

电化学-臭氧耦合氧化体系的氧化效能

周琦, 张蓉, 王勋华, 童少平*, 马淳安

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032)

摘要: 利用电化学-臭氧耦合氧化体系降解了水中的对氯苯酚, 从动力学角度探讨了耦合氧化体系降解有机物的协同作用机制。结果表明, 电化学与臭氧耦合氧化体系降解 4-CP 具有明显的协同效果, 900 s 后, 该耦合氧化体系对 4-CP 和 COD 的去除率分别为 92.7% 和 64.9%; 而单独电解与单独臭氧氧化对上述两者去除率之和仅有 69.7% 和 30.1%。氧还原产物 H_2O_2 浓度和光电流的测试结果表明, 电化学-臭氧耦合氧化体系的协同机制包括两部分: 即臭氧在阴极表面得到电子生成臭氧负离子; 溶解氧在阴极表面发生还原反应生成 H_2O_2 。以上 2 个因素均能有效地促进体系 $\cdot OH$ 的形成。

关键词: 电解; 臭氧; 耦合; 氧化效能; 对氯苯酚

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2080-05

Oxidative Efficiency of the System of Electrolysis Coupled Ozonation

ZHOU Qi, ZHANG Rong, WANG Xun-hua, TONG Shao-ping, MA Chun-an

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The oxidation system of electrolysis coupled ozonation (electrolysis-ozonation) was used to degrade 4-chlorophenol (4-CP), and its mechanism was discussed on the basis of kinetic analysis. The experimental results indicated the electrolysis-ozonation system had a significant synergistic effect during degradation of 4-CP. For example, the electrolysis-ozonation had the 4-CP removal rate of 92.7% and the COD removal rate of 64.9% in 900 s, respectively; while electrolysis alone plus ozonation alone only had the 4-CP removal rate of 69.7% and the COD removal rate of 30.1% under the same conditions. The results of H_2O_2 concentration analysis and photocurrent test showed that the synergistic mechanism of electrolysis-ozonation included two factors: ① production of $\cdot O_3^-$ at the cathode; ② H_2O_2 generation resulting from reduction of dissolved oxygen. The above two factors led to generation of $\cdot OH$ in system effectively.

Key words: electrolysis; ozonation; coupling; oxidative efficiency; 4-chlorophenol

惰性有毒化合物的有效降解一直是人们关注的热点, 目前研究较多的降解工艺是以产生 $\cdot OH$ 为特点的高级氧化技术 (advanced oxidation process or technology, AOP 或 AOT), 如超临界水氧化法、湿式氧化法、声化学氧化法、光 (或辐射) 化学氧化法、臭氧氧化法和电化学氧化技术等^[1~9]。由于与环境有较好兼容性及较好的可操作性, 臭氧氧化法和电化学处理技术尤其受到研究者的青睐^[10~13]。然而, 由于水电解电位窗口的限制和臭氧氧化的选择性, 两者均存在降解效率不高、有机物的去除不彻底等缺点。仔细分析电解法和臭氧氧化技术的作用特点可以发现, 电解过程的阴、阳极反应 (或两者的产物) 很多时候正是臭氧类高级氧化技术自由基反应历程的引发反应。显然, 这个现象为建立一种高效而又彻底的氧化技术提供了一种新的途径。目前, 已有个别国外学者 Kishimoto 等^[14,15] 对电化学与臭氧氧化耦合技术进行了初步的研究, 但这些报道仅停留在对水样处理效果的表现分析上, 相应动力学机制的分析还没有涉及, 对其的进一步发展缺乏应有的理论指导。

本实验利用该耦合氧化体系降解了对氯苯酚 (4-CP), 对比分析了该过程的协同作用, 并从光电流的测试结果初步讨论该耦合氧化体系的动力学作用机制。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验工艺流程如图 1 所示。管路、臭氧反应器和吸收器所用的材料分别为 316 L 不锈钢、普通玻璃或聚四氟乙烯, 一部分采用硅胶管。臭氧发生器和破坏器的型号为 CFS-1A 和 ODF-003 (Ozonias, Switzerland)。反应器的规格为直径 120 mm, 高 250 mm 的圆柱体, 布气装置为反应器底部的砂芯。阳极

收稿日期: 2009-11-12; 修订日期: 2010-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20876151); 浙江省自然科学基金项目 (Y5080178); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (SRFDP-20070337001)

作者简介: 周琦 (1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为电化学氧化技术, E-mail: aixinai@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sptong@zjut.edu.cn

为陶瓷管 β - PbO_2 电极^[16] (表观面积为 160 cm^2), 阴极为不锈钢网。

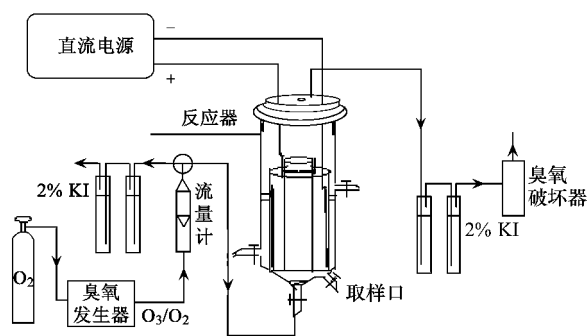


图1 实验装置工艺流程示意

Fig. 1 Experimental setup

1.2 实验材料

实验室所用溶液均用二次蒸馏水配制, 所用试剂均为分析纯。每次处理的水样为 1.0 L , 4-CP 溶液的初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 电解质为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液, $\text{pH} = 3.2$ 。溶液 pH 采用 NaOH 或 H_2SO_4 进行调节。若无作特殊说明, 所有实验均在室温下进行。

1.3 分析方法

4-CP 浓度的测定^[17] 采用 Agilent HP1100, 分析柱为 Zorbax- C_{18} ($150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), 紫外检测波长为 280 nm , 操作条件: 甲醇/水 = $60/40$ (体积比), 柱温为 25°C , 流动相流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量为 $20 \mu\text{L}$ 。 H_2O_2 浓度采用草酸钛钾法测定^[18]。 COD 采用重铬酸钾法测定^[19]。

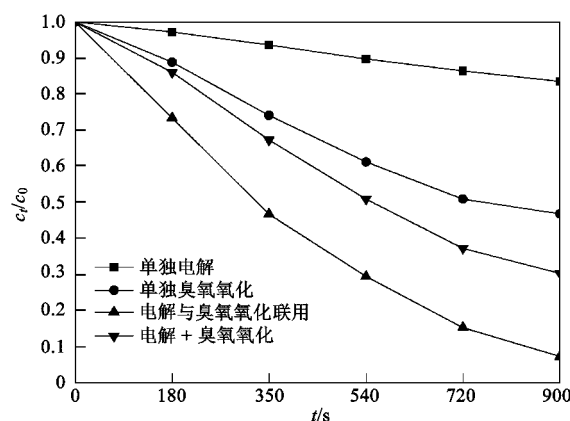
氧气和臭氧氧化氧气的还原效率以光电流大小来进行对比^[20]。光源为 CHF-XM500W 超高压球形灯 (北京畅拓科技有限公司), 电化学工作站为 CHI660C (上海辰华仪器公司), 工作电极为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的 TiO_2/Ti 电极, 阴极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。电解液为氧气或臭氧氧化氧气饱和的 Na_2SO_4 溶液 ($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 电化学与臭氧耦合氧化体系的协同效应

图2显示3种不同条件 (即单独电解、单独臭氧氧化以及两者耦合) 对 4-CP 的降解效率。可以看出, 相同条件处理 15 min 后, 单独电解对 4-CP 浓度的去除率仅为 16.5% , 单独臭氧氧化对 4-CP 的去除率为 53.2% , 而电化学与臭氧耦合氧化体系 4-CP 的去除率达 92.7% , 表明两者具有很好的协同效

应。3个氧化体系对 4-CP 降解过程中的动力学分析结果如图3所示, 单独电解、单独臭氧氧化以及两者耦合对 4-CP 降解的表观速率常数分别为 2.13×10^{-4} 、 9.58×10^{-4} 和 $3.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 两者耦合后的表观反应速率常数值要比前两者的数值大1个数量级, 协同作用十分突出。



电流密度: $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 臭氧产量: $18.1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,

气体流量: $0.67 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 下同

图2 单独电解、单独臭氧氧化以及两者耦合降解 4-CP 的浓度变化

Fig. 2 Changes of 4-CP concentration in the processes of electrolysis, ozonation and electrolysis-ozonation

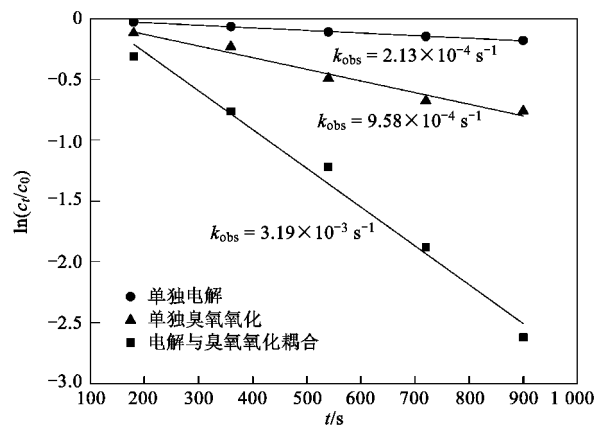


图3 单独电解、单独臭氧氧化以及两者耦合降解 4-CP 浓度变化的表观速率常数 k_{obs} 的确定

Fig. 3 Determination of the k_{obs} during electrolysis, ozonation and electrolysis-ozonation

为了进一步对比氧化效能, 实验中对比了3个氧化体系对 4-CP 溶液 COD 的去除情况。由图4可见, 在相同条件下处理后, 单独电解、单独臭氧氧化以及两者耦合对 4-CP 溶液的 COD 去除率分别为 10% 、 20.1% 和 64.9% , 体系协同效应较为明显。从

已有的报道可知^[14,15],体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 可能是电化学与臭氧耦合氧化体系具有高降解效率的主导因素.

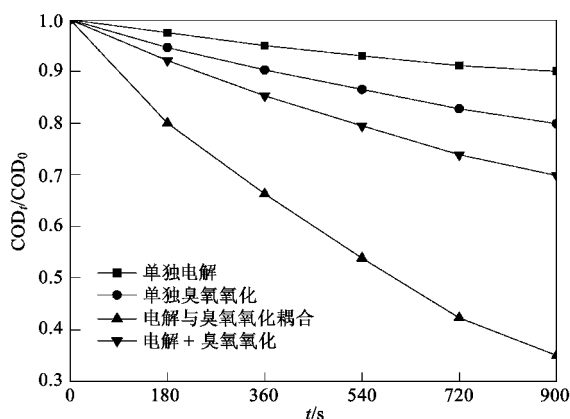


图4 单独电解、单独臭氧氧化以及两者耦合降解4-CP的COD变化

Fig.4 Changes of COD during electrolysis, ozonation and electrolysis-ozonation

考虑到可能有毒中间产物的形成,在上述实验条件下将处理时间延长至30 min时发现,4-CP和COD的去除率基本接近100%. 该结果表明,电化学-臭氧耦合氧化体系能够将4-CP以及其降解过程中的有机副产物完全矿化.

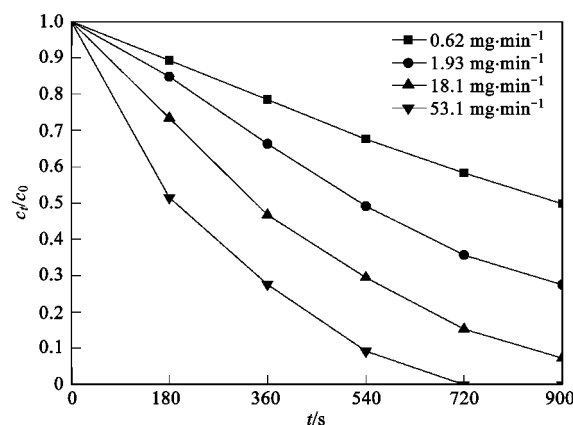
2.2 臭氧产量和电流密度对4-CP降解效果的影响

图5为臭氧产量对4-CP降解率的影响.可以看出,提高臭氧产量可以加快4-CP的降解速率,这可能与4-CP与臭氧本身有一定反应活性有关.当臭氧产量为 $18.1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,4-CP的降解率已达92.7%.为了降低成本及便于实验研究,本实验选取臭氧产量为 $18.1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$.

从图2结果可以看出,相对臭氧化处理而言,单独的电解处理效果并不明显.实验中研究了不同电流密度对耦合氧化体系降解4-CP效率的影响.结果发现,相同条件下处理15 min后,电流密度为10、30、50和 $70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时条件下4-CP的去除率分别为80.3%、92.7%、94.5%和97.6%.当电流密度 $>30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,改变电流密度对耦合氧化体系降解效率的提升作用不明显,从成本上讲,电流密度控制在 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 比较合适.因此,以下实验均在该条件下进行,即臭氧产量为 $18.1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,气体流量为 $0.67 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

2.3 叔丁醇对降解效果的影响

为了验证体系 $\cdot\text{OH}$ 的形成,实验中考察了叔丁

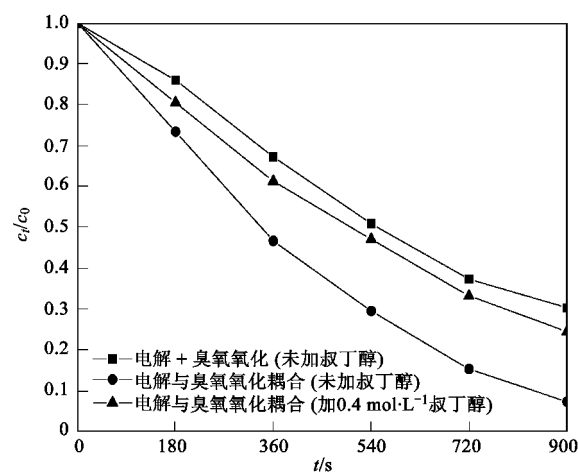


电流密度: $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 气体流量: $0.67 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

图5 臭氧产量对4-CP去除率的影响

Fig.5 Effect of ozone amount on the removal rate of 4-CP

醇(典型的 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂)对电化学与臭氧耦合氧化降解4-CP浓度效果的影响,结果如图6所示.当体系加入 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 叔丁醇后,电化学与臭氧耦合氧化降解4-CP的去除率明显下降,900 s后,未加叔丁醇时,电化学-臭氧耦合氧化体系降解4-CP的去除率达92.7%;而加入叔丁醇后,4-CP的去除率仅为75.5%.作为一种典型的 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂,叔丁醇有效地终止了电解与臭氧氧化耦合所引发的自由基链反应,从而降低了耦合体系对4-CP的去除率.由此可见,电化学-臭氧耦合氧化体系的降解效率的提高主要是有效地促进了 $\cdot\text{OH}$ 的产生.



电流密度: $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 臭氧产量: $18.1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,
气体流量: $0.67 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

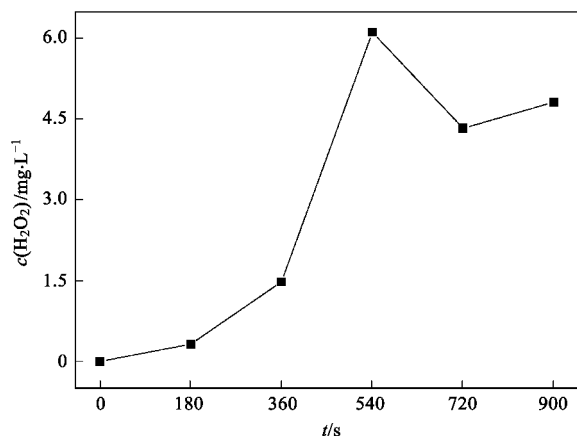
图6 初始溶液中加入叔丁醇,电化学与臭氧耦合氧化降解4-CP的浓度变化

Fig.6 Changes of 4-CP concentration during electrolysis-ozonation with *tert*-butyl alcohol

3 电解与臭氧耦合氧化体系协同效应动力学机制初探

根据电解法与臭氧氧化的一般特性及该耦合氧化体系的特点,该耦合氧化体系可能存在作用机制包括以下几点:① O_2 在阴极还原为 H_2O_2 ,其共轭碱 HO_2^- 分解臭氧产生 $\cdot OH$;②阴极附近的强碱性条件促进了臭氧的分解,进而产生 $\cdot OH$ (即实现了臭氧体系自由基链的引发);③ O_2 在阴极表面得到电子形成 O_2^- , O_2^- 催化臭氧分解产生 $\cdot OH$;④臭氧在阴极表面直接得到电子形成臭氧负离子,进而分解为 $\cdot OH$.

为了探明上述过程中的作用机制,分析了溶解氧饱和和下硫酸钠空白溶液在电还原过程 H_2O_2 的产生情况,结果如图 7 所示.可以看出,在本实验条件下氧气可在阴极还原为 H_2O_2 ,阴极附近的偏碱性环境有利于其催化臭氧产生 $\cdot OH$.另外,考虑到阴极析氢导致的强碱性环境,工作中在 $pH = 12$ 条件下降解了乙酸(属典型臭氧难氧化物质),臭氧化 15 min 后乙酸的去除率仅为 9.9%,说明单纯 OH^- 对臭氧分解产生 $\cdot OH$ 的效率并不高.事实上,由于阴极表面析氢而导致 OH^- 浓度的上升仅限在阴极表面极薄的液层中(一般在 $10^{-6} \sim 10^{-8} m$),因此在该耦合氧化体系中可能的作用机制[即②]可忽略.



电流密度: $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 气体流量: $0.67 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

图 7 氧还原过程 H_2O_2 的浓度变化

Fig. 7 Changes of H_2O_2 concentration during electroreduction of dissolved oxygen

为了定性判定③或④的可能,实验中对比了 O_3/O_2 和 O_2 对光催化体系光电流大小的影响,结果如图 8 所示.当一定波长的光子激发 TiO_2 , TiO_2 材料表面形成电子空穴对(e^-/h^+),若在该体系中通

入某些气体(如 N_2 、 O_3 或 O_2),这些气体可能会得到 TiO_2 材料表面由光子激发产生的光生电子,影响光电催化中光电流的大小.由于第③种可能的速控步骤是氧分子在阴极表面获得电子, O_2^- 与臭氧的反应不会导致光电流的明显变化.因此,图 8 的实验结果表明, O_3 能在光阳极表面有效地获得光生电子,进而降低光电流的大小.而产生的臭氧负离子对体系有效产生 $\cdot OH$ 是极为重要的.

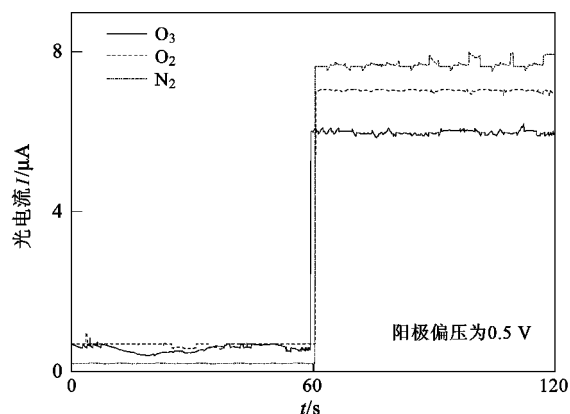


图 8 阳极室鼓气 N_2 、 O_2 、 O_3 的 $I-t$ 曲线

Fig. 8 Photocurrent-time behavior of TiO_2/Ti electrode in different conditions

综上所述,电化学-臭氧耦合氧化体系产生显著协同效应的主要因素有 2 个:①臭氧在阴极表面得到电子生成臭氧负离子;②溶解氧在阴极表面发生还原反应生成 H_2O_2 .

4 结论

(1)通过降解 4-CP 的实验结果表明,电化学与臭氧耦合氧化体系具有明显的协同效应.在本实验条件下处理 900 s 后,电化学-臭氧耦合氧化体系对 4-CP 和 COD 的去除率分别为 92.7% 和 64.9%,而单独电解与单独臭氧氧化对上述两者降解之和仅有 69.7% 和 30.1%.

(2)氧还原过程 H_2O_2 浓度和光电流大小的测试结果表明,电化学与臭氧耦合氧化体系主要的协同机制包括以下 2 点:① O_2 在阴极还原的 H_2O_2 ,阴极附近的偏碱性环境促使其共轭碱的形成;②臭氧可在阴极表面直接得到电子生成臭氧负离子,从而有效地促进了 $\cdot OH$ 的产生.

参考文献:

- [1] 褚旅云,廖传华,方向.超临界水氧化法处理高含量印染废水研究[J].水处理技术,2009,35(8):84-86.
- [2] 张红艳,陆雪梅,刘志英,等.湿式氧化法处理高盐度难降解

- 农药废水[J]. 化工进展, 2007, **26**(3): 417-421.
- [3] Gogate P R, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment: hybrid methods [J]. Adv Environ Res, 2004, **8**: 553-597.
- [4] 闫焯, 杜永峰, 姚秉华, 等. 声化学降解染料结晶紫的研究 [J]. 化学研究, 2005, **16**(4): 70-73.
- [5] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. Catal Today, 1999, **53**: 51-59.
- [6] Chen T Y, Kao C M, Hong A, *et al.* Application of ozone on the decolorization of reactive dyes-orange-13 and Blue-19 [J]. Desalination, 2009, **249**(3): 1238-1242.
- [7] Tong S P, Zhang T M, Ma C A. Oxygen evolution behavior of PTFE-F-PbO₂ electrode in H₂SO₄ solution [J]. Chin J Chem Eng, 2008, **16**(6): 885-889.
- [8] Cao J L, Zhao H Y, Cao F H, *et al.* Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO₂ anodes [J]. Electrochim Acta, 2009, **54**: 2595-2602.
- [9] Panizza M, Cerisola G. Direct And mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. Chem Rev, 2009, **109**(12): 6541-6569.
- [10] 陶映初, 陶举洲. 环境电化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] Zhou M H, Da Q Z, Lei L C, *et al.* Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(1): 363-370.
- [12] Kastner J R, Joby M, Praveen K, *et al.* Catalytic ozonation of ammonia using biomass char and wood fly ash [J]. Chemosphere, 2009, **75**: 739-744.
- [13] 马军, 刘正乾, 虞启义. 臭氧多相催化氧化除污染技术研究动态 [J]. 黑龙江大学学报(自然科学版), 2009, **26**(1): 1-15.
- [14] Kishimoto N, Morita Z, Tsuno H, *et al.* Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis [J]. Water Res, 2005, **39**: 4661-4672.
- [15] Kishimoto N, Nakagawa T, Asano M, *et al.* Ozonation combined with electrolysis of 1, 4-dioxane using a two-compartment electrolytic flow cell with solid electrolyte [J]. Water Res, 2008, **42**: 379-385.
- [16] Tong S P, Ma C A, Feng H. A novel PbO₂ electrode preparation and its application in organic degradation [J]. Electrochim Acta, 2008, **53**: 3002-3006.
- [17] Benitez F J, Beltran-Heredia J, Acero J L, *et al.* Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes [J]. Chemosphere, 2000, **41**: 1271-1277.
- [18] Sellers R M. spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate [J]. Analyst, 1980, **150**: 950-954.
- [19] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [20] Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrode for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol [J]. J Phys Chem, 1993, **97**: 9040-9044.