

Application of Advanced Oxidation System of Electrolysis Coupled Ozonation in Organic Degradation

Qi ZHOU, Rong ZHANG, Xiaping HONG, Shaoping TONG *, Chun'an MA

College of Chemical Engineering and Materials Science, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

Email:sptong@zjut.edu.cn

Abstract: The oxidation system of electrolysis coupled ozonation (electrolysis-ozonation) was used to degrade nitrobenzene (NB), and its mechanism was discussed on the basis of kinetic analysis. The experimental results showed that the electrolysis-ozonation had the NB removal rate of 96.4% in 10 min, and that electrolysis alone plus ozonation alone had only 62.1% under the same conditions, indicating significant synergistic effect of the coupled system. The analytic results of H₂O₂ concentration and photocurrent showed that two factors led to the excellent degradation efficiency of the electrolysis-ozonation: ① reduction of ozone to produce $\cdot O_3$ at the cathode; ② H₂O₂ generated from reduction of oxygen. Both $\cdot O_3$ and H₂O₂ are good initiators in ozontion of water. The pseudo-first order reaction rate constant of NB degradation reached a plateau at high current densities (higher than 50 mA•cm⁻²), showing that the efficiency of hydroxyl radical generation was regulated by O₃ transportation from the bulk to the cathode, and that the coupled system had the highest degradation efficiency under this controlled conditions.

Keywords: Electrolysis; ozone; couple; degradation; nitrobenzene

电化学-臭氧耦合氧化体系在有机物降解中的应用

周琦,张蓉,洪夏萍,童少平*,马淳安

浙江工业大学化学工程与材料学院,绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,杭州,310014 Email: sptong@zjut.edu.cn

摘 要:利用电化学-臭氧耦合氧化体系降解了水中的硝基苯,从动力学角度探讨了耦合氧化体系降解 有机物的协同作用机理。结果表明,电化学与臭氧耦合氧化体系降解硝基苯具有明显的协同效果,10 min 后,耦合氧化体系对硝基苯的去除率达到 96.4%,而单独电氧化与单独臭氧对硝基苯的去除之和仅 有 62.1%。溶液 H₂O₂浓度和光电流的测试结果表明,电化学-臭氧耦合氧化体系的协同机制包括两个因 素: (1)臭氧在阴极表面得到电子生成臭氧负离子; (2)溶解氧在阴极表面还原生成 H₂O₂。以上两 物种均是水中臭氧分解产生•OH 的良好引发剂。不同电流密度下硝基苯的降解速率常数表明,当电流 密度大于 50 mA•cm⁻²时,臭氧在阴极表面得到电子形成臭氧负离子的速率取决于臭氧从本体溶液到阴 极表面的传质,此时耦合氧化体系具有最高的氧化效能。

关键词: 电化学氧化; 臭氧; 耦合; 降解; 硝基苯

1 引言

惰性有毒化合物的降解一直是人们关注的热点,目前研究较多的降解工艺是以产生羟基自由基为特点的高级氧化技术(advanced oxidation process or technology,简称 AOP 或 AOT),如超临界水氧化法、湿式 氧化法、声化学氧化法、光(或辐射)化学氧化法、 臭氧氧化法和电化学氧化技术等^[1-7]。由于与环境有 着较好兼容性及较好的可操性,臭氧氧化法和电化学 处理技术尤其受到研究者的青睐^[8,9]。然而,由于水电 解电位窗口的限制和臭氧氧化的选择性,两者均存在 降解效率不高、对有机物的去除不彻底等缺点。仔细 分析电解法和臭氧氧化技术的作用特点可以发现,电 解过程的阴、阳极反应(或两者的产物)很多时候正

基金项目:国家自然科学基金项目(20876151);浙江省自然科学 基金项目(Y5080178);高等学校博士学科点专项科研 基金项目(SRFDP-20070337001)



是臭氧类高级氧化技术自由基反应历程的引发反应。 显然,这个现象为建立一种高效而又彻底的氧化技术 提供了一种新的途径。目前,已有个别国外学者 Kishimoto 等^[10,11]对电化学与臭氧氧化耦合技术进行 了初步的研究,但这些报道仅停留在对水样处理效果 的表观分析上,相应动力学机制的分析还没有涉及, 对其的进一步发展缺乏应有的理论指导。

本实验利用该耦合氧化体系降解了硝基苯,对比 分析了该过程的协同作用,并从光电流的辅助测试上 初步研究了该耦合氧化体系的动力学作用机制。

2 实验部分

2.1 实验装置



实验工艺流程如图 1 所示。管路、臭氧反应器和 吸收器所用的材料分别为 316L 不锈钢、普通玻璃和 聚四氟乙烯,连接部分采用硅胶管。臭氧发生器和破 坏 器 的 型 号 为 CFS-1A 和 ODF-003(Ozonia, Switzerland),稳压直流电源的型号为 DH1716-3D。 臭氧反应器(直径 120 mm,高 250 mm),布气装置 为反应器底部的砂芯。阳极是陶瓷管β–PbO₂电极^[12], 不锈钢网为阴极,工作电极有效面积为 160 cm²。目标 有机物为100 mg•L⁻¹的NB,电解质为5 g•L⁻¹的Na₂SO₄ 溶液。每次实验的溶液体积为1L。

2.2 分析方法

硝基苯浓度采用还原-偶氮光度法测定^[13]。液相中 臭氧浓度采用靛蓝法测定^[14]。H₂O₂浓度采用草酸钛钾 法测定^[15]。

氧气和臭氧化氧气在阴极的还原效率以光电流的 大小来对比^[16],光源为 CHF-XM500w 超高压球形灯 (北京畅拓科技有限公司),电化学工作站为 CHI660C(上海辰华仪器公司),工作电极为15 mm×15 mm的 TiO₂/Ti 电极,阴极为铂片电极,参比电极为 232 型饱和甘汞电极,溶液为5 g•L⁻¹的 Na₂SO₄溶液。

3 实验结果与讨论

3.1 电化学与臭氧耦合氧化体系的协同效应

图2为3种不条件(即单独电氧化、单独臭氧氧化 以及两者耦合)对硝基苯的降解效率图。可以看出, 相同条件(电流密度为50 mA•cm⁻², 臭氧产量为53.05 mg•min⁻¹, 气体流量为0.67 dm³•min⁻¹)处理10 min后, 单独电氧化对硝基苯浓度的去除率仅为14.2%,单独臭 氧氧化对硝基苯的去除率为47.9%,而电化学与臭氧耦 合氧化降解硝基苯的去除率达96.4%,表明两者具有很 好的协同效应。



Figure 2. Changes of NB concentration in the processes of electrolysis, ozonation and electrolysis-ozonation 图2 单独电氧化、单独臭氧氧化以及两者耦合降解硝基苯的浓度变



3 个氧化体系对硝基苯降解过程中的动力学分析 结果如图 3 所示,单独电氧化、单独臭氧氧化以及两 者耦合对硝基苯降解的表观速率常数分别为 1.83×10⁴ s⁻¹、9.21×10⁻⁴ s⁻¹和 5.60×10⁻³ s⁻¹,两者耦合后的表观反 应速率常数值要比前两者的数值大 1 个数量级,协同 作用十分突出。



Figure 3. Determination of the k_{obs} s in the process of electrolysis, ozonation and electrolysis-ozonation

图 3 单独电氧化、单独臭氧氧化以及两者耦合降解硝基苯浓度变化 的表观速率常数 kobss 的确定

3.2 叔丁醇对降解效果的影响



Figure 4. Effect of tert-Butyl alcohol on the efficiency of NB degradation by electrolysis-ozonation 图 4 叔丁醇对电化学与臭氢耦合氢化降解硝基苯效率的影响

为了确证体系羟基自由基的形成,实验中考察了 叔丁醇(典型的•OH捕获剂)对电化学与臭氧耦合氧 化降解硝基苯浓度效果的影响,结果如图4所示。可以 看出,当加入0.11 mol•L⁻¹叔丁醇,电化学与臭氧耦合 氧化降解硝基苯的去除率明显下降,10 min后,未加 叔丁醇时,电化学-臭氧耦合氧化体系降解硝基苯的去 除率达96.4%;而加入叔丁醇后,硝基苯的去除率仅为 25.6%。作为一种典型的羟基自由基猝灭剂,叔丁醇有 效地终止了电氧化与臭氧氧化耦合所引发的自由基链 反应,从而降低了耦合体系对硝基苯的去除率。由此 可见,电化学-臭氧耦合氧化体系的降解效率的提高主 要是有效地促进了羟基自由基的产生。

为了进一步对比体系的氧化效能,引入参数 $R_{ct} \left(R_{ct} = \int [OH] dt / \int [O_3] dt \right)$,其物理意义是: 在一个特定的体系中, R_{ct} 大小代表了体系在一定时 间内羟基自由基与臭氧总量的比值^[17]。根据公式(1)、 (2)来求算不同体系的 R_{ct} 。

$$\ln\left(\frac{C_{t}}{C_{0}}\right) = -k_{G-C} \times C_{O_{3}}t = -k_{obs} \times t \quad (1)$$

$$k_{\text{G-C}} = k_{\text{O}_3-\text{M}} + k_{\text{OH-M}} R_{\text{ct}}$$
(2)

式中, C_t 为反应t 时刻有机物的浓度(mmol·L⁻¹); C_0 为有机物的初始浓度 (mmol·L⁻¹); k_{G-C} 总反 应速率常数(L·mol⁻¹·s⁻¹); C_{O_3} 为液相中臭氧 浓度; k_{obs} 为表观反应速率常数(S⁻¹); k_{O_3-M} 为 臭氧与有机物反应速率常数(L·mol⁻¹·s⁻¹); k_{OH-M} 为羟基自由基与有机物反应速率常数

(L \cdot mol $^{-1} \cdot s^{-1}$) .

上述实验条件下,电化学-臭氧耦合氧化体系降解 NB 时液相中的臭氧浓度约为 0.0122 mmol·L⁻¹,而 单独臭氧化过程中,液相中臭氧浓度约为 0.022 mmol·L⁻¹。NB 与臭氧的反应速率常数 k_{O3-NB} 为 $0.09 \pm 0.02L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ [18],它与羟基自由基的反

应速率常数 $k_{\text{OH -NB}}$ 为3.9×10⁹L·mol⁻¹·s^{-1[19]}。根据 实验结果及公式(1)、(2),可以求得电化学与臭氧耦合 氧化体系 R_{ct} 值1.14×10⁻⁷比单独臭氧化的1.07×10⁻⁸ 大1个数量级,意味着该耦合氧化体系可产生更多的 羟基自由基。

3.3 电解与臭氧耦合氧化体系协同效应动力学 机制初探

根据电解法与臭氧氧化的一般特性及该耦合氧化 体系的特点,该耦合氧化体系可能存在作用机制包括



以下几点: ①阴极附近的强碱性条件促进了臭氧分解 产生高活性的羟基自由基(即实现了臭氧体系自由基 链的引发); ②O2在阴极还原为 H2O2,其共轭碱 HO2⁻ 进而分解臭氧产生羟基自由基; ③O2在阴极表面得到 电子形成 O2⁻, O2⁻催化臭氧分解产生羟基自由基; ④ 臭氧在阴极表面直接得到电子形成臭氧负离子,进而 分解为羟基自由基。

为了探明上述过程中的作用机制,考虑到阴极析 氢导致的强碱性环境,工作中在 pH=12 条件下降解了 乙酸(属典型臭氧难氧化物质),臭氧化 10min 后乙 酸的去除率仅为 6.6%,说明单纯 OH 对臭氧分解产生 羟基自由基的效率并不高。事实上,由于阴极表面析 氢而导致 OH 浓度的上升仅限在阴极表面极薄的液层 中(一般在 10⁻⁶~10⁻⁸ m 的数量级中),因此在该耦合 氧化体系中可能的作用机制[即①]可忽略。

另外,分析了溶解氧饱和下硫酸钠空白溶液在电还原过程 H₂O₂ 的产生情况,实验中测得其浓度在 3~6 mg•L⁻¹。可以看出,在本实验条件下氧气可在阴极还 原为 H₂O₂,当通入臭氧化氧气后便不能检测到 H₂O₂的产生,说明阴极附近的偏碱性环境有利于其催化臭氧产生羟基自由基。

实验中对比了 O₃/O₂和 O₂对光催化体系光电流大 小的影响,结果表明当通入臭氧化氧气后,光催化体 系的光电流明显较通入氧气时小。当一定波长的光子 激发 TiO₂, TiO₂材料表面形成电子空穴对(e'/h⁺), 若在该体系中通入某些气体(如 N₂、O₃或 O₂),这 些气体可能会得到 TiO₂材料表面由光子激发产生的 光生电子,影响光电催化中光电流的大小。由于第③ 种可能的速控步骤是氧分子在阴极表面获得电子,O₂⁻ 与臭氧的反应不会导致光电流的明显变化。因此,O₃ 能在光阳极表面有效地获得光生电子,进而降低光电 流的大小。而产生的臭氧负电离子对体系有效产生羟 基自由基是极为重要的。

综上所述,电化学-臭氧耦合氧化体系产生显著协 同效应的主要因素有2个:①臭氧在阴极表面得到电 子生成臭氧负离子;②溶解氧在阴极表面发生还原反 应生成H₂O₂,其中前者在这个过程中起主导作用。

3.4 电流密度对硝基苯降解速率的影响

图 5 为电流密度对硝基苯降解表观速率常数的影响。当电流密度小于 50 mA•cm⁻²时,硝基苯降解的表观速率常数随着电流密度的增加而增加,当电流密度

大于 50 mA•cm⁻²时,电流密度的增加对硝基苯的降解 表观速率常数几乎没有影响,说明此时臭氧在阴极表 面得到电子形成臭氧负离子的速率取决于臭氧从本体 溶液到阴极表面的传质速率。由上述结果可知,该耦 合氧体系在这个条件下具有最高的氧化降解效率。



Figure 5. Effect of current density on degradation efficiency of NB

图5电流密度对硝基苯降解速率的影响

4 结论

(1)通过降解硝基苯的实验结果表明,电化学与臭氧 耦合氧化体系具有明显的协同效应,在本实验条件下 处理 10 min 时,电化学-臭氧耦合氧化体系对分别为 96.4%,而单独电化学氧化与单独臭氧氧化对硝基苯浓 度的去除率降解之和仅有 62.1%。

(2)氧还原过程 H₂O₂浓度和光电流的测试结果表明, 电化学与臭氧耦合氧化体系主要的协同机制包括以下 两点:①O₂在阴极还原的 H₂O₂,阴极附近的偏碱性环 境促使其共轭碱的形成;②臭氧可在阴极表面直接得 到电子生成臭氧负离子,从而有效地促进了羟基自由 基的产生。其中后者起主导作用。

(3)不同电流密度下该耦合氧化体系降解硝基苯的速 率常数表明,当电流密度大于 50 mA•cm⁻²时,臭氧在 阴极表面得到电子形成臭氧负离子的速率取决于臭氧 从本体溶液到阴极表面的传质速率。

References (参考文献)

 Chu L Y, Liao C H, Fang X. Supercritical water oxidation of printing and dyeing wastewater[J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(8): 84-86.
 褚旅云,廖传华,方向. 超临界水氧化法处理高含量印染废水 研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(8): 84-86.



- [2] Zhang H Y, Lu X M, Liu Z Y, et al. Treatment of degradation-resistant pesticide wastewater with high salinity by wet air oxidation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(3): 417-421. 张红艳,陆雪梅,刘志英,等. 湿式氧化法处理高盐度难降解 农药废水[J]. 化工进展, 2007, 26(3): 417-421.
- [3] Gogate P R, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment: hybrid methods[J]. Advances in Environmental Research, 2004, 8: 553-597.
- Yan Y, Du Y F, Yao B H, *et al.* Sonochemical degradation of crystal violet[J]. *Chemical Researches*, 2005, 16(4): 70-73.
 闫烨, 杜永峰, 姚秉华,等. 声化学降解染料结晶紫的研究[J].
 化学研究, 2005, 16(4): 70-73.
- [5] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. Catal Today, 1999, 53: 51-59.
- [6] Chen T Y, Kao C M, Hong A, et al. Application of ozone on the decolorization of reactive dyes-Orange-13 and Blue-19[J]. Desalination, 2009, 249(3): 1238-1242.
- [7] Tong S P, Zhang T M, Ma C A. Oxygen Evolution Behavior of PTFE-F-PbO₂ Electrode in H₂SO₄ Solution[J]. *Chinese Journal* of Chemical Engineering, 2008, 16(6): 885-889
- [8] Tao Y C, Tao J Z. Environmental Electrochemistry[M]. Chemical Industry Press, 2003

陶映初, 陶举洲. 环境电化学[M]. 化学工业出版社, 2003

- [9] Ma J, Liu Z Q, Yu Q Y, et al. Advances in heterogeneous catalyzed ozonation in water treatment[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2009, 26: 1-15 马军,刘正乾,虞启义,等. 臭氧多相催化氧化除污染技术研究动态[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2009, 26: 1-15
- [10] Kishimoto N, Morita Z, Tsuno H, Omura T. Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis[J]. Water Research, 2005, 39: 4661-4672

- [11] Kishimoto N, Nakagawa T, Asano M, Abe M, Yamada M, Ono Y. Ozonation combined with electrolysis of 1,4-dioxane using a two-compartment electrolytic flow cell with solid electrolyte[J]. *Water Research*, 2008, 42: 379-385
- [12] Tong S P, Ma C A, Feng H. A novel PbO₂ electrode preparation and its application in organic degradation [J]. Electrochim Acta, 2008, 53: 3002-3006
- [13] Analytical Methods of Water and Wastewater (4th edition) [M]. China Environment Science Press, 2002, 467-470. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 中国环境科学出版社, 2002, 467-470
- [14] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. Water Research, 1981, 15(4):449–456
- [15] Sellers R M. spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate[J]. *The Analyst*, 1980, 150: 950-954
- [16] Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. electrochemically assisted photocatalysis. TiO2 particulate film electrode for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. J.Phys.Chem., 1993, 97: 9040
- [17] Elovitz M S, Von G U. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes I: The R_{ct} concept[J]. Ozone Science & Engineering, 1999, 21:239–260
- [18] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: Non-dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983, 17 (2):173–183
- [19] Javier B F, Francisco J R, Juan L A, et al. Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions[J]. Water Research, 2007, 41(18): 4073–4084.