

安路阳, 张立涛, 付俐俐, 等. 赤泥基粒子电极制备及三维电催化氧化预处理焦化废水应用[J]. 净水技术, 2024, 43(11): 116-124, 156.

AN L Y, ZHANG L T, FU L L, et al. Preparation of red mud based particle electrode and application of three dimensional electrocatalytic oxidation in coking wastewater pretreatment[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(11): 116-124, 156.

赤泥基粒子电极制备及三维电催化氧化预处理焦化废水应用

安路阳¹, 张立涛^{1,*}, 付俐俐², 韩洪庆², 崔晓东², 卫皇翌³

(1. 中钢集团鞍山热能研究院有限公司, 辽宁省钢铁行业废水深度处理技术工程研究中心, 辽宁鞍山 114044; 2. 鞍山市工业和信息化局, 辽宁鞍山 114002; 3. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要 利用赤泥、田菁粉和碳粉在高温焙烧条件下制备电催化性能良好的赤泥基粒子电极。文章探讨了赤泥基粒子电极在三维电催化处理焦化废水过程中的电催化特性。研究表明:350 ℃焙烧温度制备的粒子电极在填充量为废水体积80%、电流密度为100 A/m²、反应时间为75 min的三维电催化条件下,对焦化废水COD_{Cr}和挥发酚的去除率分别达到66.60%和81.79%,处理1 m³焦化废水耗电量为0.11 kW·h。该三维电催化系统经过480 h连续运行,COD_{Cr}的去除率大于60%,挥发酚的去除率大于76%,稳定性较好,电催化性能优于二维电催化氧化体系。

关键词 赤泥 粒子电极 焦化废水 预处理 三维电催化

中图分类号: TQ09 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)11-0116-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.11.015

Preparation of Red Mud Based Particle Electrode and Application of Three Dimensional Electrocatalytic Oxidation in Coking Wastewater Pretreatment

AN Luyang¹, ZHANG Litao^{1,*}, FU Lili², HAN Hongqing², CUI Xiaodong², WEI Huangzhao³

(1. Engineering Research Center for Iron and Steel Industry Wastewater Advanced Treatment Technology of Liaoning Province, Sinosteel Anshan Research Institute of Thermo-Energy Co., Ltd., Anshan 114044, China;

2. Anshan Municipal Bureau of Industry and Information Technology, Anshan 114002, China;

3. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract Red mud based particle electrode with good electrocatalytic performance was prepared by red mud, sesbania powder and carbon dust under high temperature. The electrocatalytic characteristics of red mud based particle electrode in three-dimensional electrocatalytic oxidation treatment of coking wastewater were investigated. The results showed that the removal rate of COD_{Cr} and volatile phenol were 66.60% and 81.79% under the current density of 100 A/m², reaction time of 75 min and the particle electrode filling amount was 80% of the wastewater volume by the three-dimensional electrocatalytic oxidation system using the particle electrode which was prepared at roasting temperature of 350 ℃. The power consumption was 0.11 kW·h/m³ coking wastewater. The three-dimensional electrocatalytic oxidation system after 480 h continuous operation, the COD_{Cr} removal rate was greater than 60% and volatile phenol was greater than 76%, the stability and the electrocatalytic performance were superior to the two-dimensional electrocatalytic oxidation system.

Keywords red mud particle electrode coking wastewater pretreatment three-dimensional electrocatalysis

[收稿日期] 2023-08-01

[基金项目] 辽宁省自然科学基金(2019-ZD-0894)

[作者简介] 安路阳(1985—),男,高级工程师,研究方向为高浓度难降解废水高级氧化处理技术及工程化应用,E-mail:anluyang2008@126.com。

[通信作者] 张立涛(1989—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为有机工业废水深度处理技术,E-mail:15040786507@163.com。

焦化废水主要来源于煤炭炼焦工艺中熄焦水和煤气净化过程中的冷凝水^[1-3]。焦化废水中含有高浓度的有机和无机污染物,主要包含油类、酚类、苯类、多环芳烃类有毒有害的有机污染物,以及氨氮、硫氰化物和氰化物等无机污染物,属于高有机物、高盐废水。由于炼焦工艺及原料煤的品质不同,废水的水量和污染物组成变化幅度大,其处理难度较大。传统生化处理工艺无法直接进行处理,需要采取必要的预处理工艺^[4-6],如萃取法、吸附法、催化氧化和电化学等物理和化学方法,大幅度去除水中有毒有害污染物,降低废水对微生物的毒害性,符合生化处理系统进水要求,最后经过深度处理工艺,强化去除残余污染物,使得废水达标排放^[7-8]。

三维电催化技术^[9-10]是在二维平板电极之间填充粒子电极,相当于电极板的横向延伸,提高了电极活性面积及反应器的面体比,增强液固之间传质效率,强化电化学反应过程,降低反应能耗。三维电催化技术的关键在于粒子电极, Jia 等^[11]和 Zhang 等^[12]以碳材料制备粒子电极处理焦化废水,对焦化废水中 COD_{Cr} 、酚类等污染物具有明显的去除效果。冯卓然等^[13]以泡沫镍和泡沫铁作为粒子电极,碳毡作阴极,石墨棒作阳极,在最佳反应条件下,对焦化废水 COD_{Cr} 的去除率大于 75%。赵鑫^[14]以活性炭为载体,负载多种金属氧化物制备粒子电极预处理焦化废水,焦化废水的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 从 0.092 提高了 0.237。以碳材料为载体制备粒子电极,对废水具有一定的处理效果,但是在长时间高强度的电解以及曝气和水流扰动下,碳基粒子电极结构衰损严重,催化效率降低。比较而言,金属氧化物粒子电极机械强度高^[15],且对有机污染物具有较好的降解效果^[16]。赤泥属于一般工业固废(非危废),主要成分由 Fe、Al、Si、Ti 和 Ca 等金属氧化物构成,还含有少量的 Zn、As、Pb、Mn、Ni 等重金属元素,在强酸的环境下才容易溶出^[17-18],且浸出毒性低于国家标准^[19]。赤泥经过焙烧后形成较大的孔隙率和较大的比表面积,对重金属具有良好的吸附性能^[20]。因此,将赤泥应用于废水处理过程中,赤泥向废水中释放有毒有害物质的风险极低。赤泥应用于废水处理的相关工作已有广泛报道^[21],卢彩萍^[22]以赤泥为原料制备粒子电极,三维电催化降解环丙沙星废水,在中性或碱性条件下,电催化处理 80 min,对环丙沙星的降解率可达 80.66%。

文章利用工业固废赤泥、田菁粉和碳粉为原料,通过高温焙烧过程成功制备了赤泥基粒子电极,并优化了粒子电极的制备条件。将制备的赤泥基粒子电极应用于三维电催化过程预处理焦化废水,降低焦化废水中有毒的酚类污染物同时降低废水 COD_{Cr} 。

1 试验部分

1.1 试验材料及设备

赤泥,广西某铝业公司;焦化原水,鞍山某焦化厂;田菁粉,平均分子量为 20.6 万;碳粉,郑州竹林活性炭厂家。

DZF 真空干燥箱, YFX12/100-GC 电阻炉, JD300-2 电子天平, DF-101S 恒温水浴磁力搅拌器。本研究采用的电催化氧化反应装置及机理如图 1 所示。反应器呈方形(长 90 mm×宽 60 mm×高 120 mm);以石墨为阳极,铁板为阴极,其尺寸均为长 100 mm×宽 80 mm×厚 3 mm,分别连接直流稳压电源。极板间距为 20 mm,极板之间填充赤泥粒子电极,构成三维电催化氧化系统。三维电催化反应机理为含铁催化粒子电极在电流的作用下,产生强氧化的羟基自由基,羟基将大分子污染物转化为中间物质,再转化为小分子酸,最终将有机物质矿化生成 H_2O 和 CO_2 ,实现有机物氧化分解。

1.2 粒子电极的制备

将赤泥粉过 200 目筛,用纯水反复清洗至洗涤液的 pH 值稳定在 6~7,清洗后的赤泥放入烘箱中于 120 °C 烘干。以田菁粉为黏结剂,碳粉为扩孔剂,将赤泥粉、田菁粉和碳粉按 65% : 25% : 10% 的质量比充分混匀^[23],加入适量的蒸馏水搅拌至膏状,制作成直径为 3~6 mm 的球状颗粒,置于 120 °C 烘箱烘干,于马弗炉中以 3 °C/min 的升温速度升至 300~500 °C,在空气气氛中恒温焙烧 3 h^[24],自然冷却得赤泥粒子电极。

1.3 粒子电极性能测试

向三维电催化反应器中添加焦化原水 300 mL,填充赤泥粒子电极的体积分别为焦化原水体积的 0、50%、80% 和 100%,开启电源,调节电流密度分别为 80、100、120 A/m^2 和 150 A/m^2 ,开启循环水泵,使得废水与催化剂充分接触,开始电催化反应。在电催化反应 15、30、45、60、75 min 和 90 min 取样分析水中 COD_{Cr} 、挥发酚含量和 pH。

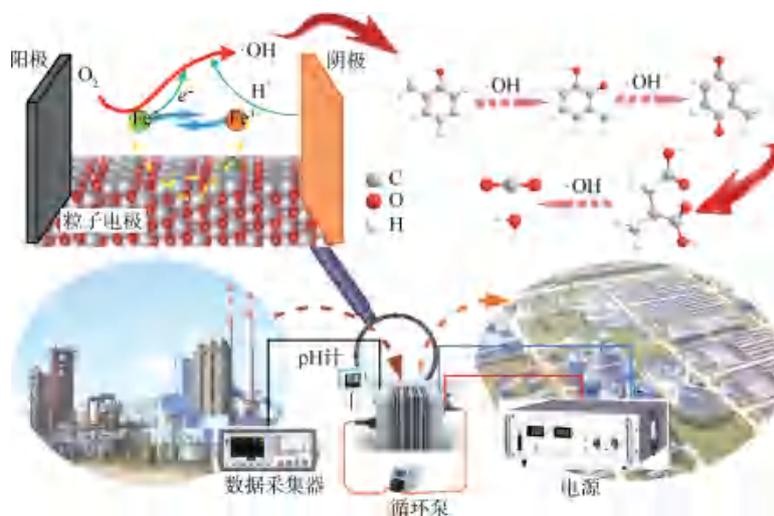


图1 三维电催化反应机理及装置示意图

Fig. 1 Setup Schematic Diagram and Mechanism of Three-Dimensional Electrocatalytic Reaction

1.4 分析方法

1.4.1 废水 pH 分析

采用 PHS-3C 型 pH 计,测定废水 pH,测量 pH 值为 0~14。

1.4.2 废水 COD_{Cr} 分析

采用 5B-3(B) 型 COD 多元速测仪,执行《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017) 标准,分析废水的 COD_{Cr} 值。

1.4.3 废水挥发酚分析

采用《水质 挥发酚的测定 溴化容量法》(HJ 502—2009) 标准,分析废水的挥发酚值。

1.4.4 粒子电极 X 射线衍射 (XRD) 分析

XRD 分析粒子电极的晶型,采用 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 型粉末衍射仪,Cu K α 为靶源,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角度 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

1.4.5 粒子电极 N₂ 物理吸附分析

利用 Quantachrome 公司生产的 QUADRASORB SI 型物理吸附仪测定样品的比表面积。将样品预先在 200 °C 下进行高真空处理 3 h,以 N₂ 为吸附质于 77 K (1 K = -272.15 °C) 恒温吸附。通过 N₂ 吸附等温曲线和 BET (Brunauer, Emmett, Teller) 方程求得比表面积。

1.4.6 粒子电极 ⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱分析

穆斯堡尔谱所得参数的物理意义分别是:同质异能移的大小主要取决于核位置处的电子电荷密度,与穆斯堡尔原子核周围的电子配位状态有关,可

以提供化学键、价态及配位基的有关信息;四级分裂矩的大小标志着核外电荷分布偏离对称性的程度;磁超精细分裂反映了共振谱线的分裂情况。

⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱采用日本 Topolpgic 500A 型穆斯堡尔谱仪在室温下测定,探测器用正比计数器,放射源为 ⁵⁷Co (Rh),速度用 α -Fe 箔标定。样品的吸收厚度调节为 10 mg/cm²。穆斯堡尔谱的解析是在洛伦兹吸收曲线的基础上,使用计算机经 Moss Winn 3.0i 软件拟合完成。通过拟合可确定 ⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱参数同质异能移、四级分裂、吸收线宽、磁场能和各种物质的共振吸收面积。

1.4.7 中间产物分析

在电催化反应 15、30、45、60、75 min 和 90 min 取样,采用 0.45 μ m 滤膜过滤,采用 Agilent Technologies 6890N 型气相色谱联合 Agilent Technologies 5975 型质谱联用仪进行分析 (GC-MS),所用气相色谱柱型号为 (DB-1, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),分流比为 10 : 1,进样口温度为 200 °C,检测温度为 300 °C。样品进样之前用三氯甲烷萃取,然后用 N₂ 吹脱至 1 mL。

1.5 能耗分析

三维电催化过程中,保持电流恒定,通过一定时间内的电压及电流值来计算电催化所需能耗。电催化氧化过程中的单位体积能耗采用式(1)计算。

$$W = \frac{UIt}{V} \quad (1)$$

其中: W ——电化学氧化过程中的单位体积能耗, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$;
 U ——极板间电压, V ;
 I ——通过极板的电流, A ;
 t ——电解时间, h ;
 V ——处理废水体积, mL 。

2 结果和讨论

2.1 粒子电极颗粒的分析与表征

粒子电极的 XRD 谱图如图 2 所示。XRD 谱图中 $2\theta = 24.1^\circ$ 、 33.0° 、 35.6° 、 40.8° 、 49.3° 、 54.0° 、 62.3° 和 64.0° 的衍射峰对应斜方六面体晶系 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (012)、(104)、(110)、(006)、(024)、(116)、(214) 晶面和 (300) 晶面 (JCPD No. 01-079-0007); $2\theta = 20.4^\circ$ 、 37.5° 、 45.6° 、 67.3° 的衍射峰对应立方晶系 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (111)、(311)、(400)、(440) 晶面 (JCPD No. 04-0858)。由图 2 可知, 焙烧温度的升高对 $4\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}x$ 粒子电极的 XRD 谱图的影响很小, 根据谢勒方程求得的不同温度下焙烧的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒的大小列于表 1。可以看出, 当焙烧温度由 300°C 上升至 500°C 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒先由 11.3 nm (300°C 焙烧) 减小到 5.2 nm (350°C 焙烧) 然后增大到 7.9 nm (500°C 焙烧), 说明焙烧温度改变了氧化铁晶粒的大小, 这种变化趋势与由比表面积变化得出的氧化铁晶粒的变化趋势一致。

粒子电极的 N_2 吸附-脱附等温线及 BET 孔径分布如图 3 所示, 吸附等温线为典型的 IV 型吸附等温线^[25]。不同温度下焙烧的粒子电极的吸附等温线滞后回环都在比较宽的分压范围内接近水平平行, 孔道表现出平移板间或裂隙状的空间结构^[26-27],

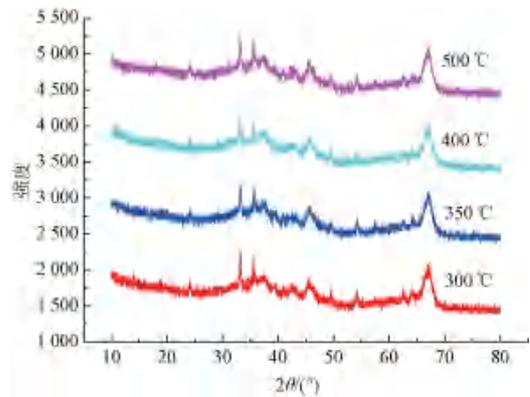


图 2 粒子电极的 XRD 表征谱图

Fig. 2 XRD Patterns of Particle Electrodes

表 1 不同焙烧温度制备的粒子电极比表面积及晶粒大小
 Tab. 1 Specific Surface Area and Crystal Size of the Particle Electrodes Prepared under Different Calcination Temperatures

比较项目	300 °C	350 °C	400 °C	500 °C
BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	150.0	164.8	160.6	150.0
晶粒尺寸/ nm	11.3	5.2	6.6	7.9

孔径集中于 $3\sim 7\text{ nm}$ 。粒子电极的比表面积列于表 1 中。由表 1 可知, 粒子电极的比表面积随着焙烧温度的增加表现出增加后降低的趋势; 于 350°C 和 400°C 焙烧制备的粒子电极具有较大的比表面积 (其中 350°C 焙烧制备的粒子电极比表面积最大, 达到 $164.8\text{ m}^2/\text{g}$)。这可归于焙烧过程中氧化铁晶体粒径的变化。当焙烧温度为 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 时氧化铁晶粒最小, 其高分散于体相中; 而继续升高至 500°C 时, 分散的氧化铁晶粒开始在 Al_2O_3 表面聚集成大颗粒, 并堵塞 Al_2O_3 孔道, 导致粒子电极比表面积下降^[28]。

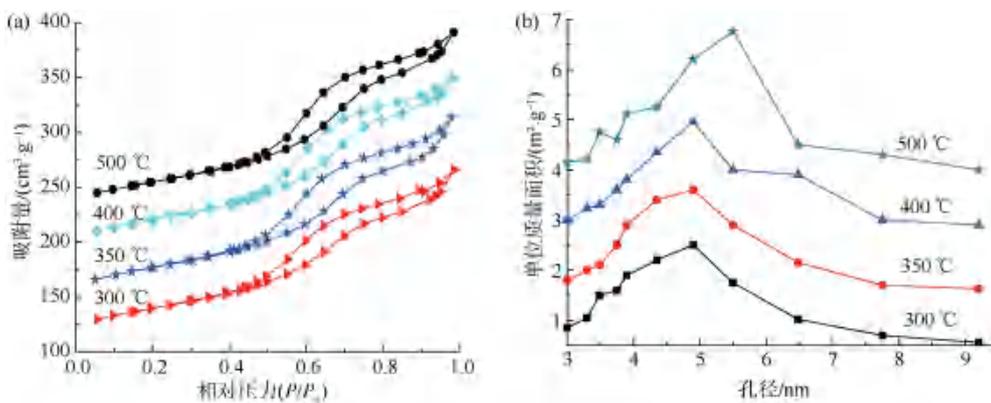


图 3 粒子电极 BET 物理吸附等温线和孔径分布曲线

Fig. 3 N_2 Adsorption Isotherms and Distribution of Pore Size of Particle Electrodes

图4为室温下粒子电极样品的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱。由图4可知,所有样品的谱线都可以拟合为两个六线谱和一个二线谱。其中二线谱归属于颗粒粒径小于10 nm的超精细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒;六线谱归属于分散度差的大颗粒 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒^[29-32]。表2为不同粒子电极样品的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱参数。由表2可知,两个六线谱代表的大颗粒 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒的磁

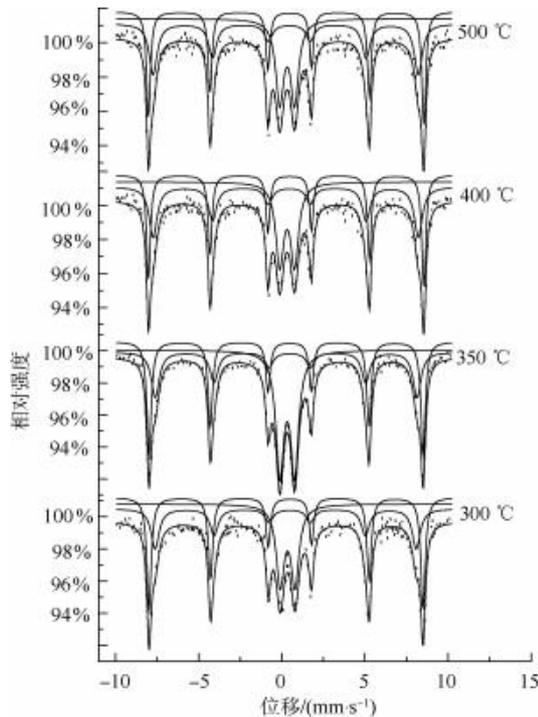


图4 粒子电极的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱图

Fig. 4 ^{57}Fe Mössbauer Spectra of Particle Electrodes

场强度有略微差别,主要是由于 Al_2O_3 作用^[33]。

由表2可知,当粒子电极的焙烧温度从300 °C上升到400 °C时,精细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的相对峰面积由26.7%增大到39.5%;当焙烧温度继续升高至500 °C时,其相对峰面积下降至26.5%。粒子电极表面超精细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的含量增大会促使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的平均晶粒直径变小,粒子电极的比表面积变大,这一结论与BET和XRD得出的结果相符。此外,从表2还可以看出,随着粒子电极焙烧温度的升高,代表与 Al_2O_3 相互作用的大颗粒 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的六线谱相对峰面积增大,说明 Al_2O_3 与 Fe_2O_3 之间的相互作用随着粒子电极焙烧温度的升高而增强。

2.2 不同焙烧温度制备的粒子电极电催化降解污染物去除率

图5为焙烧温度对粒子电极三维电催化预处理焦化废水性能的影响。如图5所示,当粒子电极的焙烧温度由300 °C升到350 °C时, COD_{Cr} 的去除率呈上升趋势,焙烧温度继续提高, COD_{Cr} 的去除率反而降低。BET、XRD和 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱结果表明粒子电极的焙烧温度影响其比表面积和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒尺寸,焙烧温度为350 °C制得的粒子电极具有最大的比表面积、最小的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体尺寸和较高的超精细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒含量,并对 COD_{Cr} 的去除率最大。因此,粒子电极的比表面积、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体尺寸和超精细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒含量影响粒子电极的电催化性能。

表2 粒子电极的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱参数

Tab. 2 ^{57}Fe Mössbauer Parameters of Particle Electrodes

焙烧温度/°C	同质异能移/($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	四极分裂能/($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	超精细场/T	相对峰面积	晶型
300	0.35	0.88	-	26.7%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
	0.37	-0.22	51.1	46.0%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})$
	0.36	-0.24	48.7	27.3%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})\text{-Al}_2\text{O}_3$
350	0.33	0.88	-	34.3%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
	0.37	-0.21	51.1	39.6%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})$
	0.37	-0.22	48.8	26.1%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})\text{-Al}_2\text{O}_3$
400	0.33	0.90	-	39.5%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
	0.37	-0.22	51.2	31.5%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})$
	0.37	-0.26	49.3	29.0%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})\text{-Al}_2\text{O}_3$
500	0.33	0.89	-	26.5%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
	0.37	-0.21	51.3	40.3%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})$
	0.35	-0.22	49.4	33.2%	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})\text{-Al}_2\text{O}_3$

注: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ —— $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒粒径<10 nm; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})$ ——弥散的大颗粒 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{l})\text{-Al}_2\text{O}_3$ —— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作用下的大颗粒 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

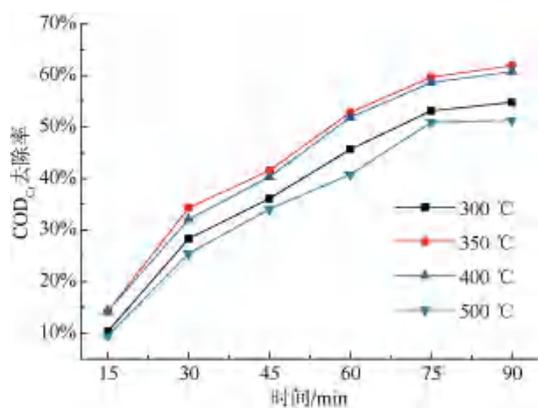
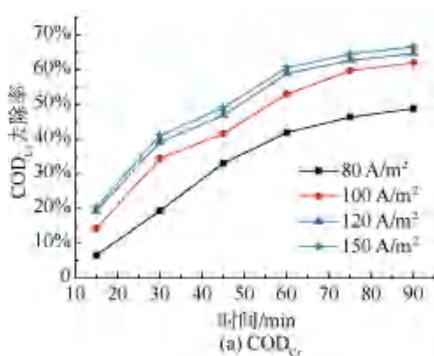


图5 不同焙烧温度制备的粒子电极电催化降解污染物去除率

Fig. 5 Pollutant Removal Rates of System Electrocatalytic Oxidation with Electrodes Particle Prepared under Different Calcination Temperatures



2.3 电流密度和反应时间对电催化性能的影响

图6为电流密度和反应时间对焦化废水中挥发酚与COD_{Cr}去除率的影响。由图6所示,在电流密度为80、100、120 A/m²和150 A/m²时,随着反应时间的增加,污染物的去除率逐渐升高。在反应75 min时,焦化废水COD_{Cr}的去除率分别为46.25%、59.65%、62.62%和64.40%;挥发酚的去除率分别为52.25%、77.00%、78.37%和79.10%。然而提高电流密度对污染物降解的增益效果有逐渐减弱的趋势。这是由于提高电流密度会导致析氧竞争反应的加速发生,使得电流效率降低。因此,考虑后续生化处理能力和运行能耗情况,适用电流密度为100 A/m²,反应时间为75 min。

2.4 电催化对废水pH的影响

电催化过程中阳极会释放H⁺,会导致电催化过

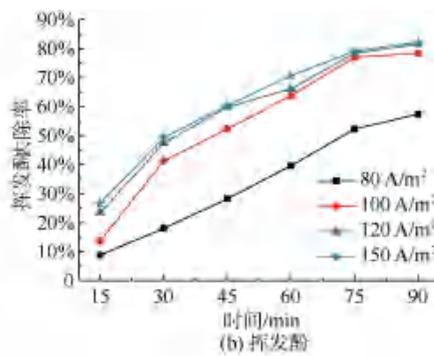


图6 电流密度和反应时间对污染物降解的影响

Fig. 6 Effect of Current Density and Reaction Time on Pollutants Degradation

程出水pH下降。如图7所示,随着反应时间延长,废水pH呈现快速下降并趋于平缓趋势。此外,电流密度越大,pH下降趋势越大。当电流密度为100

A/m²时,反应75 min,废水pH值由9.75降至5.55,电流密度为120 A/m²和150 A/m²时,反应75 min,废水pH值降至4.63和4.28。因此,考虑后

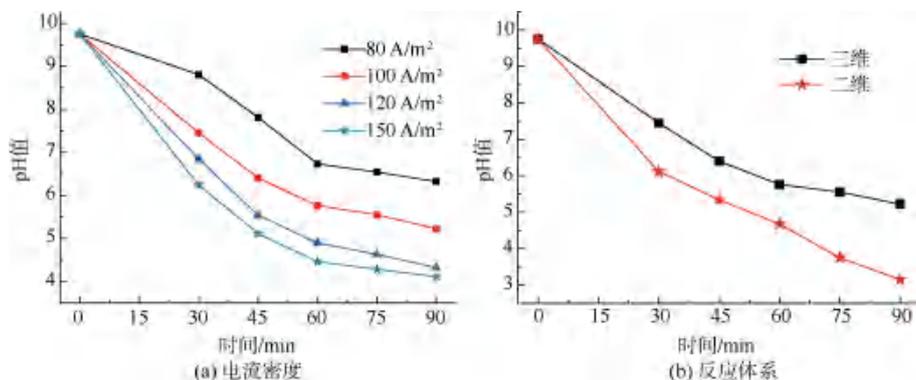


图7 废水pH值的变化

Fig. 7 Changes of Wastewater pH Values

续生化处理工艺对进水 pH 不宜过低,电流密度不宜过高,电催化反应时间不宜过长。此外,在相同反应条件下,二维电催化体系使得废水 pH 下降速率显著快于三维电催化体系;说明粒子电极三维电催化体系可以有效降低电化学中的浓差极化现象,提高电流利用效率。

2.5 粒子电极填充比例对电催化性能的影响

如图 8 所示,未添加赤泥粒子电极,电催化反应 75 min 后,焦化废水 COD_{Cr} 的去除率为 40.05%,挥发酚的去除率为 55.44%。随着粒子电极填充量增加至废水体积的 50%、80% 和 100% 时,污染物的去除率逐渐增大。当粒子电极填充量为 100% 时, COD_{Cr} 和挥发酚的去除率分别为 67.40% 和 83.31%。随着粒子电极填充量的增加,电极活性点位增加,更多的自由基参与到污染物的去除^[21]。但是,当粒子电极填充量由废水体积的 80% 增加至 100% 时,污染物的去除效率增速减缓。因此,赤泥粒子电极的最佳填充量为废水体积的 80%,此时焦化废水 COD_{Cr} 和挥发酚的去除率分别为 66.60% 和 81.79%。

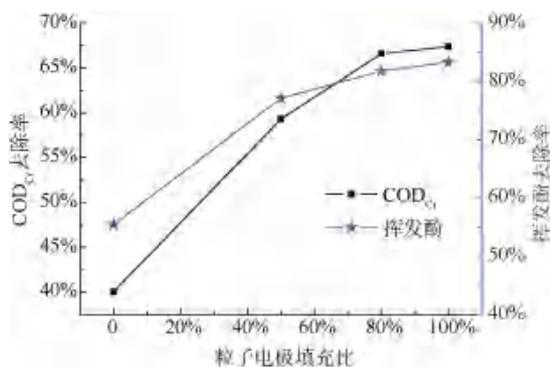


图 8 粒子电极填充比对污染物降解的影响

Fig. 8 Effect of Particle Electrode-Filling Ratio on Pollutants Degradation

2.6 粒子电极的稳定性

为了评价赤泥粒子电极工业化应用的可行性,在电流密度为 100 A/m^2 、粒子电极填充量为废水体积的 80%、反应时间为 75 min 的操作条件下,长期连续反应评价其稳定性,结果如图 9 所示。该粒子电极三维电催化系统 480 h 内对焦化废水的 COD_{Cr} 去除率大于 60%、挥发酚的去除率大于 76%,稳定性较好。

2.7 二维和三维电催化系统去除污染物性能对比

采用赤泥粒子电极三维电催化氧化电流密度为

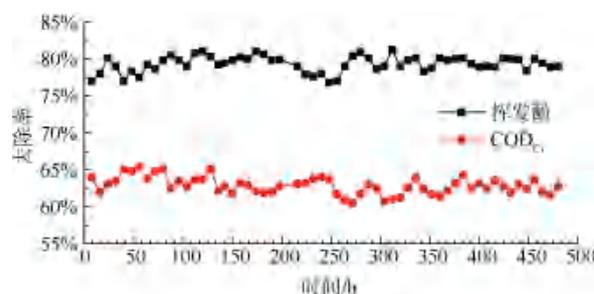


图 9 粒子电极的稳定性

Fig. 9 Stability of Particle Electrode

100 A/m^2 、粒子电极填充量为废水体积的 80% 系统,二维电催化氧化电流密度为 100 A/m^2 、无粒子电极系统,进行同等体积焦化废水预处理对比试验。由图 10 可知,二维电催化氧化系统在运行 90 min 对焦化废水的 COD_{Cr} 去除率为 43.19%;而使用赤泥粒子电极的三维电催化氧化系统对焦化废水的 COD_{Cr} 去除率达到 61.93%,较二维电催化氧化体系的 COD_{Cr} 去除率提高 18.74%。这主要是由于赤泥粒子电极含有大量的金属氧化物,且具有较大的比表面积和较强的催化性,从而提高了系统的电催化氧化效果。

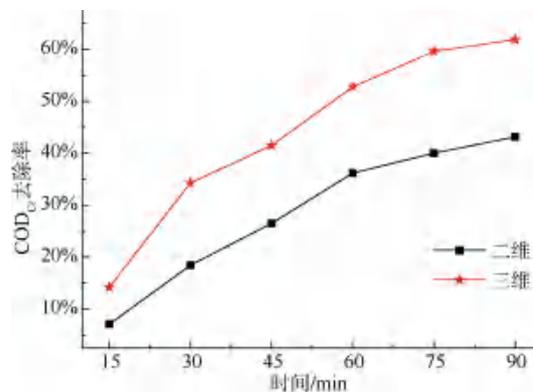


图 10 二维和三维电催化系统降解焦化废水效果

Fig. 10 Coking Wastewater Degradation Effect of Two- and Three-Dimensional Electrocatalytic Oxidation

2.8 电催化进出水污染物分析

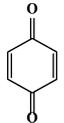
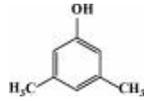
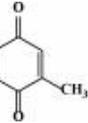
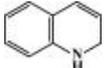
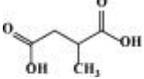
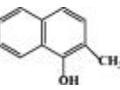
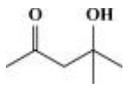
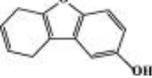
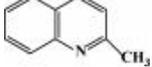
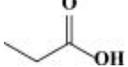
焦化废水中主要有有机污染物为大部分苯酚、4-甲基酚、2-甲基酚、2,6-二甲基酚等酚类,以及少部分的吡啶、萘、苯并呋喃和喹啉等多环芳烃类有机物。在电催化氧化焦化废水过程中,通过 GC-MS 分析水中物质,反应 15 min 时,检测到苯二酚类产物;反应 30 min 时,检测到一些醌类中间产物;反应 90 min 后,检测不到这些中间产物,只有一些小分子

酸类产物。结合表 3 电催化反应前后污染物变化说明:焦化废水中的污染物受到羟基自由基的攻击后首

先生成苯二酚,再转化为苯醌,再进一步开环断链产生脂肪酸,生成的脂肪酸继而矿化为 H₂O 和 CO₂。

表 3 三维电催化反应前后污染物变化

Tab. 3 Changes of Pollutants before and after Three-Dimensional Electrocatalytic Reaction

序号	焦化废水		电催化出水	
	结构式	分子式	结构式	分子式
1		C ₆ H ₆ O		C ₆ H ₆ O ₂
2		C ₇ H ₈ O		C ₇ H ₈ O ₂
3		C ₇ H ₈ O ₃		C ₆ H ₄ O ₂
4		C ₈ H ₁₀ O		C ₇ H ₆ O ₂
5		C ₈ H ₇ N		C ₄ H ₈ O ₄
6		C ₁₁ H ₁₀ O		C ₆ H ₁₂ O ₄
7		C ₁₂ H ₈ O ₂		C ₂ H ₄ O ₂
8		C ₁₀ H ₉ N		C ₃ H ₆ O ₂

2.9 三维电催化处理成本分析

利用工艺处理 300 mL 焦化原水,当电流密度为 100 A/m²(电流为 3.2 A),粒子电极填充体积分数为 80%时,此时通过极板的平均电压为 8 V,通电 45 min 即可达到 COD_{Cr} 去除率为 41.55%。而使用二维电催化需 90 min 方可达到 COD_{Cr} 去除率为 43.19%。由此可知,加入粒子电极后,电催化系统达到相同污染物去除率的情况下,反应时间减少 50%,从而降低了系统的能耗。按此计算,三维电催化反应 75 min,处理 1 m³ 焦化废水耗电量为 0.11 kW·h,按照电费 0.6 元/(kW·h) 计算,电耗成本为 0.066 元/m³。

以焦化废水处理量为 30 m³/h,三维电催化设备中粒子电极填充量为 30 m³(30 m×0.8 m×1.25 m),

赤泥粒子电极的堆密度为 0.45 t/m³,单价为 4 万元/t,粒子电极首次填充费用为 54 万元,使用寿命预计为 2 年(连续运行 8 000 h/a)计算,处理废水量为 48 万 m³,则粒子电极的费用为 1.125 元/m³。

因此,赤泥粒子电极三维电催化处理总成本为 1.191 元/m³。

3 结论

(1) 以大宗工业固废赤泥为原料,掺杂田菁粉和碳粉,按 65% : 25% : 10% 质量比制备粒子电极,在 350 °C 条件下焙烧 3 h,可以制备出具有良好电催化性预处理焦化废水的赤泥粒子电极,实现赤泥的资源化利用。

(2) 应用赤泥粒子电极的三维电催化氧化系统预处理焦化原水,在粒子电极填充体积分数为

80%、电流密度 100 A/m^2 、电催化时间 75 min, 焦化废水 COD_{Cr} 和挥发酚的去除率分别为 66.60% 和 81.79%, 均优于二维电催化氧化体系。

(3) 三维电催化有利于降低废水 pH 的波动, 且运行能耗低于二维电催化, 运行稳定性评测, 三维电催化对焦化原水中 COD_{Cr} 的去除率大于 60%, 挥发酚的去除率大于 76%。

参考文献

- [1] 武恒平, 韦朝海, 任源, 等. 焦化废水预处理及其特征污染物的变化分析[J]. 化工进展, 2017, 36(10): 3911-3920.
WU H P, WEI C H, REN Y, et al. Analysis of typical pollutants and its removal characteristics in the pretreatment of coking wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(10): 3911-3920.
- [2] 李振来, 孙秀杰. 焦化废水零稀释集成处理技术应用[J]. 燃料与化工, 2022, 53(3): 53-56.
LI Z L, SUN X J. Application of zero dilution integrated treatment technology for coking wastewater[J]. Fuel & Chemical Processes, 2022, 53(3): 53-56.
- [3] 郭可欢, 孙婧越, 刘子璐, 等. 焦化废水常用处理工艺的研究进展[J]. 广州化工, 2019, 47(23): 20-23.
GUO K H, SUN J Y, LIU Z L, et al. Research progress on common treatment processes for coking wastewater [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(23): 20-23.
- [4] 樊蓉. 电芬顿预处理焦化废水有机物工艺优化与去除特性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
FAN R. Study on process optimization and removal characteristics of organics from coking wastewater pretreated by electro-Fenton process[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [5] 白忠腾. 三维电-Fenton 粒子电极制备及其处理焦化废水研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2021.
BAI Z T. Study on preparation of three-dimensional electro-Fenton particle electrode and its treatment of coking wastewater [D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2021.
- [6] 李锦景. 复极性三维电极反应器预处理焦化废水的试验研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016.
LI J J. Experimental research on the pretreatment of coking wastewater by bipolar three-dimensional electrode reactor [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2016.
- [7] 杨瑞成. 煤化工废水预处理工艺技术之研究[J]. 资源节约与环保, 2017(1): 18-19.
YANG R C. Study on the pretreatment technology of coal chemical wastewater [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2017(1): 18-19.
- [8] 米玉辉, 孙慧霞. 焦化废水处理技术进展与发展方向[J]. 山西化工, 2021, 41(1): 215-217.
MI Y H, SUN H X. Development and technology trend of coking wastewater treatment technology [J]. Shanxi Chemical Industry, 2021, 41(1): 215-217.
- [9] 李杰, 李苗, 李鹏, 等. 三维电催化氧化法的研究进展与应用[J]. 应用化工, 2020, 49(12): 3221-3225.
LI J, LI Z, LI P, et al. Research progress and application of three-dimensional electrocatalytic oxidation [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(12): 3221-3225.
- [10] 滕洪辉, 高泽, 韩丹丹, 等. 三维电极电催化氧化技术处理工业废水研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(4): 12-15.
TENG H H, GAO Z, HAN D D, et al. Research progress of industrial wastewater treatment by three-dimensional electrode electrocatalytic oxidation technology [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(4): 12-15.
- [11] JIA Y N, JIANG W F, HAO S J, et al. Feasibility study on coking waste water treatment by three-dimensional electrode [J]. Advanced Materials Research, 2013, 750/751/752: 1437-1440. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.1437.
- [12] ZHANG C H, LIN H, CHEN J, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by a bipolar three-dimensional electrode reactor [J]. Environmental Technology, 2013, 34(16): 2371-2376.
- [13] 冯卓然, 程平统, 窦波林, 等. 泡沫镍三维电极电芬顿法预处理焦化废水效能研究[J]. 给水排水, 2020, 56(s2): 114-119.
FENG Z R, CHENG P T, DOU B L, et al. Study on pretreatment of coking wastewater by three-dimensional electro-Fenton with foam-nickel-electrode [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 56(s2): 114-119.
- [14] 赵鑫. 活性炭负载多组元金属氧化物复合材料制备及其电催化氧化水中污染物的性能[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
ZHAO X. Study on preparation of three-dimensional electro-Fenton particle electrode and its treatment of coking wastewater [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [15] 杨晏泉, 孙杰, 曹宗仑, 等. 三维电极体系废水处理技术概述[J]. 石化技术, 2020, 27(7): 99-102.
YANG Y Q, SUN J, CAO Z L, et al. Three-dimensional electrocatalytic oxidation system for wastewater treatment [J]. Petrochemical Industry Technology, 2020, 27(7): 99-102.
- [16] 程佳鑫, 李荣兴, 杨海涛, 等. 三维电催化氧化处理难生化降解有机废水研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 288-304.
CHENG J X, LI R X, YANG H T, et al. Review of three-dimensional electrodes for bio-refractory organic wastewater [J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(1): 288-304.
- [17] 陈吉忠, 马幸, 梁婉. 赤泥资源化利用最新研究进展及展望[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(3): 105-111.

(下转第 156 页)

- Hazardous Materials, 2008, 156 (1/2/3): 365–373. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.025.
- [21] 李石恒,王毅,卜令豪. 寒旱区氮磷钾元素缺乏对小白菜生长的影响[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(17): 136–139.
LI S H, WANG Y, BU L H. Effects of nitrogen, phosphorus and potassium deficiency on growth of cabbage[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2021, 49(17): 136–139.
- [22] 夏小栋. 一种利用垃圾焚烧炉渣制作的园林绿化种植基材及其制备方法: 201710893100.5[P]. 2017-09-27.
- XIA X D. A landscaping planting substrate made of waste incineration slag and its preparation method: 20171089 3100.5 [P]. 2017-09-27.
- [23] 曾正中,李国梁,苟剑锋,等. 污泥改性黄土合适配比及作物盆栽实验[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4473–4479.
ZENG Z Z, LI G L, GOU J F, et al. Reasonable proportion of sludge modified loess for a pot experiment of crops[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(8): 4473–4479.
-
- (上接第 124 页)
- CHEN J Z, MA X, LIANG W. Latest research progress and prospect of red mud resource utilization[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2023, 41(3): 105–111.
- [18] 王春峰,姚丹,陈冠飞,等. 赤泥重金属和放射性元素的毒性浸出和生物可给性[J]. 环境科学研究, 2017, 30(5): 809–816.
WANG C F, YAO D, CHEN G F, et al. Toxicity and bioaccessibility of heavy metals and radioactive elements in red mud[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(5): 809–816.
- [19] 杨永琼,张耀,李晓燕. 赤泥中重金属元素的浸出性与结合形态[J]. 化工环保, 2018, 38(2): 227–230.
YANG Y Q, ZHANG Y, LI X Y. Leachability and binding states of heavy metals in red mud[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018, 38(2): 227–230.
- [20] 于华通. 用赤泥去除酸性矿井水中重金属的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
YU H T. Study on the removal of heavy metal in acid mine drainage using red mud [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.
- [21] 熊浩,张焕清,杜禹芃,等. 赤泥的资源化利用研究进展[J]. 中国井矿盐, 2023, 4(3): 24–26.
XIONG H, ZHANG H Q, DU Y J, et al. Reviews of research on the use of red mud as a resource[J]. China Well and Rock Salt, 2023, 4(3): 24–26.
- [22] 卢彩萍. 赤泥基粒子电极的制备及其三维电催化降解环丙沙星的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2022.
LU C P. Electrode and the study of catalytic degradation of ciprofloxacin by particle electrode in three-dimensional electrochemical system [D]. Nanning: Guangxi University, 2022.
- [23] 张崇森,刘淑瑞,郑婷婷,等. 钢渣粒子电极的制备及其在三维电催化氧化除藻中的应用[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1146–1153.
ZHANG C M, LIU S R, ZHENG T T, et al. Preparation of steel slag particle electrodes and its application in three-dimensional electrocatalytic oxidation for algae removal[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1146–1153.
- [24] 安路阳,刘宽,潘雅虹,等. Fe/Al₂O₃ 催化剂催化氧化兰炭废水[J]. 工业催化, 2016, 24(6): 73–77.
AN L Y, LIU K, PAN Y H, et al. Catalytic oxidation of semi-coking wastewater over Fe/Al₂O₃ catalyst [J]. Industrial Catalysis, 2016, 24(6): 73–77.
- [25] SING K S W, EVERETT D H, RAW H. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603–619.
- [26] LIN H P, WONG S T, MOU C Y. Extensive void defects in mesoporous aluminosilicate MCM-4[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(38): 8967–8975.
- [27] GOMEZ S, GIRADIO O, GARCES L J. New synthetic route for the incorporation of manganese species into the pores of MCM-48 [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(12): 2411–2417.
- [28] WAN H J, WU B S, AN X, et al. Effect of Al₂O₃ binder on the precipitated iron-based catalysts for fischer-tropsch synthesis[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2007, 16(2): 130–138.
- [29] SHINDE S S, MEENA S S, YUSUF S M, et al. Mossbauer, raman, and magnetoresistance study of aluminum-based iron oxide thin films[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(9): 3731–3736.
- [30] WAN H J, WU B S, ZHANG C H, et al. Study on Fe-Al₂O₃ interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(10): 1538–1545.
- [31] XIE Y C, XU X P, ZHAO B Y, et al. Studies on the dispersion states of Fe₂O₃ on γ -Al₂O₃ by means of Mossbauer-spectroscopy and XRD[J]. Catalysis Letters, 1992, 13(3): 239–245.
- [32] LIU M, LI H B, XIAO L, et al. XRD and mossbauer spectroscopy investigation of Fe₂O₃-Al₂O₃ nano-composite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 294(3): 294–297.
- [33] RISTIC M, POPOVIC S, MUSIC S. Investigation of crystalline phases in the α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃ system[J]. Croatica Chemica Acta, 2009, 82(2): 397–404.