

文章编号: 1006-9941(2017)09-0780-06

RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 电极电催化氧化降解苯酚废水

闫俊娟^{1,2}, 高璟^{1,2}, 刘有智^{1,2}, 阴昊阳^{1,2}, 吴孟龙^{1,2}

(1. 中北大学山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051; 2. 中北大学超重力化工过程山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 针对火炸药废水中所含苯酚类污染物排放量大、难降解的问题, 以 RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 为阳极、Ti 为阴极, 氯化钠为电解质, 采用电催化氧化法对模拟含苯酚火炸药废水进行了研究。考察了氯化钠浓度、电流密度、pH 值、苯酚废水初始浓度对苯酚去除率等的影响。在苯酚去除率最佳的条件下研究了总有机碳(TOC)、化学需氧量(COD)去除率随时间的变化。采用高效液相色谱法推测了降解苯酚的中间产物及过程。结果表明, 在氯化钠浓度为 13 g·L⁻¹, 电流密度为 30 mA·cm⁻², pH 值为 5, 苯酚废水初始浓度为 500 mg·L⁻¹ 的条件下, 反应 60 min, 苯酚去除率可达 99.85%。在苯酚去除率最佳的条件下, 反应 100 min, TOC 和 COD 的去除率分别可达 53.55%、59.37%。该电极易于催化 ClO⁻、·OH 等活性基团与苯环发生亲电加成反应生成芳香族化合物, 并迅速将其氧化降解为脂肪族化合物及 CO₂ 和 H₂O。

关键词: RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 电极; 电催化氧化; 苯酚; 火炸药废水

中图分类号: TJ55; TQ035; TQ085⁺.4 **文献标志码:** A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.014

1 引言

火炸药工业产生的含苯酚类废水排放量较大, 所含主要污染物苯酚属原型质高毒类物质, 难以降解, 对生态环境及人类健康造成了严重的危害, 在我国已被列为重点处理的有害废水之一^[1-5]。目前, 含苯酚类火炸药废水的处理方法有很多, 如: 光催化氧化法, 湿式催化氧化法, 臭氧氧化法, Fenton 氧化法, 超临界水氧化法, 超声波氧化法, 电催化氧化法等。其中, 电催化氧化法是利用具有良好催化活性的阳极产生羟基自由基(·OH)等强氧化剂, 从而降解废水中酚类及有机物的方法。该法可有效降解污染物, 不需添加任何氧化剂, 无二次污染, 设备相对简单, 易于控制。因此, 电催化氧化法被称为“环境友好型废水处理技术”, 受到废水处理领域的广泛关注^[6-8]。

电催化氧化法处理废水效率与催化电极性能密切相关。近年来, 国内外研究者致力于各种良好电催化活性电极材料的研制, 尤其在钛基催化电极的研制方

面取得了一定的成果。李佳亮^[9], 朱福良^[10]等采取增加中间层以阻碍溶液向基体扩散或增加另一种氧化物来提高电极表面的紧密度及其导电性。结果表明, 在电极中掺杂一些特殊的金属或非金属元素, 不仅可以提高电极的导电性和稳定性, 而且可以改善电极的电催化活性, 延长电极的使用寿命, 降低成本。Chen 等^[11]以 Ti/IrO₂-Sb₂O₅-SnO₂ 为阳极进行电化学反应研究, 结果表明, 常温下金属钉对氧化物还原有较好的电催化活性, 金属铱在酸性条件下对氧化物还原的电催化活性较高、稳定性较好。Comninellis C^[12-13]研究表明, SnO₂ 具有良好的析氯、析氧选择性及优良的化学稳定性, 还能够提升阳极涂层的耐蚀性, 但具有很高的电阻, 不能直接用作电极材料。范洪富^[14], 孙智权^[15]等以钛电极为基体, 将 Sn 与 Sb, Nd 按比例掺杂, 结果表明, 掺杂不仅可以提高 SnO₂ 的导电性, 还可改善电极电催化活性层的微观结构, 提高 SnO₂ 固有的电催化活性, 延长其使用寿命。因此, 说明 RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 类掺杂电极也具有较好的电催化活性和稳定性, 目前此类掺杂阳极已被用于氯碱工业、电镀^[16]等行业, 但将其用于电催化氧化降解废水过程的研究鲜有报道。

基于此, 本研究以苯酚为目标污染物, 选用 RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 电极对模拟含苯酚火炸药废水进行了电催化氧化降解研究。考察氯化钠浓度、电流密度、

收稿日期: 2017-02-25; 修回日期: 2017-03-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21376229); 山西省青年科技研究基金(2015021033)

作者简介: 闫俊娟(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事电催化氧化处理废水技术的理论及应用研究。e-mail: 1541321848@qq.com

通信联系人: 刘有智(1958-), 男, 教授, 主要从事超重力场中多相流传质与化学反应研究。e-mail: lyzzhongxin@126.com

pH 值、苯酚废水初始浓度对苯酚、总有机碳 (TOC)、化学需氧量 (COD) 去除率的影响, 确定较优的工艺条件; 同时采用高效液相色谱法分析苯酚在该电极上降解的中间产物及过程, 以期电催化氧化技术在火炸药废水处理领域的应用提供理论支持。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 苯酚 (分析纯, 天津市光复精细化工研究所)、氯化钠 (分析纯, 天津市光复科技发展有限公司)、盐酸 (分析纯, 洛阳市化学试剂厂)、氢氧化钠 (分析纯, 天津市大陆化学试剂厂)、重铬酸钾 (分析纯, 石家庄市有机化工厂) 等。

仪器: pH 计 (雷磁 PHS-3E), 电子天平 (TG328B), 电源 (SPWM20200), 高效液相色谱仪 (美国戴安 Ultimate3000), TOC 分析仪 (美国 OI-1030W), COD 消解装置 (XJ-I 型)。

2.2 电催化氧化法降解苯酚废水原理及实验装置

电催化氧化法根据不同电极参与氧化反应机理的不同, 可分为直接电催化氧化法和间接电催化氧化法。直接电催化氧化是指有机物在催化电极表面被直接氧化降解为低毒或无毒的小分子有机物; 间接电催化氧化是利用电催化反应过程中产生的 ClO⁻、·OH 等强氧化剂将有机物氧化降解为 CO₂ 和 H₂O 等物质。

电催化氧化法降解苯酚的实验装置见图 1, 主要由电解池、电极板、直流稳压电源装置组成。电解池容积为 1 L, 阳极采用 RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 电极, 阴极采用 Ti 电极, 电极板规格为 100 mm×100 mm×1 mm。

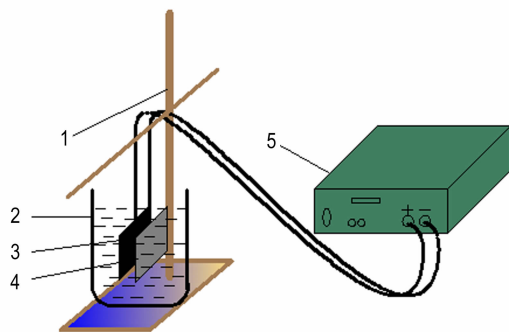


图 1 电解装置示意图

1—铁架台, 2—电解池, 3—阳极, 4—阴极, 5—直流稳压电源

Fig. 1 Schematic diagram of electrolysis equipment

1—iron support stand, 2—electrolytic cell, 3—anode, 4—cathode, 5—direct current regulated power supply

2.3 实验步骤

准确称取 (1000±0.1) mg 苯酚, 加入 200 mL 去离子水溶解, 待溶解后用去离子水稀释定容至 1000 mL 容量瓶中, 摇匀备用。其余各浓度废水均由浓度为 1000 mg·L⁻¹ 的废水稀释定容。废水中加入一定量的氯化钠作为电解质, 并使用 0.1 mol·L⁻¹ 稀盐酸和 10% 氢氧化钠调节 pH 值。将配制好的苯酚溶液倒入烧杯, 固定电极板置于溶液中, 连接反应装置, 接通电源, 进行实验。

2.4 分析方法

RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 阳极电催化氧化降解模拟含苯酚火炸药废水的处理效果以苯酚、总有机碳 (TOC)、化学需氧量 (COD) 的去除率衡量。

(1) 苯酚去除率

废水中苯酚浓度采用高效液相色谱仪测定。检测波长: 270 nm; 色谱柱: C₁₈ 反相柱 (250 mm×4.6 mm×5 μm); 流动相: 甲醇/水 (60:40); 流速: 1 mL·min⁻¹; 柱温: 25 °C; 进样量 20 μL。

苯酚去除率 η_1 计算公式为:

$$\eta_1 = \frac{C_{0, \text{phenol}} - C_{t, \text{phenol}}}{C_{0, \text{phenol}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $C_{0, \text{phenol}}$ 和 $C_{t, \text{phenol}}$ 分别为废水处理前后的苯酚浓度, mg·L⁻¹。

(2) TOC 去除率

废水中 TOC 值采用燃烧法由 TOC 分析仪测定。TOC 去除率 η_2 的计算公式为:

$$\eta_2 = \frac{C_{0, \text{TOC}} - C_{t, \text{TOC}}}{C_{0, \text{TOC}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $C_{0, \text{TOC}}$ 和 $C_{t, \text{TOC}}$ 分别为废水处理前后的 TOC 浓度, mg·L⁻¹。

(3) COD 去除率

废水中 COD 值采用重铬酸钾法测定。COD 去除率 η_3 的计算公式为:

$$\eta_3 = \frac{C_{0, \text{COD}} - C_{t, \text{COD}}}{C_{0, \text{COD}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $C_{0, \text{COD}}$ 和 $C_{t, \text{COD}}$ 分别为废水处理前后的 COD 浓度, mg·L⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 不同氯化钠浓度时苯酚去除率随时间的变化趋势

在电流密度为 30 mA·cm⁻², pH 值为 5, 苯酚初始浓度为 500 mg·L⁻¹ 的条件下, 考察不同氯化钠浓

度时废水中苯酚去除率随时间的变化趋势,结果见图2。

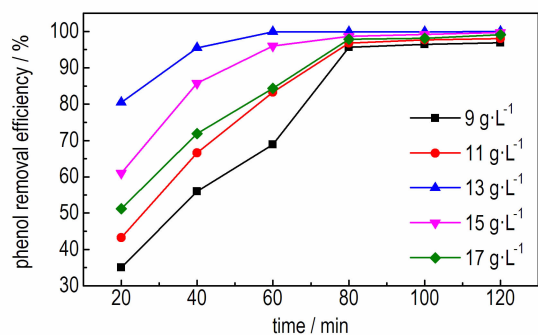
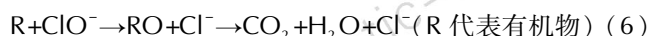
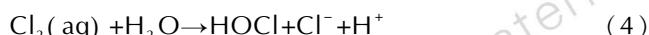


图2 不同氯化钠浓度时苯酚去除率随时间的变化趋势

Fig. 2 The change trend of phenol removal efficiency with time under the different NaCl concentration

由图2可知,随着氯化钠浓度的增大,苯酚去除率呈先增大后减小的趋势。这是因为废水中存在的氯离子可在溶液中生成 ClO^- 等其它活性组分,并通过间接电催化氧化反应有效降解目标污染物苯酚;并且随着氯化钠浓度的增加, ClO^- 等的生成量增多,苯酚的去除率随之增大,见式(3)~(6)。但受到恒电流电量和苯酚废水浓度水平的限制, Cl^- 过多时,会导致副反应的发生,见式(7)^[17]。副反应产生的 Cl_2 会以气泡的形式附着于电极表面,使得电极活性面积减小、电极表面电位和电流密度分布不均,造成电极电导率下降,体系能耗增大;且电极表面的气体也会以气泡形式分散于电解液中,使体系传质受阻,造成苯酚的去除率下降^[18]。由图2可知,当电解质浓度为 $13\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,苯酚的去除率最大,反应60 min可达99.85%,之后苯酚的去除率随时间变化不明显。因此,选取适宜的电解质浓度为 $13\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,适宜的反应时间为60 min。



3.2 不同电流密度时苯酚去除率随时间的变化趋势

在氯化钠浓度为 $13\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH值为5,苯酚初始浓度为 $500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,考察不同电流密度时废水中苯酚去除率随时间的变化趋势,结果见图3。

由图3可知,当电流密度大于 $50\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,随着电流密度的增大,苯酚去除率呈减小的趋势;当电流密度小于 $50\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,随着电流密度的增大,苯酚的去除率呈先急剧增大后缓慢增大的趋势。

当电流密度为 $30\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,苯酚去除率的增势最大,且反应60 min时,电流密度为 $30\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $50\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时苯酚的去除率接近。但电流密度过大时,单位时间产生的热量会增加,溶液放热温度升高,能耗增加,同时会加剧阴极的析氢副反应和阳极的析氧副反应,造成电能利用率下降^[19-20]。因此,选取适宜的电流密度为 $30\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

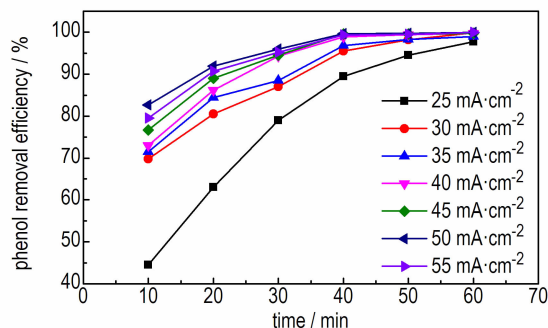


图3 不同电流密度时苯酚去除率随时间的变化趋势

Fig. 3 The change trend of phenol removal efficiency with time under the different current density

3.3 不同 pH 值时苯酚去除率随时间的变化趋势

在氯化钠浓度为 $13\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 电流密度为 $30\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 苯酚初始浓度为 $500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,考察不同 pH 值时废水中苯酚去除率随时间的变化趋势,结果见图4。

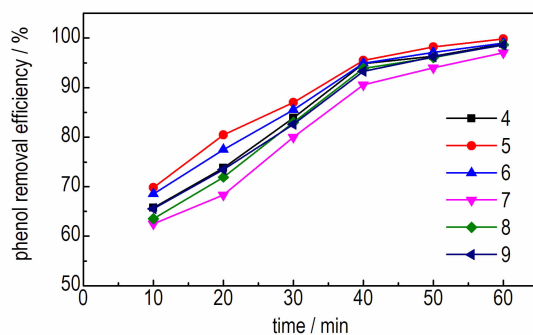


图4 不同 pH 值时苯酚去除率随时间的变化趋势

Fig. 4 The change trend of phenol removal efficiency with time under the different pH value

由图4可知, pH值为7时苯酚的去除率最低,且酸性条件苯酚的去除率明显高于中性和碱性条件。这是因为电催化氧化反应主要包括两个过程^[21]:一是发生在电极表面的直接氧化过程,二是电极表面产生的羟基自由基等活性物质与废水中的有机物结合发生的间接氧化过程。酸性条件下直接氧化起主导作用,析氧电位高;碱性条件下间接氧化发挥主要作用,虽利于 ClO^- 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质的生成,但析氧电位低,

副反应较剧烈^[22]。所以,酸性条件更有利于苯酚的降解。由图 4 可知,pH 值为 5 时苯酚的去除率最高。因此,选取适宜的 pH 值为 5。

3.4 不同苯酚初始浓度时苯酚去除率随时间的变化趋势

在氯化钠浓度为 13 g · L⁻¹,电流密度为 30 mA · cm⁻²,pH 值为 5 的条件下,考察不同苯酚初始浓度时废水中苯酚去除率随时间的变化趋势,结果见图 5。

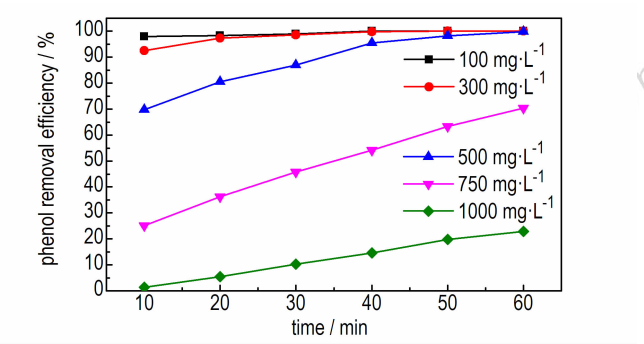


图 5 不同废水初始浓度时苯酚去除率随时间的变化趋势
Fig.5 The change trend of phenol removal efficiency with time under the different wastewater initial concentration

由图 5 可知,随着苯酚废水浓度的增大,苯酚的去除率呈减小的趋势。这是由于当苯酚的浓度增大时,体系内参与反应的苯酚分子数目增加,电极板上吸附了大量苯酚,虽然一定程度上增大了苯酚与阳极表面产生的 ClO⁻、·OH 等活性物质的碰撞机率,但同时生成了大量中间产物,在相同的电流密度条件下,阳极表面产生的 ClO⁻、·OH 等活性物质的量是一定的,故苯酚的初始浓度超过一定值后,有限的 ClO⁻、·OH 等活性物质无法再降解更多的苯酚,所以苯酚的去除率会随之降低^[23]。反应 60 min 时,苯酚初始浓度为 500 mg · L⁻¹ 苯酚去除率可达 99.85%,与 100 mg · L⁻¹ 和 300 mg · L⁻¹ 浓度下达到的效果相当,且比 750 mg · L⁻¹,和 1000 mg · L⁻¹ 浓度下效果好。因此,选取苯酚废水初始浓度 500 mg · L⁻¹ 较为适宜。

3.5 苯酚去除率最佳条件下 TOC、COD 去除率随时间的变化趋势分析

在氯化钠浓度为 13 g · L⁻¹,电流密度为 30 mA · cm⁻²,pH 值为 5,苯酚废水初始浓度为 500 mg · L⁻¹ 的最佳条件下,考察了废水中 TOC、COD 去除率随时间的变化趋势,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,在苯酚去除率最佳的条件下,随着反应时间的延长,TOC 和 COD 的去除率呈逐渐增大的趋势。当反应进行 100 min 时,TOC 和 COD 的去除率增势变

化不明显,这是因为该反应体系内用于降解苯酚和中间产物的 ClO⁻、·OH 等活性物质的量是有限的,此时,TOC 和 COD 的去除率可分别达 53.55%、59.37%。

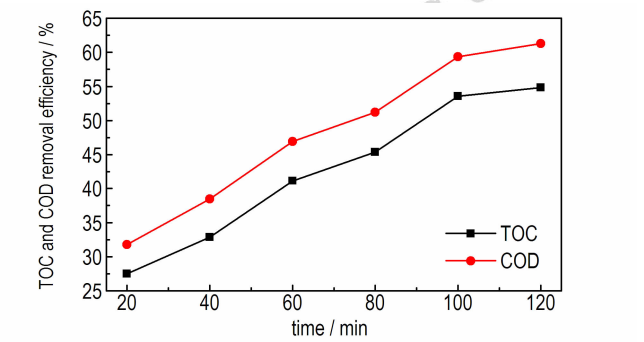


图 6 废水中 TOC、COD 去除率随时间的变化趋势
Fig.6 The change trend of TOC and COD removal efficiency with time in wastewater

3.6 电催化氧化降解苯酚过程分析

在氯化钠浓度为 13 g · L⁻¹,电流密度为 30 mA · cm⁻²,pH 值为 5,苯酚初始浓度为 500 mg · L⁻¹ 的条件下,采用 RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 阳极电催化氧化降解含苯酚废水。对处理不同时间的苯酚废水进行高效液相色谱分析,见图 7。利用该法降解苯酚废水过程中产生的各中间产物在色谱图中的保留时间来对物质组分定性分析,各标准物质的高效液相色谱图保留时间见表 1。

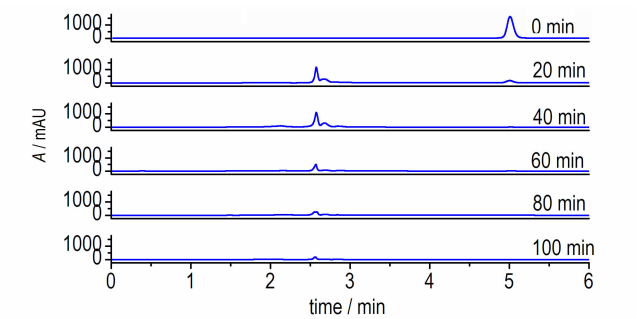


图 7 RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 阳极电催化氧化法处理含酚废水不同时间的高效液相色谱图

Fig.7 The HPLC chromatograms of treating the wastewater with phenol at different reaction times by RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti anode electrocatalytic oxidation method

表 1 各标准物质的高效液相色谱图保留时间

intermediates	retention time/min	substance name
carboxylic acids	2.553	malonic acid
	2.681	succinic acid
phenol	5.100	phenol

据文献[24-26]报道,催化阳极材料及氧化方法不同时苯酚的降解路径也大不相同,表明其电催化氧化过程是一个极为复杂的过程。由图7可知,随着电解时间的延长,代表苯酚特征峰的峰面积逐渐减小,且反应20 min后,出现了新的色谱峰,通过对比标准物质的保留时间可知,生成的新物质中主要有脂肪族化合物丙二酸(保留时间2.553 min)、丁二酸(保留时间为2.681 min)等,但没有芳香族化合物的色谱峰出现,说明该催化电极倾向于电化学转化过程,易于催化 ClO^- 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性基团与苯环发生亲电加成反应,生成芳香族化合物,并迅速将其氧化降解为脂肪族化合物及 CO_2 和 H_2O 。

4 结 论

(1)选用 RuO_2 - IrO_2 - SnO_2/Ti 电极为阳极,采用电催化氧化法对模拟含苯酚火炸药废水进行了研究,在氯化钠浓度为 $13\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,电流密度为 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,pH值为5,苯酚废水初始浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应60 min,苯酚的去除率可达99.85%。同时,在苯酚去除率最佳的条件下,反应100 min,TOC和COD的去除率分别可达53.55%、59.37%。说明废水中目标污染物苯酚在直接电催化氧化和间接电催化氧化的共同作用下易于降解为小分子物质,但此类中间产物不易被完全矿化。

(2) RuO_2 - IrO_2 - SnO_2/Ti 阳极电催化氧化降解苯酚的反应倾向于电化学转化过程,易于催化 ClO^- 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性基团与苯环发生亲电加成反应,生成芳香族化合物,并迅速将其氧化降解为脂肪族化合物及 CO_2 和 H_2O 。

参考文献:

- [1] Busca G, Berardinelli S, Resini C, et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent development[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2-3): 265-288.
- [2] Feng Y J, Li X Y. Electro-catalytic of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution[J]. *Water Resraech*, 2003, 37(10): 2399-2407.
- [3] 肖忠良, 胡双启, 吴晓青, 等. 火炸药的安全与环保技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 260-278.
- [4] 杨忠敏. 水环境中有毒污染物种类综述[J]. *环境研究与监测*, 2014, 27(2): 70-76.
YANG Zhong-min. Types of toxic pulluants in water environment were reviewed[J]. *Envirenmental Study and Monitoring*, 2014, 27(2): 70-76.
- [5] 于季红. 三维电极法处理苯酚废水影响因素研究[J]. *环境保护科学*, 2010, 36(2): 53-56.
- [6] 余峰, 马香娟, 吴祖成. 电化学法处理含盐有机废水研究进展[J]. *水处理技术*, 2010, 36(12): 6-10.
YU Feng, MA Xiang-juan, WU Zu-cheng. Electrochemical treatment of organic wastewater containing salt[J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(12): 6-10.
- [7] GAO Jing, LIU You-zhi, CHANG Ling-fei. Treatment of phenol wastewater using high gravity electrochemical reactor with multi-concentric cylindrical electrodes[J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2012, 14(2): 71-75.
- [8] 李皓月, 高璟, 刘有智. 苯酚在 Ti/IrO_2 - Ta_2O_5 电极上的电化学反应[J]. *含能材料*, 2016, 24(3): 289-294.
LI Hao-yue, GAO Jing, LIU You-zhi. Electrochemical reaction for phenol on Ti/IrO_2 - Ta_2O_5 electrode[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 289-294.
- [9] 李佳亮, 姜洪义, 牛金叶. 透明导电氧化物薄膜的研究现状及展望[J]. *现代技术陶瓷*, 2006, 27(1): 19-23.
LI Jia-liang, JIANG Hong-yi, NIU Jin-ye. Present situation and prospect of transparent conductive oxide films[J]. *Advanced Ceramics*, 2006, 27(1): 19-23.
- [10] 朱福良, 秦瑞焕, 朱玉庆. Sm掺杂 Ti/SnO_2 -Sb电极电催化氧化性能[J]. *兰州理工大学学报*, 2012, 38(1): 16-19.
ZHU Fu-liang, QIN Rui-huan, ZHU Yu-qing. Electro-catalysis oxidation of Sm doped Ti/SnO_2 -Sb electrode[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2012, 38(1): 16-19.
- [11] 范荣桂, 董雪, 戴艺, 等. Ir-Ru-Sn掺杂电极电催化法处理苯酚废水的实验研究[J]. *化学研究与应用*, 2016, 28(7): 942-946.
FAN Rong-gui, DONG Xue, DAI Yi, et al. Experimental research on the degradation of phenol containing wastewater with Ir-Ru-Sn dropped electrode[J]. *Chemical Research and Application*, 2016, 28(7): 942-946.
- [12] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment[J]. *Electrochim Acta*, 1994, 39(11-12): 1857-1862.
- [13] Comninellis C, Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes[J]. *J Appl Electrochem*, 1993, 23(2): 108-112.
- [14] 范洪富, 王磊, 关杰, 等. 稀土掺杂 PbO_2 电极的制备及催化性能研究[J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(3): 299-304.
FAN Hong-fu, WANG Lei, GUAN Jie, et al. Preparation of PbO_2 electrodes bearing rare earth metals and its catalytic property[J]. *Journal of the Chinese rare Earth society*, 2007, 25(3): 299-304.
- [15] 孙智权, 路海彦, 任秀彬, 等. 刷涂热分解法制备 Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 阳极及其性能[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(7): 1385-1390.
SUN Zhi-quan, LU Hai-yan, REN Xiu-bin, et al. Performance of Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 anodes prepared by brush coating thermal decomposition method[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25(7): 1385-1390.
- [16] 张招贤. 钛电极工学(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 283-289.
- [17] LI Xiao-liang, XU Hao, YAN Wei. Electrochemical oxidation of aniline by a novel $\text{Ti}/\text{TiO}_x\text{H}_y/\text{Sb-SnO}_2$ electrode[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(11): 1960-1870.

- [18] 高璟, 刘有智, 祁贵生, 等. 超重力环境下电化学反应过程中的气泡行为[J]. 化学工程, 2014, 42(4): 1-6.
GAO Jing, LIU You-zhi, QI Gui-sheng, et al. Bubbles behaviors in process of electrochemical reaction in high gravity fields[J]. *Chemical Engineering*, 2014, 42(4): 1-6.
- [19] Ventura A, Jacquet G, Bermond A, et al. Electrochemical generation of Fenton's reagent; application to atrazine degradation[J]. *Water Research*, 2002, 36(14): 3517-3522.
- [20] 冯壮壮, 王海东, 于建, 等. 电催化氧化深度处理焦化废水的效果及能耗研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(4): 61-64.
FENG Zhuang-zhuang, WANG Hai-dong, YU Jian, et al. Study on the efficiency and energy consumption of the advanced treatment of coking wastewater by electro-catalytic oxidation[J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(4): 61-64.
- [21] 张勤, 周雪飞. 高级氧化技术去除水体中氯钡酸的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(4): 89-94.
ZHANG Qin, ZHOU Xue-fei. Research progress on the application of advanced oxidation processes for removing clofibric acid in aquatic environment[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2013, 35(4): 89-94.
- [22] 孙南南, 谢实涛, 李凯, 等. RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti 阳极电催化氧化苯酚的研究[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(2): 38-41.
SUN Nan-nan, XIE Shi-tao, LI Kai, et al. Electro-catalytic oxidation of phenol with RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti anode[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2015, 37(2): 38-41.
- [23] 周苗苗. 电氧化处理苯酚及苯胺废水的工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2009.
ZHOU Miao-miao. Study on electrochemical oxidation conditions of phenol and aniline wastewater[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2009.
- [24] Makgae M E, Klink M J, Crouch A M. Performance of sol-gel titanium mixed metal oxide electrodes for electro-catalytic oxidation of phenol[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, 84(3-4): 659-666.
- [25] Zeng Z Q, Zou H K, Li X, et al. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229(229): 404-411.
- [26] Wang T, Zhao H P, Wang H, et al. Research on degradation product and reaction kinetics of membrane electri-bioreactor (MEBR) with catalytic electrodes for high concentration phenol wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, 155: 94-99.

Electrocatalytic Oxidation Degradation of Phenol Wastewater with RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti Anode

YAN Jun-juan^{1,2}, GAO Jing^{1,2}, LIU You-zhi^{1,2}, YIN Hao-yang^{1,2}, WU Meng-long^{1,2}

(1. Shanxi Province Key Laboratory of Hige-Orientation Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Aiming at the problems of large emissions and difficult degradation for pollutant of phenol series contained in wastewater of propellants and explosives, the electrocatalytic oxidation of simulated wastewater of propellants and explosives with phenol was studied using RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti as anode and Ti as cathode, sodium chloride as electrolyte. The effects of sodium chloride concentration, current density, pH value and initial concentration of phenol wastewater on phenol removal efficiency were investigated. The change in total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) with time were studied under the conditions of the best removal efficiency of phenol. The intermediate products and process of degradation of phenol were speculated by high performance liquid chromatography. Results show that under the conditions of sodium chloride concentration as 13 g · L⁻¹, current density as 30 mA · cm⁻², pH value as 5, initial concentration of phenol wastewater as 500 mg · L⁻¹, when the reaction time is 60 min, the phenol removal efficiency is up to 99.85%. Under the conditions of the best removal efficiency of phenol, when the reaction time is 100 min, the removal efficiency of TOC and COD are 53.55% and 59.37%, respectively. The electrode is easy to catalyze the electrophilic addition reaction of ClO₂⁻, ·OH and other active groups with benzene ring to form aromatic compounds, which can be oxidized to aliphatic compounds CO₂ and H₂O.

Key words: RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti anode; electrocatalytic oxidation; phenol; wastewater of propellants and explosives

CLC number: TJ55; TQ035; TQ085⁺.4 **Document code:** A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.014