

钛基氧化物阳极的制备及 电解脱硫废水制氯研究

胡康¹, 刘世念², 龙一飞¹, 赵宁², 胡将军^{1*}

(1. 武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072;

2. 南方电网电力科技股份有限公司, 广东 广州 510080)

摘要: 通过电沉积法和热分解法将活性组分 IrSnRuMn 分别负载到钛板上制成新型电极, 探究活性层 Ru、Mn 摩尔比对钛基 IrSnRuMn 氧化物阳极电化学活性及电解脱硫废水制氯的影响。结果表明, 当 Ru、Mn 摩尔比为 4:6 时, 电极同时具有较好的电化学活性和电解制氯能力, 此时电极的析氯电位为 1.167 V, 析氧电位为 1.322 V。在电极间距为 4 cm、阳极液 pH=7.95、电流密度为 20 mA/cm²、电解时间为 120 min 的条件下, 对氯离子的去除效率为 38.7%。

关键词: 电沉积法; 热分解法; 氧化物阳极; 电解制氯

中图分类号: TQ050.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0100-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.021

Preparation of titanium-based oxide anode and its application in production of chlorine from desulfurization wastewater

HU Kang¹, LIU Shi-nian², LONG Yi-fei¹, ZHAO Ning², HU Jiang-jun^{1*}

(1. School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. China Southern Power Grid Electric Power Technology Co., Ltd., Guangzhou 510080, China)

Abstract: The active component IrSnRuMn is loaded onto titanium plate by electrodeposition and thermal decomposition methods to make a new type of electrode. The effect of the molar proportion of Ru to Mn in active layer on the electrochemical activity of titanium based IrSnRuMn oxide anode and chlorine production from electrolytic desulfurization wastewater is investigated. It is found that the electrode has good electrochemical activity and electrolytic chlorine production ability when the molar ratio of Ru to Mn is 4:6, its chlorine evolution potential and oxygen evolution potential are 1.167 V and 1.322 V, respectively. The removal efficiency of chloride ion can reach 38.7% under the experimental conditions that electrode spacing is 4 cm, pH of anode solution is 7.95, current density is 20 mA·cm⁻² and electrolysis spends 120 min.

Key words: electrodeposition method; thermal decomposition method; oxide anode; chlorine production via electrolysis

电厂行业产生的脱硫废水具有水量大、水质复杂及氯离子含量高等特点^[1], 常规的处理方法如化学沉淀法虽然可以去除脱硫废水中大部分的悬浮物和重金属离子, 但投加药剂量过大、费用过高、容易产生大量化学污泥^[2]。近年来, 烟道回喷法可以较好地利用烟气余热将脱硫废水中的污染物转化为结晶盐, 在后续除尘设备中去除^[3], 但废水中高腐蚀的含氯物质将对烟道及除尘器等设备造成腐蚀。而电解法不仅可以有效地去除氯离子, 将高浓度的氯离子转变为氯气、次氯酸等产物资源化利用, 而且不

会产生二次污染。传统的电极析氯活性不强、电解效率低。因此开发新型的形态稳定电极(DSA)是以钛为基底、表面涂覆金属氧化物为催化层的电极^[4], DSA 电极有效解决了析氯活性低的缺点, 但在严苛环境下仍存在使用寿命较短的问题。

针对传统的 DSA 电极所存在的缺陷, 不少国内外学者开发研究了掺杂不同贵金属及非贵金属氧化物的新型电极, Hutchings 等^[5]研究了三元氧化物涂层, 其中 IrO₂ 和 RuO₂ 分别占 25%, 在提高了阳极稳定性的同时降低了制备成本; 王欣等^[6]制备了不同

收稿日期: 2021-08-04; 修回日期: 2021-11-04

基金项目: 南方电网科技项目(GDKJXM20183546)

作者简介: 胡康(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为电化学水处理技术, 15071360017@163.com; 胡将军(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业废水处理及循环利用, 通信联系人, jjhu1963@outlook.com。

质量分数 SnO_2 的 Ru-Ti-Sn 三元氧化物涂层,研究了活性组元 Sn 对涂层组织结构、晶粒尺寸及表面形貌的影响。而随着对氧化物涂层研究的不断深入,开始把目光转向四元或多元氧化物涂层,侯志强等^[5]采用热分解法制备了 $\text{RuO}_2-\text{TiO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2$ 四元氧化物涂层阳极。结果表明, Ir 、 Sn 活性组分的加入,使得涂层的耐氧腐蚀性能得到改善,但析氯电位有所升高。此外现有的大部分研究均未讨论制备的电极电解脱硫废水制氯的效果,因此,笔者以钛电极作为基体,掺杂 IrSn 活性组分作为中间层,引入 RuMn 等活性组分为活性层,探究在 IrSn 摩尔比为 6:4 的条件下, RuMn 活性组分摩尔比对 $\text{RuO}_2-\text{MnO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2$ 氧化物涂层阳极性能及电解脱硫废水制氯的影响。

1 实验方法

1.1 电极基体预处理

将购置的钛板(8 cm×5.6 cm)进行打磨,随后放入超纯水中,用超声清洗 30 min;将经过打磨后的电极放入 70℃ 的氢氧化钠溶液(20%质量浓度)中碱洗 1 h,用超纯水清洗;将经过碱洗后的电极放入 85℃ 的草酸(15%质量浓度)中蚀刻 1 h,随后用超纯水清洗;最后将经过上述步骤处理后的电极储存在酒精溶液中备用。

1.2 电极中间层的制备

将 SnCl_4 、 H_2IrCl_6 、 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、尿素[$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]按照一定摩尔比混合于纯水中,配制成电沉积液,具体比例如表 1 所示。将配制的电沉积液通入电解槽中,将经过预处理后的电极作为阴极,纯 Ti 板作为阳极,电流密度为 20 mA/cm^2 ,电沉积时间为 1 h,电沉积液温度为 30℃。电沉积结束后,以 3℃/min 的升温速率升至 450℃ 退火 2 h,即制得含中间层的电极。

1.3 电极活性层的制备

将 RuCl_3 、 MnCl_2 按照不同摩尔比溶于异丙醇溶液中,配置成不同摩尔比的涂覆液。用刷子将涂覆溶液均匀地刷涂于含中间层的电极上,直至涂覆后的电极表面没有明显的液体停留为宜,随后将电极放于烘箱中在 120℃ 下烘干 15 min,然后转移到马弗炉中于 450℃ 下煅烧 20 min,上述涂覆过程重复 10 次,最后一次将电极煅烧 2 h,即制得含有活性层的电极。具体摩尔比及电极编号如表 1 所示。

表 1 电极活性层比例及对应电极编号

| 编号 | $n(\text{Ru})$ | $n(\text{Mn})$ | $n(\text{Ir})$ | $n(\text{Sn})$ |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 3 | 7 | 6 | 4 |
| 2 | 4 | 6 | 6 | 4 |
| 3 | 5 | 5 | 6 | 4 |
| 4 | 6 | 4 | 6 | 4 |
| 5 | 7 | 3 | 6 | 4 |

注: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 质量浓度为 20 g/L, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 质量浓度为 0.2 g/L。

1.4 扫描电镜分析

利用 TESCAN Brno, s. r. o 生产的 MIRA 3 场发射扫描电镜观察电极涂层的表面形貌,工作电压为 5 kV,放大倍数为 10 000 倍和 20 000 倍。

1.5 XRD 分析

利用帕纳科公司生产的 XPert Pro X-射线衍射仪对电极进行分析,衍射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),测试角度为 15~80°。

1.6 循环伏安测试

由于电极制备过程中会在表面产生许多细小裂纹,导致电极表面的实际活性表面积远远大于其几何面积,电极的电化学活性与电解液所接触到的面积密切相关,能够反应其特性的是循环伏安法(CV)^[8]。

利用上海辰华 CHI660e 电化学工作站进行电化学分析。采用经典的三电极体系,以 10 mm×10 mm 的新型电极为工作电极,同尺寸略大的铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解液为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液,扫描速率为 20 mV/S,扫描圈数为 5 圈,取最后一圈为所得曲线。

1.7 析氯析氧曲线测试

阳极涂层析氯析氧电位的高低反映所制备电极涂层的催化活性好坏^[8]。2 个测试使用的测试体系同循环伏安测试,电解液分别采取 1 mol/L 的 HCl 溶液和 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液,扫描速率为 10 mV/s,测试范围为 0.8~1.6 V。

1.8 电解脱硫废水制氯研究

对制备的不同电极进行了电解脱硫废水制氯性能测试,以考察其 Cl^- 去除能力。脱硫废水为配制的模拟废水,废水中 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 质量浓度分别为 12 000、500、2 400、5 620 mg/L。实验于三室双膜电解槽中进行,阳极为所制备的新型电极,阴极

为同尺寸的钛板,阳极室和阴极室分别由阴阳离子交换膜相隔而成。实验条件为:电极间距为 4 cm、阳极液 pH = 7.95、电流密度为 20 mA/cm²、电解时间为 120 min,间隔 20 min 取样测定 Cl⁻浓度,Cl⁻浓度采用硝酸银滴定法(GB-11896-89)测定。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

5 种电极的扫描电镜图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,不同活性层比例的电极涂层的微观表面形貌存在显著差异,固溶物晶体分布错落有致、相互独立,随着 Ru 摩尔分数的逐渐增加,在电极表面形成了许多颗粒晶粒,表明改变活性物质摩尔比可以影响固溶物的形成,即影响电极的活性与稳定性。有研究表明 RuO₂ 晶体可以与 SnO₂ 晶体、MnO₂ 晶体及 IrO₂ 晶体形成固溶体^[8],不仅增加了电极的导电性,提高了电极的电化学活性,而且由于固溶体的形成有效提高了电极的电化学稳定性^[8],同时颗粒晶粒的形成与不断聚集会增加电极的活性位点。而且电极表面没有明显的龟裂现象,这样的涂层表面增加了阳极的使用寿命,有效地阻止了阳极基体的钝化作用。

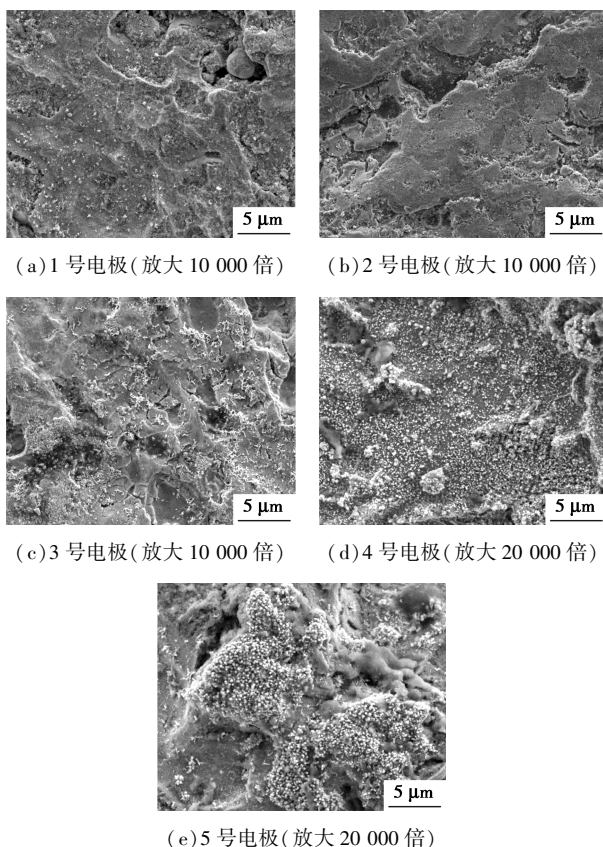
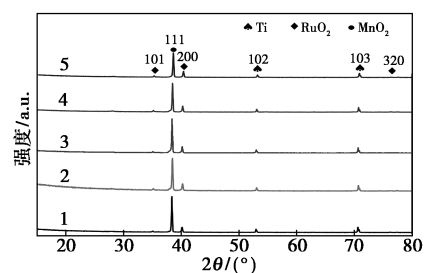


图 1 不同电极的扫描电镜图

2.2 XRD 分析

不同电极的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可知,在 2θ 为 35.06、40.04、76.23° 处的衍射峰属于 RuO₂(PDF 43-1027) 的特征衍射峰,随着 Ru 摩尔分数的增加,RuO₂ 的衍射峰逐渐明显,表明 Ru 的增加有助于晶相物质的形成,促进了固溶体的形成,这与扫描电镜的结果相符。38.37° 处的特征衍射峰属于 MnO₂(111)(PDF 39-0375),发现随着 Mn 浓度的降低,该处属于 MnO₂ 的特征衍射峰强度降低。同时在图谱中还可以观察到 53.00、70.66° 处的特征衍射峰是属于 Ti(PDF 44-1294),该峰的出现是因为 X 射线穿过涂层,照射到 Ti 基底上产生的衍射峰^[9]。由于属于 IrO₂ 和 SnO₂ 的特征衍射峰与 RuO₂ 和 MnO₂ 特征衍射峰基本重合,并且负载活性组分的浓度较低,因此强度较弱的特征衍射峰并不明显。

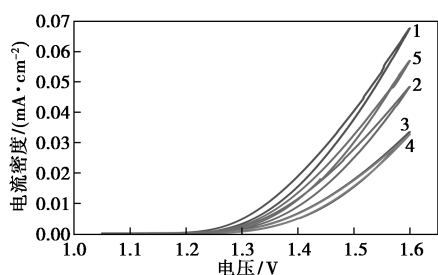


1—1 号电极;2—2 号电极;3—3 号电极;4—4 号电极;5—5 号电极

图 2 不同电极的 XRD 谱图

2.3 循环伏安测试结果分析

不同电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液的室温条件下,以 20 mV/s 的扫描速率扫描得到的循环伏安曲线如图 3 所示。峰电流是反映电极活性的一个重要指标^[10],从图 3 中可以发现,电极峰电流大小为:1 号电极>5 号电极>2 号电极>3 号电极>4 号电极,其中 1 号电极具有最高的峰电流,表明其电化学活性较高。随着 Mn 元素的降低,Ru 元素的增加,电极的峰电流呈现出下降的趋势,这是因为 Mn 的加入会使得电极的析氧活性增强,而峰电流的大小表明电极的析氧催化活性强弱^[8],因此,随着 Mn 组分的减少,电极的峰电流呈下降趋势,但随着 Ru 组分的进一步增加,5 号电极的峰电流有一定的提高,说明过高的 Ru 组分也会提高电极的析氧活性,已有文献报道,Ru 摩尔分数过高会增加电极析氧活性^[11]。因此 1 号电极具有最强的析氧活性。



1—1号电极;2—2号电极;3—3号电极;4—4号电极;5—5号电极

图3 不同电极的CV曲线

不同电极电荷的分布情况如表2所示。伏安电荷量正比于电极表面的活性点的数目,活性点数目越多,电极析氧活性越强^[8]。1号电极由于具有最多的活性物质Mn,因此其活性点数目最多,且电极析氧活性最强,这与循环伏安曲线所得的结果相符。

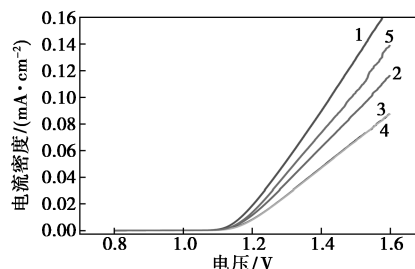
表2 不同电极的伏安电荷量

| 电极序号 | 电荷量/ μC | 电极序号 | 电荷量/ μC |
|------|--------------------|------|--------------------|
| 1号电极 | 202.764 | 4号电极 | 97.896 |
| 2号电极 | 144.667 | 5号电极 | 170.617 |
| 3号电极 | 100.236 | | |

2.4 析氯析氧电位测试结果分析

析氯析氧电位的高低反应了相应的析氯析氧反应发生的难易程度,两电位之间的差值越大,电极的析氯活性越好,则更有利于电解制氯,因此对于制备的新型电极,期望制备出有较低的析氯电位及较高的析氧电位的电极。不同电极在1 mol/L的HCl溶液的室温条件下,以10 mV/s的扫描速率扫描得到的析氯曲线如图4所示。从图4中可知,析氯电位的大小为:4号电极(1.171 V)>3号电极(1.170 V)>2号电极(1.167 V)>5号电极(1.166 V)>1号电极(1.162 V)。1号电极的析氯电位最低,同时具有最高的峰电流,表明1号电极的析氯活性最好,电化学活性最高,这与循环伏安曲线结果和伏安电量结果一致。随着Ru元素的增加,Mn元素的减少,电极的析氯电位呈先上升后下降的趋势,即电极析氯活性呈先降低后升高的趋势,表明在Ru浓度较低的情况下,Mn对电极析氯电位的影响占主导,Mn摩尔分数的降低导致电极析氯电位的提高。已有文献表明Ru的增加对析氯电位的下降并无较大的促进作用^[11],这与本文中的研究结果相符。然而具有最高Ru摩尔分数的5号电极的析氯电位却比具有最低Ru摩尔分数的1号电极高,与他人研究结果有

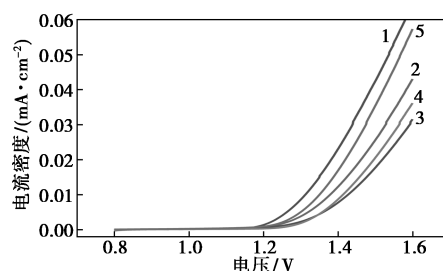
差异^[11],这是由于Mn摩尔分数过低,Ru摩尔分数较高,而Ru起主要导电和电催化作用,使得Ru占据了析氯活性的主导地位^[9]。



1—1号电极;2—2号电极;3—3号电极;4—4号电极;5—5号电极

图4 不同电极的析氯曲线

不同电极在0.5 mol/L的H₂SO₄溶液的室温条件下,以10 mV/s的扫描速率扫描得到的析氧曲线如图5所示。从图5中可知,析氧电位的大小为:3号电极(1.366 V)>4号电极(1.355 V)>2号电极(1.322 V)>5号电极(1.303 V)>1号电极(1.264 V)。1号电极具有最低的析氧电位,且具有最高的峰电流,这与析氯曲线和循环伏安曲线及伏安电量的结果相符,表明1号电极是所制备电极中电化学活性最高的,表明Ru摩尔分数过高会增加析氧副反应的可能^[11]。5号电极具有较低的析氧电位,即容易发生析氧副反应,这是由于5号电极的Ru摩尔分数最高导致的。而电极活性层中有锰的氧化物时,电极的析氧活性会增强,即析氧电位会增加^[8],这与本文中的研究结果一致。



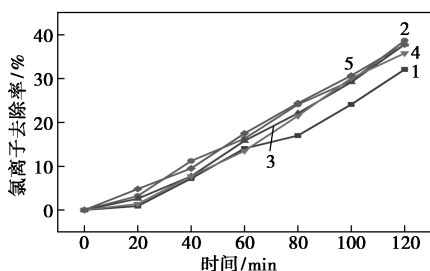
1—1号电极;2—2号电极;3—3号电极;4—4号电极;5—5号电极

图5 不同电极的析氧曲线

但根据析氯析氧电位差值较大原则选取,5种电极的析氯析氧电位差大小分别为:3号电极(0.196 V)>4号电极(0.184 V)>2号电极(0.155 V)>5号电极(0.137 V)>1号电极(0.102 V),3号和4号电极拥有最大的析氯析氧电位差,但3号、4号电极的析氯电位较高,而2号电极的析氯电位较低,因此从析氯析氧活性角度考虑,2号电极是较为合适的电极。

2.5 电解脱硫废水制氯研究

对制备的不同电极进行电解脱硫废水制氯性能测试,考察其氯离子去除能力,结果如图 6 所示。从图 6 中可知,随着电解时间的增加,氯离子的去除效率不断提高,但是最终的去除效率都只有 38.7%,这是阳极液的 pH 为弱碱性的原因。研究表明,当 pH 大于 4.8 时,随着 pH 的升高,氯气的歧化反应加剧会生成部分 Cl^- ,导致氯离子去除率下降^[12]。



1—1号电极;2—2号电极;3—3号电极;4—4号电极;5—5号电极

图 6 不同电极电解脱硫废水的氯离子去除率

随着电极中 Ru 摩尔分数的提高,氯离子的去除率也小幅提升,同时,电解前期反应较快,表明电极的活性较高,反应一段时间后电极就被激活。而 1 号电极由于其析氯析氧电位差最小,导致其氯离子的去除率不高,这是因为产生了析氧副反应,影响了氯离子的去除效率。结合前面循环伏安曲线以及析氯析氧电位,2 号电极应是最佳的电极,其循环伏安曲线拥有较高的峰电流密度,能保证较好的电催化活性,同时析氯析氧电位差也较大(0.155 V),反应过程中不易发生析氧副反应,从而能保证更高的氯离子去除效率。

3 结论

(1)通过热分解法在含 IrSn 中间层的电极上制备了含不同摩尔比的 RuMn 活性层的新型电极,通过对制备的新型电极进行电化学表征测试、循环伏安曲线测试、析氯析氧电位测试,并结合扫描电镜及 X-射线衍射测试结果,确定出 2 号电极[即 $n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Ir}) : n(\text{Sn}) = 4 : 6 : 6 : 4$]为拥有较高电催化

活性及较好的析氯活性的电极。

(2)对电极进行电解脱硫废水制氯的研究,在电极间距为 4 cm、阳极液 pH = 7.95、电流密度为 20 mA/cm^2 、电解时间为 120 min 的实验条件下,确定 2 号电极(即 $n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Ir}) : n(\text{Sn}) = 4 : 6 : 6 : 4$)具有最佳的氯离子去除效率,为 38.7%,这一结果也与电化学测试结果、扫描电镜测试结果和 X-射线衍射测试结果相吻合。

参考文献

- [1] 李泊娇,王旭东,张占梅.石灰石-石膏湿法脱硫废水的处理及利用研究[J].电力技术与环保,2014,30(2):29-31.
- [2] 陈亮,宋志博.石灰石-石膏湿法脱硫废水的产生和处理工艺[J].环境与发展,2014,(1):158-159.
- [3] 马双忱,于伟静,贾绍,等.燃煤电厂脱硫废水处理技术与应用进展[J].化工进展,2016,35(1):255-262.
- [4] 耿广威.析氯析氧催化电极的制备及其性能研究[D].郑州:郑州大学,2013.
- [5] Hutchings R, Muller K, Kot Z F, et al. A structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts[J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(12):3987-3994.
- [6] 王欣,唐电,周敬恩.添加 SnO_2 组元对 $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 钛阳极组织形貌的影响[J].中国有色金属学报,2002,12(5):920-924.
- [7] 侯志强,韩严. Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物涂层阳极的研究[J].材料开发与应用,2002,17(1):28-31.
- [8] 汪佳伟. DSA 电极的制备与性能测试[D].兰州:兰州交通大学,2016.
- [9] 王欣,王振,邵艳群,等. Ru-Mn 氧化物涂层钛阴极的制备及其析氢性能[J].金属热处理,2009,34(11):34-37.
- [10] 胡海如,杨文忠. Ti/SnO₂ 电极的中间层对其电氧化性能的影响[C]. 2012 中国水处理技术研讨会暨第 32 届年会论文集, 2012:283-288.
- [11] Chen Ruiyong, Vinh Trieu, Bernd Schley, et al. Anodic electrocatalytic coatings for electrolytic chlorine production: A review[J]. International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics, 2013, 227(5):651-666.
- [12] 李晓琴,邬晓梅,贾燕南,等.电解参数对次氯酸钠发生器运行效果影响研究[J].中国农村水利水电,2014,(11):135-138. ■