

低传质阻力渗流式纳米电极电化学反应器处理活性艳蓝 X-BR*

王 军 杨 骥**

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

摘 要 采用渗流式电化学反应器, 以碳纳米管和活性碳纤维作为反应器的阳极. 选取活性艳蓝 X-BR 模拟废水作为实验对象, 计算电化学反应过程的传质系数, 考察电压、pH 值和电解质对活性艳蓝脱色的影响, 在优化条件下 (电压为 8V, pH=2, 电解质浓度为 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 对浓度为 $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 活性艳蓝 X-BR 的脱色率可达 90% 以上.

关键词 电化学, 渗流式, 活性艳蓝 X-BR, 碳纳米管.

碳纳米管 (CNTs) 具有丰富的纳米孔隙结构和巨大的比表面积, 良好的吸附性能, 很高的强度和很好的韧性, 良好的导电性和高的化学稳定性^[1, 2]. 方建慧等利用碳纳米管热压成型制成电极处理染料废水取得了良好的效果^[3].

本研究采用渗流式电化学反应器装置, 以碳纳米管结合活性碳纤维作为反应器的阳极, 考察反应器的传质效率, 并对电解条件进行优化, 在最佳实验条件下计算电化学反应过程的电流效率和能耗情况.

1 实验方法

反应器的阳极为活性碳纤维 (电极面积为 $4\text{cm}\times 7\text{cm}$), 内含 0.5g 碳纳米管, 阴极为铜网 (200 目). 两个电极之间有一层绝缘层. 电压由直流稳压稳流电源控制, 反应溶液由蠕动泵进行循环.

活性艳蓝的初始浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积为 300mL 溶液中含有一定浓度的硫酸钠作为电解质. 实验中的体积流量为 $122.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 在电解前, 将碳纳米管活性碳纤维电极在活性艳蓝溶液中浸泡, 确保电极达到吸附饱和, 防止吸附作用对电解效果的影响.

用紫外可见分光光度计 (尤尼柯仪器有限公司) 测定溶液在 600nm 处的吸光度来计算脱色率. COD 采用重铬酸钾法测定.

2 传质系数的计算

由图 1 可见, COD 去除率在 90min 后达到 51%, 而传质系数从 15min 时的 $1.70\times 10^{-3}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 缓慢下降至 90min 时的 $1.40\times 10^{-3}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 导致传质系数缓慢下降的原因可能是随着反应的进行, 反应物浓度不断下降, 模拟染料的降解速度有所减缓. 综合来看, 相比传统的电化学反应器, 本实验所采用的渗流式电化学反应器的传质系数有明显的提高, 说明该反应器的传质效率有了较大的提高. 最主要的原因是渗流的方式使反应物与电极间的传质阻力大大减小.

另外, 采用碳纳米管结合活性碳纤维的电极使反应的表面积大为增加.

在相同的实验条件下, 采用两种传统的电化学

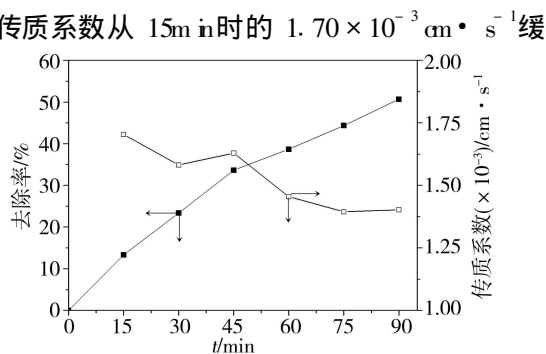


图 1 传质系数和 COD 去除率随时间的变化
Fig 1 Mass transfer coefficient and COD removal ratios during electrolysis process

2008 年 6 月 23 日收稿.

* 国家自然科学基金 (No 20777050), 教育部归国留学基金, 教育部新世纪优秀人才 (NCET-06-0408).

** 通讯联系人, 电话: 021-54742817, 邮箱: yangj@sjtu.edu.cn

方法与渗流式电化学方法进行对比, 结果如表 1 所示. 由表 1 可见, 渗流式电化学方法的去除效率明显高于普通电化学方法, 而搅拌可以在很大程度上提高反应效率, 但不及渗流式电化学方法. 主要原因是电化学反应效率的主要限制因素是反应物从溶液到电极表面的传质速率, 虽然搅拌可以在一定程度上加强溶液中的传质, 但对电极表面传质效率的提高作用不大. 而渗流式电化学方法通过将反应溶液从电极间穿过的方式, 不仅使电极与反应物充分接触, 而且溶液通过时两者的相互作用能有效减小电极表面的传质阻力, 提高传质系数和电化学效率.

表 1 渗流式电化学方法与传统电化学方法对活性艳蓝 X-BR 脱色率的比较

Table 1 Comparison of color removal of X-BR between seepage and traditional electrochemical method

时间 /min	20	40	60	80	100
普通电化学方法	6.0	10.3	19.1	24.5	29.0
普通电化学方法 + 搅拌	21.2	39.5	53.1	60.3	68.3
渗流式电化学方法	37.2	63.4	78.3	85.4	89.3

3 电压对活性艳蓝 X-BR 脱色率的影响

取 300 ml 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的模拟活性艳蓝 X-BR 废水, 以 $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 作为电解质, 在中性条件下考察工作电压对废水脱色率的影响, 实验结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 电压与脱色率基本呈正相关, 电压愈高, 对应的脱色率也增大, 尤其是在电解的前半阶段. 可能的原因是电压的增加, 电流随之增加, 产生的氧化性物质 (如羟基自由基) 也增加^[4], 从而使得脱色率提高. 但是随着电压的不断增大, 副反应也随之加快, 使效率下降, 电耗增加. 当电压大于 8V 时, 虽然在初始阶段效率较高, 但是在反应 100 min 后脱色率相差不多. 从能耗的角度出发, 我们选择 8V 作为工作电压.

4 初始 pH 值对活性艳蓝 X-BR 脱色率的影响

在电压为 8V, Na_2SO_4 浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的条件下, 取 300 ml 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的模拟活性艳蓝 X-BR 废水, 考察初始 pH 值对脱色率的影响, 结果如图 3 所示, 初始 pH 值对模拟废水的脱色有较大影响, pH 值愈小, 对应的脱色率愈高, 因此, 将溶液的初始 pH 值确定为 2.

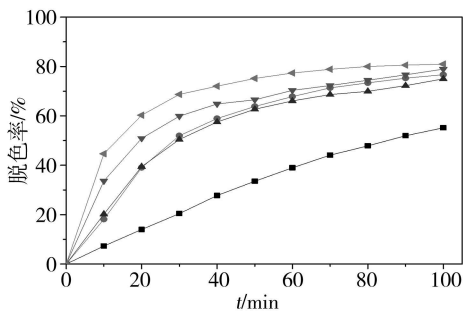


图 2 电压对脱色率的影响

—■— 5V —●— 8V —▲— 10V —▼— 12V —◀— 15V

Fig 2 Effect of potential on the color removal

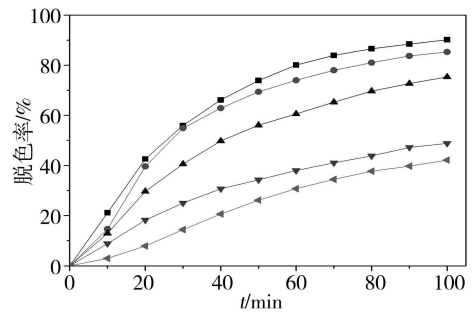


图 3 初始 pH 值对脱色率的影响

—■— pH=2 —●— pH=5 —▲— pH=7 —▼— pH=10 —◀— pH=12

Fig 3 Effect of initial pH on the color removal

5 电解质浓度和种类对活性艳蓝 X-BR 脱色率的影响

选取 0.5, 1 和 $2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 四个电解质 (Na_2SO_4) 浓度考察其对脱色率的影响, 实验结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 电解质的加入明显地提高了脱色率, 而且随着电解质浓度的提高, 脱色率也随之增加. 但是当电解质浓度高于 $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 脱色率的增加并不明显. 原因是随着电解质浓度的提高, 电导率增加, 电流变大, 同时以热能损失的能量也随之增加, 导致能耗增加. 另一方面, 高浓度的电解质也需要消耗大量的 Na_2SO_4 , 使成本增加. 综合考虑, 将 Na_2SO_4 的浓度确定为 $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. 另外, 相同浓度 ($1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) 的 NaCl 和 Na_2SO_4 作为电解质对活性艳蓝的脱色效果基本相同.

6 活性艳蓝 X-BR 初始浓度对脱色率的影响

分别移取 300ml 浓度为 100, 200 和 500mg·l⁻¹ 的活性艳蓝 X-BR 溶液, 在电压为 8V, pH = 2, Na₂SO₄ 的浓度为 1g·l⁻¹ 的条件下, 考察活性艳蓝不同的初始浓度对脱色率的影响. 结果如图 5 所示, 当活性艳蓝的初始浓度较高时会导致脱色率有所下降. 但是当活性艳蓝的初始浓度在 200mg·l⁻¹ 以下时, 在 100min 内脱色率不受初始浓度的影响, 可以达到较高的脱色率.

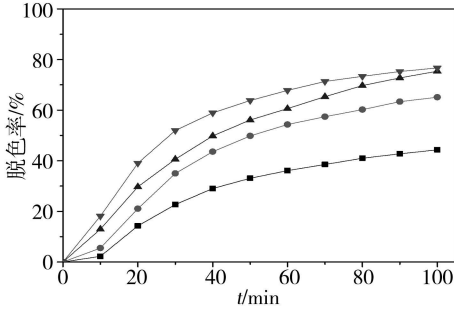


图 4 电解质浓度对脱色率的影响

■ 0g·l⁻¹ ● 0.5g·l⁻¹ ▲ 1g·l⁻¹ ▼ 2g·l⁻¹

Fig 4 Effect of Na₂SO₄ concentration on the color removal

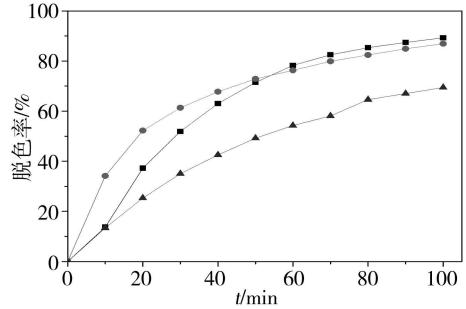


图 5 活性艳蓝 X-BR 初始浓度对脱色率的影响

■ 100mg·l⁻¹ ● 200mg·l⁻¹ ▲ 500mg·l⁻¹

Fig 5 Effect of initial X-BR concentration on the color removal

综上所述, 在电压为 8V, 初始 pH = 2, Na₂SO₄ 浓度为 1g·l⁻¹ 的条件下, 对 300ml 浓度为 200mg·l⁻¹ 的活性艳蓝 X-BR 进行处理, 反应 90min 后脱色率可达到 90% 以上. 另外, 渗流式电化学反应器的传质系数可达 $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 较传统的电化学方法有了很大的提高.

参 考 文 献

- [1] 张军波, 黄碧纯, 叶代启, 碳纳米管在环境保护中的应用研究进展. 环境科学与技术, 2007, 30 (3) : 112-114
- [2] 蒋卫国, 魏寿祥, 曹建明等, 碳纳米管的性能及应用. 化工新型材料, 2007, 35 (7) : 27-28
- [3] 温轶, 方建慧, 曹为民等, 碳纳米管电极催化氧化降解活性艳红 X-3B 研究. 电化学, 2005, 11 (3) : 329-332
- [4] Zheng C Y, Yi F Y, Chen S, Study on Treatment of the Wastewater Containing Phenol with ACF Electrode Method. J. Funct Mater., 2007, 38 (3) : 451-454

DEGRADATION OF REACTIVE BRILLIANT BLUE X-BR USING LOW MASS TRANSFER RESISTANCE SEEPAGE NANO-ELECTRODE REACTOR

WANG Jun YANG Ji

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT

A new seepage electrochemical setup was designed to improve mass transfer and current efficiency during wastewater treatment. In this setup the solution moves through the electrodes in the electrolysis process to enhance the mass transfer and finally enhance the current efficiency. The anode of the setup was made with carbon nanotubes and activated carbon fiber in order to increase the reaction surface area of the electrode. Reactive Brilliant Blue X-BR was chosen as the target pollutant. The mass transfer coefficient was calculated and compared with that of conventional electrochemistry. The influence of potential, initial pH and electrolyte was investigated to optimize color removal.

Keywords electrochemistry; reactive brilliant blue X-BR; carbon nanotubes