

三维电极电化学氧化法处理 DOP 废水的研究

闫芳 (山东晟安检测评价技术有限公司, 山东 济南 250000)

贾荣仙 (安徽理工大学, 安徽 淮南 232001)

摘要: 使用的自制的片状铁电极三维电极装置, 采用的粒子电极活性炭, 两电极间距离固定, 电极工作的面积固定, 探讨了放电电压、处理时间、初始废水水样的 pH、粒子电极的填充量等因素对浊度去除率和 COD_{Cr} 降解率的影响, 并通过正交实验确定了处理 DOP 废水的最佳工艺条件。结果表明, 以 COD_{Cr} 降解率为评价指标时最优方案为处理电压为 36V, 反应器中活性炭在反应器中的分布量为 14g/L, DOP 废水水样处理前 pH 为 4, 反应器处理废水水样时间为 80min, 经过实验验证, 此条件下 DOP 废水水样的 COD_{Cr} 降解率为 81.41%, 处理后 DOP 废水水样的 COD_{Cr} 的值降为 226mg/L。以 DOP 浊度去除率为评价指标的最优方案为处理电压为 36V, 反应器中活性炭在反应器中的分布量为 10g/L, DOP 废水水样处理前 pH 为 5, 反应器处理废水水样时间为 90min, 经过实验验证, 此条件下 DOP 废水水样的浊度去除率为 84.21%。

关键词: DOP 废水; 三维电极; COD 降解率; 浊度去除率

0 引言

由于塑料制品的大量使用, 增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 的使用量也在日益增加, 产生含有 DOP 的生产废水同时在增加, 通过学者的研究发现, DOP 对人体的伤害很大, 比如致癌、制毒、致畸形, 对婴幼儿及孕妇伤害格外大, 对环境也会产生积累性和持续性伤害。DOP 作为有机污染物难以去除, 在水资源匮乏的时期, 人们对于 DOP 废水的处理工作越来越重视。对该类废水目前尚无投资少、操作简单的成熟的处理工艺。多数企业是将生产车间产生的高浓度废水经资源化回收后, 与其他废水混合稀释后, 采用生物法进行处理。但是, 处理后出水 COD 往往难以达标, 尚需进一步进行深度处理。本文将现存的关于 DOP 生产废水的方法进行整理和对比研究, 发现在电化学氧化降解有机污染物方面, 三维电极的利用率较少, 因此本文将主要对于如何提高三维电极处理 DOP 废水的效率进行研究, 为三维电极氧化法在 DOP 污染治理中的应用提供依据, 为 DOP 废水处理提供新途径。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

邻苯二甲酸二辛酯、辛烷基酚聚氧乙烯醚 (乳化剂 OP-10)、硫酸亚铁铵、硫酸银、重铬酸钾、盐酸、氢氧化钠、硫酸、七水合硫酸亚铁、人工沸石、活性炭, 均为分析纯; 粒子电极为粒状活性炭, DOP 生产废水: 取自某化工厂, COD 为 178.7mg/L, pH 为 6.02。

1.1.2 主要仪器

HCA-101 型标准 COD 消解器; 78HW-1 型磁力恒温搅拌器; HI88703 型高精度浊度分析测定仪; KQ-C 型玻璃仪器气流烘干器; XMT-F9000 电热恒温鼓风干燥箱; 开关电源 (S-800W-12V, S-800W-24V, S-800W-36V); 数字电动移液器 100-1000 μ L。

1.2 实验方法

1.2.1 活性炭的预处理

在使用前要先经过预处理, 先进行加热, 煮沸后保持沸腾, 持续半小时以上, 然后用盐酸浸泡, 浸泡时间为 10-20V, 再用去离子水多次洗涤, 将活性炭吸附的盐酸完全洗去, 最后放入干燥箱设置 110℃ 进行干燥处理, 这样做的目的是为了去除活性炭中的气体及杂质, 防止引入其他杂质干扰实验。

1.2.2 三维电极电化学氧化实验

三维电极电化学氧化实验装置如图 1 所示。在反应器中加入所需量的处理后的活性炭, 再加入 200mL 的 DOP 废水水样, 调好电极间的距离并固定好电极, 在两电极上通入一定的电压, 同时打开磁力搅拌器, 确保活性炭粒子电极均匀分散在需处理的废水水样中。经一段时间处理后, 取部分处理后的水样, 测定处理后水样的 COD_{Cr} 的值, 从而计算 COD_{Cr} 的降解率。

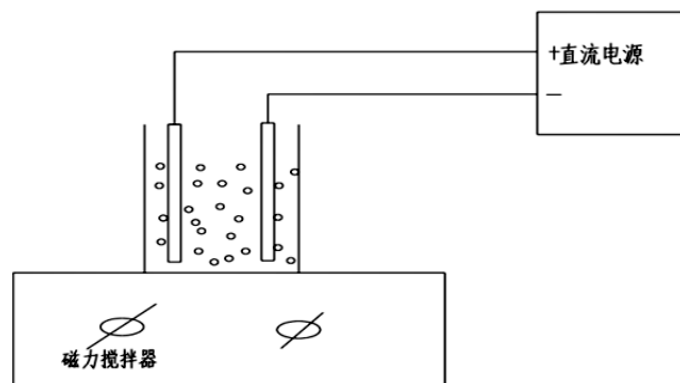


图 1 三维电极电化学氧化实验装置

1.2.3 分析方法

COD 的测定方法有两种, 分别是重铬酸盐氧化法和高锰酸钾氧化法, 本次实验采用的是重铬酸盐氧化法 (HJ828-2017) 测定 COD。

2 结果与讨论

2.1 放电电压对 DOP 废水降解影响因素分析

在两极板间的距离为 65mm, 初始水样 pH 不作改变 (pH=6), 反应器中加入活性炭的量为 12g/L, 处理水样的时间为 90V 的情况下处理 200mLDOP 废水水样 (液面高度为 36mm), 测定在不同放电电压 (12V, 24V, 36V) 下废水的 COD_{cr} 降解率和浊度去除率, 探讨放电电压对于 DOP 废水降解的影响, 结果见图 2。

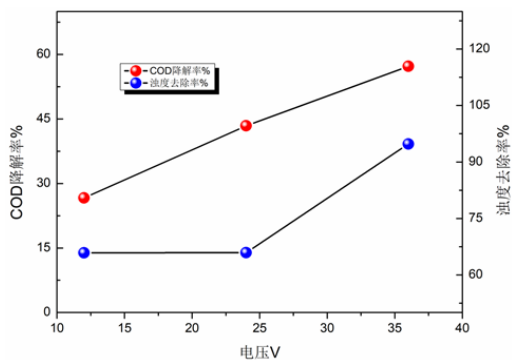


图 2 放电电压对 DOP 废水 COD 降解率和浊度去除率的影响

从图 2 可知, 随着放电电压的增加, DOP 废水的 COD_{cr} 降解率呈线性增加, COD_{cr} 降解率从 26.65% 增长为 57.24%, 因此最佳的处理电压为 36V。这是因为随着放电电压的增加, 反应器中的化学反应的推动力也增大, 随之电极表面的电化学氧化反应的速度在增大, 有机污染物在相同时间内降解的量越多。另外, 电压增高会使活性炭颗粒更多的变为粒子电极, 提高活性炭的利用率, 增多可以工作的粒子电极使 COD_{cr} 降解率提高。这两方面的作用使废水中的有机污染物去除率增大的明显, 使 COD_{cr} 降解率几乎达到线性增加, 因此在 36V 时处理废水降解 COD_{cr} 效果最好。

关于浊度, 随着放电电压的增加, DOP 废水的去除率基本为上升趋势, 在处理电压为 12V 时, DOP 废水的去除率为 65.86%, 此时水样的清晰度可以从肉眼看出与原废水水样有明显变化, 当处理电压增大为 24V, 此时测定处理后 DOP 废水的浊度去除率为 69.90%, 与处理电压 12V 的处理效果相差不多, 其原因可能为使用的电极为铁电极, 使用过程中铁电极会失去电子, 变为铁离子, 溶于废水中, 而铁离子是会使溶液浑浊度升高, 所以 12V 和 24V 的浊度去除率几乎差不多, 但整体来看浊度去除率都可达到 65% 以上, 而当处理电压增大为 36V, 处理后 DOP 废水的浊度去除率增大为 94.75%, 此时原废水水样的浊度变化量大, 使水样浑浊的有机污染物基本去除, 所以在处理电压为 36V 的情况下处理 DOP 废水的浊度去除效果最好。

2.2 活性炭分布量对 DOP 废水降解影响因素分析

在处理 DOP 废水电压为 36V, 两极板间的距离为 65mm, 初始水样 pH 不作改变 (pH=6), 处理水样时间为 90min 的情况下处理 200mLDOP 废水水样 (液面高度为 36mm), 测定在不同量的活性炭在反应器中的分布

(6.0g/L, 8.0g/L, 10.0g/L, 12.0g/L, 14.0g/L) 下废水的 COD_{cr} 降解率和浊度去除率, 探讨活性炭在反应器中的分布量对于 DOP 废水降解的影响, 结果见图 3。

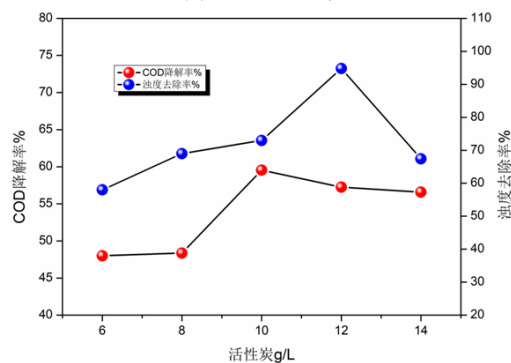


图 3 活性炭分布量对 DOP 废水 COD 降解率和浊度去除率的影响

从图 3 可知, 当活性炭在反应器中的分布量的范围在 6.0–10.0g/L 时, 随着活性炭在反应器中的分布量的增大, DOP 废水中有机污染物的降解率随之升高, 测定处理后废水水样的 COD_{cr} 的值, 得出 COD_{cr} 降解率在活性炭在反应器中的分布量为 6.0g/L 时 COD_{cr} 降解率最低, 为 48.01%, 在活性炭在反应器中的分布量为 10.0g/L 时 COD_{cr} 降解率最高, 为 59.54%, 当活性炭在反应器中的分布量接着增大时, 增大的范围为 10.0–14.0g/L, 此时有机污染物的降解率有下降, 但下降幅度不大, COD_{cr} 降解率最低的时候为活性炭在反应器中的分布量为 14.0g/L, 为 56.58%。其中的原因是在相同处理电压的情况下, 随着活性炭的填充量增大, 均匀分散在反应器中的密度增大, 与极板接触的活性炭颗粒变多, 作为粒子电极的活性炭颗粒的数量增大, 使有机污染物与粒子电极接触的机率增大, 处理效果增强, COD_{cr} 降解率随着活性炭的填充量增大。但当活性炭在反应器中的分布量达到最大值 10g/L 时之后, 再增加活性炭的量, 降解有机污染物的效果会变差, COD_{cr} 降解率会呈略微下降趋势, 这是因为活性炭的量过高时, 在反应器中大多呈堆积状态, 不易均匀分布, 减少粒子电极的作用面积, 从而影响有机污染物的降解效果, 而且过度堆积可能存在反应器中存在短路的情况, 使得可对有机污染物产生作用粒子电极数量减少, 因此当活性炭在反应器中的分布量过高时 DOP 废水 COD_{cr} 降解率会呈略微下降趋势。从而在处理电压为 36V, 两电极间的距离为 65mm, 处理前 pH 不作改变 (pH=6), 处理时间为 90min 的情况下处理 DOP 废水 COD_{cr} 降解率效果最佳的活性炭在反应器中的分布量为 10.0g/L。

从图 3 观察浊度去除率, 会发现当活性炭在反应器中的分布量在 6.0–10.0g/L 的范围内, 处理后废水浊度去除率基本在 55–75% 范围内, 大致呈线性增加的趋势, 在活性炭在反应器中的分布量为 6.0g/L 时浊度去除率只有 57.98%, 但从肉眼观察, 原废水水样和处理后的水样还是存在差异, 当活性炭在反应器中的分布量为 12.0g/L, 此时测得处理后水样浊度为最小, 浊度去除率

为 94.79%，处理后的水样通过肉眼观察清澈，处理效果较好，当活性炭在反应器中的分布量继续增大，达到 14.0g/L 时，测得处理后的水样浊度为 26.95NTU，浊度去除率只为 67.41%，处理的效果与活性炭在反应器中的分布量为 8.0g/L 相似，主要原因在相同处理电压的情况下，随着活性炭的填充量增大，均匀分散在反应器中的密度增大，与极板接触的活性炭颗粒变多，作为粒子电极的活性炭颗粒的数量增大，使有机污染物与粒子电极接触的机率增大，处理效果增强，有机污染物氧化降解的数量增多，使浊度下降，浊度去除率随着活性炭的填充量增大。但当活性炭在反应器中的分布量达到 12.0g/L 时之后，再增加活性炭的量，活性炭的量过高时，在反应器中大多呈堆积状态，不易均匀分布，减少粒子电极的作用面积，从而影响有机污染物的降解效果，而且过度堆积可能存在反应器中存在短路的情况，使得可对有机污染物产生作用粒子电极数量减少，从而在在电压为 36V，两电极间的距离为 65mm，处理前 pH 不作改变（pH=6），处理时间为 90min 的情况下处理 DOP 废水的浊度去除率效果显著的活性炭在反应器中的分布量为 12.0g/L。

2.3 初始 pH 对 DOP 废水降解影响因素分析

在处理 DOP 废水电压为 36V，两电极间的距离为 65mm，处理时间为 90min，活性炭在反应器中的分布量为 10g/L 的情况下处理 200mLDOP 废水样（液面高度为 36mm），测定在不同废水处理前 pH（4，5，6，7，8）下废水的 COD_{cr} 降解率和浊度去除率，探讨废水处理前 pH 对于 DOP 废水降解的影响，结果见图 4。

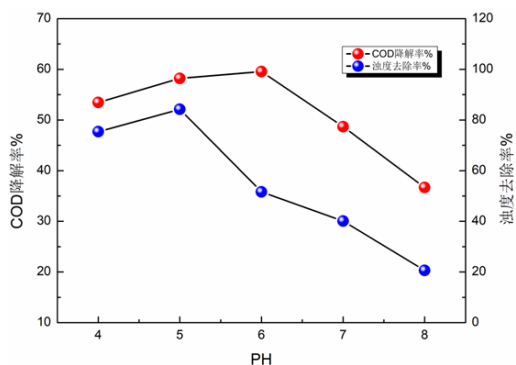


图 4 废水初始 pH 对 DOP 废水 COD_{cr} 降解率和浊度去除率的影响

从图 4 可知，DOP 废水水样的 pH 为 6 的过程中，废水 COD_{cr} 降解率最大。随着 DOP 废水水样处理前 pH 继续增加，DOP 废水 COD_{cr} 降解率呈下降趋势，而且下降趋势较快，这其中的原因可能是在处理降解 DOP 废水中有机污染物的情况下，阳极的铁原子失去电子变为亚铁粒子，阴极附近的氢离子得到电子，生成氢气。而且废水水样处理前 pH 为酸性，所以反应体系中存在 H 离子和氧气与阳极失去的电子反应，生成的物质为过氧化氢，且具有强氧化性，可与阳极生成的亚铁离子发生氧化还原反应，生成羟基活性基团。生成的羟基活性基团的氧化性强且可与有机污染物发生反应，可直接将有

机污染物降解，因此羟基活性基团的增多有利于有机污染物的降解。但若废水水样处理前 pH 的酸性过强，即废水中所含的氢离子浓度过高，将会抑制氢离子与氧气和阳极失去的电子反应，导致过氧化氢的生成量减少，羟基活性基团的生成量变少，不利于有机污染物的降解。

从图 4 可知，当 DOP 废水水样处理前 pH 为 5 时，DOP 废水浊度去除率为 84.21%，增加趋势幅度大，但继续随着 DOP 废水水样处理前 pH 持续增加，DOP 废水浊度去除率呈下降趋势，且下降幅度大，这其中的原因可能是在处理降解 DOP 废水中有机污染物的情况下，阳极的铁原子失去电子变为亚铁粒子，阴极附近的氢离子得到电子，生成氢气。而且废水水样处理前 pH 为酸性，所以反应体系中存在 H 离子和氧气与阳极失去的电子反应，生成的物质为过氧化氢，且具有强氧化性，可与阳极生成的亚铁离子发生氧化还原反应，生成羟基活性基团。生成的羟基活性基团的氧化性强且可与有机污染物发生反应，可直接将有有机污染物降解，因此羟基活性基团的增多有利于有机污染物的降解。但若废水水样处理前 pH 的酸性过强，将会抑制氢离子与氧气与阳极失去的电子反应，过氧化氢的生成量减少，羟基活性基团的生成量变少，不利于有机污染物的降解。

3 结论

影响 DOP 废水处理后 COD 降解率因素的主次顺序为：废水水样的处理前 pH (A) > 其他因素变量 (D) > 处理废水水样时间 (B) > 反应器中活性炭在反应器中的分布量 (C)，最优方案为处理电压为 36V，反应器中活性炭在反应器中的分布量为 14g/L，DOP 废水水样处理前 pH 为 4，反应器处理废水水样时间为 80min，经过实验验证，此条件下 DOP 废水水样的 COD_{cr} 降解率为 81.41%，处理后 DOP 废水水样的 COD_{cr} 的值降为 226mg/L。影响 DOP 废水处理后浊度去除率因素的主次顺序为废水水样的处理前 pH (A) > 其他因素变量 (D) > 反应器中活性炭在反应器中的分布量 (C) > 处理废水水样时间 (B)，最优方案为处理电压为 36V，反应器中活性炭在反应器中的分布量为 10g/L，DOP 废水水样处理前 pH 为 5，反应器处理废水水样时间为 90min，经过实验验证，此条件下 DOP 废水水样的浊度去除率为 84.21%。

参考文献：

- [1] Lovekamp-Swan T, Davis B J. Mechanisms of pHthalate ester toxicity in the female reproductive system[J]. Environ Health Persp, 2003, 111(2): 139-145.
- [2] 吴国华. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的生产工艺[J]. 河北化工, 2012(10).
- [3] 张静. 三维电极法处理城市生活废水的实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [4] 陈芳艳, 王春玲, 陈存键, 等. 三维电极电化学氧化法深度处理 DOP 生产废水的研究[J]. 环境工程学报, 2012(2).