

钟锐超,周德鸿,陈卫国,等. 2011. 粒子电极堆放方式对三维电极体系性能的影响[J]. 环境科学学报, 31(10): 2174-2178

Zhong R C, Zhou D H, Chen W G, et al. 2011. Investigation of the packing model of particle electrode on the efficiency of three-dimensional electrode reactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(10): 2174-2178

粒子电极堆放方式对三维电极体系性能的影响研究

钟锐超,周德鸿,陈卫国*,纪庆升

中山大学化学与化学工程学院,广州 510275

收稿日期:2010-12-30

修回日期:2011-03-07

录用日期:2011-03-30

摘要:通过对自制的粒子电极串进行实验,探讨了一种消除三维电极反应床中短路电流的新方法,并研究了不同粒子堆放方式对电催化效果的影响。结果表明,粒子本身长度的适当增长,使其与溶液电位差增大,废水脱色率也随之增大。采用 B- β 型粒子电极串在 20 V 电压下反应 60 min,14 mm 长的粒子电极对直接湖蓝 5B 废水的脱色率可达到 71.4%,比 7 mm 长的粒子电极高出 10%。另外,粒子电极串由于减少了短路电流,从而使废水脱色率高于常规填充床。采用 B- β 型粒子电极串在 20 V 电压下反应 30 min,粒子电极串脱色率可达到 66.9%,而使用等量的粒子电极在常规填充床中则只有 45.3% 的脱色率。

关键词:三维电极;电催化;粒子电极;粒子电极串;电位差

文章编号:0253-2468(2011)10-2174-05

中图分类号:X703

文献标识码:A

Investigation of the packing model of particle electrode on the efficiency of three-dimensional electrode reactor

ZHONG Ruichao, ZHOU Dehong, CHEN Weiguo*, JI Qingsheng

School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275

Received 30 December 2010;

received in revised form 7 March 2011;

accepted 30 March 2011

Abstract: Based on homemade regular particle electrodes, a novel method for eliminating the short circuit current in three-dimensional reactor was proposed and the effect of the packing model of particle electrode on electrocatalysis was investigated. The results indicated that the potential difference between particle electrode and solution increased and the decolorization ratio for dye wastewater improved with the increase in the length of particle at an appropriate range. When decolorization was performed on 14 mm particle electrode in B- β packing model at 20 V for 60 min, the decolorization ratio for direct sky blue 5B wastewater was 71.4%, which was 10% higher than that on 7 mm particle electrode in B- β packing model in the same conditions. Furthermore, the decolorization ratio for wastewater was improved due to the elimination of short circuit current. The decolorization ratio reached 66.9% on particle electrode in B- β packing model at 20 V for 30 min, while only 45.3% of decolorization ratio was obtained from conventional packing reactor in the same amount.

Keywords: three-dimensional electrode; electrocatalysis; particle electrode; regular particle electrodes; potential difference

1 引言(Introduction)

利用复极性三维电极电催化氧化处理难生物降解的有机废水是一种有效的废水治理技术(张佩泽等, 2008)。传统三维电极反应床中,粒子电极采取无规填充方式,虽然缩短了传质距离,增大了反应面积,但会产生较大的短路电流,增加了设备的能耗。而通过掺杂填充绝缘颗粒来减少短路电流的方法,因在水流和气流长期冲刷下,粒子电极会与绝缘粒子逐步分开,以致改善效果不能持久(周抗

寒等, 1994; Wang *et al.*, 1990)。而且在这种杂乱的填充方式下,粒子电极长度、分布状态的不同均会影响电催化效果,因而也无法准确考察反应器内电催化氧化反应的推动力——超电势的分布。这就使对三维电极反应器的研究一直停留在工艺探索阶段,很少见到有关反应器数学模型建立和合理设计的系统研究。

因此,本文采用自制的粒子电极串作为床体填充颗粒,探讨一种消除床体短路电流的新方法,并研究不同长度、分布状态的粒子电极串对染料直接

作者简介:钟锐超(1983—),男,E-mail: china-lh@hotmail.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail: chenwg@mail.sysu.edu.cn

Biography: ZHONG Ruichao(1983—), male, E-mail: china-lh@hotmail.com; * **Corresponding author**, E-mail: chenwg@mail.sysu.edu.cn

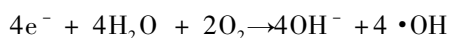
湖蓝废液电催化氧化反应的影响. 同时, 借助这种新型的填充方式, 探讨粒子电极上超电势的分布情况, 以期为建立三维电极反应器的数学模型, 推动三维电极反应器设计的理论发展提供新的论证方法.

2 实验部分(Experiment)

2.1 实验原理

三维电极反应器中的电流主要分为不参加电极反应的旁路电流、参加电极反应的反应电流, 以及由于粒子电极相互接触使电流直接通过所产生的短路电流. 实验所使用的自制粒子电极串能很好地孤立各个粒子电极, 从而使短路电流降到最低.

孤立的各个粒子电极在反应器的电场内会被复极化. 每一个粒子电极类似于一个微电解槽, 在阳极一端有机物直接被氧化分解, 而在阴极一端可通过间接作用发生以下反应(吴薇 2007):



反应生成的 $\cdot OH$ 具有强氧化性, 也能有效分解有机物. 因此, 本研究也可用模拟有色有机废液的脱色率来对催化效果进行评价.

2.2 实验仪器

实验仪器主要是三维电极反应装置, 包括反应器和由粒子电极串组成的床体.

粒子电极串: 实验用毛细管将粒子电极颗粒串联制成粒子电极串. 其中, 粒子电极颗粒是以活性炭粒为基体, 均匀负载过渡金属氧化物, 再配以适量的辅助剂(粘结剂、疏松剂等), 制成粒径为 4 mm 的圆柱形工业催化颗粒(陈卫国等 2007). 其机械强度为普通活性炭的 98%, 充填比重为 0.60 $g \cdot mL^{-1}$, 单一粒子电极颗粒电阻为 $(50 \pm 5) \Omega$. 而串联粒子电极颗粒所使用的毛细管为毛细管电泳分析所使用的毛细管, 内径为 50 μm 的弹性涂层(聚酰亚胺) 熔融石英管, 外径为 375 μm , 毛细管具有优异的绝缘性能. 串联粒子电极颗粒时, 使颗粒间隔 0.5 mm, 并用环氧树脂胶固定, 制成 A 型(7 mm \times 5 粒子电极颗粒长度 \times 粒子电极串上粒子电极个数) 和 B 型粒子电极串(图 1). 其中, B 型按长度和粒子颗粒数目不同又分为 I-B1 型(7 mm \times 5)、I-B2 型(7 mm \times 10)、II-B 型(10 mm \times 7)、III-B 型(14 mm \times 5). 制备好的粒子电极串上每个粒子电极颗粒都是彼此孤立的, 既不会影响电化学反应, 又可避免因粒子相互接触而产生的短路电流.

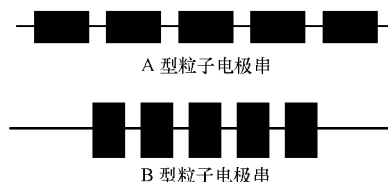


图1 粒子电极串截面图

Fig. 1 Section of regular particle electrodes

反应器: 反应床为长方体, 规格(长 \times 宽 \times 高): 45 mm \times 11 mm \times 63 mm, 床体由透明塑料板焊接而成; 馈阴极板和馈阳极板均为不锈钢板(63 mm \times 11 mm \times 3 mm, 长 \times 宽 \times 厚), 并经适当的表面处理后使用. 反应所需电源为直流稳压电源(0 ~ 30 V). 反应床与 A、B 型粒子电极串组成 4 种不同的床体堆放方式, 具体如图 2 所示.

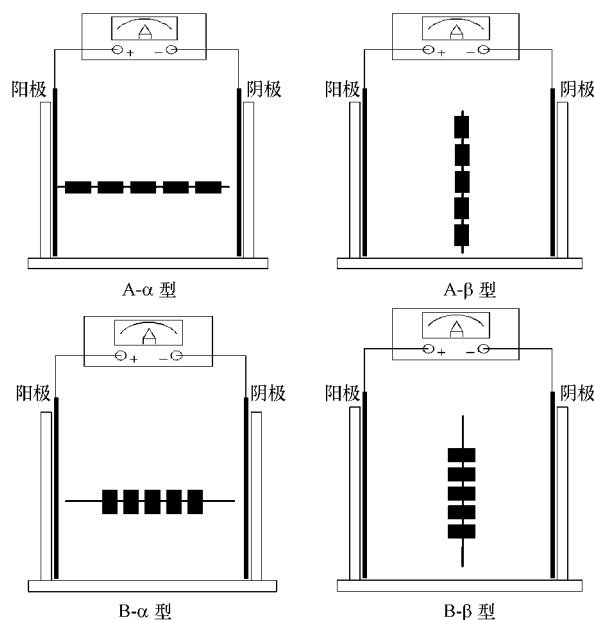


图2 粒子电极串的 4 种堆放方式

Fig. 2 Four packing models of regular particle electrodes

2.3 实验分析方法

实验主要测量有色有机模拟废液直接湖蓝 5B 的脱色率. 通过紫外可见光在 300 ~ 800 nm 范围内的自动扫描光谱分析发现, 直接湖蓝 5B 虽然在 605 nm 和 320 nm 波长处存在特征吸收峰, 但在 605 nm 处的吸收峰较为明显, 不存在重叠峰; 而且在 60 min 的水处理实验中, 直接湖蓝 5B 实验水样颜色从蓝色逐渐变化成近无色, 这与 605 nm 处峰高的变化相一致. 因此, 可以用 605 nm 处吸光度 A 的变化来反映该物质脱色率的变化. 本实验用分光光度计在染

料的最大吸收波长 605 nm 处测定其吸光度 A , 根据实验前后 A 的变化量来计算脱色率 R . 直接湖蓝 5B 水样的配制是: 称取 0.500 g 直接湖蓝 5B (A. R 级), 加蒸馏水溶解后稀释配成 1 L 的贮备液; 临用时取 10.00 mL 贮备液, 进一步稀释至 100 mL, 用作有色有机模拟废液实验水样. 实验水样的 pH = 6.82, 电导率为 $246.7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

由于不同长度和分布状态的粒子电极被复极化的程度不同, 因此, 可以利用粒子点位探针和溶液电位探针(鲁金毛细管)来测量粒子电极的电位和溶液电位, 考察这种差别对反应的影响. 利用自制的粒子电极串进行实验前, 必须先实验水样中浸泡 12 h, 使粒子电极颗粒吸附达到饱和, 再换用新的实验水样进行实验.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 四种堆放方式对染料废液脱色率的影响

量取 20 mL 直接湖蓝水样(605 nm 处的吸光度为 0.550)于反应槽中, 将 A 型和 I-B1 型粒子串分别按图 2 方式居中放入反应器中, 于 5、10、15、20、25 和 30 V 下反应 1 h, 测量其吸光度, 计算脱色率(图 3). 从图 3 可以看出, 在电压为 5 V 和大于 25 V 时, 4 种分布状态的粒子电极串的脱色率差别不大, 但在 5~25 V 时, B- β 型分布的粒子电极串的脱色效果明显优于其他 3 种. 这是因为低电压时粒子电极复极化程度低、反应较慢, 无法体现脱色差别; 而在高电压时, 粒子电极高度复极化, 使水分解产生气泡, 阻碍了反应物的传质, 也使脱色差别较小; 而在 5~25 V 时, B- β 型分布的粒子电极串由于粒子

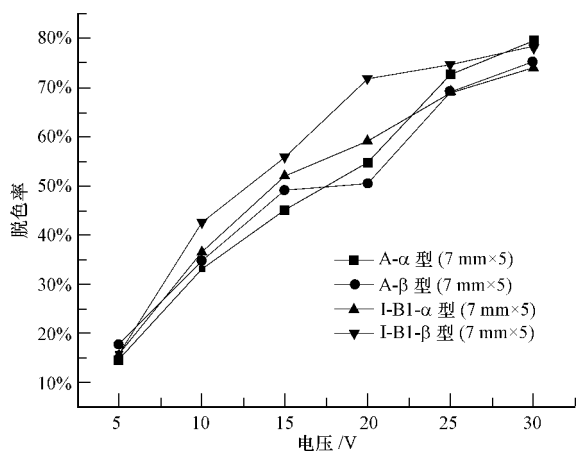


图 3 四种堆放方式的粒子电极串在 60 min 的脱色率

Fig. 3 Decolorization ratios of four packing models of regular particle electrodes for 60 min

电极排列方向与电场方向一致, 复极化情况较好, 电流利用率较高, 使得脱色率高于其他 3 种排布方式.

3.2 不同长度粒子电极在不同电位差下对染料废液脱色率的影响

为了对比不同长度粒子电极的反应效果, 在保证粒子电极串上粒子总长度相等的条件下, 采用 I-B2 型 (7 mm×10)、II-B 型 (10 mm×7)、III-B 型 (14 mm×5) 粒子电极串进行实验, 且采用 B- β 型居中放置的方式, 分别在 10、15 和 20 V 下反应 1 h, 考察其对直接湖蓝水样的分解情况(图 4).

从图 4 可以看出, 反应效果与粒子电极长度有关, 粒子电极越长, 反应效果越好. 随着电压的升高, 3 个粒子电极串处理模拟染料废水水样的脱色率均呈上升的趋势. 此外, III-B 型粒子电极串在各电压下的脱色率都最大, 20 V 电压下反应 60 min 的最高脱色率可达到 71.4%, 而 I-B2 型粒子电极串在各电压下的脱色率都最小.

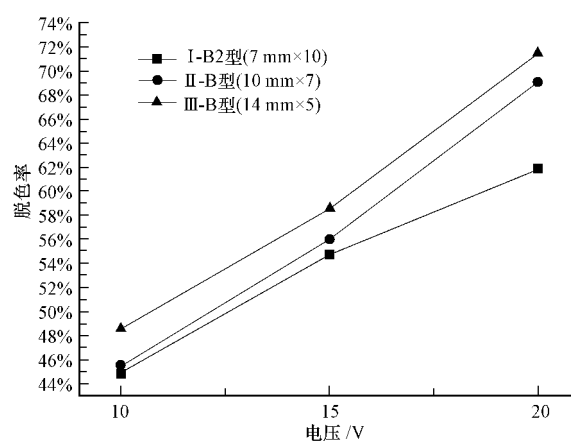


图 4 不同粒子电极串反应 60 min 时的脱色率

Fig. 4 Decolorization ratios of various lengths of particle electrodes via B- β model for 60 min

3.3 反应器电位分布与粒子电极上电位分布

为了探讨粒子电极采用 B- β 型居中方式放置时, 粒子长度对反应效果产生影响的原因, 本文从反应器内的电位分布和在粒子电极上的电位分布进行研究. 实验分别在槽电压为 10、15 和 20 V 下, 利用鲁金毛细管、电压表、电解槽阳极接成回路, 测量槽中恒温 (25 °C) 时 25 mL 模拟废水的液体电位. 在距离阳极 5~40 mm 的范围内, 每隔 5 mm 记录一个电压读数, 结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 在不同槽电压下, 槽内液体与阳极电位差从阳极到阴极呈线性上升分布趋势.

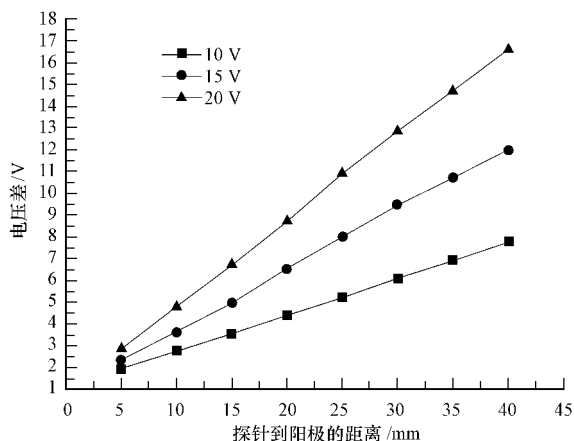


图5 各电压下液体与阳极压差分布

Fig. 5 Potential distributions between anode and liquid in various positions under various potentials

此外,在 20 V 电压下,测量长度为 14 mm 的粒子电极分别在距离阳极 15 mm 和 25 mm 时,电极上的电位分布.利用粒子电位探针、电压表、电解槽阳极组成回路,探针每在粒子上移动 2 mm,记录一个电压读数,结果如图 6 所示.从图 6 可以看出,14 mm 粒子电极中部距离阳极 15 mm 和 25 mm 时的平均电位差分别为 6.3 V 和 10.7 V.而对于单个粒子电极本身,由于电阻较小,颗粒表面两点之间的电位差不大.

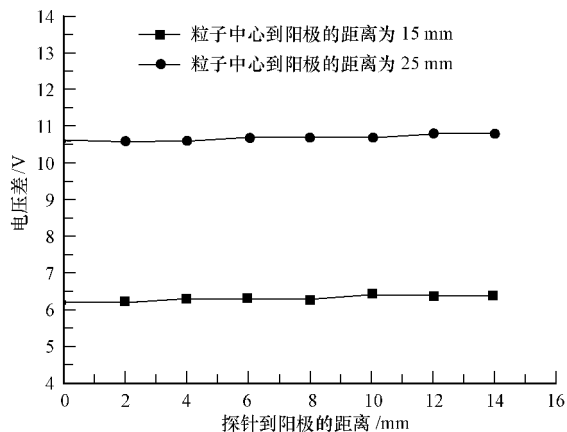


图6 20 V 时不同位置处 14 mm 粒子与阳极压差分布

Fig. 6 Potential distributions between anode and 14 mm length particle in various positions at 20 V

显然,由于粒子电极表面的电位与溶液的电位有差别,从而导致粒子表面与溶液之间存在电位差.这种电位差正是电极反应的推动力.根据图 5、6 的实验结果做出如图 7 所示的电位差分布,更能反映这一结论.当测量点偏离粒子中心越远时,电位差的绝对值越大,且电位差关于粒子中心大致呈中

心对称分布.当粒子电极越长,在粒子两端获得的电位差就会越大,沿粒径分布的电位差也越大,越有利于电极反应,这就解释了粒子电极越长,反应效果越好的实验现象.同理,在 5 ~ 25 V 范围内,槽电压增加,液体的电位梯度随之增加,也使粒子电极与液体的电位差增加,从而加快电极的反应速率.

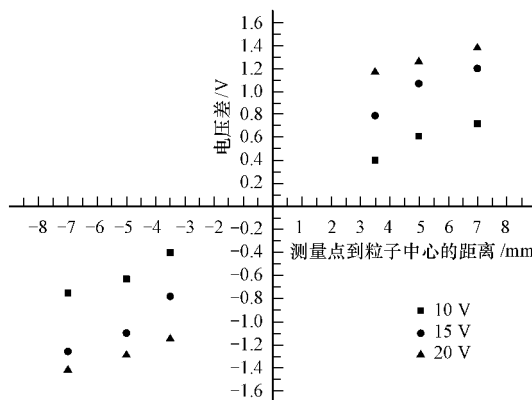


图7 14 mm 粒子电极在 20 V 槽电压下距离阳极 25 mm 时与溶液的电位差分布

Fig. 7 Potential differences between liquid and 14 mm length particle in various positions 25 mm away from the anode at 20 V

3.4 粒子电极串与粒子常规填充床的处理效果比较

采用两个尺寸相同的反应器,在相同的实验条件下(反应电压为 10、15 和 20 V)对粒子电极串与粒子常规填充床的处理效果进行对比,其中一个反应器采用两串 III-B 型粒子电极串按 B-β 方式垂直均匀摆放于反应器内反应 30 min,处理直接湖蓝废水;另一反应器则取相同数目、未经串联的粒子电极颗粒,无规则地填充于反应器内,组成常规填充床(陈卫国等,1998),实验结果如图 8 所示.从图 8 可以看出,采用 B-β 型放置的粒子电极床体的脱色率均比常规填充床要高,而且随着槽电压的增加,这种差别越来越大.在 20 V 时,反应 30 min 后,采用粒子电极串的脱色率达到 66.9%,而常规填充床的脱色率只有 45.3%.这种差别正是由粒子串填充方式使短路电流减少、粒子复极化情况更好所造成的.

由于反应器中使用的粒子电极颗粒数目不多,废水脱色率仍不够高,但这足以体现实验室规模上粒子电极串按 B-β 方式摆放处理废水的优越性.若要进一步应用在工业上,可在单位体积空间下增加电极串的数目,使废水脱色率更高,效果更明显.

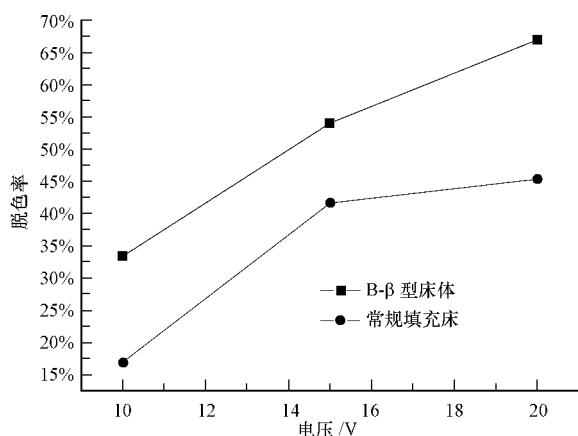


图8 粒子电极串与填充粒子在不同电压下的脱色率

Fig. 8 Decolorization ratios of B-β packing model and conventional packing model under various potential

4 结论(Conclusions)

1) 由于粒子电极串上的粒子彼此相隔,能消除三维电极体系中的短路电流,因而可优化反应效果.当电压为5~20 V时,B-β型堆放方式粒子电极的复极化效果最好,脱色率明显高于其他3种.

2) 粒子电极越长,粒子电极与溶液的电位差,以及沿粒径分布的电位与溶液的电位差越大,从而越有利于电极反应.其中,采用长度为14 mm,以B-β型堆放方式的粒子电极串的反应效果最佳,20 V电压下,反应60 min时的最高脱色率可达到71.4%.

3) 粒子电极串由于减少了短路电流,复极化效果更好,因而脱色效果优于常规填充床.在20 V时,反应30 min后,采用Ⅲ-B-β粒子电极串的脱色率可达到66.9%,而由等量粒子电极无规则填充的常规填充床,其脱色率只有45.3%.

责任作者简介:陈卫国(1956—),男,副教授,主要从事环境污染控制化学,尤其是水污染控制化学的教学与研究工作.
E-mail: chenwg@mail.sysu.edu.cn.

参考文献(References):

- 陈卫国,张卓恒,朱锡海,等. 2005. 一种三维电极的粒子电极催化剂填料及其制备方法[P]. 中国,发明专利,ZL 200410077704. 5. 2005-09-21
- Chen W G, Zhang Z H, Zhu X H, et al. 2005. A method of preparing catalyst of three dimensional electrode particle [P]. China, Invention Patent. ZL 200410077704. 5. 2005-09-21 (in Chinese)
- 陈卫国,朱锡海. 1998. 电催化产生 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 及去除废水中有机污染物的应用[J]. 中国环境科学, 18(2): 148-150
- Chen W G, Zhu X H. 1998. Application of organic pollutants treatment in wastewater with H_2O_2 and $\cdot OH$ generated by electric catalysis system [J]. China Environmental Science, 18(2): 148-150 (in Chinese)
- Wang J, Brennstetter A, Angnes L, et al. 1990. Composite electrodes based on carbonized poly(acrylonitrile) foams [J]. Anal Chem, 62(10): 1102-1104
- 吴薇. 2007. 复极性固定床三维电极法处理阴离子表面活性剂废水的试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学. 19-24
- Wu W. 2007. Study on the degrading anion surfactants wastewater by bipolar three-dimensional electrode cell [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture Technology. 19-24 (in Chinese)
- 张佩泽,李亚峰,班福忱,等. 2008. 三维电极电化学技术在废水处理中的应用[J]. 辽宁化工, 37(11): 771-772
- Zhang P Z, Li Y F, Ban F C, et al. 2008. Application of three dimensional electrodes electrochemical process in wastewater treatment [J]. Liaoning Chemical Industry, 37(11): 771-772 (in Chinese)
- 周抗寒,周定. 1994. 用涂膜活性炭提高复极性电解槽电解效率[J]. 环境科学, 15(2): 38-41
- Zhou K H, Zhou D. 1994. Promoting the electrolysis efficiency of a bipolar electrolyser by adding a coated activated carbon [J]. Environmental Science, 15(2): 38-41 (in Chinese)