

石墨三维电化学反应器工作性能分析

汤亚飞¹,王薇^{1*},程珊²,蔡俊雄³

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074;

2. 黄石市环境保护研究所,湖北 黄石 435000;

3. 湖北省环境科学研究院,湖北 武汉 430072)

摘要:采用自制石墨三维电化学反应器,考察了在粒子大小、主极板电压及粒子数量变化的情况下其粒子电流以及主极板电流,对石墨三维电化学反应器的工作效率进行了分析,在此基础上,利用二维反应器和石墨三维电化学反应器处理甲硝唑废水和亚甲基蓝废水,考察废水中总有机碳降解率及脱色效果.结果表明:粒子电流与主极板电压、粒子大小成正相关,石墨粒子和钛粒子两者电化行为相同,但石墨粒子的粒子电流更大,说明在三维电极反应体系中,用石墨做粒子电极是可行的,可通过调整充填粒子大小和粒子数量改变粒子电流,从而提高三维电极反应器降解速率;当石墨三维反应器主极板外电压为12 V、电解质浓度为0.1 mol/L、石墨粒子数量为8时,反应前15 min比二维反应器反应速度快,对甲硝唑有机废水总有机碳去除率比二维电极反应器高14%,对亚甲基蓝废水脱色率比二维反应器高10%,说明设计的石墨三维电化学反应器对甲硝唑和亚甲基蓝废水中总有机碳和色度有很好的降解效果,且优于二维反应器.

关键词:粒子电流;石墨粒子;三维电化学反应器;有机废水

中图分类号:TQ150.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.01.010

0 引言

三维粒子电极技术^[1]与传统二维电极技术^[2]相比,具有电解槽单位体积有效反应表面积大、电流效率高、传质距离短等优点,近年来已用来处理一些高浓度的有机废水^[3-8].但是在实际工程应用中,有效的粒子电极材料并不多.罗劼^[9]、鲍仁冬^[10]等用钛电极模拟成粒子电极,对粒子电极的电化行为进行了分析,得出粒子复极化推动力来源于其两端虚拟槽电压,并且主极板电压和模拟粒子大小是影响粒子电流的重要因素等结论.但考虑钛电极成本较高,在实际废水处理过程中很难被广泛应用,相比于金属材料,石墨导电性好、化学性质稳定且廉价易得,更易被接受使用.因此,笔者采用石墨制作成粒子电极模拟三维电极反应体系中的充填粒子,使用自制阵列式石墨三维电化学反应器,探讨不同粒子间距、主极板外电压等因素对粒子电流的影响,确定反应器的操作参数.在此基础上,处理甲硝唑废水和亚甲基蓝废水,与二维反应器对废水总有机碳(TOC)降解率及脱色

效果的影响对比,从而为三维电极电促除模拟有机废水反应器的开发与应用奠定基础.

1 实验部分

1.1 实验装置

三维粒子电极电化学反应器长宽高分别为18 cm、8.5 cm、9 cm,采用钎钛涂层作为主极板阳极、不锈钢板作为阴极,钛粒子和石墨粒子作为充填粒子.石墨片粒子的制作和固定与文献[8-9]相同,其中石墨片厚度为0.3 cm,宽度为1 cm.采用铣床在8 cm×20 cm有机玻璃板上打3排8列直径1 cm的24个小孔,孔边距为1 cm.石墨柱直径为8 mm,长度为20 cm,用绝缘胶带密封12 cm,插入有机玻璃板.两个石墨柱用导线相连模拟一个石墨粒子,控制间距模拟粒子大小,其下端留出长度为8 cm的部分进入电解槽中反应,实验装置如图1所示(考察石墨粒子和钛粒子性能时用石墨片电极,因石墨柱比石墨片更易制作和固定;考察粒子数量对主极板电流影响和处理有机废水时用圆柱石墨电极).

收稿日期:2013-11-26

基金项目:2008年度湖北省研究与开发项目(2008BCD202)

作者简介:汤亚飞(1964-),男,湖北黄梅人,教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:环境工程.

*通信联系人:王薇,女,湖北武汉人,研究方向:环境工程.



图1 模拟粒子固定及电解槽实物图
Fig. 1 Simulated particle electrode and electrolytic cell

1.2 试验水样

本试验水样为某制药有限公司的甲硝唑生产过程中和工序的废水(主要污染物为硝基物,总有机碳 TOC 为 14 535 mg/L)和自配分析纯亚甲基蓝模拟染料废水(浓度为 500 mg/L),分别加入 1 000 mL 物质的量浓度为 0.1 mol/L 的硫酸钠(Na_2SO_4)和氯化钠(NaCl)作为两种废水支持电解质。

1.3 实验方法

将钛粒子电极和石墨粒子电极分别固定在电解槽中,距离分别为 1 cm、2 cm、3 cm,通过导线连接控制间距模拟粒子电极大小.考虑到石墨材料的稳定性,主极板外电压变化范围选为 3~30 V,试验过程中,通过调节主极板外电压,用 VC97 数字式测定仪测定不同电压下的粒子电流(i)、模拟粒子两极板间电压(u)并观察粒子表面反应情况。

用二维电极反应器和石墨三维电化学反应器(按图 1 所示,圆柱石墨粒子间距为 3 cm)处理 800 mL 亚甲基蓝模拟染料废水和甲硝唑废水,考察 TOC 用 12 V 主极板外电压进行电解,每隔 15 min 从取样口取样测定,亚甲基蓝色度采用 722E 型紫外分光光度计测定,总有机碳(TOC)采用德国耶拿分析仪器股份公司制造的 TOC 分析仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 石墨粒子电流测定

测定不同粒子间距(1 cm、2 cm、3 cm)的钛粒子电极和石墨粒子电极在不同主极板外电压下粒子电流(i)的大小,结果见图 2. 实验过程中观察到粒径大的粒子在主极板电压较小时表面就能产生明显的气泡,而粒径小的粒子在主极板电压较大时才产生较明显气泡,说明粒子越大,其电化学反应越剧烈,大粒子随着主极板电压增大粒子电流的增幅较明显. 当主极板外电压大于 9 V 后,不论是钛粒子还是石墨粒子表面都产生大量气泡并有

气泡附着,粒子电流随外电压的增加快速增大,并且石墨粒子电化学反应更剧烈,电流更大. 在同一主极板电压下,粒子电流随着模拟粒子大小增加而增加,并且不同大小的模拟粒子,其粒子电流都随着主极板电压的增加而增加,且同一粒子大小的石墨离子电流比钛粒子电流更大。

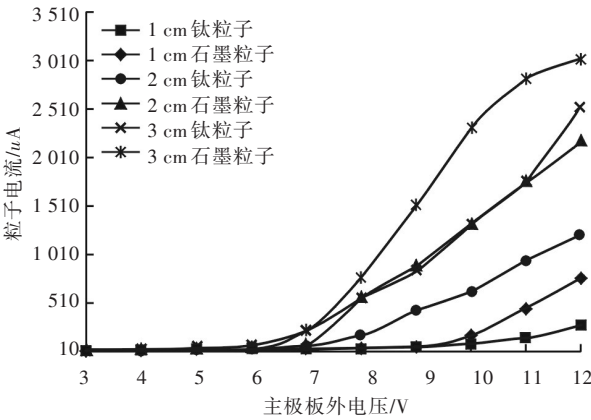


图2 不同模拟粒子大小下主极板外电压对粒子电流的影响
Fig. 2 Effect of lord voltage on particle electric current in different particle size

从石墨粒子和钛粒子两者主极板外电压增大粒子电流随之增大的变化趋势分析,两者电化学反应行为相同,但石墨粒子粒子电流更大,说明在三维电极反应体系中,用石墨做粒子电极是可行的. 本实验装置可认为,在主极板电压达到 9 V 及以上时,可通过调整充填粒子大小来改变粒子表面电流密度,从而提高三维电极反应器降解速率。

2.2 粒子电流与主极板电流间关系

将 8 个圆柱石墨粒子按图 1 固定在石墨三维电化学反应器中,改变主极板外电压,测试主极板电流和粒子电流,主极板电流增量为加入石墨粒子电极前后主极板电流的差值,模拟粒子电流与主极板电流增量关系变化结果见图 3. 当主极板电压小于 9 V 时,主极板电流增量与粒子电流量基

本一致. 当主极板电压逐渐增大后,粒子电流略大于主极板电流增量,两者差值为0.015~0.100 A. 说明主极板外电压越大,粒子电流增加越多,对主极板电流贡献越大.

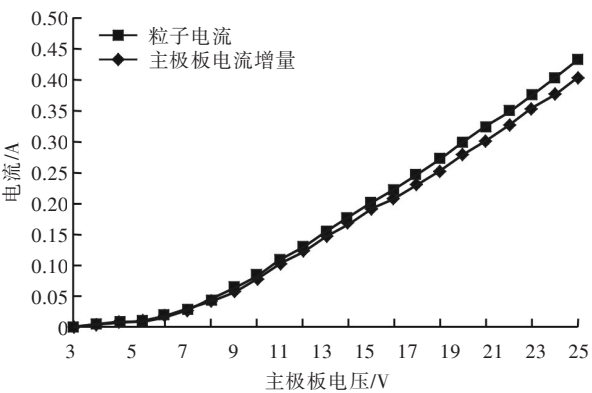


图3 粒子电流与主极板外电流增量
随主极板外电压的变化关系
Fig.3 Particle current and increment of main plate electric
current as function of main plate voltage

2.3 粒子数量对主极板电流的影响

逐个加入8个大小为3 cm石墨粒子到电解槽中,在主极板外电压由3~30 V的过程中,测试主极板电流. 石墨粒子个数与主极板外电流关系变化结果见图4.

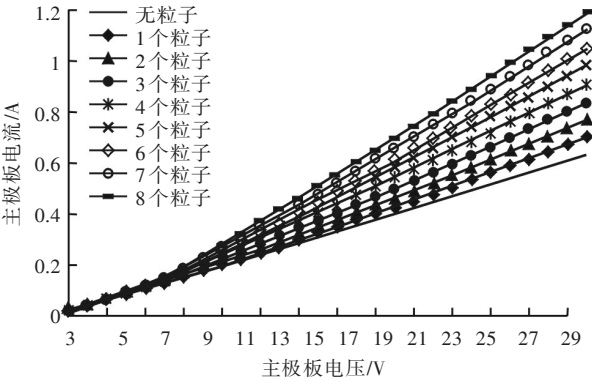


图4 不同粒子数目下主极板电流与电压间的关系图
Fig.4 Relationship between main plate current and voltage
with different particle numbers

在实验过程中观察到,随着石墨粒子的逐个加入,极板表面和粒子表面气泡逐渐增多,主极板电流也在增大. 主极板电流的大小可反映三维电极体系中电化学反应进行的程度和快慢,而逐个石墨粒子的加入可使主极板电流不断增加,说明本试验所设计的石墨三维电化学反应器不仅可以减少粒子的填充量,还可有效的提高三维电极反应器的反应速度和处理效率.

2.4 石墨三维电化学反应器处理废水

2.4.1 甲硝唑废水 加入800 mL甲硝唑废水,然后采用恒流泵和磁力搅拌器使废水混合均匀,最后将主极板外电压加至12 V进行电催化氧化降解,每组反应60 min,每隔15 min取样一次进行TOC测定,二维反应器和三维反应器的TOC降解率见图5. 在前15 min内,TOC降解率随反应的进行快速增大,15 min后逐渐趋于平稳,因为开始时有机物浓度较高,能快速扩散到电极表面发生反应,降解速率快. 由图5可见,加入石墨粒子的三维反应器的降解率始终高于二维反应器,二维反应器TOC降解率为41%,三维电极反应器降解率可达到55%. 说明石墨三维电化学反应器在有机物降解速度和降解率上优于二维反应器.

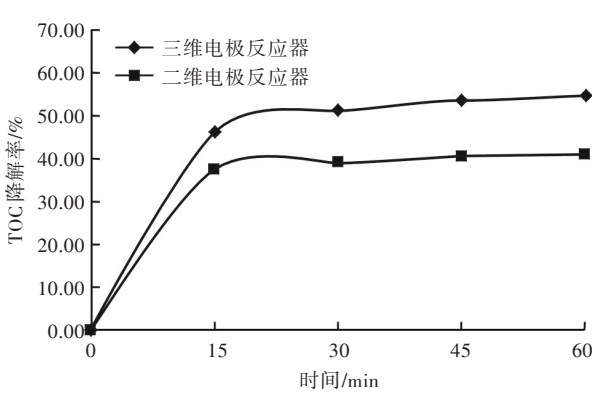


图5 不同电化学反应器对TOC降解率的影响
Fig. 5 Effect of electrochemical reactor
on the degradation rate of TOC

2.4.2 亚甲基蓝废水 二维和三维电极反应器处理亚甲基蓝废水的TOC降解率和脱色率见图6. 由图6可以看出,在主极外电压为12 V、电解质为0.1 mol/L NaCl的条件下,在反应初期的15 min,三维电极反应器的电荷量较大,降解率也处于优势,TOC降解率和脱色率都达到了80%以上. 而后随着反应的进行,有机物浓度降低,反应趋于平缓,最终石墨三维电化学反应器处理废水的TOC降解率为93.48%,脱色率为98.31%,二维反应器处理废水TOC降解率为91.07%,脱色率为88.30%. 在整个反应过程中,石墨三维电化学反应器处理后TOC降解率和脱色率均明显优于二维电极. 由于在处理甲硝唑废水过程中也存在同样的规律,说明本试验所设计的石墨粒子三维电极与传统二维电极相比,起始电流更大,能使电解槽电荷量提高,电解产生了大量的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和含氯基团(Cl^- 、 Cl_2 、 OCl^- 等)等氧化物质与有机物反应,在更短的时间内催化降解废水中的有机污染物.

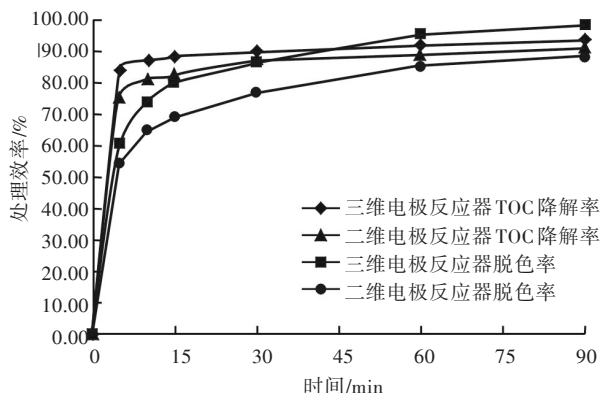


图6 不同电化学反应器对TOC降解率和脱色率的影响

Fig.6 Effect of different electrochemical reactor on the degradation rate of TOC and decoloration rate

3 结 语

a. 从石墨粒子和钛粒子两者试验结果分析, 两者电化学反应行为相同, 但石墨粒子的粒子电流更大, 说明在三维电极反应体系中, 用石墨做粒子电极是可行的. 本实验装置可认为, 在主极板电压达到9 V及以上时, 可通过调整充填粒子间距和粒子数量来改变粒子表面电流密度, 从而提高三维电极反应器降解速率.

b. 当主极板外电压为12 V、电解质物质的量浓度为0.1 mol/L、石墨粒子数量为8时, 石墨三维电化学反应器在处理甲硝唑有机废水的过程中, 在反应前15 min可加速有机物的降解速度, TOC降解率能达到55%, 比二维反应器TOC降解率高14%; 处理亚甲基蓝模拟染料废水的过程中, 在15 min内基本可以达到反应平衡, 废水的TOC降解率为93.48%, 脱色率为98.31%, 能有效的催化降解染料废水. 说明设计的石墨三维电化学反应器对甲硝唑和模拟印染废水中TOC和色度有很好的降解效果, 且优于二维反应器.

致 谢

本课题得到了湖北省科技厅的资助(项目编号为2008BCD202), 在此表示衷心的感谢!

参考文献:

[1] 张佩泽, 李亚峰, 班福忱, 等. 三维电极电化技术在废水处理中的应用[J]. 辽宁化工, 2008, 37(11): 771-772.
ZHANG Pei-ze, LI Ya-feng, BAN Fu-chen, et al. Application of three dimensional electrodes electrochemical process in wastewater treatment [J]. Liaoning Chemical Industry, 2008, 37(11): 771-772. (in Chinese)

[2] 班福忱, 刘炯天, 程琳, 等. 三维和二维电极法催化降解苯酚废水[J]. 沈阳建筑大学学报, 2009, 25(1): 156-160.
BAN Fu-chen, LIU Jiong-tian, CHENG Lin, et al. Three dimension and two dimension electrode catalytic degradation of phenol wastewater[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University, 2009, 25(1): 156-160. (in Chinese)

[3] 徐丽娜, 石绍渊, 赵华章, 等. 三相三维电极反应器电解处理酸性橙7模拟废水研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2007, 15(1): 9-15.
XU Li-na, SHI Shao-yuan, ZHAO Hua-zhang, et al. Electrolytic treatment of simulative wastewater containing acid orange 7 using a three-phase three-dimensional electrode Reactor[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2007, 15(1): 9-15. (in Chinese)

[4] RAGNINI C A R, Di IGLIA R A, BIZZO W, et al. Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal ionremoval [J]. Water Research, 2000, 34(13): 3269-3276.

[5] 黄宇, 孙宝盛, 石玲, 等. 三维电极反应器处理印染废水效果分析[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(2): 27-29.
HUANG Yu, SUN Bao-sheng, SHI Ling, et al. Analys is of effect of dyes tuff was tewater treatment by three-dimensional electrode reactor [J]. Industrial Water & Wastewater, 2007, 38(2): 27-29. (in Chinese)

[6] 张杰, 冉献强, 范建伟, 等. 三维电极法处理废水的研究进展[J]. 四川环境, 2011, 30(3): 119-122.
ZHANG Jie, RAN Xian-qiang, FAN Jian-wei, et al. Research progresses in treatment of wastewater using three-dimensional electrode [J]. Sichuan Environment, 2011, 30(3): 119-122. (in Chinese)

[7] 魏琳, 宋金金, 甘复兴, 等. 三维电极电催化处理焦化废水实验研究[J]. 武汉大学学报, 2012, 6(45): 838-842.
WEI Lin, SONG Jin-jin, GAN Fu-xing, et al. Experimental research on electrocatalytic treatment of coking wastewater by three-dimentional electrode [J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2012, 6(45): 838-842. (in Chinese)

[8] 孔令国, 王玲, 薛建军. 负载型三维粒子电极降解甲基橙模拟废水研究[J]. 中国环境科学, 2010, 30(4): 516-521.
KONG Ling-guo, WANG Ling, XUE Jian-jun. Process of methyl orange simulated wastewater degraded by supported bipolar three-dimension particle electrodes [J]. China Environmental Science, 2010, 30(4): 516-521. (in Chinese)

[9] 罗劼, 汤亚飞, 蔡俊雄. 三维电极体系中粒子电流测

定方法[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(5): 67-69.

LUO Jie, TANG Ya-fei, CAI Jun-xiong. Study on determination of particle currents in three-dimensional electrode system [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(5): 67-69. (in Chinese)

[10] 汤亚飞, 鲍仁冬, 程珊. 三维电极体系中填充粒子的工作机理[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(9): 59-61.

TANG Ya-fei, BAO Ren-dong, CHENG Shan. Working principle of filling particle in the three-dimensional electrode system [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 34 (9) : 59- 61. (in Chinese)

Working performance of three-dimensional electrode reactor of graphite particle

TANG Ya-fei¹, WANG Wei¹, CHENG Shan², CAI Jun-xiong³

- (1. School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Huangshi Environmental Protection Institution, Huangshi 435000, China;

3. Hubei Academy of Environmental Sciences, Wuhan 430072, China)

Abstract: The current of particles and main plate was explored by three-dimensional electrochemical reactor of graphite electrode. We used two-dimensional electrode reactor and three-dimensional electrode reactor which graphite was used as particle electrodes to treat metronidazole wastewater and methylene blue wastewater, and then studied the efficiency of removing total organic carbon and color degradation. Experimental results show that the particles current of plate particle electrode is positively correlated with main plate voltage and particles size; the electrochemical behaviors of graphite particle and titanium particle are the same, but electricity of graphite particle is bigger, which indicates that the method of using graphite particle as three-dimensional electrode is available; the efficiency of tree-dimensional electrode reactor increases by changing main particles size and number; the reaction rate of three-dimensional electrode reactor is faster than that of two-dimension electrode reactor in the first 15 minutes under the conditions of cell voltage of 12 V, particle numbers of 8 and concentration of supporting electrolyte of 0.1 mol/L; the graphite particle three-dimensional electrode reactor on the removing total organic carbon of metronidazole wastewater increases 14% and the color degradation rate of methylene blue wastewater increases 10%, which illustrates that using three-dimensional electrode reactor of graphite particle has better effects on removing total organic carbon and degrading color of metronidazole wastewater and methylene blue wastewater compared with two-dimension electrode reactor.

Key words: particles current; graphite particle; three-dimensional electrode reactor; organic wastewater

本文编辑: 苗 变