

2005-08-28

Electrocatalytic Oxidation and Degradation of Active Red X-3B by Nanotubes Catalytic Electrodes

Yi WEN

Jian-hui FANG

Recommended Citation

Yi WEN, Jian-hui FANG. Electrocatalytic Oxidation and Degradation of Active Red X-3B by Nanotubes Catalytic Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(3): 329-332.

DOI: 10.61558/2993-074X.1663

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss3/17>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

碳纳米管电极电催化氧化降解活性艳红 X-3B 研究

温 轶, 方建慧*, 曹为民, 施利毅

(上海大学理学院化学系, 上海 200444)

摘要: 将催化裂解法制得的碳纳米管, 先经稀酸分散和空气热氧化处理, 再按一定比例加入酚醛树脂, 高速球磨处理后, 将碳纳米管电极片热压成型. 其表面形貌由扫描电镜 (SEM) 表征. 以碳纳米管电催化电极作阳极, 不锈钢片为阴极, 降解处理含活性艳红 X-3B 模拟印染废水. 考察了电流密度、电解质浓度、体系反应温度及 pH 值对废水降解效率的影响. 结果表明: 酸性条件下有利于染料有机物降解反应的进行, 于常温下即可作高效降解处理.

关键词: 碳纳米管电极; 电催化氧化; 印染废水

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

印染废水具有无机盐浓度高、组分复杂、难降解有机物质多、色度大、有毒等特点^[1]. 而电催化氧化法具有比一般的化学反应更强的氧化能力、很少消耗化学药剂、适应性强以及易于实现自动化控制等优点已在含烃、醛、醇、醚、酚及染料等有机污染物的处理中逐渐得到应用^[2~5]. 就电催化技术而言, 电极的选择、制备极其重要. 但目前采用的电极仍然是石墨、铝板、铁板、不锈钢以及一些不溶性电极如 PbO₂ 和贵金属电极如 Pt 等. 石墨电极强度较差, 电流效率低; 铝板或铁板为可溶性电极, 电极本身材料消耗量大, 成本高, 而且产生的污泥量也大; 不溶性电极 PbO₂ 的氧化能力虽然高于石墨电极, 但其电催化性能较低, 对有机物的降解效果也不理想^[6]. 鉴于此, 本文采用表面积大、催化活性高、导电性优异的碳纳米管电极替代传统电极, 研究其对印染废水 (活性艳红 X-3B) 进行电催化氧化处理的效果.

1 实验

1.1 碳纳米管电极制备

1) 碳纳米管由催化裂解法制得^[7]. 称取定量的样品, 先用 20% HNO₃ 的溶液超声分散处理 2 h 后, 继续浸泡 24 h, 然后抽滤, 洗涤 3 次至 pH 值约

为 7 左右, 烘干至恒重. 后将碳纳米管放入坩埚, 于 600 °C 下空气氧化 1 h, 炉冷后即可使用^[8].

2) 将经预处理的碳纳米管和酚醛树脂 (以乌洛托品为固化剂, 加入量为粘结剂量的 10% 左右) 按一定比例混合, 混合粉体在球磨机中以 1 200 r/min 转速球磨 2 h, 用 300 目的筛子筛出粉体. 在 150 °C 下, 以 24 MPa 的压力, 热压成型, 然后样品于 850 °C 氮气气氛下炭化 2 h. 电极片为圆片状, 直径 20 mm, 厚 1.0 mm, 质量为 0.5 g.

1.2 实验方法

1) pHs-3C 精密 pH 计 (上海雷磁) 测定溶液 pH 值; 722S 型可见分光光度计 (上海棱光) 测定溶液吸光度; Philips XL30 型扫描电子显微镜分析观察电极形貌.

2) 用蒸馏水配制不同浓度的活性艳红 X-3B 溶液, 分别测其吸光度, 最大吸收波长为 538 nm, 在 0 ~ 32 mg/L 范围内, 吸收特性符合朗白 - 比尔定律, 线性回归方程如下:

$$A = 0.02194C + 0.00195, r = 0.99996 \quad (1)$$

式中, A 为吸光度; C 为活性艳红浓度 (mg · L⁻¹); r 为相关系数.

对高浓度活性艳红 X-3B 溶液, 须先按比例稀释后再行标定.

3)将含活性艳红 X-3B的模拟印染废水(浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.14$)移入自制电解池(体积约 150 mL),以氯化钠作电解质,电催化阳极为碳纳米管电极,阴极为不锈钢片,电解电压约为 3 V 左右,适当控制温度,外加磁力搅拌作降解实验.实验电源为 GPS-2303C 直流电源供应器(固纬电子).溶液定时取样,稀释至式(1)的线性变化范围之内后,由可见分光光度计测定 $\lambda = 538 \text{ nm}$ 处的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 电极形貌

图 1 是经热压成型的多壁碳纳米管(管径为 $40 \sim 60 \text{ nm}$)电催化电极表面形貌的 SEM 照片.如图可见,电极上各碳纳米管互相缠绕,其间形成许多相互通连的网络空隙,而吸附在这些空隙以及碳纳米管上的印染废水分子(X-3B)于电催化时即被氧化降解处理之.

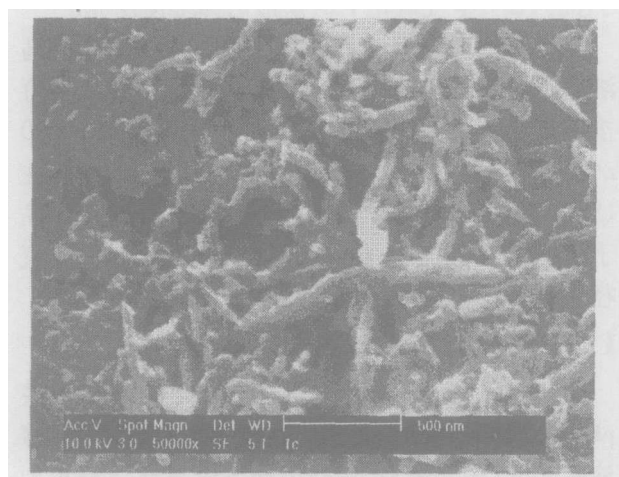


图 1 碳纳米管 SEM 照片

Fig 1 SEM images of the carbon nanotubes

2.2 实验条件对 X-3B 降解率的影响

1) 溶液 pH 值

实验表明,在 X-3B 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 氯化钠浓度为 $3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下降解,溶液的 pH 值随着降解时间延长而逐渐升高,趋于碱性.据此,即如图 2 所见,酸性条件下有利于降解反应,当 $\text{pH} = 2$ 时,反应 10 min 后降解率可达 98.3% ,效果理想.而在中性和碱性条件下,其降解速率和处理效果都相对较差.

2) 电流密度

对以 X-3B 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.14$, 电解质 NaCl 浓度为 $3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液于不同电流密度下电催化降解,其 X-3B 降解速率随反应时间的变化如图 3 所示.由图可见,反应速率随着电流密度的提高而加快.但当电流密度超过 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,降解率和降解速率就不再继续明显上升.由于提高电流密度,必然相应增加其槽电压.权衡之下,本文选择 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 为实验电流密度.

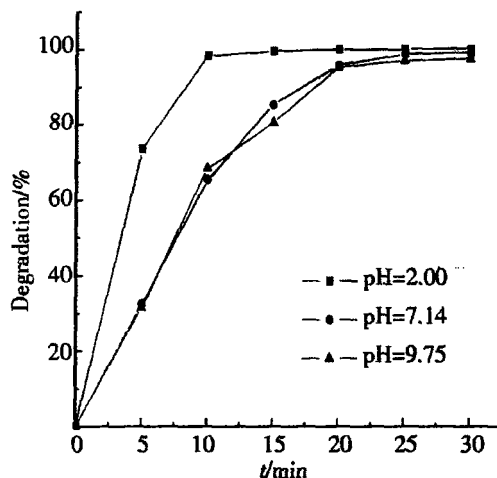


图 2 pH 值对 X-3B 降解率的影响

Fig 2 Influences of pH on the degradation of X-3B experimental condition: $C_{\text{X-3B}} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{NaCl}} = 3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $j = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

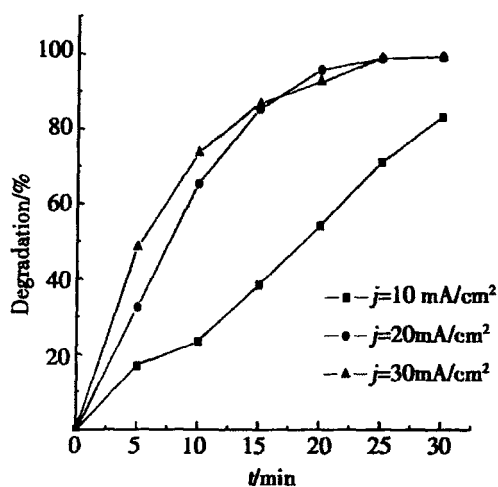


图 3 电流密度对 X-3B 降解率的影响

Fig 3 Influences of current density on the degradation of X-3B experimental condition: $C_{\text{X-3B}} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.14$, $C_{\text{NaCl}} = 3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

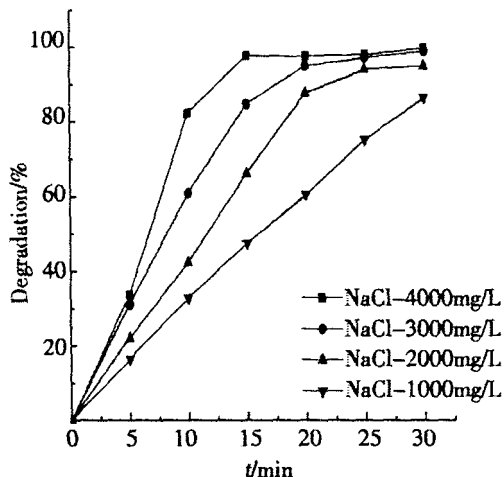


图 4 电解质浓度对 X-3B 降解率的影响
 Fig 4 Influences of electrolyte concentration on the degradation of X-3B
 experimental condition: $C_{X-3B} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.14$, $j = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

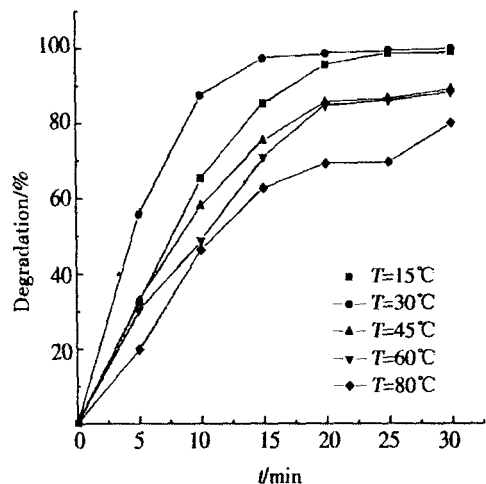


图 5 体系温度对 X-3B 降解率的影响
 Fig 5 Influences of temperature on the degradation of X-3B
 experimental condition: $C_{X-3B} = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.14$, $C_{\text{NaCl}} = 3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $j = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

3) 电解质浓度

图 4 示出,改变电解质 NaCl 浓度对 X-3B 降解率的影响 (实验条件: X-3B 浓度、pH 同图 3, 电流密度 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。如图可见,增加氯化钠的浓度即能明显提高反应速率,原因是溶液中存在的

Cl^- 浓度增大,电催化产生的 Cl_2 和 ClO^- 也相应增多,从而提高了对有机物的氧化降解能力。但对不同浓度的电解质溶液,其最终的降解率都达到几乎相同的稳定值。实验表明,仅在低浓度的氯化钠条件下 ($3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右),碳纳米管电极就可高效地电催化降解废水中的有机物。

4) 反应体系温度

图 5 示出,温度对 X-3B 降解率的影响 (实验条件: X-3B 浓度、溶液 pH、电流密度同图 4,氯化钠浓度为 $3500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。如图可见,在 30°C 以下,降解速率随着温度的升高而加快。倘如温度继续升高,由于分子运动加快,使 Cl^- 不易在电极表面吸附生成具有氧化性的物质,也就不利于降解反应的进行,降解率也随之明显降低。因此,可选择在常温条件下降解处理。

3 结 论

以碳纳米管电催化电极为阳极,不锈钢片作为阴极,氯化钠为电解质,降解处理含活性艳红 X-3B 模拟印染废水。实验表明:酸性条件下有利于降解反应的进行;X-3B 在常温下能被降解;最佳电流密度为 $j = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;电解质 (氯化钠) 在低浓度条件下,碳纳米管电极可以有效电催化降解染料有机物。

参考文献 (References):

- [1] WANG Aimin (王爱民), YANG Li-hong (杨立红), ZHANG Su-juan (张素娟), et al. Status quo and progress on treating wastewater containing dyestuff by electrochemical method [J]. Industrial Water Treatment, 2001, 21 (8): 4 ~ 7.
- [2] Lei L, Hu X, Chu H, et al. Catalytic wet air oxidation of dyeing and printing wastewater [J]. Water Science and Technology, 1997, 35 (4): 311 ~ 319.
- [3] Deepak B, Suresh K, Irfan, et al. Catalytic wet oxidation an environmental solution for organic pollutant removal from paper and pulp industrial waste liquor [J]. Applied Catalysis A, 2002, 236: 255 ~ 262.
- [4] Nikolay M, Marina V, Aleksandr S. Solid catalysts for wet oxidation of nitrogen-containing organic compounds [J]. Catalysis Today, 1998, 45: 257 ~ 260.
- [5] WANG Dong-tian (王东田), WEI jie (魏杰), YU Xiu-juan (于秀娟), et al. Electro-catalytic oxidation of nitrogen-containing organic compounds [J]. Journal of

- Harbin Institute of Technology, 2003, 10(1): 19~23.
- [6] ZOU Qi-guang (邹启光), ZHOU Gong-ming (周恭明). Application and prospects for electro-catalytic oxidation in organic wastewater treatment [J]. Engineering and Technology, 2002, 7: 20~21.
- [7] MENG Qing-han (孟庆函), LI Kai-xi (李开喜), SONG Yan (宋燕). Study on the capacitive properties of activated carbon electrodes obtained from oil tar [J]. New Carbon Materials, 2001, 16(4): 6~8.
- [8] ZHANG Deng-song (张登松), Dai Kai (代凯), Fang Jian-hui (方建慧), et al. Research on modifications of carbon nanotubes[J]. Industrial Minerals and Processing, 2004(3): 14~17.
- [9] YANG Ye (杨晔), LU Fang (陆芳), PAN Zhi-yan (潘志彦), et al. High-salinity Organic Wastewater Treatment[J]. China Biogas, 2003, 21(3): 22~25.
- [10] Panswad T, Anan C. Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds [J]. Water Research, 1999, 33: 1165~1172.

Electrocatalytic Oxidation and Degradation of Active Red X-3B by Nanotubes Catalytic Electrodes

WEN Yi, FANG Jian-hui*, CAO Weimin, SHI Li-yi

(Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The catalytic splitting decomposition of carbon nanotubes is processed by dispersing with dilute nitric acid and thermal oxidation. Then well-proportioned phenolic resin is mixed in the carbon nanotubes. Then, the carbon nanotubes are made into electrodes by hot-press molding after the process of milling with high speed. The surface of the carbon nanotubes electrodes is analyzed by SEM. Active red X-3B simulated wastewater is disposed by carbon nanotubes catalytic electrode (anode) and stainless steel (cathode). The influencing factors of degradation by current density, concentration of electrolyte, system temperature and pH are investigated. The experimental results indicated that acidic condition is propitious to the degradation reaction of organic dye-stuff and wastewater can be disposed at normal temperature.

Key words: Nanotubes catalytic electrodes, Electrocatalytic oxidation, Dye-stuff waste water