

# 活性炭负载活性氧化铝电极电 化学降解染料废水

宋诗稳,刘冉彤,王天孝,舒水平

(延安大学 石油工程与环境工程学院,陕西 延安 716000)

**摘要:**采用活性炭粉末为模板负载活性氧化铝制备改性电极,以亚甲基蓝为目标污染物研究电极的电催化性能,考察了电解质浓度、电解电压、亚甲基蓝初始浓度对亚甲基蓝降解率的影响,初步探讨了电化学降解染料废水的机理,并对活性炭负载活性氧化铝电极进行表征。结果表明,将金属氧化物填充至活性炭粉末的孔洞结构中,金属氧化物由不规则的微观形貌变为规整致密的正方体,说明活性炭为负载金属氧化物提供了模板,为提高阳极材料的稳定性与电降解效率提供了可能。在优化的实验条件下,改性阳极对亚甲基蓝、番红花红T、溴百里香酚蓝、溴甲酚绿及混合染料废水均表现出较好的降解效果,脱色率均达到80%以上。采用碘量法与比色法验证了电化学降解过程中产生的 $H_2O_2$ 与 $OH^-$ ,降解过程中生成 $H_2O_2$ 浓度为 $8.4 \times 10^{-6} mol/L$ 。

**关键词:**活性炭粉末;活性氧化铝;类电芬顿;染料废水;电化学氧化

**中图分类号:**X781.1;O657.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-602X(2018)01-0054-05

染料废水因有机污染物含量高、碱性大、水质变化大等特点,属难处理工业废水之一<sup>[1,2]</sup>。由于废水中染料大多是带有硝基、氨基和磺酸基等取代基的芳香族化合物,具有生化毒性,固应预处理。电化学氧化法通过阳极反应直接降解有机物,或通过阳极反应产生的羟基自由基等氧化物使难生化降解的有机物降解为 $CO_2$ 和 $H_2O$ <sup>[3,4]</sup>。一些金属氧化物因具有比表面积大、化学稳定性好、成本较低等特点,已广泛应用于吸附法除磷的研究<sup>[5-7]</sup>。但关于以金属氧化物为电极材料的电化学氧化降解染料废水的研究仍较缺乏。

基于此,本试验拟采用活性炭粉末负载活性氧化铝电极为阳极、不锈钢为阴极,以亚甲基蓝为目标污染物,研究活性炭负载活性氧化铝电极电化学氧化降解亚甲基蓝的特性,初步探讨氧化降解机理,并对活性炭负载活性氧化铝电极进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

电化学工作站(2273型,PARSTST,美国);扫描电子显微镜(TM3000型,天美(中国)科学仪器有限公司);红外光谱仪(IR Prestige-21,日本岛津);紫外可见分光光度计(UVmini-1240,日本岛津);直流稳压电源(YH-305D,广州宜华科技公司);搅拌器(JJ-1,北京国华科技公司)。

活性炭粉末。活性氧化铝(白色球状, $\Phi 1 \sim 2.5$  mm,堆积密度 $\geq 0.70 g/cm^3$ ,比表面积为 $310 m^2/g$ ,孔容积 $\geq 0.40 cm^3/g$ ,抗压强度 $\geq 35 N/颗$ )由浙江温州活性氧化铝厂生产。

### 1.2 废水水质

亚甲基蓝水样:亚甲基蓝(分析纯)溶解到延安市污水处理厂原水中配制。原水水质见表1。

收稿日期:2017-12-19

基金项目:陕西省教育厅专项项目(16JK1865);延安市科技局工业攻关项目(2014KG-01)

作者简介:宋诗稳(1984—),女,辽宁抚顺人,延安大学实验师。

表 1 延安市污水处理厂原水水质

项目	高锰酸盐指数 (mg/L)	溶解氧 (mg/L)	总有机碳 (mg/L)	浊度 (NTU)
数值	1.74	6.21	2.43	5.64

### 1.3 电极的制备

#### 1.3.1 电极的预处理

砂纸打磨处理不锈钢片,以去离子冲洗并超声清洗 20 min,丙酮超声清洗 20 min 以去除电极表面油污,草酸中刻蚀 20 min、稀氢氧化钠中刻蚀 15 min 使不锈钢表面形成麻面,去离子水超声清洗 15 min (控制有效电极面积为 20 mm × 100 mm),待用。

#### 1.3.2 活性炭负载活性氧化铝电极的制备

以活性炭为模板载活性氧化铝。称取活性氧化铝和活性炭粉末各 0.25 g,充分混合均匀,使用  $\alpha$ -氰基丙烯酸乙酯将其层层固定于经预处理的不锈钢片上,电极记为 C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

活性炭粉末电极、活性氧化铝电极制备方法同上,改性材料质量均为 0.5 g。

### 1.4 亚甲基蓝的电化学氧化降解

取 200 mL 亚甲基蓝水样,以 C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为阳极、钢片为阴极、0.5 mol/L 硫酸钠为支持电解质,以直流稳压-稳流电源施加电压、加氧机曝气(3.5 L/min)、搅拌器搅拌进行电化学氧化降解实验。降解后测定 660 nm 处吸光度换算其含量(公式 1)。式中  $m$  为标准曲线上查得的亚甲基蓝含量(mg), $V$  为烧杯中水样体积(mL)。

$$C_{\text{亚甲基蓝}}(\text{mg/L}) = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (1)$$

亚甲基蓝去除率见公式(2),其中  $C_0$  为处理前亚甲基蓝水样的浓度, $C$  为处理后水样的浓度(mg/L)。

$$\text{亚甲基蓝}_{\text{去除率}} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

### 1.5 电化学实验

采用三电极系统电化学池,以改性电极为工作电极,钢片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。将改性阳极置于 0.5 mol/L 硫酸中以 100 mV/s 的扫速记录 1.0 ~ 0.0 V 电位范围内的循环伏安图,以 20 mV/s 的扫速记录阳极极化曲线(控制有效电极面积为 20 mm × 20 mm)。每次测定前,电极置空白底液中循环扫描至得到稳定的电流响应。

### 1.6 分析方法

电化学过程中生成的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 由碘量法测定<sup>[8]</sup>,

水样中的 OH<sup>-</sup> 由比色法测定<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同改性材料对亚甲基蓝的降解效果

金属氧化物因较好的导电性与稳定性,可提高有机物在溶液与电极之间的电子转移速率以达到提高电化学降解效率的作用。实验中选择了具有较大比面积的活性氧化铝与活性炭粉末对阳极进行改性研究,考察其对亚甲基蓝的降解效果。由图 1 可知,活性炭粉末作为载体负载活性氧化铝后,降解效率相比单一的活性炭电极与活性氧化铝电极更为理想,这可能是因为负载活性氧化铝的活性炭粉末在处理染料废水时,活性炭的吸附传质作用有利于活性氧化铝与废水中有机污染物的接触,二者的共同作用加快了催化降解效率<sup>[10]</sup>。

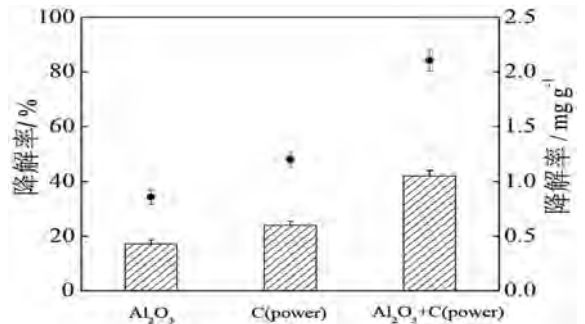


图 1 不同电极材料对亚甲基蓝的降解效果

### 2.2 电极的表征

#### 2.2.1 扫描电镜

为了验证活性炭粉末对活性氧化铝的负载作用,实验采集了几种阳极材料的扫描电镜图片(图 2)。由图可知,活性炭粉末表面具有较多孔洞结构(图 2A),而图 2C 中活性炭的孔洞结构被活性氧化铝填充紧实,且金属氧化物由不规则微观形貌(图 2B)变为规整致密的正方体状。说明大部分金属氧化物粒子由于分散在炭质基体中,相互靠近的几率很小,而形成金属粒子-炭质复合材料。未被活性炭负载的活性氧化铝因粒子间的内迁移力形成粒子团簇,使其在电极表面易脱落而影响阳极材料的稳定性与电降解效率<sup>[11]</sup>。实验发现,负载活性氧化铝的活性炭电极表面较纯态活性炭更为细密,且在电极表面固载更为牢固,可能源于该材料中炭层包覆使其与空气隔绝而可以更稳定的存在<sup>[11]</sup>。

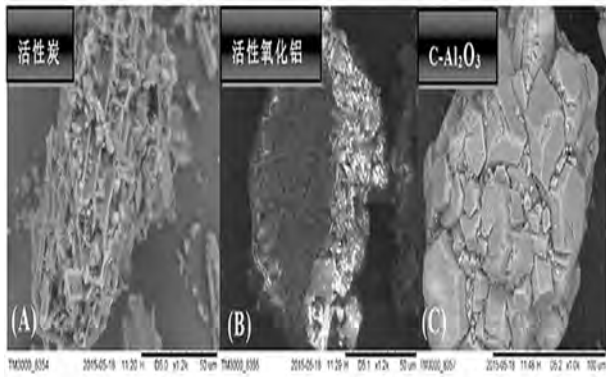
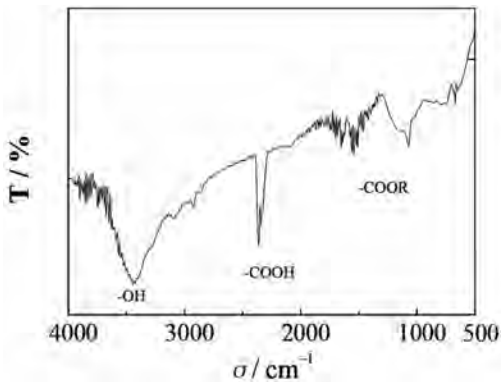


图2 扫描电镜图片

### 2.2.2 红外光谱

电极表面的羟基改善了电极的浸润性,使溶液中的离子更容易进入电极的孔洞中。羟基、羧基等官能团使炭材料表面带有负电荷,对部分有机污染物具有富集作用而提高电极材料的检测灵敏度<sup>[12]</sup>。

图3 C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极的 FTIR 图

### 2.2.3 阳极极化曲线分析

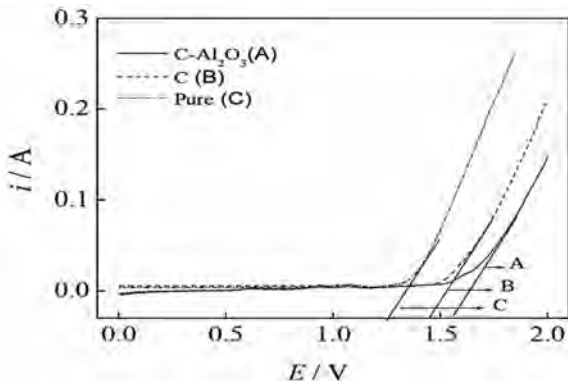


图4 改性阳极的阳极极化曲线

有机污染物在阳极氧化降解过程中的主要竞争副反应是析氧反应,析氧电位越高,析氧副反应就越不易发生,在相同的阳极电位下就有利于 OH<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等中间氧化剂的形成,使溶液中的有机物被间

接氧化降解,有效提高电流效率<sup>[13]</sup>。实验考察了 C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极、活性炭电极和钢片空白电极在 0.5 mol/L 硫酸中的阳极极化曲线。由图 4 可知,空白电极的析氧电位为 1.28 V(图 4C),活性炭粉末电极的析氧电位为 1.45 V(图 4B),C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极的析氧电位为 1.57 V(图 4A),析氧电位的提高为改善废水的处理效果提供了可能<sup>[14,15]</sup>。

## 2.3 实验条件的优化

### 2.3.1 亚甲基蓝溶液最佳吸收波长的确定

以 10 mg/L 亚甲基蓝溶液测得亚甲基蓝的最佳吸收波长为 660 nm。以下实验为 660 nm 优化的亚甲基蓝的最佳降解条件。

### 2.3.2 电解质浓度的影响

电解质在电催化反应过程中起到传导电荷、增加溶液导电性的作用。电解质浓度增大能加快电子转移而提高反应速率。

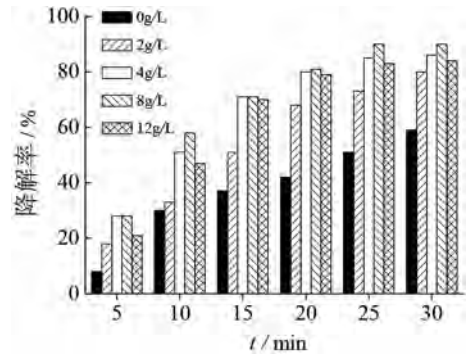


图5 支持电解质浓度对降解亚甲基蓝的影响

在相同的降解时间内,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度的增加加快了电子转移速率及反应过程中的碰撞概率,从而增大了反应速率(图 5)。随着电解质浓度的进一步增加,电极表面的浓差极化现象阻碍了有机物在电极表面的迁移转化而降低了降解效果。实验选择支持电解质的浓度为 8 g/L,降解时间为 25 min。

### 2.3.3 电解电压、亚甲基蓝初始浓度对降解效率的影响

图 6(A)、(B) 分别考察了溶液初始 pH 值在 6.0~8.0 时电解电压、亚甲基蓝起始浓度对降解效率的影响。溶液初始 pH 值选择近中性的原因在于,pH 值过低会导致 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量减少、加快 OH<sup>-</sup> 的消耗,pH 值过高会产生 OH<sup>-</sup> 与反应活性较低的 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,均使类电芬顿体系受阻而降低降解率<sup>[16,17]</sup>。污水处理厂原水中 Cl<sup>-</sup> 的存在,在近中性电解质的降解过程中会产生 Cl<sup>-</sup> - Cl<sub>2</sub> - ClO<sup>-</sup> - Cl<sup>-</sup> 的氧化还

原循环而提高亚甲基蓝的降解效率(公式 3~6)。降解过程中产生的  $\text{ClO}^-$  有很强的氧化作用,能够氧化染料分子而获得较好的脱色效果。由于降解使溶液显酸性,而  $\text{H}^+$  在阴极上放电使溶液显碱性,恰好使溶液处在适宜的 pH 值范围。

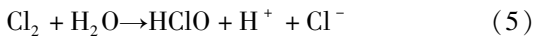


图 6(A) 为  $\text{C} - \text{Al}_2\text{O}_3$  在电解电压为 8 V、10 V、12 V、15 V、18 V 与 25 V、电解质浓度为 8 g/L、亚甲基蓝浓度为 10 mg/L 溶液中降解 25 min 后测定的降解率。由图可知,当施加电压达到 15 V 时去除率有所降低,这源于较高的电解电位使水溶液发生析氢、析氧副反应而降低降解效率,故实验选择电解电压为 12 V。

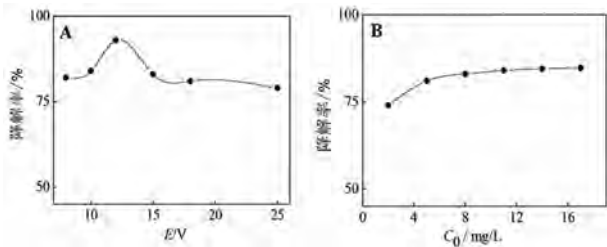


图 6 电压(A)和亚甲基蓝初始浓度对染料废水降解效果的影响

图 6(B) 考察了改性电极在电解电压为 12 V、支持电解质浓度为 8 g/L 时亚甲基蓝初始浓度对降解效率的影响。其中亚甲基蓝的浓度分别为 2.0、5.0、8.0、11.0、14.0、17.0 mg/L。在一定的电极表面积和外加电压下,亚甲基蓝初始含量的增大,增加了向电极表面迁移的亚甲基蓝分子数,而使降解效率略有增加。实验选择亚甲基蓝初始浓度为 12.0 mg/L。

#### 2.3.4 曝气对降解效率的影响

采用曝气考察了通氧对电化学降解效率的影响。实验发现,曝气同时提高了亚甲基蓝的降解速率与降解率。分析原因认为曝气过程中的氧气有利于废水中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成, $\text{H}_2\text{O}_2$  与阳极表面的活性炭粉末发生类电芬顿反应产生  $\text{OH}^\cdot$  活性物质,而加快了体系中有有机污染物的降解。另外,曝气的搅拌作用使溶液中的污染物被分散到每一个微电极两侧提高了降解速率。

在优化的实验条件下考察了  $\text{C} - \text{Al}_2\text{O}_3$  对番红

花红 T、溴甲酚绿、溴百里香酚蓝、亚甲基蓝及其混合染料的降解效果。其中初始 pH 为 6.0~8.0、支持电解质浓度为 8 g/L、电解电压为 12 V、曝气、染料初始浓度为 12.0 mg/L、电解时间为 25 min。实验发现该电极对上述染料均有较好的降解效果。特别是对番红花红 T 和亚甲基蓝,降解率可达 90% 以上。溴百里香酚蓝降解率为 81.63%。根据 Witt 提出的染料发色团说,染料的颜色是由双键引起的, $\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{OCl}^-$  等使染料脱色的机理是运用它的强氧化性打开这些键。所以不同染料由于组成、结构等的不同,其降解效果也存在差异。

#### 2.4 电化学降解机理

$\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{OH}^\cdot$  的验证结果。由实验 1.6 可知,染料废水电化学降解过程中生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  为  $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ,浓度为  $8.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。紫外可见光度计在 510 nm 处的吸光度验证了  $\text{OH}^\cdot$  的存在。

### 3 结论

本文以活性炭粉末为模板负载活性氧化铝制改性阳极材料,并以染料废水的电化学降解效果评价改性阳极的性能。结果表明,活性炭为负载活性氧化铝提供了模板, $\text{C} - \text{Al}_2\text{O}_3$  表面的孔径结构与含氧官能团在电吸附降解过程中产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{OH}^\cdot$  为提高降解效率提供了可能。在优化的实验条件下,该法对番红花红 T、溴甲酚绿、溴百里香酚蓝及其混合液均有较好的去除效果,脱色率均达到 80% 以上。

#### 参考文献:

- [1] 许铁强,韩吉利,孙斌,等.常用印染污水处理技术应用对比及发展对策[J].价值工程,2017(5):158-159.
- [2] 杨少红.印染行业废水特征及处理工艺应用探讨[J].环境影响评价,2016,38(1):69-71.
- [3] Sidali K, Abdelmalek B, Ahmed B. Degradation of direct yellow 9 by electro-fenton: Process study and optimization and monitoring of treated water toxicity using catalase[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 110: 110-120.
- [4] Aliö, Yücel S, Mehmet A O. Complete removal of the insecticide azinphos-methyl from water by the electro-Fenton method - A kinetic and mechanistic study [J]. Water Research, 2013, 47(3): 1470-1479.
- [5] Borggaard O K, Raben-lange B, Gimsing A L, et al. Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides [J]. Geoderma, 2005, 127(3-4):

270 – 279.

- [6] 丁春生, 邹英龙, 张越茜, 等. 改性活性氧化铝除磷性能的测验[J]. 城市环境与城市生态, 2011, 24(2): 31 – 34.
- [7] Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, et al. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 257(1): 135 – 140.
- [8] Sirocco G, Solarino L, Specchia V, et al. Electrolytic abatement of biorefractory organics by combining bulk and electrode oxidation process[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(4): 1571 – 1578.
- [9] Kaur H, Halliwell B. Aromatic hydroxylation of phenylalanine as an assay for hydroxyl radical[J]. Analytical Biochemistry, 1994, 220(1): 11 – 15.
- [10] 曾淦宁, 武晓, 郑林, 等. 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr(VI) 的研究[J]. 环境科学, 2015, 36(2): 530 – 536.
- [11] 陈学刚, 宋怀河, 陈晓红, 等. 萘和二茂铁共炭化制备纳米 Fe/C 材料的研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(4): 5 – 8.
- [12] Melissa P, Tarun G. Carbon nanotubes – production and industrial applications[J]. Materials and Design, 2007, 28(5): 1477 – 1489.
- [13] Konf J T, Shi S Y, Kong L C, et al. Preparation and characterization of PbO<sub>2</sub> electrodes doped with different rare earth oxides[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(4): 2048 – 2054.
- [14] Cao Y H, Wang K L, Wang X M, et al. Butanol vapor adsorption behavior on active carbons and zeolite crystal[J]. Applied Surface Science, 2015, 349(15): 1 – 7.
- [15] Zhang X X, Liu H, Sun C Y, et al. Effect of water content on separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> with active carbon by adsorption – hydration hybrid method[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 130(10): 132 – 140.
- [16] Khataee A, Salahpour F, Fathinia M, et al. Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye under visible light[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 26: 129 – 135.
- [17] Chen H, Zgang L Z, Zeng H H, et al. Highly active iron – containing silicotungstate catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of 4 – chlorophenol[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 406: 72 – 77.

[责任编辑 李晓霞]

## Degradation of Printing Wastewater by Activated Carbon Supported Activated Alumina Electrode

SONG Shi-wen, LIU Ran-tong, WANG Tian-xiao, SHU Shui-ping

(College of Petroleum and Environment Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

**Abstract:** Activated carbon powder was used as a template for preparing alumina modified steel electrode (C – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The removal efficiency of printing wastewater was used as an index to evaluate the electrode. The factors affected the organic matter degradation as well as the treatment efficiency were investigated, including electrolyte concentration, electrolysis voltage and initial concentration of methylene blue. The mechanism of degradation was explored during the electrosorption process and the micro morphology of C – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was characterized. It was found that, active alumina became a regular compact cub, which showed that activated carbon powder provided as a template for supporting metal oxides, and improved the stability and degradation efficiency of anode materials. Under the optimized experimental conditions, the C – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited good degradation effects towards safranin T, methylene blue, thymol blue, bromocresol green and mixed printing wastewater, the degradation rate can be above 80%. In addition, according to iodometric and colorimetric methods results, the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 8.4 × 10<sup>-6</sup> mol/L and OH<sup>-</sup> was detected during the degradation process.

**Key words:** activated carbon powder; activated alumina; similar electro – Fenton; printing wastewater; electrochemical degradation