文章编号: 1008-1542(2006)02-0146-04

活性炭-纳米二氧化钛电解染料废水基础研究

刘占孟[1], 向速林[1], 胡艳芳[2]

(1. 华东交通大学环境工程系, 江西南昌 330013; 2. 邯郸市政污水公司西郊污水处理厂, 河北邯郸 056002)

摘 要: 采用吸附、焙烧法制备了活性炭-纳米二氧化钛催化剂, 对染料溶液进行了电催化氧化降解规律的研究, 通过正交试验比较了各因素对降解效果的影响。结果表明, 纳米二氧化钛催化剂的催化效果显著, 该工艺能有效去除废水中的有机物, 去除机制主要是电致 H_2O_2 和羟基自由基(· OH)对有机物的氧化、降解。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的产生。

关键词: 二氧化钛; 电催化氧化; 染料废水; 羟基自由基

中图分类号: X788 文献标识码: A

Electrochemical oxidation of dyestuff wastewater with catalytic of nanometer titanium dioxide-active carbon

LIU Zhan-meng[1], XIANG Su-lin[1], HU Yan-fang[2]

(1. Department of Environmental Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang Jiangxi 330013, China; 2. Xijiao Wastewater Works, Corporation of Handan Municipal Sewage Treatment, Handan Hebei 056002, China)

Abstract The activator, nanometer titanium dioxide-loaded active carbon was prepared by adsorption-roasting method. A novel electric catalysis system was introduced to treat dyestuff wastewater. The importance of each factor was tested by orthogonal experiment. The experiment results indicated that the electrochemical oxidation process could efficiently remove and degrade organic pollutants. The removal efficiency could be attributed to the oxidation of electrogenerated H_2O_2, hydroxyl radicals generated in electro-fenton process. Furthermore, salicylic acid had been used as a probe to display the generation of the hydroxyl radical.

Key words titanium dioxide; electric catalysis oxidation; dyestuff wastewater; hydroxyl radical

当前, 利用电催化技术处理废水中难降解有机物在水处理界倍受青睐。电催化氧化(electric catalysis oxidation, ECO)的机理主要是通过电极和催化材料的作用产生 H_2O_2、羟基自由基(· OH)等活性基团来氧化水体中的有机物。该技术具有易建立密闭循环和无二次污染等优点, 引起了越来越多环境工作者的关注[1~6]。

惰性吸附剂活性炭有很强的吸附能力, 是近年来倍受关注的吸附载体[7]。二氧化钛作为半导体, 具有特殊的外层电子结构, 在电场中会有“空穴”效应, 是迄今为止最为广泛且理想的光、电催化剂, 并且不溶解于水, 在电催化过程中不会流失[8,9]。笔者以活性炭-纳米二氧化钛为催化剂, 对染料模拟废水的电催化降解情况进行了研究, 并以水杨酸为探针性物质, 推测出电催化过程中羟基自由基的产生。

收稿日期: 2004-11-15; 修回日期: 2005-11-06; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 刘占孟(1977-), 男, 河北衡水人, 硕士, 主要从事给水和废水处理新技术、新工艺方面的研究。

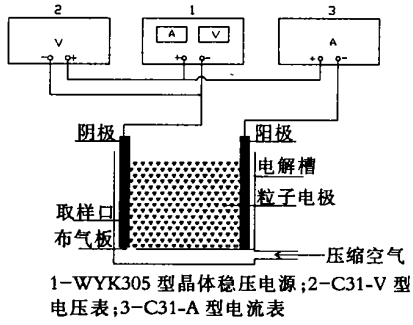
1 实验部分

1.1 实验装置

电催化反应器(见图 1)主要由 2个平板电极(阴极和阳极, 表面积均为 30 cm^2)、催化粒子电极(活性炭-纳米二氧化钛催化剂的粒径为 4~ 5 mm)、压缩空气和槽体组成。阳极(不锈钢)、阴极(石墨)起主导电极作用, 压缩空气通过底部的多孔板向该反应器内曝气, 外加电压为直流电压。

1.2 实验方法

在主导电极(阳极、阴极)间加入定量处理好的催化剂或者等量活性炭和配置好的染料溶液(每次实验取 200 mL), 打开空气阀门调节空气流量, 同时于主导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-WYK305 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

Fig 1　Electric catalysis oxidation system

1.3 催化剂制备

实验以硫酸钛和活性炭(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, 将所得固体在 80 ℃下烘干 12 h, 然后在 250 ℃(大气)及 350 ℃(N_2)分别煅烧 3 h[10]。

2 结果和讨论

2.1 3种不同电解法的比较

固定实验条件: 甲基橙(分析纯)质量浓度为 200 mg/L, 槽电压为 15 V, pH = 3.0, 支持电解质硫酸钠(化学纯)的质量浓度为 5 g/L。比较单纯电解法、活性炭多维电极法(加入活性炭 40 g)和活性炭-纳米二氧化钛电催化氧化法(加入催化剂 40 g)对 COD和色度的去除效果。实验结果见图 2和图 3。由图 2和图 3可以看出: 活性炭-纳米二氧化钛电催化氧化法对 COD和色度的去除效果最好, 其次是活性炭多维电极法, 最差的是单纯电解法; 去除效果均随着电解时间的延长而增强, 电解 1 h后, 去除效果增强缓慢。

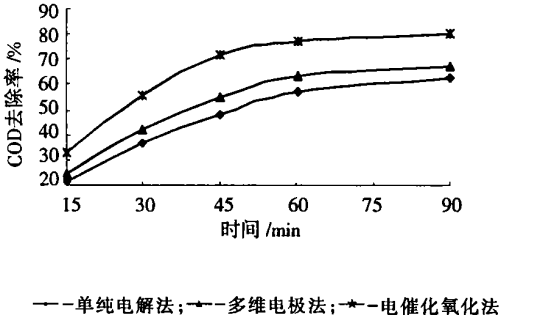


图 2　不同电解方式对 COD去除率的影响

Fig 2　Effect of different methods on the removal rate of COD

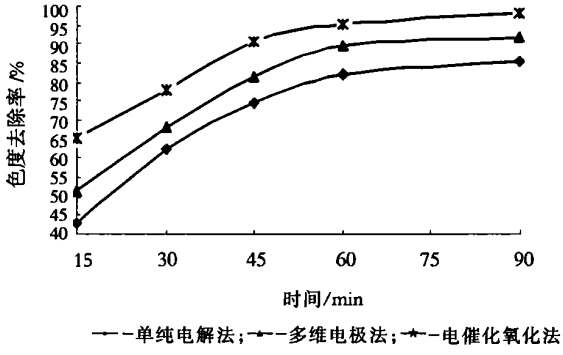


图 3　不同电解方式色度去除率的影响

Fig 3　Effect of different methods on the removal rate of chroma

活性炭-纳米二氧化钛电催化氧化法是在电解槽的 2个主导电极之间加入活性炭-纳米二氧化钛催化剂, 由主导电极供给电流, 使填充在其间的催化剂荷电而成为新的工作电极, 相当于使这些催化剂荷电而成为 2个主导电极的外延部分, 从而大大增大了工作电极的表面积, 增大了有机物与极板的接触面积, 同时也缩短了有机物的迁移距离, 加快了反应速度, 提高了电解效率。

2.2 电催化氧化影响因素的比较

在初步实验基础上, 通过正交试验比较各个因素对处理效果的影响(见表 1)。

表 1中: K_1, K_2, K_3 分别代表每个影响因素所对应的去除效果; $\overline{K}_1$, $\overline{K}_2$, $\overline{K}_3$ 为其平均值, 即 $\overline{K}_1 = K_1/3$, $\overline{K}_2 = K_2/3$, $\overline{K}_3 = K_3/3$; r 为离差, 离差越大, 该因素对试验指标的影响也越大。

由表 1可看出, 各因素对去除效果的影响程度为　pH 值 > 0(催化剂) > 电解时间 > 槽电压。

从上述比较中可以看到, pH 值、ρ(催化剂)和电解时间对去除效果有非常显著的影响; pH 值低, 有利于电催化氧化反应的进行。

表 1 正交试验结果分析

Tab. 1 Analysis of orthogonal experiment

编号	电解时间 /min	pH 值	ρ(催化剂) / (g·L^{-1})	槽电压 / V	COD 去除率 /%
1	20	3	20	5	29.3
2	20	5	40	10	31.4
3	20	9	60	15	31.5
4	30	3	60	15	54.1
5	30	5	40	5	39.5
6	30	9	20	10	25.1
7	45	3	60	10	59.4
8	45	5	20	15	40.2
9	45	9	40	5	32.4
K_1	92.2	142.8	94.6	101.2	
K_2	118.7	111.1	103.3	115.9	
K_3	132	89	145	125.8	
k_1	30.7	47.6	31.8	33.7	
k_2	39.6	37.0	34.4	38.6	
k_3	44.0	29.7	48.3	41.9	
r	14.7	17.9	16.5	8.2	

2.3 其他染料废水电催化氧化研究

选取直接耐晒黑 G、分散蓝 183#、活性红 M-2B, 碱性紫 BN 共 4种不同化学结构的染料, 作为直接染料、碱性染料、活性染料、分散染料的代表。将各种染料分别配成质量浓度为 200 mg/L的溶液, 在活性炭-纳米二氧化钛催化剂用量为 40 g, 槽电压为 15 V, pH = 3、电解质质量浓度为 5 g/L的实验参数下, 电催化氧化 60 min, 处理结果见表 2。

表 2 几种染料废水电催化氧化处理结果

Tab. 2 Treatment of some dyestuff wastewater

染料品种	电解时间 /min	COD 去除率 /%	色度去除率 /%
直接耐晒黑 G	60	77.4	94.8
分散蓝 183#	60	62.3	94.5
活性红 M-2B	60	61.2	96.4
碱性紫 BN	60	69.5	91.5

由表 2可知: 电催化氧化法对不同种类的染料均有良好的脱色效果, 几种染料溶液经 60 min氧化后, 色度去除率均在 90% 以上, 且处理时间越长, 出水颜色越浅。仅就色度去除率而言, 活性红 M-2B脱色效果最好, 但值得注意的是活性红 M-2B的 COD 去除效果最差; 直接耐晒黑 G 的 COD 去除效果最好, 这说明直接耐晒黑 G的氧化最为彻底, 其氧化后的中间产物中难以继续氧化的污染物质较少; 活性红 M-2B尽管色度去除率最高, 但其中间产物最难氧化, 因此导致 COD 去除效果不佳。

2.4 活性炭-纳米二氧化钛电催化反应机理

在电催化反应体系中, 在主导电极的作用下, 活性炭-纳米二氧化钛形成了无数个微小电极, 电解产生的 O_2 或压缩空气提供的 O_2 在阴极上通过 2个电子还原生成 H_2O_2[11], 在碱性溶液中氧发生 4个电子还原反应:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-。$$

在酸性溶液中氧发生 2个电子还原反应生成过氧化氢:

$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2。$$

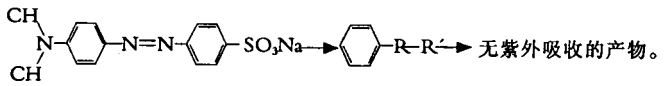
分子氧和催化剂在电化学过程中起重要作用, 活性炭-纳米二氧化钛的催化作用主要在于其表面具有强氧化性的空穴。空穴具有很强的俘获电子的能力, 可以夺取半导体颗粒表面的有机物或溶剂中的电子。水溶液中发生氧化反应时, 在半导体表面 H_2O_2 容易失去电子形成强氧化性的·OH[12]。由于 H_2O_2 是有效的电子俘获剂, 本身能提供·O和·OH, 故半导体催化剂和电致 H_2O_2 等活性氧化剂具有协同作用[13], 所以二氧化钛对有机物的氧化降解具有明显的催化作用。而活性炭作为二氧化钛载体, 可以通过吸附作用使有机物在其表面上富集, 而吸附物在电催化氧化作用下可以在吸附过程中不断进行氧化降解, 所以不受饱和吸附量的限制。惰性吸附剂和二氧化钛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·OH 与污染物质的传质效应。电催化氧化系统产生的强氧化性活性物质·OH 和 H_2O_2 等, 与染料分子发生氧化还原反应及自由基链反应, 从而使模拟废水中 COD的含量和色度得到降低。

2.5 甲基橙氧化降解产物研究

对不同电解时间的溶液测其紫外-可见吸光度值, 得到不同降解时间的吸收光谱图, 见图 4。由图 4可知, 该分子具有 3个吸收峰, 分别在 480、280和 230 nm处, 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。

甲基橙的电催化降解途径可用连串反应模型表示: 在降解过程中, —N = N—首先断键脱色, 随着电催化降解的继续进行, 苯环结构的中间产物也被开环氧化, 这个降解途径也解释了 COD 的去除要慢于脱色的道理, 整个可能的反应过程为



2 6 电催化氧化过程中羟基自由基的探讨

在反应开始 30 min内, 电解过程中生成的 2, 3-二羟基苯甲酸的质量随着电解时间的延长而增加, 在随后的反应体系中, 2, 3-二羟基苯甲酸的质量逐渐减少, 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。

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 λ= 510 nm 处有特征吸收, 通过测定吸光度, 可以间接测定反应体系中羟基自由基的生成量[14]。

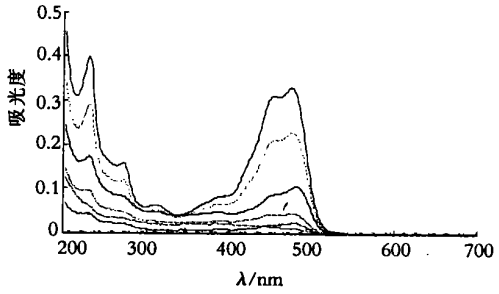


图 4　不同降解时间的甲基橙吸收曲线

Fig 4　Absorption of methyl orange at different degradation time

分别配置质量浓度为 200 mg/L和 500 mg/L的水杨酸溶液 200 mL, 进行电催化氧化, 定时取电解液 1 mL于 10 mL锥形瓶中, 加入 6 mol/L的盐酸 10. 5 mL, 加入 0. 5 g氯化钠、2. 0 mL蒸馏水, 混合均匀, 待氯化钠全部溶解后, 加入 5 mL乙醚充分混合均匀, 静置萃取后取上层乙醚 3. 5 mL于预先烘干的锥形瓶中, 于 40 ℃恒温水浴中蒸发至干, 加入质量分数为 10% 的三氯乙酸 0. 15 mL、质量分数为 10% 的钨酸钠 0. 25 mL、质量分数为 0. 5% 的亚硝酸钠 0. 25 mL, 放置 5 min后, 加入 0. 5 mL浓度为 1 mol/L的氢氧化钠溶液, 滴加去离子水至 10 mL, 混合均匀, 于 510 nm 处测其吸光度, 实验结果见图 5。

3 结　论

1)活性炭-二氧化钛催化剂在电催化氧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 · OH的氧化作用。

2)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, 电解速率加快, 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。

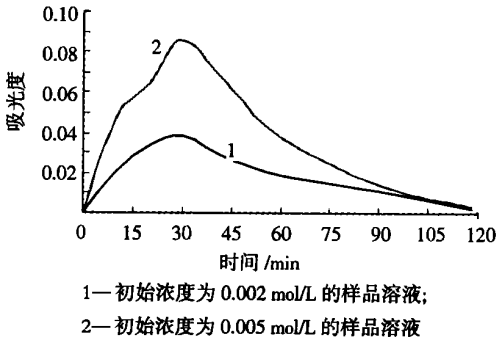


图 5　水杨酸溶液电解过程中吸光度变化曲线

Fig 5　Absorbence of salicylic acid samples during electrolysis

参考文献:

[1] FOCKEDY E. Coupling of anodic and cathodic reaction of phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes[J]. Water Res, 2002, 36(5): 4 169-4 175.

[2] RAGNINN I C. Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrolytic metal ion removal[J]. Water Res, 2000, 34(13): 3 269-3 276

[3] 李景印, 郭玉凤, 张亚通, 等 . 纳米 TiO_2 光催化剂在环保方面的应用研究[J]. 河北科技大学学报, 2001, 22(2): 25-31, 82.

[4] 赵贵书 . 两级絮凝沉淀-炉渣吸附工艺处理印染废水[J]. 河北工业科技, 2001, 18(6): 28-30.

(下转第 **161**页)

实验结果见图 2,其中图 2b)为结合数学形态学与小波变换的边缘检测图像,利用小波变换与数学形态学各自的优势,得到了较好的图像特征和边缘。可以看出,与 Sobel算子和 Canny算子边缘检测图像相比较,本文中方法提取的图像边缘更加完整清晰,特征更明显。

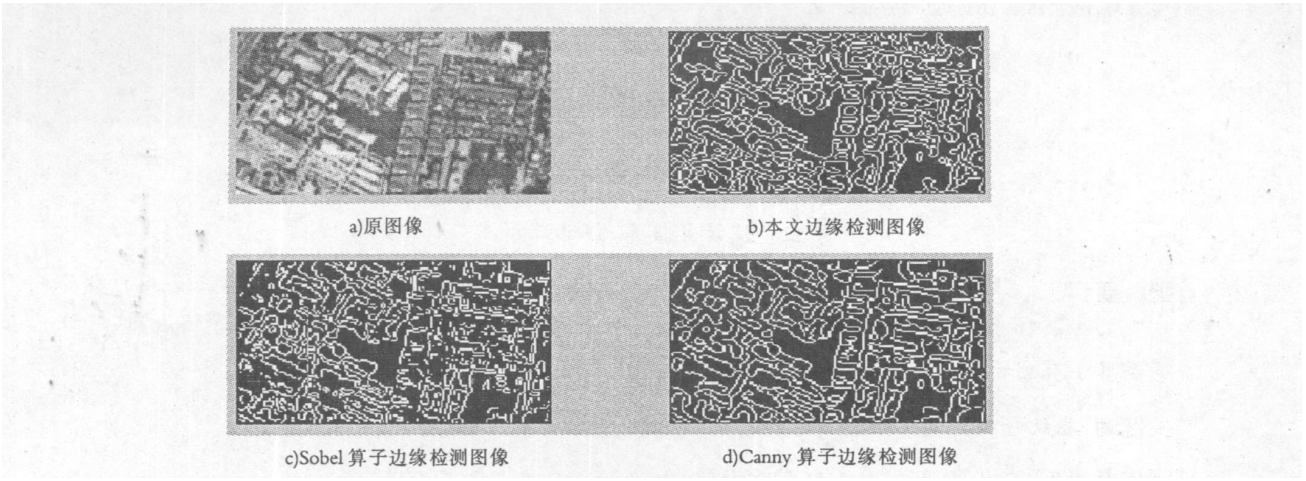


图 2　航空图像边缘检测结果比较图

Fig 2　Aerial image edge detection comparing results

实验证明,通过选择合适的小波分解层次和结构元素,用基于小波变换和数学形态学的边缘检测算法能检测出比较完整、定位准确的边缘,但当噪声很大时,边缘密集部分的检测结果会受到影响。

通常,为了解决此问题,往往需要同时使用大量不同形状的结构元素,从而导致了很大的结构元素集,使系统效率降低,也难以获得满意的结果。为了弱化形状对噪声去除的影响,可以进一步考虑将基于轮廓结构元素的形态学[6] (简称 CB形态学)和小波变换相结合,应用到含有大量噪声的航空图像边缘检测中来。

参考文献:

[1] MALLAT S. 信号处理的小波导引[M]. 杨力华,戴道清,黄文良,等译. 北京: 机械工业出版社, 2003.
[2] 杨福生. 小波变换的工程分析与应用[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
[3] 刁彦华,王玉田,陈国通. 基于小波变换模极大值的信号奇异性检测[J]. 河北工业科技, 2004, 21(1): 1-3.
[4] 龚　炜,石青云,程民德. 数字空间中的数学形态学——理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
[5] HARALICK R. Digital step edges from zero crossing of second directional derivatives[J]. IEEE Trans on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1984, (6): 58-68.
[6] CANNY J. A computational approach to edge detection[J]. IEEE Trans on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1986, (6): 679-698.
[7] SERRA J. Image Analysis and Mathematical Morphology[M]. San Diego: Academic, 1982.
[8] 陶洪久,柳　健,田金文. 基于小波变换和数学形态学的遥感图像边缘检测[J]. 红外与激光工程, 2002, (4): 154-157.

(上接第 **149**页)

[5] 王建英,胡永琪,赵瑞红,等. 活性炭纤维的制备及其在环保领域的研究应用[J]. 河北工业科技, 2004, 21(4): 46-49.
[6] 祁梦兰,韩兆瑞,李赶响,等. 微电解-催化氧化-吸附法处理活性染料生产废水[J]. 河北科技大学学报, 2000, 21(3): 62-65, 71.
[7] AN Tai-cheng. Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor[J]. Chemosphere, 2002, (6): 897-903.
[8] WALDNER G. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes[J]. Chemosphere, 2003, (8): 989-998.
[9] SHEN Z. Catalytically assisted electrochemical oxidation of dye acid red B[J]. Water Environ Res, 2002, 74(2): 117-121.
[10] 李学萍. 活性炭载体对 TiO_2光催化降解 $Cl_3CHCOOH$ 性能的影响[J]. 感光科学与光化学, 2001, 19(3): 165-168.
[11] 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.
[12] 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.
[13] 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.
[14] 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.