

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2019.01.005

Co-La 改性 Ti 基板阳极电催化降解废水甲基橙

郑志功, 张志刚, 陈杨青, 蒋晓瑜, 史荣会, 牛佳

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

摘要: 采用 Co-La 二元氧化物为活性涂层自制 Ti 基涂层电极, 通过电催化降解模拟废水中的甲基橙分别考察电解质质量浓度、初始溶液 pH、电压等不同因素对废水中甲基橙去除率的影响, 并分析其原因。

关键词: Co-La/Ti 电极; 甲基橙; 电催化降解

中图分类号: X703.1、X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-4348(2019)01-0023-06

Electro-catalytic degradation of methyl orange in wastewater by Co-La/Ti electrode

ZHENG Zhigong, ZHANG Zhigang, CHEN Yangqing, JIANG Xiaoyu, SHI Ronghui, NIU Jia
(School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118)

Abstract: Ti-based coated electrodes were made with Co-La as active coatings. The effects of different factors, such as electrolyte mass concentration, initial solution pH and voltage, on the removal rate of methyl orange in wastewater were investigated by electrocatalytic degradation of methyl orange in simulated wastewater.

Keywords: Co-La/Ti electrode; methyl orange; electro-catalytic degradation

印染等过程会产生大量的甲基橙废水, 其色度深、有机物浓度高、污染严重^[1-2]。甲基橙是一种颜色较深的偶氮类化合物, 在环境中容易被降解产生芳香胺等易致癌类物质^[3], 对环境危害极大, 因此需经有效处理后方可排放至水体中。

电化学催化降解是处理甲基橙等染料废水的主要方法之一^[4-5], 可通过电极在水中电解产生的氧化活性物或阳极直接电化学降解有机污染物^[6], 其在工业上具有能耗低、占地小、处理条件较为简单、不会产生二次污染等优点^[7-8]。合适的电极材料可以提高难降解有机物的降解效率。

研究采用稀土元素 Co-La 二元氧化物为活性涂层(尚未查到该二组分电极电催化降解模拟废水中甲基橙的研究), 自制 Ti 基涂层电极, 电催化降解模拟废水中的甲基橙, 通过实验验证电极的有效性, 选取合适的电解质, 依次考察初始电解质

浓度、初始溶液 PH、电压等工艺条件对模拟废水中甲基橙去除率的影响。

1 实验部分

1.1 实验设备与分析仪器

Cary50 型紫外可见分光光度计, 美国瓦里安中国有限公司; CHI760C 电化学工作站, 上海辰华仪器公司; PHB-10 笔式酸度计, 上海虹益仪器仪表有限公司; C-MAG HS4 磁力搅拌器, 德国 IKA 集团。

1.2 材料与试剂

甲基橙(天津市瑞金特化学品有限公司, A.R.); NaCl、Na₂SO₄(广东光华科技股份有限公司, A.R.); NaOH(天津市博迪化工有限公司, A.R.); 聚乙二醇(PEG, 1000)、HCl(西陇化工股份有限公司, A.R.); H₂SO₄(上海成海化学工业有限公司,

收稿日期: 2018-12-24
基金项目: 福建省教育厅科研项目(JAT160327); 福建省自然科学基金资助项目(2014H0007, 2017J01568, 2018J05011)
第一作者简介: 郑志功(1983-), 男, 河南汝州人, 实验师, 硕士, 研究方向: 化工传质与分离、电催化、吸附剂等。

A.R.); $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 六水硝酸镧(国药集团化学试剂有限公司, A.R.)。

1.3 阳极制备

用砂纸将尺寸为 $100\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的钛板表面打磨光滑,放入 5% 的 Na_2CO_3 溶液中沸腾状态保持 1 h 用于去除表面油污,经冷却后,将其用蒸馏水冲洗干净,再放入煮沸状态下的 10% 草酸溶液中保持 2 h,钛板表面将变的粗糙,经蒸馏水冲洗赶紧,放入无水乙醇中隔绝空气保存备用^[9-10]。

采用氨水改进的柠檬酸溶胶凝胶法制备 Co-La 二元氧化物为活性涂层。称取一定摩尔比的乙酸钴和硝酸镧,加入柠檬酸,用氨水调节溶液 pH 值为 10,充分搅拌静止形成凝胶,即可得活性涂层液。

将活性涂层液涂覆在已处理好的钛板上,在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 10 min,待溶剂完全挥发后重复涂覆、干燥,反复操作 10 次,最后在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下焙烧 2 h,所得电极表面呈黑褐色。

1.4 静态实验

本实验中以 500 mL 烧杯为电解池;以负载稀土元素 Co-La 的钛基板 Co-La/Ti 电极或碳棒为阳极,钢板为阴极,甘汞电极为参比电极;电极间距为 2.0 cm。

根据实验需要,常温条件下,将 400 mL 指定甲基橙质量浓度和电解质浓度的溶液加入电解池内,调节溶液至指定 pH 值,固定好电极后,将电解池放置于 C-MAG HS4 磁力搅拌器上,间隔一定时间取样稀释后,测定溶液吸光度并计算甲基橙的质量浓度,直至浓度不再变化即可认为其已达到降解终点。甲基橙模拟印染废水的去除率可由下式得出:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为溶液中甲基橙初始质量浓度,单位 mg/L ; C_t 为 t 时刻溶液中甲基橙质量浓度,单位 mg/L ; η 为甲基橙的去除率。

1.5 分析方法

采用 Varian Cary50 型紫外可见分光光度计对甲基橙溶液进行全波长扫描,确定溶液在波长 463 nm 处具有最大吸光度。依次配制配成 2、4、6、8 和 10 mg/L 的甲基橙溶液,在最大吸收波长

为 463 nm 处分别测定其吸光度值,绘制出质量浓度 y 与吸光度 x 的标准曲线,线性方程为: $y = 13.3736x + 0.0729$; $R^2 = 0.9998$ 。

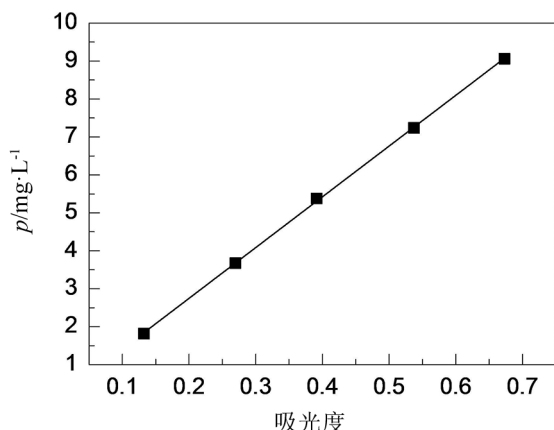


图 1 甲基橙质量浓度/吸光度标准曲线

Fig.1 Standard curve of mass concentration/absorbance of methyl orange

2 结果与讨论

2.1 电极效率对比

实验条件:电极电压 $U = 2\text{ V}$,甲基橙初始浓度 50 mg/L ,电解质 (NaCl) 浓度 0.08 mol/L ,电解液总体积 400 mL ,溶液 pH 值为 7,分别选取改性电极和石墨电极为阳极,每隔 5 min 取样分析,直至溶液吸光度不再发生明显变化,根据公式(1)依次计算模拟废水中甲基橙的去除率。两种电极下甲基橙去除率随时间的变化如图 2 所示。

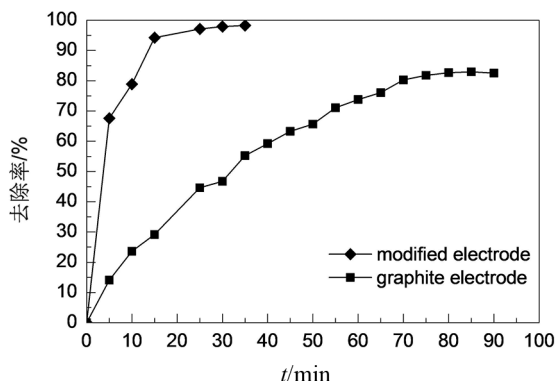


图 2 电极类型对甲基橙去除率的影响

Fig.2 Effects of electrode type on removal efficiency of methyl orange

由图 2 可知,改性电极作为阳极时,降解 15

min 去除率达到 94.3%,降解 25 min 即可使去除率达到 97.1%,降解 35 min 可达到 98.3%;而碳棒电极作为阳极时,降解 25 min 去除率仅为44.6%,持续降解 70 min 后达到 80.3%,其后对甲基橙的去除率变化不大,这是因为改性电极中掺杂 La、Co 等元素后,电极表面的活性点位数量得到明显增加,可以更快、更多地产生强氧化性的·OH 和活性氯等,使溶液中的强氧化性物质处于较高浓度,将甲基橙快速直接或间接氧化降解,大幅提高去除效率。本实验选用改性电极作为阳极。

2.2 电解质的选取

实验条件:改性电极为阳极,电极电压 $U = 2\text{V}$,甲基橙初始质量浓度 50 mg/L ,电解液总体积 400 mL ,溶液 pH 值为 7,分别选用 Na_2SO_4 , NaCl 为电解质,浓度均为 0.1 mol/L ,每隔 5 min 取样分析,直至溶液吸光度不再发生明显变化,根据公式 (1) 依次计算模拟废水中甲基橙的去除率。两种电解质体系下甲基橙去除率随时间的变化如图 3 所示。

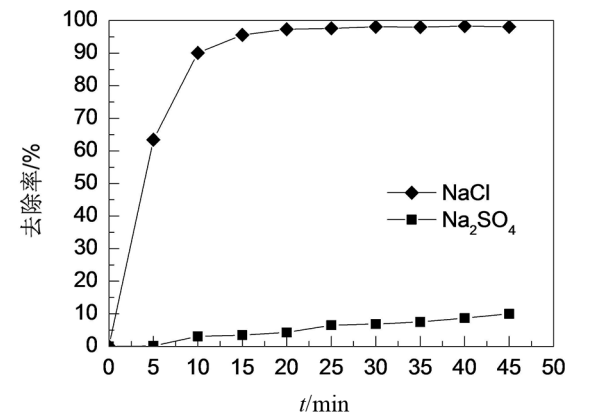


图 3 电解质类型对甲基橙去除率的影响
Fig.3 Effects of electrolyte type on removal efficiency of methyl orange

由图 3 可知,当选用 Na_2SO_4 电解质体系时,甲基橙去除率随降解时间的增加而缓慢升高,降解至 45 min 时仅有 10% 的去除率,这可能是由于 Na_2SO_4 的加入并未产生新的强氧化性物质,而改性电极在降解过程中基于水电解的直接氧化效率较低,导致甲基橙的去除速度缓慢,去除率不高;当选用 NaCl 电解质体系时,降解 20 min 即可达到 97.3%,30 min 后达到 98.1%,其后变化不大,这可能是由于在降解过程中,阳极不仅电解生成

羟基自由基,同时溶液中的 Cl^- 在阳极氧化,生成 Cl_2 、 HClO 、 ClO^- 等具有强氧化性的活性氯,使甲基橙发生间接氧化作用。本实验选用 NaCl 作为电解质。

2.3 初始电解质浓度的影响

实验条件:改性电极为阳极,电极电压 $U = 2\text{V}$,甲基橙初始浓度 50 mg/L ,电解液总体积 400 mL ,溶液 pH 值为 7,电解质 (NaCl) 浓度依次为 0.01 、 0.03 、 0.05 、 0.08 、 0.1 mol/L ,每隔 5 min 取样分析,直至溶液吸光度不再发生明显变化,根据公式 (1) 依次计算模拟废水中甲基橙的去除率。不同电解质浓度下,甲基橙去除率随时间的变化如图 4 所示。

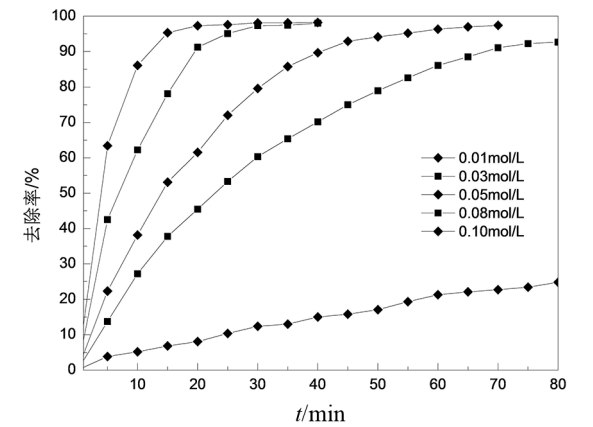


图 4 电解质浓度对甲基橙去除率的影响
Fig.4 Effects of electrolyte concentration on removal efficiency of methyl orange

由图 4 可知,当降解时间相同时,随着电解质浓度的升高,甲基橙的去除率不断提高,这是由于电解质浓度越大,电解液体系中的导电离子越多,体系电阻降低,电流效率越来越高,阳极产生强氧化性物质的速度越快,在体系中的浓度越高,甲基橙的降解速度越快,去除率越高;另一方面,随着电解质浓度的升高,其对甲基橙去除率的影响逐渐降低,这可能是因为,电解质浓度升高后,离子间的静电引力也增大,一定程度上增加了导电离子移动的速度,使得电流效率并未得到相应幅度的提升。

2.4 初始溶液 pH 的影响

实验条件:改性电极为阳极,电极电压 $U = 2\text{ V}$,甲基橙初始浓度 50 mg/L ,电解质 (NaCl) 浓度 0.08 mol/L ,电解液总体积 400 mL ,溶液 pH 值

分别调节至 5、6、7、8、9,每隔 5 min 取样分析,直至溶液吸光度不再发生明显变化,根据公式(1)依次计算模拟废水中甲基橙的去除率。不同初始 pH 值下,甲基橙去除率随时间的变化如图 5 所示。

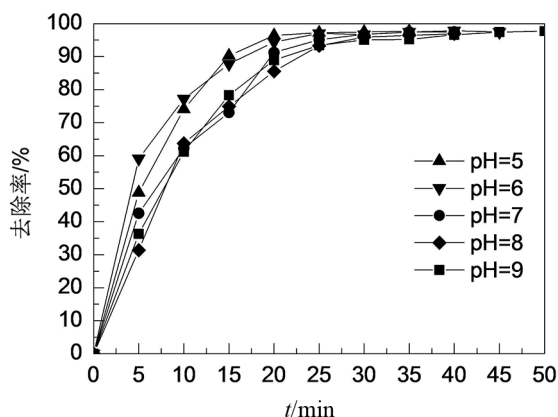


图 5 初始 pH 对甲基橙去除率的影响

Fig.5 Effects of initial solution pH on removal efficiency of methyl orange

从图 5 可以看出, $\text{pH} < 7$ 时,甲基橙的去除率稍高于碱性条件,且 pH 为 5 和 6 条件下相比,其去除率和降解速度差距不大; $\text{pH} \geq 7$ 时,甲基橙的去除率较低,且 pH 为 7、8 和 9 条件下相比,其去除率和降解速度差距亦不大。

这可能是因为在酸、碱条件下的氧化还原电位 E^0 不同,酸性条件 2.85V,碱性条件为 2.02V,可见酸性条件更有利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成;在碱性条件下,溶液中含有大量 OH^- ,可与 $\cdot\text{OH}$ 反应,生成氧化性较弱的 $\cdot\text{O}^-$,降低了甲基橙的去除率^[6]。同时,电解产生的含氯元素强氧化物质,在酸、碱条件下以不同形态存在^[11],酸性条件下,更利于强氧化性物质次氯酸的生成;碱性条件下,电解生成的 HClO 易与溶液中的 OH^- 结合生成氧化性较低的 ClO^- 和 HClO_3 ,降低了甲基橙的去除率。

2.5 电极电压的影响

实验条件:改性电极为阳极,甲基橙初始浓度 50 mg/L,电解质 (NaCl) 浓度 0.08 mol/L,电解液总体积 400 mL,溶液初始 pH 值 7,电极电压 U 分别设定为 1、2、3、4、5 和 6 V,每隔 2/5 min 取样分析,直至溶液吸光度不再发生明显变化,根据公式(1)依次计算模拟废水中甲基橙的去除率。不同

电极电压作用下,甲基橙去除率随时间的变化如图 6 所示。

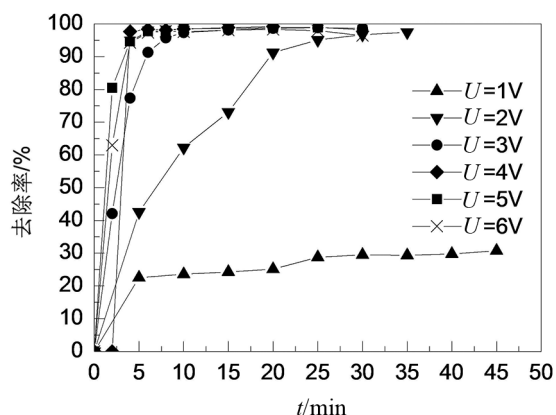


图 6 电极电压对甲基橙去除率的影响

Fig.6 Effects of voltage on removal efficiency of methyl orange

由图 6 可知,在电压 $U \leq 3$ V 时,增大电极电压甲基橙的去除率迅速提高,10 min 时其去除率分别为 23.6%、62.2% 和 97.4%;当电压 $U \geq 3$ V 时,增大电极电压甲基橙的去除率增量大幅减缓,10 min 时其去除率分别为 77.4%、98.4%、94.6% 和 94.3%。这是因为当电压 $U \leq 4$ V 时,随着电流密度的增大,阴离子可以更快的在负极集聚,可以产生更多的 $\cdot\text{OH}$,同时也可以产生更多的 HClO ,生成强氧化剂的浓度也更高,可以快速降解甲基橙;当电压 $U > 4$ V 时,在较高的电流下,电解过程中的析氧和析氢副反应增多,发热增加,电流效率大幅下降,导致电流密度为 5 V 和 6 V 时,甲基橙的去除率有小幅下降,同时高电流密度会缩短电极寿命,因而电极电压设置为 4 V。

2.6 甲基橙废水的电催化降解反应动力学研究

实验条件:石墨电极/改性电极为阳极,甲基橙初始浓度 50 mg/L,电解质 (NaCl) 浓度 0.08 mol/L,电解液总体积 400 mL,溶液初始 pH 值 7,电极电压 U 分别设定 2 V,间隔一定时间取样分析,直至溶液吸光度不再发生明显变化,计算溶液中甲基橙质量浓度。

采用一级反应动力学模型拟合实验数据,结果如图 7 所示,在分别以石墨电极和改性电极为阳极的情况下,两者对甲基橙的电催化降解过程均可用一级反应动力学模型来表示。该一级反应动力学模型表示如式(2)所示。

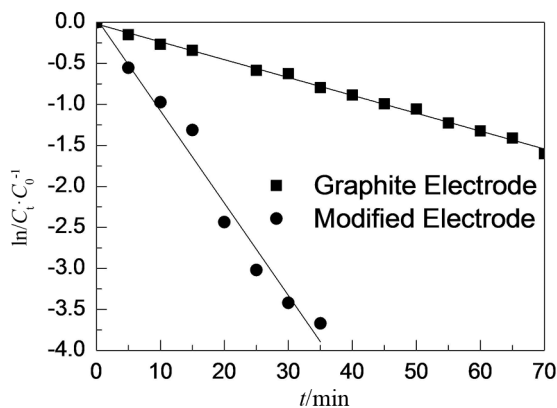


图 7 一级反应动力学模型拟合曲线

Fig.7 Fitting curve by pseudo-first-order kinetic model

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \tag{2}$$

式中: C_0 为溶液中甲基橙初始质量浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻溶液中甲基橙质量浓度, mg/L; k 为反应速率常数; t 为反应时间。

通过拟合数据可知, 石墨电极和改性电极在其它反应条件相同时, 其对甲基橙电催化降解的表观速率常数分别为 0.021 77 和 0.112 56。可见改性电极可以大大的提高表观速率常数, 大幅降低反应所需的时间, 可对甲基橙的电催化氧化起到良好的催化作用。

2.7 电解前、后溶液的紫外-可见吸收光谱分析

实验条件: 改性电极为阳极, 甲基橙初始浓度 50 mg/L, 电解质 (NaCl) 浓度 0.08 mol/L, 电解液总体积 400 mL, 溶液初始 pH 值 7, 电极电压 U 分别设定 4 V, 每隔 2 min 取样分析, 直至溶液吸光度不再发生明显变化。

实验依次对初始溶液及电解 2、4、6、8、10 min 时的溶液进行波段扫描 (4、6、8、10 min 时的扫描结果较为接近, 仅显示 4、10 min 作为对比), 同时在电解 10 min 结束后, 将电解液再放置 30 min, 再进行波段所描, 结果如图 7 所示。

由图 8 可见, 初始溶液在 275、460~470 nm 处有两个明显的吸收峰, 其中紫外光区内 270 nm 处较弱的吸收峰与苯环有关; 而可见光区 460~470 nm 处的主吸收峰与甲基橙分子中的偶氮结构有关。随着电解的进行, 460~470 nm 处的吸收峰快速下降, 降解 4 min 后已基本消失, 这说明甲基橙分子中的偶氮结构已经被破坏, 分子已被分解, 这也符合溶液颜色迅速变浅直至近无色的现

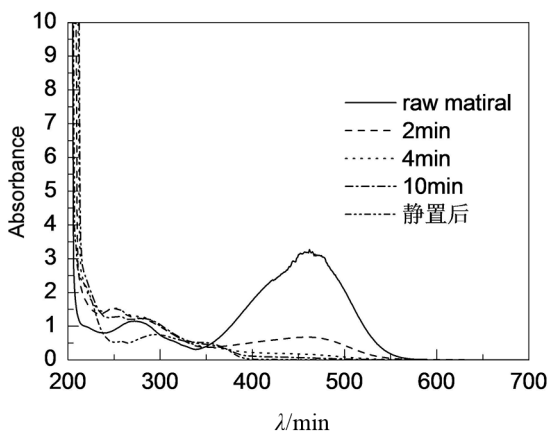


图 8 UV-vis 光谱图

Fig.8 UV spectra of methyl orange

象; 但在 275 nm 处的弱吸收峰并未出现显著下降, 且在 255 nm 处新出现一个较弱的吸收峰, 由于 255~275 nm 处的吸收峰与苯环有关, 这可能与甲基橙分子中的偶氮结构被分解后, 生成了小分子的苯环结构化合物有关; 电解 10 min 后停止, 将所得电解液静置 30 min, 其光谱图显示, 220~330 nm 处的吸收峰明显下降, 这是由于小分子苯环结构化合物较难被进一步分解, 反应速率较慢, 但在电解结束后, 电解液中仍然存在大量尚未反应的羟基自由基等强氧化物, 能够进一步分解溶液中残存的化合物。

3 结论

实验采用 Co/La 二元氧化物为活性涂层, 自制 Ti 基涂层电极, 电催化降解甲基橙模拟废水, 本实验中以 500 mL 烧杯为电解池; 以负载 Co/La 的钛基板或碳棒为阳极, 钢板为阴极, 甘汞电极为参比电极; 电极间距为 2.0 cm; 甲基橙初始质量浓度 50 mg/L。通过实验可以得出如下结论:

1) 通过 Co、La 改性后的 Co-La/Ti 改性电极由于存在更多的活性点位, 可以更快、更多的产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 和活性氯等, 可明显提升降解效率, 起到良好的催化作用。

2) 当选用 Na_2SO_4 电解质体系时, 降解至 45 min 时仅有 10% 的去除率; 当选用 NaCl 电解质体系时, 降解 20 min 即可达到 97.3%。

3) 基于上述选择, 利用 Co-La/Ti 改性电极为阳极电催化降解甲基橙的最佳工艺条件为电解质 (NaCl) 浓度为 0.08 mol/L、溶液初始 pH 为 7、电

极电压为 4 V,此时反应 10 min 甲基橙的去除率即可达到 98.4%,效果远优于以 Ru-Ir/Ti 等稀土元素^[8]改性的电极。

4)以石墨电极和改性电极为阳极对甲基橙的电催化降解过程均符合一级反应动力学模型,且改性电极可大大提高甲基橙电催化降解反应的表现速率,对该反应体现出良好的催化效果。

5)通过 UV-Vis 表征结果可知,电解过程中,甲基橙内部偶氮结构显色基团已被分解为小分子苯环结构基团,从而使溶液褪色。

6)电解后的溶液中仍然存在大量尚未反应的羟基自由基等强氧化物,因此经静置后,部分小分子苯环结构基团会进一步被分解,但小分子基团的结构和降解机理尚需进一步探讨。

参考文献:

- [1] WANG Y F, GAO B Y, YUE Q Y, et al. Effect of viscosity, basicity and organic content of composite flocculant on the decolorization performance and mechanism for reactive dyeing wastewater[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(10): 1626–1633.
- [2] GAO E, ZHONG W, FU X, et al. Decolorization on indigo dyeing wastewater by laccase from coriolus versicolor[J]. Meteorological and Environmental Research, 2013, 4(1): 53–56.
- [3] 司秀杰. 模拟偶氮染料废水甲基橙溶液的处理研究[Z], 2005.
- [4] 吴进, 杜琳, 李桂英, 等. 钛基 RuO_x-PdO 电极电催化氧化降解活性艳红 K-2BP 研究[J]. 贵金属, 2006(4): 18–25.
- [5] COIN R J, NIKSA M J, ELYANOW D I. Wastewater treatment enhanced by electrochemistry[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2010, 15(2): 122–127.
- [6] 王慧晴, 李燕, 司友斌, 等. 电催化氧化降解水体中抗生素磺胺[J]. 环境工程学报, 2018, 12(3): 779–787.
- [7] 蔡珍, 陈佳辉, 陈日耀, 等. 单壁碳纳米管钛网电极去除水中甲基橙的研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2018, 34(6): 47–52.
- [8] 谢实涛, 孙南南, 张传雷, 等. RuO₂-IrO₂/Ti 阳极电催化降解偶氮染料甲基橙模拟废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1659–1662.
- [9] BAI H, HE P, CHEN J, et al. Electrocatalytic degradation of bromocresol green wastewater on Ti/SnO₂-RuO₂ electrode[J]. Water Science and Technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research, 2017, 75(1/2): 220–227.
- [10] ASIM S, ZHU Y, MASUD R, et al. Nanostructured 3D-porous graphene hydrogel based Ti/Sb-SnO₂-Gr electrode with enhanced electrocatalytic activity[J]. Chemosphere, 2017, 169(2): 651 – 659.
- [11] 王苏, 颜幼平, 邹勇斌, 等. 电催化氧化法处理阳离子染料废水的试验研究[J]. 安全与环境工程, 2012(5): 46–50.

(责任编辑:方素华)