

三维电极对化工废水中 2,6-二甲基吡啶处理的研究

俞佳成,王 琴,秦文彬,张宇峰*

(南京工业大学环境科学与工程学院,江苏 南京 211800)

摘要:利用 Al_2O_3 颗粒负载金属制得 $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}/\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}/\text{Fe}/\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极,通过构建的三维电极电化学体系处理 2,6-二甲基吡啶(LUT)废水。考察了反应条件和粒子电极负载不同金属及负载金属质量比对 LUT 去除效果的影响。结果表明,去除 LUT 的最佳反应条件为:电流密度为 $24 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、粒子电极质量为 11 g、电解质质量为 1.3 g、 $\text{pH}=7$;各因素对去除 LUT 效果的影响大小依次为:电解质投加质量>电流密度>粒子电极投加质量> pH 。上述条件下 $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 作粒子电极时的 LUT 去除率分别为 96.0%和 97.0%; $m(\text{Fe}):m(\text{Cu})=1:4$ 制成 $\text{Fe}/\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 电极时 LUT 去除率可达 98.5%; $m(\text{La}):m(\text{Fe}/\text{Cu})(1:4)=1:10$ 制成 $\text{La}/\text{Fe}/\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 电极时 LUT 去除率可达 99.2%。

关键词:氧化铝粒子电极;电化学;三维电极;2,6-二甲基吡啶;废水降解

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0180-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.033

Treatment of 2,6-dimethylpyridine in chemical wastewater by three dimensional electrode

YU Jia-cheng, WANG Qin, QIN Wen-bin, ZHANG Yu-feng*

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}/\text{Fe}/\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ particle electrodes are prepared through loading metals on Al_2O_3 particles, and used to construct three-dimensional electrode electrochemical systems to treat with 2,6-dimethylpyridine-containing wastewater. Influences of reaction conditions, different loading metals and the loading ratio of metals on the removal effect of dimethylpyridine by the system are investigated. It is shown that the optimal reaction conditions for removing dimethylpyridine are as follows: the current density is $24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the dosage of particle electrode is 11 g, the dosage of electrolyte is 1.3 g, and $\text{pH}=7$. Electrolyte dosage has the greatest influence, followed by current density, particle electrode dosage, pH . Under these conditions, the removal rates of dimethylpyridine by $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ as particle electrodes are 96.0% and 97.0%, respectively. $\text{Fe}/\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ electrode made in a $\text{Fe}:\text{Cu}$ ratio of 1:4 can deliver a dimethylpyridine removal rate of 98.5%. The removal rate can reach 99.2% over $\text{La}/\text{Fe}/\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ electrode made under $\text{La}:\text{Fe}/\text{Cu}(1:4)=1:10$.

Key words: alumina particle electrode; electrochemistry; three dimensional electrode; 2,6-dimethylpyridine; waste water degradation

吡啶及其衍生物在自然界的分布极其广泛,常被用于生产高附加值的精细化工产品,在制药、农药及化工行业中占有重要地位^[1-3]。在医药工业中被用于生产抗动脉粥样硬化药血脉宁;还可作为农药、染料、印染助剂的中间体;此外,2,6-二甲基吡啶(LUT)经氧化可得到二甲基吡啶酸,合成山梗碱^[4]。LUT 作为吡啶的衍生物有着特殊的结构和性质,LUT 属于低毒类有害物质,有强烈特殊的恶臭。人类长期接触会损害神经系统,引起头痛、眩晕等不良症状^[5],而且 LUT 作为一种典型的含氮杂环化合物化学性质稳定,不容易被微生物降解,还会对微生物表现出毒性。因此寻找一种高效快速降解 LUT 的技术方法十分必要。

近年来,研究人员发现在二维电极体系中加入

颗粒状的导电物质,可以大大提高溶液与电极的接触面积,缩短传质距离,使得传质效率大大提升,即三维电极体系^[6-10]。这些颗粒电极具有强大的电子传递能力,通过吸附氧化降解废水中的污染物^[11]。与二维工艺相比,三维工艺可显著提高污染物去除率的同时降低运行成本^[12]。在三维电极体系中,电极材料的性能对处理效果起关键性作用,制备性质稳定性能良好的三维电极材料是此技术的研究重点。常用作三维电极的物质有活性炭、泡沫镍、石墨烯、沸石和黄铜矿等^[13-14]。目前对于三维电极的优化常从负载金属氧化物催化剂或涂膜制备方向研究,也可投加其他绝缘物质提高三维电极的性能^[15]。李健等^[16]以煤气化渣负载 $\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2$ 粒子($\text{Fe}^{3+}-\text{TiO}_2 @ \text{CGS}$)为三维电极处理苯酚废水和氨

收稿日期:2023-11-15;修回日期:2024-06-07

作者简介:俞佳成(1998-),男,硕士生,研究方向为电化学水处理,202261202078@njtech.edu.cn;张宇峰(1970-),男,博士,教授,研究方向为“三废”治理与资源化,通讯联系人,zhangyu99@126.com。

氮废水, COD 去除率达到 42.3%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率可达到 67.5%。李亚峰等^[17]采用三维电极电 Fenton 法对制陶工艺含酚废水进行处理, 结果表明, 反应 120 min 后, 废水中苯酚及 COD 去除率分别达到 94.13% 和 86.67%, 且能耗较二维电极大大减少。Sun 等^[18]通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{W-Ag-Ti@}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极, 电催化降解 COD, 结果表明, 当 $m(\text{Ti}):m(\text{Ag}):m(\text{W})=10:10:5$ 、 $\text{pH}=3$ 、电流强度为 0.10 A、曝气为 20 mL/min、板间距 3 cm、填充度为 50.0% 时, 120 min 后 COD 的去除率为 67.6%。李程等^[19]采用三维电极法对含钴、锰废水进行处理并与传统二维电极法的处理效果进行比较, 结果表明, 当处理 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 质量浓度分别为 108、208 mg/L 的废水时, 60 min 后, Co^{2+} 和 Mn^{2+} 的去除率分别高达 97.1% 和 95.0%。而二维电极法的 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 的去除率仅分别为 34.1% 和 15.8%。

因此, 笔者以活性氧化铝颗粒为载体, 采用浸渍烘焙法负载 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 La^{3+} 制备粒子电极^[20], 构建三维电极电化体系处理 LUT 模拟废水。通过 XRD 考察自制粒子电极的晶体含量和晶格参数; 以 LUT 去除率为指标, 考察电流密度、粒子电极投加量、电解质投加量和 pH 对 LUT 降解效率的影响, 通过水平正交试验确定最佳工艺参数并分析各因素影响程度。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

材料与试剂: 钛板、钎钛钛板, 宝鸡吉利泰金属材料生产; 活性氧化铝、硝酸铜、硝酸铁、硝酸镧、2,6-二甲基吡啶、异丙醇, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器: SX2-4-10NP 型马弗炉, 上海一恒科技有限公司生产; MS-305D 型直流稳压电源, 东莞市迈豪电子科技有限公司生产; SHA-B 型水浴恒温振荡器, 金坛市医疗仪器厂生产; BSA124S 型电子天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司生产; DZF-150 型电热恒温鼓风干燥箱, 郑州长城科工贸有限公司生产; U-T6 型紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司生产; 78-1 型磁力加热搅拌器, 江苏金怡仪器科技有限公司生产; SHZ-D 型循环水式多用真空泵, 上海力辰邦西仪器科技有限公司生产; PB-10 型 pH 计, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司生产; 自制三维电极反应器, 深圳市美点亚克力制品有限公司生产。

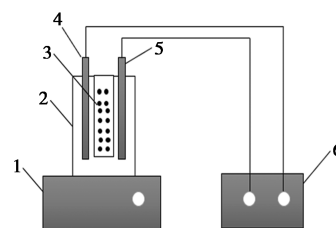
采用分析纯 2,6-二甲基吡啶配制实验用模拟废水。称取 0.6 g 2,6-二甲基吡啶溶解于烧杯中, 在 2 L 的容量瓶中定容, 超声 2 h, 即得到 300 mg/L 的 LUT 模拟废水, 实验时稀释至 50 mg/L。

1.2 粒子电极的制备

首先用无水乙醇将氧化铝球浸泡 12 h, 自然晾干。称取 20 g 氧化铝球放入锥形瓶中, 加入 0.3 mol/L 的含金属离子的盐溶液 100 mL (单金属加入硝酸铁或硝酸铜溶液, 多金属负载加入硝酸镧、硝酸铁和硝酸铜混合溶液), 再加入 50 mL 异丙醇, 恒温振荡 3 h。振荡完成后, 用 100 mL 无水乙醇冲洗 2~3 次, 抽滤得到固体。将固体颗粒放在烘箱中烘干, 随后放入马弗炉中于 500℃ 下焙烧 4 h, 取出后即得到负载金属的粒子电极, 记为 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe/Cu-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La/Fe/Cu-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.3 实验装置及实验方法

实验装置如图 1 所示。以有机玻璃为电解槽, 有效容积为 400 mL。阴极为纯钛电极板, 阳极为钎钛电极板, 极板尺寸均为 50 mm×100 mm×1 mm; 电极板通过铁架台固定, 调整间距为 4 cm。



1—磁力搅拌器; 2—自制电解槽; 3—粒子电极; 4—阴极;
5—阳极; 6—直流电源

图 1 实验装置

实验方法: 取 300 mL 配置好的质量浓度为 50 mg/L 的 LUT 模拟废水于反应器中, 用 NaOH 或 H_2SO_4 溶液调节 pH。直流稳压电源为电解体系供电, 将氧化铝粒子电极装在限定槽里 (粒子电极在使用前先用废水浸泡), 反应器底部装有转子, 通过电磁搅拌器进行搅拌。调节电流强度和电解质浓度, 每隔 30 min 取 2 mL 水样, 经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 LUT 浓度, 计算去除率。

1.4 分析方法

粒子电极表征: 利用日本理学 Smartlab 型 X 射线衍射仪分析晶体结构, 扫描范围为 10~80°, 扫描速率为 4°/min。

LUT 的去除率: 利用紫外-可见分光光度计在 265 nm 特征波长下测定吸光度, 使用标准曲线法得

到 LUT 的浓度的标准曲线,然后计算去除率。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 XRD 表征

负载金属离子的氧化铝粒子电极的 XRD 表征结果如图 2 所示。

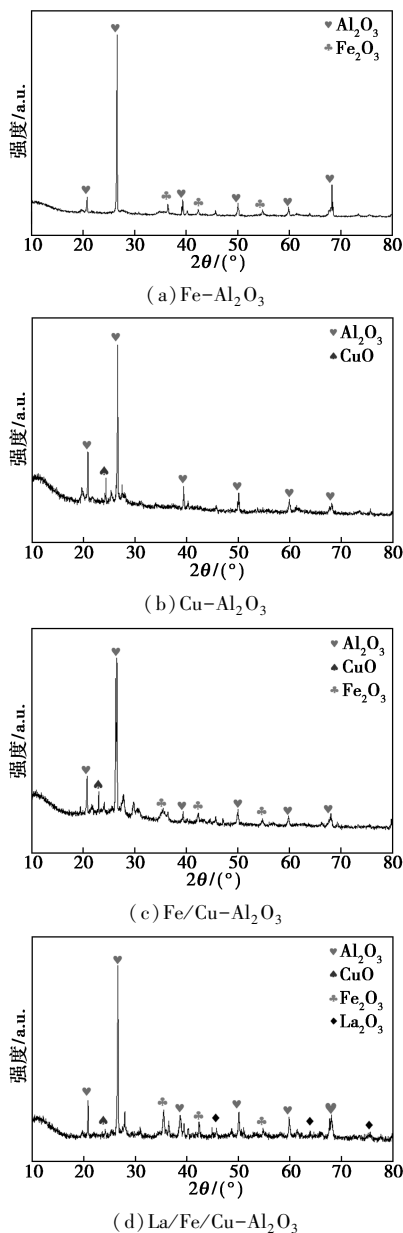


图 2 负载金属离子的氧化铝粒子电极的 XRD 表征

由图 2 中可以看出,4 种 Al₂O₃ 粒子电极在 2θ 分别为 20.82、26.45、39.45、50.14、60.03° 及 68.19° 处都出现了 Al₂O₃ 的衍射峰,同时负载金属的衍射峰明显,说明金属离子在氧化铝上成功负载,分别为 Fe₂O₃、CuO、La₂O₃ 的金属氧化物形态存在。

2.1.2 LUT 标准曲线

配置一系列不同质量浓度的 LUT 溶液,测定其在 265 nm 特征波长处的吸光度 A,绘制吸光度 A 与质量浓度 C 的标准曲线,如图 3 所示。

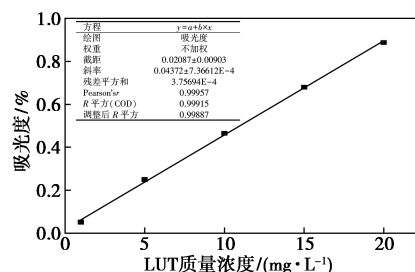


图 3 2,6-二甲基吡啶标准曲线

实验结果表明,LUT 质量浓度 C 与吸光度 A 成正比,拟合得到标准曲线方程为:

$$y = 0.044x + 0.021 (R^2 = 0.9989)$$

式中:y 为吸光度;x 为废水中 LUT 的质量浓度,mg/L。

2.2 反应条件对 LUT 去除率的影响

采用 Cu-Al₂O₃ 作粒子电极,通过单因素试验确定最佳反应时间,采用水平正交试验考察其他实验条件对 LUT 去除率的影响。

2.2.1 反应时间

在电流密度为 24 mA/cm²、粒子电极投加质量为 10 g、电解质投加质量为 1.6 g、溶液初始 pH 为 7 的条件下进行实验,考察 LUT 去除率随反应时间的变化情况,结果如图 4 所示。

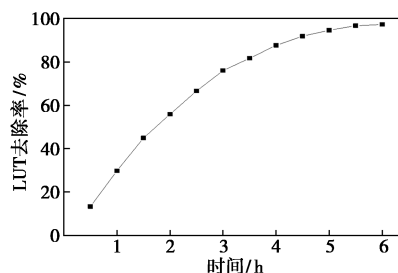


图 4 反应时间对 LUT 去除率的影响

由图 4 中可以看出,随着反应的进行,去除率呈现上升趋势,继续进行反应,去除率的走势趋于平缓。这是因为在反应刚开始时,溶液中 LUT 的质量浓度很高,溶液内部与阳极表面的 LUT 质量浓度势差较大,电极对 LUT 分子的吸附速度很快,因而降解的速率也快;随着反应的进行,溶液中 LUT 质量浓度降低,浓度势差减小,同时极板表面被电解过程产生的气泡覆盖,使得 LUT 分子向阳极表面的传递和吸附速度减缓,因此电解时间 6 h 为宜。

2.2.2 其余反应条件

为了确定 LUT 降解的最佳反应条件以及电流密度、pH、粒子电极投加质量、电解质投加质量对去除率的影响程度,设计了 4 因素 3 水平的正交实验,结果如表 1 所示。

表 1 Cu-Al₂O₃ 处理 LUT 正交实验

试验号	电流密度/ (mA·cm ⁻²)	pH	粒子电极 投加质量/g	电解质 投加质量/g	去除率/ %
1	22	6	9	1.2	88.5
2	22	7	10	1.3	90.5
3	22	8	11	1.4	86.7
4	24	6	10	1.4	88.2
5	24	7	11	1.2	96.1
6	24	8	9	1.3	93.7
7	26	6	11	1.3	95.6
8	26	7	9	1.4	87.8
9	26	8	10	1.2	91.8
均值 1	88.6	90.8	90.0	92.1	
均值 2	92.7	91.5	90.2	93.3	
均值 3	91.7	90.7	92.8	87.6	
极差	4.1	0.8	2.8	5.7	

从表 1 中可以看出,当用 Cu-Al₂O₃ 粒子电极处理 LUT 模拟废水时,最佳去除率为 69.1%。各因素对反应过程的影响大小依次为:电解质投加质量>电流密度>粒子电极投加质量>pH。此外,可得三维电极去除模拟废水的最佳反应条件为:电流密度为 24 mA/cm²,投加粒子电极质量为 11 g,投加电解质质量为 1.2 g,pH=7。

2.3 负载金属对 LUT 去除率的影响

2.3.1 负载单金属粒子电极

当 Cu-Al₂O₃ 作粒子电极处理 LUT 模拟废水时,最佳去除率为 96.1%。在得到的最佳实验条件下考察 Fe-Al₂O₃ 粒子电极在此电化学体系中对 LUT 的去除效果,结果如图 5 所示。

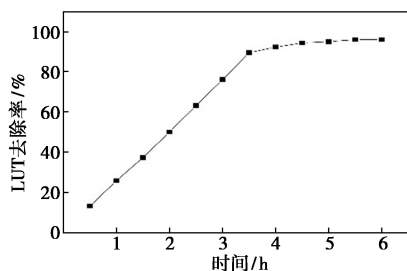


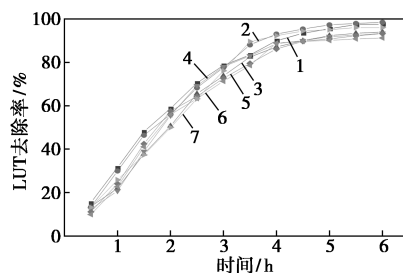
图 5 Fe-Al₂O₃ 对 LUT 的去除效果

由图 5 可知,在最优条件下,Fe-Al₂O₃ 粒子电极最佳去除效率为 97%。由于负载单金属粒子电

极的体系最高只能去除 97%左右的 LUT,废水中的残留浓度仍较高,并且降解时间较长,为了提高降解效率,需要制备更加高效的复合型多金属粒子电极。因此,通过负载多金属粒子电极处理 LUT 模拟废水,考察其去除效果。

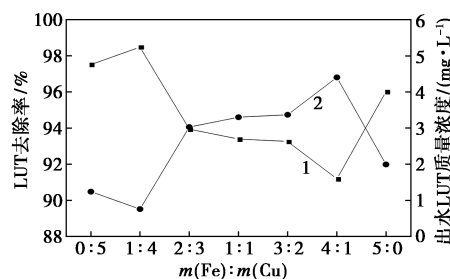
2.3.2 负载双金属粒子电极

制备负载 Fe:Cu 质量比分别为 0:5、1:4、2:3、1:1、3:2、4:1、5:0 的双金属粒子电极,随后在得到的最佳实验条件下处理 LUT 模拟废水,计算 LUT 的去除率,结果如图 6 所示。



1—0:5;2—1:4;3—2:3;4—1:1;5—3:2;6—4:1;7—5:0

(a) 去除率随时间变化关系



1—LUT 去除率;2—出水 LUT 质量浓度

(b) 不同配比对去除率和出水质量浓度

图 6 双金属配比对 LUT 去除率的影响

从图 6 中可以看出,用 Fe/Cu-Al₂O₃ 粒子电极处理 LUT 模拟废水时,当 $m(\text{Fe}):m(\text{Cu})=1:4$ 时,去除率最高,达到 98.5%,比单金属高了 2%左右,并且处理时间为 5 h 时,去除率与负载单金属的氧化铝粒子电极 6 h 去除率相同。

2.3.3 负载三金属粒子电极处理 LUT 模拟废水研究

制备负载 $m(\text{La}):m(\text{Fe/Cu})$ 分别为 1:20、1:15、1:10、1:5、1:3、1:1 的粒子电极,随后在得到的最佳实验条件下处理 LUT 模拟废水,随后计算 LUT 的去除率,结果如图 7 所示。

从图 7 中可以看出,用 La/Fe/Cu-Al₂O₃ 粒子电极处理 LUT 模拟废水时,当 $m(\text{La}):m(\text{Fe/Cu})(1:4)=1:10$ 时,去除率最高,达到 99.2%。比单金属粒子电极最高处理效率还提高了 2.2%,比 $m(\text{Fe}):m(\text{Cu})=1:4$ 的 Fe/Cu-Al₂O₃ 双金属粒子电极处理

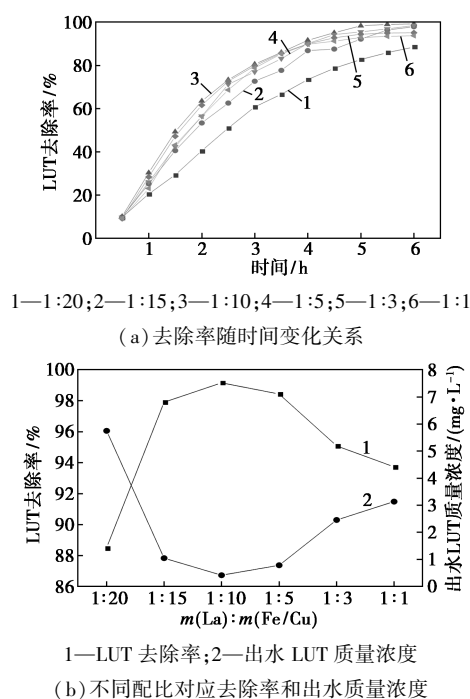


图 7 三金属配比对 LUT 去除率的影响

效率还提高了 0.7%，并且在处理时间为 5 h 时，去除率与 Fe/Cu-Al₂O₃ 粒子电极 6 h 处理效率等同，即能达到出水要求。

这是因为掺入 La 以后使得粒子电极形成更多的空穴，可以细化晶粒，使结构更加紧密，增大电极比表面积，提供更多的反应活性位点，更有利于电催化性能优化。此外，当负载 3 种金属时，粒子电极的析氧电位会高于负载单金属粒子电极，可以有效降低析氧副反应的电流，抑制析氧副反应，可以使得更多的电子参与到有机物的降解中来，可以将更多的水分子分解成羟基自由基，从而提高降解效率，促进有机物的完全降解。

3 结论

通过浸渍烘焙法成功制备 4 种负载金属的粒子电极 (Cu-Al₂O₃、Fe-Al₂O₃、Fe/Cu-Al₂O₃、La/Fe/Cu-Al₂O₃) 加入三维电极体系中处理 LUT 模拟废水，得到去除 LUT 的最佳反应条件：电流密度为 24 mA/cm²，投加粒子电极质量为 11 g，投加电解质质量为 1.3 g，pH 为 7。各因素对反应过程的影响效果大小依次为：电解质投加量 > 电流密度 > 粒子电极投加量 > pH。

4 种粒子电极中单金属粒子电极去除率最低，LUT 的去除率分别为 Fe-Al₂O₃ 的 96.0% 和 Cu-Al₂O₃ 的 97.0%。随着负载金属的种类增加，去除率逐渐升高，双金属粒子电极中 m(Fe):m(Cu)=1:

4 时，去除率最高可达 98.5%，比单金属高 2% 左右；三金属粒子电极中 m(La):m(Fe/Cu)(1:4)=1:10 时，去除率最高可达 99.2%。并且在处理时间为 5 h 时，去除率与 Fe/Cu-Al₂O₃ 粒子电极 6 h 处理效率等同，即能达到出水要求。

参考文献

- [1] 文彦瑰,张月成,冯成,等.多金属 ZSM-5 催化剂的制备及其催化氨化合成 2,6-二甲基吡啶[J].催化学报,2011,32(1):172-178.
- [2] 汪钟民.2,6-二甲基吡啶的合成研究[D].杭州:浙江大学,2003.
- [3] 徐克勋.精细有机化工原料及中间体手册[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [4] 韩建伟.一锅法铜催化氧化合成多取代吡啶化合物[D].兰州:兰州大学,2018.
- [5] 申桂英,姚云成,张一宾,等.吡啶类化合物及其应用[M].北京:化学工业出版社,2015.
- [6] 于攀,余健,谢建军.三维电极技术在废水处理中的研究与应用进展[J].现代化工,2022,42(6):78-82.
- [7] 程佳鑫,李荣兴,杨海涛,等.三维电催化氧化处理难生化降解有机废水研究进展[J].环境化学,2022,41(1):288-304.
- [8] 李娜娜,王宝辉,苑丹丹.电化学技术处理含酚废水的研究进展[J].现代化工,2021,41(10):33-37.
- [9] 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.
- [10] Backhurst R J, Coulson M J, Goodridge F, et al. A Preliminary investigation of fluidized bed electrodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 116(11):1600-1607.
- [11] Ren Y, Wang J, Qu G, et al. Study on the mechanism of high effective mineralization of Rhodamine B in three dimensional electrochemical system with γ -Fe₂O₃@CNTs particle electrodes[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 314:123616-123625.
- [12] Siowoon N, Christian I, Jan M, et al. Atomic layer deposition of electrocatalytic insulator Al₂O₃ on three-dimensional printed nanocarbons[J]. ACS Nano, 2021, 15(1):686-697.
- [13] Daniel J G, Irma R, Alfonso D, et al. Study of simultaneous electro-Fenton and adsorption processes in a reactor containing porous carbon electrodes and particulate activated carbon[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 895:115476.
- [14] Zhang T, Yue H, Gao X, et al. A novel electrode material of polyaniline nanowire array/three-dimensional hollow graphene balls-graphene oxide for symmetric supercapacitor[J]. Ionics, 2020, 26:2063-2070.
- [15] 许嗣鼎,高崇.三维电极-电 Fenton 技术处理难降解废水研究进展[J].辽宁化工,2023,52(6):857-859.
- [16] 李健,徐向平,朱菊芬,等. Fe³⁺-TiO₂@CGS 三维电极电化学处理苯酚及氨氮废水的研究[J].现代化工,2022,42(8):113-117,122.
- [17] 李亚峰,张策,单连斌,等.三维电极电 Fenton 法对苯酚废水处理效果实验研究[J].环境工程,2020,38(9):1-5.
- [18] Zhou J, Zhou Z, Gao Y, et al. Treatment of folic acid wastewater by 3D Fe-N-TiO₂/AC photoelectrocatalysis system[J]. Water Science & Technology, 2020, 80(10):1919-1930.
- [19] 李程,王洪彬,崔新安.三维电极法处理含钴、锰废水[J].化工环保,2021,41(1):43-48.
- [20] 朱辉,孙文全,孙永军,等.复合负载型 γ -Al₂O₃-Bi-(Sn/Sb) 粒子电极电催化降解四环素废水[J].环境工程,2019,37(1):67-72. ■