

SPE 阴离子交换膜技术电解制备 FeO_4^{2-} 及其降解脱色性能的研究

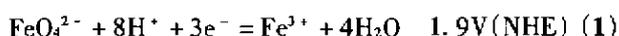
林智虹 郑晓虹 陈日耀 郑曦 曲跃文 陈震*

(福建师范大学实验中心, 福州 350007)

关键词: 高铁酸盐 无机絮凝剂 电化学合成 离子交换膜技术
分类号: O614.81*1 TQ314.253

絮凝过程是水的净化与工业废水处理的重要技术单元。在低分子量的无机絮凝剂如铝、铁的氯化物和硫酸盐的基础上, 近年来高分子无机絮凝剂的开发研究已成为热点^[1,2]。其中分子量在 10^5 以上的聚合氯化铝 (PAC)^[3], 聚合硫酸铁 (PFS)^[4], 铝铁共聚型无机高分子絮凝剂如聚合氯化铝铁 (PAFC)^[5] 的研究开发也已取得长足的进步。这些无机絮凝剂在水溶液中, 以羟基 (-OH) 架桥形成多核络离子, 通过粘附、交联作用达到使微粒凝聚沉降的目的。

本文研究报道的以电化学方法在阳极电解生成的 FeO_4^{2-} , 在微粒粘附、凝聚、沉降的同时兼具有氧化降解的特性。正六价的铁酸盐是强的氧化剂^[6], 在酸性溶液中其氧化还原电位高达 1.9V, 在碱性溶液中氧化还原电位为 0.9V, 还原后生成的氢氧化铁具有吸附和絮凝作用。



但由于高铁酸根在酸性溶液中是强氧化剂, 因此一般的氧化剂很难将 Fe^{3+} 氧化为成 FeO_4^{2-} 。本研究以固体聚合物电解质 (SPE) 阴离子交换膜为阴阳室之间的隔膜。阴离子交换膜有效地阻止了 FeO_4^{2-} 向阴极室的扩散; 与此同时从阴极室渗透入阳极室的 OH^- 离子及时地补充了阳极室中生成 FeO_4^{2-} 时的 OH^- 的消耗。并以分光光度法研究 FeO_4^{2-} 对染料的降解脱色行为。

1 实验部分

1.1 实验电解池

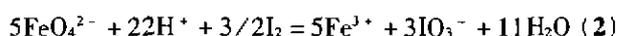
以铂为阴极, 铁为阳极, 阴阳两极的表观面积为 6cm^2 , 以饱和 NaOH 溶液为电解液, 以 Nafion 117 阴离子交换膜为隔膜, 电解前将该膜浸泡于 NaOH 溶液中一昼夜, 使 OH^- 离子进入膜中, 以置换出膜中的对离子。

1.2 阴离子交换膜的渗透性

在阳极室中注入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液, 在阴极室中注入饱和的 NaOH 溶液。在不同的电流密度下测定从阴极室中渗透到阳极室中 OH^- 浓度随时间的变化, 用 HCl 溶液滴定, 酚酞为指示剂。

1.3 高铁酸盐 FeO_4^{2-} 的浓度测定

电解槽阳极室中生成的高铁酸盐 FeO_4^{2-} 的浓度测定是以电解液滴定酸性碘酒精溶液, 以淀粉为指示剂, 滴定终点时溶液从蓝色变为无色。该滴定的氧化还原反应方程式如下:



1.4 高铁酸盐 FeO_4^{2-} 的降解脱色反应

以酸性铬蓝模拟有机染料废水, 酸性铬蓝量为 $200\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以上海分析仪器厂出品的 721GW 型分光光度计对经阳极液处理后的溶液作吸光度的分析, 以研究该电解液中 FeO_4^{2-} 的降解脱色效果。 FeO_4^{2-} 的浓度为 $5.42 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试液取样后在容量瓶中稀释, 而后移入玻璃比色槽中。

2 结果与讨论

2.1 阳极室中电生成高铁酸盐 FeO_4^{2-} 的主要反应历程

收稿日期: 2001-06-29。收修改稿日期: 2001-09-03。

福建省教育厅资助项目 (No. JA00153)。

* 通讯联系人。E-mail: zc1224@publ.fz.fj.cn

第一作者: 林智虹, 女, 22 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机多聚物的合成与应用。

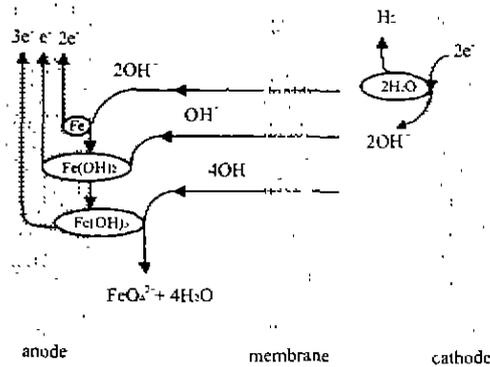
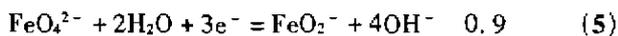
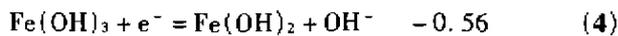
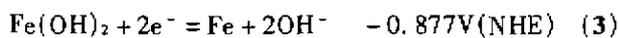


图 1 以 SPE 阴离子交换膜为隔膜电生成 FeO_4^{2-} 的主要反应历程示意图

Fig. 1 Main procedures of electro-generated FeO_4^{2-} by SPE anion exchange membrane as separator

如图 1 所示, 阳极室中电生成高铁酸盐 FeO_4^{2-} 的反应是多电子的反应, 其中包括了零价铁在阳极上失电子与 OH^- 络合, 脱水等复杂的电极反应过程。但从电极电位看, 其主要历程是三步串联的电化学反应。在碱性介质中, 首先是铁原子失去 2 个电子, 在电极界面上生成 2 价的氢氧化亚铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 而后再失去 1 个电子生成 3 价的氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 接着是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在电极界面上进一步被氧化, 生成紫红色的 FeO_4^{2-} , 其电极反应方程式与电极电位如下所示:



在反应式 (3)、(4)、(5) 中均消耗 OH^- , 由此可见要保证 5 式能顺利进行, 及时对阳极室中补充足量的 OH^- 离子是使反应能继续下去的关键。而阴极是析氢反应, 因此在阴极溶液中生成 OH^- 离子, 补充了

向阳极中渗透的 OH^- 离子的损耗, 从而保持了 OH^- 离子浓度的稳定。

2.2 OH^- 离子在阴离子交换膜中的渗透性

图 2 是 Nafion 117 胺型 SPE 阴离子交换膜结构的示意图。该膜是由疏水的 $-(\text{CF}_2)_n-$ 骨架部分和亲水的胺基 $(-\text{NH}_3^+)$ 部分组成。当膜浸入碱性溶液中后, 在静电的作用下, OH^- 离子进入膜中, 使膜呈强碱性。在电场的作用下, OH^- 离子的传输速度明显加快, 如图 3 所示。图 3 为在充满中性的 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液的阳极室内测得的 OH^- 浓度, 从阴极室通过阴离子交换膜渗透入阳极室的 OH^- 浓度随着电流密度的提高迅速提高。如图中曲线 \blacktriangle 所示, 当电极上通过 $5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流时, 在实验的头 1.5 小时, 阳极室内的 OH^- 离子浓度迅速上升, 而后趋于平缓。从理论计算得知, 当通过 25mA 、1 小时电流, 以 100% 电流效率计, 每生成 $1.5 \times 10^{-4}\text{mol}$ FeO_4^{2-} 时应消耗 $1.25 \times 10^{-3}\text{mol}$ 的 OH^- , 而从图 3 可知, 在 $5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流下仅需 1 小时从阴极室输入阳极室中的 OH^- 浓度即已达到 0.12mol , 因此可以说, 该阴离子交换膜能有效地在电解全过程中将阳极室的电解液维持在强碱性的状态下, 以保证 FeO_4^{2-} 电生成反应的进行。

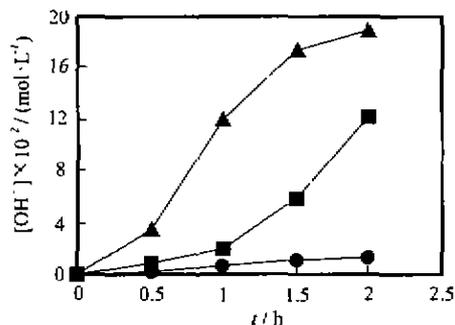


图 3 不同电流密度下阳极室中 OH^- 浓度的变化

Fig. 3 Changes of OH^- concentration in anode chamber under different current densities

Current density ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) \blacktriangle : 5, \blacksquare : 3, \bullet : 0

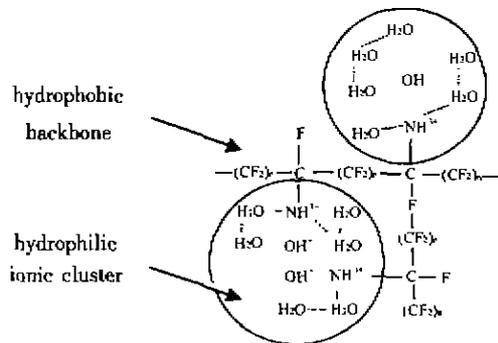


图 2 阴离子交换膜示意图

Fig. 2 Schematic diagram of SPE anion exchange membrane

2.3 稳态极化工作曲线

阳极上电生成 FeO_4^{2-} 的稳态极化工作曲线如图 4 所示。曲线出现二段的斜率, 当表观电流密度小于 $30\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电极电位较低, 曲线的斜率也较缓, 其后随着电解电流密度的上升, 电极电位随之增大。从电极电位看, 电极在第一段上工作时, 平均电极电位 0.68V (vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$)。此时可以观察到电极周围的溶液呈紫红色 (六价铁的颜色), 且有细小

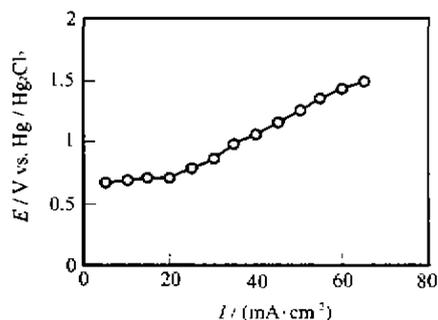


图 4 阳极稳态极化曲线

Fig. 4 Anodic steady state polarization curve

的气泡生成(O_2)。由此可见,在生成高铁 FeO_4^{2-} 的同时即伴随有析出氧气的副反应,在碱性介质中析氧电位为 0.4V:



电极在第二段上工作时(此时电极电位大于 0.9V vs. Hg/Hg_2Cl_2),在电解槽中同时观察到有大量的气泡(O_2)冒出,由此可知,此时在阳极上发生的析出氧的副反应加剧,因此电解制备高铁时应将电解电流密度控制在第一斜率段上。图 5 是与之相应的各电流密度下测得的槽电压变化曲线。图 5 与图

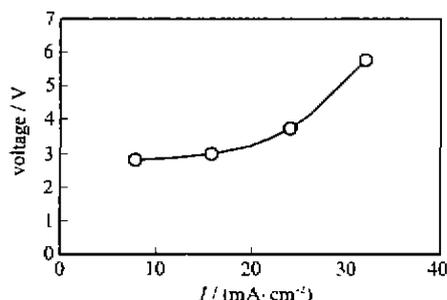
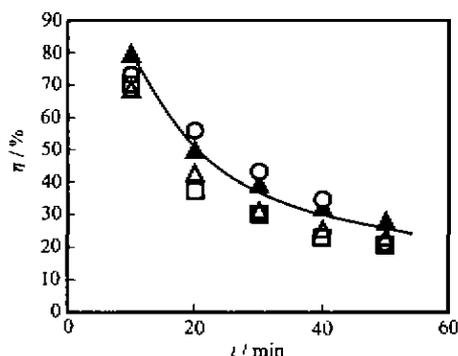


图 5 槽电压与电解电流密度

Fig. 5 Cell voltage under different current densities

图 6 电解过程中 FeO_4^{2-} 电流效率的变化Fig. 6 Current efficiencies of FeO_4^{2-} in electrolysis process current densities($mA \cdot cm^{-2}$) \square : 32, Δ : 24, \blacktriangle : 16, \circ : 8

4 的变化趋势完全相同,电解电流密度在 $25mA \cdot cm^{-2}$ 前槽电压较低,而后随电解电流密度的增大而迅速增大。

图 6 是各电解时间时测得的不同电流密度下生成 FeO_4^{2-} 的电流效率。在电解的头十分钟电流效率均可达 70% 以上,此后随着电解时间的增长而下降。电解 1 小时后电流效率下降的趋势趋于平缓,电流效率维持在 25% 左右。

2.4 FeO_4^{2-} 的脱色效果及脱色反应动力学速率常数的测定

图 7 是酸性铬蓝的可见光谱图,酸性铬蓝在 510nm 处有一最大的吸收峰。图 8 是经过 FeO_4^{2-} 处理后的可见吸收光谱,从图中可见,经过高铁酸盐 FeO_4^{2-} 处理后,酸性铬蓝的可见光吸收迅速减弱,但因为高铁酸盐离子在不同的 pH 值下的氧化性有很大的差异,在酸性溶液中,它的氧化电位高达 1.9V(方程式 1),而在碱性溶液中,它的氧化电位仅 0.9V(方程式 5),因此依处理溶液的酸碱性的差异,处理的效果也各不相同。在碱性溶液中(pH = 10, \circ)处理液呈淡黄色(Fe^{3+}),可见光吸收的减弱也较为平缓。在酸性溶液中(pH = 5, \square),可见光吸收的减弱较迅速,显示出良好的降解脱色效果。为了增大高铁离子的絮凝效果,在高铁溶液中溶入金属铝($1g \cdot L^{-1}$),使其生成 $FeO_4^{2-}/Al(OH)_3$ 混凝剂(Δ),后者表现出极佳的降解脱色效果,处理液呈无色透明的液体。其它染料如甲基橙、铬黑 T 经过 $FeO_4^{2-}/Al(OH)_3$ 混凝剂处理后均取得良好的降解脱色效果。

对于紫外可见光的吸收,根据 Beer 定律:

$$A = KC \quad (7)$$

式中 A 为吸光度, C 为被测溶液的浓度, K 为吸收

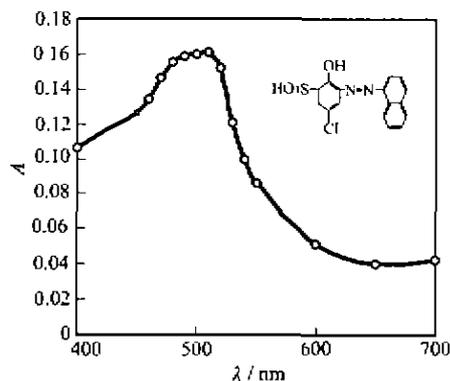


图 7 酸性铬蓝的可光谱图

Fig. 7 Visible spectrum of acid chrome blue

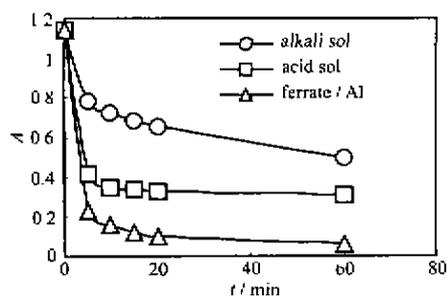
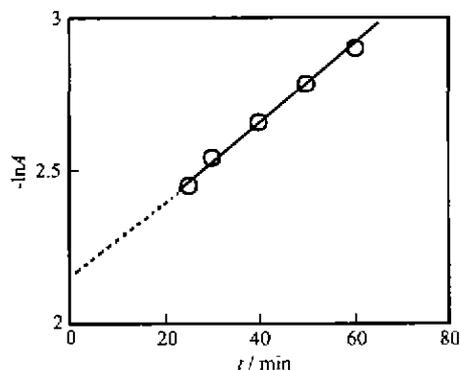


图 8 降解过程中酸性铬蓝可见光吸收的变化

Fig. 8 Visible absorbance of acid chrome blue in degradation process

图 9 以 $-\ln A \sim t$ 曲线测定酸性铬蓝降解的速率常数Fig. 9 Determination of degradation rate constant of acid chrome blue by $-\ln A \sim t$ curve

系数,为一常数。因此某一时刻的吸光度 (A_t) 与初始时的吸光度 (A_0) 的比等于其浓度比^[7]:

$$A_t / A_0 = C_t / C_0 \quad (8)$$

从测试溶液的吸光度的变化可以判定反应的进程随时间的变化。图 9 是酸性铬蓝经 $\text{FeO}_4^{2-} / \text{Al}(\text{OH})_3$ 混凝剂处理后吸光度 (即浓度) 随时间的变化曲线。以 $-\ln[\text{Dye}]_t$ 对时间作图为一曲线,与一级反应动力学的表征相符:

$$\ln[\text{Dye}]_t = -kt + \ln[\text{Dye}]_0 \quad (9)$$

据此判定,以 $\text{FeO}_4^{2-} / \text{Al}(\text{OH})_3$ 混凝剂对酸性铬蓝的降解过程是一级反应,从直线的斜率可求得该反应的速率常数 k 等于 $7.8 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 。

3 结 论

实验表明用 Nafion 阴离子交换膜可有效地传输 OH^- 离子以保证电解生成 FeO_4^{2-} 反应的顺利进行。稳态极化曲线的测定结果表明,当电解电流密度低于 $30 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时可以使 FeO_4^{2-} 生成反应的电流效率保持在较高的水平。酸性铬蓝经过 FeO_4^{2-} 处理后的可见吸引光谱分析表明,高铁溶液具有良好的脱色降解效果。 $\text{FeO}_4^{2-} / \text{Al}(\text{OH})_3$ 混凝剂对酸性铬蓝的降解过程是一级反应,该反应的速率常数 k 等于 $7.8 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Parker D. R., Bertsch P. M. *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, **26** (5), 914.
- [2] Langer S. J., Klute R., Hahn H. H. *Water Sci. and Tech.*, **1994**, **30**(8), 129.
- [3] Letterman R. D., Iyer D. R. *Environ. Sci. Technol.*, **1985**, **19**, 673.
- [4] HONG Jin-De (洪金德) *Huagong Jinzhan (Chinese Chem. Indus. and Engine. Prog.)*, **2001**, **20**(3), 33.
- [5] LUAN Zhao-Kun (栾兆坤), LIU Zhen-Ru (刘振儒), ZHAO Chun-Lu (赵春禄) *Huanjing Huaxue (Chinese J. Environ. Chem.)*, **1997**, **16**(6), 546.
- [6] ZHU Yuan-Bao (朱元保), SHEN Zi-Shen (沈子琛), ZHANG Chuan-Fu (张传福) *Handbook of Electrochemical Data*, Changsha: Hunan Science Press, **1985**, p228.
- [7] Shurvell H. F. *J. Chem. Educ.*, **1966**, **43**(10), 555.

Electro-generated FeO_4^{2-} using SPE Anion Exchange Membrane Technique and Studies of its Decolorization and Degradation Properties

LIN Zhi-Hong ZHENG Xiao-Hong CHEN Ri-Yao ZHENG Xi QU Yao-Wen CHEN Zhen*

(*Experiment Center, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

The electro-chemical process to produce sodium ferrate flocculent using solid polymer electrolyte (SPE) anion exchange membrane as separator has been described. Ferrate having a high redox potential (1.9V in acid solution) has been used as an oxidant in treatment of dye wastewater. The OH^- transfer rate from the cathodic chamber to the anodic chamber and the steady state polarization have been investigated. Results show that both of the degradation and decolorization of dye, acid chrome blue are efficient. It is a first order reaction with a rate constant: $k = 7.8 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

Keywords: ferrate inorganic flocculent electrochemical synthesis
technique of ion exchange membrane