

粒子电极对印染废水的电催化降解性研究

杨 焯, 王晓星, 柳海波, 戴 伟, 张惠灵

(武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:利用自制不锈钢基 PbO_2 电极与粒子电极组成三维电极处理直接绿模拟废水, 研究粒子电极的电催化性能。考察了槽电压、电催化时间、电解质浓度、粒子电极投加量及粒子电极的回收利用次数等因素对直接绿模拟废水色度去除率的影响, 确定较佳反应条件。对比分析铁尾矿和粉煤灰两种粒子电极的电催化性能。结果表明: 槽电压 6V, 电催化时间 4min, 粒子电极投加量 13g/L, 电解质浓度为 0.06g/L, 对 50mg/L 直接绿废水的去除率最高可达 97.98%。铁尾矿的电催化性能较粉煤灰好, 但是回收利用率较粉煤灰低。

关键词: 粒子电极; 二氧化铅电极; 直接绿模拟废水

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2012)06-0053-04

纺织工业每年大约有 6~7 亿 t 的废水排入到水体中。这些废水主要来源于生产中的漂炼、染色、印花、整理等工序, 但每道工序产生废水的成分各不相同, 所以印染废水具有成分复杂, 浓度高, 色度深, 处理量大, 难降解有机物多等特点, 给废水治理造成了很大的困难, 使得水体污染日益严重。因此, 印染废水的有效治理已成为当前迫在眉睫的问题^[1]。

电化学方法在难降解有机物治理方面卓有成效, 其机理是通过阳极氧化及电解产生的 OH^- 氧化降解难降解有机物。此方法具有无需投加太多的化学药剂, 无二次污染, 且设备简单、易操作、占地少等特点。近年来的电化学方法的研究重点从二维电极转移到三维电极, 大大的提高了处理效率^[2]。

本研究以自制的二氧化铅电极为基础, 以粉煤灰或铁尾矿作为粒子电极, 组成三维电极电催化氧化直接绿模拟废水。考察槽电压、电催化时间、电解质浓度、粒子电极投加量及粒子电极的回收利用次数等因素对直接绿模拟废水色度去除率的影响, 确定较佳反应条件。

1 试验部分

1.1 试验试剂与仪器

试验试剂: 硝酸铅、硝酸铜、氟化钠、聚乙二醇

200、无水硫酸钠均为分析纯, 市售直接绿染料。

试验仪器: UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津)、85-2 型恒温磁力搅拌器、KL-1 型电凝聚气浮试验装置、101 型电热恒温干燥箱、BS244S 型电子天平、电子万用炉、等离子发射光谱 ICP。

1.2 二氧化铅电极的制备

1.2.1 不锈钢基板的预处理

将 $10 \times 5 \times 0.2 \text{ cm}$ 的不锈钢板, 用砂纸打磨后, 用 NaOH 溶液浸泡 30min, 再放入稀盐酸中浸泡 5min, 取出用蒸馏水洗净后备用。

1.2.2 阳极的制备

将预处理过的不锈钢板放入电解液中, 分别以 50 mA/cm^2 的电流密度, 镀 $\alpha\text{-PbO}_2$ 作为中间层, 电镀时间为 30 min; 然后以 25 mA/cm^2 的电流密度, 镀 $\beta\text{-PbO}_2$ 作为活性层, 电镀时间为 60min。电解液配方: 第一层 $\rho(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 60 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 20 \text{ g/L}$, $\rho(\text{NaF}) = 0.3683 \text{ g/L}$, 第二层 $\rho(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 60 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 20 \text{ g/L}$, $\rho(\text{NaF}) = 0.3683 \text{ g/L}$, $\rho(\text{聚乙二醇}200) = 33 \text{ mL/L}$ 。

1.3 粒子电极的制备

试验所用的铁尾矿取自于大冶铁矿, 粉煤灰取自于武钢自备电厂。两者均对染料模拟废水有一定

的吸附性,为了更好的研究改性电极的电催化性,将两者分别都放入染料模拟废水中浸泡至饱和后,放入烘箱,待完全干燥后取出冷却后装瓶备用。

1.3.1 粒子电极的主要成分

铁尾矿和粉煤灰的主要成分分别见表 1。

表 1 铁尾矿和粉煤灰成分含量/%

Table 1 Composition of iron tailings and fly ash

| | CaO | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO |
|-----|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|
| 铁尾矿 | 7.31 | 42.81 | 25.51 | 8.75 | 1.28 |
| 粉煤灰 | 3.335 | 3.24 | 44.12 | 26.84 | 0.691 |

1.3.2 粒子电极的粒径分布

铁尾矿和粉煤灰的粒径分布见表 2。

表 2 粒子电极的粒径分布

Table 2 The particle size distribution of particle electrode

| 粒径 /mm | +0.9 | -0.9 | -0.3 | -0.15 | -0.105 | -0.097 | -0.076 |
|--------|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 铁尾矿/% | 0.00 | 10.50 | 15.36 | 27.47 | 39.72 | 5.30 | 1.65 |
| 粉煤灰/% | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 1.20 | 10.35 | 88.40 |

1.4 粒子电极对印染废水的电催化降解性研究

将自制的二氧化铅电极与粒子电极,组成三维电极电催化氧化直接绿模拟废水。考察槽电压、电催化时间、电解质浓度、粒子电极投加量及粒子电极的回收利用次数等因素对直接绿模拟废水色度去除率的影响,确定较佳反应条件,并对比分析两种粒子电极对直接绿模拟废水的电催化降解性能。

1.5 分析方法

用 UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津)测定直接绿染料模拟废水在最大吸收波长为 619nm 时的吸光度,计算废水的脱色率。

$$\text{脱色率} = (A_{\text{原水}} - A_{\text{处理后}}) / A_{\text{原水}} \times 100\%$$

2 试验结果与讨论

2.1 槽电压的影响

分别取铁尾矿、粉煤灰 16g/L 至两个相同规格的电解槽中,在电催化时间 3min,无水硫酸钠 0.04mol/L 的条件下,研究槽电压对 300ml 浓度为 50mg/L 的直接绿模拟废水处理效果的影响,结果见

图 1。

由图 1 可知,两者脱色率均随着槽电压的增大而增大,且铁尾矿的脱色效果较粉煤灰要好,这主要是因为铁尾矿含有的金属氧化物较粉煤灰多,在电催化过程中导电性能更好,电流利用率较高。当槽电压为 6v 时,铁尾矿和粉煤灰的脱色率分别已经达到 96.53%,90.58%,继续加大槽电压,脱色率增长较为平缓。这是因为槽电压是电解反应的动力,其大小直接影响到染料的降解效率,随着槽电压的增大,废水的电流也越大,使更多的粒子电极复极化,增加了工作电极的面积,处理效果越好^[3],综合考虑脱色率和处理成本,选择槽电压为 6v。

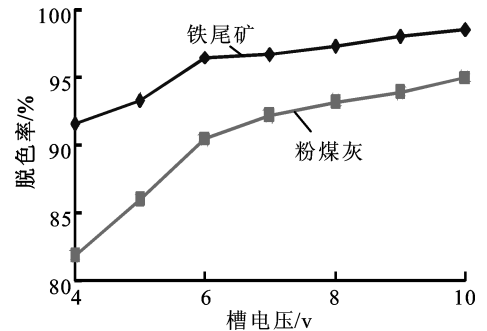


图 1 槽电压的影响

Fig. 1 The influence of the electrolyzer voltage

2.2 电催化时间的影响

分别取铁尾矿、粉煤灰 16g/L 至两个相同规格的电解槽中,在槽电压 6v,无水硫酸钠 0.04mol/L 的条件下,研究电催化时间对 300ml 浓度为 50mg/L 的直接绿模拟废水处理效果的影响,结果见图 2。

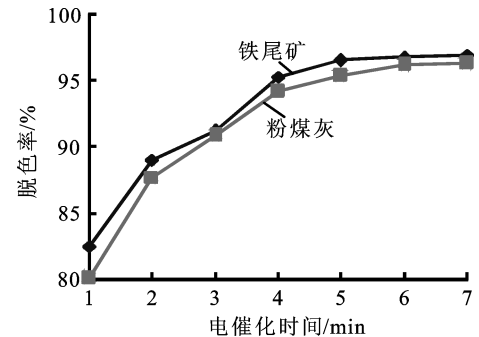


图 2 电催化时间的影响

Fig. 2 The influence of the electrolytic time

由图 2 可以看出,两者的脱色率都随着时间的延长而增大,且铁尾矿的脱色效果较粉煤灰好。当

电催化时间为4min时,脱色率的上升幅度最大,随着电催化时间进一步延长,脱色率趋于平缓。这是因为在反应初期,有机物首先被氧化成中间产物,随着反应的进一步进行,中间产物逐渐被氧化成简单的无机物,甚至成为 CO_2 和 H_2O 。即在4min时,废水中大部分的显色基团已经被降解^[3]。所以选择电催化时间为4min。

2.3 电解质浓度的影响

分别取铁尾矿、粉煤灰16g/L至两个相同规格的电解槽中,在槽电压为6v,电催化时间为4min的条件下,研究电解质浓度对300ml浓度为50mg/L的直接绿模拟废水处理效果的影响,结果见图3。

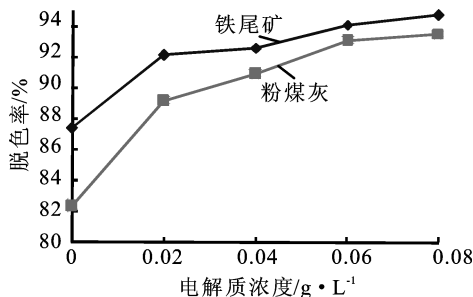


图3 电解质浓度的影响

Fig. 3 The influence of the electrolyte concentration

由图3可知,未投加电解质(无水硫酸钠)时,铁尾矿和粉煤灰的脱色率分别只有87.45%和82.35%。这是因为电解质的投加目的是为了提提高废水的导电率,增强废水的导电性能,促使有机物的快速降解。随着电解质浓度的增加,两者的脱色率均呈增加趋势,当电解质浓度为0.06g/L时,铁尾矿和粉煤灰的脱色率分别达94.16%和93.1%。继续增大电解质浓度,直接绿的脱色率变化趋于平缓,因为随着电解质浓度的增加,电导率增大,则电流变大,使得析氢等副反应加剧,产生大量的气泡,影响电解反应,又因为副反应加剧使得耗电量增加,电流使用效率降低^[3],选择电解质浓度为0.06g/L。

2.4 粒子电极投加量的影响

当槽电压6v,电催化时间为4min,无水硫酸钠0.06mol/L时,研究粒子电极的投加量对300ml浓度为50mg/L的直接绿模拟废水处理效果的影响,结果见图4。

由图4可以看出,三维电极反应器比二维电极

反应器(0g/L)的电催化性能更好,二维电极反应器对直接绿染料的脱色率只有53.93%。将铁尾矿和粉煤灰投加到两极板之间,随着粒子电极投加量的增大,脱色率随之升高。当粒子电极投加量增加到13g/L时,铁尾矿和粉煤灰的脱色率分别已达到94.67%和93.24%,继续增加投加量,直接绿的脱色率变化不大。所以选择13g/L为本研究的粒子电极投加量。

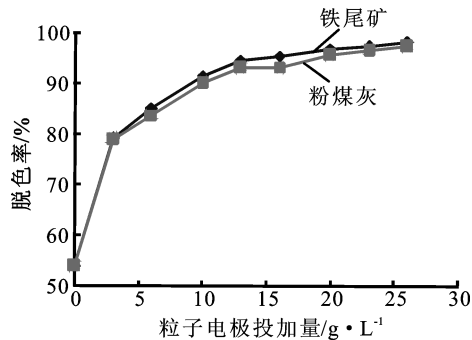


图4 粒子电极的投加量的影响

Fig. 4 The influence of the dosage of the particle electrode

2.5 粒子电极回收利用次数的影响

分别取铁尾矿、粉煤灰13g/L至两个相同规格的电解槽中,当槽电压为6v,电催化时间为4min,无水硫酸钠0.06mol/L时,研究粒子电极的回收利用次数对300ml浓度为50mg/L的直接绿模拟废水处理效果的影响,结果见图5。

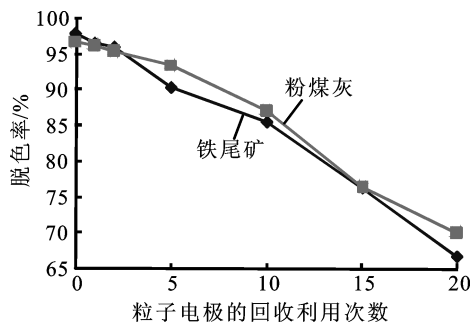


图5 粒子电极回收次数的影响

Fig. 5 The influence of recovery times of the particle electrode

由图5可见,铁尾矿和粉煤灰的脱色率均随着回收次数的增加而降低,且铁尾矿的下降幅度大于粉煤灰的下降幅度。这是因为铁尾矿含有的金属氧

化物较多,在电催化过程中逐渐被消耗。当回收利用次数为 5 次时,铁尾矿和粉煤灰的脱色率分别达 90.39% 和 93.52%,回收次数继续增加,其脱色率急剧降低。这是因为在电解反应过程中,副反应产生的某些物质逐渐粘附在铁尾矿和粉煤灰上,影响其电催化性能。但回收利用次数为 20 次时,铁尾矿和粉煤灰的脱色率仍有 66.67% 和 69.92%,仍有较高的脱色能力。

3 结 论

1. 处理 300ml 50mg/L 的直接绿染料模拟废水的最佳工艺条件是:槽电压 6v,电催化时间 4min,粒子电极投加量 13g/L,电解质浓度为 0.06g/L,去除率最高可达 97.98%。

2. 对比铁尾矿和粉煤灰作为粒子电极时的电催化性能,结果表明:铁尾矿的电催化性能较粉煤灰好,但是回收利用率较粉煤灰低,且在试验本身呈红色,在试验过程中容易引入新的污染物。

3. 通过粒子电极的回收利用试验,发现经过多次回收利用,仍有较高的脱色能力。这证明铁尾矿和粉煤灰不仅可以回收利用,且可以多次再利用,较贵金属氧化物好,降低了处理成本,提高了经济效益。

参 考 文 献:

- [1] 李长海,王元瑞. 印染废水脱色研究的新进展[J]. 吉林工学院学报,1998,19(2):50-55.
- [2] 岳林王,启山,徐美娟,等. 粒子电极对垃圾渗滤液的电催化降解[J]. 水处理技术,2008,34(4):65-68.
- [3] 马宏瑞,王立璇,任健,等. 三维电极对酸性大红 G 的脱色研究[J]. 陕西科技大学学报,2009,27(6):59-63.
- [4] 闫金霞,雷庆铎,王燕. 铁屑-烟道灰内电解法处理模拟分散大红 GS 染料废水[J]. 化工环保,2010,30(3):196-198.
- [5] Bo Wang, Wuping Kong, Hongzhu Ma. Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode[J]. Journal of Hazardous Materials, 146(2007)295-301.
- [6] 李明玉,熊林,张娜,等. 三维电极对水中染料降解脱色处理[J]. 生态环境,2005,14(3):305-308.
- [7] 曹莹,周育红,孙克宁,等. 三维电极在水处理技术中的应用[J]. 黑龙江电力,2001,23(2):125-128.
- [8] 张惠灵,王晶,彭晓兰,等. 不锈钢基 PbO₂ 电极的制备及其降解活性艳兰的研究[J]. 环境工程,2009,27(4):6-9.
- [9] 李亚峰,赵娜,班福忱. 三维电极法处理硝基苯废水[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2009,25(1):148-151.

Study on Electrocatalytic Oxidation Degradation of Dyeing Wastewater with Particle Electrode

YANG Xuan, WANG Xiao-xing, LIU Hai-bo, JI Wei, ZHANG Hui-ling

(Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Study on the electrocatalytic oxidation capacity of particle electrode PbO₂ through degradation experiments of direct green wastewater was conducted. The influence of electrolyzer voltage, electrolytic time dosage of the particle electrode, electrolyte concentration, and recovery times on the chroma removal ratio of simulated wastewater was studied. Contrast analysis was carried out on the electrocatalytic oxidation capacity of tailings and fly ash. The results showed that the removal ratio of 50mg/L direct green wastewater was above 94.98% with electrolyzer voltage of 6v, electrocatalytic time of 4min, tailings dosage of 13g/L and electrolyte concentration of 0.06mol/L. The electrocatalytic oxidation capacity of tailings was better and fly ash, but the recycling was lower than fly ash.

Key words: Particle electrode; PbO₂ electrode; Direct green simulation wastewater