

催化高压脉冲放电降解水中苯酚

史富丽¹, 杨世东¹, 马军¹, 刘凡清²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

[摘要] 采用向高压脉冲放电反应器中投加催化剂的方式来强化降解苯酚的效果, 并考察了不同催化剂及其投量对苯酚处理效果的影响。与单独高压脉冲放电进行比较, Fe^{2+} 投量为 0.05 mmol/L 时, 催化效果最好, 可以使苯酚的去除率由 15.45% 提高到 94.94%, 其次是 Fe^{3+} , 投量为 0.061 mmol/L 时, 苯酚的去除率提高了 3 倍。这主要是因为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 诱发放电过程中产生的 H_2O_2 发生芬顿和类芬顿反应, 生成 $\text{HO}\cdot$ 。另外, 由于放电过程中紫外光解的作用, 投加 0.1 mmol/L H_2O_2 可以使苯酚的去除率提高 1 倍。粉末活性炭的良好吸附性能也使它具有一定的催化作用, 投量 5 mg/L 可使苯酚的去除率提高 1.3 倍。

[关键词] 高压脉冲放电; 催化氧化; 苯酚; 羟基自由基; 芬顿反应

[中图分类号] X703 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2005)11-0040-04

Catalyzed oxidation of phenol in pulsed high voltage discharge process

Shi Fuli¹, Yang Shidong¹, Ma Jun¹, Liu Fanqing²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Different catalysts with various concentrations are investigated for the enhancement of phenol removal in the process of pulsed high voltage discharge. Addition of 0.05 mmol/L of Fe^{2+} can increase the removal rate of phenol from 15.45% to 94.94%. Also 0.061 mmol/L Fe^{3+} can increase the removal rate 3 times higher than that without Fe^{3+} . The cations of Fe^{2+} or Fe^{3+} can induce $\text{HO}\cdot$ radicals from H_2O_2 produced in the discharge process via Fenton's reactions or Fenton-like reactions. UV radiated from the discharge streamer can accelerate the decomposition of H_2O_2 , also leading to the production of $\text{HO}\cdot$ radicals and enhancement about 1 time higher of phenol degradation than pulsed high voltage discharge alone. Powder activated carbon with its excellent adsorption can also increase the removal rate 1.3 times higher.

Key words: pulsed high voltage discharge; catalyzed oxidation; phenol; hydroxyl radical; Fenton's reaction

高压脉冲放电是一种新型的高级氧化水处理技术^[1-3], 它利用高能电子轰击、高温热解、光化学氧化、自由基氧化等综合效应降解有机物, 具有处理范围广、无二次污染等优点, 尤其适合处理难降解有机污染物及有特殊处理要求的污染物。目前, 高压脉冲放电水处理工艺已经成为环境污染物处理领域中比较引人注目的一项高新技术。但是该技术的水处理效率比较低, 因此强化高压脉冲放电水处理工艺已成为一个十分重要的研究课题。

苯酚类有机物是一类在受污染水源中检出率最高的有机污染物, 是我国和美国环保局(EPA)规定的优先控制污染物^[4]。实验以苯酚为目标污染物, 考

察了向高压脉冲放电反应器中投加硫酸亚铁、三氯化铁、过氧化氢、粉末活性炭等催化剂对苯酚降解效果的影响, 以此寻找经济、高效、适用的催化剂来提高高压脉冲放电水处理工艺的除污染效率。

1 实验部分

1.1 实验装置

试验装置如图 1 所示。电路结构类似于 D. R. Grymonpr 在文献[6]中所述。试验电压通过变压器进行控制, 0~50 kV 可调。控制面板显示电压及电流值。实验所用放电电压为 30 kV。反应器为有机玻璃制成的圆柱体, 高 200 mm, 直径 100 mm, 有效容积为 1.38 L。接地电极为不锈钢圆板, 直径 50 mm, 高

压电极为铂丝针电极, 放电间距为 15 mm。溶液通过 HX-6510 型潜水泵进行外循环混合, 进水、出水口分别位于反应器的顶部和底部。

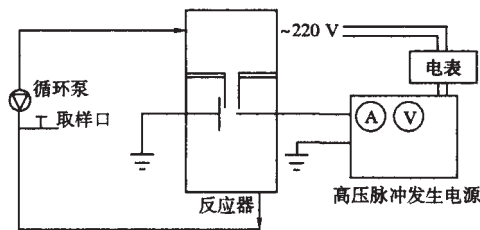


图1 试验装置

1.2 实验材料与分析方法

实验所用水样为分析纯苯酚溶于蒸馏水配制的模拟水样, 苯酚质量浓度为 10 mg/L, pH 为 5.5 ~ 6.0, 电导率 1.0 ~ 1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。在实验过程中每隔 10 min 取样, 取样后用硫代硫酸钠溶液终止反应。

苯酚浓度用 4-氨基安替比林直接光度法测定^[5]。所用分光光度计为 752 型紫外光栅分光光度计(山东高密彩虹分析仪器有限公司)。溶液的 pH 由 pH-S-3C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)测定。 Fe^{3+} 的浓度采用原子吸收法测定, 使用的是 AA-630 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司)。光谱扫描采用 UV-2550 紫外可见分光光度计(日本岛津公司)。

2 结果与讨论

2.1 单独高压脉冲放电降解不同浓度苯酚溶液

实验考察了高压脉冲放电对不同浓度苯酚溶液的降解效果, 苯酚去除率与放电处理时间的关系见图 2。苯酚初始质量浓度为 1、5、10、20、50 mg/L 的苯酚溶液放电 90 min 后, 苯酚降解率分别为 29.25%、20.51%、15.45%、8.96%和 5.73%。可以看出, 苯酚的降解率随着初始质量浓度的增加而降低, 但是每升苯酚溶液的绝对去除量却随初始质量浓度的增加而升高, 分别为 0.2925、1.0255、1.5450、1.7920、2.8650 mg。

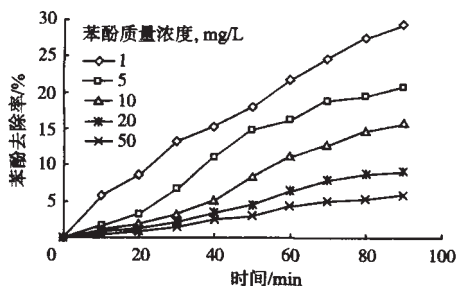


图2 不同浓度苯酚溶液 30 kV 放电时的降解效果
高压脉冲放电过程中能够形成等离子通道, 在

通道内产生羟基自由基、过氧化氢、水合电子和其他的一些活性粒子^[7,8], 主要反应如下:



这些活性粒子对苯酚的降解起到了主要的作用^[9]。放电过程中, 不仅产生的活性粒子对苯酚进行氧化作用, 而且放电区域的高温能使苯酚发生热解, 产生的紫外光也会对苯酚进行光降解。

由此可见, 苯酚的降解率与溶液中由于放电产生的活性粒子密切相关。在高压脉冲放电过程中, 苯酚溶液的初始质量浓度越高, 单位时间内进入放电反应区域的苯酚的量就越多, 苯酚与羟基自由基反应的几率就越大, 苯酚的降解量也就越多。但苯酚的浓度过大可能会导致苯酚过量。另外苯酚质量浓度的增加会使水样的电导率升高, 引起水中的电流增加, 导致高压电极附近电场强度降低, 进而使放电现象变弱, 降低 $\text{HO}\cdot$ 的生成^[6], 故苯酚的绝对去除量与初始质量浓度不是线性关系。所以苯酚的降解率随着苯酚浓度的增加而呈现下降趋势。

2.2 铁离子催化高压脉冲放电降解苯酚

分别配制加入 0.1 mmol/L 硫酸亚铁的 10 mg/L 苯酚溶液和加入 0.242 mmol/L 三氯化铁的 10 mg/L 苯酚溶液, 放置 90 min, 通过 190 ~ 1 000 nm 光谱扫描, 发现两种溶液放置前后的光谱图基本重合, 因此单独加入二价铁和三价铁对苯酚的降解没有影响。

2.2.1 二价铁离子催化高压脉冲放电降解苯酚

实验考察了 Fe^{2+} 投加量与高压脉冲放电降解苯酚效率的关系, 结果见图 3。从图 3 可以看出, Fe^{2+} 对苯酚的降解具有明显的催化作用。随着 Fe^{2+} 投量的增加, 苯酚的降解率升高, 当加入 0.05 mmol/L Fe^{2+} 时, 苯酚的去除率由 15.45% 增加到 94.94%。再继续增加 Fe^{2+} 的投加量, 苯酚的去除率开始逐渐降低。

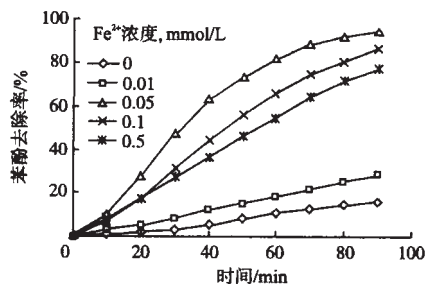


图3 不同浓度 Fe^{2+} 对 10 mg/L 苯酚降解效果的影响

Fe^{2+} 具有催化效果主要是因为 Fe^{2+} 可以诱发放电过程中形成的过氧化氢发生芬顿反应产生羟基自

由基。主要反应方程式如下^[10]：



由于形成芬顿反应增加了强氧化剂羟基自由基的生成量,从而提高了苯酚的去除率。但是随着 Fe^{2+} 浓度的增加, Fe^{2+} 也会成为羟基自由基的捕获剂,消耗部分羟基自由基,发生如下反应:



同时 Fe^{2+} 浓度的增加还会使溶液的电导率增加,导致放电效果降低,因此会出现随着 Fe^{2+} 投量的增加,苯酚去除率先升后降的现象。由图 3 可知,对 10 mg/L 的苯酚溶液来说, Fe^{2+} 的最佳投加量为 0.05 ~ 0.1 mmol/L。

2.2.2 三价铁离子催化高压脉冲放电降解苯酚

实验考察了 Fe^{3+} 投加量与高压脉冲放电降解苯酚效率的关系,结果见图 4。从图 4 可以看出, Fe^{3+} 对苯酚的降解具有明显的催化效果。随着 Fe^{3+} 投量的增加,苯酚的降解率升高,当加入 0.061 mmol/L 时,苯酚的去除率由 15.45% 增加到 61.23%。再继续增加 Fe^{3+} 的投加量,苯酚的去除率开始逐渐降低。

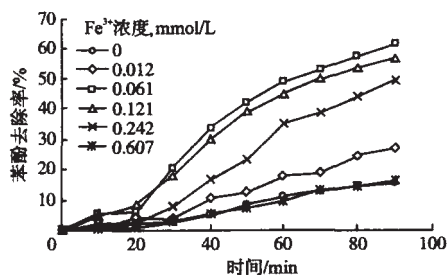
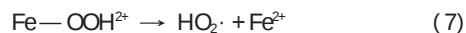


图 4 不同浓度 Fe^{3+} 对 10 mg/L 苯酚降解效果的影响

Fe^{3+} 能够催化高压脉冲放电降解苯酚,这是因为 Fe^{3+} 和 H_2O_2 能够形成类芬顿反应,生成二价铁离子和过氧化氢自由基。反应方程式如下^[10]：



上述反应中生成的 Fe^{2+} 能够引发反应(4)产生羟基自由基,强化氧化效果。但是 Fe^{3+} 浓度的增加还会导致溶液的电导率增加,降低放电效果。因此,出现了随着 Fe^{3+} 投量的增加,苯酚去除率先升后降的现象。从图 4 可以看出,对于 10 mg/L 苯酚溶液,比较适合 Fe^{3+} 投加量为 0.05 ~ 0.1 mmol/L。

2.3 过氧化氢催化高压脉冲放电降解苯酚

实验分别考察了单独高压脉冲放电、单独过氧化氢氧化和高压脉冲放电过氧化氢联用时,苯酚去除率与时间的关系,结果见图 5。通过实验发现,过氧化氢对高压脉冲放电降解苯酚具有一定的催化效

果。由图 5 可知,随着过氧化氢投加量的增加,苯酚的去除率也增加,当加入 0.1 mmol/L H_2O_2 时,苯酚的去除率由 15.45% 增加到 31.93%。继续增加过氧化氢投加量,苯酚去除率开始降低。

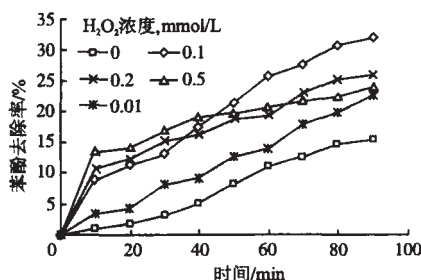
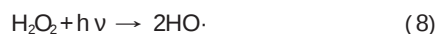
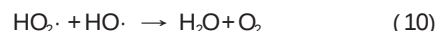
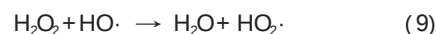


图 5 不同浓度过氧化氢对 10 mg/L 苯酚的催化作用

过氧化氢对高压脉冲放电降解苯酚具有一定的催化效果,是因为放电过程中会产生紫外光,能够催化过氧化氢,使其分解产生羟基自由基^[6]。反应方程式如下:



当 H_2O_2 的浓度较低时,随着 H_2O_2 浓度的增大, H_2O_2 分解的绝对量也增加,即溶液中形成的羟基自由基增加,从而促进了苯酚降解率的不断提高。当水中 H_2O_2 的浓度升高到一定值后,再提高 H_2O_2 的浓度, H_2O_2 作为一种羟基自由基清除剂,将与羟基自由基发生如下反应:



上述反应不仅消耗了羟基自由基,而且造成了 H_2O_2 的无效分解,降低了 H_2O_2 的实际利用率,所以出现了随着 H_2O_2 投加量不断增加,苯酚去除率先升后降的现象。从图 5 可以看出,对于 10 mg/L 苯酚溶液,比较适合过氧化氢投加量为 0.1 mmol/L。

2.4 粉末活性炭催化高压脉冲放电降解苯酚

实验考察了单独高压脉冲放电、单独粉末活性炭吸附和高压脉冲放电粉末活性炭联用时,苯酚去除率与时间的关系,结果见图 6。通过实验得出,粉末活性炭对高压脉冲放电降解苯酚具有一定的催化

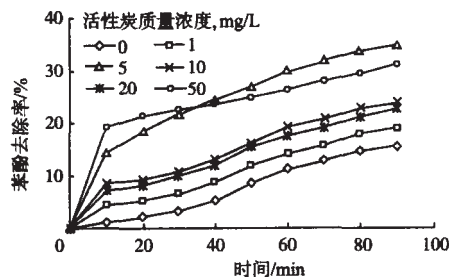


图 6 不同浓度活性炭对 10 mg/L 苯酚的催化作用

效果。由图 6 可知, 随着粉末活性炭投量的增加, 苯酚的去除率相应提高, 当投量增加到 5 mg/L 时, 苯酚的去除率达到 35.02%, 比单独高压脉冲放电增加了 1.3 倍。继续增加粉末活性炭的投量, 苯酚的去除率逐渐下降。

吸附苯酚后的粉末活性炭经过放电区域时, 使得苯酚浓度局部增加, 羟基自由基的利用率相应增加, 加快了苯酚的降解速率, 因此会提高苯酚的降解率。另外, 由于活性炭具有一定的还原性, 羟基自由基具有强氧化性、无选择性, 于是产生了粉末活性炭与苯酚竞争羟基自由基, 发生氧化还原反应的局。当粉末活性炭的投量进一步增加时, 这一氧化还原反应将会成为高压脉冲反应器中不容忽视的反应, 因此使得苯酚的降解率先升高后降低。从图 6 可以看出, 对于 10 mg/L 苯酚溶液, 比较适合粉末活性炭投加质量浓度为 5 mg/L。

3 结论

高压脉冲放电处理苯酚模拟废水, 在室温条件下, 电压 30 kV, 苯酚溶液的初始质量浓度为 10 mg/L, pH 为 5.5 ~6.0, 电导率 1.0 ~1.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 向反应器中投加催化剂, 得到高压脉冲放电降解苯酚过程中不同的催化效果, 结果如下:

(1) 加入二价铁离子能够明显地提高苯酚的降解率, 可以使苯酚的降解率由 15.45% 提高到 94.94%。较适合的二价铁离子投加量为 0.05 ~0.1 mmol/L。

(2) 加入三价铁离子能够明显地提高苯酚的降解效果, 可以使苯酚的降解率由 15.45% 提高到 61.23%。较适合的三价铁离子投加量为 0.05 ~0.1 mmol/L。

(3) 加入过氧化氢能够提高苯酚的降解率, 可以使苯酚的降解率由 15.45% 提高到 31.93%。较适合

的过氧化氢投加量为 0.1 mmol/L。

(4) 加入粉末活性炭能够提高苯酚的降解率, 可以使苯酚的降解率由 15.45% 提高到 35.02%。较适合的投加质量浓度为 5 mg/L。

[参考文献]

- [1] Sugiarto A T, Sato M. Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution[J]. Thin Solid Films, 2001, 386(2): 295- 299
 - [2] 文岳中, 姜玄珍, 吴墨. 高压脉冲放电降解水中苯乙酮的研究[J]. 中国环境科学, 1999, 19(5): 406- 409
 - [3] 李胜利, 等. 脉冲放电电晕对印染废水脱色效果的研究[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 13- 15
 - [4] 钱易, 等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(下卷)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000. 3- 7, 92- 114
 - [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 460- 462
 - [6] Grymonpr é D R. An experimental and theoretical analysis of phenol degradation by pulsed corona discharge[D]. Florida State University, Tallahassee, FL. 2001
 - [7] Joshi A A, et al. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Material, 1995, 41(1): 3- 30
 - [8] Sun B, Sato M, Clements J S. Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water[J]. Journal of Electrostatics, 1997, 39(2): 189- 202
 - [9] 陈银生, 张新胜, 袁渭康. 高压脉冲电晕放电等离子体降解废水中苯酚[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 566- 569
 - [10] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, B98(1): 33- 55
- [作者简介] 史富丽(1980—), 2003 年毕业于同济大学环境科学与工程学院, 现为哈尔滨工业大学市政环境工程学院 2003 级硕士研究生。电话: 0451- 82339662, E-mail: shifuli80@126.com.
- [收稿日期] 2005- 06- 16(修改稿)

(上接第 11 页)

- [14] 陈立波, 黄有诚, 柏承志. 加压曝气—序批式活性污泥反应器(P- SBR)的研究[J]. 给水排水, 2000, 26(11): 9- 11
- [15] 修光利, 吴生, 金人中, 等. 加压上流式好氧污泥床(PUASB)法处理制药废水初探[J]. 环境科学, 1999, 20(1): 47- 50
- [16] 宋宽秀, 张金利, 王一平, 等. 喷射环流生物反应器性能及处理染料废水的研究[J]. 水处理技术, 1999, 25(5): 297- 302
- [17] 王凤翔, 黄江丽, 赵安仁, 等. 丁香醇废水处理的研究[J]. 中国给水排水, 1995, 11(3): 13- 18
- [18] 明朗. 煤加压气化废水加压曝气生物处理研究[J]. 城市环境与城市生态, 1998, 11(2): 17- 19
- [19] 陈立波, 柏承志, 苏宏, 等. 乙醛废水深度处理的试验研究[J].

吉林化工学院学报, 1999, 16(4): 23- 26

- [20] Lazarova V, Manem J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment[J]. Water Research, 1995, 29: 2 227- 2 245
- [21] Uemoto H, Saiki H. Behavior of immobilized nitrosomonas europaea and paracoccus denitrificans in tubular gel for nitrogen removal in wastewater[J]. Prog. Biotechnol., 1996, (11): 695- 701

[作者简介] 张勇(1977—), 东南大学在读博士研究生。电话: 13952032601, E-mail: clszhangyong@sina.com.

[收稿日期] 2005- 06- 16(修改稿)