

催化电解法处理苯胺废水实验

毛存峰¹ 杨瑞霞²

(1. 青岛中油华东院安全环保有限公司; 2. 青岛大学化学化工与环境学院)

摘 要 在实验装置上对电化学法处理苯胺废水进行研究。根据不同电极材料对有机物降解机理的不同,对工业上应用较为广泛的几种电极材料进行筛选,并在此基础上考察了电流密度、投盐量、pH 值、极间距、处理水量、电解时间等因素对处理结果的影响。结果表明:当用 Ti/PbO₂ 作电极,在电极间距为 10 mm,电流密度 10 mA/cm²,硫酸钠投加量 1.5 g/L,水板比 8.3 mL/cm² 的条件下电解 120 min,废水中苯胺去除率可达 94% 以上,电解 150 min,溶液中的苯胺几乎完全降解。

关键词 电化学法; 苯胺; 废水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)01-0009-04

0 引 言

苯胺是农药、染料、医药和塑料工业重要原料,同时苯胺也是一些含苯胺类化合物经生物降解过程中的中间产物。苯胺进入环境会造成严重的污染,破坏生态平衡,危害人体健康,被列为优先控制的环境污染物^[1]。电化学技术作为新兴的水处理技术,具有无需在水处理过程中添加其他化学药品,设备体积小,占地少,操作简便灵活,污泥量少,后处理简单等优点^[2],并已在多种废水治理中获得成功。研究将电化学技术用于苯胺废水的处理,并对电解过程中电极材料、电流密度、投盐量、pH 值、极间距、处理水量、电解时间等因素进行了研究,为该法的工业应用提供了一定的理论依据。

1 实 验

1.1 实验仪器

HH1711 稳压稳流电源(国营红华仪器厂)、DBJ-623 电子变速搅拌机、电解槽(500 mL 烧杯)、电极(采用复极性连接,电极有效面积为 36 cm²)、PHS-3B 型精密 pH 计、电导率仪、YDM-301 型数字式万用表、721 分光光度计等。

1.2 实验方法

正交实验:实验根据不同材料的电极对有机物降解机理的不同^[3],对工业上应用较为广泛的几种电极材料进行筛选,初步确定为以下几种:Fe 电极、Pt 电极、石墨电极以及 Ti/SnO₂、Ti/PbO₂、Ti/IrO₂。在初

步选定电极材料的情况下,结合影响电解效果的其它几个主要因素^[3],设计了 L₁₈(6 × 3⁶) 正交实验对电极材料进行筛选,同时得出了一组较佳的水平条件,方案如表 1 所示。

表 1 正交实验表 L₁₈(6 × 3⁶)

序 号	电极 材料	极间距/ mm	电流密度/ (mA/m ²)	投盐量/ (g/L)	pH	时间/ min	处理水量/ mL
1	铁	5	10	5	3	30	250
2	铁	10	20	10	7	60	350
3	铁	20	30	15	10	90	450
4	石墨	5	10	10	7	90	450
5	石墨	10	20	15	10	30	250
6	石墨	20	30	5	3	60	350
7	Pt	5	20	5	10	60	450
8	Pt	10	30	10	3	90	250
9	Pt	20	10	15	7	30	350
10	SnO ₂	5	30	15	7	60	250
11	SnO ₂	10	10	5	10	90	350
12	SnO ₂	20	20	10	3	30	450
13	IrO ₂	5	20	15	3	90	350
14	IrO ₂	10	30	5	7	30	450
15	IrO ₂	20	10	10	10	60	250
16	PbO ₂	5	30	10	10	30	350
17	PbO ₂	10	10	15	3	60	450
18	PbO ₂	20	20	5	7	90	250

单因素实验:在正交实验得出的较佳水平条件下,变化其中一个因素进行实验。

处理水样:实验所用苯胺废水由苯胺和蒸馏水配置而成。

实验操作:取一定量的待处理水,用硫酸和氢氧化钠调节配水的 pH 值至一定水平,投加一定量的硫酸钠,搅拌使盐溶解,在一定电解槽参数下进行电解。实验以恒流作为动力源的恒定条件。电解过程中每隔一定时间记录槽电压、温度以及溶液颜色及状态的变化情况。电解后的出水经过滤后,测定其中的苯胺含量。

苯胺浓度:采用“还原-偶氮光度法”测定^[4]。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

以苯胺去除率为考察对象得出正交实验结果见表 2,用直观分析法对表 2 中的正交实验结果进行分析,得到表 3。由表 3 中的分析结果,筛选出所用电极材料为 Ti/PbO₂ 电极,其它各影响因素中较佳的水平条件分别为:极间距 5 mm,电流密度 30 mA/cm²,投盐量 5 g/L,电解 90 min,pH=3,处理水量 250 mL。

表 2 正交实验结果

实验	苯胺去除率/%	实验	苯胺去除率/%
1	10.04	10	51.51
2	10.29	11	27.96
3	14.70	12	16.93
4	53.88	13	65.82
5	47.89	14	39.21
6	67.56	15	59.38
7	67.10	16	58.93
8	94.60	17	56.55
9	23.72	18	92.74

2.2 电流密度的影响

实验条件:苯胺初始浓度 47.93 mg/L,PbO₂ 电极,极间距 5 mm,投盐量 5 g/L,电解 90 min,pH=3,处理水量 250 mL。苯胺去除率与电流密度的关系如图 1 所示。

从图 1 可看出,随着电流密度的增大,苯胺去除率增大。但电流密度达到 10 mA/cm²后,苯胺的去除率提高的非常缓慢。这是因为电流密度的增大可导致析氧过电位增加,从而有利于降解。但电流密度过

表 3 苯胺正交实验极差分析

项目	电极材料	极间距/mm	电流密度/(mA/cm ²)	投盐量/(g/L)	pH	时间/min	处理水量/mL
K1	11.68	51.21	38.59	50.77	51.93	32.79	59.37
K2	56.44	46.09	50.13	49.01	45.23	52.07	42.38
K3	61.83	45.84	54.43	43.37	45.99	58.29	41.4
K4	32.13	/	/	/	/	/	/
K5	54.8	/	/	/	/	/	/
K6	69.41	/	/	/	/	/	/
极差	57.73	5.38	15.84	7.4	6.7	25.51	17.98
优水平	PbO ₂	A1	B3	C1	D1	E3	F1

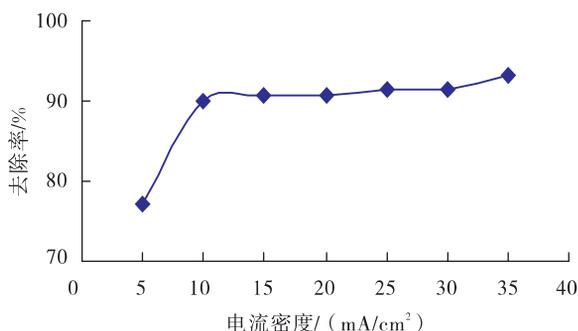


图 1 电流密度对苯胺去除率的影响曲线

大,使阳极极化严重,两极间电压降增大,产生大量热,降低电流效率。在综合考虑电流效率、电压效率、电极寿命等因素的基础上选取电流密度为 10 mA/cm²。

2.3 投盐量的影响

实验条件:苯胺初始浓度 40.73 mg/L,PbO₂ 电极,极间距 5 mm,电流密度 10 mA/cm²,电解 90 min,pH=3,处理水量 250 mL。苯胺去除率与硫酸钠投加量的关系如图 2 所示。

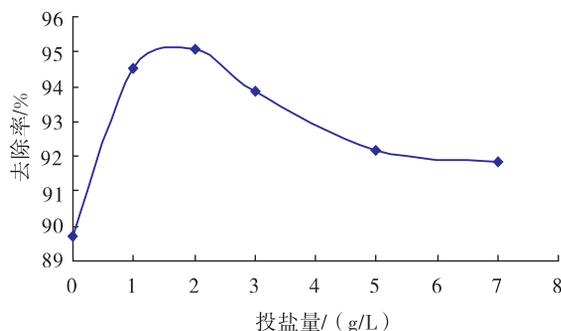


图 2 投盐量对苯胺去除率的影响曲线

从图 2 的曲线中,可以看出最佳投盐量为 1.5 g/L。随着投盐量的增加,苯胺的去除率先增加后减少。这

是因为在不加盐之前溶液导电性较差,溶液电阻大,电流效率及降解速率也很低。加入盐后,溶液导电能力增加,电流效率提高,反应速度也随之增加,处理效果显著。但过多的盐则可能会吸附在电极表面,降低了电极的有效电解面积,从而使处理效果变差。

2.4 pH 值的影响

实验条件:苯胺初始浓度 37.61 mg/L, PbO_2 电极、极间距 5 mm、电流密度 10 mA/cm²、电解 90 min、投盐量 1.5 g/L、处理水量 250 mL。苯胺去除率与 pH 的关系如图 3 所示。

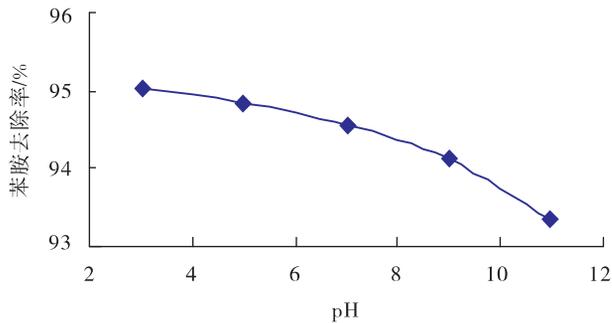


图 3 pH 值对苯胺去除率的影响曲线

从图 3 可看出, pH 对苯胺去除率的影响不大,在碱性条件下,苯胺的去除率相对于酸性条件下较低,这可能是碱性条件下,引起极板钝化的原因。同时, PbO_2 电极在碱性条件工作,会缩短其使用寿命。

2.5 极间距的影响

实验条件:苯胺初始浓度 35.76 mg/L, PbO_2 电极, pH=5, 电流密度 10 mA/cm², 电解 90 min, 投盐量 1.5 g/L, 处理水量 250 mL。苯胺去除率与极间距的关系如图 4 所示。

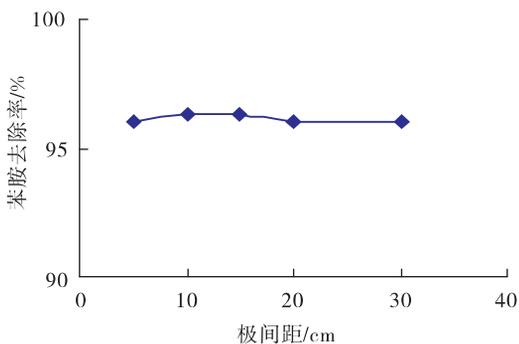


图 4 极间距对苯胺去除率的影响曲线

从图 4 可看出,极间距对苯胺去除率的影响很小。但随着极间距增加,极间电解液阻抗也呈线性增大,极间电阻及电解槽端电压增大,有些电能消耗在电解液内阻上,增大能耗,还可能导致电极表面副反应发生,

降低电解效率。因此采用小的极间距可以降低电能消耗,但极间距太小时,所需电极板组数太多,安装、管理和维修都比较困难,选择最佳极间距为 10 mm。

2.6 水处理量的影响

实验条件:苯胺初始浓度 37.17 mg/L, PbO_2 电极、pH=5、电流密度 10 mA/cm², 电解 90 min、投盐量 1.5 g/L、极间距 10 mm。苯胺去除率与水处理量的关系如图 5 所示。

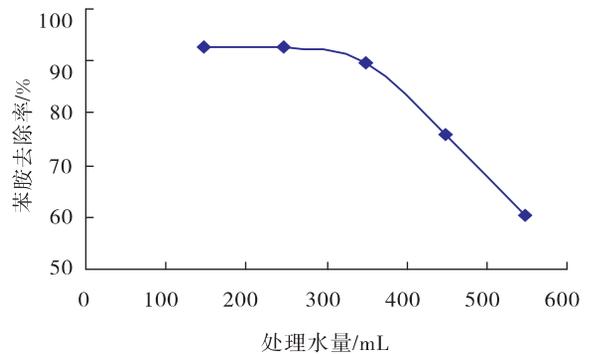


图 5 水处理量对苯胺去除率的影响曲线

在电极有效面积一定时,水处理量的影响即代表了水板比的影响。从图 5 可看出,处理水量为 300 mL 时苯胺去除率最高。随着水处理量的增大,苯胺的去除率降低。一方面是由于处理水量的增加,水中苯胺的净含量也会增加。但在一定的处理时间内,对于有效面积一定的 PbO_2 电极其处理能力是有限的,这就使得苯胺的去除效果变差。而过小的处理量,其中的易电解物质也越少,在一定的时间内,易电解物质全部得到降解,只剩难降解的物质,此后电流并没有降解有机物而是在发热或发生其它副反应,使电流效率降低,比电耗增加。

2.7 时间的影响

实验条件:苯胺初始浓度 38.33 mg/L, PbO_2 电极、pH=5、电流密度 10 mA/cm²、处理水量 300 mL、投盐量 1.5 g/L、极间距 10 mm。苯胺去除率与时间的关系如图 6 所示。

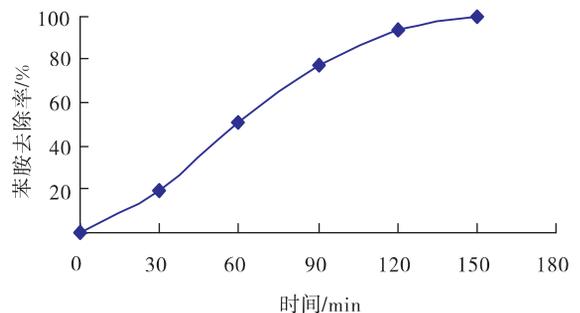


图 6 时间对苯胺去除率的影响曲线

从图6可看出,苯胺的去除率随着电解时间的增加而增加,但随着电解时间的延续,由于苯胺浓度的降低,使得苯胺的降解速率减小。到150 min时,基本完全降解。

2.8 初始浓度的影响

实验条件: PbO_2 电极、 $\text{pH} = 5$ 、电流密度 10 mA/cm^2 、处理水量 300 mL 、投盐量 1.5 g/L 、极间距 10 mm 。初始浓度对苯胺含量的影响曲线见图7。

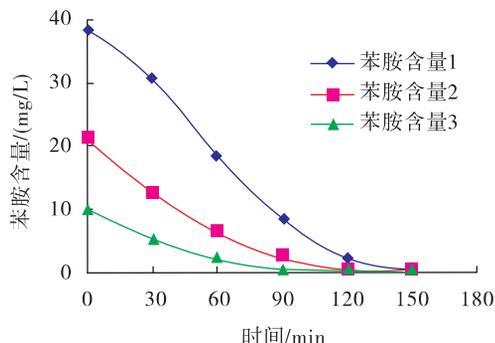


图7 初始浓度对苯胺含量的影响曲线

从图7可看出,电解对不同苯胺初始浓度的降解趋势几乎完全一致,苯胺的相对去除率也几乎一致。但是对于不同的苯胺初始浓度,其降解速率不同。根据曲线上斜率的变化可知,高浓度废水有利于电化学方法的处理。因为浓度的提高增强了反应器中的传质过程,同时降低了能耗。

3 结论

◆ 对工业上应用较为广泛的,且对有机物的降解机理不同的几种电极材料(包括 Fe 电极、 Pt 电极、石墨电极以及 Ti/SnO_2 、 Ti/PbO_2 、 Ti/IrO_2)进行了筛选,筛选出其中处理苯胺废水效果最佳的电极— Ti/PbO_2 电极。

◆ 当用 Ti/PbO_2 作电极,在电极间距为 10 mm ,电流密度为 10 mA/cm^2 ,硫酸钠投加量为 1.5 g/L ,水板比为 8.3 mL/cm^2 条件下对苯胺模拟废水进行处理,电解 120 min ,苯胺去除率可达 94% 以上,电解 150 min ,溶液中的苯胺几乎完全降解。

参考文献

- [1] 汤鸿霄,钱易,文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M]. 北京:中国环境科学出版社,2000.
- [2] 刘烈炜,赵志祥,沈晓虹,等. 电解法降解水中有机污染物的研究进展[J]. 环境科学与技术. 2003,26(3):60-62.
- [3] 冯玉洁,李晓岩,尤宏,等. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.

(收稿日期 2012-03-07)

(编辑 王蕊)

对企业污染要实行刚性治理

近年来,我国工业企业特别是石油和化工企业污染事件时有发生,对周边环境产生很大的危害,并对生态修复产生不利影响。企业要加强自律,依法严格防止污染,并要坚决实现达标排放。但总有一些企业,把金钱看得更重,为节约成本,将污染防治责任抛到一边。因此,在当前一些企业发展理念的支配下,要实现自觉是远远不够的,需要对污染企业实行刚性治理。

当前,要重点做好以下四方面的工作:

一是要提高环境准入“门槛”,严格执行工程项目的环评准入制度,从源头上抑制重大污染项目建设,严控污染排放与污染增量。要严格控制重化工、焦化、高耗能项目准入条件,控制高耗能、高污染企业过快增长;切实用好“区域限批”政策严控地区新增污染物。坚决控制高能耗、高污染企业盲目扩张,决不能以过多消耗能源、资源和过量牺牲环境来实现工业增长。

二是要加大对高耗能、高污染企业落后生产能力的淘汰力度。对高耗能、高污染企业和典型违法排污企业进行公开曝光,严格落实关闭、停产整改、限期治理、重点监管等措施。全面淘汰或关闭污染企业,采取停产、拆除、关闭、转产、重组等多种方式。从实际出发制订淘汰落后生产能力的具体实施方案,并相应配套投资、资金和供地、供电等政策措施,做好善后工作。

三是要加快重点污染企业的治理。要对重点污染企业进行集中整治,积极进行设备升级改造,选用先进的环保技术,配套综合性措施,全力治理解决存在的环境问题;要建立健全各项环保规章制度,强化精细化管理,确保长期稳定达标排放。

第四,环保部门要真正履行职责,切实加强日常监管,不流于形式、不走过场,及时发现问题,坚决杜绝环境污染;做好环境应急管理,妥善应对突发环境事件。要积极宣传,引导企业切实转变经济发展方式,大力调整产业结构,淘汰落后产能,彻底改变粗放型的发展模式。

污染治理需要企业自觉,全民参与,更需要刚性约束。