

羟基铁交联累托石电化学处理苯酚废水

段颖珊^{1,2}, 陈云¹, 王莹茹¹, 黄升谋^{2*}, 冯文瑄¹, 陈金毅¹, 孙家寿¹

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 襄樊学院化学工程与食品科学学院, 湖北 襄阳 441053)

摘要:利用三氯化铁制备羟基铁交联剂, 当 pH 值为 5, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体投加量为 10 mmol/g 累托石, 液固比为 5:1, 反应时间为 4 h, 反应温度为 60 °C 时, 成功制备了改性累托石复合材料. 利用制备的羟基铁交联累托石复合材料电化学处理含苯酚废水, 结果表明: 当电压为 6 V, 电解质 NaCl 浓度为 0.1 mol/L, 苯酚 pH 值为 4, 苯酚质量浓度为 200 mg/L 时, 该复合材料能够很好地催化降解苯酚废水, 其降解率可达到 95% 以上.

关键词:羟基铁; 交联累托石; 电化学; 苯酚

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.04.009

0 引言

累托石^[1]是二八面体云母与二八面体蒙脱石 1:1 规则间层矿物, 其结构层间孔径在使用不同离子进行离子交换后, 可形成 1.5 ~ 4 nm 之间的大孔径柱状二维结构. 它在大范围的酸碱、水热、温度条件下具有良好的交换性、膨胀性、粘结性和热稳定性等.

基于累托石的特殊结构和优良特性, 人们对它的应用进行了更进一步的研究. 孙冬兰^[2]在常温下合成钛层柱累托石 $\text{TiO}_2\text{-CLR}$, 孙家寿等^[3-10]对累托石进行改性, 制备出一系列污水处理剂. 而利用羟基铁改性累托石处理苯酚废水的研究鲜见报道. 本文探讨了无机大分子羟基铁离子与累托石进行交联反应制备铁交联累托石的条件并研究了其对废水中苯酚的电化学处理性能.

1 试验材料和方法

1.1 试验材料与仪器

试验所用试剂主要有: FeCl_3 , NaCl, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , NH_4Cl , 苯酚, 4-氨基安替比林 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$), 铁氰化钾 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), 均为市售分析纯 (AR).

试验所用累托石: 为湖北名流累托石科技股份有限公司所提供^[11].

试验所用仪器: 主要有 TG16-II 高速离心机 (长沙平凡仪器仪表有限公司); DF-101S 集热式

磁力加热搅拌器 (金坛市岸头国瑞试验仪器厂); UV-2800 型紫外可见分光光度计 (上海朗柏仪器有限公司); 3-30K 高速台式离心机 (德国 SIGMA 公司); Dk-98-II 数显电热恒温水浴锅 (天津市泰斯特仪器有限公司) 等.

1.2 羟基铁交联累托石复合材料的制备

取一定量累托石于烧杯, 加入蒸馏水混合搅拌均匀, 缓缓加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体, 在一定温度下搅拌 2 h, 离心洗涤. 取出膏状累托石配制成累托石混合液, 缓缓加入 NaHCO_3 固体粉末调节 pH, 达到不同的 OH/Fe, 陈化 1 d. 再离心洗涤, 移置培养皿 80 °C 下烘干, 研磨, 过筛得羟基铁交联累托石复合材料, 备用.

1.3 试验用的模拟废水

用试剂苯酚配制成质量浓度约为 100 mg/L 的试验用模拟苯酚废水.

1.4 复合材料电化学处理试验

试验装置如图 1 所示, 主要由反应器、平板电极和层柱累托石填料组成. 其中电极反应器为用有机玻璃制成矩形槽体. 规格为: 10 cm × 8 cm × 5 cm; 反应器两端各装一块平板电极 (正极用 Ti 料板, 负极用钢板) 作为馈电极 (极间距为 2 cm, 电压为 4 V); 填料即为所制备的羟基铁交联累托石. 试验方法为: 将称量好的羟基铁交联累托石复合材料放入盛有 200 mL 苯酚模拟废水的反应器中, 加入适量电解质 NaCl, 在一定电压下通电一段时间后测定溶液中残余苯酚含量, 并计算苯酚的去

收稿日期: 2012-02-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50804035); 湖北省自然科学基金项目 (2008CBD375)

作者简介: 段颖珊 (1986-), 女, 湖北武汉人, 硕士研究生. 研究方向: 纳米环境材料的研制及应用. * 通讯联系人

除率以评价其性能。

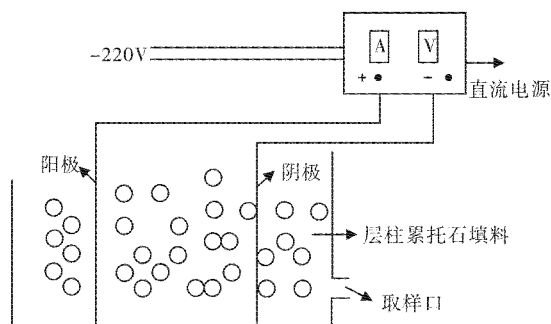


图1 电化学反应器示意图

Fig.1 Schematic diagram of three-dimensional electrodes

苯酚的测定使用4-氨基安替比林直接分光光度法^[12]。计算公式如下：

$$\rho = (1 - \frac{C_e}{C_i}) \times 100\%$$

ρ 为苯酚去除率%； C_i 为苯酚的初始质量浓度， C_e 为处理后上清液中苯酚的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 电压对苯酚降解率的影响

取 200 mL, 100 mg/L 的苯酚溶液, 置于 250 mL 烧杯中, 并加入 0.292 g NaCl ($C_{\text{NaCl}} = 0.025 \text{ mol/L}$), 磁力搅拌 (搅拌速度约为 100 r/min), 使其迅速溶解测原液苯酚吸光度。在接通电源的同时加入改性的复合累托石材料 0.2 g, 固定极板间距为 2 cm, 电压分别为 4、6、8 V。搅拌 2 h, 每隔 20 min 取样, 离心取上清液测吸光度。试验结果如图 2 所示。图 2 表明, 电压增大, 增加了溶液中带电粒子运动的推动力, 导致溶液中 $\cdot\text{OH}$ 基团浓度升高, 使电荷与有机物接触的机会增多, 有利于苯酚氧化反应进行。

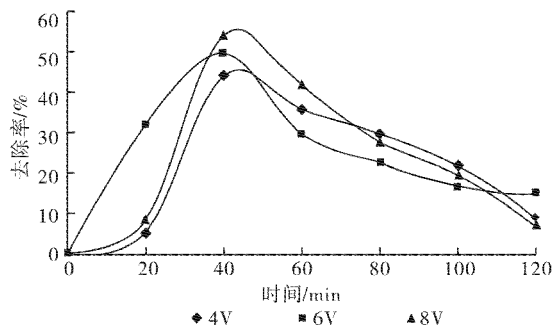
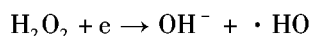
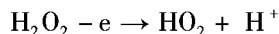


图2 不同电压下苯酚降解率

Fig.2 Degradation rates of different voltages of phenol

通电过程中, H_2O_2 是电化学氧化处理有机废水过程中最重要的中间产物。水和溶解氧电解产生^[13]过氧化氢, 它可以在电极上进一步氧化或还原而生成 $\cdot\text{HO}_2$ 、 $\cdot\text{HO}$ 等活性自由基, 这个过程

中氧化降解有机物的主要活性物种发生如下反应：



羟基铁复合材料起到的作用不仅是吸附苯酚, 而且促进 $\cdot\text{HO}_2$ 、 $\cdot\text{HO}$ 等活性自由基的生成。根据试验结果, 选择电压 6V 作为后续试验的研究条件。

2.2 电解质 NaCl 浓度对苯酚降解率的影响

按 2.1 选取的试验条件, 改变 NaCl 加入量分别为 0.292 g NaCl ($C_{\text{NaCl}} = 0.025 \text{ mol/L}$)、0.585 g NaCl ($C_{\text{NaCl}} = 0.05 \text{ mol/L}$)、1.17g NaCl ($C_{\text{NaCl}} = 0.1 \text{ mol/L}$) 进行试验, 试验结果如图 3 所示。

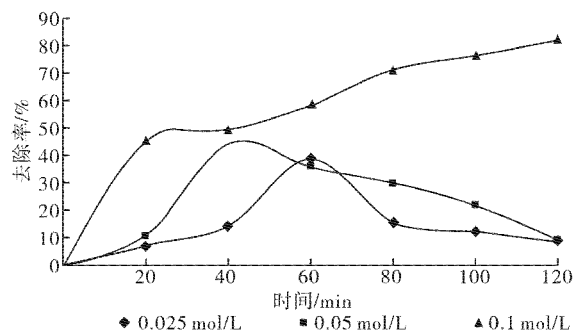


图3 不同电解质浓度下苯酚的降解率

Fig.3 Degradation rates of different electrolyte concentrations of phenol

图 3 表明, 相同电压下, 随着 NaCl 浓度升高, 电导率增大, 电流迅速增大 (依次为 0.15、0.28、0.50 A 左右), 苯酚去除率增加。因在有 Cl^- 离子时电解过程中产生 ClO^- , 从而增大了对有机物的氧化降解能力。总体来说, 电解质浓度影响不占主导地位。故选择 NaCl 浓度 0.1 mol/L 为后续试验条件。

2.3 溶液 pH 对苯酚降解率的影响

按 2.2 选取的试验条件, 分别调节苯酚为酸性 pH = 4、中性 pH = 7、碱性 pH = 10 进行试验, 试验结果如图 4 所示。图 4 表明, pH = 4 时对苯酚的去除率比 pH = 7 和 pH = 10 高, 说明酸性环境有利于苯酚的去除。这与阳极副反应氧的析出有关, 因为在碱性溶液中阳极更易发生析氧反应, 从而降低了苯酚的氧化速度。pH 值为 4 左右的范围时, Fe^{2+} 稳定性好, 能充分与电解生成的 H_2O_2 反应生成强氧化性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$; 而当 pH > 4 时, 苯酚降解率反而有所下降, 因为 pH 值过高, 加速了 H_2O_2 自身分解作用, 减缓了苯酚的降解。综上所述选择 pH = 4 为最佳条件。

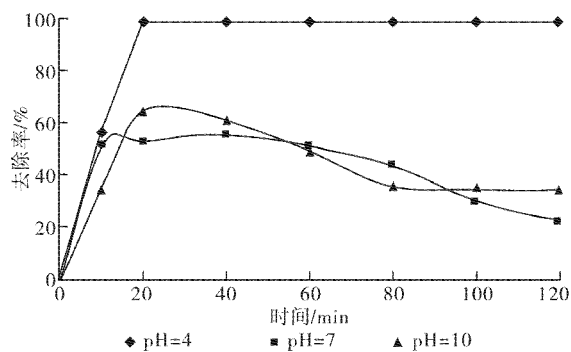


图4 不同 pH 时苯酚的降解率

Fig.4 Degradation rates of different pH of phenol

2.4 苯酚初始浓度对苯酚降解率的影响

按 2.3 选取的试验条件,移取 200 mL,质量浓度分别为 50、150、200 mg/L 的苯酚溶液进行试验,试验结果如图 5 所示。

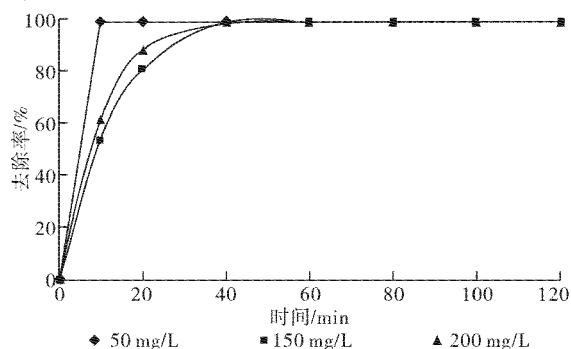


图5 不同浓度苯酚的降解率

Fig.5 Degradation rates of different concentrations of phenol

图 5 表明,苯酚浓度越低,处理得越快,在 40 min 内高浓度的苯酚都可有很好的去除率。该试验研究的材料及处理方法对中等及较高浓度苯酚都有较好的处理效果。从经济节能角度来看,处理较高浓度苯酚性价比比较高。故选用 200 mg/L 苯酚为后续试验研究条件。

2.5 空白试验及对比试验

空白试验系以蒸馏水代替反应中的苯酚溶液,按 2.4 节的试验方法和选取的条件进行试验;对比试验是在选取的最佳电化学处理条件下,分别做 2 组对比试验,一组不投加任何累托石材料的纯电解处理苯酚试验;一组用复合累托石材料纯处理苯酚试验;一组是投加累托石复合材料电化学处理苯酚试验。试验结果如图 6 所示。试验结果表明,处理较高浓度的苯酚,吸附作用很不稳定且效率极低,纯电化学处理较高,但投加累托石复合材料的电化学处理,苯酚不仅去除率高且去除速度快。40 min 内便可达到 99.9% 的去除率。大大减少了能量的损耗,缩短了处理时间,提高了处理效率。

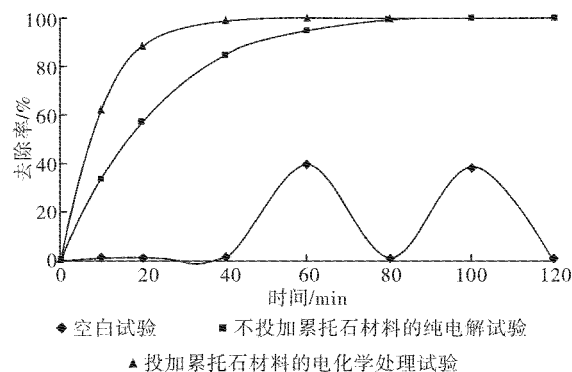


图6 苯酚降解率对比试验

Fig.6 Degradation rate of contrast test of phenol

2.6 低电压下投加 H_2O_2 和不投加 H_2O_2 的对比试验

近年来,Fenton 试剂作为一种强氧化剂在处理难生物降解有机污染物方面取得了一定的进展。常规的 Fenton 试剂法是一种以过氧化氢为氧化剂,以亚铁盐为催化剂的均相催化氧化法。在酸性条件下,反应体系中产生的 $\cdot OH$ 能使废水中难生物降解的有机结构发生碳链裂解。那些大分子有机物裂解为易于微生物降解的小分子有机物,或者完全矿化为 CO_2 和 H_2O ,从而达到迅速氧化废水中的有机废物的效果。试验中采用的累托石复合材料的电化学处理苯酚废水,也是利用 Fenton 试剂的原理,唯一不同的是供铁的方式。因电解处理使水中含有大量的 Fe^{2+} ,可与电解反应中产生的 H_2O_2 构成 Fenton 体系。但在 4~8 V 的低电压下,污染物在电极上会发生直接氧化及氧的析出。前者会导致电极表面钝化,后者会消耗较多的电能,同时中间产物 H_2O_2 的量也十分有限。因此进行了 2 V 的低电压下加和不加过氧化氢的试验,以建立低电压低能耗处理有毒难降解有机物的电化学体系。试验结果如图 7 所示。

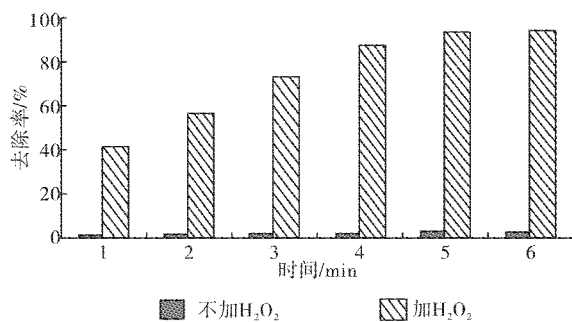
图7 H_2O_2 对比试验Fig.7 Contrast test of H_2O_2

图 7 结果表明,在 2V 的低电压、不投加 H_2O_2 的条件下,苯酚去除率极低,可以忽略苯酚的直接电化学作用;外部投加 H_2O_2 后,去除率明显增加,这主要发生的是由自由基参与的高级氧化过程。

首先在电极上氧化或还原产生 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基,这些自由基使绝大部分的苯酚转化为苯醌,然后进一步开环生成分子量更小的脂肪酸,提高了处理效率,增加了废水的可生化降解性。

3 结 语

利用累托石和铁盐为基材,在 $\text{pH} = 5$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体投加量为 10 mmol/g 累托石,液固比为 $5:1$,反应时间为 4 h ,反应温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,制备了羟基铁交联累托石复合材料。

利用制备的复合材料电化学处理苯酚废水,当电压为 6 V ,电解质 NaCl 浓度为 0.1 mol/L ,苯酚废水 $\text{pH} = 4$,苯酚质量浓度为 200 mg/L 时,苯酚的去除率可达 95% 以上。

在过氧化氢存在时,在 2 V 的低电压条件,苯酚的去除率大大提高,增加了废水的可生化降解性,如果结合生化处理,则将在能耗和处理效果方面均具有明显的实际意义。

参考文献:

- [1] 江涛,刘源骏.累托石[M].武汉:湖北科学技术出版社,1989,40-49.
- [2] 孙冬兰.累托石的钛层柱合成[J].离子交换与吸附,1996,12(6):542-550.
- [3] 孙家寿,张泽强,刘羽,等.累托石层孔材料处理含铬废水的研究[J].岩石矿物学,2001(4):555-558.
- [4] 孙家寿,石眺霞,张立娟.累托石层孔材料处理制药废水研究[J].非金属矿,2004,27(3):40-42.
- [5] 孙家寿,张泽强,沈静,等.累托石层孔材料在废水处理中的应用研究(Ⅲ)——含硝基苯废水处理[J].武汉化工学院学报,2004,25(1):43-45.
- [6] 孙家寿,鲍世聪,李春领,等.层柱累托石处理含氰废水研究[J].非金属矿,2001(1):34-37.
- [7] 孙家寿,石眺霞,张蕾,等. Ti/Fe 层柱累托石电催化降解硝基苯废水的研究[J].武汉工程大学学报,2007,29(3):30-34.
- [8] 孙家寿,张蕾,陈伟亚,等.固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(Ⅳ)——固定化生物累托石处理生活废水的反应动力学[J].武汉工程大学学报,2009,31(3):49-51.
- [9] 孙家寿,张蕾,陈伟亚,等.生物累托石处理生活污水试验研究[J].环保科技,2010,16(1):1-6.
- [10] 孙家寿,陈金毅,陈茂荣,等.层柱累托石复合材料的制备及表征[J].中国非金属矿工业导报,2010(1):22-26.
- [11] 孙家寿,秦海燕,张立娟,等.累托石层孔材料在废水处理中的应用(Ⅸ)[J].武汉工程大学学报,2007,29(1):29-31.
- [12] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境出版社,2003.
- [13] 尹娟娟,袁凤英,宋伟冬,等.高级氧化技术处理苯酚废水的研究[J].工业安全与环保,2008,34(10):11-12.

Electrochemical treating phenol wastewater with hydroxy-ferrum cross-linked rectorite

DUAN Ying-shan^{1,2}, CHEN Yun¹, WANG Ying-ru¹, HUANG Sheng-mou²,
FENG Wen-xuan¹, CHEN Jin-yi¹, SUN Jia-shou¹

(1. School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. College of Chemical Engineering and Food Science, Xiangfan University, Xiangyang 441053, China)

Abstract: Hydroxy-ferrum prepared by ferric chloride as the cross-linking agent, the modified rectorite composite was prepared successfully when the optimum reaction conditions were as follows: the $\text{pH} 5$, the addition of ferric chloride 10 mmol/g rectorite, the liquid-solid ratio $5:1$, the reaction time 4 h , the temperature $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Then the phenol wastewater was degraded by electrochemical method with modified rectorite composite. The results indicate that modified rectorite composite shows good function on the treatment of phenol waste water and the degradation rate reaches over 95% when voltage is 6 V , NaCl electrolyte solution is 0.1 mol/L , pH of phenol is 4 , initial mass concentration of simulate phenol waste water is 200 mg/L .

Key words: hydroxy-ferrum; cross-linked rectorite; electrochemical; phenol

本文编辑:龚晓宁