

文章编号:1674-2869(2019)03-0232-06

阳极材料对苯酚电化学降解效果的影响

周海涛, 韦鹏鹏, 王营茹*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要:分别以钢板、石墨和钛钉作阳极, 钢板作阴极, 探究不同阳极材料对苯酚电化学降解效果的影响。结果表明3种阳极材料对苯酚的去除能力依次为: 钢板电极、石墨电极、钛钉电极。通过紫外-可见吸收光谱和气相色谱分析研究了不同阳极材料电化学电解苯酚后的产物, 发现三种阳极材料处理后的苯酚废水中存在不同种类和丰度的降解产物, 说明苯酚在不同阳极材料的降解路径不同。综合苯酚和TOC去除率以及降解过程中中间产物的积累情况, 确定钢板阳极最适用于苯酚废水的电化学处理, 最佳条件下苯酚和TOC去除率分别为89.51%和70.57%。

关键词:阳极材料; 电化学氧化; 苯酚; 紫外-可见吸收光谱; 气相色谱

中图分类号: O643.36; X703 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.03.005

Effects of Anode Material on Electrochemical Degradation of Phenol

ZHOU Haitao, WEI Pengpeng, WANG Yingru*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Effects of anode material on electrochemical degradation of phenol were investigated with stainless steel as the cathode and three kinds of anode material stainless steel, graphite, RuO₂/Ti respectively. The results show that the removal rates of phenol with the three anode materials increases in order of stainless steel> graphite>RuO₂/Ti. The products of electrochemical oxidation of phenol were investigated by UV-visible absorption spectroscopy and gas chromatography. Different kinds of degradation products were detected in the treated phenol wastewater by three anode materials, indicating that the degradation pathway of phenol is different when the anode materials are different. Stainless steel anode is suitable for electrochemical treatment of phenol wastewater with 89.51% of the removal rate of phenol and 70.57% of the removal rate of total organic carbon under the optimal conditions.

Keywords: anode material; electrochemical oxidation; phenol; ultraviolet-visible spectroscopy; gas chromatography

含酚废水是一种危害很大的工业废水, 主要来自于煤炭转化、石油加工、染料、药物、农药、表面活性剂、树脂和塑料等行业的生产过程^[1-4]。随着我国化工行业的不断发展, 各种含酚废水的产生量也相应增多。酚类具有较高的生物毒性和较强的抗生物降解能力, 对水体生物的代谢生长产

生干扰并持续的对水体造成污染^[5-6]。在我国, 含酚废水被列为重点解决的有害废水之一^[7]。因此, 研发高效的含酚废水处理技术具有较大的经济和社会效益。

电化学氧化法因其化学试剂用量少, 氧化能力强, 环境兼容性好, 且简单易控便于实现自动化

收稿日期: 2018-11-29

基金项目: 武汉工程大学研究生教育创新基金项目(CX2017105)

作者简介: 周海涛, 硕士研究生。E-mail: 544597978@qq.com

*通讯作者: 王营茹, 博士, 副教授。E-mail: wangyr96@163.com

引文格式: 周海涛, 韦鹏鹏, 王营茹. 阳极材料对苯酚电化学降解效果的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(3):

的特点,在处理有毒、难生物降解和高浓度有机废水方面具有良好的应用前景^[8-9]。在电化学法处理废水的研究中,阳极材料对废水的处理效果不容忽视,目前常用的阳极材料主要有金属电极,碳素电极和金属氧化物电极^[10-11]。本文分别以钢板、石墨和钛钉3种材料为阳极,以钢板为阴极探究了不同阳极材料对苯酚模拟废水电化学处理效果的影响,采用循环伏安法和气相色谱法分析了苯酚在不同阳极上的降解产物及降解机理。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

1.1.1 苯酚模拟废水的配制 准确称量1.000 g分析纯苯酚,用纯水溶解至1 000 mL容量瓶作为储备液放于低温下储存备用,后续实验所用的各浓度苯酚模拟废水均以此储备液稀释定容。采用4-氨基安替比林法测定苯酚浓度。

1.1.2 仪器 GPS-4303C型多组输出直流电源[固纬电子(苏州)有限公司],UV2900型紫外可见分光光度计(宁波舜宇光电信息有限公司),Vario 总有机碳(total organic carbon, TOC)测定仪(德国Elementar公司),7890A型气相色谱仪[gas chromatography, GC;安捷伦科技(中国)有限公司],RST3200型电化学工作站(郑州世瑞思仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 电化学实验 分别以石墨-钢板、钢板-钢板和钛钉-钢板作为电极,通过单因素条件实验考察外加电压、Na₂SO₄浓度、极板间距、初始浓度对苯酚电化学处理效果的影响,得到各电极处理苯酚模拟废水最佳条件。实验取200 mL苯酚模拟废水,搅拌速度为150 r/min,极板浸没面积为50.00 cm²(50 mm×50 mm,双面),电解120 min,取样间隔30 min,采用4-安替比林法测定样品苯酚的浓度。

苯酚去除率:

$$\eta_1 = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: C₀——溶液处理前的苯酚浓度,mg/L;
C_t——溶液处理后的苯酚浓度,mg/L。

1.2.2 TOC测定 采用燃烧氧化-非色散红外吸收法测定废水中TOC的浓度。待测样液经过预处理后在填充有氧化触媒的高温炉中加热至680 ℃,试样中的碳元素在此氧化或分解为CO₂再通过非红外气体分析仪测得浓度,从而确定样液中的碳含量。

1.2.3 紫外扫描光谱 利用UV2900紫外-可见分光光度计对3种电极处理2 h后的苯酚废水进行扫描分析,扫描波长范围:190~400 nm。

1.2.4 GC表征 采用标准物质对比法检测苯酚的降解产物。苯酚的降解产物主要包括开环前的酚醌类产物和开环后的有机羧酸^[12],酚醌类物质极性较弱且进入GC后性质较稳定,采用二氯甲烷萃取后即可利用GC进行检测,而有机羧酸在高温下性质不稳定,难以直接被GC直接检出,因此采用衍生化法将有机羧酸转化为稳定的衍生物后再进行GC检测。

1)苯酚电解液和标准物质的前处理

分别以钢板-钢板、石墨-钢板和钛钉-钢板为电极电解处理苯酚溶液,电解处理后的苯酚溶液各取100 mL,各加入10 mL二氯甲烷萃取,由于不同降解产物的极性不同,酚醌类物质和有机羧酸分别留存在有机相和水相中。将萃余液用旋蒸仪在60 ℃条件下蒸干,析出的固体加入10 mL甲醇溶解并离心,取2 mL上清液置于消解管中并滴加两滴浓盐酸,封瓶后放入烘箱中在120 ℃条件下反应30 min即可得到有机酸酯化衍生物,冷却后加入少量碳酸氢钠中和其中的盐酸,取上清液进行GC检测。标准物质试剂也按酚醌类和有机羧酸两类分别进行配制和处理。分别配制1 g/L的苯酚、对苯醌、邻苯二酚、间二苯酚和对二苯酚的二氯甲烷溶液作为酚醌类标准物质试剂。以甲醇为溶剂分别配制1 g/L的顺丁烯二酸、反丁烯二酸和草酸溶液,然后采用衍生化法处理各溶液,即可得到有机羧酸酯化衍生物的标准物质试剂。

2)测定条件

酚醌类物质:柱箱起始温度为60 ℃,以5 ℃/min升温至80 ℃,再以20 ℃/min升温至120 ℃(保持1 min),最后以20 ℃/min升温至160 ℃;有机羧酸类衍生物:柱箱初始温度为60 ℃,以10 ℃/min升温至100 ℃。

1.2.5 循环伏安曲线的测定 工作电极为条件实验中处理效果最好的阳极极板,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。扫描电位区间为0.0~1.5 V,以硫酸钠为电解质,探究苯酚在工作电极上所发生的电化学反应过程。

2 结果与讨论

2.1 阳极材料对苯酚废水的处理效果

通过前期的条件实验确定了3种阳极对苯酚模拟废水的最佳处理条件,在此条件下钢板-钢板、

石墨-钢板和钛钉-钢板电极电解处理苯酚模拟废水2 h后的效果如图1(a)所示:以钢板为阳极的体系对苯酚的处理效果最好,2 h苯酚去除率和TOC去除率分别为89.51%和70.57%,石墨阳极的效果仅次于钢板阳极,2 h苯酚去除率和TOC去除率为88.39%和40.05%,钛钉电极对苯酚的处理效果相对较差,2 h苯酚去除率为75.00%,比钢板电极的处理效率低14.51%,TOC去除率仅有30.31%,3种阳极对模拟废水中苯酚和TOC的去除效果体现出相同的规律:钢板>石墨>钛钉,因此钢板阳极更适合用于苯酚废水的电化学处理。

2.2 苯酚降解过程的紫外光谱分析

苯酚溶液经3种不同阳极材料处理2 h后的紫外光谱图如图1(b)所示。可以看出,苯酚在195、210和270 nm处有3个明显的吸收带,分别对应芳

香族化合物的E₁带、E₂带和B带,E带和B带分别对应苯环中共轭二烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁以及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和振动效应的重叠^[13]。电化学处理后的苯酚废水,E带吸收强度减弱,同时在225 nm和260 nm之间出现了新的吸收带,此吸收带的强度与E₂带的减弱程度成正相关,应为苯酚氧化后产生的酚醌类中间产物^[1],气相色谱也检测到了苯醌和氢醌。对比3种不同阳极材料处理后苯酚废水的紫外光谱图,E带强度的降幅依次为:钢板>石墨>钛钉,与条件实验中3种电极氧化苯酚能力的强弱规律一致。此外,钢板电极在350 nm处出现新的吸收峰,说明钢板电极处理苯酚过程中生成了其他两种极板未产生的物质,说明钢板电极降解苯酚的途径与石墨和钛钉电极不同。

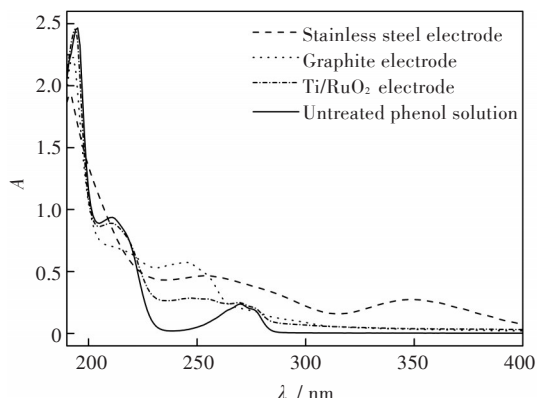
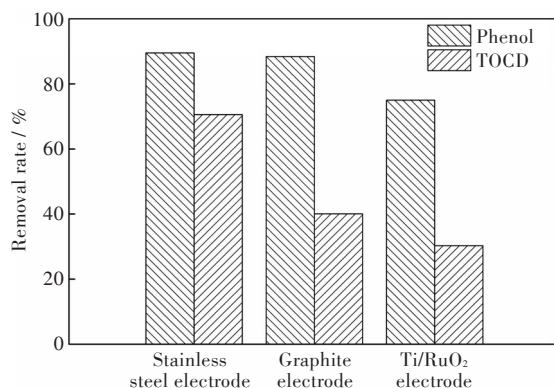


图1 不同阳极材料对苯酚电化学处理效果的影响:(a)苯酚和TOC的去除率,(b)紫外-可见光光谱扫描图

Fig.1 Effects of different anode materials on electrochemical degradation of phenol:

(a)removal rate of phenol and TOC,(b)Ultraviolet-visible spectra

2.3 GC分析

图2为标准物质和经过3种不同电极电解处理后的苯酚溶液的气相色谱图,可见经过电化学处理后的苯酚溶液中均积累了一定的苯酚降解中间产物。图2(a)中保留时间2.88、4.24、7.02、7.82和8.00 min的物质分别是苯醌、苯酚、邻苯二酚、对苯二酚和间苯二酚,图2(e)保留时间2.07 min的物质为草酸酯化物,保留时间为3.77 min的物质为顺丁烯二酸和反丁烯二酸的酯化物。3种电极电解液中均检出了苯醌、草酸和丁烯二酸,但3种苯二酚至石墨电极电解液中同时存在,钢板电极电解液中只含有间苯二酚,钛钉电极电解液中只检测出对苯二酚。3种电极的苯酚电解液的中间产物丰度也有差异,石墨电极电解液中各中间产物含量最高,钢板电极次之,钛钉电极最低。不同极板处理的苯酚溶液中所积累的中间产物的种类和含量均有差异,说明3种极板上苯酚的降解过程和途径亦有所不同。3种电极电解苯

酚溶液所积累的中间产物的种类数和浓度由高到低依次为钢板、石墨和钛钉电极,这一规律同紫外光谱一致。

根据有机物电化学氧化(燃烧)理论,有机物在阳极的氧化主要分为“电化学燃烧”和“电化学转化”,两者的区别在于电极表面活性氧存在的状态^[14-15]。参与“电化学燃烧”的活性氧是物理吸附于电极表面的 $\cdot\text{OH}$,特点是氧化能力强且选择性较弱,属于间接氧化^[16],参与“电化学转化”的活性氧则以化学吸附的形态存在于电极表面氧化物的晶格之中,形成具有氧化能力的过氧化物 MO_{x+1} ,这种活性氧的选择性较强但不能将目标有机物完全矿化,属于直接氧化。钢板、石墨和钛钉电极都属于“电化学转化”作用较强的电极,电极自身表面在电解过程不断在氧化态和还原态之间转化,容易催化苯酚在电极表面形成聚合物导致电极钝化。但由于钢板和石墨电极表面在电解过程中不断溶出,可以有效地抵抗钝化作用,而钛钉电极的

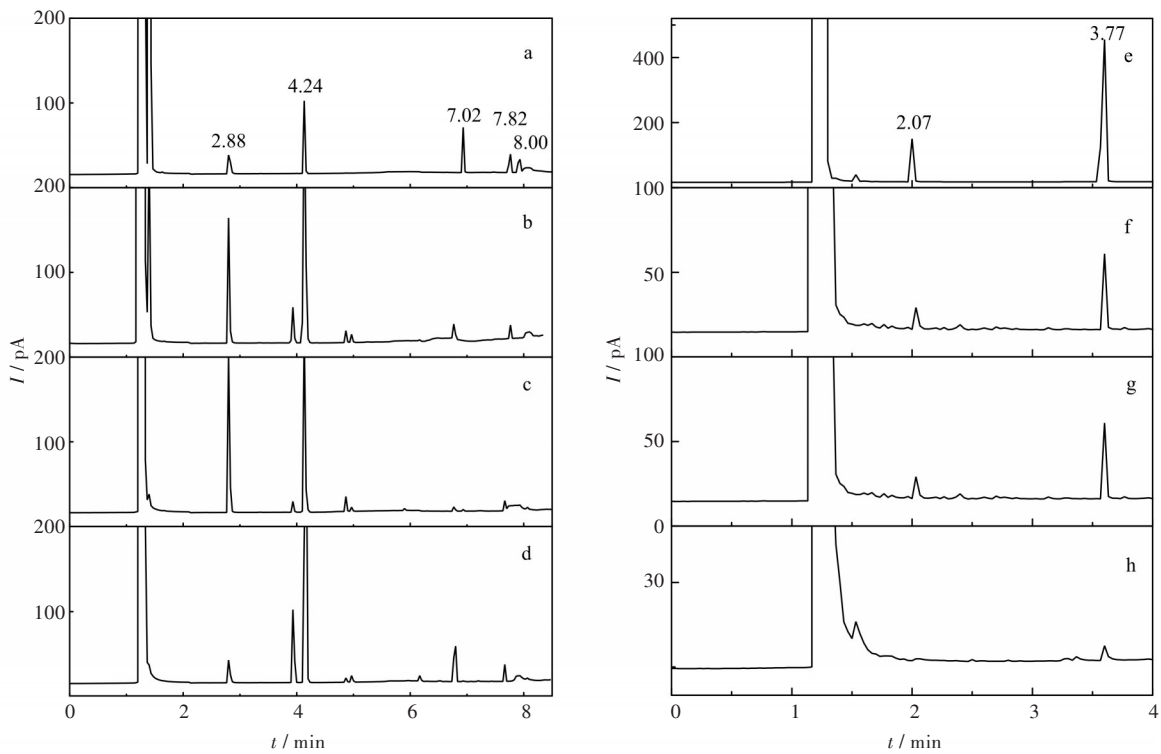


图2 标准物质和经过三种不同电极电解处理后的苯酚溶液的气相色谱图:(a)酚醌类标准物,(b)(f)钢板电极,(c)(g)石墨电极,(d)(h)RuO₂/Ti 电极,(e)有机酸酯化物

Fig. 2 Gas chromatograms of standard substance and phenol solutions treated by three different electrodes electrolysis :

(a)standard benzoquinones and phenols,(b)(f)stainless steel electrode,(c)(g)graphite electrode,(d)(h)Ti/RuO₂ electrode,(e)esterified derivatives of organic acids

处理效果受影响较大。因此钢板和石墨电极对苯酚的去除能力大于钛钉电极,且积累的中间产物含量也较高。钢板电极在电解过程中产生的Fe³⁺具有良好的絮凝能力,其与苯酚和苯酚降解产物的结合分别造成了苯酚和TOC去除率的上升以及中间产物含量的下降。因此3种电极对苯酚的处理效果:钢板电极>石墨电极>钛钉电极,中间产物的积累量:石墨电极>钢板电极>钛钉电极。

苯酚的电化学降解反应机理一般由降解产物的定性分析推测而来,苯酚的电化学降解产物主要包括苯环开环前氧化产生的酚醌类和开环后生成的小分子有机酸^[12],气相色谱检测到电解苯酚溶液中酚醌类物质和有机羧酸的存在,本文结合气相色谱测试结果和相关文献资料^[17-18],推测苯酚的降解过程如图3所示:

2.4 钢板电极电化学性能测试

以苯酚为底物,钢板作为工作电极,通过改变苯酚初始浓度和硫酸钠电解质的浓度,探究钢板阳极氧化苯酚的电化学反应过程。

2.4.1 苯酚初始浓度对钢板电极电化学处理苯酚的影响 利用3电极体系绘制不同初始浓度苯酚的循环伏安曲线,苯酚初始浓度0~200 mg/L,硫酸

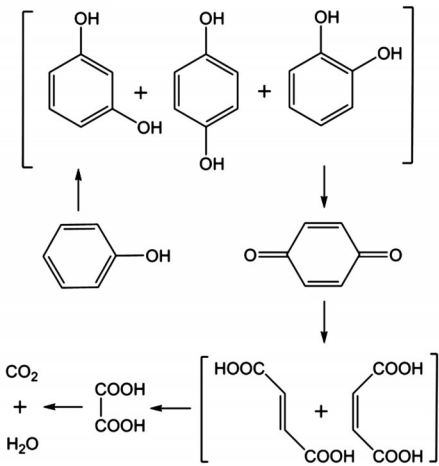


图3 苯酚的电化学降解过程

Fig. 3 Proposed pathway of phenol degradation

钠浓度为0.08 mol/L,扫描结果如图4(a)所示。不同浓度的苯酚溶液在0.97 V处均出现阳极峰电流,已有研究表明此峰电流对应Fe²⁺被氧化为Fe³⁺^[19],随着苯酚初始浓度的增大此氧化峰电流逐渐减小,发生这种现象的原因可能是苯酚在阳极表面反应生成聚合物阻碍了电极反应^[20],因为高浓度的苯酚在电极表面活性位点竞争形成了大量苯氧自由基,这些自由基参与了苯酚的聚合过程^[21]。

因此,在钢板电极处理高浓度苯酚废水时,可适当提高电压加快阳极表面苯酚的氧化和极板表面的更新速率,减轻阳极钝化的程度。氧化峰电流在苯酚初始浓度为 100~200 mg/L 范围内差别不大,可能是因为当苯酚初始浓度高于 100 mg/L 后,苯酚聚合物的形成反应由扩散控制转为表面反应控制。

2.4.2 电解质浓度对钢板电极电化学处理苯酚的影响 实验所用溶液苯酚初始浓度为 100 mg/L,硫酸钠浓度在 0.04~0.10 mg/L 之间。由图 4(b)可知,电解质浓度为 0.08 mg/L 时氧化峰电流最大,当

电解质浓度低于 0.08 mg/L 时,氧化峰电流随电解质浓度的增大而升高,这是因为电解质增加了溶液的导电性,导致电流增大,极板表面的放电效应增强,加剧了电子的活化和传递效率。当电解质浓度继续增加,氧化峰电流反而降低,同时由于过量的电解质会导致溶液中存在过多自由移动的离子,增加溶液中无效的离子碰撞概率,降低了降解效率^[22]。条件实验中苯酚去除率与电解质浓度的关系同 CV(cyclic voltammograms)图 4 中氧化峰电流和电解质浓度的关系呈现出相同的变化规律,苯酚去除率在电解质质量浓度为 0.08 mg/L 时最高。

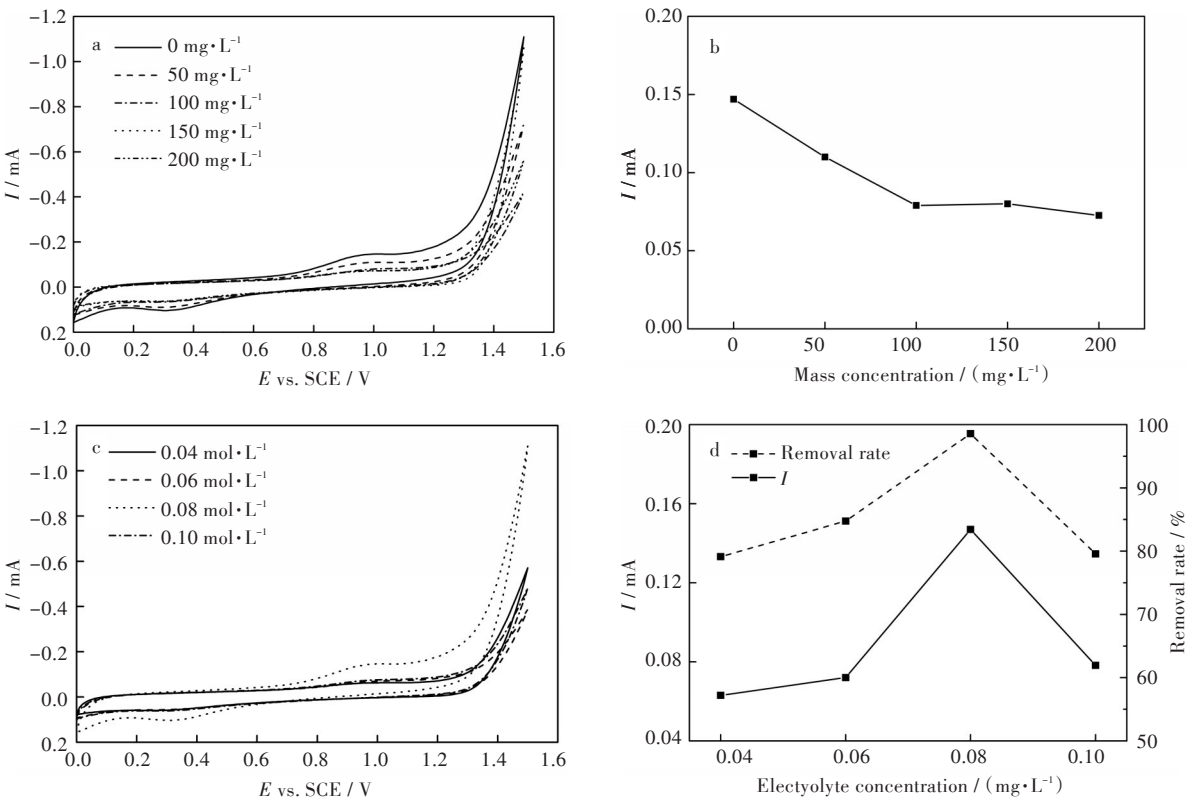


图 4 (a)钢板阳极在不同浓度苯酚溶液中的 CV 曲线;(b)苯酚初始浓度与氧化峰电流的关系;
(c)钢板阳极在不同浓度电解质溶液的 CV 曲线;(d)电解质浓度对氧化峰电流和苯酚去除率的影响
Fig. 4 (a)Cyclic voltammograms of stainless steel electrode in solution with different concentrations of phenol;
(b)Relationship between initial concentration of phenol and oxidation peak current;
(c)Cyclic voltammograms of stainless steel electrode in solution with different concentrations of electrolyte;
(d)Effects of electrolyte concentration on oxidation peak current and phenol removal rate

3 结 语

1)通过单因素条件实验确定了钢板、石墨和钛钉 3 种阳极材料电化学处理苯酚的最佳实验条件,在各自最佳条件下电解 2 h 后,苯酚的去除率分别为 89.51%、88.39% 和 75.00%,TOC 去除率分别为 70.57%、40.05% 和 30.31%。
2)紫外光谱扫描显示苯酚在钢板电极上的降解过程与石墨和钛钉电极有明显差异,3 种电极对

苯酚的电化学处理能力依次为:钢板电极>石墨电极>钛钉电极,这一规律与条件实验的结果相符。
3)气相色谱显示相同浓度的苯酚溶液经 3 种不同电极处理后,苯酚中间产物的种类和浓度都有差异,说明 3 种电极降解苯酚的路径有差异。处理苯酚溶液后中间产物的积累量:石墨电极>钢板电极>钛钉电极。综合苯酚和 TOC 去除率以及中间产物的积累量,采用钢板电极处理苯酚模拟废水具有去除效率高,二次污染小的优点。

4)循环伏安曲线表明,对于钢板电极体系,0.08 mg/L的硫酸钠电解质添加量能使100 mg/L的苯酚溶液达到最佳的去除效果。此条件下的氧化峰电流最大,苯酚降解率最高。适当降低苯酚初始浓度有利于提高苯酚的电化学降解效率。

参考文献

[1] YANG X P, ZOU R, HUO F, et al. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1):367-373.

[2] 田大年,丁润梅,汪岭,等. 太西煤煤基吸附剂对苯酚废水处理的研究[J]. 环境与健康杂志, 2017, 36(7): 634-637.

[3] BUSCA G, BERARDINELLI S, RESINI C, et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2):265-288.

[4] LUPU S, LETE C, MARIN M, et al. Electrochemical sensors based on platinum electrodes modified with hybrid inorganic-organic coatings for determination of 4-nitrophenol and dopamine[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(7):1932-1938.

[5] PIGATTO G, LODI A, FINOCCHIO E, et al. Chitin as biosorbent for phenol removal from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2013, 70(3):131-139.

[6] KEITH L, TELLIARD W. ES & T special report: priority pollutants: Ia perspective view[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 13(4):416-423.

[7] 毕研俊,李玉江,高宝玉,等. 焙烧类水滑石吸附去除水中苯酚[J]. 山东大学学报(理学版), 2007, 42(5): 59-63.

[8] 杨胜翔,王立章,伍波,等. 基于AC/SnO₂-Sb粒子电极的苯酚电催化氧化[J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1230-1236.

[9] GARCÍA-GÓMEZ C, VIDALES-CONTRERAS J A, NÁPOLES-ARMENTA J, et al. Optimization of phenol removal using Ti/PbO₂ anode with response surface methodology[J]. Journal of Environmental Engineering,

2016, 142(4):4016004.

[10] 姚迎迎,唐琪玮,黄磊,等. BDD电化学氧化技术对工业废水的处理[J]. 净水技术, 2018, 37(增刊1): 119-123.

[11] 王鸿辉,马明洁,冯婕,等. 钨掺杂二氧化铅复合阳极的电化学性能研究[J]. 电化学, 2018, 24(4): 367-374.

[12] 杨耀辉,彭乔. SnO₂-Sb₂O₃-CeO₂/Ti电催化电极制备及氧化苯酚研究[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(4): 72-76.

[13] 阳瑞. 糠醛渣综合利用新探索[D]. 广州:华南理工大学, 2011.

[14] COMNINELLIS C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(11):1857-1862.

[15] 刘静. 掺硼金刚石电极电化学氧化有机废水试验研究[D]. 重庆:重庆大学, 2014.

[16] 郑天龙. 微气泡/臭氧—三维电极反应器深度处理腈纶废水的研究[D]. 北京:北京科技大学, 2016.

[17] NADY H, EL-RABIEI M M, EL-HAFEZ G M A. Electrochemical oxidation behavior of some hazardous phenolic compounds in acidic solution [J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2016, 26(3):1-10.

[18] DUAN X, MA F, YUAN Z, et al. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44(1):95-102.

[19] CANIZARES P, MARTINEZ F, DIAZ M, et al. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(8): D118-D124.

[20] NADY H, EL-RABIEI M M, EL-HAFEZ G M A. Electrochemical oxidation behavior of some hazardous phenolic compounds in acidic solution [J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2017, 26(3):669-678.

[21] 李皓月,高璟,刘有智. 苯酚在Ti/IrO₂-Ta₂O₅电极上的电化学反应[J]. 含能材料, 2016, 24(3):289-294.

[22] 翟婧涵. 电化学氧化法处理含4-氯苯氧乙酸和2,4,6-三硝基苯酚废水的研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2014.

本文编辑:张 瑞