

声电协同氧化氯酚的实验研究

陈霞 王家德 梅瑜 陈建孟*

(浙江工业大学生物与环境工程学院,杭州 310032)

摘要 采用超声波-电催化联合技术处理2-氯酚(2-CP)和4-氯酚(4-CP),探讨了电催化氧化和超声氧化的协同效应,考察了影响声电联合降解氯酚化合物的条件因素。结果表明,超声波-电催化联合技术处理效率明显优于电催化氧化技术,2-CP和4-CP的增强因子 f 分别为1.325和1.509。高电流密度有助于氯酚降解,2-CP和4-CP的表观反应速率常数随电流密度上升分别增加了 $1.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.82 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;高pH值也有利于氯酚降解,pH为9.08时,2-CP和4-CP的表观反应速率常数分别为 $9.22 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $11.02 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;高电解质浓度促进了2-CP的降解,而对4-CP的降解影响不大,2-CP表观反应速率常数从 $7.70 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 上升到 $16.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。总之,超声波-电催化联合技术能够协同降解氯酚。

关键词 声电联合氧化 电催化 超声波 氯酚

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)01-0045-05

Experimental studies on chlorophenol decomposition with coupling ultrasound and electrocatalysis process

Chen Xia Wang Jiade Mei Yu Chen Jianmeng

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract 2-chlorophenol (2-CP) and 4-chlorophenol (4-CP) were treated respectively in coupled ultrasound/electrocatalysis (US/EC) systems. The synergistic effects and influencing factors on chlorophenol decomposition were investigated. It was found that the removal efficiency was markedly higher in the coupled US/EC process than in the electrocatalysis process because of that the enhancement factors f were 1.325 and 1.509, respectively. The experimental results indicated that enhancement of current density could increase the removal efficiency of chlorophenol, the increment of apparent reaction rate constant were $1.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $1.82 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. High pH was advantageous to chlorophenol decomposition, apparent reaction rate constant were $9.22 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $11.02 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ at pH of 9.08. The decomposition efficiency of 2-CP increased more remarkably with the increase of electrolyte concentration than the one of 4-CP, the apparent reaction rate constant of 2-CP rose from $7.70 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ to $16.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. In a word, chlorophenol could be decomposed in the synergistic US/EC process.

Key words coupling ultrasound and electrocatalysis; electrocatalysis; ultrasound; chlorophenol

含氯有机物包括氯酚、氯苯、氯烷烃和氯烯烃等,在化工、石化、农药等生产中广泛使用,并以气态、液态等形式排放至环境,环境污染严重,对人体产生严重的“三致效应”,其有效处理一直是环境领域的一大难题^[1]。

电催化氧化技术是高级氧化工艺(advanced oxidation process, AOP)的一种,能通过反应产生强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),有效地降解有机物,甚至将其彻底矿化。但是电催化氧化技术有自身的缺点,电极易钝化失活、电流效率低、电耗高等^[2],限制了该技术的实际应用。超声氧化技术可以产生 $\cdot\text{OH}$,加快有机物污染物的降解反应。同时,超声

技术具有空化效应,可以减缓电极失活、加快传质过程、消除浓差极化^[3],从而提高电流效率,降低经济成本。显然,超声与电催化组合技术具有更强的氧化能力,是处理难降解有机污染物的一种新型技术。

本研究以2种一氯酚(2-氯酚和4-氯酚)为模拟污染物,研究超声(US)-电催化(EC)协同降解效应,并考察影响声电联合降解氯酚化合物的条件因

基金项目:浙江省科技厅重点资助项目(2005C23056)

收稿日期:2006-05-24; 修订日期:2006-09-17

作者简介:陈霞(1981~),女,硕士,主要从事环境电化学方面的研究工作。E-mail:chenxia102@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jchen@zjut.edu.cn

数,为该项技术处理含氯有机物的深入研究及其实际应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 材料与装置

实验装置为声电联合氧化反应器(图1),槽体选用有机玻璃制作,有效容积3 L。阳极采用Ti基 β - PbO_2 改性催化电极,该电极降解有机物的过程基本发生在电极表面^[4]。电极中间层晶粒细小、密集、晶粒间基本无裂缝,能达到阻止氧向基体扩散、避免 TiO_2 绝缘层形成的目的;活性层表面粗糙,比表面积大,符合多孔电极的要求,有利于电极反应。阴极为不锈钢板,极板间距12 cm。电源采用WYJ-9601型直流电源。声波氧化分解由YIY-UL04-B超声仪完成(频率20 kHz,功率80 W)。水温控制采用盘管式冷却水循环系统,并将反应槽加盖。

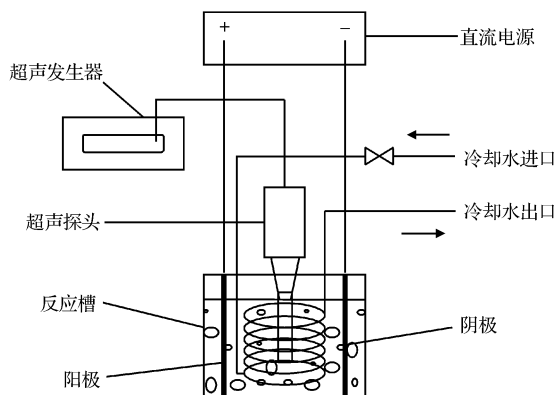


图1 声电联合氧化实验装置

Fig. 1 Set-up for coupled ultrasound/electrocatalysis oxidation

1.2 分析方法

采用高效液相色谱法 HPLC(LC-10ATVP)测定氯酚。分析条件:VP-ODS C-18 反相柱(150 × 4.6 mm id, 5 μm),流动相为乙腈与水(体积比40:60),流速为0.8 mL/min;检测波长280 nm。总有机碳测定采用TOC测定仪(TOC-VCPH, SHIMADZU)。

表观电流效率(apparent current efficiency, ACE)按下式进行计算^[5]:

$$\text{ACE} = \frac{\Delta(\text{TOC})_{\text{实验值}}}{\Delta(\text{TOC})_{\text{理论值}}} \times 100\%$$

式中, $\Delta(\text{TOC})_{\text{实验值}}$ 和 $\Delta(\text{TOC})_{\text{理论值}}$ 分别是在给定时间内实验测得的TOC的去除量(差值)和理论上假定相同电量完全用于降解TOC的可去除量。

2 结果与讨论

2.1 声电联合的协同效应

为了考察超声波、电催化单独处理以及声电联合(US/EC)处理氯酚的降解效率及相互关系,在电流密度20 mA/cm²、pH值9.08、 Na_2SO_4 浓度0.15 mol/L、超声频率20 kHz、超声功率80 W、氯酚初始浓度200 mg/L时进行实验,结果如图2所示。

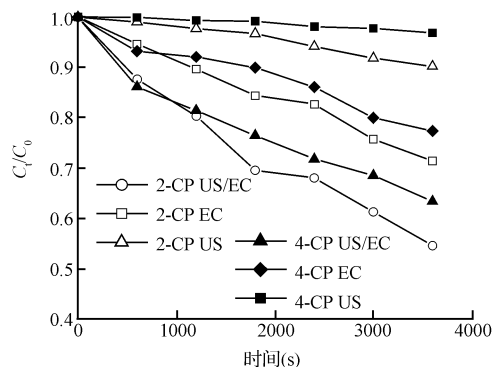


图2 3种工艺对比

Fig. 2 Comparison of three processes

由图2可知,2-CP和4-CP在3种工艺条件下,降解趋势基本相同。研究表明^[6-9],超声波和电催化氧化降解均符合表观一级动力学。作者采用表观拟一级反应动力学方程 $C = C_0 \exp(-kt)$ 拟合声电联合实验数据,得到相关系数均较高(平均值 $R^2 = 0.926$),因而本文用表观拟一级反应动力学速率常数 $k(\text{s}^{-1})$ 来表示氯酚的降解速率。在相同的实验条件下,EC、US以及US/EC3种工艺条件下的表观反应速率常数如表1所示。引入增强因子 f 概念, f 可表示为^[10]:

$$f = \frac{k_{\text{US/EC}}}{k_{\text{US}} + k_{\text{EC}}}$$

计算得2-CP和4-CP的增强因子分别为1.324和1.506,均大于1,说明声电联合工艺的协同作用明显。超声的引入,能协同电催化过程产生更多的 $\cdot\text{OH}$,加快有机物及活性基团在电极表面扩散的速度,破坏液固界面上的滞流层,强化反应物从液相主体向电极表面的传质过程,并且使有机物在水溶液中充分分散,从而大幅度提高反应器的处理能力。因而US/EC系统较单独的EC或US工艺处理氯酚废水有较好的实际应用前景。

表 1 3 种工艺条件下的表现反应速率常数

Table 1 Apparent reaction rate constant in three processes

工 艺	2-CP		4-CP	
	速率常数 (10^{-5} s^{-1})	相关系数	速率常数 (10^{-5} s^{-1})	相关系数
EC	9.16	0.989	6.81	0.965
US	2.96	0.987	0.90	0.951
US/EC	16.05	0.985	11.61	0.970

2.2 电流密度对降解的影响

电流密度是声电联合体系的一个重要参数。在电解质 Na_2SO_4 投加量 0.1 mol/L 、pH 值 6.85 、超声频率 20 kHz 、超声功率 80 W 、氯酚初始浓度 200 mg/L 的条件下,考察电流密度对氯酚降解的影响如图 3 所示。

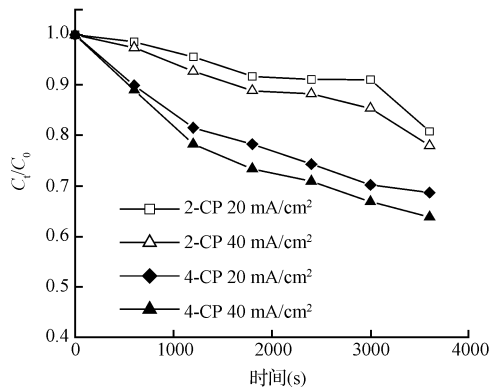


图 3 电流密度的影响

Fig. 3 Effect of current density

实验结果表明,2-CP 和 4-CP 的表现反应速率常数随电流密度增加而增大,但表现电流效率随之降低(表 2)。当电流密度从 20 mA/cm^2 提高到 40 mA/cm^2 时,2-CP 和 4-CP 的表现反应速率常数分别增加了 $1.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.82 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,而表现电流效率则分别降低了 21.06% 和 33.80% ,分析原因可能是当提高电流强度时,能获得更高的电极电势,减少析氧副反应,但电流强度增大,热能转化部分也相应加大,最终使电流效率下降。因此,从运行成本和处理效率综合考虑,单一提高电流来改善氯酚处理效果是不合适的。

表 2 2 种电流密度下的表现电流效率

Table 2 Apparent reaction rate constant under two current densities

电流密度 (mA/cm^2)	ACE (%)	
	2-CP	4-CP
20	49.36	80.51
40	28.35	46.71

2.3 pH 值对降解的影响

模拟废水初始 pH 值为 6.85 ,其他 pH 值采用添加 H_2SO_4 和 NaOH 调节。当电流密度 20 mA/cm^2 、电解质 Na_2SO_4 投加量 0.1 mol/L 、超声频率 20 kHz 、超声功率 80 W 、氯酚初始浓度 200 mg/L 时,pH 值对声电联合降解氯酚的影响如图 4 所示。

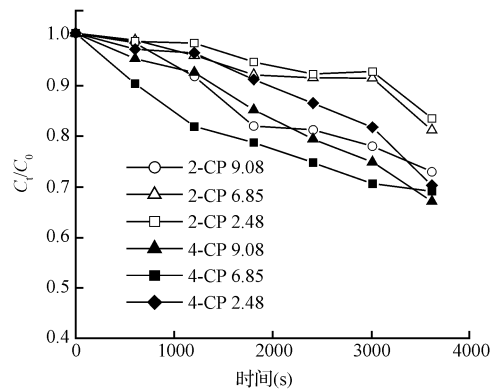


图 4 pH 值的影响

Fig. 4 Effect of pH value

由图 4 可知,增大 pH 值提高了氯酚的降解速率,pH 为 9.08 时,2-CP、4-CP 的表现反应速率常数分别为 $9.22 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $11.02 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;pH 为 6.85 时,2-CP、4-CP 的表现反应速率常数分别为 $5.02 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $10.19 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;pH 为 2.48 时,2-CP、4-CP 的表现反应速率常数分别为 $4.42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $9.11 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

分析原因,pH 值影响着氯酚的存在形态^[11]。表 3 列举的文献中氯酚酸离解常数 $\text{p}K_a$ 值,得知 2-CP 的 $\text{p}K_a$ 约为 8.5 ,4-CP 的 $\text{p}K_a$ 约为 9.3 ,说明 2-CP 和 4-CP 的水溶液呈弱碱性。在酸性条件下,氯酚的存在形态为分子态;在碱性条件下,氯酚的存在形态为离子态。研究表明^[12],氯酚阴离子与 $\cdot\text{OH}$ 加成物在碱性条件下能发生快速去 $-\text{OH}$ 反应,形成氯代酚氧基,氯代酚氧基进一步生成醌类物质,进而开环,最终生成 CO_2 和 H_2O 。这是碱性条件下,

氯酚降解速率高的原因之一。

表3 氯酚的 pK_a 值 (25°C)
Table 3 pK_a values for chlorophenols (25 °C)

氯酚	pK_a					
	a	b	c	d	e	f
2-CP	8.52	8.41	8.3	8.56		8.56
4-CP	9.37	9.29	9.2		9.37	

注:a 参考文献[13];b 参考文献[14];c 参考文献[15];d 参考文献[16];e 参考文献[17];f 参考文献[18]

2.4 电解质浓度对降解的影响

2-CP 和 4-CP 都属于弱电解质,导电能力都很低,因而要外加电解质来增加电催化效果。在电流密度 20 mA/cm²、pH 值 9.08、超声频率 20 kHz、超声功率 80 W、氯酚初始浓度为 200 mg/L 时,用无水 Na₂SO₄ 调节模拟废水电导率,考察电解质浓度对氯酚降解的影响如图 5 所示。

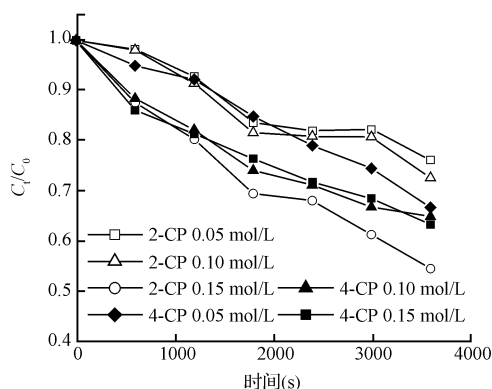


图5 电解质浓度的影响

Fig.5 Effect of electrolyte concentration

2-CP 的表观反应速率常数随电解质浓度提高而增大,当电解质浓度为 0.05、0.10 和 0.15 mol/L 时,相应的表观反应速率常数为 $7.70 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 $8.74 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $16.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;4-CP 表观反应速率常数随电解质浓度提高变化不大,分别为 $11.02 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 $11.61 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $11.90 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。实验说明,电解质浓度对氯酚降解的影响,2-CP 较 4-CP 更明显。

电解质浓度增大能提高反应速率。分析原因,增大电解质浓度增大,能增加溶液导电性,加快反应中电子传递,减少槽电压,提高电流效率;同时增加溶液中离子浓度,能增大反应体系粒子间碰撞概率,使反应速率增大。但这种作用不是无限的,当电解

质浓度增加到一定程度,对有机物降解的提高基本无作用。此外,对于溶液有无电解质进行了单独超声波实验,发现溶液含盐量的变化对超声波降解没有明显的影响。由此可见,电解质浓度的变化主要影响了电化学方面的作用。

2.5 污染物结构特性对降解的影响

上述实验结果显示,相同实验条件下,4-CP 的降解速率基本高于 2-CP。分析 2 种氯酚 -OH 取代基和 -Cl 取代基间距发现,2-CP 芳香环上 -OH 取代基和 -Cl 取代基间距小于 4-CP,这给活性基团进攻 2-CP 造成空间阻碍^[19],导致 2-CP 比 4-CP 更难氧化。

再者,氯酚的热力学能值与稳定性有关。表 4 列举了 2-CP 和 4-CP 3 种热力学相对能值 ΔE 、 ΔH 和 ΔG 。其值是由量子化学的从头算(ab initio)和密度泛函(DFT)方法,在改进的 6-311++G(d,p)水平上计算得出^[20]。物质的同分异构体与热力学相对能值有关,能值越小结构越稳定。从表 4 看出,2-CP 的 3 种热力学能均为零,明显小于 4-CP,因而从热力学能值角度说明 4-CP 比 2-CP 更易降解,与上述实验结果基本相符。

表4 氯酚的 3 种热力学相对能值

氯酚	ΔE	ΔH	ΔG
2-CP	0	0	0
4-CP	1.42	1.29	1.07

注:单位 kcal/mol

3 结论

(1) 超声波-电催化联合技术处理氯酚具有明显的协同效应,2-CP 和 4-CP 的增强因子 f 分别为 1.325 和 1.509。

(2) 高电流密度有助于氯酚降解,2-CP 和 4-CP 的表观反应速率常数随电流密度上升分别增加了 $1.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.82 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

(3) 高 pH 值也有利于氯酚降解,pH 为 9.08 时,2-CP 和 4-CP 的表观反应速率常数分别为 $9.22 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 和 $11.02 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

(4) 高电解质浓度促进了 2-CP 的降解,而对 4-CP 的降解影响不大,2-CP 表观反应速率常数从 $7.70 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 上升到 $16.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献

[1] 周明华,戴启洲,雷乐成,等. 活性炭吸附-电化学高级氧

- 化再生法处理难降解有机污染物. 科学通报, **2005**, 50(3):303 ~ 304
- [2] 刘福兴, 李义久. 电化学催化氧化降解有机物的机理及研究进展. 四川环境, **2005**, 24(1):52 ~ 56
- [3] 孙德智, 于秀娟, 冯玉杰. 环境工程中的高级氧化技术. 北京: 化学工业出版社, **2002**. 307 ~ 308
- [4] Li G., Qu J., Zhang X., et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of acid orange 7 with β -PbO₂ electrodes modified by TiO₂. Water Research, **2006**, 40(2): 213 ~ 220
- [5] Brillas E., Sauleda R., Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-fenton, photoelectro-fenton, and peroxy-coagulation processes. Journal of the Electrochemical Society, **1998**, 145:759 ~ 765
- [6] Shen Z. Z., Cheng J. Z., Wu S. J. Sonolysis and mineralization of pentachlorophenol by means of varying parameters. Journal of Environmental Sciences, **2004**, 16(3):431 ~ 435
- [7] Fujita T., Ona E. P., Kojima Y., et al. Ultrasonic decomposition of (4-chloro-2-methyl phenoxy) acetic acid (MCPA) in aqueous solution. Journal of Chemical Engineering of Japan, **2003**, 36(7):806 ~ 811
- [8] Brillas E., Boye B., Sires I., et al. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. Electrochimica Acta, **2004**, 49(25):4487 ~ 4496
- [9] Song W. F., Wu B., Ni Y. M. Study on mechanism and kinetics of treatment of organic wastewater by dimensionally stable anode. Shanghai Huanjing Kexue, **2001**, 20(2):78 ~ 81
- [10] Tang W. Z., Huang C. P. Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solution. Water Research, **1995**, 29(3):745 ~ 756
- [11] Zhou M. H., Wu Z. C., Wang D. H. Synergetic effects of UV/Fe³⁺ combined with electrocatalysis for p-Nitrophenol degradation. Chinese Chemical Letters, **2002**, 13(4):375 ~ 378
- [12] 刘士姮, 汪世龙, 孙晓宇, 等. 2-氯酚水溶液的氧化降解的机理研究. 科学技术与工程, **2003**, 3(2):129 ~ 132
- [13] Ma K. C., Shiu W. Y., Mackay D. Aqueous solubilities of chlorinated phenols at 25°C. Journal of Chemical and Engineering Data, **1993**, 38:364 ~ 366
- [14] Wightman P. G., Fein J. B. Experimental study of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol solubilities in aqueous solutions: Derivation of a speciation-based chlorophenol solubility model. Applied Geochemistry, **1999**, 14(4): 319 ~ 331
- [15] Kishino T., Kobayashi K. Relation between the chemical structures of chlorophenols and their dissociation constants and partition coefficients in several solvent-water systems. Water Research, **1994**, 28:1547 ~ 1552
- [16] Ribeiro A., Neves M. H., Almeida M. F., et al. Direct determination of chlorophenols in landfill leachates by solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry. Journal of Chromatography A, **2002**, 975:267 ~ 274
- [17] Fiamegos Y. C., Nanos C. G., Pilidis G. A., et al. Phase-transfer catalytic determination of phenols as methylated derivatives by gas chromatography with flame ionization and mass-selective detection. Journal of Chromatography A, **2003**, 983(1):215 ~ 223
- [18] Li X. J., Zeng Z. R., Zhou J. J. High thermal-stable sol-gel-coated calix[4]arene fiber for solid-phase microextraction of chlorophenols. Analytica Chimica Acta, **2004**, 509(1):27 ~ 37
- [19] Asim K. D., Basab C., Sekhar B. A kinetic study of the oxidation of phenol, o-chlorophenol and catechol by hydrogen peroxide between 298 K and 333 K the effect of pH, temperature and ratio of oxidant to substrate. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **1999**, 74:162 ~ 168
- [20] Han J., Deming L. R., Tao F. M. Theoretical study of molecular structures and properties of the complete series of chlorophenols. Journal of Physical Chemistry A, **2004**, 108:7736 ~ 7743