

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 H_2O_2 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 H_2O_2 generated from reduction of oxygen. Both $\cdot O_3$ and H_2O_2 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 O_3 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 H_2O_2 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 H_2O_2 。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•cm²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

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)

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

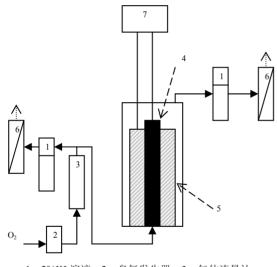


是臭氧类高级氧化技术自由基反应历程的引发反应。显然,这个现象为建立一种高效而又彻底的氧化技术提供了一种新的途径。目前,已有个别国外学者 Kishimoto 等^[10,11]对电化学与臭氧氧化耦合技术进行了初步的研究,但这些报道仅停留在对水样处理效果的表观分析上,相应动力学机制的分析还没有涉及,对其的进一步发展缺乏应有的理论指导。

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



1—2%KI 溶液 2—臭氧发生器 3—气体流量计
 4—阳极 (β-PbO₂ 电极) 5—阴极 (不锈钢网)
 6—臭氧破坏器 7—稳压直流电源

Figure 1. Experimental setup 图 1 实验装置工艺流程图

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],不锈钢网为阳极,工作电极有效面积为 160 cm²。目标

有机物为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NB,电解质为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 溶液。每次实验的溶液体积为 1 L。

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 $^{[14]}$ 。 H_2O_2 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 TiO $_2$ /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 Na $_2$ SO $_4$ 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•cm²,臭氧产量为53.05 mg•min¹,气体流量为0.67 dm³•min¹)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。

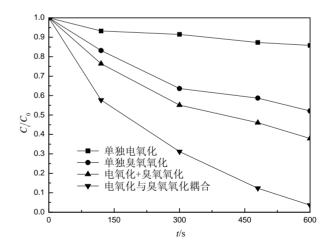


Figure 2. Changes of NB concentration in the processes of electrolysis, ozonation and electrolysis-ozonation

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 *U*



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 1.83×10⁻⁴ 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。

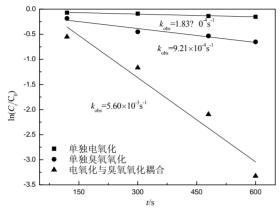


Figure 3. Determination of the $k_{\rm obs}s$ in the process of electrolysis, ozonation and electrolysis-ozonation

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 kobs 8 的确定

3.2 叔丁醇对降解效果的影响

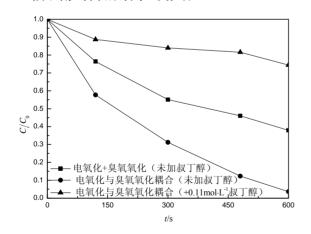


Figure 4. Effect of tert-Butyl alcohol on the efficiency of NB degradation by electrolysis-ozonation

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 $R_{\rm ct}\left(R_{\rm ct} = \int \left[{\rm OH}\right]dt \left/\int \left[{\rm O}_3\right]dt\right)$,其物理意义是: 在一个特定的体系中, $R_{\rm ct}$ 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 $R_{\rm ct}$ 。

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

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

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

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 $0.0122~\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,而单独臭氧化过程中,液相中臭氧浓度约为 $0.022~\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 NB 与臭氧的反应速率常数 $k_{\text{O3}-\text{NB}}$ 为 $0.09 \pm 0.02 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{[18]}$,它与羟基自由基的反应速率常数 $k_{\text{OH}-\text{NB}}$ 为 $3.9 \times 10^9 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{[19]}$ 。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); ② O_2 在阴极还原为 H_2O_2 ,其共轭碱 HO_2 进而分解臭氧产生羟基自由基; ③ O_2 在阴极表面得到电子形成 O_2 , O_2 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 H_2O_2 的产生情况,实验中测得其浓度在 $3\sim6$ $mg \cdot L^{-1}$ 。可以看出,在本实验条件下氧气可在阴极还原为 H_2O_2 ,当通入臭氧化氧气后便不能检测到 H_2O_2 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 H_2O_2 ,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•cm²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。

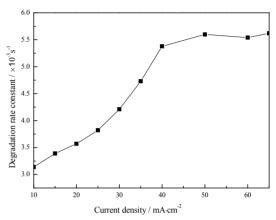


Figure 5. Effect of current density on degradation efficiency of NB 图 5 电流密度对硝基苯降解速率的影响

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 H_2O_2 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: $①O_2$ 在阴极还原的 H_2O_2 ,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 Treat*ment, 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.
- [4] 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.