



用于农村厕所黑水处理的铱钽涂层电极的优化制备及其对析氯性能的影响

谢琤琤^{1,✉}, 周小康², 葛浩桐³, 王旻霏³

1. 中持新概念环境发展宜兴有限公司, 宜兴 214200; 2. 宜兴艾科森生态环卫设备有限公司, 宜兴 214200; 3. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009

摘要 农村厕所黑水通常采用生物法进行处理, 存在处理效果不稳定、运行管理复杂等问题。通过对传统钛铱电极进行优化制备, 成功构筑了铱钽涂层系列电极 (Tx) 和铱钽锡锑钴涂层系列电极 (Cx)。利用电化学原位产氯, 实现了有机物的氧化降解并同步去除氨氮。优化电极复合氧化物涂层的配方, 发现喷涂 T3 电极 (IrTa 氧化物涂层 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, Ti 氧化物涂层 $0.75 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) 在 2.4 V 的工作电压下表现了最高效的净水效能, 60 min 内去除了厕所黑臭水生化处理出水 50% 的 COD。系统研究了表面清洁工艺和烧结工艺对电极析氯效能的影响, 发现喷砂结合酸洗的表面清洁过程、滚涂的涂层固定过程、500 °C 的烧结过程构筑的 T3 电极具有最高的析氯效能和强化寿命。本研究为分散式污水排放存在的富营养化问题提供了可行的解决思路。

关键词 涂层电极; 氨氮; 析氯反应; 黑臭污水

为改善农村公共卫生和环境质量, 我国开展了农村厕所革命的工作^[1]。虽然多年厕改已取得阶段性成效, 但一些农村仍存在诸如化粪池污水缺乏专人收集处理、村级污水处理站运行不畅等问题, 这不仅影响“厕所革命”实效, 还造成了“二次污染”^[2]。主流的分散式改厕由于其化粪池的污水主要由群众自行处理, 一些农户或因不会处理、无处处理、处理麻烦等原因, 将化粪池污水直接排入农村沟渠、农田; 由于现有生化工艺运行管理困难等问题, 导致了部分农村污水处理设施处于非正常运行或停止运行的状态^[3]。而且, 分散式改厕主要靠生物菌、三格化粪池自然降解等方式处理污水, 部分技术尚不成熟, 且后续管护比较复杂, 导致污水处理站排水存在富营养化问题^[4]。因此, 亟需开发一种高效易操作的技术助力农村摆脱当前厕所存在的困境。

农村生活污水 (包括厕所黑水) 分散排放且水量总体较小、水质波动较大, 传统生物处理工艺较难运行, 且常规的混凝澄清池面临加药和絮体后处理等问题。电化学氧化技术具有较高的催化降解能力, 且无需添加外源药剂、反应条件温和、操作简单、易于自动化运行^[5-6]。电化学净水装置体积小、水力停留时间短、处理效果稳定, 并且控制方便、启动快捷、无二次污染, 适合处理农村分散式污水。该技术可以利用析氯反应原位产生活性氯, 有效氧化污水中的化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 和氨氮, 同时高效灭活水中病原微生物, 电化学氧化工艺解决了农村厕所黑臭排水富营养化和排放安全性的问题^[7-8]。在既定的配置和设计理念下保持电极材料的长期使用寿命是电催化工艺研发的重点, 特别是对于在厕所黑臭水的恶劣水质条件下运行的基于氧化涂层的析氯氧化技术工艺。形稳电极 (dimensionally stable anodes, DSA) 具有导电性能好、电催化活性高、抗腐蚀能力强以及制备方法简单等优点^[9-10], 且由于其具有良好的尺寸稳定性而被广泛应用于环境保护、电镀、电合成、电催化等领域的生产实践中。而铱系阳极是较为理想的电解析氯用电极材料, 具有良好的电催化活性和极高的电化学稳定性^[11-12]。目前, 常用到的铱系电极有 Ti/IrTa、Ti/RuIrTi、Ti/RuTiIrSn 等。电极涂层与金属基体间的结合强度是影响氧化物阳极稳定性的一个非常重要的因素, 而钛阳极产品基体的表面预处理工艺直接影响涂层与基体的结合效果^[13]。制定并优化适当的钛阳极基体预处理工艺, 对钛阳极产品的后续电化学性能以及使用寿命至关重要^[14]。然而, 钛基铱钽涂层阳极存在服役失效的问

收稿日期: 2023-12-12; 录用日期: 2024-02-01

第一作者: 谢琤琤 (1978—), 女, 硕士, chengchengxie@sina.com; ✉通信作者

题,使用寿命不够长,需要提高电极制备工艺的稳定性,改善析氯活性^[15]。因此如何合理调配涂层与 Ti 基体,关系到电极的析氯性能、化学稳定性和使用寿命,进一步影响电化学氧化净水工艺的运行成本和农村厕所黑臭污水的处理效果。

在本研究中,通过探究钛基底的预处理方式、不同比例和组成的氧化物涂层涂覆方法以及电极的烧结条件,优化了电极的析氯性能、电化学稳定性和工作寿命,并将其应用在厕所黑臭水的处理中,分析了电极对污水中的 COD 和氨氮的处理效果,并对电极的制备成本进行了评估。本研究提出了针对厕所黑臭水体处理的涂层电极优化的制备方法,为分散式污水排放存在的富营养化问题提供了可行的解决思路。

1 材料与方法

1.1 电极制备及配方改进

钛铌涂层电极是常见的析氯阳极材料,具有较好的析氯选择性和较低的析氯电位^[16]。本研究通过金属掺杂调控涂层合金氧化物比例,通过对基材的预处理、涂层涂覆及烧结,构筑了不同含量的钽铌氧化物涂层电极(记作 Tx);进一步在钽铌涂层电极的基础上掺杂钴、锡和锑,构筑了五元合金氧化物涂层的阳极材料(记作 Cx)。具体的电极成分如表 1 所示。

1.2 电极测试方法

1) 产氯速率测试。实验用极板尺寸为 400 mm²。在实验过程中,如无特殊说明,电流密度为 250 A·m⁻²,阴阳极间距为 3 mm,实验温度为 (25±2) °C,电解液为 0.03 mol·L⁻¹ NaCl 溶液,反应时间为 15 min,反应后的电解液用 N,N-二乙基对苯二胺光度法测定生成的活性氯浓度。进一步的计算产氯速率 (mmol·m⁻²·s⁻¹)^[17]。

2) 强化寿命测试。强化寿命测试是一种用于评估材料耐久性和寿命的测试方法。电极尺寸为 200 mm² (双面) 的电极,并确保电解液浓度为 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄。将电流密度设置为 20 000 A·m⁻²,阴阳极间距设置在 20 mm,实验温度控制在 (40±2) °C。将试片放入烧杯中,加入电解液并连接电源,记录实验期间的电压变化。当槽电压上升 10 V 时,停止实验,并计算从初始反应到停止实验的累计时间^[18]。

3) 化学稳定性。采用面积为 200 mm² (双面) 的电极,以循环系统生化后的水为电解液,实验温度为室温,阴阳极间距为 3 mm。在电流密度为 250 A·m⁻² 的条件下持续 100~500 h,期间记录了电压的变化。在老化结束后,取出阳极板,测定该阳极板的产率速率 (mmol·m⁻²·s⁻¹)。

4) 实际污水处理。在电极应用测试中,使用了由 7 块阳极板和 8 块阴极板组成的电极组,电解槽容量为 28 L。采用了恒直流电源和电流—电压表进行测量。实验采用了 0.03 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液作为电解液,体积为 25 L。实验在室温下进行,阴阳极间距为 3 mm。电解时间持续了 120 min,期间记录了电压的变化并测定 CER。采用循环系统-南岳寺厌氧生化后水样进行实际污水处理性能测试,水质信息如下: COD 为 119.5 mg·L⁻¹,氨氮为 44.05 mg·L⁻¹,pH 7.3~7.9,电导率 1 461~5 720 μS·cm⁻¹,总氮 (total nitrogen, TN) 为 173.9~278.8 mg·L⁻¹。所有误差数据均取自 3 个独立实验的平均值,并且计算得出的误差<6%。

2 结果与讨论

2.1 电极配方的优化

1) T3 和 C2 的产氯对比。如图 1 所示,3 种钽改性析氯阳极 (Tx 系列阳极) 的析氯速率常数分别为 (0.396±0.055)、(0.658±0.023) 和 (0.732±0.044) mmol·m⁻²·s⁻¹,随着钽铌涂层含量的提高,阳极析氯速率常数提升至 (0.732±0.044) mmol·m⁻²·s⁻¹。在钽铌合金氧化物涂层的基础上进一步修饰 TiCo 合金氧化物和 SnSb 合金氧化物涂层 (Cx 系列阳极),得到的五元合金氧化物阳极的析氯速率常数进一步提升至 (0.792±0.029) mmol·m⁻²·s⁻¹,结果说明了 SnSb 合金涂层具有强化析氯效能的作用。此外,为了研究 Co 掺

表 1 析氯阳极材料成分汇总表

Table 1 Summary of the composition of chlorine-evolving anode materials mg·cm⁻²

编号	IrTa金属 氧化物	Ti金属 氧化物	TiCo金属 氧化物	SnSb金属 氧化物
T1	0.3	0.5	—	—
T2	0.6	0.5	—	—
T3	0.6	0.75	—	—
C1	0.3	—	0.5	1.0
C2	0.6	—	0.5	1.0
C3	0.3	—	0.5	—

杂对阳极析氯效率的影响,比较铌含量相同的 T1 和 C3 阳极材料的析氯效能,Co 掺杂 C3 电极的析氯效率是未掺杂 Co 电极的 1.5 倍,结果说明 Co 掺杂促进了阳极析氯效率。

由于催化反应往往发生在电极的表层,而在 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层中, IrO_2 起催化作用, Ta_2O_5 一般认为起到稳定电极结构的作用,所以可以适当降低内层 IrO_2 比例,而稍稍增加表层中 IrO_2 的含量,这样涂层内层的 Ta_2O_5 含量相对提高,可以对基体进行更好地保护,而外层的 IrO_2 则可以充分发挥其电催化活性^[19]。因此当提高 Ir 的含量时,在基体表面涂覆梯度化活性层,使材料组分有一个梯度变化,则能减缓不同物质界面间的热应力,避免基体与涂层间产生裂缝,增加涂层与基体间的结合力,从而防止 TiO_2 钝化膜形成。

2) 寿命对比。电极的稳定性研究中,一般采用加速寿命实验,在高电流密度、苛性电解液中进行,当电解槽电压突然升高时,判定电极失效。电极的主要失效形式是基材上的氧化物涂层脱落,基体材料与其氧化物热膨胀系数的差异是导致涂层脱落的主要原因,基体表面的粗糙度、基体的电活性、基体材料氧化物的致密性是影响附着力的主要因素^[20,21]。在大电流苛刻条件下测试了阳极强化寿命,如图 2 所示, T3 阳极在 (687 ± 94) h 后发生钝化,结果说明钽掺杂涂层(Tx 系列电极)不仅提升了析氯效能,也强化了电极的使用寿命。这可能是因为该种复合金属氧化物对基材的附着更为稳定。Cx 系列电极的析氯效率常数普遍高于 Tx 系列电极,但 Cx 系列电极易发生钝化,其强化寿命普遍低于 Tx 系列电极。

3) 稳定性。析氯阳极在催化界面重构、氧化物物种攻击等因素的影响下发生电极钝化,导致析氯效率降低^[22]。通过电极重复利用实验评价了 6 种改性析氯阳极的化学稳定性^[23-24]。如图 3 所示,6 种析氯阳极在使用 100 h 后的析氯效率均下降超 50%。Tx 系列电极在长时间使用后,其析氯速率常数下降至约 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$,而 Cx 系列电极在长时间使用后整体保持了较高的析氯效率,结果说明 SnSb 涂层具有长效的催化析氯活性。

2.2 电极生产工艺构建

1) 基底预处理。电极制作工艺主要分为对钛板基材的预处理和涂层的涂覆、烧结 3 个部分。预处理增加了基底的比表面积和孔隙度,强化结合了活性组分,基底预处理方式和强度将影响电极的析氯效率和强化寿命。对钛板基材的预处理包括喷砂、酸洗和等离子处理 3 种,其中酸洗是在喷砂的基础上进一步对基材进行蚀刻的操作。

喷砂工艺通过砂砾撞机基底,构筑细腻的凹槽结构,磨砂效果的改性基底有助于后续活性组分的固定

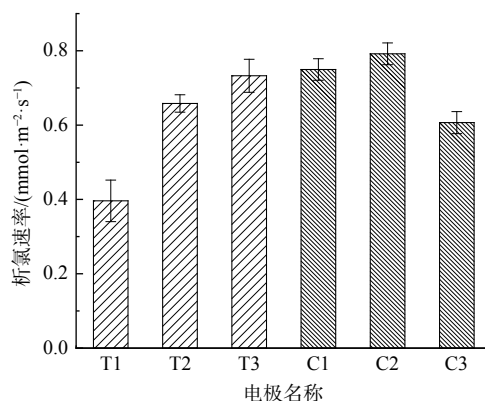


图1 多元金属氧化物析氯电极的析氯速率

Fig. 1 Chloride evolution rate of multi-metal oxide chloride evolution electrode

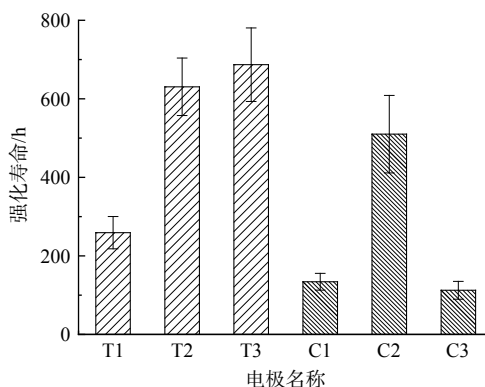


图2 电极强化寿命

Fig. 2 Enhanced service life of electrodes

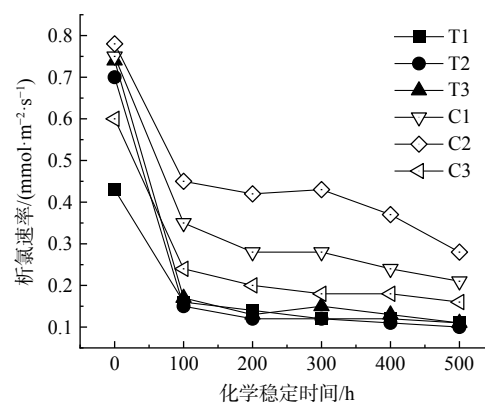


图3 电极化学稳定性

Fig. 3 Chemical stability of electrodes

化。研究者选择棕刚玉喷砂、白刚玉喷砂和水喷砂 3 种处理电极,并测试了不同预处理电极的析氯效率和强化寿命。如图 4 所示,水喷砂电极板的析氯速率常数为 $0.35 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,高于棕刚玉喷砂和白刚玉喷砂的预处理电极。但强化寿命的测试显示,通过白刚玉喷砂处理后的电极板能够达到 345 h,远高于水喷砂和棕刚玉喷砂预处理电极。因此,综合析氯效率强化寿命结果,电极基底预处理应选择白刚玉喷砂。

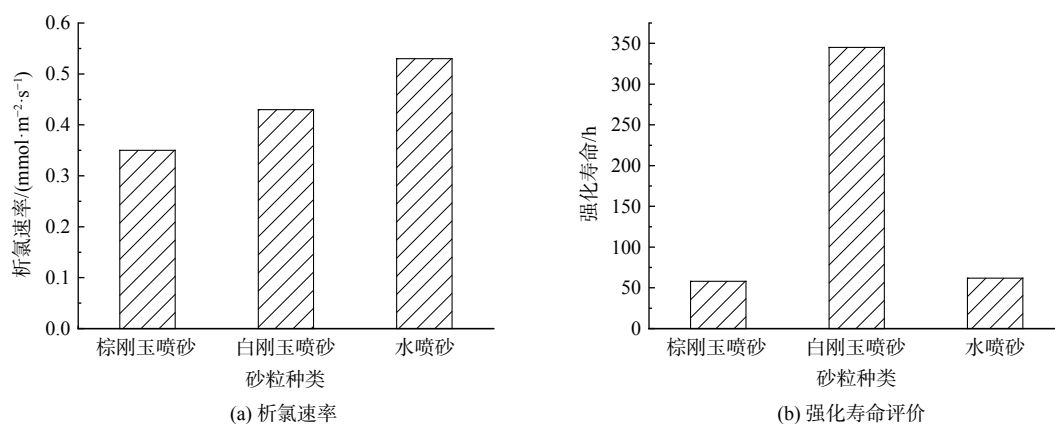


图 4 不同喷砂预处理后 T3 电极的性能评估

Fig. 4 Performance evaluation of T3 electrode after different sandblasting pretreatment

喷砂后的酸洗(草酸)过程进一步清洁表面惰性氧化物并刻蚀表面结构,增强了基底界面和活性组分的结合程度。如图 5(a)所示,随着硫酸浓度的增加,T3 和 C2 电极的析氯速率常数增大,较高的酸浓度强化去除了基底表面的氧化杂质,强化了活性组分的固定化,提升了阳极析氯效率,此外,如图 5(b)所示,高浓度硫酸清洗过程提升了电极的强化寿命。

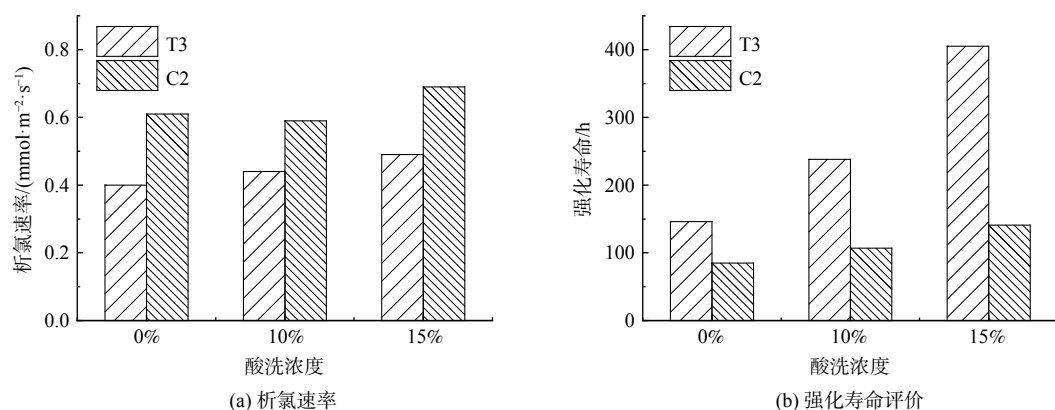


图 5 不同硫酸浓度预处理后电极的性能评估

Fig. 5 Performance evaluation of electrodes after pretreatment with different sulfuric acid concentrations

如图 6(a)所示,T3 电极的析氯效能随着酸洗时长呈现火山图趋势,当 T3 的酸洗时长低于 1 h 时,由于基底表面清洁不彻底,可能造成涂层缺陷的不利情况,进而降低了 T3 电极的阳极析氯效率。当 T3 的酸洗时长超过 10 min 时,由于过量酸洗造成涂层溶解,进而降低了析氯效率。对于 T3 电极,最佳酸洗时长为 10 min,此时的析氯速率常数为 $0.48 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。而 C2 电极的析氯效能随着酸洗时长而增加,当 C2 的酸洗时长为 2 h 时,C2 的析氯速率常数为 $0.71 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从强化寿命的数据显示,酸洗时间越长,电极的强化寿命越长,2 种配方电极在酸洗时间达到 2 h 时均能够达到最好的寿命。在综合因素的考虑下,在采用酸洗工艺的步骤中,将酸洗浓度控制在 15%,酸洗时间达到 2 h,设定为较为理想的酸洗条件。

在考虑喷砂和酸洗对基材预处理的同时,为了寻求更加经济高效、合适的方式对基材的预处理是否可以使电极的效果达到更好的程度,对基材进行了砂洗+酸洗、砂洗+等离子处理以及等离子预处理 3 种方式,制

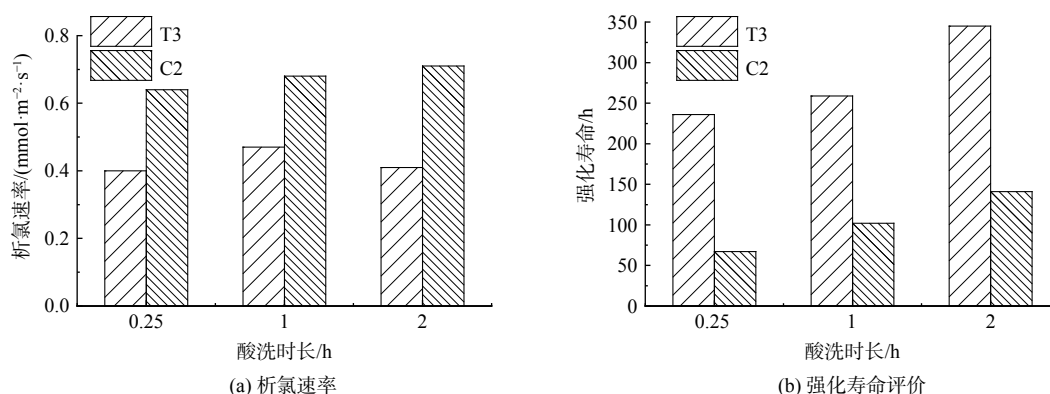


图6 不同时长酸洗预处理后电极的性能评估

Fig. 6 Performance evaluation of electrodes after acid pickling pretreatment for different durations

作了以下2种配方电极并对其进行相关测试。测试的结果图7所示, 等离子处理基板不失为一种可取的预处理方式^[25], 2种电极的产氯速率也高于同条件下其他平行处理的结果, 但是从强化寿命看, 砂洗结合酸洗预处理的基材制作的2种电极均达到了最优结果。因此, 综合考虑, 将喷砂和酸洗相结合的方式作为预处理的最优组合。

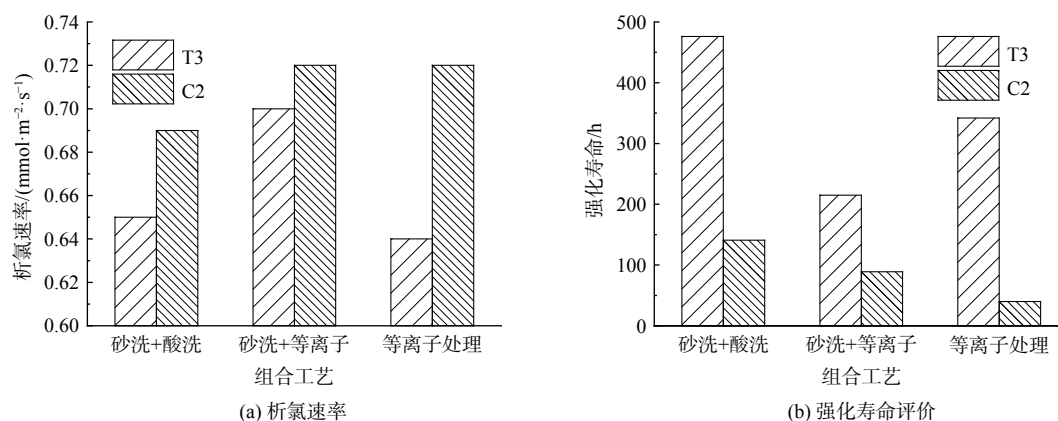


图7 不同组合工艺预处理后电极的性能评估

Fig. 7 Performance evaluation of electrodes after pretreatment with different combinations of processes

2) 涂覆方式。涂覆是涂层与基材的结合, 不同的涂覆方式影响活性组分的涂覆量和分散程度, 进而影响电极的析氯效能。为了研究铌钽涂层系列电极 (Tx) 和铌钽锡锑涂层系列电极 (Cx) 的电极制备工艺 (喷涂、刷涂、浸渍) 对净水效果的影响, 分别选择了 Tx 系列和 Cx 系列中最高析氯效率的 T3 和 C2 电极作为研究对象。如图8(a)所示, 刷涂、喷涂、滚涂和浸渍方式对 T3 电极的析氯效能影响较小, 不同涂覆方式制备的 T3 电极析氯速率常数约 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。涂覆方式明显影响 C2 电极析氯效能, 浸渍涂覆的 C2 电极的电极析氯速率常数低至 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 远低于其他涂覆方式。如图8(b)所示, 刷涂、喷涂和浸渍方式对 T3 电极的强化寿命影响较小, 滚涂涂覆工艺强化了电极的使用寿命, 滚涂 T3 电极的强化寿命约 272 h, 略高于其他涂覆方式的 200 h。涂覆方式明显影响 C2 电极的强化寿命, 浸渍涂覆的 C2 电极的电极强化寿命低至 31 h, 远低于其他涂覆方式。从能耗和耗材的角度考虑, 相对于其他涂覆方式而言, 喷涂对于贵金属的损耗较大, 回收再利用有一定的难度。因此, 综合考虑, 最终将滚涂作为电极涂层涂覆的较优工艺。

3) 烧结温度。烧结作为将溶液最终转化为有效氧化物电极的关键步骤, 其温度的控制以及烧结时间的停留长短均对最后的成品状态和性能有着至关重要的影响^[26]。主要对烧结温度的选择进行测试 (图9)。烧结过程可能加剧活性组分的团聚, 如图9(a)所示, T3 电极的析氯速率常数随着烧结温度的升高而下降, 当 T3 的烧结温度从 490°C 提高至 510°C 时, T3 的析氯速率常数从 $0.85 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 降至 $0.73 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

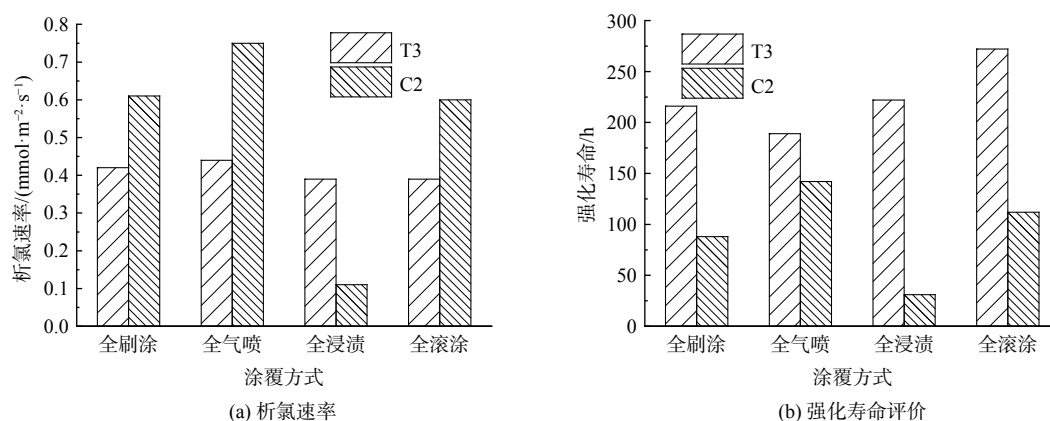


图 8 不同涂覆方式制备的电极的性能评估

Fig. 8 Performance evaluation of electrodes prepared by different coating methods

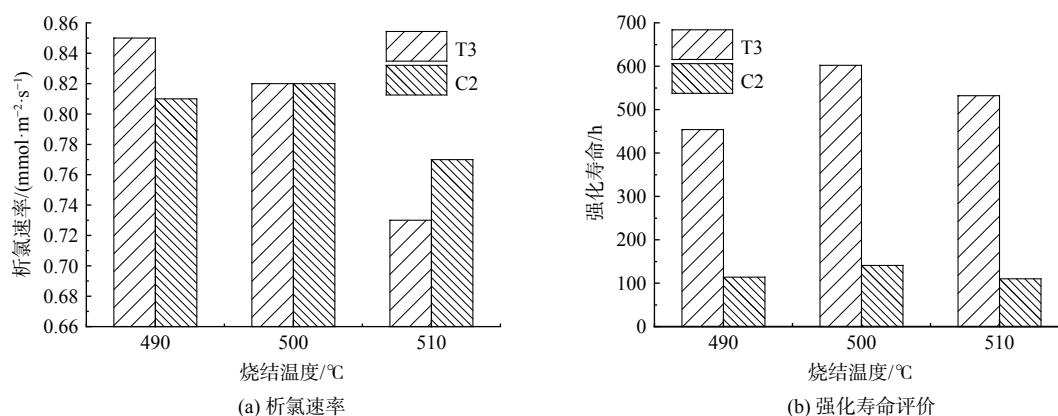


图 9 不同烧结温度制备的电极的性能评估

Fig. 9 Performance evaluation of electrodes prepared at different sintering temperatures

C2 电极的析氯速率常数随着烧结温度呈现火山图趋势, 当 C2 的烧结温度为 500 °C 时, C2 的析氯速率常数从 0.82 mmol·m⁻²·s⁻¹, 略高于 490 和 510 °C 烧结后的 C2 电极。如图 9(b) 所示, 在 500 °C 烧结的条件下, T3 电极的强化寿命超过 600 h, C2 电极的强化寿命超过 140 h。2 种电极在 500 °C 烧结温度下均表现了最佳使用寿命。因此, 综合评价析氯效能和强化寿命, 将烧结温度固定在 500 °C 条件下作为此工艺段最优条件。整个工艺段除了以上主要的工艺条件探索测试之外, 各个工段的工具选择 (尤其是防腐涂覆工具材料的选择)、制作细节的确定以及相关设备的完善和部分整改等, 也是在实验过程中有一定的体现并且得到相关的解决和优化。

2.3 生化出水的电氧化处理效果

通过电催化析氯降解实验比较不同工艺制备的析氯阳极对厕所黑臭水的净化效能, 研究了析氯效率更优的 C2 电极的电氧化工艺排水水质, 图 10 展示了不同电极处理工艺的 C2 电极的电氧化净水效果, 如图 10(a) 所示, 全喷涂工艺制备的 C2 电极在 60 min 内迅速氧化去除水中 COD, 并降至 50 mg·L⁻¹ 以下, COD 去除率达 44%, 电氧化过程中产生的活性氯具有较强氧化性, 可能氧化分解了部分水中有机污染分子, 但活性氯氧化具有选择性且 COD 成分复杂, 所以较难完全去除水中 COD, 根据江苏省《村庄生活污水治理水污染物排放标准》(DB32/T 3462-2018) 一级 B 排放标准的规定, 全喷涂、喷涂+刷涂和全刷涂制备的 C2 电极在 60 min 的电氧化后 COD 均达到排放标准; 如图 10(b) 所示, 全喷涂、喷涂+刷涂和全刷涂的 C2 在 60、75 和 85 min 内去除了水中的氨氮, 待水中氨氮耗竭后, 活性氯浓度快速上升。电氧化产生的活性氯快速和氨氮分子结合生成氯胺, 随着体系活性氯浓度的提升, 氯胺进一步被氧化成二氯胺和三氯胺, 在形成各类氯胺的过程中, 水中活性氯被迅速反应, 所以无法检出活性氯, 三氯胺极不稳定, 进一步被氧化生

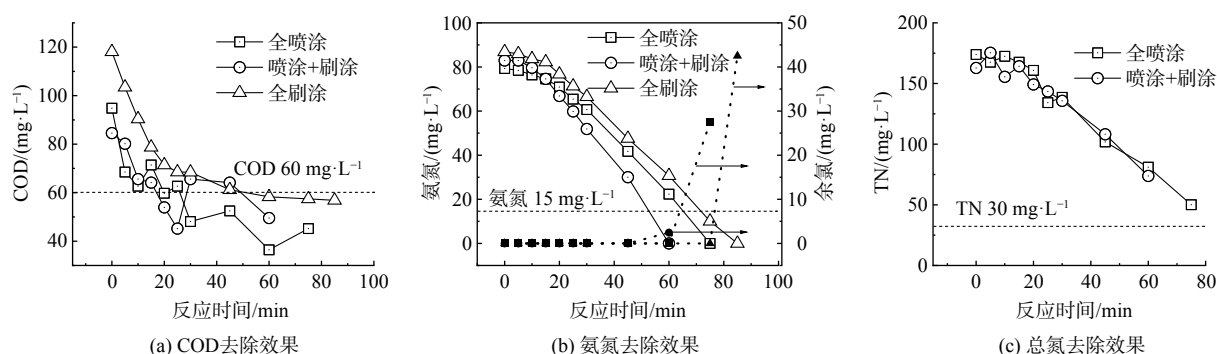


图 10 全喷涂、喷涂+刷涂、全刷涂制备的 C2 电极的净水效果对比

Fig. 10 Comparison of water purification effect of C2 electrodes prepared by full spraying, spraying combined with brushing, and full brushing

成氮气和氯气,此时水中检出活性氯。如图 10(c) 所示,水中总氮成分复杂,虽然电氧化工艺可有效削减水中氨氮,但无法去除水中其他形式的无机氮,导致出水总氮无法达到排放标准。

电极处理方式影响电氧化水处理效果,喷涂 C2 阳极析氯氧化净水体系在 60 min 内去除了 44% 的 COD,远高于刷涂 C2 电极,且喷涂工艺保持了较高的氨氮去除速率。不同前驱液固定化方式可能影响烧结后电极表面形貌状态,传统的刷涂、浸渍工艺具有易操作、活性组分负载量大等优势,但较难控制活性组分暴露程度和分散程度,在烧结后,进一步加剧了活性组分的团聚,导致活性点位暴露不足,最终抑制析氯效率和氧化效能。

2.4 电极成本测算

基于 2016—2019 年电极原材料价格的估算,电极的价格约为 5 096 元·套⁻¹(表 2),低于 13 000 元·套⁻¹。但目前电极基板及原材料稀贵金属的价格涨幅波动较大,实际的生产成本会根据市场的变化而波动。DSA 涂层电极具有优异的析氯性能,且基底化学性质较稳定,即便在涂层失效后,基底材料仍具有长效的析氯性能,适合用于药剂运输困难、水质波动大的偏远农村分散式的生活污水处理。

表 2 电极成本估算

Table 2 Estimation of electrode cost

序号	类目	极板价格/(元·片 ⁻¹)	组件价格/(元·套 ⁻¹)	备注
1	电极 阳极	125.2	876.4	阳极为钛板,阴极为 316 不锈钢
	基底 阴极	45.3	362.4	
2	涂覆用化学品	342.5	2 397.5	主要为氯化铌酸
3	耗材	21.4	149.8	喷砂用砂石等
4	连接件	0	409.9	钛螺钉、接线端子、焊条等
5	人工	—	900	—
合计		—	5 096	价格不包括管理费、税费、交通费和利润

3 结论

1) 本研究提出了传统钛铌电极提升析氯效能的具体改进措施,成功构筑了铌钽涂层系列电极(Tx)和铌锡锑钴涂层系列电极(Cx),喷砂+酸洗的表面清洁过程有效暴露了析氯活性点位。

2) C2 电极经 15% 的硫酸酸洗 2 h 后,在 2.4 V 的工作电压下氧化厕所黑水生化出水,出水未检出氨氮且 COD 降至 45.2 mg·L⁻¹,相关指标达到了江苏省《村庄生活污水治理水污染物排放标准》(DB32/T 3462-2018)一级 B 排放标准。

3) 基于极板材料、化学品、耗材及人工成本进行电极制备成本估算,电极的价格约为 5 096 元·套⁻¹,低于市售的商用钛钉电极,体现了较好的改良和应用前景。

参考文献

- [1] 沈峥, 刘洪波, 张亚雷. 中国“厕所革命”的现状、问题及其对策思考[J]. 中国环境管理, 2018, 10(2): 45-48.
- [2] 范彬, 王洪良, 朱仕坤, 等. 我国乡村“厕所革命”的回顾与思考[J]. 中国给水排水, 2018, 34(22): 19-24.
- [3] 周学骞, 刘永旺, 赵树旗, 等. 基于分级需求的乡村厕所建造技术[J]. 净水技术, 2021, 40(10): 144-149.
- [4] 张宇航, 沈玉君, 王惠惠, 等. 农村厕所粪污无害化处理技术研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(2): 230-238.
- [5] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. 电化学水处理技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2018, 12(3): 677-696.
- [6] QIU Z, CHU C, WANG K, et al. Sequential anodic oxidation and cathodic electro-Fenton in the Janus electrified membrane for reagent-free degradation of pollutants[J]. *Water Research*, 2023, 246: 120674.
- [7] 袁玉南, 唐金晶, 陶长元, 等. 脉冲电化学氧化处理低浓度氨氮废水[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2658-2667.
- [8] REN H, BI Y H, LIU F Y, et al. Removal of ofloxacin from wastewater by chloride electrolyte electro-oxidation: Analysis of the role of active chlorine and operating costs[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 850: 157963.
- [9] XIE X H, CHANG L H, CHEN B M, et al. Effects of coating precursor states on performance of titanium-based metal oxide coating anode for Mn electrowinning[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 400: 139459.
- [10] FIORI I, SANTACRUZ W, DIONISIO D, et al. Electro-oxidation of tetracycline in ethanol-water mixture using DSA-Cl₂ anode and stimulating/monitoring the formation of organic radicals[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136487.
- [11] MOZOTA J, CONWAY B E. Modification of Apparent Electrocatalysis for Anodic Chlorine Evolution on Electrochemically Conditioned Oxide Films at Iridium Anodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 128: 2142.
- [12] PACHECO-ÁLVAREZ M, FUENTES-RAMÍREZ R, BRILLAS E, et al. Assessing the electrochemical degradation of reactive orange 84 with Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃ anode using electrochemical oxidation, electro-Fenton, and photoelectro-Fenton under UVA irradiation[J]. *Chemosphere*, 2023, 339: 139666.
- [13] 蒋玉思, 肖方明, 王继民, 等. 含氟电解液中钛基铋钨氧化物电极的稳定性[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 135-139.
- [14] 范衣杰, 竺培显, 周生刚, 等. 正交设计法优化掺钨钛基氧化物涂层电极的制备工艺[J]. 热加工工艺, 2014, 43(12): 160-162+173.
- [15] 曹迪, 曹敏, 孙宁磊, 等. 钨铋及铋钨氧化物涂层钛电极加速寿命及失效原因研究[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(2): 34-38.
- [16] FELISARDO R J A, BRILLAS E, ROMANHOLO FERREIRA L F, et al. Degradation of the antibiotic ciprofloxacin in urine by electrochemical oxidation with a DSA anode[J]. *Chemosphere*, 2023, 344: 140407.
- [17] YANG Y, SHIN J, JASPER J T, et al. Multilayer Heterojunction Anodes for Saline Wastewater Treatment: Design Strategies and Reactive Species Generation Mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16): 8780-8787.
- [18] 中华人民共和国工业和信息化部. 电解槽金属阳极涂层: HGT2471-2011[S]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [19] AMANO F, FURUSHO Y, YAMAZOE S, et al. Structure-Stability Relationship of Amorphous IrO₂-Ta₂O₅ Electrocatalysts on Ti Felt for Oxygen Evolution in Sulfuric Acid[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(4): 1817-1827.
- [20] 杨森, 王雁, 李乐琰, 等. Ir 对 TiO₂-RuO₂ 涂层钛电极析氧性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(16): 23-32.
- [21] QIAN X B, PENG K F, XU L, et al. Electrochemical decomposition of PPCPs on hydrophobic Ti/SnO₂-Sb/La-PbO₂ anodes: Relationship between surface hydrophobicity and decomposition performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132309.
- [22] HOSSEINI M G, HOSSEINI M M, AHADZADE I. The use of silica in IrO₂-based DSA type electrode: An efficient approach to construct cost-effective, potent electrodes for oxygen evolution reaction[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 285: 126086.
- [23] 吴飞, 孙文, 刘贵昌, 等. Co 改性的 Ti/IrO₂-Co₃O₄-SnO₂-Sb₂O₃ 析氧涂层电极性能研究[J]. 现代化工, 2023, 43(1): 122-127.
- [24] ZHANG H M, TONG X, WANG H L, et al. Efficient ammonia removal promoted in a bifunctional system constructed with NiCu-S/DSA electrodes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 415: 137636.
- [25] 冯拉俊, 同培茹, 雷阿利, 等. 等离子处理 TiO₂ 纳米粉末对 Zn-TiO₂ 复合镀的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(S1): 57-59+64.
- [26] 陈影, 温青, 徐海清, 等. 烧结时间对 IrO₂-Ta₂O₅/Ti 电极寿命及电化学性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(10): 29-34.

(责任编辑: 金曙光)

Optimized preparation of iridium-tantalum coated electrodes for black water treatment in rural toilets and its effect on chlorine evolution performance

XIE Chengcheng^{1,*}, ZHOU Xiaokang², GE Haotong³, WANG Minfei³

1. CSD New Concept Environmental Development Yixing Co., Ltd. Yixing 214200, China; 2. Yixing Aikexun Ecological Sanitation Equipment Co., Ltd. Yixing 214200, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

*Corresponding author, E-mail: chengchengxie@sina.com

Abstract Black and odorous sewage of rural toilets is commonly treated by biological methods, which suffer from unstable treatment efficiency and complicated operation management. In this study, an iridium-tantalum coated series electrode (Tx) and an iridium-tantalum tin-antimony-cobalt coated series electrode (Cx) were successfully constructed by optimizing the preparation of traditional titanium-iridium electrodes. The oxidative degradation of organic matter and simultaneous removal of ammonia nitrogen were achieved using electrochemical in situ chlorine production. By optimizing the formulation of the electrode composite oxide coating, it was found that the fully sprayed T3 electrode (IrTa oxide coating 0.6 mg·cm⁻², Ti oxide coating 0.75 mg·cm⁻²) exhibited the highest water purification efficiency under a working voltage of 2.4 V, removing 50% of the COD from rural black water within 60 minutes. The surface cleaning process and sintering process were systematically studied on the chlorine production efficiency of the electrode, and it was found that the T3 electrode constructed by sand blasting combined with acid cleaning surface cleaning process, roller coating fixed process, and sintering process at 500 °C had the highest chlorine production efficiency and enhanced service life. This study provides a feasible solution for the eutrophication problem of decentralized sewage discharge.

Keywords coated electrodes; ammonia nitrogen; chlorine evolution reaction; black and odorous sewage