

三维电极处理腈纶聚合废水的条件优化研究

任艳^{1,2}, 蒋进元^{1*}, 周岳溪¹, 陈月芳², 徐延生³

(1. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 3. 吉林奇峰化纤股份有限公司, 吉林 132115)

摘要:采用填充粒状活性炭的三维电极处理腈纶聚合废水, 考察实验条件对污染物去除效果的影响以及废水处理前后可生化性的变化。阳极为 Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 网状极板, 阴极为网状钛电极, 分别考察了停留时间、电解电压、pH 值、曝气量对废水中污染物去除效果的影响。结果表明, 电解电压和 pH 值对废水有机物的去除率影响较大, 在最优实验条件: 电解电压为 15V, pH 值为 3, 曝气量 400 mL/min 的条件下电解 120 min, 腈纶聚合废水的 COD、TOC 和丙烯腈的去除率分别为 32.59%、22.17% 和 89.70%, 并且经过电解处理, 废水 BOD₅/COD 值从 0.02 上升至 0.42, 可生化性显著提高, 为生物处理提供了条件。

关键词:三维电极; 腈纶聚合废水; 丙烯腈; 电化学氧化; 可生化性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2588-05

Optimization of Acrylic Fiber Polymerization Wastewater Treatment Condition by Three-dimensional Electrode

REN Yan^{1,2}, JIANG Jin-yuan¹, ZHOU Yue-xi¹, CHEN Yue-fang², XU Yan-sheng³

(1. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. School of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Jilin Qifeng Chemical Fiber Co. Ltd., Jilin 132115, China)

Abstract: The research was focus on the influence of experimental conditions to the removal efficiency of contaminant and the change of biodegradability in the treatment of acrylic fiber polymerization wastewater using three-dimensional electrode reactor with granular activated carbon. The anode was Ti/SnO₂-Sb₂O₃ expanded metal sheet electrode. The cathode was Ti expanded metal sheet electrode. The parameters investigated were the reaction time, electrolytic voltage, initial pH value and aeration amount. The results show that the electrolytic voltage and initial pH value had greater impact on the removal efficiency of organic pollutants. Under the optimal experimental condition with electrolytic voltage 15 V, initial pH value 3, aeration amount 400 mL/min, the removal rates of COD, TOC and acrylonitrile were 32.59%, 22.17% and 89.70%, respectively, and the value of BOD₅/COD increased from 0.02 to 0.42 within 120 min, which improved the biodegradability greatly and was beneficial for further biological treatment.

Key words: three dimensional electrode; acrylic fiber polymerization wastewater; acrylonitrile; electrochemical oxidation; biodegradability

腈纶废水属于难降解工业废水, 废水的处理难度较大^[1,2]。腈纶聚合生产废水有机物含量高; 含有氰类等易对微生物产生毒害作用的物质, 有机磺酸盐、二乙基三胺五乙酸(DTPA)等难生物降解物质以及亚硫酸盐等对微生物生长具有抑制性离子存在, 所以造成废水的可生化性较差, BOD₅/COD 一般小于 0.25, 单一生物处理难以达标^[3-6]。所以, 需要采用物理化学法对废水进行预处理, 以提高其可生化性, 为后续生化处理创造条件。

传统的二维电极比表面积小, 单位槽体处理量小, 电流效率低。三维电极法是一种新型的电化学处理技术, 它是在传统的二维电解槽的电极之间添加粒状或者碎屑状的工作电极, 并且使添加的工作电极表面带电, 成为新的一极, 在工作电极表面发生电化学反应, 从而使有机物降解^[7,8]。已有采用三维电极对焦化废水^[9]、印染废水^[10]、棉浆黑液^[11]、稠油

炼化^[12]等废水进行处理的研究, 均达到了较好的处理效果, 然而对腈纶聚合废水的处理方面鲜有报道。本研究采用自制的三维电极反应器处理腈纶聚合废水, 一方面降低后续生化处理 COD 的负荷, 另一方面考察废水处理前后可生化性的变化。

1 材料与方法

1.1 实验原理

三维电极主要通过主电极间足够高的外加电压使导电颗粒沿电场方向两端的电位降超过阴阳两极反应的可逆电势时, 工作电极粒子因静电感应而分

收稿日期: 2010-10-19; 修订日期: 2010-11-29

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207-004)

作者简介: 任艳(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电化水处理工艺, E-mail: yaner851108@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jiangjy@craes.org.cn

别带上正负电荷,使每一个粒子成为一个独立的立体电极,粒子两端同时发生电化学氧化和电化学还原反应,缩短了传质距离,提高了传质效果,因而具有较高电流效率和单位时空产率^[13-15].同时粒子之间构成一个个微电解池,整个反应器由这些微电解池组成的.在这些微电解池的电解作用下,产生具有强氧化性的·OH.

表 1 腈纶聚合废水水质特性

Table 1 Characteristics of acrylic fiber polymerization wastewater

COD/ mg·L ⁻¹	BOD ₅ / mg·L ⁻¹	TOC/ mg·L ⁻¹	丙烯腈/ mg·L ⁻¹	BOD ₅ /COD	TN/ mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/ mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ / mg·L ⁻¹	Cl ⁻ / mg·L ⁻¹	pH
1 080.0	23	363.5	101.31	0.02	227.3	112.76	96.36	10.54	3.87

1.3 实验仪器

COD:CTL-12 型化学需氧量速测仪(承德市华通环保仪器有限公司);BOD₅:WTW OxiTop® 型 BOD 测定仪;TOC:TOC-VCPH 型总有机碳分析仪(日本岛津公司);pH 值:pHS-25 型实验室 pH 计(上海阔思电子有限公司);丙烯腈:高效液相色谱-质谱联用仪(Agilent 1200-6130,美国安捷伦公司);电压、电流:DH1720A-6 型直流电源(北京大华无线电仪器厂);蠕动泵:Long-Pump YZ1515x(保定兰格恒流泵有限公司);曝气泵:海利电磁式空气压缩机(广东海利集团有限公司).

电解槽 14 cm × 10 cm × 13 cm,在反应器底部 3 cm 处设一块布水板,以保证电解反应的充分进行,反应器进出水方式设计为循环方式,通过循环,可以保证固定的水板比(浸泡在单位体积废水内的阳极板面积),保证单位板面积处理的水量,避免浓差极化的发生,上部溢流水.实验装置如图 1 所示.

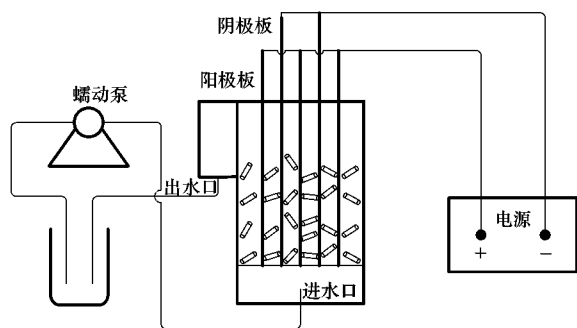
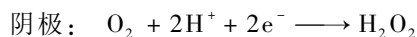
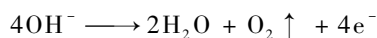
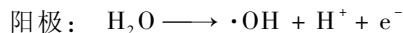


图 1 三维电极实验装置示意

Fig. 1 Experimental equipment of three dimensional electrode

1.4 实验方法

取某化纤厂腈纶聚合生产废水 2 L,其中 1.6 L 置于电解槽中,阳极板为 Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 网状极板,



1.2 水样来源

实验水样取自吉林市某化纤厂腈纶聚合生产废水,其水质特性如表 1 所示.

阴极为网状钛电极,板厚 1 mm,板间距 3 cm,板间填充粒状活性炭,活性炭填充量为 100 g/L,采用空气压缩机进行曝气,另外 0.4 L 废水置于一个 500 mL 烧杯中作为循环,以 H₂SO₄ 和 10% 的 NaOH 调节其 pH 值,在不同电解电压、pH 值和曝气量的条件下电解一定的时间后,测定其 COD 和 TOC 的变化以及高效液相色谱测定特征污染物丙烯腈的变化.

由于活性炭具有很强的吸附性能,为了去除活性炭吸附的影响,开始阶段主要是活性炭的吸附饱和的过程.具体的处理方法如下:首先将活性炭用清水浸泡,使其充分解吸,并且洗去活性炭表面杂质;然后取一定量的腈纶聚合废水对活性炭进行浸泡,定期对浸泡前后废水的 COD 进行测定,除去滤液,重新加入腈纶聚合废水,直至浸泡前后废水的 COD 基本不再变化,可认为活性炭已经吸附饱和.

2 结果与讨论

2.1 停留时间对去除效果的影响

电压为 15 V,pH 值为 4,曝气量为 400 mL/min.分别讨论 0、30、60、90、120、180、240 min 的不同停留时间对废水中有机物降解效果的影响.

根据图 2 可知,随着反应时间的延长,三维电极对腈纶聚合废水 COD 去除率逐渐增加,但反应进行的程度逐渐减慢.这是因为在反应初始阶段,废水中有机物浓度较高,反应速率较快,随着反应的进行,电解反应产生的反应产物在电极表面堆积,并且有机物浓度降低,副反应增多^[16],影响了废水中有机物的降解,反应速率逐渐降低.当停留时间从 120 min 延长至 240 min 时,COD 去除率从 31.79% 变化到 34.06%,TOC 去除率从 22.17% 变化到 24.83%,丙烯腈去除率从 84.61% 变化到 93.47%.

变化幅度趋于平缓,而且随着反应时间的延长,电解反应的能耗逐渐增大,所以本实验所选的停留时间为 120 min,此时 COD 和 TOC 的去除率分别为 31.79% 和 22.17%,丙烯腈的去除率为 84.61%。

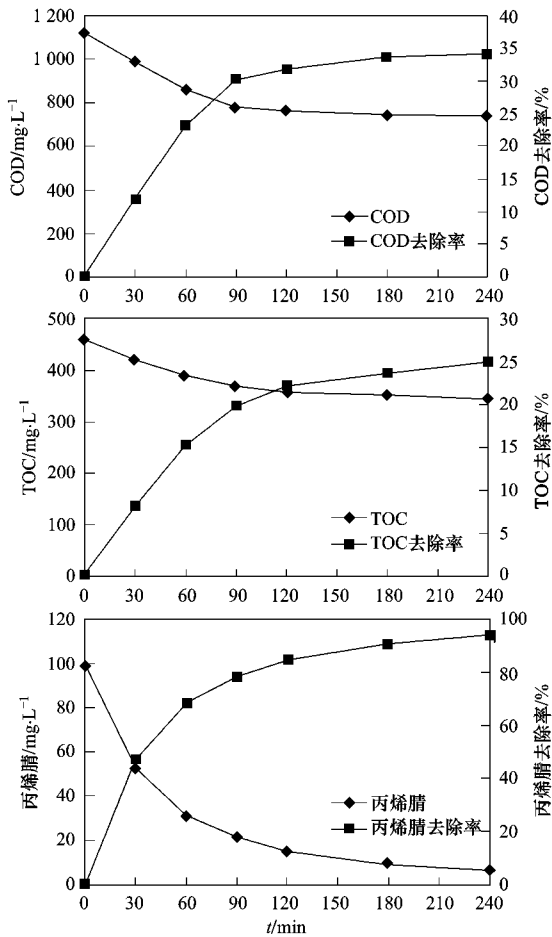


图2 停留时间对 COD、TOC、丙烯腈去除率的影响
Fig. 2 Effect of reaction time on COD, TOC and acrylonitrile degradation

2.2 电解电压对去除率的影响

停留时间为 120 min, pH 值为 4, 曝气量 400 mL/min, 分别讨论在 5、10、15、20 V 的不同电解电压条件下对废水中有机物降解效果的影响。

根据图 3 可知,从 5 V 增加到 15 V 时,三维电极对 COD、TOC 和丙烯腈的去除率逐渐增加,在 15 V 时达到最大,当电压增加到 20 V 时,三维电极对 COD 和 TOC 的去除率反而降低,而对丙烯腈的去除率继续增大.这是由于随着电压的增加,所消耗的电能增大,反应推动力增强,反应器中粒子电极复极化程度增强,工作电极的数量增多,电极表面直接氧化和间接氧化速度增加,有机物氧化降解速率增加,所以电压从 5 V 增加到 15 V 时去除率逐渐增大;但在

反应器内部条件固定的情况下,对于污染物的去除效果会存在一个极限最大值,对于能量的输入要求也会存在一个极限值^[17].当反应时间内所输入的能量大于极限值,则随着输入能量的增大,去除效果不但不会增大,而且会促使副反应发生,降低电流效率^[18].所以,当电解电压达到一定程度以后,继续增大电压时能耗增大,反应器中废水温度升高,阴、阳极的析氢、析氧副反应产生的气泡一方面阻碍了电极表面产生·OH和H₂O₂等活性物质反应的进行,另一方面使有机污染物在电极上不能很好的吸附,降低了对有机物的降解效率^[19],所以当电压增加到 20V 时,由于腈纶聚合废水成分复杂,其中有机物的降解受到了影响,COD 和 TOC 的去除率反而降低.但丙烯腈为小分子有机物,而且是易氧化降解有机物,20 V 时由于副反应产生 H₂、O₂ 等增加而发生气浮作用将部分丙烯腈去除,故丙烯腈的去除率继续增加.综合考虑去除率和能耗的因素,选择 15 V 作为三维电极的电解电压,此时 COD 和 TOC 的去除率分别为

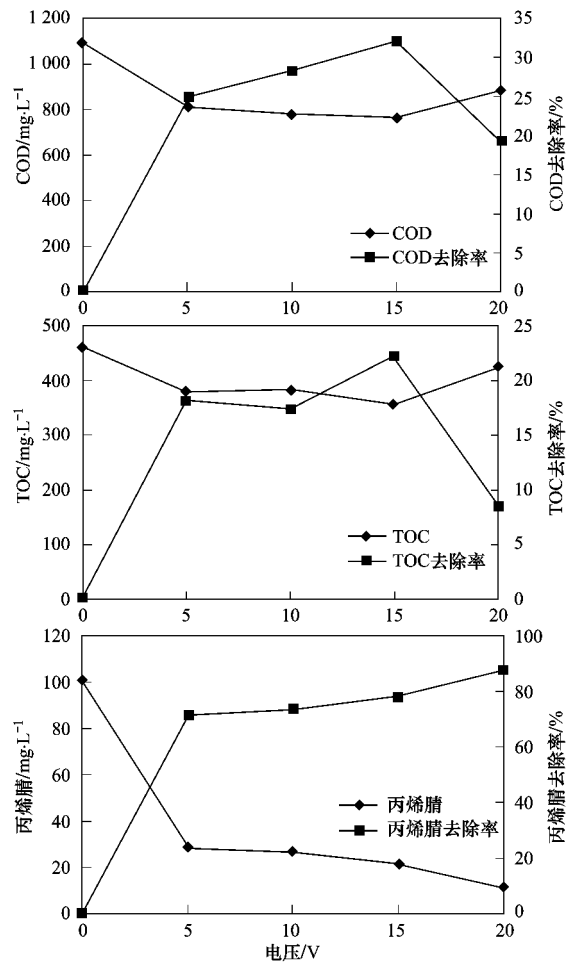


图3 电解电压对 COD、TOC、丙烯腈去除率的影响
Fig. 3 Effect of electrolytic voltage on COD, TOC and acrylonitrile degradation

32.0% 和 22.20%, 丙烯腈的去除率为 78.26%。

2.3 pH 值对去除率的影响

停留时间为 120 min, 电解电压为 15 V, 曝气量为 400 mL/min, 分别讨论 pH 值在 3、4、5、6、7 的条件下对废水中有机物降解效果的影响。

根据图 4 可知, 随着 pH 值从 3 增加到 7, 三维电极对 COD 的去除效果逐渐降低, COD 去除率从 32.59% 降低到 24.79%, TOC 去除率从 22.17% 降低到 18.62%, 丙烯腈去除率从 89.70% 降低到 81.88%, 由此可知在酸性条件下更有利于有机物的降解, 这是因为当 pH 为 3 时, 阴极生成的 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 的量最多^[18], 当 pH 值过低时会发生析氢副反应, 降低了 H_2O_2 生成的活性点位, 减少了 H_2O_2 生成量, 从而降低了羟基自由基的量, 因此 pH 值不能过低^[19,20]。pH 过高, H^+ 质量浓度越少, 反应体系不足以提供生成 H_2O_2 的反应, 同时较高的 pH 值会使 H_2O_2 产生无效分解, 碱性越强越容易发生^[21]。所以本实验

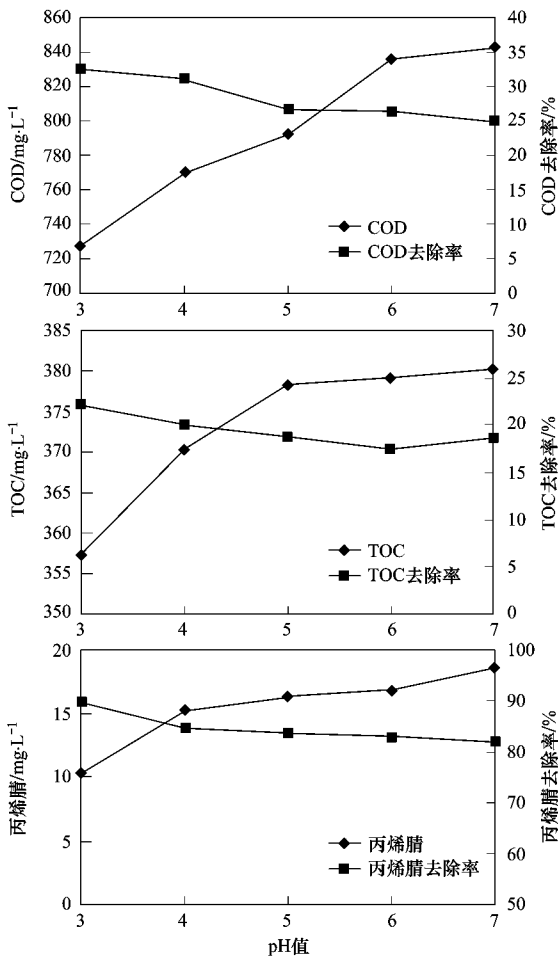


图 4 pH 值对 COD、TOC、丙烯腈去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH value on COD, TOC and acrylonitrile degradation

所选的 pH 值为 3, 此时 COD 和 TOC 去除率分别为 32.59% 和 22.17%, 丙烯腈的去除率为 89.70%。

2.4 曝气量对去除率的影响

电解过程中, 压缩空气由电解槽底部经多孔板均匀分布后鼓入, 使反应体系成为气-液-固三相三维电解体系, 这种体系对废水的去除效果好于液-固两相三维电解体系^[22-24]。

电解时间为 120 min, 电压为 15 V, pH 值为 3, 分别讨论曝气量在 200、400、600、800、1000 mL/min 时对有机物降解效果的影响。

根据图 5 可知, 随着曝气量的增加, 三维电极对废水 COD、TOC 的去除效果先增加后降低, 而对丙烯腈的去除率持续增大。分析其原因, 是由于曝气一方面可以增加水中的溶解氧, 使其在电极反应下迅速转化为 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 , 同时在有氧条件下, 失去氧化性基团的粒子电极会重新被氧化而具有催化活性; 另一方面, 曝气可以造成较大的搅动效果, 保持反应器中粒子电极处于悬浮状态, 增大工作电极面

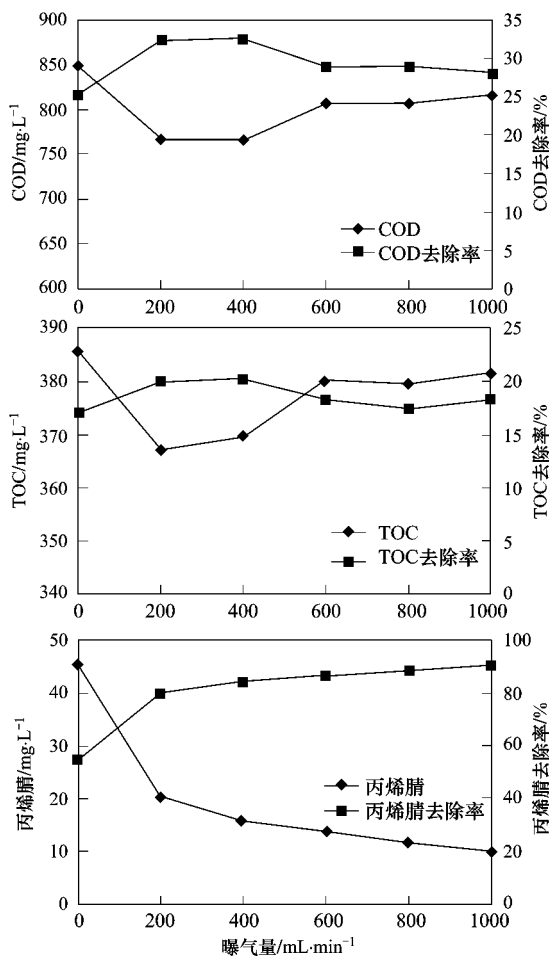


图 5 曝气量对 COD、TOC、丙烯腈去除率的影响

Fig. 5 Effect of aeration amount on COD, TOC and acrylonitrile degradation

积,强化了溶液中的传质效果,减少浓差极化的发生.而粒子电极电解是一个动态吸附-电解-脱附的过程,曝气量过大会使粒子电极接触频繁,短路电流增大,溶液中的有机物难以在电极表面停留,来不及反应即离开电极表面,同样影响电极表面氧化降解反应进行^[21],所以 COD 和 TOC 的去除率呈现先增加后降低的趋势.而丙烯腈具有一定的挥发性,曝气量过大时可能会促进丙烯腈的挥发,所以随着曝气量的增加其去除率也增加.

所以本实验所选的曝气量为 400 mL/min,此时对 COD 和 TOC 的去除率分别为 32.59% 和 22.17%,丙烯腈的去除率为 89.70%.

在停留时间为 120 min,电解电压为 15 V, pH 值为 3,曝气量 400 mL/min 的最佳实验条件下,分别对废水处理前后 BOD₅ 和 COD 的值进行了测定,并且得出了 BOD₅/COD 值的变化,处理前废水的 BOD₅/COD 值为 0.02,经三维电极处理后废水的 BOD₅/COD 提高到了 0.42,理论上极大地提高了废水的可生化性,为后续生化处理创造了条件.

3 结论

(1)三维电极氧化降解腈纶聚合废水中,停留时间对废水有机物的去除效率影响较大,在停留时间为 120 min 时,对废水 COD 和 TOC 的去除率分别为 31.79% 和 22.17%,丙烯腈的去除率为 84.61%.

(2)在停留时间相同的条件下,分别得出在电解电压为 15 V, pH 值为 3,曝气量 400 mL/min 时,三维电极对腈纶聚合废水的处理效果最好.

(3)对废水 BOD₅ 值进行了监测,其进水的 BOD₅/COD 值仅为 0.02,出水 BOD₅/COD 值达到 0.42,理论上达到提高废水可生化性的要求,为后续生化处理创造了条件.

致谢:感谢吉林奇峰化纤股份有限公司对实验提供的支持与帮助.

参考文献:

[1] 蔡晓东,郑帼.腈纶废水处理的问题和研究现状[J].工业水处理,2006,26(3):12-15.

[2] 李艳华,杨凤林,张捍民,等.内电解-Fenton 氧化-膜生物反应器处理腈纶废水[J].中国环境科学,2008,28(3):220-224.

[3] 国家环境保护局.石油石化工业废水治理[M].北京:中国环境科学出版社,1992.175-177.

[4] 张文兵,肖贤明,傅家谟,等.过氧化氢高级氧化技术去除水中有机污染物[J].中国给水排水,2002,18(3):89-92.

[5] 杨琦,文湘华,孟耀斌,等.膜生物反应器处理丙烯腈废水试验[J].环境科学,2000,21(2):85-87.

[6] 汪宏渭,孙在柏,孙国华.干法腈纶废水处理技术[J].化工环保,2005,25(2):128-131.

[7] Tissot P, Fragniere M. Anodic oxidation of cyanide on a reticulated three-dimensional electrode [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1994,24(6):509-512.

[8] 刘晓波,何国建.活性炭三维电极法对印染废水的处理研究[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(3):59-62.

[9] 许宁,陶秀祥,吕则鹏.复极性流化床三维电极反应器处理焦化废水的实验研究[J].煤炭工程,2008,(4):74-76.

[10] 何国建,刘晓波,汪德耀.三维电极法处理印染废水[J].化工环保,2004,24(2):124-127.

[11] 吴丹.新型电化学反应器处理棉浆黑液废水研究[D].大连:大连理工大学,2006.

[12] Wei L Y, Guo S H, Yan G G, et al. Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor[J]. Electrochimica Acta, 2010,55(28):8615-8620.

[13] 张成光,缪娟,符德学.三维电极电化学技术处理废水的研究进展[J].焦作大学学报,2006,(3):61-62.

[14] 徐丽娜,赵华章,倪晋仁.阴极材料对三相三维电极反应器电解处理酸性橙 7 的影响研究[J].环境科学,2008,29(4):942-947.

[15] Kotz R. Electrochemical wastewater treatment using high over voltage anodes. Part 1: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes[J]. Applied Electrochemistry, 1991,21(1):14-20.

[16] 夏怡,李亚峰,程琳.三维电极氧化降解苯酚废水的试验研究[J].工业水处理,2010,30(5):27-30.

[17] Ventura A, Jacquet G, Bermond A, et al. Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation[J]. Water Research, 2002,36(14):3517-3522.

[18] 李亚峰,赵娜,班福忱,等.三维电极法处理硝基苯废水[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2009,25(1):148-151.

[19] 于季红.三维电极法处理苯酚废水影响因素研究[J].环境保护科学,2010,36(2):53-56.

[20] Wang C T, Hu J L, Chou W L, et al. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,152(2):601-606.

[21] 班福忱,李亚峰,张健,等.电生成 Fenton 试剂法反应机制的研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2007,23(4):643-646.

[22] Xiong Y, He C, Karlsson H T, et al. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol[J]. Chemosphere, 2003,50(1):131-136.

[23] Xiong Y, Karlsson H T. 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(1):139-145.

[24] 岳琳,王启山,王玉恒,等.电催化氧化处理垃圾渗滤液[J].北京化工大学学报(自然科学版),2007,34(6):589-593.