

新型 β -PbO₂电极电解处理茜素红废水的研究*

曹长青 孟卓琰 何 坚[#] 侯惠奇

(复旦大学环境科学与工程系, 上海 200092)

摘要 采用高压塑片工艺制备新型 β -PbO₂电极,该工艺简单易行,且所得 β -PbO₂电极具有很好的抗腐蚀性能。为研究该电极的电催化性能,探讨了电极间距、电解时间、茜素红初始浓度、外加电压、初始 pH 等条件对该电极降解茜素红染料效果的影响,并与石墨电极进行对比。结果表明, β -PbO₂电极在脱色和 COD 去除方面都有明显的优越性。根据茜素红的分子结构和电解产物气相色谱—质谱联用(GC/MS)仪分析结果,初步探讨了茜素红降解的反应机制。

关键词 β -PbO₂ 电极 高压塑片 电解 茜素红 $\cdot$ OH

Electrochemical treatment of alizarin red wastewater by a novel β -PbO₂ anode CAO Changqing, MENG Zhuoyan, HE Jian, HOU Huiqi, (Department of Environmental Science & Engineering, Fudan University, Shanghai 200092)

Abstract: A novel β -PbO₂ anode was prepared by high-pressure tablet forming method. The results showed that this electrode had excellent corrosion resistance. To study the electro-catalytic activity of obtained β -PbO₂ anode, the influence of various factors, such as reaction time, load voltage, initial alizarin red concentration, initial pH and inter-electrode distance on the electrolysis efficiency of alizarin red was studied. Compared to graphite anode, the β -PbO₂ anode had obvious superiority in both color removal and COD removal rate. A reaction mechanism was proposed based on the molecular structure of alizarin red and GC-MS analysis results.

Keywords: β -PbO₂ anode; high pressure tablet; electrolysis; alizarin red; hydroxyl radical

电解法处理有机废水是很有前景的一个研究和应用领域,目前该方法仍存在能耗高和电极腐蚀严重等问题,因此其在实际工业中的应用仍受到一定限制。 β -PbO₂电极具有电催化活性高、性质稳定、价格较低等优点,是一种受到广泛关注的阳极材料。但目前制备 PbO₂电极多采用电沉积法,容易产生镀层脱落问题。为解决该问题,国内外学者致力于电沉积制备条件和基底材料的改进、掺杂改性等多方面研究^[1]。本研究致力于新型、高效、抗腐蚀性电极的开发,为从根本上避免镀层脱落问题,在电极制备方法上另辟蹊径,采用高压塑片工艺制备新型 β -PbO₂电极,该工艺简单易行。

笔者以石墨电极为对比,以染料茜素红模拟废水为处理对象,研究高压塑片工艺制备的 β -PbO₂电极的电催化性能,探讨了电极间距、电解时间、茜素红初始浓度、外加电压、初始 pH 等条件对处理效果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:NaClO(化学纯);茜素红等其余试剂

均为市售分析纯。

主要仪器:FW4 型压片机;HB1700-150V2A 直流稳压电源;44C2 型直流电流表;pHS-2C 型酸度计;PDA 紫外—可见光谱分析仪(韩国 SCINCO 公司);Z-5000 型火焰原子吸收分析仪(日本日立公司);气相色谱—质谱联用(GC/MS)仪(Finnigan Voyager)。

1.2 电极制备及其抗腐蚀性能

将 10 g Pb(Ac)₂溶于 20 mL 水中,用 NaOH 调节 pH 为 9.0~10.0,完全溶解后加入 80 mL NaClO,搅拌均匀并在约 90 ℃反应 6 h,所得沉淀经过滤、洗涤、干燥后,可得深棕色 β -PbO₂粉末^[2]。在该粉末中均匀掺入少量 FDPF-1 有机粘合剂,在 20 MPa 压力下将混合粉末压片成型,即得到 β -PbO₂电极。

该电极在外加电压 100 V、电流密度 100 mA/cm²、H₂SO₄摩尔浓度 0.1 mol/L 条件下连续工作 24 h 后,经火焰原子吸收分光光度法测得电解液中铅质量浓度为 0.034 mg/L。与相同条件下石墨电极日损失率达 49.7%相比,高压塑片工艺制备的 β -PbO₂电极显示了极好的抗腐蚀性能。

第一作者:曹长青,男,1981 年生,博士,主要从事水污染控制研究。[#] 通讯作者。

* 上海市环境保护科学技术发展基金会科研项目(沪环科 05-22)。

1.3 实验方法和指标

电解装置见图1。

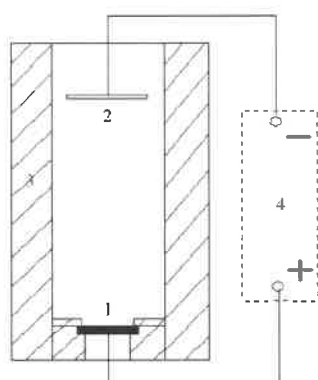


图1 电解装置

Fig. 1 Schematic diagram of the electrolysis experimental system

1—阳极;2—不锈钢阴极;3—聚四氟乙烯电解槽;4—直流总压电源

以茜素红溶液为电解对象,以 $\beta\text{-PbO}_2$ 为阳极电解一定时间后,测定茜素红脱色率、去除率、COD去除率,并与石墨阳极电解效果进行比较。各指标计算如下:

$$\eta_1 = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_2 = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_{\text{COD}} = \frac{D_0 - D}{D_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$M = \frac{(c_0 - c)V}{IU} \quad (4)$$

式中: η_1 为茜素红去除率,%; c_0 、 c 分别为电解前后茜素红质量浓度,mg/L; η_2 为茜素红脱色率,%; S_0 、 S 分别为电解前后溶液的色度,倍; η_{COD} 为COD去除率,%; D_0 、 D 分别为电解前后溶液的COD,mg/L; M 为单位功率转化量,mg/W; I 为平均电流,A; U 为外加电压,V; V 为电解溶液的体积,L。

本研究若未特别说明,各工艺参数如下:外加电压100 V,电极间距2.5 cm,茜素红初始质量浓度20 mg/L,电解时间1.5 h,未加支持电解质。

2 结果与讨论

2.1 电极间距的影响

以 $\beta\text{-PbO}_2$ 为阳极,改变电极间距,考察其对茜素红电解效果的影响,其实验结果见图2。由图2可知,茜素红去除率随电极间距增大而下降,但单位功率转化量的变化较复杂。由于电解液体积不变,电极间距很小时,电流很大、有效作用体积较小、电解水的副反应较多,因此能耗较大;反之,当电极间距

较大时,由于电阻增大其电流减小,但副反应可能很少,其能量利用率反而可能增大。由图2还可知,电极相距2.5 cm时能量利用率出现极大值。

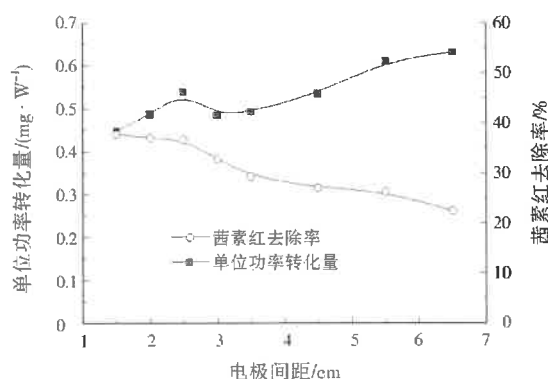


图2 电极间距对茜素红电解效果的影响

Fig. 2 Effect of the inter-electrode distance on alizarin red degradation efficiency

2.2 电解时间的影响

考虑到稀溶液COD的分析误差较大,而浓溶液电解过程中石墨电极腐蚀严重,从而显著影响脱色率的分析,因此分别选择200、20 mg/L茜素红研究COD去除和茜素红脱色,其结果分别见图3、图4。由图3、图4可知, $\beta\text{-PbO}_2$ 电极电解5 h时,COD去

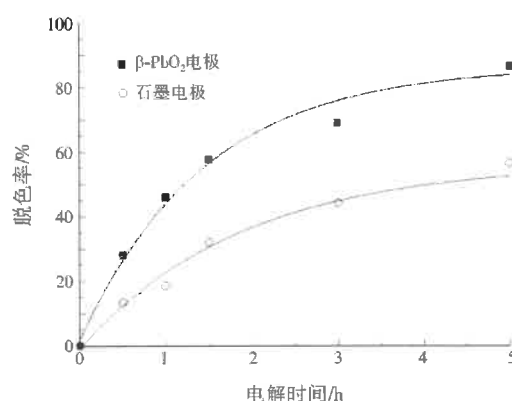


图3 茜素红脱色率与电解时间的关系

Fig. 3 Color removal rate versus electrolysis time

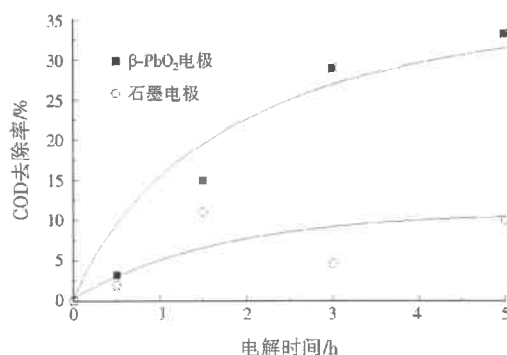


图4 茜素红COD去除率随电解时间的变化

Fig. 4 COD removal rate versus electrolysis time

除率约为 35%，脱色率大于 85%；而同样条件下石墨电极 COD 去除率小于 10%，脱色率只有约 55%。

由图 4 还可知，采用石墨电极时 COD 去除率波动较大，这与石墨腐蚀和 COD 分析误差有关。在 200 mg/L 茜素红溶液中石墨电极腐蚀比较明显，在溶液中的石墨颗粒会吸附有机物，使溶液中 COD 下降较快；而同时低于 10% 的 COD 去除率则使得分析误差相对较大。就整体趋势看，石墨电极的 COD 去除效果相比 β -PbO₂ 电极有明显差距，而且这种差距随电解时间延长体现得更明显。

2.3 茜素红初始浓度的影响

改变茜素红初始浓度，考察其与茜素红去除率的关系，其结果见图 5。随着茜素红初始浓度升高， β -PbO₂ 电极的茜素红去除率有所下降，但大于 20 mg/L 后变化不大。茜素红浓度提高会使电解电流有所增大，因此能产生更多强氧化性自由基，从而使更多茜素红分子能被降解。由图 5 可知，在茜素红初始质量浓度为 20~100 mg/L 时，茜素红去除主要受浓度扩散控制。石墨电极的茜素红去除率受初始浓度变化影响更小，除了去除过程主要受浓度控制外，石墨电极腐蚀可能是更重要的原因，随着电解电流增大，石墨电极腐蚀明显增加，石墨微粒吸附的有机物也更多，导致茜素红去除率在初始浓度提高后甚至还略有上升。这进一步表明 β -PbO₂ 电极的抗腐蚀性能大大优于石墨电极。

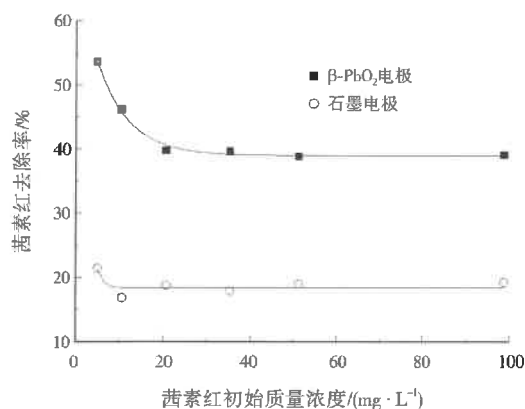


图 5 茜素红去除率与其初始质量浓度的关系

Fig. 5 Alizarin red removal rate versus initial alizarin red concentration

2.4 外加电压的影响

改变外加电压，考察其与茜素红去除率、单位功率转化量的关系，其结果见图 6、图 7。由图 6 可知，茜素红去除率随外加电压提高而上升，并且电压越高， β -PbO₂ 电极相比石墨电极的优势越明显。由图 7 可知，随外加电压提高，处理相同质量的茜素红消耗

的电能也越高，这可能与电解水等副反应增多有关。

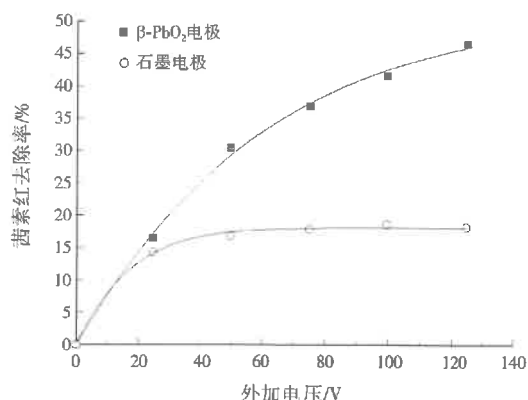


图 6 茜素红去除率与外加电压的关系

Fig. 6 Alizarin red removal rate versus voltage

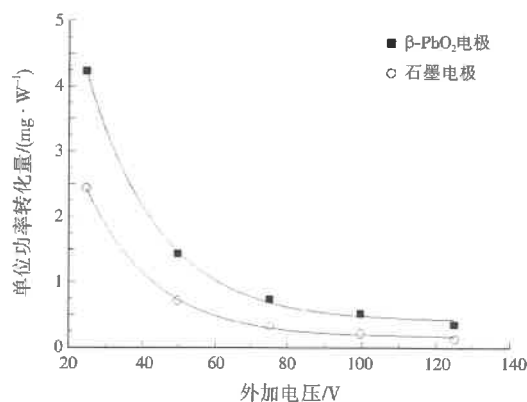


图 7 茜素红单位功率转化量与外加电压的关系

Fig. 7 Alizarin red removal quantity per power unit versus voltage

2.5 初始 pH 的影响

改变初始 pH，考察其与茜素红去除率的关系，其结果见图 8。由图 8 可以看出，酸性和碱性条件下电解效果好于中性条件。这可能是因为酸性条件下， $\cdot\text{OH}$ 的氧化电位较高^[3]；在碱性条件下，由

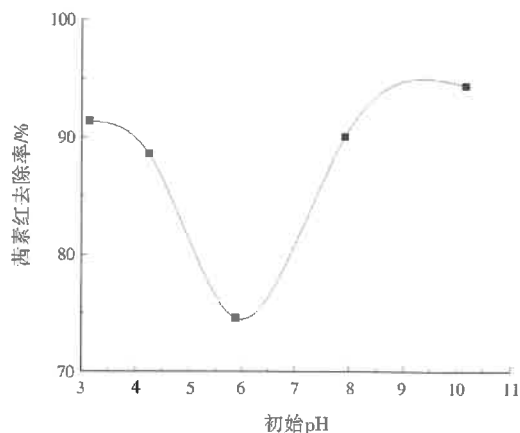
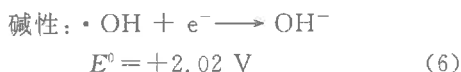
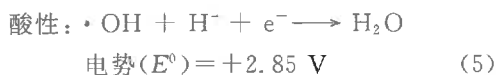


图 8 茜素红去除率与初始 pH 的关系

Fig. 8 Alizarin red removal rate versus pH

于存在更多 OH^- , 更有利于 $\cdot\text{OH}$ 产生, 而且此时茜素红以阴离子形态存在, 更容易迁移到阳极表面。其相关反应见式(5)、式(6)。pH 对电解效率的影响是上述因素共同作用的结果。



2.6 溶液中不同阴离子的影响

实际废水中常含有能与强氧化性自由基反应或本身能参与电极反应的阴离子, 选取了几种常见的阴离子, 在中性条件下研究它们对 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极电解茜素红废水的影响。各体系的导电性有所不同, 因此为消除电流不同的影响, 以单位功率转化茜素红的量来表征电解效率。实验过程中, 分别加入相同浓度磷酸缓冲溶液和 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 溶液, 在 20 mg/L 茜素红溶液、10 V 电压条件下, 考察外加电解质对茜素红单位功率转化量的影响, 其结果见图 9。

NaCl 体系在电解开始后前几分钟内, 溶液就几乎完全褪色。这是因为 Cl^- 能在电极表面产生 ClO^- 、 $\text{ClO}\cdot$ 、 Cl_2 等强氧化性物质, 它们有利于提高茜素红电解的反应速率(但体系中可能会产生含氯有机物, 将对环境造成不利影响)。由于其电流较大, 随着电解时间延长, 其单位功率转化量就不再有优势。由图 9 还可知, 随着电解时间延长, 磷酸缓冲

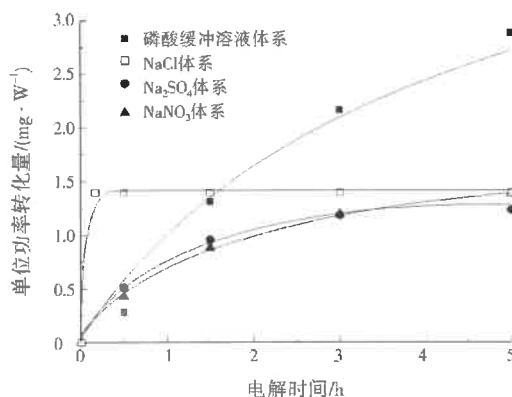


图9 外加电解质对茜素红单位功率转化量的影响
Fig. 9 Effect of various supporting electrolyte on alizarin red removal quantity per power unit

溶液体系的电解效率明显优于其他体系, 这可能跟 $\cdot\text{OH}$ 与 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 等离子的反应速率很低有关^[4-5]。

3 茜素红电解机制推测

在 20 mg/L 茜素红溶液、100 V 外加电压条件下电解 5.0 h 后, 将电解液平分为 2 份, 分别用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 为 2、11, 再用二氯甲烷萃取后进行 GC/MS 分析。结果表明, 上述 2 种萃取

液中含有的化合物相同, 其结构主要有:

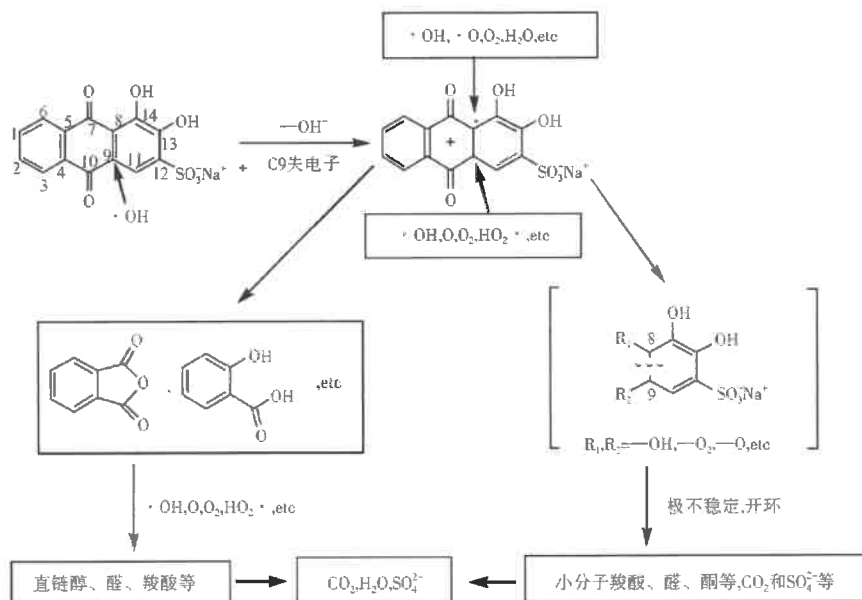
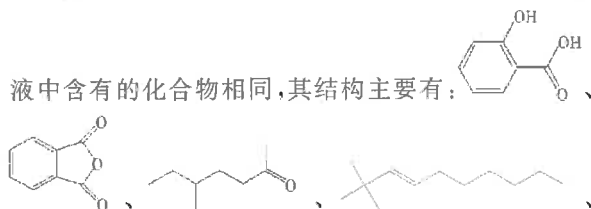
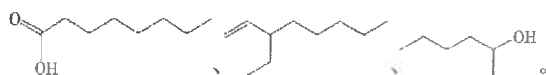


图10 茜素红电解机制推测

Fig. 10 Proposed mechanism of electrochemical degradation of alizarin red



有研究表明, O_2 在 PbO_2 阳极的析出电位甚至高于铂阳极,在电解中能产生更大量的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}$ 等自由基^[6]。当溶液中存在有机物时,上述自由基能与有机物反应,并与析氧等反应形成竞争。

茜素红分子结构及其碳原子编号见图10左上方。LIU等^[7]通过理论计算表明,茜素红分子的共轭大 π 键中最高占有轨道上的2个电子,在C9原子处电荷密度最高,因此该原子最易受到强氧化性自由基的攻击。结合GC/MS分析结果,推测茜素红电解机制如图10所示: $\cdot\text{OH}$ 最先攻击C9原子,并夺取一个电子生成 OH^- ,茜素红分子则转化为不稳定的碳正离子,它将进一步与电极表面富电子基团发生反应。由于产物中没有发现邻苯二酚类化合物,因此推测C8-C9可能最早全部发生断裂。经过一系列复杂的微观反应后,茜素红分子被降解为小分子物质。

4 结 语

用高压塑片工艺制备 β - PbO_2 电极,相比传统电镀法要简便易行,且从根本上避免了镀层脱落问题。通过对电解处理茜素红模拟废水的研究表明,与石墨电极相比,该 β - PbO_2 电极的抗腐蚀性能和电催化活性都具有明显优越性,表明该电极具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 朱秀萍,石绍渊,孔江涛,等. PbO_2 电极的改性及其在难降解有机废水电化学处理中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(11): 95-99.
- [2] 庄京,邓兆祥,梁家和,等. β - PbO_2 纳米棒极 Pb_3O_4 纳米晶的制备与表征[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1223-1226.
- [3] 武汉大学,吉林大学. 无机化学(下)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983.
- [4] MARUTHAMUTHU P, NETA P. Phosphate radicals. Spectra, acid-base equilibria, and reactions with inorganic compounds[J]. J. Phys. Chem., 1978, 82(6): 710-713.
- [5] BLACK E D, HAYON E. Pulse radiolysis of phosphate anions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , and $\text{P}_2\text{O}_4^{2-}$ in aqueous solutions[J]. J. Phys. Chem., 1970, 74(17): 3199-3203.
- [6] WABNER D, GRAMBOW C. Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes[J]. J. Electroanal. Chem., 1985, 195(1): 95-108.
- [7] LIU Guangming, LI Xiangzhong, ZHAO Jincui, et al. Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO_2 dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 153(1/2): 221-229.
- 编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2012-08-22)
- (上接第60页)
- [9] CAVINATO C, FATONE F, BOLZONELLA D, et al. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences[J]. Bioresour. Technol., 2010, 101(2): 545-550.
- [10] ELENA C, MAURIZIO R, VINCENZO R. Investigation of increasing organic loading rate in the co-digestion of energy crops and cow manure mix[J]. Bioresour. Technol., 2010, 101(9): 3013-3019.
- [11] WALTER J W. Anaerobic dry fermentation[J]. Biotechnology and Bioengineering Symposium, 1980(10): 43-65.
- [12] PARKING G F, OWEN W F. Fundamentals of anaerobic-digestion of waste-water sludges[J]. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 1986, 112(5): 867-920.
- [13] LI Yebo, PARK S Y, ZHU Jiyang. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(1): 821-826.
- [14] YEN H W, CHIU C H. The influences of aerobic-dark and anaerobic-light cultivation on CoQ10 production by *Rhodobacter sphaeroides* in the submerged fermenter[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 41(5): 600-604.
- [15] PANG Y Z, LIU Y P, LI X J, et al. Improving biodegradability and biogas production of corn stover through sodium hydroxide solid state pretreatment[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2761-2766.
- [16] 马传杰, 花日茂, 郭亮. 接种量对牛粪厌氧干发酵的影响[J]. 家畜生态学报, 2008, 29(5): 81-84.
- [17] BHATTACHARYA T K, MISHRA T N. Biodegradability of dairy cattle manure under dry anaerobic fermentation process[EB/OL]. [2012-10-28]. <http://www.docstoc.com/docs/27392311/Biodegradability-of-Dairy-Cattle-Manure-under-Dry-Anaerobic>.
- [18] LIU G T, PENG X Y, LONG T R. Advance in high-solid anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste[J]. Central South University Technol., 2006, 13(1): 151-157.
- [19] APPLES L, BAEYENS J, DEGREVE J, et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34(6): 755-781.
- [20] GERARDI M H. The microbiology of anaerobic digestions[M]. New York: Wiley, John & Sons, 2003.
- [21] PRASAD K, INMACULADA B, LARS E, et al. Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: lab-scale and pilot-scale studies[J]. Bioresour. Technol., 2008, 99(11): 4919-4928.
- [22] WARD A J, HONNS P J, HOLLIMAN P J, et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources[J]. Bioresour. Technol., 2008, 99(17): 7928-7940.
- [23] GOENDOUZ J, BUFFIERE P, CACHO J, et al. Dry anaerobic digestion in batch mode: design and operation of a laboratory-scale, completely mixed reactor[J]. Waste Management, 2010, 30(10): 1768-1771.
- 编辑: 卜岩枫 (修改稿收到日期: 2012-12-28)