

电催化臭氧技术去除水中草酸的研究

刘 烈^{1,2}, 李魁岭^{2,3}, 徐莉莉^{2,3}, 王建兵¹, 秦 强¹, 王 军^{2,3}

(1.中国矿业大学(北京),100083; 2.中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,100085;
3.中国科学院大学,100049 北京)

摘 要 研究了电催化臭氧过程中,溶液中草酸(OA)在不同条件下的降解效果。结果表明,在电催化臭氧反应体系中, O_2 在阴极得电子原位生成 H_2O_2 与 O_3 反应产生 $HO\cdot$,从而实现难降解污染物的快速去除。电流为50 mA, O_3 含量越高,OA的去除效果越好, O_3 的质量浓度为75 mg/L,电流高于50 mA时,OA的去除率下降;相对于中性与碱性,酸性条件有利于电催化臭氧过程的进行,对OA的去除有更好的效果;与直接臭氧氧化和电解过程相比,电催化臭氧过程对于OA有较好的去除效果。在 O_3 的质量浓度75 mg/L、电流50 mA的优化条件下,OA在180 min时的去除率达到99%。

关键词 电催化臭氧;高级氧化;臭氧;过氧化氢;过臭氧过程

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

文章编号 1000-3770(2019)08-0089-005

随着工业迅速发展,农业生产废水、生活污水和工业废水的种类和排放量逐渐增多,水中成分更加复杂,其中含有许多难降解有机物如酚类、烷基苯磺酸、氯苯酚、多氯联苯以及多环芳烃等,这些难降解有机物具有致癌、致病、致突变等作用,并且对环境、人类和动物有巨大的危害^[1-2]。在传统的各类难降解有机物处理的方法中,生物法对于降解这些有机污染物的去除总量难以达到理想的效果^[3];物理方法中,因成本、二次污染等问题,膜分离技术、萃取法、吸附法也略显不足^[4];而在化学方法中,高级氧化法(AOPs)具有能将污染物去除彻底、反应较快等优点,已成为了目前研究的重点与热点^[5]。

臭氧具有较强的氧化性,在饮用水和工业废水处理中应用广泛。臭氧水处理技术具有反应速度快、不产生污泥等优点^[6]。臭氧对难降解有机污染物的降解一般有2种途径,臭氧直接氧化和基于臭氧的高级氧化。臭氧直接氧化具有选择性,对不饱和键和一些苯环类有机物有较好的氧化作用,具有较好的脱色能力。但随着臭氧氧化反应的进行,大分子有机物常会分解为小分子羧酸类有机物,体系酸性增强,

臭氧氧化能力减弱,草酸(OA)就是有机物臭氧氧化过程中常见中间产物之一。基于臭氧的高级氧化过程中,臭氧在催化条件下发生链式反应产生 $HO\cdot$ 等活性物质。 $HO\cdot$ 具有极强的氧化性,对有机污染物的氧化无选择性并可将其彻底矿化。在目前各类基于臭氧的高级氧化法中,相对而言,UV/ O_3 因处理成本高并未广泛应用;催化臭氧化面临催化剂失活、分离、回收等问题,而过臭氧过程(H_2O_2/O_3)有较高的 $HO\cdot$ 产率,处理效果好,并且 H_2O_2 易分解为 H_2O 和 O_2 ,无二次污染,具有明显应用前景,但是也存在 H_2O_2 的运输、保存、投放的经济性和安全性等问题^[2,7]。

本研究中的电催化臭氧技术是一种基于电催化还原的臭氧高级氧化技术,它既可发挥 H_2O_2/O_3 过程的优势又可避免过臭氧过程中 H_2O_2 使用的安全问题。电催化臭氧技术中, O_2 在阴极通过两电子还原途径原位生成 H_2O_2 ,构建 H_2O_2/O_3 高级氧化体系,从而避免 H_2O_2 使用中的安全问题^[8]。此外,臭氧发生器产生的臭氧的体积分数为10%左右,而氧气的体积分数为90%^[9]。传统臭氧水处理过程中,这部分氧气未被利用而浪费,而在电催化臭氧过程中,臭氧发

收稿日期 2018-08-16

基金项目 国家自然科学基金(51578533) 环境模拟与污染控制国家重点实验室联合基金(18L01ESPC)

作者简介 刘 烈(1995-)男,硕士研究生,研究方向为功能膜制备及应用

联系电话 :13163226718 电子邮件 liulie.st@hotmail.com

通讯作者 秦 强 副教授 电子邮件 qinqiang@sina.com

生器产气中的氧气用来原位生成 H_2O_2 , 避免资源浪费, 可减少处理成本及运行费用^[10-14]。本研究以臭氧难降解的 OA 作为目标污染物, 系统考察电催化臭氧技术对 OA 的去除效果和各工艺条件对 OA 降解过程的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

仪器: 稳压直流电源 (DP832A), 臭氧发生器 (35-A), 液相色谱仪 (1260), 电化学工作站 (CHI 608E), 紫外可见分光光度计 (DR 5000), 磁力搅拌机, 流量计 (LZB-3WB), 钛钉电极, 碳电极, Ag/AgCl 参比电极。

试剂: OA, 无水硫酸钠, 高纯氧, 双氧水 (H_2O_2 的质量分数 30%), 硫酸, 氢氧化钠, OA 钛钾, 均为分析纯。

装置及机理图如图 1 所示, 阳极为金属电极 (钛钉), 耐臭氧能力强; 阴极为碳电极。

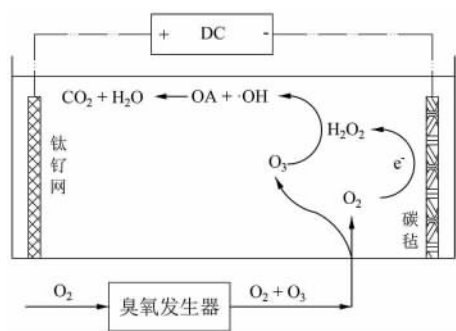


图 1 机理及装置

Fig.1 Mechanism and device diagram

1.2 电催化臭氧对 OA 的降解

配制 300 mL 的 OA 溶液, 其中 Na_2SO_4 的浓度为 50 mmol/L, OA 的质量浓度为 100 mg/L, 臭氧的体积流量为 50 mL/min, 钛钉网作为阳极, 碳电极作为阴极。使用磁力搅拌器对反应器进行持续搅拌, 样品及时标记与保存, 所有样品均用液相色谱仪检测 OA 含量。

为了探究电催化臭氧对 OA 的降解效果及机制, 采用不同电极及操作条件进行实验:

1) 电催化臭氧技术对 OA 的降解效果。以碳电极作为阴极, 在 O_3 的质量浓度 75 mg/L、电流 50 mA 的条件下考察电催化臭氧技术对 OA 的降解效果;

2) 电解对 OA 的降解效果。以碳电极作为阴极, 在不通臭氧的情况下单独考察电解对 OA 的降解效果;

3) 臭氧直接氧化与电解同时对 OA 的降解效果。以不锈钢为阴极, 在 O_3 的质量浓度 75 mg/L、电流 50 mA 的条件下进行实验。

4) 臭氧直接氧化对 OA 的降解效果。不通电的情况下, 直接通入质量浓度 75 mg/L 的 O_3 进行实验。

1.3 单因素实验

为探究不同操作条件 (O_3 含量、电流) 在电催化臭氧过程中对 OA 的降解的影响, 采用控制变量法进行实验。

1) O_3 含量对 OA 降解效果的影响。电流设置为 50 mA, 将高纯氧接入臭氧发生器, 分别调节 O_3 的质量浓度为 25、50、75、100 mg/L, 臭氧的体积流量为 50 mL/min, 并通过曝气头进行曝气。

2) 电流对 OA 降解效果的影响。 O_3 的质量浓度设置为 75 mg/L, 其他条件相同, 分别在 0、25、50、100 mA 的电流下进行实验。

3) pH 对 OA 降解效果的影响。在 O_3 的质量浓度为 75 mg/L, 电流为 50 mA 的条件下, 用硫酸或氢氧化钠分别调节 OA 溶液 pH 为 3、5、7 进行实验。

1.4 H_2O_2 的分析与伏安特性曲线的测定

H_2O_2 含量用钛盐光度法测定^[15]。比较在 50 mA 电流下、通入臭氧与无臭氧时 H_2O_2 含量的变化, 改变电流分别为 25、75、100、200 mA, 比较在不同电流下, 碳电极上生成的 H_2O_2 含量的变化趋势。

伏安特性曲线通过线性扫描伏安法在三电极体系中测定, 工作电极、对电极及参比电极分别为碳电极、钛电极及 Ag/AgCl 电极, 电解质 Na_2SO_4 浓度为 50 mmol/L, 电压为 -1~1.5 V, 分别通入 N_2 、 O_2 以及 O_3 进行实验^[16]。

2 结果与讨论

2.1 电催化臭氧对 OA 的降解效果

采用不同的方法进行 OA 的降解实验, 结果如图 2 所示。

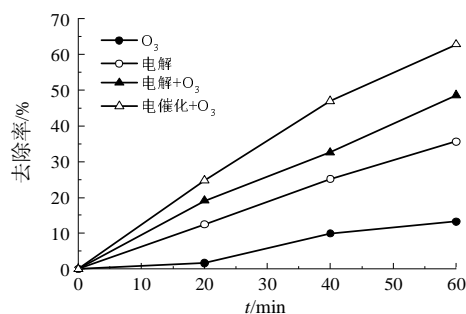


图 2 不同方法对 OA 的降解效果

Fig.2 Effect of different methods on the degradation of OA

由图 2 可知,电极两端不施加电压只通入氧气和臭氧时,60 min 内 OA 去除率为 13%。电极两端施加电压,控制电流为 50 mA,通入纯氧,考察电解对 OA 的降解效果,电解作用对 OA 的去除率在 60 min 内为 36%。电催化臭氧对 OA 的降解效果明显增强,在 60 min 内可达到 62%,明显高于电解和臭氧直接氧化两者对 OA 去除率之和。这说明电解和臭氧两者发生了协同作用。

然而,以不锈钢作为阴极,电极两端同时施加电压并通入氧气和臭氧时,OA 的去除率只有 49%,约为电解和臭氧直接氧化两者去除率之和。这可能是碳电极有利于氧气通过 2 个电子还原途径原位生成 H_2O_2 ,而 H_2O_2 与体系中溶解的 O_3 发生链式反应,产生 $HO\cdot$,促进 OA 的降解,而氧气在不锈钢阴极不能被电还原为 H_2O_2 ,因此,以不锈钢作为阴极时,OA 降解是电解和臭氧直接氧化两者同时作用的结果,并无协同作用发生^[14]。

2.2 电催化臭氧过程的 $HO\cdot$ 机理

与传统工艺对比,电催化臭氧对 OA 的去除效果明显提高,为了说明电解与臭氧氧化的协同作用以及了解在碳阴极发生的反应,测试了伏安特性曲线,并进行了通入臭氧与不通入臭氧时 H_2O_2 浓度随时间的变化实验,结果见图 3 和表 1。

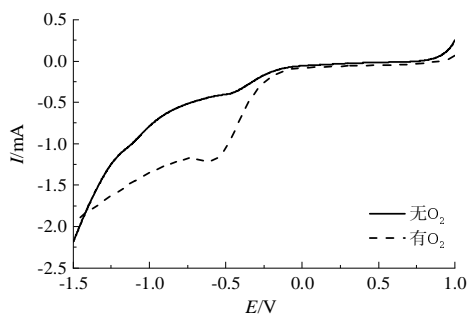


图 3 伏安特性曲线

Fig.3 Volt-ampere characteristics

表 1 通入臭氧与否 H_2O_2 含量随时间的变化

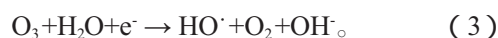
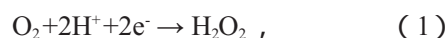
Tab.1 Change of H_2O_2 content with time with and without O_3

t/ min	$\rho(H_2O_2)/(mg \cdot L^{-1})$		t/ min	$\rho(H_2O_2)/(mg \cdot L^{-1})$	
	O_2+O_3	O_2		O_2+O_3	O_2
0	0.422	0.649	40	5.942	14.12
20	5.325	9.578	60	7.695	16.40

由图 3 可知,通入氮气对氧气进行吹脱,LSV 结果显示 H^+ 在 -1 V 时被还原为 H_2 ,阴极只有析氢反应发生,通入纯氧时,阴极电势为 -0.2 V 时开始出现 O_2 还原峰, O_2 在阴极被还原为 H_2O_2 。

由表 1 可知,体系中 H_2O_2 含量随时间积累较快,60 min 内 H_2O_2 的质量浓度可达 16.5 mg/L;通入氧气和臭氧的混合气体时,伏安特性曲线显示与通入纯氧时一致,表 1 显示体系中 H_2O_2 的积累量明显减少,原因是 H_2O_2 与 O_3 发生反应而被消耗^[17]。

以上实验结果表明,在碳阴极上氧气得电子生成反应所需的 H_2O_2 ,生成的 H_2O_2 与 O_3 反应生成非选择性氧化剂羟基自由基(过臭氧过程),并且在电流的作用下,OA 可在阳极被电解,因此通过以上几种途径,水中的 OA 被大量降解^[12-13,18]。反应式为:



2.3 运行条件对 OA 降解效果的影响

2.3.1 O_3 含量

O_3 含量是电催化臭氧过程的重要影响因素之一。不同 O_3 含量对 OA 降解效果的影响见图 4。

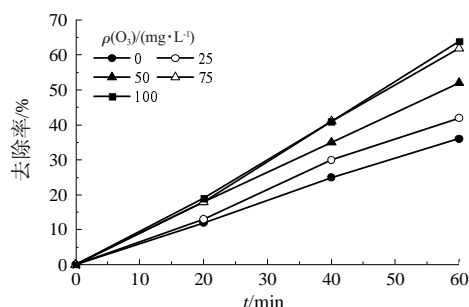


图 4 不同 O_3 含量下 OA 的去除率随时间的变化

Fig.4 The change of OA removal rate with time under different O_3 content

由图 4 可知,当 O_3 的质量浓度低于 75 mg/L 时,OA 的去除率随 O_3 含量的增加而增加, O_3 含量增加促进了臭氧气液间传质,更多的 O_3 溶于水相,促进了 $HO\cdot$ 的产生,提高了 OA 的降解速率。但当 O_3 的质量浓度高于 75 mg/L 时,去除率不再升高,说明此时 O_3 传质不再是限制因素,电流负载能力达到饱和,电还原生成的 H_2O_2 相对不足而抑制了更多的 $HO\cdot$ 的生成。而过多的 O_3 与 OA 反应较慢,并有可能在阴极还原为 O_2 ,与氧气还原产生竞争,进一步减少 H_2O_2 的产量,使得 $HO\cdot$ 产量减少,影响 OA 的降解效率。由于这些因素的影响, O_3 的质量浓度达到 75 mg/L 后 OA 的去除率不再提高。

2.3.2 电 流

不同电流对电催化氧化和电解去除 OA 的效果及变化趋势如图 5 和图 6 所示。

由图 5 可知,当电流低于 50 mA 时,随着电流的

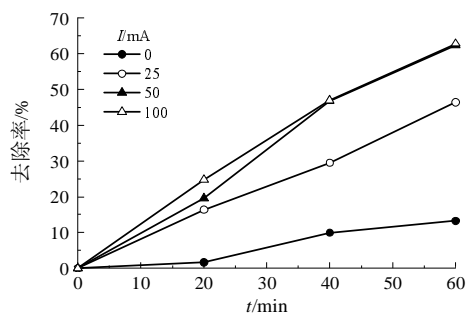


图 5 电流对电催化氧化去除 OA 的影响

Fig.5 Effect of current on OA removal by electrocatalytic oxidation

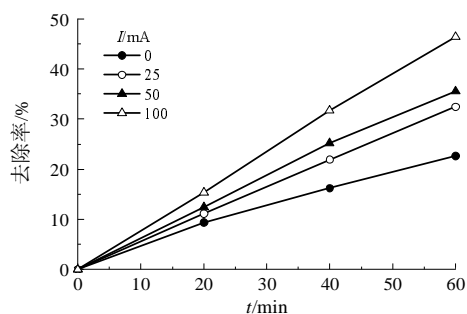


图 6 电流对电解去除 OA 的影响

Fig.6 Effect of current on OA removal by electrolysis

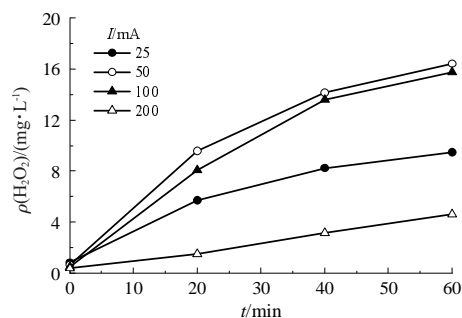
增大,OA 去除率也不断增加,原因是电流增大促进了 O_2 在阴极还原,体系中更多的 H_2O_2 与 O_3 反应产生 $HO\cdot$ 。当电流高于 50 mA 时,OA 去除率不再增加,原因是体系中相对较低的 O_3 含量限制了反应的进行,体系中溶解的 O_3 不足以产生更多的 $HO\cdot$ 。

由图 6 可知,增大电流,一方面增强了 OA 在阳极的电解去除;另一方面,虽然有利于 H_2O_2 的产生,但过高的电流可能会导致体系中积累过多的 H_2O_2 ,而部分 H_2O_2 可与体系中产生的 $HO\cdot$ 反应,对 OA 去除起到抑制作用^[17]。

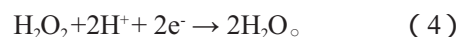
综合上述多方面因素,当电流高于 50 mA 时,继续增大电流不能继续提高 OA 的去除效果。

此外,考察通入纯氧时体系中 H_2O_2 含量随电流的变化规律,结果见图 7。

由图 7 可知,当电流低于 50 mA 时, H_2O_2 的生成量随着电流的增加而增加;当电流达到 100 mA 时, H_2O_2 含量低于 50 mA 电流作用时的含量;而电流达到 200 mA 时, H_2O_2 含量比 25 mA 电流作用时的含量低了 50%。一方面电流的增加会导致阴极电位更负,这促进了析氢副反应的发生^[19];另一方面,氧在阴极上还原生成 H_2O_2 是一个 2 电子转移过程,当单位电极上通过的电流增大时,电极的极化增大,随之发生的是 H_2O_2 在阴极上继续还原生成 H_2O 的

图 7 不同电流下 H_2O_2 含量随时间的变化Fig.7 The change of H_2O_2 content with time at different current

反应^[20-21]:



从而导致溶液中 H_2O_2 的含量减小,这也解释了图 5 中电流超过了 50 mA 后,电催化臭氧对 OA 的降解效果减小这一现象。阴极原位生成 H_2O_2 是电催化臭氧的关键,过高的电流不利于 H_2O_2 产生,导致电流效率的下降,增加电催化臭氧工艺的运行成本。

2.3.3 pH

臭氧氧化对 pH 条件非常敏感,为探究不同 pH 下电催化臭氧过程对 OA 的降解效果的影响,用微量 H_2SO_4 或 $NaOH$ 调至 OA 溶液初始 pH,考察不同 pH 下 OA 降解的效果及变化趋势,结果如图 8 所示。

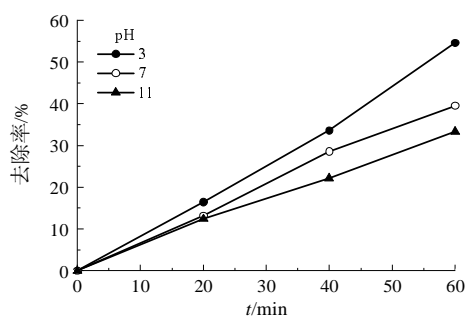


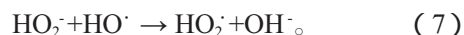
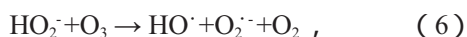
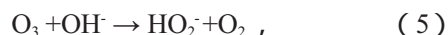
图 8 不同 pH 下 OA 去除率随时间的变化

Fig.8 The change of OA removal rate with time at different pH

由图 8 可知,当初始 pH 为 11 时,OA 的去除率仅有 33.39%;而当 pH 下降到 7 时,反应 40 min 后去除率有一定的提升;当初始 pH 继续下降到 3 时,OA 去除率在反应 20 min 时就有明显提升,去除率达到为佳。

电催化臭氧过程中 H_2O_2 的产生需要 H^+ 参与(反应(4)),而酸性条件下 H^+ 含量较高,更容易产生反应(2)中所需要的 H_2O_2 ,进一步产生 $HO\cdot$;另外, O_3 很难直接氧化 OA,只能通过溶于水产生 $HO\cdot$ 来对 OA 进行降解。如图 2, O_3 溶于水产生的 $HO\cdot$ 对 OA 的去除率仅有 13%,而在 pH 为 11 时,由于 H^+

含量较低,电催化臭氧过程难以进行,但 OA 去除率达到了 33.39%,原因是在碱性条件下, O_3 更容易分解产生 $HO\cdot$, 反应式为^[12]:



2.4 优化条件下 OA 的去除效果

通过以上的实验可以得知优化条件是 O_3 的浓度为 75 mg/L、电流为 50 mA,在此条件下进行电催化臭氧降解 OA 实验,结果如图 9 所示。

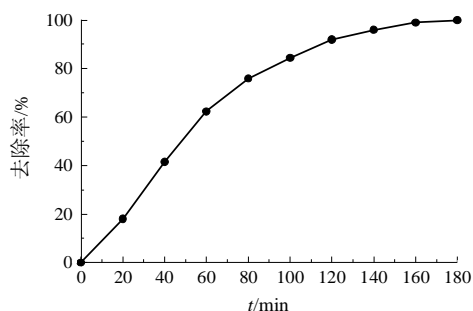


图 9 优化条件下 OA 的去除效果

Fig.9 The removal efficiency of OA under optimal condition

由图 9 可知,OA 在前 120 min 就能达到 92% 的去除率,而在 180 min 内能完全被去除,这说明电催化臭氧技术对 OA 有高效的去除能力。

3 结论

电催化臭氧工艺通过 O_2 在碳阴极上得电子原位生成 H_2O_2 , 构建 H_2O_2/O_3 高级氧化体系,大幅提高了对 OA 的去除效果。结果表明,当电流为 50 mA, O_3 的质量浓度在 75 mg/L 以下时,OA 的去除率随着 O_3 含量的增加而提高,当 O_3 的质量浓度增加到 75 mg/L 后,OA 的去除率增加不明显;当 O_3 的质量浓度为 75 mg/L 时,电流增大到 50 mA 后, H_2O_2 产量明显降低,导致 OA 的去除率下降;并且随着 pH 的增高,OA 去除率下降;与直接臭氧氧化和电解过程相比,电催化臭氧过程显著提高了 OA 去除率。

在 O_3 的质量浓度为 75 mg/L、电流为 50 mA 时,OA 的降解效果为优,其 180 min 去除率可达到 99%。

参考文献:

[1] XU L, SUN Y, DU L, et al. Removal of tetracycline hydrochloride from wastewater by nanofiltration enhanced by electro-catalytic oxidation[J]. Desalination, 2014, 352: 58-65.
[2] 胡俊生,任雪冬,郝苓汀,等.臭氧高级氧化技术处理印染废水[J].

沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2009, 25(4): 747-752.
[3] LU Y, YU S L, CHAI B X, et al. Effect of nano-sized Al_2O_3 -particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 276(1): 162-167.
[4] 王军芳,朱世云,程鼎,等.臭氧氧化法处理染料废水技术进展[J]. 工业水处理, 2008, 28(6): 8-11.
[5] ZHENG Y, YAO G, CHENG Q, et al. Positively charged thin-film composite hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of cationic dyes through submerged filtration[J]. Desalination, 2013, 328(31/33): 42-50.
[6] SUSANTO H, ULBRICHT M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 327(1): 125-135.
[7] 张旋,王启山.高级氧化技术在废水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 24-28.
[8] WANG Y, YU G, DENG S, et al. The electro-peroxone process for the abatement of emerging contaminants: Mechanisms, recent advances, and prospects[J]. Chemosphere, 2018, 208: 640.
[9] WANG H, YUAN S, ZHAN J, et al. Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process[J]. Water Research, 2015, 80: 20-29.
[10] BAKHEET B, YUAN S, LI Z, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater[J]. Water Research, 2013, 47(16): 6234-6243.
[11] LI Z X, YUAN S, QIU C C, et al. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment [J]. Electrochimica Acta, 2013, 102(21): 174-182.
[12] LI X, WANG Y, YUAN S, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process[J]. Water Research, 2014, 63(7): 81-93.
[13] HOU M, CHU Y, LI X, et al. Electro-peroxone degradation of diethyl phthalate: Cathode selection, operational parameters, and degradation mechanisms. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 319(4): 61-68.
[14] WANG H, ZHAN J, YAO W, et al. Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O_3/H_2O_2), and an electro-peroxone process[J]. Water Research, 2017, 130: 127-138.
[15] 孙楚,李绍峰, WILLIAMS C, 等. 钛盐光度法测定 O_3/H_2O_2 高级氧化系统中的过氧化氢[J]. 化学工程师, 2011, 25(6): 27-31.
[16] 徐夫元,李星,祝社民,等. C/PTFE 气体扩散电极的制备及其在电合成过氧化氢中的应用[J]. 功能材料, 2008(10): 1736-1739.
[17] 张佩泽,李亚峰,班福忱,等. 电-Fenton 法中 H_2O_2 生成量影响因素研究[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(10): 9-10.
[18] LI X, SUN S, ZHANG X, et al. Combined electro-catazone/electro-peroxone process for rapid and effective Rhodamine B degradation [J]. Separation & Purification Technology, 2017, 178: 189-192.
[19] XIA G, WANG Y, WANG B, et al. The competition between cathodic oxygen and ozone reduction and its role in dictating the reaction mechanisms of an electro-peroxone process[J]. Water Research, 2017, 118: 26-38.
[20] 郭晗,鲍宇宇,董延茂. $O_3/TiO_2/\gamma-Al_2O_3/UV$ 降解草酸[J]. 水处理技术, 2008, 34(3): 45-49.
[21] 姜成春,张佳发,李继. 电化学方法现场产生 H_2O_2 的影响因素及其废水处理应用[J]. 生态环境学报, 2006, 15(3): 503-508.

(下转第 102 页)

(8.7 ± 0.5) W/m^3 , 阳极对 COD 平均去除率为(74.2 ± 3.3)%, 阴极对镉离子去除率(74.0 ± 4.2)%。

4) 豆制品废水作为 MFC 装置阳极基质具有更高的废水处理效率及产能效率。

参考文献:

- [1] 王刚, 詹亚力, 王赫名. 微生物燃料电池处理含油废水研究进展[J]. 水处理技术, 2017, 3(7): 1-4.
- [2] KIM J R, JUNG S H, REGAN J M, et al. Electricity generation and microbial fuel cells[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98(11): 2568-2577.
- [3] KOOK J, ROZSENBERSZKI T, NEMESTOTHY N, et al. Bioelectrochemical treatment of municipal waste liquor in microbial fuel cells for energy valorization [J]. *J Clean Prod*, 2016, 112(1): 4406-4412.
- [4] WANG X, FENG YJ, LEE H. Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell. *Water Sci Technol*, 2008, 57(7): 1117-1121.
- [5] PUIG S, SERRA M, COMA M. Microbial fuel cell application in landfill leachate treatment [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 185 (2-3): 763-767.
- [6] 那冬晨, 张洋, 王鲁宁, 等. 双极室微生物燃料电池处理不同阳极底物废水的产电性能[J]. 水处理技术, 2017, 43(2): 75-78.
- [7] 陈柳柳, 徐源, 杨倩, 等. 微生物燃料电池对苯酚的降解及其产电性能[J]. 化工环保, 2015, 35(1): 1-5.
- [8] 赵立新, 邹立军, 王宣, 等. 以葡萄糖为燃料的上流式单室微生物燃料电池[J]. 大庆石油学院学报, 2010, 34(1): 76-79.
- [9] 张永娟, 李永峰, 刘春妍, 等. 利用微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究[J]. 环境科学, 2012, 33(7): 2427-2431.
- [10] 国家环保局《水与废水检测分析方法》编委会. 水与废水检测分析方法(第三版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [11] 谭茜. 双室微生物燃料电池结构改进和处理中药废水初探[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
- [12] CHOI C, HU N X, LIM B S. Cadmium recovery by coupling double microbial fuel cells [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 170(5): 361-369.

Performance Study of Organic Wastewater and Heavy Metal Wastewater Treatment by Dual-chamber Microbial Fuel Cell

SUN Caiyu¹, LI Lixin¹, WANG Jing², LIU Fang², SHI Qi¹

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, 150022;

2. The College of Municipal and Environmental Engineering, Heilongjiang Institute of Construction Technology, 150025: Harbin, China)

Abstract: The dual-chamber microbial fuel cell (MFC) was structured, using soybean wastewater and herbal wastewater as anode matrix and cadmium containing wastewater as cathode electrolyte. The treatment efficiency and energy-producing capacity of MFC for organic wastewater and heavy metal wastewater were investigated. The operation data showed that, for soybean wastewater, the maximum output voltage and volumetric power density were determined to (477 ± 11) mV and (12.5 ± 0.9) W/m^3 , respectively, the average COD removal efficiency of (85.5 ± 2.8)% at the anode and cadmium removal efficiency of (84.6 ± 3.8)% at the cathode was achieved. For herbal wastewater, the maximum output voltage and volumetric power density were determined to (375 ± 9) mV and (8.7 ± 0.5) W/m^3 , respectively, the average COD removal efficiency of (74.2 ± 3.3)% at the anode and cadmium removal efficiency of (74.0 ± 4.2)% at the cathode was achieved. The abovementioned results indicated the MFC could present better wastewater treatment efficiency and energy-producing capacity, and the feasibility of synchronous treatment of organic matter wastewater and heavy metal wastewater by MFC.

Keywords: microbial fuel cell; soybean wastewater; herbal wastewater; cadmium-containing wastewater

(上接第 93 页)

Study on the Degradation of Oxalic Acid in Water by Electro-peroxon Technology

LIU Lie^{1,2}, LI Kuiling^{2,3}, XU Lili^{2,3}, WANG Jianbing¹, QIN Qiang¹, WANG Jun^{2,3}

(1. China University of Mining and Technology, 100083; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 100085;

3. University of Chinese Academy of Sciences, 100049: Beijing, China)

Abstract: Studied the degradation of oxalic acid (OA) solution under different conditions during the electro-peroxone process. The results showed that, in the electro-peroxone reaction system, O_2 obtained electron to generate H_2O_2 at cathode, then H_2O_2 could react with O_3 to produce HO^{\cdot} . Thereby achieving removal of refractory pollutants rapidly. When the current was 50 mA, the greater the concentration of ozone, the better the removal effect of OA. When the mass concentration of O_3 was 75 mg/L, the removal rate of OA was decreased when the current was above 50 mA. Compared with neutral and alkaline conditions, acidic conditions were favorable for the electrocatalytic ozone process and had a better effect on the removal of OA. The electro-peroxone process significantly improved the OA removal rate compared to the direct ozone oxidation and electrolysis process. When the mass concentration of O_3 was 75 mg/L, the current conditions was 50 mA, the removal rate of oxalic acid could reach up to 99% at 180 min of reaction.

Keywords: electro-peroxone; advanced oxidation; ozone; hydrogen peroxide; peroxone process