

三维电极反应器对甲基叔丁基醚降解性能的试验研究

徐苏云, 何传秋, 罗丽雯, 董亚楠, 王水寒

(上海理工大学 环境与建筑学院 环境与低碳科学研究中心, 上海 200093)

摘要: 甲基叔丁基醚(MTBE)是一种潜在的致癌污染物质,本文考察了以活性炭为粒子电极的三维电极反应器对水体中 MTBE 的降解性能。实验分别研究了电解质、电压强度和 pH 值对 MTBE 降解效果的影响。结果表明:当温度为 25℃、电解质 Na_2SO_4 浓度为 0.2 mol、电压为 10V、pH 为 7.0 的条件下,初始浓度为 50 mmol 的 MTBE 溶液,在反应进行 150 min 后其总有机碳的去除率可达 78%。与单纯活性炭吸附、两极电解对比,三维电极能大幅度提高 MTBE 的降解和碳化效率。因此三维电极反应器是一种能够有效去除废水中 MTBE 污染的技术方法,具备较好的应用前景。

关键词: $\cdot\text{OH}$ 自由基; 中间产物; MTBE; 三维电极

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)05-0219-03

Experiment on degradation of methyl tert-butylether by using 3D electrode reactor

XU Suyun, HE Chuanqiu, LUO Liwen, DONG Yanan, WANG Shuihan

(Department of Environment & Low - Carbon Science, School of Environment and Architecture,
University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China)

Abstract: Methyl tert-butyl ether (MTBE) is a potential carcinogen pollutant. This article investigated the electrochemical degradation of MTBE in wastewater by using a novel three-dimensional electrode reactor with granular activated carbon as particle electrode. The effects of electrolyte, voltage intensity and pH level on the degradation of MTBE were tested. Experiment results show that under the conditions of 25℃, electrolyte (Na_2SO_4) concentration of 0.2 mol, potential = 10 V and pH = 7.0, total organic carbon (TOC) of MTBE solution with initial concentration of 50 mmol is removed by 78% after 150 min. Compared to activated carbon adsorption and bipolar electrolysis, the three-dimensional electrode reactor can greatly improve the efficiency of MTBE degradation and carbonization. Therefore, the three-dimensional electrode reactor is an effective technology to remove MTBE contamination in wastewater and has better application prospect.

Key words: hydroxyl radicals; intermediate; MTBE; three-dimensional electrode

1 研究背景

自 20 世纪 70 年代,甲基叔丁基醚(MTBE)最初作为环保产品添加在无铅汽油中,用以取代四乙基铅来提高辛烷值。近年来随着 MTBE 使用量的不断增加,其产生的环境负面影响日益凸显,尤其是对地下水的污染^[1]。因为 MTBE 化学性质稳定、水溶性较强,容易通过地下储油罐泄漏和地表渗透等方式迅速渗透到地下水中并向四周辐射扩散^[2]。而

毒理学研究表明,MTBE 是一种动物致癌物质和人体潜在致癌物质^[3]。

针对 MTBE 污染的修复处理技术主要有生物降解法^[6]、吹脱法^[7]、活性炭吸附法、高级氧化法^[8]等。但其中生物可降解性差,且中间产物叔丁醇(TBA)的降解周期长;吹脱法效率低等。而高级氧化法可以通过产生氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基使有机污染物矿化,从而降低其毒性或增加其可降解性,因此它作为治理难降解有机物的一条重要途径受到

收稿日期:2014-03-13; 修回日期:2014-04-14

基金项目:上海市自然科学基金项目(13ZR1458400);上海高校青年教师培养资助计划(slg13028);大学生创新创业训练计划项目(XJ2013200)

作者简介:徐苏云(1983-),女,湖南邵阳人,讲师,博士,主要从事污水处理和资源化研究工作。

广泛关注。三维电极具有较大的比表面、粒子间距离小、体反应速度高、时空转换效率高、传质效果好,能有效提高电化学降解效能。本文以绿色低耗为原则,选用活性炭作为粒子电极,考察三维电极反应器对 MTBE 废水的处理效果,通过优化电解质、电压强度和 pH 值参数来提高降解效率,并解析 MTBE 的降解途径及反应机理。

2 实验方法和材料

2.1 实验装置

实验装置为单室三维电极反应器,由两个平板电极、粒子电极和槽体组成。钛网和不锈钢网分别构成阳极和阴极,粒子电极为煤质活性炭颗粒 AC (20~40 目)。槽体由 PVC 材料粘结而成。槽体:12 cm×9 cm×8 cm;极板面积:12 cm×8 cm,极板间距:3.5 cm。采用 QJ6005S 型程控开关电源(宁波江东冠达商贸有限公司)以直流方式供电。

2.2 实验设计

实验装置放在恒温调速回转式摇床(上海杜科自动化设备有限公司)内以保持温度恒定。序批式实验的探究因素见表 1,溶液体积为 500 mL,活性炭添加浓度为 1 g/L。实验进行 4.5 h,取样时间设置为 10,30,60,90,150,270 min,对水样的 pH、TOC 及 MTBE 浓度进行分析。

表 1 序批式实验探究因素

影响因素	设计条件
电解质 Na ₂ SO ₄	0;0.2
电压	2.5;5;10
pH	3;7;9

2.3 实验分析方法

总有机碳(TOC)检测使用 TOC 分析仪(Jenamulti N/C 3100,德国耶拿分析仪器有限公司)。中间产物的分析检测采用吹扫捕集样品浓缩仪(4660 Eclipse,美国 OI 公司)与气相色谱质谱联用仪(GC-MS QP2010,日本岛津公司),配有 Rtx-5MS 色谱柱(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm)。样品浓缩的吹扫捕集仪运行参数:20℃吹扫 11 min,180℃脱附 4 min,200℃烘焙 20 min,总时间 35 min。气相色谱运行条件:载气氦气流量 1.50 mL/min,分流比 20:1,进样口温度 200℃,柱箱升温程序:40℃保持 7min,以 5℃/min 速率升温至 70℃,再以 20℃/min 速率升温至 220℃,保持 2 min。质谱运行参数:离子源和接口温度为 200℃,在 30~150 am u 范围内全扫描。

3 结果与讨论

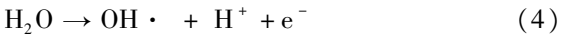
3.1 序批式实验影响因素探究

3.1.1 电解质和电压的影响 实验首先考察了电解质的添加对 MTBE 降解效果的影响,反应条件控制为 pH=7,电压为 5.0 V,活性炭浓度为 1 g/L,结果如图 1 所示。无添加硫酸钠的对照组,其 TOC 去除率为 55%,而添加了 0.2 mol 硫酸钠的反应组,其去除效果显著增强至 73%,表明电解质对电化学降解具有重要的促进作用。

考虑到高电压值下 MTBE 可能降解太快,难以观察到显著的实验差异,故将 MTBE 初始浓度提高到 50 mmol 来考察不同电压强度的影响,结果如图 2 所示。当电压由 2.5V 升高至 5.0V,MTBE 的去除率由最终的 54% 增大至 62%,而当电压由 5V 升高至 10V 时,MTBE 的去除效率显著增大至 78%。在电压>2V 时,电解体系中易形成 S₂O₈²⁻/SO₄²⁻ 氧化还原电对,引发一系列自由基反应生成·OH,如反应(1)~(4)^[9]。



另外,当电压>2.85 V 时,水分子也会电解产生·OH,如反应(4):



因此随着电压的增加,·OH 释放速率加快,则单位时间内溶液中强氧化基团·OH 自由基的浓度随之增大,MTBE 被降解的效果越好。对比图 1 与图 2,当电压为 5V 而其他实验条件保持一致时,在 MTBE 初始浓度为 1 mmol 时,其 TOC 去除率明显优于 MTBE 初始浓度为 50 mmol,其差异表明·OH 自由基的释放是总体降解反应的限速步骤。

3.1.2 pH 的影响 由图 3 所示,在中性条件下,反应器对 MTBE 的最终去除率最高。但在反应前期(t<100 min),酸性条件下的降解效果最好,分析主要因为电解质选用的是 Na₂SO₄,酸性条件下会产生 SO₄²⁻/S₂O₈²⁻ 氧化还原电对,从而产生大量·OH 自由基氧化 MTBE,取得较处理好理效果。pH=3 条件下开始反应的最强烈,而体系 pH 会随着反应的进行而增大,因此后期反应(1)~(3)受到抑制;在弱碱条件下,SO₄²⁻/S₂O₈²⁻ 氧化还原电对和·OH 自由基的生成反应都不占优势,处理效果一直不佳。而中性环境下,pH 不会过快增大,因此反应可以保持平稳进行,处理效果最佳。

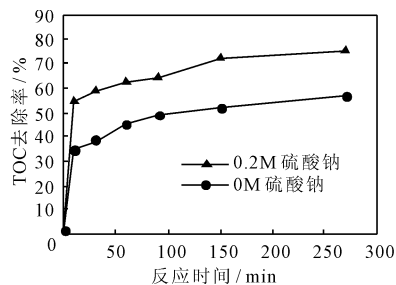


图 1 $C(\text{MTBE})_0 = 1 \text{ mmol}$, $\text{pH} = 7$, 电压 = 5.0V, 考察电解质 Na_2SO_4 添加的影响

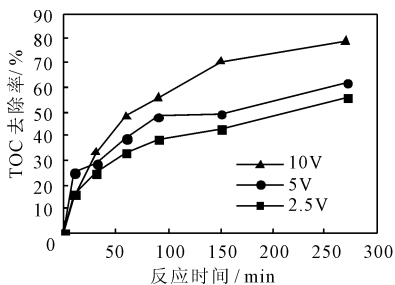


图 2 $C(\text{MTBE})_0 = 50 \text{ mmol}$, $\text{pH} = 7$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ mol}$, 考察电压强度的影响

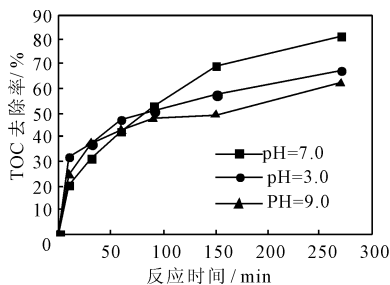


图 3 $C(\text{MTBE})_0 = 1 \text{ mmol}$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ mol}$, 电压 = 5.0V, 考察 pH 的影响

3.1.3 活性炭吸附、电化学反应以及三维电极对 MTBE 降解效果的比较 为了更清晰地展示三维电极反应器的性能,并解析 MTBE 在三维电极反应器中主要去除途径,实验设计了 3 组对照,即分别考察了活性炭吸附(AC)、无活性炭的电解(10V)以及添加活性炭粒子电极的三维电极(10V + AC)对 MTBE 的去除效果。结果如图 4 所示,单纯的活性炭吸附对 MTBE 的去除率占 35% 左右;单独施加 10V 电压没有添加活性炭作为粒子电极时,去除效率约为 50%;而加入活性炭之后构成三维电极,对溶液中 MTBE 降解效率最高,TOC 去除效率约为 78%。该对比试验表明,活性炭粒子电极的引入能极大地提高电解反应器对 MTBE 的去除能力。

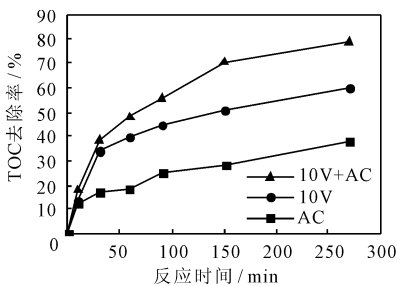


图 4 $C(\text{MTBE})_0 = 50 \text{ mmol}$, $\text{pH} = 7$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ mol}$, 考察活性炭 吸附(AC)、两极电解(10V)和三维电极 (10V + AC)对 MTBE 的去除效果

3.2 中间产物的分析检测

实验采用吹扫捕集样品浓缩仪/CG-MS 联用仪对 MTBE 及其降解中间产物进行了定性分析。测得的中间产物主要为甲酸叔丁酯(TBF)、丙酮(AC)和丁烯酸甲酯。很多文献报道的 TBA 未检测出,另外大多数文献中报道的有乙酸甲酯,本实验测得的是丁烯酸甲酯。分析其降解路径可以对该实验结果有合理的解释。三维电极降解 MTBE 过程中,主要是利用生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基攻击 MTBE 的碳原子^[10]。在氧

化最初阶段, $\cdot\text{OH}$ 攻击 MTBE 分子与氧原子相连的 α 碳原子上的 α 氢, MTBE 去掉一个 H 后变成 $(\text{CH}_3)_3\text{OCH}_2\cdot$ 自由基,但也会发生 β 碳上的 β 氢被攻击,生成 $\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 自由基^[11]。一方面 $(\text{CH}_3)_3\text{OCH}_2\cdot$ 继续被氧化脱氢生成甲酸叔丁酯(TBF), TBF 经进一步氧化水解便会生成叔丁醇(TBA)和甲酸,叔丁醇继续脱氢变成异丁烯,进一步氧化便生成丙酮。另一方面 $\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 会继续氧化,去氢加氧生成丁烯酸甲酯,然而丁烯酸甲酯继续氧化去氢会生成乙酸甲酯和甲酸。所以实验结果确实有检测到丙酮和丁烯酸甲酯,却没有检测到 TBA 和乙酸甲酯,分析是由于它们浓度太低。

4 结 语

综上所述,在 25℃ 条件下探究三维电极对 MTBE 的降解,当初始浓度为 50 mmol、电压 = 10V、 $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ mol}$ 、 $\text{pH} = 7$ 时,溶液总有机碳的去除率即可达到 78%。对比活性炭吸附、电化学氧化和三维电极对 MTBE 的去除效率发现,引入了活性炭粒子电极的三维电极比单独的活性炭吸附和电化学氧化处理效率分别提高 40% 和 25%。通过吹扫捕集样品浓缩仪与 GC-MS 联用分析三维电极降解 MTBE 的中间产物,经检测主要的产物为丙酮、甲酸叔丁酯(TBF)和丁烯酸甲酯。因此 MTBE 可能的降解路径为: $\cdot\text{OH}$ 对 MTBE 进行氧化,生成 TBF 和丁烯酸甲酯; TBF 进一步被氧化生成 TBA 和甲酸, TBA 快速地被氧化脱氢生成异丁烯,而异丁烯再次被氧化生成丙酮。

参考文献:

[1] Levchuk I, Bhatnagar A, Sillanpää M. Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water[J]. Science of The Total Environment, 2014, 476:415-433. (下转第 227 页)

- in Mississippi Delta drainage ditches [J]. *Agricultural Water Management*, 2009, 96(7): 1175 – 1179.
- [22] Li E H, Li W, Wang X L, et al. Experiment of emergent macrophytes growing in contaminated sludge: Implication for sediment purification and lake restoration[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(4): 427 – 434.
- [23] Moore M T, Kr? ger R, Locke M A, et al. Nutrient mitigation capacity in Mississippi Delta, USA drainage ditches [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(1): 175 – 184.
- [24] Meuleman A F M, Beltman B. The use of vegetated ditches for water quality improvement[J]. *Hydrobiological*, 1993, (253): 375.
- [25] Woltemade C J. 恢复湿地可降低农业排水氮、磷浓度 [J]. *水土保持科技情报*, 2001, (5): 10 – 11 + 16.
- [26] 晏维金,尹澄清,孙 濮,等. 磷氮在水田湿地中的迁移转化及径流流失过程 [J]. *应用生态学报*, 1999, 10(3): 312 – 316.
- [27] 姜翠玲,范晓秋,章亦兵. 农田沟渠挺水植物对 N、P 的吸收及二次污染防治 [J]. *中国环境科学*, 2004, 24(6): 702 – 706.
- [28] 徐红灯,席北斗,王京刚,等. 水生植物对农田排水沟渠中氮、磷的截留效应 [J]. *环境科学研究*, 2007, 20(2): 84 – 88.
- [29] 翟丽华,刘鸿亮,席北斗,等. 沟渠系统氮 – 磷输出特征研究 [J]. *环境科学研究*, 2008, 21(2): 35 – 39.
- [30] 王 岩,王建国,李 伟,等. 三种类型农田排水沟渠氮磷拦截效果比较 [J]. *土壤*, 2009, 41(6): 902 – 906.
- [31] 李强坤,胡亚伟,李怀恩. 农业非点源污染物在排水沟渠中的模拟与应用 [J]. *环境科学*, 2011, 32(5): 1273 – 1278.
- [32] 何明珠,夏体渊,李立池,等. 滇池流域农田生态沟渠杂草氮磷富集效应的研究 [J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2012, (4): 157 – 163.
- [33] 余红兵,肖润林,杨知建,等. 五种水生植物生物量及其对生态沟渠氮、磷吸收效果的研究 [J]. *核农学报*, 2012, 26(5): 798 – 802.
- [34] 彭世彰,高焕芝,张正良. 灌区沟塘湿地对稻田排水中氮磷的原位削减效果及机理研究 [J]. *水利学报*, 2010, 41(4): 406 – 411.
- [35] 何 军,崔远来,吕 露,等. 沟渠及塘堰湿地系统对稻田氮磷污染的去除 [J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(9): 1872 – 1879.
- [36] 吴 军,崔远来,赵树君,等. 沟塘湿地对农田面源污染的降解试验 [J]. *水电能源科学*, 2012, 30(10): 107 – 109 + 149.

(上接第 221 页)

- [2] Johnson R, Pankow J, Bender D, et al. MTBE – To what extent will past releases contaminate community water supply wells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(9): 210A – 217A.
- [3] Prah J, Ashley D, Blount B, et al. Dermal, oral, and inhalation pharmacokinetics of methyl tertiary butyl ether (MTBE) in human volunteers [J]. *Toxicological Sciences*, 2004, 77(2): 195 – 205.
- [6] Francois A, Mathis H, Piveteau P, et al. Biodegradation of methyl tert – butyl ether and other fuel oxygenates by a new strain, *Mycobacterium austroafricanum* IFP 2012 [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68(6): 2754 – 2762.
- [7] Sutherland J, Adams C, Kekobad J. Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters [J]. *Water research*, 2004, 38(1): 193 – 205.
- [8] Wu T N. Electrochemical removal of MTBE from water using the iridium dioxide coated electrode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(2): 216 – 220.
- [9] Mohebbi S. Degradation of methyl t – butyl ether (MTBE) by photochemical process in nanocrystalline TiO₂ slurry: Mechanism, by – products and carbonate ion effect [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(4): 1070 – 1078.
- [10] Huang K C, Couttentye R A, Hoag G E. Kinetics of heat – assisted persulfate oxidation of methyl tert – butyl ether (MTBE) [J]. *Chemosphere*, 2002, 49(4): 413 – 420.
- [11] 胡勤海,毛柯辉,朱妙军,等. O₃/H₂O₂ 法降解甲基叔丁基醚 (MTBE) 的试验研究 [J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1244 – 1248.