

文章编号: 1006-3471(2007)01-0030-05

苯酚在含氯体系中的电化学氧化

刘咏^{1,2}, 刘丹^{2*}, 赵仕林¹, 赖晶晶¹

(1. 四川师范大学化学与材料科学学院, 四川 成都 610066;

2. 西南交通大学环境科学与工程学院, 四川 成都 610031)

摘要: 以 Ru-Ir / Ti 三元电极作阳极电解处理苯酚废水, 研究废水中 Cl⁻ 初始浓度对处理效果的影响. 结果表明, 在一定的电解时间内, 苯酚的电化学氧化符合一级动力学方程, 废水中 Cl⁻ 的初始浓度越大, 苯酚完全被氧化所需的时间也越短, 即其表观速率常数越大. 苯酚在 Cl⁻ 体系中降解的中间产物主要有 4-氯苯酚, 1-氯苯酚, 2,4-二氯苯酚, 2,6-二氯苯酚, 2,4,6-三氯苯酚及各种短链脂肪酸和氯代醇等, 最终产物是 CO₂、CHCl₂ 和 CHCl₃. 电解中间体的生成和降解速率随废水中 Cl⁻ 初始浓度的增加而增大. 据此, 导出苯酚在含 Cl⁻ 体系中电化学氧化的反应途径.

关键词: 电化学氧化; 苯酚; 氯离子; 降解途径

中图分类号: TG 179

文献标识码: A

许多含有难生化降解或者有毒的有机物的废水处理已经成为人们越来越关心的问题. 应用电化学方法处理这类废水可取得良好效果, 也是人们最常用的方法. 研究表明, 若废水中含有大量 Cl⁻, 则因其电解产物, 即 ClO⁻ 的间接氧化作用会使处理效果大大提高^[1-3]. 关于苯酚废水的电解处理, 以往研究大多集中在阳极材料的选择及其处理效果^[4-6], 很少涉及废水中 Cl⁻ 的存在对电解处理效果的影响以及相关的苯酚降解动力学机理. Ru-Ir / Ti 三元电极是目前电化学工业应用较广泛的电极材料, 因其具有析氯性质^[7], 用于电解处理含氯的有机废水即可改善处理效果. 鉴于此, 本文应用 Ru-Ir / Ti 三元电极作阳极电解处理含苯酚的模拟废水, 重点考察 Cl⁻ 对电解处理效果的影响及苯酚降解的动力学机理, 为电解法处理含 Cl⁻ 的难生化或有毒的有机废水提供参考.

1 实验部分

1.1 试验装置

电解槽由 PVC 材料做成, 尺寸 14 cm × 6 cm × 8 cm. 阳极为 5 cm × 13 cm Ru-Ir / Ti 电极, 阴极为 5 cm × 13 cm 不锈钢电极, 极板间距 2 cm, 阴、阳两极分别接在直流稳压装置的负极和正极上. 整个电解槽置于恒温调速磁力搅拌器上, 转速 300 r/min.

1.2 仪器及试剂

LC-6A 型高效液相色谱仪(日本岛津). 苯酚的分析条件: 流动相, 80% 甲醇溶液; 色谱柱, 250 型十八烷基柱; 进样量, 20 μL. 紫外光谱检测, 波长 270 nm, 流速 1.0 mL/min. 短链有机酸类中间产物分析: 色谱柱, 250 型十八烷基柱; 流动相, 10% 甲醇 + 90% H₃PO₄ 缓冲液(由 H₃PO₄ 和 K₂HPO₄ 配成, pH 3.0); 进样量, 10 μL. 紫外-可见光谱检测, 波长 215 nm, 流速为 1.0 mL/min. 以上洗脱液均经 0.45 μm PVDF 膜过滤, 超声波脱气.

HP68905973GC-MS 仪(美国惠普)。

试剂:苯酚(A.R)、 Na_2SO_4 (G.R)、 NaCl (G.R)、甲醇(色谱纯)。

1.3 实验方法

用苯酚配制一定浓度的模拟苯酚废水(以下简称废水),外加一定量的 Na_2SO_4 或 NaCl ,并按设定值调节废水中的 Cl^- 浓度及其电导率(21.8 mS/cm)。在一定的条件下电解废水,每隔一定的时间取样分析电解槽内剩余苯酚的浓度及电解产物成分。

2 结果与讨论

2.1 废水中 Cl^- 初始浓度对处理效果的影响

按上述(1.1)试验装置在电流密度分别为 9 A/dm^2 、 3 A/dm^2 条件下电解 0.6 L 模拟苯酚废水,废水中 Cl^- 初始浓度分别为 1.4 g/L、2.8 g/L、5.6 g/L,测定电解过程苯酚浓度随电解时间的变化,结果如图 1 所示。

如图可见,无论是以高电流密度还是低电流密度电解,在实验的 Cl^- 初始浓度范围内,苯酚的电化学氧化反应均符合一级动力学方程,即 $\ln c/c^0 \sim t$ 成直线关系,当 Cl^- 浓度由 1.4 g/L 增至 5.6 g/L

时,在 9 A/dm^2 下电解的表观速率常数由 $0.0277 \text{ g/L} \cdot \text{min}$ 增加到 $0.241 \text{ g/L} \cdot \text{min}$,提高了 8.7 倍,而 3 A/dm^2 下电解的表观速率常数则由 $0.00642 \text{ g/L} \cdot \text{min}$ 增加到 $0.150 \text{ g/L} \cdot \text{min}$,提高了 23.4 倍。显然,废水中 Cl^- 的初始浓度越大,苯酚完全被氧化所需的电解时间越短。

2.2 Cl^- 初始浓度对电解中间体的影响

取不含 Cl^- 的苯酚废水在 9 A/dm^2 下经电解不同时间后的试样作 HPLC 分析,发现试样的 HPLC 图谱上出现了保留时间分别为 2.70 min、3.70 min、4.15 min 的 3 个谱峰,其中 3.70 min 的谱峰较弱。对照苯酚标液的 HPLC 谱图,确定保留时间 4.15 min 的谱峰为苯酚的谱峰。2.7 min 和 3.7 min 的谱峰峰面积于 0~50 min 内随电解时间的延长而增大;但超过 50 min 时,其峰面积则随电解时间的延长而迅速减小。若以 Cl^- 初始浓度为 2.8 mg/L 的苯酚废水在 9 A/dm^2 下电解,则其试样于 HPLC 图谱上出现了保留时间分别为 2.70 min、3.70 min、4.15 min、4.92 min、5.32 min、6.93 min、7.24 min、7.57 min 的 8 个谱峰,其中 3.70 min 的谱峰很弱,几乎检测不到。图谱上保留时间 4.92 min、5.32 min、6.93 min 的谱峰峰面积在 0~30 min 内随电解时间的延长而增大,超过 30 min 后,

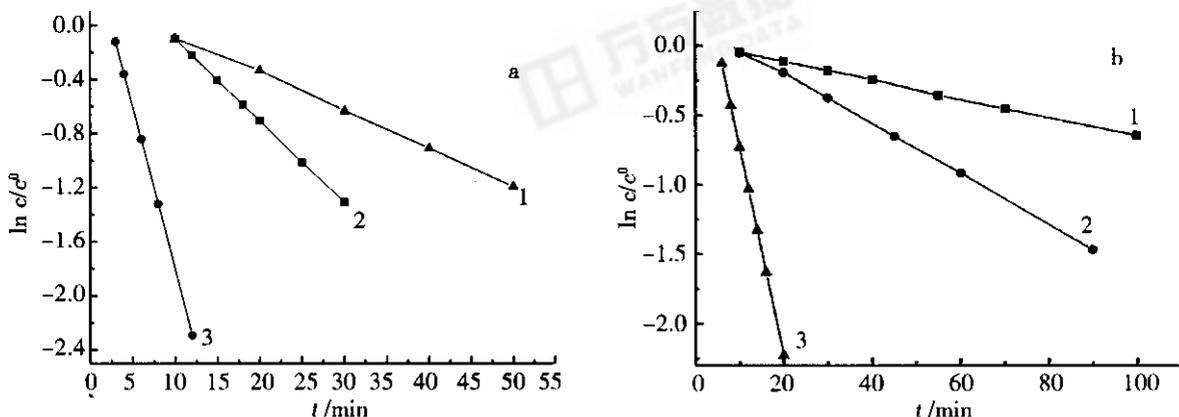


图 1 以 9 A/dm^2 和 3 A/dm^2 电解不同初始 Cl^- 浓度模拟苯酚废水的去除效果

Fig. 1 Electrolytic removal result of phenol in the synthetic phenolic wastewater with different initial chloride concentration electrolyzed at the current density of 9 A/dm^2 (a) and 3 A/dm^2 (b)

c : concentration of phenol in the electrolytic treatment wastewater, c^0 : initial phenol concentration in the wastewater
initial chloride concentration/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 1) 1.4 2) 2.8 3) 5.6

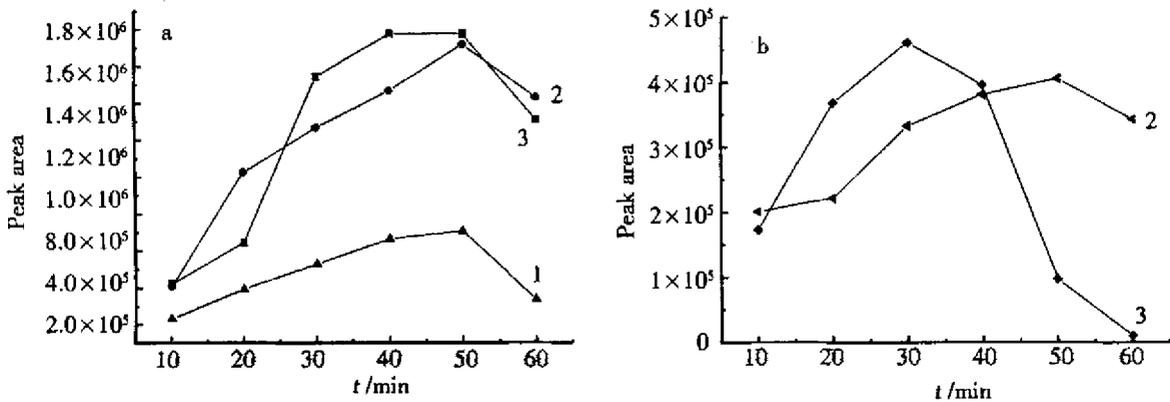


图2 以 9 A/dm² 电解不同初始 Cl⁻ 浓度模拟苯酚废水中间体 M (a)和 N (b)峰面积随电解时间的变化
 Fig.2 Variation of peak area of middle matter M (a) and N (b) with electrolytic time for the synthetic phenolic wastewater with different initial chloride concentration electrolyzed at current density of 9A/dm²
 initial chloride concentration/g · L⁻¹ : 1) 1.0 , 2) 1.4 , 3) 2.8

表 1 3 A/dm² 电解 Cl⁻ 初始浓度为 2.8 g/L 的苯酚废水电解产物

Tab.1 Electrolytic products of the synthetic phenolic wastewater with initial chloride concentration of 2.8 g/L electrolyzed at current density of 3 A/dm²

Electrolytic time /min	30	50	70
Detection method	GC/MS	HPLC	GC/MS
Electrolytic products	1-chloro-phenol , 4-chloro-phenol , 2,4-dichloro-phenol , 2,6-dichloro-phenol , 2,4,6-trichloro-phenol	Benzoquinone (tr = 4.76min) , Maleic acid (tr = 2.79min) , Oxalic acid (tr = 1.74min) , Acetic acid (tr = 2.88min) , Formic acid (tr = 2.21min)	CCl ₃ CH(OH) ₂ , CO ₂ ,CHCl ₂ ,CHCl ₃

峰面积随电解时间的增加迅速减小,延至 60 min, 峰面积几乎为 0. 图谱上保留时间为 2.70 min、7.24 min、7.57 min 的谱峰峰面积在电解时间大于 40 min 时开始减小,其中 2.70 min 谱峰峰面积减小的速率相对较慢.

据 HPLC 图谱,分别选取两种电解中间体 M、N. 此处, M 是不论废水中是否存在 Cl⁻, 其电解后的分析试样于 HPLC 图谱保留 2.70 min 后都能发现的中间体, N 是仅在电解废水中有 Cl⁻ 的条件下, 其分析试样于 HPLC 图谱保留 4.92 min 后出现的一个中间体. 在 9 A/dm² 下电解含不同 Cl⁻ 初始浓度的废水, 其中间体 M 和中间体 N 的峰面积随电解时间的变化如图 2 所示.

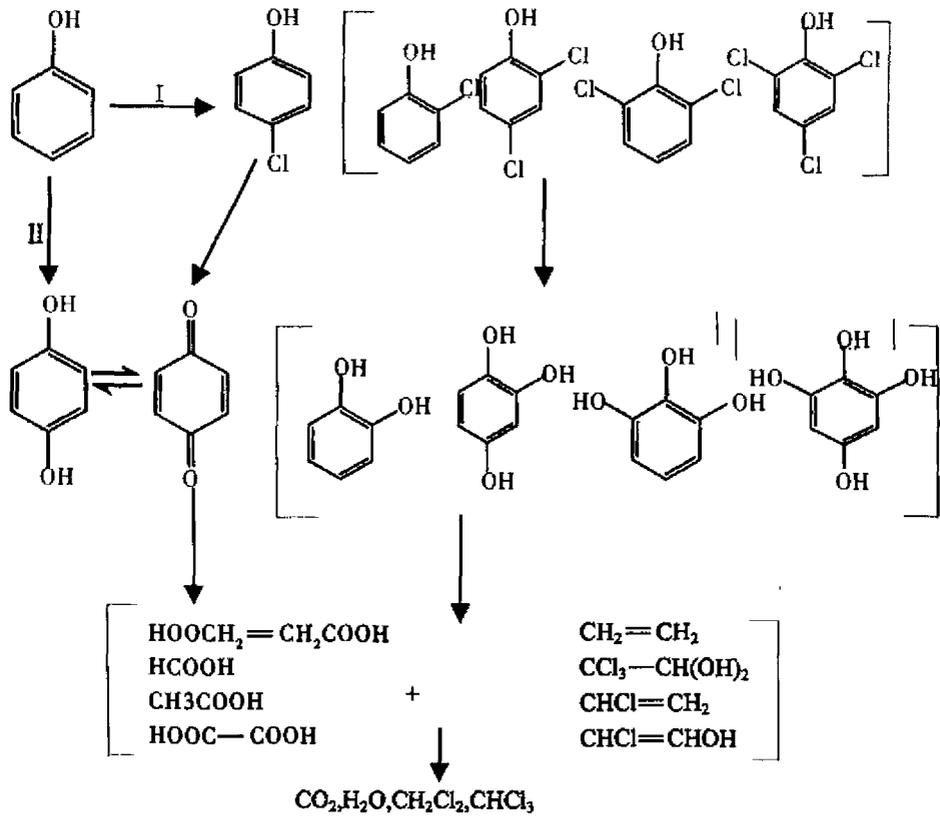
水中 Cl⁻ 的初始浓度越大, 同一电解时间内, 生成的中间体的量就越多; 电解后期, 中间体的降解速率也随初始 Cl⁻ 浓度增大而增大.

3 苯酚在含 Cl⁻ 体系中的电氧化机理

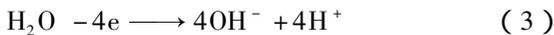
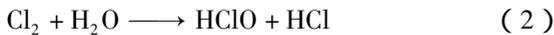
有关苯酚的电氧化机理, 一般认为苯酚被阳极氧化最先生成苯醌, 随后被氧化为马来酸、琥珀酸、丙二酸、乙酸等脂肪酸, 然后再被氧化成 CO₂ 和 H₂O^[7]. 但在含 Cl⁻ 体系中, 其电氧化途径是否如此? 本文应用 HPLC、GC/MS 分析 Cl⁻ 初始浓度为 2.8 mg/L 的苯酚废水在 3A/dm² 条件下电解的产物, 结果如表 1 所示.

据表 1 推测, 在含 Cl⁻ 体系中苯酚的电氧化反应历程如下:

图 2 表明, 电解初期(即中间体形成阶段), 废



对应的降解反应为



如上,苯酚在阳极上的电化学氧化主要有两种途径:Ⅰ是废水中大部分的苯酚被 Cl_2 进攻,·OH 邻、对位上的碳原子优先发生亲电取代,迅速生成了 4-氯苯酚、1-氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚,之后苯环上的 Cl^- 又相继被·OH 亲核取代或消除,生成氢醌、苯醌和各种邻羟基苯^[8-9]。此际,由于邻羟基苯的相邻碳原子上接上了·OH,化合物极不稳定,易发生异构的变化,脱水生成羰基化合物,羰基化合物和苯醌都易被氧化,在·OH 和 ClO^- 的共同作用下迅速发生开环生成了各种短链脂肪酸^[8,10]、氯代醇和氯代烯烃。随着降解反应的进行,开环后降解生成的低分子有机酸、低分子氯代有机醇和氯代烯烃被进一步氧化为 CO_2 、 H_2O 、 CHCl_2 和 CHCl_3 。J. Iniesta^[4]也有类似的研究结果。途径Ⅱ是废水中少量的苯酚直接受到电子的进攻生成酚自由基,然后在·OH 的作用下

生成氢醌和苯醌^[11]。生成的氢醌和苯醌在·OH 和 ClO^- 的共同作用下逐渐被氧化成 H_2O 、 CO_2 、 CHCl_2 和 CHCl_3 。

4 结 语

1)应用 Ru-Ir / Ti 三元电极电解处理含 Cl^- 的苯酚废水,在给定的电解时限内苯酚的电化学氧化反应符合一级动力学方程。废水中 Cl^- 的初始浓度越大,其表观速率常数越大;在同一电解时间内,生成的中间体的量也越多,中间体降解的降解速率也随初始 Cl^- 浓度增加而增大。

2)倘如废水中含有大量的 Cl^- ,则苯酚在 Ru-Ir / Ti 电极上电化学氧化的主要途径为:一是苯酚先被 Cl_2 进攻发生亲电取代,生成各种氯苯酚,然后苯环上的 Cl 相继被·OH 亲核取代或消除,生成氢醌、苯醌和各种邻羟基苯。另一是少量的苯酚直接受到电子的进攻生成酚自由基,之后,由于·OH 的作用生成氢醌和苯醌。在 ClO^- 和·OH 的作用下,多羟基苯、氢醌和苯醌又继续被氧化开环生成低分子有机酸、氯代醇和氯代烯烃,并进一步被氧化为 CO_2 、 H_2O 、 CHCl_2 和 CHCl_3 。

参考文献 (References) :

[1] MENG Huimin(孟惠民),LI Jinhong(李金鸿),YU Hongying(于红英) et al. Electrolysis of organic pollutants in wastewater using an IrO₂-Ta₂O₃/Ti electrodes [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2003 25(5) :495-500.

[2] LI Xiaoming(李小明),WANG Min(王敏),JIAO Zhiku(矫志奎) ,et al. Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment [J]. China Water & Wastewater 2003 16(6) :53-56.

[3] LI Tinggang(李庭刚),CHEN Jian(陈坚),ZHANG Guoping(张国平). Study on treatment of high concentrated landfill leachate by electrochemical oxidation process[J]. Shanghai Environmental Sciences 22(12) : 892-897.

[4] Iniesta J ,Gonzalez-garci J ,Exposito E , et al. Influence of chloride ion electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes[J]. Water Research ,35(14) 3291-3300.

[5] WANG Hu(王辉),YU Xiu-juan(于秀娟),SUN De-zhi(孙德智) et al. Comparative studies on degradation effect of phenol by two electrolysis systems[J]. China Environmental Science ,2005 25(1) 80-83.

[6] Rajkumar D ,Palanivelu K. Electrochemical treatment of industrial waste water[J]. Journal of Hazardous Materials 2004 ,113 :123-129.

[7] FENG Yujie(冯玉洁),LI Xiaoyan(李小岩). The apply of electrochemistry technology in the environment engineer[M]. Beijing :Chemical Industry Press ,2002. 47-50.

[8] XU Tao(徐涛),XiaoXianming(肖贤明),LIU Hongying(刘红英). The reaction mechanism of catalytic degrading ortho-dichlorobenzene in water by UV/H₂O₂ [J]. China Environmental Science ,2004 24(5) 547-551.

[9] ZHOU Ming-hua(周明华),WU Zu-cheng(吴祖成), CONG Yan-qing(丛燕青) , et al. Electrochemical treatment technologies of o-chlorophenol[J]. China Environmental Science ,2003 23(3) 225-229.

[10] Trabelsit F ,Ait-Lyazidit H ,Ratsimba B , et al. Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry [J]. Chemical Engineering Science ,1996 ,10(51) : 1857-1865.

[11] Li Xiao-yan , Cui Yu-hong , Feng Yu-jie , et al. Reaction and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes[J]. Water Research , 2005 ,39 :1972-1981.

Electrochemical Oxidation of the Phenol in the Chloride System

LIU Yong^{1,2} , LIU Dan^{2*} , ZHAO Shi-lin¹ , LAI Jing-jing¹

(1. Institute of Chemistry and Material Science ,Sichuan Normal University ,Chengdu 610066 ,Sichuan ,china ;
2. College of Environmental Science and Engineering Southwest Jiaotong University Chengdu 610031 Sichuan ,China)

Abstract The Ru- Ir /Ti electrode as cathode to electrolysis the synthetic phenolic wastewater was studied. The effect of the initial chloride concentration on the electrolytic treatment result has been discussed. Experiment result shows that the electrochemical oxidation of phenol suits to one kinetics equation in given electrolytic time . If the initial chloride concentration in wastewater increases ,the time of the electrochemical oxidation of phenol can be shorten in other words the apparent rate constant is greater . the middle matters of electrochemical oxidation of phenol in the chloride system detected out by HPLC and GC-MS is mainly 1-chloro-phenol ,4-chloro-phenol , 2,4-dichloro-phenol ,2,6-dichloro-phenol ,2,4,6-trichloro-phenol , all kinds of chlorohydrin , small aliphatic acid , and so on. The final production is mainly CO₂、CHCl₂ and CHCl₃ et al. The forming rate and the degradation rate of the middle matters increase with the increasing of the initial concentration of the chloride in the wastewater . the electrochemical oxidation way of phenol in the chloride system is deduced according to the above result.

Key words : electrochemical oxidation ; phenol ; chloride ion ; degradation way