

高压脉冲放电与臭氧氧化联用降解水中对氯苯酚

文岳中¹, 姜玄珍², 刘维屏¹ (1. 浙江大学(玉泉校区)环境科学研究所, 杭州 310027; 2. 浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要: 研究高压脉冲放电与臭氧协同降解水中对氯苯酚影响因素的结果表明, 250 mg/L 对氯苯酚处理 30 min 后降解率达 96%。臭氧浓度、自由基捕获剂以及电极之间的距离均可影响对氯苯酚的降解率。增加臭氧浓度及降低电极之间的距离, 提高了对氯苯酚的降解率; 加入自由基捕获剂, 降低了对氯苯酚的降解率。

关键词: 对氯苯酚; 高压脉冲放电; 臭氧; 降解; 机理

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-04-0073

Degradation of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution by High voltage Pulsed Discharge Ozone Technology

Wen Yuezhong¹, Jiang Xuanzhen², Liu Weiping¹ (1. Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Department of Chemistry of Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The combination of high voltage pulse discharge and ozonation as an advanced oxidation technology was used to investigate the degradation of 4-chlorophenol (4-CP) in water. The factors that affect the rate of degradation were discussed. The 1.95×10^{-3} mol/L solutions of 4-CP were almost completely (96%) degraded after the discharge treatment of 30 min. The degradation of 4-CP was investigated as a function of the ozone concentration, radical scavenger and electrode distance. The rate of 4-CP degradation increases with an increase in ozone concentration and a decrease in the electrode distance from 20 mm to 10 mm. The presence of radical scavenger decreased the rate of 4-CP degradation.

Key words: 4-chlorophenol; combination; high voltage pulse discharge; ozonation; degradation

高压脉冲放电等离子降解法是一门涉及等离子物理、等离子化学、流体力学、热力学、生物、电工、环保等前沿性交叉学科, 它的研究刚刚兴起, 因其技术简便、高效而受到国外研究人员的关注^[1~10], 并在水处理领域中具有一定应用潜力。

氯酚类有机物是美国环保局重点控制的 129 种污染物之一, 我国也将氯酚列在重点污染物的黑名单之中。在水处理中, 用常规工艺和生物处理难以降解, 尤其在氯酚中, 对氯苯酚更难以降解^[11]。为了探索高压脉冲放电强化臭氧氧化技术的效果, 本文研究了影响高压脉冲放电臭氧化去除效果的因数, 并对高压脉冲放电臭氧化去除水中芳香族化合物反应机理进行了初步的探讨。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

臭氧发生器: 自制, 电压(0~50kV), 电流

(0~300 μ A); GC-1102G: 氢火焰检测器(上海分析仪器厂); 毛细管柱(OV~101); 对氯苯酚, 化学纯(上海试剂三厂); 氧气, 纯度>99.2%(杭州电化集团工厂); KI, 分析纯(杭州化学试剂厂); Na₂S₂O₃, 分析纯(上海萤光材料厂)。

1.2 分析方法与实验步骤

反应前后对氯苯酚的浓度用气相色谱仪分析, 臭氧的浓度用标准分析方法^[12]分析, COD 用标准分析方法^[13]。反应器为内径 2.6cm 圆柱形玻璃管, 不锈钢板电极直径为 ϕ 2.0cm, 针电极为 7 号注射器针头。直流高压电源为 30kV, 经高频高压电容储能, 由与反应器相联的火花间隙开关产生宽度为 8 μ s、上升前沿为 1 μ s、频率为 50~150Hz 的脉冲, 此能量注入反应器内, 在两电极之间产生脉冲电晕放电, 装置图见文

作者简介: 文岳中(1969~), 男, 博士, 主要研究方向为污染控制技术。

收稿日期: 2001-02-21; 修订日期: 2001-06-25

献[9].反应时间根据需从 5 ~ 30 min 变化.放电处理后,水样经色谱分析计算其转化率.

2 结果与讨论

2.1 高压脉冲放电强化臭氧氧化与臭氧氧化去除效果的比较

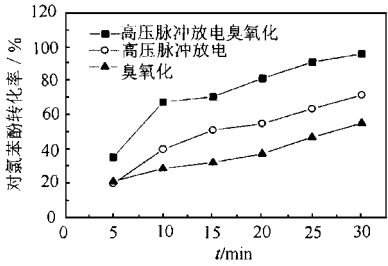


图 1 对氯苯酚降解的比较

Fig.1 Comparison of 4-chlorophenol degradation

从图 1 可知在降解 30 min 后,臭氧氧化对对氯苯酚去除率为 55 %,而在相同条件下高压脉冲放电强化臭氧氧化,则使对氯苯酚的降解 30 min 后,去除率达 96 %.这种协同效果可能是高压脉冲放电增强了臭氧的降解.单纯的臭氧氧化时,臭氧是气相,需经过气-液界面进入液相,许多臭氧未经充分氧化,就以较大的气泡经过液相进入空气中.而高压脉冲放电强化臭氧氧化则充分利用高压脉冲放电产生的液电空化效应,在电极之间的气泡周期性的膨胀-收缩,产生大量细小气泡并增大接触面积促使臭氧大量进入液相或在气-液界面反应,提高了臭氧氧化的利用效率,因而对有机污染物也有很好的降解效果.

COD 的值反映了芳香化合物的降解程度,也反映了整个化合物的总的降解程度.从图 2 可知,高压脉冲臭氧化的降解速率比单纯的高压脉冲放电或臭氧化更快,这说明高压脉冲臭氧化过程更有利于对氯苯酚的降解,同时,也说明了在降解对氯苯酚的副产物时,高压脉冲臭氧化起了非常重要的作用.

2.2 臭氧浓度的影响

由图 3 可知,增加臭氧浓度,可增加臭氧化对对氯苯酚的降解率.这可能是由于:①臭氧浓度的增加,增加了水相臭氧的溶解度;②臭氧浓度的增加,导致臭氧由高压脉冲放电而产生的

光降解率及等离子通道的热降解速率的增加,从而产生更多的活性氧原子,进而·OH 自由基浓度大幅增加,因而提高了对氯苯酚的降解率.图 4 显示了臭氧浓度对溶液 COD 值的影响.由图 4 可知,增加臭氧浓度,溶液的 COD 值降低.这说明臭氧的存在有利于对氯苯酚降解的中间产物解离.

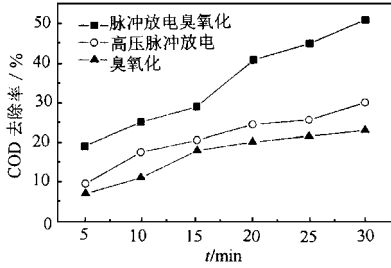


图 2 COD 的去除率与反应时间的关系

Fig.2 The COD removal as a function of reaction time

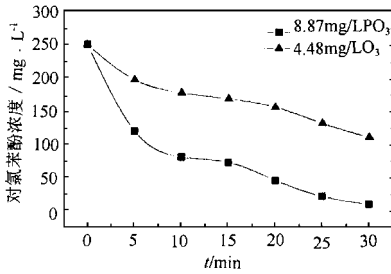


图 3 臭氧浓度对对氯苯酚降解的影响

Fig.3 The effect of ozone concentrations on the degradation of 4-chlorophenol

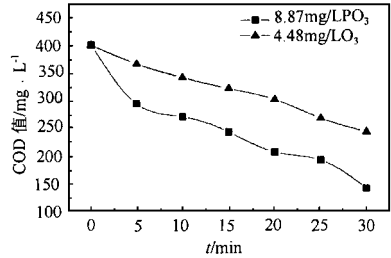


图 4 臭氧浓度对溶液 COD 的影响

Fig.4 The effect of ozone concentrations on the removal of COD

2.3 自由基捕获剂的影响

由图 5 可知,在高压脉冲放电臭氧化过程中,自由基捕获剂的存在,确实降低了对氯苯酚

的降解率.因为 CO_3^{2-} 是羟基自由基捕获剂,它能快速地同羟基自由基反应,生成无活性的产品,从而终结整个自由基反应历程,反应速率常数为 $k = 3.5 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ [14,15].图 6 表明添加自由基捕获剂使溶液的 COD 值升高,这说明自由基捕获剂通过同对氯苯酚的降解副产物竞争羟基自由基而影响整个降解反应的进行.

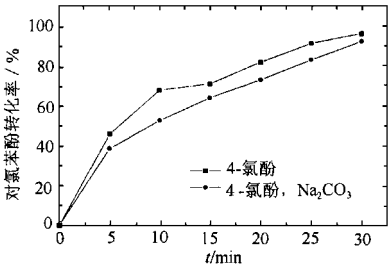


图 5 自由基捕获剂对对氯苯酚降解的影响
Fig. 5 The effect of radical scavenger on the degradation of 4-chlorophenol

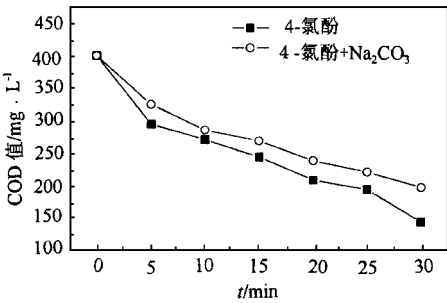


图 6 自由基捕获剂的溶液 COD 的影响
Fig. 6 The effect of radical scavengers on the removal of COD

2.4 电极间距的影响

图 7 显示 250 mg/L 对氯苯酚在相同的实验条件(同前)下改变电极间距(从 10 ~ 20 mm)分别降解 15 min 后,对氯苯酚的转化率随着电极间距增大反而降低.当电极间距为 10 mm 时,对氯苯酚的转化率达 78 %,而当电极间距增大到 20 mm 时,对氯苯酚的转化率仅为 45 %.不断扩大电极间距,将不利于放电,等离子通道难以形成,降解效果下降.从另一方面,也说明随着注入溶液的能量增大,臭氧的降解速率增大,从而促进了对氯苯酚的降解.

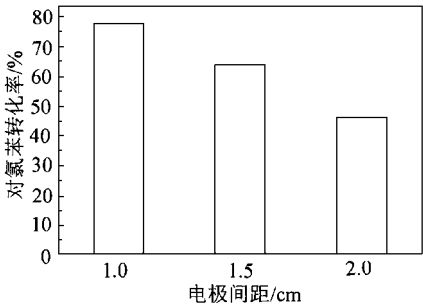
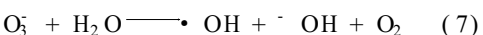
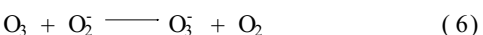
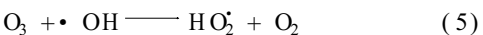
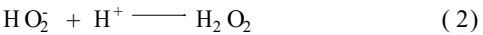
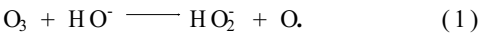


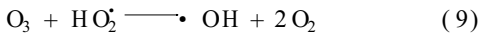
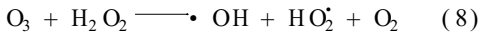
图 7 电极间距对对氯苯酚降解的影响
Fig. 7 The effect of inter-electrode separations on the degradation of 4-chlorophenol

2.5 高压脉冲放电与臭氧化连用技术反应机理分析

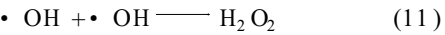
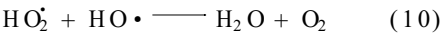
臭氧氧化能力很强.臭氧化反应的途径有 2 种:①臭氧经过亲核或亲电作用直接参加反应;②臭氧通过活泼自由基与污染物反应.但是臭氧同水中有机物的反应是有选择性的.在主体水溶液中,臭氧能通过与 OH^- 或 HO_2^- 反应产生 $\text{HO}_2^\cdot$ 和羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 而降解.



研究显示高压脉冲放电过程中有 H_2O_2 生成,因此臭氧与 H_2O_2 的偶联反应也应对有机化合物的降解有利.

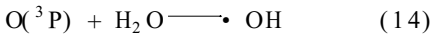
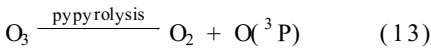
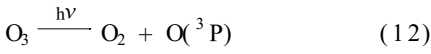


以上基元反应是一个自由基链反应,它们导致了臭氧的降解及羟基自由基和 H_2O_2 的生成.链终结步骤如下:



由于臭氧的解离主要发生电极之间的气相中,由于高压脉冲放电后产生的紫外光及高温

等离子通道的热降解作用,分解产生原子氧和氧气,再与水分子反应产生羟基自由基.其反应如下:



新生成的羟基自由基十分活泼,氧化能力更强. $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反应体系的标准电极电位 $E^0 = 2.80 \text{ V}$.羟基自由基通过抽氢加成反应与水中有机物反应,且没有选择性,速度常数为 $10^6 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.因此,臭氧与水中有机物的反应十分复杂,既有臭氧的直接氧化反应,也有高压脉冲放电所产生的紫外光降解及等离子通道的热解而产生的自由基的氧化反应.等离子通道的高温使臭氧分解速率加快.但最主要的途径可能是气相中臭氧的解离.其降解的途径如图 8.

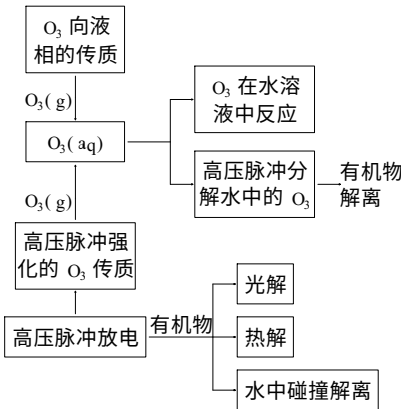


图 8 水中有机物的高压脉冲强化臭氧氧化降解路径

Fig. 8 Conceptual diagram of possible pathways of substrate degradation and interactions using high-voltage pulsed discharges combined with ozone

3 结论

研究了高压脉冲放电与臭氧化连用技术的影响因素,并从机理进行了分析.液电脉冲增强臭氧氧化能较大程度的提高对氯苯酚降解率,反应 30 min 后的降解率达 96%.高压脉冲放电强化臭氧氧化处理效果与臭氧浓度、自由基捕获剂存在与否有关.电极间距过短将降低电极

间的电压;过长不利放电过程的形成.以上研究说明高压脉冲放电与臭氧氧化连用技术在水处理中有着良好的应用前景.

参考文献:

- 1 苏建龙,黄卫东.液电脉冲等离子体降解高浓度有机废液的机理研究.环境科学动态,1997,2:13~16.
- 2 Willberg D M, Lang P S, Hocheimer R H et al. Degradation of 4-Chlorophenol, 3,4-Dichloroaniline and 2,4,6-Trinitrotoluene in an Electrohydraulic Discharge Reactor. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 2526~2534.
- 3 Sharma A K, Locke B R, Arce P, Finney W C. A Preliminary Study of Pulsed Streamer Corona Discharge for the Degradation of Phenol in Aqueous Solutions. Hazardous Waste & Hazardous Material, 1993, 10(2): 209~219.
- 4 Lang P S, Ching W K, Willberg D M, Hoffmann M R. Oxidative Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene by Ozone in an Electrohydraulic Discharge Reactor. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 3142~3148.
- 5 Joshi A A, Locke B R, Arce P, Finney W C. Formation of Hydroxyl Radicals, Hydrogen Peroxide and Aqueous Electrons by Pulsed Streamer Corona Discharge in Aqueous Solution. Journal of Hazardous Materials, 1995, 41: 3~30.
- 6 Grymonpré D R, Finney W C, Locke B R. Aqueous-phase Pulsed Streamer Corona Reactor Using Suspended Activated Carbon Particles for Phenol Oxidation: Model-data Comparison. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 3095~3105.
- 7 Sato M, Ohgiyama T, Clements J S. Formation of Chemical Species and Their Effects on Microorganism Using a Pulsed High-voltage Discharge in Water. IEEE Trans. Ind. Appl., 1996, 32(1): 106~112.
- 8 Sun B, Sato M, Clements J S. Use of a Pulsed High-voltage Discharge for Removal of Organic Compounds in Aqueous Solution. J. Phys. D: Appl. Phys., 1999, 32: 1908~1915.
- 9 文岳中,姜玄珍,吴墨.高压脉冲放电降解水中苯乙酮的研究.中国环境科学,1999,19(5): 406~409.
- 10 Wen Yue-zhong, Jiang Xuan-zhen. Degradation of Acetophenone in Water by Pulsed Corona Discharges. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2000, 20(3): 343~351.
- 11 陈伟,范瑾初,陈玲等.超声-过氧化氢技术降解水中4-氯酚.中国给水排水,2000,16(2): 1~4.
- 12 Snell F D, Ettre L S. Encyclopedia of industrial chemical analysis: Vol 6. USA: John Wiley & Sons Inc. 1972.
- 13 APHA. Standard Methods for Examination Water and Wastewater, 17th edition, American Public Health Association, Washington, D.C. 1989.
- 14 Ku Y, Su W J, Shen Y S. Decomposition Kinetics of Ozone in Aqueous Solution. Ing. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 3369~3374.
- 15 Al-sheikhly M, Silverman J, Neta P, Karam L. Mechanisms of Ionizing Radiation-induced Destruction of 2,6-Dichlorobiphenyl in Aqueous Solutions. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 2473~2477.