

三维电极氧化降解焦化废水的实验研究*

谢四才, 钟玉凤

(攀枝花学院 生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000)

【摘要】以表面处理的不锈钢为阳极, 压缩膨胀石墨板为阴极, 内置适量铁屑与膨胀石墨为导体填料组成的三维电极对焦化废水进行处理。通过正交实验初步确定了对三维电极体系的影响程度从大到小依次是反应时间、电极电压、双氧水的投加量和膨胀石墨使用量。并且通过进一步对单因素的分析可以看出, 除了以上四个影响因素外, 溶液初始pH条件对体系的影响也较大。在单因素实验中可以看出该体系最适宜的运行条件为: pH为5.0、电极电压为10V、膨胀石墨使用量为3g、 H_2O_2 投加量为3mL, 经过60分钟的反应体系对焦化废水能有效地降解, 去除效率达到了80%以上。

【关键词】三维电极; 膨胀石墨; 焦化废水; 电化学

【中图分类号】X703 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2010)01-0048-04

引言

随着工业的快速发展我国经济和生活水平都得到了极大的提高, 但是随之而来的环境问题也日益突出。焦化废水的治理成功与否成为焦化工业发展受到限制的关键问题之一, 特别是当前我国针对焦化废水零排放要求, 该问题如何得到有效的解决是焦化企业迫在眉睫面临的环保问题。焦化废水由于水量大、成分复杂属于难降解的高浓度有机污水, 现有各种处理工艺主要是以生物法为主而派生出来的不同处理技术的组合^[1-2], 但这些处理工艺在实际运行过程中大部分难以达到国家所要求的排放标准和企业回用要求, 或者由于处理成本过高, 影响了正常的运行。在前期对微电解处理垃圾渗滤液研究的基础上, 拟采用弱直流电三维电极工艺处理焦化废水, 通过实验研究寻找最佳的运行参数。

近年来随着有机电化学理论的深入研究, 证实了不少有机化合物的氧化还原、加成和分解反应都可以在电极上进行, 使得电解法逐步被应用到各种有机废水的治理当中。电化学方法由于不需投加太多的化学药剂, 而且可以对有机污染物完全矿化成二氧化碳和水, 无二次污染, 而且处理设备简单、占地小等特点使得该技术成为高级氧化技术的代表。三维电极是20世纪60年代末一种新型的电化学处理工艺, 又叫粒子电极或床电极工艺^[3]。它是在传统二维电极间填上粒状或其它电极材料, 由主电极提供电流, 使得填料的工作电极表面带电而成为无数的电极, 从而大大增加了工作电极的表面积。本实验采用膨胀石墨和铁屑为导体填料, 在磁力搅拌作用下使得填料能均匀分散在溶液体系中, 构成复极性三维电极。实验中采用该装置对焦化

废水进行处理, 试验结果证明了该工艺能够对焦化废水有效地处理, 并且能极大提高废水的可生化性, 同时还对不同因素下的去除率作了研究。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂及实验器材

三维电极反应器: 自制玻璃反应器, 尺寸20cm × 10cm × 10cm; WYK-3050 直流稳压电源; 1个78-1 恒温磁力搅拌器; 电极中表面处理后的不锈钢为阳极, 压缩膨胀石墨成板为阴极; 内置适量按铁与膨胀石墨质量比为7:1, 填充为40%, 同时设置了曝气头1个。

废水及试剂: 取自攀枝花焦化厂的蒸氨出水, COD_{Cr} 约为1300mg/L、NH₃-N 约为150 mg/L; 双氧水为分析纯; 试验当中所用硫酸、氢氧化钠及COD_{Cr}测定所需试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

将1.5L焦化废水调节pH后装入电极反应器中, 调节电极电压为所需电压并启动电源, 若在考虑曝气因素时将气泵启动。反应开始时计时, 并定时取水样进行调整pH为9然后进行COD_{Cr}、BOD₅分析。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

参考相关文献^[4,5,6]以及前期微电解研究的基础上综合考虑各种因素设计反应时间、电极电压、膨胀石墨用量及双氧水的用量等4因素, 3水平的正交实验如表1所示, 结果如表2所示。

从正交实验结果可以看出选定的影响因素中, 电极电压对COD_{Cr}去除率影响最大, 其次是反应时间, 再次是双氧水的投加量, 最后是膨胀石墨的用量。由正交实验表可以初步确定实验操作条件: 电

收稿日期: 2010-01-09

*基金项目: 攀枝花学院创新实验。

作者简介: 谢四才(1975-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为水污染控制。

极电压为10V,反应时间为60min,膨胀石墨用量为5g,双氧水用量为3mL。

2.2 各因素对去除率的影响

2.2.1 溶液体系的初始pH对去除率的影响

在正交实验的基础上为了进一步研究溶液体系的初始pH条件对工艺去除率的影响,固定电极电压为10V,反应时间为60min,膨胀石墨用量为5g,双氧水用量为3mL,实验数据如图1。

表1 正交实验因素水平

	反应时间/min	电极电压/V	膨胀石墨用量/g	双氧水用量/mL
水平1	20	6	3	1
水平2	40	8	5	3
水平3	60	10	8	5

表2 正交实验结果

	反应时间/min	电极电压/V	膨胀石墨用量/g	双氧水用量/mL	去除率
试验1	20	6	3	1	33.7
试验2	20	8	5	3	67.4
试验3	20	10	8	5	55.7
试验4	40	6	5	5	50.3
试验5	40	8	8	1	71.2
试验6	40	10	3	3	87.5
试验7	60	6	8	3	68.9
试验8	60	8	3	5	79.6
试验9	60	10	5	1	86.3
K1J平均值	52.3	51.0	66.9	63.7	
K2J平均值	69.7	72.7	68.0	78.2	
K3J平均值	78.3	76.5	65.3	61.9	
极差	26	25.5	2.7	16.3	

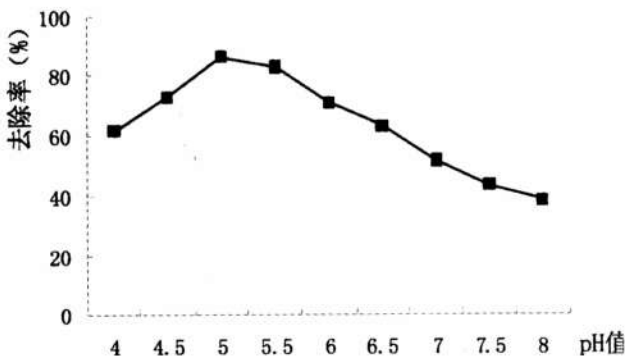


图1 溶液初始pH条件对去除率的影响

由图1可以看出溶液在酸性条件下的时候CODcr去除率随pH的升高逐渐增加,当溶液pH为5时的CODcr去除率最高,达到86.3%。当pH大于5.5时CODcr去除率明显下降。说明该体系在偏酸性条件下有利于反应进行。由于在酸性条件下溶液体系中的无数原电池在阴极产生的过氧化氢反应容易进行,从而产生的有效羟基自由基氧化有机物效率提高。但是在碱性条件下溶液当中的原电池反应效率下降,并且在碱性条件下羟基自由基被

快速捕获而使得氧化有机物效率下降。

2.2.2 电极电压对体系的影响

在正交实验中可以看出该反应体系的适合电极电压为10V,为了进一步研究电极电压对体系的影响,实验中固定溶液初始pH为5.0,反应时间为60min,膨胀石墨用量为5g,双氧水用量为3mL。实验结果如图2。

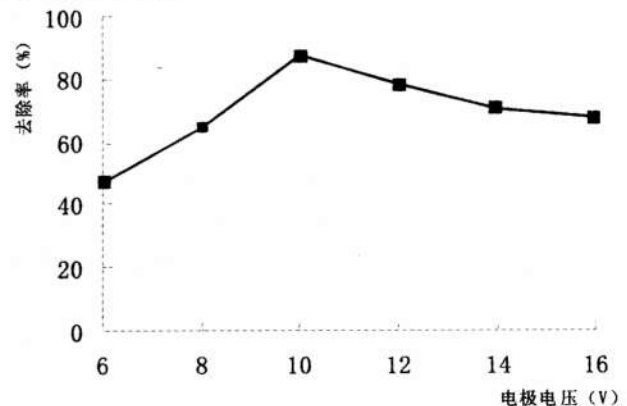


图2 电极电压对去除率的影响

由图2可以看出该体系对有机物的去除率随着

电极电压的升高而上升,当电极电压为10V时有机物降解效率最高,达到87.5%。但随后去除率逐渐下降,当到达14V后去除效率趋于稳定。说明该体系电极电压在一定范围时,电压越高去除效率越高。这是由于电压越大体系中的电流相对越大^[9],膨胀石墨与铁屑组成的电池反应效率越高,产生的·OH自由基就越多,所以开始时去除效率随电压升高而增大。但是当电压达到一定程度时体系中原电池所需电流达到饱和,而且如果电流继续增大使得电流快速从正极流向阴极而没被有效利用,同时产氢反应加强,使得产生的羟基自由基快速消耗,从而使得去除效率下降。

2.2.3 反应时间对体系的影响

为了进一步研究反应时间对体系的影响,实验中溶液初始pH为5.0,固定电极电压为10V,膨胀石墨用量为5g,双氧水用量为3mL,实验数据如图3所示。

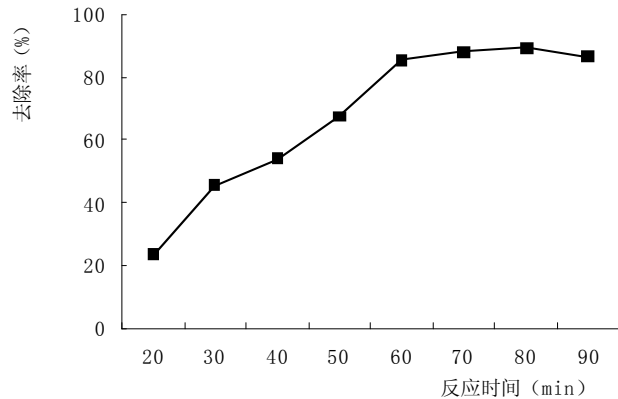


图3 反应时间对去除率的影响

由图3可以看出该体系对有机物的去除率随着反应时间的延长而增加,但是当反应进行到60min时反应趋于稳定,甚至到90min后出现下降的趋势。这主要是由于随着电解反应的进行部分有机污染物转化为一些中间体捕获了大部分羟基自由基,使得羟基自由基的有效氧化效率难以提高,所以有机污染物的去除效率趋于稳定,同时也说明了在正交实验中最佳反应时间为60min是可靠的。

2.2.4 改变膨胀石墨量对体系的影响

由于膨胀石墨具有很强的吸附性能,同时具有优良电导体的性能,因此在实验中采取膨胀石墨代替常规使用的活性炭做实验。为了能进一步研究膨胀石墨投加量对体系的影响,实验中固定电极电压为10V,双氧水用量为3mL,溶液初始pH为5.0,反应时间为60min,实验结果如图4。

由图4可以看出在膨胀石墨投加量一定范围内改变该体系对有机物的去除率随着膨胀石墨投加

量的增加而增加,但是当膨胀石墨投加量达到5g后去除效率反而下降。这主要是由于膨胀石墨具有很大的比表面积,在开始量比较少的时候可以快速地吸附有机物质并进一步氧化分解,但是随着投加量进一步增加后,过量的膨胀石墨增加了各粒子间的碰撞机率,造成短路,严重时甚至导致部分粒子连成一体起不到催化效果,于是还会出现去除效率下降的趋势。

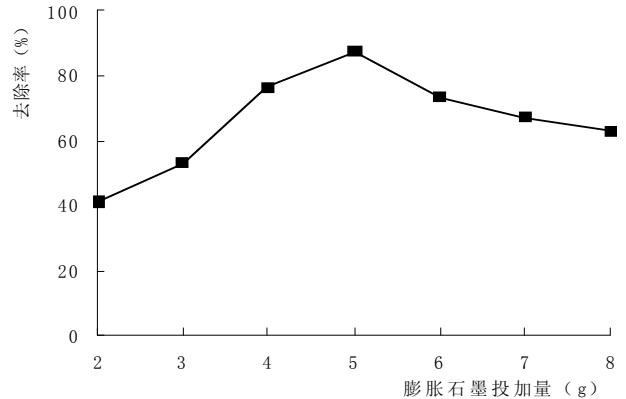


图4 膨胀石墨投加量对体系的影响

2.2.5 双氧水的投加量对体系的影响

由于该反应体系在发生电解反应时会产生少量的过氧化氢,从而促进体系对有机污染物的降解。为了研究外加双氧水对体系降解有机物的效果影响,在实验中固定电极电压为10V,膨胀石墨使用量为5g,溶液初始pH为5.0,反应时间为60min,实验结果如图5。

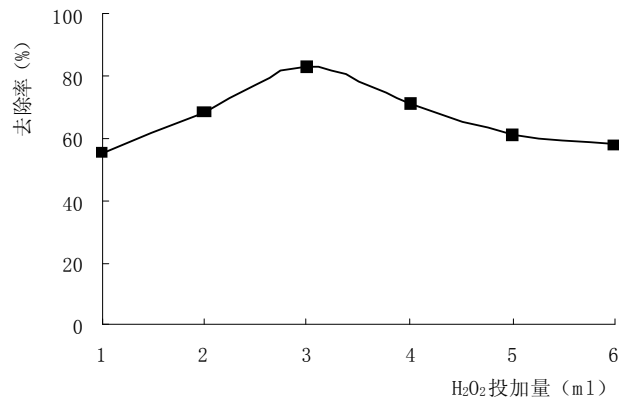


图5 双氧水投加量对体系的影响

由图5可以看出H₂O₂的投加量对体系反应存在一定的影响。开始随着投加量的增加去除率也在逐渐增加,但是当投加量为3mL之后去除效率反而略有下降。这主要是由于开始阶段电极反应产生的少量过氧化氢不足以与系统中的Fe²⁺完全反应生成羟基自由基,所以开始加入适量的H₂O₂可以促进与原电池反应生成氧化能力极强的·OH,使氧化过程得到加强,更加有利于氧化废水中的有机物。但

是 H_2O_2 同时也是羟基自由基 $\cdot OH$ 的有效捕获剂,所以过量的 H_2O_2 将羟基自由基给予捕获,从而使得去除效率下降。

3 结论

通过正交实验初步确定了对该三维电极体系具有主要影响因素的影响程度依次是反应时间、电极电压、双氧水的投加量和膨胀石墨使用量。并且

通过进一步对单因素的实验分析可以看出除了以上四个影响因素外溶液初始pH条件对体系的影响也较大。在单因素实验中可以看出该体系最适宜的运行条件为:pH为5.0、电极电压为10V、膨胀石墨使用量为3g、双氧水投加量为3mL,经过60分钟的反应体系对焦化废水能有效地降解,去除效率达到了80%以上。

注释及参考文献:

- [1]徐东辉,李德生.曝气微电解处理焦化废水的试验研究[J].净水技术,2007,26(1):38-41.
- [2]Li Choung Chiang, Chang J E, Wen T C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate[J]. Water Research, 1995, 29(2): 671-678.
- [3]邓南圣,吴峰.环境光化学[M].北京:化学工业出版社,2003(5):299-300.
- [4]何春.三维电极电化学反应器对有机废水的降解研究[J].电化学,2002,8(3):327-332.
- [5]Ya Xiong, Hans T. Karlsson. An experimental investigation of chemical oxygen demand removal from the wastewater containing oxalic acid using three-phase three-dimensional electrode reactor[J]. Advances in Environmental Research, 2002, (7): 139-145.
- [6]孙秀丽,凤颀,张洪林,等.复极性三维电极处理硝基苯废水中各影响因子分析[J].辽宁化工, 2006,35(5):266-268.

Experimental Study on the Application of Three Dimensional Electrode Method in Coking Wastewater Treatment

XIE Si-cai, ZHONG Yu-feng

(Department of Chemistry and Biology Engineering, Panzhihua University, Panzhihua, Sichuan 617000)

Abstract: Using three dimensional electrode which is composed of surface disposed stainless steel as anode, compressed expandable graphite as cathode, the inside scrap iron and expandable graphite as conductor padding. By the orthogonal experiment, primarily confirming the influencing factors to three dimensional electrode descending in turn are reactive time, electrode voltage, the used quantity of expandable graphite and the joined quantity of H_2O_2 . Through further analyzing of the single factor experiment can educe that the initial pH also has major influence to the system besides above four influence factors. The results of single factor experiments showed that the optimum running condition of the system are: pH is 5.0, the electrode voltage is 10V, the used quantity of expandable graphite is 3g and the joined quantity of H_2O_2 is 3ml. The coking wastewater is removed effectively by 60 minutes of reaction, the removal rate is above 80%.

Key words: Three-dimensional Electrode; Expandable Graphite; Coking Wastewater; Electrochemical