

活性炭-纳米二氧化钛电催化氧化处理染料废水

刘占孟¹ 桑义敏² 杨润昌³

(1. 华东交通大学环境工程系, 江西南昌 330013; 2. 北京石油化工学院环境工程系, 北京 102617; 3. 湘潭大学环境工程系, 湖南湘潭 411105)

摘要 采用吸附、焙烧法制备活性炭-纳米二氧化钛催化剂, 对偶氮染料甲基橙溶液进行电催化氧化降解实验。考察催化剂量、槽电压、pH 值、电解质浓度、反应时间等因素对处理效果的影响, 探讨该法对 COD 和色度的去除机制, 并以水杨酸为探针性物质, 推测出电催化氧化过程中羟基自由基·OH 的产生。

关键词 甲基橙; 电催化氧化; 羟基自由基; 有机废水; 废水处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2006)03-0068-04

Study on the degradation of dye wastewater by electro-catalytic oxidation method with catalytic of nanometer titanium dioxide-loaded active carbon

LIU Zhan-meng¹, SANG Yi-min², YANG Run-chang³

(1. Department of Environmental Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 3. Department of Environmental Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract Nanometer titanium dioxide-loaded active carbon, which was prepared by adsorption and roasting method, was used as an activator in the electro-catalytic degradation experiment of methyl orange solution, an azo dye. Based on the effects of activator amount, applied voltage, pH value, electrolyte concentration and reaction time on the treatment efficiency, the removal mechanisms of COD and chroma were discussed. Furthermore, salicylic acid was used as a probe to discuss the generation of hydroxyl radical.

Key words methyl orange; electro-catalytic oxidation; hydroxyl radicals; organic wastewater; wastewater treatment

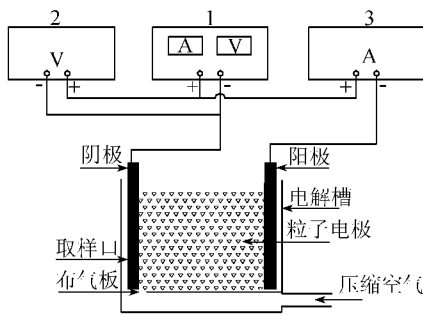
当前, 利用电催化技术处理废水中难降解有机物备受青睐。该法通过电催化过程中产生的氧化性极强的羟基自由基·OH 与有机物之间的加合、取代和电子转移等使污染物矿化, 具有易建立密闭循环和无二次污染等优点^[1-3]。

多孔性惰性吸附剂活性炭是近年备受关注的吸附载体, 有很强的吸附能力。二氧化钛作为半导体, 易被激发出或得到电子, 电催化过程中可以在水中产生·OH 等, 是迄今为止最为广泛的、理想的光电催化剂^[4-7]。

1 实验部分

1.1 实验装置

电催化反应器(图 1)主要由两个平板电极(阴



1—WYK-305 型晶体稳压电源 2—C31-V 型电压表;
3—C31-A 型电流表

图 1 电催化氧化反应系统

极和阳极, 表面积均为 30 cm²) 催化粒子电极(活性炭负载二氧化钛催化剂, 粒径 3 ~ 4 mm) 压缩空气和槽体组成。阳极(钛板)和阴极(石墨)起起馈电极

作用,压缩空气通过底部的多孔板向该反应器内曝气,以直流方式外加电压。

1.2 实验方法

两电极间加入定量处理好的催化剂和配置好的废水溶液(每次实验取 200 mL),打开空气阀调节空气流量,同时于主电极两端施加一定的电压开始电催化氧化,每隔一定时间取槽内溶液进行分析。

1.3 催化剂制备

实验以硫酸钛 $Ti(SO_4)_2$ 和活性炭(柱状)为原料。实验过程是将一定量的活性炭加入到一定浓度的硫酸钛溶液中,搅拌吸附一定时间后所得固体,在 $80^{\circ}C$ 下烘干 12 h,然后在 $250^{\circ}C$ (大气)及 $350^{\circ}C$ (N_2) 温度下分别煅烧 3 h^[8]。

2 结果和讨论

2.1 实验影响因素分析

2.1.1 催化剂用量的影响

根据资料与初步实验,固定反应条件:甲基橙质量浓度为 200 mg/L ,槽电压 10 V ,电解质($NaSO_4$)浓度 10 g/L ,pH 值为 5,改变催化剂用量,电催化氧化效果如图 2 所示。

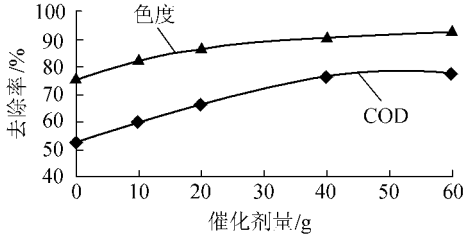


图 2 催化剂对去除率的影响

增加催化剂用量,色度去除率和 COD 去除率都提高。实验所用催化剂已预先用染料多次重复浸泡达到饱和吸附,色度和 COD 去除率仍随着催化剂的增加而提高,因而催化剂的作用已不是单纯的吸附。在多维电极系统中,在起馈电极的作用下,活性炭-纳米二氧化钛催化剂形成无数微电极,微电极对吸附在催化剂上的有机物产生电催化氧化作用,使催化剂得以部分再生,恢复其吸附能力。在不断的吸附-氧化降解作用下,有机物的色度和 COD 逐渐被去除,催化剂用量越多,形成活性炭-纳米二氧化钛微小电极越多,反应面积越大,被氧化分解的有机物越多。

2.1.2 槽电压的影响

外加槽电压是电解反应的驱动力,只有当施加在催化电极的电压大于分解电压时,才有反应电流出现。其他实验条件不变,改变槽电压,电催化降解效果随着外加电压的增大而增加,当外加电压增大到 15 V 时,COD、色度去除率接近于最大值,继续增大电压对去除率增加不大(见图 3),这有可能是电

压增大导致了副反应的发生。当电压过高时,大量能耗消耗于副反应,因此无论从安全或经济角度,都应采用较低的槽电压。

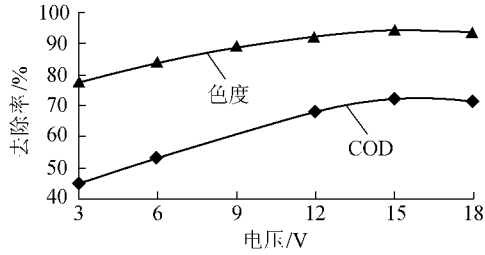


图 3 槽电压对去除率的影响

2.1.3 pH 值的影响

溶液的酸碱性(pH 值)是电催化系统中重要的影响因素,对有机物降解有着显著的影响。如图 4 所示,COD、色度的去除率在 pH 值为 3 的条件下最佳,去除率随着 pH 值的增大迅速降低。这有可能是因为在酸性条件下 O_2 更容易还原产生 H_2O_2 的缘故。

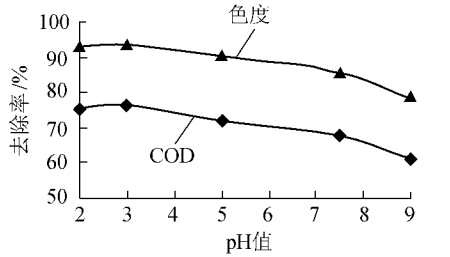


图 4 pH 值对去除率的影响

2.1.4 电解质浓度的影响

由图 5 可知,COD、色度的去除率是先升高后降低。COD 的变化趋势可用电解质扩散-迁移机理来解释。当 Na_2SO_4 浓度较低时,溶液的离子浓度很低,导致通过溶液的电流太小,电解反应不易发生。随着离子浓度的增大,电流逐渐增大,COD 去除率逐渐增至最大值。当 Na_2SO_4 浓度增至一定程度后,通过溶液的电流超过限制电流,此后离子扩散效应将随着离子浓度的增大而变小,溶液的传质条件恶化^[9],因此 Na_2SO_4 浓度的继续增加会造成去除率的下降。

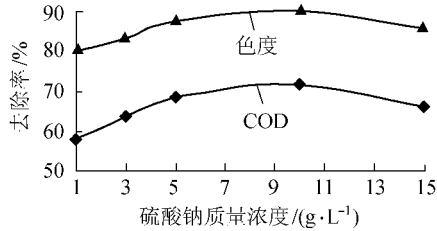


图 5 电解质浓度对去除率的影响

2.1.5 处理时间的影响

由图 6 可知,处理时间对去除率的影响表现为随着处理时间的增长,去除率逐渐提高,60 min 内 COD 去除率达到 75% 以上,色度基本去除。实验表明:电催化氧化降解甲基橙反应为一级反应。

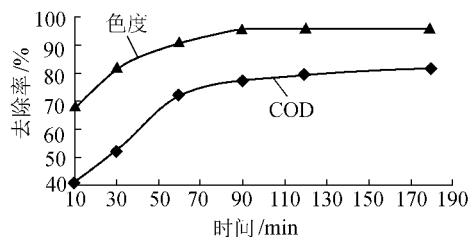
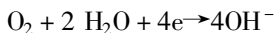


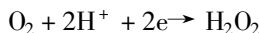
图6 反应时间对去除率的影响

2.2 电催化反应机理

在电催化反应体系中,由起馈电极的作用,形成无数个活性炭-纳米二氧化钛微小电极,电解产生的 O_2 或压缩空气提供的 O_2 在阴极上通过两电子还原生成 H_2O_2 ^[10],在碱性溶液中氧发生四电子还原反应:



在酸性溶液中氧发生二电子还原反应,生成过氧化氢:



分子氧和催化剂在电化学过程中起重要作用,活性炭-负载纳米 TiO_2 的催化作用主要在于其表面的具有强氧化性的空穴。空穴具有很强的俘获电子的能力,可以夺取半导体颗粒表面的有机物或溶剂中的电子。水溶液中发生氧化反应时,在半导体表面 H_2O_2 容易失去电子形成强氧化性的 $\cdot OH$ ^[11]。由于 H_2O_2 是有效的导带电子俘获剂,本身能提供 $\cdot O$ 和 $\cdot OH$,故半导体催化剂和电催化产生 H_2O_2 等活性氧化剂具有协同作用^[12],所以 TiO_2 对有机物的氧化降解具有明显的催化作用。而活性炭作为 TiO_2 载体,可以通过吸附作用使有机物在其表面上富集,而吸附物在电催化氧化作用下可以在吸附过程中不断进行氧化降解,所以不受饱和吸附量的限制。惰性吸附剂和 TiO_2 催化性能的稳定性保证了该催化剂在催化氧化过程中能反复使用。压缩空气增强了 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 羟基自由基与污染物质的传质效应。

由上述分析可知,在电催化氧化系统产生具有强氧化性的活性物质如 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 等,在活性炭-纳米二氧化钛电催化氧化系统处理染料废水时,染料废水中的有机物与 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 发生氧化还原反应及自由基链反应,从而使模拟废水的 COD 和色度得到降低。

2.3 甲基橙降解产物研究

对不同电解时间的溶液测其紫外至可见光区的吸光度,得不同降解时间的吸收光谱图。由图7可知,该分子具有3个吸收峰,分别在480 nm、280 nm、和230 nm处。在波长6条曲线480 nm处的吸收峰是甲基橙的 $-N=N-$ 显色基团产生的吸收峰,其衰减最快,这也解释了 COD 去除率慢于色度去除率的原因。而在280 nm和230 nm处由苯环共轭体系

产生的吸收峰,衰减较慢。降解60 min后480 nm处特征吸收峰基本消失,通过GC-MS检测未发现甲基橙的存在,说明其全部被降解。

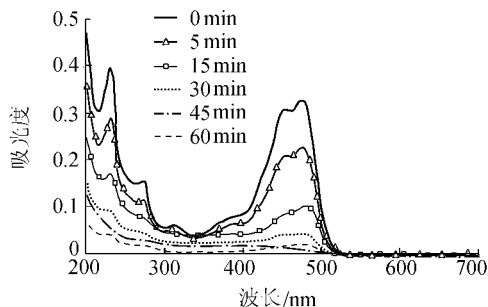


图7 不同降解时间的甲基橙吸收曲线

2.4 羟基自由基的探讨

水杨酸作为探针性物质测定羟基自由基,它与羟基自由基反应生成2,3-二羟基苯甲酸,经一系列处理后,在波长 λ 为510 nm有特征吸收,通过测定吸光度,可以间接测定反应体系中生成的羟基自由基的量^[13]。

分别配置200 mg/L、500 mg/L水杨酸溶液200 mL。在电催化氧化过程中,定时取样1.00 mL于10.00 mL锥形瓶中,加6 mol/L的盐酸10.50 mL,0.5 g NaCl 2.00 mL蒸馏水混合均匀,待NaCl全部溶解后,加入5.00 mL乙醚充分混合均匀,静置萃取后取上层乙醚3.50 mL于预先烘干的锥形瓶中,40℃恒温水浴中蒸发至干,加入10%的三氯乙酸0.15 mL、10%的钨酸钠0.25 mL、亚硝酸钠0.25 mL(临用前配置),放置5 min后,加入1 mol/L的氢氧化钠0.5 mL,滴加去离子水至10 mL,混合均匀,于510 nm处测其吸光度,实验结果如图8所示。

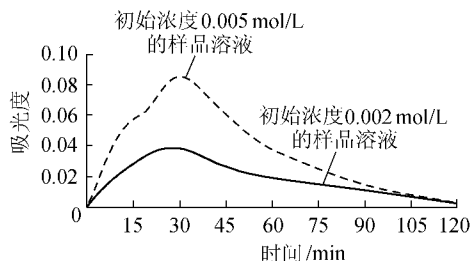


图8 水杨酸溶液电解过程中吸光度变化曲线

在反应开始30 min内,电解过程中生成的2,3-二羟基苯甲酸随着电解时间的延长而增加,在随后的反应体系中2,3-二羟基苯甲酸的量逐渐减少,乃至消失,这是2,3-二羟基苯甲酸继续被氧化、芳环断开、生成脂肪酸、并进一步氧化成二氧化碳和水的结果。

3 结论

a. 活性炭-纳米二氧化钛催化剂在电催化过程中能有效降解有机物,降解机理主要是基于生成的 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 的氧化作用。

b. 电催化氧化效率受电解时间、pH 值、电压、催化剂量、电解质浓度等因素的影响,电解效果随着电解时间的延长、催化剂的增加而升高,低 pH 值有利于电催化氧化过程中 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 的生成。

c. 电催化反应器由无数个活性炭-纳米二氧化钛电极组成,因而电极的有效面积增大,反应物的迁移距离缩短,电解速率加大,电解效率提高;压缩空气为阴极反应提供了分子氧,并强化了废水与微电极的传质过程。

参考文献：

[1] BRILLAS E. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes[J]. Water Res, 2000, 34(8):2253-2262.

[2] FOCKEDY E. Coupling of anodic and cathodic reaction of phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes [J]. Water Res 2002, 36(5):4169-4175.

[3] RAGNINI C A R. Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrolytic metal ion removal[J]. Water Res, 2000, 34(13):3269-3276.

[4] WALDNER G. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes [J]. Chemosphere, 2003, 50(8):989-998.

[5] TAI Cheng-an. Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor[J]. Chemosphere, 2002, 46(6):897-903.

[6] TSUKASA T. Effects of adsorbent used supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide [J]. Enviro Sci Technol, 1996, 30(4):1275-1281.

[7] SHEN Z. Catalytically assisted electrochemical oxidation of dye acid red [J]. Water Environ Res, 2002, 74(2):117-121.

[8] 李学萍. 活性炭载体对 TiO_2 光催化降解 $Cl_2CHCOOH$ 性能的影响[J]. 感光科学与光化学, 2001, 19(3):165-168.

[9] YUTAKA S. Measurement of mass transfer coefficients with an electrochemical method using dilute electrolyte solutions[J]. Water Res, 1994, 28(1):9-16.

[10] 陈震. 溶液 pH 及电流浓度对电化学法生成羟基自由基降解机制的影响[J]. 环境科学研究, 2002, 15(3):42-44.

[11] 申哲民. 电催化氧化中的三种催化材料处理酸性红 B 染料的比较研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(1):55-58.

[12] 冀小元. $H_2O_2-Fe^{2+}/TiO_2-H_2SO_4$ 体系处理有机溶剂的研究[J]. 上海环境科学, 1996, 15(8):34-36.

[13] 钟萍. 光助 Fenton 试剂法氧化处理煤油废水溶液[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5):460-463.

(收稿日期 2004-11-17 编辑 舒建)

(上接第 67 页)损失随时间逐渐增加。进水为污水时,滤速 6 m/h 的过滤水头损失较小,10 m/h 时水头损失较大。而进水为自来水配置时,与其他周期相比水头损失增加很小,由此可见水头损失主要由水中其他杂质引起。可以看出,在合适的滤速下,特别是对进水中的其他杂质作适当预处理,树脂的过滤水头能够控制在一个较低数值,从而可以节约能耗。

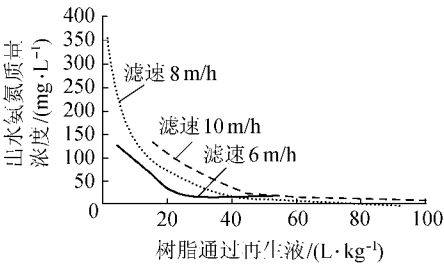


图 6 树脂再生情况

3 结论和建议

KDF 树脂对水中的氨氮具有良好的去除能力;KDF 树脂去除水中氨氮可采用正向过滤方式,建议以滤速 6 m/h 为宜。树脂可采用食盐水反冲洗,再生效果好,再生率可达 99%,简单易行,可长期重复使用。因此,KDF 树脂在水处理中有着广泛的应用前景。可以应用于污水厂局部改造,特别是用于冬季改善污水厂出水和回用水水质。

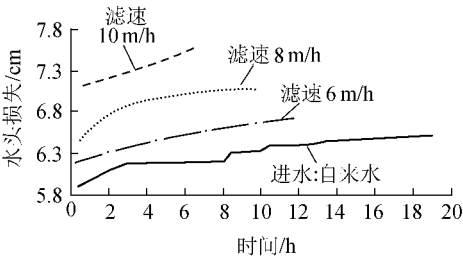
参考文献：

[1] 周增炎,高廷耀.传统活性污泥法污水厂增加脱氮功能的研究[J].同济大学学报, 2003, 31(10):1229-1331.

[2] 吴志超,麦穗海,杨彩凤,等.沸石吸附去除城市污水厂初沉池出水中氨氮的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 2(11):47-49.

(收稿日期 2004-12-08 编辑 舒建)

图 5 过滤水头随时间的变化



2.3 树脂过滤后的再生情况

在各周期吸附试验结束后,都用 20% 食盐水在不同滤速下进行了再生,并进行了反冲洗,反冲时膨胀率保持在 70%。再生时每隔一定时间测定出水氨氮浓度,并记录再生液通过量。再生情况如图 6 所示。再生完毕后,将测定的出水氨氮总量与进水氨氮总量进行计算,得树脂的再生率。树脂连续使用两个月,平均再生率可达 99% 以上,有良好的再生性能;再生液易于配置,再生工作简单易行,因此树脂可长期重复使用。