

文章编号: 0529-6579 (2000) S2-0038-06

声电催化氧化处理有机废水的机理研究*

陈卫国, 安太成, 彭玉凡, 朱锡海

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要: 采用自制的声电联用装置, 选择了苯酚、十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 和邻苯二甲酸氢钾 3 种有机物为对象, 研究 UECOS 技术去除有机污染物的机理, 是基于在电催化过程中生成 H_2O_2 并迅速产生 $\cdot OH$ 羟基自由基对水中有机物的强氧化作用. 用声电联用技术 (UECOS) 处理有机污染物比单独的 ECS 法去除率提高了 10%~20%. 根据 IR、UV、GC-MS 和 TOC 的分析结果表明, 有机反应物首先被氧化成小分子有机碎片, 最终可被矿化为 CO_2 和 H_2O . 研究中用自旋捕集 ESR 法测出了在 UECOS 处理废水过程中不断产生的活性物种 $\cdot OH$.

关键词: 声电催化氧化系统 (UECOS); 电催化系统 (ECS); 活性中间体; 有机污染物; 废水处理

中图分类号: X506 **文献标识码:** A

ECS 水处理新技术是在我们的絮凝床技术基础上, 配合加以改进的三维电极所构成的一种电催化氧化污水处理新技术^[1,2]. ECS 的优势在于通过温和的条件便可产生极活泼的羟基自由基 ($\cdot OH$) 氧化降解有机污染物, 尤其是难于生化降解对人类健康危害极大的“三致” (致癌致畸致基因突变) 有机污染物. 目前的研究表明, 对于不同的有机废水, 在单位时间内产生的 $\cdot OH$ 浓度差异较大, 这主要跟有机反应物和反应产物在三维电极表面上进行扩散以及反应速度有关. 虽然可采用许多方法来加快有机反应物和反应产物在三维电极表面上进行扩散以及反应速度, 但从技术和经济统一的观点来考虑, 本作者认为超声波的传递具有束射性强和易于聚焦集中能量的特点, 可以通过它与传声媒质的相互作用, 去影响、改变以至参预化学反应过程. 这在超声波应用于清洗、雾化、乳化、空化等过程中可见一斑. 所以在 ECS 中导入离散式超声场, 既因其能量的消耗增加不大, 又可提高水处理效率的研究思路是非常可取的.

为此, 本研究以苯酚、十二烷基苯磺酸钠和邻苯二甲酸氢钾作为研究对象, 采用自制的声电反应装置, 研究声电联用催化氧化技术对有机物进行降解的有关规律, 以期寻求高效的催化氧化水处理技术找到新的途径.

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (980324); 河南省高等学校环境科学与工程开放实验室资助项目

收稿日期: 1999-12-02; 作者简介: 陈卫国 (1956~), 男, 副教授; 夏红云, 梁健康参加部分研究工作.

1 实验部分

1.1 装置

1.1.1 声电催化氧化反应装置 声电催化氧化实验的关键部分是声电联用催化氧化反应器 (UECOS), 槽体是用 PVC 板粘合而成, 其结构如图 1 所示. 在极距为 30 cm 的平板电极反应器中装有声电催化专用材料. 当加入一定量的模拟有机废水后, 从底部通入空气, 使之处于膨化状态, 让有机污染物在三维场中进行声电催化氧化反应.

1.1.2 主要仪器 微波密封消解仪, GCQ-气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) (美国 FNNIGN 公司), 5DX FT-红外光谱 (IR) 仪 (美国 NICOLET 公司), UV-240 分光光度计.

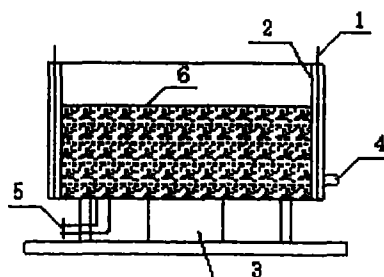


图1 声电催化氧化反应装置

1 电极; 2 隔板; 3 超声探头;
4 通气孔; 5 取样口; 6 填料

1.2 实验方法

1.2.1 模拟人工有机废水配制 实验所用有机废水试样的配制均是取一定量的苯酚、十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 或邻苯二甲酸氢钾标准溶液, 用水稀释至 COD_{Cr} 值为 200 mg/L.

1.2.2 实验操作方法 取适宜粒径的复合填料用稀硫酸洗涤, 再用蒸馏水冲洗干净后滤干, 最后将此填料均匀填充于声电联用催化氧化反应器床体中. 加入待处理的模拟废水, 通入压缩空气后再接通电源, 调节电压至所需值, 让反应进行一定时间后即可取样分析.

1.3 反应物及分解产物的测定

(1) 废水中残留的有机反应物 COD_{Cr} 浓度按微波密封消解法^[3]来测定.

(2) 取 UECOS 处理过的废水, 经过滤后的滤液移入 1 cm 的比色皿, 用 UV-240 分光光度计作扫描吸收曲线; 再取滤液 100 mL 用 2 mL 正己烷萃取, 萃取液用 GC-MS 作分解产物分析.

(3) 取 UECOS 处理过的废水, 经过滤后的滤渣用真空干燥后, 再与 KBr 按质量比为 1:50 压片时行 IR 分析.

(4) 取 UECOS 处理过的废水, 经过滤后的滤液用重铬酸钾-硫酸法测定总有机碳 (TOC)^[4].

1.4 微量 H_2O_2 的测定

取水样 5 mL 于 25 mL 比色管中, 加入 5 mL pH 为 1.5 的缓冲溶液, 7.5 mL 无水乙醇, 5 mL Ti-R 显色剂, 用水稀释至刻度, 摇匀后在 50 °C 水浴下加热 10 min, 用水冷却到室温, 以试剂空白为参比, 在 561 nm 处用 1 cm 比色皿测其吸光度^[5].

1.5 复合填料及极板的制备

用过渡金属元素的合金作基体, 均匀混以 5% ~ 10% 的重金属氧化物作催化剂, 配以适量的辅助剂 (粘结剂、疏松剂等), 制成粒径为 5 ~ 20 目的颗粒状物料作填充材料 (粒子电极).

阳极、阴极极板均以不锈钢板作材料, 表面作适当处理后使用.

2 结果与讨论

2.1 声电联用催化氧化技术与电催化氧化技术的比较

声电催化氧化降解的必备条件是声源和电压. 在固定超声探头频率 20 kHz 的条件下, 操作电压的大小直接影响着反应的速率和处理效果. 实验条件为 1 L $\text{COD}_{\text{Cr}} = 100 \text{ mg/L}$ DBS 溶液, 原水 pH 值 7~7.4, 电极极距为 30 cm, 结果见表 1. 从表 1 实验结果可以看到:

(1) 随着槽压的增大或随着反应时间增加, R 也逐渐增大.

(2) 在电催化氧化的基础上加上超声后, 反应速度加快. 处理 BDS 在槽压为 25 V 时, 其 ΔR 在不同的反应时间下均比槽压为 10 V 和 30 V 时相应的 ΔR 大, 而且去除率在 10 min 时即达到 90% 以上, 而 ECS 通常要 20 min 方能达到.

(3) 在不同的槽压和反应时间下, 去除率增加的幅度 (ΔR) 与反应物种类有关. DBS 反应 10 min 后, ΔR 通常增加幅度在 10%~20% 之间.

表 1 UECOS 和 ECS 对 BDS 去除率的比较 (%)

V/V	方法	时间/min				
		3	5	10	15	20
5	ECS	32.2	35.7	40.6	46.7	56.3
	UECOS	42.6	51.6	62.7	72.3	
10	ECS	45.7	48.3	59.8	70.7	78.4
	UECOS	50.6	58.3	69.8	76.7	
25	ECS	54.2	60.1	69.5	85.3	91.4
	UECOS	68.5	78.2	92.8	96.5	
30	ECS	60.5	70.4	75.2	90.7	96.3
	UECOS	75.4	87.2	94.3	98.2	

2.2 声电催化氧化分解有机物的机理

在电催化反应中, 由电解产生的 O_2 和外界可提供的 O_2 吸附在催化剂表面上通过捕获电子, 形成过氧基离子 $\cdot\text{O}_2^-$, 然后通过溶液的一系列反应形成 H_2O_2 及 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质^[6].

在 ECS 中导入超声波后, 水溶液中会发生超声空化作用. 这时物系可划分为空化气泡, 空化气泡表面层和液相主体三个区域^[7]: ①空化气泡, 由空化气体, 水蒸气及易挥发溶质的蒸汽组成, 其处于空化时的极端条件. 在空化气泡崩溃的极短时间内, 气泡内的水蒸气可发生热解反应, 产生 $\cdot\text{OH}$. ②空化气泡表面层, 它是围绕气相的一层很薄的超热液相层, 它处于空化时的中间条件, 此外存在着高浓度的 $\cdot\text{OH}$ 且水呈超临界状态, 极性、难挥发溶质可在该区域内进行 $\cdot\text{OH}$ 氧化和超临界氧化反应. ③液相主体, 它基本处于环境条件, 反应量很小.

一般而言, 超声降解水体中化学污染物主要发生在空化气泡及其表面层这两个区域, 降解途径可单独或同时为直接热分解 $\cdot\text{OH}$ 等自由基的氧化和超临界氧化这 3 种途径, 降解途径与污染物的物化性质有关. 根据本研究中 UECOS 比 ECS 去除率提高约 10%~20%. 从实验结果可得: 超声在 UECOS 中有两个作用, 一是物理作用, 即超声空化效应可使有机反应物和反应产物在三维电极表面上进行扩散的速度加快; 二是化学作用, 即超声空化

效应有利于协同电催化过程产生 $\cdot\text{OH}$ 使废水中化学污染物发生分解。

在 UECOS 过程中由于羟基自由基的寿命很短, 不能直接测出其 ESR 信号, 可采用自旋捕集 ESR 法^[8]。DMPO 是常用的 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂, 它与 $\cdot\text{OH}$ 作用生成自旋加合物氮氧自由基 DMPO-OH。

DMPO-OH 的 ESR 谱图 (图 2) 为四重峰, 中间 2 重峰高, 边上 2 重峰低, 其强度比为 1:2:2:1, g 值 (自由基张量) 为 2.0051。利用 Fenton 试剂 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$) 找到最佳测试条件为: 中心磁场 3 360 G, 调制幅度 100, 功率 10 mW, 时间常数 0.35, 放大倍数 1 000, 捕获反应时间 3~7 s, 捕获剂浓度 $4.0 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

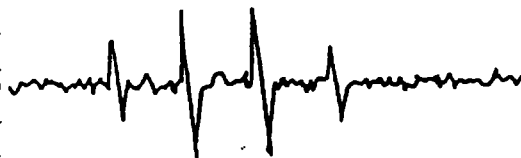
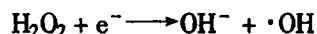


图 2 复合床 DMPO-OH 的 ESR 谱图

在实验装置开始反应 10 min 后, 立即取样在上述条件下检测, 结果见图 2。从图 2 可看到很明显 DMPO-OH 的 ESR 谱图特征四重峰, 其 g 值为 2.007, 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基理论值相符, 在试液中若加入甲酸钠、乙醇、甘露醇等羟基自由基抑制剂后, 特征四重峰则消失。这充分说明在本实验条件下, 反应产生了大量的羟基自由基。由以下任何反应都可使 H_2O_2 产生羟基自由基:



2.3 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 对有机物的分解

2.3.1 UV、IR 和 GC-MS 的谱图分析 羟基自由基是很强的氧化剂。 $\cdot\text{OH}$ 对有机物的氧化作用具有广普性, 与有机物的反应速率常数在 $10^8 \sim 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间。 $\cdot\text{OH}$ 自由基的电子亲和能为 569.3 kJ, 容易攻击高电子云密度的有机分子部位, 形成易进一步氧化的中间产物。这样, 电催化体系中的有机物 (R) 在 $\cdot\text{OH}$ 作用下, 发生快速氧化反应及自由基链反应, 而使有机物迅速去除。

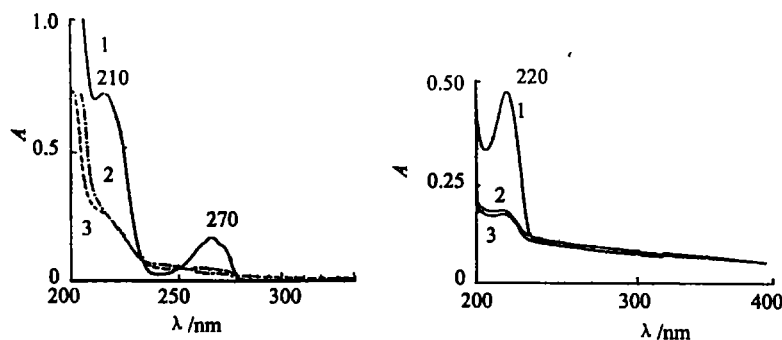
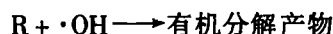


图 3 苯酚废水 (a) 和 DBS 废水 (b) 的紫外吸收光谱图

1 处理前; 2 处理 10 min; 3 处理 20 min

图 3 是含苯酚和 DBS 模拟废水处理前后的紫外吸收光谱。处理前苯酚溶液在 210 nm 和 270

nm 波长处有特征吸收, 而处理后的水样这两处波长的特征吸收峰均已减弱, 这说明经 UECOS 催化氧化反应后, 苯基已基本被氧化. DBS 废水的处理也有类似结果.

图 4 是 DBS 经电催化反应后 GC-MS 检测结果. DBS 分解碎片中间产物有 6 种成分, 其中一种为丁醇, 另 5 种结构有待确证.

图 5 为 DBS 经电催化处理前后滤渣的 IR 谱图. 从谱图上可以看出滤渣中没有吸附分解产物, 被反应分解的有机物碎片主要存在的水相中.

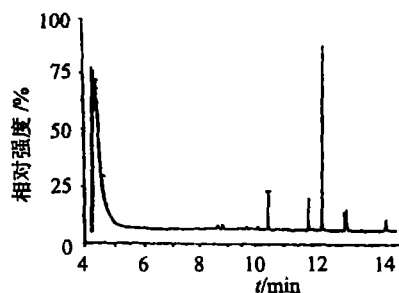


图 4 DBS 处理后中间产物的 GC-MS 谱

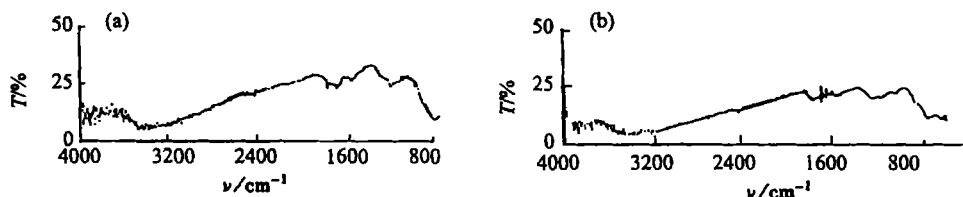


图 5 DBS 处理前 (a) 和处理后 (b) 滤渣的红外光谱图

2.3.2 总有机碳 (TOC) 分析 表 2 不同处理时间下十二烷基苯磺酸钠的 TOC 测定结果. TOC 分析结果表明, BDS 废水经 UECOS 处理后, 由原来的大分子有机物逐渐被氧化成小分子的有机物.

表 2 不同处理时间对 BDS 去除率的影响

时间/min	0	10	20	30
TOC/(mg·L ⁻¹)	98.65	71.75	39.46	27.32
R/%	0	27.27	60.00	72.31

3 结 论

(1) 超声空化与 ECS 技术的联用对废水中有机物处理加快了降解的反应速度, 这比单纯用 ECS 降解去除率提高了 10% ~ 20%.

(2) 用自旋捕集 ESR 法测出了在 UECOS 处理废水过程中不断产生的活性物种·OH. 用 IR、UV、GC-MS 和 TOC 法测出了在 ECS 处理废水过程中反应有机物分解的有机碎片.

(3) 研究了 UECOS 技术去除有机污染物的机理, 主要是基于在电催化过程中生成 H₂O₂ 处并迅速产生·OH 羟基自由基对水中有机物的强氧化作用.

(4) 目前已尝试用超声降解的水中污染物仅有数十种, 而声电联用技术研究更尚属空白.

本实验仅只限于单一组分模拟物系的研究, 由于超声化学反应过程固有的复杂性及降解中间产物难以鉴定, 故在降解机理、反应器结构设计等方面有待进一步的研究. 此外如何进一步拓宽实验物系, 尤其是针对难降解和实际多组分物系开展研究, 也是目前面临的急需解决的问题之一.

参考文献:

- [1] 陈卫国, 朱锡海. 电催化产生 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 机理及在有机物降解中的应用. 水处理技术, 1997, 23 (6): 354.
- [2] 朱锡海, 陈卫国, 范娟, 等. 氧化絮凝复合床处理新技术的研究. 中山大学学报 (自然科学版), 1998, 37 (4): 80.
- [3] 国家环保局编. 水与废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [4] 中国科学院南京土壤研究所编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 375.
- [5] 徐荃, 袁秀顺. 分光光度法测定雨水中痕量 H_2O_2 . 分析化学, 1988, 16 (7): 595.
- [6] RAJESHWAR K, IBANEZ J G, SWAIN G M. Electrochemistry and the environment. J Appl Electrochem, 1994, 24: 1077.
- [7] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992. 67.
- [8] 张建中, 赵保路. 自旋捕集技术及其应用. 化学通报, 1988 (1): 27.

The Catalysis Oxidation Mechanism with the UECOS Technique for Organic Wastewater Treatment

CHEN Wei-guo^{*}, AN Tai-cheng, PENG Yu-fan, ZHU Xi-hai

Abstract: Three types of organic pollutants, phenol, dodecylbenzene sulphonic acid sodium (DBS) and potassium hydrogen phthalandione as the objects of the electric catalysis oxidation mechanism with the UECOS were studied. The results indicate that is actually the oxidation of hydroxyl radical ($\cdot OH$) which can be produced rapidly from the first yielded H_2O_2 in the UECOS. Organic pollutants removal rate increased 10% ~ 20% with UECOS compared with ECS. Based on the result from IR, UV, GC-MS and TOC etc. analysis, it is suggested that organic pollutants were first oxidized to small molecules and finally mineralized to CO_2 and H_2O . We have detected out $\cdot OH$ in the treating process of the UECOS with the method of spin-trapping ESR.

Keywords: ultrasound-electric catalysis oxidation system (UECOS); electric catalysis system (ECS); lived intermediates; organic pollutant; wastewater treatment

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China