

电化学还原氧化工艺降解4-氯酚废水的动力学及毒性研究

研究生：王岩；导师：王辉 教授



研究背景

氯酚是难降解有机污染物，电化学氧化技术难以实现彻底脱氯，电化学还原技术对降解后续产物无法进行进一步的降解。电化学降解氯酚类有机废水的反应过程复杂。氯酚在降解的过程中可能会产生一些产物比氯酚的毒性大，发光细菌法能迅速而灵敏地测定废水毒性，但是在降解的过程中直接进行毒性的测定。

研究内容

- 1、电化学还原氧化工艺处理氯酚类废水的动力学研究
- 2、电化学还原氧化工艺降解氯酚类废水的毒性研究
- 3、应用于模拟造纸废水的研究

研究方法

实验装置

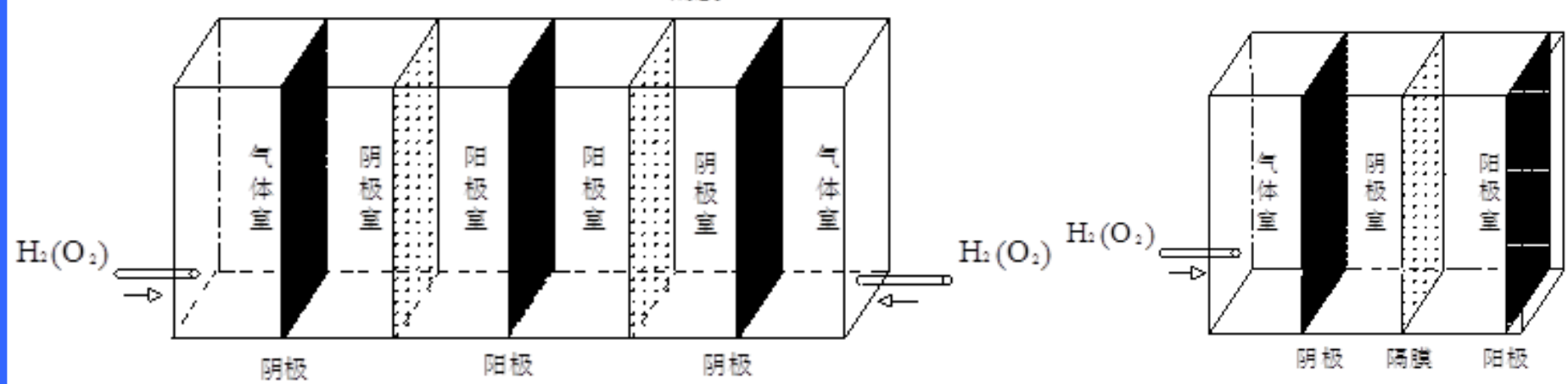


图1 三电极体系

图2 两电极体系

实验方法

利用DXY-3型生物毒性测定仪测定毒性
采用高效液相色谱、离子色谱、总有机碳和化学需氧量测定中间产物和化学需氧量
测定降解过程的中间产物

实验降解条件

4-氯酚的初始浓度为100mg/L，反应过程中电解质Na₂SO₄的浓度为0.03 mol/L，溶液初始pH值是7，电流密度为25 mA/cm²，反应时间为120 min，反应过程中，前60 min向阴极室通入H₂，后60 min通空气，取样间隔为20 min，通气速率为310 mL/min。

毒性评价方法

理论计算毒性值的评价方法

$$f_{mix} = \sum f_i \times C_i / \sum C_i$$

f_{mix} ——水样综合毒性因素（L/mg）
 f_i ——每种物质单独的毒性因素（L/mg）
 C_i ——每种物质的浓度（g/L）

测定毒性值的评价方法

测定毒性的测定结果用EC₅₀（%）表示

模拟造纸废水成分

物质	4-羟基-3 甲氧基苯乙酮	4-氯酚	2-甲基丙酮	丙氨酸
浓度（mg/L）	126	26.4	23.8	18

表1 模拟造纸废水成分

4-氯酚降解过程毒性研究

时间	两电极体系		三电极体系		
	阳极	阴极	阳极	阴极1	阴极2
20 min	16.2	2.04	15.0	2.01	2.0
40 min	24.8	1.46	24.7	1.22	1.25
60 min	21.4	0.83	17.1	0.76	0.73
80 min	16.4	0.77	15.4	0.75	0.75
100 min	16.2	0.78	15.2	0.74	0.73
120 min	2.0	0.7	1.70	0.6	0.6

表3 2种体系理论计算毒性值的比较

时间	两电极体系		三电极体系		
	阳极	阴极	阳极	阴极1	阴极2
20 min	5.52%	32.7%	5.7%	39.4%	49.8%
40 min	3.3%	71%	3.5%	84.1%	69.0%
60 min	3.7%	>100%	4.0%	>100%	>100%
80 min	4.36%	>100%	4.4%	>100%	>100%
100 min	5.12%	>100%	6.3%	>100%	>100%
120 min	67.43%	>100%	67.8%	>100%	>100%

表4 2种体系测定毒性值的比较

两电极体系的理论计算毒性和测定毒性均比三电极体系的高。

模拟废水的研究

氯酚转化率研究

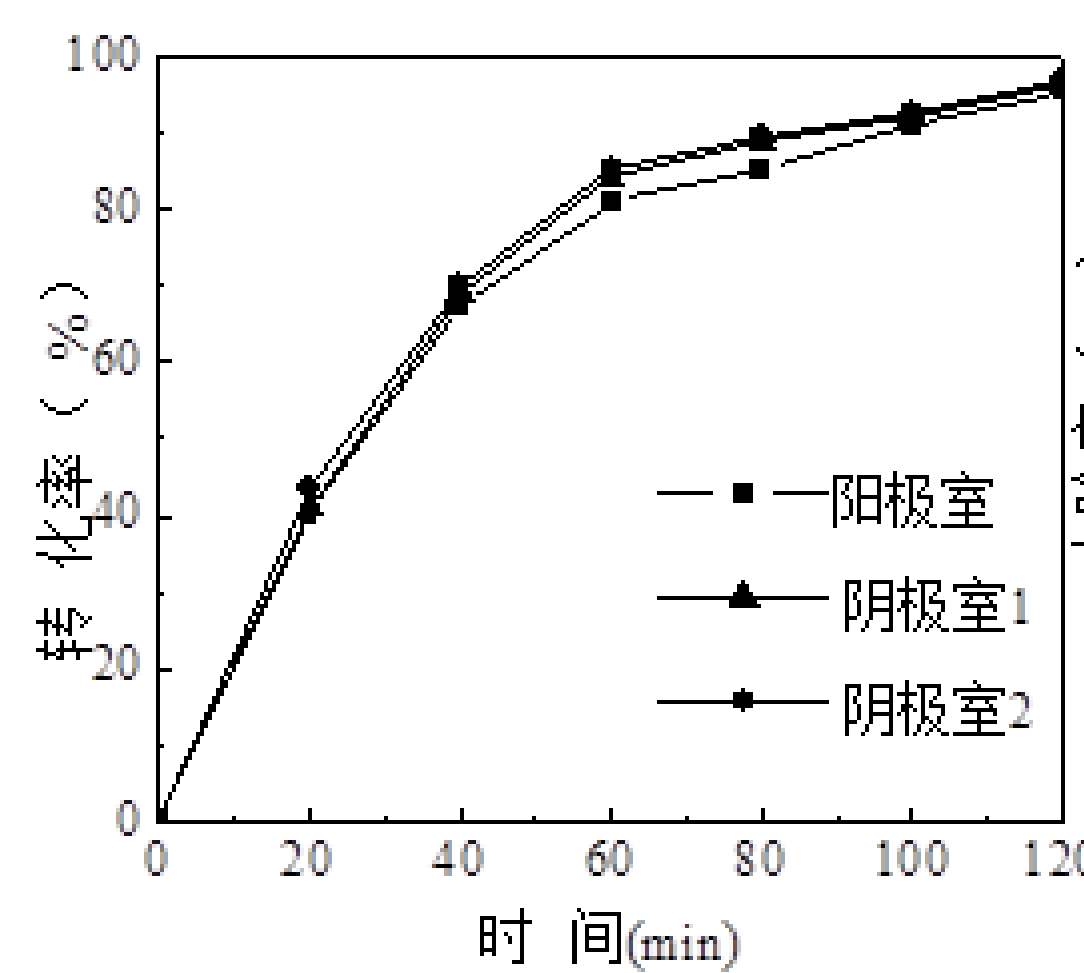


图 3 模拟废水氯酚转化率研究

COD去除率研究

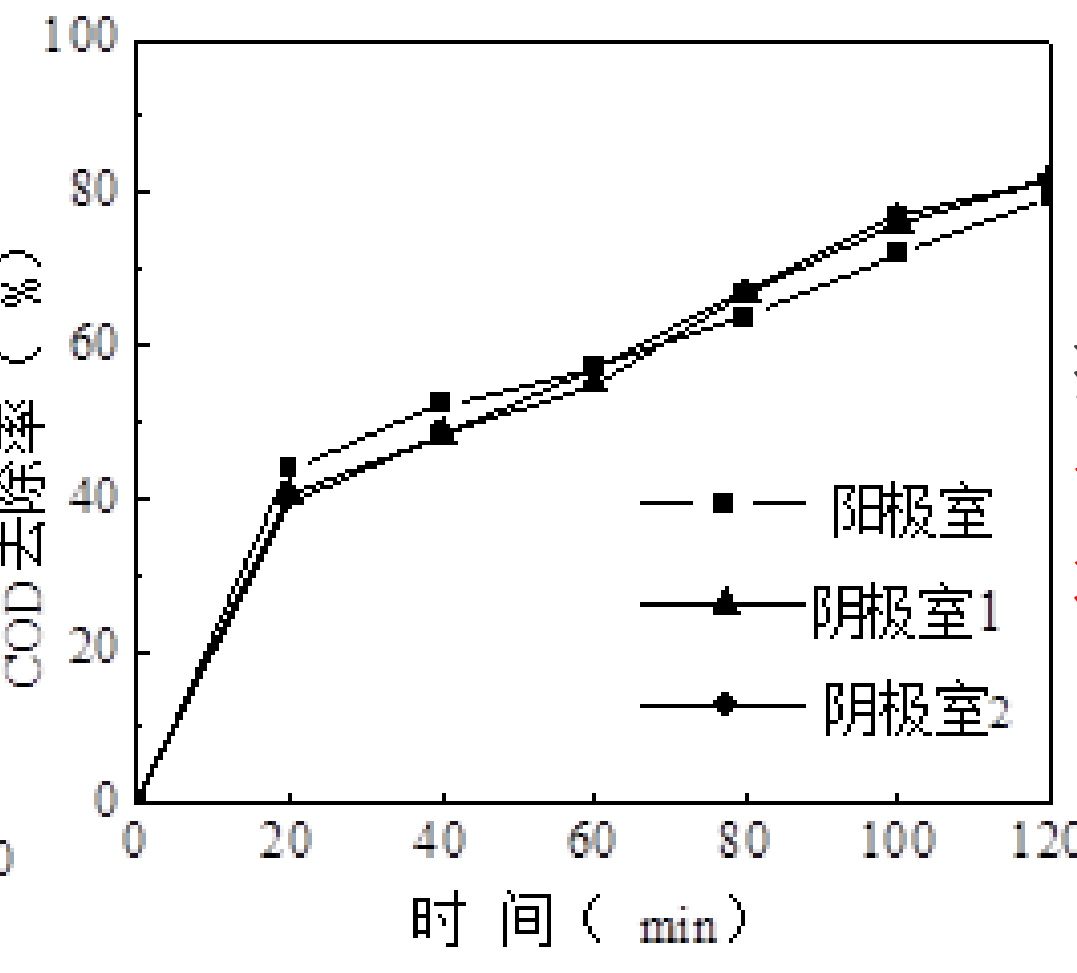


图 4 模拟废水COD去除率研究

降解结束后，模拟废水的4-氯酚去除和COD去除均达到较好的效果。

毒性变化研究

阳极室

时间	线性回归方程	相关系数	EC ₅₀
20 min	y=-0.41x+54.68	R ² =0.9495	11.7%
40 min	y=-0.28x+52.12	R ² =0.9336	7.8%
60 min	y=-0.40x+53.59	R ² =0.9638	9.0%
80 min	y=-0.39x+55.39	R ² =0.9469	13.8%
100 min	y=-0.56x+79.29	R ² =0.9475	52.3%
120 min	y=-0.63x+101.5	R ² =0.9984	81.0%

阴极室1

时间	线性回归方程	相关系数	EC ₅₀
20 min	y=-0.54x+80.75	R ² =0.9554	56.0%
40 min	y=-0.52x+80.84	R ² =0.9056	59.2%
60 min	y=-0.66x+92.38	R ² =0.9630	64.6%
80 min	y=-0.70x+99.23	R ² =0.9757	70.4%
100 min	y=-0.62x+100.28	R ² =0.9985	81.6%
120 min	---	---	>100%

阴极室2

时间	线性回归方程	相关系数	EC ₅₀
20 min	y=-0.54x+80.96	R ² =0.9551	57.3%
40 min	y=-0.49x+78.66	R ² =0.9225	58.4%
60 min	y=-0.62x+89.97	R ² =0.9601	64.6%
80 min	y=-0.75x+103.73	R ² =0.9658	72.1%
100 min	y=-0.62x+101.23	R ² =0.9977	82.6%
120 min	---	---	>100%

降解结束后，阳极室、阴极室1和阴极室2的毒性均降低，属于低毒。

结果分析

4-氯酚降解动力学研究

浓度（mg/L）	K值	阳极室	阴极室1	阴极室2
25	K ₁	0.0297	0.0322	0.0322
	K ₂	0.0458	0.379	0.381
	K ₃	0.0349	0.0427	0.0449
50	K ₁	0.0285	0.0311	0.0304
	K ₂	0.0371	0.316	0.318
	K ₃	0.0314	0.0380	0.0384
100	K ₁	0.0283	0.0288	0.0289
	K ₂	0.0351	0.324	0.328
	K ₃	0.0342	0.0392	0.0384
200	K ₁	0.0246	0.0230	0.0237
	K ₂	0.0322	0.235	0.235
	K ₃	0.0271	0.0340	0.0343
500	K ₁	0.0224	0.0218	0.0219
	K ₂	0.0300	0.168	0.169
	K ₃	0.0254	0.0314	0.0315

表2 不同4-氯酚初始浓度降解过程中的估计表观动力学常数的值

*K₂的值均大于K₁和K₃的值，表明芳香族类有机物转化为有机酸的开环反应比4-氯酚降解为芳香族类有机物和有机酸转化为二氧化碳和水都快。

*同一初始4-氯酚浓度下，阴极室1和阴极室2的K₂值大于阳极室的K₂值，阴极室的芳香族有机物降解成有机酸的开环反应比阳极室的开环反应迅速。

结论

- 1、阴极室和阳极室的K₂的值均大于K₁和K₃的值，说明阴极和阳极对4-氯酚的开环去毒均达到较好的效果。同一初始4-氯酚浓度（100 mg/L）下，电化学还原氧化降解过程中阴极室的K₂值（0.324和0.328）大于阳极室的K₂（0.0351）值。
- 2、三电极体系降解至120 min时理论计算毒性和测定毒比两电极体系的低，两种毒性在P=0.01水平下，显著相关。
- 3、电化学还原氧化工艺对模拟造纸废水中COD去除、4-氯酚的去除以及废水的去毒均达到较好的效果。

课题来源：国家自然科学基金项目（5128053）

研究成果

王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇. 电化学还原-氧化工艺降解4-氯酚的毒性研究. 环境科学. 2016, 37(4): 1437-1443.