

钯负载泡沫镍电极电化学还原水中三氯乙酸

杨海明¹, 赵小彤¹, 安百钢¹, 李莉香¹, 王绍艳¹, 鞠茂伟²

(1. 辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

[摘要] 采用非电沉积法制备了钯负载泡沫镍电极, 运用SEM技术对其进行了表征, 并以其阴极、铂丝为阳极进行了电化学还原三氯乙酸的研究, 考察了工艺条件对三氯乙酸降解效果的影响, 并对反应动力学和反应机理进行了探讨。结果表明: 钯负载泡沫镍电极具有较高的比表面积和良好的储氢性能; 以20 mmol/L硫酸钠为电解质, 在电解温度为20 ℃、钯负载量为4.5 mg/cm²的条件下恒流(10 mA)电解240 min, 三氯乙酸降解率达99.76%, 氯原子脱除率达73.86%; 三氯乙酸的电化学还原反应过程以及三氯乙酸上未脱除氯原子浓度的变化均符合拟一级反应动力学方程; 三氯乙酸在电化学还原过程中逐个脱除氯原子。

[关键词] 钯负载; 泡沫镍电极; 三氯乙酸; 脱氯

[中图分类号] X703.1

[文献标志码] A

[文章编号] 1006-1878(2017)04-0404-05

[DOI] 10.3969/j.issn.1006-1878.2017.04.006

Electrochemical reduction of acetocaustin in aqueous solution by Pd-loaded nickel foam electrode

Yang Haiming¹, Zhao Xiaotong¹, An Baigang¹, Li Lixiang¹, Wang Shaoyan¹, Ju Maowei²

(1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan Liaoning 114051, China;

2. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian Liaoning 116023, China)

Abstract: The Pd-loaded Ni foam electrode was prepared by non electro deposition method and characterized by SEM. The electrochemical reduction of acetocaustin was researched using Pd-loaded Ni foam electrode as cathode and platinum wire as anode. The effects of process conditions on acetocaustin degradation were investigated, the kinetic and mechanism of the reaction were discussed. The results showed that: The Pd-loaded Ni foam electrode had high specific area and good hydrogen storage performance; Under the conditions of using 20 mmol/L sodium sulfate as electrolyte, electrolysis temperature 20 ℃, Pd-loading amount 4.5 mg/cm², constant current 10 mA and electrolysis time 240 min, the acetocaustin degradation rate and the chlorine removal rate were 99.76% and 73.86% respectively; The electrochemical reduction process of acetocaustin and the concentration change of the residual chlorine atoms on acetocaustin both met the pseudo first order kinetic equation; The dechlorination of acetocaustin took place by removing chlorine atoms one by one.

Key words: Pd-loaded; nickel foam electrode; acetocaustin; dechlorination

三氯乙酸是一种自来水氯气消毒的副产物, 同时还见于化工、制药、杀虫剂等行业的生产废水中^[1-2]。由于三氯乙酸有较大的毒性和致癌性, 故对环境和人体的危害较为严重, 需对其进行处理。

传统的氯代有机污染物生物处理法处理周期长且处理效率较低。近年来, 研究人员更倾向于使用光催化法、零价金属催化法、电化学还原法等新型技术处理三氯乙酸^[1-8]。其中, 电化学还原法具有易

于控制、易建立密闭循环、无二次污染等优点^[8],

[收稿日期] 2016-10-17; [修订日期] 2017-04-21。

[作者简介] 杨海明(1980—), 男, 辽宁省沈阳市人, 博士, 副教授, 电话 0412-5929629, 电邮 yanghaimng80@sina.com。联系人: 赵小彤, 电话 18841259929, 电邮 xiaotongzhao2014@163.com。

[基金项目] 国家自然科学基金青年科学基金项目(51308276, 51102126); 辽宁省教育厅优秀人才项目(二层次2015055); 辽宁省自然科学基金项目(2015020634)。

被称为清洁处理法或环境友好型技术^[9], 在废水处理领域越来越受到人们的重视^[10-13]。

目前, 应用电化学法降解氯代有机物的研究较为热门, 但以三氯乙酸作为研究对象, 并从催化电极的制造到机理和动力学原理进行全面研究的文章很少。

本工作采用非电沉积法制备了钯负载泡沫镍电极, 采用SEM技术对其进行了表征, 并以其为阴极、铂丝为阳极进行了电化学还原三氯乙酸的研究, 考察了工艺条件对三氯乙酸降解效果的影响, 并对反应动力学和反应机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

三氯乙酸、氯化钯、无水硫酸钠、盐酸、硫酸: 分析纯; 氯化钠: 优级纯; 泡沫镍: 纯度99.9%, BET比表面积(1.2217 ± 0.1296) m^2/g 。

待处理水溶液: 用三氯乙酸、电解质和高纯水配制, 三氯乙酸浓度为5 mmol/L; 根据前期实验结果选择硫酸钠为电解质, 浓度20 mmol/L。

Agilent 1100型高效液相色谱仪: 美国安捷伦公司; ; LC-20A型离子色谱仪: 日本岛津公司; Sigma HD型场发射扫描电子显微镜: 德国蔡司公司; HSPY-36-03型直流电源: 北京汉晟普源科计有限公司; 85-1型磁力搅拌器: 河南予华仪器有限责任公司; DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器: 河南予华仪器有限责任公司; HH-S型数显恒温水浴锅: 常州翔天实验仪器厂; ESJ200-4型电子天平: 沈阳龙腾电子有限公司; PHS-2F型pH计: 上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 钯负载泡沫镍电极的制备

采用非电沉积工艺制备负载电极^[14]: 首先将泡沫镍剪成2.5 cm × 2.0 cm的长方形电极片, 在10% (w) 硫酸溶液中浸泡90 min以除去表面氧化层, 取出后用高纯水漂洗干净; 称取适量氯化钯粉末, 加入15 mL高纯水, 滴加两滴25% (w) 浓盐酸, 置于50 °C水浴中进行初步溶解; 称取0.070 1 g (30 mmol/L) 氯化钠, 与氯化钯初步溶解液混合稀释至40 mL, 制成非电沉积液; 向上述非电沉积液中加入泡沫镍电极片, 在20 °C水浴中进行负载, 搅拌转速20 r/min, 负载过程中黄色澄清的氯化钯溶液逐渐接近于无色澄清, 泡沫镍银白色表面逐渐

变为黑色钯沉积层。

1.2.2 电解实验

实验在自制圆柱形石英电解槽(内径4.8 cm)中进行, 如图1所示。加入待处理水溶液70 mL, 阳极为铂丝(直径0.6 mm), 阴极为钯负载泡沫镍电极, 与直流电源相连接, 阴极浸入液面深度为12.5 mm, 浸入液面电极最大横截面积为2.5 cm^2 。在反应开始前, 以5 mL/min流量向溶液中通入高纯氩气30 min以脱除溶解氧。开启电源, 保持电流为10 mA, 进行电解实验, 每隔一段时间取样测定。

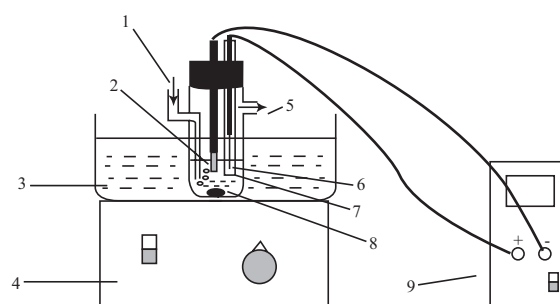


图1 电解实验装置图

1 氩气通入口; 2 阴极; 3 冰水浴; 4 磁力搅拌器; 5 氩气出口; 6 阳极; 7 离子交换膜; 8 转子; 9 直流电源

1.3 分析方法

采用高效液相色谱(HPLC)仪(KC-811柱, 最大吸收波长210 nm)测定反应后三氯乙酸的浓度, 计算其降解率。采用离子色谱仪(GA3柱)测定反应液中Cl⁻的浓度, 计算氯原子脱除率。采用SEM技术对电极进行表征。采用HPLC法^[15]对中间产物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 电极的表征结果

电极的SEM照片见图2。由图2可见: 未负载钯的泡沫镍电极表面较为光滑平整; 钯负载量为4.5 mg/cm^2 (几何面积, 下同)时电极片表面呈凹凸状, 且金属钯不仅生长出了立方体状晶型, 还生长出比表面积更高的针叶状晶型, 电极片的比表面积提高, 此时电极表面有大量钯金属与镍金属相接触, 形成Pd/Ni双金属结构的活性点位; 当钯负载量增至10.5 mg/cm^2 时, 电极表面钯负载密集, 表面针叶状晶型被完全覆盖, 且凹凸程度下降, 所形成的Pd/Ni双金属结构的活性点位减少。Pd/Ni双金属活性点位被认为在还原脱氯过程中起重要作用^[14]。

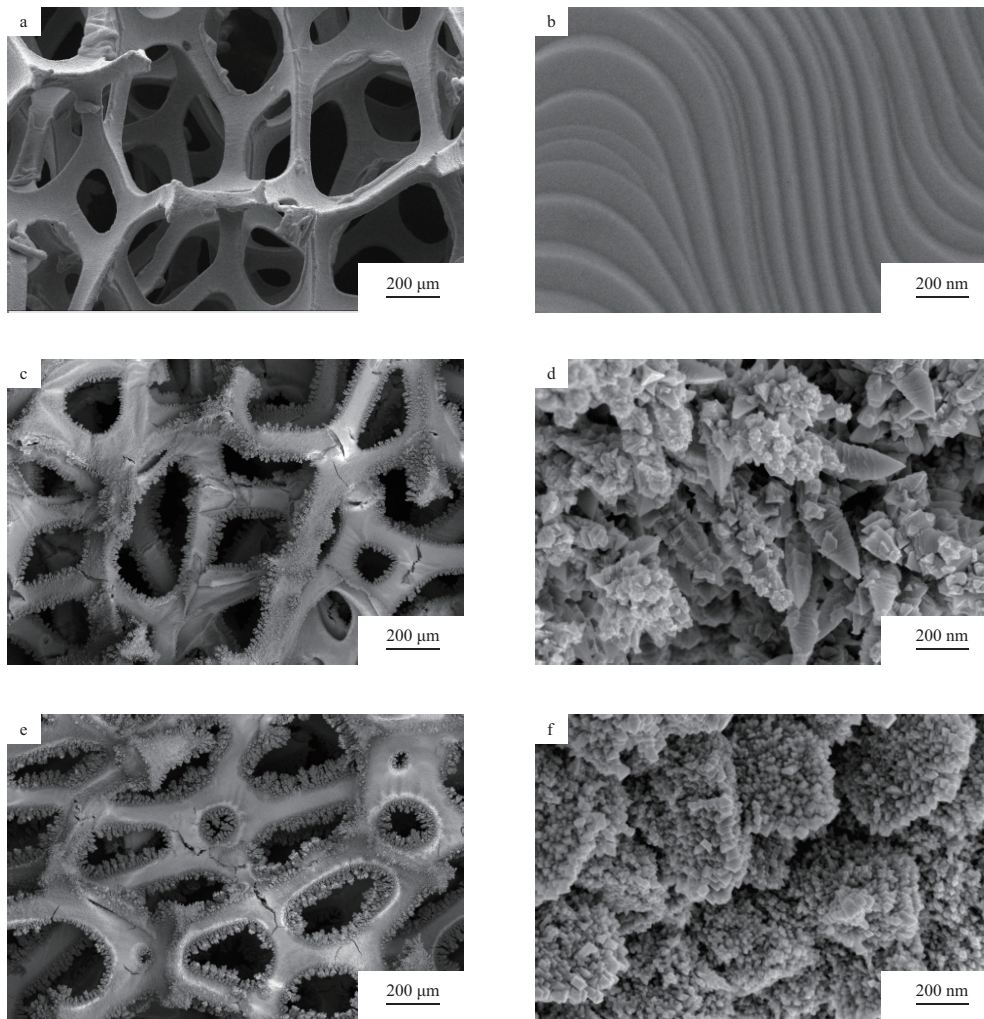


图2 电极的SEM照片
钯负载量/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$): a 0; b 0; c 4.5; d 4.5; e 10.5; f 10.5

2.2 电解温度对三氯乙酸降解率的影响

采用钯负载量为 3.5 mg/cm^2 的电极片, 电解温度对三氯乙酸降解率的影响见图3。

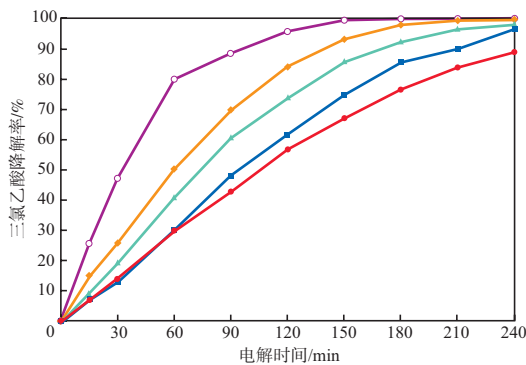


图3 电解温度对三氯乙酸降解率的影响
电解温度/ $^{\circ}\text{C}$: ● 4; ■ 10; ▲ 20; ◆ 30; ○ 40

由图3可见: 三氯乙酸的降解率随电解温度的升高而上升; 20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 经过240 min的恒流电

解, 三氯乙酸的降解率为97.93%; 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 三氯乙酸降解率在210 min时即达99.40%; 温度升至40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 经过150 min电解, 三氯乙酸降解率即达99.38%, 210 min即可完全降解。从反应动力学角度考虑, 反应温度升高使得电解液中活化 H^+ 数目增多, 且 H^+ 运动加剧, 更利于 H^+ 传质到电极表面, 还原生成活性氢原子, 从而提高了三氯乙酸的还原速率^[18]。

2.3 钯负载量对三氯乙酸降解率的影响

将电解温度定为20 $^{\circ}\text{C}$, 钯负载量对三氯乙酸降解率的影响见图4。由图4可见: 经过240 min的恒流电解, 未负载的泡沫镍电极对三氯乙酸的降解率仅为24.03%; 随着钯负载量的增加, 三氯乙酸的降解率先升后降, 在钯负载量为 4.5 mg/cm^2 时降解率出现峰值99.76%。实验中观察到, 未负载钯的泡沫镍电极电解时大量析氢, 而电极析氢量随钯负载

量的增加而减少。这是因为钽的储氢性能高于镍，提高了电极的储氢性能。由图2已知，钽负载后提高了电极表面的比表面积，增加了活性点位，且电极储氢性能的提高可减少析氢气泡对传质的影响，故三氯乙酸的降解率提高。而当钽负载量达到一定程度后，由图2已知，过多的钽颗粒将前期负载的钽颗粒覆盖，反而使电极表面比表面积减小，活性点位减少，因而导致三氯乙酸降解率出现下降。另外，实验结果表明，当钽负载量为4.5 mg/cm²时，20 ℃下的三氯乙酸降解效果已令人满意，在实际应用中，从操作性和经济角度考虑电解温度不宜过高，将其设为20 ℃即可。

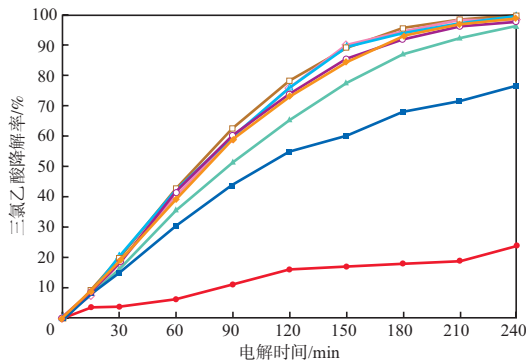


图4 钽负载量对三氯乙酸降解率的影响
钽负载量/(mg·cm⁻²): ● 0; ■ 0.5; ▲ 1.5; ◆ 2.5;
○ 3.5; □ 4.5; △ 5.5; ◇ 6.5

经过240 min的恒流电解后，通过溶液中Cl⁻浓度的测定，得到氯原子脱除率为73.86%。

2.4 反应动力学分析

为探讨三氯乙酸电化学还原反应的动力学原理，在电解温度为40 ℃、电极片钽负载量为3.5 mg/cm²的条件下，考查反应过程中Cl⁻及三氯乙酸浓度与电解时间的关系，结果见图5。

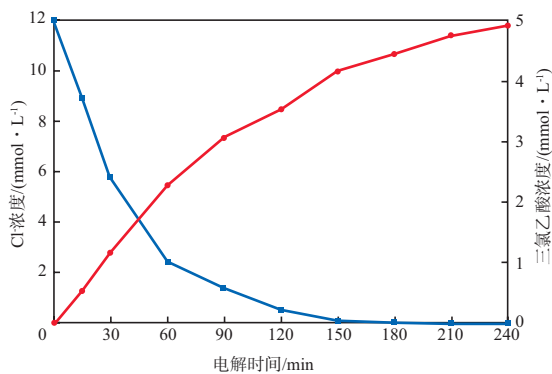


图5 Cl⁻及三氯乙酸浓度与电解时间的关系曲线
● Cl⁻; ■ 三氯乙酸

由图5可见，三氯乙酸浓度与电解时间的关系曲线呈指数函数形式，因此推测三氯乙酸电解脱氯过程符合拟一级反应动力学方程(见式(1))。

$$\ln(c_0/c) = kt \tag{1}$$

式中： t 为电解时间，min； c_0 和 c 分别为反应初始和 t 时刻的三氯乙酸浓度，mmol/L； k 为一级反应动力学常数，min⁻¹。

将图5的实验数据按式(1)进行拟合，得到 k 为0.025 8 min⁻¹， R^2 为0.995 5，拟合方程为 $y=0.025 8x-0.037 3$ 。说明三氯乙酸电化学还原反应符合拟一级反应动力学。

根据文献[16]可推导出三氯乙酸脱氯反应符合式(2)。

$$\ln[(c_{Cl_0}-c_{Cl})/c_{Cl_0}] = -tk_{dCl} \tag{2}$$

式中： c_{Cl_0} 和 c_{Cl} 分别为反应初始和 t 时刻的Cl⁻浓度，mmol/L； k_{dCl} 为脱氯速率，min⁻¹。

将图5的实验数据按式(2)进行拟合，得到 $k_{dCl}=0.007 2$ min⁻¹， $R^2=0.995 8$ ，拟合方程为 $y=0.007 2x-0.001 9$ 。说明反应过程中三氯乙酸上未脱除氯原子的浓度($c_{Cl_0}-c_{Cl}$)变化符合拟一级反应动力学。

2.5 反应机理探讨

本研究探讨三氯乙酸还原反应机理，借鉴之前同类型研究的机理探讨方法^[17-19]。通过观察三氯乙酸电化学还原过程中水样的HPLC谱图(见图6)可知，三氯乙酸在降解过程中会生成3种产物，与标准样谱图对比可知3种产物分别为二氯乙酸、氯乙酸和乙酸。

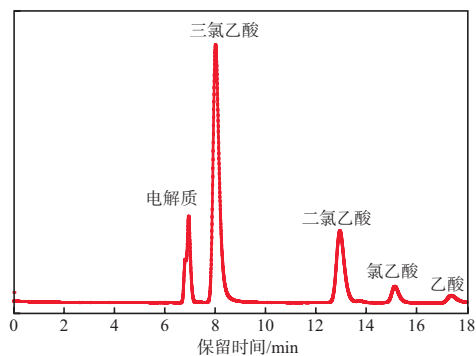


图6 三氯乙酸电化学还原过程中水样的HPLC谱图

由图5可知，反应过程中随着三氯乙酸浓度的下降Cl⁻浓度不断上升，且当三氯乙酸完全降解时Cl⁻浓度为11.771 mmol，氯原子脱除率达78.47%。结合图5和图6，推断三氯乙酸的降解过程实质上是一个逐级脱氯过程。三氯乙酸脱氯界面反应机理

见图7。图中：ads代表催化剂表面，solv代表溶液中； $n=1, 2, 3$ 。溶液中的三氯乙酸被吸附到电极表面，钯颗粒上生成的强还原性活性氢攻击三氯乙酸的一个氯原子，从而使三氯乙酸脱去一个氯原子在溶液中生成二氯乙酸；同理，生成的二氯乙酸吸附到电极表面，再脱去一个氯原子生成氯乙酸；最后，氯乙酸再脱去一个氯原子生成乙酸。

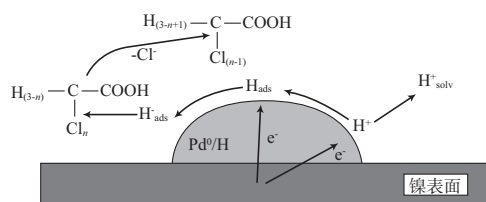


图7 三氯乙酸脱氯界面反应机理

3 结论

a) 钯负载泡沫镍电极具有较高的比表面积和良好的储氢性能。

b) 以20 mmol/L硫酸钠为电解质，在电解温度为20 ℃、钯负载量为4.5 mg/cm²的条件下恒流(10 mA)电解240 min，三氯乙酸降解率达99.76%，氯原子脱除率达73.86%。

c) 三氯乙酸的电化学还原反应过程以及三氯乙酸上未脱除氯原子浓度的变化均符合拟一级反应动力学方程。

d) 推测三氯乙酸是按照三氯乙酸→二氯乙酸→氯乙酸→乙酸的顺序逐步脱去氯原子的。

参 考 文 献

- [1] 卞战强, 毛月英, 田向红, 等. 饮用水中三氯乙酸的紫外光降解研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(2): 67-69.
- [2] 卞战强, 毛月英, 田向红, 等. 铜锌内电解法降解水中三氯乙酸的研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12): 105-108.
- [3] 李玉平, 曹宏斌, 张懿. 生物电催化方法处理三氯乙酸的研究[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 55-58.
- [4] 刘佳, 陈咏梅, 李天玉, 等. 镍盐溶液活化海绵铁加速三氯乙酸降解的研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2010, 37(3): 35-40.
- [5] 华南平, 吴遵义, 杜玉扣, 等. Pt、N共掺杂TiO₂在可见光下对三氯乙酸的催化降解作用[J]. 物理化学学报, 2005, 21(10): 1081-1085.
- [6] 解庆范, 陈楷翰, 陈延民, 等. Fe/Cu催化内电解-Fenton法联合处理三氯乙酸废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(3): 45-48.
- [7] 楚文海, 高乃云, 赵世霞, 等. Fe/Cu催化还原去除饮用水消毒副产物三氯乙酸[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2009, 37(10): 1355-1359.
- [8] 常凌飞, 刘有智, 高璟. 电化学方法处理含酚废水的研究进展[J]. 当代化工, 2011, 40(1): 85-87.
- [9] Panizza M, Bocca C, Cerisola G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants[J]. Water Res, 2000, 34(9): 2601-2605.
- [10] Gandini D, Mahé E, Michaud P A, et al. Oxidation of carboxylic acids at borondoped diamond electrodes for wastewater treatment[J]. J Appl Electrochem, 2000, 30(12): 1345-1350.
- [11] Ventura A, Jacquet G, Bermond A, et al. Electrochemical generation of the Fenton's reagent: Application to atrazine radiation[J]. Water Res, 2002, 36(14): 3517-3522.
- [12] Shen Z, Wang W, Jia J, et al. Catalytically assisted electrochemical oxidation of dye red B[J]. Water Environ Res, 2002, 74(2): 117-121.
- [13] 张显峰, 王德军, 赵朝成, 等. 三维电极电催化氧化法处理废水的研究进展[J]. 化工环保, 2016, 36(3): 250-255.
- [14] 杨波. 基于钯修饰电极的多氯联苯电催化还原脱氯研究[D]. 北京: 清华大学, 2007.
- [15] 李莉, 刘斌, 赵慧琴. 超高效液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中二氯乙酸和三氯乙酸[J]. 实用预防医学, 2016, 23(2): 229-231.
- [16] Tsyganok A I, Yamanaka Ichiro, Otsuaka Kiyoshi. Pd-Loaded carbon felt as the cathode for selective dechlorination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(11): 3844-3850.
- [17] 徐颖华, 马昊, 刘奇, 等. 三氯乙酸在活性银阴极上的电还原脱氯[J]. 化工学报, 2008, 59(S1): 43-46.
- [18] 李勇竟, 郑妹凤, 张丽珺. 英蓝超滤直接进样离子色谱法测定生活饮用水中的二氯乙酸、三氯乙酸和草甘膦[J]. 现代预防医学, 2015, 42(22): 4194-4195, 4199.
- [19] 钟新林. 离子色谱法测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸及三氯乙酸[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1422-1423.

(编辑 魏京华)