

三维电极法降解苯酚废水中 $\cdot\text{OH}$ 的测定 及其影响因素研究*

吕贵芬^{1,2}, 张珠宝¹, 吴丁财¹, 符若文¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院//教育部聚合物复合材料及功能材料重点实验室, 广东 广州 510275;
2. 江西省农业科学院土壤肥料与资源环境研究所, 江西 南昌 330200)

摘 要: 采用三维电极法电催化氧化降解苯酚废水, 研究了苯酚的降解机理, 证实了苯酚的降解机理主要是羟基自由基机理。实验结果表明, 羟基自由基的生成量决定苯酚的去除率。同时, 羟基自由基的生成量与三维电极体系的电极种类、槽电压、溶液 pH 值和空气流速有密切关系。

关键词: 三维电极; 苯酚; 羟基自由基; 电催化氧化

中图分类号: X506 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2009) 05-0078-04

Studies on Degradation Mechanism of Phenol by Electro-catalytic Oxidation in Three-dimensional Electrode System

LÜ Guifen^{1,2}, ZHANG Zhubao¹, WU Dingcai¹, FU Ruowen¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering// PCFM Laboratory,

Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Soil & Fertilizer and Resources & Environment institute,

Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China)

Abstract: Three-dimensional electrode system was used to degrade phenol by electro-catalytic oxidation method. The degradation mechanism was studied. The existence of $\cdot\text{OH}$ was confirmed as the main reason for the phenol degradation. The results showed that the phenol removal efficiency depended on the $\cdot\text{OH}$ yield, which was related to main electrode type, cell voltage, pH and airflow.

Key words: three-dimensional electrode; phenol; $\cdot\text{OH}$ free radical; electro-catalytic oxidation

酚类化合物作为化工原料或中间体, 在工业生产中广泛应用, 产生含酚废水的工业也非常广泛, 如炼油、焦化、医药、印染、橡胶等行业都会产生含酚废水。含有苯酚的废水, 不经处理任意排放会对人体、水体及鱼体造成严重危害。因此各国都对含酚废水的排放量作出了严格的限制。苯酚是一种较难于处理彻底的有机污染物, 工业含酚废水的处理技术, 已成为工业废水处理方面亟待解决的问题之一, 也会是保护环境造福人类的重大任务。

新发展起来的三维电极法用于处理难生物降解

的有机废水具有降解彻底、无二次污染、操作简单、去除效率高、能耗低等特点。笔者采用三维电极法, 用炭气凝胶作粒子电极, 电催化氧化降解苯酚废水, 取得了理想的实验结果^[1]。本论文就苯酚的降解机理展开研究, 以期能为电催化氧化降解有机物提供理论指导。

在对电化学氧化处理含酚废水的机理研究中, 有人认为苯酚的降解机理主要是羟基自由基机理^[2-3], 即在反应过程中产生了氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 攻击苯环, 很容易氧化有机物, 达到

* 收稿日期: 2008-11-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50472029, 50632040); 广州市科技基金资助项目 (2007Z2-D2041)

作者简介: 吕贵芬 (1980 年生), 女, 博士研究生; 通讯作者: 符若文, E-mail: cesfw@sysu.edu.cn

去除有机物的目的。但因 $\cdot\text{OH}$ 非常活泼,在废水均相和异相催化体系中浓度很低,存在寿命很短,仅为 10^{-6} s ,很难直接检测到。对于苯酚电催化氧化技术机理的研究,缺乏有效的活性物种鉴定手段,因此反应途径尚停留在设想阶段。

测定羟基自由基的方法有很多,比如电子自旋共振法、高效液相色谱法、化学发光法和分光光度法等^[4-8]。电子自旋共振法灵敏度低,羟基自由基加成物复杂,难以进行定量研究;高效液相色谱法等操作复杂,仪器昂贵。根据羟基自由基易攻击芳环化合物产生羟基化合物的事实,Halliwell^[9]提出了在羟基自由基体系中加入水杨酸,用比色法测定羟基化的主要产物——2,3-二羟基苯甲酸。该方法仪器简单,操作方便,测定快速。本论文采用比色法间接测定了 $\cdot\text{OH}$ 的浓度,以此研究苯酚的降解机理。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

苯酚,分析纯;炭气凝胶,5~10目;所用试剂均为分析纯,用二次蒸馏水配成溶液。紫外-可见分光光度计,日本岛津公司。

1.2 实验方法

三维电化学反应装置如图1所示,将炭气凝胶填充于两个主电极之间的槽体底部,加入待处理的模拟废水,同时从底部通入压缩空气,打开电源,在电极上施加电压,反应一定时间后取样分析。

1.3 分析方法

$\cdot\text{OH}$ 的分析方法:向100 mL小烧杯中加入

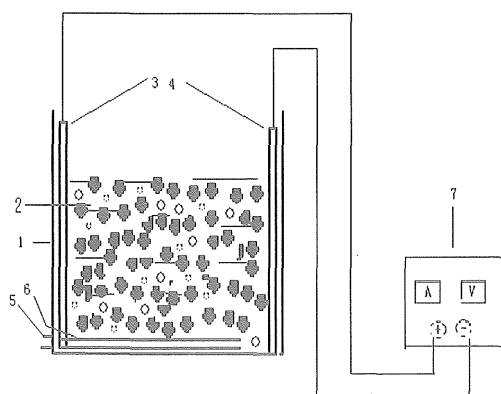


图1 三维电极电化学反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of three dimensional reactor

1. PVC槽体 2. 粒子电极 3. 石墨阳极 4. 不锈钢阴极
5. 压缩空气入口 6. 空气布气板 7. 电源

一定浓度的水杨酸溶液,然后加入氢氧化钠或者硫酸调节溶液的pH值,加入硫酸钠调节溶液的电导率。电解一定时间后,取样,过滤,取滤液10 mL加入乙醚5 mL,充分混匀,静置后移取上层乙醚3 mL于5 mL刻度离心试管中,将离心试管置于40℃恒温水浴,使乙醚蒸发至干,加入 $\varphi=10\%$ 的三氯乙酸0.15 mL, $\rho=10\%$ 的钨酸钠0.25 mL, $\rho=0.5\%$ 亚硝酸钠(现用现配)0.25 mL,放置5 min后,加入1 mol/L的NaOH 0.25 mL,补加去离子水至4 mL处,混匀,于510 nm处测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 苯酚的降解机理研究

在三维电极体系中加入不同质量的分子探针性试剂水杨酸,通过测定水杨酸产物和苯酚的吸光度研究苯酚反应的历程。由图2可以看到,随着羟基自由基捕捉剂水杨酸的加入量逐渐增大,产物2,3-二羟基苯甲酸的吸光度呈线性增长,证明水杨酸的加入量与羟基自由基生成量之间有良好的线性关系;当水杨酸的量增大到0.08 g以后, $\cdot\text{OH}$ 的吸光度增长缓慢,说明水杨酸相对于体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 来说已经过量;同时,由水杨酸加入量与体系中苯酚吸光度的关系可以看到,随着体系中与水杨酸反应的羟基自由基逐渐增多,与苯酚反应的羟基自由基减少,苯酚的浓度逐渐上升,证明了 $\cdot\text{OH}$ 是苯酚的主要氧化剂。

苯酚的降解历程已被广泛研究^[10-12]。 $\cdot\text{OH}$ 带有一个自由电子,化学性质非常活泼,可以和有机物发生亲电反应。苯酚上的羟基官能团是给电子基团,使得苯环上局部电子云密度增大,成为羟基自由基容易进攻的对象。当苯环上的氢原子被羟基

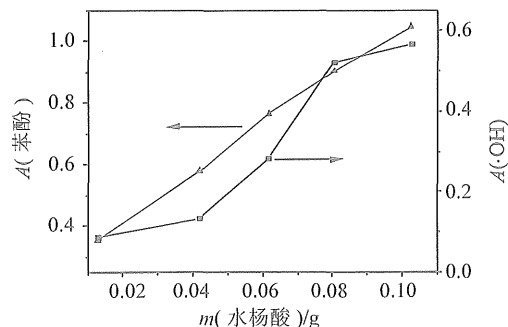


图2 水杨酸加入量对羟基自由基和苯酚浓度的影响

Fig. 2 Dependence of absorption of $\cdot\text{OH}$ and concentration of phenol on amount of salicylic acid

自由基取代后,生成的二羟基苯环,电子云密度更大,分布更不均匀,更容易被羟基自由基进攻,夺取电子,使其结构发生变化,最终导致苯酚的降解。即体系中产生的羟基自由基很容易进攻苯环,在羟基自由基的进攻下,苯酚形成邻苯二酚、对苯二酚。其它的 $\cdot\text{OH}$ 再进一步进攻这些中间产物,经醌类形成己二烯二酸、反丁烯二酸等有机酸,这些有机酸再进一步被降解成小分子有机酸如草酸、蚁酸等,最终,苯酚被 $\cdot\text{OH}$ 降解为 CO_2 和 H_2O ^[11]。

2.2 影响 $\cdot\text{OH}$ 产生的因素

2.2.1 电极材料对产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响 在电化学反应器中,电极是实现电化学反应及提高效率的关键因素。电极组成与电极的析氧和析氢性能极为相关。总的来说,良好的电极一般应具备以下条件:有良好的化学稳定性和电化学稳定性;导电性能好;机械性能好;原材料价格便宜。采用三维电极法能有效氧化降解废水中的有机污染物,其中对电化学反应影响最大的是电极材料。常用的阳极材料是不锈钢和石墨^[13],本实验是在相同实验条件下,分别以不锈钢和石墨为主电极研究了电极材料对 $\cdot\text{OH}$ 生成量的影响。由表 1 可以看出,当主电极阳极和阴极均为石墨时, $\cdot\text{OH}$ 的生成量最大。

表 1 电极种类对 $\cdot\text{OH}$ 吸光度的影响¹⁾
Table 1 Effect of electrode type on absorption of $\cdot\text{OH}$

编号	阳极	阴极	A
1	石墨	石墨	2.552
2	石墨	不锈钢	1.532
3	不锈钢	石墨	0.734
4	不锈钢	不锈钢	0.537

1) $V=10\text{ V}$, $I=0.05\text{ A}$, $t=20\text{ min}$, $\text{pH}=6.0$

2.2.2 电压对产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响 槽电压是电化学反应氧化降解有机物的必备条件。保持其它参数不变,逐渐增大槽电压。由图 3 可以看到,电压在电化学反应中起着重要的作用,它是 $\cdot\text{OH}$ 的引发剂。没有电压的情况下,体系中不产生电场,没有 $\cdot\text{OH}$ 产生。当外加 5 V 电压时, $\cdot\text{OH}$ 的产生量已经接近最大值,随着电压的增大,羟基自由基量缓慢增大。在实验中发现,随着电压的增加,体系的温度逐渐上升,由此可以推断,羟基自由基的产生只需要达到它的激发电场强度即可,当对体系施加较高的电压时,会增大短路电流和旁路电流的产生,增大能耗,降低反应的能量效率。

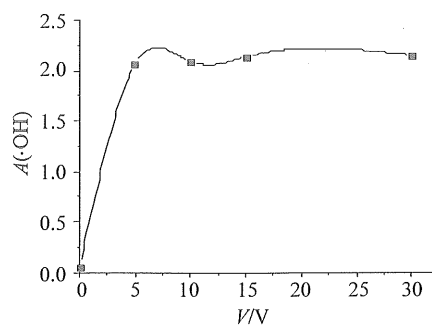


图 3 电压对 $\cdot\text{OH}$ 吸光度的影响

Fig. 3 Effect of potential on absorption of $\cdot\text{OH}$

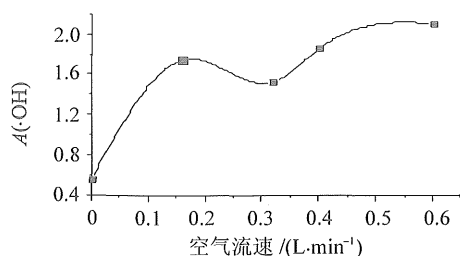
2.2.3 溶液 pH 值对产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响 分别用 NaOH 和 H_2SO_4 调节溶液的 pH 值,在其它条件保持不变下,研究 pH 值对 $\cdot\text{OH}$ 生成量的影响,结果如表 2 所示。从表中可以看出,体系的 pH 值对 $\cdot\text{OH}$ 的产生有明显的影。当溶液 pH 值在 6 左右时,也就是苯酚溶液的 pH 不经调节时, $\cdot\text{OH}$ 有最大的生成量。而在酸性或碱性范围内 $\cdot\text{OH}$ 生成量下降,但是在酸性介质中比在碱性介质中 $\cdot\text{OH}$ 生成量略大。

表 2 pH 对 $\cdot\text{OH}$ 吸光度的影响¹⁾
Table 2 Effect of pH on absorption of $\cdot\text{OH}$

编号	pH	A
1	3.0	1.340
2	6.0	1.532
3	9.0	1.256

1) $V=10\text{ V}$, $I=0.05\text{ A}$, $t=20\text{ min}$

2.2.4 空气进气量对产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响 苯酚的电化学氧化实质是非均相反应,在反应过程中包括气-液-固多相间的接触以及界面的反应。在电化学反应氧化降解反应中,通入压缩空气对降解反应起着重要的作用,其一是搅动溶液起到加快传质的作用,消除极化;其二是提供反应必需的氧气参与反应^[14]。从图 4 中可以看出,当空气达到一定进气量 0.16 L/min 时, $\cdot\text{OH}$ 的产生量接近最大值,而再继续增大空气量时, $\cdot\text{OH}$ 的产生量增加不大,甚至有减小的趋势。这可以解释为由于炭气凝胶具有丰富的孔结构,通入的空气中的氧气溶解于水中,被吸附富集在粒子电极的表面,氧气在电化学反应的作用下催化产生羟基自由基,迅速与苯酚反应,起到降解作用。而当氧气过量时,水中的溶解氧达到饱和,并且过量的氧气可能会对自由基反应产生

图4 空气流速对 $\cdot\text{OH}$ 吸光度的影响Fig. 4 Effect of airflow on absorption of $\cdot\text{OH}$

阻聚作用,因而反应效率有所下降,所以空气的进气量要大小适宜。

3 结 论

本文验证了苯酚的降解机理主要是羟基自由基机理,羟基自由基的生成量决定苯酚的去除率,可以用体系中羟基自由基的生成量初步判断电催化效率的大小。同时研究了体系中羟基自由基的生成量与三维电极体系的主电极种类、槽电压、溶液 pH 值和空气流速的关系。

参考文献:

- [1] 吕贵芬,吴丁财,符若文. 炭气凝胶三维电极催化氧化处理苯酚废水研究[J]. 中山大学学报:自然科学版, 2008,47(3): 75-79.
LÜ Guifen, WU Dingcai, FU Ruowen. Carbon aerogels particle electrodes for treatment of the aqueous phase electro-catalytic oxidation of simulated phenol wastewaters [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2008,47(3): 75-79.
- [2] 陈卫国,朱锡海. 电催化产生 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 及去除废水中有机污染物的应用[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 148-150.
CHEN Weiguo, ZHU Xihai. Application of organic pollutants treatment in wastewater with H_2O_2 and $\cdot\text{OH}$ generated by Electric catalysis system[J]. China Environmental Science, 1998, 18(2): 148-150.
- [3] TOMAT R, RIGO A. Electrochemical oxidation of toluene promoted by OH radicals[J]. J Appl Electrochem, 1984, 14(1): 1-8.
- [4] STOKES N J, TABNER B J, HEWITT C N. Determination of hydroxyl radical concentration in environmental using electron spin resonance [J]. Chemosphere, 1994, 28(5): 999-1008.
- [5] KAUR H, HALLIWELL B. Aromatic hydroxylation of phenylalanine as an assay for hydroxyl radical [J]. Anal Biochem, 1994, 220(1): 11-15.
- [6] 徐向容,王文华,李华斌,等. 化学发光法测定 Fenton 反应产生的羟自由基[J]. 环境科学, 1998, 19(2): 51-54.
- [7] 贾之慎,乌建民,唐孟成. 比色法测定 Fenton 反应产生的羟自由基[J]. 生物化学与生物物理进展, 1996, 23(2): 184-185.
JIA Zhishen, WU Jianmin, TANG Mengcheng. Colorimetric determination of hydroxyl radicals from fenton reaction[J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 1996, 23(2): 184-185.
- [8] TAI C, GU X, ZOU H, et al. A new simple and sensitive fluorometric method for the determination of hydroxyl radical and its application[J]. Talanta, 2002, 58: 661-667.
- [9] HALLIWELL B. Superoxide-dependent formation of hydroxyl radicals in the presence of iron chelates: Is it a mechanism for hydroxyl radical production in biochemical systems? [J]. FEBS Lett, 1978, 92: 321-326.
- [10] HICKEY W J, AMOLD S M, HARRIS R F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(8): 2083-2089.
- [11] ALEJANDREA, MEDINAA F, SALAGREB P, et al. Characterization and activity of copper and nickel catalysts for the oxidation of phenol aqueous solutions A [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18: 307-315.
- [12] LIU X Y, CUI Y H, FENG Y J, et al. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes [J]. Water Res, 2005, 39(10): 1972-1981.
- [13] 熊蓉春,贾成功,魏刚. 二维和三维电极法催化降解染料废水 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2002, 29(5): 34-37.
XIONG Rongchun, JIA Chenggong, WEI Gang. Treatment of dyestuffs wastewater with two and three-dimensional electrode methods [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2002, 29(5): 34-37.
- [14] XIONG Ya, KARLSSON H T. An experimental investigation of chemical oxygen demand removal from the wastewater containing oxalic acid using three-phase three-dimensional electrode reactor [J]. Advances in Environmental Research, 2002, 7: 139-145.