

三维光电催化氧化对硝基苯酚的研究

张太亮¹, 李元璐^{1*}, 罗雪梅¹, 唐闻一¹, 李永久²

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;

2.四川奎能环保科技有限公司, 四川 成都 610500)

摘要:对硝基苯酚(*p*-NPh)类废水具有很强的“三致”性,可生物降解性差,在环境中长期滞留、富集会严重危害人类的健康。将自制的 TiZnSn/AC 粒子电极应用于光电体系下 *p*-NPh 模拟废水的降解研究,探究了粒子加量、*p*-NPh 浓度、pH 和电流密度对其处理效果的影响。据对硝基苯酚降解过程中 COD 值和紫外-可见吸收光谱的变化可知,在自由基等活性基团作用下,*p*-NPh 经开环逐渐被氧化为小分子物质直至被全部降解。证明该粒子构成的三维光电催化体系对 *p*-NPh 有很好的降解能力。

关键词:三维光电催化氧化;粒子电极;活性炭;*p*-NPh

中图分类号:703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0172-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.036

Three-dimensional photoelectrochemical oxidation of *p*-nitrophenol

ZHANG Tai-liang¹, LI Yuan-lu^{1*}, LUO Xue-mei¹, TANG Wen-yi¹, LI Yong-jiu²

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.Sichuan Kuineng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, China)

Abstract: *P*-nitrophenol-containing wastewater is of highly carcinogenic and poor biodegradability. Its long-term retention and enrichment in the environment will seriously endanger human health. A self-made TiZnSn/AC particle electrode is used to study the degradation of the simulated *p*-nitrophenol wastewater in photoelectric system. The influences of particle dosage, *p*-nitrophenol concentration, pH value and current density on the treatment efficiency and the degradation kinetics equation are investigated. The degradation process of *p*-nitrophenol is also studied. According to the changes of COD value and UV-Vis absorption spectrum during the degradation process, it is found that *p*-nitrophenol is gradually oxidized into small molecular substances through ring-opening under the action of free radicals and other active groups until they are completely degraded. It is proved that the three-dimensional photoelectrochemical system has good degradation ability to *p*-nitrophenol.

Key words: three dimensional photoelectrochemical oxidation; particle electrode; activated carbon; *p*-nitrophenol

对硝基苯酚(*p*-NPh)类废水是酚类废水的一种,属于芳香族化合物,是一种原声质毒物,主要来源于化工企业,如焦化厂、石油化工厂,具有很强的“三致”性,可生物降解性差,在环境中长期滞留、富集会严重危害人类的健康^[1]。酚类废水已经被列为我国需重点解决的有害废水之一。对硝基酚类废水的降解方法主要有物理吸附^[2]、化学氧化、高级氧化法^[3]和生物降解法^[4]。其中电化学法和光催化等一系列高级氧化技术表现出更好、绿色的处理效果,且对高浓度下的硝基苯酚废水处理效果依然很好^[5-6]。目前,使用物理吸附降解对硝基苯酚时,常用吸附剂有活性炭、粉煤灰、分子筛等,这些吸附剂孔隙发达,对低浓度硝基酚类存在很好的处理效果,但对高浓度酚类的吸附效果有限,因此常在处理后用作含低浓度酚类水的吸附净化。处理酚类物质

的化学和高级氧化法主要有 Fenton 法、催化湿式氧化技术(CWAO)、高价金属盐类氧化法、O₃ 氧化法、光催化氧化、电化学氧化等^[7-9],他们是利用自由基高效的降解能力或物质本身的氧化对酚类进行攻击,使之开环降解,处理效果较好且用时短。生物法处理废水是一种技术较为成熟且应用广泛的方法,但微生物处理废水对 B/C、生物毒性等有一定要求。酚类物质具有很高的毒性,微生物法处理效率极低,并不适用于该法的降解,需要进行一定的预处理或者培养出高效降解性的降解菌类^[10]。且生物法的处理周期长,不能有效的处理一些亟待处理的污染物。

三维电极概念于 20 世纪 60 年代被提出,是基于二维体系中投加粒子作为第三极,由于粒子的吸附和电吸着,在外加电压下,粒子电极偏极化形成一

收稿日期:2018-09-23;修回日期:2019-04-10

作者简介:张太亮(1971-),男,博士,教授,主要从事环境污染治理技术研究,575863166@qq.com;李元璐(1994-),男,硕士在读,主要从事水处理理论及技术研究,通讯联系人,18381336616@163.com。

个个微小的电极,直接或间接催化降解目标污染物。光催化又被称为光催化氧化-还原法,属于高级氧化技术的范围。近年来,光催化技术逐渐被应用于环境和能源等领域,且在水处理技术上取得了突破性进展^[11-13]。其机理主要是利用光能量大于或等于带隙能(E_g)的光线照射,使之被激发,位于半导体价带的电子跃迁至导带,使导带上面带有高活性电子(e^-),而价带因为失去电子剩下带正电的空穴(h^+),产生光生电子-空穴对。电子可被吸附于半导体表面的物质接受而还原为电子受体,当水中的溶解氧接收电子可被还原为超氧基,超氧基继续与水中有机物质进行反应而发生降解;空穴可直接氧化吸附于表面的有机物质或者电子供体,对有机物质进行降解^[14-16]。

利用三维电极与光电催化相结合,有效地提高了催化剂表面的自由基等活性基团的生成效率,利用光电的协同效应,有效地提高对水中污染物质的降解能力。

1 实验药品与仪器

1.1 实验药品

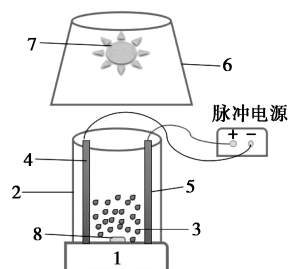
重铬酸钾、硫酸汞、氢氧化钠、硫酸、硫酸亚铁铵、无水硫酸钠,均为分析纯,成都科龙化学试剂厂生产;对硝基苯酚,分析纯,上海麦克林化学试剂有限公司生产。

1.2 实验仪器

节能 COD 恒温加热器, JHR-2 型, 青岛金仕达电子科技有限公司生产; 反应装置, 自制; 双束紫外-可见分光光度计, UV-1800 型, 日本岛津生产; pH 计, pH S-25 型, 上海今迈仪器仪表制造有限公司生产; 超声波清洗机, JP-020 型, 深圳市洁盟清洗设备有限公司生产。

1.3 实验装置

三维光电催化的反应装置如图 1 所示。



1—磁力搅拌器;2—反应器;3—粒子电极;4—石墨板;
5—DSA板;6—灯罩;7—LED灯

图 1 三维光电催化的反应装置示意图

2 实验方法

2.1 载体的预处理

将活性炭置于 0.1 mol/L NaOH 溶液中,在超声波清洗器中不断搅拌进行超声清洗,用去离子水清洗后置于 0.1 mol/L HCl 溶液中超声清洗,再用去离子水超声清洗直至水呈中性后取出,置于电热鼓风干燥箱中,调节温度在 105℃ 下进行干燥,直至水分完全挥发。颗粒活性炭的粒径大小并不均匀,用目筛筛去细小颗粒及过大的颗粒,选用大小均匀的活性炭作为最终载体。

2.2 复合金属组分的负载

(1) TiZnSn/AC 溶胶溶液的配制:按 $n(\text{Ti}) : n(\text{Zn}) : n(\text{Sn}) = 1 : 1 : 1$ 配制 0.5 mol/L 的溶胶溶液。A 液:30 mL 无水乙醇+5.7 g 钛酸丁酯于 250 mL 三角烧瓶中搅拌混合均匀;B 液:30 mL 无水乙醇+8 mL 醋酸+15 mL 蒸馏水+2.27 g 氯化锌+5.8 g 五水四氯化锡于 100 mL 烧杯中搅拌均匀;保持 A 液以 400 r/min 的速度搅拌并超声,将 B 液逐滴滴加至 A 液,至形成混合均匀的溶胶溶液,待用。

(2) 将一定量预处理后的活性炭分别置于上述溶液,在 300 r/min 的搅拌速度下动态吸附 2.5 h,于 105℃ 干燥箱中干燥 8 h 后转入马弗炉,在 500℃ (升温速率为 5℃/min) 煅烧 2 h,得到 TiZnSn/AC 粒子电极。

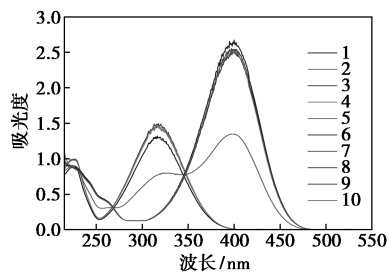
2.3 降解模拟水实验

三维光电催化实验装置的下端为磁力搅拌器,电源为自制脉冲电源,其占空比和脉冲频率可调,反应器为圆柱型,体积为 350 mL;石墨板为阴极,钛基镀钉依 ($\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$) 为阳极板,两极板间距离固定在 4 cm;极板的有效面积为 $S = A \times B = 12 \text{ cm}^2$, A 为长,cm; B 为宽,cm。与上端垂直距离 12 cm 处是 200 W 的 LED 灯,为白色冷光。加入粒子和模拟水样品,根据考察的因素设定反应条件,进行 p -NPh 的降解实验。

2.4 分析方法

采用分光光度法测定 p -NPh 的浓度。首先绘制 p -NPh 标准曲线,以 20 mg/L 的 p -NPh 为基准,测定不同 pH 条件下的紫外-可见全扫描光谱,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,当 $\text{pH} < 7$ 时最大吸收波长在 317 nm 左右;当 $\text{pH} = 7$ 时,有 2 个较大的吸收峰,分别为 324 nm 和 400 nm 左右,而最大吸收峰所在的波长在 400 nm 左右。因此分别作出该物

质在中性、酸性、碱性下的标准曲线,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,3 条标准曲线的相关性都较高,可用于不同条件下浓度的测定。



1—pH=3;2—pH=4;3—pH=5;4—pH=6;5—pH=7;6—pH=8;
7—pH=9;8—pH=10;9—pH=11;10—pH=12

图 2 不同 pH 下的紫外-可见全扫描图

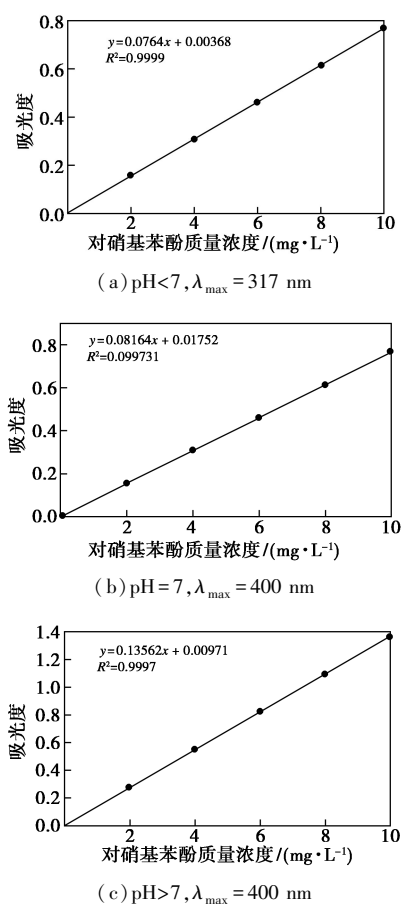


图 3 对硝基苯酚的标准曲线

3 结果与讨论

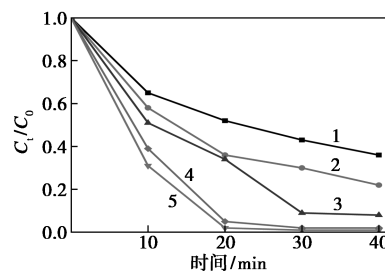
利用制备的负载型粒子为粒子电极,在三维光电体系下对对硝基苯酚(*p*-NPh)进行降解,探究其对小分子含苯环的难降解有机物的处理效果。大量研究表明,对硝基苯酚在电化学或光催化体系等氧化降解体系下均符合伪一级动力学方程。因此,比

较了在不同条件下的动力学常数,探究其不同条件下的降解能力。

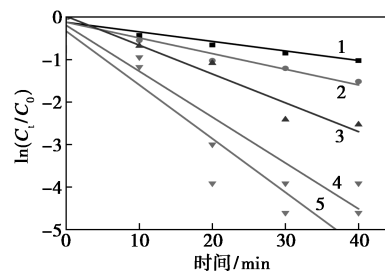
3.1 不同条件下对 *p*-NPh 的降解

3.1.1 不同粒子质量浓度下对 *p*-NPh 的降解

配制质量浓度为 200 mg/L 的 *p*-NPh 溶液,让其吸附 2 h 后,在其他反应条件一致的情况下,比较不同粒子质量浓度对 *p*-NPh 的降解能力,并使用一级动力学反应方程进行拟合,结果如图 4 所示。随着粒子质量浓度的提高,处理效果逐渐提高后趋于平稳,质量浓度为 30 g/L 时的处理效果与 40 g/L 的处理效果相似,对其进行一级动力学拟合可知,对硝基苯酚在该体系下的降解符合一级反应动力学。不同粒子质量浓度下的一级反应动力学参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着粒子质量浓度的提高,其动力学常数逐渐增大,表明随着粒子的加大,*p*-NPh 的降解速率逐渐加快,这是因为较多的粒子加



(a) 对 *p*-NPh 的降解效果



(b) 一级动力学曲线

1—0 g/L;2—10 g/L;3—20 g/L;4—30 g/L;5—40 g/L

图 4 不同粒子质量浓度下对 *p*-NPh 的降解效果和一级动力学曲线

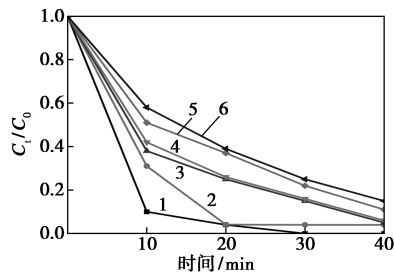
表 1 不同粒子质量浓度下的一级反应动力学参数

粒子质量浓度/ (g·L ⁻¹)	<i>K</i>	<i>R</i> ²	<i>Prob>F</i>	<i>t</i> _{1/2}
0	0.03072	0.99424	5.24609E-4	22.56
10	0.04146	0.98664	0.00185	16.71
20	0.07903	0.97614	0.00441	8.77
30	0.11521	0.96435	0.00804	6.01
40	0.12543	0.92310	0.02530	5.52

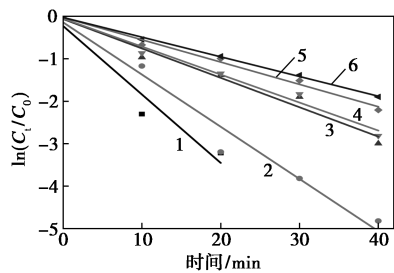
入,其活性组分增大,与污染物的接触面积更大,因此处理效果更佳,降解速率更快。该体系下粒子质量浓度为 30 g/L 时,较二维体系下反应动力学常数约提高了 4 倍,处理效果明显提高。考虑成本等因素,质量浓度控制在 30 g/L 时,效果良好且经济,表明该质量浓度下对含 *p*-NPh 污水有很好的处理效果。

3.1.2 不同初始质量浓度下对 *p*-NPh 的降解

配制质量浓度分别为 100、200、300、400、500、600 mg/L 的 *p*-NPh,吸附 2 h 后,保持其他条件不变的情况下降解 *p*-NPh,并对所得数据进行一级动力学拟合,结果如图 5 和表 2 所示。由图 5 可以看出,随着对硝基苯酚的质量浓度逐渐提高,其降解效果呈现出逐渐降低的趋势,这是因为粒子与有机物接触有限,随着质量浓度的提高,其整个反应体系下的降解能力呈现出不足的趋势,无法在相同时间内处理相同比例的有机物。但其一级动力学常数也呈现出逐渐降低的状态,这与一级反应理论相违背,出现这种情况的原因是不同对硝基苯酚质量浓度下的溶液体系传质效率有所不同,也有可能是在粒子表面的对硝基苯酚降解后生成的小分子物质(中间产物)继续与活性基团反应,发生降解,这与对硝基苯酚的降解成为了竞争反应。因此,三维光电体系下对高质量浓度对硝基苯酚也有很好的处理效果,可用于有机废水的降解。



(a) 对 *p*-NPh 的降解效果



(b) 一级动力学曲线

1—100 mg/L; 2—200 mg/L; 3—300 mg/L; 4—400 mg/L; 5—500 mg/L; 6—600 mg/L

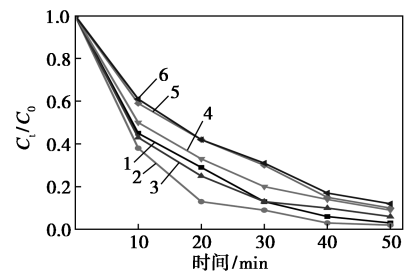
图 5 不同初始质量浓度下降解 *p*-NPh 的效果和一级动力学曲线

表 2 不同初始质量浓度下的一级反应动力学参数

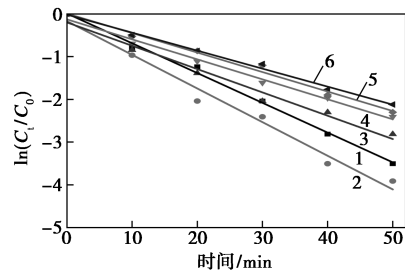
质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	K	R ²	Prob>F	t _{1/2}
100	0.16848	0.98318	0.11694	4.11
200	0.11521	0.96435	0.00804	6.02
300	0.07700	0.99581	3.24946E-4	9.00
400	0.07517	0.99836	7.96587E-5	9.20
500	0.05480	0.99733	1.65424E-4	12.60
600	0.04938	0.99812	9.76966E-5	14.03

3.1.3 不同 pH 下对 *p*-NPh 的降解

配制质量浓度为 500 mg/L 的 *p*-NPh 溶液,吸附 2 h 后,在不同 pH 条件下对 *p*-NPh 进行降解并利用一级动力学方程拟合数据,结果如图 6 和表 3 所示。随着 pH 的增大,其降解效果呈现出升高后



(a) pH 对 *p*-NPh 的降解效果的影响



(b) 一级动力学曲线

1—pH=1; 2—pH=3; 3—pH=5; 4—pH=7; 5—pH=9; 6—pH=11

图 6 不同 pH 下降解 *p*-NPh 的效果和一级动力学曲线

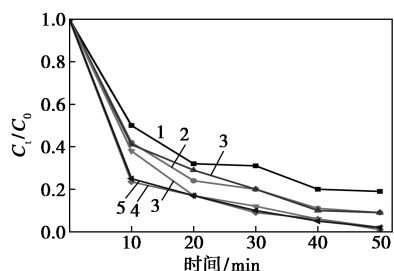
表 3 不同 pH 下的一级反应动力学参数

pH	K	R ²	Prob>F	t _{1/2}
1	0.07569	0.99626	2.09959E-5	9.16
3	0.07850	0.99235	8.7483E-5	8.83
5	0.05654	0.98888	1.84729E-4	12.26
7	0.05399	0.99828	4.44425E-6	12.84
9	0.05177	0.99438	4.72571E-5	13.39
11	0.04597	0.98973	1.57621E-4	15.08

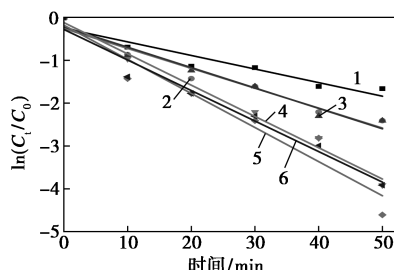
降低的趋势, pH 在酸性条件下处理效果更佳, 这是因为在 pH < 7 时, 更利于生成 H₂O₂ 等强氧化性物质, 反应效率得到提高, 对 *p*-NPh 表现了更显著的降解效果。

3.1.4 不同电流密度下对 *p*-NPh 的降解

以质量浓度为 500 mg/L 的 *p*-NPh 为目标, 吸附 2 h 后置于三维光电体系下降解。在其他条件不变的情况下, 改变电流密度, 探究其降解 *p*-NPh 的能力大小, 结果如图 7 和表 4 所示。由图 7 可以看出, 随着电流密度的增大, 对 *p*-NPh 的降解能力出现先增大后降低的趋势, 反应速率也呈现出先增大后降低的趋势, 在电流密度为 20 mA/cm² 时, 反应速率最快。提高电流密度, 粒子电极被复极化的数量增大, 电流促进了光催化性能的提高, 降解效果逐



(a) 对 *p*-NPh 的降解效果



(b) 一级动力学曲线

1—4 mA/cm²; 2—8 mA/cm²; 3—12 mA/cm²;
4—16 mA/cm²; 5—20 mA/cm²; 6—24 mA/cm²

图 7 不同电流密度下降解 *p*-NPh 的效果和一级动力学曲线

表 4 不同电流密度下的一级反应动力学参数

电流密度/ (mA·cm ⁻²)	K	R ²	Prob>F	t _{1/2}
4	0.03835	0.97223	0.00115	18.07
8	0.05238	0.98837	2.01934E-4	13.32
12	0.05401	0.99008	1.47076E-4	12.83
16	0.07819	0.99082	1.25964E-4	8.86
20	0.08593	0.99362	6.08411E-5	8.06
24	0.07559	0.99050	1.34813E-4	9.17

渐上升, 电流过大, 粒子表面的活性组分会出现一定的脱落, 毁坏活性炭原本孔隙, 不利于催化氧化 *p*-NPh, 因此处理效果有所下降。且随着电流密度的提高, 产生的能量消耗越大, 不利于反应的进行。

3.2 *p*-NPh 的降解过程探究

在三维光电体系下对 *p*-NPh 模拟废水进行降解 (吸附 2 h, 处理条件为: 电流密度 *J* 为 20 mA/cm², pH=7, 初始质量浓度为 500 mg/L, 粒子电极质量浓度为 30 g/L, 电解质质量浓度 10 g/L), 测定其不同反应时间下的 UV-Vis 谱图、COD 值, 探究其降解过程。

3.2.1 *p*-NPh 降解过程中 COD 的变化情况

反应过程中 COD 随时间的变化情况如图 8 所示。由图 8 可以看出, 随着反应时间的增大, 经过 50 min 的反应 COD 从 760 mg/L 下降到 22.30 mg/L, 去除率达到 97%。可见, 在该体系下对硝基苯酚得到了很好的降解。

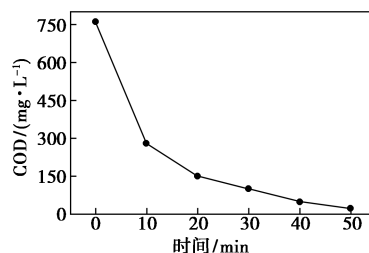
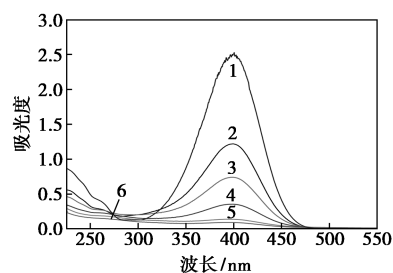


图 8 *p*-NPh 降解过程中 COD 的变化

3.2.2 UV-Vis 图谱

三维光电体系下反应不同时间下 *p*-NPh 的紫外-可见吸收光谱图 (稀释 25 倍) 如图 9 所示。由图 9 可以看出, 未反应的 *p*-NPh 水样在 400 nm 处有特征吸收峰, 在 225 nm 处有小的吸收峰, 随着反应时间的增加, 对硝基苯酚在 400 nm 和 225 nm 处的吸收峰均逐渐降低, 说明 *p*-NPh 经过光电协同体



1—0 min; 2—10 min; 3—20 min; 4—30 min;
5—40 min; 6—50 min

图 9 *p*-NPh 在不同反应时间下的紫外-可见全扫描图

系的降解后,部分苯环已经开环。但反应时间为40 min时,特征吸收峰已消失,呈现出较为平滑的曲线,表明水溶液中的 p -NPh已经基本降解完全。但其COD值为44 mg/L,表明溶液体系中还有部分小分子物质,为苯环开环后生成的小分子有机物。

4 结论

探究了负载型粒子TiZnSn/AC在三维光电体系下降解 p -NPh模拟废水,考察了不同因素下对硝基模拟废水的降解效果,结论如下:

(1)粒子质量浓度提高,其动力学常数逐渐增大,表明随着粒子质量浓度的增大, p -NPh的降解速率逐渐加快,在粒子质量浓度提高时,活性组分增多,接触面积更大,处理效果更佳,降解速率更快。比较适宜质量浓度为30 g/L。对硝基苯酚的初始质量浓度提高,其降解效果呈现出逐渐降低的趋势,一级动力学常数也呈现出轻微降低的趋势。

(2)随着pH的增大,其降解效果呈现出先升高后逐渐降低的趋势,pH在酸性条件下处理效果更佳,反应速率得到提高。随着电流密度的增大, p -NPh的降解呈现先增大后降低的趋势,反应速率也呈现出先增大后降低的趋势,在电流密度为20 mA/cm²时,反应速率最快。

(3)分析反应中COD的变化,由UV-Vis图可知 p -NPh经过光电协同体系的降解过程中, p -NPh经活性基团的氧化,苯环不断被开环,生成小分子物质或盐类,直至被完全矿化。同时,该粒子构成的三维光电催化体系 p -NPh有很好的降解能力。

参考文献

- [1] Wang Pingting I, Yao Huihuang, Ming Chunlu. Oxidation of 2, 6-dimethylaniline by the Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes [J]. Journal of Environmental Science & Health Part A Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering, 2011, 46(10): 1085-1091.
- [2] Chen J, Sun X, Lin L, et al. Adsorption removal of o-nitrophenol and p-nitrophenol from wastewater by metal organic framework Cr-BDC [J]. 中国化学工程学报(英文版), 2017, 25(6): 775-781.
- [3] Csd R, Rac B, Lima V N, et al. p-Nitrophenol degradation by Fenton's oxidation in a bubble column reactor [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 206: 774-785.
- [4] Subashchandrabose S R, Venkateswarlu K, Krishnan K, et al. Rhodococcus wratislaviensis strain 9: An efficient p-nitrophenol degrader with a great potential for bioremediation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 347: 176.
- [5] Meijide J, Rosales E, Pazos M, et al. p-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: Pathway, kinetic model and optimization using central composite design [J]. Chemosphere, 2017, 185: 726-736.
- [6] Rahimi-Nasrabadi M. Photocatalytic properties of niobia and ceria doped zirconia nanoparticles as water decontaminant for removal of p-nitrophenol [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(20): 15081-15088.
- [7] 吴波. 兰炭的改性及其对PNP吸附性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
- [8] 史振合. 高铁酸钾处理酚类废水的试验研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2013.
- [9] Sun J, Xu J, Grafmueller A, et al. Self-assembled carbon nitride for photocatalytic hydrogen evolution and degradation of p-nitrophenol [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 205: 1-10.
- [10] Hou B, Han H, Zhuang H, et al. A novel integration of three-dimensional electro-Fenton and biological activated carbon and its application in the advanced treatment of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater [J]. Bioresource Technology, 2015, 196: 721-725.
- [11] Hou B, Han H, Jia S, et al. Three-dimensional heterogeneous electro-Fenton oxidation of biologically pretreated coal gasification wastewater using sludge derived carbon as catalytic particle electrodes and catalyst [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 60: 352-360.
- [12] 张波. 炭载金属氧化物粒子电极制备及其电催化氧化苯酚实验研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2015.
- [13] 肖梦石. 三维粒子电极电催化氧化非那西丁的研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
- [14] 赵鑫. 活性炭负载多组元金属氧化物复合材料制备及其电催化氧化水中污染物的性能 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [15] Lee S Y, Park S J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2013, 19(6): 1761-1769.
- [16] Gong J, Imbault A, Farnood R. The promoting role of bismuth for the enhanced photocatalytic oxidation of lignin on Pt-TiO₂ under solar light illumination [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 204: 296-303. ■