

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2017.06.14

Ti/SnO₂ 电极在苯酚废水降解中的应用

李艳红^{1,2}, 王三反^{1,2}, 李志伟¹

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 兰州交通大学寒旱区水资源综合利用教育部工程研究中心, 甘肃 兰州 730070)

摘要:采用热分解法制备了 Ti/SnO₂ 电极, 以苯酚为目标污染物, 研究苯酚废水在电极上电解的最佳条件、电解一定时间后的电压以及电极的寿命。结果表明, 在电流密度为 190 A/m² 和 pH 值为 2 的条件下, 苯酚溶液初始质量浓度为 70 mg/L, 电解 350 min 后, 苯酚和 COD 的降解效率最高, 分别为 96.80% 和 40%, 苯酚被降解为中间产物, 没有被彻底矿化为 CO₂ 和 H₂O, 此时的电压为 8 V。在 25℃, 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 水溶液中、恒流 500 A/m² 条件下对电极的寿命测试, 电极寿命仅仅为 8 h, 寿命较短。

关键词:热分解法; Ti/SnO₂; 苯酚浓度; 电极寿命

中图分类号: X703.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-6933(2017)06-0092-04

Application of Ti/SnO₂ electrode in degradation of phenol wastewater

LI Yanhong^{1,2}, WANG Sanfan^{1,2}, LI Zhiwei¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization, Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Ti/SnO₂ electrode was prepared by thermal decomposition method. With phenol taken as the goal pollutant, the optimum conditions of electrolysis of phenol wastewater on electrode were studied together with the voltage after electrolysis for a certain time and the lifetime of electrode. The results show that the initial mass concentration of phenol solution was 70 mg/L at the current density of 190 A/m² and pH value of 2. After 350 minutes of electrolysis, the degradation efficiencies of phenol and COD were the highest, 96.80% and 40%, respectively. Phenol was degraded into intermediate product, which was not completely mineralized to CO₂ and H₂O, and the voltage was 8V. The lifetime of the electrode was measured at 25℃, 0.5 mol/L H₂SO₄ solution and 500 A/m² constant flow. The electrode life was only 8 hours and the life was short.

Key words: thermal decomposition method; Ti/SnO₂; phenol concentration; electrode lifetime

含酚废水主要来自煤气洗涤、造纸、木材防腐、炼油、炼焦、合成氨等行业, 该废水危害大、污染范围广, 对农作物、鱼类、水体和人体都会产生严重的危害^[1]。一直以来, 毒性强的含酚废水中酚类化合物的降解是一个难题, 研究苯酚废水降解方法具有十分重要的意义。苯酚废水降解方法有光降解^[2-4]、物

理吸附^[5]、生物处理^[6-7]、超临界水降解^[8]以及电化学降解^[9]等, 近年来发展起来的电化学降解技术, 因其易与其他处理方法相结合、无二次污染以及设备体积较小等优势而受到广泛关注^[1]。

通常情况下将苯酚质量浓度高于 1 000 mg/L 以上的废水称为高浓度废水。对高浓度苯酚废水的常

基金项目: 国家自然科学基金(21466019); 国家科技支撑计划(2015BAE04B01)

作者简介: 李艳红(1987—), 女, 助教, 硕士, 主要从事膜分离和膜电积方面的研究。E-mail: 864879928@qq.com

规处理方法是先回收酚,使浓度低于 300 mg/L 后再进行后续处理,成本较高,对于高浓度废水直接采用电解法的研究比较少。崔玉虹等^[10]研究了掺杂 Sb 的 Ti/SnO₂ 电极,发现 Ti/SnO₂ 电极可在较短的时间内将苯酚彻底降解。马长宝等^[11]对高浓度苯酚在石墨电极上电解特性进行了研究。近年来,研究者制备了 Ti/SnO₂ 电极或以掺杂为主的 Ti/SnO₂ 电极,发现其具有良好的电催化性能和电导率^[12-14],可应用于有机合成及工业废水处理。因此,本研究选用了制备的 Ti/SnO₂ 电极作为电催化降解的阳极,研究低浓度苯酚废水经过电解后降解的效率以及降解的充分程度。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)(广东光华科技股份有限公司);草酸(吴江市飞腾精细化工有限公司);硫酸(东莞市盛能化工有限公司);乙醇(红磷化工有限公司);四氯化锡(SnCl₄)(上海中泰化学试剂有限公司);苯酚(广东光华科技股份有限公司)。以上试剂均为分析纯,试验过程中的所有电解溶液用去离子水配置。光学读数分析天平(常州国华电器有限公司);KQ-200VDL 型分体式三频数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);线性直流稳流电源(佛山威捷电子设备制造厂);电热鼓风干燥箱(上海金沪电热仪器厂);万用电炉(北京科伟永新仪器有限公司);马弗炉(郑州市德众器械仪器厂);755B 型紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)。试验废水为自制模拟苯酚废水,初始质量浓度为 65 mg/L 和 70 mg/L。

1.2 试验方法

1.2.1 电极的制备

将 50.0 mm × 10.0 mm × 1.0 mm 的钛板先用 360 目砂纸打磨,再用 600 目砂纸打磨,待表面光滑后置于超声波清洗器中,用 10% 的 NaOH 溶液超声清洗 1 h,以除去钛基体表面的油分。接着置于 10%

的草酸溶液中沸腾蚀刻 2 h,以形成均匀粗糙的表面,最后用酒精清洗,置于无水乙醇中保存备用。

草酸蚀刻钛基体过程中,颜色由无色变成浅黑色,最后变成深黑色,主要原因是草酸对钛板蚀刻的过程中生成了可溶性的草酸钛。草酸蚀刻过程中草酸颜色的变化见图 1。将 SnCl₄ 的醇溶液涂刷在预处理过的钛板上,置于 100℃ 烘箱中 10 min 烘干,再置于 600℃ 的马弗炉中热分解 10 min,重复上述过程 10 次,最后一次放入 600℃ 的马弗炉中热分解 1 h。

1.2.2 苯酚降解试验

在 25℃ 条件下,采用自制的电解槽,以制备的电极 Ti/SnO₂ 为阳极,钛板为阴极,分别对初始质量浓度为 65 mg/L 和 70 mg/L 苯酚溶液进行降解试验,以 0.5 mol/L NaCl 为支持电解质,添加该盐的目的是提高导电率,使启动电压降低,提高经济效益。以 755B 型紫外可见分光光度计检测降解过程中苯酚浓度的变化,同时采用 GB 11914—1989《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》测定 COD 的变化。试验持续运行 360 min,调解极板间距 1.5 cm,每隔 20 min 取样分析苯酚和 COD 的浓度的变化。

1.2.3 电极寿命的测试

用制备的 Ti/SnO₂ 为阳极,钛板为阴极,测定电极在 25℃,0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 水溶液中和恒流 500 A/m² 条件下的电极寿命,槽电压上升 6 V,视为电极失效。

2 结果与分析

2.1 pH 值对苯酚和 COD 去除效果的影响

在电流密度为 90 A/m²,苯酚初始质量浓度分别为 65 mg/L 和 70 mg/L 的条件下,支持电解质为 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液进行电解,溶液的 pH 分别为 2 和 4,试验结果见图 2~3。

由图 2~3 可见,苯酚初始质量浓度是 65 mg/L 或 70 mg/L 时,虽然 pH 为 2 时的电压均大于 pH 为 4 时的电压,但 pH 值为 2 的苯酚和 COD 去除率都比 pH 值为 4 的去除率高,因此,最优 pH 值确定为 2。

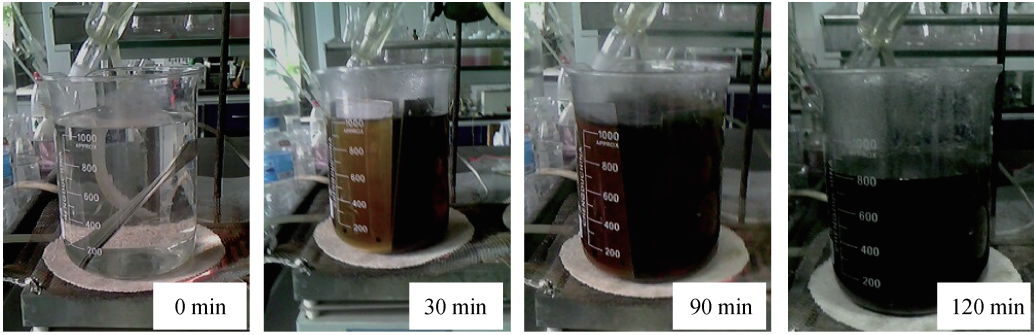
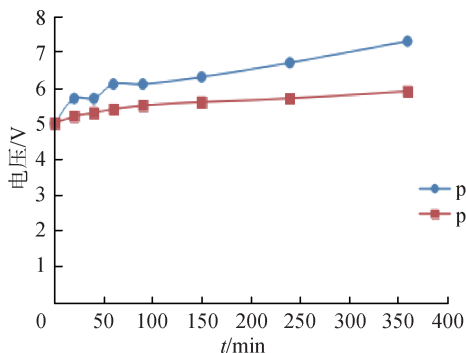
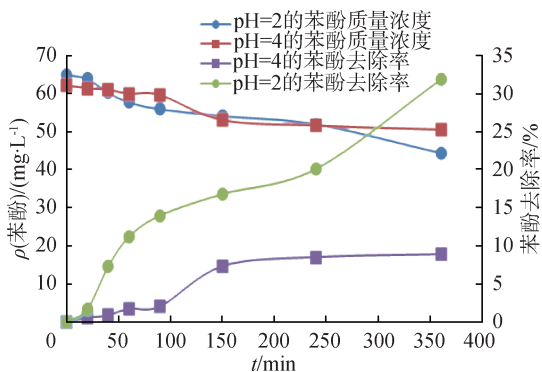


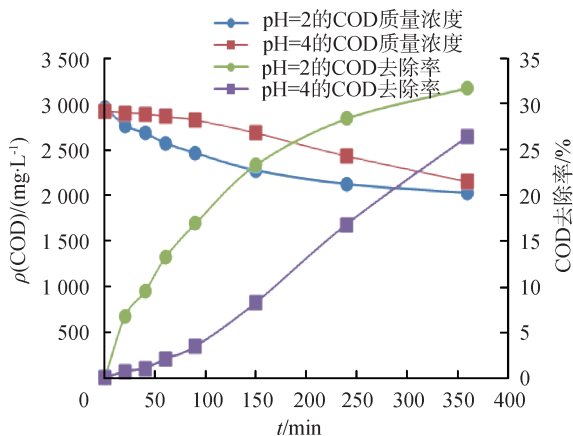
图 1 钛基体被蚀刻过程中草酸颜色随时间的变化



(a) 电压随时间变化曲线

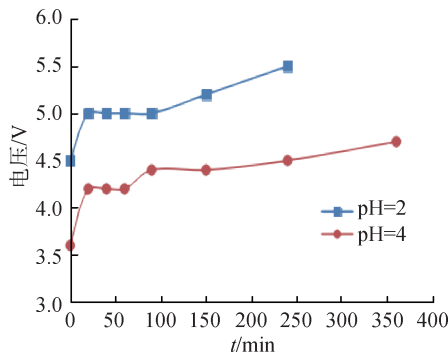


(b) 苯酚质量浓度和去除率随时间变化曲线

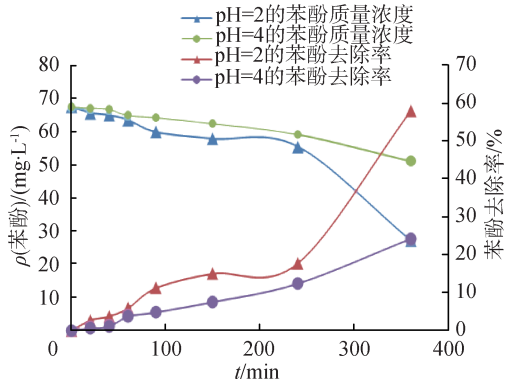


(c) COD 质量浓度和去除率随时间变化曲线

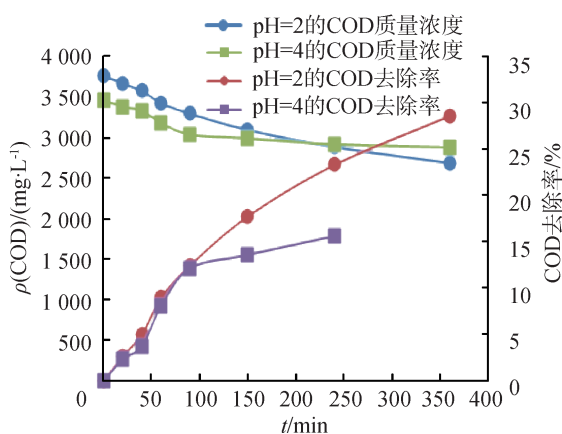
图 2 65 mg/L 苯酚溶液电解结果



(a) 电压随时间变化曲线



(b) 苯酚质量浓度和去除率随时间变化曲线



(c) COD 质量浓度和去除率随时间变化曲线

图 3 70 mg/L 苯酚溶液电解结果

2.2 苯酚初始浓度对苯酚和 COD 去除效果的影响

在电流密度为 90 A/m^2 的条件下,苯酚初始质量浓度分别为 65 mg/L 和 70 mg/L ,支持电解质为 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液进行电解,溶液的 pH 值为 2,试验结果见图 4。

由图 4 可见,经过 350 min 降解,初始浓度为 70 mg/L 的苯酚去除率比初始浓度为 65 mg/L 升高 26.22% ,COD 降解效率降低 3.11% ,电压升高 1.8 V ,因此,苯酚的初始浓度定为 70 mg/L 。

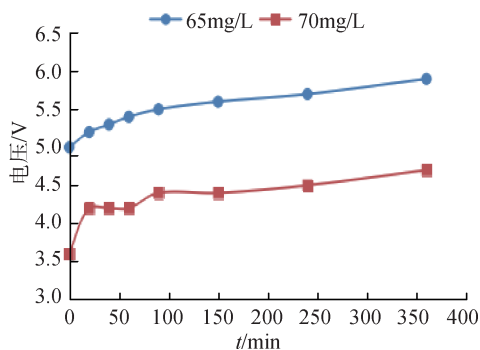
2.3 电流密度对苯酚和 COD 去除效果的影响

在电流密度分别为 90 、 140 、 190 、 205 和 220 A/m^2 的条件下,对苯酚初始浓度为 70 mg/L , pH 值为 2,支持电解质采用 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液进行电解,

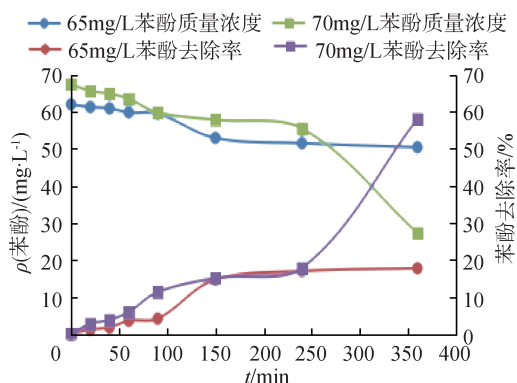
试验结果见图 5。由图 5 可见,在电流密度为 190 A/m^2 的条件下,苯酚和 COD 的降解效率最高,而电压相对较低。另外,在电极寿命测试过程中,经过 8 h 的持续运行,电极表面严重脱落,电极彻底被摧毁。

3 结 论

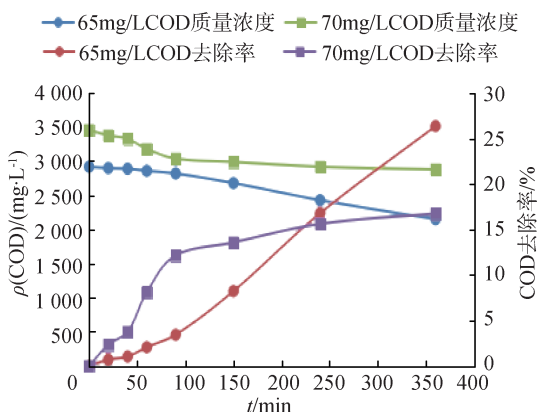
a. 对初始质量浓度为 65 mg/L 和 70 mg/L 的苯酚溶液分别在不同 pH 值和不同电流密度条件下进行电解,试验结果表明,在苯酚初始质量浓度为 70 mg/L , pH 值为 2,电流密度为 190 A/m^2 的条件下,苯酚的降解效率最高为 96.80% ,此时的电压为 8 V 。



(a) 电压随时间变化曲线



(b) 苯酚质量浓度和去除率随时间变化曲线



(c) COD 质量浓度和去除率随时间变化曲线

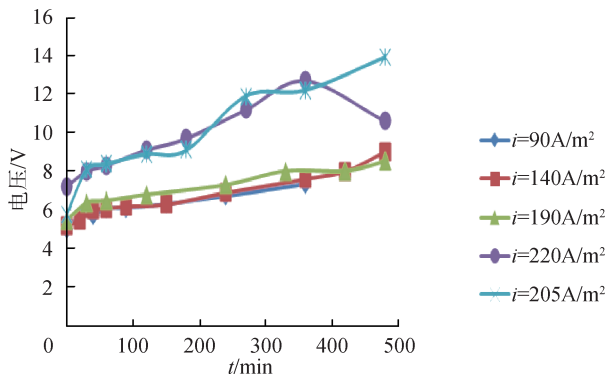
图 4 不同苯酚初始浓度电解试验结果

b. 当苯酚的去除率为 96.80% 时, COD 的去除率为 40%。苯酚降解过程中没有被彻底矿化为 CO_2 和 H_2O , 而是被氧化成为中间产物, 如丁烯二酸、邻苯醌、己二酸、1,4-苯醌、羧酸以及脂肪酸等。

c. 电极寿命较短, 仅为 8 h。因此, Ti/SnO_2 电极作为苯酚电解过程中使用的阳极, 如何提高电极寿命也是今后研究的重点。

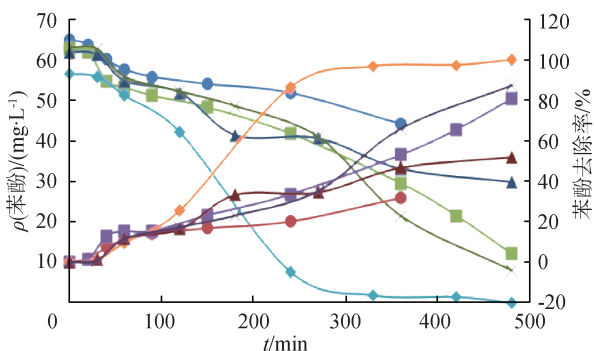
参考文献:

[1] 司银平. 含不同中间层 $\text{Ti}/\text{Sb}-\text{SnO}_2$ 电极对苯酚的电催化性能研究及其表征[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.

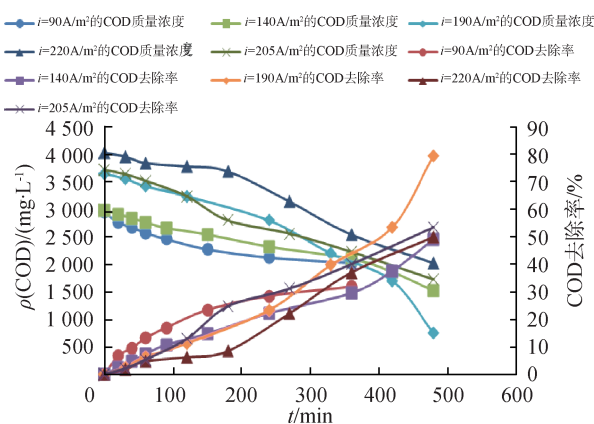


(a) 电压随时间变化曲线

$i=90\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚质量浓度 $i=140\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚质量浓度
 $i=190\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚质量浓度 $i=220\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚质量浓度
 $i=205\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚质量浓度 $i=90\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚去除率
 $i=140\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚去除率 $i=190\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚去除率
 $i=220\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚去除率 $i=205\text{A}/\text{m}^2$ 的苯酚质量去除率



(b) 苯酚质量浓度和去除率随时间变化曲线



(c) COD 质量浓度和去除率随时间变化曲线

图 5 不同电流密度条件下试验结果

[2] 朱凌峰, 罗琳, 蒋宏国, 等. Fenton 试剂在微波条件下处理稻壳热解发电含酚废水的试验[J]. 水资源保护, 2010, 26 (3): 53-56. (ZHU Lingfeng, LUO Lin, JIANG Hongguo, et al. Experiment on treatment of phenol-containing water from the generation of electricity of rice hull pyrolysis with Fenton reagent in the condition of microwaves [J]. Water Resources Protection, 2010, 26 (3): 53-56. (in Chinese))

[3] CHEN X, GAO F, CHEN G. Comparison of Ti/BDD and $\text{Ti}/\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$ electrodes for pollutant oxidation [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35 (2): 185-191.

(下转第 101 页)

[9] BRADFORD M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding [J]. Analytical Biochemistry, 1976, 72 (1/2) : 248-254.

[10] FALESF W. The assimilation and degradation of carbohydrates by yeast cells [J]. Journal of Biological Chemistry, 1951, 193 (1) : 113-124.

[11] KORSHING V, LIC W, BENJAMIN M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory [J]. Water Research, 1997, 31 (7) : 1787-1795.

[12] NOWICKA B, PLUCIŃSKI B, KUCYŃSKA P, et al. Physiological characterization of *Chlamydomonas reinhardtii* acclimated to chronic stress induced by Ag, Cd, Cr, Cu and Hg ions [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2016, 130 : 133-145.

[13] GONG Y, CHOU H N, TU C D, et al. Effects of arsenate on the growth and microcystin production of *Microcystis aeruginosa* isolated from Taiwan as influenced by extracellular phosphate [J]. Journal of Applied Phycology, 2009, 21 (2) : 225-231.

[14] FAWZYM A. Phycoremediation and adsorption isotherms of cadmium and copper ions by *Merismopedia tenuissima* and their effect on growth and metabolism [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2016, 46 : 116-121.

[15] 张皓. 无机氮磷和重金属镉对细基江蓠繁枝变型生理生化影响的初步研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2009.

[16] 陈建中, 刘志礼, 李晓明, 等. 温度、pH 和氮、磷含量对铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 生长的影响 [J]. 海洋与湖沼, 2010, 41 (5) : 714-718. (CHEN Jianzhong, LIU Zhili, LI Xiaoming, et al. Effects of temperature, pH, nitrogen and phosphorus on growth of *Microcystis Aeruginosa* [J]. Oceanologia Et Limnologia Sinica, 2010, 41 (5) : 714-718. (in Chinese))

[17] 张亚楠. 绿色巴夫藻的重金属胁迫效应及吸附能力的研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2003.

[18] 杨璨. 三种环境内分泌干扰物对铜绿微囊藻生长及生理的影响 [D]. 上海: 上海交通大学, 2014.

[19] 邹安琪, 赵伟华, 李青云, 等. 铜绿微囊藻对 Cd^{2+} 胁迫的生理生化响应 [J]. 人民长江, 2016, 47 (16) : 20-25. (KUAI Anqi, ZHAO Weihua, LI Qingyun, et al. Physiological and biochemical responses of *Microcystis Aeruginosa* to Cd^{2+} [J]. Yangtze River, 2016, 47 (16) : 20-25. (in Chinese))

(收稿日期: 2016-12-28 编辑: 徐 娟)

(上接第 95 页)

[4] DUVERNEUIL P, MAURY F, PEBERE N, et al. Chemical vapor deposition of SnO_2 coatings on Ti plates for the preparation of electrocatalytic anodes [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 151 (1) : 9-13.

[5] 李鲜珠, 沈玉冰, 马溪平, 等. 苯酚降解菌筛选及降解特性研究 [J]. 水资源保护, 2015, 31 (3) : 22-26. (LI Xianzhu, SHEN Yubing, MA Xiping, et al. Screening of phenol-degradation bacteria and study of its degradation characteristics [J]. Water Resources Protection, 2015, 31 (3) : 22-26. (in Chinese))

[6] ADAMS B, TIAN M, CHEN A. Design and electrochemical study of SnO_2 based mixed oxide electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54 (5) : 1491-1498.

[7] FENG J, JOHNSON D C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: titanium substrates for pure and doped lead dioxide films [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138 (11) : 3328-3337.

[8] 崔玉虹, 冯玉杰, 刘峻峰. Sb 掺杂钛基 SnO_2 电极的制备、表征及其电催化性能研究 [J]. 功能材料, 2005, 36 (2) : 234-237. (CUI Yuhong, FENG Yujie, LIU Junfeng. Preparation and characterization on Sb doped Ti-base SnO_2 electro-catalytic electrodes [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 36 (2) : 234-237 (in Chinese))

[9] 马长宝, 王栋, 周集体, 等. 高浓度苯酚在石墨电极上电解特性的研究 [J]. 环境科学与技术, 2003, 26 (增刊 1) : 11-12. (MA Changbao, WANG Dong, ZHOU Jiti, et al. The study on electrolytic characteristics of phenol on graphite electrode [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 26 (sup1) : 11-12. (in Chinese))

[10] 王静, 冯玉杰, 刘正乾. 稀土 Gd 掺杂对 SnO_2 电催化电极性能影响的研究 [J]. 功能材料, 2005, 36 (6) : 877-880. (WANG Jing, FENG Yujie, LIU Zhengqian. Study of the influences of Gd doping on the characteristics of SnO_2 catalytic electrodes [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36 (6) : 877-880. (in Chinese))

[11] 石绍渊, 孔江涛, 朱秀萍, 等. 钛基 Sn 或 Pb 氧化物涂层电极的制备与表征 [J]. 环境化学, 2006, 25 (4) : 429-434. (SHI Shaoyuan, KONG Jiangtao, ZHU Xiuping, et al. Preparation and characterization of Ti-based Sn and Pb oxides electrodes [J]. Environmental Chemistry, 2006, 25 (4) : 429-434. (in Chinese))

[12] 杨丽娟, 田玫, 崔瑞海, 等. 苯酚在 $Ti/Sb_2O_5-SnO_2/PbO_2$ 电极上的降解 [J]. 功能材料, 2007, 38 (9) : 3349-3351. (YANG Lijuan, TIAN Mei, CUI Ruihai, et al. The degradation of phenol in $Ti/Sb_2O_5-SnO_2/PbO_2$ electrode [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38 (9) : 3349-3351. (in Chinese))

(收稿日期: 2017-01-06 编辑: 王 芳)

[9] 马长宝, 王栋, 周集体, 等. 高浓度苯酚在石墨电极上电