

石墨毡阴极电 Fenton 法降解水中苯甲酸的研究

初必旺¹ 苗杰¹ 刘永康² 赵顺萍² 付尹宣¹ 万平玉^{1*}

(1. 北京化工大学 理学院, 北京 100029; 2. 北京市自来水集团有限责任公司, 北京 100031)

摘要: 采用石墨毡阴极在上、钛钉铈网状阳极在下、以 60° 倾斜角平行放置的电解槽以及紫外光谱分析和荧光光谱分析方法, 对电 Fenton 法氧化降解水溶液中苯甲酸的效果、条件及机理进行了研究。结果表明, 通过斜放电极增加石墨毡阴极与氧气泡的接触机会, 有利于 H₂O₂ 的生成, 通过适量添加 Fe²⁺ 并保持水溶液适当的酸性, 有利于 H₂O₂ 向·OH 的原位顺利转化; 电 Fenton 法氧化降解苯甲酸的较佳条件为: pH = 3, Fe²⁺ 添加量 25 mg/L, 电解电流密度 3 mA/cm²; 在用电 Fenton 法彻底氧化降解苯甲酸的过程中, 存在着苯甲酸转化生成对羟基苯甲酸和间羟基苯甲酸的中间步骤。

关键词: 电 Fenton; 苯甲酸; 过氧化氢; 羟基自由基
中图分类号: O646.51; X703.1

引言

苯甲酸是常用的食品防腐剂, 同时也是在废水处理过程中普遍存在的较难彻底生物降解的中间产物^[1]。研究快速高效彻底降解苯甲酸的新方法及其机理, 具有重要的环保价值和现实意义。

处理苯甲酸废水常用溶剂萃取法和各种高级氧化技术, 后者又包括 TiO₂ 光催化氧化^[2]、TiO₂ 膜电极光电催化氧化^[3]、常规电化学氧化和超声辅助电降解等。TiO₂ 光催化氧化需要昂贵的高能耗紫外光源且容易出现催化剂中毒, 光电催化氧化也容易出现催化剂中毒、脱落、性能快速衰减等问题^[4], 常规电化学技术则主要存在电流效率低、电耗高的缺陷。电 Fenton 法作为一种较新的电化学高级氧化技术, 具有操作简单、反应快速、无二次污染等优点, 被众多研究者用来降解多种有毒有害难降解的有机物^[5], 目前尚未见将其用于苯甲酸氧化降解的报道。

本文设计了具有一定倾斜度的电解槽, 既可避免电极水平安装带来的气滞断电问题, 又可以妥善解决电极垂直安装时氧气利用率不高的问题, 采用该装置电解产生 H₂O₂ 并被原位催化转化为·OH, 可

提高电 Fenton 法氧化降解苯甲酸的效率, 降低电耗。

1 实验部分

1.1 实验原料

石墨毡, 北京卡博赛科技有限公司; 网状钛钉铈电极, 西北有色金属研究院; 苯甲酸、硫酸亚铁等化学药品, 分析纯, 市售。

1.2 实验方法

电解装置如图 1 所示。选定石墨毡为阴极, 网状钛钉铈电极为阳极, 极间距 1 cm, 两电极与水平面成 60° 角平行放置, 阴极在上阳极在下, 下部进水上部出水, 电解槽底部通空气, 以便空气在上升过程中能够贴着石墨毡顺利往上走, 显著延长氧气与石墨毡阴极的有效接触时间, 并使阳极析出的氧气也得到有效利用, 有利于 H₂O₂ 的生成。

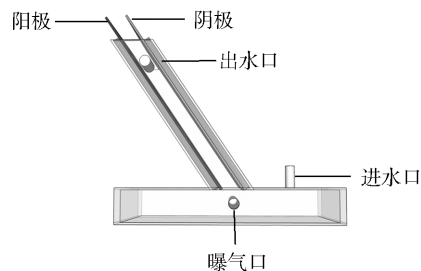
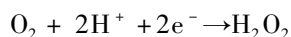


图 1 电 Fenton 降解苯甲酸的电解装置图

Fig. 1 Experimental apparatus for electrochemical degradation
进行电解时, 在阴极产生 H₂O₂:

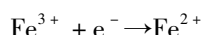


收稿日期: 2011-05-05

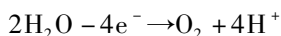
第一作者: 男, 1986 年生, 硕士生

* 通讯联系人

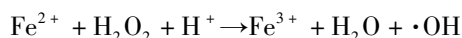
E-mail: pywan@mail.buct.edu.cn



在阳极析出氧气:



在阴阳极之间的溶液中发生 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 催化转化的反应:



实验条件: 3 L 苯甲酸水溶液, 质量浓度为 20 mg/L, 降解前在溶液中投入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 用 0.1 mol/L H_2SO_4 调节溶液初始 pH, 电解中无需添加隔膜和其他导电性物质。电解时, 从电解槽底部的曝气口不断通入空气, 通气量为 30 L/h, 电解液从进水口通入, 流经阴阳极后从电解槽侧面出水口流出, 然后通过水泵循环回流到进水口再流入电解槽进行循环电解, 流量大小为 100 mL/min。

1.3 分析方法

为消除铁对测试的干扰, 样品测试前需进行处理: 取样后立即调节其 pH 值至 11.5, 并用 0.22 μm 的微孔滤膜滤去铁沉淀。该碱性条件既可终止 Fenton 反应, 消除铁对测试的干扰, 又能使荧光检测稳定和灵敏。每次样品测试条件均保持一致。

(1) 紫外光谱 采用岛津 UV-2550 紫外分光光度计进行光度和光谱测试, 选取苯甲酸特征波长 221 nm 为测试波长, 测定降解过程中苯甲酸的去除情况(因部分降解中间产物在 221 nm 处有吸收, 故苯甲酸实际降解率要高于该测定值)。

(2) 荧光光谱^[6] 采用 Hitachi F-7000 荧光分光光度计对降解液进行荧光测试, 激发和发射狭缝宽度均为 5 nm。

(3) COD 测试 按 GB 11914—89 要求, 用重铬酸盐法测定。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对电 Fenton 法降解苯甲酸效果的影响

2.1.1 Fe^{2+} 质量浓度

在 pH = 3 时, Fe^{2+} 含量对电 Fenton 降解苯甲酸效果的影响如图 2 所示。保持电流密度为 3 mA/cm², 当溶液中 Fe^{2+} 质量浓度为 1 mg/L 时, 电化学降解 84% 的苯甲酸需要耗时 330 min; 当增大 Fe^{2+} 质量浓度到 25 mg/L, 降解 90% 的苯甲酸只需 30 min。由此可见, Fe^{2+} 扮演着将 H_2O_2 催化转化为强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 的重要作用。但当 Fe^{2+} 质量浓度提高到 50 mg/L 时, 苯甲酸的降解速率不升反降, 这与过量的 Fe^{2+} 可能会捕获 Fenton 反应产生的 $\cdot\text{OH}$, 生成 3 价

铁及其氧化物, 过量的 Fe^{3+} 可能与 H_2O_2 反应生成低氧化能力的 $\text{HO}_2\cdot$, 抑制 $\cdot\text{OH}$ 对苯甲酸的氧化降解过程有关^[7]。因此, 当电流密度为 3 mA/cm², pH 值为 3 时, 选择 Fe^{2+} 质量浓度为 25 mg/L, 可保证电 Fenton 反应降解过程的高效进行。

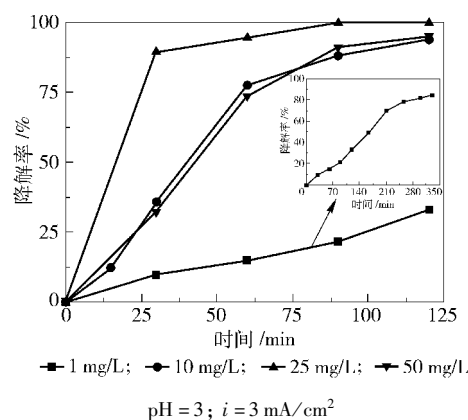


图 2 Fe^{2+} 质量浓度对电 Fenton 降解苯甲酸效果的影响
Fig. 2 Effect of ferrous ion concentration on the degradation ratio of benzoic acid in the electro-Fenton reaction

2.1.2 pH 值

溶液中的 Fe^{2+} 含量受 pH 变化的影响很大, 当 pH 值增大到 7 时, 溶液中大部分的 Fe^{2+} 将以氢氧化物的形式沉淀析出, 所以溶液的 pH 值也是影响电 Fenton 降解效果的主要因素。在 Fe^{2+} 添加量均为 25 mg/L 时, 改变 pH 值对电 Fenton 降解苯甲酸效果的影响见图 3。

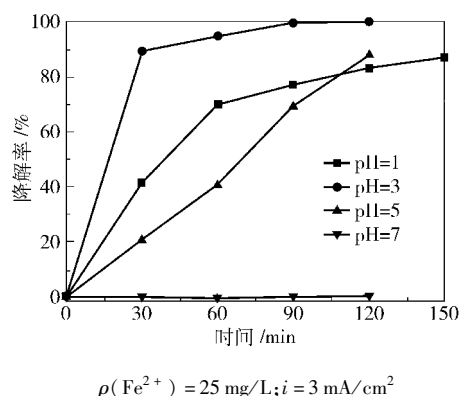


图 3 溶液 pH 对电 Fenton 降解苯甲酸效果的影响
Fig. 3 Effect of initial pH on the degradation ratio of benzoic acid in the electro-Fenton reaction

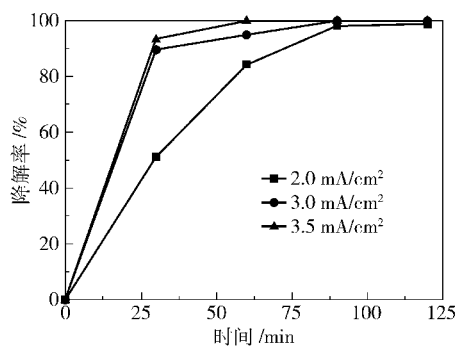
从图 3 中可以看出, 当 pH 值为 1、3、5 时, 苯甲酸的降解率都随电解时间的延长而明显增加; 但当 pH 值升至 7 时, 苯甲酸的降解率一直保持在 0 附近, 电解基本没起作用。这显然与溶液 pH 值接近

中性或碱性条件时, Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 会以氢氧化物的形态析出, 溶液中缺乏电 Fenton 反应所必需的 Fe^{2+} 有关。当 pH 值降至 1 时, 苯甲酸的降解率低于 pH = 3 时的情况, 可能与 pH 过低时 Fe^{2+} 会形成络合离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 以及 H^+ 对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获作用增强有关^[8]。

在电 Fenton 降解苯甲酸的过程中, 观测到溶液颜色的变化: 先由无色变为紫色, 并逐渐加深, 一段时间后紫色消失逐渐变为浅黄绿色。根据酚羟基和 Fe^{3+} 的显色反应, 可推断在苯甲酸降解过程中有羟基加成到苯环上, 并与 3 价铁发生显色反应使溶液呈紫色, 随着降解反应的深入进行, 苯甲酸羟基加成物被逐步氧化降解, 紫色逐步消失转变为浅黄绿色 (Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的混合色)。pH = 3 的溶液体系能最早发生上述显色反应, 溶液颜色由紫色变为浅黄绿色所需时间最短; 当 pH = 7 时, 溶液中生成黄色沉淀, 无上述显色反应发生。说明 pH = 3 的溶液体系能更快速的对苯甲酸进行降解, 这与 Fenton 反应最佳 pH 值在 3 附近的文献报道是一致的^[9-10]。

2.1.3 电流密度

图 4 给出了电流密度分别为 2、3、3.5 mA/cm^2 时, 电 Fenton 降解苯甲酸的降解率-时间曲线。可以看出, 苯甲酸的降解速率随着电流密度增大而加快, 当电流密度为 3 mA/cm^2 时, 苯甲酸的降解率在 30 min 内即可达到 90%, 90 min 后即可接近 100%。故在本实验条件下, 将电流密度控制在 3 mA/cm^2 左右较为适宜。



pH = 3; $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 25 \text{ mg/L}$

图 4 电流密度对电 Fenton 降解苯甲酸效果的影响

Fig. 4 Effect of current density on the degradation ratio of benzoic acid in the electro-Fenton reaction

2.2 电 Fenton 降解苯甲酸的机理

为研究苯甲酸的降解历程, 选取了降解时间长的降解体系来分析, 其电流密度为 2 mA/cm^2 , pH =

3, 亚铁离子质量浓度为 25 mg/L 。

2.2.1 荧光光谱分析

据光催化降解苯甲酸的研究显示^[6], 羟基自由基会取代氢而加成到苯环上, 生成羟基化苯甲酸。实验测得间羟基苯甲酸的最大激发波长为 299 nm, 最大发射波长为 406.8 nm, 该波长下苯甲酸的荧光强度接近 0, 对荧光测定无干扰, 与文献报导相近。

图 5 给出了苯甲酸溶液在不同降解时间点的荧光强度, 从图 5 可观察到, 苯甲酸初始溶液在 406.8 nm 附近荧光强度接近 0, 而不同降解阶段的溶液在 406.8 nm 处具有了最大荧光强度, 可推测降解过程中产生了间羟基苯甲酸, 且 $\cdot\text{OH}$ 初步结合苯甲酸后的主要产物有间羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸, 而对羟基苯甲酸荧光强度很低^[6,11], 因此在电 Fenton 降解苯甲酸过程中, 间羟基苯甲酸的产生是使降解液在 406.8 nm 处荧光强度较大的主要原因。从图 5 还能看到, 随降解时间的增加, 406.8 nm 处荧光强度在降解 15 min 时达到最大, 然后又逐步降低, 90 min 后接近于 0, 说明间羟基苯甲酸产生浓度在 15 min 时达到最大, 但随着被 $\cdot\text{OH}$ 逐步降解, 其浓度不断降低, 最终被分解为无荧光性的物质。

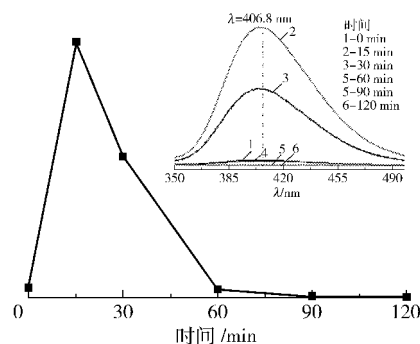


图 5 苯甲酸降解液荧光强度 ($\lambda = 406.8 \text{ nm}$) - 降解时间曲线

Fig. 5 Plot of fluorescence intensity against degradation time

此外, 实验过程中观察到的溶液颜色变化顺序为无色-紫色(颜色先慢慢加深后又逐渐消失)-浅黄绿色, 说明了苯环上羟基和 Fe^{3+} 的显色反应的出现和消失, 也证明了降解过程中羟基在苯环上的加成, 以及该类中间产物的继续被降解。

2.2.2 紫外光谱分析

图 6 为苯甲酸及其羟基加成物的紫外光谱扫描图, 容易看出, 苯甲酸、对羟基苯甲酸和间羟基苯甲酸的特征吸收峰分别为: 221、275 和 315 nm, 对羟基苯甲酸和间羟基苯甲酸在特征波长处的吸光度受到

另外两物质的干扰较小。

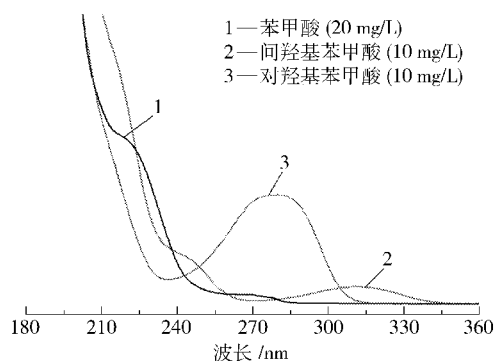


图 6 苯甲酸及其单羟基加成物的紫外光谱图

Fig. 6 UV spectra of benzoic acid and hydroxybenzoic acid

结合图 7 中不同降解时间点的苯甲酸溶液紫外光谱曲线, 可以发现: 221 nm 处的吸收值随降解时间的增长而不断降低, 表明苯甲酸被不断降解; 275 nm 处则出现了典型的吸收峰, 推断降解过程中产生了以该波长为特征吸收波长的对羟基苯甲酸; 275 和 315 nm 处吸收值都表现出先增大后减小的规律, 在 15 min 时达到吸收峰值, 表明间羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸在降解 15 min 时生成浓度达到最大; 随后又继续被降解, 与荧光分析结论相吻合, 这也说明

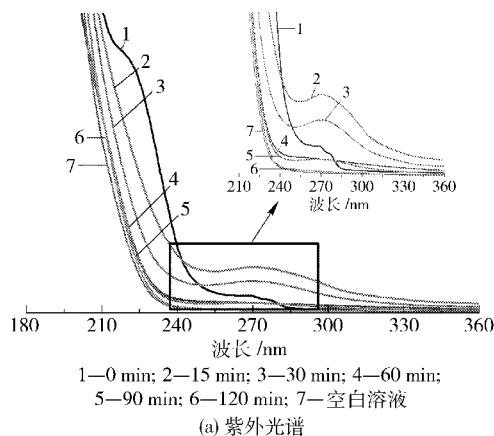


图 7 电 Fenton 降解过程苯甲酸的紫外光谱变化

Fig. 7 UV spectra of benzoic acid solution degraded by the electro-Fenton method after different times

在苯甲酸电 Fenton 降解过程中, 其生成羟基苯甲酸的初始阶段反应速度较快, 而羟基苯甲酸继续降解的耗时相对较长。

当降解时间增加到 120 min 时, 苯甲酸降解液和空白溶液的紫外光谱曲线完全重合, 说明苯甲酸及其中间产物均被降解为无紫外吸收的物质; 经测定, 此时 COD 从 41.2 mg/L 降低至 4.2 mg/L, 去除率高达 89.7%, 故可推测苯甲酸大部分已经被降解为 CO_2 和 H_2O 等小分子物质, 故推测苯甲酸的电 Fenton 降解历程如图 8 所示。

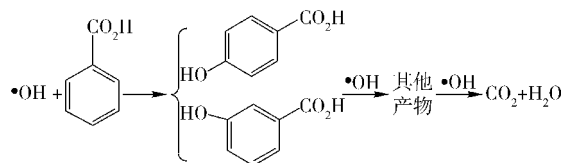


图 8 苯甲酸电 Fenton 降解历程图

Fig. 8 Proposed pathway of the electro-Fenton degradation of benzoic acid

3 结论

(1) 在自制的电解槽中, 电 Fenton 降解苯甲酸的最优实验条件为: 电流密度 3 mA/cm^2 , 溶液 $\text{pH} = 3$, Fe^{2+} 质量浓度为 25 mg/L 。在该条件下, 降解 90 min 后, 苯甲酸降解率接近 100%。

(2) 电 Fenton 降解苯甲酸, 首先产生了对羟基苯甲酸和具有荧光性的间羟基苯甲酸, 该反应阶段速度较快, 当降解时间仅 15 min 时二者浓度就达到最大, 且和 Fe^{3+} 发生显色反应使溶液呈紫色, 随着降解反应的深入, 溶液紫色和荧光性在降解 60 min 后消失, 当降解 120 min 后, 苯甲酸及中间产物被降解为无紫外吸收的小分子物质, COD 去除率高达 89.7%。

参考文献:

- [1] 于秀娟, 王永强, 李朝林, 等. 光催化氧化苯甲酸时 TiO_2 中毒机理及再生方法的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 433-437.
Yu X J, Wang Y Q, Li C L, et al. Study deactivated mechanism and regeneration methods of TiO_2 during photocatalytic benzoic acid[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(3): 433-437. (in Chinese)
- [2] Zhou J K, Zhang Y X, Zhao X S, et al. Photodegradation of benzoic acid over metal-doped TiO_2 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(10): 3503-

- 3511.
- [3] 杨娟, 戴俊, 缪娟, 等. TiO_2 膜电极光电催化降解苯甲酸的机理研究[J]. 化学学报, 2009, 67(17): 1973–1980.
- Yang J, Dai J, Miao J, et al. Mechanism on Photocatalytic Degradation of Benzoic Acid with TiO_2 -film Electrode[J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(17): 1973–1980. (in Chinese)
- [4] 曲久辉, 刘会娟. 水处理电化学原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- Qu J H, Liu H J. Principle and technology of electrochemical water treatment[M]. Beijing: Science Press, 2007. (in Chinese)
- [5] Brillas E, Siré I, Oturan M A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6570–6631.
- [6] 王时雨. 电化学阴阳极同时氧化降解苯甲酸的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- Wang S Y. Study on simultaneous effects of anodic-cathodic electrochemical degeradation for benzoic acid[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006. (in Chinese)
- [7] 石岩, 王启山, 岳琳. 三维电极-电 Fenton 法去除垃圾渗透液中有机物[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2008, 35(6): 84–89.
- Shi Y, Wang Q S, Yue L. Removal of organic compounds from landfill leachate by a three-dimensional-electrode electro-Fenton process[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2008, 35(6): 84–89. (in Chinese)
- [8] Tang W Z, Huang C P. 2, 4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent[J]. Environmental Technology, 1996, 17: 1371–1378.
- [9] 何士龙, 高迎新, 杨敏, 等. Fenton 氧化法用于低可生化性石化废水预处理的研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(3): 87–91.
- He S L, Gao Y X, Yang M, et al. Pre-treatment of low biodegradable of petrochemical wastewater with Fenton oxidation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(3): 87–91. (in Chinese)
- [10] Liu H, Wang C, Li X Z, et al. A novel electro-fenton process for water treatment: reaction-controlled pH adjustment and performance assessment[J]. Environment Science Technology, 2007, 41(8): 2937–2942.
- [11] Gutteridge J M. Ferrous-salt-promoted damage to deoxyribose and benzoate[J]. Biochemical Journal, 1987, 243(3): 709–714.

Benzoic acid degradation by the electro-Fenton method using a graphite felt cathode

CHU BiWang¹ MIAO Jie¹ LIU YongKang² ZHAO ShunPing² FU YinXuan¹ WAN PingYu¹

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Beijing Waterworks Group, Beijing 100031, China)

Abstract: Benzoic acid degradation by the electro-Fenton method has been studied by fluorescence measurements and ultraviolet spectroscopy, in a novel electrolytic cell in which a graphite felt cathode was placed above a titanium-ruthenium/iridium anode, and the electrodes were tilted by 60° with respect to the electrolyzer base. This design favors electro-generation of H_2O_2 by extending the contact time between oxygen and the cathode, and hydroxyl radicals were generated in situ from H_2O_2 catalyzed by an appropriate amount of Fe^{2+} in acid solution. Optimum electro-degradation of benzoic acid was achieved with a current density of 3 mA/cm^2 , an initial pH of 3, and a ferrous ion concentration of 25 mg/L . It was found that that *p*-hydroxybenzoic acid and *m*-hydroxybenzoic acid were generated as intermediate products in the degradation of benzoic acid.

Key words: electro-Fenton; benzoic acid; hydrogen peroxide; hydroxyl radical