

DSA-泡沫镍电极电解法处理印染废水

伍 钦¹ 彭绍玲¹ 郑 团²

(1.华南理工大学化工学院,广东 广州 510641; 2.广州有色金属研究院,广东 广州 510651)

摘要:采用泡沫镍材料作电解废水装置的阴极以提高单位电化学反应器体积的电流,使电极与废水界面之间的作用可在低电流密度下进行。用新型电极构成的电化学装置处理印染废水,研究过程的停留时间、施加的电流强度以及不同 pH 值对废水中的 COD_{Cr}、汞和浊度去除效果的影响。结果表明电流强度增大,COD_{Cr}、汞和浊度的去除率均增加,最佳电流强度为 1.0~1.2 A;废水停留时间增加,各污染物的去除率增大,最佳停留时间约为 20 min。

关键词:泡沫镍电极;印染废水;电解

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0123-03

Electrochemical treatment of dyeing wastewater with DSA-foam nickel electrodes

WU Qin¹, PENG Shao-ling¹, ZHENG Tuan²

(1. Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641, China;

2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

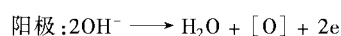
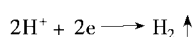
Abstract: Foam nickel was used as a cathode of electrolytic wastewater to operate for a relatively high current per unit of cell volume, but with a low current density at the electrode-wastewater interface. The electrolytic cell composed with new electrodes was used to treat the dyeing wastewater for studying the effects of processing interval, current and pH on the removal of COD_{Cr}, mercury and turbidity, respectively. It's shown that the removal efficiencies of COD_{Cr}, mercury and turbidity increase as the current exerted on the electrodes increases, and the optimal current is 1.0-1.2 A, and the removal efficiencies for all kinds of pollutants increase as the residence time in the electrochemical cell increases, the optimal residence time is about 20 min.

Key words: foam nickel electrode; dyeing wastewater; electrolysis

多孔电极由于具有很大的活性表面和传质速率,使得它在电极及电解液之间的电化学过程可以在低电流密度下进行,它们所构成的电池单位体积的电流较高。研究者对多孔电极的理论行为有过许多研究^[1-2],对其在工业废水处理方面的应用也有着浓厚的兴趣^[3-5]。而电化学法处理废水受许多因素的影响^[6],主要有电极(包括电极材料、极距)、传递性质和操作工艺参数等。笔者用金属氧化物涂钛-镍(泡沫镍)电极,对印染废水进行电解处理的研究。

1 电极的选择

在废水的电解过程中,水的电解反应式如下:



产生的初生态[O]有很强的活性,废水中的一些发色基团易被其氧化成无色物质。此外,印染废

水中通常含有 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 离子,其电化学氧化实际上就是 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 OH⁻ 在阳极被氧化形成强氧化剂 Cl₂、ClO⁻、过硫酸盐和[O],进而氧化降解水中有机物的过程。

无论是在酸性条件下或是碱性条件下,电解过程中的 O₂ 和水中原有的 O₂ 在阴极上都可以被还原成 H₂O₂,而 H₂O₂ 可以在废水中微量的 Fe²⁺ 催化作用下生成羟基自由基,如在碱性条件下: Fe²⁺ + H₂O₂ → Fe + OH⁻ + ·OH。水中的有机污染物在羟基自由基的作用下发生快速氧化反应和自由基链反应,使有机污染物迅速被除去,降低色度和化学需氧量(COD)。

另外 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 可与水中的 OH⁻ 结合生成 Fe(OH)₃ 沉淀,重金属离子以及其他污染物也可以通过与氢氧化铁或氢氧化亚铁絮体发生表面配合作用而除去。

由于在废水处理中主要要求阳极进行释氧反应,虽然废水中的 Cl⁻ 在阳极氧化后生成的氧化剂 Cl₂ 对有机物起氧化降解作用,但废水的电解处理主

要目标是产氧而不是产氯,因此要求氧的过电位要低于氯。由图 1 可见 IrO_2 和 RuO_2 在放氧反应中具有良好的电催化活性,从电极电位看,应选 IrO_2 、 RuO_2 涂钛基材料作为阳极。

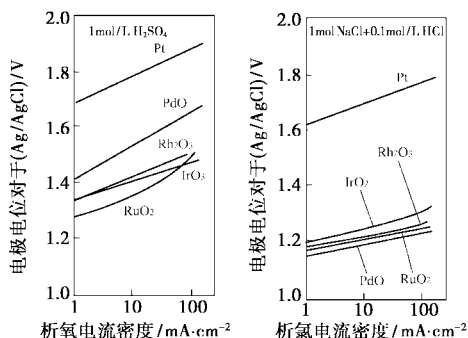


图 1 铂族金属氧化物电极的氯、氧过电位特性

多孔电极具有大的电极表面积、高的传质速率以及大的单位体积电解池电流强度。此外,由于泡沫镍具有良好的导电性,高的比表面积,而且与 IrO_2 、 RuO_2 涂钛基电极相比较,其氧过电位高得多(见表 1)。选择泡沫镍作为印染废水电解处理设备的阴极是合理的。

表 1 KOH 溶液中 DSA(RuO_x)、DSA(IrO_x) 和镍的氧过电位

| 材料 | 氧过电位/V | |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | 电流密度 10 mA/cm ² 时 | 电流密度 100 mA/cm ² 时 |
| 镍 | 0.75 ~ 0.76 | 0.91 ~ 0.93 |
| DSA(RuO_x) | 0.22 | 0.27 |
| DSA(IrO_x) | 0.28 | 0.32 |

注:KOH 浓度为 1 mol/L。

2 实验部分

2.1 实验药品及仪器

金属氧化物涂钛(DSA)阳极、泡沫镍阴极,广州有色金属研究院提供;可跟踪直流稳定电源,SS179 型;COD 回流装置;数字精密酸度计,pHS-3C 型;光电式浑浊度仪,GDS-3A 型。

2.2 分析方法

测 COD 使用重铬酸钾仲裁法;汞含量测定使用双硫棕萃取滴定法;浊度测量使用 GDS-3A 光电式浑浊度仪直接测定。

2.3 实验装置

实验装置如图 2,将阴、阳两极分别接在 SS179 型可跟踪直流稳定电源上。阳极是涂 IrO_2 和 RuO_2

的钛金属网,泡沫镍作阴极,两极间距 11 cm。

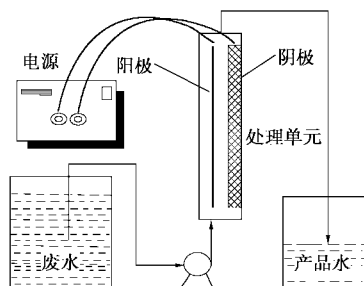
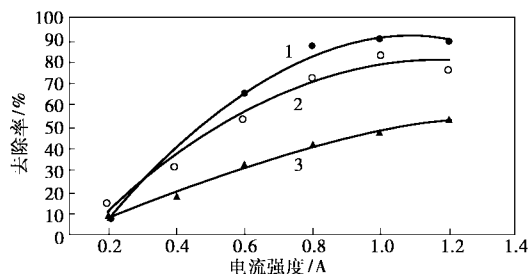


图 2 印染废水电解实验流程图

3 结果与讨论

3.1 去除效果与电流强度的关系

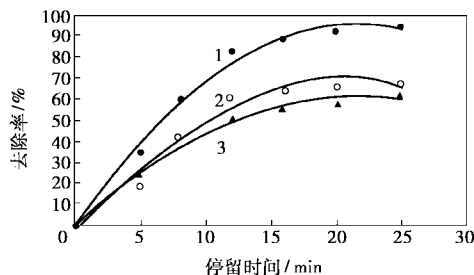
由图 3 可以看出,随着电解电流强度的增加,COD_{Cr}和汞去除率均呈上升的趋势,而浊度去除率则先增大后增速下降。COD_{Cr}去除率随电流强度变化的曲线在 0.2 ~ 0.6 A 时比较陡,在此区间内,COD_{Cr}去除率增加约 50%。汞去除率随电流强度的增大平稳上升。当电解电流强度为 0.4 A 时,汞质量浓度为 0.046 mg/L,已符合印染前工序用水要求。



1—COD_{Cr}去除率;2—浊度去除率;3—Hg 去除率

图 3 COD_{Cr}、汞含量和浊度去除率与电流强度的关系

3.2 去除效果与电解时间的关系



1—COD_{Cr}去除率;2—浊度去除率;3—Hg 去除率

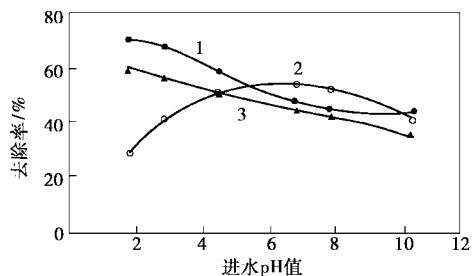
图 4 COD_{Cr}、汞含量和浊度去除率与停留时间的关系

控制电解电流为 1.2 A,固定进水 pH 值,考察停留时间对 COD_{Cr}值、汞和浊度去除效果的影响。

进水指标: COD_{Cr} 值为 161.02 mg/L, 汞质量浓度为 0.056 mg/L, 浊度为 85.0×10^{-6} , 结果见图 4。可看出随着停留时间的增长, COD_{Cr} 和汞去除率不断增大, 而浊度去除率则是先增大后增加减缓, 之后略有下降, 废水颜色也由原来的紫红色逐渐澄清。汞去除率随停留时间的变化比较平缓。可确定最佳停留时间约为 20 min。

3.3 进水 pH 值与去除效果的关系

电解电流为 1.2 A, 停留时间为 10 min, 滴加硫酸(分析纯)改变进水的 pH 值, 考察 pH 值对 COD_{Cr} 值、汞和浊度去除效果的影响, 结果见图 5。同时测定出水的 pH 值与进水 pH 值的关系, 见图 6。进水指标: COD_{Cr} 值 164.70 mg/L, 汞质量浓度 1.4 mg/L, 浊度 85.0×10^{-6} 。



1— COD_{Cr} 去除率; 2—浊度去除率; 3—Hg 去除率

图 5 进水 pH 值与去除效果的关系

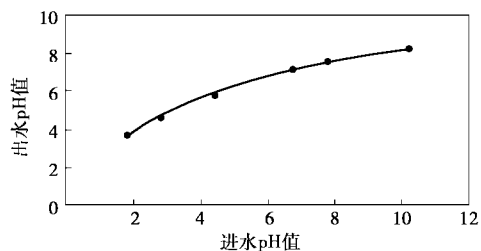


图 6 进水 pH 值对出水 pH 值的影响

图 5 可见, 随着进水 pH 值的增大, 汞和 COD_{Cr} 去除率均呈减少趋势, 而浊度去除率则先增大后减

小。汞去除率几乎按同一斜率减小。图 6 可见, 在酸性和弱碱性条件下, 电解后废水的 pH 值会升高; 但在强碱性条件下, 经电解后废水的 pH 值反而会降低。

在酸性和弱碱性条件下, 主要的电极反应是阴极 H^+ 被还原而阳极 Cl^- 、 SO_4^{2-} 被氧化, 使废水的 pH 值升高; 但在强碱性条件下, 主要的电极反应是阴极金属离子和 H^+ 被还原而阳极 OH^- 被氧化, 使废水的 pH 值降低。一般在酸性和弱碱性条件下的电化学氧化效能较强碱性水质条件下的高。

4 结论

(1) 随着电流强度的增加, COD_{Cr} 、汞和浊度去除率迅速增大。 COD_{Cr} 和浊度去除率在电流强度为 1A 时已接近最佳去除率; 用相同面积的不锈钢网作负极, 电流强度高达 3A 才接近最佳值。用泡沫镍作为电解处理废水设备, 电极耗能低。

(2) DSA-泡沫镍电极电解法处理印染废水, 最佳的停留时间约为 20 min。用相同面积的不锈钢网作负极, 最佳的停留时间为 25~30 min。

(3) 在偏酸性条件下处理印染废水, 对提高 COD_{Cr} 和汞的去除率有利。但在酸性条件下, 进水 pH 值降低, 出水 pH 值将下降得更低。

参考文献

- [1] Storek A, Enriquez-Granados M A, et al. [J]. *Electrochimica Acta*, 1982, 27(2): 193-301
- [2] Doherty T, Sunderland E P L, et al. [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(4): 519-526.
- [3] Marco P, Carlo S, et al. [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 1999, (27): 299-309.
- [4] Xiong Y, Chen H, et al. [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(1): 131-136.
- [5] 贾金平, 杨骥, 廖军, 等. [J]. *环境科学*, 1997, 18(6): 32.
- [6] Jüttner K, Galla U, Schmieder H. [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2575-2594. ■

上海索微粉碎机械有限公司

主要产品: AM 冲击式超微粉碎机; JM 超微细刀片粉碎机;
BM 涡轮式粉碎机; ZM 内分级冲击式粉碎机; PM
内分级悬辊磨粉机; AF 超微细分级机; 粒子表面改
性机; 小型切碎机

电 话: 021-69176247
69176455

山东省莱州市化工机械厂

主要产品: 导热油炉成套设备; 立式燃煤导热油炉; 捏合混
合系列; 系列研磨、搅拌、分散设备; 系列乳化、过
滤设备; 不锈钢电加热反应釜; 不饱和聚酯树脂
设备等

电 话: 0535-2342538
2342358