

靛蓝废水无机盐环境下铝极板溶解 与电化学行为分析

张梦迪¹, 张维^{1,2}, 姚继明^{1*}

(1. 河北科技大学 纺织服装学院, 河北 石家庄 050018; 2. 江苏省纺织印染节能减排与清洁生产工程中心, 苏州大学, 江苏 苏州 215123)

摘要: 为提升靛蓝染色废水电絮凝效率, 确定电絮凝过程中最佳水解金属盐形态形成条件, 采用 Al-Ferron 逐时络合比色法探讨电絮凝过程中初始 pH、共存阴离子种类、电流密度对铝盐形态分布的影响, 同时监测絮体 Zeta 电位、终止 pH、体系电流密度与电导率的变化。通过显微镜观察电极溶解腐蚀情况, 利用电化学工作站测定电极的极化曲线与电化学阻抗谱, 分析其电化学行为。结果表明, 靛蓝废水电絮凝过程中, 最佳初始 pH 范围为 6~7, 此时具有优势絮凝形态的中聚合态铝 (Al_b) 含量较高; Cl^- 的加入可抑制电极钝化, 提升电絮凝反应速率; 低电流密度有利于电极均匀腐蚀和 Al_b 的存在, 当电流密度为 15 mA/cm^2 时体系内 Al_b 含量达 4.76 mg/L , 可产生较好的絮凝效果。

关键词: 靛蓝染色废水; 电絮凝; 铝形态; 电极腐蚀; 电极钝化; 水处理技术

中图分类号: X791; O646.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 05-1123-07

Analysis of aluminum electrode dissolution and electrochemical behavior in inorganic salt environment of indigo wastewater

ZHANG Mengdi¹, ZHANG Wei^{1,2}, YAO Jiming^{1*}

(1. College of Textile and Garment, Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 2. Jiangsu Engineering Research Center of Textile Dyeing and Printing for Energy Conservation, Discharge Reduction and Cleaner Production, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the electrocoagulation efficiency of indigo dyeing wastewater, and determine the optimal formation conditions of hydrolyzed metal salts, the Al-Ferron timed spectrophotometry was used to investigate the influence of initial pH, coexisting anion species, and current density on the distribution of aluminum salts during electrocoagulation. Meanwhile, the changes of floc Zeta potential, termination pH, system current density and conductivity were monitored. The dissolution and corrosion of the electrode were observed microscopically, and the electrochemical behavior was analyzed by measuring the electrode polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy using an electrochemical workstation. The results showed that, when the initial pH range was 6~7 during the electrocoagulation, the content of medium polyaluminum(Al_b) with the dominant flocculation form was higher. The addition of chloride ions inhibited the electrode passivation and enhanced the electrocoagulation reaction rate. The low current density was beneficial to the uniform corrosion of electrode and the existence of Al_b . The content of Al_b in the system could reach 4.76 mg/L at a current density of 15 mA/cm^2 , which could produce good flocculation.

Key words: indigo dyeing wastewater; electrocoagulation; aluminum species; electrode corrosion; electrode passivation; water treatment technology

收稿日期: 2022-10-09; 定用日期: 2022-11-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220918

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (B2022208014); 河北省重点研发计划项目 (20374004D); 江苏省纺织印染节能减排与清洁生产工程研究中心开放课题 (SDGC2105); 河北省研究生创新资助项目 (CXZZSS2022086); 河北省省属高校基本科研业务专项资金 (2021YWF17)

作者简介: 张梦迪 (1997—), 男, 硕士生。联系人: 姚继明 (1965—), 男, 教授, 博士, E-mail: yaojiming66@126.com。

电絮凝是最有前景的化学絮凝替代技术,该技术可原位产生絮凝剂,具有 pH 适应范围广、污染物去除率高及澄清效果好等优点,因此,备受纺织印染废水行业研究人员的关注。HENDAOUI 等^[1]通过电絮凝处理靛蓝染色废水,重点讨论溶液初始 pH、入口流速和施加电压对污染物去除的影响。结果发现,增加电压和降低入口流量均能提高污染物的去除率,色度、化学需氧量(COD)去除率最大可达 89.2%和 76.1%。ZAZOU 等^[2]探究了电絮凝-电化学高级氧化组合工艺对活性染料废水的处理效果,在溶液初始 pH 为 3、电流密度为 5 mA/cm²的条件下电解 120 min,对总有机碳(TOC)、浊度和颜色去除率分别达到 97%、100%和 100%。TAVANGAR 等^[3]对比铝、铁和钛 3 种不同金属电极对纺织废水的电絮凝处理结果发现,铝电极的电絮凝处理效果优于铁和钛电极,COD 去除率和脱色率分别为 64%和 94%;但使用钛电极絮凝物沉降速度较快。铝电极价格低廉、处理效果优异,是电絮凝中最常用的阳极材料之一,但目前研究大多集中于污染物去除率的提升和操作参数的优化等方面,有关电絮凝过程中铝形态分布的研究较少。

靛蓝染色废水中除了不溶性靛蓝染料外,还存在大量可溶性无机盐,如保险粉、烧碱、氯化钠、硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠等。絮体主要对靛蓝染料进行吸附,但水中的无机盐离子对吸附性能存在一定影响,因此,在无靛蓝染料的模拟环境下进行电絮凝反应,分析无机盐环境下铝阳极的溶解与电化学反应是处理实际靛蓝染色废水的基础。

电絮凝过程中,电解产生的 Al³⁺会迅速发生水解聚合,生成不同聚合度的羟基铝络合离子,与废水中悬浮颗粒或溶解污染物相互作用,形成絮体再经沉淀去除^[4-5]。铝水解物包括铝单体[Al³⁺、Al(OH)₂⁺和 Al(OH)₂⁺],铝二聚体[Al₂(OH)₂⁴⁺],铝多聚体[Al₃(OH)₃(H₂O)₆⁶⁺、Al₄(OH)₄(H₂O)₁₂⁸⁺],聚十三铝[AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺,简称 Al₁₃]及氢氧化铝[Al(OH)₃]和更高铝的羟基配合聚合物^[6-9]。其中,Al₁₃具有很强的电中能力和优异的絮凝作用,为经典的 Keggin 结构,其结构中心为 Al—O 四面体,外围是 12 个八面体配位的 Al(OH)₂⁺,在 pH 中性范围内,结构形态较稳定,不易继续水解,显示出一定的稳态^[10-14]。而铝聚合物呈多样性,因此在水解聚合过程中形态分布比较复杂^[15-16]。

为提升靛蓝染色废水电絮凝效率,需明确电絮凝过程中铝阳极水解金属盐形态分布,并了解其溶解腐蚀及电化学反应。本文在靛蓝废水无机盐环境下进行电絮凝反应,采用 Al-Ferron 逐时络合比色法分析电絮凝过程中初始 pH、共存阴离子种类、电流

密度对铝形态分布的影响,确定反应最佳水解 pH 范围(即 Al₁₃ 含量最高),并进一步探讨各因素下的电极溶解腐蚀行为,分析电极钝化情况。

1 实验部分

1.1 材料、试剂及仪器

纯铝电极、石墨电极(40 mm×40 mm×1 mm),上海楚兮实业有限公司。

邻菲罗啉(C₁₂H₈N₂·H₂O)和 7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸(Ferron 试剂)购于上海麦克林生化科技股份有限公司;无水醋酸钠(CH₃COONa)、盐酸羟胺(NH₂OH·HCl)、浓盐酸(HCl,质量分数 37%)、氢氧化钠(NaOH)、浓硫酸(H₂SO₄)、保险粉(Na₂S₂O₄)、氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na₂SO₄)、亚硫酸钠(Na₂SO₃)均购于天津市大茂化学试剂厂。实验用水为去离子水,所用试剂均为分析纯。

RXN-1503 型直流稳压电源(深圳市兆信电子仪器设备有限公司);ZNCL-T250 型磁力搅拌器(巩义市科瑞仪器有限公司);JH756 型紫外-可见分光光度计(上海菁华科技有限公司);TIPSCOPE 型显微镜头(武汉肯维捷斯科技有限公司);CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);JS94K 型微电泳仪(上海中晨数字技术设备有限公司);Fluke15B 型数字万用表(上海西光仪器仪表有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 模拟水系的制备

为配制无靛蓝染料的模拟水系,根据实际靛蓝染色配方中 Na₂S₂O₄ 与 NaOH 的质量比(3:2),取 500 mL 质量浓度为 6.0 g/L 的 Na₂S₂O₄ 和 500 mL 质量浓度为 4.0 g/L 的 NaOH 用去离子水共同配制成 2 L 水溶液进行电絮凝实验。上述配制的模拟水样即配即用,各项指标为:pH 为 11.86,电导率为 5.56 mS/cm, COD 值为 326.9 mg/L,氧化还原电位为 -29 mV, Zeta 电位为 -84.56 mV。

1.2.2 电絮凝过程

向电解池中加入 250 mL 模拟水系,以铝为阳极,石墨为阴极,将电极片垂直插入水中并保证电极片之间平行,电极间距固定为 3 cm,接通直流稳压电源。在 15 V 恒电压条件下,180 r/min 恒速搅拌进行电絮凝反应 30 min,反应后立即于液面下 3 cm 取水样测定铝形态分布及总铝含量。为探究溶液初始 pH 的影响,采用 H₂SO₄ 和 NaOH 调节 pH,对 pH=3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 依次进行实验。为探究共存阴离子种类的影响,在 pH 为 7 的条件下分别加入质量浓度为 1 g/L 的 NaCl、Na₂SO₄

和 Na_2SO_3 进行反应。为探究电流密度的影响, 在 pH 为 7 的条件下不加电解质, 将电源调节至恒流模式进行实验, 电流密度分别为 5、10、15、20、25 mA/cm^2 。

1.2.3 铝形态表征

采用 Al-Ferron 逐时络合比色法测定铝形态, 该法将铝水解形态分为低聚态铝 (Al_a)、中聚态铝 (Al_b) 和高聚态铝 (Al_c)。 Al_a (即铝单体) 与 Ferron 试剂瞬间反应, 通常反应 1 min 得到的絮凝物是 Al_a ; Al_b 与 Ferron 试剂反应缓慢, 通常反应时间约 2 h 得到的絮凝物是 Al_b ; Al_c 可认为是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶胶或凝胶聚合物, 与 Ferron 试剂反应极慢甚至不反应^[17]。通常认为, Al_b 是絮凝能力最强的部分, 在非严格意义下, Al_{13} 含量可用 Al_b 来表示^[18]。

1.3 性能测试与结构表征

1.3.1 Ferron 络合显色剂的配制

称取 0.5 g Ferron 试剂、0.025 g 邻菲罗啉、35 g 无水醋酸钠、10 g 盐酸羟胺加入 300 mL 去离子水中, 在 240 W 功率下超声溶解 10 min 后再加入 2 mL 盐酸 (质量分数 37%) 和 100 mL 去离子水, 加热至沸 5 min 后, 冷却至室温, 用去离子水定容至 500 mL。将配好的溶液放置 3~5 d 后使用。

1.3.2 铝标准溶液的配制

称取 0.27 g 纯铝片, 用 200 mL 浓度为 6 mol/L 的盐酸溶解, 然后用去离子水稀释至 1 L, 配制为 0.01 mol/L 的铝储备液。再取 50 mL 浓度为 0.01 mol/L 的铝储备液, 用去离子水稀释至 500 mL, 即为 1×10^{-3} mol/L 的铝标准溶液。

1.3.3 Al-Ferron 标准曲线绘制

取 6 个 50 mL 容量瓶, 分别加入 10 mL Ferron 络合显色剂, 然后分别加入 0、1、2、3、4 和 5 mL 浓度为 1×10^{-3} mol/L 的铝标准溶液, 再加入去离子水定容, 用紫外-可见分光光度计测定 370 nm 处吸光度, 绘制的标准曲线如图 1 所示。

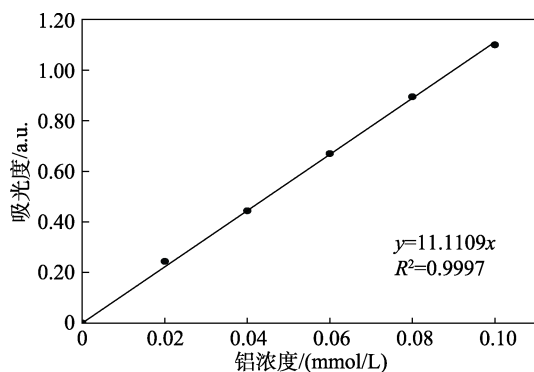


图 1 Al-Ferron 标准曲线

Fig. 1 Standard curve of Al-Ferron

1.3.4 总铝含量 (Al_T) 测定

取 5 mL 反应后溶液, 加入 5 mL 浓度为 2 mol/L

的盐酸, 于沸水浴中反应 5 min, 冷却至室温后加到 50 mL 容量瓶中, 再加入 10 mL Ferron 络合显色剂, 用去离子水定容至 50 mL, 然后在 370 nm 下测定吸光度, 根据标准曲线求出 Al_T (mg/L)。

1.3.5 铝形态分布测定

将 10 mL Ferron 络合显色剂加到 50 mL 容量瓶中。再加入 5 mL 电絮凝反应后的溶液, 用去离子水定容, 在 1 min 内振摇均匀后立即用紫外-可见分光光度计测定混合溶液在 370 nm 波长下的吸光度, 并且记录 Al-Ferron 逐时络合比色过程中混合溶液在 2 h 内吸光度变化。反应 0~1 min 内混合溶液的吸光度变化对应为 Al_a 含量; 反应 1 min~2 h 内混合溶液吸光度变化对应为 Al_b 含量; 反应 2 h 后直至混合溶液的吸光度达到 1.3.4 节测定总铝含量时的吸光度, 其间的吸光度变化对应为 Al_c 含量, 根据标准曲线和工作曲线 (吸光度变化) 来确定 Al_b 含量, 即 Al_{13} 含量, 计算公式如下所示。

$$\text{Al}_T = \text{Al}_a + \text{Al}_b + \text{Al}_c$$

绘制铝形态分布图时使用百分含量, 即 Al_a 、 Al_b 和 Al_c 分别占 Al_T 含量的百分数。

1.3.6 电极腐蚀性测试

将显微镜镜头与手机连接后贴近电极表面, 拍照记录电极腐蚀情况, 显微镜镜头的放大倍数为 400 倍。将万用表探针相对放置于电极片两侧, 测定清洗前后的电极电阻。

1.3.7 极化曲线测试

利用电化学工作站测定电极的极化曲线, 对电极使用石墨电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 扫描速率 0.5 mV/s, 扫描范围为相对于开路电位 ± 0.2 V。

1.3.8 交流阻抗测试

采用三电极两回路体系测定电极电化学阻抗谱 (EIS), 对电极和参比电极同上, 扫描频率范围为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz, 交流扰动信号幅值为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 不同初始 pH 下的铝形态分布

铝在水解聚合过程中形态分布比较复杂, 聚合物种类受铝浓度和 pH 的影响较大^[19]。图 1 为电压 15 V、不加电解质的条件下, 初始 pH 对铝形态分布的影响。可以看出, 在初始 pH 为 3~6 时, 随着 pH 的增加, Al_a 百分含量降低, Al_b 和 Al_c 百分含量逐渐上升。近中性范围 (初始 pH 为 6~8) 内, Al_b 百分含量较高并在 pH=6 时达到最高, 为 57.95%。初始 pH ≥ 9 后, Al_a 百分含量随着 pH 的增加又继续增大, 这是因为铝在碱性条件下会发生化学溶解, 并且在高 pH 下有更多的 OH^- 参与到水解聚合过程中, 从而生成铝酸盐 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ^[20]。结果表明, 靛

蓝染色废水环境下初始 pH 对铝形态的分布影响较大, 铝水解形成 Al_{13} 的最佳初始 pH 范围为 6~7。

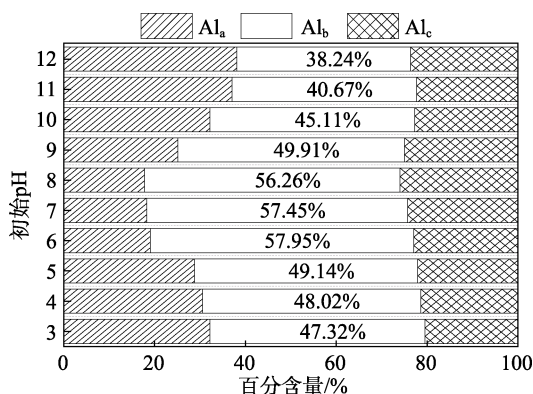


图 2 初始 pH 对 Al 形态分布的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on Al morphological distribution

2.2 反应后 pH 与 Zeta 电位变化

反应后溶液的 Zeta 电位越趋近于 0, 表明形成的水解金属盐的电荷中和能力越强, 体系絮凝效果越好^[21]。电絮凝反应前、后溶液的 pH 变化如图 3a 所示。可以看出, 在初始 pH 3~9 内, 反应后 pH 均略有增大, 这是由于未与 Al^{3+} 结合的 OH^- 会使溶液的 pH 升高。pH ≥ 10 后, 反应后溶液 pH 有所降低, 此时 OH^- 与 Al^{3+} 结合形成铝酸盐从而消耗了更多的 OH^- 。电絮凝反应后溶液的 Zeta 电位变化如图 3b 所示, 反应后溶液的 Zeta 电位变化与上述不同初始 pH 下 Al_b 百分含量变化基本一致, 随着初始 pH 的升高, Zeta 电位在酸性至近中性范围 (pH 为 3~6) 内缓慢上升, 在中性至碱性范围 (pH 为 7~12) 内不断下降。当初始 pH 为 6 时, Zeta 电位最高, 为 -16.632 mV。模拟水体自

身带负电, 不同初始 pH 下, 反应后溶液 Zeta 电位均有所上升, 表明电絮凝过程主要以电荷中和作用为主, 为保证体系水解金属盐形态分布最有利于絮凝, 初始 pH 应控制在 6~7。

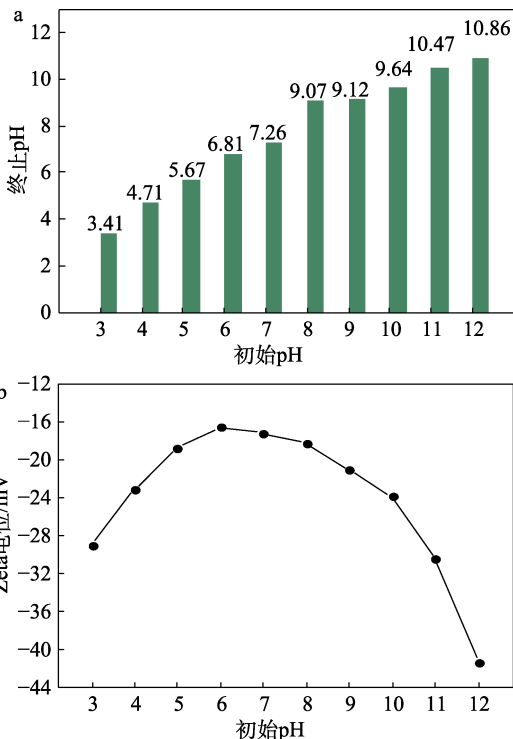


图 3 初始 pH 对终止 pH (a) 及 Zeta 电位 (b) 的影响
Fig. 3 Effects of initial pH on termination pH (a) and Zeta potential (b)

2.3 不同初始 pH 的铝阳极溶解腐蚀性

不同初始 pH 下电极溶解腐蚀情况如图 4 所示。

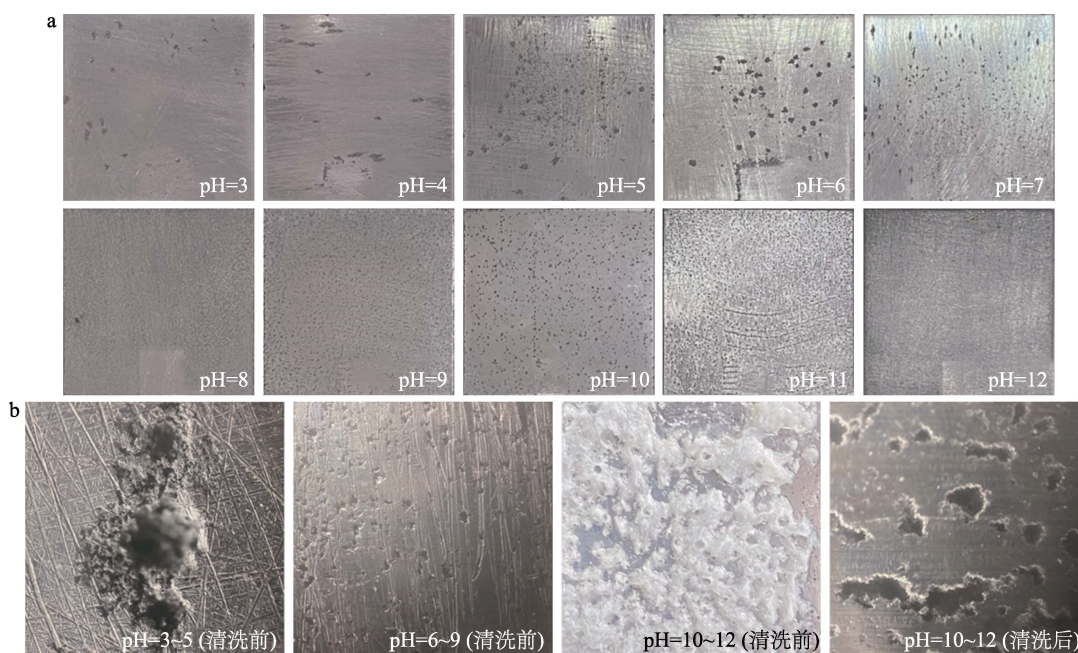


图 4 不同初始 pH 下电极清洗后溶解腐蚀情况 (a); 电极腐蚀显微图 (b)

Fig. 4 Dissolution corrosion of electrode after cleaning at different initial pH (a); Micrograph of electrode corrosion (b)

由图 4 可以看出, 电极的溶解腐蚀均为点蚀, 即电极表面形成小孔状的局部腐蚀, 且沿腐蚀小孔位置深入腐蚀电极^[22]。酸性条件 (初始 pH=3~5) 下, 电极的溶解腐蚀位点较少, 腐蚀坑洞面积大、深, 但分布不均。近中性 (pH=6~9) 范围内, 腐蚀坑点比较均匀, 坑洞小而浅。pH 继续升高 (pH=10~12), 电极的溶解腐蚀坑洞再次加深, 这是由于铝为两性金属, 强碱性条件下会发生化学溶解。特别是, 当初始 pH>9 后, 反应后电极表面会黏附絮体。这是由于溶液碱性较强条件下, 体系中 OH⁻较多, Al³⁺会与附近的 OH⁻快速结合, 在阳极表面形成不定形 Al(OH)₃絮体, 絮体随着反应的进行黏附到整个电极表面。根据对黏附絮体电极表面清洗前后电阻的测试结果 (表 1) 可知, 絮体的黏附将导致电极表面电阻升高十几倍, 即形成不易导电的钝化层。这种沾污现象阻碍了反应过程中离子移动, 影响反应效率和稳定性。

表 1 絮体黏附的电极电阻

Table 1 Resistance of electrode with floc adhesion

测试点数	清洗前电阻/ Ω	清洗后电阻/ Ω
1	6.2	0.4
2	6.8	0.6
3	8.2	0.4
4	10.7	0.2
5	8.8	0.9
6	9.8	1.1
7	11.2	0.7
8	6.4	0.6
9	6.8	0.4
10	9.0	0.4
平均	8.4	0.6

2.4 不同初始 pH 下铝阳极电化学反应行为

利用电化学工作站进一步分析铝阳极的电化学行为, 极化曲线阳极段可体现出铝阳极的溶解腐蚀及钝化情况, 极化曲线越平滑, 说明电极活性越好^[23]。图 5 为不同初始 pH 下反应后铝阳极的极化曲线。

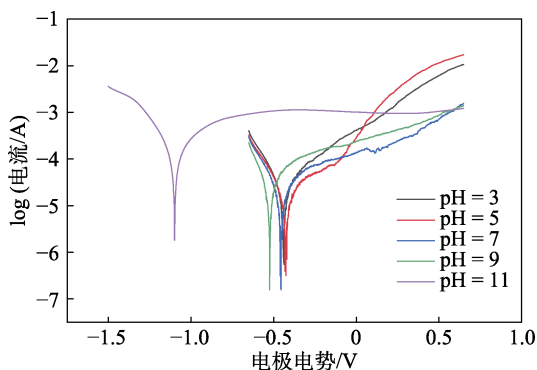


图 5 不同初始 pH 下反应后铝阳极的极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of electrode after reaction under different initial pH

由图 5 可以看出, 初始 pH 为 5 时, 阳极区极化曲线最平缓, 钝化区间较小, 因此在弱酸性条件下, 电极活性更好, 不易发生钝化。碱性条件下, 自腐蚀电位发生负移, 理论上极化曲线负移表明电极活性得到增强, 但观察到阳极区的钝化区间也增大, 说明电极极化程度大, 反而易钝化, 自腐蚀电位的负移可能是由化学溶解造成。

不同初始 pH 下反应后铝阳极的电化学交流阻抗谱拟合曲线如图 6 所示。可以看出, 除 pH 为 3 时低频区无扩散直线外, 其余都是由高频区容抗弧和低频区的扩散直线组成。高频区容抗弧半径随着初始 pH 的升高略有减小, 相对较稳定。低频区扩散斜率随着初始 pH 升高显著升高, 表明初始 pH 对低频区容抗弧影响较大, 此过程产生的电阻可用 Warburg 扩散阻抗 (W_1) 来表示。交流阻抗谱等效电路拟合结果如表 2 所示。可以看出, 初始 pH 对溶液电阻影响较小; 当初始 pH 为 5 时, 溶液电阻最小。而初始 pH 为 5~7 内界面转移电阻 (R_2) 极小, 表明此时电极表面电化学转移阻力较小, 电化学反应速率较快。 W_1 在初始 pH 为 5 和 11 时较小。综合上述电极腐蚀情况与电化学行为来看, 初始 pH 为 5~7 时, 电极不易钝化, 电化学活性较好, 有利于电化学反应进行。

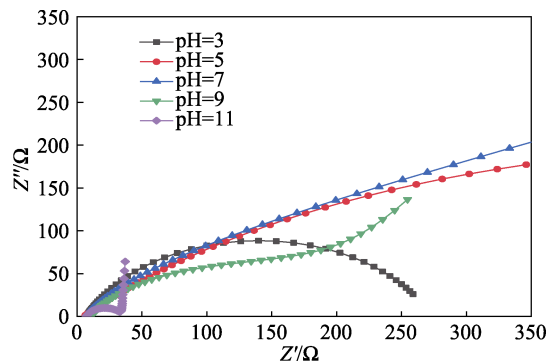


图 6 不同初始 pH 下反应后铝阳极的 Nyquist 曲线
Fig. 6 Nyquist plots of electrode after reaction at different initial pH

表 2 等效电路拟合结果
Table 2 Fitting results of equivalent circuit

等效电路图	初始 pH				
	3	5	7	9	11
	7.18	5.70	6.69	10.60	7.16
$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	7.18	5.70	6.69	10.60	7.16
$QPE-T/(F \cdot \text{cm}^2)$	5.14×10^{-5}	8.88×10^{-3}	1.78×10^{-4}	4.88×10^{-4}	5.25×10^{-4}
QPE-P	0.7479	0.5433	0.7452	0.6916	0.7728
$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	265.7	5.3×10^{-6}	3.3×10^{-5}	124.0	27.89
$W_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	—	82.3	2322.0	262.7	0.8

注: R_1 代表溶液电阻; QPE_1 为近似双电层电容, 电极表面不规则, 无法直接等效双电层电容, 故常用相位角原件替代, 其中 QPE-T 为双电层电容, QPE-P 为弥散指数。

2.5 不同阴离子下体系电流及电导率变化

在电压为 15 V、初始 pH 为 7 的条件下，考察了共存阴离子种类对反应过程中体系电流及电导率的影响，结果如表 3 所示。溶液电导率越高，理论上溶液导电能力越好，越有利于体系电化学反应的进行^[24]。对比模拟水系和 3 种阴离子水系，其中 NaCl 水系溶液电导率较低，但初始电流较高（600 mA）；Na₂SO₄水系和 Na₂SO₃水系的初始电导率分别为 5.07 和 5.10 mS/cm，但初始电流仅为 55 和 18 mA，体系初始电流相差巨大。向模拟水系中加入 3 种阴离子钠盐形成共存体系。与模拟水系相比，电解质的加入都使溶液电导率升高，其中氯盐和硫酸盐的加入有效提升了体系电流，Cl⁻体系中电流最高，电化学反应速率最快。亚硫酸盐的加入导致体系电流下降，影响电化学反应进行。由此可知，共存阴离子种类对体系电流影响较大，Cl⁻的加入可显著提升体系电流，提高电化学反应速率。

表 3 不同水系条件下体系电流及电导率变化

Table 3 Changes of current and conductivity under different water system conditions

水系条件 ^①	初始电流 /mA	终止电流 /mA	初始电导率 /(mS/cm)	终止电导率 /(mS/cm)
模拟水系	51	131	4.89	4.74
NaCl 水系	600	640	4.91	4.86
Na ₂ SO ₄ 水系	55	110	5.07	4.88
Na ₂ SO ₃ 水系	18	45	5.10	4.90
NaCl+模拟水系	1003	1170	7.87	8.43
Na ₂ SO ₄ +模拟水系	65	336	9.88	10.18
Na ₂ SO ₃ +模拟水系	42	29	9.70	10.05

①盐水系均为质量浓度为 1 g/L 的盐水溶液。

2.6 不同阴离子下电化学行为及铝形态分布

共存阴离子不仅影响体系电流，还会影响阳极的溶解。模拟水系与不同阴离子共存体系中，阳极的溶解腐蚀性照片如图 7a 所示。与其他水系相比，观察到 Cl⁻共存水系中铝阳极表面整体腐蚀均匀。这是因为 Cl⁻具有侵蚀性，电解时 Cl⁻被吸引到阳极，通过铝阳极钝化层的多孔层到达阻挡层，破坏钝化膜^[25]。因此，Cl⁻可抑制电极钝化，使电极均匀腐蚀，体系电流更大。结合图 7b 电极极化曲线，加入 Cl⁻后，电极的自腐蚀电位负移，阳极区电极腐蚀曲线平缓，表明电极活化程度较高，电极更易腐蚀溶解。在硫酸盐共存水系中，阳极腐蚀曲线的钝化区间变小。表明硫酸盐在一定程度上抑制电极钝化。亚硫酸盐的加入会导致自腐蚀电位正向移动，阳极腐蚀曲线出现明显的钝化曲线，且钝化区间较大。对反应后溶液中 Al_b 百分含量进行分析（图 7c），Cl⁻共存水系中，Al_b 百分含量最高，为 46.65%。因此，阴离子种类直接影响电极的溶解腐蚀，从而影响体系电流。加入 Cl⁻可以有效抑制电极钝化，加速电极溶解，提升溶液 Al_b 百分含量和絮凝效果。

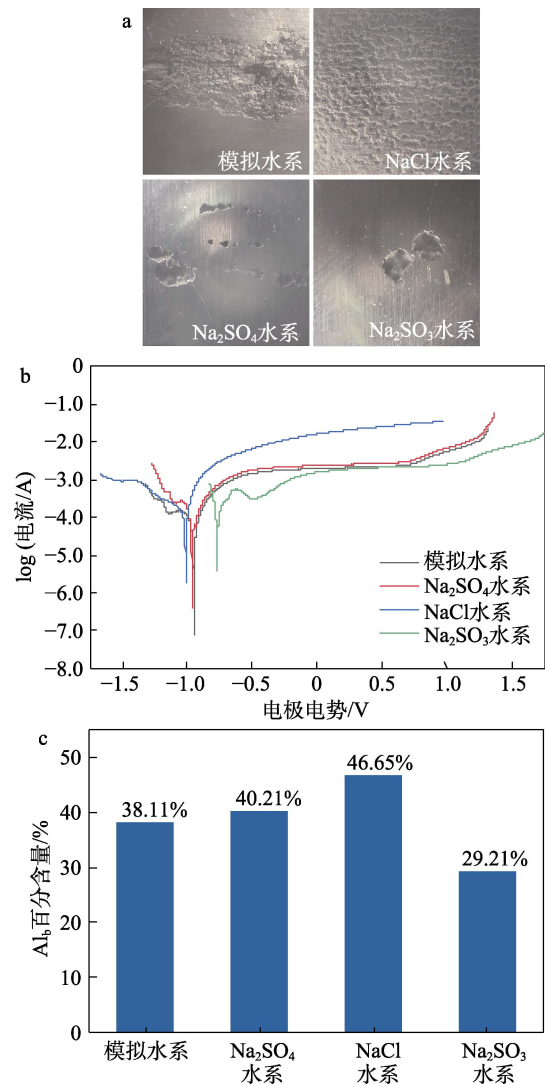


图 7 不同阴离子对电极腐蚀的显微镜照片 (a); 阴离子种类对电极极化曲线 (b) 和 Al_b 百分含量 (c) 的影响
Fig. 7 Micrograph of electrode corrosion by anionic species (a); Effects of anion species on polarization curves of electrode (b) and Al_b content (c)

2.7 电流密度对铝形态分布的影响

电流密度控制反应速率，影响电极的溶解腐蚀与体系絮体的生成^[26]。在初始 pH 为 7，不同电流密度下电絮凝反应后溶液中总铝含量测定结果如图 8a 所示。可以看出，随着电流密度的增大，体系中总铝含量增加，在电流密度为 5~10 mA/cm² 内总铝含量变化较慢。当电流密度为 15 mA/cm² 时，总铝含量增至 10.78 mg/L。继续提高电流密度，总铝含量提升速率趋缓。不同电流密度下，反应后铝盐形态分布如图 8b 所示。可以看出，随着电流密度的增大，Al_b 百分含量降低，这是由于较低的电流密度下，总铝含量较低，因此，Al³⁺水解聚合过程较慢，铝形态分布较稳定。随着电流密度的升高，体系反应速率加快，体系 Al³⁺和 OH⁻产量随之增加，铝水解聚合物之间的相互碰撞几率提高，有利于 Al_c 的形成。综合电流密度对总铝含量和铝形态分布的影响可知，当电流密度为 15 mA/cm²

时, 体系内 Al_b 含量最高, 为 4.76 mg/L。

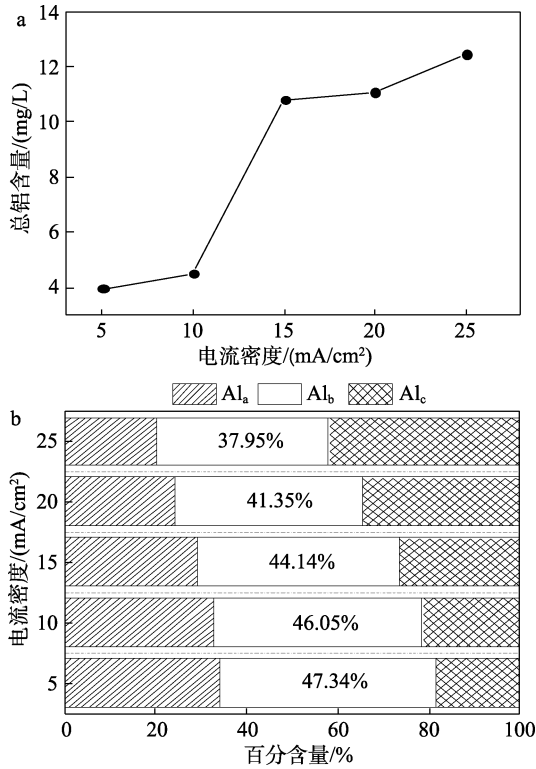


图 8 电流密度对总铝含量 (a) 和 Al_b 百分含量 (b) 的影响
Fig. 8 Effects of current density on total aluminum content (a) and Al_b percent content (b)

2.8 不同电流密度下电极溶解腐蚀性

不同电流密度下电极腐蚀情况如图 9 所示。

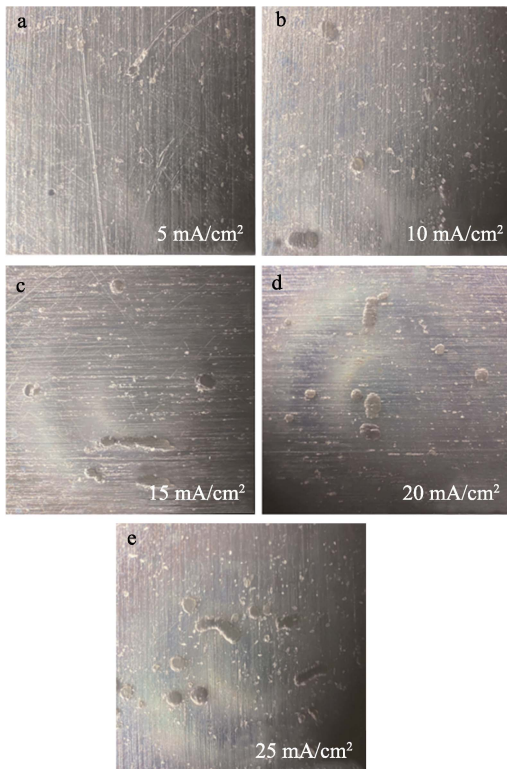


图 9 不同电流密度下电极腐蚀的显微镜

Fig. 9 Micrographs of electrode corrosion at different current densities

由图 9 可以看出, 当电流密度较低时, 电极腐蚀坑洞小。随着电流密度的升高, 腐蚀坑点逐渐增多, 表明提高电流密度有利于电化学反应进行。当电流密度超过 10 mA/cm² 后, 电极的腐蚀坑洞明显增多且大小不均匀, 但仍为点蚀坑洞, 说明无论何种电流密度下, 铝阳极腐蚀原理相同, 电极电化学反应行为一致。结合电流密度对铝形态分布的影响, 为取得较好的絮凝效果同时保证电极均匀腐蚀, 电流密度应控制在 15 mA/cm²。

3 结论

通过探究靛蓝染色废水模拟水系环境下各因素对电极溶解和电化学反应的影响, 发现铝极板的溶解腐蚀受初始 pH 和共存阴离子种类影响较大, 且初始 pH 影响铝形态分布, 共存阴离子种类则主要影响电极的溶解与腐蚀。

(1) 初始 pH 影响具有较强絮凝作用的 Al_b 生成。体系 Al_b 百分含量在近中性范围内较高, 初始 pH=6 时达到 57.95%。高 pH 下絮体黏附在电极表面, 造成电极钝化。为保证絮凝效果的同时避免电极钝化, 靛蓝废水电絮凝的初始 pH 应控制在 6~7。

(2) 共存阴离子通过影响电极溶解腐蚀进而影响体系电流。Cl⁻ 的加入可抑制电极钝化, 促进电极溶解, 提升体系 Al_b 含量。

(3) 低电流密度使电极均匀腐蚀, 并有利于 Al_b 的生成。当电流密度为 15 mA/cm² 时, 体系内 Al_b 含量最高, 为 4.76 mg/L。

参考文献:

- [1] HENDAOU K, AYARI F, RAYANA I, *et al.* Real indigo dyeing effluent decontamination using continuous electrocoagulation cell: Study and optimization using response surface methodology[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 116: 578-589.
- [2] ZAZOU H, AFANGA H, AKHOUAIRI S, *et al.* Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 28: 214-221.
- [3] TAVANGAR T, JALALI K, SHAHMIRZADI M, *et al.* Toward real textile wastewater treatment: Membrane fouling control and effective fractionation of dyes/inorganic salts using a hybrid electrocoagulation-nanofiltration process[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 216: 115-125.
- [4] HU C Z, WANG S Q, SUN J Q, *et al.* An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of Al_{13} polymer formation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 489: 234-240.
- [5] CANIZARES P, MARTINEZ F, JIMENEZ C, *et al.* Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45: 8749-8756.
- [6] WANG X, XU H, WANG D S. Mechanism of fluoride removal by $AlCl_3$ and Al_{13} : The role of aluminum speciation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122987.
- [7] AN G Y, YUE Y, WANG P, *et al.* Deprotonation and aggregation of Al_{13} under alkaline titration: A simulating study related to coagulation process[J]. Water Research, 2021, 15: 117562.

(下转第 1148 页)