

文章编号: 1000-5013(2008)02-0263-04

Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂ 电极电催化氧化 处 理 苯 酚 废 水

王鸿辉, 杨卫华, 黄 龙, 黄婷婷

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用电催化氧化法, 以自制 Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂ 电极为阳极, 在室温条件下对苯酚模拟废水进行降解研究, 探讨电流密度、电极间距、pH 值及苯酚初始质量浓度对苯酚降解效率的影响规律. 结果表明, 在电流密度为 600 A·m⁻², 电极间距为 1.0 cm, pH 值为 3, 苯酚初始质量浓度为 100 mg·L⁻¹ 的条件下, 苯酚降解效率达 92% 以上. 紫外光谱等实验结果表明, 苯酚在氧化降解过程中会产生苯醌等中间产物, 苯酚及其中间产物最终被矿化为 CO₂ 和 H₂O.

关键词: 电催化氧化; Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂ 电极; 苯酚; 降解

中图分类号: O 643.32; X 703.1

文献标识码: A

酚类是对人类危害极大的一类有机污染物, 广泛存在于造纸、医药和炼焦等工业废水中. 由于该类化合物具有难生化降解特性, 采用传统的物理、化学和生物等方法很难达到满意的处理效果. 电催化氧化技术是近年来发展起来的一种新型高级氧化技术, 对难生化降解的有机物具有较好的处理效果^[1-3]. 电极是电催化氧化技术的“核心”, 研制制备工艺简单、催化活性高的电极, 一直是学者的关注热点. 本文采用工艺简便的电沉积法制得 Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂ 电极, 并将其应用于苯酚模拟废水的降解处理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

黄色氧化铅、硝酸铅、氯化钠、苯酚、硝酸、4-氨基安替比林, 均为分析纯. ZF-9 型恒电位/恒电流仪(上海正方电子电器有限公司), UV-2800H 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司).

1.2 Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂ 电极的制备

将打磨后的钛基体(10 mm×20 mm×1 mm)置于质量分数为 40% 的 NaOH 溶液中超声清洗 30 min. 用水清洗后浸入 60 ℃, 质量分数为 20% 的硫酸溶液中, 20 min 后取出用水洗净. 最后在 80 ℃, 质量分数为 15% 的草酸溶液中浸泡 3 h, 取出后洗净并贮存于二次水中, 待用.

采用电沉积法, 在电流密度为 400~800 A·m⁻², 温度为(60±1) ℃条件下沉积 β -PbO₂ 镀层. 其中, 镀液组成为 0.5 mol·L⁻¹ Pb(NO₃)₂, 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃, 0.01 mol·L⁻¹ NaF. 为了增强基体与 β -PbO₂ 镀层的结合牢固度^[4], 在基体和表面层之间电沉积 α -PbO₂ 中间层^[5].

1.3 苯酚的降解

在无隔膜电解槽中, 以铜片为阴极, Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂ 电极为阳极, 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 为支持电解质, 室温下对苯酚模拟废水进行电催化氧化降解. 苯酚质量浓度 ρ 的测定采用 4-氨基安替比林分光光度法^[6].

收稿日期: 2007-12-09

作者简介: 王鸿辉(1982-), 男; 通讯作者: 杨卫华(1974-), 女, 副教授, 博士, 主要从事环境电化学的研究. E-mail: yangwh@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金计划资助项目(D0540003)

2 结果与讨论

2.1 苯酚标准曲线的绘制

采用 4-氨基安替比林分光光度法测定苯酚标准曲线,如图 1 所示.图 1 中, ρ 为苯酚质量浓度, A 为吸光度值.由图 1 可知,苯酚标准曲线为一直线,相关系数 R^2 为 0.999 8

2.2 电流密度对降解效率的影响

在电化学反应中,电流密度与电极反应速率密切相关,而反应速率又影响着降解效率.因此,首先考察不同电流密度对苯酚模拟废水降解效率的影响规律,如图 2 所示.图 2 中的降解条件:苯酚初始质量浓度 ρ 为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 值为 3、电极间距(d)为 1.0 cm.从图 2 可以看出,在耗电量相同情况下,苯酚的降解效率(η)随电流密度(J)的增加呈下降趋势.

当通电量(Φ)为 $4.8\text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$,电流密度(J)为 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,降解效率达 92% 以上,略高于 $700,800\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的降解效率;而电流密度为 $900\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的降解效率最低,不到 80%.导致上述结果的原因,可能与电催化氧化的原理及析氧副反应有关^[3].电解过程中会产生大量氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$,其中一部分用于氧化降解苯酚,另一部分参加析氧副反应.

随着电流密度的增大,析氧副反应加剧,故在消耗相同电量情况下,用于氧化降解苯酚的 $\cdot\text{OH}$ 的量减少,苯酚降解效率降低.以上分析表明,低电流密度可有效降低析氧副反应的发生,提高降解效率.考虑单位时间内的降解效率,采用过低电流密度降解时研究意义不大,因此在后续实验中,电流密度均采用 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

2.3 电极间距对降解效率的影响

$100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚在 pH 值为 3、电流密度为 $600\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,电极间距(d)对降解效率的影响,如图 3 所示.由图 3 可见,电解时间相同时,苯酚的降解效率均随电极间距的减小而增加.如处理时间为 4 h 时,电极间距为 3.0 cm 的降解效率仅为 75.2%,低于电极间距为 2.0,1.5 cm 时的降解效率;而电极间距为 1.0 cm 时,苯酚的降解效率最高,达到 92.1%.

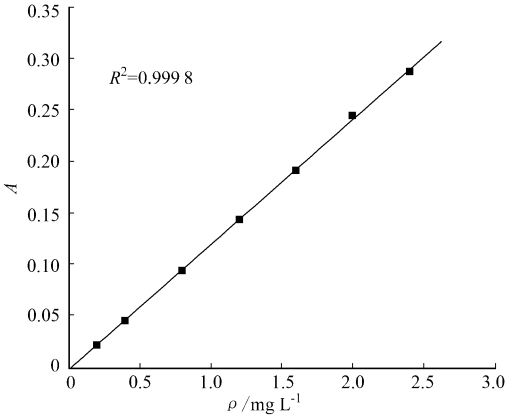


图 1 苯酚的标准曲线

Fig.1 The standard curve of phenol

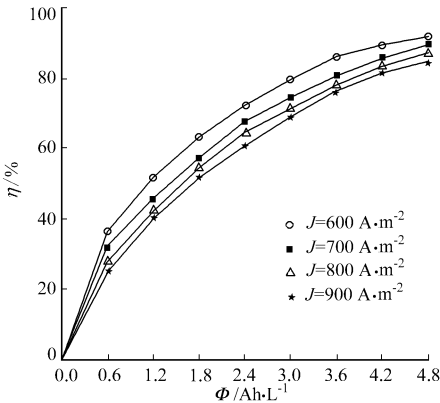


图 2 电流密度对降解效率的影响

Fig.2 Influence of current density on degradation efficiency of phenol

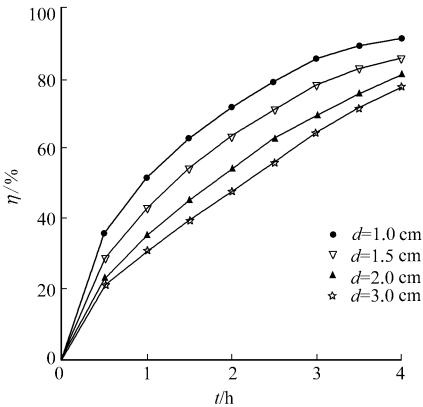


图 3 电极间距对降解效率影响

Fig.3 Influence of electrode distance on degradation efficiency of phenol

导致上述结果的原因,可能是因为电催化氧化的原理是利用电解过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 使有机分子氧化分解^[3],随着电极间距的减小,电极间电场强度增大,产生的 $\cdot\text{OH}$ 活性基团增多,在其他条件不变情况下,可以氧化的苯酚分子数目增多,降解效率增加.需要指出的是,虽然电极间距较小对降解有利,但间距过小会引起操作不便,易造成短路.综合考虑,选择电极间距为 1.0 cm.

2.4 pH 值对降解效率的影响

在苯酚初始质量浓度为 100 mg · L⁻¹, 电流密度为 600 A · m⁻², 电极间距为 1.0 cm 条件下, 对不同初始 pH 值的苯酚溶液进行降解处理, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, pH 值对苯酚降解效率影响较大. 在 pH 值为 3~ 9 的范围内, 随着 pH 值的升高, 苯酚降解效率逐渐降低. 其中, 当 pH 值为 9 时, 苯酚降解效率降低最为明显, 电解 4 h 后降解效率仅为 50% 左右. 这可能是因为随着溶液 pH 值的升高, 苯酚降解中间产物在电极表面的积聚或吸附愈发严重^[7], 导致电极表面活性位与苯酚接触减少, 苯酚降解效率降低. 当 pH 值为 1 时, 苯酚降解效率反而降低. 这可能是因为**在强酸性条件下, 电极表面破坏较大, 不利于 · OH 的生成, 从而造成苯酚降解效率降低.**

2.5 苯酚初始质量浓度对降解效率的影响

在室温条件下, 考察不同初始质量浓度的苯酚溶液在 pH 值为 3, 电流密度为 600 A · m⁻² 条件下的降解情况, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知, 随着苯酚浓度的升高, 苯酚降解效率明显降低, 初始质量浓度为 100 mg · L⁻¹ 的苯酚在反应 4 h 后, 具有最高的降解效率. 一方面, 苯酚质量浓度升高时, 降解产生

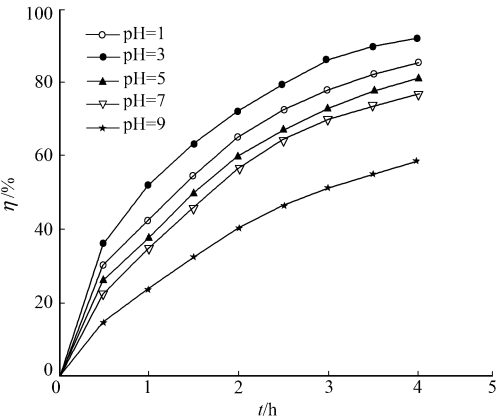


图 4 pH 值对降解效率的影响
Fig.4 Influence of pH on degradation efficiency of phenol

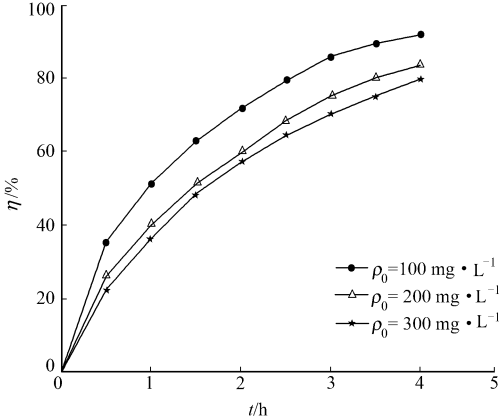


图 5 初始质量浓度对苯酚降解率的影响
Fig.5 Influence of initial concentration on degradation efficiency of phenol

的中间产物浓度也增大, 由于中间产物消耗 · OH, 与苯酚氧化反应形成竞争, 造成苯酚降解效率降低. 另一方面, 在通电量一定的条件下, 电极表面生成的 · OH 活性基团的量是一定的, 增加苯酚质量浓度, · OH 的量相对不足, 从而也使苯酚降解效率降低. 但从降解苯酚的绝对量来看, 高质量浓度时苯酚的降解去除量较多, 说明高浓度时 · OH 的利用率较高. 以上分析表明, 电催化氧化对低质量浓度苯酚废水具有较高的降解效率, 对高质量浓度苯酚废水具有较好的降解效果.

2.6 苯酚的降解过程

为研究苯酚在电极表面的降解过程, 对降解不同时刻的苯酚溶液进行紫外光谱表征, 结果如图 6 所示. 由图 6 可见, 苯酚初始溶液在 210, 270 nm 处出现两个明显的吸收峰, 与标准图谱对照, 这两处吸收峰均为苯酚的特征吸收峰. 实验发现, 电解 1 h 后, 苯酚在 210, 270 nm 处的特征吸收峰明显减弱, 同时在 230~ 260 nm, 280~ 310 nm 区间分别出现了新的吸收峰. 说明苯酚在电极表面发生了氧化, 并且在苯酚的氧化降解过程中产生了新的中间产物.

Samet 等^[8]研究发现, 酚类化合物在氧化降解过程中会产生苯二酚、苯醌等中间产物. 与标准图谱比较, 230~ 260 nm 区间的吸收峰对应的产物可能为苯醌, 而 280~ 310 nm 区间的吸收峰对应的产物可

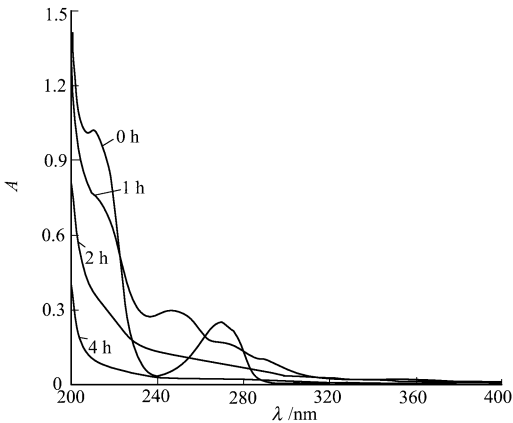


图 6 苯酚的紫外吸收光谱图
Fig.6 UV absorption spectrum of phenol at different degradation time

能为苯醌或苯二酚. 同电解 1 h 后紫外谱图比较发现, 电解 2 h 后各物质吸收峰均明显减弱, 说明电极不仅对苯酚具有催化降解能力, 对其降解中间产物也具有较好的催化效果. 从图 6 还可看出, 各物质吸收峰在电解 4 h 后均趋于消失. 表明, 此时苯酚及其中间产物基本降解完全. 以澄清石灰水对降解过程中产生的气体进行检验, 发现澄清石灰水变混浊, 说明苯酚在降解过程中最终被矿化为 CO_2 和 H_2O .

3 结束语

采用电沉积法制备的 $\text{Ti}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ 电极, 对苯酚具有较好的电催化氧化效果. 研究发现, 电流密度、电极间距、溶液初始 pH 值及初始质量浓度等条件对苯酚降解效率均有不同程度的影响, 其中 pH 值影响较大. 紫外光谱实验表明, 苯酚在氧化降解过程中产生了苯醌等中间产物, 且中间产物可在电极表面被进一步氧化降解.

参考文献:

- [1] TAHAR N B, SAVALL A. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: A comparison of the activities of various electrode formulations[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(3): 277-283.
- [2] FENG J, HOU K L L, JOHNSON D C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone[J]. Journal of Electrochemical Society, 1995, 142(11): 3626-3631.
- [3] FLESZAR B, PLOSZYNSKA J. An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism[J]. Electrochimica Acta, 1985, 30(1): 31-42.
- [4] 张招贤. 钛电极工学[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 200-210.
- [5] ZHOU Ming-hua, DAI Qi-zhou, LEI Le-cheng, et al. Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: Electrochemical characteristics and degradation mechanism[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(1): 363-370.
- [6] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版(增补版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 583-588.
- [7] COMNINELLIS C, PULGARIN C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(8): 703-708.
- [8] SAMET Y, ELAOU D S C, AMMAR S, et al. Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO_2 anodes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(3): 614-619.

Electrocatalytic Oxidation Treatment of Phenol Wastewater by $\text{Ti}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ Electrode

WANG Hong-hui, YANG Wei-hua,
HUANG Long, HUANG Ting-ting

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract Treatment of wastewater containing phenol using electrocatalytic oxidation method was studied at room temperature. In the oxidation-degradation process, $\text{Ti}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ electrode prepared by electrodeposition was used as anode. The effects of various conditions on the degradation efficiency, such as current density, electrode distance, pH and initial concentration of phenol, were investigated in this paper. Results show that the degradation rate was over 92% when the optional conditions were as follows: $J = 600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $d = 1.0 \text{ cm}$, $\text{pH} = 3$, $\rho_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. In addition, ultraviolet spectrum method and other experiment were employed to investigate the oxidation process of phenol. The experimental results indicate that benzoquinone and other intermediate products were generated in the degenerating process. Furthermore, phenol and the intermediate products were mineralized to CO_2 and H_2O finally.

Keywords electrocatalytic oxidation; $\text{Ti}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ electrode; phenol; degradation

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)