

粒子群电解法降解焦化废水中酚的影响因素研究

傅剑锋¹, 季 民¹, 阎怀国², 王三反³

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072 ;2. 中国市政工程华北设计研究院, 天津 300074 ;3. 兰州交通大学, 兰州 730070)

摘 要 通过粒子群电解装置(PEC)对含酚废水进行处理 ,对影响粒子群的一些基本因素(电解时间、pH 值、电流、电压、添加剂和不同填充粒子)进行了试验分析 ,得出了最佳的操作参数 ,同时也对 PEC 装置处理煤制气厂的焦化含酚废水进行了试验验证 ,为实际进行工业应用提供了可靠依据 ,还探讨了粒子群电解法降解有机污染物的主要机理。
关键词 粒子群电解 ; 含酚废水 ; 煤制气
中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** :1672 – 2043(2004)06 – 1139 – 05

Influencing Factors for Phenol – containing Coking Wastewater Treatment Using Particle Electrolysis

FU Jian-feng¹, JI Min¹, YAN Huai-guo², WANG San-fan³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. North China Municipal Engineering Design and Research Institute, Tianjin 300074, China; 3. Lanzhou Communication University , Lanzhou 730070, China)

Abstract: Phenol and its derivatives are widely used as raw materials in many chemical and pharmaceutical, petrochemical industries and related industries. The aqueous effluents from these industries containing phenolic compounds are toxic and cause considerable damage and threat to the ecosystem in water bodies and human health. Therefore the removal of phenol wastewater is of environmental interest. In this paper, Degradation of phenol in artificial wastewater containing phenol with the concentration of 1 603. 5 mg · L⁻¹ was investigated in a cell with SnO₂ electrodes using different fillings as particle electrodes. This reactor designed was comprised of SnO₂ film electrode as the anode together with stainless steel plate as the cathode and fillings. SnO₂ film electrodes were prepared by the standard spray hydrolysis method and different fillings were packed between the two electrodes as particle electrode. The influencing factors of the reactor in treating phenolic wastewater in the sequent batch runs were researched. The results showed that this reactor could remove phenol much more efficiently than conventional three – dimensional electrode did. Furthermore, the phenol removal efficiency depended on the electrolysis time, pH values, the cell voltage, solution conductivity and the number of repeated electrolyses. When using GAC (granular activated carbon) as the fillings, the phenol removal efficiency could reach as high as 86% . The most favorable parameters were: electrolysis voltage 12 V, current 0. 24 A, reaction time 30 min, pH ranged from 3 to 5, the concentration of sodium chloride, as the effective additional reagent, being 0. 3% of wastewater. The reactor maintained more than 86% phenol removal efficiency after 60 runs. Effects of SiO₂ sand or MnO₂ sand as particle electrodes packed between the two main electrodes on phenol treatment (with the phenol reduction 70% and 83% , respectively) were also studied. The removal results were satisfied when using the reactor in treating the true phenol – containing coking wastewater from a gasworks, and we concluded that particle electrodes reactor could efficiently degrade phenol wastewater and might be a feasible and safe alternative process for the toxic organic wastewater treatment.

Keywords: particle electrolysis cell; phenol wastewater; gasworks

含酚废水是煤炭加工转化过程中的常见污染物 ,在焦化废水中含量较高 ,且用常规的方法不易去除 ,如果未经任何处理直接排入水体就会造成水体本身及周边环境的严重污染。但对含酚废水的治理 ,传统

的好氧生物法处理效率往往不尽人意 ,即当原水酚浓度较高时 ,微生物难以承受其毒性 ,致使处理后的出水 COD 浓度和挥发酚浓度仍然超标^[1]。电化学法处理有机污染物是 20 世纪中期发展起来的一种水处理技术 ,它的最大优点在于 (1)过程中产生的 · OH 无选择地直接与废水中的有机污染物反应 ,将其降解为二氧化碳、水和简单有机物 ,没有或很少产生二次污染 ;

收稿日期: 2004 – 03 – 27
作者简介: 傅剑锋 (1976—) 男 ,天津大学环境学院在读博士。
E – mail: fffjianfeng@ 263. net

(2) 能量效率高, 电化学过程一般在常温常压下就可进行 (3) 既可以作为单独处理, 又可以与其它处理相结合, 如作为预处理, 可以提高废水的可生物降解性; (4) 电解设备及其操作一般比较简单, 如果设计合理, 费用并不昂贵^[2]。因此, 在国外电解法水处理技术被称为“环境友好”技术(Environment Friendly Technology)。本文主要通过对粒子群电解法处理含酚废水的效果及影响因素展开试验研究, 确定反应器的最佳操作参数, 同时对该电解装置 PEC 应用于实际煤气厂的含酚废水处理进行了试验验证。

1 试验内容

1.1 试验装置

本试验是采用有隔膜的粒子群电解系统, 试验装置如图 1 所示。电解槽为用聚氯乙烯塑料板焊制而成的敞开体系, 外表为立方体结构, $a \times b \times c = 90 \text{ mm} \times 89 \text{ mm} \times 74 \text{ mm}$ 。两电极板长 87 mm, 宽 72 mm, 极间距为 74 mm, 可自由拆卸。电解电压 V 及电流 I 分别从电压表和电流表上读取。填充物粒子与电极之间被用塑料隔网隔开以减少短路电流。阴极采用石墨电极, 阳极电极材料采用不锈钢钢板镀 SnO_2 。阴极电极的制备过程是: 先将不锈钢钢板依次用砂布、水砂纸打磨, 将 SnO_2 溶解于浓盐酸和正丁醇溶液中, 再将该溶液涂抹在不锈钢钢板上, 放于烘箱中烘干, 马沸炉中焙烧, 反复 5 次, 可以保证钢板表面有一定数量的 $\text{SnO}_2 (10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。

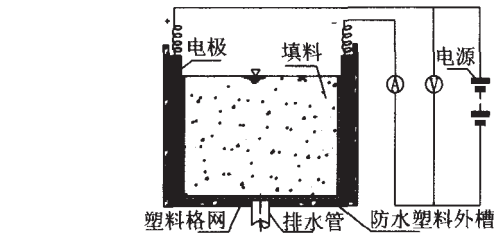


图 1 粒子群电解槽(PEC)示意图

Figure 1 Diagram of the particle electrolysis cell

1.2 材料及分析方法

试验所用的主要仪器、材料见表 1。

分析方法: COD 采用重铬酸钾法 (GB11914—89); 氨氮采用纳氏比色法; pH 值采用玻璃电极法 (GB1920—86); 苯酚采用分光光度计法, 参比溶液为蒸馏水, 入射光波长是 710 nm。

1.3 试验方法

所用的废水试样是模拟焦化含酚废水配置而成, 一次配置苯酚浓度为 $1\ 603.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 且每次处理

表 1 试验仪器及试剂一览表

Table 1 Chemicals and materials

| 仪器名称 | 仪器型号 | 所需试剂 |
|-----------|-----------------|--------------------|
| COD 快速测定仪 | COD-3 | 铁氰化钾溶液(6.4%) |
| 电光分析天平 | TG328B | 氨缓冲溶液(pH = 10) |
| 分光光度计 | 723 型 | 4-氨基氮替比林溶液(1.6%) |
| 稳压电源 | GPS5010 | ZJ-15 型活性炭 |
| 酸度计 | PHS-3C | 重铬酸钾(优级纯) |
| 电压表、电流表 | 751 型(精度 0.5) | 硫酸亚铁铵(A. R) |
| | | 石英砂、锰砂 |

的废水体积为 90 mL。在本装置的具体条件下电解苯酚废水, 从而确定影响粒子群电解处理苯酚废水的最佳运行参数: 电解时间、pH 值、电压和电流、添加剂等, 另外本试验还采用不同填料(例如: 石英砂、锰砂) 研究对降解苯酚废水的影响。最后对这种电解装置降解实际的焦化含酚废水进行了试验验证。

2 结果与讨论

2.1 系统运行稳定性

控制电压 $V = 14.2 \text{ V}$, 电流 $I = 0.2 \text{ A}$, 电解时间 $t = 60 \text{ min}$, 选择活性炭作为填料在同一工作条件下反复测试, 并测出苯酚的浓度, 所得曲线见图 2。

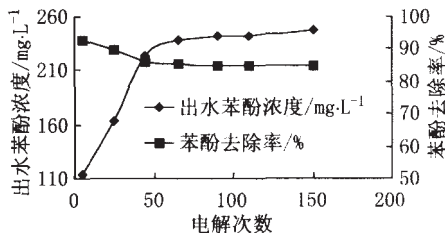


图 2 出水苯酚浓度、苯酚去除率随电解次数的变化

Figure 2 Changes of phenol concentration in effluent and phenol removal efficiency with times of electrolysis

从图 2 中可看出, 在同样的电压、电流、电解时间条件下多次反复电解苯酚溶液, 出水苯酚含量却不尽相同, 重复次数在 60 次以后, 苯酚去除率基本不变, 维持在 86% 左右。这说明前期的试验活性炭还有一定的吸附苯酚的能力, 故处理效果更好。但随着电解次数的增加, 活性炭对苯酚的自然吸附能力已达到饱和, 主要是电解过程中产生的自由基 $\cdot \text{OH}$ 在起作用, 使得吸附-电解过程处于一种动态平衡, 这时苯酚的去除率虽有一些下降, 但随着处理周期的增加, 去除效果逐步趋于稳定。

2.2 电解时间

在相同的电压 $V = 12 \text{ V}$ 、电流 $I = 0.24 \text{ A}$ 条件下, 研究是否随着电解时间的延长, 除酚的效果会提高,

以确定最佳的电解时间 t , 所得曲线见图 3。

由图 3 可知 , 电解时间在 30 min 以内时 , 电解装置对苯酚有较好的去除效果 , 随着时间的延长 , 电耗相应的加大 , 然而去除率并没有显著的变化。

2.3 pH 值

控制电压 $V = 12\text{ V}$, 电流 $I = 0.24\text{ A}$, 取前面所确定的电解时间 $t = 30\text{ min}$, 研究 pH 值对反应器出水浓度的影响。

从图 4 可看出 , pH 值在 3 ~ 5 之间时 , 苯酚的去除率最高 , 也就是说 , 在酸性条件下 , 要比在碱性条件下效果好。

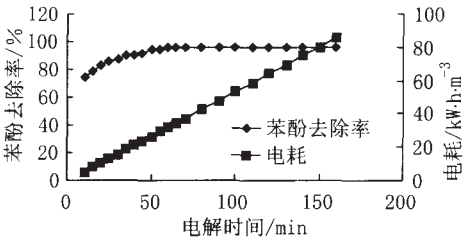


图 3 电解时间对苯酚去除率、电耗的影响曲线
Figure 3 Effect of electrolysis time on phenol removal efficiency and electric energy consumption

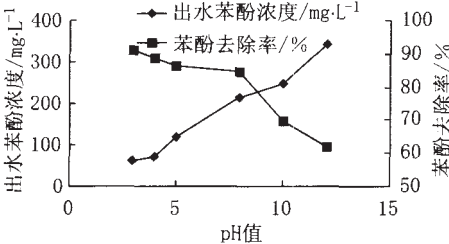


图 4 pH 值对出水苯酚浓度、苯酚去除率的影响
Figure 4 Effect of pH values on the phenol concentration in effluent and phenol removal efficiency

2.4 电流、电压

配水苯酚浓度 $C_0 = 1\,603.5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在同一电解时间 $t = 30\text{ min}$, 改变电流 I 与电压 V , 同时监测出水苯酚的含量 , 所得曲线见图 5。

从图 5 可看出 , 在相同的电解时间下 , 当电流、电

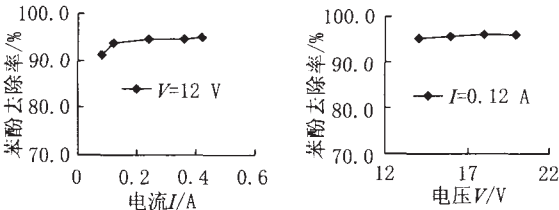


图 5 电压、电流对苯酚去除率的影响
Figure 5 Effect of applied current and cell voltage on phenol removal efficiency

压达到一定数值后 , 增加电流或电压对酚的去除率并没有效果 , 反而在阴极和阳极观察到有大量的气体溢出 , 说明是在电解水释放 H_2 和 O_2 , 并没有有效的分解含酚废水。另外 , 在苯酚去除率相似的情况下 , 采用低电流高电压要比高电流低电压节省能耗。

2.5 添加剂

提高反应体系的电导率 , 可以改善电解系统的操作参数 , 这表现在随着电导率的增加 , 可降低操作电压。而对于填充床反应器 , 根据超电位分布理论 , 电导率增大 , 将使得填充床内超电位沿床层厚度方向的分布更加均匀 , 当操作电压不变时 , 单位体积电解池的处理能力可大大提高。因此 , 为了增大反应器的处理能力 , 提高处理效果 , 可以采用在其中投加电解质的方法 , 例如 Na_2SO_4 、 NaCl 等都是很经济的助剂。有人曾实验过几种电解质 [3] , 结果表明采用 NaCl 的除酚速度分别是采用 H_2SO_4 的 5.6 倍、 NaOH 的 5.7 倍和 Na_2SO_4 的 3.2 倍。显然 , 用 NaCl 作为添加剂最有效。

取配水的苯酚浓度 $1\,603.5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7.3。通过改变 NaCl 的加入量 , 以废水的百分比计 , 观察出水苯酚含量随时间的变化 , 见图 6。

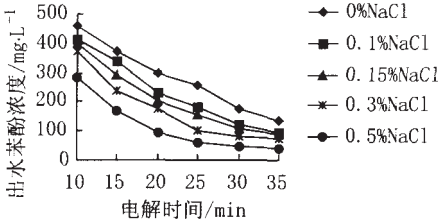


图 6 NaCl 加入量的影响
Figure 6 Effect of NaCl added on the concentration of phenol in outlet

图 6 的曲线表明 , NaCl 的加入量对除酚速度也有影响 , 随着 NaCl 的加入量增加 , 苯酚的去除效果、功率消耗和电解效率都有很大程度的改善。

2.6 不同填料的性能

目前 , 常用的填充物质主要有金属导体、铁氧体、镀上金属的玻璃球或塑料球、石墨以及活性炭等 [4] , 其中以活性炭效果最佳。但从实际应用出发 , 本文也对较经济的填料石英砂与锰砂的性质展开研究 , 由于填充物本身性质的不同 , 所以会对电能的利用、处理效果产生不同程度的影响。

2.6.1 石英砂

作为粒子填料时 , 由于石英砂不像活性炭那样吸附能力很强 , 其主要成分是 SiO_2 , 所以只需用自来水将石英砂反复冲洗几次进行简单的预处理即可。每次取苯酚配水 90 mL , 控制电压 $V = 14\text{ V}$, 电流 $I = 0.25$

A. 所得曲线见图 7。

从图 7 可知用石英砂作为填充物的最佳电解时间 $t = 25\text{ min}$,此时苯酚的去除率也在 70% 左右 ,再延长通电时间只会增加电耗 ,对提高去除率并没有大的益处。根据以上确定的最佳电解时间 $t = 25\text{ min}$,可改变电流强度 I ,并在同一工作条件下 ,确定最佳电流强度 ,见图 8。

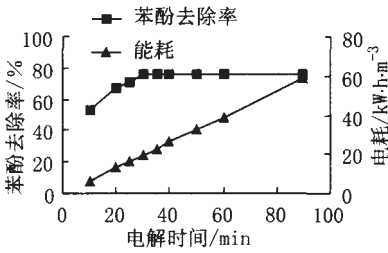


图 7 石英砂填料电解时间与苯酚去除率、电耗的变化曲线
Figure 7 Effect of SiO₂ sand as filler on phenol removal efficiency and electric energy consumption

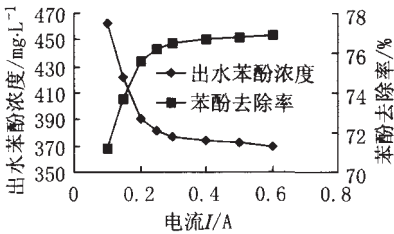


图 8 最佳电流强度的确定曲线
Figure 8 Effect of applied current on phenol removal efficiency and phenol concentration in outlet

从图 8 可得出 , 电流强度在 0.2 A 以下时 , 除酚效率变化较快 , 随电流强度的增加 , 去除率逐步增大至 75% 左右 , 但在 0.2 A 以上 , 苯酚的去除效果基本维持不变 , 其主要原因是受本身材料的电化学性质的限制。从能耗等经济指标考虑 , 操作电流控制在 0.2 ~ 0.3 A 之间为宜。

2. 6. 2 锰砂

由于锰砂本身有较好的电化学性质 , 对有机物的降解有一定的催化和氧化能力 , 所以有必要对其作为填充材料进行可行性研究。在同一操作条件下 , 每次处理水量 90 mL。控制操作电压 $V = 14\text{ V}$, 电流 $I = 0.25\text{ A}$, 所得曲线见图 9。

从图 9 中也可得知 , 由于锰砂本身有一定的催化性能 , 它对苯酚的去除效果要比石英砂好 , 去除率一般在 83% 以上。

2. 7 焦化含酚废水中酚的降解试验验证

取甘肃某煤制气厂的废水进行试验验证 , 其废水的主要成分见表 2。操作条件是控制电压 $V = 12\text{ V}$, 电

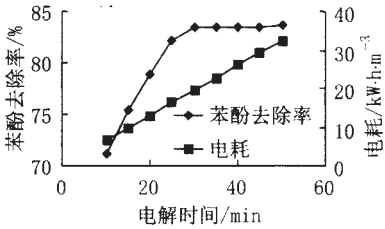


图 9 锰砂填料电解时间与苯酚去除率、电耗的变化曲线
Figure 9 Effect of MnO₂ sand as filler on phenol removal efficiency and electric energy consumption

表 2 煤制气厂废水水质

| 参数 | 浓度 |
|--------------------------------------|---------|
| 含酚量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 1 740.3 |
| COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 6 892.3 |
| 油含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 1 321 |
| 氨氮/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 2 929.0 |
| pH 值 | 8.2 |

表 3 粒子群电解处理煤气厂含酚废水结果

| 项目 | 石英砂 | 锰砂 | 活性炭 |
|-----------|------|------|------|
| 酚去除率/% | 80.1 | 88.2 | 92.6 |
| COD 去除率/% | 55.2 | 68.7 | 78.3 |
| 油去除率/% | 76.7 | 86.5 | 90.7 |
| 氨氮去除率/% | 7.1 | 8.4 | 8.9 |
| 出水 pH 值 | 8.8 | 8.9 | 9.0 |

流 $I = 0.24\text{ A}$ 不变 , 电解时间 $t = 30\text{ min}$, 每次处理废水 90 mL。

由表 3 可看出 , 粒子群电解法对酚类物质有很好的去除效果 , 且除酚速度快 , 在 30 min 内 , 可将 $1\,740\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右的酚类物质降至 $270\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率一般在 80% 以上。对 COD 和油类物质也有较好的去除效果 , 平均去除率分别在 67% 和 85% 左右 , 但对氨氮的去除效果很差。

4 结论

(1) 活性炭粒子作为填料对苯酚有最好的去除效果 , 去除率一般都为 86% 以上。在本试验中的具体装置条件下 , 最佳电解电压 $V = 12\text{ V}$, 电流 $I = 0.24\text{ A}$, 最佳电解时间 $t = 30\text{ min}$, 最佳 pH 值为 3 ~ 5 , NaCl 作为最有效的添加剂 , 用量是废水量的 0.3% 。

(2) 石英砂和锰砂作为比较经济的填料 , 对苯酚也有一定的去除效果 , 在相同的条件下 , 去除率分别为 76% 和 83% , 有一定的实际应用价值。

(3) 粒子群电解系统对实际的含酚废水进行试验验证后得出, 酚的去除率一般在 80% 以上, 对 COD、油类物质也有较好的去除作用, 去除率分别为 67% 和 85% ,但对氨氮去除率较低。

参考文献:

[1] 何 春 ,安太成 . 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 ,3(8) 327 – 328.

[2] Rajeshwar K, Ibabez J G, Swain G M. Electrochemistry and the environment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, (24): 1077 – 1091.

[3] 时文中 ,李灵芝 ,余国忠 . 电化学氧化含酚废水及其动力学研究[J]. 水处理技术 ,2003 ,29(6) 354 – 357.

[4] 周抗寒 ,周 定 . 用涂膜活性炭提高复极性电解槽电解效率[J]. 环境科学 ,1994 ,15(2) 38 – 40.

[5] 宋卫锋 ,倪亚明 ,何德文 . 电解法水处理技术的研究进展[J]. 化

工环保 ,2001 ,21(1) :11 – 15.

[6] 朱宏丽 ,王书惠 . 三元电极电解在水处理中的应用[J]. 环境科学 ,1985 ,6(6) 36 – 40.

[7] 曹敬华 ,张希衡 . 活性炭固定床电解槽处理苯酚废水[J]. 中国给水排水 ,2002 ,18(5) 45 – 47.

[8] Comniellis C, Pulgerin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, (21): 703 – 708.

[9] Comniellis C, Pulgerin C. Electrochemical oxidation of phenol for waste water treatment using SnO₂ anodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, (23): 108 – 112.

[10] Comniellis C, NeriniA. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste water treatment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995, (25): 23 – 28.

[11] Li – Choung Chiang, Juu En Chang, Shu Chuan Tseng. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of refractory organic pollutants[J]. *Water Research*, 1995, 29(2): 671 – 678.