

电催化氧化处理变性木薯淀粉生产 综合废水研究

李 媚^{1,2} 孙红霞¹ 胡万鹏¹ 蓝丽红² 廖安平^{1,2}

(1. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004;

2. 广西民族大学化学与生态工程学院, 南宁 530006)

摘 要 采用 DSA 电极电催化处理变性木薯淀粉生产综合废水, 研究了槽电压, 电流密度, 支持电解质, pH 值, 电解时间等因素对其中 COD 去除率的影响。在选定的实验条件下, 槽电压 8 V, 电流密度为 40 mA/cm², 支持电解质为 0.1 g/L 的 NaCl, pH 值为 8.5~9.0, 电解 2 h, 废水中 COD 的去除率达 88.3%。

关键词 废水处理 电催化氧化 变性木薯淀粉

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)04-0053-04

Study on treatment of modified tapioca starch producing wastewater by eletrocatalytic oxidation method

Li Mei^{1,2} Sun Hongxia² Hu Wanpeng² Lan Lihong² Liao Anping^{1,2}

(1. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004;

2. Institute of Chemistry and Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006)

Abstract The eletrocatalytic oxidation method with dimensionally stable anode(DSA) electrode was used to degrade the pollutants(COD) in the producing wastewater of modified tapioca starch. The effects of cell voltage, current density, supporting electrolyte, pH value and electrolysis time on the removal efficiency of COD were studied. Under selected experimental conditions: cell voltage 8 V, current density 40 mA/cm², concentration of sodium chloride 0.1 g/L, pH value 8.5~9.0, electrolysis time 2 h, the removal efficiency of the COD in the producing wastewater of modified tapioca starch is about 88.3%.

Key words wastewater treatment; eletrocatalytic oxidation; modified tapioca starch

电催化氧化技术是一种新兴的废水治理技术,它是通过在电极表面负载具有催化性能的修饰涂层,改变电极和电解液接触面的微观结构,使电极对废水中的主要污染物,特别是难生物降解的有机污染物具有良好的催化氧化降解性能^[1,2]。Naumczyk等^[3]用不同的电极电氧化降解纺织废水中有机污染物,COD去除率为82%~92%。郑辉等^[4]用DSA(dimensionally stable anode)阳极和向反应器中填加复合填料,使难生化降解的化工有机废水中COD去除率在80%以上,杨蕴哲等^[5]以DSA为阳极,对活性艳蓝KN-R模拟废水进行处理,林海波等^[6]研究了氨氮废水在流动式电解槽中的间接电化学氧化氨氮去除率可达100%。变性木薯淀粉的生产过程需加入多种助剂,如氧化剂、漂白剂等,这些残留的助剂对生化处理造成一定困难。有关电催化氧化降解变性木薯淀粉生产综合废水中有机污染物的研究少见报道。

本文作者用DSA阳极对变性木薯淀粉加工产生的综合生产废水中的主要污染物的去除及影响该废水中有机物降解效率的因素进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂

重铬酸钾(GR,中国医药集团上海化学试剂公司);浓硫酸(AR,广西师范学院化学试剂厂);硫酸银(AR,中国医药集团上海化学试剂公司);硫酸汞(AR,贵州铜仁化学试剂厂);硫酸亚铁铵(AR,广东台山化工厂);邻菲罗啉(中国医药集团上海化学试剂公司)

基金项目:广西青年科学基金资助项目(0229016);广西教育厅项目(2004[20])

收稿日期:2006-04-28; **修订日期:**2006-08-04

作者简介:李媚(1972~),女,博士研究生,讲师,主要从事有机电合成、电化学处理废水等方面的研究。

E-mail:lim1209@sina.com

剂公司);固体聚合氯化铝;盐酸(AR,广西师范学院化学试剂厂);氯化钠(AR,洛阳市化学试剂厂);硫酸钠(AR,广东汕头新宁化工厂)。

1.2 实验废水

实验用的废水样为广西南宁某变性木薯淀粉生产厂的生产综合废水,经测定,主要污染物 COD 为 5500 ~ 7500 mg/L, pH 值约为 5.5 ~ 6.5,外观呈淡乳白色。

1.3 分析方法

废水主要污染物 COD 采用重铬酸钾法测定^[7]; pH 值用精密 pH 计测定(pHS-3C 型,上海精科公司雷磁仪器厂)。

1.4 实验装置

电催化氧化装置如图 1 所示。阳极为钛基 DSA 电极,由广州有色金属研究院提供,阴极为纯钛板。试验中电极有效面积约为 48 cm²,极距固定为 1 cm。池体为 10 cm × 12 cm × 2 cm,有效容积为 150 mL 左右。

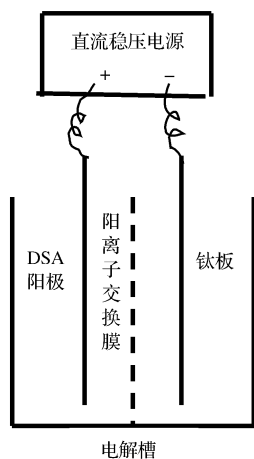


图 1 电催化氧化装置

Fig. 1 Schematic diagram of electrocatalytic oxidation

1.5 实验步骤

(1)将废水样先进行混凝预处理,以除去废水中的悬浮物和部分主要污染物 COD,同时可减少污染物在电极上的沉积。

(2)将一定体积经预处理的废水样放入反应器阳极室,阴极室为一定浓度的支持电解质溶液。按试验选定的电解条件,以废水中主要污染物 COD 的去除率为考察指标,考察各因素对废水中污染物 COD 去除的影响。

(3)电催化氧化过程 COD 的去除率以进入电

反应器起始时废水中的 COD 为计算基准。

2 结果与讨论

2.1 废水的预处理

选用混凝沉淀法对生产厂不同时间排放的废水进行预处理。操作条件为:固体聚合氯化铝作混凝剂,混凝剂用量 0.5 g/L(废水),少量絮凝剂, pH = 8 ~ 9,室温。沉降后取上清液分析 COD,预处理结果见表 1。

表 1 混凝预处理 COD 的去除率

Table 1 Removal rate of COD by flocculation pretreatment

试验号	处理前废水 COD (mg/L)	处理后废水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)
1	4780	2355	50.73
2	5475	2280	58.36
3	6450	2477	61.59
4	6136	2385	61.13

变性木薯淀粉生产综合废水中的主要污染物由 2 个部分组成,一部分是不溶性的固形物,一部分是可溶性的,包括可溶性的有机物和生产过程中加入的助剂。用混凝法可将废水中不溶性部分(以悬浮物形式存在)全部除去,并可除去部分可溶性的污染物。对废水进行预处理,不仅可有效地防止在电氧化处理时悬浮物对电极的污染和堵塞,同时可使进入电氧化系统的废水水质稳定,降低电氧化处理负荷及增加废水的导电性能。经预处理后的废水 COD 约为 2300 ~ 2500 mg/L, pH 值为 8 左右,基本无色。

2.2 废水的电氧化处理

2.2.1 槽电压对 COD 去除率的影响

用经预处理的废水样,选用不同的槽电压,电流密度保持 25 mA/cm²,电解 2 h, COD 的去除效果见图 2。

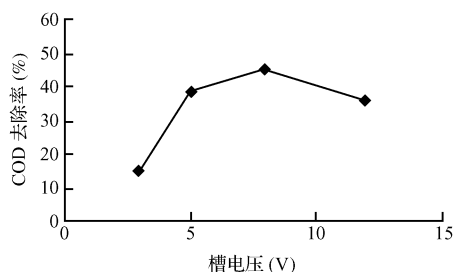


图 2 槽电压对 COD 去除率的影响

Fig. 2 Effect of cell voltage on removal rate of COD

随槽电压升高,废水中 COD 的去除率增加。但超过 8 V 后,观察到阳极区有大量气泡生成,说明析氧反应较为剧烈,溶液中有效氧化剂浓度反而下降, COD 的去除率降低。

2.2.2 电流密度对 COD 去除的影响

槽电压为 8 V,改变电流密度,电解 2 h,废水中 COD 去除的实验结果见图 3。电流密度对电氧化反应效率有直接的影响,随着电流密度的增大, COD 的去除率明显增加。但当增加到 40 mA/cm^2 时, COD 的去除率增加并不明显。同时实验中发现,电流密度增大到一定程度时,电流密度再增加,要求槽电压大大增加,两极都产生大量气泡,析氧、析氢过程加剧,氧化效率降低,电流效率却会大大降低,将会导致能源浪费,处理成本增高。

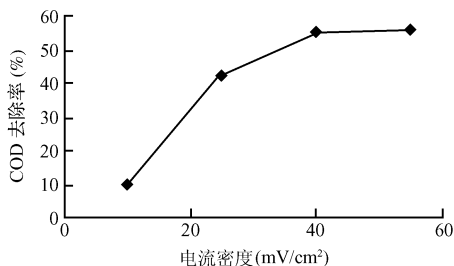


图 3 电流密度对 COD 去除率的影响

Fig. 3 Effect of current density on removal rate of COD

2.2.3 支持电解质及浓度对 COD 去除的影响

在槽电压为 8 V,电流密度为 40 mA/cm^2 ,先在废水中添加相同量、浓度为 0.5 g/L 的不同种类电解质。然后改变其浓度,电解 2 h, COD 去除实验结果见表 2 和图 4。

表 2 不同支持电解质对 COD 去除的影响

Table 2 Effects of different supporting electrolytes on removal rate of COD

电解质种类	电解前废水 COD (mg/L)	电解后废水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)
HCl	2425	927.1	61.77
H ₂ SO ₄	2425	1097.3	58.75
NaCl	2425	852.4	64.85
Na ₂ SO ₄	2425	906.2	62.63

电解质加入对电氧化过程有 2 个方面的影响:

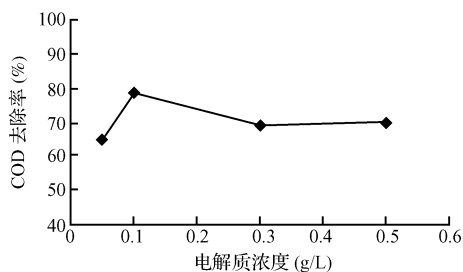


图 4 NaCl 浓度对 COD 去除率的影响

Fig. 4 Effect of sodium chloride concentration on removal rate of COD

一是电解质浓度增加,可增加体系的导电能力,有利于槽电压的稳定及降低;二是在电解过程中,某些加入的电解质在阳极被氧化产生具有氧化性、较为稳定的中间产物,从而增加对有机污染物的氧化降解能力。例如存在 Cl^- 时,电解过程中会产生 Cl_2 、 ClO^- 。但投加电解质过多并不能明显增加 COD 的去除率,相反会大幅度增加处理成本。所以电解质的加入要根据废水的具体情况而定。电解过程中,如果采用 HCl 为支持电解质,会使体系呈酸性,对氧化过程不利。因此对于本体系,添加 0.1 g/L 的 NaCl 可获得较好的 COD 去除效果。

2.2.4 pH 值对 COD 去除的影响

在电解处理该体系废水过程中,发现随电解过程的进行,体系 pH 值的变化较大,实验结果见图 5。在槽电压为 8 V,支持电解质为 0.1 g/L 的 NaCl,电流密度为 40 mA/cm^2 ,通过 pH 值调节措施,考察了不同 pH 值下 COD 的去除率,实验结果见图 6。

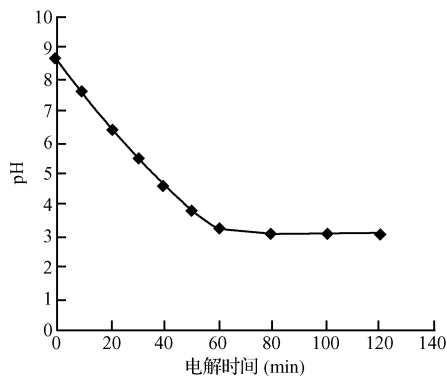


图 5 废水体系 pH 值随电解时间的变化

Fig. 5 Change of pH along with time

从实验结果可知,在体系 pH 值为 8.5 时,废水

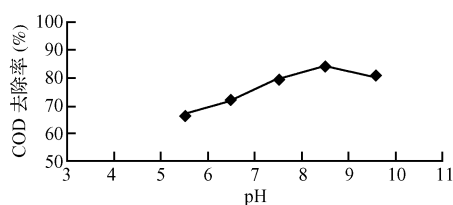


图6 pH 值对 COD 去除率的影响

Fig. 6 Effect of pH on removal rate during electrolysis of COD

样中 COD 的去除率最高。有机污染物的电氧化过程比较复杂,一般认为,DSA 类电极电氧化降解有机污染物主要是间接氧化作用。通过阳极反应在电极的表面区域产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、臭氧,或 Cl_2 、 ClO^- 一类的强氧化剂降解废水有机物污染物,同时生成相应量的 H^+ 。随着电氧化过程的进行,体系中的 H^+ 浓度不断增加,同时部分有机污染物被氧化成酸类化合物,体系的 pH 下降较快,呈酸性,对氧化过程不利。但实验中发现,当碱性过大时,阳极产生较多的气泡,易于发生析氧反应,析出的氧易于出反应体系,反而使废水中有机污染物不易氧化降解。

2.2.5 电解时间对 COD 去除的影响

在槽电压为 8 V,支持电解质为 0.1 g/L 的 NaCl,电流密度为 40 mA/cm²,pH 值为 8.5 ~ 9.0 时,考察了废水中 COD 的去除率随时间的变化,实验结果见图 7。

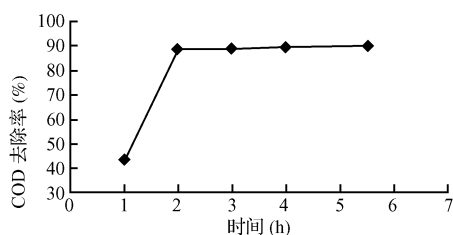


图7 电解时间对 COD 去除率的影响

Fig. 7 Effect of time on removal rate of COD

实验结果表明,废水中 COD 的去除率随着电解时间增加而增加。电解初期,废水中有机污染物浓度相对较高,电解氧化速率较快。随着电解过程的进行,废水中有机污染物浓度降低,电解氧化速率大大降低。电解时间为 2 h 时,COD 的去除率达到 88.3%,电解时间超过 2 h 后,COD 的去除率随时间的变化很小,电解氧化降解污染物的效率急剧下降,继续电解将是不经济的。

3 结 论

(1) 电解催化氧化处理变性木薯淀粉生产综合废水中有机污染物,COD 去除率高。

(2) 在选定的实验条件下:槽电压 8 V,电流密度为 40 mA/cm²,支持电解质为 0.1 g/L 的 NaCl,pH 值为 8.5 ~ 9.0,电解 2 h,对经预处理的废水中的 COD 去除率达到 88.3%。

(3) DSA 电催化氧化变性木薯淀粉废水中主要污染物的过程较为复杂,有关降解过程机理及提高 COD 的去除效率途径有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 王宝贞,王琳. 水污染治理新技术—新工艺、新概念、新理论. 北京:科学出版社,2004
- [2] 冯玉杰,等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展. 哈尔滨工业大学学报,2004,36(4):450 ~ 455
- [3] Naumczyk J., et al. Electrochemical treatment of textile wastewater. Water Science & Technology,1996,34(11):17 ~ 24
- [4] 郑辉,等. 电氧化法处理难生化有机废水试验研究. 兰州交通大学学报(自然科学版),2004,23(6):4 ~ 8
- [5] 杨蕴哲,杨卫身,杨凤林,等. 电化学法处理高含盐活性艳蓝 KN-R 废水的研究. 化工环保,2005,25(3):178 ~ 181
- [6] 林海波,等. 在流动式电解槽中氨氮废水的间接电氧化. 环境化学,2005,24(2):146 ~ 149
- [7] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第3版). 北京:中国环境科学出版社,1989