

采用气体扩散电极降解酸性红 B 研究^{*}

雷阳明 申哲民^{* *} 祝松鹤 王文华

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

摘 要 采用 Pt/C 气体扩散电极 (GDE) 为阴极, 对酸性红 B 溶液进行单室电解和双室电解. 单室电解中, 以 GDE 为阴极, 效果远优于石墨阴极, H₂O₂ 生成量为石墨阴极的 10 倍, 在 pH = 1 时, 具有最好的处理效果, 电解 40 min, 脱色率为 78.3%. 通过分室电解, 对酸性红 B 的降解机理进行了分析, 阳极区为阳极的直接氧化, 受 pH 值、Fe²⁺ 和 O₂ 的影响较小; 气体扩散阴极为通过还原 O₂ 生成 H₂O₂, 然后分解为羟基自由基, 氧化有机物, 受 pH 值、Fe²⁺、O₂ 的影响较大. 当 pH = 3, Fe²⁺ 浓度为 50 mmol·L⁻¹, 空气流量为 180 L·h⁻¹ 时, 电解 80 min, 阴极区的脱色率为 94.2%, COD 去除率为 66.8%, 而阳极区的脱色率为 73.3%, COD 去除率为 56.2%, 电流在阳极区和阴极区的利用效率加起来计算的“表观电流效率”达到 145.3%.

关键词 气体扩散电极, 酸性红 B, 电化学, 废水.

电生成 H₂O₂ / ·OH 以处理有机废水的研究近年来受到广泛的关注, 但一般采用多孔石墨阴极^[1-2]、网状玻碳阴极^[3] 和水银阴极^[4], 直接在溶液中通氧气或空气, 效率较低. 用气体扩散电极 (GDE) 来处理苯胺、对氯苯胺和苯酚等废水, 以期达到提高废水处理效率, 降低能耗的目标^[5-7]. 申哲民等^[8]以 GDE 作为阴极对染料进行了脱色研究, 对 GDE 的制备工艺以及催化剂进行了探讨, 得到了制备 GDE 的适宜条件.

本文采用单室电解和双室电解, 探讨了 pH 值、Fe²⁺ 和 O₂ 对酸性红 B 降解的影响, 并对气体扩散阴极的作用机理进行了分析.

1 实验部分

1.1 Pt/C-GDE 电极的制备

采用文献 [8] 的方法制备 Pt/C-GDE. 其中, 以石墨为基底材料, 造孔剂 (碳酸铵) 的含量为 30%, 铂载量为 2 mg·cm⁻², GDE 的平均厚度约为 1.2 mm.

1.2 电解酸性红 B 溶液

电解装置包括单室电解槽 (500 ml) 和以 K₂SO₄ 盐桥连接的双室电解槽 (阴阳极室均为 500 ml). 以石墨为阳极, 将 Pt/C-GDE 固定在一个聚四氟乙烯架中, 作为阴极, 极板面积均为 50 mm × 50 mm. 空气经 15% NaOH 溶液净化后, 被泵入到气室中.

将 60 mg·L⁻¹ 的酸性红 B 溶液倒入电解槽中, 加入 5 mmol·L⁻¹ Na₂SO₄ 作为导电介质. 在 Fenton 电解试验时加入 FeSO₄, 使 FeSO₄ 的浓度为 50 mmol·L⁻¹. 单室电解的时间为 40 min, 双室电解槽的体积是单室的两倍, 因此, 双室电解的时间为 80 min. 控制电解电压为 8 V, 空气流量为 180 L·h⁻¹, 在不同的电解时间测量溶液的吸光度 (UV 120-02 分光光度计, 波长 510 nm) 和 COD.

1.3 H₂O₂ 的测定

电解电压为 8 V, 单室电解 5 mmol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液 (pH = 7) 40 min, 然后用 20 mmol·L⁻¹ 的高锰酸钾溶液滴定 1 ml 的电解液, 测定电解液中 H₂O₂ 的含量.

2004 年 7 月 24 日收稿.

* 国家自然科学基金 (20377028) 资助项目. * * 通讯联系人: 电话 021-54745262 E-mail: zmshe@sjtu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 单室电解

图 1 为不同 pH 值下，以 GDE 和石墨电极为阴极，单室电解酸性红 B 溶液的实验结果。从图 1 可以看出，在 pH = 1 的强酸性条件下，电解效果最好。这是由于在酸性条件下，O₂ 在阴极还原生成 H₂O₂ 的平衡向正反应方向移动，加速了 H₂O₂ 的生成，同时 H₂O₂ 更易被分解为羟基自由基，而起到氧化有机物的作用^[9]。pH = 1 时，GDE 的电解效果显著优于石墨电极的效果；而在 pH = 7 和 pH = 14 的条件下，GDE 的电解效果和石墨电极的效果差距较小，这与双氧水的性质有关。在碱性条件下，双氧水的氧化能力不强，体系中即使有大量的双氧水生成，也难以通过氧化能力表现出来，因此，在碱性条件下的脱色效果差异不能充分反映双氧水生成量的差别。从以上比较可知，GDE 适宜在酸性废水处理中使用。单室电解中采用气体扩散阴极的双氧水浓度为 $4.20 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，而石墨阴极的双氧水浓度为 $3.87 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，前者是后者的 10 倍。

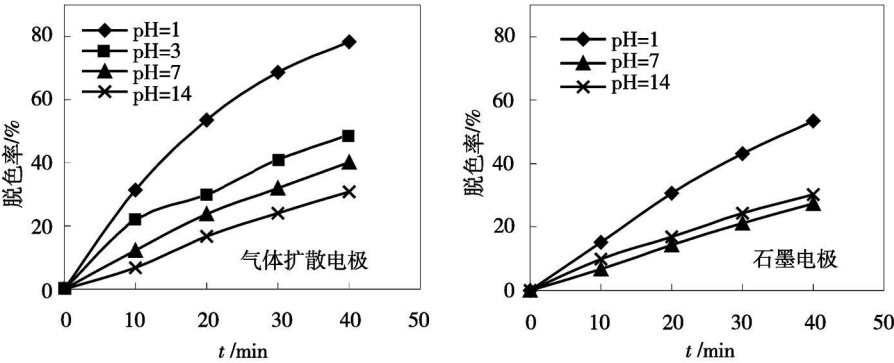


图 1 pH 值对 GDE 和石墨电极处理效果的影响

Fig 1 Influence of pH on GDE and graphite electrode treatment effect

2.2 双室电解

图 2 为 pH 对阳极区和阴极区脱色效果的影响。在酸性条件下阳极区和阴极区的脱色效果优于中性和碱性条件下的脱色效果，而且 pH 对阴极区的影响更大；在碱性条件下，阴极脱色效果显著降低。这是由于 H₂O₂ 在碱性条件下难以转变为羟基自由基，而此时的阳极还存在有直接电氧化能力，所以仍具有一定的脱色效果。从图 2 的对比还可知，H₂O₂ 生成羟基自由基的适宜条件，当 pH = 3 时，阴极的脱色效果显著优于阳极，再次表明该方法对酸性废水的处理具有很好的应用前景。

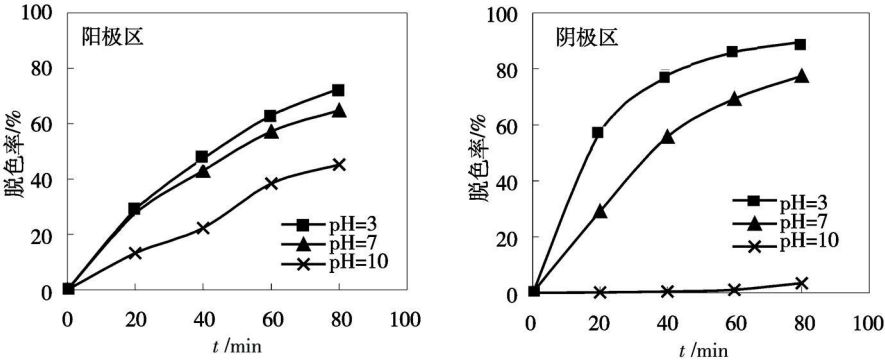


图 2 pH 对阳极区和阴极区脱色率的影响

Fig 2 Influence of pH on color removal effect in anodic and cathodic region

图 3 为 Fe²⁺ 和 O₂ 对阳极区和阴极区脱色效果的影响。Fe²⁺ 和 O₂ 对阳极区的影响较小，而对阴极

区影响很大. 这是由于阳极区的作用机理与阴极区不同, 阳极为直接电氧化或直接产生羟基自由基的氧化作用; 阴极的主要作用机理为间接氧化, 需通过还原 O_2 生成 H_2O_2 后, 才能体现出氧化能力, 而 Fe^{2+} 能有效地催化 H_2O_2 的分解, 使其生成具有强氧化性的羟基自由基, 以氧化分解有机物, 形成 Fenton 的作用机理. 由图 3 可知, GDE 的气室在不充 O_2 的条件下, 酸性红 B 溶液也可被电还原脱色.

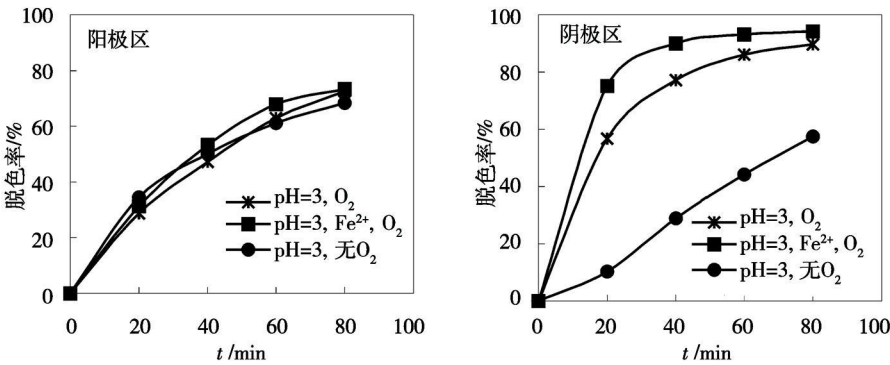


图 3 Fe^{2+} 和 O_2 对阳极区和阴极区色度去除率的影响

Fig 3 Influence of Fe^{2+} and O_2 on color removal effect in anodic and cathodic region

pH 、 Fe^{2+} 和 O_2 对阳极区和阴极区 COD 的去除效果见图 4. 在以还原为主的电解条件下 (GDE 不充 O_2 的工作状态), 虽然有机物有一定的分解, 其 COD 的去除率显著低于其它条件, 表明此时有机物的彻底矿化程度较低. 而阳极区所受影响较小.

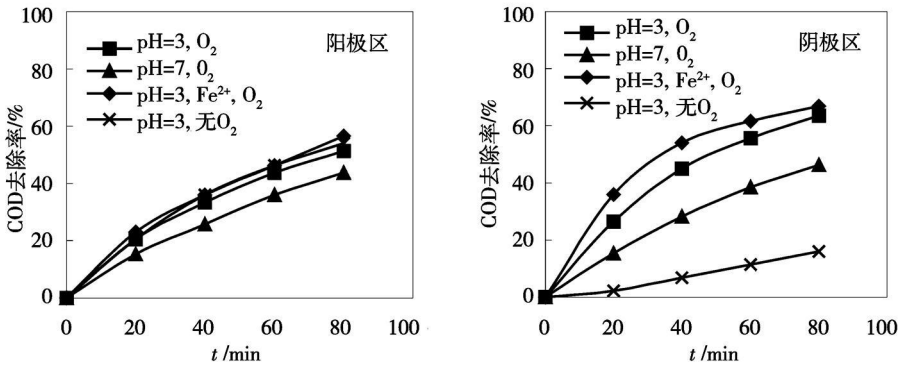


图 4 pH 值、 Fe^{2+} 和 O_2 对阳极区和阴极区 COD 去除率的影响

Fig 4 Influence of Fe^{2+} and O_2 on COD removal in anodic and cathodic region

染料在阳极区和阴极区同时被氧化, 氧化作用的电流效率可以根据 COD 的去除率来计算. 取染料降解较好的条件 ($pH = 3$, Fe^{2+} , 80min) 计算电解过程中阴极和阳极的电流效率, 在电压为 8V, 电流为 58mA, 阳极区和阴极区 COD 的去除率分别为 56.2% 和 66.8%, 电流效率分别为 66.4% 和 78.9%. 由于电流较低, 有利于羟基自由基对有机物的氧化, 溶液在阳极和阴极电流的利用效率较高. 同时, 由于采用双室电解, 避免了有机物在被氧化后, 又被还原的情况, 也使电流的利用效率有所提高. 计算结果表明, 电流在阳极区和阴极区的利用效率加起来计算的“表观电流效率”为 145.3%. 而在酸性条件下, 阴极的电流效率高于阳极, 因为阴极氧气还原反应的电势高于析氢反应, 有利于 H_2O_2 的生成; 阳极有机物氧化的电势 (0.918V) 接近于析氧反应 (1.23V).

3 结论

- (1) 单室电解中气体扩散电极对酸性红 B 溶液的处理效果优于石墨阴极.
- (2) 阳极区与阴极区降解酸性红 B 的作用机理不同, 阳极区为阳极的直接氧化, 受 pH 、 Fe^{2+}

和 O₂ 的影响较小；气体扩散电极的主要作用机理为间接氧化，需通过还原 O₂ 生成 H₂O₂，然后分解为羟基自由基才能体现出氧化能力，因此，受 pH、Fe²⁺、O₂ 的影响较大，在酸性条件下、加入 Fe²⁺ 以及通空气有助于生成更多的 H₂O₂ 和羟基自由基，氧化有机物。

参 考 文 献

[1] 郑曦, 陈日耀, 陈晓等, 电化学法生成 Fenton 试剂及其在工业染料废水降解脱色中的应用. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2 (4) : 72—76

[2] 陈震, 郑曦, 陈日耀等, 电化学方法生成羟基自由基及其在酸性铬蓝降解脱色中的应用. 环境化学, 2001, 20 (3) : 275—280

[3] AlvarezGallegos A, Pletche D, The Removal of Low Level Organics via Hydrogen Peroxide Formed in a Reticulated Vitreous Carbon Cathode Cell Part 2 The Removal of Phenols and Related Compounds from Aqueous Effluents *Electrochim. Acta*, 1999, 44 (14) : 2483—2492

[4] Oturan M A, An Ecologically Effective Water Treatment Technique Using Electrochemically Generated Hydroxyl Radicals for in Situ Destruction of Organic Pollutants Application to Herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30 (4), 475—482

[5] Brillas E, Bastila R M, Lloa E et al. Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE O₂ - Fed Cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142 (6) : 1733—1741

[6] Brillas E, Casado J. Aniline Degradation by ElectroFenton and Peroxocoagulation Processes Using a Flow Reactor for Wastewater Treatment. *Chemosphere*, 2002, 47 (3) : 241—248

[7] Komienko G V, Chaenko N V, Vasiléva I S et al. Indirect Electrooxidation of Organic Substrates by Hydrogen Peroxide Generated in an Oxygen Gas Diffusion Electrode. *Russ. J. Electrochem.*, 2004, 40 (2) : 148—152

[8] 申哲民, 雷阳明, 金桂文等, 一种对有机废水间接氧化的膜气体扩散电极. 上海交通大学学报, 2003, 37 (11) : 1788—1790

[9] 王爱民, 曲久辉, 姜桂兰, 电化学方法降解酸性红 B 研究. 环境科学, 2003, 24 (2) : 108—111

STUDY ON DEGRADATION OF ACID RED B USING GAS
DIFFUSION ELECTRODE

LEI Yang-ming SHEN Zhen-in ZHU Song-he WANG Wen-hua
(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

ABSTRACT

Acid red B (ARB) solution was electrolyzed in a single-chamber cell and a two-chamber cell using Pt/C gas diffusion electrode (GDE) as cathode. In the single-chamber electrolysis, the treatment effect of gas diffusion cathode was much better than that of graphite cathode, and the H₂O₂ yield of gas diffusion cathode was 10 times than that of graphite cathode, when the pH was 1 and electrolysis time was 40min, there was best treatment effect, the color removal was 78.3%. The degradation mechanism of ARB was analyzed through the two-chamber electrolysis. The mechanism in the anodic region was the direct oxidation, which was slightly affected by pH variation, Fe(II) existence and aeration. In the GDE, O₂ was reduced to H₂O₂, then decomposed to hydroxyl radical that had strong ability to oxidize organic compounds. Meanwhile, indirect oxidation in cathodic region was strongly affected by pH variation, Fe(II) existence and aeration. After ARB solution was treated in that condition: pH was 3, [Fe²⁺] was 50mmol·l⁻¹, air flow was 180L·h⁻¹, for 80min, the color removal and COD removal in the cathodic region, which were 94.2% and 66.8% respectively, was higher than the removal in the anodic region, which were 73.3% and 56.2%. The apparent current efficiency that was the sum of current efficiency in the anodic and cathodic region reached to 145.3%.

Keywords gas diffusion electrode; acid red B; electrochemistry; wastewater