

# Study on Degradation of Phenol by Electrochemical Oxidation

Jiaoyi Qu, Zhengliang Du, Yiya Wei, Lele Tan, Zhongyi Wang, Yingru Wang\*

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei  
Email: 1104087846@qq.com, \*wangyr96@163.com

Received: Nov. 16<sup>th</sup>, 2018; accepted: Dec. 2<sup>nd</sup>, 2018; published: Dec. 14<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

The simulated phenol wastewater was treated using electrochemical oxidation method and the effects of different anode materials, electrolysis voltage, plate spacing and electrolyte concentration on the degradation of phenol were investigated by orthogonal experiment. The experimental results show that under the conditions of electrolysis voltage of 9 V, steel plate as anode, plate spacing of 15 mm and electrolyte concentration of 0.09 mol/L, the phenol removal rate can reach 92.86%; COD<sub>Cr</sub> removal rate is 86.38%. Finally, Gas chromatography-mass spectrometry was used to detect and analyze the phenol solution treated under the optimal combination of experimental conditions, and the way of electrochemical oxidation to degrade phenol was discussed.

## Keywords

Electrochemical Oxidation, Phenol, Orthogonal Experiment

# 电化学氧化法降解苯酚研究

屈交毅, 都正良, 危依亚, 谭乐乐, 王忠义, 王莹茹\*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉  
Email: 1104087846@qq.com, \*wangyr96@163.com

收稿日期: 2018年11月16日; 录用日期: 2018年12月2日; 发布日期: 2018年12月14日

## 摘要

采用电化学氧化法对苯酚模拟废水进行处理, 通过正交实验法考察不同阳极材料、电解电压、极板间距和电解质浓度对苯酚降解效果的影响, 实验结果表明: 在电解电压9 V, 钢板作阳极, 极板间距15 mm,

\*通讯作者。

文章引用: 屈交毅, 都正良, 危依亚, 谭乐乐, 王忠义, 王莹茹. 电化学氧化法降解苯酚研究[J]. 水污染及处理, 2019, 7(1): 25-33. DOI: 10.12677/wpt.2019.71004

电解质浓度0.09 mol/L条件下, 苯酚去除率可达92.86%, COD<sub>cr</sub>去除率为86.38%。最后对在最佳实验条件组合下处理后的苯酚溶液用气相色谱-质谱联用仪进行检测和分析, 初步探讨了电化学氧化法降解苯酚的途径。

## 关键词

电化学氧化, 苯酚, 正交实验

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

随着工农业生产的不断发展、城镇建设规模的日益扩大, 全球污染日益严重, 尤其是化学品对环境的污染。苯酚、苯胺等作为重要的化工原料, 其生产量和使用量占芳烃总量的90%以上[1]。这些物质在满足人类生产、生活需要的同时也不可避免的进入到环境中, 给环境造成危害。自1923年世界上采用苯磺化法首次生产苯酚以来, 苯酚的生产发展很快。2003年, 世界苯酚的总消费量约为735万吨, 2004年总消费量增加到约748万吨, 同比增长约1.8% [2]。苯酚具有较强的毒性, 是我国优先控制的污染物之一, 属于难降解有机污染物, 难以用传统的处理技术去除。

电化学氧化技术[3]-[12]是一种很好的处理苯酚废水的方法, 通过合适的条件控制, 合理的反应设计, 可以将废水中的污染物转化为可生化的有机物或无机物, 最终实现对苯酚的去除。

本文旨在对苯酚进行电化学氧化处理, 通过正交实验的方法[13] [14] [15] [16] [17], 研究电极材料、电解电压、极板间距和电解质浓度对苯酚电化学降解效果的影响, 并通过测定废水中COD<sub>cr</sub>含量的测定分析电解过程中苯酚的矿化程度[18]。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器设备及试剂

本实验所用主要仪器设备和试剂如表1和表2所示。

### 2.2. 实验方法

#### 2.2.1. 单因素实验

分别以石墨、钢板和钛钉三种材料作阳极, 钢板做阴极。用量筒量取250 mL苯酚模拟废水(100 mg/L)倒入400 mL烧杯中, 调节极板间距并固定极板浸泡面积为: 5 cm × 4 cm, 然后加入一定量的电解质Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

Table 1. Main experimental instruments and equipment

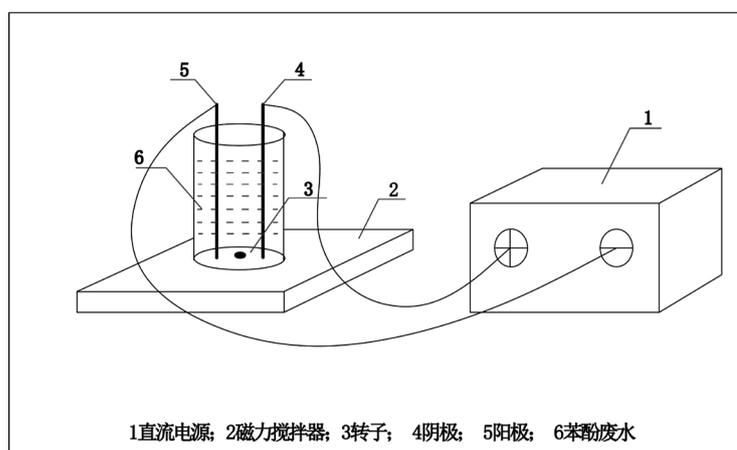
表1. 主要实验仪器和设备

实验仪器名称	生产商
GPS-4303C 型多组输出直流电源	固纬电子有限公司
VC890C + 数字万用表	深圳市胜利高电子科技有限公司
722 型可见分光光度计	天津市普瑞斯仪器有限公司
FA2104N 电子分析天平	上海菁海仪器有限公司

**Table 2.** Main experimental reagent  
**表 2.** 主要实验试剂

药品	纯度	生产地
苯酚	AR	国药集团化学试剂有限公司
铁氰化钾	AR	南京化学试剂有限公司
硫酸钠	AR	西陇化工股份有限公司
4-氨基安替比林	AR	广东翁江化学试剂有限公司

于室温下电解 120 min，每隔 30 min 取样，将水样离心并稀释适当倍数后测定水样中苯酚含量。实验装置如图 1 所示：



**Figure 1.** Electrolytic device schematic  
**图 1.** 电解装置示意图

### 2.2.2. 正交实验

在单因素实验结果的基础上设计正交表，进行正交实验，测定每组的苯酚去除率和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率。

## 2.3. 分析方法

### 2.3.1. 苯酚的测定

采用 4-氨基安替比林分光光度法测定。

### 2.3.2. $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的测定

$\text{COD}_{\text{Cr}}$  的测定采用微波消解法。取 5.00 mL 混合均匀的水样置于消解罐中，依次准确加入 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液，5 mL 硫酸 - 硫酸银溶液，1 mL 硫酸汞溶液。拧紧瓶盖，置于微波炉中消解。消解结束后，将消解罐冷却至室温。冷却后将消解罐内的液体全部转移入 250 mL 锥形瓶中，可用蒸馏水反复润洗转移内壁上残余的液体。加 3 滴试亚铁灵指示液，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 单因素实验

#### 3.1.1. 电解电压对苯酚去除效果的影响

分别以钢板 - 钢板、石墨 - 钢板和钛钉 - 钢板做电极，量取 250 mL 浓度为 100 mg/L 的苯酚模拟废

水, 极板间距为 10 mm, 电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度为 0.07 mol/L, 电解 120 min, 电解电压分别为 5 V、6 V、7 V、8 V、9 V, 考察电解电压对苯酚去除效果的影响, 实验结果如图 2 所示:

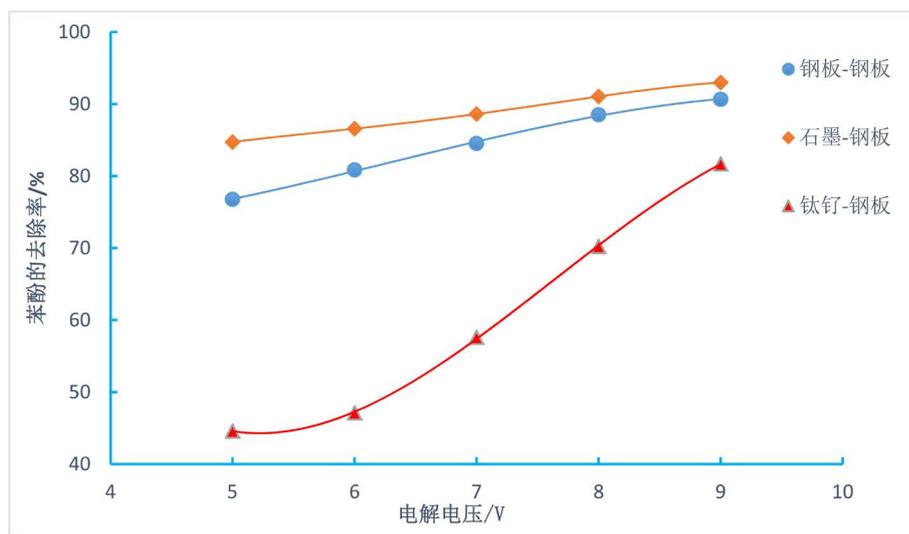


Figure 2. Effect of electrolytic voltage on phenol removal rate

图 2. 电解电压对苯酚去除率的影响

由图 2 可知, 3 种电极体系下苯酚的去除率均随电解电压的升高而增大, 这可能是因为电压的升高, 增强了溶液中带电粒子的推动力, 可加速  $\cdot\text{OH}$  等强氧化基团的产生, 从而加快苯酚的氧化反应。但是电压过高, 将增加短路电流与旁路电流的产生, 增加能耗, 降低反应的能量效率[19], 且高电压下, 极板发热明显, 影响电极的使用寿命。对于钢板 - 钢板和石墨 - 钢板电极体系, 苯酚的去除效率受电解电压的影响较小, 故选定电解电压为 8 V。

### 3.1.2. 极板间距对苯酚去除效果的影响

分别以钢板 - 钢板、石墨 - 钢板和钛钉 - 钢板做电极, 量取 250 mL 浓度为 100 mg/L 的苯酚模拟废水, 电解电压为 8 V, 电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度为 0.07 mol/L, 电解 120 min, 极板间距分别为 10 mm、15 mm、20 mm 和 25 mm, 考察极板间距对苯酚去除效果的影响, 实验结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 随着极板间距的增大, 苯酚的去除率逐渐减小, 这是因为当外加电压一定时, 电场强度会随着极板间距的增大而减小, 进而增加了对流、扩散传质的距离, 导致苯酚的电迁移速率减慢。极板间距为 10 mm 时, 三种电极体系电解 120 min, 苯酚的去除率分别为 88.52% (钢板 - 钢板)、91.05% (石墨 - 钢板) 和 75.24% (钛钉 - 钢板); 极板间距为 15 mm 时, 三种电极体系电解 120 min, 苯酚的去除率为 85.61% (钢板 - 钢板)、90.17% (石墨 - 钢板) 和 70.29% (钛钉 - 钢板)。这表明, 极板间距较小时, 苯酚的处理效果较好, 这是因为极板间距小, 浓差极化的影响就小, 超电势随之降低, 同时对流、扩散传质的距离减小, 降低了传质阻力, 增大了溶液的浓度梯度, 从而提高了传质推动力, 强化了传质效果[20]。故选定极板间距为 10 mm。

### 3.1.3. 电解质浓度对苯酚去除效果的影响

分别以钢板 - 钢板、石墨 - 钢板和钛钉 - 钢板做电极, 量取 250 mL 浓度为 100 mg/L 的苯酚模拟废水, 电解电压为 8 V, 极板间距为 10 mm, 电解 120 min, 电解质浓度分别为 0.07 mol/L、0.09 mol/L、0.11 mol/L 和 0.13 mol/L, 考察电解质浓度对苯酚去除效果的影响, 结果如图 4 所示:

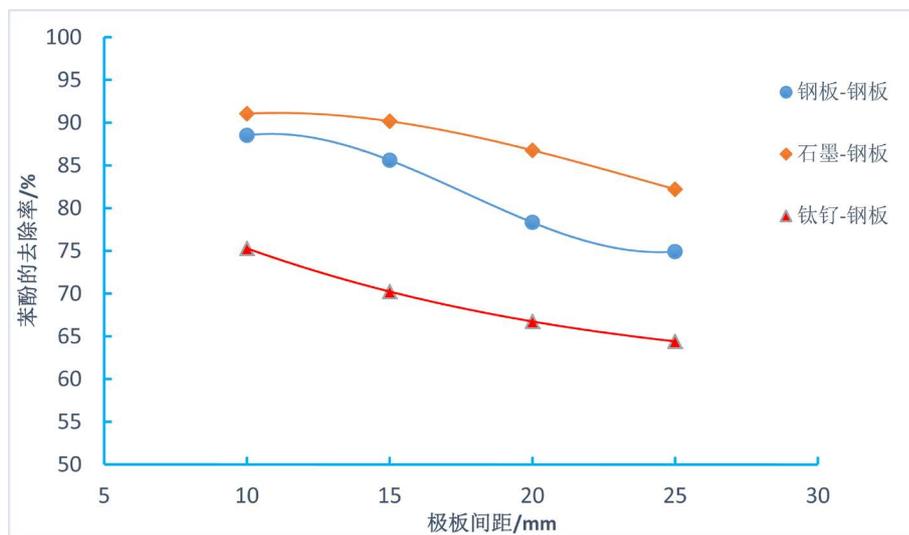


Figure 3. Effect of plate spacing on phenol removal rate

图 3. 极板间距对苯酚去除率的影响

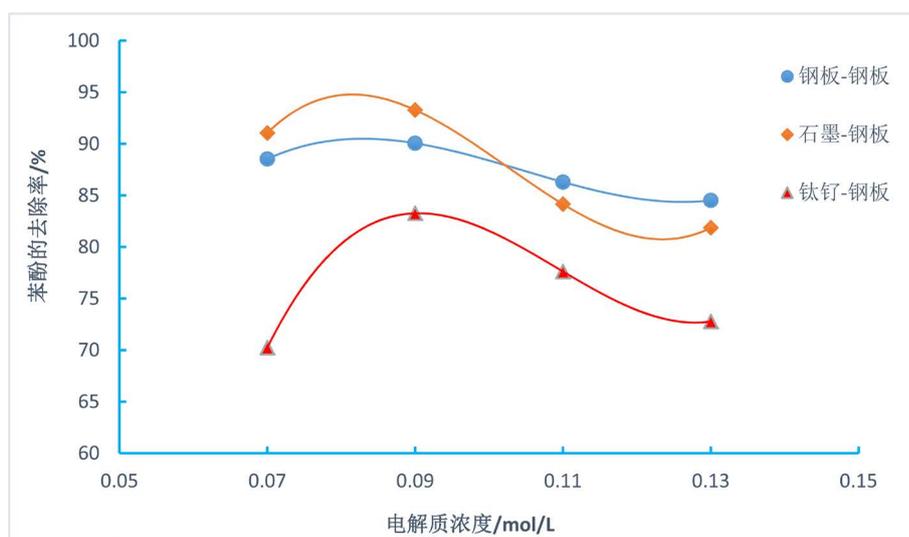


Figure 4. Effect of electrolyte concentration on phenol removal rate

图 4. 电解质浓度对苯酚去除率的影响

图 4 曲线表明, 三种电极体系下, 苯酚的去除率均随着电解质浓度的增加先增后减, 电解质浓度为 0.09 mol/L 时, 苯酚的去除率最大。这可能是因为电解质在低浓度时, 随着浓度的增加, 溶液的电导率增加, 电阻减小, 电流增大, 加快反应中电子传递, 使反应速率增大, 从而增大了苯酚的去除率; 但这种作用不是无限的, 当电解质浓度增大到一定程度时, 盐离子基本承担了正负电荷的迁移, 降低了电流效率, 同时阳极极板析氧副反应的加剧会抑制有机物的降解, 所以苯酚的去除率减小。故选定电解质浓度为 0.09 mol/L。

### 3.2. 正交实验确定最优组合反应条件

在上述单因素条件实验的基础上进行正交实验, 优化工艺, 找出最佳组合。正交实验的因素水平见表 3; 实验按  $L_9(3^4)$  正交表进行, 结果如表 4 所示。

**Table 3.** 4 factor 3 horizontal orthogonal test table  
**表 3.4** 因素 3 水平正交实验表

实验序号	电解电压(V)	极板间距(mm)	电解质浓度(mol/L)	电极材料
1	5	10	0.07	钢板
2	5	15	0.09	石墨
3	5	20	0.11	钛钉
4	7	10	0.09	钛钉
5	7	15	0.11	钢板
6	7	20	0.07	石墨
7	9	10	0.11	石墨
8	9	15	0.07	钛钉
9	9	20	0.09	钢板

**Table 4.** Orthogonal experimental results  
**表 4.** 正交实验结果

实验序号	电解电压(V)	极板间距(mm)	电解质浓度(mol/L)	电极材料	苯酚降解率(%)	COD <sub>cr</sub> 去解率(%)
1	5	10	0.07	钢板	67.14	62.84
2	5	15	0.09	石墨	78.38	27.51
3	5	20	0.11	钛钉	42.16	19.38
4	7	10	0.09	钛钉	76.63	41.60
5	7	15	0.11	钢板	84.73	81.86
6	7	20	0.07	石墨	87.35	42.61
7	9	10	0.11	石墨	92.13	46.26
8	9	15	0.07	钛钉	72.38	43.59
9	9	20	0.09	钢板	86.63	86.11
K <sub>1</sub>	187.68	235.9	226.87	238.50		
K <sub>2</sub>	248.71	235.49	241.64	257.86		
K <sub>3</sub>	251.14	216.49	219.02	191.17		
k <sub>1</sub>	62.56	78.63	75.62	79.50		
k <sub>2</sub>	82.90	78.50	80.55	85.95		
k <sub>3</sub>	83.71	72.05	73.01	63.72		
R	21.15	6.58	7.54	22.23		
K' <sub>1</sub>	109.73	150.70	149.04	230.81		
K' <sub>2</sub>	166.07	152.96	155.22	116.38		
K' <sub>3</sub>	75.96	148.1	147.50	104.57		
k' <sub>1</sub>	36.58	50.23	49.68	76.94		
k' <sub>2</sub>	55.36	50.99	51.74	38.79		
k' <sub>3</sub>	58.65	49.37	49.17	34.86		
R'	21.81	1.62	2.57	42.08		

注: K<sub>i</sub>、k<sub>i</sub>和 R 表示苯酚类, K'<sub>i</sub>、k'<sub>i</sub>和 R'表示 COD<sub>cr</sub>类。

对正交实验结果进行分析,极差越大表示该因素的影响越大。根据表 4 可知,电解电压、极板间距、电解质浓度和电极材料的极差大小分别是 21.15、6.58、7.54 和 22.23,这表明,电解电压和电极材料是影响苯酚去除率的两个最主要的因素,电解质浓度和极板间距的影响相对较小且两者的影响程度接近。从实验结果可以看出电解电压 9 V、极板间距 10 mm、电解质浓度 0.09 mol/L、石墨作阳极为苯酚电化学降解的最优组合。

对  $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除效果的影响而言:电解电压、极板间距、电解质浓度和电极材料的极差值分别是 21.81、1.62、2.57 和 42.08,由极差大小得知各因素对苯酚降解效果影响程度由大到小依次为:电极材料 > 电解电压 > 电解质浓度 > 极板间距,可以看出,影响  $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除率的最主要因素依然是电极材料,其次是电解电压,而电解质浓度和极板间距对  $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除效果的影响相对较小。从实验结果可以确定去除  $\text{COD}_{\text{cr}}$  的最优实验条件组合为:钢板作阳极、电解电压 9 V、极板间距 15 mm、电解质浓度 0.09 mol/L。

综合考虑苯酚和  $\text{COD}_{\text{cr}}$  的去除效果以及电解过程中的能耗问题,确定苯酚电化学降解的最优组合条件:电解电压为 9 V 时,苯酚和  $\text{COD}_{\text{cr}}$  的 k 值都为最大,故确定最佳电解电压为 9 V;极板间距 15 mm 和 10 mm 所对应的 k 值接近,考虑到极板间距越小,能耗越高,故选择 15 mm 极板间距为最优组合条件之一;电解质浓度为 0.09 mol/L 时,苯酚和  $\text{COD}_{\text{cr}}$  的去除效果都是最好的,所以确定最优电解质浓度为 0.09 mol/L;石墨对苯酚的去除率比钢板稍好,但钢板对苯酚的矿化程度比石墨电极明显,综合考虑选择钢板作为阳极更为适宜。最后确定最优组合实验条件为:钢板作阳极,电解电压 9 V、极板间距 15 mm、电解质浓度 0.09 mol/L。最优条件下可实现苯酚去除率达 92.86%, $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除率达 86.38%。

### 3.3. 苯酚电化学氧化机理初步分析

分别对未处理过的苯酚溶液和在最优实验条件下处理过后的苯酚溶液进行气相色谱检测,结果如图 5 所示:

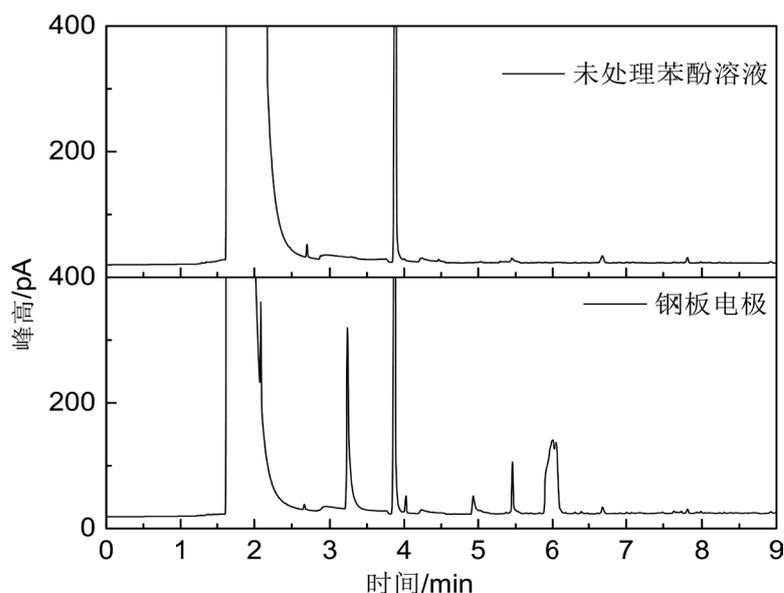


Figure 5. Gas chromatographic comparison of phenol solution before and after electrolytic treatment of steel plate electrode  
图 5. 钢板电极电解处理前后苯酚溶液的气相色谱对比图

由图 5 可知,苯酚经钢板-钢板电极电解处理后出现了一些新峰,通过气相色谱-质谱联用法检测出这些中间产物有苯二酚、苯醌和乙二酸,这表明在电解过程中苯酚并没有立即完全矿化,而是先生成

一些更复杂的中间产物如酚和醌等, 还有一些小分子有机物如乙二酸等有机酸[21] [22] [23] [24], 最后部分被彻底矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

通过以上检测结果, 推测苯酚的电化学氧化降解历程可能为 3 个过程: 1) 苯酚首先被氧化为醌类和酚类物质。2) 醌类和酚类化合物开环生成一些小分子有机酸。3) 随着氧化的不断深入, 小分子有机酸进一步被降解, 生成最终产物二氧化碳和水。苯酚的降解路径推测如下图 6 所示:

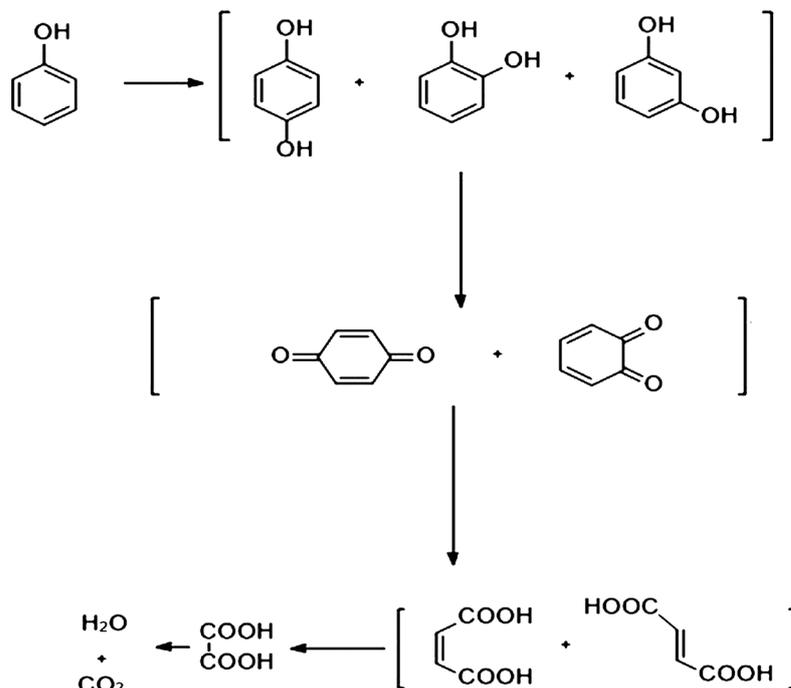


Figure 6. Pathways of degradation of phenol by electrochemical oxidation  
图 6. 苯酚电化学氧化的可能路径

#### 4. 结论

- 1) 通过 4 因素 3 水平正交实验确定影响苯酚电化学降解效果的主要因素为电极材料和电解电压。
- 2) 苯酚电化学降解的最优实验条件为: 钢板作阳极, 电解电压 9 V、极板间距 15 mm、电解质浓度 0.09 mol/L。最优条件下可实现苯酚去除率达 92.86%,  $\text{COD}_{\text{cr}}$  去除率达 86.38%。
- 3) 通过 GC-MS 分析, 苯酚在电化学降解过程中会生成一些更复杂的中间产物如酚和醌等, 还有一些小分子有机物如乙二酸等有机酸, 最后部分被彻底矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

#### 基金项目

武汉工程大学校长基金项目(2017062)。

#### 参考文献

- [1] 高会, 张硕慧, 熊德琪, 刘娜, 公维民, 王倩. 苯酚、苯胺对两种海洋生物的急性毒性研究[J]. 海洋环境科学, 2006, 25(S1): 33-36.
- [2] 金栋. 我国苯酚生产急需提高竞争力[J]. 中国石化, 2005(5): 33-34.
- [3] 樊广萍, 谢江坤, 李睦, 周军. 电化学氧化技术在废水处理中的应用研究[J]. 净水技术, 2016, 35(6): 30-36.
- [4] 毕强. 电化学处理有机废水电极材料的制备与性能研究[D]: [博士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.

- [5] 庞雅宁, 赵国华, 刘磊, 高俊侠. 金刚石膜电极电化学氧化提高废水可生化性的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(12): 1255-1259.
- [6] 罗臻, 李婷. 电化学处理丙烯腈废水研究[J]. 绿色科技, 2015(1): 178-180.
- [7] 蔡超. 分析电化学在废水处理中的应用[J]. 资源节约与环保, 2015(8): 49.
- [8] 刘咏, 赵仕林, 李启彬, 等. 苯酚在氯离子体系中电化学氧化研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 21-22.
- [9] 万亚珍, 张文辉. 高析氧过电位  $\text{PbO}_2$  电极处理废水技术的机理及应用[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(5): 109-121.
- [10] Feng, Y. and Li, X. (2003) Electrocatalytic Oxidation of Phenol on Several Metal-Oxide Electrodes in Aqueous Solution. *Water Research*, **37**, 2399-2407. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00026-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00026-5)
- [11] Li, X., Liu, Y., Feng, Y., et al. (2005) Reaction Pathways and Mechanisms of the Electrochemical Degradation of Phenol on Different Electrodes. *Water Research*, **39**, 1972-1981. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.021>
- [12] 苏丹丹, 杨晓霞, 贾庆明. 电化学处理废水研究进展[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(9): 38-41.
- [13] 唐制国, 张丹阳, 刘轻轻, 闵小腾. 基本正交法的生物质焦油中苯酚气化制氢研究[J]. 太阳能学报, 2018, 39(3): 850-856.
- [14] 王世平, 冯文侃, 梁咏梅, 刘伟. BDD 电化学氧化苯酚及垃圾渗滤液研究[J]. 环境过程, 2013, 31(6): 37-40+44.
- [15] 王闻焯, 东天, 马溪平, 李鲜珠, 李万龙, 徐成斌. 苯酚微生物降解的正交实验研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(8): 57-60.
- [16] 马敏, 刘嘉宝, 陈兰兰. 苯酚-硫酸化测定多糖含量显色条件的优化与改进[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(12): 323-324.
- [17] 刘瑞江, 张业旺, 闻崇炜, 汤建. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(9): 52-55.
- [18] 刘月丽, 葛红花. 电化学氧化法去除苯酚研究[J]. 电化学, 2003, 9(4): 457-463.
- [19] 闫肖茹. 几种电化学处理苯酚废水试验研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2011.
- [20] 景长勇, 楼静, 廉冬青, 李敬苗. 电化学降解苯酚废水的实验研究[J]. 工业安全与环保, 2010, 36(2): 16-23.
- [21] Nady, H., El-Rabiei, M.M. and El-Hafez, G.M.A. (2016) Electrochemical Oxidation Behavior of Some Hazardous Phenolic Compounds in Acidic Solution. *Egyptian Journal of Petroleum*, **26**, 669-678. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.10.009>
- [22] 杨建涛, 王建中, 张萍, 等. 电化学氧化苯酚模拟废水中间产物的高效液相色谱分析[J]. 环保科技, 2009, 15(3): 21-25.
- [23] 林少琴, 陈玉峰, 郑曦, 等. 电催化氧化降解酚类废水的研究[J]. 福建师大学报(自然科学版), 2005, 21(3): 22-26.
- [24] 娄红波, 王建中, 张萍, 等. 电化学法处理苯酚模拟废水的研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(2): 72-76.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [wpt@hanspub.org](mailto:wpt@hanspub.org)