

电化学法深度处理富马酸废水研究

[摘要]针对富马酸废水降解难的特点,采用电化学法对其进行了深度处理。研究结果表明,在相同操作条件下,有隔膜的独立电极电解与无隔膜的混合电解相比,在电解20 min 时阳极侧与阴极侧的废水 COD 去除率分别降低了35%和50%;与添加电解质 Na₂SO₄相比,添加可产生活性氯的 NaCl 有利于提高 COD 的去除率,在实验范围内,相应的 COD 去除率可达94.65%。电流效率 ICE 随富马酸废水中 COD 残留率的降低而降低,二者存在非线性关系,其中 COD 去除率>90%后,对应 ICE<10%。

[关键词]富马酸废水; 电化学; 氧化; 深度处理

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X (2012) 07-0046-03

Study on the advanced treatment of fumarate wastewater by electrochemical process

Wang Longyao, Chen Bo, Wang Lan, Chen Qun

Abstract: Aiming at the problem that fumarate wastewater is difficult for degradation, the electrochemical process has been used for its advanced treatment. The results show that under the same operation conditions, after it is electrolyzed for 20 min, the corresponding COD removing rates of anode side and cathode side wastewater in independent electrolysis that has diaphragm are 35% and 50% lower than the mixed electrolysis that has no diaphragm. Adding NaCl that can produce active chlorine is good for improving the COD removal rate, compared to adding Na₂SO₄ electrolyte. Within the range of experiments, the COD removing rate can be up to 94.65%. Current efficiency ICE decreases with the decrease of COD residual rate in fumarate wastewater. There is non-linear relationship between ICE and COD residual rate. The corresponding ICE is lower than 10%, after the COD removing rate is higher than 90%.

Key words: fumarate wastewater; electrochemistry; oxidation; advanced treatment

电化学处理法是近年来污水治理研究的一个重要方向,其基本原理是使污染物在电极上发生直接电化学反应或间接电化学反应(1),将之氧化分解或转化成易于生物降解的有机化合物,从而实现有效去除污染物的过程(2)。该方法具有无需添加氧化剂、絮凝剂等化学

药品，不会或很少产生二次污染，设备体积小，占地面积少，操作简便、灵活等优点，尤其适合于生物难降解的污水处理和水的深度处理〔3〕。

富马酸生产废水具有低 pH、高 COD 的特点，且其中含具有生物毒性的催化剂〔4〕，可生化性较差，是目前难处理的废水之一〔5〕。目前对于富马酸废水的处理方法主要有真空蒸发、吸附、离子交换、萃取、氧化消除、铁炭微电解、生化处理等。这些方法不同程度地存在能耗高、成本高、处理效果差等缺点，在工业应用中具有很大的局限性〔6〕。

通过膜集成技术改进富马酸的生产过程，可以有效降低富马酸废水的污染物浓度〔7-8〕，但仍存在深度处理困难等问题。通过合理设计电极及电解装置，可以有效增强电化学反应的选择性和电解效率〔9〕。笔者采用高催化活性电极，围绕富马酸废水的深度处理展开了相关研究。

1 实验部分

1.1 实验材料与装置

实验用富马酸废水取自富马酸中试生产线，经膜法处理后其 COD 为 1 000~1 500 mg/L（为避免设备腐蚀，用 NaOH 调 pH 为 8~9）。实验所用氯化钠、硫酸钠均为分析纯试剂。

实验仪器：5B-6（C）型三参数 COD 测定仪，兰州连华环保科技有限公司；UV-7504 型单光束紫外-可见分光光度计，上海欣茂仪器有限公司。

实验装置为实验室自制设备，如图1 所示。阳极为掺杂钉系 DSA 电极，阴极为不锈钢电极，隔膜为阳离子膜，电解槽为错流式结构。

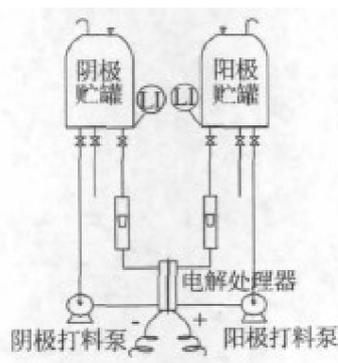


图1 电解装置

1.2 实验过程与检测方法

实验过程：装配好电解实验装置，倒入实验废水；检查管路设备无渗漏，开泵，循环流量为100 L/h，操作温度为室温；开直流电源加电，逐渐将电流增至设定值，记录电解电压、电流值；电解一定时间后分别取样进行分析测定。

废水 COD 的测定参照文献 (10-11)。其中即时 COD 去除率 η 的计算公式为：

$$\eta = \frac{\text{COD}_t - \text{COD}_{(t+\Delta t)}}{\text{COD}_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中：COD_t——t 时刻废水的 COD，mg/L；

COD (t+ Δt) ——t+ Δt 时刻废水的 COD，mg/L。

过程电压、电流值由设备仪表直接读出。过程的即时电流效率 ICE 的计算公式为：

$$\text{ICE} = \frac{\text{COD}_t - \text{COD}_{(t+\Delta t)}}{1000 \times 8 \times I \times \Delta t} \times F \times V \times 100\% \quad (2)$$

式中： Δt ——反应时间，s；

I——电流，A；

V——电解液体积，L；

F——法拉第常数，9 6485 mol⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 有隔膜电解和无隔膜电解的比较

在电解槽内的两极间设置离子交换膜，可以防止阴、阳两极产物混合，避免可能发生的反应，但同时也增大了电解阻力。用 NaOH 调节富马酸废水的 pH 为 8~9，在此实验条件下比较了有隔膜的独立电极电解和无隔膜混合电解对富马酸废水的处理效果，结果如图 2、图 3 所示。

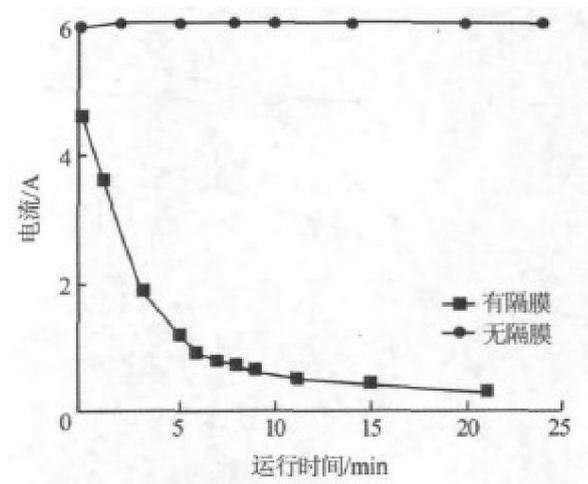


图2 电解隔膜对电流的影响（电压为5.0 V）

由图2可知，在相同的操作条件下，随着运行时间的增加，无隔膜电解处理器的电流稳定在6 A 附近，而有隔膜电解处理器的电流则迅速衰减至1 A 以下。这一现象表明，在富马酸废水电解处理过程中，作为第二类导体的离子膜隔膜不仅增大了电阻，还限制了电解过程的进行。

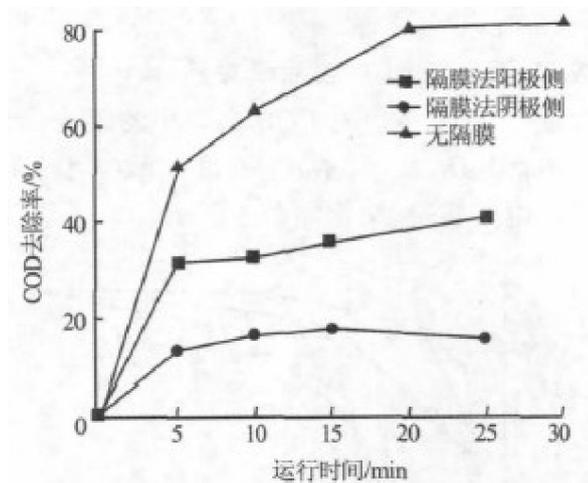


图3 电解隔膜对 COD 去除率的影响（电压为5.0 V）

由图3 可知，在相同的操作条件下，有隔膜的阳极侧与阴极侧废水均具有一定的 COD 去除率，但与无隔膜的混合电解相比，在电解20 min 时 COD 去除率分别降低了35%和50%。这表明，混合电解更有利于污染物的降解。此后实验在无特别说明时，均为无隔膜的混合电解过程。

2.2 添加助剂对电解效果的影响

加入电解质有助于提高废水的导电性，增大电解电流，同时可能有利于 COD 物质发生间接降解。为此，保持富马酸废水的 pH 为8~9，在其中分别加入 NaCl 和 Na₂SO₄（其质量浓度均为10 g/L），在相同条件下与未添加助剂的富马酸废水进行对比电解实验，结果如图4 所示。

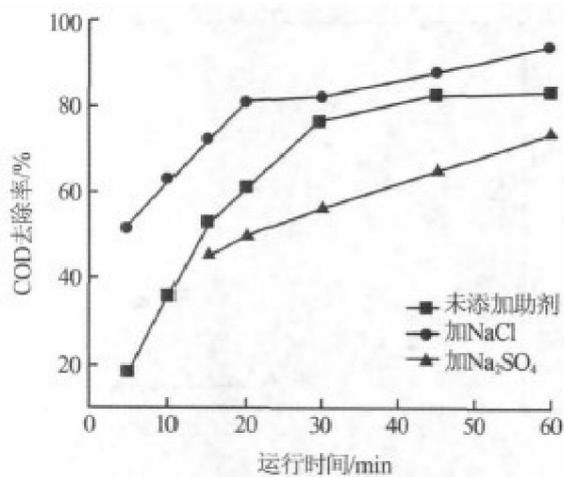


图4 电解质种类对 COD 去除率的影响（电压为5.0 V）

活性氯与水中的有机物可发生间接氧化作用使之降解，而氯离子在阳极可生成具有强氧化性的活性氯，因此，在富马酸废水中加入氯化钠可以达到更好的电解效果，实验结果也表明了这一点。由图4 可以看出，在实验范围内，加入 NaCl 电解效果较好，COD 去除率可达94.65%，而加入 Na₂SO₄的 COD 去除率则<80%。

2.3 NaCl 浓度与 COD 去除率关系

为考察 NaCl 浓度对 COD 去除率的影响，分别对加入0、10、15、20 g/L NaCl 的富马酸废水（pH 为8~9）进行电解实验，结果如图5 所示。

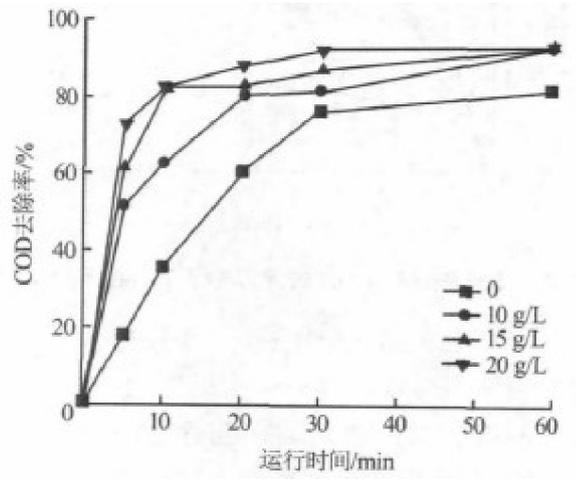


图5 NaCl 浓度对 COD 去除率的影响（电压为5.0 V）

由图5 可知，在电解过程前期，随 NaCl 投加量的增加，废水的 COD 去除率逐渐提高。但随着电解过程的进行，其 COD 去除率逐渐趋于稳定。在相同的 COD 去除率下，增加 NaCl 浓度，有利于缩短电解趋近稳定的时间，加快了电解去除 COD 物质的速率。

2.4 ICE 与 COD 残留率关系

电流效率 ICE 是表征电降解 COD 的反应与副反应发生情况的一个重要指标，影响电解过程 ICE 的因素包括物系组成、电解电压等。随着电解过程的进行，物系组成和各组成物质的浓度均在发生变化。在废水初始 COD 为1 100 mg/L、pH 为8~9 的情况下，ICE 与 COD 残留率间的关系如图6 所示。

图6 污染物浓度对电流效率的影响（电压为5.0 V）

由图6 可知，污染物残留率越低，电流效率越低。但由于富马酸废水中污染物组成及降解反应的复杂性，二者不呈简单的线性关系。图6 的实验结果表明，在实验条件下废水中的 COD 残留率<3%，COD 物质基本能够被完全降解，当 COD 去除率>90%后，对应的 ICE<10%。此时虽然 ICE 较低，但由于 COD 的绝对质量浓度不高 (<150 mg/L)，因此处理过程仍然具有一定的实际应用价值。

3 结论

(1) 在等电压条件下，与有隔膜电解过程相比，无隔膜的混合电解过程更有利于富马

酸废水中 COD 物质的降解。

(2) 与添加电解质 Na_2SO_4 相比, 添加可产生活性氯的 NaCl 有利于提高 COD 的去除率, 且 NaCl 浓度越高, 越有利于缩短电解趋近稳定的时间。

(3) 电流效率 ICE 随富马酸废水中 COD 残留率的降低而降低, 二者存在非线性关系, 其中 COD 去除率 $>90\%$ 后, 对应 $\text{ICE} < 10\%$ 。

[参考文献]

[1] 高远, 吴昊, 陈少纯. 电解氧化处理高浓度有机废水的研究[J]. 工业水处理, 2008, 28 (5): 69-71.

[2] Chen Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38 (1): 11-41.

[3] Zhou Minghua, Dai Qizhou, Lei Lecheng, et al. Activated carbon adsorption advanced electro-oxidative regeneration for the treatment of biorefractory organic pollutants [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50 (5): 490-492.

[4] 刘志, 刘丽, 于涌. 厌氧水解改善富马酸废水的可生化性研究[J]. 环境科学与技术, 2003, 26 (1): 14-15.

[5] Brackin M J, Mckenzie D E, Hughes B M, et al. Laboratory-scale evaluation of fluidized bed reactor technology for biotreatment of maleic anhydride process wastewater[J]. Journal of Industrial Microbiology, 1996, 16 (4): 216-223.

[6] 孟建平, 周建勋, 徐洪凯. 富马酸生产废水的处理[J]. 工业用水与废水, 2004, 35 (3): 44-45.

[7] 王龙耀, 王岚, 潘跃清, 等. 苯酐酸水的分离提纯方法与富马酸的生产工艺: 中国, 101492369A[P]. 2009-07-29.

[8] 陈云国, 王岚, 王龙耀, 等. 分步脱色法处理苯酐酸水研究[J]. 工业水处理, 2010, 30 (11): 66-67.

[9] 王龙耀, 王岚. 一种具有双向透过性的膜元件及其应用: 中国,

201110000553.3[P]. 2011-01-04.

[10] GB 11914—1989 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法[S].

[11]王龙耀, 陈云国, 陈波, 等. 邻法富马酸生产废水 COD 的间接监控方法[J]. 化学与生物工程, 2009, 26 (8): 70-71.