

不锈钢片感应电芬顿法降解氯化苄

张悦^{1,2}, 高宇³, 刘莉³, 柏聪聪³, 史传国^{1,3*}

¹南通大学公共卫生学院, 江苏 南通

²江苏工程职业技术学院团委, 江苏 南通

³南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2021年8月23日; 录用日期: 2021年10月11日; 发布日期: 2021年10月18日

摘要

构建石墨为阴阳极、不锈钢片为感应电极的感应电芬顿体系降解处理氯化苄。研究初始pH值、电流、电解时间、30% H₂O₂投加量等因素对氯化苄去除率影响。对于10 mL模拟废水, 初始pH为3、恒定电流0.3 A、电解时间为40 min、30% H₂O₂投加量为1 mL时, 氯化苄去除率达83%。不锈钢片感应电芬顿法降解氯化苄为难降解有机污染物处理提供新途径。

关键词

氯化苄, 电芬顿, 不锈钢片阳极

Benzyl Chloride Degradation in Inductive Electro-Fenton Process with Stainless Steel Sheets

Yue Zhang^{1,2}, Yu Gao³, Li Liu³, Congcong Bai³, Chuanguo Shi^{1,3*}

¹Department of Public Health, Nantong University, Nantong Jiangsu

²The Communist Youth League, Jiangsu College of Engineering and Technology, Nantong Jiangsu

³Department of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 23rd, 2021; accepted: Oct. 11th, 2021; published: Oct. 18th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 张悦, 高宇, 刘莉, 柏聪聪, 史传国. 不锈钢片感应电芬顿法降解氯化苄[J]. 物理化学进展, 2021, 10(4): 195-201. DOI: 10.12677/japc.2021.104019

Abstract

The inductive electro-Fenton process was constructed for the degradation treatment of benzyl chloride with graphite as the cathode and anode and stainless steel sheets as the inductive electrode. The influence of initial pH value, constant current, electrolysis time and initial H_2O_2 dosage on the degradation of benzyl chloride were studied. For 10 mL simulated wastewater, when the initial pH is 3, the current is 0.3 A, the electrolysis time is 40 min, and the volume of 30% H_2O_2 is 1 mL, the degradation effect reaches 83%. The inductive electro-Fenton system device with stainless steel sheets as inductive electrodes for the degradation of benzyl chloride provides a new way for the degradation of refractory organic pollutants.

Keywords

Benzyl Chloride, Inductive Electro-Fenton, Stainless Steel Sheets Inductive Electrode

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电芬顿法(electro-Fenton)将电化学引入芬顿体系中,利用电化学生成 Fe^{2+} , 再与 H_2O_2 反应,作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的持续来源[1]。与传统芬顿法相比,电芬顿法具有试剂用量少、设备简单、易于自动化等独特优势,近年来在难降解有机废水处理领域备受关注。其中,感应电芬顿有效集成电场感应与芬顿体系,极大提升了电解效率,而且含铁污泥产量大幅度减少[2]。鉴于廉价易于成型的不锈钢片在电化学领域应用广泛[3] [4] [5]以及氯化苄的来源广危害大,采用石墨为阴阳电极和不锈钢片为感应电极构建感应电芬顿体系,研究初始 pH 值、电流、电解时间、30% H_2O_2 加入浓度等对氯化苄去除率影响及其去除机理,为氯化苄的高效低成本降解提供新思路。

2. 实验

2.1. 实验仪器及试剂

可调式直流稳压稳流电源(HY3005ET)及气相色谱仪(SP-6800A)分别购自杭州华谊电子实业有限公司和杭州鑫茂科学仪器有限公司。200.00 mg/L 氯化苄(分析纯,上海易恩化学技术有限公司)储备液配置:向 500 mL 容量瓶中加入 90.9 μL 氯化苄溶液和少许无水乙醇,加入 0.3373 g 硫酸钾(分析纯,西陇科学股份有限公司),超声,蒸馏水定容,封存备用。304 不锈钢片(厚度 30 μm)购自上海宝钢集团。30%双氧水(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司)、硫酸(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司)等均从南通默克化学试剂公司购买。所有试剂均直接使用,未纯化。

2.2. 不锈钢片感应电芬顿系统

不锈钢片感应电芬顿系统由可调式直流稳压稳流电源、电解池、导线、不锈钢片和石墨组成(图 1)。电解池玻璃称量瓶(每次实验废水量为 10 mL);阳极及阴极为纯石墨电极(半径为 0.25 cm,高为 6 cm);

感应电极为不锈钢片(长为 6 cm, 宽为 0.5 cm), 可调式直流稳压稳流电源的电压可调范围为 0~30 V, 电流可调范围为 0~5 A。

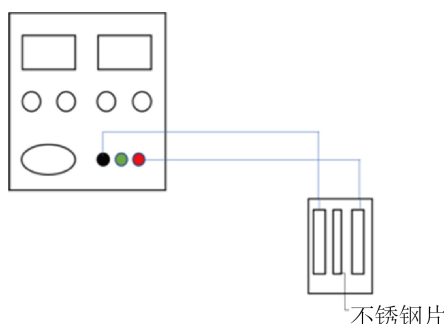


Figure 1. Schematic illustration of inductive electro-Fenton process with stainless steel sheets

图 1. 不锈钢片感应电芬顿系统示意图

2.3. 氯化苳废水处理

向电解池中加入 10 mL 氯化苳废水, 用稀 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH; 以石墨为阴阳极, 不锈钢片为感应电极, 如图 1 所示连接; 可调式直流稳压稳流电源调节为恒电流模式, 室温下电解, 每隔一段时间, 取样一次, 经滤纸过滤后, 存放于管中, 做好标记, 气相色谱法分析。

2.4. 测定方法

进样 1 μL 无水乙醇辅助溶解的氯化苳储备液, 分别记录其保留时间。取不同降解时间氯化苳溶液进样, 记录保留时间及峰高等参数, 以保留时间定性, 以峰高为标准工作曲线定量。色谱条件: HP-5 弹性石英毛细管色谱柱, 柱温 110°C , 进样器温度 230°C , 氮气载气流量 60 mL/min, 进样方式为不分流进样, 进样量 3 μL , 检测器为氢火焰离子化检测器。

去除率计算公式: $R = [(c_0 - c_t) / c_t] \times 100\%$

式中: R——氯化苳去除率, %;

c_0 ——氯化苳初始浓度, g/L;

c_t ——电解后氯化苳浓度, g/L。

3. 结果与讨论

3.1. 感应电芬顿降解氯化苳机理推测

图 2 为氯化苳废水降解处理后气相色谱图。保留时间为 1.9 min 和 4.0 min 色谱峰分别对应乙醇(辅助溶剂)和氯化苳, 其余色谱峰则对应氯化苳降解过程的中间产物。结合文献资料[6]以及色谱图, 推测氯化苳在感应电芬顿体系中的可能降解机理: 感应电芬顿体系产生的高能态 $\cdot\text{OH}$ 进攻氯化苳的侧链, 氧化为苯甲醛、苯甲醇、苯甲酸等, 再进一步破坏苯环, 形成链状烯炔、链状烯醛、链状烯醇, 然后再分解生成小分子酸, 最终被催化分解为水和二氧化碳。

3.2. 初始 pH 的影响

废水的初始 pH 值是电芬顿降解难降解有机污染物关键因素之一。控制电解时间 40 min, 恒定电流为 0.3 A, 不另加 H_2O_2 , 废水初始 pH 值设置 2、3、4、5、6, 研究不同初始 pH 对氯化苳去除率的影响。

如图 3, 在 pH 大于 3 时, 氯化苄去除率随 pH 升高逐渐降低, 这是由于阴极生成的 H_2O_2 在较高的 pH 条件下会分解为水和氧气, 导致生成的高能态 $\cdot\text{OH}$ 量减少, 而 pH 小于 3 时, 去除率也明显降低, 是因为在强酸性条件下, H^+ 容易被阴极还原成 H_2 , 同样抑制 H_2O_2 产生[7]。因此, 选择废水的初始 pH 为 3。

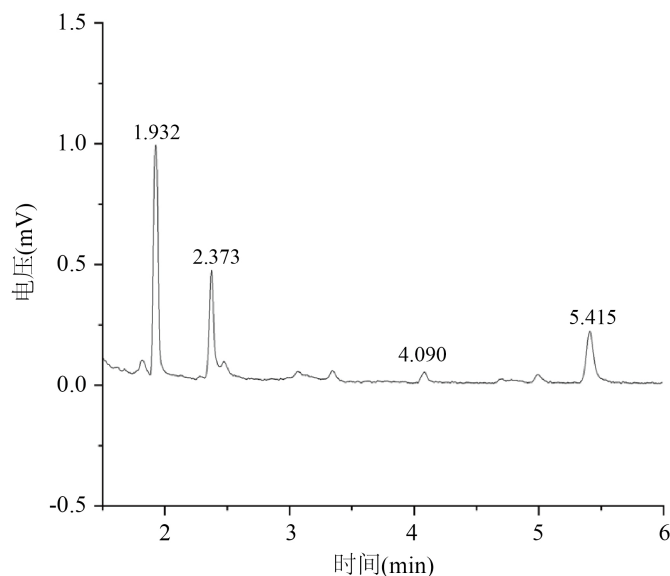


Figure 2. Gas chromatogram of benzyl chlorides with the degradation by inductive electro-Fenton

图 2. 氯化苄感应电芬顿降解后气相色谱图

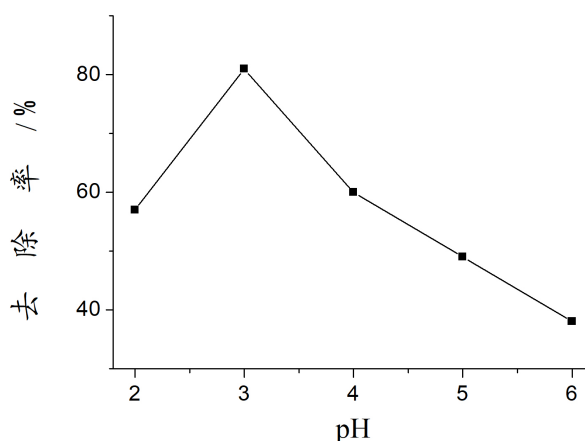


Figure 3. Influence on benzyl chloride degradation of pH

图 3. pH 对氯化苄降解的影响

3.3. 恒定电流的影响

恒定电流值大小对电芬顿降解氯化苄也有非常重要的影响。恒定电流不仅影响阴阳极的反应速率及电流效率, 还影响电芬顿系统的处理能力[8]。为确定反应的最佳电流, 控制 pH 为 3, 电解时间 20 min, 不另加 H_2O_2 , 分别研究恒定电流为 0.1 A、0.2 A、0.3 A、0.4 A、0.5 A 时, 氯化苄去除率, 结果如图 4。电流过高或过低对氯化苄废水的去除效果均不理想。电流较低时, 生成的 Fe^{2+} 较少, 导致与 H_2O_2 反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 较少, 去除率也随之降低[8]; 电流过高, 阴阳电极的极化程度提高, 增加能耗, 同时加速 H_2O_2

分解[9]。所以选择恒电流 0.3 A。

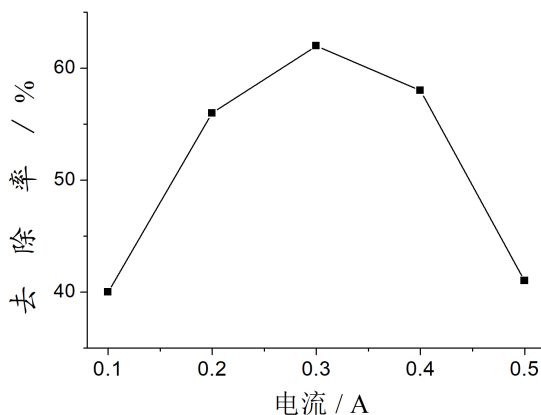


Figure 4. Influence on benzyl chloride degradation of constant current

图 4. 恒定电流对氯化苄降解的影响

3.4. 电解时间的影响

控制初始 pH 为 3, 恒定电流 0.3 A, 30% H_2O_2 加入量为 1.0 mL, 分别研究电解时间为 10 min、20 min、30 min、40 min 以及 50 min 时, 氯化苄去除率。由图 5, 随着电解时间不断增加, Fe^{2+} 的浓度不断升高, 氯化苄去除率逐渐增大, 但当时间到达 40 min 后, 再延长反应时间, 发现去除率的变化不大。一方面是因为在实验过程中, 废水中氧气量基本固定, 因此阴极生成的 H_2O_2 也是恒定的[9]; 随着时间延长, 感应电极中 Fe^{2+} 浓度不断增长, 当过量时, Fe^{2+} 便会与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应 $\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ [10], 从而消耗大量的 $\cdot\text{OH}$, 降低了反应体系的氧化能力。因此, 反应时间保持在 40 min 即可达到较好去除率。

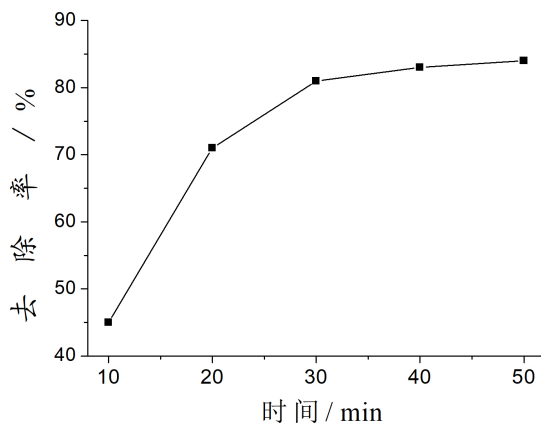


Figure 5. Influence on benzyl chloride degradation of electrolysis time

图 5. 电解时间对氯化苄降解的影响

3.5. H_2O_2 投加量的影响

感应电芬顿体系虽然自身可以产生 H_2O_2 , 但 H_2O_2 是芬顿反应中必不可少的因素。控制初始 pH 为 3, 恒定电流 0.3 A, 电解时间 40 min, 研究 30% H_2O_2 加入量分别为 0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL 时,

氯化苄的去除率。如图 6, 向感应电芬顿体系中额外加入 H_2O_2 可提升氯化苄去除率, 但幅度不大, 而且 H_2O_2 过量会发生副反应 $\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [11], 从而降低去除率。为了节约成本, 可以选择不另加或少加不超过 1 mL 的 30% H_2O_2 。

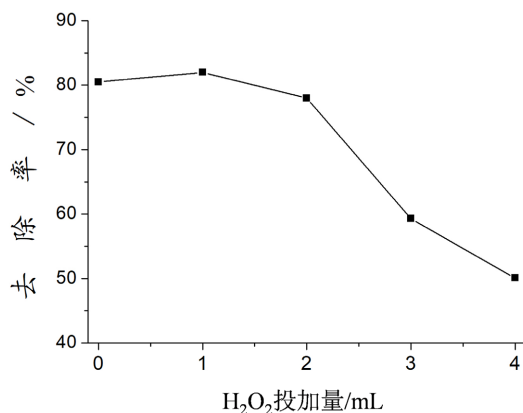


Figure 6. Influence on benzyl chloride degradation of H_2O_2 doses

图 6. H_2O_2 投加量对氯化苄降解的影响

4. 结论

以石墨为阴阳极, 不锈钢片为感应电极, 构建电化学与芬顿法相结合的感应电芬顿体系, 成功用于氯化苄废水处理。对 10 mL 氯化苄废水, pH = 3、恒定电流 0.3 A、电解时间为 40 min, H_2O_2 投加量为 1.0 mL 时, 氯化苄去除率最高可达 83%, 效果显著。

使用不锈钢片感应电芬顿体系处理氯化苄废水可为难降解废水处理提供有益的新借鉴。

基金项目

国家自然科学基金(21375067)、江苏省大学生创新训练计划项目(20211030413H)。

参考文献

- [1] Li, T., Zheng, T., Liu, Y.L., *et al.* (2020) A Novel Electro-Fenton Process Characterized by Aeration from Inside a Graphite Felt Electrode with Enhanced Electro Generation of H_2O_2 and Cycle of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. *Journal of Hazardous Materials*, **396**, 21-24. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122591>
- [2] 翟俊, 李达彦. AOS 联合感应电芬顿去除土壤中荧蒽的效果[J]. 中国给水排水, 2020, 36(11): 87-90+96.
- [3] Huo, X.L., Qi, J.F., He, K.C., *et al.* (2020) Stainless Steel Sheets as the Substrate of Disposable Electrochemicalsensors for Analysis of Heavy Metals or Biomolecules. *Analytica Chimica Acta*, **1124**, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.018>
- [4] Kitte, S.A., Li, S., Nsabimana, A., *et al.* (2019) Stainless Steel Electrode for Simultaneous Stripping Analysis of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II). *Talanta*, **191**, 485-490. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.066>
- [5] Kitte, S.A., Gao, W., Zholidov, Y.T., *et al.* (2017) Stainless Steel Electrode for Sensitive Luminolelectrochemiluminescent Detection of H_2O_2 , Glucose, and Glucose Oxidase Activity. *Analytical Chemistry*, **89**, 9864-9869. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01939>
- [6] 张斌. 模拟太阳光均相/非均相 Fenton 对氯化苄降解性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018.
- [7] 乔楠楠, 等. 复极性粒子电-Fenton 技术降解苯酚废水研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 3325-3330.
- [8] 李海涛, 李鑫钢, 李玉平, 曹宏斌. 阴阳极协同作用电催化深度处理焦化废水[J]. 化工进展, 2009, 28(s2): 98-102.

-
- [9] Ganzenko, O., Trelu, C., Oturan, N., *et al.* (2020) Electro-Fenton Treatment of a Complex Pharmaceutical Mixture: Mineralization Efficiency and Biodegradability Enhancement. *Chemosphere*, **253**, 47-51.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126659>
- [10] Yu, X.F., Fu, W.N., Jiang, M.H., *et al.* (2020) Automatic Microbial Electro-Fenton System Driven by Transpiration for Degradation of Acid Orange 7. *Science of the Total Environment*, **725**, 67-69.
- [11] 李民. 微波强化 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}_2$ 处理准好氧矿化垃圾床尾水中难降解有机物[D]: [硕士学位论文]. 成都: 四川师范大学, 2018.