

董梅霞, 荆国华, 李艳, 等. 2009. 超声波/铁-炭微电解协同降解苯酚 [J]. 环境科学学报, 29(5): 1042-1048

Dong M X, Jing G H, Li Y, *et al*. 2009. Synergetic degradation of phenol by ultrasound/iron-carbon microelectrolysis [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(5): 1042-1048

# 超声波/铁-炭微电解协同降解苯酚

董梅霞, 荆国华\*, 李艳, 周作明

华侨大学环境科学与工程系, 厦门 361021

收稿日期: 2008-07-05 修回日期: 2008-10-13 录用日期: 2009-02-26

**摘要:** 采用超声波/铁-炭微电解联用体系, 以苯酚为目标污染物, 考察了苯酚溶液初始 pH 值、初始浓度、铁屑与活性炭投加量等因素对联用体系降解苯酚效果的影响。结果表明: 考察范围内, 苯酚降解率随其初始浓度和溶液初始 pH 值的增加而降低, 随铁屑与活性炭投加量的增加而升高。当苯酚初始浓度由  $50\text{mg L}^{-1}$  增至  $270\text{mg L}^{-1}$ , 溶液初始 pH 值由 3.0 增至 9.0 时, 降解率分别由 91.3% 和 78.4% 降至 34.7% 和 50.7%; 铁屑投加量为每 L 苯酚溶液中 40g、160g 和 320g 铁屑与活性炭体积比均为 1:1 时, 降解率依次为 31.8%、51.9% 和 72.8%。对比实验及动力学分析表明: 联用体系中超声波 (US) 和铁-炭微电解对苯酚降解具有明显的协同作用, 协同因子  $E = 5.12$ , 且降解过程符合假一级动力学规律, 并根据降解速率常数随各影响因素的变化关系确定了宏观动力学模型。

**关键词:** 超声波; 铁-炭微电解; 苯酚; 协同效应; 动力学

文章编号: 0253-2468(2009)05-1042-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

## Synergetic degradation of phenol by ultrasound/iron-carbon microelectrolysis

DONG Meixia, JING Guohua\*, LI Yan, ZHOU Zuoming

Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021

Received 5 July 2008; received in revised form 13 October 2008; accepted 26 February 2009

**Abstract** Using the ultrasound/iron-carbon micro-electrolysis technology, the synergetic degradation of phenol was studied. The influence of initial pH, phenol concentration and the amount of iron and carbon on the phenol degradation efficiency were investigated. The results showed that the degradation rate of phenol decreased when the initial pH and phenol concentration increased, but increased when the iron and carbon dosage increased. When the initial concentration of phenol increased from  $50\text{mg L}^{-1}$  to  $270\text{mg L}^{-1}$ , the removal rate decreased from 91.3% to 34.7%. When the pH increased from 3.0 to 9.0, the removal rate decreased from 78.4% to 50.7%. When the iron was 40 g, 160 g and 320 g in every liter phenol with the addition of equal volume of active carbon, the phenol degradation rate was 31.8%, 51.9% and 72.8%, respectively. Our results showed a significant synergetic effect of US and iron-carbon microelectrolysis on phenol degradation with a cofactor of 5.12. The degradation reaction was found to fit pseudo-first order reaction kinetics, and a macro-kinetic model was established according to the relationship between the degradation rate constant and each influencing factor.

**Keywords** ultrasound; iron-carbon microelectrolysis method; phenol; synergetic effect; kinetics

### 1 引言 (Introduction)

铁-炭微电解工艺利用废铁屑中的铁和炭在水中可形成微原电池的原理实现水中污染物的降解, 因其工艺简单、操作方便且可达到“以废治废”的目的, 近来受到广泛重视 (Keum *et al*, 2004; Nam *et al*, 2000; Oh *et al*, 2005)。但是, 大量研究结果

表明 (刘海宁等, 2007; 叶亚平等, 2004), 该法在应用中存在诸多缺陷, 除铁屑易板结、沟流外, 对于污染物浓度较高的废水, 沉积物会覆盖于铁炭表面, 阻碍两者间的有效接触, 进而导致微电解过程中断, 影响污染物去除效率。

超声波与其它技术联用降解水中难降解有机污染物是一项新型水处理技术 (Juang *et al*, 2006

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 20706022); 福建省自然科学基金 (No. D0710019)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20706022) and the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. D0710019)

作者简介: 董梅霞 (1983-), 女, E-mail: dmxi130@hqu.edu.cn \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: zhoujing@hqu.edu.cn

Biography: DONG Meixia (1983-), female, E-mail: dmxi130@hqu.edu.cn \* Corresponding author, E-mail: zhoujing@hqu.edu.cn

Brønner *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2005; 戴友芝等, 2007). Nankung 等 (2008) 在改进 Fenton 法 (AFP) 降解苯酚体系中引入了超声, 利用超声的空化效应破坏金属铁表面的钝化膜, 增强其表面的清洗, 促进其表面反应; Hardcastle 等 (2000) 研究了超声与电化学的联用技术, 认为超声波的气穴现象可以产生超声微电场和声化学效应, 强化电极间质量传递, 避免电解过程中断. 而将超声波与铁-炭微电解联用, 一方面超声波 (US) 产生的强烈冲击波和微射流可能清洗铁屑表面并有效地防止静态床的板结, 其空化效应同时可能使电极表面激活, 驱除电极上聚集的气泡, 加速扩散, 促进离子传输, 强化界面间的化学反应和传质, 促进反应表面更新; 另一方面, 超声波的引入, 可能导致有机物降解机理的改变, 进而提高降解效率. 白波等 (2007) 利用超声波/铁-炭微电解联用处理 4EB 染料废水, 取得了较好的实验效果, 认为两者具有明显的协同效应. 但是, 目前有关超声波/铁-炭微电解技术在其它废水处理中的研究报道较少.

本研究中尝试以苯酚为目标污染物, 首先采用单因素试验确定超声波/铁-炭微电解降解苯酚的最佳工艺条件, 然后在最佳实验条件下探讨超声波/铁-炭微电解协同体系降解苯酚的作用机理和反应动力学. 旨在为该技术的进一步研究和实际应用提供理论依据.

## 2 实验材料及方法 (Materials and methods)

### 2.1 材料与仪器设备

材料: 苯酚 (AR, 国药集团化学试剂有限公司); 活性炭, 筛取 20 目活性炭浸泡于苯酚溶液 ( $100\text{mg L}^{-1}$ ) 中 24h, 使其吸附饱和待用; 铁屑, 取自某机械厂切削废料, 用前经 HCl 溶液 (3%, 体积比) 浸泡约 20min, 使其活化, 再用蒸馏水将其洗净后浸泡于无氧水中备用.

仪器: 探头式超声波发生器 (88-1 型, 中科院声学所), 紫外-可见分光光度计 (UV-4802H 型, 尤尼柯公司).

### 2.2 实验方法

采用 3 组水平试验分别考察 pH、铁屑与活性炭投加量以及苯酚初始浓度 3 种因素对降解效率的影响. 第 1 组试验中配制一定浓度的苯酚溶液, 分别取 100mL 置于 4 个反应器中, 用  $0.5\text{mol L}^{-1}$  HCl 或 NaOH 粗调 pH 值, 再加入适量经预处理的铁屑和活

性炭, 然后精确调节所需 pH 值. 将超声探头置于反应瓶中液面下约 1cm 处, 开启超声波发生器 (固定超声频率为 20kHz 并控制其电流为 0.7~0.8A), 开始计时. 间隔一定时间取样 1mL 测定溶液中苯酚的剩余浓度. 而在第 2 及第 3 组水平试验中则分别改变铁屑与活性炭投加量、苯酚初始浓度, 而另外 2 个因素固定条件下考察苯酚的降解效果. 本试验过程均采用 2 个平行样. 实验装置如图 1 所示.

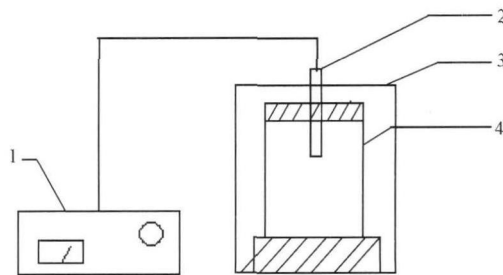
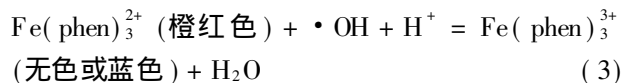
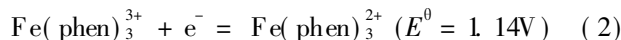
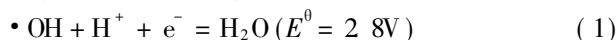


图 1 实验装置图 (1 超声发生器, 2 超声探头, 3 隔音箱, 4 反应器)

Fig 1 The schematic diagram of the experimental setup (1. ultrasonic generator, 2. ultrasonic transducer, 3. sound arrester, 4. reactor)

### 2.3 分析方法

亚铁离子和总铁离子浓度采用经典的邻菲罗林分光光度法测定. 苯酚浓度采用 4-氨基安替比林比色法测定; 羟基自由基采用邻二氮菲-Fe(II) 法测定 (贾之慎等, 1996), 该法的基本原理为:



式中,  $E^0$  为标准电极电位 (V). 可见,  $\cdot\text{OH}$  可将邻二氮菲-Fe(II) [ $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ] 氧化成邻二氮菲-Fe(III) [ $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ ],  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  最大吸收波长为  $\lambda_{\text{max}} = 508\text{nm}$ , 而  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$  在 508nm 处吸收弱, 可忽略. 因此, 由式 (3) 可知, 被  $\cdot\text{OH}$  氧化掉的  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  量即为体系中的  $\cdot\text{OH}$  的量, 可用邻二氮菲-Fe(II) 光度法间接测得体系中  $\cdot\text{OH}$  量. 测定时, 取样在 508nm 处测定吸光度值, 记为  $A$ ; 以蒸馏水作为参照, 测定吸光度, 记为  $A_0$ . 则  $\Delta A = A_0 - A$ , 然后可求出反应体系中  $\cdot\text{OH}$  的表观生成率  $A$ :

$$A = \Delta A / A_0 \times 100\% \quad (4)$$

### 3 结果 (Results)

#### 3.1 pH 值对苯酚降解的影响

苯酚初始浓度为  $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 每升苯酚溶液中  
铁屑加入量为  $320\text{g}$  (铁屑与活性炭体积比 1:1), 分  
别调节溶液 pH 值至 3.0、5.0、6.9、9.0 考察溶液初  
始 pH 值对苯酚降解的影响 (图 2). 由图 2 可知, pH  
值越低苯酚降解效果越好. 当 pH 值由 9.0 降至  
3.0 反应 120min 的苯酚降解率由 50.7% 升至  
78.4%, 故后续实验中 pH 值固定为 3.0.

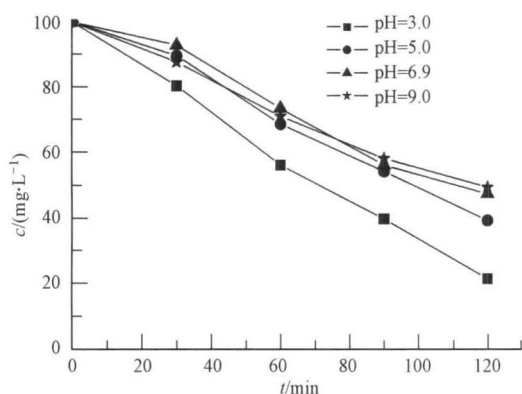


图 2 pH 值对苯酚降解的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on phenol degradation

用表观假一级反应动力学方程  $\ln(c_t/c_0) = kt$   
( $C_t$ 为苯酚在时刻  $t$ 时的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )拟合各 pH  
值条件下的苯酚降解过程, 得到反应动力学常数  $k$   
(表 1). 由表可见, 体系中苯酚降解动力学常数  $k$ 受  
pH 值的影响较大, 对  $k$ 与 pH 值进行线性回归分  
析, 得回归方程:

$$\ln k = -0.113 \ln(\text{pH}) - 4.126 (R^2 = 0.967) \quad (5)$$

式中,  $R^2$ 为可决系数.

表 1 不同 pH 值下的降解速率常数

Table 1 Degradation rate constants at different pH		
pH 值	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$
3.0	0.0128	0.975
5.0	0.0082	0.987
6.9	0.0069	0.986
9.0	0.0063	0.999

#### 3.2 铁屑投加量对苯酚降解的影响

苯酚初始浓度为  $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 调节溶液初始 pH  
值为 3.0, 铁屑与活性炭体积比 1:1, 考察每 L 苯酚  
溶液中分别加入  $40\text{g}$ 、 $160\text{g}$ 、 $320\text{g}$ 铁屑时苯酚的降解  
效果 (图 3). 由图 3 可见, 在实验考察范围内, 铁屑

投加量越大越有利于苯酚的降解, 其降解率在 3 种  
投加量下依次为 31.8%、51.9%、72.8%.

用表观假一级反应动力学方程拟合苯酚降解  
过程, 得到反应动力学常数  $k$  (表 2). 由表可见, 体  
系中苯酚降解动力学常数  $k$ 受铁屑投加量的影响,  
对  $k$ 与铁屑投加量进行线性回归分析, 得回归方程:

$$\ln k = 0.625 \ln L - 7.642 (R^2 = 0.954) \quad (6)$$

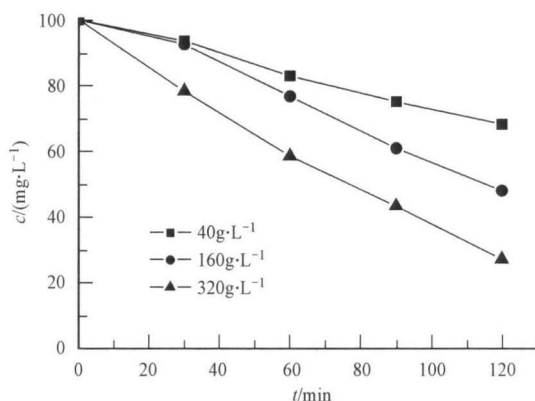


图 3 铁屑投加量对苯酚降解的影响

Fig. 3 Effect of dosage of scrap iron on phenol degradation

表 2 铁屑投加量小于  $320\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的反应速率常数

Table 2 Degradation rate constants with the dosage of scrap iron less than  $320\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

铁屑投加量 / ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$
40	0.0033	0.995
160	0.0061	0.971
320	0.0128	0.975

#### 3.3 苯酚初始浓度对其降解的影响

根据前面实验, 调节溶液 pH 值为 3.0, 铁屑投  
加量为每升溶液中  $320\text{g}$  (铁屑与活性炭体积比  
1:1), 考察苯酚初始浓度对降解率的影响 (图 4). 由  
图 4 可见, 当苯酚初始浓度为  $50\sim 270\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 苯

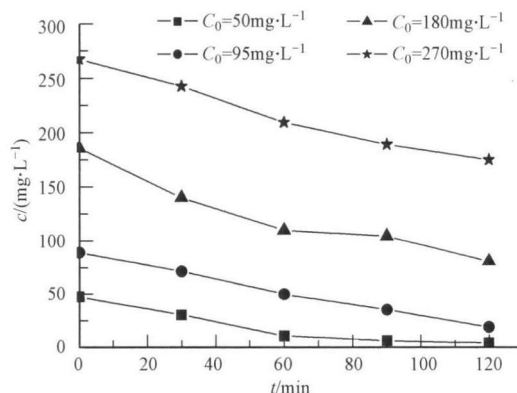


图 4 苯酚初始浓度的影响

Fig. 4 Effect of initial phenol concentration on phenol degradation

酚降解速率随初始浓度的增加有所减小。

用表观假一级反应动力学方程拟合苯酚降解过程, 得到反应动力学常数  $k$  (表 3)。由表可见, 苯酚降解动力学常数  $k$  受苯酚初始浓度的影响, 对  $k$  与苯酚初始浓度进行线性回归分析, 得回归方程:

$$\ln k = -0.858 \ln C_0 + 0.603 (R^2 = 0.918) \quad (7)$$

表 3 苯酚不同初始浓度下的反应速率常数

Table 3 Degradation rate constants under different phenol initial concentrations

初始浓度 / (mg L <sup>-1</sup> )	$k$ / min <sup>-1</sup>	$R^2$
47.4	0.0215	0.976
92.3	0.0128	0.974
177.5	0.0035	0.985
267.7	0.0038	0.976

动力学研究表明, US/铁-炭微电解降解苯酚过程符合表观假一级反应, 降解速率常数  $k$  随溶液初始苯酚浓度  $C_0$  和 pH 值的减小以及铁屑投加量  $L$  的增加而增大, 三者对降解速率常数影响的宏观动力学模型为 (降解过程中保持温度恒定):

$$k = A' \times [\text{pH}]^{-0.113} \times [C_0]^{-0.858} \times [L]^{0.625} \quad (8)$$

式中,  $A'$  为表观反应速率常数;  $k$  为表观假一级反应动力学常数 (min<sup>-1</sup>);  $C_0$  为苯酚的初始浓度 (mg L<sup>-1</sup>);  $L$  为溶液中铁屑浓度 (mg L<sup>-1</sup>)。

### 3.4 US/铁-炭微电解降解苯酚的协同效应

在 pH 值 = 3.0 铁炭体积比 1:1 铁投加量 320 g L<sup>-1</sup> 的实验条件下对比 US、铁-炭微电解、US/铁-炭微电解 3 种工艺对初始浓度为 100 mg L<sup>-1</sup> 的苯酚降解效果 (图 5)。由图可见, US 或铁-炭微电解工艺单独作用效果不明显, 经 120 min 处理后, 降解率仅分别为 14.9% 和 13.7%; 而 US/铁-炭微电解协同工艺处理 120 min 后降解率达 78.4%。对比可

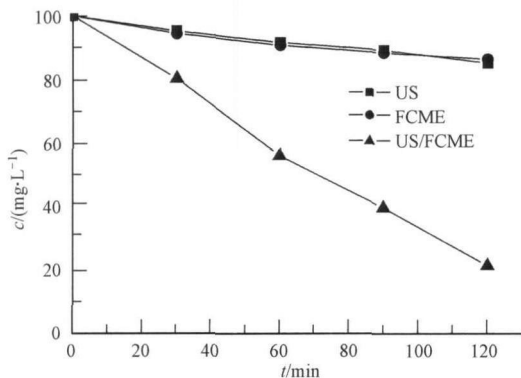


图 5 3 种体系对苯酚的降解效果

Fig. 5 Degradation of phenol by ultrasound/iron-carbon microelectrolysis and ultrasound/iron-carbon microelectrolysis

知, 在相同反应时间内 US/铁-炭微电解协同工艺对苯酚的降解效果远大于 US 和铁-炭微电解工艺单独作用之和。

用表观假一级反应动力学方程  $\ln(c_t/c_0) = kt$  对上述 3 种工艺下的苯酚降解过程进行拟合, 得到 3 种工艺中的苯酚降解速率常数  $k_{\text{US}}$ 、 $k_{\text{Iron-carbon}}$  和  $k_{\text{US/Iron-carbon}}$  分别为 0.0013 min<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0.991$ )、0.0012 min<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0.962$ ) 和 0.0128 min<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0.975$ ), 联合工艺的协同因子为:

$$E = k_{\text{US/Iron-carbon}} / (k_{\text{US}} + k_{\text{Iron-carbon}}) = 5.12 \quad (9)$$

说明 US/铁-炭微电解工艺的协同作用是非常明显的。

## 4 讨论 (Discussion)

超声场内 pH 值对苯酚降解过程影响较大, 根据式 (10) 可知, 在 pH ≤ 9.89 的溶液中, 苯酚分子占主导; 在 pH ≥ 9.89 的溶液中, 苯酚离子占主导。

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(C_{\text{分子态}}/C_{\text{离子态}}) \quad (10)$$

式中,  $C_{\text{分子态}}/C_{\text{离子态}}$  为溶液中溶质的分子态与离子态浓度比, 苯酚在水溶液中的离解常数  $\text{p}K_a = 9.89$  (20°C)。

分子态苯酚具有憎水性, 离子态苯酚具有亲水性 (Drijvers *et al.*, 1999)。在酸性及弱碱性溶液中, 分子态苯酚不仅富集于空化泡表面层, 且可挥发进入到空化泡内, 将在空化泡内及其表面层同时发生与 OH 等的氧化反应; 而在强碱性溶液中, 离子态苯酚富集于空化泡表面层, 难以进入空化泡内, 仅可在空化泡表面层发生热解及与 OH 等发生氧化反应。另外, 随着 pH 值的提高, 溶液中 OH<sup>-</sup> 增多, 弱酸性的苯酚将与 OH<sup>-</sup> 反应, 以离子状态存在于溶液中; 但随着 OH<sup>-</sup> 的进一步增多, 将会发生下面的反应 (Buxton *et al.*, 1988):



对于式 (11), 若反应过程中产生的  $\cdot\text{OH}$  被消耗掉, 则阻碍了降解反应的发生; 故低 pH 值有利于水中苯酚降解, 以上几方面的共同作用导致如图 1 所示的苯酚降解随 pH 的变化趋势。

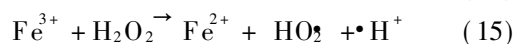
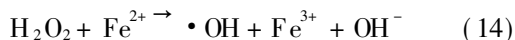
苯酚降解速率随初始浓度的增加而减小。这一方面是由于苯酚浓度的增加将影响空化气泡内的温度, 从而影响了其反应速率。当空化气泡崩溃时, 空化气泡内部气体被绝热压缩升温, 温度升高程度与空化气泡内部混合气体的热容值有关。当空化泡内含有苯酚气体时, 会降低空化泡崩溃温度, 影响

空化热解强度和降低苯酚的降解速率. 溶液中苯酚浓度越高, 空化泡内苯酚及其降解中间产物的蒸汽含量也就越高, 空化泡内的温度则越低. 因此, 随溶液中苯酚浓度的增加, 空化泡内温度降低, 反应速率常数  $k$  也有所降低 (Ognier *et al.*, 2002). 另一方面, 苯酚浓度的增加对  $\cdot\text{OH}$  等的氧化反应也会产生抑制作用 (Kidak *et al.*, 2006). 在超声场及其它条件一定时, 即空化泡数目相对恒定的条件下, 随溶液中苯酚浓度的升高, 空化泡表面层苯酚及其降解中间产物趋近饱和, 阻碍了  $\cdot\text{OH}$  等从气泡内向外扩散, 并减小了空化泡表面层处  $\cdot\text{OH}$  等与苯酚的反应区域, 进而影响了降解速率, 降低了反应速率常数. 此外, 空化泡表面层处的中间产物得不到及时向外扩散, 将会加速苯酚降解的逆反应, 降低正反应的速率.

在单独铁-炭微电解体系中, 可通过铁炭微电池发生电极反应生成的具有高化学活性的初生态  $\text{Fe}^{2+}$  和原子 H 与苯酚发生断链、开环等化学反应, 还可通过凝聚、吸附和氧化还原等作用降解苯酚; 但由图 4 知, 其降解率较低. 当微电解体系中加入超声波, 一方面超声可促进铁屑和炭粒加速溶液中气-液传质作用 (Liang *et al.*, 2007); 另一方面, 除超声产生的极端物理环境对苯酚进行热解外 (Flynn, 1964), 超声空化泡内的水蒸汽和  $\text{O}_2$  可发生作用, 产生具强氧化能力的  $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$  等自由基,  $\cdot\text{OH}$  的氧化作用是苯酚降解的主要原因, 在气液界面或空化泡中,  $\cdot\text{OH}$  部分结合产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Inoue *et al.*, 2006; Davil *et al.*, 2000). 具体反应如下:



溶液中  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  存在, 将与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生下列反应:



式 (15) 反应生成的  $\text{Fe}^{2+}$  反过来又和  $\text{H}_2\text{O}_2$  进行 (14) 式反应, 生成  $\cdot\text{OH}$ . 用邻二氮菲-Fe (II) 光度法间接求得反应体系中  $\cdot\text{OH}$  的表观生成率 (图 6), 由图可知, 反应体系中不断有  $\cdot\text{OH}$  生成. 因此, US 铁-炭微电解氧化体系中的协同效应主要是由微电池产生的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生的类 Fenton 反应所产生的更多  $\cdot\text{OH}$  引起的 (王滨松等, 2007; Neppolian *et al.*, 2002; Harcastle *et al.*, 2000; Hileyuki *et al.*, 2007), 这与 Yin 等 (2003) 的研究结果一致. 由此也可解释 pH 升高导致苯酚的去除率下降的现象; 这是因为 pH

升高会阻止 Fenton 反应发生, 抑制  $\cdot\text{OH}$  的生成, 且溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  以氢氧化物形式沉淀而失去催化能力 (王滨松等, 2007). 以上分析可知, US 铁-炭微电解体系具有显著的协同作用, 与协同试验得到的  $E = 5.12$  结论一致. 为进一步证实 US 铁-炭微电解降解苯酚主要是通过  $\cdot\text{OH}$  的氧化作用, 实验中加入  $\cdot\text{OH}$  清除剂水杨酸, 考察其对苯酚降解的影响 (图 7). 由图 7 可以看出, 溶液中加入  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的水杨酸即可使苯酚的降解受到很大抑制, 反应 120 min 时的降解率  $E'$  由 78.3% 降至 15.7%.

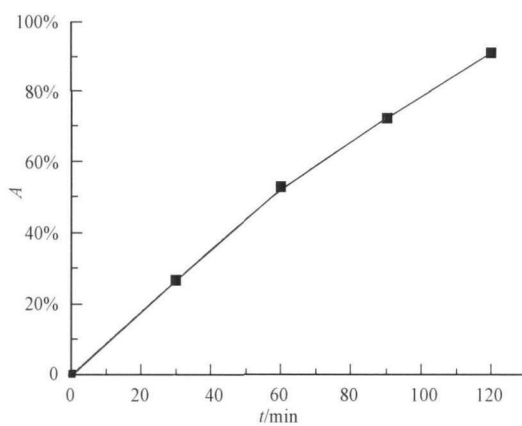


图 6  $\cdot\text{OH}$  的表观生成率与反应时间的关系

Fig. 6 The rate of hydroxyl radical production at different times

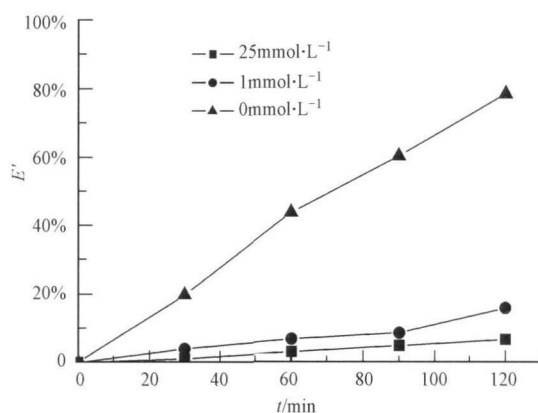


图 7 水杨酸的投加量对苯酚降解的影响

Fig. 7 Effect of the dosage of salicylate on phenol degradation

此外, 超声波强化作用还体现在超声波是一种能量极强的纵波, 在溶液中传播时会使其中的活性炭颗粒相互碰撞变成细小颗粒, 从而增大比表面积, 维持高的去除率. 联用体系中, 活性炭对苯酚最初有一个快速吸附过程, 超声波内电解处理可以使活性炭中吸附的有机分子降解, 释放到液体中, 进行二次处理, 达到铁屑与活性炭原料再生的作用

(H amdaoui *et al.*, 2003). 通过测定体系中另一重要物质  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的变化(图 8)可知,液相  $\text{Fe}^{2+}$  浓度随降解时间而增大,降解时间 120min 时  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度为  $213.0 \text{ mg L}^{-1}$ . 超声微射流引起体系中物质传输加快和超声空化作用破坏铁表面的钝化膜共同引起铁表面的快速腐蚀,产生大量  $\text{Fe}^{2+}$ ,这与引言提出的观点一致,并且协同体系中产生的  $\text{Fe}^{2+}$  对苯酚降解率的提高也有很大的促进作用. 这是因为,根据式(12)~式(14)的反应过程,  $\text{Fe}^{2+}$  不仅可氧化  $\cdot\text{OH}$  与苯酚反应过程中生成的部分中间产物,它还是催化产生  $\text{OH}$  的必要条件.

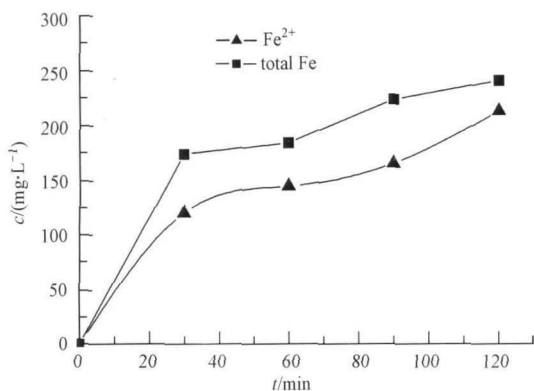


图 8 US 铁-炭微电解体系中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度变化

Fig 8 The change of  $\text{Fe}^{2+}$  concentration in the ultrasound/Iron-carbon microelectrolysis system

## 5 结论 (Conclusions)

1) 苯酚初始浓度为  $50\sim 270 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以及  $\text{pH}$  在  $3.0\sim 9.0$  范围内, 体系中苯酚去除率随其初始浓度和  $\text{pH}$  增加而减小; 当铁屑投加量在  $320 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 铁炭体积比为 1:1 时, 苯酚有较大降解率.

2) 超声波和微电解有显著协同效应, 苯酚初始浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 在最佳反应条件下 ( $\text{pH}$  值为 3.0 铁炭体积比为 1:1, 铁投加量  $320 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 二者的协同因子  $E = 5.12$ .

3) 苯酚在 US 铁-炭微电解体系中的降解符合表观假一级反应动力学, 苯酚浓度、 $\text{pH}$  值、铁屑与活性炭投加量对降解速率常数  $k$  有较大影响, 对应的关系模型为:

$$k = A' \times [\text{pH}]^{-0.113} \times [C_0]^{-0.858} \times [L]^{0.625} \quad (15)$$

4) 通过测定体系中  $\cdot\text{OH}$  的表观生成率以及加入  $\cdot\text{OH}$  捕获剂水杨酸对降解效果的影响, 得出  $\cdot\text{OH}$  的氧化作用是 US/铁-炭微电解体系中苯酚降解的主要原因.

责任作者简介: 荆国华 (1975—), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事环境污染控制新技术的研究. 发表学术论文 40 余篇.

## 参考文献 (References):

- 白波, 陈志红, 王莉平. 2007. 超声波/铁-炭微电解耦合处理直接大红 4BE 染料废水 [J]. 应用化工, 36(2): 130—133
- Bai B, Chen Z H, Wang L P. 2007. Treatment of direct scarlet 4BE dye wastewater by the hybrid method of Fe/C microelectrolysis and ultrasound radiation [J]. Applied Chemical Industry 36(2): 130—133 (in Chinese)
- Brenner D H, Burgess A E, Li F B. 2000. Coupling of chemical electrochemical and ultrasonic energies for controlled generation of hydroxyl radicals. Direct synthesis of phenol by benzene hydroxylation [J]. Applied Catalysis (A: General), 203(1): 111—120
- Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* 1988. In Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution [J]. Phys Chem Ref Data 17(2): 513—886
- 戴友芝, 朱飞, 李芬芳, 等. 2007. 超声波/零价铁 (US/Fe) 协同降解氯酚类化合物的 QSPR 研究 [J]. 环境科学学报, 27(2): 252—256
- Dai Y Z, Zhu F, Li F F, *et al.* 2007. Quantitative structure property relationships study on degradation of chlorophenols by US/Fe [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(2): 252—256 (in Chinese)
- Drijvers D, Van H, Kim L N J *et al.* 1999. Sonolysis of an aqueous mixture of trichloroethylene and chlorobenzene [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 6(1-2): 115—121
- Flynn H G. 1964. Physics of acoustic cavitation in liquids // Mason W P (ed). Physical acoustics 1B [M]. New York: Academic Press, 57—172
- H amdaoui O, Naffrechoux E, Tifouti L, *et al.* 2003. Effects of ultrasound on adsorption-desorption of *p*-chlorophenol on granular activated carbon [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 10(2): 109—114
- Hardcastle J L, Ball J C, Hong Q, *et al.* 2000. Sonochemical and sonoelectrochemical effects of cavitation correlation with interfacial cavitation induced by 20 kHz ultrasound [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 7(1): 7—14
- Hileykiki K, Satoshi K, Tohn S, *et al.* 2007. Sonochemical degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins in aqueous solution with Fe(III) UV system [J]. Chemosphere, 69(8): 1261—1266
- Inoue M, Okada E, Sakurai A, *et al.* 2006. A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 13(4): 313—320
- 贾之慎, 邬建敏, 唐孟成. 1996. 比色法测定 Fenton 反应产生的羟自由基 [J]. 生物化学与生物物理进展, 3(2): 184—187
- Jia Z S, Wu J M, Tang M C. 1996. Cobrimetric determination of hydroxyl radicals from fenton reaction [J]. Prog Biochem Biophys 3(2): 184—187 (in Chinese)
- Juang R S, Lin S H, Cheng C H. 2006. Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound [J].

- Ultrasonics Sonochemistry, 13(3): 251—260
- Keum Y S, Li Q X. 2004. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 54(3): 255—263
- Kildak R, Ince N H. 2006. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(3): 195—199
- Liang J, Kamarov S, Hayashi N, *et al*. 2007. Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(2): 201—207
- 刘海宁, 曲久辉, 李国亭, 等. 2007. 转鼓式内电解装置处理水中酸性橙 II 染料 [J]. *环境科学学报*, 27(9): 1425—1430
- Liu H N, Qu J H, Li G T, *et al*. 2007. Degradation of azo dye Acid Orange II in aqueous solution by a micro-electrolysis system using a rotational drum [J]. *Acta Scientiarum Circumstantiae*, 27(9): 1425—1430 (in Chinese)
- Nam S, Tratnyek P G. 2000. Reduction of azo dyes with zero-valent iron [J]. *Water Research*, 34(6): 1837—1845
- Namkung K C, Burgess A E, Brønner D H, *et al*. 2008. Advanced fenton processing of aqueous phenol solutions: A continuous system study including sonication effects [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(3): 171—176
- Neppolian B, Jung H, Choi H, *et al*. 2002. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion [J]. *Water Research*, 36(19): 4699—4708
- Ognier S, Wisniewski C, Grasmick A. 2002. Characterization and modeling of fouling in membrane bioreactors [J]. *Desalination*, 146(1-3): 141—147
- Oh S Y, Chiu P C, Kim B J, *et al*. 2005. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of RDX [J]. *Chemosphere*, 59(20): 5027—5032
- 王滨松, 张杰, 黄君礼. 2007. UV/Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系统羟基自由基生成规律 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 39(2): 255—257
- Wang B S, Zhang J, Huang J L. 2007. Generating rule of hydroxyl radical of UV/Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 39(2): 255—257 (in Chinese)
- 叶亚平, 唐牧, 王丽华, 等. 2004. 动态强化微电解装置处理染料废水 [J]. *中国给水排水*, 20(6): 50—52
- Ye Y P, Tang M, Wang L H, *et al*. 2004. Degradation of dye wastewater by a micro-electrolysis system using dynamic enhancement [J]. *China Water & Wastewater*, 20(6): 50—52 (in Chinese)
- Yin B, Yoo Y, Maeda Y. 2003. Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III) [J]. *Chemosphere*, 50(8): 1015—1023
- Zhang H, Duan L J, Zhang Y, *et al*. 2005. The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C. I. Acid Orange 7 by zero-valent iron [J]. *Dyes and Pigments*, 65(1): 39—43