

高压电晕放电对五氯酚的降解研究

任大军¹, 张元元¹, 张莉¹, 许琴¹, 吴高明²

(1.武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081; 2.武汉钢铁(集团)公司, 湖北 武汉 430083)

摘要: 研究了放电电压、溶液 pH 等因素对高压电晕放电降解 PCP 效果的影响, 并对高压电晕放电处理 PCP 的动力学进行了初步探讨, 同时对高压电晕放电降解 PCP 的 COD 和 TOC 的变化进行了分析。结果表明: 放电电压和溶液 pH 值对 PCP 降解性能影响很大, 放电电压和溶液 pH 值越高, PCP 的降解速度越快。当溶液 pH 值为 11.2、PCP 初始质量浓度 40 mg/L、电晕放电电压为 25 kV 时, 经 30 min 电晕放电, PCP 的降解率达 90% 以上, 电晕放电降解 PCP 的反应符合一级反应动力学。在氧化过程中 PCP 可能转化为苯醌等中间产物, TOC 几乎无变化, PCP 分解成的小分子有机物使 COD 升高, 可生化性提高。

关键词: 电晕放电; 五氯酚; 臭氧; 自由基

中图分类号: X703

文献标志码: A

Study on Degradation of Pentachlorophenol by High-Voltage Corona

Ren Dajun¹, Zhang Yuanyuan¹, Zhang Li¹, Xu Qin¹, Wu Gaoming²

(1.College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2.Wuhan Iron and Steel (Group) Corp., Wuhan 430083, China)

Abstract: The influences of discharge voltage and solution pH on PCP degradation by high-voltage corona were researched, and the kinetics of PCP degradation was discussed. At the same time, the changes of COD and TOC in PCP degradation process by corona were also investigated. The results indicated that the pH values and the discharge voltage had great influences on the oxidation. The higher the discharge voltage and solution pH values, the faster the degradation of PCP. When the solution pH value was 11.2, and the PCP initial concentration was 40mg/L and corona discharge voltage was 25 kV, PCP degradation rate was more than 90% after 30min. Corona discharge degradation of PCP followed the first order reaction kinetics. In the oxidation process, PCP might translate into the middle production of benzoquinone and TOC had no change. Small molecule organics from PCP degradation made COD increase to improve the biodegradability.

Keywords: Corona; Pentachlorophenol (PCP); Ozone; Free Radicals

CLC number: X703

五氯酚(pentachlorophenol, 简称PCP)及其钠盐作为一种高效、廉价的杀虫剂、抗菌剂和防腐剂以及除草剂而在世界范围内广泛使用^[1]。由于PCP的芳环结构和氯代原子的存在, 使其具有很强的毒性、稳定性、持久性和难生物降解性, 现已被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》列入12种“持久性有机污染物(POPs)”的受控名单中, 属于优先控制污染物。由于用普通的生物^[2]、物理^[3]和化学^[4]方法无法将此类有害有机

物彻底分解, 对五氯酚的降解及污染控制等研究成为国内外的热点与难点之一。

基于臭氧和自由基的高压电晕放电方法具有快速、绿色、无二次污染的特点, 此方法是在高压作用下, 出现大量的自由电子, 这些电子在电场力的作用下做加速运动并获得能量, 产生的活性氧化物质和臭氧等, 目前高压脉冲电晕技术已广泛应用于气体的处理中^[5-6], 而将电晕放电技术应用于水中难降解有机物处理的研究不多^[7]。本

收稿日期: 2013-09-03

基金项目: 国家支撑计划项目(2012BAC02B04); 湖北省教育厅基金项目(NO.B20071107)资助

作者简介: 任大军(1978-), 男, 副教授。研究方向: 难降解环境有机物的处理技术。E-mail: dj_ren@163.com

课题将高压电晕放电应用到水中五氯酚的降解，重点考察该技术降解PCP的可行性、影响因素及可能的降解途径。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

自制高压电晕放电装置。电子天平、紫外-可见分光光度计(UV-2501PC/2550)、pH计(PB-10)、Auroa1 TOC分析仪(ERP-038)；五氯苯酚、氢氧化钠、氯化钠、重铬酸钾、硫酸银、硫酸亚铁胺、1, 10-邻菲罗啉、浓硫酸，除氢氧化钠和五氯酚为分析纯外，其余均为化学纯。

1.2 PCP储备液的配制

准确称量1 000 mgNaOH和500 mgPCP，首先用水溶解氢氧化钠，然后用氢氧化钠溶液溶解PCP，使PCP充分溶解，最后在1 L容量瓶中定容，即配制好的PCP储备液（其pH为12.23）。

1.3 实验装置

实验装置见图1。

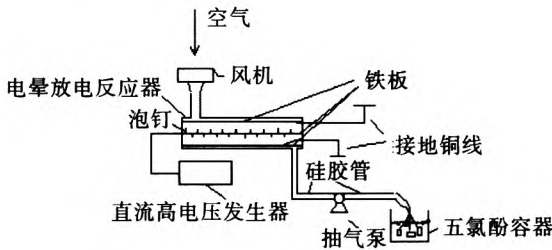


图1 电晕放电降解五氯酚的装置

该装置由直流高压发生器、放电反应器(自制)和辅助设备组成。电晕反应器外壳使用有机玻璃制成，在电晕反应器内，中间交错钉有泡钉的铁板接直流高压电源，两边的铁板接地。电晕电压峰值0~30 kV可调。温度为室温，放电间距为5 cm，直流高压电源参数为：电晕电压峰值≤120 kV、电流≤2.5 mA、放电频率≤250 Hz。本实验气源采用空气，成本低且易获得。

电晕放电产生的气体通过抽气泵和硅胶管通入装PCP的容器。每次开始实验时，将电晕放电电压调至设定值，然后开启风机和抽气泵，运行5 min后，再将高压电晕放电装置产生的臭氧和自由基气体通入PCP的容器，开始降解实验。当

实验结束时，关掉抽气泵电源，电压值缓慢调至零点后将高压电源机箱接地，防止机箱电源带静电而损坏高压电源。

1.4 实验分析

五氯酚浓度的测定：采用Agilent公司的HPLC1100(高效液相色谱)测定五氯酚浓度。HPLC的检测条件：流动相为甲醇和水(体积比为60:40)，流速为0.8 mL/min，检测波长为320 nm，进样量为20 μL。

水样COD_C值采用标准重铬酸钾法测定。TOC用Auroa1 TOC分析仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 高压电晕放电电压对PCP降解的影响

取PCP溶液的初始浓度均为40 mg/L，在溶液的原始pH值条件下反应30 min，不同电压对PCP溶液降解效果的影响见图2。不同电压对PCP降解反应动力学方程及参数见表1。

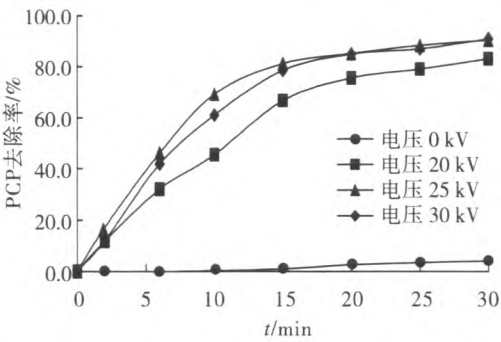


图2 40 mg · L⁻¹时PCP降解率与电晕放电电压的关系

表1 不同电压对PCP降解反应动力学方程及参数

电压值/kV	反应动力学方程	K/(mg · L ⁻¹ · h ⁻¹)	相关系数r ²
20	-0.0662t+3.6042	0.066 2	0.9856
25	-0.0901t+3.4599	0.090 1	0.9668
30	-0.0913t+3.5710	0.091 3	0.9840

由图2可知，当电晕电压为0 kV时，PCP降解率有4%，PCP在水溶液中有一定分解，但与电晕放电作用相比可以忽略；当电晕电压为20、25和30 kV时，经过30 min反应之后，PCP降解率分别达到83%、90%和91%；由表1可知，随着电

晕电压增加,反应速率相应增大,反应速率常数 $K_{30kV} > K_{25kV} > K_{20kV}$; 在一定的反应时间内,放电电压越高,PCP的降解率也随之升高,这可能是因为在极板间距不变的情况下,高电场强度提高自由电子能量和速度,使得高活性、强氧化性粒子含量增加^[6],单位时间内与PCP水溶液反应的自由基和臭氧等粒子数量增多,这些因素的综合效应使PCP降解率增加。但当再增加放电电压时,PCP降解率提高不多,这可能是因为电压放电产生的臭氧和自由基相对于40 mg/L的PCP是过量的,故再提高电压PCP降解率变化也不大,以上分析可知,电晕放电电压25 kV是40 mg/L的PCP降解的最适电压。

2.2 初始溶液pH对PCP降解效果的影响

在臭氧氧化体系中,水溶液pH值对臭氧氧化降解有机物的速率有着重要的影响。在碱性条件下,臭氧的分解速率提高,产生的氧化活性粒子更多,同时五氯酚以离解态存在,传质效率大大提高,更有利于PCP的降解^[9],故考察PCP在碱性环境下的最适反应pH。

配制7份40 mg/L的PCP水溶液试样250 mL并依次标号,在电晕电压25 kV下,置于反应容器中并用5%NaOH溶液和5% H_2SO_4 溶液调节PCP溶液的pH到设定值,分别调节PCP水溶液的初始pH值为8、9、10、11、11.2(原始pH)、11.5、11.9,反应时间为30 min。pH值对PCP降解率的影响见图3。

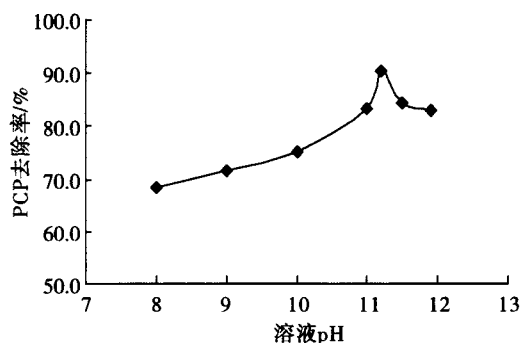


图3 40 mg·L⁻¹时PCP降解率与溶液初始pH的关系

从图3看出溶液pH值对PCP降解效果有很大影响,PCP降解率随pH的变化呈现出先增大后减小的规律,pH=8时,PCP的去除率只有68.5%,当pH=11.2时PCP降解率最大,达到90.5%,pH=11.9时,PCP降解率为82.9%。随pH的增大,溶液中的PCP为离子态,且溶液中OH⁻的增多促使O₃更快的分解成·OH,提高了PCP的降解率,与前面论述一致。当pH超过11.2后,再增加pH,PCP的降解率不再上升反而下降,可能是由于水样中的·OH之间发生速率极快的猝灭反应,导致反应活性降低^[10],PCP的降解率减小。因此,在碱性条件下pH=11.2为PCP降解反应的最佳pH。

2.3 电晕放电时间对PCP降解效果的影响及动力学分析

PCP的去除率随反应时间的增加而升高,电晕放电降解PCP在0~30 min,反应速度很快,在30 min时降解率就已达到90%,而当电晕放电降解PCP进行到40~90 min时,PCP去除率变化较慢,随着时间增长PCP去除率趋于平缓,在120 min时降解率为95.3%。可能的原因是:前期的PCP浓度较大,与·OH接触充分;随着反应的进行,反应物的浓度在逐渐下降,PCP与自由基的接触不充分,而且由电晕放电产生的·OH和臭氧的消耗量逐渐增大,这时PCP水溶液中的分解产物逐渐积累,生成物会与PCP争夺与·OH的反应,导致反应速度明显变慢,氧化效率低,所以PCP去除率变化趋于平缓。随着时间增长PCP去除率趋于平缓,可能是因为反应过程中产生的酸性物质(反应前pH为11.2,反应后测得pH为7.3)与OH⁻反应,自由基的产量相对减少,而臭氧的氧化具有选择性^[11],当易降解有机物和难降解有机物同时存在时,臭氧会先与易降解有机物反应见图4。

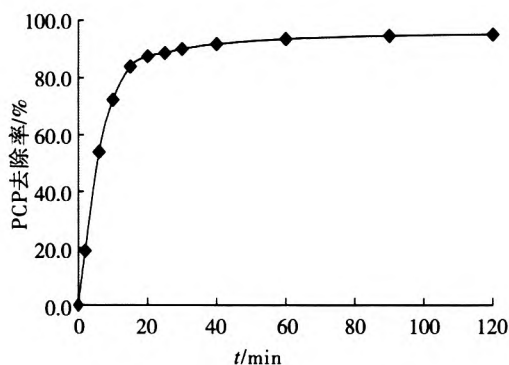


图4 25 kV时初始质量浓度为40 mg·L⁻¹的PCP的降解率与时间的关系

测定不同电晕放电时间下溶液中PCP的质量浓度 C , 对 $\ln(C_0/C) \sim t$ 进行线性拟合(其中 C_0 为PCP初始质量浓度), 得到电晕放电产生臭氧降解PCP的速率方程为: $\ln(C_0/C) = 0.0917t$, 相关系数 R^2 为0.9911, 表明电晕放电产生臭氧对PCP的降解基本符合一级反应动力学, 其动力学速率常数为 0.0917 min^{-1} 。

2.4 PCP的降解途径分析

不同时间电晕放电降解PCP的紫外光谱吸光度变化。初始PCP溶液在200~350 nm波长范围内有3个吸收带, 主要是因为PCP共扼物质的存在。电晕放电30 min后, 紫外光区的3个特征吸收峰大幅度减弱, 说明PCP的苯环和共扼物质被破坏, 见图5。

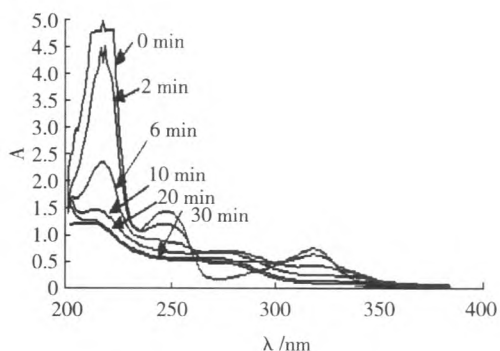


图5 处理前后PCP的紫外吸收光谱

电晕放电过程中, PCP由初始的无色变成浅红色, 颜色逐渐加深变成紫红色, 在6 min左右时颜色最深, 到15 min时红色褪去, 20 min时溶液带很浅的黄色, 并随着电晕反应的进行逐渐变的更浅。这可能是因为反应过程中PCP结构被破

坏, 产生了有色中间产物, 可能含有苯醌和其它小分子有机物, 因为苯醌有两种结构: 对苯醌(金黄色)和邻苯醌(红色)。Singer^[12]在臭氧氧化酚时, 也检测到了中间产物对苯醌。电-Fenton体系对五氯酚的降解过程, 也有苯醌中间物质的生成^[13]。

2.5 电晕放电对PCP溶液COD和TOC的影响

配制40 mg/L的PCP溶液在25 kV下作用25 min, 对反应过程中的溶液分别测COD和TOC, 结果见图6。

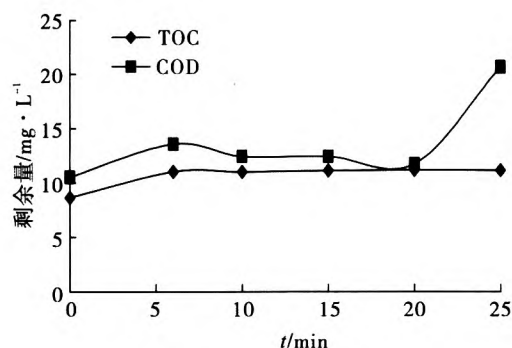


图6 降解过程中TOC和COD的变化

从图6可知, TOC变化不大, 说明高压电晕放电在短时间内只能将PCP分解成小分子有机物, 一般不能完全将其矿化; 而COD变化波动较大, 在20 min后升高很快, 表明高压电晕放电降解过程所产生的中间产物比PCP有更高的可生化性^[14]。因此短时间内高压电晕降解PCP主要功效不在于降低以TOC为代表的水中有机物总量, 而是改变有机物的性质和结构, 可减少生物处理过程中含氯有毒物质对生物的抑制作用, 提高后期的生化处理效果。

3 结论

(1) 电晕放电反应器产生的羟基自由基和臭氧对PCP具有良好的降解性能, 电晕放电电压为25 kV, 溶液pH值为11.2, PCP初始质量浓度为40 mg/L, 反应时间30 min后, PCP的降解率达90%以上。高压电晕放电降解PCP的反应基本符合一级反应动力学, 其动力学常数为 0.0917 min^{-1} 。

(2) 电晕放电对PCP具有良好的降解性能, 但短时间内对TOC的去除率不高, PCP可能

(下转第89页)

荐、科学技术示范推广等具体工作中,将ETV报告作为重要依据等。这在给予ETV制度支持和指导的同时,也使ETV能够更好地为环境管理和产业发展服务。此外,在ETV制度建立初期,宜有专项经费保障,如财政和科技主管部门可在国家的科技经费预算中安排专项经费用于制度的建立和实施,在提高国家环境科技投入的效益的同时,也达到事半功倍的效果。

3.2 按照“先行试点,稳步推进”的原则建设ETV制度

在我国,ETV制度是一种新型评价方式,在正式实施前选择符合国家环境保护工作需求的领域,对ETV组织实施方式、运行机制、程序和方法、经费支付方式等内容进行试点是十分必要的。通过试点,可以检验ETV制度方案及各项规范的可行性和科学性,培育验证评价机构和人员,为逐步建立适合我国环保工作需要和技术市场特点的ETV制度积累经验。

3.3 积极参与ETV制度国际化工作

目前,环境技术验证评价国际工作组正在积极推动建立ISO标准,如果ISO标准制定,将是继ISO14000标准之后环境领域另一个重要的标准。我国应尽早正式加入环境技术验证评价工作组,积极参与到ETV制度国际化和标准化工作当中,这对提高我国在环境技术评价领域的国

际话语权,避免今后的国际贸易技术壁垒都将十分有益。

4 结语

我国新时期的环保战略已把技术手段上升为与法律、经济、行政手段同等的地位。ETV制度是我国现行技术评价制度的重要补充,是推动环保新技术进入市场,完善环境科学技术管理体系,丰富环境管理的重要评价工具,积极开展ETV制度的试点和应用,参与ETV国际合作是十分必要的,ETV制度可以为我国的环境污染治理提供更完善的技术支撑。

参考文献

- [1]中国环境科学学会.截止到2013年5月,全球累计完成环境保护技术验证项目1368项.北京[EB/OL]:2013(2014-03-19)http://www.chinacses.org/cn/news/2013-10/09/news_7462.html
- [2]易斌,杨艳.中国环境技术评价体系发展概况[J].中国环保产业.2003,6:30-33
- [3]刘平,遯晋英,叶俊涛,等.我国首例环境技术验证试点项目的启示[J].环境保护,2013,41(14):67-68
- [4]环境保护部.关于加快完善环保科技标准体系的意见[EB/OL].北京:环境保护部,2012(2014-3-19).[Http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201203/t20120302_224187.htm](http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201203/t20120302_224187.htm)
- [5]中央人民政府.关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定[EB/OL].北京:中央人民政府门户网站,2010(2014-03-19).[Http://www.gov.cn/jzqk/2010-10/18/content_1724848.htm](http://www.gov.cn/jzqk/2010-10/18/content_1724848.htm)
- [6]中央人民政府.中共中央关于全面深化改革若干重大问题的决定[EB/OL].北京:中央人民政府门户网站,2013(2014-03-19).[Http://www.gov.cn/jrzq/2013-11/15/content_2528179.htm](http://www.gov.cn/jrzq/2013-11/15/content_2528179.htm)
- [7]李燕表,律方成,谢红玲,等.高压放电治理空气污染的应用现状及展望[J].环境保护(工程与技术),2003,6:17-19.
- [8]张希华,董金昌.脉冲放电汽车尾气净化新技术研究及产品开发[J].环境技术,2000,2:31-35.
- [9]潘理黎,严国奇,郑飞燕,等.高压电晕放电与臭氧联用降解对硝基苯酚[J].环境科学,2005,26(6):115-118.
- [10]吴亮军.高压电晕放电处理染料废水的研究[D].武汉:武汉科技大学,2008.
- [11]王晓昌.臭氧处理的副产物[J].给水排水.1998,24(12):75-77.
- [12]徐腾娇,陈忠林,沈吉敏,等.臭氧氧化降解水中对硝基氯苯的效能与机制[J].水处理技术,2007,33(1):27-30.
- [13]冀滨弘,章非娟.臭氧技术及其在水处理中的应用[J].污染防治技术,1997,10(4):191-194.
- [14]Singer P, Guroi M. Dynamics of the ozonation of phenol-experimental observations[J]. Wat Res, 1983,17(9):1163-1171.
- [15]袁松虎,陆晓华.电-Fenton法对五氯酚的降解研究[J].化工环保,2004,24:49-52.
- [16]孙振亚,杜建华,陈和生,等.氢氧化铁对偶氮染料脱色作用的红外光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2006,26(7):1226-1229.
- [1]李梦耀,黎卫亮,钱会.五氯苯酚的降解研究进展[J].安全与环境学报,2007,7(02):32-35.
- [2]Chen Y C, Lin C J, Fu S Y, et al.Effect of oxygen availability on the removal efficiency and sludge characteristics during pentachlorophenol (PCP) biodegradation in a coupled granular sludge system [J]. Water Science and Technology,2010,61(7):1885-1893.
- [3]张庆云,张静,杨秀云.几种吸附树脂对五氯酚钠吸附性能的研究[J].离子交换与吸附,2001,17(5):357-362.
- [4]Oturán M A,Oturán N,Lahitte C,et al.Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol [J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2001,507(1):96-102.

(上接第17页)

为醌类物质或其他小分子无毒有机物,其可生化性被提高。

参考文献