

电解耦合类芬顿催化降解对硝基酚 反应动力学及产物特性

张爱丽, 张国亮, 周集体, 姜平, 邓芳芳

(大连理工大学工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要: 在无隔膜反应器中以石墨为阴阳极, 投加 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂作填料构成电解耦合类芬顿反应体系(即催化填料床曝气电解体系), 对 $\text{pH}=2.5$ 的 100 mg/L 对硝基酚模拟废水电解处理 5 h , 较之其他电化学对照体系处理效果明显增加, 底物浓度及 COD 去除率分别达到 89.38% 和 47.26% ; 对硝基酚降解过程遵循准一级动力学, 反应速率常数较之单纯电解提高了 $44.0\% \sim 67.4\%$; B/C 由单纯电解体系的 0.13 左右提升至 0.506 。电解耦合类芬顿反应电解体系出水中苯醌等芳香类化合物累积量明显减少, 有机物主要以小分子脂肪酸的形式存在。根据中间产物推测对硝基酚的降解机理。

关键词: 催化氧化; 对硝基酚; 催化剂; 类芬顿

中图分类号: X505; X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)07-0035-03

Kinetics and end products of catalytic decomposition of *p*-nitrophenol by electro-Fenton-like reaction

ZHANG Ai-li, ZHANG Guo-liang, ZHOU Ji-ti, JIANG Ping, DENG Fang-fang

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education,

Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: *p*-Nitrophenol solution (100 mg/L) with $\text{pH}=2.5$ is electrolyzed for 5 hours in an electro-Fenton-like reaction system (catalytic-aeration packed bed reactor), which uses graphite as electrodes and using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst as filler, the treatment efficiency can be significantly enhanced comparing with other blank control experiments, the removal rate of *p*-nitrophenol and COD can be 89.38% and 47.26% , respectively. The degrading process of *p*-nitrophenol is a pseudo first-order reaction, and the reaction rate constantly increases by $44.0\% \sim 67.4\%$ compared with the pure electrolytic system. The B/C rate can be promoted to 0.506 from 0.13 of the pure electrolytic system. There is a decrease in concentration of benzoquinone and other aromatic compounds in the outflow of electro-Fenton-like reaction system, while some short chains of fatty acids are the major organics in the effluent. The degrading mechanism of nitrophenol is speculated to bases on intermediate products.

Key words: catalytic oxidation; *p*-nitrophenol; catalyst; Fenton-like

一般认为水相中有机物的电化学氧化过程中, 水在阳极放电产生一次氧化剂 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2 , $\cdot\text{OH}$ 氧化电位高、非常活泼, 且没有选择性, 能迅速分解, 或直接氧化有机物, 或分解为寿命长的二次氧化剂 O_2 、 O_3 和能扩散至电极以外的溶液区域继续氧化有机物, 但其氧化能力较弱, 氧化效率低。近年来通过电-芬顿技术使电解产生的和外界提供的 O_2 在阴极还原产生 H_2O_2 , Fenton 催化产生 $\cdot\text{OH}$, 但易产生铁盐的二次污染及铁泥的后续处理问题^[1-3]。为在取得高效催化效果的同时解决后续分离及二次污染问题, 笔者用自制的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂代替电-芬

顿技术中的铁盐, 建立了电解耦合类芬顿催化反应体系, 研究了反应动力学及中间产物特征, 推测了对硝基酚的电解耦合类芬顿催化氧化降解机理。

1 实验部分

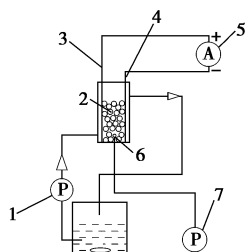
1.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备

10.0 g 超声清洗过的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 ($\varphi 2 \sim 3\text{ mm}$) 浸渍于 $50\text{ mL } 0.1\text{ mol/L}$ 硝酸铁/ 0.5% 草酸混合水溶液, 间歇振荡, 12 h 后沥去剩余液体, 用去离子水洗至中性, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 h , $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 后, 放入马弗炉 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后制得所需催化剂, 冷却至室温后放入干燥器备用。

1.2 实验装置与方法

对硝基酚模拟废水含对硝基酚 100 mg/L、化学需氧量 (COD) 167.8 mg/L、生物需氧量 (BOD) 17.7 mg/L、 Na_2SO_4 (电解质) 1 000 mg/L, 其 pH 用 0.1 mol/L H_2SO_4 和 NaOH 调节, 用 Rex PH23C 数字酸度计监测。

电解耦合类芬顿催化反应即催化填料床曝气电解实验装置如图 1 所示。电解槽为无隔膜的催化填料床, 填料为 10 g $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在底部通空气曝气, 风速 200 mL/min。阴、阳极均采用石墨电极, 极板间距 1.0 cm, 有效面积均为 25 cm^2 。由 WYK-303 型直流稳压电源控制恒电流电解, 电流密度 16 mA/cm^2 。储液罐盛装 500 mL 对硝基酚模拟废水通过蠕动泵循环进水, 流量 40 mL/min。通过空白对照实验, 考察电解耦合类芬顿催化反应降解对硝基酚的动力学及产物特性。空白实验: ①单纯电解 (无曝气、无填料), 考察曝气和填料的影响; ②曝气电解 (有曝气、无填料), 考察填料的影响; ③填料床曝气电解, (曝气、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 填料), 考察催化剂的影响; ④催化填料床电解 (无曝气、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂), 考察曝气的影响; ⑤电-Fenton (曝气, 将 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改为溶解性 Fe^{2+}), 考察催化填料床的影响。实验过程中定时从储液罐取样, 分析测定。



1—蠕动泵; 2—催化剂; 3—石墨阳极; 4—石墨阴极;
5—恒压直流电源; 6—曝气装置; 7—气泵

图 1 电解装置示意图

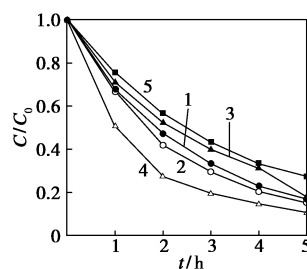
采用 VIS7200 可见分光光度计测定对硝基酚浓度; 采用重铬酸盐法和五日培养法分别测定 COD 和 BOD; 采用 HP1100 高效液相色谱 (HP1100, Hewlett-Packard, USA) 检测对硝基酚及其电解处理中间产物; 采用原子吸收光谱法检测水样中的铁。

2 结果与讨论

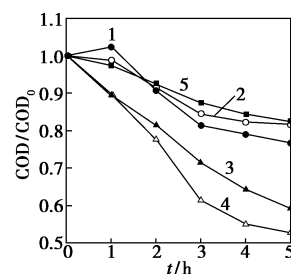
2.1 不同电解体系处理对硝基酚

由文献和前期实验得出对硝基酚在酸性条件下电化学降解效果较好, 笔者在 pH = 2.5 条件下考察了不同电解体系酸性条件下对硝基酚和 COD 的降

解速率, 结果见图 2。



(a) 对硝基酚



(b) COD 去除率

1—单纯电解; 2—曝气电解; 3—催化填料床电解;
4—催化填料床曝气电解; 5—填料床曝气电解

图 2 不同电解体系下对硝基酚和 COD 去除率随电解时间的变化

由图 2(a) 可见, 在催化填料床曝气电解体系中, 曝气提供的 O_2 在阴极发生还原反应生成 H_2O_2 , 在金属氧化物催化剂的作用下分解为 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化基团氧化对硝基酚^[4], 使得降解速率大大提高, 反应 3 h 可达到其他电解体系 5 h 的降解效果。曝气增大了电解液的湍流强度, 促进了对硝基酚在极板上的电化学反应, 从而强化了对硝基酚的表观处理效果; 而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 填料的加入使得极板有效面积减小, 对硝基酚与电极板直接接触降解几率降低, 在无外界曝气提供 O_2 转化为 H_2O_2 的情况下对对硝基酚的表观处理效果下降; 而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 填料床曝气电解体系中由于没有催化活性, 处理效果最差。

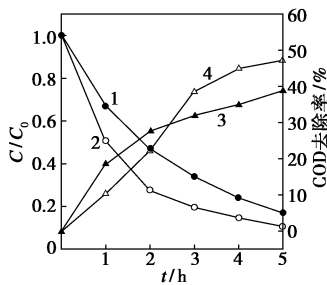
结合中间产物分析, 由图 2(b) 可见, 催化剂的加入在加快底物转化速率的同时提高了中间产物的去除效果, 催化填料床电解体系中虽然没有外界 O_2 加入, 阳极副反应 (H_2O 的电解) 产生的 O_2 和电解液中的溶解氧在阴极还原生成的 H_2O_2 在催化剂的作用下对中间产物进一步氧化, 也在一定程度上提高了 COD 的降解速率; 在曝气电解反应体系中, 曝气提供的溶解 O_2 在阴极电解产生的 H_2O_2 , 无法迅速转化为 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化剂, 单纯通过 H_2O_2 很难有效氧化难降解中间产物, 同时曝气速度高, 传质速率快, 使电极表面新生的 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 容易淬灭, 影响了体

系中 COD 的有效去除^[5];填料床曝气电解体系中既无催化活性又影响了有机物向电极表面的传质,故处理效果较差。

对比图 2(a)、(b),催化填料床电解、单纯电解和曝气电解 3 个体系对底物和 COD 的降解顺序明显不同,推测原因在于底物具有较强的还原性,极板上发生的电化学转化尤其是阴极转化速率快,传质在底物去除方面影响较大;而 COD 去除体现有机物的氧化程度,由于石墨电极催化氧化能力较低,反应过程中产生的强氧化基团的间接氧化效果占主导地位。催化填料床曝气电解体系在曝气增加传质的同时将催化剂对 H₂O₂ 的催化作用与阴极副反应还原 O₂ 生成 H₂O₂ 的作用相耦合,从而大大提高了底物及 COD 的降解效果。

2.2 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂异相催化效果研究

由于电解过程中尤其是阳极板附近电解液 pH 很低,催化剂不可避免发生活性组分溶出现象,用原子吸收光谱法对反应后出水中溶出铁进行了检测,反应 5 h 后出水中铁离子质量浓度为 6.0758 mg/L,据此配制 Fe²⁺ 质量浓度为 6.1 mg/L 的模拟废水在相同操作条件下进行电-Fenton 实验,处理效果对比见图 3。单独的电-Fenton 体系对对硝基酚和 COD 的降解效果均低于电解耦合类芬顿体系,说明 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂有效提高了体系中的间接氧化效果。



1—电-Fenton 体系 PNP 去除效果;2—催化填料床曝气 PNP 去除效果;3—电-Fenton 体系 COD 去除率;4—催化填料床曝气 COD 去除率

图 3 电-Fenton 体系与电解耦合类芬顿体系处理效果对比

2.3 底物降解动力学方程

准一级降解动力学方程为: $C/C_0 = a + be^{-kt}$, 式中, a、b 为拟合常数, t 为反应时间(h), k 为表观动力学反应速率常数。用上式对上述 0~5 h 内对硝基酚降解的动力学曲线进行拟合,结果见表 1,不同体系中对硝基酚的降解过程均较好地遵循准一级

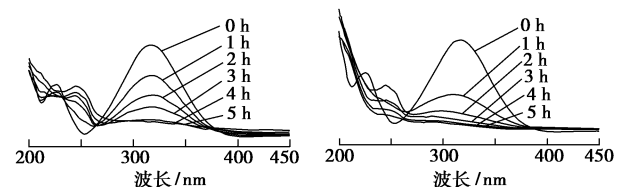
动力学,催化填料床曝气体系的构建使其降解速率有较大提高,相同操作条件下反应速率常数较之单纯电解提高了 44%~67.4%,较之电-Fenton 体系提高了 24%~33%。

表 1 不同反应体系对硝基酚降解的动力学特性曲线

电解体系	计算拟合的动力学方程参数			
	a	b	k	R ²
曝气催化电解	0.08991	0.91007	0.78249	0.9999
单纯电解	0.05689	0.94669	0.46742	0.9992
电-Fenton	0.05541	0.94078	0.58624	0.9995

2.4 中间产物的紫外-可见光谱变化及出水可生化性

单纯电解和催化填料床曝气电解 2 个反应体系不同降解时间下水样在 pH 1~2 的紫外-可见光谱变化见图 4。随电解时间的延长,2 个电解体系出水中除了 318 nm 处对硝基酚的特征吸收(K 带的特征吸收峰)之外,均出现明显的 245 nm 苯醌特征吸收峰。2 种反应体系中,318 nm 的吸收峰均随反应时间增加迅速降低,而 245 nm 的吸收峰随反应时间增加出现 2 种情况:①在单纯电解体系中,245 nm 的吸收峰随电解时间的延长而逐渐升高;②在催化填料床曝气电解体系中,245 nm 的吸收峰则是先增强后迅速减小。验证说明催化填料床曝气电解体系中阴极反应产生的 H₂O₂ 在催化剂存在下迅速转化为·OH 等强氧化基团,加速了有机物的降解速率,有效防止了苯醌等难氧化中间产物的累积,进而降低了出水 COD 浓度并有助于提高出水的可生化性。对 2 种电解体系出水的可生化性进行考察,B/C 分别由原水的 0.11 提升至 0.136 和 0.506。



(a)单纯电解 (b)催化填料床曝气电解

图 4 2 种电解体系出水紫外光谱图

2.5 电解耦合类芬顿催化降解对硝基酚机理推测

催化填料床曝气电解体系反应 5 h 后的出水,经笔者进行定性鉴定其含有对硝基酚、对氨基酚、对苯二酚、苯醌等芳香类化合物,另外还有少量小分子脂肪酸存在。结合文献推测:对硝基酚在阴极表面

(下转第 39 页)

玉米秸秆,粉碎后利用研磨机磨成平均粒径 < 0.2 mm的颗粒。实验装置与制备设备及方法参阅文献[8]。放电反应前启动热阱控制系统,将腔体内温度恒温至反应温度。将称重后干燥的秸秆粉置于反应腔体中,利用超声波加湿器将原料秸秆加湿,加湿水量是秸秆粉质量的2~8倍,激励电压3~6 kV,放电间隙1.0~3.08 mm, N_2 流量为0.35 L/min,常压饱和水蒸气流量2 L/min,气压70 kPa,热阱温度调整为80、150、200 $^{\circ}C$,恒温放电反应总时间为120 min。

称取一定质量的干燥至恒温的秸秆粉料,放电反应一定时间后,将剩余残渣用蒸馏水水洗、真空干燥后称重,并测量反应腔体内高压电极和接地电极的最高温度。准确称量相同质量的秸秆粉(精确到0.1 mg),在不同的放电时间做其他条件相同的平行实验。

秸秆的热分解是在空气气氛中,以20 $^{\circ}C/min$ 的升温速率升温、以 Al_2O_3 为参比测定热分析曲线。

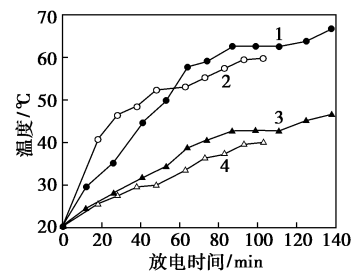
2 结果与讨论

2.1 秸秆在放电转化中热效应

实验中高压电极和接地电极之间的气体和原料秸秆可看作一个系统,等离子体区域周围的气体可

看作外界。在等离子体产生过程中,系统和外界存在能量交换,由于电极间的气体被充分电离,形成热电子,和秸秆转化中的热效应最终将平衡电极温度。

反应物料秸秆置于接地电极上,放电产生的温度场及反应热效应对接地电极温度的影响直接影响糖产率,所以通过空载和负载秸秆放电时电极温度的变化可以计算秸秆在放电转化中的热效应。图1是室温放电条件下高压电极和接地电极温度变化曲线,可看出秸秆在转化中属于放热反应,在放电60 min内,被加湿秸秆中的水气化需要吸收热量,使高压电极温度低于空载时高压电极的温度。



1—秸秆,高压电极;2—空载,高压电极;
3—秸秆,接地电极;4—空载,接地电极

图1 放电条件下高压电极和接地电极温度变化曲线(室温)

(上接第37页)

发生 NO_2 的还原反应^[6],生成的对氨基酚被阳极表面及溶液中的 $\cdot OH$ 迅速氧化为醌亚胺,在酸性溶液中迅速水解生成苯醌;由于硝基是良好的离去基团, $\cdot OH$ 易于进攻C—N键而使硝基脱除生成对苯二酚,水解为苯醌后氧化开环;除电极表面反应外,催化剂催化电解过程中产生的 H_2O_2 ,提高了电解液中 $\cdot OH$ 等强氧化基团的浓度,从而强化了间接氧化效果^[7],因此对硝基酚的电解耦合类芬顿催化降解是阴极还原、阳极氧化及阴极还原 O_2 产生的 H_2O_2 类芬顿催化氧化的联合作用。催化剂的加入使得溶液中 $\cdot OH$ 浓度大大提高,强化了反应过程中的间接氧化作用,增强了有机物的开环及矿化率。

3 结语

在不同电化学反应体系中对pH=2.5的100 mg/L对硝基酚模拟废水电解5 h后,较之其他空白对照实验,催化填料床电解体系处理效果最佳,底物浓度及COD去除率分别达到89.38%和47.26%;底物降解遵循准一级动力学,反应速率常数较之单纯

电解提高了44%~67.4%,较之电-Fenton体系提高了24%~33%;出水的可生化性由单纯电解处理的0.13左右提升至0.506,便于后续生化处理。但催化剂活性组分的溶出问题有待改进。

参考文献

- [1] Brillas E, Boye B, Banos M A, et al. Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method[J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 227 - 235.
- [2] Shen Z, Yang J, Hu X, et al. Dual electrodes oxidation of dye wastewater with gas diffusion cathode[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1819 - 1826.
- [3] Yuan S H, Tian M, Cui Y P, et al. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods[J]. *J Hazard Mater*, 2006, B137: 537 - 580.
- [4] 陈卫国,朱锡海.电催化产生 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 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.
- [5] 王时雨.电化学阴阳极同时氧化降解苯甲酸的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [6] Song Yuanzhi. Theoretical studies on electrochemistry of *p*-aminophenol[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 7: 611 - 618.
- [7] Cominellis C, Pulgrin C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment[J]. *J Appl Electrochem*, 1991, 21: 703 - 708. ■