

电催化氧化法处理酸性大红模拟染料废水的实验研究

许莉,尹明,杨琦
(天津大学化工学院,天津300072)

摘要:选取酸性大红(AR73)模拟染料废水,以制得的铌掺杂二氧化钛纳米管修饰的锡铈电极为阳极,钛板为阴极,降解酸性大红染料废水,探究电流密度、初始染料浓度、初始pH、电解质类型对降解效果的影响。结果表明,催化电极主要靠产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)降解有机物,为非活性电极。电流密度越大,降解效果越好,但能耗越大,最佳的电流密度为 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$,并且催化电极处理的废水需要在合适的浓度范围内,超过 $1.5\text{ g}/\text{L}$ 时,电极开始失活。所添加的最佳电解质为 Na_2SO_4 ,且pH对降解效果影响不大,电催化氧化降解染料废水可以在一个宽泛的pH环境下进行。

关键词:酸性大红;电催化;染料废水;环境催化

中图分类号:TQ150.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0129-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.032

Electric catalytic oxidization treatment of Acid Red 73 in aqueous solution

XU Li, YIN Ming, YANG Qi

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Acid Red 73 in aqueous wastewater is electrochemically degraded using Ti/SnO₂-Sb electrode modified by Nb doped TiO₂ nanotubes as anode and Ti as cathode. The parameters affecting the efficiency of electro-catalytic oxidation degradation, such as current density, initial AR73 concentrations, electrolyte and pH, are also investigated and optimized. The results show that the electro-catalytic oxidation of AR73 on this electrode can be achieved by the formation of hydroxyl radicals and the electrode is a non-active electrode. The optimized current density is $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. When the AR73 concentrations is beyond $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, it could not be efficiently degraded by this electrode. The optimized electrolyte is Na_2SO_4 . This method could be applied in a wide range of pH values.

Key words: AR73; electric catalysis oxidization; dye wastewater; environmental catalysis

染料广泛用于纺织、化妆品、食品等行业,而染料的生产、使用过程会造成水体污染^[1-2]。染料多有偶氮双键($-\text{N}=\text{N}-$)、苯环、萘环等基团,使得传统的物理法、化学法、生物法难以有效去除染料废水中的有机污染物^[3]。近年来,基于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的高级氧化技术被广泛用于处理难生化降解的有机废水,其中电催化氧化法由于处理效率高、操作简单、易于控制且无二次污染成为研究热点^[4-5]。对于不同的钛基锡铈电极,不同操作条件下电催化降解染料废水的效率和能耗也不同^[6],故探究合适的降解条件显得尤为重要。

笔者以典型的偶氮类染料酸性大红(AR73)模拟染料废水,用实验室制备的铌掺杂二氧化钛纳米管修饰的锡铈电极为阳极,钛板为阴极,降解AR73染料废水,以色度去除率、COD去除率、比能耗为指

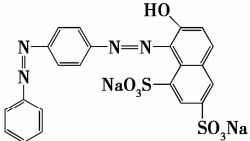
标,探究电流密度、初始染料浓度、初始pH、电解质类型对降解效果的影响,以期为后续的工业化降解染料废水提供指导。

1 材料与方法

1.1 主要试剂及仪器

钛板(>99%)和铌钛合金(1% Nb,99% Ti)均购自宁夏东方钼业股份有限公司,用于制备铌掺杂二氧化钛纳米管修饰的锡铈电极;染料AR73(>99%)购自青岛川林染料工业有限公司,其分子式和结构参数见表1;氢氧化钠、硫酸、无水硫酸钠、氯化钠、磷酸钠、乙醇、硫酸银、重铬酸钾等均为分析纯,购自天津福晨化学试剂厂;所用溶液均由去离子水配制,去离子水购自天津市永源蒸馏水制造中心。

表 1 酸性大红 AR73 的分子结构与性质

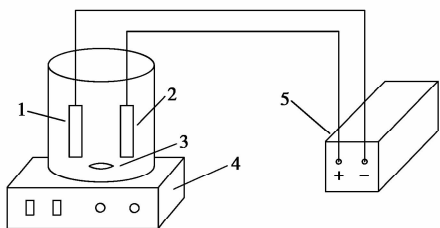
特性参数	酸性大红 AR73
化学分子式	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ Na ₂ O ₇ S ₂
分子质量	556.490
最大吸收波长 λ _{max} /nm	518
CAS 序列号	5413-75-2
颜色指数	27290
摩尔体积/(L·mmol ⁻¹)	323.5
分子结构	

紫外-可见分光光度计,UV-1000 型,上海天美科学仪器公司生产;COD 测试仪,COD-571 型,上海雷磁仪器电科学仪器有限公司生产;稳压稳流直流电源,TASI-1305 型,苏州特斯安电子有限公司生产;数字万用表,UT61B 型,优利德电子有限公司生产;恒温磁力搅拌器,S25-2 型,上海司乐仪器有限公司生产。

1.2 电催化降解实验

1.2.1 电催化降解实验和实验装置

AR73 的电催化降解在单室电解槽中进行,其有效体积为 150 mL,以实验室制备的铌掺杂二氧化钛修饰的锡铈电极为阳极,相同面积的钛板为阴极,间距 2 cm。染料废水体积为 120 mL,添加 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 作为支持电解质,以提高溶液的导电性,溶液的 pH 由 NaOH 和 H₂SO₄ 调节。电压范围 0 ~ 30 V 的直流稳压电源提供电能输入,降解过程用恒温磁力搅拌装置提供 100 r/min 的搅拌速率以保证溶液中浓度均一,整个电解实验在室温条件下进行(298 K,0.10 MPa),降解时间为 3 h,每 30 min 取样进行测定。实验装置如图 1 所示。



1—阴极;2—电催化氧化阳极;3—转子;4—恒温磁力搅拌器;
5—稳压稳流直流电源

图 1 电催化降解实验装置

1.2.2 测定分析指标

对于染料废水来说,电催化氧化降解的测试指标包括浓度或色度、化学需氧量(COD)和比能耗。采用紫外-可见分光光度法测定染料废水的吸光度,根据朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律确定染料的浓度及色度去除率。对于 COD 的测定采用快速消解分光光度计法,测试仪器包括雷磁 COD-571-1 型消解装置和 COD-571 测定仪。以重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)作为氧化剂,硫酸银(Ag₂SO₄)作为催化剂,如果被测水样中有氯离子,还要用硫酸汞(HgSO₄)作为氯离子的掩蔽剂。降解 AR73 的经济性由降解过程的能耗表征,由于电流密度和能耗直接相关,所以将电催化降解的能耗作为评价指标来综合确定操作条件。降解 AR73 所需要的时间可由反应速率常数 *k* 来估算,其计算式为^[7]:

$$t = - (1/k) \ln(c/c_0) \quad (1)$$

其中:*t* 是降解 AR73 所需时间,min;*k* 是一级反应动力学速率常数,min⁻¹;c₀ 是料液初始浓度;*c* 是 *t* 时刻的料液浓度。

能耗 *E*(Wh/L) 的计算式为:

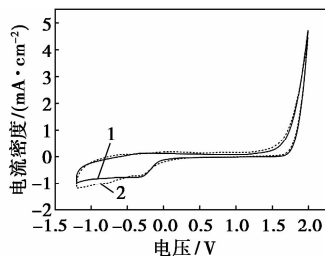
$$E = [(S \times i \times U) / V] t \quad (2)$$

其中:*S* 为阳极的电极面积,cm²; *i* 为施加的电流密度, mA/cm²; *U* 是槽电压,V; *V* 为处理的污染物溶液体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 催化电极降解机制

在 -1.2 ~ 2.1 V 的范围内扫描 AR73 和空白溶液,得到循环伏安曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,2 条曲线没有明显差别。从阳极正向扫描来看,AR73 溶液与空白溶液的趋势是一样的,没有出现阳极氧化峰,说明在阳极并没有发生直接的氧化还原反应,而是间接氧化反应;从阴极逆向扫描来看,AR73 的趋势与空白溶液的趋势也是相似的,没有



1—空白溶液;2—1 g/L AR73

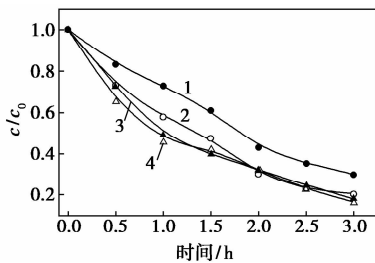
图 2 催化阳极在 AR73 和空白溶液的循环伏安曲线

出现阴极还原峰。表明此电极降解 AR73 废水发生的是间接氧化反应。该催化电极是非活性电极^[8], 铌掺杂二氧化钛纳米管修饰的锡铈电极在降解过程中由于产生了·OH 并用于降解有机物, 导致阳极表面的电子发生快速的转移, AR73 的电流密度比空白溶液略高一些。

2.2 不同操作条件对电催化降解效果的影响

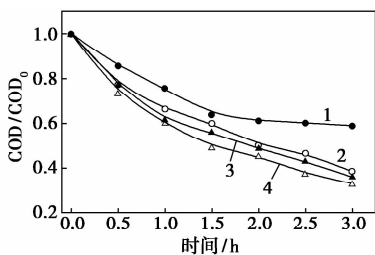
2.2.1 电流密度对电催化降解效果的影响

电流密度是影响电催化氧化降解染料废水的重要因素之一, 直接关系到 AR73 的降解效果和能耗高低。所以, 以 AR73 的色度去除率、COD 去除率和能耗为衡量指标选择合适的电流密度至关重要。实验的具体操作条件是: AR73 的初始质量浓度为 1 g/L, 板间距为 2 cm, 电解质为 0.1 mol/L 硫酸钠, pH 为溶液初始值, 降解时间为 3 h。探究在 25、50、75、100 mA/cm² 电流密度下降解 AR73 的效果, 结果如图 3、图 4 及表 2 所示。



1—25 mA/cm²; 2—50 mA/cm²; 3—75 mA/cm²; 4—100 mA/cm²

图 3 电流密度对 AR73 浓度的影响



1—25 mA/cm²; 2—50 mA/cm²; 3—75 mA/cm²; 4—100 mA/cm²

图 4 电流密度对 COD 的影响

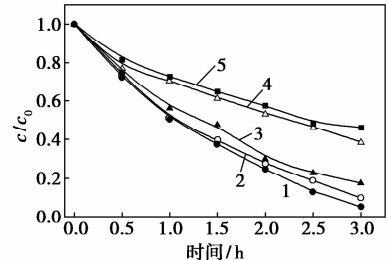
表 2 电流密度对能耗的影响

能耗/(Wh·L ⁻¹)	电流密度/(mA·cm ⁻²)			
	25	50	75	100
c/c_0				
0.8	2.86	4.88	8.32	12.18
0.6	6.55	11.18	19.04	27.87
0.4	11.75	20.05	34.16	49.99
0.2	20.63	35.22	59.99	87.81

速率就越快, 色度去除率和 COD 去除率就越高, 能耗也越高。这是因为电流密度较高时, 阳极表面可以产生更多的·OH, 部分·OH 降解有机物, 而其余的·OH 发生析氧副反应, 并且产生一部分焦耳热, 大大地增加了阳极附近的传质效果。但是, 当电流密度过大时, 析氧副反应加剧, 甚至完全覆盖阳极表面, 导致电流效率下降^[9]; 同时由于电极表面出现明显的气泡, 电极的使用寿命因此降低, 能耗也会大大增加。当电流密度大于 50 mA/cm² 时, 降解效果提升有限, 而能耗却大大提升。所以, 选择电流密度为 50 mA/cm²。

2.2.2 初始染料质量浓度对降解效果的影响

初始染料质量浓度也是电催化降解染料废水的一个重要操作条件。质量浓度过小, 则电流效率较低。染料质量浓度过大, 则易造成电极中毒, 所以电极处理染料废水有一个合理的浓度范围。具体操作条件为: 电流密度为 50 mA/cm², 板间距为 2 cm, 电解质为 0.1 mol/L 的硫酸钠, pH 为初始值。在初始物质质量浓度分别为 0.25、0.5、1.0、1.5、2.0 g/L 的条件下降解 AR73 染料 3 h, 结果如图 5 所示。



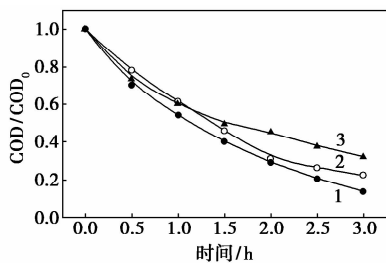
1—0.25 g/L; 2—0.50 g/L; 3—1.00 g/L; 4—1.50 g/L; 5—2.00 g/L

图 5 初始染料质量浓度对 AR73 浓度的影响

由图 5 可知, 随着初始染料质量浓度的增大, AR73 的残余质量浓度逐渐升高, 0.25 g/L AR73 的色度去除率高达 94.78%, 而当初始染料质量浓度为 1.5 g/L 和 2.0 g/L 时, AR73 的色度去除率仅为 60% 和 53%, 说明阳极在高浓度下已经失活。这是由于电催化降解 AR73 的速率低于其扩散速率, AR73 不能被完全矿化, 会有中间副产物产生, 从而产生聚合物薄膜附着在电极上, 使其中毒失活^[10]。为了证明高质量浓度的 AR73 产生较多有机小分子, 对初始染料质量浓度为 0.25、0.5、1.0 g/L 的染料废水降解过程进行了 COD 测试, 结果如图 6 所示。降解 3 h 后, 在电极未失活时, 1 g/L 的染料废水 COD 去除率为 68%, 而 0.25 g/L 的染料废水 COD 去除率为 90%。综上所述, 电极处理染料废水

由图 3、图 4 及表 2 可知, 电流密度越大, 降解

质量浓度的范围不宜大于 1 g/L。

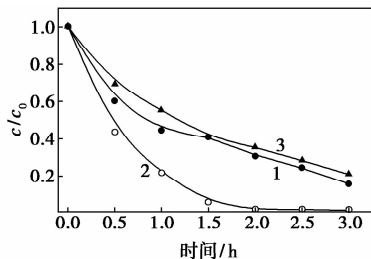


1—0.25 g/L;2—0.50 g/L;3—1.00 g/L

图 6 初始染料质量浓度对 COD 的影响

2.2.3 电解质种类对降解效果的影响

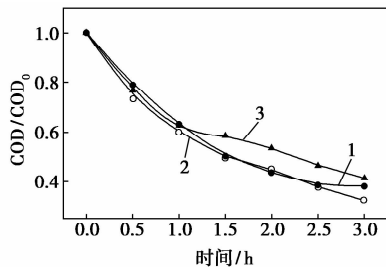
在电催化降解有机废水时,电解质浓度过低则导致槽电压很高,并且电解质种类不同,不仅有导电作用,还可有间接的催化作用^[11]。实验的操作条件是:AR73 的初始质量浓度为 1 g/L,板间距为 2 cm,电流密度为 50 mA/cm²,pH 为初始值。在电解质分别为氯化钠 (NaCl)、硫酸钠 (Na₂SO₄) 和磷酸钠 (Na₃PO₄) 的条件下降解 AR73 染料废水 3 h。实验结果如图 7 所示。



1—硫酸钠;2—氯化钠;3—磷酸钠

图 7 电解质对 AR73 浓度的影响

由图 7 可以看出,在 3 h 时,氯化钠的色度去除率高达 98.59%,硫酸钠的达到 84.18%,磷酸钠的仅达到 79.08%。说明氯化钠的效果最好,硫酸钠次之,而磷酸钠最差。3 种电解质的 COD 去除率随时间的变化情况如图 8 所示。由图 8 可以看出,在降解之初 3 种电解质的效果相差不大,随着降解



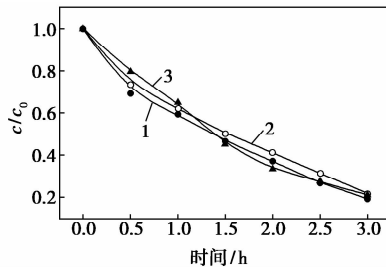
1—氯化钠;2—硫酸钠;3—磷酸钠

图 8 电解质对 COD 浓度的影响

时间的延长,硫酸钠对有机物的去除效果较好。氯化钠作为电解质时,AR73 的浓度下降最快,尽管降解过程产生了活性氯,但是其氧化能力弱于·OH。而且活性氯与中间产物反应生成芳香烃类物质,这些物质有毒且难降解,增大了降解难度。而磷酸钠的综合处理效果不是太好。所以,在 AR73 的电催化降解实验中,最优电解质是硫酸钠。

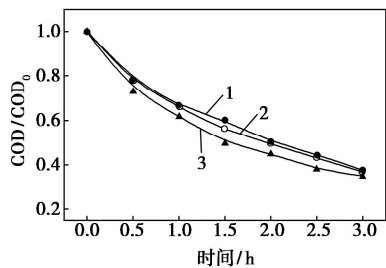
2.2.4 初始 pH 对降解效果的影响

pH 是电催化氧化降解有机废水的一个重要指标,能否在宽 pH 范围内有效降解染料废水也决定了电催化法的应用前景。实验条件为:AR73 的初始质量浓度是 1 g/L,板间距为 2 cm,电流密度为 50 mA/cm²,电解质是 0.1 mol/L 的硫酸钠。在初始 pH 为 3、7、10 的条件下降解 AR73 废水 3 h。结果如图 9、图 10 所示。



1—pH=3;2—pH=7;3—pH=10

图 9 初始 pH 对 AR73 浓度变化的影响



1—pH=3;2—pH=7;3—pH=10

图 10 初始 pH 对 COD 浓度的影响

由图 9、图 10 可以看出,溶液的 pH 对降解速率及效果的影响不是很大,在 3 h 时,3 种 pH 的色度去除率均在 80% 左右,COD 去除率也均在 65% 左右。随着降解过程的进行,溶液的 pH 逐渐降低,这是因为降解过程中产生的许多小分子有机酸,降低了溶液的 pH。而降解初期溶液的 pH 会对降解有一定的影响,即 pH 越高,降解效果越好。因为高 pH 有利于生成·OH。但是随着降解过程 pH 的不断减小,pH 的影响也随之减小。Zhou 等^[12]采用 BDD 电极作为阳极,电催化氧化降解酸性橙溶液,结果表

明,降解效果并未随 pH 的变化而显著改变。Chen 等^[13]电催化降解橙色染料发现,pH 对降解效果的影响不大。实验得出的结果恰恰验证了上述结论,即染料废水的初始 pH 对电催化降解效果影响不大。这也再次证明电催化氧化降解染料废水时无需调节 pH。

3 结论

(1)催化电极降解废水主要靠·OH,属于非活性电极。

(2)电流密度由 25 mA/cm² 增至 100 mA/cm²,AR73 的色度去除率和 COD 去除率逐渐增大。但电流密度过大,则导致电解效率降低,并且降解效果提升有限。综合考虑,电流密度选择 50 mA/cm²。

(3)染料的初始质量浓度由 0.25 g/L 增至 2 g/L,AR73 的降解效果逐渐降低。浓度过大时,染料废水得不到有效处理,并且还造成电极中毒。所以在合理的质量浓度范围内采用电催化法处理染料废水。

(4)选取 3 种不同的电解质进行电化学降解,分别是 0.1 mol/L 的 NaCl、Na₂SO₄、Na₃PO₄。实验结果表明,NaCl 的色度去除率效果最好,但是反应过程中生成有毒的中间产物,并且其 COD 去除率不如硫酸钠。所以,选择 Na₂SO₄ 作为电解质。

(5)探究了 pH 分别为 3、7、10 时 AR73 的降解效果,结果表明,pH 对降解的影响不大。电催化氧化降解染料废水可以在一个宽泛的 pH 环境中进行。

参考文献

[1] Zhu X, Ni J, Wei J, *et al.* Destination of organic pollutants during electrochemical oxidation of biologically-pretreated dye wastewater using boron-doped diamond anode[J]. *Journal of Hazardous Mate-*

rials, 2011, 189(1/2): 127-33.

- [2] 孙统才,李巧玲. ZnCl₂ 改性煤矸石对甲基橙的吸附性能研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(1): 93-97.
- [3] Prakash K, Narayana J, Arthoba N Y. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 952-961.
- [4] 焦庆周,柴多里,鲍远志. 高级氧化技术与含酚废水处理[J]. *现代化工*, 2013, 33(1): 40-44.
- [5] Zhang F, Li W Q, Hao G L, *et al.* Degradation of dye wastewater using the electrochemical method[A]. In: *Bioinformatics and Biomedical Engineering International Conference {C}*, 2011: 1-4.
- [6] Kong W, Wang B, Ma H, *et al.* Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1532-1537.
- [7] Lin H, Niu J, Xu J, *et al.* Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 97(1): 67-174.
- [8] Cui Y H, Feng Y J, Liu Z Q. Influence of rare earths doping on the structure and electro-catalytic performance of Ti/Sb-SnO₂ electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(21): 4903-4909.
- [9] Dai Q, Shen H, Xia Y, *et al.* The application of a novel Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PTFE-La-Ce-β-PbO₂ anode on the degradation of cationic gold yellow X-GL in sono-electrochemical oxidation system[J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 104(2): 81-86.
- [10] Song S, Fan J, He Z, *et al.* Electrochemical degradation of azo dye C. I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(11): 3606-13.
- [11] 季跃飞,魏杰,徐笑华,等. 电解质种类对电催化氧化降解苯酚的影响[J]. *环境工程学报*, 2010(9): 2000-2004.
- [12] Zhou M, Särkkä H, Sillanpää M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes[J]. *Separation & Purification Technology*, 2011, 78(3): 290-297.
- [13] Chen T S, Kuo Y M, Chen J L, *et al.* Anodic degradation of ofloxacin on a boron-doped diamond electrode[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8(6): 7625-7633. ■

中海壳牌完成国内石化行业金额最大的项目融资

2016年9月6日,中国海洋石油有限公司所属中海壳牌石油化工有限公司(下称中海壳牌)与8家金融机构组成的银团在广东惠州大亚湾签署了扩建项目贷款协议,融资总额为等值人民币251亿元,为2016年国内石化行业金额最大的项目融资。

该笔贷款将用于建设与运营投资总额为326亿元的惠州炼化二期化工项目和新增苯乙烯环氧丙烷/聚醚多

元醇(SMPO/POD)项目。本协议的签署是中海壳牌扩建项目的重要里程碑,为2016年四季度项目交割奠定了基础。

中海壳牌扩建项目的大部分装置预计于2017年下半年开车。投产后中海壳牌将新增乙烯产能120万t/a、石化产品450万t/a,建成亚洲产能最大的乙烯生产工厂之一。(王莉)