

电催化氧化阳极制备及其降酚特性*

邱凌峰** 倪尔灵

(福州大学环境与资源学院, 福州, 350108)

摘 要 以自制 Ti 基 $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$ 镀层形稳电极(Dimensionless Stable Anode)为阳极, 采用电催化氧化法处理模拟含酚废水. 通过涂层分析和电化学性能测试表征了自制电极特性, 考察了电解质类型和浓度、电流密度、苯酚初始浓度及体系初始 pH 值等因素对苯酚氧化过程的影响, 并探讨其降解动力学规律. 结果表明, 自制电极是以 SnO_2 为基础的纳米级固熔体氧化物电极且具有较好的表面结构, 运行稳定性较好. 苯酚的降解主要依赖于以 NaCl 为电解质时产生的氯系活性物质的间接氧化作用. 随着电解质浓度及电流密度的增加, 苯酚降解速率随之增大; 而苯酚的初始浓度越大, 降解速率越慢. 体系初始 pH 对过程影响不明显. 苯酚的降解过程符合一级反应动力学.

关键词 电催化氧化, 苯酚, 形稳电极, 活性氯, 动力学.

电催化氧化法作为新兴技术, 因其在许多方面表现出生物法及常规化学法所无法比拟的优越性, 成为近年来难降解废水处理的研究方向之一. 采用该技术处理废水时, 电极材料的选择决定了电化学反应的过程, 并可能影响反应产物的类型. 在选择对有机物降解有高催化活性的电极的同时, 还必须考虑电极的成本、抗腐蚀性及其稳定性等. 其中, 形稳电极(DSA)由于电流损耗小且能保持尺寸稳定而备受关注. 金属钛因其耐蚀、质轻、强度高等优点, 被认为是理想的 DSA 基体材料. 电极涂层的氧化物成分主要有 SnO_2 、 PbO_2 、 Sb_2O_3 、 RuO_2 、 IrO_2 、 MnO_2 、 Ta_2O_5 等以及它们之中两种或以上的复合物, 而且两元以上的氧化物往往具有更优越的导电性、稳定性及催化活性^[1]. 早期活性涂层多为活性物质 RuO_2 和稳定介质 TiO_2 , 但其对有机物的氧化能力较弱; PbO_2 因其价廉而成为有机废水处理研究中常用的阳极材料, 但因电化腐蚀析出的 Pb^{2+} 有可能会造成二次污染而不适于推广应用^[2]. 近年来的研究发现, 掺铈的 Ti/ SnO_2 电极在降解有机物方面表现优越^[3-4]. 利用 Ti 基 $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$ 镀层 DSA 电催化氧化有机物的研究尚无报道.

在利用 DSA 催化氧化有机污染物时, 多数研究采用的电解质多为硫酸钠或硫酸, 但能耗水平都较高^[5-7]. 其原因可能是活性物质生成量有限, 因此考虑在体系中加入 NaCl, 通过生成活性氯以增强间接氧化作用, 从而降低能耗.

本文考虑采用 Sb_2O_3 掺杂 SnO_2 作为涂层, 并添加 Ir 以增加其活性及涂层结合力. 以自制的 DSA 电极作为阳极, 钛板为阴极, 添加合适的电解质, 建立电催化氧化体系, 并探讨其处理模拟含酚废水的主要影响因素以优化反应条件, 再以此为基础建立反应动力学模型寻找关键操作参数, 为电催化氧化法处理含酚废水的实际应用提供理论帮助.

1 材料与方 法

1.1 DSA 制备

将尺寸为 70 mm × 70 mm × 2 mm 的钛板表面打磨清洗干净后, 放入 10% 草酸溶液中煮沸刻蚀, 直至表面出现肉眼可见的均匀麻点为止, 清洗放入无水乙醇中保存备用. 采用传统的高温热分解法制备氧化物涂层. 将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2IrCl_6 按 Sn:Ir = 2:1 的物质的量之比溶于无水乙醇中, 同时加入适量的盐酸, 此为中间层涂液; 将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 SbCl_3 和 H_2IrCl_6 按 Sn:Sb:Ir = 8:1:1 的物质的量之比溶于无水乙醇

2009 年 12 月 7 日收稿.

* 福建省重大科技项目(2006SZ010080044).

** 通讯联系人, Tel: 13313789239; E-mail: qjulfo@fzu.edu.cn

中,同时加入适量的盐酸,此为活性层涂液.将中间层涂液均匀地涂刷在钛基体上,100℃下烘干后在500℃高温下热分解10 min,取出冷却至室温后再次涂刷、干燥、热分解,反复操作5—6次,最后一次保持在500℃热分解1h,在炉内退火至室温后即完成中间层的涂覆;外表活性涂层的制作与中间层类似,仅热分解的温度为450℃,且反复操作直至制成的极板表面呈均匀的黑褐色^[8-9].

1.2 极板性能表征

1.2.1 涂层分析

涂层表面形貌采用扫描电镜(SEM);涂层晶形组成结构采用X射线衍射仪(XRD)进行分析.扫描电镜型号为Philips XL30E,扫描电压为20 kV.X射线衍射仪型号为Rigaku D/max-3C,测试条件为Cu(K α)靶,Ni滤波,加速电压40 kV,管电流15 mA,扫描速度4°·min⁻¹.

1.2.2 电化学性能测试

电化学性能测试在电化学工作站(CHI600C)中进行,采用三电极体系测试^[10].参比电极为232型饱和KCl甘汞电极,辅助电极采用大面积的铅板,被测电极(Ti/SnO₂-Sb₂O₃-IrO₂电极)工作面积为1.0 cm².扫描速度为20 mV·s⁻¹,电解液温度为(25±1)℃.加速寿命实验的电极面积1.0 cm²,钛板为阴极,极板间距2 cm,电流密度2 A·cm⁻²,40℃的1 mol·l⁻¹ H₂SO₄为电解液,当槽压急剧上升时认为电极失效.估算的公式为 $t_2 = t_1 \cdot (i_1/i_2)^2$.式中 t_2 为工作寿命; t_1 为强化寿命; i_1 为强化电流; i_2 为工作电流(选择1000 A·cm⁻²).

1.3 电催化氧化降酚影响因素

模拟废水以去离子水配置,根据具体实验要求配制成相应的浓度.电催化氧化反应器有效容积为250 ml,带磁力搅拌装置.阳极为自制DSA,有效面积34.5 cm²;阴极为面积相当的钛板(7.0 cm×7.0 cm);极板间距(d)为2.0 cm.采用直流电源(宁波中策电子有限公司,DF1730SB3A)供电.

苯酚浓度采用4-氨基安替比林分光光度法(GB7490—1987)测定;pH值采用精密酸度计(PHS-3C型,上海大普仪器有限公司)测定.

电催化氧化苯酚是一个多相过程.为了研究反应速率的影响因素,必须先排除传质的影响.如果实验在搅拌的条件下进行,可假设此时溶液始终处于混合均匀的状态,因此忽略传质的影响.在温度30℃,磁力搅拌的条件下处理模拟废水,隔一定时间取样进行分析,考察电解质类型和浓度、电流密度、苯酚初始浓度及体系初始pH值等主要因素对苯酚氧化过程的影响.系列实验基本条件为初始pH 7.0,苯酚初始浓度为140 mg·l⁻¹,NaCl浓度为0.2 mol·l⁻¹,电流密度为0.01 A·cm⁻².实验中固定其中三个条件,改变另一个条件进而确定最佳的降解条件.其中,电耗定义为:

$$\text{电耗}(\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{苯酚})) = \frac{V \cdot I \cdot t \times 10^{-3}}{(\Delta\text{phenol}) \cdot v \times 10^{-6}}$$

式中, V 为电压, I 为电流, t 为降解时间(h), (Δphenol) 为苯酚的降解量(mg·l⁻¹), v 为溶液的体积(l).

1.4 建立动力学模型

假设苯酚的降解符合一级反应动力学规律,即反应速率方程为:

$$\frac{dC}{dt} = -KC \quad (1)$$

式中 K 为反应速率常数.根据方程(1),可由各条件下的降解曲线分别拟合求出各自的反应速率常数.

由于很多因素都对 K 值有影响.本催化氧化体系中, K 值主要受到电流密度 J (mA·cm⁻²)、电解质浓度 E (mol·l⁻¹)、苯酚初始浓度 C_0 (mg·l⁻¹)的影响.故设:

$$K = f(J, E, C_0) = kJ^a E^b C_0^c \quad (2)$$

其中 k 为表观速率常数,其值与温度有关. a 、 b 、 c 分别为 J 、 E 、 C_0 对反应速率常数影响的方次数.

为了确定三因素对反应速率常数 K 的影响大小,将上述求得的三组相关反应速率常数进行处理,分别求得影响方次数 a 、 b 、 c .以电流密度为例,设:

$$K = K_1 \times J^a \quad (3)$$

两边取对数得:

$$\ln K = \ln K_1 + a \ln J \quad (4)$$

以 $\ln K$ 为 y 轴, $\ln J$ 为 x 轴作图并进行线性回归,从而求得 a .再根据式(2)和式(4)求得 k .综合得到自制

电极电催化氧化降酚体系的动力学方程.

2 结果与讨论

2.1 极板性能表征

2.1.1 涂层晶形结构和形貌

图 1 为自制 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-IrO}_2$ 电极的 XRD 谱图. 由图 1 看出 $2\theta = 27.27^\circ, 34.67^\circ, 52.92^\circ$ 处为氧化物涂层的三强衍射峰, 参照标准 PDF 卡片 (PDF#41-1145) 发现, 该三强峰位置与金红石 SnO_2 接近. 衍射图谱中未出现 IrO_2 和 Sb_2O_3 单独衍射峰, 由此可认为该电极涂层是金红石相 SnO_2 基的固熔体氧化物. 通过 Scherrer 公式近似计算晶粒度得到自制电极的涂层晶粒尺寸为 5 nm, 表明其为纳米晶氧化物涂层.

SEM 结果 (图略) 表明, 在低倍数放大时, 电极表面宏观形貌呈蜂窝状、粗糙度大, 这有利于增大反应接触面积, 从而提高电极的催化活性; 高倍放大可观察到氧化物涂层表面的微观形貌呈典型的干泥状裂纹特征, 裂纹平均宽度为 1 μm .

2.1.2 电化学性能

以 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度, 分别在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 苯酚、 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl} + 10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 苯酚的条件下考察电极的极化反应, 结果如图 2 所示.

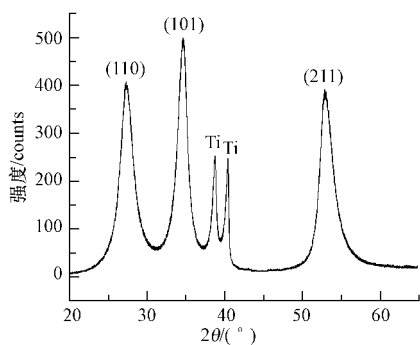


图 1 自制电极的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the electrode

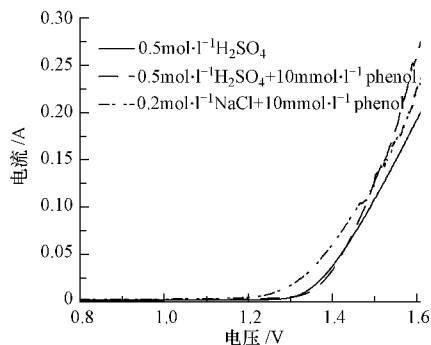


图 2 自制电极的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of the anode

当阳极电位低于 1.2 V 时, 三种电解质条件下的极化曲线纵坐标都为 0, 说明此时电极上没有反应发生, 无反应电流; 而在 1.2 V 之后, 各条曲线迅速上翘, 电流密度快速上升, 并开始有氧气析出. 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 为电解质的体系中, 添加苯酚的曲线和未添加苯酚的在 1.43 V 有一个交点. 在交点之前, 无苯酚的体系电流密度较大, 在这个区域析氧反应占优势, 说明电极在此电压区域对苯酚的降解缓慢; 而当电压大于 1.43 V 后, 添加苯酚体系的电流明显大于无苯酚体系, 说明此时电极对苯酚的直接氧化作用相对于析氧反应占优势.

而以 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$ 为电解质的体系, 在电压小于 1.5 V 时其电流大于 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 体系. 这是因为在 NaCl 体系中, 电极可能析出 Cl_2 于溶液中形成强氧化性的次氯酸, 进而氧化苯酚. 同时氧化作用也减少了沉积在电极表面的苯酚, 有效地阻止了电极的有机物毒化, 保持了良好的电流效率. 所以电解质的种类对反应有明显的影响.

在苯酚-硫酸体系中电极的循环伏安曲线 (图略) 上没有发现明显的氧化峰或还原峰, 只在电压为 0.9 V 附近有一个很小的氧化峰, 且氧化峰的电流密度较小 ($2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 说明此时电极对苯酚发生直接氧化作用, 但比例较少, 作用力较弱, 因此自制电极对苯酚的降解主要发生在析氧反应之后, 即通过活性物质的间接氧化作用.

2.1.3 稳定性

加速寿命实验中, 电解开始时电压可稳定维持在 5.0—5.3 V 之间, 持续时间为 140 h; 之后, 电压迅速增大, 超过 10 V, 认为电极失效. 按照一年运转 300 d, 计算电极的实际工作寿命为 7.7 a, 由此可见, 自

制的电极具有较好的运行稳定性.

2.2 反应影响因素

2.2.1 电解质类型及其浓度的影响

在模拟废水中分别投加 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 和不同浓度的 NaCl 作为电解质,各体系苯酚去除率随反应时间变化的结果见图 3.

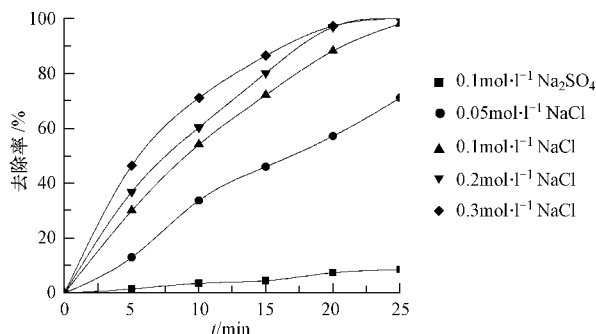


图 3 电解质类型及其浓度对苯酚去除的影响

Fig. 3 Effect of chloride on the removal of phenol

由图 3 可知,苯酚去除率随时间的推移而增加.25 min 时,以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 为电解质时苯酚去除率仅为 9%,与相同浓度的 NaCl 为电解质时的 98% 相比,差距明显.有文献^[11-12]认为,由 SO_4^{2-} 和 $\text{HO}\cdot$ 反应产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化性弱,因此降解有机物缓慢.而 NaCl 为电解质时, Cl^- 在电催化作用下产生具有强氧化性的活性氯^[13],使苯酚快速氧化分解.因此,后续试验采用 NaCl 作为电解质.

图 3 还反映出苯酚去除率随着 NaCl 浓度的增大而增大.当 NaCl 浓度从 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 增大到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$,电解时间为 15 min 时,苯酚去除率从 46% 快速上升到 72%;但 NaCl 浓度继续增大到 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时,降解率仅提高了 8% 左右.可见,苯酚去除率并不随着 NaCl 浓度的增大而线性增加. NaCl 浓度增大,使溶液中电导率增大,带能电子促进了活性氯的产生,苯酚去除率也随之提高.但继续升高电解质浓度,相应增加的离子获得电场中的大部分能量,使得电子获得能量的几率减小;同时,电子与离子之间的碰撞减弱以及电子在高含盐量下无法被充分加速.以上两点均大大降低了液相中活性物质的生成几率,从而导致苯酚去除率提高不明显.

电解质浓度同时影响电导率,表现为当体系中 NaCl 浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时电压为 5.9 V,明显高于 NaCl 浓度为 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时的 3.9 V,而且还观察到前者在反应停止时废水温度略微上升.因此认为,过低的电解质浓度易导致能量的浪费.综上, NaCl 的浓度宜取 $0.1\text{--}0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

2.2.2 电流密度的影响

考察电流密度在 $0.005\text{--}0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 范围内对苯酚去除效果的影响,结果见图 4.图 4 显示电流密度增大有助于提高苯酚去除率.当电流密度为 $0.005 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,反应 10 min 时苯酚去除率仅为 37%;电流密度增加到 0.01 和 $0.015 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 相同时间内去除率分别提高到了 60.4% 和 90.6%;电流密度继续增加到 $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,10 min 的苯酚去除率达到 98% 增幅不明显.

图 5 进一步分析了此时苯酚去除率和电耗之间的关系.当电流密度小于 $0.015 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,苯酚去除率随电流密度增大呈近似线性增长;此后电流密度继续增大,去除率增加趋势变缓.电流密度从 0.005 增大到 $0.01 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,苯酚去除率提高了 23.4%,相应的能耗只是从 $9.6 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 提高到 $10.2 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$;但是从 0.015 增大到 $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,苯酚去除率只提高了 8%,能耗从 $16.4 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 迅速增加至 $25.3 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$.这是因为电流密度增大使反应体系电压增大.当电压没有超过电极的析氧电位时,增大的电流密度使电子传递速度增加,进而使反应产生的活性氯浓度增加,不但加速了苯酚的降解,还保证了较好的电流效率以至电耗保持在较低的水平.随着电流密度的进一步增大,当电压超过析氧电位,析氧副反应越来越剧烈,同时导致热损失增大,进而使反应的电流效率下降,不但无法有效提高苯酚去除率,还使能耗增大.因此从能耗角度考虑,只要能达到既定的去除率,电流密度不宜太大.

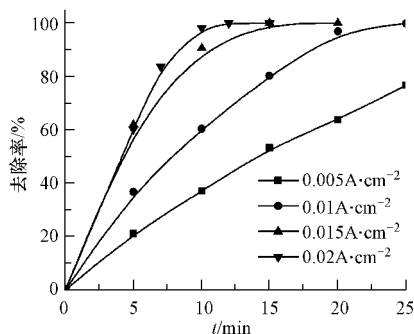


图 4 电流密度对苯酚去除率的影响

Fig. 4 Effect of current density on the removal of phenol

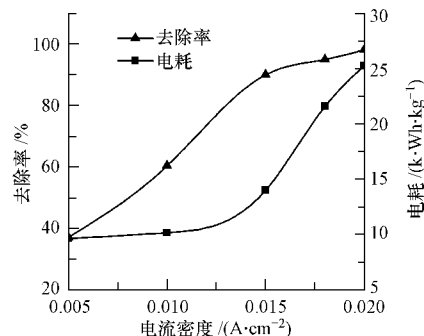


图 5 电流密度对电耗的影响

Fig. 5 Effect of current density on the energy consumption

2.2.3 初始 pH 的影响

在体系初始 pH 值为 3.5 到 10.9 的范围内考察其对苯酚去除率的影响, 结果见图 6。图 6 表明, 在反应的初期, 酸性条件下体系的苯酚去除率大于碱性条件和中性条件下的; 但在后期差别逐渐减小。反应 25 min 时, 所有体系的去除率基本都达到了 100%。体系的酸性条件可提高初期的苯酚去除率。杜琳等^[13]认为这是由于活性氯产生与氯离子在电极表面的吸附密切相关, 当溶液 pH 值小于电极材料的等电点时, 电极表面带正电荷, 此时氯离子由于静电作用容易被吸附, 从而有利于更快地生成活性氯。而实验过程中观察到, 不同体系在反应过程中 pH 的变化趋势相同, 都是先增大后减小。之所以增大是因为阴极的析氢反应导致溶液中 OH^- 的增多。随着反应的进行, 不断产生的次氯酸水解出 H^+ 和可能生成的中间产物——有机酸, 导致后期 pH 值的下降^[14-15]。除过高的初始 pH(10.9) 导致在反应结束时该体系 pH 只降到了 9.3 之外, 其余的最终 pH 值都为 6.5 左右。因此认为电催化氧化实际应用时不需要调节废水的 pH 值。

2.2.4 苯酚初始浓度

图 7 显示了苯酚初始浓度分别为 50、100、200、400 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 条件下, 电催化氧化体系降酚过程曲线。由图 7 可见, 在相同的反应时间内, 苯酚初始浓度的增大导致苯酚去除率下降, 但去除的绝对量却增加, 这与 Rajkumar D 等^[12]的研究结果类似。当苯酚初始浓度高时, 反应中生成较多的中间产物, 因电解产生的活性物质是固定的, 所以中间产物和苯酚形成了竞争, 使苯酚的降解速率降低。

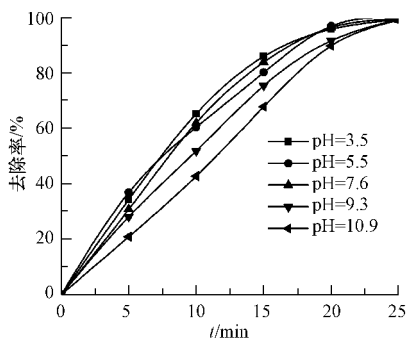


图 6 初始 pH 值对苯酚去除率的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on the removal of phenol

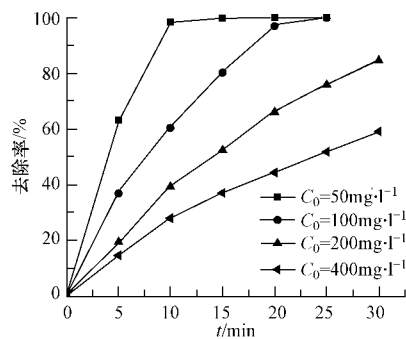


图 7 苯酚初始浓度的影响

Fig. 7 Effect of initial phenol concentration on its removal

2.3 动力学模型

根据上述实验中的降酚过程曲线拟合求出各条件下的反应速率常数, 结果见表 1。由表 1 可知, 各因素对反应速率影响的动力学回归的相关系数都较好 ($R^2 > 0.96$), 说明本体系条件下, 苯酚的降解过程符合一级反应动力学。

表 1 各条件下的反应速率常数

Table 1 The reaction rate constant under different conditions

影响因素	实验条件			动力学方程	反应速率常数 K/h^{-1}	相关系数 R^2
	苯酚初始浓度 $C_0/(mg \cdot l^{-1})$	电流密度 $J/(mA \cdot cm^{-2})$	电解质浓度 $E/(mol \cdot l^{-1})$			
苯酚初始 浓度	50			$\ln(C_0/C) = 0.454t - 0.455$	0.454	0.9856
	100	10	0.2	$\ln(C_0/C) = 0.183t - 0.435$	0.183	0.9762
	200			$\ln(C_0/C) = 0.062t - 0.089$	0.062	0.9933
	400			$\ln(C_0/C) = 0.029t + 0.014$	0.029	0.9990
电流密度	100	5		$\ln(C_0/C) = 0.057t - 0.053$	0.057	0.9930
		10	0.2	$\ln(C_0/C) = 0.183t - 0.435$	0.183	0.9762
		15		$\ln(C_0/C) = 0.236t - 0.072$	0.236	0.9944
		20		$\ln(C_0/C) = 0.332t - 0.267$	0.332	0.9664
电解质浓度	100	10	0.05	$\ln(C_0/C) = 0.049t - 0.068$	0.049	0.9906
			0.10	$\ln(C_0/C) = 0.128t - 0.291$	0.128	0.9721
			0.20	$\ln(C_0/C) = 0.183t - 0.435$	0.183	0.9762
			0.30	$\ln(C_0/C) = 0.201t - 0.389$	0.201	0.9825

根据表 1 的数据进行线性回归求得 a 、 b 、 c 结果见表 2.

表 2 各因素对反应速率常数的影响

Table 2 Effect of factors on the reaction rate constant

影响因素	方程	影响方次数
苯酚初始浓度 $C_0/(mg \cdot l^{-1})$	$\ln K = 4.459 - 1.345 \ln C_0$	$c = -1.345$
电流密度 $J/(mA \cdot cm^{-2})$	$\ln K = -4.798 + 1.256 \ln J$	$a = 1.256$
电解质浓度 $E/(mol \cdot l^{-1})$	$\ln K = -0.512 + 0.78 \ln E$	$b = 0.78$

由表 2 可见,各因素对反应速率的影响程度大小为:苯酚初始浓度 > 电流密度 > 电解质浓度.当 $J = 0.01 A \cdot cm^{-2}$, $E = 0.2 mol \cdot l^{-1}$, $C_0 = 100 mg \cdot l^{-1}$ 时,求得 $k = 14.17$,故苯酚的电催化氧化动力学方程可以表示为:

$$\frac{dC}{dt} = -14.17 J^{1.256} E^{0.78} C_0^{-1.345} C \quad (5)$$

为验证该方程的准确性,在电流密度为 $0.01 A \cdot cm^{-2}$, NaCl 浓度为 $0.2 mol \cdot l^{-1}$,苯酚初始浓度分别为 $50, 140, 200 mg \cdot l^{-1}$ 的条件下进行降酚实验,并将式(5)理论计算值与实际实验数据作图比较,结果见图 8.

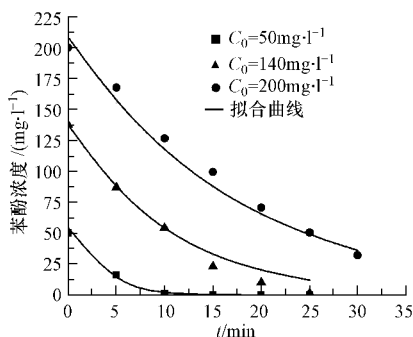


图 8 理论计算与实验数据的比较

Fig. 8 Comparison between theoretical calculator and experimental data

由图 8 可见,实验值与计算值偏差较小,表明该动力学模型方程比较准确地预测了电催化氧化结果,可靠性较好。

3 结论

根据 XRD 及 SEM 分析可知,自制的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-IrO}_2$ 电极是以 SnO_2 为基础的纳米级固熔体氧化物电极且具有较好的表面结构。极化曲线和循环伏安曲线结果表明,自制电极对苯酚具有直接的氧化降解能力,但作用较弱。苯酚的降解主要发生在析氧反应之后,即通过活性物质间接氧化作用。经寿命加速测试,推测电极实际使用寿命可达 7.7a,运行稳定性较好。

以自制电极建立电催化氧化反应体系,降解模拟含酚废水。结果表明,电解质为 NaCl 的体系降酚效果明显优于 Na_2SO_4 ,说明苯酚的降解主要依靠氯系活性物质的间接氧化。随着电解质浓度及电流密度的增加,苯酚降解速率也随之增大,在 NaCl 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; 电流密度为 $0.01 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,电解 25 min 后 $140 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 苯酚的去除率可达 98%,电耗仅为 $10.2 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。苯酚的初始浓度越大,降解速率越慢。酸性条件有利于苯酚的降解,但体系初始 pH 对过程影响不明显。

苯酚的降解过程符合一级反应动力学。各因素对反应速率的影响程度大小为:苯酚初始浓度 > 电流密度 > 电解质浓度。反应速率常数分别与电流密度的 1.256 次方,电解质浓度的 0.78 次方以及苯酚初始浓度的 -1.345 次方呈线性关系。

参 考 文 献

- [1] 吴越. 催化化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1293-1295
- [2] Polcaro A M, Palmas S, Renoldi F, et al. On the performance of Ti/SnO_2 and Ti/PbO_2 anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment[J]. J Appl Electrochem, 1999, 29: 147-151
- [3] Rodgers J D, Jedral W J, Bunce N J. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1453-1457
- [4] Correa-Lozano B, Comminellis C, De Battisti A. Service life of $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ anodes[J]. J Appl Electrochem, 1997, 27: 970-974
- [5] Wang Y Q, Gu B, Xu W L. Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes[J]. J Hazard Mater, 2008, 162(2/3): 1159-1164
- [6] Li X Y, Cui Y H, Feng Y J, et al. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes[J]. Water Research, 2005, 39: 1972-1981
- [7] 时文中, 褚意新, 朱国才. 阳极电化学氧化降解水体中酚的研究[J]. 水处理技术, 2005, 31(6): 32-34
- [8] 梁镇海, 张福元, 樊彩梅, 等. 钛基二氧化锡电极的制备及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2): 278-281
- [9] 刘文武, 涂学炎, 王伟, 等. 两种 DSA 电极的制备及其对有机废水降解的电催化性能[J]. 环境化学, 2007, 26(2): 152-156
- [10] 秦亮, 陶杰, 王玲, 等. $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-Pt}$ 修饰电极的制备及电催化性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(10): 1870-1873
- [11] Hu C, Yu J C, Hao Z, et al. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes[J]. Appl Catal (B: Environ), 2003, 40: 35-47
- [12] Rajkumar D, Kim J G, Palanivelu K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment[J]. Chem Eng Technol, 2005, 28: 98-105
- [13] 杜琳, 吴进, 李桂英, 等. 光电催化降解活性艳红 K-2BP 中电解质 NaCl 和 Na_2SO_4 的作用研究[J]. 化学学报, 2006, 64(24): 2486-2490
- [14] Feng Y, Li X. Electrocatalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution[J]. Water Res., 2003, 37: 2399-2407
- [15] 李淼, 冯传平, 胡伟武, 等. $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-Pt}$ 电极电化学降解苯酚废水研究[J]. 环境科学技术, 2008, 31(8): 84-89

PREPARATION OF DIMENSIONLESS STABLE ANODE IN THE ELECTRO-CATALYTIC OXIDATION AND ITS PHENOL-DEGRADING CHARACTERISTICS

QIU Lingfeng NI Erling

(College of Environment and Resource ,Fuzhou University ,Fuzhou 350108 ,China)

ABSTRACT

Using a home-made dimensionless stable anode (DSA) with Ti-base and $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$ -coating , electro-catalytic oxidation was applied to treat phenol wastewater. Through coatings analysis and electrochemical property test , the characteristics of DSA were investigated. And the effects on the phenol oxidation process of such factors as the type and concentration of electrolyte , current density , initial phenol concentration and initial pH , were studied to explore its degradation kinetics law. The results showed that the home-made electrode was a nano-scale SnO_2 -based solid-melt-oxide with a productive surface structure and high stability. The degradation of phenol mainly depended on the indirect oxidation of chlorine reactive substances produced with sodium chloride as the electrolyte. Degradation rate of phenol improved with the increasing electrolyte concentration and current density , while it decreased with higher initial phenol concentration. And the initial pH of the system had no obvious effect on the process. Phenol degradation process fitted first-order reaction.

Keywords: electrocatalytic oxidation , phenol , dimensionless stable anode , active chlorine , kinetics.