

Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ 阳极电化学氧化异噻唑啉酮

韩卫清, 周刚, 王连军, 孙秀云, 李健生

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用提拉法和电沉积法制作 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ 阳极, 通过 SEM 扫描、XRD 分析和极化曲线测定表征具有良好结构和催化性能. 利用该电极氧化异噻唑啉酮水溶液, 研究运行参数(电化学氧化时间、电流密度和水溶液 pH 值)的变化对异噻唑啉酮和化学耗氧量(Chemical Oxygen Demand, COD_{cr})降解效果的影响, 降解过程符合一级动力学方程. 在异噻唑啉酮水溶液初始浓度 200 mg/L、电流密度 15 mA/cm²、电化学氧化 180 min 时, 异噻唑啉酮、COD_{cr} 去除率可分别达到 98% 和 43%. 通过紫外光谱图分析了异噻唑啉酮氧化过程为先开环, 再生成低分子有机酸, 最后矿化为 CO₂ 和 H₂O.

关键词: 异噻唑啉酮; 电化学氧化; 钛基β-氧化铅阳极(Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂); 化学耗氧量

中图分类号: X172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)04-0566-05

1 前言

异噻唑啉酮是一种工业用广谱杀菌剂, 其生产废水主要含有异噻唑啉酮、脂类、醇胺和盐类. 生产工艺中的氯化分离工段产生大量高浓度异噻唑啉酮废水, 这些废水不适宜直接采用传统生化处理工艺处理, 异噻唑啉酮对生化处理所用细菌有强抑制和毒害作用, 必须经过预处理消除毒性后才能进行生化处理.

高浓度、高毒性废水预处理工艺有催化氧化法^[1]、树脂吸附法^[2]和电化学氧化法^[3]等. 催化氧化法需要加入新的化学物质, 而且反应条件要求苛刻, 通常需要高温、高压, 实际运行中存在催化剂失效、加入物质引起二次污染等问题. 树脂吸附法一般用于回收有利用价值的物质, 而且处理费用较高^[3]. 因此, 上述工艺的实际应用受到了较大限制. 电化学氧化无需加入新的化学物质, 而且可在常温、常压下进行, 且处理设备占地面积小, 产生的泥量小. 这些优点使电化学氧化得到广泛的研究和应用. 已有报道应用电化学氧化农药废水^[3]、染料废水^[4]、垃圾渗滤液^[5]及炼油废水^[6], 但对杀菌剂废水采用电化学氧化处理的报道较少.

2 实验材料、方法和分析方法

2.1 分析方法

异噻唑啉酮: 紫外分光光度法, TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); **化学需氧量:** 重铬酸钾法; **电极表征:** JEOL JSM-6380LV 扫描电镜, Bruker D8(德国)X 射线衍射仪; **极化曲线测定**采用甘汞电极作参比、电流恒位仪测定.

2.2 二氧化铅电极的制备

自制的钛基二氧化铅电极由 3 层组成, 用提拉法制作电极氧化锡和氧化铈底层(氧化性对比电极没有底层), 不同电流密度沉积制得 α-PbO₂ 电极中间层和 β-PbO₂ 电极的表面层^[7,8].

2.3 异噻唑啉酮的降解实验

以 250 mL 浓度(c₀)200 mg/L 的异噻唑啉酮水溶液作为处理体系, 支持电解质 Na₂SO₄ 的浓度取 10 g/L. 控制电极间距(d)为 2 cm, 钛基β-氧化铅(Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂)电极为阳极(有效面积 40 cm²), 不锈钢板为阴极(有效面积 40 cm²), 用稀 H₂SO₄ 和 NaOH 调节溶液的 pH, 直流电源由 APR3005 直流稳压器提供, 电化学氧化实验装置见图 1(以下如不特别说明, 实验条件不变).

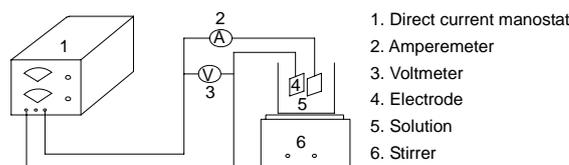


图 1 电化学氧化装置图

Fig.1 Diagram of electrochemical oxidation equipment

3 结果与讨论

3.1 电极表征及催化性能

图 2 为 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ 电极的 SEM 照片, 图 2(a)为钛基体经过机械和醋酸处理后的表面形态, 底层[图 2(b)]晶粒细小, 密集, 故能阻止氧的扩散, 减少

收稿日期: 2005-08-09, 修回日期: 2005-10-08

基金项目: 江苏省环保基金资助项目(编号: 2002005)

作者简介: 韩卫清(1967-), 男, 山东省枣庄市人, 博士研究生, 高工, 研究方向: 高浓度高盐分有机废水处理技术; 王连军, 通讯联系人, Tel: 025-84315941.

TiO₂ 绝缘层的形成. 即使有部分 TiO₂ 形成, 也与层中的氧化物(半导体)互成固熔体, 降低界面电阻. 活性层[图

2(c)]的表面呈蜂窝状, 粗糙度、表面积均大, 符合多孔电极要求, 对电极反应有利.

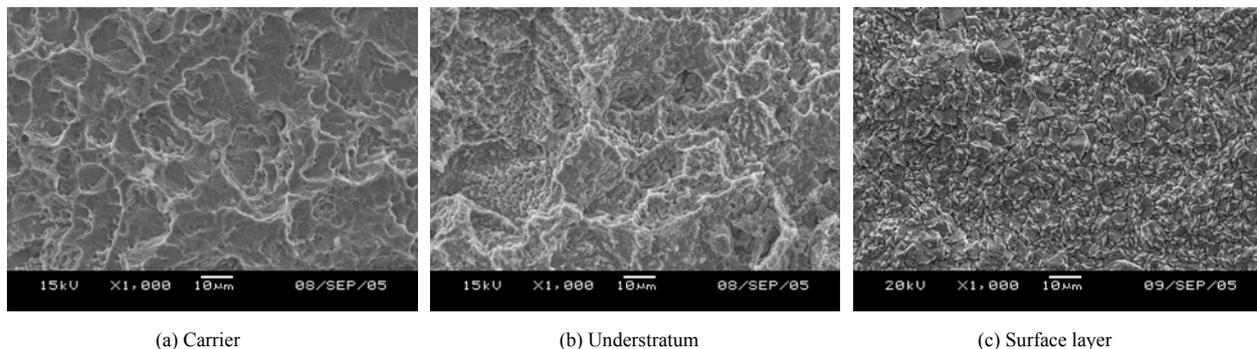


图2 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ 电极 SEM 图
Fig.2 SEM photos of Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ electrode

该电极的 XRD 分析结果见图 3, 其中β-PbO₂(2θ=25.375°, 31.992°和 49.108°), SnO₂(2θ=26.600°, 36.210°和 52.149°)和 Sb₂O₃(2θ=27.578°, 31.993°和 45.787°)均为半导体, 且 SnO₂, β-PbO₂ 和 TiO₂ 又均是金红石结构, 因其晶格常数相近, 互成固熔体, 从而使结合力增强, 并提高了寿命和电化学性能. 图中 SnO₂, β-PbO₂ 有衍射峰存在, 但因 Sb 是以取代(置换)或填隙(间隙)的方式进入 SnO₂ 晶格, 因而在 XRD 图中 Sb 没有以单独的氧化物形式存在^[9].

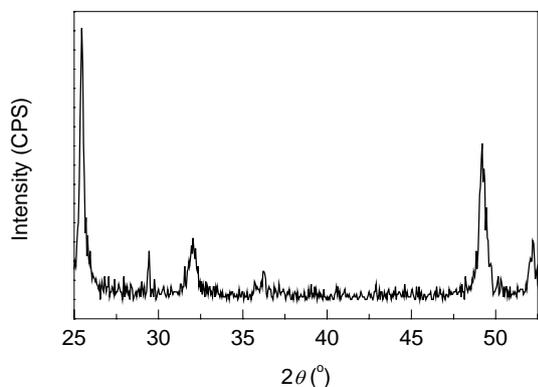


图3 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ 电极的 XRD
Fig.3 XRD spectra of Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ electrode

测定了 Ti/β-PbO₂, Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ 使用前后的 Tafel 直线, 结果见图 4, 其中 Tafel 公式中的常数 *a*, *b* 及电流密度 *i*₀ 见表 1. 从电化学催化角度看, *a* 值越大, 电解槽电压越高, 耗电量越大; *b* 值越大, 超电势越大, 电耗越大; *i*₀ 值越大, 电化学反应速度越快. 总之 *a*, *b* 值越小, *i*₀ 值越大, 对电化学反应越有利. 所以 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ 电极比 Ti/β-PbO₂ 电极的电催化性能优良, 使用后电催化性能变化不大.

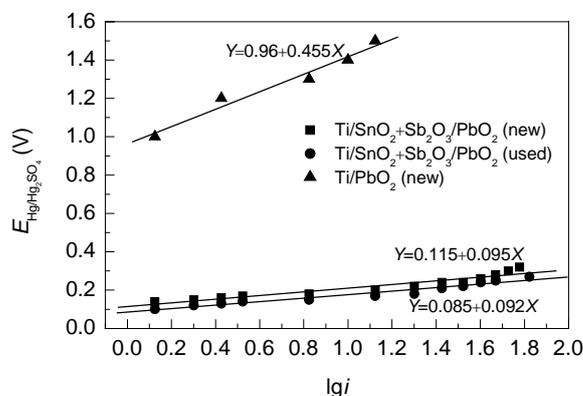


图4 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的极化曲线
Fig.4 Polarization curves in 0.1 mol/L H₂SO₄ solution

表 1 电极的动力学参数

Electrode	<i>a</i> (V)	<i>b</i> (V)	<i>i</i> ₀ (mA/cm ²)
Ti/β-PbO ₂	0.960	0.455	7.76×10 ⁻³
Ti/SnO ₂ +Sb ₂ O ₃ /β-PbO ₂ (before using)	0.115	0.095	6.16×10 ⁻²
Ti/SnO ₂ +Sb ₂ O ₃ /β-PbO ₂ (after using)	0.084	0.092	1.22×10 ⁻¹

3.2 氧化时间对降解异噻唑啉酮的影响

从图 5 得出, 在电流密度 15 mA/cm² 的条件下, 异噻唑啉酮和 COD_{cr} 均随处理时间增加而减少, 在 90 min 前降解速度较快, 90 min 后降解速率明显变慢. 紫外光谱分析表明, 异噻唑啉酮不断转化为有机酸等中间产物, 因此 COD_{cr} 的去除速率小于有机物的去除速率. 到 180 min 时, 异噻唑啉酮和 COD_{cr} 去除率可分别达到 98% 和 43%, 电极表现出良好的催化性能.

异噻唑啉酮的电化学氧化是多相反应, 为简化动力学模型作如下假设: (1) 反应发生在气-液、液-固相的表面, 异噻唑啉酮降解主要是阳极氧化; (2) 溶液不可压缩. 因此异噻唑啉酮的电化学氧化遵循一级反应动力

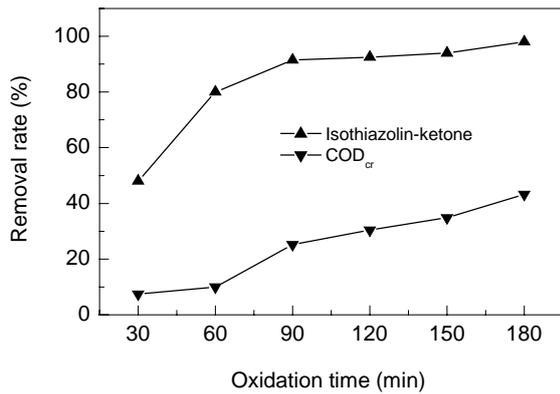


图5 异噻唑啉酮和 COD_{cr} 降解率与电化学氧化时间的关系
Fig.5 Variation of removal rates of isothiazolin-ketone and COD_{cr} with electrochemical oxidation time

学, 结果见图 6.

$$\frac{dc}{dt} = -kt, \quad (1)$$

初始条件为 $t=0, c=c_0$, 积分后得:

$$-\ln \frac{c_t}{c_0} = kt, \quad (2)$$

其中 c_0 为反应物的初始浓度(mg/L), c_t 为反应物在氧化停留时间 t 时的浓度(mg/L), t 是氧化时间(min), k 是一级反应常数(min^{-1}).

从图 6 可以得出, 异噻唑啉酮和 COD_{cr} 的降解符合一级动力学方程, 同时可知异噻唑啉酮降解速率比 COD_{cr} 快, 这是因为异噻唑啉酮没有被完全矿化成 CO₂ 和 H₂O.

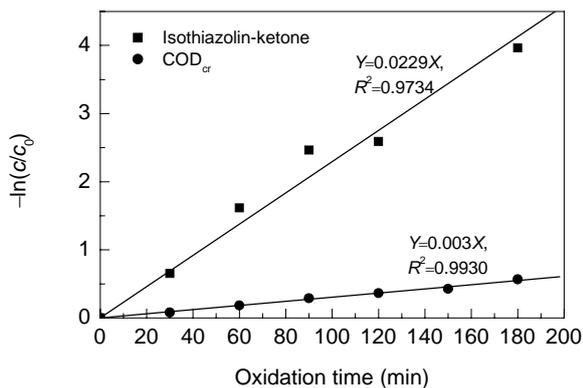


图6 电化学氧化异噻唑啉酮和 COD_{cr} 与氧化时间的一级动力学方程

Fig.6 First-order relationship of isothiazolin-ketone and COD_{cr} degradation with oxidation time by electrochemical oxidation

3.3 溶液 pH 对异噻唑啉酮降解的影响

电流密度为 15 mA/cm², 在不同的 pH 条件下对异

噻唑啉酮废水电化学氧化 90 min, 得到如图 7 所示的结果. 从图可以看出, 溶液 pH 对异噻唑啉酮的降解有较大影响. 在酸性条件下, 异噻唑啉酮的去除率随 pH 值降低逐渐增大, 这是因为随着酸性的增强, O₂ 在阴极上更易还原生成 H₂O₂, 溶液中的 H₂O₂ 浓度变大, 通过阳极作用生成的[·OH]自由基浓度也变大, 异噻唑啉酮的去除率增大, 但是酸性过大会对 PbO₂ 电极的寿命产生严重影响. 而在碱性条件下, 在阴极上 O₂ 也能够被还原生成 H₂O₂. 在电化学氧化过程中水溶液 pH 值降低, 说明异噻唑啉酮电化学氧化的中间产物为有机酸. 因此在弱碱性条件下, 有利于异噻唑啉酮的破坏而降解, 但当 pH>11 时, 析氧增加, 不利于[·OH]生成, 异噻唑啉酮降解效率降低.

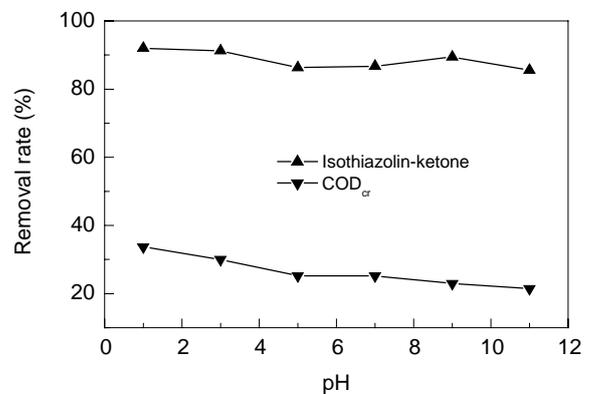


图7 异噻唑啉酮和 COD_{cr} 降解率与溶液 pH 的关系
Fig.7 Variation of removal rate of isothiazolin-ketone and COD_{cr} degradation with pH of the solution

3.4 电流密度对异噻唑啉酮降解的影响

电流密度是影响电化学氧化效率的主要参数之一, 它对异噻唑啉酮和 COD_{cr} 降解速率常数的影响见图 8. 异噻唑啉酮和 COD_{cr} 降解速率常数随电流密度增加而增加, 当电流密度分别为 2.5, 5.0, 10, 15, 20 mA/cm² 时, 异噻唑啉酮降解速率常数分别为 0.0124, 0.0128, 0.0197, 0.0269, 0.0302; COD_{cr} 降解速率常数分别为 0.0006, 0.0009, 0.0016, 0.0024, 0.0029. COD_{cr} 降解速率常数增加幅度低于异噻唑啉酮降解速率常数, 这是因为电化学氧化过程中积聚了异噻唑啉酮降解的中间产物和未降解的异噻唑啉酮.

瞬时电流效率(ICE)和异噻唑啉酮氧化效率(η)是衡量电能效率的主要参数, 分别按下式计算^[10,11]:

$$\text{ICE} = \frac{|\text{COD}_t - \text{COD}_{t+\Delta t}|}{8iA\Delta t} FV, \quad (3)$$

$$\eta = FV \frac{c_t - c_{t+\Delta t}}{iA\Delta t}, \quad (4)$$

式中 COD_t, COD_{t+Δt} 分别为降解时刻 *t*, *t*+Δ*t* 时的化学需氧量(mg/L), *F* 为法拉第常数(96487 C/mol), *V* 为溶液体积(L), *i* 为电流密度(A/cm²), *A* 为电极有效面积(cm²), *c_t*, *c_{t+Δt}* 分别为降解时刻 *t*, *t*+Δ*t* 时的异噻唑啉酮浓度(mol/L), *t* 为时间(s).

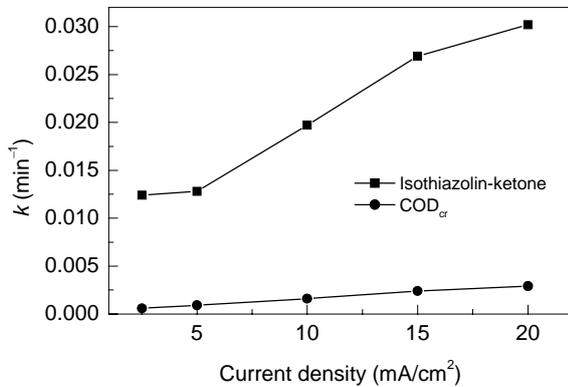


图 8 异噻唑啉酮和 COD_{cr} 降解速率常数与电流密度的关系
Fig.8 Effect of current density on reaction rate constants of isothiazolin-ketone and COD_{cr} removal

异噻唑啉酮氧化效率(η)、电流效率(ICE)与电流密度关系见图 9. 从图可以看出, 随着电流密度增加, 异噻唑啉酮氧化效率和电流效率降低, 能量利用率降低. 这可能是高电流导致了高电势电位, 使部分电能转化为热能消耗, 并且析氧增加, 从而降低了氧化效率.

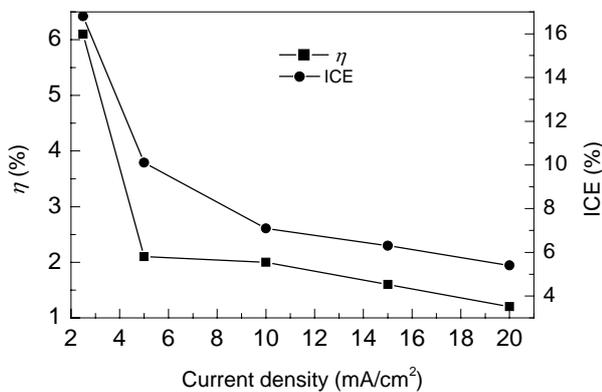


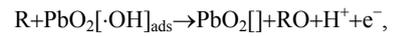
图 9 异噻唑啉酮氧化效率、瞬时电流效率与电流密度的关系
Fig.9 Dependence of ICE, η, with current density

3.5 电化学氧化机理及氧化过程

电化学氧化降解有机物过程可分为两步^[3-12]: 第一步是阳极对水放电, 产生高活性低寿命自由羟基[·OH], 并吸附在阳极表面 PbO₂[·]:



第二步是吸附在阳极的活性自由羟基[·OH]氧化有机物.



式中 PbO₂[·]代表阳极表面的空穴, RO 代表阳极生成的活性羟基[·OH]对有机物氧化的产物. 阳极对水放电, 生成的高活性低寿命氧化剂(自由羟基[·OH])一部分在阳极表面氧化有机物(直接氧化), 另一部分脱离阳极生成活性相对低、寿命长的次级氧化剂(O₃, H₂O₂), 再氧化有机物(间接氧化). 自制 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/β-PbO₂ 生成次级氧化剂含量很低, 该电极主要是直接氧化.

在电化学氧化过程中, 异噻唑啉酮水溶液的 pH 值由氧化前的 6 降为 3. 显然, 在电化学氧化异噻唑啉酮过程中, 随着异噻唑啉酮的降解, 酸度不断增强, 对此已有相关报道^[3]. 造成电化学氧化过程中酸度增强的原因是异噻唑啉酮开环生成低分子有机酸和无机酸, 水中的有机物在电化学氧化过程中总是在有机物的化学结构结合较弱的位置上发生反应. 有机物 N—S 存在时, 水解先生成酰胺, 再生成氨和羧酸, 逐级水解生成碳酸氢铵和磺酸, 最终产物是二氧化碳和硫酸; 然后 C=C 生成羧基化合物, 进一步氧化发生脱羧反应, 主要生成 CO₂; 最后 C=O 生成羧基化合物, 进一步氧化便发生脱羧反应, 主要生成 CO₂.

从异噻唑啉酮在紫外光区 190~400 nm 光谱图(图 10)分析可以看出, 电化学氧化异噻唑啉酮过程中, 异噻唑啉酮先开环, 在 273 nm 处吸收峰(异噻唑啉酮特征吸收峰)降低, 代表 C=C 双键的 350 nm 处吸收值增加. 伴随羧基生成, 200 nm 处峰值增大, 随着氧化进行和 C=C 双键减少, 并发生脱羧反应, 200 nm 处峰值降低. 电化学氧化异噻唑啉酮的过程及中间产物分析如下:

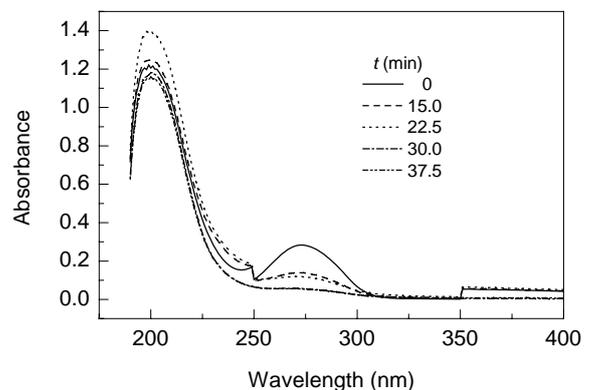
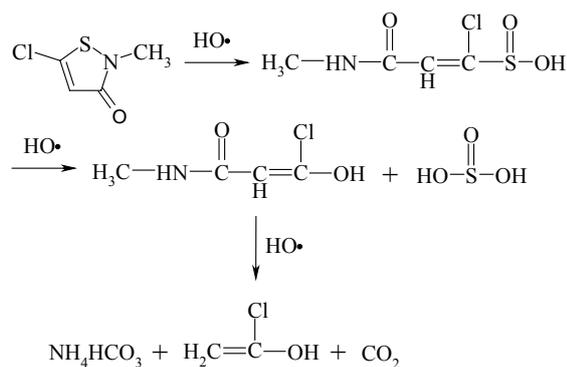


图 10 异噻唑啉酮电化学氧化紫外光谱图
Fig.10 UV spectra of electrochemical oxidating of isothiazolin-ketone



4 结论

(1) 采用提拉法和电沉积法制作 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\beta\text{-PbO}_2$ 阳极, 通过 SEM 扫描、XRD 分析和极化曲线测定表征具有良好结构和催化性能. 该电极对异噻唑啉酮的降解表现出良好的催化性能, 异噻唑啉酮和 COD_{Cr} 去除率可分别达到 98% 和 43%. 异噻唑啉酮的电化学氧化过程遵循一级动力学反应.

(2) 异噻唑啉酮在酸性条件下的降解效率随 pH 值的降低而增大, 在弱碱性条件下, 当 $\text{pH}=9.0$ 时, 异噻唑啉酮也可获得较高的降解率, 但当 $\text{pH}>11$ 时, 异噻唑啉酮降解效率明显下降.

(3) 电化学氧化异噻唑啉酮过程中, 异噻唑啉酮和 COD_{Cr} 降解速率常数随电流密度增加而增加, 但异噻唑啉酮氧化效率 (η) 随电流密度增加而降低, 能量利用率降低.

(4) 通过对电化学氧化异噻唑啉酮过程中 pH 值变化和紫外光谱的分析, 认为在电化学氧化异噻唑啉酮的

过程中, 异噻唑啉酮的杂环首先被打开, 生成中间低分子有机酸物质, 再完全被矿化.

参考文献:

- [1] Klinghoffer A A, Cerro R L, Abraham M A. Catalytic Wet Oxidation of Acetic Acid Using Platinum on Alumina Monolith Catalyst [J]. Catal. Today, 1998, 40: 59-71.
- [2] 张全兴, 陈金龙, 许昭怡, 等. 树脂吸附法处理有毒有机化工废水及其资源化研究 [J]. 高分子通报, 2005, 4: 116-121.
- [3] Apostolos V, Dimitris A, Sofia M, et al. Electrochemical Detoxification of Four Phosphorothioate Obsolete Pesticides Stocks [J]. Chemosphere, 2005, 58: 439-447.
- [4] Kim S, Kim T, Chulhwan P, et al. Electrochemical Oxidation of Polyvinyl Alcohol Using a RuO_2/Ti Anode [J]. Desalination, 2003, 155: 49-57.
- [5] Peterson B M, Rodnei B. Electrodegradation of Landfill Leachate in a Flow Electrochemical Reactor [J]. Chemosphere, 2005, 58: 41-46.
- [6] 罗凯宾, 江明玉. 电解氧化法深度处理炼油化工废水新技术的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2004, 6: 67-70.
- [7] Kanangwa F S. Electrode Catalyst and Method for Production thereof [P]. Jpn. EP: 0319489, 1989-07-06.
- [8] 王静毅, 胡熙恩. 脉冲电镀制备钛基二氧化铅电极 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(6): 540-543.
- [9] 崔玉虹, 冯玉杰, 刘峻峰. Sb 掺杂钛基 SnO_2 电极的制备、表征及其电催化性能研究 [J]. 功能材料, 2005, 36(2): 234-237.
- [10] Brillas E, Saulea R. Degradation of 4-Chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Hotoelectro-Fenton and Peroxi-coagulation Process [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 759-765.
- [11] Hwang B J, Lee K L. Electrocatalytic Oxidation of 2-Chlorophenol on a Composite $\text{PbO}_2/\text{Polypyrrole}$ Electrode in Aqueous Solution [J]. J. Appl. Electrochem, 1996, 26: 153-159.
- [12] 周明华, 吴祖成. 含酚模拟废水的电催化降解研究 [J]. 化工学报, 2002, 53(1): 40-44.

Electrochemical Oxidation of Isothiazolin-ketone Using a $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\beta\text{-PbO}_2$ Anode

HAN Wei-qing, ZHOU Gang, WANG Lian-jun, SUN Xiu-yun, LI Jian-sheng

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China)

Abstract: $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\beta\text{-PbO}_2$ electrode was prepared by coating and electro-deposition method. The structure and property of electrode were also analyzed by SEM, XRD and steady state polarization curve. In this study, electrochemical oxidation using a $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\beta\text{-PbO}_2$ anode was applied to treat an isothiazolin-ketone solution. The kinetics of isothiazolin-ketone degradation and chemical oxygen demand (COD_{Cr}) destruction was investigated, while the operating parameters affecting the mechanism were also studied. The parameters investigated included current density, electrochemical oxidation time and pH. 98% isothiazolin-ketone and 43% COD_{Cr} were removed at a current density of $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$, initial isothiazolin-ketone of $200 \text{ mg}/\text{L}$ and oxidation time of 180 min. The intermediates of electrochemical oxidation were analyzed by UV spectrum. The heterocycle of the isothiazolin-ketone was firstly disconnected and oxidated into some organic acids, then the organic acids were oxidated into CO_2 and H_2O .

Key words: isothiazolin-ketone; electrochemical oxidation; $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\beta\text{-PbO}_2$ anode; COD_{Cr}