

PEG 改性 Bi-PbO₂ 电极 对茜素绿的电催化降解作用

蔡成杰, 杨卫华, 杨武涛, 林小燕

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 利用聚乙二醇(PEG)改性 Bi-PbO₂ 电极电催化氧化茜素绿(AG)模拟染料废水, 研究初始质量浓度、电流密度和 pH 值对降解率的影响. 结果表明: 高电流密度有利于提高降解率, 但可能导致较大的能源浪费; 高初始质量浓度有利于提高电流利用率; 而 pH 值不是降解率的主要影响因素. 利用红外光谱对 AG 的氧化过程进行研究, 表明 AG 的氧化主要依靠电解产生的 $\cdot\text{OH}$, 氧化过程经历了苯环开环、断链, 并进一步被氧化为 CO₂ 和 H₂O 等小分子化合物. 化学动力学研究表明, 电催化氧化 AG 过程符合一级反应动力学规律.

关键词: 茜素绿; PEG-Bi-PbO₂ 电极; 电催化氧化; 蒽醌染料; 一级反应动力学

中图分类号: X 505

文献标志码: A

蒽醌染料是一类分子中含有蒽醌结构的染料通称, 多为芳香族化合物, 具有结构复杂、稳定性高、pH 值波动大等特点, 且分子中的伯胺能插入 DNA 螺旋结构相邻对之间, 使 DNA 结构遭到破坏, 因此具有强烈的基因毒性和癌诱变性, 对人类和环境有极大的危害^[1-5]. 对蒽醌染料废水的有效处理亦受到国内外学者的广泛关注, 中国已将其列为环境治理的重点工作之一. 传统印染废水处理法, 如生物法、活性炭吸附法、化学沉淀等方法^[6-9], 虽然能有效地处理污染物, 但普遍存在 pH 值应用范围小、易产生二次污染、成本高等缺点, 在实际应用中受到了限制. 电催化氧化法克服了上述缺点, 其利用电解水产生的 $\cdot\text{OH}$, H₂O₂, O₃ 等强氧化剂将有机物分解为无害的 H₂O 和 CO₂ 等小分子. 电催化氧化法具有氧化效率高、无二次污染、自动化成本低等特点^[10-11], 在污水处理方面表现出巨大的应用潜力. 电催化氧化法的降解率与阳极材料密切相关, PbO₂ 电极具有析氧电位高、氧化能力强、耐腐蚀性好等优点, 是目前使用最广泛的阳极材料之一. 文献[12]采用工艺简便的电沉积法制备了高催化活性的新型非离子表面活性剂聚乙二醇(PEG)改性 Bi-PbO₂ 电极. 本文将此改性 PEG-Bi-PbO₂ 电极应用于茜素绿(AG)模拟废水的降解处理, 对其最佳实验条件和氧化机理进行了探讨.

1 实验材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

ZF-9 型恒电位/电流仪, UV-2800H 型紫外-可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司), 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司). 实验所用 Na₂SO₄, NaF, Pb(NO₃)₂, Bi(NO₃)₃, 聚乙二醇(PEG)等均为分析纯, 茜素绿(AG, 上海晶纯试剂有限公司)在 642 nm 处有最大特征吸收.

1.2 实验方法

在无隔膜电解槽中, 以制备的 PEG-Bi-PbO₂ 电极(制备方法参见文献[12])为阳极, 不锈钢片为阴极, 0.5 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ 作支持电解质, 电催化氧化 50 mL 的 AG 模拟染料废水. 工作电流由 ZF-9 型恒电位/电流仪提供, 每 30 min 取上清液 1 mL 稀释 5 倍后进行分析测试, 实验均在室温下进行.

收稿日期: 2013-08-10

通信作者: 杨卫华(1974-), 女, 副教授, 主要从事电化学、新型环境友好材料的研究. E-mail: yangwh@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21103055); 华侨大学基本科研业务专项基金资助项目(JB-ZR1139)

1.3 分析测试方法

采用分光光度法测定反应液中剩余的 AG 浓度,计算降解率 $\eta=(\rho_0-\rho)/\rho_0\times 100\%$,其中 ρ_0 为 AG 初始质量浓度, ρ 为 AG 剩余质量浓度.采用 KBr 压片法进行红外测试,探讨 AG 的氧化机理.利用宏观归纳法建立 AG 氧化反应的表现动力学方程,确定反应级数.

2 结果与讨论

2.1 电流密度对 AG 降解率的影响

在初始 pH 值为 7.0,AG 初始质量浓度(ρ_0)为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,考察电流密度(J)对 AG 降解率(η)的影响,结果如图 1 所示.从图 1 可知:电解时间(t)相同时,AG 的降解率随电流密度的增大而升高.当电流密度为 $120\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,电解 1.5 h 后 AG 的降解率即达到 100.0%.这是因为增大电流密度,电极表面氧化加剧,产生了大量强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,促进了 AG 的氧化.

从图 1 还可知:各电流密度下,当 $t<90\text{ min}$ 时,AG 降解率均随 t 的延长而迅速升高.这是因为 PEG 改性的 Bi-PbO_2 电极表面粒径明显变小,结晶规整度和晶型纯度均有所提高^[12],活性层比表面积增大,有利于 AG 在电极表面迅速形成饱和吸附,从而使反应初期 AG 有效浓度迅速降低.当 $t>90\text{ min}$ 时,降解率增幅明显变小.这是由于 $\cdot\text{OH}$ 不仅是电催化反应的氧化剂,也是析氧副反应的原料^[13-14],部分 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成活性较低的 $\cdot\text{OH}_2$ 而被消耗^[15],导致降解率增幅变小.电流密度过高不仅降低电流利用率,而且缩短电极的使用寿命.综合考虑,后续实验选择 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为最佳电流密度.

2.2 AG 初始质量浓度对 AG 降解率的影响

在电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,初始 pH 值为 7.0 条件下,考察 AG 初始质量浓度(ρ_0)对降解率的影响,如图 2 所示.从图 2 可知:当 ρ_0 恒定时,AG 降解率随电解时间的延长先迅速升高,后增幅变缓;电解时间相同时,AG 降解率随 ρ_0 的增加呈下降趋势.当 ρ_0 从 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,电解 2.5 h 后,AG 的降解率从 100.0%降低至 83.4%.这是因为电流密度恒定导致单位时间内 $\cdot\text{OH}$ 的生成量恒定,无法满足高浓度溶液完全反应的需要;而升高 AG 初始质量浓度,增强了电极表面吸附效应,增大了产物和电子的扩散阻碍,不利于有机物的降解.从降解的绝对量来看,高浓度的 AG 去除量较多,而延长反应时间,有利于增加降解率,提高电流利用率.综上,实验控制 AG 初始质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3 初始 pH 值对 AG 降解率的影响

控制电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,AG 的初始质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,研究初始 pH 值对降解率的影响,结果如图 3 所示.从图 3 可知:pH 值对 AG 的降解率影响不大,不同初始 pH 值的 AG 溶液在反应 2.5 h 后的降解率均大于 94%,且酸性越大去除效果越好.这是因为碱性介质中析氧电位较低,析氧反应 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$ 易发生,与氧化反应发生激烈竞争;而酸性介质中析氧电位较高,析氧副反应 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g})$ 难发生^[16],因此酸性介质中降解率略高于碱性.以上分析说明,pH 值不是电催化氧化反应的主要影响因素,在实际应用中可不考虑 pH 值影响.

2.4 氧化机制的初步探索

为研究 AG 的反应机理,取等量质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AG 溶液和反应 2.5 h 后的电解液,将其蒸干溶剂后研磨烘干得到的固体粉末

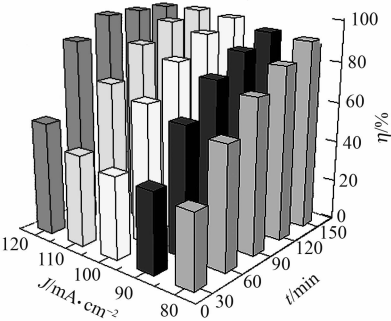


图 1 电流密度对 AG 降解率的影响
Fig. 1 Effect of current density on AG degradation rate

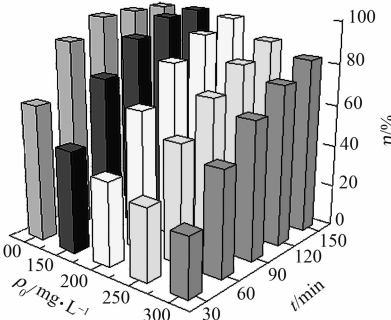


图 2 AG 初始质量浓度对 AG 降解率的影响
Fig. 2 Effect of AG initial mass concentration on AG degradation rate

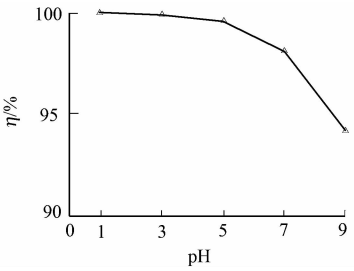


图 3 pH 值对 AG 降解率的影响
Fig. 3 Effect of pH value on AG degradation rate

和纯无水硫酸钠分别进行红外光谱表征,结果如图 4 所示. 从图 4 可知:3 450 cm⁻¹处出现的宽峰为不饱和 C—H 和 N—H 伸缩振动的重叠峰;1 600,1 500 cm⁻¹处出现吸收峰表明该物质为芳香族化合物;2 910 cm⁻¹处为饱和 C—H 的伸缩振动峰,说明该分子中存在—CH₃ 或—CH₂—基团;1 375, 1 400 cm⁻¹处出现 C—H 的弯曲振动峰,730 cm⁻¹附近无宽吸收带,表明分子中只有—CH₃ 而无 —CH₂—,由此可推断分子中存在二苯胺结构;1 660 cm⁻¹左右出现芳香酮的 C=O 吸收峰,且分子中无—CH₂—基团,可以确定羰基与苯环相连;1 200 cm⁻¹处宽而强且发生分裂的谱带是苯磺酸的 SO₂ 吸收带,说明分子中存在苯磺酸基团. 红外谱图分析结果与茜素绿分子结构基本相符.

通过对比反应前 AG 与反应后滤渣谱图,发现 2 200~1 000 cm⁻¹处 AG 的特征吸收峰均消失,而滤渣与无水 Na₂SO₄ 的红外谱图基本一致,表明 AG 分子结构在反应中被完全破坏. 根据红外谱图推测,AG 的 N—C 键因·OH 的攻击而断裂,并最终被还原矿化为 NH₄⁺^[17]. 随后,·OH 进一步反应使芳环断裂生成小分子羧酸,并最终被氧化成 CO₂ 和 H₂O^[18].

2.5 电催化氧化动力学研究

利用宏观归纳法建立 AG 电催化氧化的表观动力学方程. 电催化氧化主要利用电解过程中产生的·OH 使有机物分子分解,故假设 AG 电催化氧化速率方程为

$$R = -d\rho_0/dt = k\rho_0^m[\cdot\text{OH}]^n. \tag{1}$$

式(1)中:R 为电催化氧化速率; ρ_0 为 AG 初始质量浓度;k 为反应速率常数;m,n 为反应级数. 活性物质·OH 具有很高的反应活性,且在反应中存在时间极短,其质量浓度可认为不随时间而改变,视为常数 M. 由此式(1)可以简化为

$$\lg R = m\lg \rho_0 + \lg k + \lg M. \tag{2}$$

在相同实验条件下,测定不同质量浓度 AG 溶液在 $\lambda = 642$ nm 处的吸光度,然后根据质量浓度法求反应速率 R. 以 $\lg \rho_0$ 为横坐标,lg R 为纵坐标作图,结果如图 5 所示. 从图 5 可知:直线斜率为 1.08,近似等于 1,可判断茜素绿反应为一级反应,即反应级数 $m=1$. 综上,AG 电催化氧化符合一级反应动力学规律,动力学方程可表示为 $R = -d\rho_0/dt = k\rho_0$.

3 结论

1) 电催化氧化法可以有效处理蒽醌染料废水中的污染物,初始质量浓度、电流密度均是降解率的主要影响因素,高电流密度有利于提高降解率但可能导致较大的能源浪费,高初始质量浓度有利于提高电流利用率,而 pH 不是降解率的主要影响因素. 在初始 pH 值为 1~9,电流密度为 100 mA·cm⁻² 的最优条件下,初始质量浓度为 200 mg·L⁻¹ 的 AG 溶液在反应 2.5 h 后降解率可达 94% 以上.

2) 红外光谱分析表明:AG 的氧化经历了苯环开环、碳链断裂,并最终被氧化为 CO₂ 和 H₂O 等过程. AG 电催化氧化反应符合一级反应动力学规律,其动力学方程式为 $R = -d\rho_0/dt = k\rho_0$.

参考文献:

[1] 赵风云,孙根行. 工业废水生物毒性的研究进展[J]. 工业水处理,2010,30(4):22-25.
[2] PINHEIRO H M,TOURAUD E,THOMAS O. Aromatic amines from azo dye reduction:status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters[J]. Dyes and Pigments,2004,61(2): 121-139.
[3] BASHEER C,OBARD J P,LEE H K. Persistent organic pollutants in Singapore's coastal marine environment;

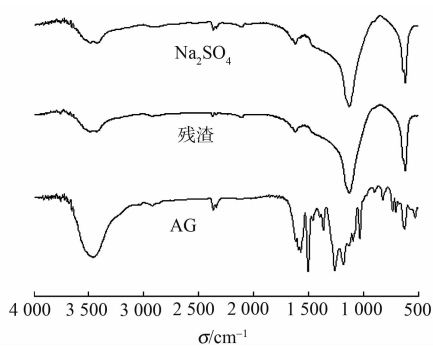


图 4 AG 的红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectrum of AG

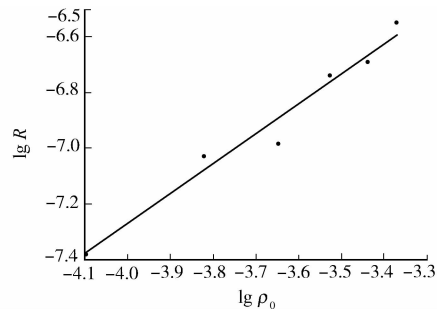


图 5 AG 初始质量浓度与
反应速率的关系
Fig. 5 Relationship between AG initial
mass concentration and reaction rates

- Part I : Sea water[J]. Water Air and Soil Pollution, 2003, 149(1/2/3/4): 295-313.
- [4] SENTHILKUMAR M, ARUTCHELVAN V, KANAKASABAI V, et al. Biomineralisation of dye waste in a two-phase hybrid UASB reactor using starch effluent as a co-substrate[J]. International Journal of Environment and Waste Management, 2009, 3(3/4): 354-365.
- [5] CAO Zhong, CAO Xue-qiang, SUN Li-xian, et al. UV-vis/ferrioxalate/ H_2O_2 system on degradation of anthraquinone dye waste-water[J]. Advanced Materials Research, 2011, 239-242: 2597-2601.
- [6] HARRELKAS F, AZIZI A, YAACOUBI A. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon[J]. Desalination, 2009, 235(1/2/3): 330-339.
- [7] 杨波, 冯利东, 张丽媛. 漆酶对活性艳蓝染料废水脱色[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3514-3518.
- [8] PREETHI V, PARAMA K K S, IYAPPAN K, et al. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 116(1): 150-154.
- [9] RAGHU S, BASHA C A. Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater[J]. Journal of Hazardous Material, 2007, 149(2): 324-330.
- [10] 卓琼芳, 杨波, 登述波, 等. 用于有机物降解的电化学阳极材料[J]. 化学进展, 2012, 4(24): 628-636.
- [11] BELGSIR E M, BOUHIER E, YEI E K B, et al. Electrosynthesis in aqueous medium: A kinetic study of the electrocatalytic oxidation of oxygenated organic molecules[J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(7): 1157-1164.
- [12] YANG Wei-hua, YANG Wu-tao, LIN Xiao-yan. Research on PEG modified bi-doping lead dioxide electrode and mechanism[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(15): 5716-5722.
- [13] ZHU Xiu-ping, NI Jin-ren, LI Hong-na, et al. Effects of ultrasound on electrochemical oxidation mechanisms of p-substituted phenols at BDD and PbO_2 anodes[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(20): 5569-5575.
- [14] LIU Hui-ling, LIU Yuan, ZHANG Cheng, et al. Electrocatalytic oxidation of nitrophenols in aqueous solution using modified PbO_2 electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2008, 38(1): 101-108.
- [15] LEE H, SHODA M. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(3): 1314-1319.
- [16] KONG Jiang-tao, SHI Shao-yuan, KONG Ling-cai Kong, et al. Preparation and characterization of PbO_2 electrodes doped with different rare earth oxides[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(4): 2048-2054.
- [17] KHATAEE A R, PONS M N, ZAHRAA O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO_2 nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 451-457.
- [18] WANG Hui, SUN De-zhi, BIAN Zhao-yong. Degradation mechanism of diethyl phthalate with electrogenerated hydroxyl radical on a Pd/C gas-diffusion electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/2/3): 710-715.

Electrocatalytic Degradation of Alizarin Green by PEG Modified Bi- PbO_2 Electrode

CAI Cheng-jie, YANG Wei-hua, YANG Wu-tao, LIU Xiao-yan

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The polyethylene glycol (PEG) modified Bi- PbO_2 electrode was used to investigate the electrode oxidation of dye wastewater simulated by alizarin green (AG). The influence of initial mass concentration, current density and pH value on the degradation rate was investigated. Results show that high current density will help improve the degradation rate but may lead to a large energy waste; high initial mass concentration is favorable to increase the current utilization; while pH value is not the main factors of degradation rate. Infrared spectroscopy was used to a preliminary study of AG oxidation process. Results indicate that oxidation of AG relies mainly on electrolysis produced $\cdot OH$. The oxidation process involves benzene open-loop, chain scission, and further oxidized to small molecule compounds such as CO_2 and H_2O . Chemical kinetics study indicates that the electrocatalytic oxidation of AG follows first order reaction kinetics law.

Keywords: alizarin green; PEG-Bi- PbO_2 electrode; electrocatalytic oxidation; anthraquinone dye; first order kinetics