

电化学氧化与还原联合处理偶氮染料废水的效能

陈平, 魏金枝, 许建超, 王玉秀, 王敏, 胡琴

(哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院 (绿色化工技术黑龙江省高校重点实验室), 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 以 Sb 掺杂 Ti/SnO₂ 电极为阳极, 铝板为阴极, 设计了一种电化学氧化与电化学还原联合作用反应器. 以浓度为 100mg/L 甲基橙模拟废水为研究对象, 探究了电化学氧化与电化学还原联合作用的处理效能, 并运用紫外-可见吸收光谱初步探究了甲基橙的降解机理. 结果表明: 在电流密度为 20 mA/cm²、电解质浓度为 0.10 mol/L 条件下, 先电化学还原反应 60 min 再电化学氧化 60 min 联合处理甲基橙模拟废水, 甲基橙的脱色率为 94%, COD 去除率为 85%, 处理能耗为 0.21 kWh/g(COD). 降解前后的紫外-可见吸收光谱的变化表明, 电化学联合作用先使甲基橙的偶氮键断裂, 然后破坏其苯环共轭体系, 从而使甲基橙降解.

关键词: 电化学氧化; 电化学还原; 脱色率; COD 去除率; 能耗

DOI: 10.15938/j.jhust.2015.01.021

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2015)01-0105-05

Treatment Efficiency of Azo Dyes Wastewater by Combination Electrochemical Oxidation and Reduction

CHEN Ping, WEI Jin-zhi, XU Jian-chao, WANG Yu-xiu, WANG Min, HU Qin

(School of Chemical and Environmental Engineering (Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology of College of Heilongjiang Province), Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: A new kind of electrochemical oxidation and electrochemical reduction combining reactor was designed with the Sb doped Ti/SnO₂ electrode used as an anode and aluminum plate as a cathode. Concentration of 100mg/L methyl orange simulation wastewater for the study, the combining treatment efficiency of electrochemical oxidation and reduction was probed. Furthermore the degradation mechanism of methyl orange was studied preliminarily via UV-visible absorption spectrum. The results showed that under the condition of the current density of 20 mA/cm² and electrolyte concentration of 0.10 mol/L. When the methyl orange wastewater was first treated by coupling electrochemical reduction of 60 min and then by electrochemical oxidation of 60min, the values of decolorization rate, COD removal rate and energy consumption reached 94%, 85% and 0.21 kWh/g(COD), respectively. The changes of UV-Vis absorption spectrum for before and after degradation showed that the electrochemical combination first broke methyl orange azo bond then destroyed the benzene conjugated system, so that the methyl orange was degraded.

Key words: electrochemical oxidation; electrochemical reduction; decolorization rate; COD removal rate; energy consumption

收稿日期: 2014-07-27

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(B201204); 黑龙江省大学生创新实验项目(201331).

作者简介: 陈平(1993—), 女, 本科生;

许建超(1993—), 男, 本科生;

通讯作者: 魏金枝(1966—), 女, 博士, 副教授, E-mail: weijz0451@163.com.

偶氮染料是一种分子中含有偶氮基的人工合成的偶氮化合物,其种类有3000多种,约占总染料的80%。偶氮染料废水具有高色度,高COD,组分多,成分复杂,难生物降解且处理成本高的特点^[1-3],且在特殊的情况下可分解产生20多种致癌芳香胺^[4]。目前,主要采用高级氧化技术处理偶氮染料废水,如湿式氧化法^[5],光催化法^[6],电化学法^[7]及Fenton法^[8]等。其中电化学方法作为有机废水的预处理技术通过直接或间接电化学氧化或电化学还原途径,使难降解有机物氧化成CO₂或转化为可生物降解物质^[9-11]。目前,国内外学者对电化学氧化法处理染料废水进行了大量的研究^[12-14],但对电化学还原在有机废水处理中的研究较少^[15],而且几乎没有电化学氧化与还原联合处理的研究。本课题以探究高效低耗电化学处理难降解有机物为目的,基于偶氮染料的结构特点,采用电化学还原与电化学氧化联合处理甲基橙染料废水,以期有效提高电化学反应效率。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

主要材料:甲基橙,四氯化锡,三氧化二锑,浓氨水,草酸,聚乙二醇(400),无水硫酸钠,均为分析纯。钛板,铝板,各极板尺寸均为4 cm × 6 cm,厚度均为1 mm。异相聚乙烯阳离子交换膜。

实验仪器:RXN-303D-II型稳压稳流电源(深圳市兆信电子科技有限公司);722型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);SX-4-10型箱式电阻炉控制箱(天津市泰斯特仪器有限公司);UV-3010型紫外-可见分光光度计(日本日立公司)。

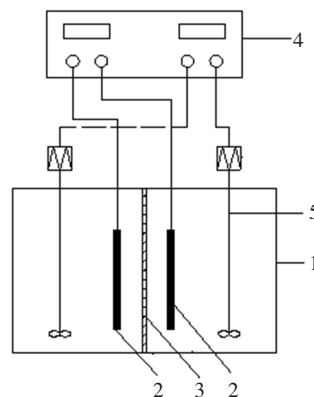
1.2 实验装置

电化学反应装置示意图如图1所示。电解槽材质为有机玻璃,阳极为采用溶胶凝胶-焙烧法^[16]制备的Sb掺杂Ti/SnO₂平板电极,阴极为铝板,阴阳极板面积均为4 × 6 cm²,用异相聚乙烯阳离子交换膜将电解槽按1:1比例分隔为阴极室和阳极室,两极室的有效容积均为250 mL。在阴极室中完成电化学还原反应,在阳极室完成电化学氧化反应。用功率为4 W电机带动自制搅拌桨制成搅拌器。

1.3 实验方法

将初始浓度为100 mg/L的甲基橙模拟废水250 mL分别投加到隔膜电解槽的两极室中,添加一

定量无水硫酸钠为支持电解质,在搅拌的条件下进行甲基橙废水的电解。先进行电化学氧化(还原)反应一定时间段后再进行电化学还原(氧化)反应,使总反应时间为120 min,并隔一定时间取少量样品测定参数。以脱色率,COD去除率和能耗为考察指标,探究电化学联合作用对甲基橙降解效果的影响。并通过甲基橙电解过程的紫外-可见扫描光谱,初步探究甲基橙的降解机理。



1. 电解槽; 2. 电极; 3. 离子交换膜; 4. 直流电源; 5. 搅拌器

图1 电化学反应装置示意图

1.4 分析检测方法

1) 色度:用722型分光光度计在464 nm波长处测定原样和反应一定时间后溶液的吸光度(以此表示色度),从而计算其脱色率。

2) COD:采用快速消解分光光度法(HJ/T 399-2007)进行COD的测定。

3) 能耗:用去除每克COD所需要的能量计算能耗,公式如式(1)所示。

$$W = \frac{UIt}{(COD_t - COD_0)V} \quad (1)$$

式中:W为能耗,单位,kWh/g(COD);U为电压,单位V;I为电流,单位,A;t为时间,单位,h;V为溶液体积,单位,L;COD₀和COD_t分别为初始时刻和t时刻溶液的COD值,单位g/L。

4) 紫外-可见扫描光谱:采用日本日立U-3010紫外分光光度计测定甲基橙溶液处理前后水样(均稀释了5倍)的紫外-可见扫描光谱,以蒸馏水为参比液,扫描范围为190~700 nm。

2 结果与讨论

2.1 联合方式不同对处理甲基橙废水效能的影响

向反应器的阴极室、阳极室中分别投加250 mL初始浓度为100 mg/L的甲基橙模拟废水,调整电极

间距为 3 cm, 调节电流密度为 20 mA/cm^2 . 先在两电极分别进行电化学还原和电化学氧化反应, 反应时间为分别为 30 min、60 min、90 min, 然后再交换进行电化学氧化和电化学还原反应, 反应时间分别为 90 min、60 min、30 min, 保证联合反应时间为 120 min, 在不同时间段取样分别测定溶液吸光度和 COD, 计算溶液的脱色率、COD 去除率及相应能耗.

2.1.1 对脱色率的影响

联合方式不同对甲基橙废水脱色率的影响如图 2 所示.

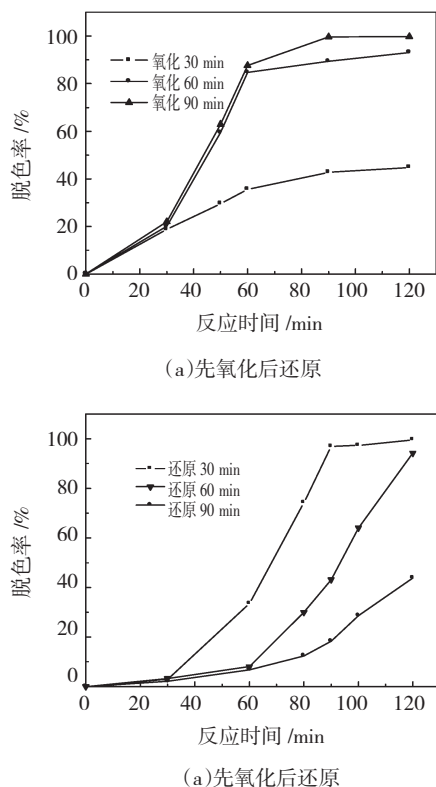


图2 联合方式不同对甲基橙脱色率的影响

由图可以看出: 在先电化学氧化时间分别为 30 min、60 min、90 min, 联合反应 120 min 的过程中, 甲基橙废水的脱色率分别是 45%、97%、99% (见图 2a), 而此时先电化学还原后电化学氧化联合方式处理废水的脱色率分别是 99%、94%、44% (见图 2b). 可见先电化学氧化后电化学还原的联合方式处理甲基橙废水的脱色率较高. 这是因为, 在阳极室的酸性条件下, 甲基橙结构中的偶氮双键转化为单键, 电化学氧化产生的 HO 通过破坏偶氮单键使甲基橙有效地脱色. 而在阴极室的碱性条件下, 电化学还原产生的 H_2O_2 或 HO 是通过先断裂偶氮双键再断裂偶氮单键使甲基橙脱色降解, 由此可知, 电化学氧化的脱色效果优于电化学还原^[7].

2.1.2 对 COD 去除率的影响

联合方式不同对甲基橙废水 COD 去除率的影响如图 3 所示. 由图可以看出: 在先电化学还原时间分别为 30 min、60 min、90 min, 联合反应 120 min 的过程中, 甲基橙废水的 COD 去除率分别为 65%、85%、71% (见图 3a), 而此时先电化学氧化后电化学还原联合方式处理甲基橙废水 COD 的去除率分别为 64%、75%、69% (见图 3b). 可见先电化学还原后电化学氧化的联合方式去除甲基橙废水 COD 的效果比较好, 当先电化学还原 60 min 再电化学氧化 60 min 联合处理甲基橙废水, COD 去除率最高为 85%.

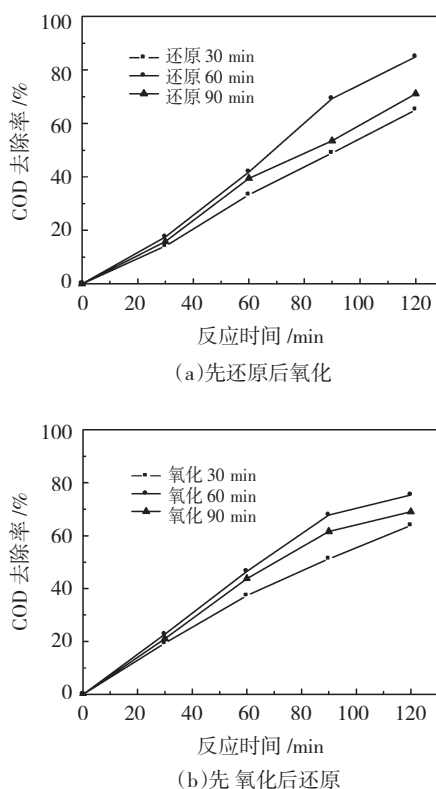


图3 联合方式不同对甲基橙 COD 去除率的影响

2.1.3 对能耗的影响

为考察不同联合方式对降解甲基橙废水能耗的影响. 选择脱色效果和 COD 去除效果较好的先电氧化 60 min 和先电还原 60 min 两种联合方式, 在相同的实验条件下降解甲基橙废水. 联合方式不同对降解甲基橙过程中所需能耗影响如图 4 所示. 由图可知, 先电还原后电氧化降解甲基橙废水的能耗为 0.21 kWh/g(COD) , 此时先电氧化后电还原的能耗为 0.29 kWh/g(COD) . 可见先电还原后电氧化的联合方式降解甲基橙废水所需能耗较低.

综合考虑不同联合方式对甲基橙废水脱色率、

COD 去除率及能耗的影响,优选先电化学还原 60 min 再电化学氧化 60 min 的联合方式.

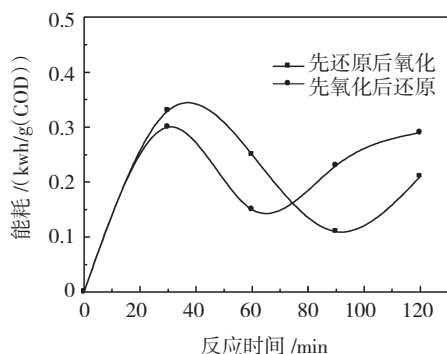


图4 联合方式不同对降解甲基橙的能耗影响

2.2 电化学联合作用与单一电化学作用的对比

为了突出电化学联合作用处理甲基橙废水的效能,将电化学联合方式与单一电化学氧化、单一电化学还原处理甲基橙废水效能进行对比研究. 结果如表1、2所示.

表1 单一电化学作用与联合电化学作用处理甲基橙废水 COD 去除率的对比

反应时间/min	COD 去除率/%		
	电氧化	电还原	联合作用
30	15.6	10.9	25.5
60	40.5	37.0	50.0
90	62.4	53.8	69.3
120	74.1	70.0	85.0

表2 单一电化学作用与联合电化学作用处理甲基橙废水能耗的对比

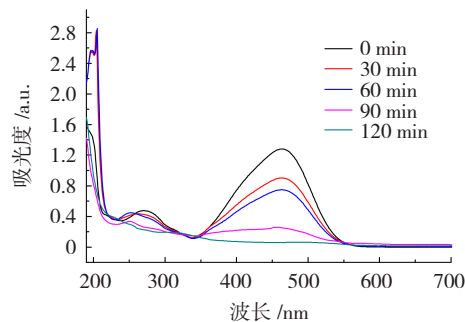
反应时间/min	能耗/(kWh/g(COD))		
	电氧化	电还原	联合作用
30	0.38	0.44	0.33
60	0.29	0.32	0.25
90	0.17	0.19	0.11
120	0.34	0.31	0.21

由表可知: 反应时间为 120min 时, 电化学联合反应、单一电化学氧化反应、单一电化学还原反应对甲基橙废水 COD 的去除率分别为 85.0%、74.1% 和 70.0% (见表1), 能耗分别为 0.21 kWh/g(COD)、0.34 kWh/g(COD) 和 0.31 kWh/g(COD) (见表2). 电化学联合反应与单一的电化学氧化和单一的电化学还原相比较, COD 去除率分别提高了 22.3% 和 14.7%. 反应的能耗分别降低了 0.13 和 0.10 kWh/g(COD), 说明电化学联合作用能够高效、低耗的处

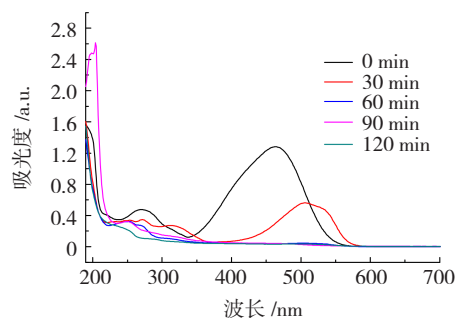
理甲基橙废水.

2.3 电化学联合作用降解甲基橙机理探究

为探究电化学联合作用下甲基橙的降解过程, 分别以先电还原 60min 和先电氧化 60min 两种联合方式, 在相同实验条件下处理甲基橙废水, 采用日本日立 U-3010 紫外分光光度计对反应前后水样稀释 5 倍后进行光谱扫描, 结果如图5所示.



(a) 先还原后氧化



(b) 先氧化后还原

图5 甲基橙降解过程中的紫外-可见吸收光谱

由图可知, 随着降解时间的延长, 甲基橙的显色基团偶氮键($-N=N-$) 在 464 nm 波长处的吸收峰呈减弱趋势, 说明甲基橙的偶氮结构被破坏, 使甲基橙分子断裂为带有苯环结构的小分子. 但在先电化学氧化的过程中吸收峰的减弱速率明显快于先电化学还原过程, 同时出现了前者吸收峰红移现象, 这是因为在降解过程中 pH 值降低引起甲基橙的偶氮结构被转化为醌式结构, 从而使甲基橙脱色, 证明了电化学氧化更易于使甲基橙脱色^[8-19].

甲基橙分子中存在的苯环共轭体系在 270 nm 波长处的吸收峰也随着降解时间而减弱, 在 203 nm 附近的强峰吸收强度下降的也是非常明显, 并有一定的蓝移, 证明甲基橙的苯环共轭体系已被破坏, 甲基橙分子已被降解为小分子物质^[20]. 但在先电化学氧化的过程中在 313 nm 处出现了新的吸收峰, 这是甲基橙大分子降解为某些中间产物引起的. 随着反应时间的延长, 所产生的中间体最终被降解为小分子物质, 但也影响了废水中 COD 的去除.

3 结 论

为了有效地处理偶氮染料废水,采用电化学氧化与电化学还原联合作用降解甲基橙废水,研究结果表明,电化学联合作用能够高效地降解偶氮染料废水. 其中先电化学还原 60 min 再进行电化学氧化的联合方式对甲基橙废水的降解效果较好. 反应进行 120 min 后甲基橙的脱色率达到 94%, COD 去除率达到 85%, 反应的能耗为 0.11 kWh/g(COD). 与单一的电化学氧化和单一的电化学还原相比较, COD 去除率分别提高了 22.3% 和 14.7%, 反应的能耗分别降低了 0.10 和 0.13 kWh/g(COD), 反应效能均好于单一电化学反应. 甲基橙降解过程中紫外-可见扫描光谱的变化表明, 电化学联合作用方式不仅能够使甲基橙的发色基团偶氮双键($-N=N-$)被破坏, 而且也能使甲基橙分子中苯环共轭体系被降解.

参 考 文 献:

- [1] HAO O J, JIM H, CHIANG P C. Decolorization of Wastewater [J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 2000, 30(4): 449-505.
- [2] 王爱民, 曲久辉, 桂兰. 电化学方法降解酸性红 B 研究 [J]. 环境科学, 2003, 24(2): 108-111.
- [3] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展 [J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84-92.
- [4] 高志谨, 秦兵杰, 赵丽. 高级氧化技术治理偶氮染料废水 [J]. 化工中间体, 2013, 4: 7-10.
- [5] MIKUIOVA J, ROSSIGNOL S, BARBIER J J, et al. Ruthenium and Platinum Catalysts Supported on Ce, Zr, Pr-O Mixed Oxides Prepared by Soft Chemistry for Acetic Acid Wet Air Oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(1-2): 1-10.
- [6] 王伟鹏, 杨华, 县涛, 等. 纳米颗粒的聚丙烯酰胺凝胶法合成及光催化降解甲基红性能 [J]. 催化学报, 2012, 33(2): 354-359.
- [7] CARLOS A M H, ENRIC B. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 87(3): 105-145.
- [8] SUN S P, LI C J, SUN J H. Decolorization of an Azo Dye Orange G in Aqueous Solution by Fenton Oxidation Process: Effect of System Parameters and Kinetic Study [J]. J Hazard Mater, 2009, 161(2-3): 1052-1057.
- [9] 陈洁, 尚鸿艳, 柴青立, 等. Ti/Sb-SnO₂ 功能电极的制备及电化学处理废水的性能 [J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1405-1409.
- [10] WATTS R J, WYETH M S, FINN D D, et al. Optimization of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ Anode Preparation for Electrochemical of Organic Contaminants in Water and Wastewater [J]. J Appl Electrochem, 2008, 38(1): 31-37.
- [11] BUENO M P, BERTAZZOLI R. Electrodegradation of Landfill Lachate in a Flow Electrochemical Reactor [J]. Chemosphere, 2005, 58(1): 41-46.
- [12] 杨波, 谢辉, 周鹏. 间接阳极氧化处理活性黑 5 模拟染料废水的研究 [J]. 环境工程学报, 2011, 5(5): 1092-1095.
- [13] 尹红霞, 康天放, 张雁, 等. 电化学催化氧化法降解水中甲基橙的研究 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 88-91.
- [14] 李明玉, 尚薇, 王心乐, 等. 光电化学协同催化降解甲基橙的研究 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(5): 512-517.
- [15] 毛志红, 汤茜, 范宗良, 等. 阴极电 Fenton 法处理模拟偶氮染料废水影响因素的研究 [J]. 水处理技术, 2010, 36(1): 91-94.
- [16] 刘峻峰, 冯玉杰, 孙丽欣, 等. 钛基 SnO₂ 纳米涂层电催化电极的制备及性能研究 [J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(2): 200-203.
- [17] 孔令国, 王玲, 薛建军. 负载型三维粒子电极降解甲基橙模拟废水研究 [J]. 中国环境科学, 2010, 30(4): 516-520.
- [18] WANG Ch T, HU J L, CHOU W L. Removal of Color from Real Dyeing Wastewater by Electro-Fenton Technology Using a Three-Dimensional Graphite Cathode [J]. J Hazard Mater, 2008, 152(2): 601-606.
- [19] AN T CH, LI G Y, ZHU X H. Photoelectro-catalytic Degradation of Oxalic Acid in Aqueous Phase with a Novel Three Dimensional Electrode-Hollowquartz Tube Photoelectrocatalytic Reactor [J]. Applied Catalysis A, 2005, 279(1/2): 247-256.
- [20] 刘咏, 邹文慧, 廖洋. Ce³⁺ 电催化降解甲基橙模拟废水的研究 [J]. 中国稀土学报, 2011, 29(1): 105-111.

(编辑: 关毅)