

The Study on the Electrocatalytic Treatment of Dye Wastewater by ACF Cathode

Jinfeng Lv

Luoyang Environmental Protection Agency Jianxi District Branch, Luoyang Henan
Email: jianxifenju@163.com

Received: Jul. 16th, 2016; accepted: Aug. 2nd, 2016; published: Aug. 5th, 2016

Copyright © 2016 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

By using ACF as the cathode, acid scarlet 3R as simulated wastewater, the experiment researches into the effect of current density, aeration, electrolyte concentration and the initial pH value on the color removal of wastewater. The results showed that: ACF cathode has a strong adsorption capacity. Oxygen is reduced to H_2O_2 and other oxidizing substances H_2O_2 on the cathode surface. Therefore, it has a strong degradation capacity to dye, which is far better than that of the stainless steel cathode; lower operating current density helps reduce processing costs; higher electrolyte concentration and aeration is not necessarily better, which follows certain rules; the treatment is effected greatly by the initial pH, and the effect of decolorization in the acidic conditions is better than that in alkaline conditions. When the current density is 6 Am/cm^2 , electrolyte concentration is $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, aeration capacity is $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$, initial pH is 3.5 and the time of treatment is 70 min, the decolorization rate of wastewater is 95.30%.

Keywords

Electrochemical Oxidation, ACF Cathode, Dye Wastewater, Treatment

ACF阴极电催化处理染料废水实验研究

吕进锋

洛阳市环保局涧西环保分局, 河南 洛阳
Email: jianxifenju@163.com

收稿日期: 2016年7月16日; 录用日期: 2016年8月2日; 发布日期: 2016年8月5日

文章引用: 吕进锋. ACF 阴极电催化处理染料废水实验研究[J]. 环境保护前沿, 2016, 6(4): 54-60.
<http://dx.doi.org/10.12677/aep.2016.64008>

摘要

实验利用ACF作为阴极，以酸性大红3R染料为模拟废水，通过静态实验研究电流密度、曝气量、电解质浓度以及初始pH值对废水色度去除效果的影响。结果表明：ACF作阴极有很强的吸附能力，氧在阴极表面被还原成 H_2O_2 等氧化性物质，对染料的有很强的降解能力，这远好于不锈钢阴极；较低的操作电流密度有助于降低处理成本；电解质浓度和曝气量并不是越大越好，遵循一定的规律；处理效果受初始pH的影响较大，在酸性条件下染料废水的脱色效果好于碱性条件。利用ACF电极在电流密度为 6 Am/cm^2 ，电解质浓度为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，曝气量为 $0.2\text{ m}^3/\text{h}$ ，初始pH值为3.5条件下处理酸性大红3R废水70 min，废水脱色率可达95.30%。

关键词

电化学氧化，ACF阴极，染料废水，处理

1. 引言

染料废水主要包括染料生产废水和印染工业废水，它们具有组成复杂，色度高，化学需氧量(COD)和总有机碳(TOC)含量高等特点，是难处理的工业废水之一[1]。

近几年，活性炭纤维电极在染料废水处理方面的研究广泛开展[2]-[4]。活性炭纤维(activated carbon fiber)简称 ACF，是一种新型吸附材料，其表面含有大量的含氧官能团，如-OH, $>C=O$, -COOH, $-OC_nH_{2n+1}$ 还有 C-N 键, N-N 键等，使其比一般的活性炭更易与极性吸附质分子形成氢键；同时它还能对苯环中的电子产生诱导力，所以对含氧、氯、芳香环等的水溶性有机物具有很好的吸附力。因为其具有高的比表面积、较高的吸附容量、良好的导电性能和易于加工等优点，使其成为首选的电极材料[2]。

基于此，研究选用 ACF 作为阴极来处理酸性大红 3R 染料废水，分析相关因素对染料废水处理效果的影响，为 ACF 进一步应用于染料废水处理提供依据。同时，酸性大红 3R 的降解处理，对于其他含有相似结构的有机物也具有推广意义。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

实验采用天津洛德化工染料公司生产的酸性大红 3R 染料，酸性大红 3R 水溶液在 506 nm 处有最大的特征吸收峰，506 nm 处吸光度(A)与质量浓度成线性关系，符合朗伯 - 比耳定律。

阴极采用辽宁安科活性炭纤维应用技术开发公司生产的聚丙烯睛 ACF，比表面积约 $1000\sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ ，使用前用去离子水浸泡三次，在 120°C 下干燥 2 h 后放入干燥器中保存。

2.2. 实验装置与方法

实验有机玻璃曝气电解槽，阳极为多孔石墨(长为 12 cm，厚为 1.5 cm，宽为 16 cm)，阴极为 ACF(长为 12 cm，厚为 0.5 cm，宽为 12 cm)。

实验中配制质量为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸性大红 3R 模拟染料废水，取 1 L 加入电解槽中，加入 Na_2SO_4 作为电解质，通入空气，以硫酸或氢氧化钠调节 pH 值，每电氧化处理 10 min 取样，色度采用最大吸收波长 506 nm 处的吸光度值表示，并读取电压值。

对色度去除率按下式计算：

$$\eta = (1 - A/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中： A_0 为染料处理前的吸光度， A 为处理后的吸光度。

实验基准为在常温下，酸性大红 3R 染料浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，电流密度为 $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，电解质浓度为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，曝气量为 $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ ，初始 pH 不作调节，电解时间为 70 min 。

3. 实验结果与讨论

3.1. 电流密度对去除率的影响

由图 1 可知，色度的去除率随电流密度的增加而逐渐增高，但当电流密度超过一定值后，增加趋势趋缓。电流密度在 $3 \text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 范围内变化时，染料废水色度的去除率分别为 36.57%、50.15%、70.52%、92.56%、92.61%。电流密度影响槽电压(电极电势)，进而影响电极表面电荷的性质，因为 ACF 表面积比较大，容易吸附水中的杂质；ACF 表面存在大量的含氧官能团(如羟基、羰基、羧基、内酯基等酸式或碱式含氧官能团)，他们可以与被吸附的物质发生化学反应，从而与被吸附物质结合聚集到 ACF 表面，使污染物质被去除[3]，所以电荷性质的改变影响 ACF 对溶质的吸附。同时，电化学反应过程中，氧气在阴极上将还原产生 H_2O_2 ， H_2O_2 是一种有效的氧化剂，可以迅速降解废水中的有机物[5] [6]。

氧气在阴极上发生的反应：



阴极上可能发生的副反应：



此外，当溶液中有过氧化氢积累后，也将促进(4)式这样的副反应：



在酸性溶液中阴极上还会发生析氢反应：



但当电流密度超过一定值时，过高的电流密度会促进副反应(3)、(4)、(5)的发生，降低了电流效率，影响氧化处理效率提高。此外，对于处理相同的染料废水溶液，电流密度增加，相应的电能的消耗增加更快。所以综合考虑处理效果和经济因素，宜取电流密度 $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

3.2. 曝气量对去除率的影响

对反应槽进行曝气的主要目的是使 ACF 的分散程度增大，有更大的表面积，就有更多的机会和污染物接触，利于更好的发挥 ACF 吸附性能[4]；并且使得废水中的溶解氧达到饱和，使氧气在阴极被还原为 H_2O_2 ，还可以在在一定程度上抑制阳极析氧副反应，加快电解反应。而由图 2 可知，当曝气量为 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 时去除率为 93.62%；而曝气量为 $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 和 $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$ 时，废水色度的去除率分别为：84.6%、92.56% 和 85.39%。这是因为曝气量偏低，溶解氧不足，产生 H_2O_2 少，降解效率低；曝气量偏高使得反应槽内气泡过多，易于吸附于电极表面，影响电极与染料的充分接触，所以曝气量偏低或偏高对色度的去除效果均不是很好。

3.3. 电解质浓度对去除率的影响

如图 3 可知，当电解质浓度过大或过小时都不利于电解反应的进行，色度去除率随着电解质浓度的增加先增加而后降低。当电解质浓度低于 $0.04 \text{ mol}/\text{L}$ 时，色度的去除率分别为 79.44% 和 84.52%，随电解

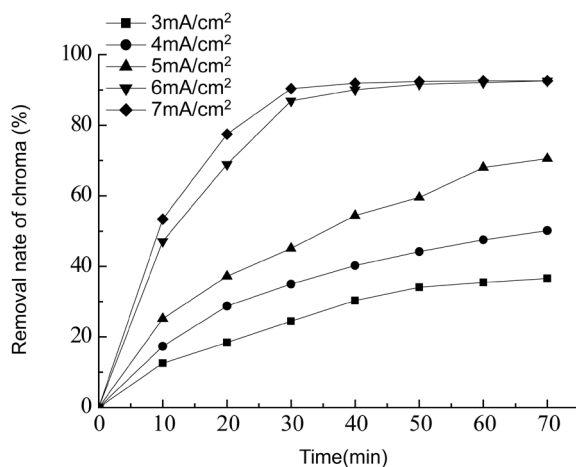


Figure 1. Effect of current density on the removal rate of chroma

图 1. 电流密度对色度去除率的影响

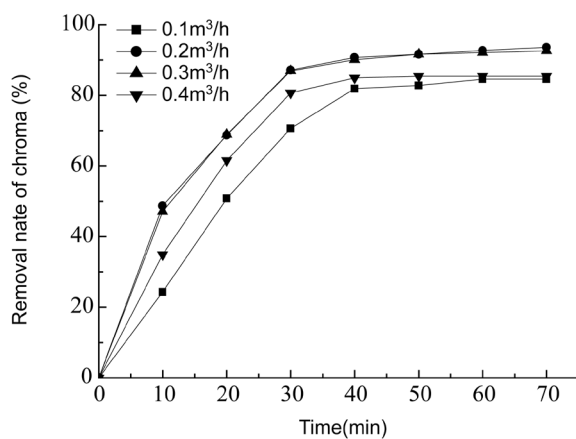


Figure 2. Effect of aeration rate on the removal rate of chroma

图 2. 曝气量对色度去除率的影响

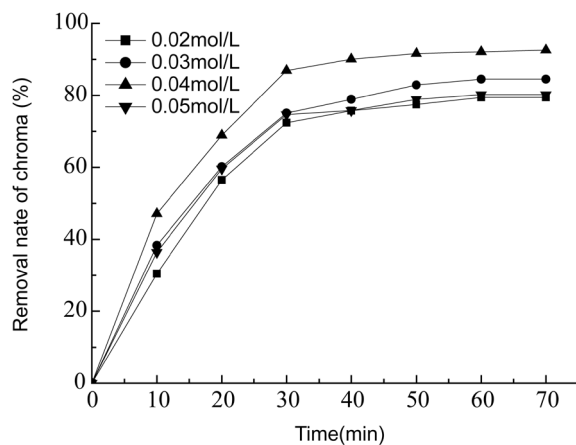


Figure 3. Effect of electrolyte concentration on the removal rate of chroma

图 3. 电解质浓度对色度去除率的影响

质浓度的增加而增加；当电解质浓度等于 0.04 mol/L 时，色度的去除率达到最大为 92.56%，而高于该电解质浓度时，去除率为 80.21%，反倒有所降低。电解质浓度影响槽电压，因为 ACF 表面存在大量的含氧官能团，电压的高低又影响电极表面电荷性质，因此对溶质的吸附有一定的影响。同时，电化学反应过程中，阴极还会产生 H_2O_2 等氧化性物质，直接和间接的氧化还原作用使更多的反应物被氧化分解[7]。当电解质浓度偏高时($>0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)，溶液的电导率较高，即电阻较小，阴、阳两级间的电压较小，达不到 H_2O_2 氧化电位，不利于染料的降解。但当电解质浓度过低时($<0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)，反应电压增大，造成了阴、阳两极的析氢、析氧等副反应的加剧，降低了电流效率，影响氧化处理效率提高。综合考虑，实验选择电解质浓度为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.4. pH 对去除率的影响

实验采用 10% 的硫酸或 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠来调节 pH，其他条件均为基准实验条件。不同初始 pH 时对酸性大红 3R 染料电化学氧化处理结果如图 4 所示。

由图 4 可知，pH 为 5.6、7.0 和 9.0 时，色度去除率分别为 92.56%、87.56% 和 83.14%，逐渐降低；pH 为 3.5 时，去除率达最高为 95.30%；pH 为 2.3 时，去除率为 90.19%。pH 是影响 H_2O_2 产量的重要因素之一。阴极还原氧气产生 H_2O_2 ，在碱性条件下转化为 H_2O_2^- ，并进一步分解为 $\text{HO}\cdot$ 、 O_2^- ，由于 H_2O_2^- 、 $\text{HO}\cdot$ 、 O_2^- 具有更强的氧化能力，所以碱性条件下对有机物降解更彻底[8] [9]。

酸性条件下：



碱性条件下：



但是，由于酸性大红 3R 染料废水 pH 为 5.6，酸性条件下酸性大红 3R 主要以分子形式存在，溶液的 pH 值影响电极表面性质和染料分子在水中存在形式，酸条件更有利于电极对染料的吸附。

综上所述，选择电化学处理的初始 pH 值为 3.5。

3.5. 不同阴极对去除率的影响

由图 5 可知，对于 ACF 作阴极的体系，在电解 70 min 内，脱色率可达 92.56%，这远高于以不锈钢作为阴极时的 27.09%。这是因为：ACF 的比表面积大，其表面存在大量的含氧官能团，吸附作用强，对脱色有促进作用；ACF 作阴极的体系时，染料的降解可能是在阳极直接氧化、间接氧化及阴极产生的 H_2O_2^- 、 $\text{HO}\cdot$ 、 O_2^- 自由基的氧化共同作用下完成。因此，在相同的电解条件下，ACF 作阴极的体系对色度的去除程度优于不锈钢电解体系。

4. 结论

实验研究表明：

1) 在 ACF 阴极电化学处理系统中，染料废水的色度去除率随电流密度的增加而逐渐增加，但当电流密度超过一定值后，趋势明显变缓；电解质浓度过高或过低都不利于色度的去除，色度去除率随电解质浓度的增加而先增加后降低；曝气量偏高或偏低，对色度去除的效果均不好；在酸性条件下染料废水的脱色效果好于碱性条件。

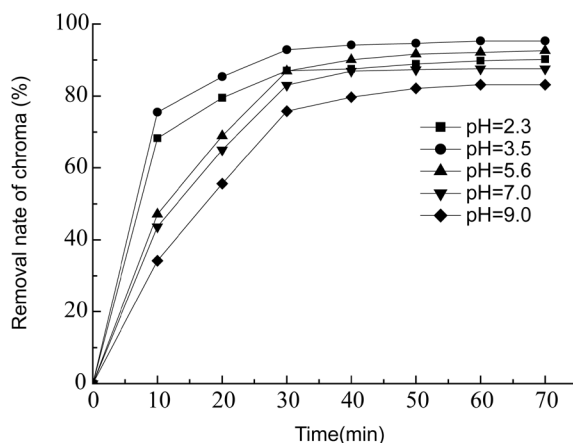


Figure 4. Effect of pH on the removal rate of chroma

图 4. 不同 pH 对色度去除率的影响

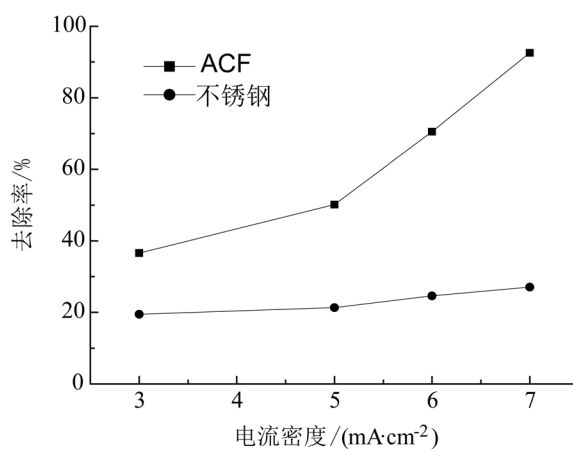


Figure 5. Effect of cathode on the removal rate of chroma

图 5. 不同阴极对色度去除率的影响

2) ACF 电极具有较高的电催化活性, ACF 阴极电化学系统处理染料废水的效果明显好于不锈钢阴极, 对于酸性大红 3R 模拟染料废水适宜的电化学处理条件是: 电流密度为 6 mA/cm^2 , 电解质浓度为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 曝气量为 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$, 初始 pH 值为 3.5。在此条件下, 处理 70 min, 色度的去除率可达到 95.30%, 完全能够满足废水排放的色度要求。

参考文献 (References)

- [1] 周艳伟, 范丽, 杨卫身, 等. ACF 电极上苋菜红的恒电流电化学脱色[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(2): 264-269.
- [2] 张林生, 蒋岚岚, 肖璐宁. 活性炭纤维处理染料废水脱色性能的研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2001, 31(1): 100-103.
- [3] 史凯莹, 郭中伟. 活性炭处理色度废水探讨[J]. 保定师范专科学校学报, 2006, 19(2): 53-54.
- [4] 梅建庭, 仲剑初. 活性炭纤维对水中酸性大红的吸附脱色研究[J]. 染料工业, 2002, 39(6): 40-41.
- [5] 李明玉, 熊林, 陈芸芸, 等. 光/电/化学催化降解水中酸性大红 3R 染料的研究[J]. 中国科学 B 辑化学, 2005, 35(2): 144-150.
- [6] 王辉, 于秀娟, 孙德智. 阴阳极协同作用降解有机污染物的研究进展[J]. 环境保护科学, 2006, 32(2): 4-7.

- [7] 陈武, 李凡修, 梅平. 三维电极方法降解模拟废水 COD 机理研究[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(1): 11-12.
- [8] 于秀娟, 王辉, 孙德智, 等. 阴阳极室同时氧化对煤气废水处理效果的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(2): 262-265.
- [9] Quiroz, M.A. and Reyna, S. (2005) Electrocatalytic Oxidation of p-Nitrophenol from Aqueous Solutions at Pb/PbO₂ Anodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **59**, 259-266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.009>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>