

不锈钢片阳极电芬顿技术降解氯化苄研究

张悦¹, 沈芸², 牛晓燕², 史传国^{2*}

¹南通大学公共卫生学院, 江苏 南通

²南通大学化学化工学院, 江苏 南通

Email: *shichuanguo@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月16日; 录用日期: 2021年8月6日; 发布日期: 2021年8月23日

摘要

以不锈钢为阳极和石墨为阴极, 自制电-Fenton体系降解氯化苄模拟废水。研究30% H_2O_2 投加浓度、初始pH值、电流密度、电解时间等影响因素, 确定氯化苄最佳去除条件及其去除率。氯化苄浓度采用气相色谱法测定。结果表明, 初始pH为3、电流密度为3 mA/cm²、电解时间为40 min, 30% H_2O_2 投加浓度30%时, 氯化苄去除率达70%以上。不锈钢阳极的电-Fenton法降解氯化苄, 环保节能, 设备简单, 操作方便, 性能稳定, 为难降解污染物处理提供新思路。

关键词

氯化苄, 电芬顿, 不锈钢片阳极

Study of Benzyl Chloride Degradation in Electro-Fenton Technology with Stainless Steel Sheets Anode

Yue Zhang¹, Yun Shen², Xiaoyan Niu², Chuanguo Shi^{2*}

¹School of Public Health, Nantong University, Nantong Jiangsu

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Email: *shichuanguo@ntu.edu.cn

Received: Jul. 16th, 2021; accepted: Aug. 6th, 2021; published: Aug. 23rd, 2021

Abstract

The degradation of benzyl chloride in simulated wastewater was studied by using a self-made

*通讯作者。

文章引用: 张悦, 沈芸, 牛晓燕, 史传国. 不锈钢片阳极电芬顿技术降解氯化苄研究[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 97-103. DOI: 10.12677/japc.2021.103010

electron-Fenton system device with stainless steel sheets as anode and graphite as cathode. The factor experiments were carried out to adjust the influence of initial H_2O_2 dosage, initial pH value, current density and electrolysis time on the degradation of benzyl chloride, the best degradation conditions and degradation rate of benzyl chloride were determined. The concentration of benzyl chloride was determined by gas chromatography. The results of factor experiment show that when the initial pH is 3, the current density is 3 mA/cm^2 , the electrolysis time is 40 min, and the concentration of $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ is 30%, the degradation effect is the best and more than 70%. Electro-Fenton system device with stainless steel sheets as anode for the degradation of benzyl chloride is simple, the operation is convenient, and the performance of electrolysis system is stable, and providing new idea for the degradation of refractory organic pollutants.

Keywords

Benzyl Chloride, Electro-Fenton, Stainless Steel Sheets Anode

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

氯化苄是常用的重要化工和医药中间体, 来源广危害大[1], 其废水必须进行有效处理。常用的共沸蒸馏[2]和好氧活性污泥处理氯化苄废水[3], 很难将其处理彻底。高级氧化工艺处理速率快, 但太阳光下催化降解氯化苄[4], 去除率仅为 50%。均相/非均相太阳光 Fenton 降解氯化苄[1], 减少了 Fe^{2+} 用量, 提高 H_2O_2 利用率, 仍存在太阳能利用率不高及设备昂贵等问题。电-Fenton 法具有能耗低和易于调控等优点, 成为难降解有机废水处理的研究热点[5]。近年来, 不锈钢片因廉价易得在电化学领域备受关注[6] [7] [8]。以不锈钢片为阳极和石墨为阴极, 自制电-Fenton 体系装置用于氯化苄降解, 研究了 $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 加入浓度、初始 pH 值、电流密度、电解时间对其去除率的影响, 从而确定最佳降解条件及其降解率, 从而为氯化苄等难降解污染物处理提供实验数据和借鉴。

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。氯化苄(分析纯, 上海易恩化学技术有限公司)储备液浓度为 0.050 g/L , 加入无水 Na_2SO_4 (分析纯, 西陇科学股份有限公司), 保持浓度约为 10 g/L , 静置封存备用。304 不锈钢片(厚度 $30 \mu\text{m}$)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. 不锈钢片阳极电-Fenton 系统

不锈钢片阳极电-Fenton 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。电解池为有机玻璃材料(容量为 10 mL , 每次实验废水量为 10 mL); 阳极为不锈钢片(长为 6 cm , 宽为 0.5 cm), 阴极为纯石墨电极(半径为 0.25 cm , 高为 6 cm); 可调式直流稳压稳流电源的电压可调范围为 $0\sim 30 \text{ V}$, 电流可调范围为 $0\sim 5 \text{ A}$ 。电解装置如图 1。

2.3. 测定方法

加入 6 mL 正己烷溶剂对每次降解后的样品进行萃取, 存放于比色管中, 做好标记, 用气相色谱测定其中氯化苯含量。色谱条件: HP-5 弹性石英毛细管色谱柱, 柱温 110℃, 进样器温度 200℃, 氮气载气流量 70 mL/min, 进样方式为不分流进样, 进样量 3 μ L, 检测器为氢火焰离子化检测器。以保留时间定性, 标准工作曲线定量。

去除率计算公式:

$$R = [(c_0 - c_t) / c_t] \times 100\%$$

式中: R ——氯化苯去除率, %;

c_0 ——氯化苯初始浓度, g/L;

c_t ——电解后氯化苯浓度, g/L。

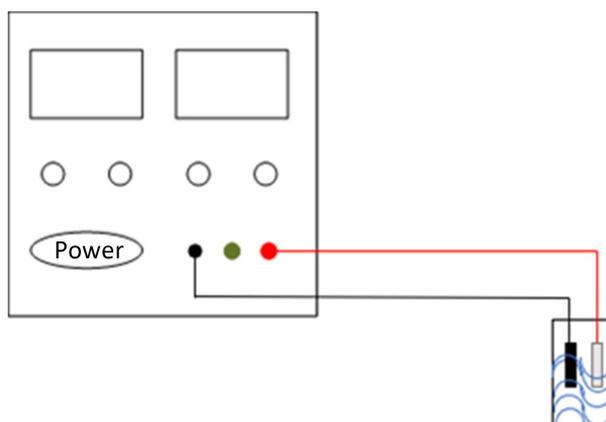


Figure 1. Schematic illustration of eletro-Fenton

图 1. 电-Fenton 装置示意图

3. 结果与讨论

3.1. 正交实验分析

正交实验设计是常用的实验方法, 可研究不同要素各个水平对实验结果的影响。

根据芬顿高级氧化法降解氯化苯的机理[1], 推测电芬顿体系降解氯化苯的可能机理为: 电芬顿体系中产活性 \cdot OH 的作用下, 氯化苯的氯被取代, 进而 \cdot OH 进攻苯环, 使苯环断裂, 生成小分子有机物, 最后被分解为 CO_2 和 H_2O_2 。因此, 废液的初始 pH、 H_2O_2 投加浓度、电流密度以及电解时间都会影响氯化苯的去除率。根据研究内容, 固定氯化苯废水量为 10 mL, 设计四因素三水平正交实验表, 见表 1。

Table 1. Four factors three levels of orthogonal experiments table

表 1. 四因素三水平正交实验表

水平	初始 pH	H_2O_2 投加量 mL	电流密度 mA/cm^2	电解时间 min
1	2	1.5	1	10
2	3	3.0	2	15
3	5	4.5	3	20

四因素三水平的正交实验结果和分析如表 2 和表 3 所示。

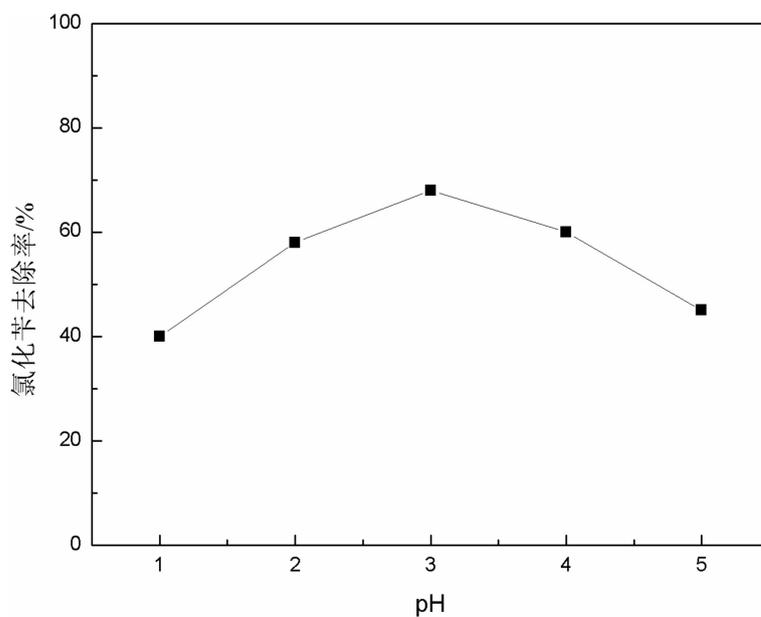
Table 2. Results of orthogonal experiments**表 2.** 正交实验结果

水平	初始 pH	H ₂ O ₂ 投加量 mL	电流密度 mA/cm ²	电解时间 min	氯化苄去除率%
1	2	1.5	1	10	47.68
2	2	3.0	2	15	45.76
3	2	4.5	3	20	50.47
4	3	1.5	2	20	68.59
5	3	3.0	3	10	56.13
6	3	4.5	1	15	60.21
7	5	1.5	3	15	40.35
8	5	3.0	1	20	53.37
9	5	4.5	2	10	58.52

Table 3. Discussion of results of orthogonal experiments**表 3.** 正交实验结果分析

	初始 pH	H ₂ O ₂ 投加量 mL	电流密度 mA/cm ²	电解时间 min
K ₁	143.91	152.62	161.26	162.33
K ₂	180.93	155.72	168.87	146.32
K ₃	152.24	169.20	142.24	168.43
R	37.02	16.58	26.63	22.11

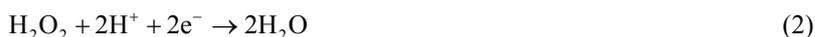
表 2 正交实验结果表明, 对于固定量为 10 mL 的氯化苄模拟废水, 降解最佳条件为: pH = 3, 电流密度为 2 mA/cm², H₂O₂ 投加量为 1.5 mL, 此时出去率最佳, 为 68.59%。由表 3 可得, 使用电-Fenton 法处理氯化苄废水, 影响其去除效率的优先顺序为初始 pH > 电流密度 > 电解时间 > H₂O₂ 投加量。

**Figure 2.** Influence on benzyl chloride degradation of pH**图 2.** pH 对氯化苄降解的影响

3.2. 初始 pH 的影响

控制电流密度为 2 mA/cm^2 ，电解时间为 20 min ， $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 投加量为 1.5 mL ，考察不同 pH 对废水中氯化苄去除率的影响。

由图 2，模拟废水的 pH 值对氯化苄去除率影响较大。pH 值为 3 时去除氯化苄效果最好，说明偏碱和过酸性条件下都会阻止有机物降解。由反应式(1)和(2)可知，pH 太低会阻止 Fe^{3+} 转变成 Fe^{2+} ，从而降低了 Fe^{2+} 产率，同时消耗了 H_2O_2 ，氯化苄去除率变低。pH 过高时， Fe^{2+} 会被氧化生成 Fe^{3+} 而失去催化能力，随着不锈钢电极不断释放铁离子并不断生成沉淀，溶液黏度增大，传质效率降低，所以氯化苄去除率下降[9]。反应式(1)和反应式(2)表示如下：



3.3. 电流密度的影响

控制初始 pH 为 3，电解时间为 20 min ， $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 投加量为 1.5 mL ，考察不同电流密度对废水中氯化苄去除率的影响。如图 3。

电流密度过高或过低均不利于氯化苄废液去除。电流密度过低，由反应式(1)可知，不锈钢电极中铁的溶解量减少，从而生成的 Fe^{2+} 减少，与 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 的量也减少，从而降低了氯化苄去除率。电流密度升高，阴极输出和阳极得到的电量增多，促进 $\cdot\text{OH}$ 等氧化剂的生成，从而提高氯化苄的去除率[10]。然而，电流密度过大，会使阴阳两极极化程度升高，能耗也增大[11]，并发生如反应式(2)的副反应，不仅使 H_2O_2 分解，而且也会使阳极反应溶解的 Fe^{2+} 过量。综合考虑，选择电流密度为 3 mA/cm^2 。

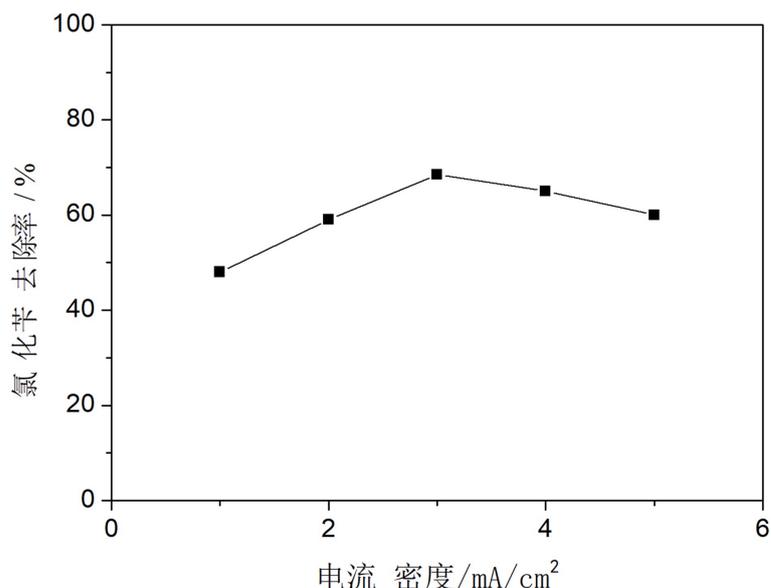


Figure 3. Influence on benzyl chloride degradation of current density

图 3. 电流密度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，电流密度为 3 mA/cm^2 ， $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 加入量为 1.5 mL ，考察不同电解时间对废水中氯化苄去除率影响。

由图4, 随着反应进程不断进行, 氯化苄去除率持续提高。在开始反应的40 min里, 氯化苄去除率不断增加, 但在进行反应的40 min后, 去除率逐渐保持平缓。这是因为反应初期阶段, 体系中 H_2O_2 浓度足够, 阳极不锈钢通过源源不断的电化学作用生成 Fe^{2+} , 由此促进 H_2O_2 分解, 产生具有强氧化性 $\cdot\text{OH}$, 从而对氯化苄进行降解[12]。随着反应的不不断进行, H_2O_2 不断消耗, pH升高, 阳极溶解的 Fe^{2+} 又氧化成 Fe^{3+} , 不仅阻碍反应生成 $\cdot\text{OH}$, 而且会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀[13]。因此, 反应时间应控制在40 min内。

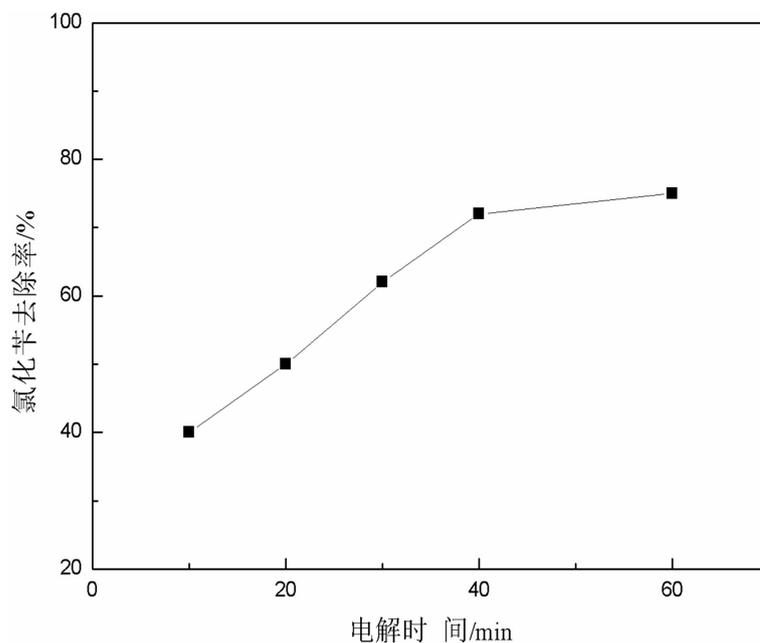


Figure 4. Influence on benzyl chloride degradation of electrolysis time

图4. 电解时间对氯化苄降解的影响

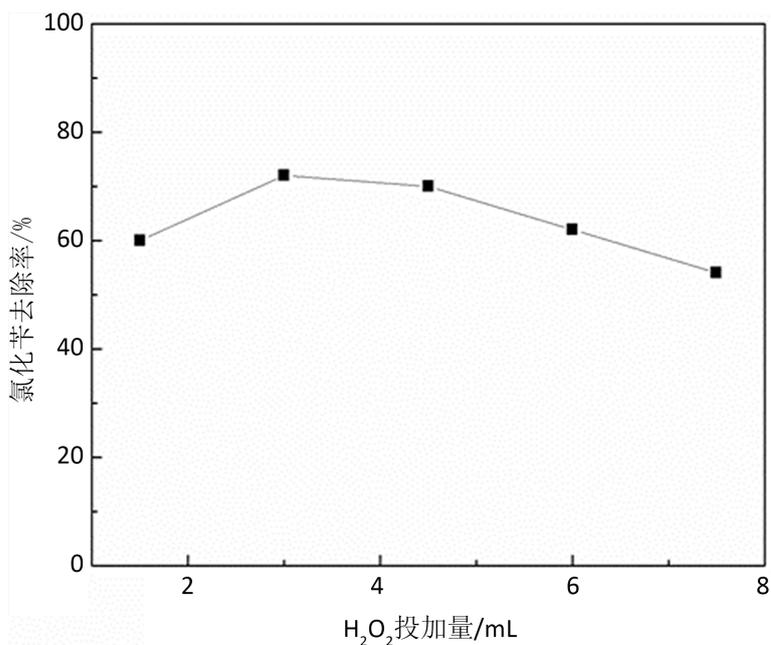


Figure 5. Influence on benzyl chloride degradation of H_2O_2 doses

图5. H_2O_2 投加量对氯化苄降解的影响

3.5. H₂O₂ 投加量的影响

控制初始 pH 为 3, 电流密度为 3 mA/cm², 考察不同 H₂O₂ 加入量对废水中氯化苯去除率的影响。

由图 5 所示, 在一定范围内, 随着 H₂O₂ 量不断增加, 氯化苯去除率随之增高, 当 H₂O₂ 加入量为 3.0 mL 时, 降解效果最好。H₂O₂ 加入量过低, 其与 Fe²⁺作用生成的·OH 减少, 氯化苯去除率降低。H₂O₂ 投加量过高, 副反应(3)发生, 导致高浓度 H₂O₂ 会阻碍·OH 的产生, 同时消耗了溶液中·OH 和 H₂O₂, 生成的·HO₂ 氧化性能比·OH 弱, 从而使氯化苯去除率降低[14]。副反应(3)如下:



4. 结论

采用不锈钢作阳极, 石墨为阴极, 首次把电-Fenton 法应用于氯化苯废水。对 10 mL 氯化苯废水, pH = 3、电流密度为 3 mA/cm², 电解时间为 40 min, H₂O₂ 投加量为 3.0 mL 时, 氯化苯去除率达 70%以上, 效果显著。为取得好的去除效果, 反应进程中应维持较低 pH。

使用电-Fenton 法降解氯化苯, 设备简单操作方便, 电解体系性能稳定, 降解效果明显优于物理化学法和光催化氧化法, 对处理类似难降解废水提供可靠的实验依据和新的借鉴。

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] 张斌, 罗子扬, 王凤鑫, 等. 模拟太阳光 Fenton 法催化降解氯化苯研究[J]. 化学与黏合, 2018, 40(1): 34-37+57.
- [2] 年立春. 氯化物车间废水治理的措施[J]. 中国氯碱, 2012(12): 37-38.
- [3] 姜宸, 濮文虹, 杨昌柱, 等. 连续流中好氧颗粒污泥处理氯化苯生产废水[J]. 水处理技术, 2017, 43(8): 58-62.
- [4] 孙嘉琦, 张婷婷, 杜亚倩, 等. 还原氧化石墨烯/二氧化钛于模拟太阳光下催化降解氯化苯的研究[J]. 广东化工, 2017, 44(15): 7-9+46.
- [5] 赵庆良, 黄慧彬, 丁晶, 等. 电 Fenton 技术的研究现状及应用进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(2): 6-11.
- [6] Huo, X.L., Qi, J.F., He, K.C., *et al.* (2020) Stainless Steel Sheets as the Substrate of Disposable Electrochemical Sensors for Analysis of Heavy Metals or Biomolecules. *Analytica Chimica Acta*, **1124**, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.018>
- [7] Kitte, S.A., Li, S.P., 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>
- [8] Kitte, S.A., Gao, W., Zholidov, Y.T., *et al.* (2017) Stainless Steel Electrode for Sensitive luminal Electrochemiluminescent detection of H₂O₂, Glucose, and Glucose Oxidase Activity. *Analytical Chemistry*, **89**, 9864-9869. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01939>
- [9] 黄进. 气相色谱法在废水分析中的应用[J]. 四川轻化工学院学报, 2004(2): 83-89.
- [10] 祝方, 欧文波, 程畅, 等. 牺牲阳极电 Fenton 法对垃圾渗滤液的降解[J]. 环境化学, 2013, 32(10): 1937-1942.
- [11] 杨建涛. 电-Fenton 法处理苯酚废水实验研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2010.
- [12] 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>
- [13] 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. *The Science of the Total Environment*, **725**, 67-69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138508>
- [14] 张锋. 电芬顿法降解苯酚废水的研究[J]. 广州化工, 2014, 42(10): 116-117+141.