿式氧化法应用研究的重点。

1.2.3 非均相催化湿式氧化法中的常用催化剂

非均相催化剂主要有贵金属系列,铜系列和稀土系列。贵金属催化剂主要包括 Ru, Rh, Ir, Pt 等,含有这些贵金属的催化剂应用于化学化工生产的许多领域,现在应用到催化湿式氧化法中也发挥了重要的作用;铜系列催化剂主要有 Cu, Mn, Fe 等;稀土系列则主要为以 Ce 系列为代表的稀土氧化物。

总的来说,贵金属催化剂的优点是非常明显的,活性高,对污水中的有机物处理效果好,并且稳定,几乎没有溶出,不造成二次污染,因此贵金属催化剂在工业上得到一定的应用与发展。但是,由于贵金属在自然界中含量较少,价格昂贵且不容易得到,在应用与发展受到很大的限制,所以寻求活性高,比较稳定,且适合于催化湿式氧化法处理有机废水的非贵金属催化剂逐渐得到重视。

在均相催化湿式氧化中,由于 Cu^{2+} 催化剂表现出了高活性,因此研究人员对 Cu 系列在非均相催化湿式氧化技术进行了研究。结果表明,多相 Cu 系列氧化物在多种废水的催化湿式氧化中同样显示出了卓越的催化性能。但是 Cu 系列催化剂稳定性不好,容易溶出到溶液中,限制了工业应用性。其溶出原因很复杂,由于大都是以金属氧化物的形式存在或负载在一定的载体上,在加热和酸性条件下很易溶出,而催化湿

式氧化大部分又证明在酸性条件时催化氧化效果较好,况且有机废水在催化深度氧化时会先产生一些小分子的羧酸,这都导致催化剂稳定性下降,溶出增加。

催化湿式氧化法缓和了湿式氧化法所需的温度和压力,但是催化剂的研制与实用化仍然任重而道远。

1.2.4 非均相催化湿式氧化法中的常用催化剂载体

催化剂载体在非均相催化湿式氧化法中有如下作用:

- ☆ 提供表面积和适合的孔结构;
- ☆ 改进催化剂的强度;
- ☆ 提高催化剂的热稳定性;
- ☆ 延长催化剂的使用时间;
- ☆ 减少催化剂组分用量等。

因此选择合适的载体也很重要。由于高级氧化目的是将有机物彻底氧化成二氧化碳和水,因此需要载体有较高的表面积和较大的孔径,在载体表面和孔内都可以进行快速氧化,而且因为反应中会产生小分子酸,故应采用中性或弱酸性载体,如活性氧化铝(孔径~8nm)、ZSM-5分子筛(孔径0.54×0.56/0.51×0.55nm),丝光沸石(孔径0.67~0.70nm)等。表1.2列出了几种大表面载体催化剂的性质。

表 1.2 几种大表面载体的物性

Tab 1.2 Several carriers physical character

大表面载体	比表面积(m ² /g)	比孔容(ml/g)	孔径(nm)
SiO ₂	600	0.2~0.4	2
γ-Al ₂ O ₃	150~300	0.3~1.2	~8
η-Al ₂ O ₃	130~390	0.2	-
硅酸铝			
低铝	550~600	0.65~0.75	10
高铝	400~500	0.80~0.85	5
丝光沸石	550	0.17	~0.7
13X	525	0.28	1
4A	650	0.23	0.4
活性炭	500~1500	0.3~2.0	-

1.2.5 催化湿式氧化法的应用

按照所用氧化剂种类的不同,对催化湿式氧化法的应用进行阐述。

(1) 以空气或纯氧气做氧化剂

在高温高压的情况下,以空气或氧气为氧化剂的催化湿式氧化研究较多,因为高温高压的条件一方面增加了氧气在水中的溶解度,另一方面也给系统提供了充足的能量,易于进行氧化反应。低温催化湿式氧化则不具备上述特点,因此需要高活性的催化剂,有的也对反应系统施加一定压力,以保证溶解氧的浓度达到足够的氧化能力。

James E Atwater(美国)^[30]用浸渍法将 5%Ru 和 20%Pt 载于活性炭上,处理低浓度苯酚溶液(15mg/L),整个反应在高压下进行,溶解氧浓度为 94.5 mg/L。实验得出,在 35℃下反应 18s,苯酚浓度降到 2 mg/L;65℃时反应 18s,苯酚完全转化;并进一步得出最佳反应温度为 60℃,此时 TOC<0.2 mg/L,苯酚几乎完全矿化。

非贵金属 Mn 也有较好的活性,Safia Hamoudi(加拿大)^[31]详细地比较了 1wt%Pt/Al₂O₃ 催化剂与共沉淀法制成的 Mn-Ce-O 催化剂处理苯酚溶液的能力。实验得出:在 130℃,0.5MPa P_{O2},催化剂为 5g/L 的条件下,处理 1g/L 的苯酚溶液,Pt-Al₂O₃ 催化剂在 0.5h 时使苯酚去除率为 50%,而 Mn-Ce-O 催化剂 0.5h 时使苯酚去除率达到 100%。当温度为 80℃时,用 Mn-Ce-O 催化剂处理 0.5h 时,苯酚去除率达到 50%,2h 时去除率达到 100%,此时 Mn²⁺溶出 4.9mg/L,不到 Mn 负载量的 0.5%,且检测不到 Ce 的溶出。S.Hamoudi^[32]进一步研究了将 Pt,Ag 浸渍在 MnO₂-CeO 催化剂上,以改善催化剂表面积炭失活的现象,实验条件同上,在 80℃下反应 1h,没有负载 Pt,Ag 时,苯酚转化率为 80%,负载后苯酚转化率 60%,但是明显改善了积炭状况,延长了催化剂的寿命。

合成催化剂结构统一,不存在活性组分的脱落问题。St.G.Christoskova(保加利亚)^[33,34]用合成法制备 Fe-Co-O 催化剂,粒径 0.6~1.0nm,催化湿式氧化苯酚(C=200mg/L)。实验用 100ml 苯酚溶液,1g 催化剂,温度 40℃,pH=7.0,磁力搅拌,空气做氧化剂,连续鼓入以保证溶解氧的浓度恒定。实验得出:苯酚在 20min 时就可全部转化为羧酸和 CO₂。

(2) 以 H₂O₂ 做氧化剂

H₂O₂ 在某些催化剂的作用下能产生 HO·自由基,其标准电极电位为 2.80V,氧化性极强,仅次于 F₂,因此采用 H₂O₂ 作氧化剂可有效降低催化湿式氧化的温度,而且不会造成二次污染。H₂O₂ 与 Fe²⁺构成 Fenton 试剂是较早开发的一种催化湿式氧化工艺,在常温常压下对某些难降解的有机物就有良好的处理力。但是由于 Fe²⁺呈液相,

会随着处理水的排放而流失,易造成二次污染及一定的经济损失。所以固体催化剂的研究逐渐受到关注。

在国内,同济大学肖羽堂^[15]用铁屑做催化剂处理二硝基氯化苯废水(COD1000-1200mg/L,色度800-1200倍)。实验在常温常压下进行,pH=0.7-1.5,30% H_2O_2 用量0.08%,反应30min,COD平均去处率达70%,脱色率达92%,且可生化性增强。南京大学董岳刚^[36,37]分析了在少量 $FeSO_4$ 存在下,用制备的14种不同的固体催化剂在常温下对三种纯染料溶液的催化作用,氧化剂为30% H_2O_2 ,用量1.0ml。得出:Cu+Ce研磨催化剂效果最好,COD去处率达86%,除Mn+Cu共沉淀催化剂的催化效果较低外,其他含Cu催化剂:如Cu+Al浸渍催化剂、凹凸棒原土+Cu混合催化剂等,都有较好的催化效果。上海大学张仲燕等^[38]以超细 $\gamma-Al_2O_3$ 作载体担载CuO作催化剂,30% H_2O_2 为氧化剂,70℃下处理1000mg/L的活性艳红溶液,反应2h后脱色率达89%,COD去处率达74%;并对含活性染料的实际废水(COD5700mg/L)进行了实验,COD去除率达77%以上,脱色率达99%。吉林大学Feng-Shou Xiao^[39]合成出 $Cu_2(OH)PO_4$ 催化剂氧化苯酚溶液。此催化剂没有微孔,表面积小,粒径较大,容易固液分离。反应温度为80℃,30% H_2O_2 作氧化剂,反应4h后苯酚转化率为26.3%。产物有对苯二酚,邻苯二酚,对苯醌,焦油等。

在国外,催化湿式氧化的对象一般为苯酚溶液,J.Barrault(法国)^[40]采用湿法和干法两种方法,将Al-Cu负载于一种柱状粘土上催化湿式氧化苯酚溶液(4.7mg/L)。在常温常压下,pH=4-5,0.5g催化剂,5ml H_2O_2 (0.1N)。反应8h得出:湿法制出的催化剂比较好,苯酚的转化率大于50%,Cu的溶出小于2mg/L。此后J.Barrault^[41]又用Al-Fe负载于柱状粘土对苯酚溶液(47mg/L)进行氧化。得出此催化剂1g/L,在25℃下反应2h,苯酚完全转化,TOC处理率达62%,且溶出仅有0.1mg/L;在75℃下反应,TOC处理率达78%,溶出0.2mg/L。K.Fajerwerg(法国)^[42]用Fe-ZSM-5为催化剂氧化苯酚溶液(5mg/L)。当实验条件为:催化剂0.35g/L(粒径1 μm),调节pH=5,常压70℃, H_2O_2 持续滴入,磁力搅拌,反应180min苯酚转化64%,TOC处理率8.5%,溶出<1mg/L;当pH=3.5,催化剂1.5g/L时,反应180min苯酚全部转化,TOC处理率达46%,有机产物主要为乙二酸,金属溶出<3.7mg/L。催化剂经焙烧再生后仍有较高的催化活性。Cezar Catrinescu(法国)^[43]用Fe与合成的含铝贝得石进行离子交换制备催化剂,处理苯酚溶液(250mg/L)。这种合成的贝得石排列有序,具有高的热稳定性和强的酸性,层间电荷暴露在四面体外部。基于Fenton试剂理论,掺杂 Fe^{3+} 后与 H_2O_2 生成 $HO\cdot$ 自由基,氧化有机物。实验得出:pH=5,50℃,6% H_2O_2

用量 37.23mmol/L，0.5g/L 催化剂，反应 2h 为最佳条件，苯酚全部转化，COD 去除率达 90%以上，而 Fe 溶出<1ppm，催化剂可以连续使用。

Gobriele Centi(意大利)^[141]以丙酸(TOC30mg/L)为研究对象，对比了 Fenton 试剂与 Fe-ZSM-5 为催化剂(表面积 380m²/g)的湿式氧化，Fenton 试剂以 Fe(NO₃)₃ 作催化剂。二者均在 70℃ 下进行反应，得出 Fenton 试剂要求严格的 pH 值，催化剂 Fe-ZSM-5 则对 pH 要求不严格，且 TOC 和丙酸转化率均比 Fenton 试剂稍高，并且溶出小(约 2.22mg/L)。

在以 H₂O₂ 为氧化剂的催化湿式氧化法中，基本上是以铜、铁金属作催化剂，担载在不同的载体上构成，在合适的条件下催化活性也较高，成本低；一般反应的温度都小于 80℃，许多在常温常压下就可以进行催化氧化，比以空气和氧气作氧化剂的催化湿式氧化又进一步缓和，对设备耐温耐压的要求不高，能耗小，安全性高。

(3) O₃ 及其他氧化剂

臭氧也是一种较强的氧化剂，尹琳^[145](南京大学)以 Zn-粘土作催化剂，O₃ 氧化模拟染料废水，在室温下，反应 15min 对 COD 为 484.1mg/L 的废水去除率达 75.6%，并且催化剂有良好的抗水性。李鹏程等^[146](南昌大学)以 γ-Al₂O₃ 为载体，用浸渍法制备了 CuO，MnO₂ 及 MnO₂/K₂O 三种负载型催化剂，臭氧氧化酚氰废水。得出三种催化剂都有较好的催化作用，但 MnO₂/K₂O 催化剂的活性最高，COD 去除率大于 80%。傅学起等^[147](南开大学)用 NaClO 做氧化剂，镍的氧化物作氧化剂催化氧化绿磺隆农药废水，出水转化成良好的可生化性废水。

1.2.6 催化湿式氧化法的发展趋势

综上所述，低温催化湿式氧化法的发展在于寻求能与废水匹配的高活性的氧化剂与催化剂，催化剂与强氧化剂的介入使湿式氧化法的温度与压力大大降低，许多在常温常压下即能进行反应。氧化剂的选择不但要考虑其在废水中氧化性的强弱，而且还要考虑反应结束后能否造成二次污染的问题。H₂O₂ 是一种氧化性强且呈液态的氧化剂，极易与废水均匀混合，还不会造成二次污染；O₂、O₃ 等气体作氧化剂需要进行气液传质，溶解度的大小限定了其氧化性，应用上受到一定的制约；NaClO、HClO 则由于含有 Cl 离子，会造成一定的二次污染。几种氧化物的标准电极电位如表 1.3 所示，电极电位越大氧化性越强。

催化剂的选择是目前氧化法研究的重点。铂、钯等贵金属虽然有高活性与稳定性，但其活化要求一定的温度和压力，且“贵”也限制了其应用；铁、铜、锰、钴等作催化剂具有较高的活性，但稳定性较差，特别是铜催化剂的溶出较高，易造成二次污染。

表 1.3 几种氧化物的标准电极电位
Table 1.3 Standard potential of some oxidations

氧化物	F ₂	HO•	O ₃	H ₂ O ₂	HOO•	HClO	Cl ₂
标准电极电位 (V)	3.06	2.8	2.07	1.77	1.7	1.49	1.39

目前催化剂的研究已由单组分逐渐向多组分发展,并加入适量的稀土元素或贵金属等,提高催化剂的活性与稳定性。另外选择合适的载体对催化剂的活性与稳定性也会产生很大的影响,例如载体的表面积和孔结构,载体与活性组分的结合强度等,而且载体粒径的大小决定反应后过滤处理的难易程度。

1.3 苯酚废水处理技术的研究进展及发展趋势

含酚废水主要来源于焦化、煤气、炼油和以苯酚或酚醛为原料的化工、制药等生产过程,其来源广、数量多、危害大,是各国水污染控制中列为重点解决的有毒有害废水之一。

在实际含酚废水的处理中,通常对高浓度的含酚废水,首先应考虑将酚加以回收利用;对含酚浓度较低、无回收价值的废水或经回收处理后仍留有残余酚的废水,则必须进行进一步处理。下面对含酚废水处理技术的研究进展及发展趋势进行概述。

1.3.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是工业上常用的废水脱酚方法之一。但采用通常的溶剂萃取工艺处理含酚废水,废水中的酚含量很难达到排放标准。络合萃取法处理高浓度含酚废水已在苯酚、制药等工厂得到应用,易于工业实施,经2-3个萃取理论级可以达到国家规定的排放标准。江燕斌^[48]等使用络合萃取剂为30%TBP煤油溶液,与酚形成组成为1:1的络合物,通过三级错流萃取可将废水酚浓度10767mg·L⁻¹降至50mg·L⁻¹以下,脱酚率高于99.15%。可逆络合反应的萃取分离方法为一步萃取脱酚达标,提出了可能的途径。清华大学研制的混合型络合萃取剂QH-1,用于工业含酚废水的处理,获得较为理想的效果,可以通过单一萃取操作使废水含酚量低于国家标准。但此技术为液-液相萃取,出水需经油水分离器之后才能排放,存在着溶剂损失等问题。

近年来,荷兰诺贝尔公司采用包含萃取剂的大孔聚合物体系处理水中碳氢化合物的基本思想,针对工业含酚废水的特征开发了一系列YH型高效的固定相络合萃取剂,解决了溶剂损失等问题。殷中意^[49]等研究制作成本较低的固定相络合萃取剂YH-1,在酸性和中性条件下,应用于单级或多级固定床(或振动床)中可以除去较宽浓度范围的

含酚废水。YII-1颗粒可用NaOH溶液再生，再生率明显优于活性炭，达99.13%，固定相络合萃取法具有操作范围广、容易再生、处理效果好等特点，是一个具有价格竞争优势、高效、可靠的新技术。

1.3.2 高级氧化处理技术

(1) 催化湿式氧化法

中等浓度的含酚废水有杂菌作用，不能用传统的生物法处理，一般采用化学氧化法处理。湿式空气氧化(WAO)是目前采用的处理技术之一。由于湿式空气氧化需要高温高压，不但能耗高而且对设备材质要求也高，因此，湿式空气氧化在实际应用中往往只做预处理技术来使用，这样可以节省能耗。而催化湿式氧化(CWAO)可以在较低的温度压力下达达到较好的废水处理效果。但从目前的催化剂性能和效果来看，要达到将废水污染物彻底氧化分解仍然存在许多问题，比如：停留时间过长，氧化后中间产物小分子有机酸更难氧化分解等，因此，对高浓度难生物降解有机废水，有人提出把湿式空气氧化或催化湿式氧化只做预处理技术，首先大幅度降低废水COD和提高废水可生化性，然后再用后续生物法处理，这样可以弥补单纯湿式空气氧化或催化湿式氧化的不足。陈拥军^[50]等考察了CuO- η -Al₂O₃和活性炭两种催化剂处理苯酚的催化效果，结果表明有140℃下催化湿式氧化1h，COD_{Cr}去除率分别达到93.12%和88.14%，在较低温度下达达到预处理效果。

(2) 光化学氧化法

目前研究较多的是非均相半导体光催化氧化法和均相光氧化法两大类^[51]。

①非均相半导体光催化氧化法

目前研究较多的半导体粉末催化剂是TiO₂，TiO₂光学与化学性质稳定、无毒、价廉且易于得到。非均相半导体光催化氧化法一般可使有机物完全降解，如杨国栋^[52]等用TiO₂半导体光催化氧化较低浓度的含酚废水，于pH=4时光解2h，可使酚去除率达到100%。但要完全投入实际应用还需要做很多的工作。TiO₂半导体光催化氧化研究的理想目标是能利用太阳能，大大提高光量子效率，在今后的研究中，应该在太阳能的利用等方面进行深入的研究，争取得到更大的突破。

②均相光氧化法

Fenton试剂法^[53]是含酚废水深度处理中研究较多的一种方法，与TiO₂法相比，具有·OH产生迅速的优点。该法是在含有亚铁离子的酸性溶液中投加过氧化氢时，在Fe²⁺催化剂作用下，H₂O₂能产生两种活泼的氢氧自由基，从而引发和传播自由基链反应，加快有机物和还原性物质的氧化。把UV引入Fenton体系，能提高·OH的产量和有机

物的矿化程度,但UV/Fenton法处理高浓度有机废水的能力有限。张乃东^[54]等将草酸盐引入UV/Fenton体系,可有效提高对紫外和可见光的利用率,进而提高了对高浓度苯酚废水去除效果。但是该UV-vis/草酸铁络合物/H₂O₂法在运行中还需投加H₂O₂和C₂O₄²⁻,耗费较高的电能,因此成本较高。

(3) 电催化技术

近年来,电催化技术因其处理效率高、操作简便、易实现自动化、环境兼容性好等优点而引起了研究者的注意。电催化技术是在适当的控制条件下通过电极催化产生很强的自由基,从而能有效降解有机物,克服了均相光氧化法的投加氧化剂的缺陷。周明华^[55]等在经氟树脂改性的 β -PbO₂电极上电催化降解含酚废水,在温度25℃、电压7.0V、K₂SO₄含量为1.0g·L⁻¹、pH为2.0时,模拟苯酚(100mg·L⁻¹)废水经25min处理,COD降至60mg·L⁻¹以下,挥发酚完全消失。该方法用于处理含酚浓度大,酸性高且有一定含量的废水,可以不经稀释或中和调节等预处理而直接处理,具有很好的应用前景。

(4) 超声化学氧化法

超声化学氧化法是20世纪80年代后期新发展起来的有机污染物高效处理技术。Neis和Suri等研究使用超声波分解废水中的有机污染物,其原理是超声波辐照溶液产生高温(>5000K)的空化气泡及强氧化性物质(如·OH),使难降解有机物在此条件下完全氧化降解、无二次污染。

Christian Peterier等研究了氯代苯酚、苯酚等的声化学降解过程,发现这些酚类化合物最终都被完全矿化为HCl、H₂O、CO和CO₂。

与其他水处理技术相比,超声辐射降解法仍存在处理量少、费用高的问题,目前仍属探索阶段,其工业化应用还有许多问题尚需解决。

(5) 超临界水氧化法

超临界水氧化法^[56]是将有机污染物在超临界水中氧化分解为CO₂、H₂O等无害的小分子化合物。如果水的温度和压力超过临界点($T_c = 374.13^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 22.1\text{MPa}$),那么水就处于一种新的流体态即超临界态。此时水的性质发生了极大的变化,能溶解一般情况下很难溶解于水的有机物和一些气体如氧气。此外,超临界水具有较大的扩散系数和较小的粘度。超临界水氧化法就是利用超临界水良好的溶剂性能和传递性能,使有机污染物在超临界水中迅速、有效地氧化降解。

超临界氧化法处理工业有机废水是由美国学者Modell首先提出的。在国外,此项技术受到了特别的重视,在国内,该项研究尚处于起步研究阶段。林春绵^[57]等对超临

界水中苯酚的氧化分解进行初步的研究,为超临界氧化法处理有机废水的应用提供一些基础数据。超临界水氧化法由于在特殊的高温、高压状态下反应,面临的主要问题是反应器材的腐蚀,对反应器材质要求高、功耗大,因而在一定程度上限制了其工业化应用。研制长期耐高温、耐腐蚀的反应器材质是该法大规模工业化应用的关键。

1.3.3 生化处理技术

(1) 活性污泥法

苯酚是一种生物毒性物质,即使在低浓度下对人体及微生物也有毒害作用,由于许多好氧菌及微生物可利用苯酚作为生长的碳源,因此活性污泥法是常用的除酚方法。但该方法同时也存在运行管理要求高、对毒物承受能力低、不适应冲击负荷、曝气池容积负荷低、污泥产生量大等不足之处,对组成复杂、浓度较高的含酚废水处理效果不理想^[68]。因此,近年来在常规活性污泥基础上做了一些改进。除投加活性炭的改良工艺外,还有利用形成生物铁絮凝体的生物铁法,以及近年来开发的膜分离活性污泥法,这些改进工艺的处理效果均优于常规活性污泥法。

(2) 生物流化床法

在我国已投产的工业含酚废水处理方法中,曝气池生物降解法作为二级处理技术被广泛采用。但该方法存在占地面积大、能耗高、氧利用率低等问题^[58]。目前已有一些工厂采用固定床挂膜活性污泥法处理含酚废水,这种生物降解法虽然比曝气池法提高了处理效率和强度,但仍存在能耗大、氧气利用率低、固定床处理塔体积大等缺点。近年来,将膜分离技术与生物反应器相结合用于废水处理的研究日益广泛,这种新型膜-生物反应器的显著优势在于结构紧凑、废水纯度高,显示出了良好的应用前景,但距工业化尚有一定的距离。张金利^[59]等利用固定化生物技术与新型的喷射鼓泡环流三相生物反应器相结合,用于新型高效含酚废水生物处理技术的研究。优选粉煤为生物载体,以丝状菌为优势菌,采用活性污泥法在三相喷射鼓泡环流反应器中处理高浓度含酚废水,研究了该过程的影响因素。为开发简便、高效、适用范围广,经济性能更佳的含酚废水处理技术奠定基础。

(3) 酶制剂处理法

酶是一种高效专一的生物催化剂,自20世纪80年代起,开始了将酶制剂技术应用于废水处理的研究。例如用辣根酶加过氧化氢处理含酚 $330\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 废水,酚去除率可达97%-99%;用酪氨酸酶可以使苯酚得到100%的降解^[60]。水溶性酶属一次性消耗,导致处理成本高。为降低成本、提高酶的活性,酶的固定化技术将是该领域的研究重点。

1.3.4 膜分离技术

(1) 膜分离技术

膜萃取又称固定膜界面萃取，是一种膜分离与液-液萃取相结合的新型的萃取分离技术。该技术的研究工作自80年代初开展以来，逐渐扩展。有关膜萃取器的设计和应用研究已有报道^[61]。例如戴猷元等以不同体积浓度的TBP(煤油)-苯酚-水为实验体系，采用实验型聚砜中空纤维膜器进行膜萃取，其苯酚去除率均在80%以上，且随萃取剂中TBP含量的增大，其分离效率则更高。膜萃取技术正由基础研究向实用化阶段发展，解决全部问题还相当遥远。膜萃取数学模型的建立并指导膜器件的设计，萃取剂的选择等问题还需要做很多的工作。乳状液膜的研究相对比较成熟，在膜萃取的研究过程中，把乳状液膜的一些概念和优点移植到膜萃取器中，可能推进膜萃取分离技术的发展。

(2) 膜蒸馏技术

膜蒸馏是60年代出现的一种新型膜分离技术。当时由于受到膜材料及技术上的限制，蒸馏通量非常有限，一般仅 $1\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 左右。进入80年代以来，由于高分子材料及制膜工业的迅速发展，可以获得空隙率达80%，而膜厚仅 $50\ \mu\text{m}$ 的膜，同时由于对膜蒸馏机理模型更加深入的了解，人们对膜分离技术的兴趣越来越大。张风君^[62]等采用聚氟乙烯中空纤维膜，对含酚废水进行膜蒸馏处理回收，该方法可适用于不同浓度的含酚废水的处理，在选定的条件下，可使污水中的酚降至 $50\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 以下，以2%的NaOH溶液为吸收液，采用 CO_2 气流处理NaOH吸收液，即可得到结晶苯酚。

1.3.5 发展趋势

- ☆ 溶剂萃取法中固定相络合萃取法具有操作范围广、容易再生、处理效果好等特点，是一个具有价格竞争优势、高效、可靠的新技术。
- ☆ 考虑到含酚废水的复杂性与多样性，单纯采用一种方法往往难以达到预期目的，因此，要考虑几种技术的联用。如将氧化技术作为预处理方法与生物法联用，以实现高效、经济的目的。这也是国内外对难降解有机物处理技术的一个研究发展方向。
- ☆ 膜分离技术正由基础研究向实用化阶段发展，随着高分子材料及制膜工业的发展，膜分离技术在含酚废水处理方面也有较好的应用前景。

2 研究目的、内容及方法

2.1 研究目的

本研究以水体中较常见的有机污染物苯酚作为处理对象,将电化学技术与多相催化技术有机结合起来,通过多相催化作用强化电化学体系中电化学反应所产生的氧化剂(H_2O_2 、 O_2 等)的氧化能力,实现对苯酚的高效降解。

2.2 研究内容

(1) 在循环间歇运行方式下,考察电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 和电/ Fe_2O_3 -5A 多相催化耦合反应器对苯酚废水的处理效果,考察电压、硫酸钠浓度、初始苯酚浓度、初始 pH 等因素对苯酚去除率的影响。通过相同条件下电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器与电/ZSM-5 反应器、电/ Fe_2O_3 -5A 多相催化耦合反应器与电/5A 反应器对苯酚去除率的对比,评价 Fe_2O_3 -ZSM-5 和 Fe_2O_3 -5A 的催化性能;

(2) 在循环间歇运行方式下,对苯酚降解反应的动力学行为进行探讨,拟合动力学模型;

(3) 在连续运行方式下,对照石英砂、活性 Al_2O_3 、 MnO_2 - Al_2O_3 、 Fe_2O_3 - Al_2O_3 和 NiO_2 - Al_2O_3 五种绝缘填料去除苯酚的催化活性,考察电压、初始苯酚浓度、初始 pH 等因素对苯酚去除率的影响;

(4) 通过对催化剂的分析,考察催化剂的形貌、组成及流失情况;

(5) 对苯酚降解反应机理进行推测。

2.3 实验方法

2.3.1 实验试剂及仪器

(1) 实验试剂

5A 分子筛,球状, $\phi=2-3mm$, 组分: 42.5% SiO_2 、39.9% Al_2O_3 、13.7% Na_2O , 性质: 堆密度 0.70kg/L, 点接触抗压碎力 65N/mm², 抗压碎力变异系数 0.30, 大连艺秀分子筛催化剂有限公司

ZSM-5 分子筛,挤条, $\phi \approx 1.5mm$, $L \approx 3-4mm$, 比表面 330m²/g, 大连理工大学化工学院工业催化系

活性氧化铝(Al_2O_3),球状, $\phi=2-3mm$, 组分: 99% Al_2O_3 , 性质: 堆密度 0.8kg/L, 比表面 300m²/g, 抚顺市石油炼制厂

活性炭, 棒状, $\phi \approx 1.5\text{mm}$, $L \approx 2-3\text{mm}$, 性质: 碘值 800 mg/g , 比表面 $900\text{m}^2/\text{g}$, 总孔容积 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$, 大孔容积 $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$, 中孔容积 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔容积 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$, 山西新华化工厂

硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分析纯, 天津市科密欧化学试剂厂

50%硝酸锰 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液, 分析纯, 天津市双船化学试剂厂

硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分析纯, 北京五七六零一化工厂

硫酸 H_2SO_4 , 分析纯, 哈尔滨化工化学试剂厂

硝酸 HNO_3 , 分析纯, 哈尔滨化工化学试剂厂

苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯, 北京化学试剂二厂

二硫化碳 CS_2 , 分析纯, 广东汕头市西陇化工厂

无水硫酸钠 Na_2SO_4 , 分析纯, 天津市博迪化工有限公司

硫酸 H_2SO_4 , 分析纯, 哈尔滨化工化学试剂厂

氢氧化钠 NaOH , 分析纯, 天津市津沽工商实业公司

(2) 实验仪器

电-多相催化耦合反应器, 自制

恒温槽, 0S501 型, 重庆银河试验仪器有限公司

水浴振荡器, HZS-H 型, 哈尔滨东联电子技术开发有限公司

电热恒温干燥箱, 601-2 型, 大连第四仪表厂

箱式电阻炉(马弗炉), SX-4-10 型, 上海实验电炉厂

电子万用炉, 北京市永光明医疗仪器厂

电子天平, Sartorius BP2213 型, 瑞士

X 光射线荧光光谱仪, SRS3400 型, 美国

X 光射线衍射仪, 日本

气相色谱仪(GC), 岛津 17A 型, 日本

酸度计, PHS-3C 型, 上海雷磁仪器厂

电导率仪, DDS-11C 型, 上海雷磁仪器厂

万用表, DT-9205N 型, 深圳鸿昌仪表厂

直流稳压电源, WYK-303 型, 扬州金通

COD 快速测定仪, 5B-1 型, 中国兰州石油炼化厂

磁力驱动循环泵, MP-10RN 型, 浙江西山泵业有限公司

扫描电子显微镜(SEM), Oxford JSM-5600LV 型, 英国

高效液相色谱仪 (HPLC), P200 型, 大连依利特分析仪器有限公司

2.3.2 催化剂的选择与制备

(1) 催化剂的选择

本实验选择的催化剂载体首先要具有较好的绝缘性能, 在实验设计的反应器中起到绝缘颗粒的作用, 同时它还必须具有多孔结构和较大的比表面积, 可以用做催化剂载体。根据以上两点要求, 选用了 $\Phi=1-2\text{mm}$ 的球形 5A 分子筛、 $\Phi=1\text{mm}$, 长度约为 1.5mm 的棒状 ZSM-5 分子筛以及 $\Phi=3-5\text{mm}$ 的球形活性氧化铝作载体。

本实验选择了 Fe、Mn、Ni 三种非贵金属作为催化剂的活性组分, 它们具有一定的催化活性且成本低廉。

(2) 催化剂的制备

① Fe_2O_3 -5A 作催化剂

5A 分子筛前处理: 先用稀硫酸溶液浸泡 4h, 再用去离子水洗涤至中性, 然后在去离子水中煮 1h, 干燥箱 120℃ 烘干待用。

催化剂采用等体积浸渍法制备: 在常温下, 以 Fe 离子含量相当于 5A 分子筛质量 2% 的硝酸铁溶液作浸渍液, 浸渍 5h 后, 在 90℃ 水浴下蒸干, 在干燥箱中 120℃ 下烘干, 然后在马弗炉中 540℃ 焙烧 3 小时, 即制得负载 Fe_2O_3 的 5A 分子筛催化剂 Fe_2O_3 -5A。

② Fe_2O_3 -ZSM-5 催化剂

ZSM-5 分子筛前处理: 先用稀硫酸溶液浸泡 4h, 再用去离子水洗涤至中性, 然后在去离子水中煮 1h, 干燥箱 120℃ 烘干待用。

催化剂采用等体积浸渍法制备: 在常温下, 以 Fe 离子含量相当于 ZSM-5 分子筛质量 2% 的硝酸铁溶液作浸渍液, 浸渍 5h 后, 在 90℃ 水浴下蒸干, 在干燥箱中 120℃ 下烘干, 然后在马弗炉中 540℃ 焙烧 3 小时, 即制得负载 Fe_2O_3 的 ZSM-5 分子筛催化剂 Fe_2O_3 -ZSM-5。

③ Fe_2O_3 - Al_2O_3 、 MnO_2 - Al_2O_3 、 NiO_2 - Al_2O_3 催化剂

活性氧化铝前处理: 先用稀硫酸溶液浸泡 4h, 再用去离子水洗涤至中性, 然后在去离子水中煮 1h, 干燥箱 120℃ 烘干待用。

催化剂采用等体积浸渍法制备: 在常温下, 以金属离子含量相当于活性氧化铝质量 2% 的硝酸盐溶液作浸渍液, 浸渍 10h 后, 在 90℃ 水浴下蒸干, 在干燥箱中 120℃ 下烘干, 然后在马弗炉中 540℃ 焙烧 4h, 即制得负载 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 NiO_2 的活性氧化铝催化剂 Fe_2O_3 - Al_2O_3 、 MnO_2 - Al_2O_3 、 NiO_2 - Al_2O_3 。

2.3.3 电-多相催化耦合反应器的制作

(1) 间歇式电-多相催化反应器

间歇式电-多相催化反应器是由有机玻璃制成的圆柱形反应器（高 6.5cm，直径 4.5cm），阴阳极均为石墨板，反应器内活性炭颗粒和绝缘颗粒按体积比 1:3 均匀混合。

反应器内活性炭先用去离子水洗去表面的杂质，然后在去离子水中煮 1-2h，再用去离子水冲洗两遍，最后放入 120℃ 的干燥箱中烘 6h，备用。

量取 a) Fe_2O_3 -5A 分子筛 75ml (77.21g)、活性炭 25ml (11.11g)；b) 5A 分子筛 75ml (75.37g)、活性炭 25ml (11.23g)，分别将 a) 和 b) 两组填料均匀混合后，填充到两个尺寸相同的反应器里，构成电/ Fe_2O_3 -5A 多相催化耦合反应器和电/5A 反应器。

量取 a) Fe_2O_3 -ZSM-5 分子筛 75ml (57.92g)、活性炭 25ml (11.07g)；b) ZSM-5 分子筛 75ml (56.31g)、活性炭 25ml (11.19g)，分别将 a) 和 b) 两组填料均匀混合后，填充到两个尺寸相同的反应器里，构成电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器和电/ZSM-5 反应器。

(2) 连续式电-多相催化反应器

连续式电-多相催化反应器除尺寸（高 6.8cm，直径 4.0cm）与间歇式反应器不同外，其他均相同。所用活性炭的处理方法也与上面所述相同。

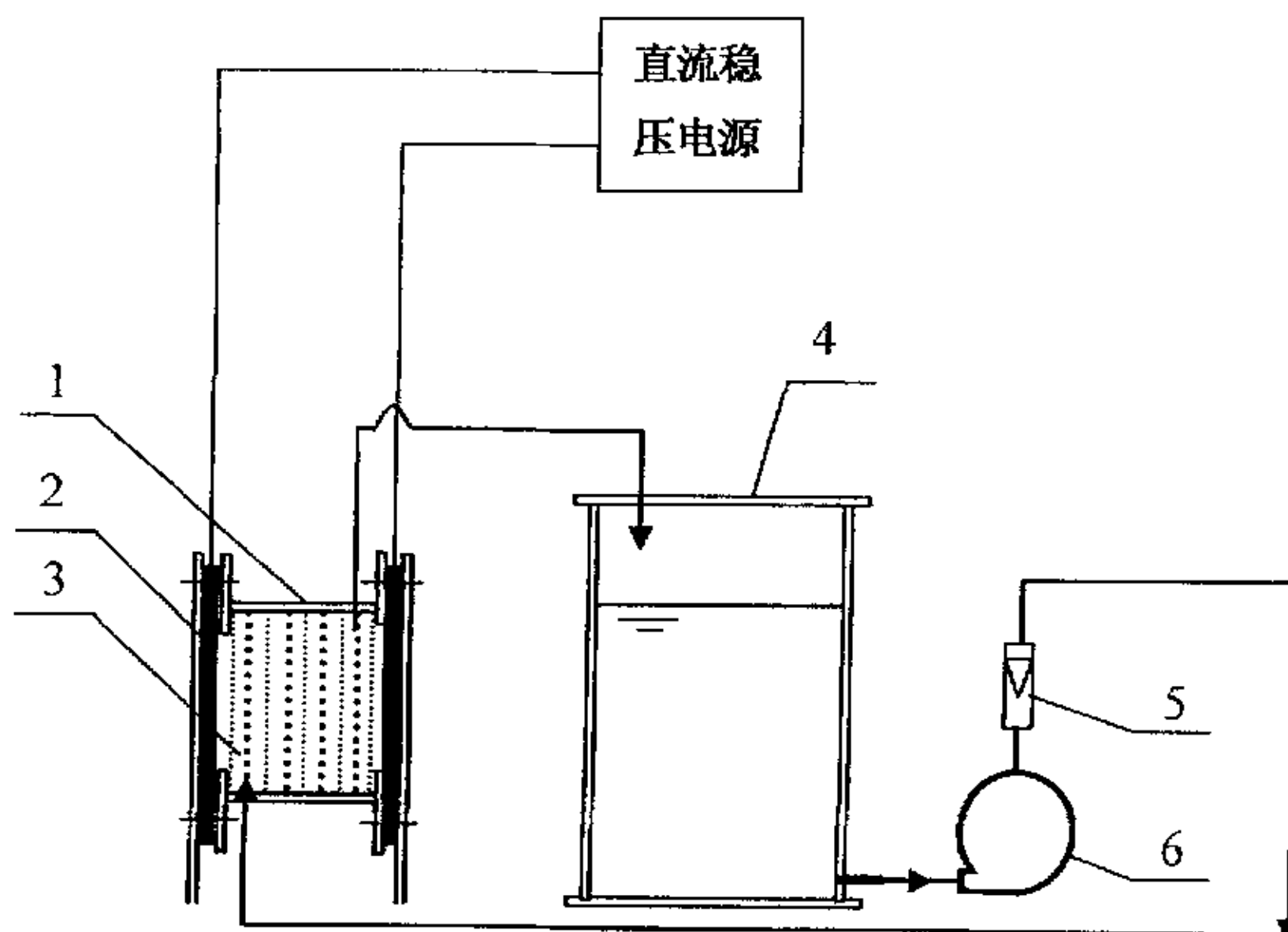
量取 a) 石英砂 63ml (90.17g)、活性炭 22ml (10.09g)；b) 活性 Al_2O_3 63ml (42.76g)、活性炭 22ml (10.18g)；c) MnO_2 - Al_2O_3 63ml (44.63g)、活性炭 22ml (10.20g)；d) Fe_2O_3 - Al_2O_3 63ml (44.75g)、活性炭 22ml (10.31g)；e) NiO_2 - Al_2O_3 63ml (44.81g)、活性炭 22ml (10.39g)。分别将五组填料均匀混合后，填充到五个尺寸相同的圆柱形反应器里，构成电/石英砂、电/ Al_2O_3 反应器和电/ MnO_2 - Al_2O_3 、电/ Fe_2O_3 - Al_2O_3 、电/ NiO_2 - Al_2O_3 多相催化耦合反应器。

2.3.4 实验步骤及流程

(1) 间歇式

配制两份 500mL 一定浓度 (50-200mg/L) 的苯酚溶液，加入一定量的无水硫酸钠 (500-1500mg/L) 作为支持电解质，调节离子强度，用硫酸或氢氧化钠溶液调节 pH (2-11) 后，分别倒入两个储液槽中，通过磁力驱动循环泵将苯酚溶液引入两个反

应器中，转子流量计控制流量为 $4\text{mL}/\text{min}$ （每次停留时间 $t=25\text{min}$ ），直流稳压电源控制电压（ $15\text{-}30\text{V}$ ）。实验装置及流程图如图 2.1 所示。



1、电-多相催化反应器 2、主电极 3、填料 4、储液槽
5、流量计 6、磁力泵

图 2.1 间歇实验装置及流程图

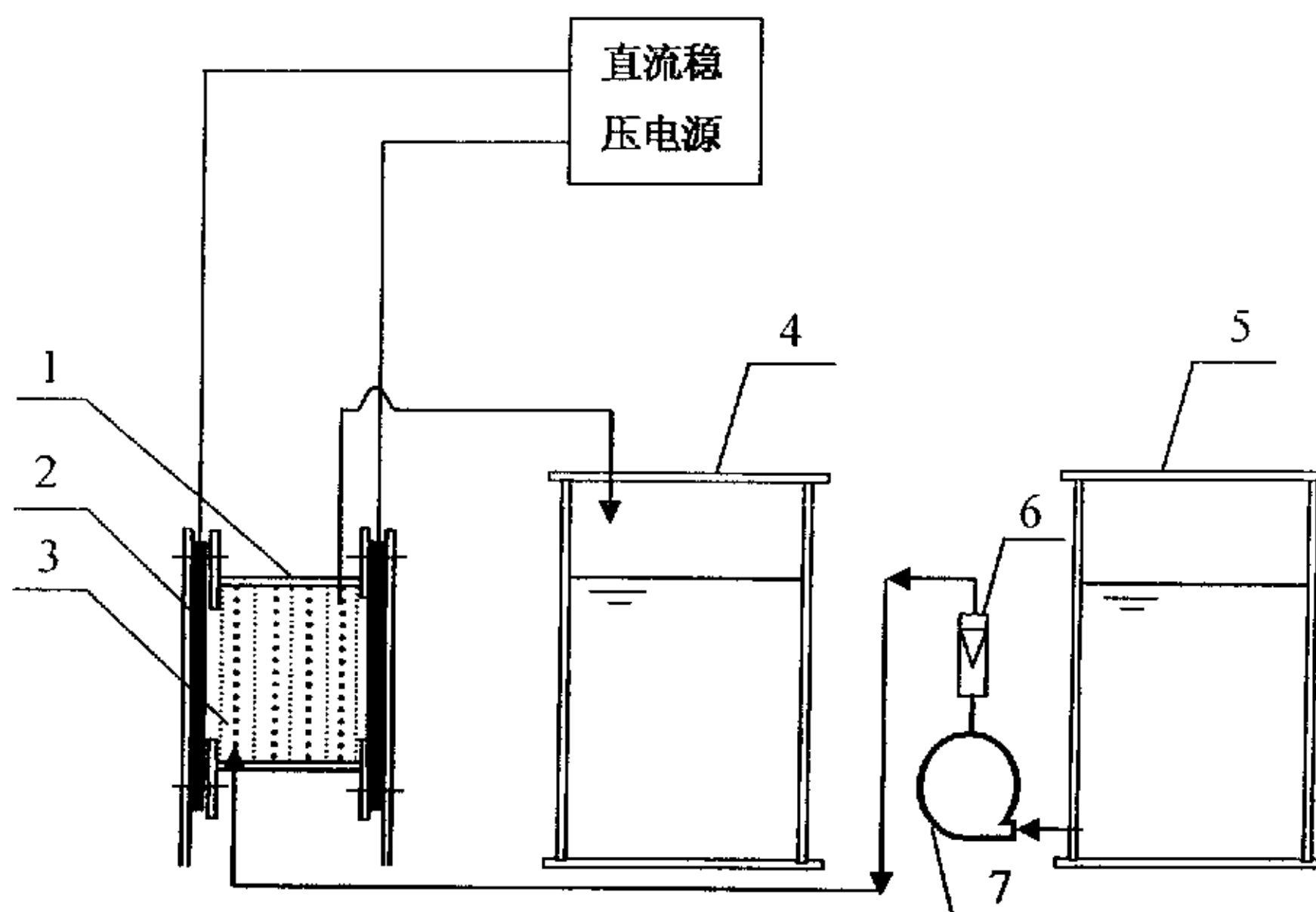
Fig 2.1 Batch experiment apparatus

在 $0\text{-}300\text{min}$ 内，每隔 60min 从储液槽中取样分析。同一实验条件下，连续三次实验结果相近后，改变操作参数，进行下一组实验，取三次实验结果的平均值作为当次实验的结果。

(2) 连续式

如间歇式中的方法配制好苯酚废水后，倒入储液槽中，通过磁力驱动循环泵将苯酚溶液分别引入五个反应器中，转子流量计控制流量为 $1.4\text{mL}/\text{min}$ （每次停留时间 $t=60\text{min}$ ），直流稳压电源控制电压（ $15\text{-}25\text{V}$ ）。实验装置及流程图如图 2.2 所示。

每运行 180min 后，取 30min 内水样进行分析。同一实验条件下，连续三次实验结果相近后，改变操作参数，进行下一组实验，取三次实验结果的平均值作为当次实验的结果。



1、电-多相催化反应器 2、主电极 3、填料 4、出水储液槽
5、原水储液槽 6、流量计 7、磁力泵

图 2.2 连续实验装置及流程图

Fig 2.2 Sequence experiment apparatus

2.3.5 分析方法

(1) 苯酚废水浓度的测定

苯酚废水浓度的测定采用二硫化碳萃取气相色谱法。用二硫化碳将样品以 1:10 比例浓缩萃取，萃取后的有机相，采用岛津 GC-17A 气相色谱仪进行分析。经过多次条件摸索，确定色谱条件为：填充柱 (3mm×30cm)，固定相 Silicon DC200，进样室温度 180℃、柱温 100℃、FID 检测器温度 210℃、载气为高纯 N₂、流量 50mL/min、P_{air} 为 25KPa、P_{N₂} 为 90KPa、进样量为 1.0 μL。

在此条件下测定浓度为 20、40、60、80、100mg/L 的苯酚标准溶液，分析其峰高 H，分别为 1.167、3.053、5.261、7.321、9.178。以浓度对峰高 H 作图，得到苯酚的浓度与峰高 H 的标准曲线，见图 2.3。

苯酚的气相色谱标准曲线回归方程为 $y = 9.8492x + 8.8237$ $R^2 = 0.9992$ 。其中 y 为苯酚浓度，x 为峰高 H。

绘制苯酚浓度气相色谱 (GC) 标准曲线的目的是测定苯酚溶液在氧化反应前后苯酚浓度的变化情况。

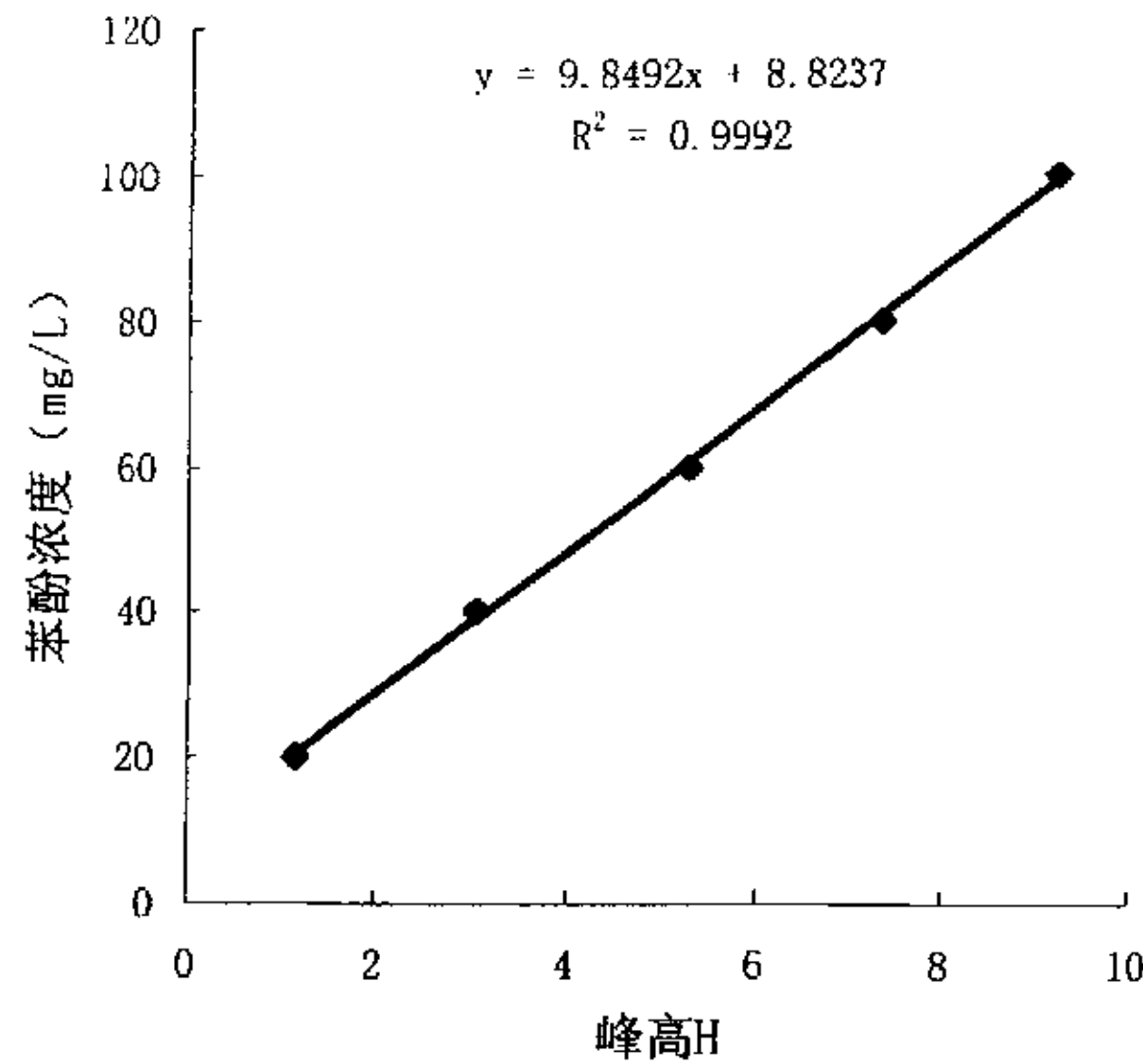


图 2.3 苯酚的气相色谱标准曲线

Fig 2.3 The GC calibration curve of phenol

(2) 苯酚废水降解产物的测定

苯酚废水降解产物的测定采用高效液相色谱仪进行分析。色谱条件：SinoChrom ODS-BP 柱 (4.6mm×200mm)，流动相为甲醇：水 = 4：6，0.2%乙酸，流速 1.0mL/min，进样量 20 μL。

(3) 催化剂上金属离子的负载量的测定：

将催化剂用研钵研成粉末，置于烘箱中 120℃干燥 6h 后，由 SRS3400 型 X 光射线荧光光谱仪测定催化剂上金属离子的负载量（委托工业催化系陈永英老师）；

(4) 催化剂的组成通过 X 光射线衍射仪测定（委托工业催化系学生）；

(5) COD 采用 5B-1 型 COD 快速测定仪测定；

(6) 苯酚溶液电导率采用电导仪测定；

(7) 苯酚溶液 pH 采用 PHS-3C 型酸度计测定；

(8) 流经反应器的电流由 DT-830B 型万用表测定；

(9) 催化剂表面形貌由 Oxford JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察（委托材料系邹龙江老师）。

3 结果与讨论

3.1 电/Fe₂O₃-5A 多相催化耦合反应器处理苯酚废水

3.1.1 电/Fe₂O₃-5A 多相催化耦合反应器去除苯酚的影响因素

(1) 电压对苯酚去除效果的影响

在初始苯酚浓度为 100mg/L、Na₂SO₄ 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8 条件下，改变电压，测定不同循环时间下的苯酚去除率。不同电压对苯酚去除率的影响如图 3.1 所示。

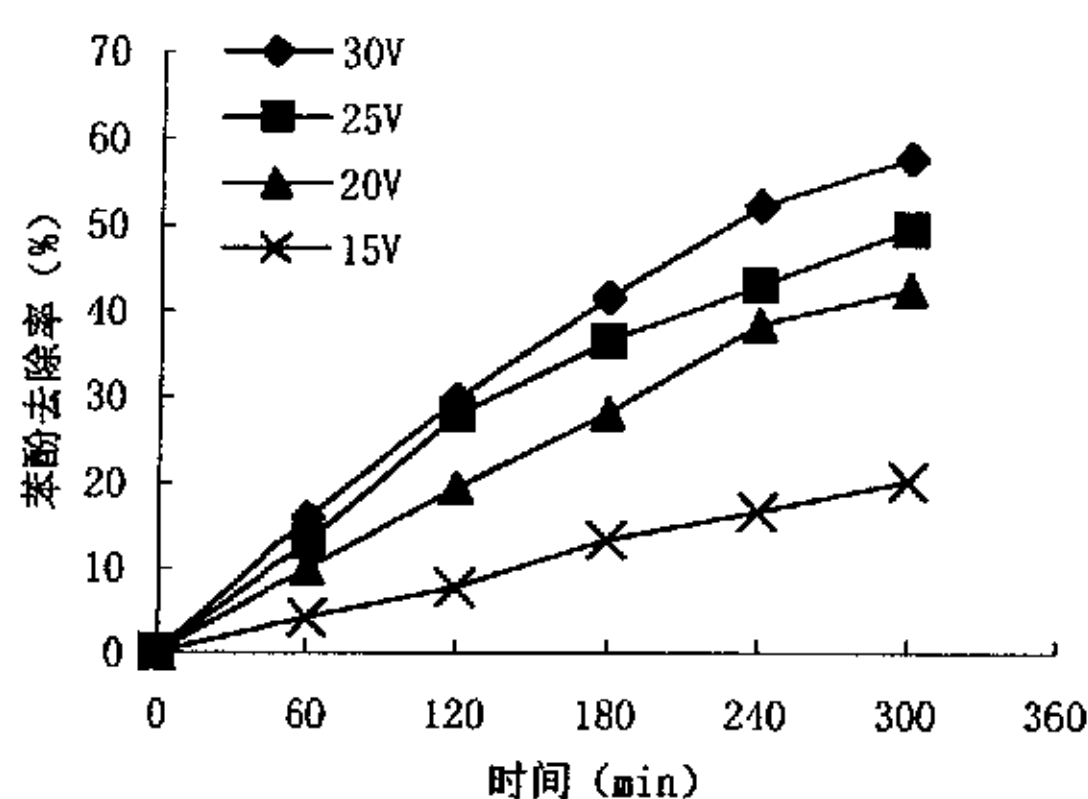


图 3.1 电压对苯酚去除率的影响

Fig 3.1 The effect of voltage on ratio of phenol removal

由图 3.1 可知，不同电压下苯酚的去除率均随着电解时间的延长而不断升高。在开始的 120min 内，曲线的斜率相对较大，说明在电解开始阶段，苯酚的降解速率较快；在 240min 以后，曲线逐渐趋于平缓，苯酚的降解速率逐渐变慢，去除率随时间的增加增大的也不明显，因此实验设定反应运行时长为 300min。

由图 3.1 还可以看出，苯酚去除率随着电压的升高而增大。这是因为电压越大，活性炭的复极化程度越高，活性炭电极与苯酚溶液之间的电势差就越大，苯酚发生电化学反应的推动力就越大^[11]，苯酚的去除率就越高。但是电压越大，反应器内短路电流和旁路电流就越大，副反应水的电解就越剧烈，能耗就越大，能效就越低。

15、20、25、30V 电压下，苯酚去除率分别为 20.20%、42.50%、49.44%和 57.68%，30V 比 25V 电压下提高了 8 个百分点，但是能耗却提高了 1.44 倍。从出水颜色来看，25V 电压下，出水基本无色透明，而 30V 电压下出水混浊，并掺有黑色粉末，这是

因为 30V 电压下, 电极的腐蚀加重, 电极表面脱落加剧。因此电压不宜过大, 本实验选定 25V 电压为最佳操作条件。

(2) 硫酸钠浓度对苯酚去除效果的影响

在初始苯酚浓度为 100mg/L、电压 25V、初始 pH = 6.8 条件下, 改变硫酸钠浓度, 测定不同循环时间下的苯酚去除率。不同硫酸钠浓度对苯酚去除率的影响如图 3.2 所示。

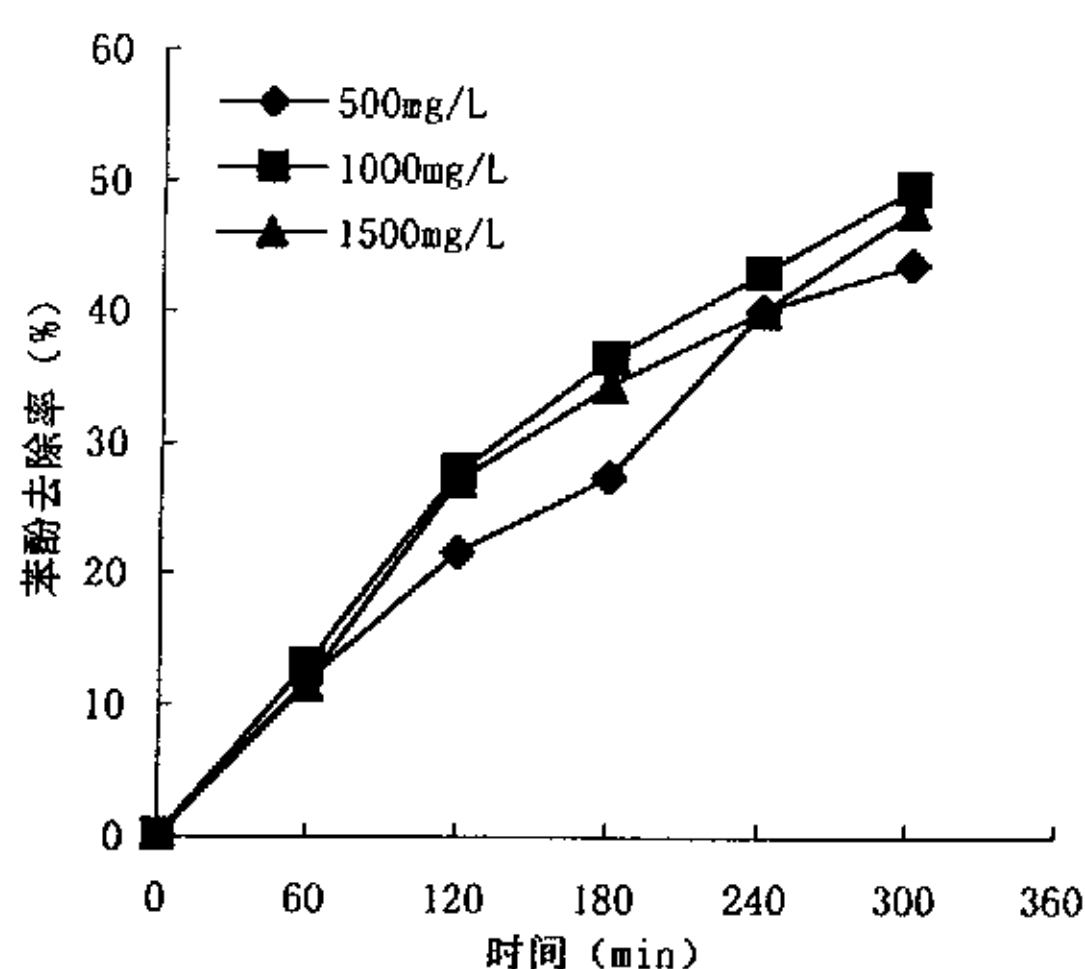


图 3.2 硫酸钠浓度对苯酚去除率的影响

Fig 3.2 The effect of Na_2SO_4 concentration on ratio of phenol removal

由图 3.2 可知, 硫酸钠浓度为 1000mg/L 时, 300min 后苯酚的去除率最高, 为 49.44%, 硫酸钠浓度为 500、1500mg/L 时, 苯酚去除率分别为 43.56%和 47.68%, 显然, 硫酸钠浓度过高或过低都不利于苯酚的去除。这是因为当硫酸钠浓度较低时, 溶液的电导率偏低, 反应器内的电流也较小, 促使苯酚降解的反应电流也就较小, 就不利于苯酚的降解, 苯酚的去除率也就较低。但是如果硫酸钠浓度过高时, 反应电流增大的同时, 旁路电流和短路电流也增大, 使得电耗也显著升高, 而且过高的硫酸钠浓度会引起离子大量吸附在电极表面, 影响反应底物在电极表面的吸附^[63], 这也会不利于苯酚的降解, 使苯酚去除率降低。因此, 硫酸钠浓度的选择应该适中, 本实验选定硫酸钠浓度 1000mg/L 为最佳操作条件。

(3) 初始苯酚浓度对苯酚去除效果的影响

在电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L，初始 pH = 6.8 条件下，改变初始苯酚浓度，测定不同循环时间下的苯酚去除率。不同初始苯酚浓度对苯酚去除率的影响如图 3.3 所示。

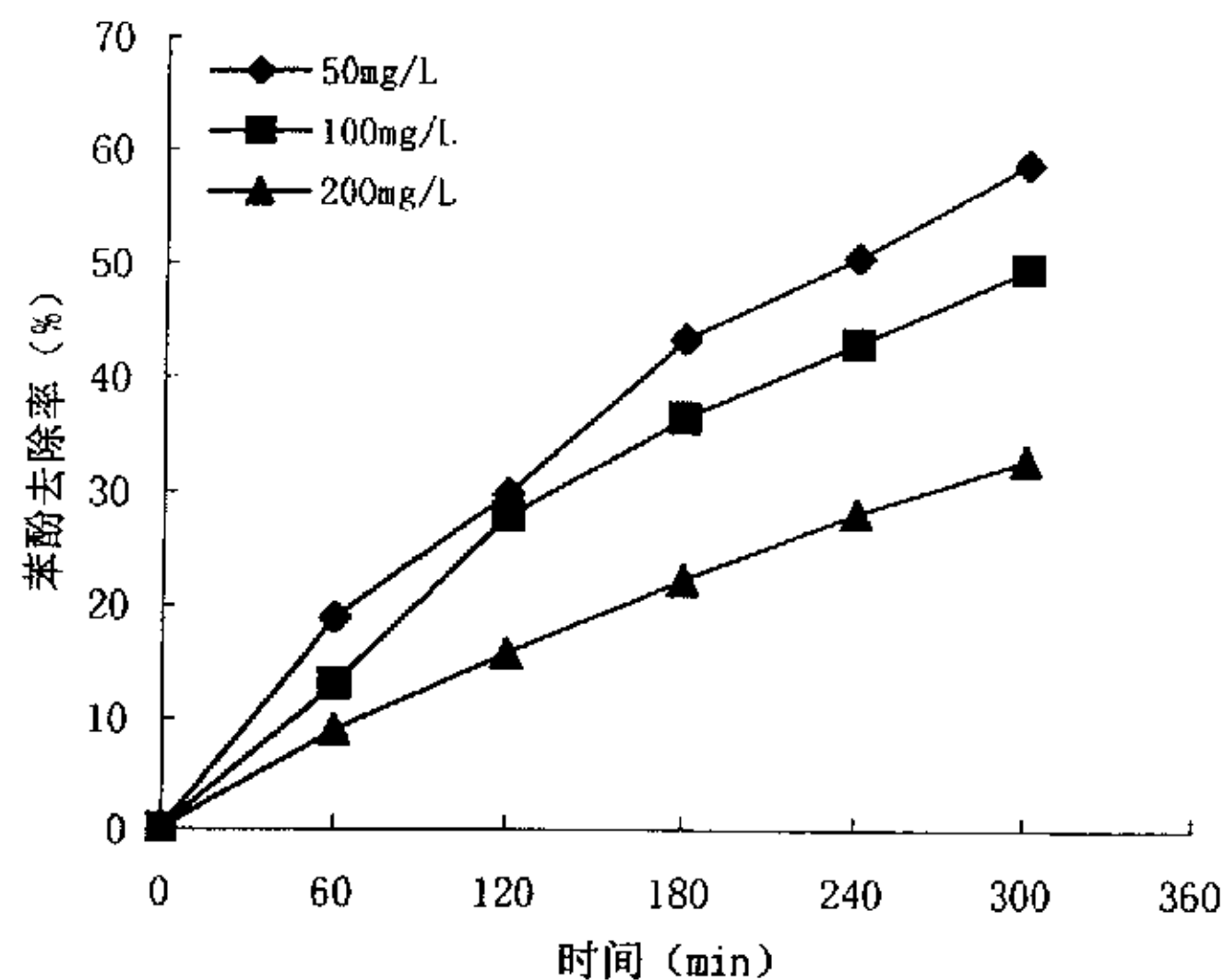


图 3.3 初始苯酚浓度对苯酚去除率的影响

Fig 3.3 The effect of initial concentration of phenol on ratio of phenol removal

由图 3.3 可知，初始苯酚浓度为 50、100、200mg/L 时，300min 后苯酚的去除率分别为 58.67%、49.44%和 32.77%。随着苯酚初始浓度的增大，苯酚的去除率逐渐降低。虽然初始苯酚浓度为 50mg/L 时苯酚的去除率比 100mg/L 时高，但是从每升苯酚溶液中苯酚的绝对去除量来看，后者要比前者高，分别为 29.34 和 49.44 mg。这是因为初始苯酚浓度越大，苯酚被吸附在填料上的推动力就越大，被吸附的量就越多，苯酚被降解去除的量就多，但是初始浓度过大将使苯酚的去除率过低，使得反应器的效率也大大降低，因此本实验选定初始苯酚浓度为 100mg/L。

(4) 初始 pH 值对苯酚去除效果的影响

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L 条件下，改变初始 pH 值，测定不同循环时间下的苯酚去除率。不同初始 pH 值对苯酚去除率的影响如图 3.4 所示。

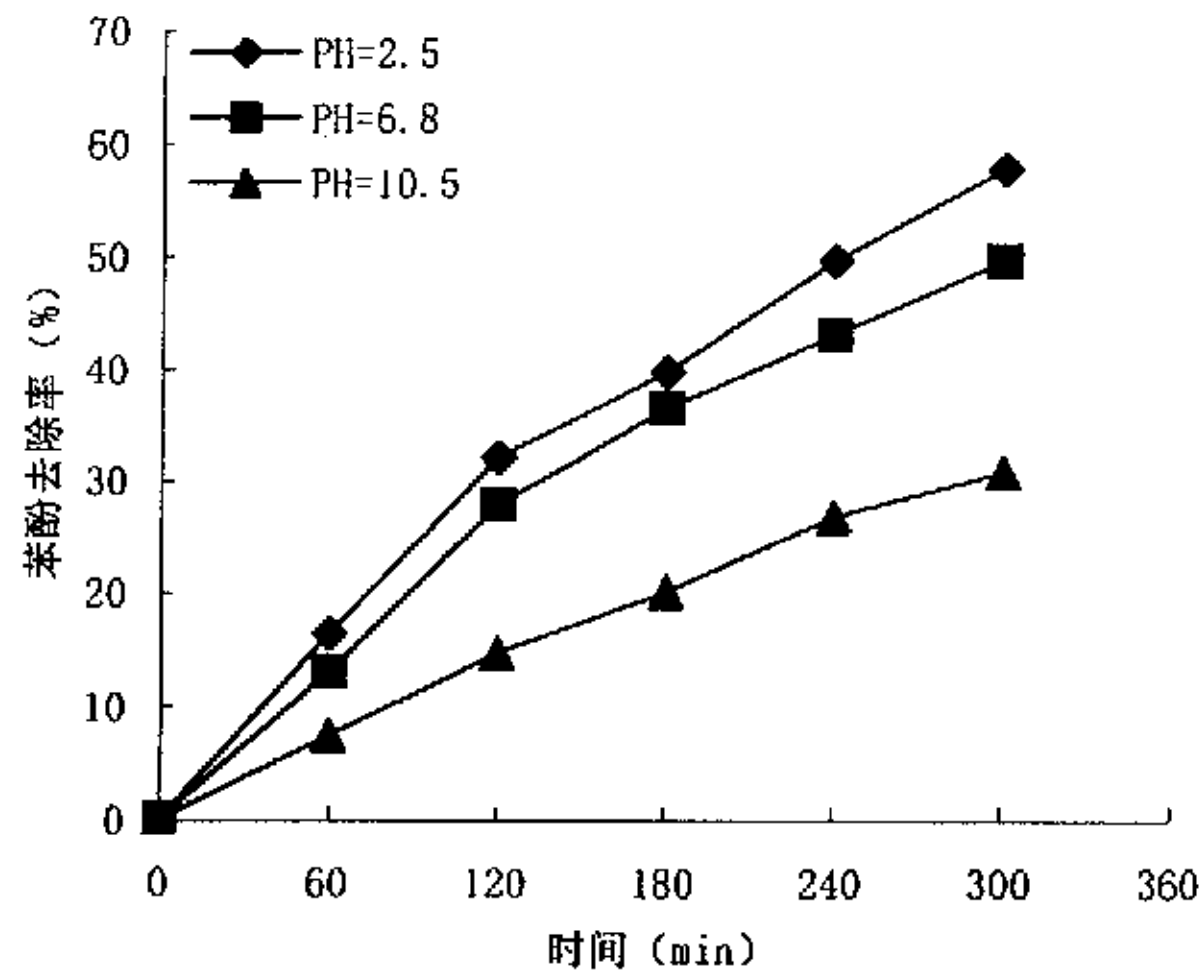


图 3.4 初始 pH 对苯酚去除效果的影响

Fig 3.4 The effect of initial pH on ratio of phenol removal

由图 3.4 可见，初始 pH 值越高，苯酚的去除率就越低，初始 pH 值为 2.5、6.8 和 10.5 时，苯酚的去除率分别为 57.58%、49.44% 和 30.68%。酸性和中性条件下要远好于碱性条件，这是因为苯酚在溶液中呈弱酸性，在酸性和中性条件下，苯酚主要以分子状态存在，而在碱性条件下，苯酚主要以离子（苯氧负离子）状态存在，由于本实验所用活性炭的微孔中本身是带负电荷的^[11]，苯酚在活性炭上的吸附量就很小，不利于苯酚的降解。酸性条件比中性条件下的苯酚去除率要高 8 个百分点，但是在酸性条件下催化剂的流失相对较多，所以本实验选定初始 pH 值为 6.8。

由以上四小节可以得出电/Fe₂O₃-5A 多相催化耦合反应器处理苯酚溶液的最佳实验条件为初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、Na₂SO₄ 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8，苯酚去除率为 49.44%。

3.1.2 电/Fe₂O₃-5A 多相催化耦合反应去除苯酚的反应动力学行为

反应速率是化学动力学中最重要的物理量。而电/Fe₂O₃-5A 多相催化反应速率受许多环境因素（例如浓度、温度、电压及离子强度等等）的影响。上述图 3.1~3.4 所

对应的动力学数据见表 3.1，按准一级反应动力学模型 $-\frac{dc}{dt} = kc$ 的积分式：

$$\ln(c/c_0) = -kt$$

其中：c 为苯酚的浓度，c₀ 为初始苯酚浓度，k 为反应速率常数，t 为循环反应时间。对表 3.1 中的动力学数据进行拟合，可得到各环境因素下的苯酚降解宏观反应速率方

程（相关系数均大于 0.99）及动力学参数-速率常数 k ，见表 3.2。对比各环境因素下的速率常数可以得出如下规律：

(1) 在 15、20、25 和 30V 电压下，苯酚降解反应速率常数 k 分别为 0.8×10^{-3} 、 1.9×10^{-3} 、 2.4×10^{-3} 和 3.0×10^{-3} ，可见随着电压的增加，苯酚降解反应速率不断增大。

(2) 在硫酸钠浓度为 500、1000 和 1500mg/L 时，苯酚降解反应速率常数 k 分别为 2.0×10^{-3} 、 2.4×10^{-3} 和 2.2×10^{-3} ，可见硫酸钠浓度为 1000mg/L 时，苯酚降解反应速率最大，1500mg/L 时次之，500mg/L 时最小。

(3) 在初始苯酚浓度为 50、100 和 200mg/L 时，苯酚降解反应速率常数 k 分别为 3.0×10^{-3} 、 2.4×10^{-3} 和 1.4×10^{-3} ，可见随着初始苯酚浓度的增加，苯酚降解反应速率不断减小。

(4) 在初始 pH 为 2.5、6.8 和 10.5 时，苯酚降解反应速率常数 k 分别为 2.9×10^{-3} 、 2.4×10^{-3} 和 1.3×10^{-3} ，可见随着初始 pH 的增加，苯酚降解反应速率不断减小。

表 3.1 电/Fe₂O₃-5A 多相催化耦合反应动力学数据

Tab 3.1 The kinetics data of Fe₂O₃-5A reactor

f	C	t				
		60 (min)	120 (min)	180 (min)	240 (min)	300 (min)
电压 (V)	15	95.88	92.37	86.67	83.31	79.80
	20	90.10	80.60	71.91	61.61	57.50
	25	86.96	72.17	63.56	57.02	50.56
	30	84.08	70.38	58.46	47.80	42.32
硫酸钠浓度 (mg/L)	500	88.28	78.36	72.59	59.96	56.44
	1000	86.96	72.17	63.56	57.02	50.56
	1500	88.46	72.82	65.65	60.00	52.32
初始苯酚浓度 (mg/L)	50	81.08	70.20	56.68	49.50	41.33
	100	86.96	72.17	63.56	57.02	50.56
	200	91.07	84.22	77.81	71.91	67.23
初始 pH	2.5	83.55	67.92	60.28	50.51	42.42
	6.8	86.96	72.17	63.56	57.02	50.56
	10.5	92.55	85.29	79.98	73.30	69.32

注：表中 f 为环境因素，c 为苯酚的浓度 (mg/L)，t 为循环反应时间 (min)。

表 3.2 不同环境因素下苯酚降解反应速率方程及常数 K 值

Tab 3.2 The reaction velocity equation and constant K at different conditions

因素	水平	反应速率方程	K (min ⁻¹)	R ²
电压 (V)	15	$C=100e^{-0.0008t}$	0.8×10^{-3}	0.9949
	20	$C=100e^{-0.0019t}$	1.9×10^{-3}	0.9938
	25	$C=100e^{-0.0024t}$	2.4×10^{-3}	0.9900
	30	$C=100e^{-0.003t}$	3.0×10^{-3}	0.9971
硫酸钠浓度 (mg/L)	500	$C=100e^{-0.002t}$	2.0×10^{-3}	0.9865
	1000	$C=100e^{-0.0024t}$	2.4×10^{-3}	0.9900
	1500	$C=100e^{-0.0022t}$	2.2×10^{-3}	0.9872
初始苯酚浓度 (mg/L)	50	$C=50e^{-0.003t}$	3.0×10^{-3}	0.9959
	100	$C=100e^{-0.0024t}$	2.4×10^{-3}	0.9900
	200	$C=200e^{-0.0014t}$	1.4×10^{-3}	0.9965
初始 pH	2.5	$C=100e^{-0.0029t}$	2.9×10^{-3}	0.9960
	6.8	$C=100e^{-0.0024t}$	2.4×10^{-3}	0.9900
	10.5	$C=100e^{-0.0013t}$	1.3×10^{-3}	0.9972

3.1.3 电/Fe₂O₃-5A 多相催化耦合反应器去除苯酚和 COD 的比较

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、Na₂SO₄ 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8 条件下，测定不同循环时间下的苯酚去除率和 COD 去除率，对二者进行比较如图 3.5 所示。

由图 3.5 可知，苯酚和 COD 的去除率均随反应时间的延长而逐渐升高。在前 120min 内，苯酚和 COD 去除率的增长均比较快，在 120min 时，去除率分别为 27.83% 和 21.80%，而在接下来的反应时间里，COD 去除率的增长速度要明显小于苯酚去除率的增长，到 300min 反应接近平衡时，二者去除率分别为 28.90% 和 49.44%。由此可见 COD 的去除率要明显小于苯酚的去除率，这可能是由于降解的苯酚并没有被完全氧化生成 H₂O 和 CO₂，还生成了一些氧化不完全的产物；还可以看出在前 120min 内，苯酚和 COD 的去除率比较接近，这说明在前 120min 内，反应器的效率较高，苯酚几乎被完全氧化生成 H₂O 和 CO₂，而随着反应时间的推移，苯酚和 COD 的去除率逐渐拉大，说明苯酚被彻底矿化的量相对少得多。

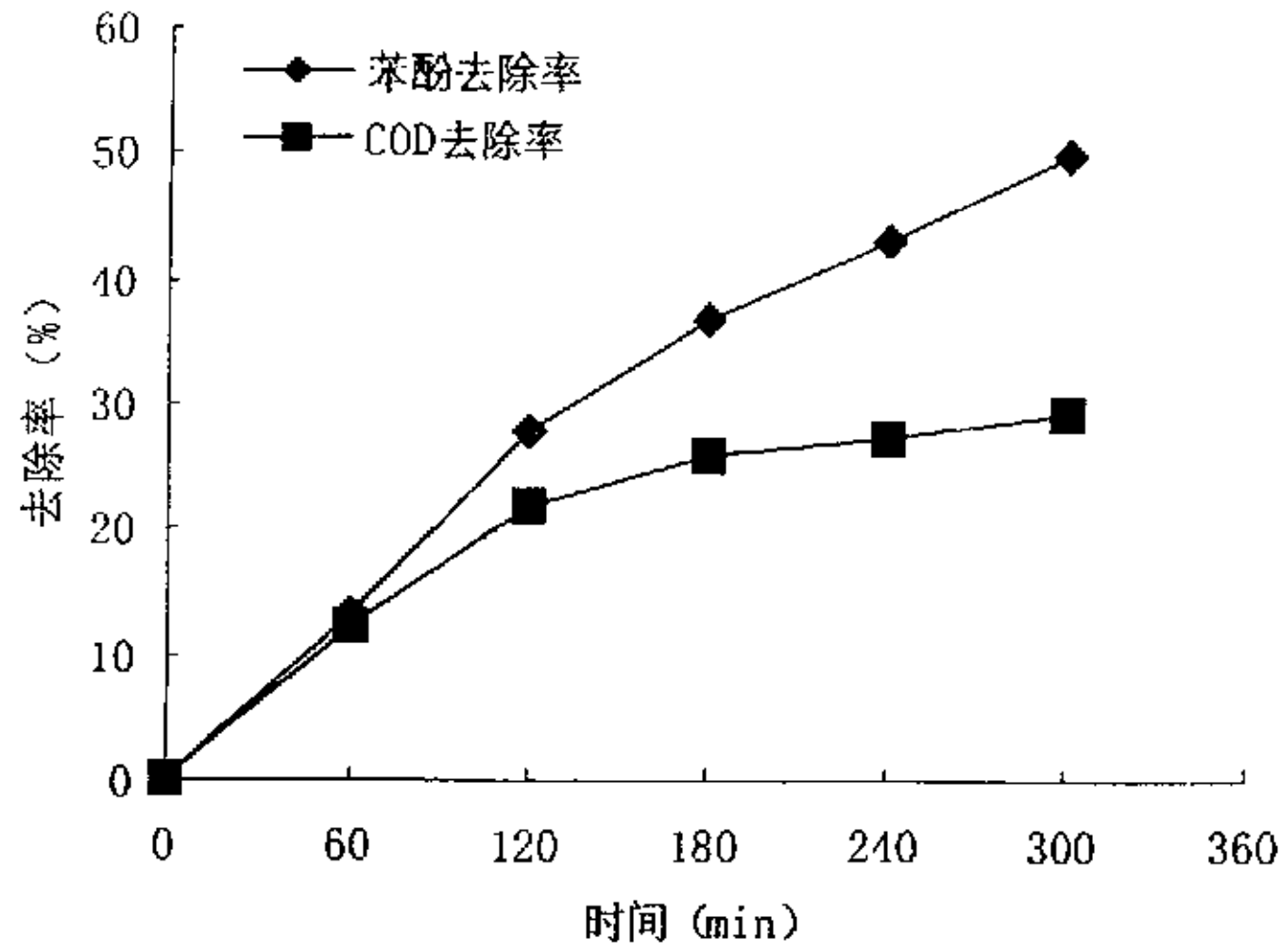


图 3.5 苯酚去除率与 COD 去除率的比较

Fig 3.5 The contrast between phenol and COD removal

3.1.4 电/Fe₂O₃-5A 多相催化耦合反应过程中溶液物理化学参数的变化规律

(1) 反应过程中苯酚溶液 pH 变化规律

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、Na₂SO₄ 浓度 1000 mg/L 条件下，改变初始 pH，测定不同循环时间下苯酚溶液的 pH 值，在不同初始 pH 下不同循环时间时苯酚溶液 pH 值的变化如图 3.6 所示。

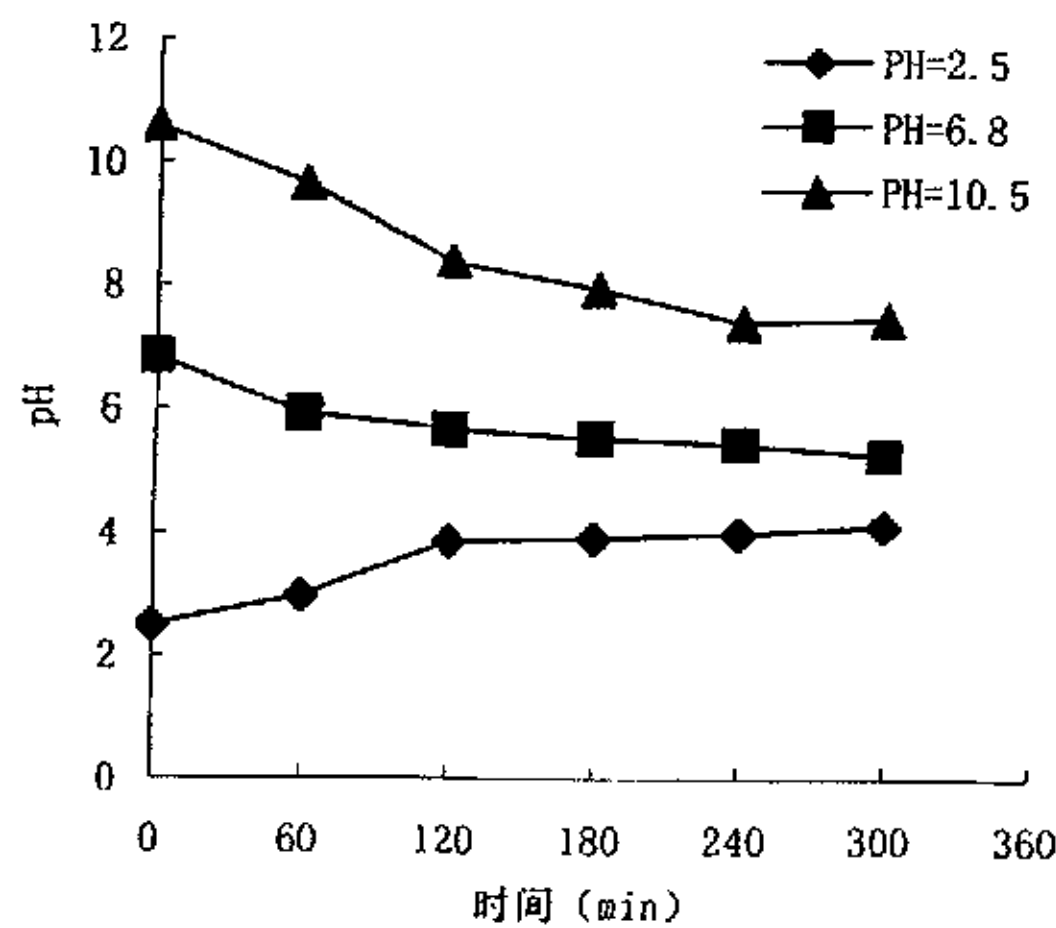


图 3.6 反应过程中苯酚溶液 pH 的变化

Fig 3.6 The change of phenol solution pH during the reaction

由图 3.6 可见, 苯酚溶液初始 pH 不论是 2.5、6.8 还是 10.5, 随着反应时间的延长, pH 均向着 5 到 8 范围变化, 这可能是因为部分苯酚被氧化生成 H_2O 和 CO_2 , CO_2 溶于水后, 在水中形成 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 缓冲溶液, 一般 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 缓冲溶液的 pH 范围就在 5 到 8 之间。由图还可以看出, 在前 120min 内 pH 变化较为明显, 之后逐渐趋于平缓, 这主要是由于苯酚被氧化生成 H_2O 和 CO_2 的反应主要发生在前 120min 内造成的。

(2) 反应过程中苯酚溶液电导率变化规律

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、 Na_2SO_4 浓度 1000 mg/L、pH=2.5 条件下, 测定不同循环时间下苯酚溶液的电导率, 不同循环时间苯酚溶液的电导率变化规律如图 3.7 所示。

由图 3.7 可见, 苯酚溶液的电导率随着反应时间的延长而逐渐减小, 这是因为苯酚降解过程中, 由于电渗析和电泳的作用, 反应器内溶液的阴阳离子不断向两侧主电极移动, 并被吸附在上面, 最后逐渐在电极上析出, 溶液中阴阳离子的不断减少导致电到率逐渐降低。

由图还可以看出, 在 120min 内, 电导率减小速度很快, 120min 后逐渐趋于平缓, 这与溶液 pH 的变化规律是一致的。

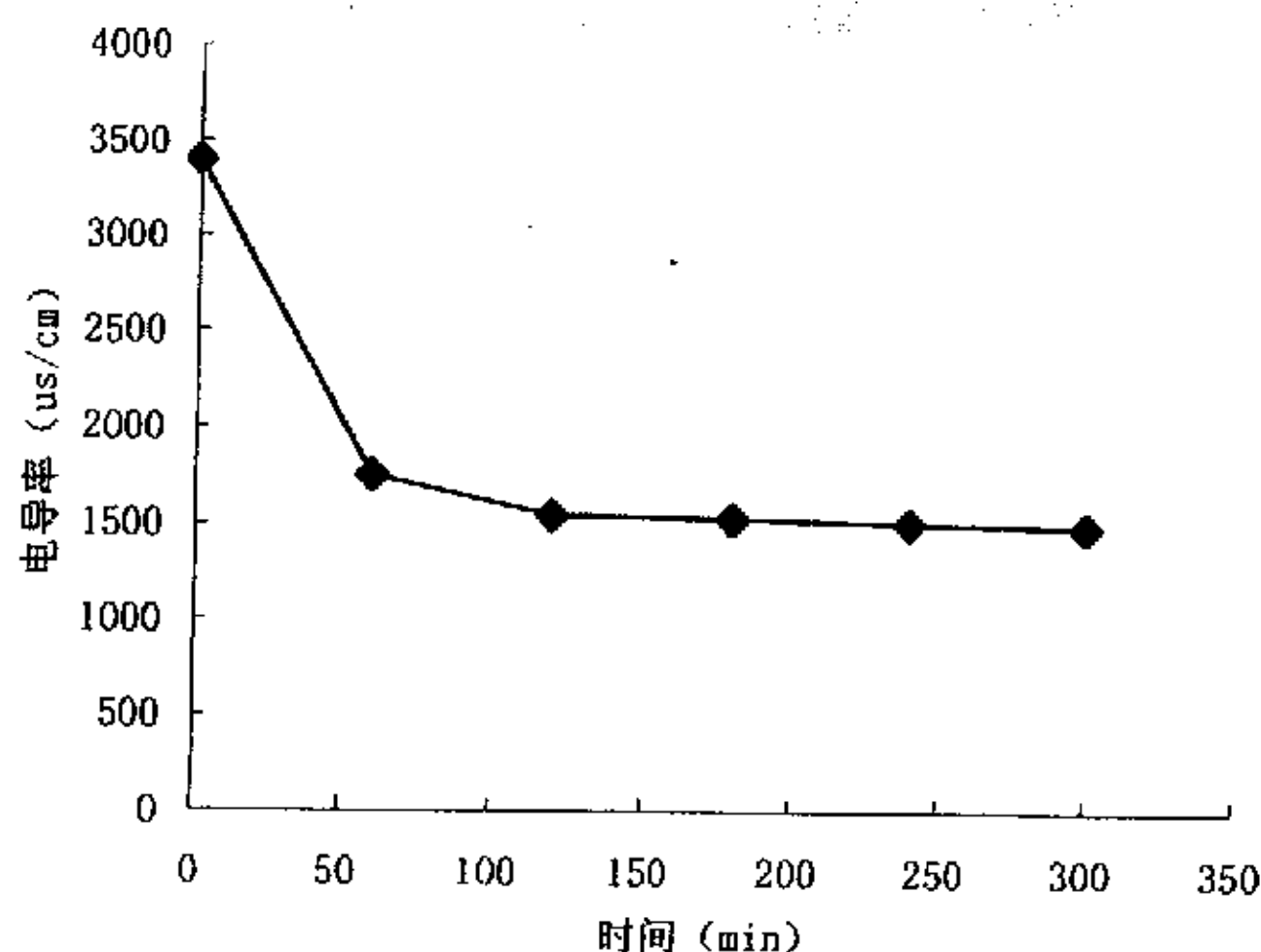


图 3.7 反应过程中溶液电导率的变化

Fig 3.7 The change of phenol solution conductivity during the reaction

3.1.5 催化剂活性组分 Fe_2O_3 强化电化学反应去除苯酚的效率

对比电/ Fe_2O_3 -5A 多相催化耦合反应器和电/5A 反应器,考查了不同影响因素下,催化剂活性组分 Fe_2O_3 强化电化学反应去除苯酚的效率。

(1) 电压对强化效果的影响

在初始苯酚浓度为 100mg/L 、 Na_2SO_4 浓度 1000mg/L 、初始 $\text{pH} = 6.8$ 条件下,改变电压,测定 300min 两反应器对苯酚的去除率,得到不同电压下两反应器对苯酚的去除率,如图 3.8 所示。

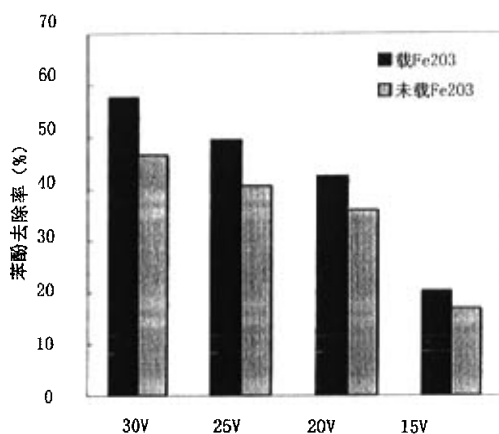


图 3.8 不同电压下两反应器对苯酚去除率比较

Fig 3.8 The contrast of phenol removal between two reactors at different voltage

由图 3.8 可见,在 $15\text{-}30\text{V}$ 四个电压条件下,电/ Fe_2O_3 -5A 多相催化反应器对苯酚的去除效果均高于电/5A 反应器,强化效率分别为 3.40% 、 6.59% 、 8.82% 和 11.11% ,其中以 30V 时强化效率最高。这说明电化学反应的增加,催化剂活性组分 Fe_2O_3 强化电化学反应去除苯酚的效率增强。

(2) 离子强度对强化效果的影响

在初始苯酚浓度为 100mg/L 、电压 25V 、初始 $\text{pH} = 6.8$ 条件下,改变硫酸钠浓度,测定 300min 两反应器对苯酚的去除率,得到不同离子强度下两反应器对苯酚的去除率,如图 3.9 所示。

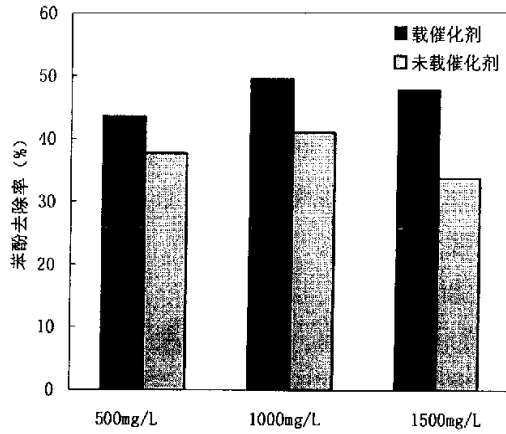


图 3.9 不同硫酸钠浓度下两反应器对苯酚去除率比较

Fig 3.9 The contrast of phenol removal between two reactors at different Na_2SO_4 concentration

由图 3.9 可见, 在 500-1500mg/L 三个硫酸钠浓度条件下, 电/ Fe_2O_3 -5A 多相催化反应器对苯酚的去除效果均高于电/5A 反应器, 强化效率分别为 5.87%、8.48%和 14.01%, 其中以 1500mg/L 时强化效率最高。这也说明电化学副反应的增加, 催化剂活性组分 Fe_2O_3 强化电化学反应去除苯酚的效率增强。

(3) 初始苯酚浓度对强化效果的影响

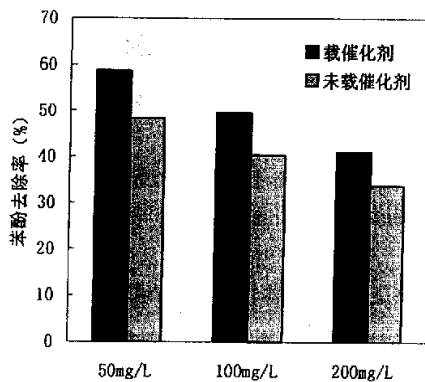


图 3.10 不同初始苯酚浓度下两反应器对苯酚去除率比较

Fig 3.10 The contrast of phenol removal between two reactors at different initial concentration of phenol

在电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L，初始 pH = 6.8 条件下，改变初始苯酚浓度，测定 300min 两反应器对苯酚的去除率，得到不同初始苯酚浓度下两反应器对苯酚的去除率，如图 3.10 所示。

由图 3.10 可见，在 50-200mg/L 三个初始苯酚浓度条件下，电/Fe₂O₃-5A 多相催化反应器对苯酚的去处效果均高于电/5A 反应器，强化效率分别为 10.39%、9.18%和 7.29%。以 50mg/L 时强化效率最高。这说明反应底物低，催化剂活性组分 Fe₂O₃ 强化电化学反应去除苯酚的效率强。

(4) 初始 pH 对强化效果的影响

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L 条件下，改变初始 pH 值，测定 300min 两反应器对苯酚的去除率，得到不同初始 pH 下两反应器对苯酚的去除率，如图 3.11 所示。

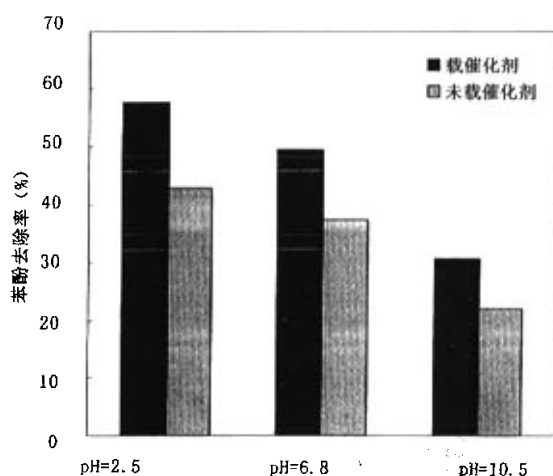


图 3.11 不同初始 pH 下载与未载催化剂比较

Fig 3.11 The contrast of phenol removal between two reactors at different initial pH

由图 3.11 可见，在 pH 为 2.5、6.8 和 10.5 三个初始 pH 条件下，电/Fe₂O₃-5A 多相催化反应器对苯酚的去除效果均高于电/5A 反应器，强化效率分别为 14.80%、12.18%和 8.76%。以 2.5 时强化效率最高。这说明酸性条件下，催化剂活性组分 Fe₂O₃ 强化电化学反应去除苯酚的效率强。

上述(1)~(4)实验结果表明,电/ Fe_2O_3 -5A多相催化耦合反应器中,催化剂活性组分 Fe_2O_3 不仅起到了强化电化学反应去除苯酚的作用,而且随电化学反应作用增强,强化效率增强。

3.1.6 电/ Fe_2O_3 -5A多相催化耦合反应器处理苯酚废水小结

(1)在间歇循环运行方式下,采用电/ Fe_2O_3 -5A多相催化耦合反应器对苯酚废水进行处理,取得了较好的去除效果;

(2)在优化条件初始苯酚浓度 100mg/L 、电压 25V 、 Na_2SO_4 浓度 1000mg/L 、初始 $\text{pH}=6.8$ 下,苯酚和COD去除率分别为 49.44% 和 28.90% ;

(3)苯酚的降解反应遵从准一级反应动力学模型;

(4)通过电/ Fe_2O_3 -5A多相催化耦合反应器和电/5A反应器对苯酚废水处理效果的比较,前者比后者去除率平均提高了 10% 左右,催化剂 Fe_2O_3 起到了强化电化学反应去除苯酚的作用。

3.2 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5多相催化耦合反应器处理苯酚废水

3.2.1 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5多相催化耦合反应器去除苯酚的影响因素

(1) 电压对苯酚去除效果的影响

在初始苯酚浓度为 100mg/L 、 Na_2SO_4 浓度 1000mg/L 、初始 $\text{pH}=6.8$ 条件下,改变电压,测定不同循环时间下的苯酚去除率。不同电压对苯酚去除率的影响如图3.12所示。

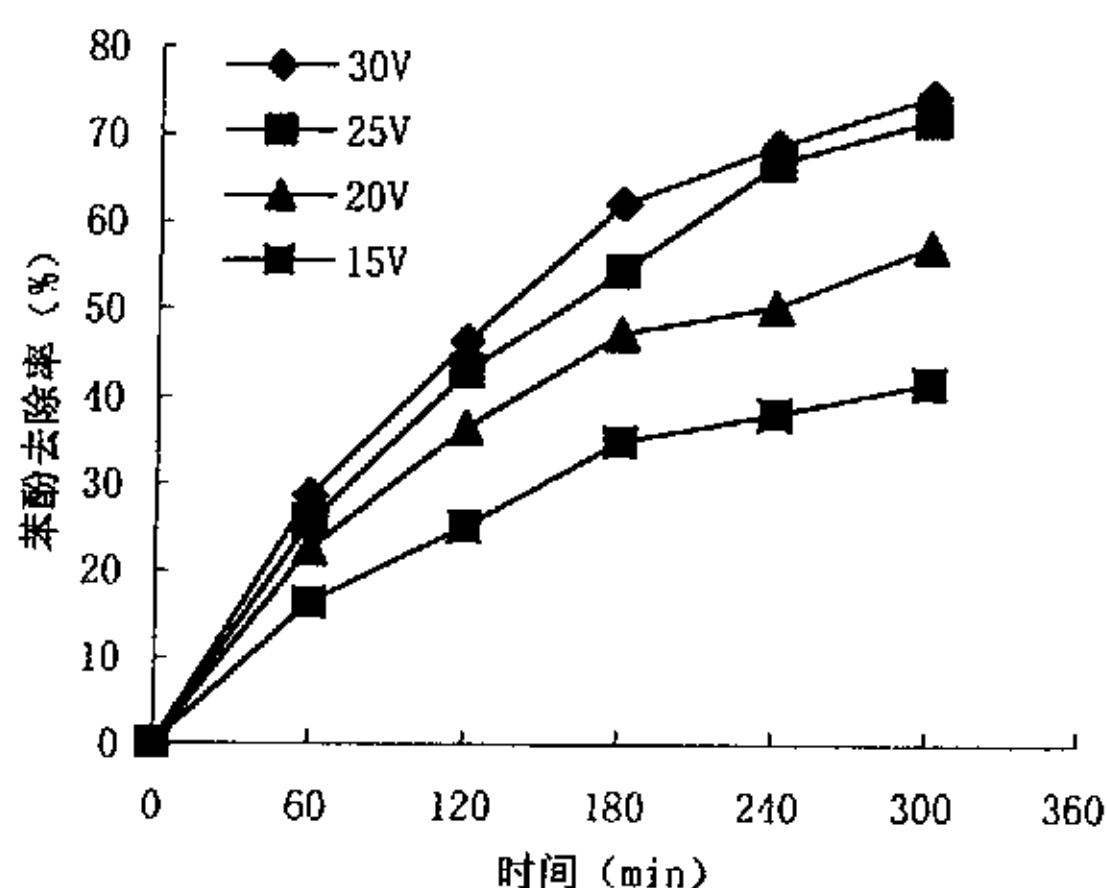


图 3.12 电压对苯酚去除率的影响

Fig 3.12 The effect of voltage on ratio of phenol removal

由图 3.12 可知, 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器中, 电压对苯酚去除效果的影响规律类似于上述 3.1.1 (1) 的电/ Fe_2O_3 -5A 多相催化耦合反应器。

此外, 15、20、25、30V 电压下, 苯酚去除率分别为 41.60%、57.13%、71.63% 和 74.45%, 以电压为 30V 时为最高。

(2) 硫酸钠浓度对苯酚去除效果的影响

在初始苯酚浓度为 100mg/L、电压 25V、初始 pH = 6.8 条件下, 改变硫酸钠浓度, 测定不同循环时间下的苯酚去除率。不同硫酸钠浓度对苯酚去除率的影响如图 3.13 所示。

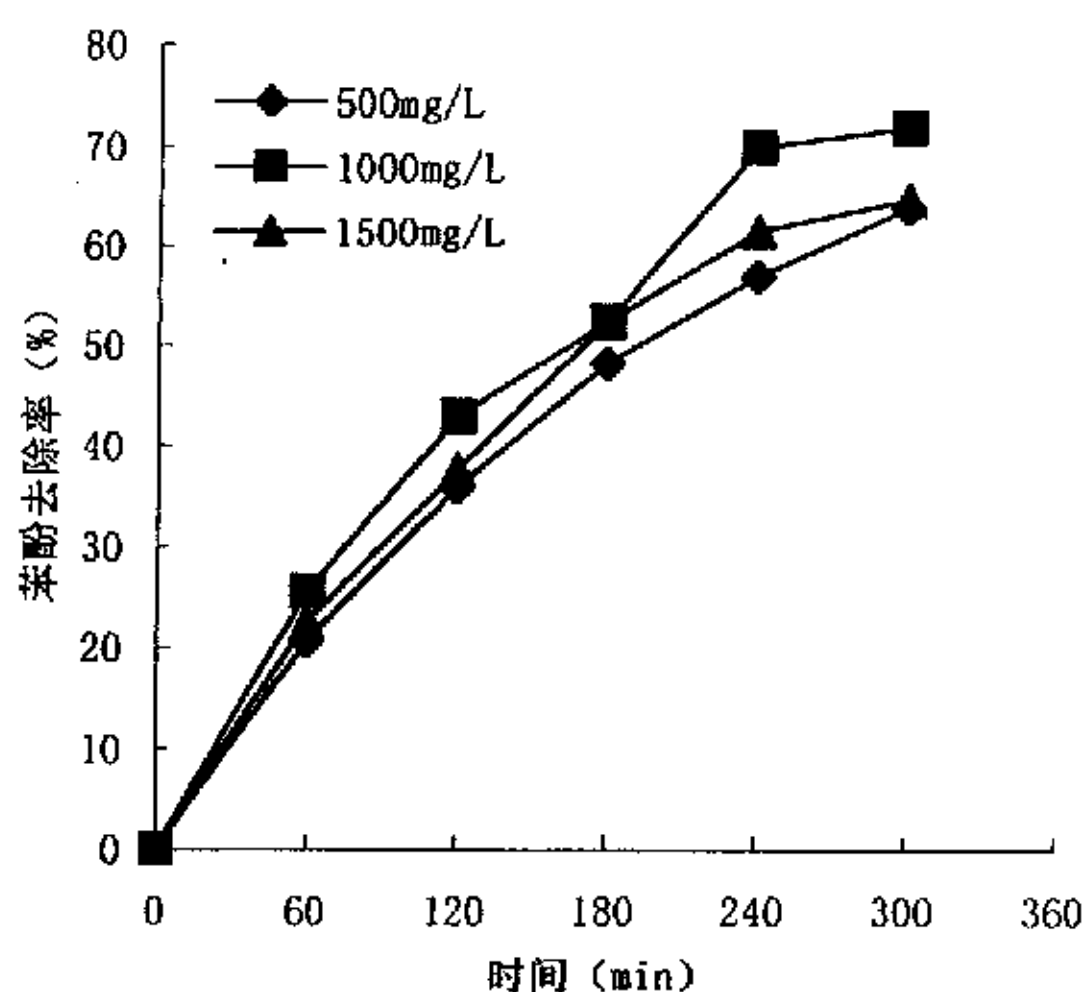


图 3.13 硫酸钠浓度对苯酚去除率的影响

Fig 3.13 The effect of Na_2SO_4 concentration on ratio of phenol removal

由图 3.13 可知, 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器中, 硫酸钠浓度对苯酚去除效果的影响规律类似于上述 3.1.1 (2)。

此外, 硫酸钠浓度为 500、1000 和 1500mg/L 时, 苯酚去除率分别为 63.73%、71.63% 和 64.51%, 其中以 1000mg/L 时为最高。

(3) 初始苯酚浓度对苯酚去除效果的影响

在电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L, 初始 pH = 6.8 条件下, 改变初始苯酚浓度, 测定不同循环时间下的苯酚去除率。不同初始苯酚浓度对苯酚去除率的影响如图 3.14 所示。

由图 3.14 可知, 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器中, 初始苯酚浓度对苯酚去除效果的影响规律类似于上述 3.1.1 (3)。

此外,初始苯酚浓度为 50、100、200mg/L 时,苯酚的去除率分别为 75.68%、71.63%和 62.15%, 初始苯酚浓度为 100mg/L 时苯酚去除率最高。

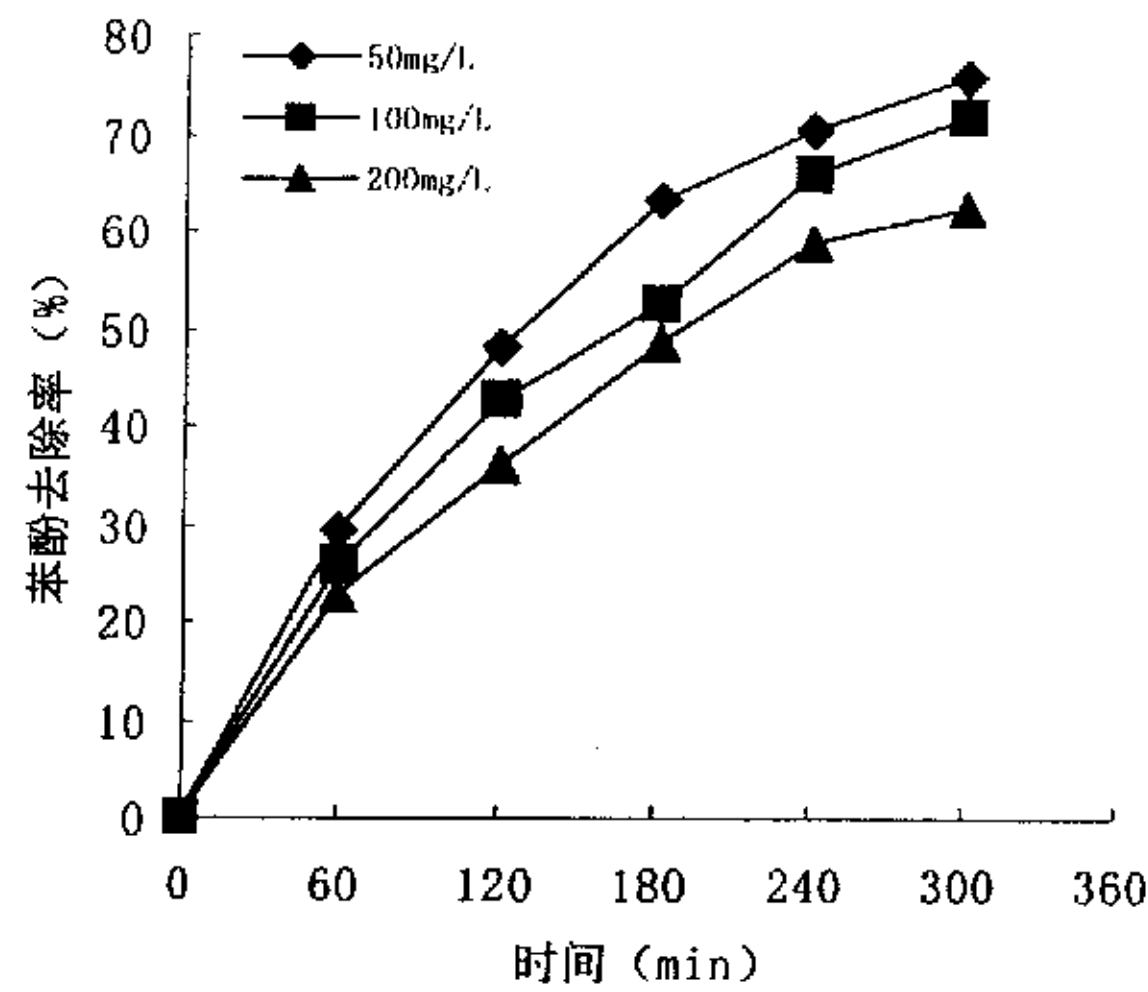


图 3.14 初始苯酚浓度对苯酚去除率的影响

Fig 3.14 The effect of initial concentration of phenol on ratio of phenol removal

(4) 初始 pH 值对苯酚去除效果的影响

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L 条件下, 改变初始

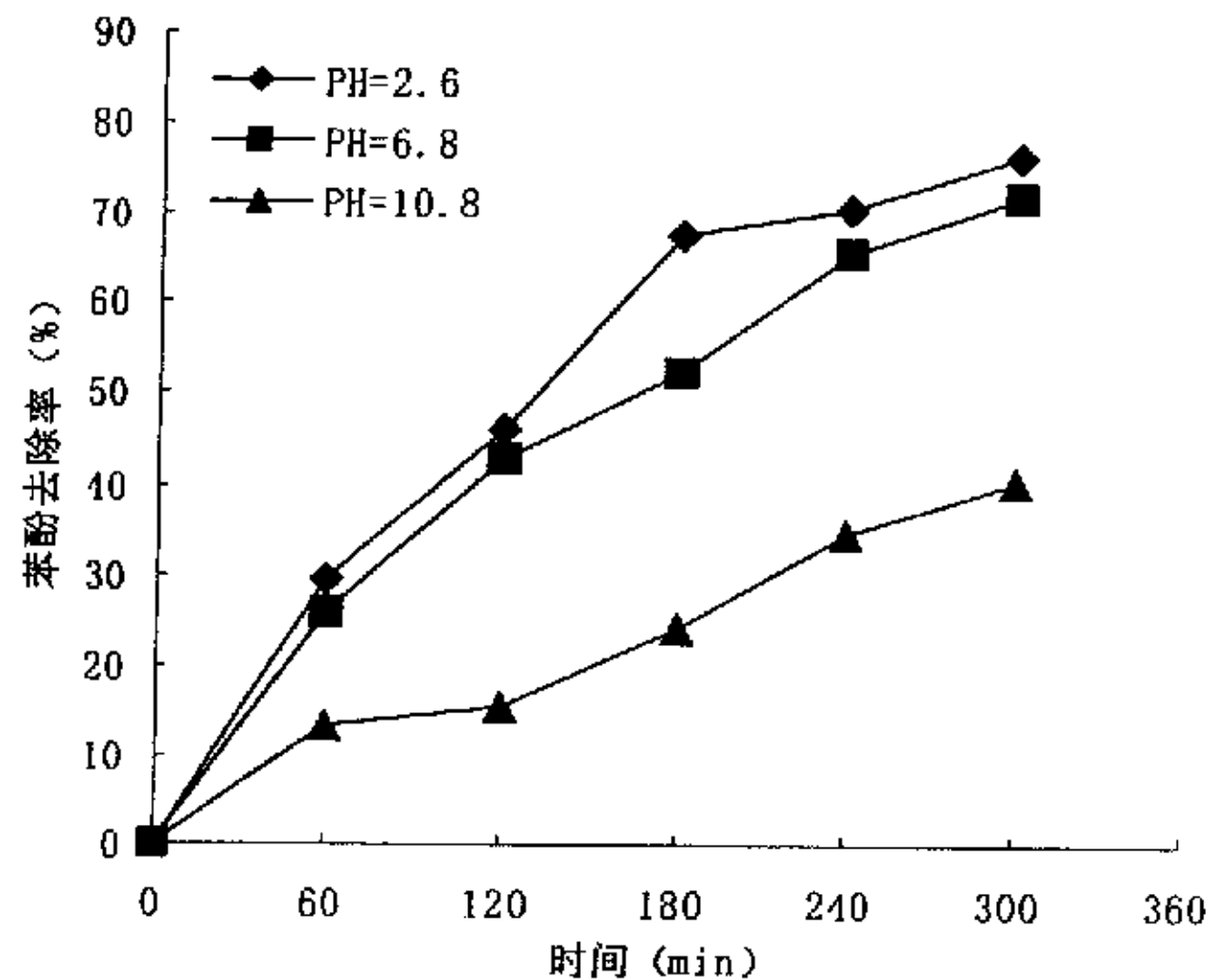


图 3.15 初始 pH 对苯酚去除效果的影响

Fig 3.15 The effect of initial pH on ratio of phenol removal

pH 值，测定不同循环时间下的苯酚去除率。不同初始 pH 值对苯酚去除率的影响如图 3.15 所示。

由图 3.15 可见，电/Fe₂O₃-ZSM-5 多相催化耦合反应器中，初始 pH 对苯酚去除效果的影响规律类似于上述 3.1.1 (4)。

此外，初始 pH 值为 2.6、6.8 和 10.8 时，苯酚的去除率分别为 76.48%、71.63% 和 40.12%，以酸性条件下为最高。

上述 (1) ~ (4) 实验结果表明，电/Fe₂O₃-ZSM-5 多相催化耦合反应器处理苯酚废水的最佳实验条件为初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、Na₂SO₄ 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8，苯酚去除率为 71.63%。

3.2.2 电/Fe₂O₃-ZSM-5 多相催化耦合反应去除苯酚的反应动力学行为

同上述 3.1.2 中一样，将图 3.12-3.15 所对应的动力学数据见表 3.3，按准一级反应动力学模型 $-\frac{dc}{dt} = kc$ 的积分式： $\ln(c/c_0) = -kt$

其中：c 为苯酚的浓度，c₀ 为初始苯酚浓度，k 为反应速率常数，t 为循环反应时间。

表 3.3 电/Fe₂O₃-ZSM-5 多相催化耦合反应动力学数据
Tab 3.3 The kinetics data of Fe₂O₃-ZSM-5 reactor

f	C	t				
		60 (min)	120 (min)	180 (min)	240 (min)	300 (min)
电压 (V)	15	83.67	74.86	65.11	61.89	58.40
	20	77.47	63.52	52.89	49.77	42.87
	25	74.38	57.14	47.71	34.27	28.37
	30	71.32	53.84	37.97	31.31	25.55
硫酸钠浓度 (mg/L)	500	79.33	64.11	51.87	43.17	36.27
	1000	74.38	57.14	47.71	34.27	28.37
	1500	77.46	62.42	47.74	38.62	35.49
初始苯酚浓度 (mg/L)	50	70.82	52.11	36.77	29.73	24.32
	100	74.38	57.14	47.71	34.27	28.37
	200	85.55	75.19	68.63	59.44	51.85
初始 pH	2.6	70.63	54.08	32.45	29.63	23.52
	6.8	74.38	57.14	47.71	34.27	28.37
	10.8	86.86	84.54	76.09	65.62	59.88

注：表中 f 为环境因素，c 为苯酚的浓度 (mg/L)，t 为循环反应时间 (min)。

对表 3.3 中的动力学数据进行拟合,可得到各环境因素下反应速率方程及动力学参数-速率常数 k , 见表 3.4。对比各环境因素下的速率常数可以得出如下规律:

(1) 在 15、20、25 和 30V 电压下, 苯酚降解反应速率常数 k 分别为 0.8×10^{-3} 、 1.9×10^{-3} 、 2.4×10^{-3} 和 3.0×10^{-3} , 可见随着电压的增加, 苯酚降解反应速率不断增大。

(2) 在硫酸钠浓度为 500、1000 和 1500mg/L 时, 苯酚降解反应速率常数 k 分别为 2.0×10^{-3} 、 2.4×10^{-3} 和 2.2×10^{-3} , 可见硫酸钠浓度为 1000mg/L 时, 苯酚降解反应速率最大, 1500mg/L 时次之, 500mg/L 时最小。

(3) 在初始苯酚浓度为 50、100 和 200mg/L 时, 苯酚降解反应速率常数 k 分别为 3.0×10^{-3} 、 2.4×10^{-3} 和 1.4×10^{-3} , 可见随着初始苯酚浓度的增加, 苯酚降解反应速率不断减小。

(4) 在初始 pH 为 2.6、6.8 和 10.8 时, 苯酚降解反应速率常数 k 分别为 2.9×10^{-3} 、 2.4×10^{-3} 和 1.3×10^{-3} , 可见随着初始 pH 的增加, 苯酚降解反应速率不断减小。

表 3.4 不同环境因素下苯酚降解反应速率方程及常数 K 值

Tab 3.4 The reaction velocity equation and constant K at different conditions

因素	水平	反应速率方程	K (min^{-1})	R^2
电压 (V)	15	$C=100 e^{-0.0048t}$	4.8×10^{-3}	0.9845
	20	$C=100 e^{-0.0043t}$	4.3×10^{-3}	0.9938
	25	$C=100 e^{-0.0031t}$	3.1×10^{-3}	0.9458
	30	$C=100 e^{-0.002t}$	2.0×10^{-3}	0.9307
硫酸钠浓度 (mg/L)	500	$C=100 e^{-0.0038t}$	3.8×10^{-3}	0.9805
	1000	$C=100 e^{-0.0043t}$	4.3×10^{-3}	0.9938
	1500	$C=100 e^{-0.0035t}$	3.5×10^{-3}	0.9958
初始苯酚浓度 (mg/L)	50	$C=50 e^{-0.005t}$	5.0×10^{-3}	0.9846
	100	$C=100 e^{-0.0043t}$	4.3×10^{-3}	0.9938
	200	$C=200 e^{-0.0022t}$	2.2×10^{-3}	0.9949
初始 pH	2.6	$C=100 e^{-0.0052t}$	5.2×10^{-3}	0.9678
	6.8	$C=100 e^{-0.0043t}$	4.3×10^{-3}	0.9938
	10.8	$C=100 e^{-0.0017t}$	1.7×10^{-3}	0.9778

3.2.3 电/Fe₂O₃-ZSM-5 多相催化耦合反应器去除苯酚和 COD 的比较

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、Na₂SO₄ 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8 条件下，测定不同循环时间下的苯酚去除率和 COD 去除率，对二者进行比较如图 3.16 所示。

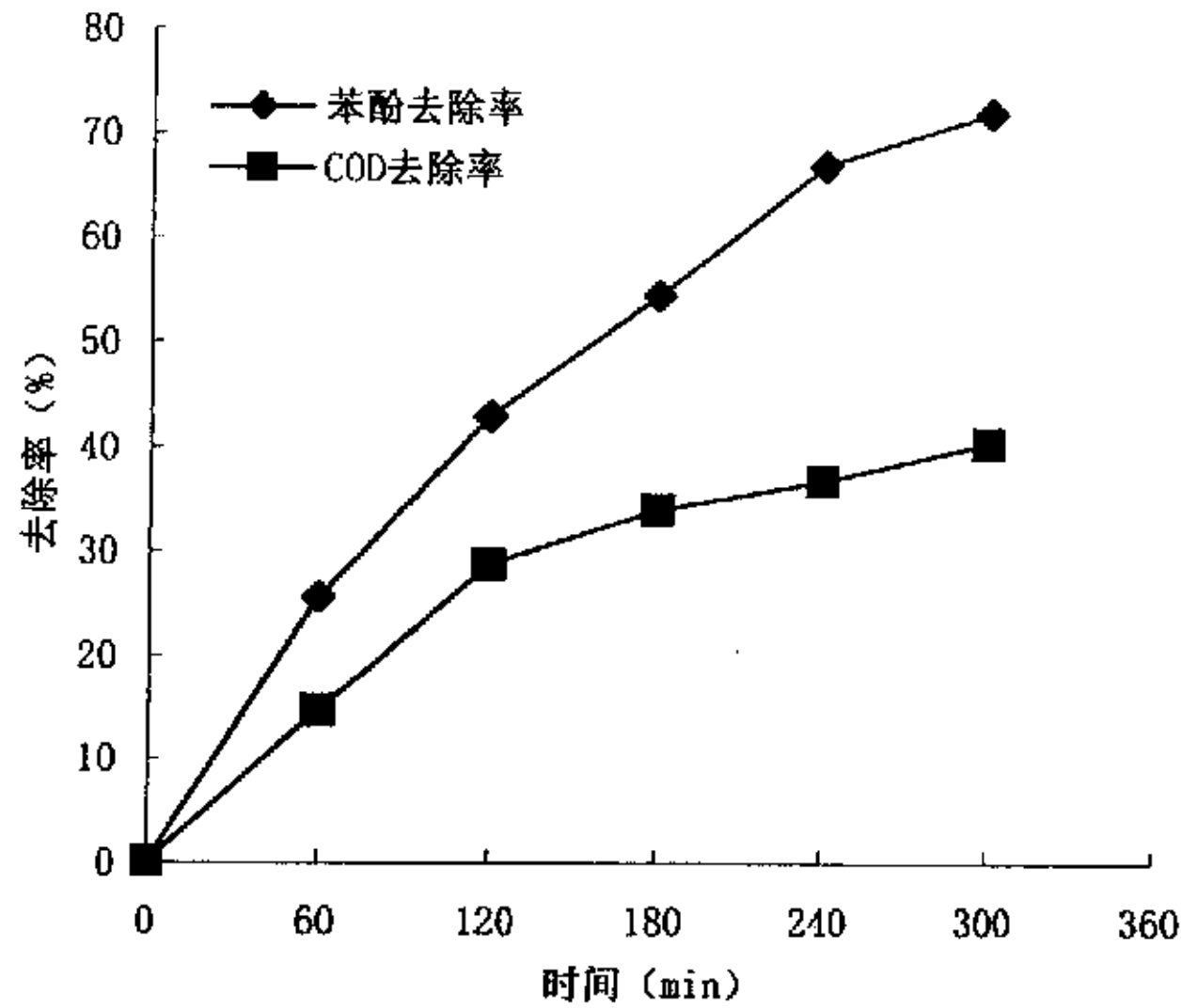


图 3.16 苯酚去除率与 COD 去除率的比较

Fig 3.16 The contrast between phenol and COD removal

由图 3.16 可知，电/Fe₂O₃-ZSM-5 多相催化耦合反应器去除苯酚和 COD 的规律与上述 3.1.3 相类似。

3.2.4 电/Fe₂O₃-ZSM-5 多相催化耦合反应过程中溶液物理化学参数的变化规律

(1) 反应过程中苯酚溶液 pH 变化规律

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、Na₂SO₄ 浓度 1000 mg/L 条件下，改变初始 pH，测定不同循环时间下苯酚溶液的 pH 值，在不同初始 pH 下不同循环时间时苯酚溶液 pH 值的变化如图 3.17 所示。

由图 3.17 可见，反应过程中苯酚溶液 pH 变化规律与上述 3.1.4 (1) 相类似。

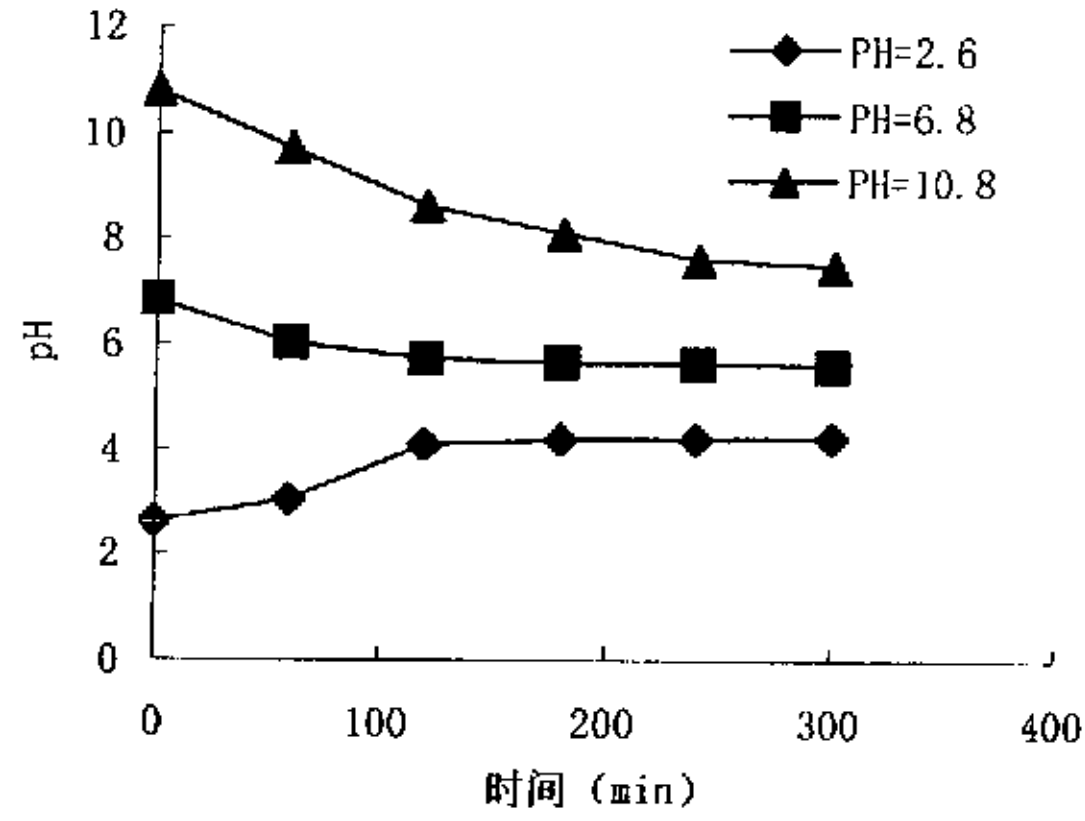


图 3.17 反应过程中苯酚溶液 pH 的变化

Fig 3.17 The change of phenol solution pH during the reaction

(2) 反应过程中苯酚溶液电导率变化规律

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、 Na_2SO_4 浓度 1000 mg/L、pH=2.5 条件下，测定不同循环时间下苯酚溶液的电导率，不同循环时间苯酚溶液的电导率变化规律如图 3.18 所示。

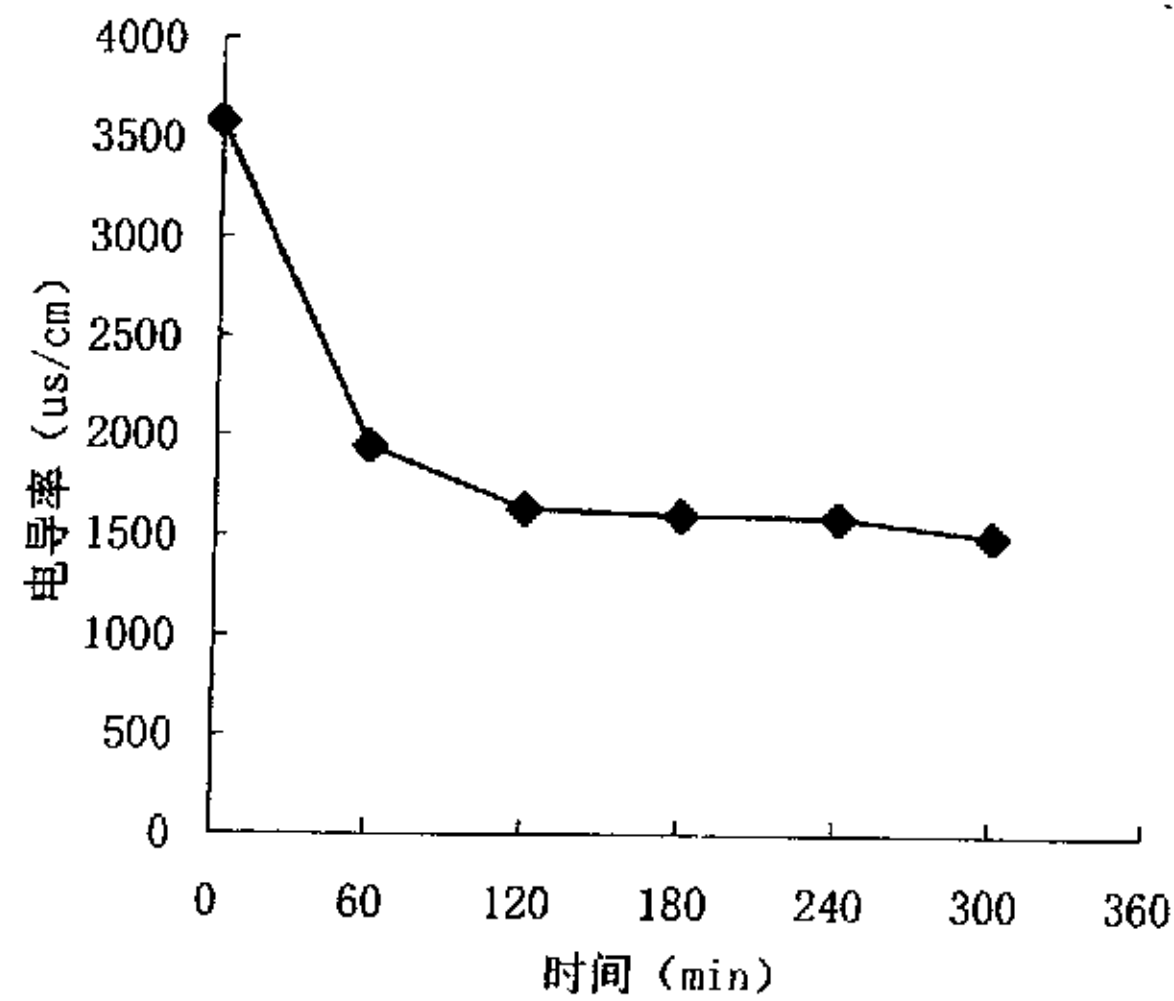


图 3.18 反应过程中溶液电导率的变化

Fig 3.18 The change of phenol solution conductivity during the reaction

由图 3.18 可见，反应过程中苯酚溶液电导率变化规律与上述 3.1.4 (2) 相类似。

3.2.5 催化剂活性组分 Fe_2O_3 强化电化学反应去除苯酚的效率

对比电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器和电/ZSM-5 反应器, 考查了不同影响因素下, 催化剂活性组分 Fe_2O_3 强化电化学反应去除苯酚的效率。

(1) 电压对强化效果的影响

在初始苯酚浓度为 100mg/L、 Na_2SO_4 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8 条件下, 改变电压, 测定 300min 两反应器对苯酚的去除率, 得到不同电压下两反应器对苯酚的去除率, 如图 3.19 所示。

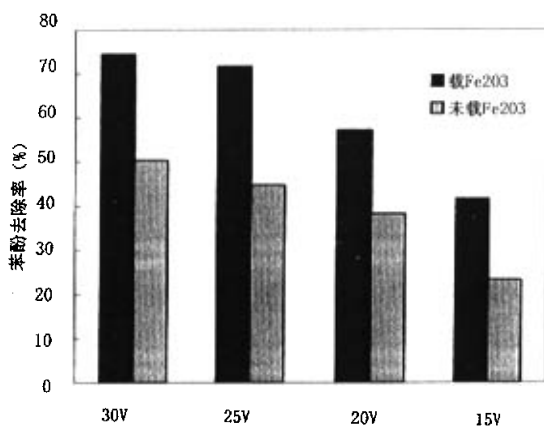


图 3.19 不同电压下两反应器对苯酚去除率比较

Fig 3.19 The contrast of phenol removal between two reactors at different voltage

由图 3.19 可见, 在 15-30V 四个电压条件下, 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化反应器对苯酚的去除效果均高于电/ZSM-5 反应器, 强化效率分别为 18.41%、18.87%、26.95% 和 24.19%, 其中以 25V 时强化效率最高。

(2) 离子强度对强化效果的影响

在初始苯酚浓度为 100mg/L、电压 25V、初始 pH = 6.8 条件下, 改变硫酸钠浓度, 测定 300min 两反应器对苯酚的去除率, 得到不同离子强度下两反应器对苯酚的去除率, 如图 3.20 所示。

由图 3.20 可见, 在 500-1500mg/L 三个硫酸钠浓度条件下, 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化反应器对苯酚的去除效果均高于电/ZSM-5 反应器, 强化效率分别为 25.81%、26.95% 和 29.84%, 其中以 1500mg/L 时强化效率最高。这说明电化学反应的增加, 催化剂活性组分 Fe_2O_3 强化电化学反应去除苯酚的效率增强。

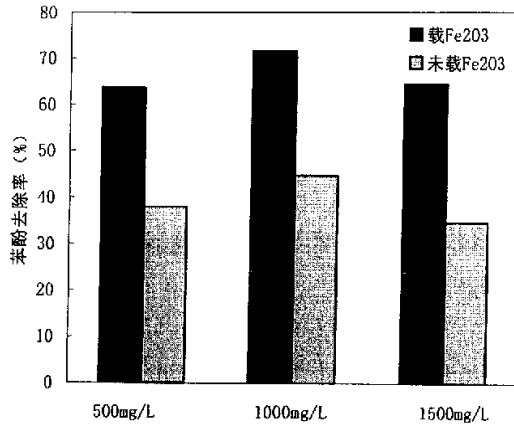


图 3.20 不同硫酸钠浓度下两反应器对苯酚去除率比较

Fig 3.20 The contrast of phenol removal between two reactors at different Na₂SO₄ concentration

(3) 初始苯酚浓度对强化效果的影响

在电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L，初始 pH = 6.8 条件下，改变初始苯酚浓度，测定 300min 两反应器对苯酚的去除率，得到不同初始苯酚浓度下两反应器对苯酚的去除率，如图 3.21 所示。

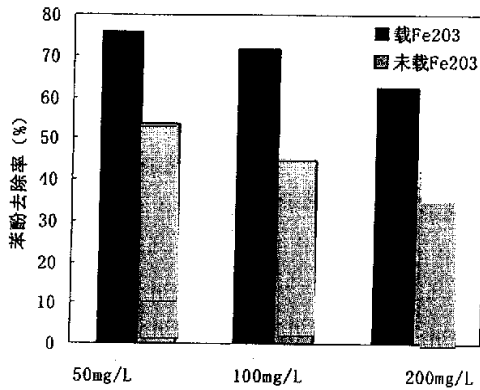


图 3.21 不同初始苯酚浓度下两反应器对苯酚去除率比较

Fig.3.21 The contrast of phenol removal between two reactors at different initial concentration of phenol

由图 3.21 可见, 在 50-200mg/L 三个初始苯酚浓度条件下, 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化反应器对苯酚的去除效果均高于电/ZSM-5 反应器, 强化效率分别为 22.01%、26.95%和 23.89%。以 100mg/L 时强化效率最高。

(4) 初始 pH 对强化效果的影响

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L 条件下, 改变初始 pH 值, 测定 300min 两反应器对苯酚的去除率, 得到不同初始 pH 下两反应器对苯酚的去除率, 如图 3.22 所示。

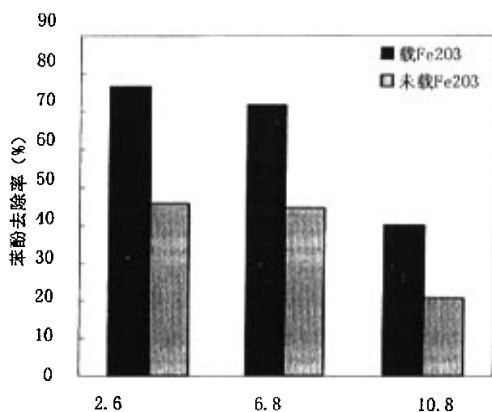


图 3.22 不同初始 pH 下载与未载催化剂比较

Fig 3.22 The contrast of phenol removal between two reactors at different initial Ph

由图 3.22 可见, 在 pH 为 2.6、6.8 和 10.8 三个初始 pH 条件下, 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化反应器对苯酚的去除效果均高于电/ZSM-5 反应器, 强化效率分别为 30.72%、26.95%和 19.43%。以 2.5 时强化效率最高。这说明酸性条件下, 催化剂活性组分 Fe_2O_3 强化电化学反应去除苯酚的效率强。

上述 (1) ~ (4) 实验结果表明, 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器中, 催化剂活性组分 Fe_2O_3 均起到了强化电化学反应去除苯酚的作用。

3.2.6 电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器处理苯酚废水小结

(1) 在间歇循环运行方式下, 采用电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器对苯酚废水进行处理, 取得了较好的去除效果;

(2) 在优化条件初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、 Na_2SO_4 浓度 1000mg/L、初始 pH = 6.8 下, 苯酚和 COD 去除率分别为 71.63%和 40.30%;

(3) 苯酚的降解反应遵从准一级反应动力学模型;

(4) 通过电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器和电/ZSM-5 反应器对苯酚废水处理效果的比较,前者比后者去除率平均提高了 25%左右,催化剂 Fe_2O_3 起到了强化电化学反应去除苯酚的作用。

3.3 电/ Fe_2O_3 -5A、电/ Fe_2O_3 -ZSM-5、电/5A 和电/ZSM-5 反应器处理苯酚废水效果的比较

3.3.1 电/ Fe_2O_3 -5A、电/ Fe_2O_3 -ZSM-5、电/5A 和电/ZSM-5 反应器去除苯酚效率的比较

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、 Na_2SO_4 浓度 1000 mg/L、初始 pH=6.8 条件下,测定 300min 后电/ Fe_2O_3 -5A 和电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合负载以及电/5A 和电/ZSM-5 四个反应器对苯酚的去除率,结果如图 3.23 所示。

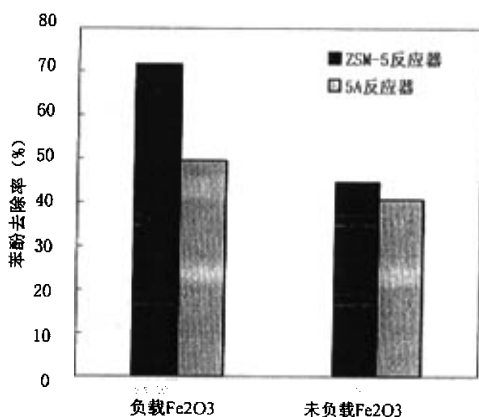


图 3.23 两反应器负载和未负载 Fe_2O_3 时对苯酚去除率的比较

Fig 3.23 The contrast of phenol removal between two reactors in the two states that loaded Fe_2O_3 and not

由图 3.23 可见, ZSM-5 反应器在负载和未负载 Fe_2O_3 时对苯酚的去除率均高于 5A 反应器, 负载 Fe_2O_3 和未负载 Fe_2O_3 时, 前者比后者分别高 22.19%和 4.06%, 这说明 ZSM-5 和 5A 两种分子筛在反应器中仅充当绝缘颗粒角色时, 效果是相近的, 而分别在 ZSM-5 和 5A 分子筛上负载 Fe_2O_3 后, 两者的效果差距较大, 就这一点来说, ZSM-5 比 5A 具有更多的活性表面, 因而更适合用做催化剂载体。

3.3.2 电/Fe₂O₃-5A、电/Fe₂O₃-ZSM-5、电/5A 和电/ZSM-5 反应器电流效率比较

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、Na₂SO₄ 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8 条件下，测定 300min 后电/Fe₂O₃-5A、电/Fe₂O₃-ZSM-5 多相催化耦合以及电/5A、电/ZSM-5 四个反应器对苯酚废水处理后的 COD 值，根据公式 3.1 计算出电流效率^[61] (ICE)。

$$ICE = \frac{COD_0 - COD_t}{16000 \cdot I \cdot t} \cdot 2F \cdot V \quad (3.1)$$

其中 COD₀ 和 COD_t 分别为 0 时刻和 t 时刻苯酚溶液的 COD 值，I 为流经反应器电流的强度，F 为法拉第常数 (96.485C/mol)，V 为 t 时间内反应器处理苯酚溶液体积。电/Fe₂O₃-5A、电/Fe₂O₃-ZSM-5、电/5A 和电/ZSM-5 反应器的电流效率如表 3.5 所示。

表 3.5 负载和未负载 Fe₂O₃ 的 5A 和 ZSM-5 反应器电流效率比较
Tab 3.5 The contrast of current efficiency between 5A and ZSM-5 reactors
in the two states that loaded Fe₂O₃ and not

反应器	COD ₀ (mg/L)	COD _t (mg/L)	电流强度 (mA)	V (ml)	ICE (%)
5A	240.26	197.59	48.92	100	29.04
Fe ₂ O ₃ -5A	242.38	170.64	51.66	100	44.98
ZSM-5	241.69	178.90	42.67	100	47.97
Fe ₂ O ₃ -ZSM-5	240.17	143.28	45.29	100	71.55

由表 3.5 可见，Fe₂O₃-ZSM-5 比 Fe₂O₃-5A 反应器电流效率高，ZSM-5 比 5A 反应器电流效率高，分别高出 26.57%和 18.93%。

3.3.3 Fe₂O₃-ZSM-5 和 Fe₂O₃-5A 催化剂流失的考察

通过 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定催化剂 Fe₂O₃-ZSM-5 和 Fe₂O₃-5A 中 Fe₂O₃ 含

表 3.6 Fe₂O₃-ZSM-5 和 Fe₂O₃-5A 催化剂中 Fe₂O₃ 含量及其流失
Tab 3.6 The Fe₂O₃ content in Fe₂O₃-ZSM-5 and Fe₂O₃-5A catalyst

催化剂	Fe ₂ O ₃ 含量		Fe 含量		Fe 流失率
	使用前	使用后	使用前	使用后	
Fe ₂ O ₃ -ZSM-5	2.74%	0.59%	1.92%	0.41%	78.42%
Fe ₂ O ₃ -5A	2.67%	1.73%	1.87%	1.21%	35.21%

注：表中使用后的催化剂指每克催化剂运行处理了 5L 水之后的。

量及其流失情况，测定结果如表 3.6 所示。

由表 3.6 可见，使用后的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5A}$ 催化剂均有较明显的流失情况，前者流失得比较严重，需从催化剂的制备工艺和载体的选取上进行改进研究。

3.3.4 5A 和 ZSM-5 两反应器比较小结

(1) 相同条件下电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ 比电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5A}$ 反应器对苯酚的去除率高 22.19%，电/ZSM-5 比电/5A 反应器高 4.06%，说明 ZSM-5 反应器的效果优于 5A，负载 Fe_2O_3 催化剂后效果更为明显。

(2) 电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5A}$ 、电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ 、电/5A 和电/ZSM-5 反应器处理苯酚废水时电流效率由大到小顺序为电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ > 电/ZSM-5 > 电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5A}$ > 电/5A；

(3) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5A}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$ 催化剂溶出量较高，稳定性较差，有待进一步研究。

3.4 电/多相催化耦合反应器中绝缘填料的催化活性

分别以石英砂、活性 Al_2O_3 、 $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为绝缘填料构成两个电化学反应器和三个电/多相催化耦合反应器，五个反应器平行运行（活性炭和绝缘填料体积相同），对照去除苯酚的效率，考查多相催化剂的催化活性。

3.4.1 绝缘填料催化活性的影响因素

(1) 电压对催化活性的影响

在初始苯酚浓度为 100mg/L、 Na_2SO_4 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8 条件下，改

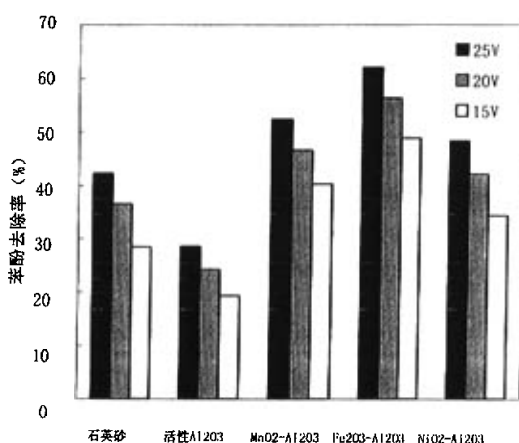


图 3.24 不同电压下五反应器对苯酚的去除率比较

Fig 3.24 The contrast of phenol removal between five reactors at different voltage

变电压，测定五反应器对苯酚的去除率。不同电压下五反应器对苯酚的去除率如图 3.24 所示。

由图 3.24 可见，随着电压的增大，各反应器对苯酚的去除率均有不同幅度的提高，电压与苯酚去除率成正比关系，这与前面得到的结论是一致的。

在相同电压下，五反应器对苯酚的去除率由高到低依次为电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 电/ $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 电/ $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 电/石英砂 > 电/活性 Al_2O_3 。由于石英砂没有催化活性，与石英砂对照，可推断活性 Al_2O_3 催化活性很小， $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 均有催化活性。活性组分的催化活性由高到低依次为 Fe_2O_3 > MnO_2 > NiO_2 。

(2) 初始苯酚浓度对催化活性的影响

在电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L，初始 pH = 6.8 条件下，改变初始苯酚浓度，测定五反应器对苯酚的去除率。不同初始苯酚浓度下五反应器对苯酚的去除率如图 3.25 所示。

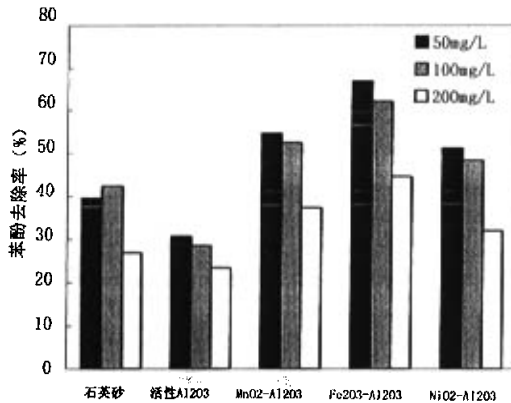


图 3.25 不同初始苯酚浓度下各反应器对苯酚的去除率比较

Fig 3.25 The contrast of phenol removal between five reactors at different initial concentration of phenol

由图 3.25 可见，除电/石英砂反应器外，其他四反应器对苯酚的去除率均随初始苯酚浓度的提高而下降，初始苯酚浓度与苯酚去除率成反比关系，这与前面得到的结论是一致的。电/石英砂反应器在初始苯酚浓度为 100 mg/L 时，对苯酚的去除率最高。在相同初始苯酚浓度下，五反应器对苯酚的去除率由高到低依次为电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 电/ $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 电/ $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 电/石英砂 > 电/活性 Al_2O_3 。

(3) 初始 pH 对催化活性的影响

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、硫酸钠浓度 1000mg/L 条件下，改变初始 pH 值，测定五反应器对苯酚的去除率。不同初始 pH 下五反应器对苯酚的去除率如图 3.26 所示。

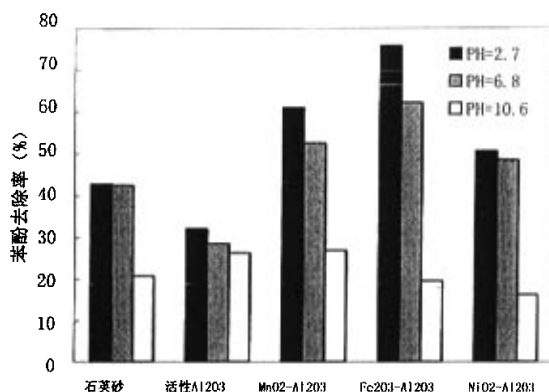


图 3.26 不同初始 pH 下各反应器对苯酚的去除率比较

Fig 3.26 The contrast of phenol removal between five reactors at different initial pH of phenol

由图 3.26 可见，各反应器对苯酚的去除率均受到初始 pH 较大的影响，酸性条件各反应器对苯酚的去除率最高，其次是中性和碱性，这与前面得到的结论是一致的。在相同初始 pH=2.7 条件下，五反应器对苯酚的去除率由高到低依次为电/Fe₂O₃-Al₂O₃ > 电/MnO₂-Al₂O₃ > 电/NiO₂-Al₂O₃ > 电/石英砂 > 电/活性 Al₂O₃。

上述 (1) ~ (3) 的实验结果表明，在相同条件下，五个反应器去除苯酚的效率有高低依次为，电/Fe₂O₃-Al₂O₃ > 电/MnO₂-Al₂O₃ > 电/NiO₂-Al₂O₃ > 电/石英砂 > 电/活性 Al₂O₃，多相催化剂的催化活性又高到低依次为 Fe₂O₃-Al₂O₃ > MnO₂-Al₂O₃ > NiO₂-Al₂O₃。

3.4.2 电/多相催化耦合反应器处理苯酚废水的能力

根据质量守恒定律对五个反应器所处理的苯酚总量进行恒算。

$$M_{\text{苯酚去除总量}} = \sum m_{\text{进水苯酚}} - \sum m_{\text{出水苯酚}} = \sum C_{\text{进水}} \cdot V_{\text{进水}} + \sum C_{\text{出水}} \cdot V_{\text{出水}} \quad (3.2)$$

由式 3.2 计算出各反应器对苯酚的去除总量，各反应器对苯酚去除总量的比较如图 3.27 所示。

由图 3.27 可见，五反应器对苯酚的去除总量由大到小顺序为电/Fe₂O₃-Al₂O₃ > 电/MnO₂-Al₂O₃ > 电/NiO₂-Al₂O₃ > 电/石英砂 > 电/活性 Al₂O₃。

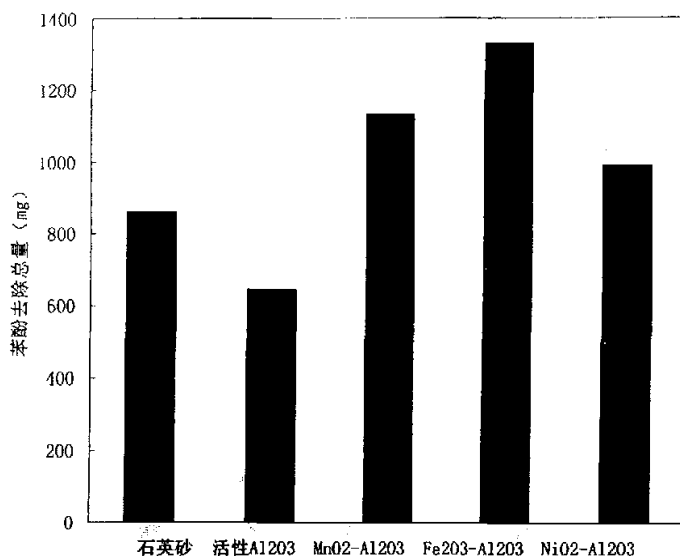


图 3.27 各反应器苯酚去除总量比较

Fig 3.27 The contrast of phenol total removal between five reactors

3. 4. 3 电/多相催化耦合反应器电流效率的比较

在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、Na₂SO₄ 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8 条件下，测定五反应器对苯酚废水处理后的 COD 值，根据 COD 值计算出五反应器的电流效率 (ICE) 如表 3.7 所示。

表 3.7 五反应器处理苯酚溶液电流效率的比较

Tab 3.7 The contrast of current efficiency between five reactors

反应器	COD ₀ (mg/L)	COD ₁ (mg/L)	电流强度 (mA)	V (ml)	ICE (%)
石英砂	240.37	173.64	33.5	80	53.09
活性 Al ₂ O ₃	241.09	198.50	28.4	80	39.16
MnO ₂ -Al ₂ O ₃	242.13	159.19	20.2	80	107.2
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	240.68	147.26	19.7	80	126.2
NiO ₂ -Al ₂ O ₃	240.93	167.59	20.0	80	97.03

由表 3.7 可见, 五反应器处理苯酚溶液时的电流效率由大到小依次为电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 电/ $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 电/ $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 电/石英砂 > 电/活性 Al_2O_3 。这与五反应器对苯酚去除率的规律是一致的。

3.4.4 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂流失的考察

通过 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中活性金属氧化物含量及其流失情况, 测定结果如表 3.8 所示。

表 3.8 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中活性金属氧化物含量及其流失

Tab 3.8 The active metal content in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

催化剂	金属氧化物含量		金属含量		金属流失率
	使用前	使用后	使用前	使用后	
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.94%	2.35%	2.06%	1.65%	20.0%
$\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.73%	1.55%	1.73%	0.98%	43.2%
$\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.11%	2.94%	2.00%	1.90%	5.44%

注: 表中使用后的催化剂指每克催化剂运行处理了 5L 水之后的。

由表 3.8 可见, 使用后的 $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂流失较少, 而使用后的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂均有较明显的流失情况, 后者流失得相对严重些, 需从催化剂的制备工艺和载体的选取上进行改进研究。

3.4.5 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂特性和结构的表征

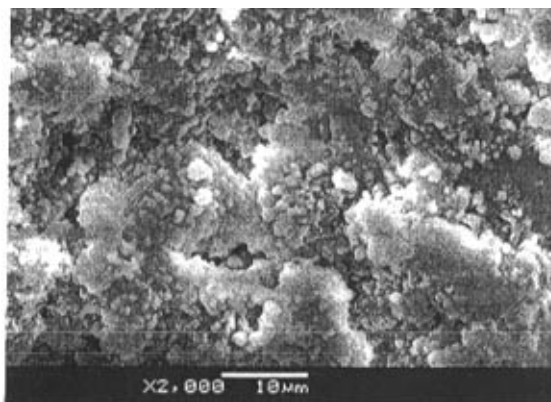


图 3.28 活性 Al_2O_3 扫描电镜图片

Fig 3.28 The SEM picture of activated Al_2O_3

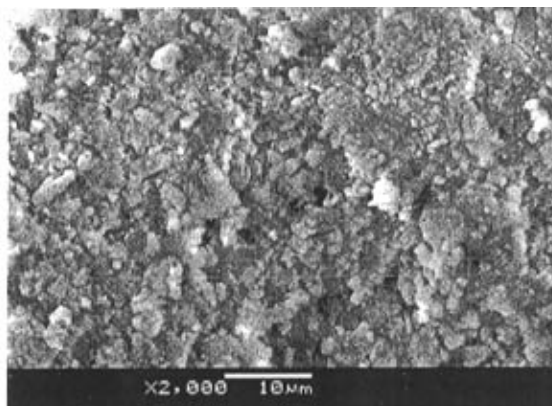


图 3.29 Fe₂O₃-Al₂O₃扫描电镜图片
Fig 3.29 The SEM picture of Fe₂O₃-Al₂O₃

通过电子扫描电镜 (SEM) 对 Al₂O₃ 和负载上 Fe₂O₃ 后的 Fe₂O₃-Al₂O₃ 催化剂的表面形貌进行观察, 如图 3.28 和 3.29 所示。由图可见, Al₂O₃ 在负载上 Fe₂O₃ 后, 表面结构发生了明显的变化, 粗糙的表面变得平滑, 并且能观察到较明显的晶形。

通过 X 射线衍射仪 (XRD) 对 Al₂O₃ 和负载上 Fe₂O₃ 后的 Fe₂O₃-Al₂O₃ 催化剂的组成进行测定, 测定结果如图 3.30 和图 3.31 所示。

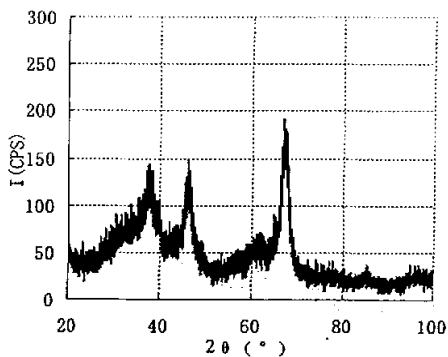
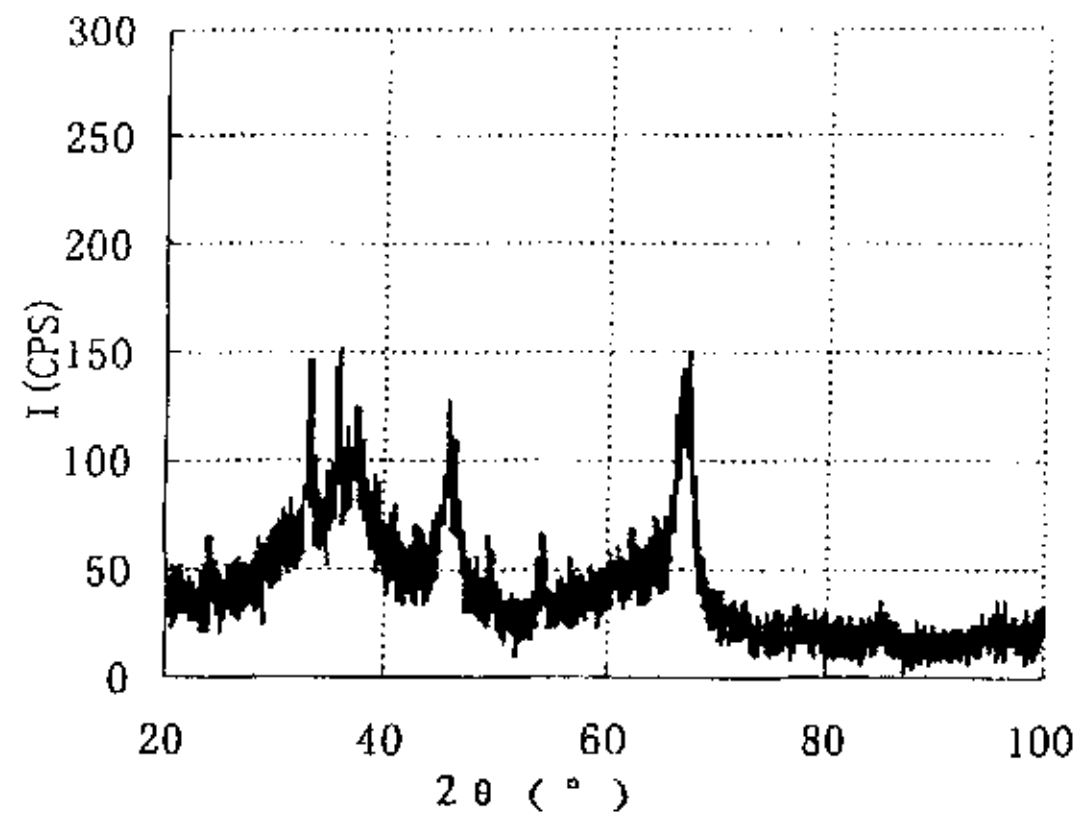


图 3.30 活性 Al₂O₃ 的 X 射线衍射图
Fig 3.30 The XRD spectroscopy of activated Al₂O₃

图 3.31 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射图Fig 3.31 The XRD spectroscopy of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

由图 3.30 可以看出在衍射角为 37.9° ， 46.0° 以及 66.8° 附近出现三个强度很大的峰，即为活性氧化铝的特征峰。从 XRD 分析的面间距数据中得知此活性氧化铝载体含有： $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等多种组分。

由图 3.31 可以看出，除了图 3.30 出现的三个活性氧化铝特征峰外，又出现了衍射角在 33.4° 和 35.8° 附近两个强的 Fe_2O_3 特征峰以及 24.4° ， 49.6° ， 54.6° 附近出现三个较强的 Fe_2O_3 特征峰，说明催化剂由活性氧化铝和 Fe_2O_3 晶体所组成。从 XRD 分析的面间距数据中得知制备的催化剂中 Fe_2O_3 主要为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 FeFe_2O_4 等组分。

3.4.6 电/多相催化耦合反应器中绝缘填料的催化活性比较小结

(1) 在连续运行方式下，石英砂、活性 Al_2O_3 、 $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 五种绝缘填料在初始苯酚浓度 100mg/L 、电压 25V 、 Na_2SO_4 浓度 1000mg/L 、初始 $\text{pH} = 6.8$ 的优化条件下，对去除苯酚的催化活性由高到低依次为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{石英砂} > \text{活性 Al}_2\text{O}_3$ 。电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应器多相催化耦合对苯酚和 COD 的去除率分别为 75.78% 和 38.64% ；

(2) 在连续运行方式下，五反应器对苯酚的去除总量和电流效率规律一致，由大到小依次为电/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{电}/\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{电}/\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{电}/\text{石英砂} > \text{电}/\text{活性 Al}_2\text{O}_3$ 。

(3) $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在处理苯酚后的溶出量较少，稳定性较好，无二次污染，应用价值高；而 $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂溶出量较高，稳定性较差，有待进一步研究。

(4) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂晶形明显, 以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeFe_2O_4 等多种氧化铁形式存在。

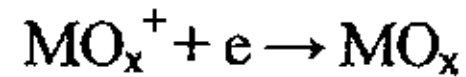
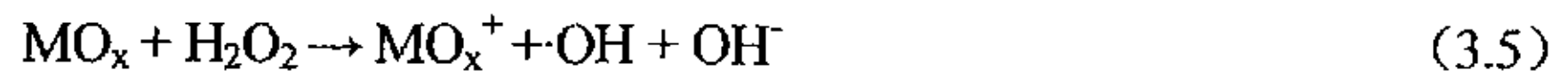
3.5 电/多相催化耦合反应器降解苯酚反应机理探讨

3.5.1 电/多相催化反应机理探讨

由前面实验结果可以看出, 在苯酚降解过程中, 有催化剂存在情况的苯酚去除率均比没有催化剂时来的要高, 说明催化剂在苯酚降解过程中起到了一定的效果。电/多相催化耦合反应器中, 既包含了电化学反应过程, 也有多相催化反应过程。因此, 推测在苯酚的降解过程中存在如下反应^[6]:



多相催化生成 $\cdot\text{OH}$ 反应:



其中 MO_x 代表催化剂。

有机物在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下发生反应:



从式 (3.4) 和 (3.5) 看, 酸性条件下不仅有利于 O_2 在阴极还原产生 H_2O_2 , 而且也有利于多相催化剂分解 H_2O_2 生成羟自由基。这可能是上述 3.4.1 中酸性条件下多相催化剂活性较高的原因之一。

3.5.2 电/多相催化耦合反应器降解苯酚产物分析

取 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应器在连续运行方式, 优化条件下处理后的苯酚样品用高效液相色谱仪进行分析, 液相色谱图如图 3.32 所示。

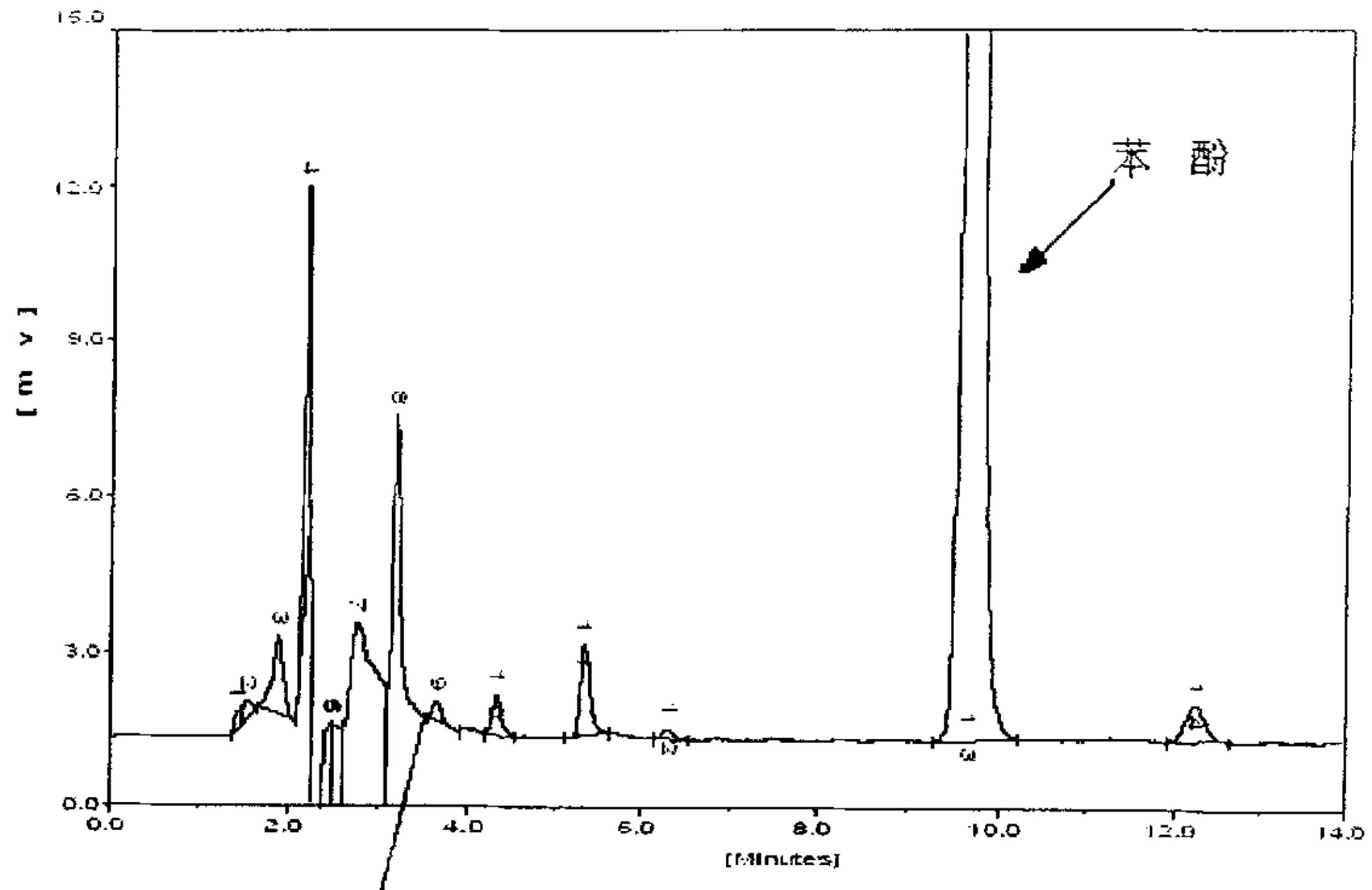
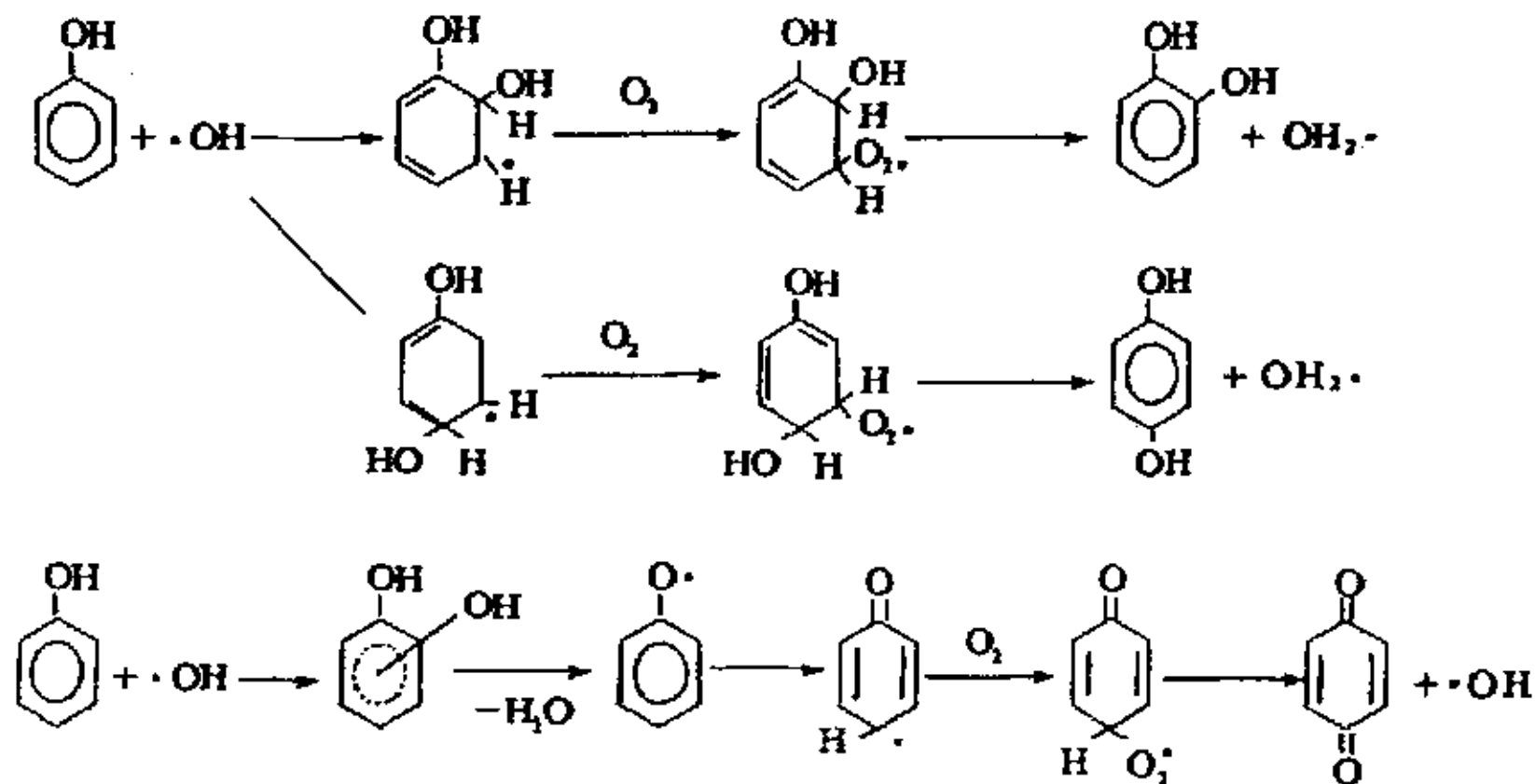


图 3.32 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应器处理后苯酚样品高效液相色谱图

Fig.3.32 The HPLC of phenol degradation in optimal condition by $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ reactor

由图 3.32 可见，除苯酚以外，还有许多其它成分存在，这说明苯酚在被氧化降解过程中，生成了许多中间产物。按羟自由基氧化机理推测^[65]，电/多相催化耦合反应器中苯酚氧化降解生成的主要中间产物包括对苯二酚、邻苯二酚和苯醌等。因此，推测苯酚氧化降解历程如图 3.33 所示。



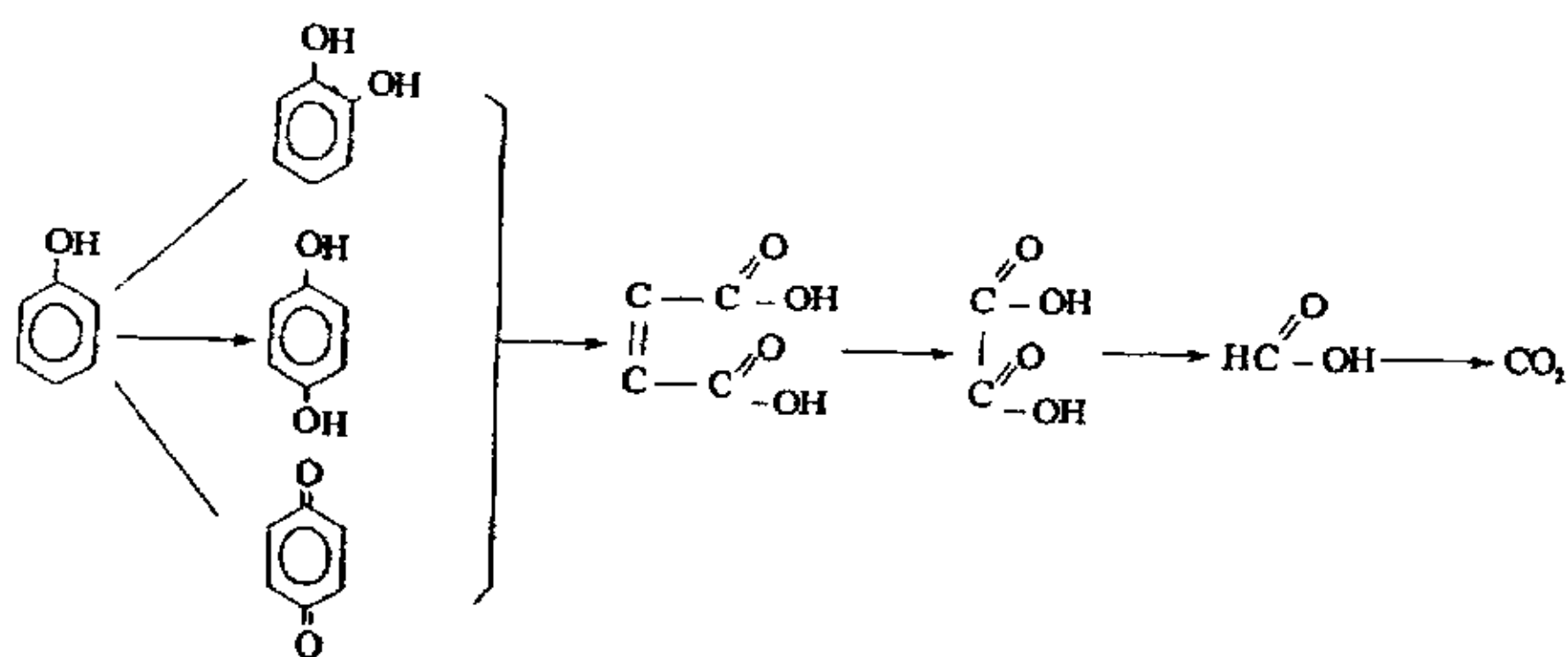


图 3.33 苯酚氧化降解反应历程
Fig 3.33 The course of phenol degradation

4 结论和建议

4.1 结论

1、间歇循环运行方式下

(1) 采用电/ Fe_2O_3 -5A 多相催化耦合反应器对苯酚废水进行处理, 在优化条件初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、 Na_2SO_4 浓度 1000mg/L、初始 pH = 6.8 下, 苯酚和 COD 去除率分别为 49.44%和 28.90%;

(2) 通过电/ Fe_2O_3 -5A 多相催化耦合反应器和电/5A 反应器对苯酚废水处理效果的比较, 前者比后者去除率平均提高了 10%左右, 催化剂 Fe_2O_3 起到了强化电化学反应去除苯酚的作用。

(3) 采用电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器对苯酚废水进行处理, 在优化条件初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、 Na_2SO_4 浓度 1000mg/L、初始 pH = 6.8 下, 苯酚和 COD 去除率分别为 71.63%和 40.30%;

(4) 通过电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 多相催化耦合反应器和电/ZSM-5 反应器对苯酚废水处理效果的比较, 前者比后者去除率平均提高了 25%左右, 催化剂 Fe_2O_3 起到了强化电化学反应去除苯酚的作用。

(5) 苯酚的降解反应遵从准一级反应动力学模型;

(6) 相同条件下电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 比电/ Fe_2O_3 -5A 反应器对苯酚的去除率高 22.19%, 电/ZSM-5 比电/5A 反应器高 4.06%, 说明 ZSM-5 反应器的效果优于 5A, 负载 Fe_2O_3 催化剂后效果更为明显。

(7) 电/ Fe_2O_3 -5A、电/ Fe_2O_3 -ZSM-5、电/5A 和电/ZSM-5 反应器处理苯酚废水时电流效率由大到小顺序为电/ Fe_2O_3 -ZSM-5 >电/ZSM-5 >电/ Fe_2O_3 -5A >电/5A;

(8) Fe_2O_3 -5A 和 Fe_2O_3 -ZSM-5 催化剂溶出量较高, 稳定性较差, 有待进一步研究。

2、连续运行方式下

(1) 石英砂、活性 Al_2O_3 、 MnO_2 - Al_2O_3 、 Fe_2O_3 - Al_2O_3 和 NiO_2 - Al_2O_3 五种绝缘填料在初始苯酚浓度 100mg/L、电压 25V、 Na_2SO_4 浓度 1000 mg/L、初始 pH = 6.8 的优化条件下, 对去除苯酚的催化活性由高到低依次为 Fe_2O_3 - Al_2O_3 > MnO_2 - Al_2O_3 > NiO_2 - Al_2O_3 > 石英砂 > 活性 Al_2O_3 。

(2) 五反应器对苯酚的去除总量和电流效率规律一致, 由大到小依次为电/ Fe_2O_3 - Al_2O_3 >电/ MnO_2 - Al_2O_3 >电/ NiO_2 - Al_2O_3 >电/石英砂 >电/活性 Al_2O_3 。

(3) $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在处理苯酚后的溶出量较少, 稳定性较好, 无二次污染, 应用价值高; 而 $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂溶出量较高, 稳定性较差, 有待进一步研究。

(4) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂晶形明显, 以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeFe_2O_4 等多种氧化铁形式存在。

通过上述结论可以看出电化学技术和多相催化技术得到了较好的有机结合, 在多相催化剂的作用下, 苯酚的去除效率得到了提高。

4.2 建议

- 1、扩大催化剂的考察范围: 选取多种比表面积大、孔径适当的物质作载体; 选取多种金属作催化剂的活性组分; 优化催化剂的制备工艺, 最后找到高效、稳定、广谱的实用型催化剂;
- 2、通过进一步研究, 确定电/多相催化耦合反应器降解苯酚废水的产物, 揭示苯酚降解反应历程和机理;
- 3、扩大底物的研究范围, 选取不同种类的典型有机污染物进行研究;

参 考 文 献

- [1] 冯玉杰. 电化学技术在环境工程中的应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 76-94.
- [2] 宋卫锋, 倪亚明, 何德文. 电解法水处理技术的研究进展. 化工环保, 2001, 21(1): 11-15.
- [3] Chiang L C, et al. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*, 1995, 29(2): 671-678.
- [4] Dierre D, et al. Electrocatalytic dehydrochlorination of pentachlorophenol or cyclohexanol. *Environmental Science Technology*, 2000, 34(7): 1265-1268.
- [5] Cominellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochemical Acta*, 1994, 39(11/12): 1857-1862.
- [6] Polearo A M, et al. On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *Appl. Electrochem.*, 1999, 29: 147-151.
- [7] Gallone P, Achievements and tasks of electrochemical engineering. *Electrochemical Acta*, 1977, 22: 913-920.
- [8] 熊英健, 范娟, 朱锡海. 三维电极电化学水处理技术研究现状及方向. 工业水处理, 1998, 18(1): 5-8.
- [9] 陈武, 李凡修, 梅平. 废水处理的电化学方法研究进展. 湖北化工, 2001, 1: 10-12.
- [10] Ismail M I. *Electrochemical Reactors: Their Science and Technology Part A*. Elsevier Science Publishers B. V., 1989.
- [11] 周抗寒, 周定. 复极性固定床电解槽内电极电位分布. 环境化学, 1994, 13(4): 318-322.
- [12] 冯玉杰. 电化学技术在环境工程中的应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 5: 60-70, 76-94.
- [13] 刘业翔. 功能电极材料及其应用. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996, 11: 18-21.
- [14] 郑其庚. 活性炭的应用. 上海: 华东理工大学出版社, 2002, 6-9.
- [15] 立本应机, 安部郁夫. 活性炭的应用技术. 南京: 东南大学出版社, 2000, 135-138.
- [16] 王宝庆, 陈亚雄, 宁平. 活性炭水处理技术应用. 云南环境科学, 2000, 19(3): 46-49.
- [17] Ei E A, Ghaoui R E, Jansson W, et al. Application of the trickle tower to problems of pollution control. II The direct and indirect oxidation of cyanide. *J. Appl. Electrochem.*, 1982, 12: 69-73.
- [18] Ei E A, Ghaoui R E, Jansson W. Application of the trickle tower to problems of pollution control. II Heavy-metal cyanide solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 1982, 12: 75-80.
- [19] 王雅暉, 许文林, 孙彦平. 电化学沉积法处理含铜废水. 水处理技术, 1995, 21(6): 360-362.
- [20] 许文林, 王雅暉. 固定床电化学反应器处理含铜废水研究. 环境科学, 1994, 15(1): 46-49.

- [21] 李家珍, 染料. 染色工业废水处理. 北京: 化学工业出版社, 1997: 4-51.
- [22] 汪群慧, 周定. 双极性颗粒床电极用于活性炭的再生. 化工环保, 1990, 10(2): 69-72.
- [23] 杨卫身, 周集体, 杨凤林等. 微电解法降解染料的研究. 上海环境科学, 1996, 15(7): 30-35.
- [24] 许海梁, 杨卫身, 周集体等. 蒽醌染料的电解处理研究. 环境保护科学, 1998, 24(4): 14-16.
- [25] 刘振宇, 王栋, 闵志军等. 微电解法处理阴离子表面活性剂废水的研究. 环境工程, 1998, 16(2): 24-27.
- [26] 雷乐成, 汪大鞏. 水处理高级氧化技术(第一版). 北京: 化学工业出版社, 2001, 8: 52-67.
- [27] 谭亚军, 蒋展鹏, 余刚. 废水处理催化湿式氧化法及其催化剂的研究进展. 环境工程, 1999, 17(4): 14-18.
- [28] 冀滨弘, 章非娟. 难降解有机污染物的处理技术. 重庆环境科学, 1998, 20(5): 36-40.
- [29] 谭亚军, 蒋展鹏, 祝万鹏等. 有机污染物湿式氧化降解中 Cu 系列催化剂的稳定性. 环境科学, 2000, 21(7): 82-85.
- [30] James E A, et al. Low Temperature Phase Catalytic Oxidation Of Phenol. Chemosphere, 1997, 34(1): 203-212.
- [31] Safia H, et al. Wet Oxidation of Phenolic Solutions over Heterogeneous Catalysts: Degradation Profile and Catalyst Behavior. Journal of Catalysis, 1998(177): 247-258.
- [32] Safia H, et al. Catalytic wet oxidation of phenol over Pt, Ag₂O, MnO₂/CeO₂ catalysts. Catalysis Today, 2000(62): 379-388.
- [33] Christoskova S G, et al. Low temperature iron modified cobalt oxide system Part I, Preparation and characterization. Applied Catalysis A: General, 2001(208): 235-242.
- [34] Christoskova S G, et al. Low temperature iron modified cobalt oxide system Part II, Catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. Applied Catalysis A: General, 2001(208): 243-249.
- [35] 肖羽堂, 许建华. 利用芬顿试剂预处理难降解的二硝基氯化苯废水. 重庆环境科学, 1997, 12: 33-36.
- [36] 董岳刚, 严莲荷, 周进等. 湿式催化氧化法中催化剂的选择和实验条件的优化. 水处理技术, 2001, 12(27): 358-360.
- [37] 严莲荷, 董岳刚, 周申范等. 湿式催化氧化法在处理分散染料废水中催化剂的选择和实验条件的优化. 工业水处理, 2000, 11(20): 22-24.
- [38] 张仲燕, 施利毅, 邢建南等. 去除难降解有机废水 COD 用高效多相催化剂的研究. 上海大学学报(自然科学版), 2000, 6(1): 87-90.
- [39] Feng S X, et al. A novel catalyst of copper hydroxyphosphate with high activity in wet oxidation of aromatics. Applied Catalysis A: General, 2001(207): 267-271.
- [40] Barrault J, et al. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu) pillared clays. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 15: 269-274.

- [41] Barrault J, et al. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 27(1): 225-230.
- [42] Fajerweg K., Debell H. Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996(10): 229-235.
- [43] Cezar C, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe exchanged pillared beidellite. *Water Research*, 2003, 37: 1154-1160.
- [44] Gobriele C, et al. Catalytic wet air oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton type catalysts. *Catalysis Today*, 2000, 55: 61-69.
- [45] 尹林. Zn-粘土催化剂对染料废水的 O₂ 氧化降解性能的影响. *高校地质学报*, 2000, 6(2): 260-264.
- [46] 李鹏程, 刘雷, 胡九成等. 多相催化氧化法处理酚氰废水的研究. *南昌大学学报*, 2002, 24(3): 80-86.
- [47] 傅学起, 胡国臣, 韩梅等. 催化氧化法处理绿磺隆农药废水. *水处理技术*, 1997, 23(2): 115-118.
- [48] 江燕斌, 钱宇, 黄理纳等. 炼油碱渣废水处理-萃取脱酚实验研究. *化学工程*, 2000, 28(5): 39-41.
- [49] 殷中意, 郑旭煦, 向夕品等. 固定相络合萃取剂处理水中苯酚的性能研究. *重庆环境科学*, 2002, 24(5): 45-47.
- [50] 陈拥军, 奚和瑞, 杨氏等. 催化湿式氧化法在苯酚废水预处理中的应用研究. *工业水处理*, 2002, 22(6): 19-22.
- [51] 刘琼玉, 李大友. 含酚废水的无害化处理技术进展. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(2): 62-63.
- [52] 杨国栋, 石晓枫, 杨布亚. 光催化含酚废水的研究. *农业环境保护*, 1999, 18(1): 19-21.
- [53] 余宗学. 利用Fenton试剂预处理间二硝基苯生产废水. *环境污染与防治*, 2002, 24(5): 282-284.
- [54] 张乃东, 黄君礼, 郑威. 强化UV/Fenton法降解水中苯酚的研究. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(2): 20-22.
- [55] 周明华, 吴祖成. 含酚模拟废水的电催化降解. *化工学报*, 2002, 53(1): 40-44.
- [56] 林春绵, 徐明仙, 方建平等. 超临界水氧化法降解葡萄糖的研究. *化学反应工程与工艺*, 2001, 17(1): 79-83.
- [57] 林春绵, 金耀门, 潘志彦. 超临界水中苯酚的氧化分解. *高校化学工程学报*, 1998, 12(1): 86-89.
- [58] 夏北成. *环境污染物生物降解*. 北京: 化学工业出版社, 2002.

- [59] 张金利, 李韦华, 袁兵. 生物流化床法处理高浓度含酚废水的研究. 化学反应工程与工艺, 2001, 17(2):148-152.
- [60] 乌锡康. 有机化工废水治理技术. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [61] 王绍洪, 王红军, 徐志康等. 膜萃取器设计及应用研究进展. 膜科学与技术, 2002, 22(1):39-42.
- [62] 张凤君, 林学钰, 刘虹等. 苯酚的膜蒸馏及结晶回收处理研究. 水处理技术, 2002, 28(3):137-139.
- [63] 时文中, 华杰. 电化学法处理高盐苯酚废水的研究. 化工环保, 2003, 23(3):129-133.
- [64] Fockedey E, Van L A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. Water Research, 2002, 36(5):4169-4175.
- [65] 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在TiO₂催化剂上苯酚光催化氧化反应研究. 环境科学学报, 1995, 15(4):472-479.

攻读硕士学位期间发表学术论文情况

- [1] 祝群力, 张爱丽, 周集体, 贾保军. 复极性固定床电化学反应器处理含酚废水研究. 环境工程, 已录用, 中文核心期刊, 属于本论文第三章第二节内容
- [2] 祝群力, 张爱丽, 贾保军, 刘伟丽. 电-多相催化反应器处理含酚废水及其动力学研究. 大连理工大学网络学刊, 已录用, 属于本论文第三章第二节内容
- [3] 祝群力, 张爱丽, 贾保军, 刘伟丽. 不同电-多相催化反应器处理含酚废水的研究. 大连理工大学网络学刊, 已录用, 属于本论文第三章第四节内容
- [4] 贾保军, 周集体, 张爱丽, 祝群力. 电化学协同催化处理硝基苯废水的研究. 第一届污染控制资源化全国学术会议论文集, 已录用, 属于本论文第三章第一节内容

致 谢

本文是在导师张爱丽副教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。张老师以其渊博的知识、严谨的治学态度、勤奋的工作作风以及宽厚的处世风格为我以后的工作、学习和生活树立了良好的榜样。这一切将使我受益终身，在此致以崇高的敬意和衷心的感谢。

在论文工作中曾得到周集体老师、王竞老师、王栋老师、项学敏老师、金若菲老师、曹同川老师、滕丽曼老师、陈惠玲老师以及刘师傅和单师傅的热心帮助，在此表示深深的感谢。

感谢贾保军、邢佶勇、郭士元、刘伟丽、张婷婷、肖敏、谈越、田存萍、宋晓锐、万莹、柳玉肖等师兄兄弟们的关心和帮助，同你们的讨论使我受益匪浅。

在大连理工大学学习和生活的三年中，环境科学与工程系的老师和同学们也给予了我热心的指导和帮助，在此一并表示诚挚的谢意。

感谢我的家人，他们对我始终如一的支持与理解给予了我莫大的鼓励，这是我顺利完成学业的关键。

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解“大连理工大学硕士、博士学位论文版权使用规定”，同意大连理工大学保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连理工大学可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

作者签名： 祝群力

导师签名： 张爱丽

2005 年 6 月 18 日