

Fe³⁺-TiO₂@CGS 三维电极电化学处理 苯酚及氨氮废水的研究

李健^{1,2*}, 徐向平^{1,2}, 朱菊芬^{1,2}, 范晓勇^{1,2}, 闫龙^{1,2}, 王玉飞^{1,2}
(1. 榆林学院化学与化工学院, 陕西榆林 719000;
2. 陕西省低变质煤洁净利用重点实验室, 陕西榆林 719000)

摘要:以钛板为阳极、石墨板为阴极, 煤气化渣负载 Fe³⁺-TiO₂ 粒子 (Fe³⁺-TiO₂@CGS) 为三维电极, 构筑了电化学处理苯酚废水、氨氮废水的三维电极反应器, 考察了废水溶液 pH、电流强度、粒子投入量对废水 COD 和 NH₃-N 的去除效果的影响。结果表明, 苯酚废水溶液在 pH=3、电流强度为 1.2 A、粒子质量为 3 g 的条件下, COD 去除率达到 42.3%; 氨氮废水在溶液 pH=7、电流强度为 1.0 A、粒子质量为 3 g 的条件下, NH₃-N 去除率可达到 67.5%。

关键词: 煤气化渣; 三维电极电化学; 苯酚废水; 氨氮废水; 废水降解; 去除率

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)08-0113-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.023

Electrochemical treatment of phenol wastewater and ammoniacal nitrogen wastewater by Fe³⁺-TiO₂@CGS three-dimensional electrode

LI Jian^{1,2*}, XU Xiang-ping^{1,2}, ZHU Ju-fen^{1,2}, FAN Xiao-yong^{1,2}, YAN Long^{1,2}, WANG Yu-fei^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China;

2. Shaanxi Provincial Key Laboratory for Clean Utilization of Low Metamorphic Coal, Yulin 719000, China)

Abstract: Taking titanium plate as anode, graphite plate as cathode, Fe³⁺-TiO₂ particles loaded on coal gasification slag (Fe³⁺-TiO₂@CGS) as three-dimensional electrode, a three-dimensional electrode reactor is constructed for electrochemical treatment of phenol wastewater and ammoniacal nitrogen wastewater. The effects of wastewater pH, current intensity and particle input on the removal of COD and NH₃-N are investigated. Experimental results show that the removal rate of COD reaches 42.3% when pH=3, current intensity is 1.2 A, and particle input is 3 g. The removal rate of NH₃-N in ammoniacal nitrogen wastewater can reach 67.5% as pH=7, current intensity is 1.0 A, and particle input is 3 g.

Key words: coal gasification slag; electrochemistry for three-dimensional electrode; phenol-containing wastewater; ammoniacal nitrogen-containing wastewater; degradation of wastewater; removal rate

随着我国煤化工产业发展的不断加快, 高污染物的煤化工废水不合理排放对人体健康和生态环境产生严重威胁^[1-2]。煤化工生产废水水量大且成分复杂, 是目前导致严重水体污染的工业废水之一^[3-4], 因为该类废水同时含有苯酚和氨氮类的物质, 因此处理难度较大^[5-6]。苯酚作为受污染水体的一种有毒物质, 其在水中降解速度缓慢, 人体摄入后会出现中毒、头昏、贫血和其他神经系统症状, 危害严重^[7-8]; 氨氮浓度较高会导致水体富营养化, 水体的恶化会影响渔业发展并危害人体健康^[9-10], 氨氮也是控制水体污染的必要指标之一^[11], 两者均对人类的生活环境产生巨大的影响。

三维电极也称作粒子电极, 是一种新型的电解

反应器, 是在传统的二维电解反应器中加入可导电的颗粒物, 使其在电解槽中增加 1 个新电极, 即第三极^[12-14]。三维电极体系下废水污染物被去除的作用有两个方面^[15-16]: 一是污染物在阳极表面的直接氧化过程和电解产生的强氧化剂在溶液中的间接氧化过程; 二是阴阳极之间填充的粒子电极在外加电场作用下可形成微电极, 加速溶液的传质效率, 同时也为反应过程提供更多的活性位点, 因此会对废水中污染物起到一定的去除作用^[17-19]。

笔者采用煤气化渣负载 Fe³⁺-TiO₂ 粒子 (Fe³⁺-TiO₂@CGS) 为三维电极, 构筑了电化学处理苯酚废水、氨氮废水的三维电极反应器, 主要考察废水溶液 pH、电流强度、粒子投入质量等对废水的处理效果,

收稿日期: 2022-02-16; 修回日期: 2022-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22168043); 陕西省科技厅科研资助项目 (2020SF-408, 2020TD-031, 2016KTZDGY08-04-01); 陕西省教育厅科研计划项目 (21JP148); 榆林市科技局科学技术研究与开发项目 (2019-102-3)

作者简介: 李健 (1980-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事固体废弃物资源化利用和工业水处理研究, 通讯联系人, lijian5220@163.com。

考察了 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 三维电极用于电化学处理工业废水的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:钛酸丁酯、无水乙醇、硝酸铁、盐酸、氢氧化钠、苯酚、硫酸铵、硫酸钠等,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;实验用水均为去离子水;煤气化渣(CGS),兖州煤业榆林能化公司生产,其主要成分 SiO_2 (16.68%)、 CaO (11.46%)、 Fe_2O_3 (10.30%) 和 Al_2O_3 (10.95%),还包括少量的 Na_2O 、 MgO 、 TiO_2 和 SO_3 以及残炭(41.03%)。

仪器:扫描电镜;X射线衍射仪;管式加热炉;电子天平;循环水式真空泵;集热式恒温加热磁力搅拌器;电热恒温鼓风干燥箱;雷磁电导率仪;水质多元速测仪;稳压直流电源;转子搅拌器;电化学处理废水装置(自制)。

1.2 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子电极的制备

将 18 mL 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与 2.03 g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在磁力搅拌下充分混合均匀得试剂 A,将 18 mL 的钛酸四丁酯与 36 mL 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在磁力搅拌下充分混合均匀得试剂 B,将试剂 A 加入试剂 B 后充分搅拌 30 min,得到二氧化钛溶胶。将该溶胶与 10 g 改性煤气化渣混合,均匀搅拌 1 h 后静置陈化 24 h,放入烘干箱中 100°C 烘干,后置于管式炉中通氮气保护并在不同的煅烧温度(400、500、600、 700°C)高温煅烧 2 h,冷却后在研钵研碎即得溶胶-凝胶法制备的 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子材料,不同煅烧温度制备的材料标记为 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS- T , T 为煅烧温度。

1.3 材料性能表征

利用德国蔡司赛格玛 300 型场发射扫描电子显微镜观测样品的内部结构和孔隙分布情况,电压为 10 kV,工作距离约为 7.0 mm;利用日本岛津公司生产的 XRD-7000 型全自动 X-射线粉末衍射仪鉴定不同样品的物相结构, $\text{CuK}\alpha$ 0.154 06 nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围 2θ 为 $10\sim 90^\circ$ 。

1.4 电化学实验

以钛板为阳极、石墨板为阴极、自制的 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子为第 3 极,分别处理苯酚废水、氨氮废水,用饱和 Na_2SO_4 溶液调节其电导率为 $6\ 000\ \mu\text{s}/\text{cm}$,然后用盐酸或氢氧化钠溶液调节电解液 pH 到一定值,加入一定量 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子,通过稳压直流电源向阴、阳两极通电,同时利用真空泵经

转子流量计向废水中通入空气进行曝气,在转子搅拌器的作用下电解 1 h,每 10 min 取样,利用水质多元速测仪测量废水的 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 值。通过改变实验条件,考察溶液 pH、电流强度、粒子加入质量等因素对废水降解的影响。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同煅烧温度下制得的 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子的 XRD 谱图如图 1 所示。

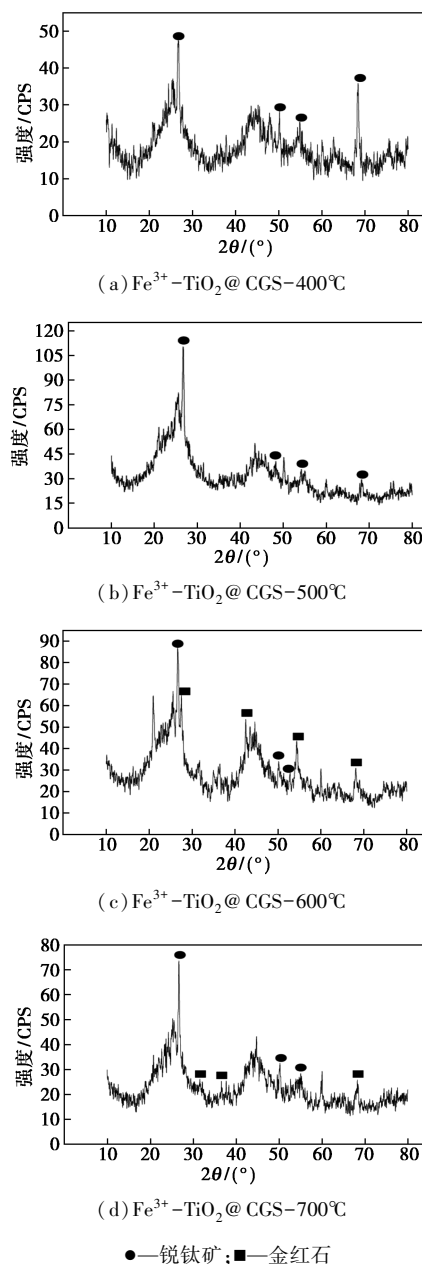


图 1 不同煅烧温度下粒子的 XRD 衍射图谱

由图 1 中可以看出,所有样品在 2θ 为 25.28° 、 48.05° 、 53.89° 处都有明显的锐钛矿型 TiO_2 衍射峰,

当煅烧温度为 400°C 时,出现的锐钛矿型 TiO_2 衍射峰峰高不大;当煅烧温度为 500°C 时,锐钛矿型 TiO_2 衍射峰峰高增加,说明 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 时,锐钛矿型 TiO_2 的晶型逐渐发育完全,晶体结晶度增加;当煅烧温度大于 500°C 时,锐钛矿型 TiO_2 衍射峰峰高又逐渐降低,并且在 $2\theta = 27.45^\circ$ 时出现金红石型 TiO_2 衍射峰,说明当煅烧温度超过 500°C 时,锐钛矿型 TiO_2 晶型逐渐减小,金红石型 TiO_2 晶型逐渐增加。一般来说, TiO_2 前驱体为无定型结构,在 400°C 煅烧时开始向锐钛矿相转变, $450\sim 500^\circ\text{C}$ 后晶型开始从锐钛矿相向金红石相转化。当以煤气化渣作载体时,其强吸附力和非晶相层对 TiO_2 晶粒的生长产生阻碍,抑制了 TiO_2 晶粒生长,同时也减缓粒子间的团聚,进一步提高了锐钛矿相向金红石相转变温度^[20-21]。因此后续实验选取 500°C 热处理温度制备的 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子作为三维电极材料。

2.2 SEM 分析

Fe^{3+} - TiO_2 @CGS- 500°C 粒子的扫描电镜图如图 2 所示。

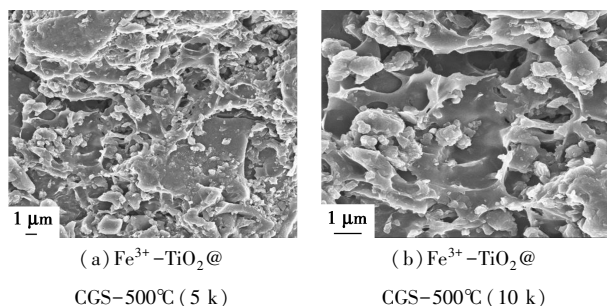


图 2 粒子的扫描电镜图

由图 2 可以看出,煤气化渣本身具有发达的孔隙结构,给纳米 TiO_2 粒子提供良好的载体,有利于电化学处理气化废水中对有机污染物的吸附富集。此外,实验所制得的纳米 TiO_2 粒子都均匀地负载在煤气化渣上,粒子分散性较好,使催化剂的活性部分均匀分散于被降解物质中,促进了污染物在溶液中的传质和提供了反应活性位点,并进一步提高电催化的效率。此外,煤气化渣表面 TiO_2 催化组分的存在促进了水中 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化剂的产生,使暴露在微电极表面的污染物迅速与产生的氧化剂之间进行电子交换,极大地促进了间接氧化过程的效率。

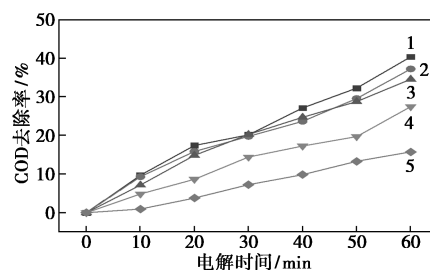
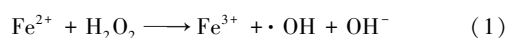
2.3 不同条件对苯酚废水 COD 降解的影响

以 $800\text{ mL } 300\text{ mg/L}$ 的苯酚废水为研究对象,利用饱和 Na_2SO_4 溶液调节废水溶液电导率为 $6000\ \mu\text{S/cm}$,考察废水溶液 pH、电流和 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子投入质量对三维电极电化学处理苯酚废水

COD 降解的影响。

2.3.1 废水溶液 pH 对苯酚废水 COD 降解的影响

在电流为 1.0 A 、 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子投入质量为 3 g 条件下,废水溶液 pH 对苯酚废水 COD 降解的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在废水溶液 pH 一定条件下,COD 的去除率随电解时间的增加呈现逐渐上升的趋势,当溶液 pH 在酸性条件附近时,COD 的去除率明显较高,在溶液 $\text{pH} = 3$ 的情况下, 60 min 后 COD 的去除率可达 40.1% ,而溶液 $\text{pH} = 11$ 时对苯酚的去除效果最差。原因是溶液 pH 对电解产生的氧气在阴极发生还原反应有重要的影响,在酸性条件下处理苯酚废水,氧气更容易在阴极发生还原反应产生 H_2O_2 , H_2O_2 与 Fe^{2+} 离子构成芬顿试剂[见式(1)]会更易反应形成强氧化性物质 $\cdot\text{OH}$,进而会增大对 COD 的去除率;另一方面由于 pH 的不同会导致苯酚在废水中存在的形式也会有差别,当废水呈现碱性时,苯酚会因为形态改变而降低反应速率,从而使苯酚溶液 COD 的去除率都降低。综合考虑各方面因素,后续实验过程选用 $\text{pH} = 3$ 来进行。

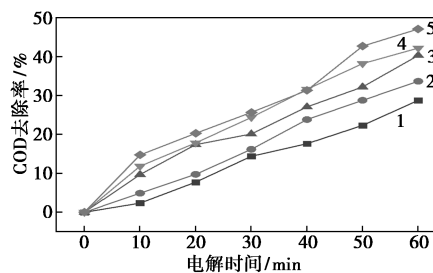


1— $\text{pH} = 3$; 2— $\text{pH} = 5$; 3— $\text{pH} = 7$; 4— $\text{pH} = 9$; 5— $\text{pH} = 11$

图 3 废水溶液 pH 对苯酚废水 COD 降解的影响

2.3.2 电流对苯酚废水 COD 降解的影响

在废水溶液 $\text{pH} = 3$ 、 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子投入质量为 3 g 时,电流对苯酚废水 COD 降解的影响如图 4 所示。



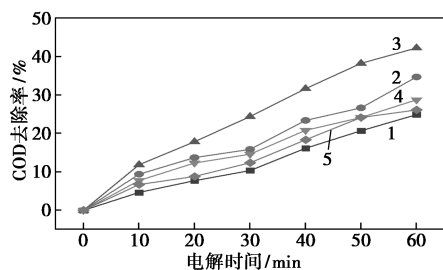
1— $I = 0.6\text{ A}$; 2— $I = 0.8\text{ A}$; 3— $I = 1.0\text{ A}$; 4— $I = 1.2\text{ A}$; 5— $I = 1.4\text{ A}$

图 4 电流对苯酚废水 COD 降解的影响

由图 4 中可以看出,随着电解时间的增加,COD 的去除率基本呈线性关系升高。在相同的电解时间下,COD 的去除率随电流的增大而增长,当电流为 1.4 A 时,COD 的去除效果可达 47.2%。主要原因是电流是电化学反应的推动力,随着电流的逐渐增大,电子的传质速度不断加快,粒子电极在电解液中的运动速率加快,会快速产生大量的强氧化作用的中间产物,且化学反应速率加快,因此 COD 的去除率会不断增大。但是随着电流的增大,能耗和热量损失逐渐增大,并且电流的增大会使电压呈现上升,会损坏试验设备,所以,从经济成本和能量损失两方面综合考虑,后续选择电流为 1.2 A 进行实验。

2.3.3 粒子投入质量对苯酚废水 COD 降解的影响

在废水溶液 pH=3、电流为 1.2 A 时,粒子投入质量对苯酚废水 COD 降解的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,COD 的去除率随电解反应时间的延长而总体呈现上升趋势,说明粒子的投入会对电化学反应产生一定的影响。当粒子投入质量为 1~3 g 时,COD 的去除率会随着粒子投入质量的增加而增加,但当投入质量为 3~5 g 时,去除率随着投入质量的增加而减少,当粒子投入质量为 3 g 时,COD 的去除率达到 42.3%。这是由于自制的 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子具有较大的比表面积和良好的吸附能力,会提高电化学反应速率,缩短反应时间,加快对废水中大量有机污染物的吸附,粒子中掺杂的 Fe^{3+} 在阴极上还原成 Fe^{2+} ,提供充足的 Fe^{2+} 参与电芬顿反应,当粒子投入质量过大时,由于粒子运动速率缓慢,粒子电极容易发生短路现象,同时减弱了电流效率,使得 COD 的去除率下降。



1— $m=1\text{ g}$; 2— $m=2\text{ g}$; 3— $m=3\text{ g}$; 4— $m=4\text{ g}$; 5— $m=5\text{ g}$

图 5 粒子投入质量对苯酚废水 COD 降解的影响

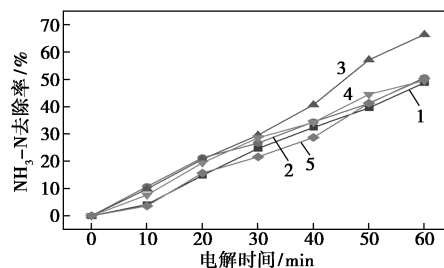
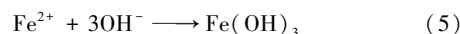
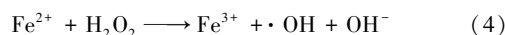
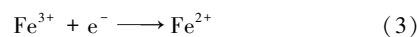
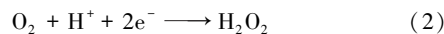
2.4 不同条件对氨氮废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解的影响

以 800 mL 300 mg/L 的硫酸铵溶液为氨氮废水,利用饱和 Na_2SO_4 溶液调节废水溶液电导率为 6 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$,考察废水 pH、不同电流和不同 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子投入质量对三维电极电化学处理氨

氮废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解的影响。

2.4.1 废水溶液 pH 对氨氮废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解的影响

在电流为 0.6 A、 Fe^{3+} - TiO_2 @CGS 粒子投入质量为 3 g 时,废水溶液 pH 对氨氮废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出,氨氮的去除效果随着电解时间的增加而不同程度的提高,在酸性条件下,氨氮的去除率随着废水起始 pH 的增大而增大,当 pH 为 7 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率可达 66.5%,但是在碱性条件下,当 pH 从 7 增大到 11 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率反而逐渐降低,由此可见 pH=7 时的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率要高于强酸 (pH=3) 和强碱 (pH=11),且弱碱 (pH=9) 条件下氨氮的处理效果也要优于强酸、强碱。其原因是废水在中性条件下 SO_4^{2-} 阳极被氧化成硫酸盐,从而增强了氨氮废水中有机污染物的氧化降解能力,此外 SO_4^{2-} 也会发生析氧反应,氧气快速的在阴极上被还原成 H_2O_2 分子 [见式(2)],在当氨氮废水起始 pH=7 时,废水中的 Fe^{3+} 快速转化成 Fe^{2+} [见式(3)],而 Fe^{2+} 与 H_2O_2 分子发生电芬顿反应产生大量的强氧化性物质 $\cdot\text{OH}$ [见式(4)],从而增加了对氨氮的降解效果。此外,在酸性条件下氨氮在溶液中的存在形态以 NH_4^+ 为主,相比于 NH_3 不易被氧化,因此氨氮的去除效果不理想。在碱性条件下,由于 OH^- 的大量增多, H^+ 浓度降低,阴极上生成 H_2O_2 反应受到限制,会阻碍电芬顿反应的正常进行, Fe^{2+} 会与 OH^- 结合形成絮凝物 [见式(5)],这样就会粘附在电极表面,影响电化学反应的正常进行,综上所述,选择 pH=7 进行后续实验。

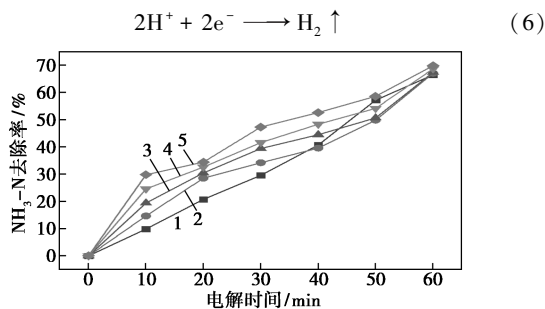


1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

图 6 废水溶液 pH 对氨氮废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解的影响

2.4.2 电流对氨氮废水 NH_3-N 降解的影响

在废水溶液 $\text{pH}=7$ 、 $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2@ \text{CGS}$ 粒子投入质量为 3 g 时, 电流对氨氮废水 NH_3-N 降解的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 在相同的电解时间下, 随着电流的不断增大, NH_3-N 去除率呈现逐渐上升趋势, 当电流分别为 1.2、1.4 A 时, NH_3-N 去除率已分别达到 68.8%、69.9%, 这是因为随着电流的不断增大, 使得电子在电极和污染物之间的运动速率加快, 并且在电化学反应中产生的强氧化物质参与的化学反应速率也会加快, 从而提高了 NH_3-N 去除率, 但是当电流继续增加时, 不仅增加了能耗, 而且也加剧废水中的析氢副反应 [式(6)]。因此, 后续选用电流为 1.0 A 来进行实验。

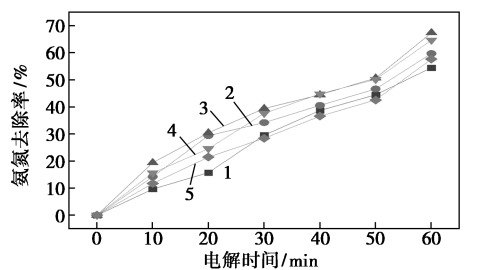


1— $I=0.6$ A; 2— $I=0.8$ A; 3— $I=1.0$ A; 4— $I=1.2$ A; 5— $I=1.4$ A

图 7 电流对氨氮废水 NH_3-N 降解的影响

2.4.3 粒子投入质量对氨氮废水 NH_3-N 降解的影响

在废水溶液 $\text{pH}=7$ 、电流为 1.0 A 时, 粒子投入质量对氨氮废水 NH_3-N 降解的影响如图 8 所示。由图 8 中可以看出, 当粒子投入质量为 1~3 g 时, NH_3-N 的去除率随着粒子投入质量的增加而增加; 当投入质量为 3~5 g 时, 去除率随着投入质量的增加而减少, 当粒子投入质量为 3 g 时, NH_3-N 的去除率在 60 min 后可达 67.5%。其原因是随着粒子投入质量的增加, 形成较多的微小电解池, 从而使粒子



1— $m=1$ g; 2— $m=2$ g; 3— $m=3$ g; 4— $m=4$ g; 5— $m=5$ g

图 8 粒子投入质量对氨氮废水 NH_3-N 降解的影响

电极表面积增大, 产生更多的强氧化物物质, 进而提高电流效率, 增强了电化学反应速率, 促使 NH_3-N 去除率增大。但是当粒子投入质量超过 3 g 时, 粒子电极在有限的空间内会大量聚集, 使得粒子的密度增大, 粒子的运动速率减小, 从而容易发生短路电流, 使电流效率降低, NH_3-N 的去除率下降。

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2@ \text{CGS}$ 粒子材料, XRD 分析结果表明, 当煅烧温度为 500℃ 时, 锐钛矿型 TiO_2 衍射峰峰高增加, 说明该煅烧温度下锐钛矿型 TiO_2 的晶型发育完全且结晶度较高; SEM 分析结果表明, 纳米 TiO_2 粒子都均匀地负载在煤气化渣上, 粒子分散性较好, 促进污染物在溶液中的传质过程和提供反应活性位点, 提高电催化的效率。

(2) 利用煤气化渣负载的 $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ 粒子 ($\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2@ \text{CGS}$) 为三维电极, 构筑了电化学处理苯酚废水、氨氮废水的三维电极反应器, 苯酚废水溶液在 $\text{pH}=3$ 、电流为 1.2 A、粒子投入质量为 3 g 的条件下, COD 的去除率达到 42.3%; 氨氮废水在溶液 $\text{pH}=7$ 、电流为 1.0 A、粒子投入质量为 3 g 条件下, NH_3-N 的去除率可达到 67.5%。

参考文献

- [1] 吴唯民, 杜松. 现代煤化工废水处理研究进展及展望[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(9): 6-8.
- [2] 刘璐. 典型煤化工废水中特征污染物的迁移转化及废水毒性削减研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [3] 顾献智, 阎建民. 煤化工过程中化学污染废水处理技术探讨[J]. 科技资讯, 2016, 14(4): 56-57.
- [4] 王丽彩, 马文成, 韩洪军, 等. 煤化工企业突发性水污染事件应急处理系统[J]. 中国给水排水, 2011(14): 23-26.
- [5] 钱宇, 周志远, 陈赞, 等. 煤气化废水酚氨分离回收系统的流程改造和工业实施[J]. 化工学报, 2010(7): 1821-1828.
- [6] 杜永宁. 煤气化废水酚氨回收工艺流程的分析和改进[J]. 中国化工贸易, 2019, 11(8): 76.
- [7] 杨柳俊, 丁宏伟, 张云, 等. 突发水污染事件对长江澄通段水源地影响——以 2012 年苯酚泄漏为例[J]. 江苏水利, 2019(10): 1-8.
- [8] 胡静. 企业污染何时休[J]. 中国新时代, 2012, (3): 96-99.
- [9] 王莉萍, 曹国平, 周小虹. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, (3): 26-32.
- [10] 龙若飞. 关于含氨氮废水处理技术研究进展[J]. 农家参谋, 2019(15): 131.
- [11] 冯青青. 氨氮动态优化控制系统在污水厂的应用效果[J]. 天津科技, 2019, 46(9): 39-42.

(下转第 122 页)

构具有一定的刚性和良好的力学性能,适量的添加 Ni-MOFs 有利于提高涂层的硬度。

3 结论

(1) 利用 SEM 和 XRD 对 Ni-MOFs 进行了表征,结果证明成功制备了 Ni-MOFs 片状材料。

(2) 电化学测试结果表明,添加了 Ni-MOFs 的松香基醇酸树脂涂层的电化学性能明显高于未添加 Ni-MOFs 的松香基醇酸树脂涂层,其中 Ni-MOFs 添加质量分数为 0.3% 的松香基醇酸树脂涂层的耐腐蚀性最佳。说明 Ni-MOFs 材料在松香基醇酸树脂中分散性较好,从而提高涂层的防腐性能。

(3) 盐雾实验结果表明, Ni-MOFs 添加质量分数为 0.3% 的松香基醇酸树脂涂层的防腐性能最佳。盐雾试验结果与电化学测试结果完全一致。

(4) 通过涂层物理性能测试可知,加入一定量的 Ni-MOFs,提高了涂层的硬度,缩短了表干、实干时间,对涂层的物理性能有很大程度的提高。

参考文献

- [1] 李文,唐星华,张爱琴,等.松香基水性聚氨酯施胶剂的制备及其应用[J].现代化工,2015,35(10):118-121.
- [2] 付琬璐,史胜南,葛晶,等.环氧涂层防腐填料研究进展[J].现代化工,2020,40(5):56-57,62.
- [3] 汪威,步明升,吕秋生,等.环境友好型高耐腐蚀改性环氧底漆的研制[J].中国涂料,2020,35(8):38-41.
- [4] Necolau Mădălina Ioana, Pandele Andreea Mădălina. Recent advances in graphene oxide-based anticorrosive coatings: An overview [J]. Coatings, 2020, 10(12): 1149-1149.
- [5] Sumi V S, Arunima S R, Deep M J, et al. PANI-Fe₂O₃ composite for enhancement of active life of alkyd resin coating for corrosion protection of steel [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 47(6): 12281.
- [6] Hadzich A, Ispas A, Gro G A. Effect of polyalcohols on the anticorrosive behaviour of alkyd coatings prepared with drying oils [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 145(8): 105671.
- [7] 胡宗贵,朱桂生,高延敏,等.锆离子交联剂固化水性环氧树脂涂层防腐性能的研究[J].现代化工,2019,39(7):167-169.
- [8] Arul P, Abraham John S. Size controlled synthesis of Ni-MOF using polyvinylpyrrolidone; New electrode material for the trace level determination of nitrobenzene [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 829(11): 168-176.
- [9] Wu H P, Li M, Wang Z, et al. Highly stable Ni-MOF comprising triphenylamine moieties as a high-performance redox indicator for sensitive aptasensor construction [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1049(2): 74-81.
- [10] Stanisława Tarnowicz-Ligus, Adam Augustyniak, Anna M. Trzeciak, Incorporation of PdCl₂P₂ Comp; exes in Ni-MOF for catalyzing Heck Arylation of Functionalized Olefins [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 19(8): 4282-4288.
- [11] Xiao B L, T Y, K Q, et al. Probe into metal-organic framework membranes fabricated via versatile polydopamine-assisted approach onto metal surfaces as anticorrosion coatings [J]. Corrosion Science, 2020, 177(12): 108949.
- [12] Zhang M, Ma L, Wang L L, et al. Insights into the use of metal-organic framework as high-performance anticorrosion coatings [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(3): 2259-2263.
- [13] Mohammad Ramezanzadeh, Bahram Ramezanzadeh, Mohammad Mahdavian, et al. Development of metal-organic framework (MOF) decorated graphene oxide nanoplateforms for anti-corrosion epoxy coatings [J]. Carbon, 2020, 161(5): 231-251.
- [14] Matin E, Attar M M, Ramezanzadeh B. Evaluation of the anticorrosion and adhesion properties of an epoxy/polyamide coating applied on the steel surface treated by an ambient temperature zinc phosphate coating containing Ni²⁺ cations [J]. CORROSION 1 January, 2015, 71(1): 4-13.
- [15] Du P C, Dong Y M, Liu C, et al. Fabrication of hierarchical porous nickel based metal-organic framework (Ni-MOF) constructed with nanosheets as novel pseudo-capacitive material for asymmetric supercapacitor [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 518(2): 57-68.
- [16] Wu Y, Wen S, Chen K, et al. Enhanced corrosion resistance of waterborne polyurethane containing sulfonated graphene/zinc phosphate composites [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 132: 409-416. ■
- [17] 吴娜娜,郑璐,李亚峰.三维电极法处理有机废水的研究进展[J].工业水处理,2016,36(8):11-15.
- [18] 林文鹏.电化学法处理工业有机废水新技术研究进展[J].当代化工,2016,45(11):2638-2641,2645.
- [19] 宋晓晓,张晓臣,任滨侨.三维电极技术处理废水研究进展[J].黑龙江科学,2015,6(6):34-35.
- [20] Kumar S G, Devi L G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light; Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(46): 13211-13241.
- [21] 李飞贞,解迪,赵远,等.活性炭负载 TiO₂ 电催化氧化处理酸性红 B 的研究[J].环境科学与技术,2017,40(1):17-23. ■

(上接第 117 页)

- [12] 叶延超,游少鸿,陈浩.三维电极材料在电化学处理废水中的应用[J].轻工科技,2021,37(9):88-89,161.
- [13] 余健.活性炭填料三维电极法处理垃圾渗滤液的研究[D].绵阳:西南科技大学,2021.
- [14] 李健,闫龙,亢玉红,等.三维电极电化学动态循环处理氨氮废水研究[J].现代化工,2017,37(3):133-136,138.
- [15] 汤梓仟,曾玉彬,巩北凡,等.三维电极法处理含汞有机废水的研究[J].应用化工,2020,49(7):1751-1755.
- [16] 仇鑫.三维电芬顿处理高浓度难降解有机废水实验研究[D].扬州:扬州大学,2018.