

doi: 10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.008

# 钢渣粒子电极三维电催化法处理模拟印染废水

王昭阳<sup>1</sup>, 齐晶瑶<sup>1</sup>, 王博<sup>1</sup>, 冯岩<sup>1,2</sup>, 李科<sup>1,3</sup>

(1.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2.济南大学 土木建筑学院, 250022 济南; 3.吉林建筑大学 市政与环境工程学院, 130118 长春)

**摘要:** 为提高钢渣的综合利用率,同时降低三维电催化技术中粒子电极的制备成本,利用钢渣制备出具有一定磁性的钢渣粒子电极.利用扫描电镜和振动样品磁强计对钢渣粒子电极的磁性与表面形貌进行了定性和定量表征,其磁饱和强度为  $1.6386 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ .在设计好的三维电催化氧化系统中,研究其处理模拟印染废水的性能.结果表明:利用磁性钢渣粒子电极的三维电催化氧化系统降解模拟印染废水中罗丹明 B 的最佳条件为初始质量浓度  $5 \text{ mg/L}$ ,槽电压  $5 \text{ V}$ ,初始 pH 为 4,支持电解质投加浓度为  $0.15 \text{ mol/L}$ .

**关键词:** 钢渣;磁性粒子电极;三维电催化氧化系统;罗丹明 B;电芬顿作用

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2015)08-0038-05

## A three dimensional electrochemical oxidation reactor based on magnetic steel slag particle electrodes for printing/dyeing wastewater treatment

WANG Zhaoyang<sup>1</sup>, QI Jingyao<sup>1</sup>, WANG Bo<sup>1</sup>, FENG Yan<sup>1,2</sup>, LI Ke<sup>1,3</sup>

(1.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, 250022 Jinan, China;

3. School of Municipal and Environmental Engineering, Jilin Jianzhu University, 130118 Changchun, China)

**Abstract:** To control the production cost of the particle electrodes, a novel particle electrode was prepared using the steel slag, which has certain magnetism and could be applied for the dyeing wastewater treatment. The steel slag particle electrodes, with a saturation magnetic induction of  $1.6386 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ , were characterized by SEM and VSM. Moreover, the prepared magnetic particle electrodes were utilized in a three-dimensional electrochemical oxidation system for simulative printing/dyeing wastewater treatment. Experimental results showed that the optimal parameters were: initial concentration of the solution of  $5 \text{ mg/L}$ , initial pH value of 4, applied voltage of  $5 \text{ V}$ , and concentration of the supporting electrolyte of  $0.15 \text{ mol/L}$ .

**Keywords:** steel slag; magnetic particle electrodes; three-dimensional electrochemical oxidation system; rhodamine B; electro-Fenton

目前,我国钢渣多用于建筑材料或者烧结矿时的助剂<sup>[1-2]</sup>,较少见将钢渣用于污水处理等环保领域的报道.钢渣富含 Fe、Mn 等金属,同时含有大量的 CaO 和 MgO<sup>[3-6]</sup>.钢渣中这些金属与金属氧化物的存在,若遵从“以废治废”的理念,以钢渣为原料制备粒子电极,用于三维电催化技术处理废水的实际工作中,既

能够提高污水处理效率,又能够解决大量钢渣作为废料的安全隐患,提高钢渣的综合利用率.

电化学催化技术作为一种高级氧化技术,早已证明对于水中有机物具有高效的去除作用,相对于传统的物化、生化等污水处理方法,三维电催化技术具有处理效率高、无二次污染、参数可控性强等优势<sup>[7]</sup>,其特殊的单元结构又进一步弥补了传统电化学催化技术存在的电流效率低、电极面积小等缺点.过去的几十年中,三维电催化技术在化工废水<sup>[8]</sup>、制药废水<sup>[9]</sup>、印染废水<sup>[10]</sup>等不同类型有机废水的处理中均有应用.在三维电催化技术中,粒子电极的选择与制备是影响电催化效率的一个关键因素,能作为粒子电极的材料主要有炭材料<sup>[11-14]</sup>及负载的金属或金属氧化物<sup>[15-17]</sup>.为了发挥三维电催化技术的

收稿日期: 2014-10-12.

基金项目: 国家自然科学基金(51178142);哈尔滨市科技创新人才研究专项基金(RC2013XK015009);山东省自然科学基金(ZR2012EEL21);山东省高等学校科技计划项目(J14LG02);山东省科技发展计划政策引导类项目立项计划(2013YD17003).

作者简介: 王昭阳(1986—),男,博士研究生;  
齐晶瑶(1960—),女,教授,博士生导师.

通信作者: 齐晶瑶, qjy\_hit@hotmail.com.

优势,选择粒子电极时应注重提高粒子电极的导电性和催化性能,同时降低粒子电极的制备成本.钢渣作为一种固体废弃物,很好地解决了其他粒子电极材料成本高、制备过程复杂的问题.本实验以钢渣为原料,制备出了具有磁性的钢渣粒子电极,对其表面形貌与磁性进行了表征,并将制备出的粒子电极运用到三维电化学氧化系统中进行模拟印染废水的处理,研究了其处理模拟印染废水的影响因素.

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验所用原料为炼钢厂炼钢产生的废渣,钢渣取自山东莱芜钢铁厂,取回实验室后先用蒸馏水进行清洗,尽量洗去由于长时间堆放而附着在块状钢渣表面的尘土以及石灰等杂质.实验用主要药品有罗丹明 B、无水硫酸钠(分析纯,天津永大化学试剂有限公司)、冰醋酸(分析纯,天津富宇精细化工有限公司)、氢氧化钠(天津欧博凯化工有限公司).

### 1.2 磁性粒子电极的制备

粒子电极的制备方法<sup>[18-19]</sup>:经过清洗和浸泡的块状钢渣在 110 °C 下烘干后,利用球磨机磨成粉末,作为制备粒子电极的主要材料.随后,将钢渣粉末与黏土、成孔剂按照一定的比例混合,再滚制成粒径在 3~5 mm 的小球,然后在管式炉中以 1 000 °C 的高温烧结 30 min.经过 X 射线荧光光谱分析知,制备好的钢渣粒子电极主要组成元素为 Si、Fe、Ca、Mg、Mn,同时含有少量的 P、S、Na 等元素.

### 1.3 实验装置

模拟印染废水的处理在如图 1 所示的静态小型电解池(长 80 mm,宽 40 mm,高 30 mm)中进行,电解池中所用电极阳极为铂电极,阴极为不锈钢,电极阴阳极间距为 4 cm,电极面积铂电极为 0.5 cm<sup>2</sup>,不锈钢片为 9.4 cm<sup>2</sup>.将制备好的磁性钢渣粒子电极 15 g 置于阴极和阳极之间,保持粒子电极不与主电极直接接触,外接一台可调式直流电源(HY1711-3S,淮安亚光电子有限公司).以罗丹明 B 与去离子水配制的模拟印染废水 50 mL 作为处理目标物,以 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质置于电解池中进行降解实验.

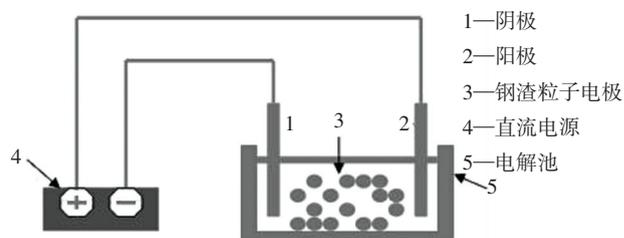


图 1 反应装置示意

### 1.4 表征方法

采用荷兰 FEI 公司生产的 Quanta 200F 场发射环境扫描电镜(SEM)对磁性钢渣粒子电极的表面形貌进行表征;采用美国 lake shore 公司生产的 lake shore 7040 型振动样品磁强计(VSM)对钢渣粒子电极的磁性进行定量分析;采用荷兰帕纳科公司生产的 Axios-pw4400 型 X 射线荧光光谱仪分析钢渣粒子电极中主要元素成分;利用日本岛津公司生产的 UV2550 型紫外-可见分光光度计在 554 nm 下测定模拟印染废水的吸光度,以确定罗丹明 B 的质量浓度,从而监测对模拟印染废水的处理效果.

### 1.5 影响因素实验方法

在反应装置中加入 50 mL 罗丹明 B 浓度为 10<sup>-5</sup> mol/L 的模拟印染废水,以 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质,分别在 3,4,5,6 V 的槽电压下进行电化学降解实验 60 min,每间隔 10 min 测定模拟印染废水中罗丹明 B 的质量浓度,计算罗丹明 B 的降解率.

在反应装置中加入 50 mL 罗丹明 B 初始质量浓度分别为 5,10,15,20 mg/L 的模拟印染废水,以 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质,在槽电压为 5 V 的条件下进行电化学降解实验 60 min,每间隔 10 min 测定模拟印染废水中罗丹明 B 的质量浓度,计算罗丹明 B 的降解率.

在反应装置中加入 50 mL 罗丹明 B 浓度为 10<sup>-5</sup> mol/L 的模拟印染废水,以 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质,在 5 V 的槽电压下,分别调节溶液的初始 pH 为 4,6,8 进行电化学降解实验 60 min,每间隔 10 min 测定模拟印染废水中罗丹明 B 的质量浓度,计算罗丹明 B 的降解率.

在反应装置中加入 50 mL 罗丹明 B 浓度为 10<sup>-5</sup> mol/L 的模拟印染废水,在 5 V 的槽电压下,分别以 0.1,0.15,0.2 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质进行电化学降解实验 60 min,每间隔 10 min 测定模拟印染废水中罗丹明 B 的质量浓度,计算罗丹明 B 的降解率.

## 2 结果与分析

### 2.1 粒子电极的表征

#### 2.1.1 光学照片与 SEM 分析

制备好的钢渣粒子电极的光学照片如图 2(a) 所示.可以看出,钢渣粒子电极为形状较规则的深色小球,粒子直径在 3~5 mm.图 2(b) 为钢渣粒子电极放大 500 倍下的表面 SEM 照片.可以看出,钢渣粒子电极表面具有许多孔隙,这对于其作为粒子电极具有重要意义.由于复极性粒子电极在三维电催化去除有机物的过程是一个吸附—电解—再吸附—再

电解的过程,本实验制备的钢渣粒子电极作为一种复极性的粒子电极,这样的孔状结构会有利于粒子对水中有机物的吸附.图 2(c)为放大 10 000 倍以后

的粒子电极表面 SEM 照片,粒子表面的孔隙不再明显,但仍可见,说明钢渣粒子电极属于大孔材料,其表面的孔隙直径大小在微米级别.

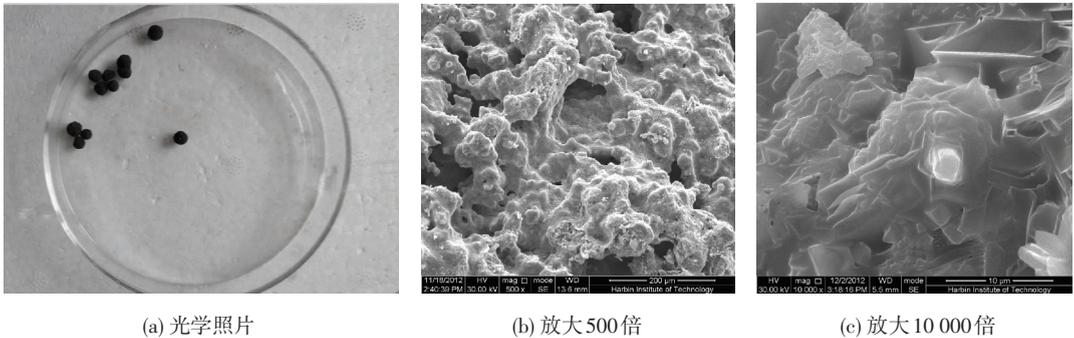


图 2 钢渣粒子电极的光学照片以及放大 500 倍与 10 000 倍的 SEM 照片

### 2.1.2 钢渣粒子电极的磁性分析

如图 3 所示,称取 10 g 钢渣粒子电极置于桌面,用一表面钢渣粒子电极扣住,再用一块磁铁靠近表面皿底部时,钢渣粒子迅速被吸引到磁铁靠近的部位.由此可见,用钢渣制备的粒子电极具有一定的磁性,产生的磁性吸引力可以克服重力的作用.具有磁性的钢渣粒子作为粒子电极使用完毕后,可以利用其磁性,用磁铁将其从水中回收,这对于将该种粒子电极在水处理中的实际应用具有重要意义.

电极的磁力回归线,由于钢渣本身是多种金属与金属氧化物的混合物,加之后期在制备钢渣粒子电极时又加入了黏土与成孔剂等物质,所得粒子电极的组分更加复杂,无法像单一组成的材料一样通过剩磁与矫顽力判断其属于何种磁性.通过图 4 依然可以看出,钢渣制备的粒子电极本身就具有一定的磁性,其磁饱和强度  $M_s = 1.638 9 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ .作为一种以实际工业生产废渣为原料制备、且未经过任何人工磁化的水处理材料,这一磁饱和强度已经较高.

图 4 为利用振动样品磁强计得出的钢渣粒子



图 3 钢渣粒子电极的磁性定性分析

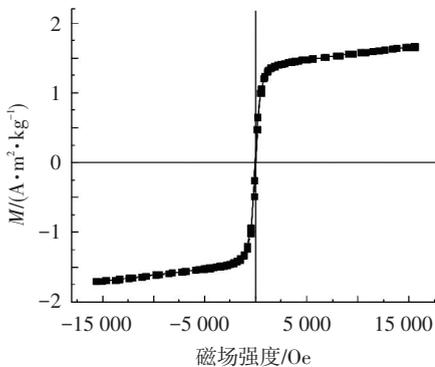


图 4 钢渣粒子电极的 VSM 分析

## 2.2 三维电化学氧化系统处理模拟印染废水的影响因素

### 2.2.1 槽电压对处理效果的影响

在反应装置中加入 50 mL 罗丹明 B 浓度为  $10^{-5} \text{ mol/L}$  的模拟印染废水,以  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为支持电解质,分别在 3、4、5、6 V 的槽电压下进行电化学降解实验 60 min,结果如图 5 所示.可以看

出,在 3、4、5、6 V 的槽电压下,钢渣粒子电极的三维电化学氧化系统对模拟印染废水中罗丹明 B 的去除率在 60 min 分别达 65.45%、73.45%、82.26% 和 83.29%.这一现象说明槽电压对于此反应体系的作用效率具有较大的影响.当槽电压低于 5 V 时,增加槽电压,反应体系在 60 min 内对罗丹明 B 的去除效果显著提高;当槽电压在 5 V 以上时,随着槽电压的增加,反应体系 60 min 内对罗丹明 B 的去除效率提高不明显,维持在 83% 左右,这是因为伴随槽电压的升高,电解水等副反应开始发生.另外,如果调节槽电压过高,电极还可能存在被击穿的风险.因此,结合考虑节省电能等多方面因素,利用钢渣粒子电极的三维电化学氧化系统去除罗丹明 B 的最适宜槽电压为 5 V.

### 2.2.2 罗丹明 B 初始质量浓度对处理效果的影响

在反应装置中加入 50 mL 罗丹明 B 初始质量浓度分别为 5、10、15、20 mg/L 的模拟印染废水,以

0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为支持电解质,在槽电压为 5 V 的条件下进行电化学降解实验 60 min,结果如图 6 所示.可以看出,罗丹明 B 初始质量浓度分别为 5、10、15、20 mg/L 的模拟印染废水在反应体系中 60 min 时的罗丹明 B 降解率分别达 84%、82.32%、77.91% 和 60.31%.当罗丹明 B 初始质量浓度为 5 mg/L 时,反应体系在 60 min 内对模拟印染废水的处理效果最佳.当罗丹明 B 初始质量浓度增至 10 mg/L 时,去除效果略有下降,但去除率仍维持在 80% 以上.此后随着罗丹明 B 的初始质量浓度的增加,去除率开始大幅下降,至罗丹明 B 初始质量浓度为 20 mg/L 时,去除率下降到 60% 左右.因此,为了保持本实验中三维电化学氧化体系对罗丹明 B 的高去除效率,最适宜的罗丹明 B 初始质量浓度应维持在 5 mg/L 左右,不能超过 10 mg/L.

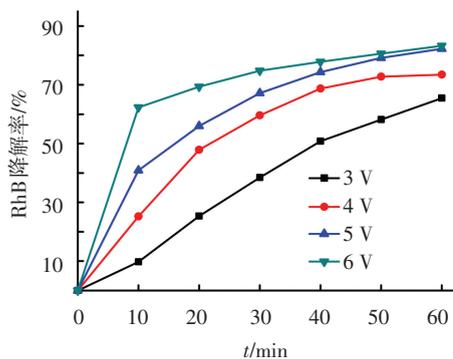


图 5 槽电压对反应体系作用效果的影响

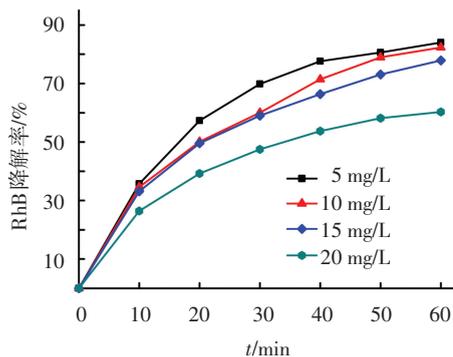


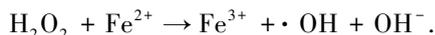
图 6 罗丹明 B 初始质量浓度对反应体系作用效果的影响

### 2.2.3 初始 pH 对处理效果的影响

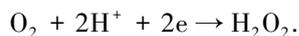
在反应装置中加入 50 mL 罗丹明 B 浓度为  $10^{-5}$  mol/L 的模拟印染废水,以 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为支持电解质,在 5 V 的槽电压下,分别调节溶液的初始 pH 为 4、6、8 进行电化学降解实验 60 min,结果如图 7 所示.可以看出,当初始 pH 分别为 4、6、8 时,60 min 内反应体系对罗丹明 B 的去除率分别达 86.5%、85.98% 和 77.53%.钢渣粒子电极的三维电化学氧化体系对罗丹明 B 的去除效率随着 pH 的增加而逐渐降低.对于电化学氧化反应,增加 pH 可能会导致析氧副反应的发生,从而与本身的降解反应产

生竞争,导致罗丹明 B 去除效率的下降.

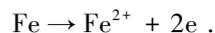
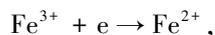
鉴于本实验所采用的磁性钢渣粒子电极是一种特殊的材料,又经过上文 X 射线荧光光谱分析,可以确定钢渣粒子电极中有相当量的铁元素存在,并且可以推测铁元素是以铁和铁的氧化物的形式存在,因此,在酸性条件下,随着铁与铁氧化物中铁元素的离子化,有可能产生电芬顿反应<sup>[20]</sup>:



芬顿反应所需要的  $\text{H}_2\text{O}_2$  由溶液中的溶解氧与电解产生的  $\text{H}^+$  生成,其反应过程如下:



芬顿反应所需的  $\text{Fe}^{2+}$  由粒子中的铁在酸性条件下离子化产生,其反应过程如下:



若电芬顿反应与电解反应同时发生,则可以达到提高罗丹明 B 去除效率的效果.而随着 pH 的升高,电芬顿反应的发生受到阻碍,只剩下三维电催化系统的电解反应,因此,罗丹明 B 去除效率下降.本实验所用的磁性钢渣粒子电极的三维电化学氧化体系中,最适宜的初始 pH 选择弱酸性条件的 4 左右.然而关于电芬顿作用的存在这一机理,在本研究中只是一种推测,尚未做进一步的实验证明.

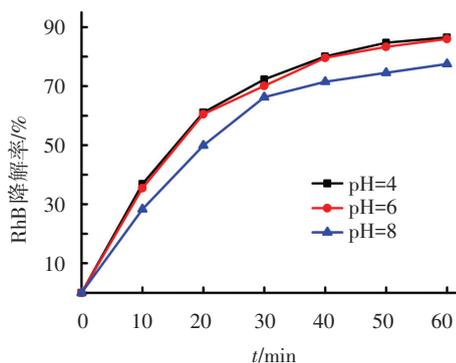


图 7 初始 pH 对反应体系作用效果的影响

### 2.2.4 支持电解质投加浓度对处理效果的影响

在反应装置中加入 50 mL 罗丹明 B 浓度为  $10^{-5}$  mol/L 的模拟印染废水,在 5 V 的槽电压下,分别以 0.1、0.15、0.2 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为支持电解质进行电化学降解实验 60 min,结果如图 8 所示.当支持电解质的投加量分别为 0.1、0.15、0.2 mol/L 时,反应体系在 60 min 内对罗丹明 B 的去除率分别达 82.26%、86.62%、87.14%.当支持电解质投加量由 0.1 mol/L 增至 0.15 mol/L 时,反应体系对罗丹明 B 的去除率有一个较明显的提升.而当支持电解质浓度由 0.15 mol/L 增至 0.2 mol/L 时,对罗丹明 B 的去除效果提高不再明显.这是因为提高电解质的投加浓度,可以提高反应体系的传质速率,从而提高罗

丹明 B 的去除速率.但当电解质浓度增加到一定程度时,决定罗丹明 B 去除速率的关键因素变成电化学氧化反应速率,而电解质浓度过高会导致电解水等副反应发生,降低电化学氧化反应效率.因此,本反应体系中最适宜的支持电解质投加浓度为 0.15 mol/L.

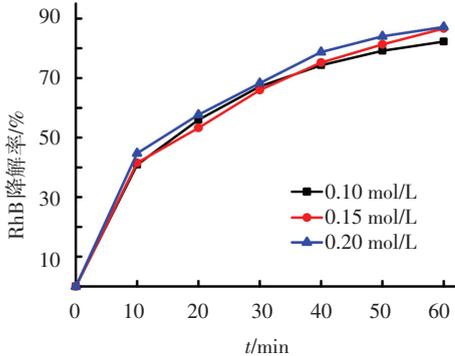


图 8 支持电解质投加浓度对反应体系作用效果的影响

### 3 结 论

1) 利用炼钢厂产生的废渣为主要原料,制备出具有表面孔隙结构的粒子,其粒径在 3~5 mm,该粒子能够作为三维电化学氧化系统中的复极性粒子电极使用.

2) 通过对钢渣粒子电极进行磁性的定性与定量分析可知,钢渣粒子电极材料的饱和磁强度为  $1.6386 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ,钢渣粒子电极具有一定的磁性,可以利用磁铁对其进行回收,这对钢渣粒子电极在水处理实际工作中的应用具有重要意义.

3) 设计了钢渣粒子电极的三维电化学氧化系统.该体系去除模拟印染废水中罗丹明 B 的最适宜槽电压为 5 V,最适宜初始 pH 为 4,最适宜初始罗丹明 B 质量浓度为 5 mg/L,最适宜电解质投加浓度为 0.15 mol/L.

### 参 考 文 献

[1] 赵立华,苍大强,刘璞,等. CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 体系钢渣陶瓷材料制备与微观结构分析[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(8): 995-1000.

[2] 魏群,马小兰,张海明,等. 安钢烧碱配用钢渣的生产实践[J]. 河南冶金, 2011, 19(3): 32-34.

[3] MARGHUSSIAN V K, DAYI N M H. Effects of composition changes on the crystallization behaviour and properties of SiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O) glass-ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 1995, 15: 343-348.

[4] SHANKAR K, PAULOSE M, MOR G K, et al. Fabrication and characterization of glass-ceramics materials developed from steel slag waste[J]. J Hazard Mater, 2012, 42: 198-203.

[5] 郭家林. 复钢渣综合利用技术综述及建议[J]. 中国冶

金, 2009, 19(2): 35-38.

[6] SHEN W, ZHOU M, MA W, et al. Investigation on the application of SS-fly ash-phosphogypsum solidified material as road base material [J]. J Hazard Mater, 2009, 164: 99-104.

[7] WEI J, FENG Y, SUN X, et al. Effectiveness and pathways of electrochemical degradation of pretilachlor herbicides [J]. J Hazard Mater, 2011, 189: 84-91.

[8] 陈武. 三维电极处理几种模拟有机废水研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.

[9] 辛岳红, 魏刚, 魏云鹏, 等. 沸石负载复合氧化物粒子电极的制备及其电催化活性[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2010, 37(2): 54-58.

[10] 刘会娟, 曲久辉, 雷鹏举. 锰砂催化电化学方法对染料 KZG 脱色效果的研究[J]. 环境化学, 2002, 21(1): 68-71.

[11] XIONG Y, HE C, KARLSSON H T, et al. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol [J]. Chemosphere, 2003, 50: 131-136.

[12] WU X, YANG X, WU D. Feasibility study of using carbon aerogel as particle electrodes for decoloration of RBRX dye solution in a three-dimensional electrode reactor [J]. Chem Eng J, 2008, 138: 47-54.

[13] RAO N, ROHIT M, NITIN G. Kinetics of electrooxidation of landfill leachate in a three-dimensional carbon bed electrochemical reactor [J]. Chemosphere, 2009, 76: 1206-1212.

[14] HEALY A J, ASH P A, LENZ O, et al. Attenuated total reflectance infrared spectroelectrochemistry at a carbon particle electrode: unmediated redox control of a [NiFe]-hydrogenasesolution [J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15: 7055-7059.

[15] 徐海青, 刘秀宁, 王育乔, 等. 复合金属氧化物 Sn-Sb-Mn/陶瓷粒子电极体系的电催化性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(5): 840-846.

[16] SHARIFINA H, KIKR D W. Electrochemical oxidation of phenol [J]. J Electrochem Soc, 1986, 133: 921-924.

[17] GUNNAR R D, STANLEY H L. Comparisons of ebonex and graphite supports for platinum and nickel electrocatalysis [J]. Electrochim Acta, 1998, 44: 437-444.

[18] WANG Z, QI J, FENG Y, et al. Fabrication and electrocatalytic performance of a novel particle electrode [J]. Catal Commun, 2014, 46: 165-168.

[19] WANG Z, QI J, FENG Y, et al. Preparation of catalytic particle electrodes from steel slag and its performance in a three-dimensional electrochemical oxidation system [J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20: 3672-3677.

[20] QIANG Z, CHANG J, HUANG C. Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes [J]. Water Res, 2003, 37: 1308-1319.

(编辑 刘 彤)