

试验研究

# 电化学氧化法处理 $\beta$ -萘磺酸废水的 试验研究

于高辉 董旻权 章凌 史银瓶 陈锋涛

(浙江理工大学化学系, 浙江杭州 310018)

**摘要:**以两个钛网涂层的 DSA 电极(Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>)作阳极,一个不锈钢板作阴极,形成一个双阳极的电化学反应体系。以模拟的  $\beta$ -萘磺酸生产废水为研究对象,系统地考察反应时间、电流密度、初始 pH 值等因素对废水中污染物的去除能力的影响。结果表明,在电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup>, 初始 pH 值为 3.0, 电解质浓度为 10 g/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 反应 240 min 后 COD 去除效率达到 88.0%。为了提高处理效率和加快反应速率,我们给 DSA 电极体系中添加粒子电极 (MnO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 在不变的反应条件下, 120 min 后 COD 去除效率达到 91.2%, 意味着一种简单而有效地处理  $\beta$ -萘磺酸生产废水方法变成现实。

**关键词:**电化学氧化法;  $\beta$ -萘磺酸废水; Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>; MnO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2012)06-0017-04

## EXPERIMENTAL STUDY ON THE DEGRADATION OF B-NAPHTHALENE SULPHONIC ACID IN WASTEWATER BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION

YU Gao-hui, Dong Min-quan, Zhang ling, SHI Yin-ping, CHEN Feng-tao

(Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, PR China)

**Abstract:** The electrochemical reaction system of double-anode and single cathode was formed with Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> as anode and steel plate as cathode. An investigation of the electrochemical oxidation of  $\beta$ -naphthalene sulphonic acid in synthetic wastewater was performed, and operating parameters such as electrolysis time, the current density and initial pH were also discussed. According to the experiment results, a chemical oxygen demand (COD) removal efficiency of 88.0% was obtained in 240 min at initial pH 3.0 and current density was equal to 50 mA/cm<sup>2</sup>. In order to improve the efficiency of oxidation and accelerated the reaction rate, the particle electrode (MnO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was applied in the electrochemical treatment of  $\beta$ -naphthalene sulphonic acid wastewater, a satisfactory result that a chemical oxygen demand (COD) removal efficiency of 91.2% was obtained in 120 min at the same conditions. It means that a high-efficient treatment technology of  $\beta$ -naphthalene sulphonic acid wastewater was achieved successfully.

**Keywords:** Electrochemical oxidation;  $\beta$ -naphthalene sulphonic acid; Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> MnO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

收稿日期: 2012-11-20

基金项目: 浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划  
(2012R406037)

作者简介: 于高辉(1988-), 男, 电化学与水处理, Email: yugao-hui19880626@163.com

## 引言

$\beta$ -萘磺酸(NSA)是重要的有机化工原料及染料中间体,其生产过程中产生大量 $\beta$ -萘磺酸废水。该废水的特点是:COD值高、废水量大、成分复杂、色泽深、pH为2左右、难以生化降解,对人体和环境造成的危害较大<sup>[1]</sup>。

$\beta$ -萘磺酸由于离域键的存在,可生化性差,对微生物有毒性,难以用一般的生化方法处理,目前国内外处理这类废水的主要方法有络合萃取法<sup>[2,3]</sup>、树脂吸附法<sup>[4]</sup>、液膜分离法<sup>[5]</sup>和化学氧化法<sup>[6]</sup>等,这些方法中,化学氧化法存在着氧化剂消耗量大、处理费用高;膜分离法存在着膜材料易受污染、寿命低;萃取法存在萃取剂消耗量大、反萃困难;树脂吸附法存在着吸附再生的困难。由于这些缺点的存在,致使当前不能有效地实现 $\beta$ -萘磺酸废水的无害化。

电化学氧化技术作为一种环境友好的污染物处理方法,电化学氧化法使用的设备体积小、不产生二次污染、有机污染物能够被彻底矿化,因而受到人们高度关注<sup>[7,8]</sup>。为此,我们提出了用电化学氧化法处理 $\beta$ -萘磺酸废水的新工艺,经模拟试验研究取得了令人满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂: $\beta$ -萘磺酸、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、氯化锰、氢氧化钠、盐酸、氯化锡、氯化锑、无水乙醇、硝酸铅、氯化钾和无水硫酸钠。所有的试剂均为分析纯,所有的溶液均用去离子水配制。实验用的废水含0.8 g/L的 $\beta$ -萘磺酸,废水溶液的原始COD值约为1238.9 mg/cm<sup>3</sup>,初始水温是25.0℃。

主要仪器:HY3003F-2直流稳压电源(杭州华谊电子实业有限公司),PHS-3D酸度计(上海精密科学仪器有限公司),5B-6C多参数智能型COD测定仪(兰州连华环保科技有限公司)。

### 1.2 DSA电极的制备<sup>[9,10]</sup>

#### 1.2.1 钛板预处理

将尺寸厚度为80 mm × 25 mm × 1 mm的网状钛板用金相砂打磨至光亮,用去离子水冲洗干净,然后将钛板置于40.0 wt %的NaOH溶液中,在95℃恒温下,去油1 h;用去离子水冲洗干净后,将钛板置入1:1的HCl水溶液中,于90℃下

浸泡处理1 h。此时,钛板呈现银灰色,无光泽。将预处理过的钛板放在无水乙醇中保存,备用。

#### 1.2.3 中间层的制备

按一定摩尔比的氯化锡( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )和氯化锑( $\text{SbCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶于一定量的无水乙醇中,再向体系加入少量浓HCl。将所配溶液均匀涂在钛网上,涂完后放在90℃的烘箱中烘烤10分钟,反复10次,然后放入550℃马弗炉中焙烧1 h。重复上述步骤3次,最后一次焙烧完毕后在马弗炉中自然冷却,即可获得中间涂层电极Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>。

#### 1.2.3 活性层的制备

将制备的中间涂层电极板作阳极,不锈钢板作阴极,置于在电解槽中,电解液由一定量的硝酸铅和氯化钾的水溶液构成,用浓硝酸调节pH至1.6。在水温55℃下,以电流密度50 mA/cm<sup>2</sup>,电镀20 min。即可制得形稳态阳极(Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>)电极。

#### 1.3 MnO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子电极的制备<sup>[11]</sup>

将一定量的氯化锰溶于去离子水中,加入适量的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浸渍6 h,滤去浸渍液,抽滤洗涤数次,洗去Cl<sup>-</sup>,在105℃下干燥12 h,最后在550℃马弗炉中焙烧4 h,重复三次,即可制得MnO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子电极。将颗粒状粒子电极研磨至粉末状(200目)并装入瓶中保存备用。

#### 1.4 试验方法

电催化氧化试验装置如图1所示。Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub>为阳极,不锈钢板为阴极,形成2阳极1阴极的电解池,阴阳电极之间距离为1 cm,形成二维电极体系。将 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载的MnO<sub>2</sub>为粒子电极填充阴阳电极之间,可形成三维电极体系。反应器下用磁力搅拌器搅拌,搅拌速度为300 r/min,不停搅拌,使电解液浓度一致,从而形成多相点催化氧化浆态床,电解槽体积为100 ml,处理液为0.8 g/L的模拟 $\beta$ -萘磺酸生产废水。废水降解效果以间歇批量方式取样,利用5B-6C多参数智能型COD测定仪测定COD,并通过计算体系的COD去除率来评价处理效果。

COD去除率的计算如下:

$$\eta(\%) = (\text{COD}_0 - \text{COD}_t) / \text{COD}_0 \times 100\%$$

式中:COD<sub>0</sub> (mg/cm<sup>3</sup>)指处理前模拟废水的COD值,COD<sub>t</sub> (mg/cm<sup>3</sup>)指处理时间t后模拟废水的COD值。

瞬时电流效率(ICE)的计算如下:

$$ICE(\%) = [(COD_t - COD_{t+\Delta t})FV] / 8I\Delta t \times 100\%$$

式中:  $COD_t$ 、 $COD_{t+\Delta t}$  分别表示降解时刻  $t$ 、 $t+\Delta t$  时化学需氧量  $COD$  ( $mg/L$ );  $F$  为 Faraday 常量 ( $9.64846 \times 10^4 C/mol$ );  $V$  为溶液体积 ( $L$ );  $I$  为电流 ( $A$ )。

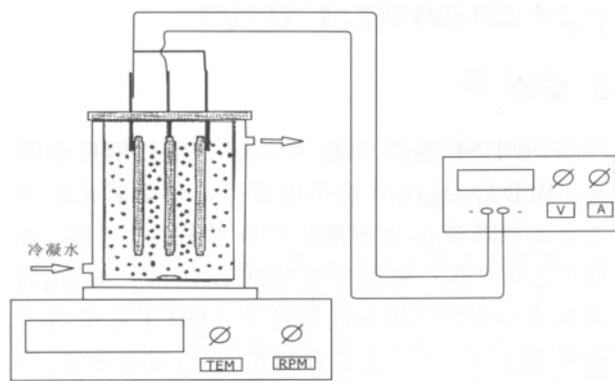


图 1 电催化氧化反应装置图

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解时间对降解 $\beta$ -萘磺酸废水中 COD 去除率的影响

在恒电流密度为  $50 \text{ mA/cm}^2$  和 pH 为 2.8 (原水) 的条件下进行电化学氧化实验, 研究不同电解时间对 COD 去除率的影响, 结果如图 2 所示:

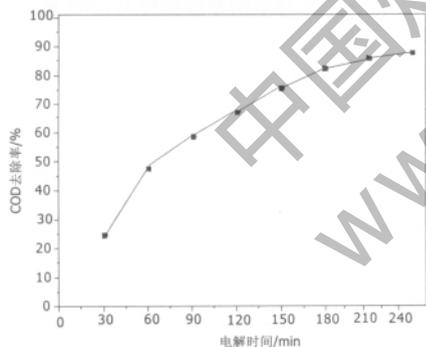


图 2 电解时间对 COD 去除率的影响

由图 2 可看出, 随着电解时间的延长, COD 的去除效率逐渐提高。在反应最初的 180 min 内, COD 去除率随着电解时间的延长增加幅度较大; 在 180~240 min 内, COD 去除率增加幅度小, 维持在 88.0% 左右。产生这种现象的主要原因可能是因为较易被电化学氧化的有机物被降解转化后, 剩余有机物极难被氧化分解。萘环在 180 min 内较容易被分解成二氧化碳和水, 而磺酸基在羟基自由基作用不容易氧化成二氧化硫。另外可能是因为随着电解反应的进行, 反应体系 pH 值增

大及极板被钝化, COD 去除率降低。所以后续电解时间采用 180 min, 此时的 COD 去除率为 81.4%。

### 2.2 电流密度对降解 $\beta$ -萘磺酸废水中 COD 去除率的影响

在电解的过程中, 电流密度是一个很重要的参数。在初始 pH 值为 2.8 左右, 电解时间 180 min, 不同电流密度条件下进行电化学氧化试验, 考察电流密度对降解  $\beta$ -萘磺酸废水中 COD 去除率的影响。结果如图 3 所示:

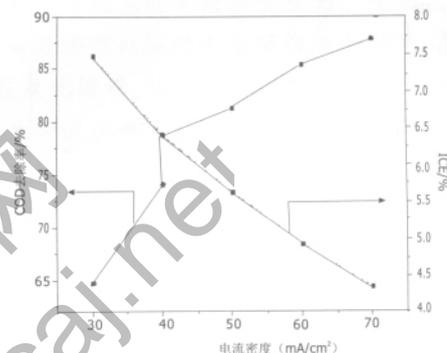


图 3 电流密度对 COD 去除率和瞬时电流效率的影响

由图 3 可以看出, 随着电流密度的升高, COD 去除率和水温都有明显的提高。这主要是因为电流密度越大, 电子在电极和废水中 COD 之间的转移速率越快, 溶液中氧化性极强的过氧化氢和羟基自由基反应速率也越大, 从而产生的具有氧化作用的活性中间产物越多, 因此 COD 的去除效果越好。

从图 3 中还可以看出, 瞬时电流效率随着电流密度的增大从 7.47% 减少到 4.35%, 其主要原因可能是因为随着电流密度的增大, 电极板上的副反应发生:



从而使得一部分的电子被用来电解水产生氧气和氢气。

另外, 随着电流密度的增大, 电解液的温度明显升高, 当电流密度超过  $50 \text{ mA/cm}^2$  时, COD 去除率增幅明显下降, 其主要原因可能因为当电流密度超过一定值时, 电极板被高电流所钝化, 使得氧化有机污染物的能力减弱, 而过多的电流被用来转化为热能, 从而使得电解液温度升高。综合考虑, 选取电流密度为  $50 \text{ mA/cm}^2$  较为合适。

### 2.3 初始 pH 值对降解 $\beta$ -萘磺酸废水中 COD 去除率的影响

在电流密度为  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 电解时间 180 min, 分别用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaOH}$  调节电解液 pH 值, 调节废水的 pH 值为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0, 考察电解液初始 pH 对降解  $\beta$ -萘磺酸废水中 COD 去除率的影响。结果如图 4 所示:

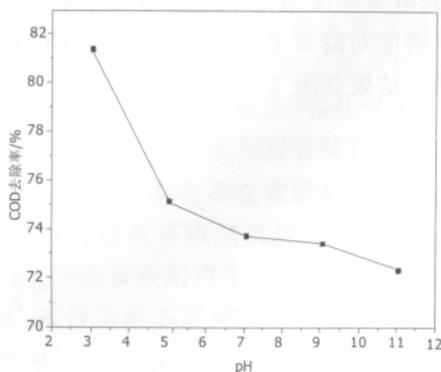


图 4 初始 pH 对 COD 去除率的影响

从图 4 中可以看出, 随着 pH 的逐渐增大, COD 去除率基本上变化不大, 基本保持在 75.2~72.4% 之间, 当 pH 等于 3 时, COD 去除效率最高 (84.1%)。  $\beta$ -萘磺酸生产废水原始 pH (2.8) 几乎接近 3.0, 因此在真正的工业废水处理中, 可以不考虑调节 pH 的工艺, 从而可以减少废水处理的投资费用。

### 2.4 粒子电极的添加对降解 $\beta$ -萘磺酸废水中 COD 去除率的影响

为提高电化学氧化的效率, 减少电解时间,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的  $\text{MnO}_2$  作为粒子电极被添加到纯电化学电解体系中。为了研究粒子电极在电化学反应中的作用, 在初始 pH 为 3, 反应时间 120 min 条件下, 分别考察不施加电流的条件下  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的  $\text{MnO}_2$  对降解  $\beta$ -萘磺酸废水中 COD 去除率的影响, COD 的去除率分别为 21.6% 和 43.7%, 从实验结果可以看出, 粒子电极的主要作用不仅仅是吸附效应, 其中催化氧化占据主导地位。在电流密度为  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 初始 pH 为 3.0, 反应时间 120 min 条件下, 分别考察纯电化学氧化作用与添加粒子电极的电化学催化氧化极协同作用对降解  $\beta$ -萘磺酸废水中 COD 去除率的影

响, COD 的去除率分别为 76.5% 和 92.1%。从实验结果中可以看出, 添加粒子电极 ( $\text{MnO}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 可以有效的降解  $\beta$ -萘磺酸废水, 并且电解时间明显缩小到 120 min, COD 的去除率达到 92.1%。

### 3 结论

采用  $\text{Ti}/\text{Sb}-\text{SnO}_2/\text{PbO}_2$  作阳极, 不锈钢板作阴极,  $\text{MnO}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作离子电极, 电化学氧化法能够有效地降解  $\beta$ -萘磺酸生产废水中的污染物。最佳工艺条件是: 电流密度为  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 初始 pH 为 3, 反应时间 120 min 条件下, COD 去除率可以达到 92.1%。该工艺操作简单, 运行效果稳定, 为萘系染料中间体生产废水的有效处理提供了技术支持。

### 参考文献

- [1] 谢锐. 我国染料行业几种主要废水的治理技术概况[J]. 化工环保, 1994, 14(3): 139-141.
- [2] 何燧源. 用萃取第三相形成法治理  $\beta$ -萘磺酸废水:  $\beta$ -萘磺酸-水三辛胺(苯)体系的萃取机理[J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(2): 99-102.
- [3] 何燧源, 赵庆祥. 用萃取第三相形成法治理  $\beta$ -萘磺酸废水:  $\beta$ -萘磺酸-水三辛胺(煤油)体系的萃取机理[J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(1): 103-106.
- [4] 李长海, 史鹏飞. 大孔弱碱性阴离子树脂吸附分离  $\beta$ -萘磺酸[J]. 应用化学, 2002, 19(2): 187-189.
- [5] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科技教育出版社出版, 1995.
- [6] 彭书传, 魏凤玉, 崔康平.  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{Fe}^{2+}$  法处理  $\beta$ -萘磺酸钠生产废水的研究[J]. 工业水处理, 1998, 18(1): 23-25.
- [7] K Rajeshwar, J G Ibanez, G M Swain. Electrochemistry and Environment [J]. Appl. Electrochem., 1994, 24: 1077-1091.
- [8] S H Lin, Electrochemical Removal of Nitrite and Ammonia for Aquaculture [J]. Water Research., 1996, 30: 715-721.
- [9] A Chen, S Nigro. Influence of a nanoscale gold thin layer on  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_5$  electrodes [J]. J Physical Chem., 2003, B107: 13341-13348.
- [10] H Yong, Y H Cui, Y J Feng, et al, Preparation and investigation of  $\text{Ti}$ -based  $\text{SnO}_2$  electrode with an inter layer containing Co element [J]. Mater Sci. Technol., 2004, 12: 230-233.
- [11] 吴越, 叶兴凯, 杨向光, 等. 杂多酸的固载化-关于制备负载型酸催化剂的一般原理[J]. 分子催化, 1996, 10: 299-319.