

钛基 PbO₂电极制备及其电催化处理煤化工废水

李佳欣¹, 陈野², 韩洪军¹, 陈志强¹

(1. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090;
2. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 为提升 PbO₂ 电极的寿命,降低电极阻抗,利用直流电沉积法制备了 2 种添加中间层的钛基 PbO₂ 电极,并研究了其电催化氧化降解煤化工废水的效能。结果表明:向钛基 PbO₂ 电极添加锡锑氧化物和二氧化钛纳米管中间层,使 PbO₂ 电极的使用寿命分别提高到未添加中间层电极的 209 倍和 301 倍,阻抗分别降低至未添加中间层电极的 11.58% 和 6.20%。在 20 mA/cm² 电流密度下处理煤化工废水,与未添加中间层的电极相比,添加锡锑氧化物中间层的钛基 PbO₂ 电极对 COD、总酚的去除率变化不大,而添加二氧化钛纳米管中间层的钛基 PbO₂ 电极对 COD、总酚的去除率略有降低。由于锡锑氧化物中间层有效改进了电极性能,建议在使用钛基 PbO₂ 电极电催化氧化降解煤化工废水时添加锡锑氧化物中间层。

关键词: 煤化工废水; 钛基 PbO₂ 电极; 锡锑氧化物中间层; 电催化氧化

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)03-0111-06

Preparation of Ti-based PbO₂ Electrode and Electrocatalytic Oxidation of Coal Chemical Wastewater

LI Jia-xin¹, CHEN Ye², HAN Hong-jun¹, CHEN Zhi-qiang¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: To improve the longevity of PbO₂ electrode and to reduce the electrode impedance, two Ti-based PbO₂ electrodes with intermediate layer were prepared by DC electrodeposition. The efficiency of electrocatalytic oxidation of coal chemical wastewater was studied. The results showed that, adding an intermediate layer of tin and antimony oxide to the PbO₂ electrode increased the longevity to 209 times and reduced the impedance to 11.58%, while adding an intermediate layer of titania nanotube increased the longevity to 301 times and reduced the impedance to 6.20%. In the treatment of coal chemical wastewater with 20 mA/cm² current density, in comparison with PbO₂ electrode without intermediate layer, the COD and total phenol removal rate remained the same when using the PbO₂ electrode with tin and antimony oxide intermediate layer, and the removal rate slightly decreased when using the PbO₂ electrode with TiO₂ nanotube intermediate layer. Since the addition of the tin and antimony oxide intermediate layer has effectively improved the performance of the electrode, it is recommended in the

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0600502); 黑龙江省级特别资助项目(GX17C003)

通信作者: 陈志强 E-mail: czqhit@163.com

treatment of coal chemical wastewater when using the PbO₂ electrode.

Key words: coal chemical wastewater; Ti-based PbO₂ electrode; tin and antimony oxide intermediate layer; electrocatalytic oxidation

煤化工产业的大力发展导致煤化工废水污染问题非常突出^[1],煤化工废水因含多种难生物降解有机污染物,生化性较差,通常需要在生化处理前进行化学预处理^[2-3]。

电催化氧化技术由于其出色的氧化特性,能高效地去除难生化降解有机污染物,在处理难降解废水领域成为研究的热点^[4]。二氧化铅(PbO₂)电极是较为常用的电催化电极,但存在电流效率低及使用寿命短的缺陷^[5],限制了其在煤化工废水处理上的实际应用,因此开发和研究寿命长、阻抗小的PbO₂阳极是解决该问题的重点^[6-7]。为提升PbO₂电极的催化性能,李晓乐等^[8]发现掺杂Bi可以提高PbO₂电极的使用寿命和催化氧化苯酚的选择性;王炼等^[9]的研究表明,掺杂聚乙二醇(PEG)后PbO₂电极的电催化活性以及稳定性均得到提高,PEG最佳掺杂量为9 g/L。

笔者拟通过向钛基PbO₂(Ti/PbO₂)电极添加两种中间层(多层锡锑氧化物、二氧化钛纳米管+1层锡锑氧化物),加强PbO₂活性层与钛板的结合力,细化PbO₂镀层的晶粒,避免活性氧到达钛板上而导致活性层脱落,从而提高钛基PbO₂电极的电流效率及使用寿命,并分析添加中间层的钛基PbO₂电极降解煤化工废水的效能。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用煤化工废水为粗酚配水,试验前测得原水的pH值为7.25、COD为1 800~2 100 mg/L、氨氮为35~50 mg/L、总酚为620~780 mg/L。

1.2 电极的制备方法

首先将钛板表面的氧化物去除,经过碱洗和酸洗预处理后,将电极固定在浸渍提拉机上,参照文献[10]制备锡锑氧化物溶胶提拉镀膜,放入烘箱中干燥10 min,再经350 °C马福炉煅烧10 min后即可得到1层锡锑氧化物中间层,之后重复上述操作直至得到所需层数,最后1层需要放入500 °C马福炉中煅烧2 h,从而得到多层锡锑氧化物中间层^[11]。以处理好的钛板为阳极、不锈钢片为阴极,电流密度取10 mA/cm²,在稳压电源恒流条件下电沉积90

min^[12-13],即制得带有锡锑氧化物中间层的钛基PbO₂电极(Ti/Sn-Sb/PbO₂电极)。

参照文献[14]采用阳极氧化法在预处理好的钛板上制备TiO₂纳米管,再将电极在锡锑氧化物溶胶中提拉镀膜后进行电沉积(方法同Ti/Sn-Sb/PbO₂电极),即制得添加二氧化钛纳米管中间层的钛基PbO₂电极[Ti/Ti(NTs)Sn-Sb/PbO₂电极]。

1.3 电极的表征方法

采用电子显微镜扫描电极表面并观察其形态,扫描时采用的加速电压为20 kV。采用X射线衍射仪进行XRD测试,其型号为D/Max2500,测试参数参照文献[15]。

1.4 电极的电化学测试方法

交流阻抗测试采用德国Zahner公司的电化学工作站,型号为Zennium,交流阻抗谱图即是电化学系统利用小幅度正弦交流电压信号探究阻抗随频率变化的关系^[16],利用标准三电极体系进行测试,电极电势振幅为5 mV,高频选择10 000 Hz,低频选择0.01 Hz,由阻抗谱图可直观地看出电极阻抗大小^[17]。

强化寿命试验选用的电流密度为0.5 A/cm²,电解槽中的溶液是1 mol/L的H₂SO₄溶液,记录起始电压和时间,将电解槽电压上涨了5 V或达到10 V时所耗时间为电极的加速寿命^[18-19]。根据公式(1)^[20]进行换算:

$$T_1 = \left(\frac{I_0}{I_1} \right)^2 T_0 \quad (1)$$

式中:T₁为理论电极使用寿命,h;T₀为电极的加速寿命,h;I₁为实际使用电流密度,mA/cm²;I₀为测试中使用的电流密度,mA/cm²。

1.5 电催化降解煤化工废水试验

煤化工废水降解试验装置见图1。试验所用电源提供恒电流,以制作好的PbO₂电极为阳极、两片不锈钢片为双阴极。取200 mL煤化工废水于电解槽(250 mL烧杯)中,由于原水电导率较小,故加入0.25 mol/L的Na₂SO₄增强其导电性,并同时用磁力搅拌器匀速搅拌。采用COD和总酚两个指标来表征煤化工废水的降解情况,COD、氨氮及总酚分别采用消解-化学滴定法、纳氏试剂分光光度法和溴化

容量法测定。

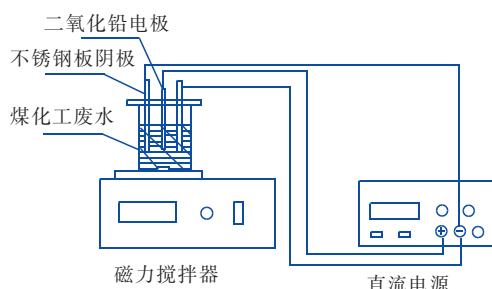


图 1 煤化工废水降解试验装置

Fig. 1 Experimental device for degradation of coal chemical wastewater

2 结果与讨论

2.1 电极特性分析

2.1.1 PbO₂ 电极的 SEM 分析

图 2 为钛基 PbO₂ 电极以及添加锡锑氧化物和二氧化钛纳米管中间层的钛基 PbO₂ 电极的 PbO₂ 晶型结构, 表面没有出现钛基体的裸露。图 2(a) 中电极活性层排列比较致密但不均匀, 表面颗粒大小不均且颗粒之间有微小裂缝; 而图 2(b)、(c) 中电极表层形貌沉积更加均匀, 颗粒大小一致且裂缝不明显, 这说明二氧化钛纳米管和锡锑氧化物中间层的添加细化了二氧化铅镀层的晶粒, 使得表面层也可以在一定程度上避免活性氧到达钛板上而导致活性层的脱落, 从而显著提升了电极的工作寿命和稳定性。

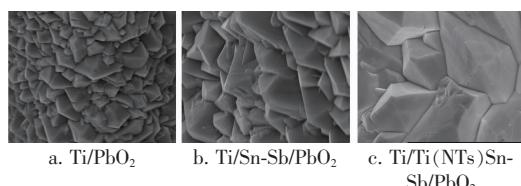


图 2 PbO₂ 电极活性层表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of PbO₂ electrode active layer

2.1.2 PbO₂ 电极的 XRD 分析

3 种 PbO₂ 电极的 XRD 图谱见图 3。可知, 3 种电极均有 4 个明显的衍射峰。与 PbO₂ 标准 PDF 卡片 (52-0751) 中的数据相对应, Ti/PbO₂ 电极分别在 2θ 为 25.848° 、 32.448° 、 49.554° 和 62.916° 处有衍射峰, 3 个强峰分别在 (301) 晶面、(011) 晶面和 (211) 晶面。Ti/Sn-Sb/PbO₂ 电极较为明显的 4 个衍射峰分别在 2θ 为 25.427° 、 31.971° 、 49.044° 和 62.463° 处, 与 β -PbO₂ 标准 PDF 卡片 (41-1492) 相

对应, 3 个强峰晶面与 Ti/PbO₂ 电极一致, 但是位置发生了变化, 说明锡锑氧化物中间层的添加可能导致 PbO₂ 晶型发生了变化。而 Ti/Ti(NTs)Sn-Sb/PbO₂ 电极 3 个强峰的位置与 Ti/Sn-Sb/PbO₂ 电极相同, 但分别出现在 (301) 晶面、(101) 晶面和 (211) 晶面, 衍射峰的峰强也发生了变化, 说明二氧化钛纳米管的添加使 PbO₂ 表面层的晶面取向发生了变化, 进而影响了电极性能。

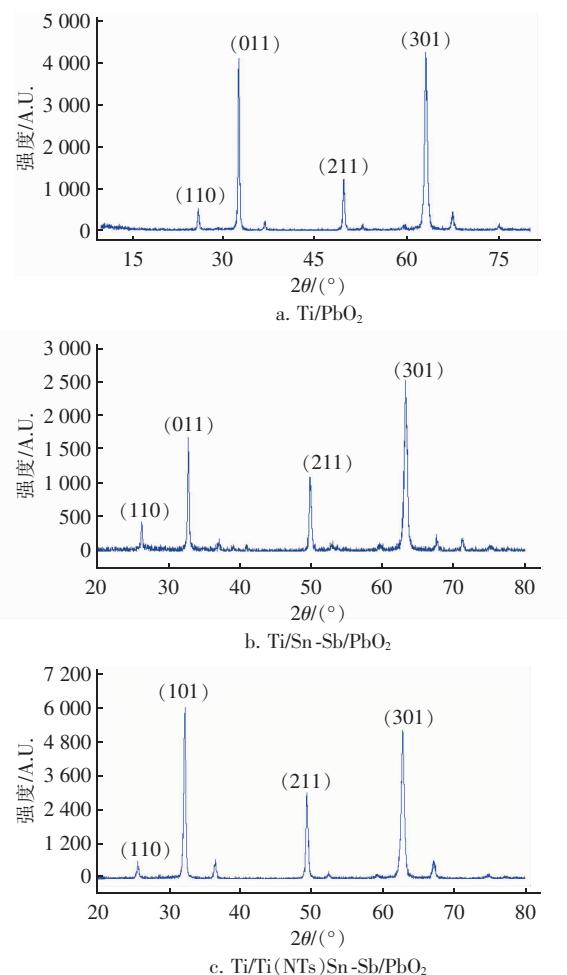


图 3 3 种 PbO₂ 电极的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD pattern of three PbO₂ electrodes

2.1.3 PbO₂ 电极的交流阻抗测试

通过拟合计算得到 Ti/PbO₂、Ti/Sn-Sb/PbO₂ 和 Ti/Ti(NTs)Sn-Sb/PbO₂ 这 3 种电极的传荷阻抗分别为 433.6 、 50.19 和 26.88Ω , 二氧化钛纳米管和锡锑氧化物中间层的添加使电极和钛基体的结合更加紧密, 阻抗更小, 电化学反应中能耗更低^[21-22]。

2.1.4 PbO₂ 电极的加速寿命测试

电极加速寿命测试是在加大电流密度条件下考

察电极的状态从而反映实际使用寿命,如果加速寿命较长,说明实际寿命也较长,电极稳定性也就越好。Ti/PbO₂电极的加速寿命为0.16 h,推算出实际寿命是100 h。Ti/Sn-Sb/PbO₂和Ti/Ti(NTs)Sn-Sb/PbO₂电极的加速寿命分别为33.5 h和48.2 h,实际寿命分别为20 937.5 h和30 125 h,分别提高至Ti/PbO₂电极的209倍和301倍,电极的寿命得到大幅度提高。这说明中间层的添加阻止了体系中的活性氧到达基体表面与钛基体发生反应而导致活性层脱落,而二氧化钛纳米管的添加使得钛基体和活性层的结合更为紧密,结合力更强,使用寿命大幅提高。

图4为3种PbO₂电极加速寿命试验过后的SEM照片。图4(a)显示PbO₂活性层已经大部分脱落,未脱落部分出现裂缝,认为电极失活的主要原因是二氧化铅活性层与钛基体结合力较弱,反应中活性层脱落。

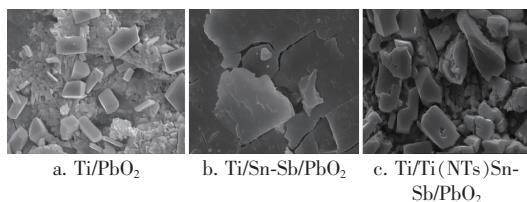


图4 3种电极加速寿命后的SEM照片

Fig. 4 SEM diagram of three PbO₂ electrodes with accelerated life

2.2 PbO₂电极对煤化工废水的降解效能

2.2.1 对COD和总酚的去除效果

图5为3种PbO₂电极对煤化工废水中COD和总酚的去除率。可以看出:添加了中间层的两种PbO₂电极降解煤化工废水时在一定范围内提高了电催化氧化反应的速率,经过120 min的降解后,Ti/PbO₂电极对COD、总酚的去除率分别为17.39%和46.88%,对难降解酚类物质有较好的去除效果。与Ti/PbO₂电极相比,Ti/Sn-Sb/PbO₂电极对COD、总酚的去除率变化不大,而Ti/Ti(NTs)Sn-Sb/PbO₂电极对COD、总酚的去除率略有降低,分别下降至16.13%、35.48%。可以看出,电催化氧化体系产生的·OH等强氧化性物质能够将煤化工废水中的酚类有机物氧化降解,从而改善了煤化工废水的可生化性。

锡锑氧化物和二氧化钛纳米管中间层的添加大

大提升了电极的使用寿命,降低了电极阻抗,而添加锡锑氧化物中间层的二氧化铅电极对煤化工废水的降解效果变化不大,所以认为锡锑氧化物中间层的添加有助于钛基PbO₂电极处理煤化工废水,对实际工业应用具有重要意义。

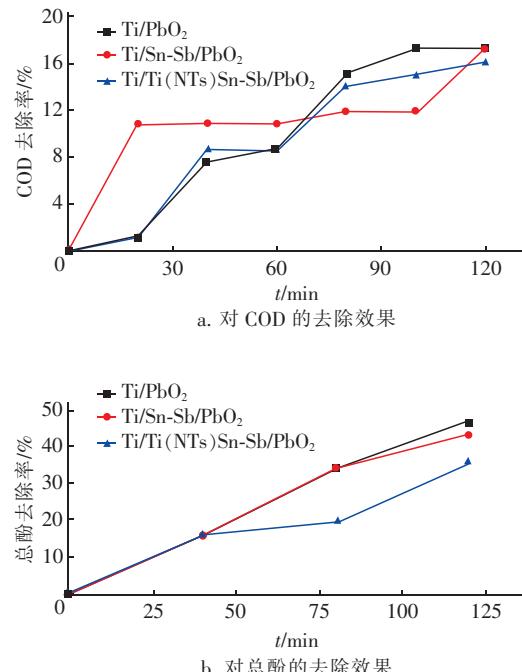


图5 3种PbO₂电极对煤化工废水中COD和总酚的去除率

Fig. 5 Removal rate of COD and total phenol by three PbO₂ electrodes

2.2.2 对氨氮的去除效果

试验还考察了3种PbO₂电极对煤化工废水中氨氮的去除效果。结果表明,3种电极处理情况下,随着反应的进行,氨氮浓度均呈现出明显升高趋势,且三者变化趋势相似,说明在降解中发挥主要作用的是二氧化铅活性层。由于在反应过程中并未添加含有氨氮的物质,所以氨氮的升高可能是由于电催化氧化反应打开了煤化工废水中结构复杂的杂环有机物的环结构,使有机物中的氮以氨氮形式游离出来或产生能与氨氮发生同样显色反应的含氮有机物,故可以认为电催化反应改善了煤化工废水的可生化性。

2.2.3 槽电压的变化

3种电极在降解煤化工废水时,未添加中间层的PbO₂电极的槽电压为6.4~7.4 V,电压较高且不稳定;添加锡锑氧化物中间层的PbO₂电极反应过程中槽电压降低至3.6 V且较为稳定,说明其处

理废水的能耗降低,反应过程稳定;而添加二氧化钛纳米管的 PbO₂ 电极的槽电压为 3.6~3.7 V。因此,添加锡锑氧化物中间层使电极的性质更稳定,电流效率更高。

3 结论

① 由 SEM 和 XRD 谱图分析得出,3 种电极表面沉积的物质均为 PbO₂,但锡锑氧化物中间层结构影响了镀层晶型,二氧化钛纳米管影响了 PbO₂ 晶体的晶面取向,使得电极表面 PbO₂ 沉积得更致密,晶粒大小更均匀。

② 对 3 种电极进行的交流阻抗测试和加速寿命测试表明,锡锑氧化物和二氧化钛纳米管中间层的添加降低了电极阻抗,大幅度提高了电极的使用寿命。

③ PbO₂ 电极降解煤化工废水试验表明,锡锑氧化物中间层的添加对降解效果影响不大,且能耗降低,而添加二氧化钛纳米管使电催化氧化效率下降,故添加锡锑氧化物中间层的 PbO₂ 电极更适于降解煤化工废水,且能改善煤化工废水的可生化性。

参考文献:

- [1] 王辉. 含苯酚废水电化学氧化降解研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2005.
- Wang Hui. Study on the Degradation of the Wastewater Containing Phenol by Electrochemical Oxidation [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2005 (in Chinese).
- [2] 陈凌跃. 煤化工废水处理技术瓶颈分析及优化与调试[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- Chen Lingyue. Bottleneck Analysis and Optimization with Adjustment on the Treatment Technology of Coal Chemical Wastewater [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [3] 黄开东, 李强, 汪炎. 煤化工废水“零排放”技术及工程应用现状分析[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(5): 1~6.
- Huang Kaidong, Li Qiang, Wang Yan. Techniques for wastewater zero discharge in coal chemical industry and their application status [J]. Industrial Water & Wastewater, 2012, 43(5): 1~6 (in Chinese).
- [4] 徐伟辉, 严叶卫. 含酚废水处理工艺综述[J]. 上海船舶运输科学研究所学报, 2005, 28(1): 53~55.
- Xu Weihui, Yan Yewei. Brief introduction on the technology of phenol wastewater treatment [J]. Journal of Shanghai Scientific Research Institute of Shipping, 2005, 28(1): 53~55 (in Chinese).
- [5] Borrás C, Rodríguez P, Laredo T. Electrooxidation of aqueous *p*-methoxyphenol on lead oxide electrodes [J]. J Appl Electrochem, 2004, 34(6): 583~589.
- [6] Quiroz M A, Reyna S, Martínez-Huiti C A, et al. Electrocatalytic oxidation of *p*-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes [J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 59(3/4): 259~266.
- [7] Duan X Y, Ma F, Yuan Z X, et al. Comparative studies on the electro-catalytic oxidation performance of surfactant-carbon nanotube-modified PbO₂ electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 677/680: 90~100.
- [8] 李晓乐, 卢鑫, 张晓杰, 等. 新型钛基 PbO₂ 阳极电氧化降解有机污染物的特性研究 [J]. 无机盐工业, 2016, 48(11): 79~82.
- Li Xiaole, Lu Xin, Zhang Xiaojie, et al. Electrochemical oxidation for the degradation of organic pollutants on novel Ti-based PbO₂ electrodes [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(11): 79~82 (in Chinese).
- [9] 王炼, 张钱丽, 王东田, 等. 高性能二氧化铅电极制备及降解邻甲酚 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1657~1664.
- Wang Lian, Zhang Qianli, Wang Dongtian, et al. Preparation of high-performance PbO₂ electrode and *o*-cresol degradation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(4): 1657~1664 (in Chinese).
- [10] 陈野, 许维超, 段体岗. Ni²⁺掺杂 Ti/SnO₂-Sb₂O₅ 电极的制备及性能 [J]. 无机化学学报, 2013, 29(2): 243~248.
- Chen Ye, Xu Weichao, Duan Tigang. Preparation and properties of Ni²⁺-doped Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrode [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(2): 243~248 (in Chinese).
- [11] 夏伊静. 高效金属掺杂 PbO₂ 电极的制备及用于降解典型制药废水的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- Xia Yijing. Preparation of Highly Efficient Metal Doped Lead Dioxide Electrodes for the Degradation of Pharmaceutical Wastewater [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [12] 冯联友. 新型钛基体二氧化铅电极的制备及应用研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2008.
- Feng Lianyou. Study on Preparation Application of New

- Ti-supported Lead Dioxide Electrode [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2008 (in Chinese).
- [13] 陈雅娴. 铁基二氧化铅电极的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- Chen Yaxian. Preparation and Performance Investigation of Lead Dioxide Electrode on Iron Matrix [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2007 (in Chinese).
- [14] Han S C, Doh J M, Yoon J K, et al. Highly ordered self-organized TiO₂ nanotube arrays prepared by a multi-step anodic oxidation process [J]. Metals and Materials International, 2009, 15(3): 493–499.
- [15] 吴震峰, 崔兆杰. 新型钛基体 PbO₂ 电极的制备及降解性能研究 [J]. 水处理技术, 2012, 38(3): 30–33.
- Wu Zhenfeng, Cui Zhaojie. The preparation and performance analysis of new type Ti/PbO₂ electrode [J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(3): 30–33 (in Chinese).
- [16] 张艳, 齐心. W、Cr 纳米颗粒对 Ni 镀层析氢性能的影响 [J]. 电镀与精饰, 2017, 39(7): 11–15.
- Zhang Yan, Qi Xin. Effect of W and Cr nanoparticles on hydrogen evolution performance of Ni coating [J]. Plating & Finishing, 2017, 39(7): 11–15 (in Chinese).
- [17] 张凌云. 染料敏化太阳能电池 ZnO 阳极的修饰与光电性能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- Zhang Lingyun. Photovoltaic Performance and Modification of ZnO Photoanode for Dye-sensitized Solar Cell [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013 (in Chinese).
- [18] 李冰. 锂离子电池正极材料球形磷酸亚铁锂的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- Li Bing. Research on Spherical Lithium Iron Phosphate Cathode Materials of Lithium Ion Batteries [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007 (in Chinese).
- [19] 王村. 电化学氧化与纳滤法耦合处理染料废水 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- Wang Cun. Coupling Electrochemical Oxidation to Nanofiltration for Dyeing Wastewater Treatment [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009 (in Chinese).
- [20] Kurihara S, Furukawa S, Takano K, et al. Study on acceleration factor at 5000h multiple stress test and aging evaluation of eva insulator [J]. IEEJ Transactions on Power and Energy, 2017, 201(4): 712–718.
- [21] 姜久春, 时玮, 张言茹, 等. 磷酸铁锂电池阻抗谱参数分析 [J]. 北京理工大学学报, 2014, 34(5): 470–474.
- Jiang Jiuchun, Shi Wei, Zhang Yanru, et al. Impedance spectra investigation and parameter analysis of traction LiFePO₄ battery [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2014, 34(5): 470–474 (in Chinese).
- [22] Guin A K, Bhadu M, Sinhababu M, et al. Effect of nano ZnO containing sol-gel coating on galvanised iron sheet [J]. Pigment & Resin Technology, 2015, 44(4): 239–249.



作者简介:李佳欣(1995—),女,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,主要从事电催化氧化法处理有机废水的研究。

E-mail:18800415024@163.com

收稿日期:2018-05-26