

亚氧化钛块体电极的电化学特性及其对 几种工业有机废水的降解效能研究

王文俊¹, 刘会军¹, 罗梦琪^{2,3}, 曾潮流¹

(1. 松山湖材料实验室, 广东 东莞 523808; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016; 3. 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 亚氧化钛电极 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 10$) 具有环境友好、导电性好、耐强酸强碱、析氧电位高等优异性能, 在电催化氧化处理难降解有机废水领域中极具应用潜力。采用自制的亚氧化钛块体电极, 研究该电极的电化学特性及其对多种难降解工业有机废水的降解效能, 并表征该电极的组成和表面形貌。结果表明: 该块体电极为表面多孔结构, 电极表层的主相为 Ti_4O_7 , 电极的粗糙系数约为 500, 能为电化学反应提供较大的活性比表面积; 同时, 其电化学电位稳定窗口可高达 3.6 V, 电化学交换电流密度为 $4.606 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 均高于 DSA 电极 (2.3 V 和 $1.861 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$); 此外, 该块体电极及 DSA 电极的电化学氧化降解亚甲基蓝 (MB) 的过程均符合准一级反应动力学方程, 且反应动力学常数 $k_{\text{亚氧化钛}} = 2.0 k_{\text{DSA}}$ 。利用亚氧化钛块体电极对多种工业废水, 如垃圾渗滤液、金属冶炼厂的残余液等样本进行了降解处理, 上述废液的化学需氧量 (COD_{Cr}) 去除率均能达到 90% 以上, 表明该电极装置能有效地处理难降解工业废水。

关键词: 亚氧化钛; 阳极; 电化学氧化; 工业有机废水; 降解效能

中图分类号: TG317

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)03-0393-09

引文格式: 王文俊, 刘会军, 罗梦琪, 等. 亚氧化钛块体电极的电化学特性及其对几种工业有机废水的降解效能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(3): 393-401.

WANG Wenjun, LIU Huijun, LUO Mengqi, et al. Electrochemical Properties of Titanium Sub-Oxide Bulk Electrodes and Its Degradation Efficiency to Several Industrial Organic Wastewaters[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3): 393-401.

水环境问题是我国发展面临的重要挑战和重大需求, 特别是难生物降解工业有机废水的处理与排放问题受到越来越多的关注。大力发展高效低耗、无二次污染的废水处理新工艺、新技术, 这对于环境保护、产业发展具有重大价值和现实意义。目前, 水处理技术主要包括生物处理和物化处理。生物处理主要是利用微生物自身的生理代谢功能去除特定的目标污染物, 成本和环境影响相对较低, 但处理的有机负荷也较少, 不适合难生物降解有机废水的处理^[1]。电催化高级氧化水处理技术是一种极具应用潜力的物化处理方法, 其主要通过阳极在外加电场作用下产生具有强氧化性的活性自由基 (如羟基自

由基 $\cdot\text{OH}$), 对有机物进行无选择性地彻底氧化降解, 该方法具有反应条件温和、无二次污染等优点, 受到广泛关注^[2]。电催化处理技术能够用于提高难降解有机废水的可生化性, 可与生物处理技术 (如生物膜工艺) 相结合, 可作为废水的前处理或深度处理, 进而实现废水的达标排放。但目前其应用仍存在能耗较高、电流效率偏低等问题, 拟解决的关键核心技术是开发出经济高效降解有机废水的电催化阳极材料。

理想的阳极材料应具有极高的析氧电位、化学性能稳定、电导率高及良好的机械性能等。目前, 研发的主要阳极材料有石墨、Ti 基金属氧化物涂层

收稿日期: 2022-01-22

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (No. 51501205).

作者简介: 王文俊 (1988-), 女, 湖北省仙桃市人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为电催化氧化, E-mail: wangwenjun@sslabs.org.cn.

(DSA)、掺硼金刚石薄膜(BDD)和 Magnéli 相亚氧化钛导电陶瓷($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $4 \leq n \leq 10$)等^[2-3]。石墨和 DSA 电极的价格相对低廉,但析氧电位不高,难以产生氧化能力较强的活性羟基自由基—OH,同时石墨电极在大电流密度下的耐蚀性差,而 DSA 电极的表面涂层较易剥落,他们不是理想的阳极材料^[3]; BDD 电极的导电性好、析氧电位高、化学性能稳定、电催化氧化能力较强,是理想的阳极材料,但其价格较为昂贵,难以满足大规模商业化应用要求^[3]。 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 具有导电性好(室温下电导率可达 $1500 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,远高于石墨材料)、耐强酸强碱、析氧电位高(硫酸溶液中相对于标准氢电极的电位超过 2.3 V)等优异性能,并且成本较低,是一种环境友好的活性电极材料,在电催化氧化处理难降解工业有机废水领域中显示出良好的应用前景^[4-8]。近年来,亚氧化钛电极越来越受到重视,如哈尔滨工业大学^[9]、四川大学^[10]、北京师范大学^[11]、美国伊利诺伊大学^[12]和澳大利亚南威尔士大学^[13]等先后开展了 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 在工业有机废水处理方面的应用研究并取得了一些积极进展。通过对 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 的电化学性质的研究发现,其既可单独作为电极^[14],也可作为涂覆在金属基底表面的金属氧化物^[15-17]。在系列亚氧化钛中, Ti_4O_7 具有相对好的导电性和高的化学稳定性,是目前最受关注的一种 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 电极材料,其应用也最为广泛^[4,18-21]。

迄今为止报道的亚氧化钛(如 Ti_4O_7)电极主要以模拟污染物为去除目标,而对于实际产生的工业废水处理给予的关注相对较少。事实上,实际工业废水中的有机物成分复杂,无机离子浓度高,在阳极放电与水分子发生竞争,有可能对污染物的氧化降解机制和效能产生未知的影响^[22]。另外,目前 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 主要是通过高温还原 TiO_2 得到,即在高温条件下利用还原性物质如 H_2 ^[23]、 Ti ^[24] 和 C ^[25] 等还原 TiO_2 制备 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, 这些方法普遍存在还原反应温度高(1000—1400 °C)、周期长、产物相组成难以控制(纯度低)等不足。反应周期长无疑会增大材料制备成本,而产物纯度(氧空位)的不易控制则直接影响 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 的导电性、催化活性等。

目前,本团队针对高纯相亚氧化钛(Ti_4O_7)粉体及电极的低成本制备和应用开展了一些基础研究工作,主要致力于推动亚氧化钛电极在污水处理领域中的产业化应用。本研究主要针对一种自制的亚氧化钛块体电极的电化学特性及其对几种实际工业有机废水的降解效能开展研究,对该电极的组成、表面形貌及电化学活性面积进行了表征,同时还以商用 DSA 电极作为参照,考察了亚氧化钛电极的析氧电

位、电化学电位稳定窗口、电化学交换电流密度、降解反应动力学常数等关键电化学特性参数,最后评价不同电流密度、不同集流体种类及连接方式等工艺条件下亚氧化钛块体电极处理垃圾渗滤液、冶炼厂残余液等难降解实际工业有机废水的降解效能,以常见的水中化学需氧量(COD_{Cr})的变化来评估降解效果。

1 试验部分

1.1 电极的制备与微观结构表征

亚氧化钛块体电极为实验室自制,通过高温还原金红石型 TiO_2 烧结块体(40 mm×70 mm×2 mm)而得到。DSA 电极是由宝鸡吉恩特科技材料有限公司提供,其组成为金属 Ti 基体表面镀 Ru 和少量 Ir。采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Inspect F, 美国)和 X 射线衍射仪(XRD, Panlytical X'Pert-Pro, 荷兰),分析和表征亚氧化钛块体电极的表面微观形貌、晶体结构和组分。

1.2 电极的电化学特性测试

利用三电极装置测定电极的循环伏安(CV)曲线和稳态极化曲线(扫描速率 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$),工作电极为 DSA 或亚氧化钛电极,对电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE, 0.224 V)。通过测定亚氧化钛电极在 Na_2SO_4 水溶液中的 CV 曲线,可得到该电极的比双电层电容,进而得到该电极的电化学活性比表面积。采用 Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + 亚甲基蓝(MB, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 水溶液为模拟的有机废水,DSA 或亚氧化钛电极为阳极、不锈钢板为阴极,恒电流下电化学氧化降解亚甲基蓝有机废水,研究电极对有机废水的降解效能。同时,采用紫外-可见分光光度计(TU-1901)来标定 MB 的吸光度,进而表征降解过程中 MB 的浓度变化。

1.3 亚氧化钛电极用于处理几种工业有机废水的降解效能分析

工业有机废水主要有 3 种来源,即辽宁某垃圾处理厂提供的垃圾渗滤液原液(未生化处理过,初始 COD 为 $25300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7—8, 简称废液 A)、深圳某环保公司提供的垃圾渗滤液浓缩液(已生化处理过,初始 COD 为 $6600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7—8, 简称废液 B)、广东某金属冶炼公司提供的冶炼厂残余液(初始 COD 为 $71800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=9.5—10, 简称废液 C)。亚氧化钛电极为阳极、不锈钢板为阴极,氧化降解处理 3 种废液, Pt 片或 Ti 板为亚氧化钛电极的导流集流体。工业有机废水中的 COD 值是表

征废水中有机物污染程度的重要参数,本研究采用多参数水质分析仪(GL-800UV)来测定降解过程中废液的COD值。利用同一块亚氧化钛电极作为阳极,对相同体积的废液A分别进行了两次电解,电解时间均为50 h,以研究亚氧化钛电极的化学及电化学稳定性。同时,利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)方法分析废液A在第1次电解50 h后过滤得到的上清液中的金属元素浓度。

1.4 电极的粗糙系数(τ)和电化学活性比表面积的测定与计算

电极的粗糙系数(τ)可由公式 $\tau = C_{dl}/C_{dl(0)}$ 计算得到^[14],式中 C_{dl} 、 $C_{dl(0)}$ 分别为电极比双电层电容和金属氧化物的平均比双电层电容。

2 结果与讨论

2.1 亚氧化钛电极的微观结构和形貌表征

由于不同 n 值下的亚氧化钛 Ti_nO_{2n-1} 单相的XRD图谱较难区分,因此目前主要通过 $20\sim 30^\circ$ 的衍射角(2θ)范围内区分出不同 n 值相的衍射特征峰,进而确定亚氧化钛的相组成。图1为亚氧化钛块体电极表层的XRD图谱。从图1可看出,亚氧化钛块体电极的表层主要为 Ti_4O_7 相,同时有少量的 Ti_5O_9 杂质相,这两个亚氧化钛相在衍射角(2θ) $20\sim 30^\circ$ 的范围内对应的衍射特征峰的位置分别为 20.756 和 21.994° ,同时也标出了 Ti_5O_9 相所对应的其他两个衍射特征峰。

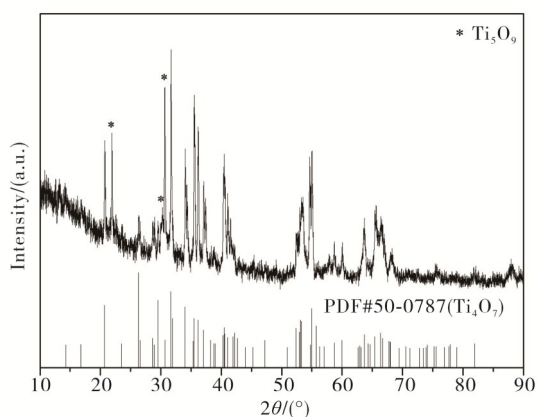


图1 亚氧化钛块体电极表层的XRD图谱

Figure 1 XRD patterns of the surface layer of Ti_4O_7 titanium sub-oxide electrode

为表述方便,后续均使用 Ti_4O_7 电极代指亚氧化钛块体电极。图2为 Ti_4O_7 电极的表面SEM形貌

图。从图2可看出,电极表面的 Ti_4O_7 颗粒尺寸均不超过 $10\mu m$,并且颗粒间存在少量孔隙。

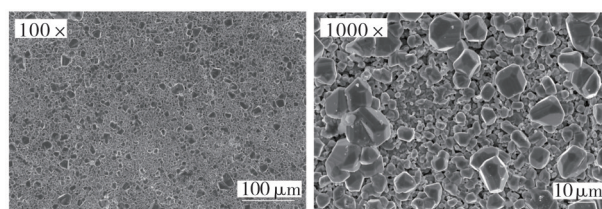


图2 亚氧化钛块体电极的表面SEM形貌图

Figure 2 SEM images of titanium sub-oxide bulk electrodes

2.2 亚氧化钛电极的电化学特性

为了测定 Ti_4O_7 电极的表面粗糙系数(τ)和电化学活性比表面积,不同扫描速率下亚氧化钛电极在 Na_2SO_4 溶液中的CV曲线及峰电流随扫描速率的变化关系见图3。从亚氧化钛块体电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液中的循环伏安扫描曲线可见,当扫描速率为 $5\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,电极显示出良好的电化学双电层电容特性。通过双电层电容峰电流随扫描速率的变化关系可知,曲线的斜率即为该电极的界面双电层电容,经线性拟合可得出电极的界面双电层比电容 C_{dl} 为 $0.03\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (电极的表观面积为 7.3 cm^2)。由于金属氧化物电极的平均双电层比电容 $C_{dl(0)}$ 约为 $60\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[26],通过计算得出 Ti_4O_7 电极的表面粗糙系数(τ)约为500。这进一步表明, Ti_4O_7 块体电极表面多孔,并且在相同的体积或质量下电极的电化学活性比表面积为 3650 cm^2 ,约是表观平面面积(7.3 cm^2)的500倍,可为电化学反应提供较大的表面积和数量较多的活性位点。

为了进一步分析 Ti_4O_7 电极的电化学特性,不同电极在的 Na_2SO_4 ($0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) + MB($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液中的CV曲线(扫描速率 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)和Tafel极化曲线(扫描速率 $0.5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)见图4。从 Ti_4O_7 和DSA电极的循环伏安曲线可看出,DSA电极的析氢及析氧电位分别为 -1.1 和 1.2 V ,而 Ti_4O_7 电极的相应电位则分别为 -1.5 和 2.1 V ,DSA电极在水中的电化学电位稳定窗口为 2.3 V ,而 Ti_4O_7 电极的电化学电位稳定窗口高达 3.6 V ,表明 Ti_4O_7 电极在水中的电化学稳定性比DSA电极的更好。从 Ti_4O_7 和DSA电极的Tafel极化曲线可见,通过曲线的线性拟合可得到 Ti_4O_7 及DSA电极的电化学交换电流密度分别为 4.606×10^{-2} 和 $1.861\times 10^{-2}\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,表明 Ti_4O_7 电极的电化学活性明显好于DSA电极。

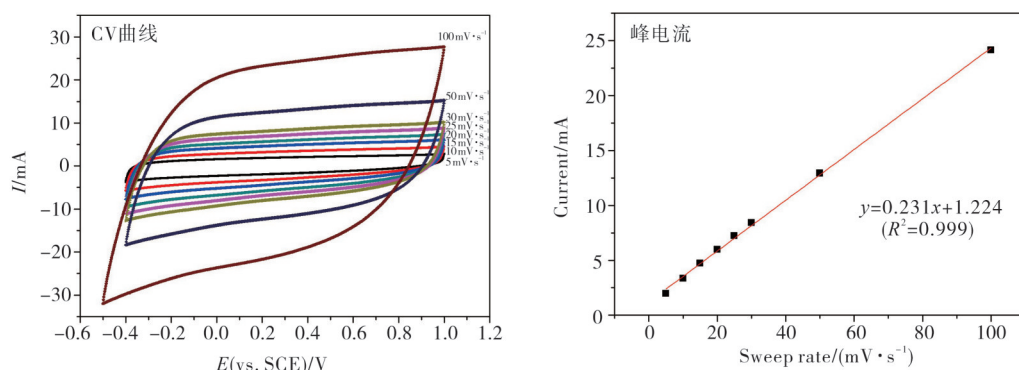


图3 不同扫描速率下亚氧化钛电极在 Na_2SO_4 溶液中的 CV 曲线及峰电流随扫描速率的变化关系

Figure 3 CV curves and peak currents of the titanium sub-oxide electrode in Na_2SO_4 aqueous solutions at different scan rates as a function of scan rate

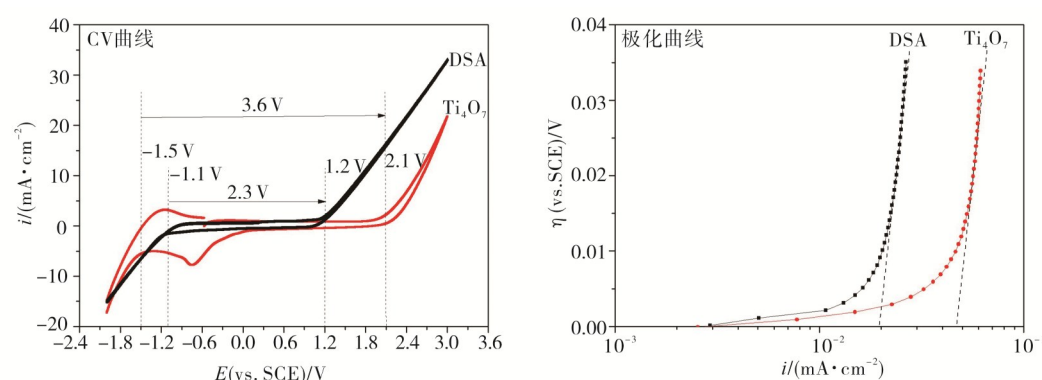


图4 不同电极的 CV 曲线和 Tafel 极化曲线

Figure 4 CV curves and Tafel plots of different electrodes

2.3 亚氧化钛电极对亚甲基蓝的降解效能分析

为了研究 Ti_4O_7 电极对有机工业废水的降解效能,选取了一种常见的印染废水即亚甲基蓝(MB)作为模拟有机废水来开展研究。图5为有机废水中MB浓度随降解时间 t 的变化曲线,其中 C_0 为MB的初始浓度, C 为降解过程中某一时刻的MB浓度。

根据 $\ln(C/C_0)$ 与时间 t 的变化关系曲线,通过线性拟合可得出曲线的斜率,即为MB的降解反应动力学常数 k 。从图5可得出, Ti_4O_7 和 DSA 两种电极的 $\ln(C/C_0)$ 与时间 t 的变化为线性关系,表明这两种电极对MB降解过程均符合准一级反应动力学方程,且 Ti_4O_7 及 DSA 电极的反应动力学常数分别为 0.022 和 0.010 min^{-1} , 即 $k_{\text{Ti}_4\text{O}_7} = 2.0k_{\text{DSA}}$ 。

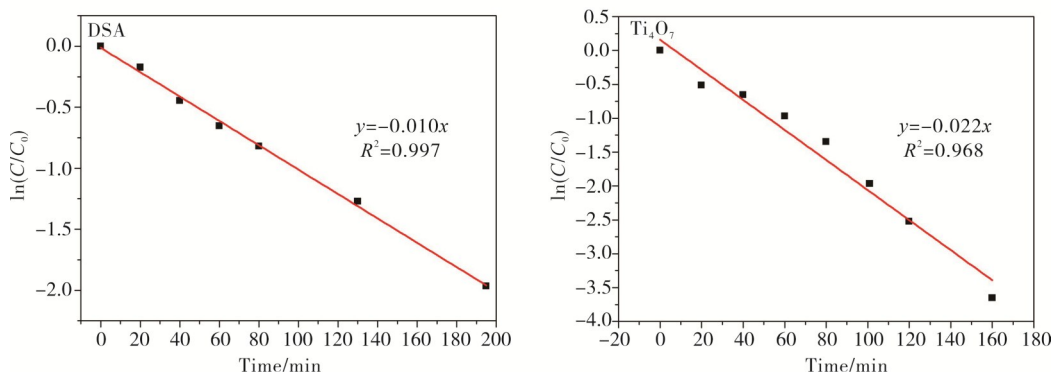


图5 不同电极下有机废水中亚甲基蓝浓度随降解时间的变化关系

Figure 5 The plots of the concentration of methylene blue in organic wastewater with degradation time on the different electrodes

3 亚氧化钛电极对几种工业有机废水的降解效能分析

3.1 亚氧化钛电极用于降解废液A

3.1.1 Pt片为电极的集流体

以 Ti_4O_7 板为阳极、不锈钢板为阴极、Pt片为电极的集流体(与电解液直接接触),在工作电流密度为 $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下对废液A进行电化学氧化电解处理,以研究 Ti_4O_7 电极的化学及电化学稳定性,其结果如图6所示。本实验中,利用同一块 Ti_4O_7 板为阳极,对相同体积的废液A分别进行两次电解,电解时间均为50 h。

从电解液COD去除率与电解时间的变化关系曲线可见,两次电解条件下电解液COD去除率均随电解时间的增加而明显增大,电解50 h后的COD去除率均能达到99%以上。第一次电解50 h后经过滤得到的上清液的COD值为 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,达到了100%去除COD的效果;而第二次电解50 h后得到的上清液的COD值则约为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,同时进一步尝试更长时间的电解也未能完全消除剩余的

COD。从COD去除率与电解时间的变化关系曲线还可见:在前37 h的电解过程中,随着电解时间的增加,第二次电解时的COD去除率要比第一次电解时的有更为明显的提高,这表明 Ti_4O_7 电极的电化学活性随着电解时间的增加得到了提高,这可能是由于该电极经长时间的电解液浸泡后其内外表面与电解液有了更为充分的接触,进而提升了电极的电化学反应活性;不过电解50 h后,第二次电解的COD去除率还要低于第一次电解的,这可能是由于随着电解时间的增加,该电极本身的结构或导电性能出现变化,从而导致电极的氧化活性有所下降。

从两次电解条件下电解池槽压随电解时间的变化曲线可看出:随着电解时间的增加,两次电解条件下电解池槽压的变化趋势类似,均是先下降后增加,这可能与电极表面的润湿性、电极本身的导电性及电解液中离子导电性等因素的综合作用有关;同时,在相同的电解时间下,第二次电解时的槽压始终是高于第一次电解的,这也表明随着电解时间的增加亚氧化钛电极本身的导电性出现了下降,也进一步佐证了第二次电解时COD值不为0可能是电极本身的结构或导电性能出现变化导致的。

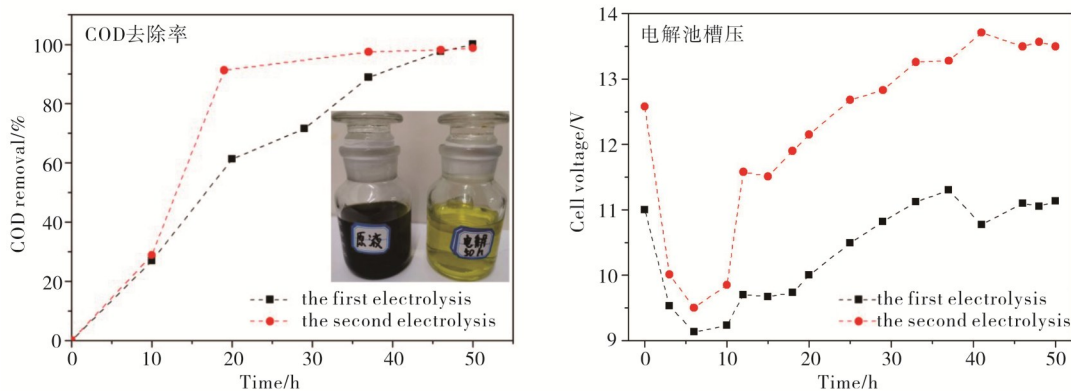


图6 Ti_4O_7 阳极处理废液A时COD去除率和电解池槽压随电解时间的变化

Figure 6 The plots of the COD removal rate and electrolysis cell voltage with the degradation time during the treatment of effluent A using the Ti_4O_7 anode

此外,由于第一次电解50 h后获得的上清液的COD值为 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH值约为1—2,通过加入较低浓度的 HNO_3 溶液可将该上清液稀释100倍并调其pH值为2—3,进而可利用ICP-MS方法分析第一次电解50 h后的被稀释100倍的上清液中金属元素成分,主要检测的金属元素包括Cd、Cr、As、Pb、Ni、Be、Ag、Zn、Cu、Mn和Fe,结果列于表1。由表1可知,该上清液中最终可检出Cr和Ni元素,并可得出稀释100倍后的上清液中Cr浓度为 $359.9\times 10^{-3}\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Ni浓度为 $1.326\times 10^{-3}\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由此可得

出:第一次电解50 h后上清液中Cr浓度约为 $35.99\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,超出废水中的Cr排放标准浓度($1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);而Ni浓度约为 $132.6\times 10^{-3}\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,没超过其排放标准浓度($1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。进一步观察发现,电解50 h前后电解液颜色发生了变化,这可能是由于电解液中Cr元素的存在,其导致电解液无法脱色。尽管通过 Ti_4O_7 阳极对电解液进行了进一步的脱色电解处理,无论在较低工作电流密度($10\text{—}15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下处理120 h,还是在较高电流密度($60\text{—}70\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下处理100 h,均未达到理想的脱色效

果,电解液颜色几乎没有变化,同时该 Ti_4O_7 工作电极已连续电解超过320 h,仍可观察到其化学稳定性相对较好,只是电解池槽压会略有升高。

表1 稀释100倍后上清液中的金属元素浓度

Table 1 Concentration of metal elements in supernatant of Effluent A after 100-fold dilution

金属元素	浓度 $/(\times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$	最高允许排放浓度 $/(\times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Cd	未检出	100
Cr	359.9	1500
As	未检出	500
Pb	未检出	1000
Ni	1.326	1000
Be	未检出	5
Ag	未检出	500
Zn	未检出	—
Cu	未检出	—
Mn	未检出	—
Fe	未检出	—

3.1.2 Ti板为电极的集流体

考虑到Pt片作为集流体的成本较高,不适合工业化应用。本研究利用Ti板替代Pt片作为集流体来电解处理废液A,Ti板直接接触到电解液,而其他测试条件不变,研究不同工作电流密度下Ti板在废液A中的耐蚀性,主要是通过肉眼观察其表面的宏观腐蚀情况。表2为不同电流密度下Ti板集流体的表面变化状态。由表2可知:当电流密度超过

$30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,Ti板表面会明显被腐蚀;而当电流密度不超过 $28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,Ti板表面没有被腐蚀,可用于长时间的电解处理。

表2 不同电流密度下Ti板集流体的表面变化状态

Table 2 The surface changes of current collectors of Ti plates at different current densities

电流密度/ $(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	钛板集流体腐蚀情况
15	没腐蚀
20	没腐蚀
28	没腐蚀
30	腐蚀
40	腐蚀
50	腐蚀

图7为 Ti_4O_7 阳极处理废液A时电解液COD及电解池槽压随电解时间的变化曲线图,其中前110 h及后190 h的工作电流密度分别为28和 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。从COD值及COD去除率曲线可见:在电解过程中,前110 h电解液COD值有明显的降低而后降低缓慢,而COD去除率在前110 h有明显提高而后增加缓慢,电解110 h后的COD去除率达到89%、COD值降至 $2800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,电解190 h后的COD去除率达到99%、COD值则降至 $220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。电解过程中随着电解液的COD值的不断减小,COD去除率的增加速度逐渐放缓,这也表明亚氧化钛电极更适合用于降解高浓度COD(大于 $10\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的电解液。

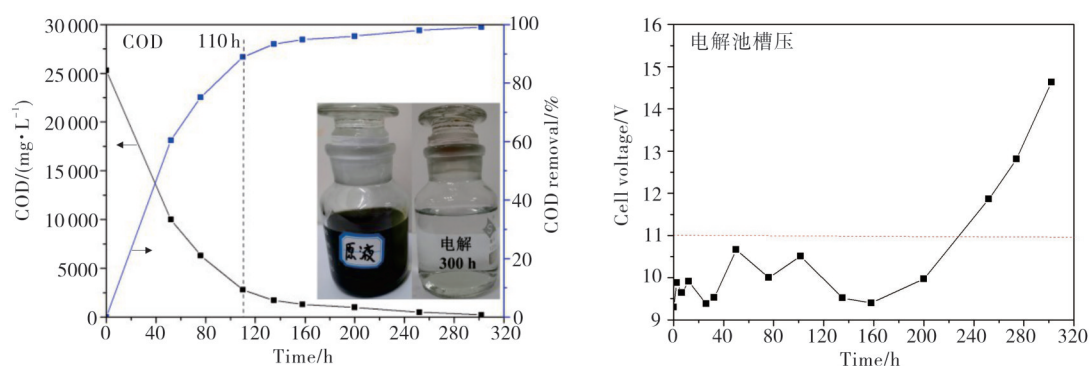


图7 Ti_4O_7 阳极处理废液A时COD和电解池槽压随降解时间的变化

Figure 7 The plots of the COD and the cell voltage with the degradation time during the treatment of effluent A using the Ti_4O_7 anode

与化学稳定性优异的Pt片集流体相比,Ti板集流体的化学稳定性稍差,这会限制工作电流密度的选择,同时Ti板集流体与 Ti_4O_7 阳极有更大的面接触面积而有利于电子的传输,但同时也会降低阳极的有效工作面积,这些因素的叠加作用势必会增加

Ti板作为集流体时的COD降解时间。从电解池槽压随电解时间变化的曲线可看出,在电解过程中前200 h的槽压相对稳定,在9.5—11.0 V之间偶有波动,之后继续电解槽压有明显升高,这可能与亚氧化钛电极本身的结构或导电性能出现变化有关。不

过,值得注意的是,与工作电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的电解过程相比,当工作电流密度降低到不超过 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,实验过程中明显观察到电解液的颜色不发黄,经过滤后均能得到无色透明的上清液,并且 pH 值约为 6—7,与原始溶液的 pH 值相差不大。由此可知,在不同工作电流密度下电解液中发生的电解反应过程可能会有差异,并不是工作电流密度越大越好,有些重金属元素可能会反而因高工作电流密度而被氧化成高价态进而增加去除难度。

考虑到 Ti 板集流体直接接触电解液时易出现腐蚀的问题,限制了工作电流密度的选择,后续处理废液时选择 Ti 板不与电解液有直接接触。采用新电极装置电解处理废液 A,以 Ti_4O_7 板为阳极、两块不锈钢板为阴极、工作电流密度为 $50\text{—}90 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下,分析废液 A 的 COD 降解效果。图 8 为不同工作电流密度下电解液的 COD 去除率随电解时间的变化关系。从图 8 可以看出,随着工作电流密度的增大,电解液中的 COD 去除率升高,不过电流密度的增加也会提高电解过程中热能的产生,进而导致电解液挥发加快,降低电流的利用效率。因此,目前小试建议选定电流密度不超过 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

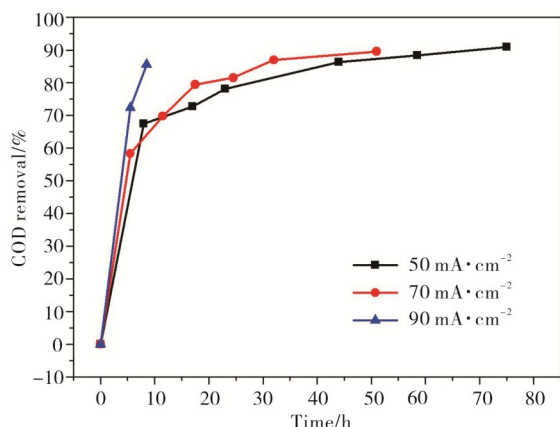


图 8 Ti_4O_7 电极处理废液 A 时不同工作电流密度下 COD 去除率随降解时间的变化

Figure 8 The curves of the values of the COD removal rate with degradation time during the treatment of effluent A using the Ti_4O_7 anode at varying operating current densities

3.2 亚氧化钛电极用于降解废液 B

用 Ti_4O_7 阳极电解处理已生化处理过的垃圾渗滤液浓缩液(废液 B),该废液 B 的初始 COD 值低于废液 A。以 Ti_4O_7 板为阳极、不锈钢板为阴极、Ti 板为电极的集流体(未接触电解液),其前 50 h 及后 70 h 的工作电流密度分别为 50 和 $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。图 9 为电解液的 COD 值及 COD 去除率随电解时间的变

化关系,从图 9 可见:当电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电解 50 h 后 COD 从 $6600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $1100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD 去除率为 83.3%;当电流密度为 $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电解 70 h 后 COD 降至 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD 去除率为 92.4%,说明亚氧化钛电极也能较好地用于降解处理废液 B 中的 COD。

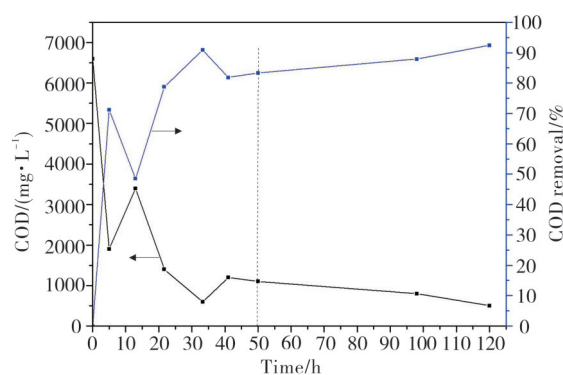


图 9 Ti_4O_7 阳极处理废液 B 时电解液中的 COD 及其去除率随电解时间的变化

Figure 9 The change of the values of COD in electrolyte and its removal rate with the degradation time during the treatment of effluent B using the Ti_4O_7 anode

3.3 亚氧化钛电极用于降解废液 C

采用 Ti_4O_7 阳极电解处理废液 C,其成分较为复杂含有 F、Hg、As、Cd、Pb 等多种有毒有害元素。以 Ti_4O_7 板为阳极、不锈钢板为阴极、Ti 板为电极的集流体(未接触电解液),工作电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,图 10 为电解液的 COD 值及 COD 去除率随电解时间的变化关系。从图 10 可见,电解 177 h

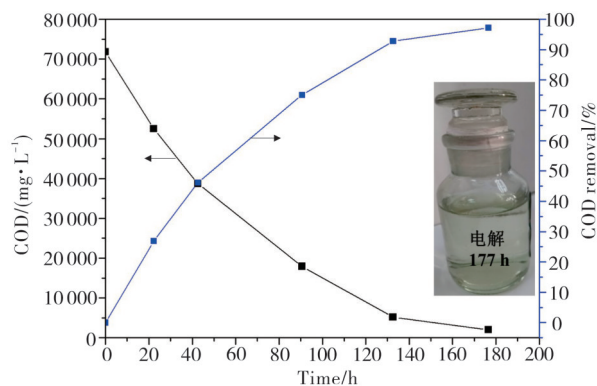


图 10 Ti_4O_7 阳极处理废液 C 时电解液中的 COD 及其去除率随电解时间的变化

Figure 10 The change of the values of the COD in electrolyte and its removal rate with the degradation time during the treatment of effluent C using the Ti_4O_7 anode

后电解液中的COD值从 $71\,800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD降解率为97.2%,之后继续降解时COD值则很难再有所降低,后续对COD降解可结合生物处理等其他工艺,表明 Ti_4O_7 阳极能够初步满足相关厂家对废液C中COD的降解处理要求。

4 结论

为推动亚氧化钛电极在污水处理领域的产业化应用,对一种自制的亚氧化钛块体电极的微观结构、表面形貌和电化学特性,以及其对多种实际工业有机废水(如垃圾渗滤液、金属冶炼厂的残余液等)的降解效能开展了研究,并得出以下结论。

(1)亚氧化钛块体电极表面多孔,电极表层的主相为 Ti_4O_7 ,电极的粗糙系数约为500,其可为电化学反应提供较大的活性比表面积及数量较多的活性位点。

(2)亚氧化钛块体电极的电化学电位稳定窗口可高达3.6 V,电化学反应电流密度为 $4.606\times 10^{-2}\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,高于商用DSA电极的2.3 V和 $1.861\times 10^{-2}\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同时,这两种电极电化学氧化降解亚甲基蓝(MB)的过程均符合准一级反应动力学方程,且反应动力学常数 $k_{\text{TiO}_7}=2.0k_{\text{DSA}}$,表明亚氧化钛块体电极的电化学稳定性和活性均好于商用DSA电极。

(3)亚氧化钛块体电极用于电催化氧化处理多种难降解的实际工业有机废水,包括垃圾渗滤液、金属冶炼厂的残余液等。选择成本相对较低的Ti板为电极的集流体,最终上述废液的COD去除率均能达到90%以上,表明该电极装置能有效地处理这些难降解的实际工业废水,初步显示出良好的商业化应用前景。

参考文献:

- [1] 唐红玲, 刘坤, 阮文权. 浅谈垃圾渗滤液处理及资源化技术[J]. 广东化工, 2020, 47(8): 128-129.
- [2] MARTÍNEZ-HUITLE C A, PANIZZA M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment [J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2018, 11: 62-71.
- [3] 樊广萍, 谢江坤, 李睦, 等. 电化学氧化技术在废水处理中的应用研究[J]. 净水技术, 2016, 35(6): 30-36.
- [4] GANIYU S O, OTURAN N, RAFFY S, et al. Substoichiometric titanium oxide (Ti_4O_7) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: A case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin[J]. Water Research, 2016, 106: 171-182.
- [5] TENG J, LIU G S, LIANG J B, et al. Electrochemical oxidation of sulfadiazine with titanium suboxide mesh anode [J]. Electrochimica Acta, 2020, 331: 135441-135450.
- [6] SMITH J R, WALSH F C, CLARKE R L. Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: The properties and applications of Ebonex® materials [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28(10): 1021-1033.
- [7] WALSH F C, WILLS R G A. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex (R) electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(22): 6342-6351.
- [8] 张浩, 曹高萍, 徐斌, 等. Magnéli相亚氧化钛的制备及其应用[J]. 电池工业, 2011, 16(6): 363-366.
- [9] LIU G, ZHOU H, TENG J, et al. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid by macro-porous titanium suboxide anode in the presence of sulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 7-14.
- [10] WANG G R, LIU Y, YE J W, et al. Electrochemical oxidation of methyl orange by a Magnéli phase Ti_4O_7 anode [J]. Chemosphere, 2020, 241: 125084-125091.
- [11] LIN H, NIU J F, LIANG S T, et al. Development of macroporous Magnéli phase Ti_4O_7 ceramic materials: As an efficient anode for mineralization of poly- and perfluoroalkyl substances [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 1058-1067.
- [12] NAYAK S, CHAPLIN B P. Fabrication and characterization of porous, conductive, monolithic Ti_4O_7 electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2018, 263: 299-310.
- [13] XIE J Z, MA J X, ZHANG C Y, et al. Effect of the presence of carbon in Ti_4O_7 electrodes on anodic oxidation of contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(8): 5227-5236.
- [14] YOU S J, LIU B, GAO Y F, et al. Monolithic porous magneli-phase Ti_4O_7 for electro-oxidation treatment of industrial wastewater [J]. Electrochimica Acta, 2016, 214: 326-335.
- [15] 乔骏, 黄国胜, 孙明先, 等. 钛基亚氧化钛电极电化学降解性能研究[J]. 材料开发与应用, 2016, 31(4): 23-28.
- [16] 袁浩, 于萍, 罗运柏. 亚氧化钛修饰钛电极处理焦化废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(1): 28-31.
- [17] 黄国胜, 刘峰, 李相波, 等. 钛基亚氧化钛电极强化电解失效行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(7): 2067-2071.
- [18] GUO Y, LI J, PITCHER R, et al. Electrospun $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{C}$ conductive nanofibers as interlayer for lithium-sulfur batteries with ultra long cycle life and high-rate capability [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 390-398.
- [19] SENEVIRATHNE K, HUI R, CAMPBELL S, et al. Electrocatalytic activity and durability of Pt/ NbO_2 and Pt/ Ti_4O_7 nanofibers for PEM fuel cell oxygen reduction reaction [J]. Electrochimica Acta, 2012, 59: 538-547.

- [20] GANIYU S O, OTURAN N, RAFFY S, et al. Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti_4O_7) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol: In different electrolyte media [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 208: 142-152.
- [21] WANG L, LU J H, LI L, et al. Effects of chloride on electrochemical degradation of perfluorooctanesulfonate by Magneli phase Ti_4O_7 and boron doped diamond anodes[J]. Water Research, 2020, 170: 115254-115262.
- [22] 裴姝钊, 朱琳, 张梓萌, 等. 亚氧化钛膜电极电化学特性及其处理印染工业废水的效能研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40 (10): 3658-3665.
- [23] RAHIMI N, PAX R, GRAY E M. Review of functional titanium oxides.II: Hydrogen-modified TiO_2 [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2019, 55: 1-19.
- [24] GUSEV A A, AVVAKUMOV E G, VINOKUROVA O B. Synthesis of Ti_4O_7 Magneli phase using mechanical activation[J]. Science of Sintering, 2003, 35(3): 141-145.
- [25] WANG F, SHI R Y, LEI Y M, et al. Formation mechanisms of interfaces between different $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ phases prepared by carbothermal reduction reaction [J]. Crystengcomm, 2019, 21 (3): 524-534.
- [26] LEVINE S, SMITH A L. Theory of the differential capacity of the oxide/aqueous electrolyte interface [J]. Discuss Faraday Soc, 1971, 52: 290-301.

Electrochemical Properties of Titanium Sub-Oxide Bulk Electrodes and Its Degradation Efficiency to Several Industrial Organic Wastewaters

WANG Wenjun¹, LIU Huijun¹, LUO Mengqi^{2,3}, ZENG Chaoliu¹

(1. Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

Abstract: Titanium sub-oxide electrode materials ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $4 \leq n \leq 10$) has excellent properties of environmental friendliness, good conductivity, strong acid and alkali resistance, high oxygen evolution potential, and has great application potential in the field of electro-catalytic oxidation treatment of refractory organic wastewater. Using a self-made titanium oxide bulk electrode, the electrochemical properties of the electrode and its degradation efficiency to various refractory industrial organic wastewater were studied, and the composition and surface morphology of the electrode were also characterized. The results show that the bulk electrode has a surface porous structure, the main phase of the electrode surface is Ti_4O_7 , and the electrode roughness coefficient is about 500, which can provide a large active specific surface area for electrochemical reactions. At the same time, its electrochemical potential stability window can be as high as 3.6 V, and the electrochemical exchange current density is $4.606 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, which are both higher than those of DSA electrodes (2.3 V and $1.861 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). In addition, the electrochemical oxidative degradation of methylene blue (MB) at the bulk electrode and the DSA electrode conformed to the pseudo-first-order reaction kinetic equation, and the reaction kinetic constant $k_{\text{Ti}_4\text{O}_7} = 2.0 k_{\text{DSA}}$. A variety of industrial wastewaters, such as landfill leachate, residual liquid from metal smelters, etc., were degraded by using titanium oxide bulk electrodes. The chemical oxygen demand (COD_{Cr}) removal rate of the above-mentioned waste liquids can reach more than 90%, indicating that the electrode device can effectively treat these refractory real industrial wastewaters.

Keywords: Titanium sub-oxides; anode; electrochemical oxidation; industrial organic wastewater; degradation efficiency

(学术编辑:黎小辉)