

电化学氧化和臭氧氧化预处理酸性化工废水的效能研究

刘汉水, 余 夙, 童少平*, 马淳安

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 保持一定酸度条件下对比了电化学氧化和臭氧氧化预处理酸性化工废水的效能(废水原 pH 0.85)。结果表明, 在废水中添加 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 电化学氧化预处理效果较佳, $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下电解 20 min 后水样的 COD_{Cr} (化学需氧量) 去除率达 43.4%, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ (生化需氧量与化学需氧量的比值) 值从原来的 0.034 上升至 0.14, 可生化性明显提高。单独臭氧氧化仅在 pH 7.0 才能取得一定的预处理效能。Ti(IV)/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 高级氧化体系在 pH 2.85 条件下亦有较好的预处理效果, 16 min 后水样 COD_{Cr} 去除率达 22.9%, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值则提高至 0.072。

关键词: 电化学; 臭氧化; 高级氧化技术; 钛离子; 酸性化工废水

中图分类号: O646

文献标识码: A

酸性化工废水是一种强酸度和高 COD_{Cr} (化学需氧量) 浓度的难降解废水, 直接排放会对常规水处理单元造成很大的冲击。为了有效处理这类废水及保证污水处理厂的正常运行, 其排放前往往需做适当的预处理, 以提高废水的可生化性, 为后续的生化处理创造条件。当前, 预处理酸性化工废水的常见方法按原理主要为两类: 化学氧化法(臭氧氧化^[1-2]、Fenton 氧化^[3-4]、电化学氧化^[5-7]和湿式氧化^[8]等)和化学还原法(铁碳还原法^[9]), 就处理效率而言, 以降解转换为目的前者具有更好的应用前景。

在常见的氧化技术中, 臭氧氧化法和电化学氧化法均可在常温常压下进行, 基本上不会将杂质带入被处理水样, 因此更受人们关注。当前, 克服臭氧氧化性的选择性以提高氧化效率是臭氧及臭氧类高级氧化技术的研究核心。对电化学氧化法而言, 高性能阳极材料研制是其推广应用的关键。作者课题组曾在电化学氧化和臭氧氧化这两方面均做了大量的工作, 也取得了一些较好的结果^[10-13]。

本工作针对浙江某化工厂的酸性化工废水进行了臭氧化和电化学氧化的预处理, 在相同处理成本条件下比较了两种预处理方法废水 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ (化学需氧量比生化需氧量) 值的变化。浙江和江苏等地高碱度的印染废水排放较多, 其在生化处理前

需加酸调节 pH 值, 吨水处理成本较高。因此尽可能在原始酸度下预处理酸性化工废水, 以用于印染废水 pH 值的调节, 以降低每吨印染废水的处理成本。

1 实 验

1.1 酸性化工废水

浙江富丽达集团下属的一家化工厂废水, 其初始水质: COD_{Cr} 浓度 $2096\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值 0.034, 初始值 pH 0.85, 氯离子浓度约 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。气相-质谱 (GC-MS) 分析结合厂源头调查结果表明, 废水中主要的有机污染物可能为卤代硝基化合物(如 1-氯-2,5-二硝基苯等)、少量的长链烃助剂、3-(乙基苯基氨基)-丙腈及 3-(苯胺基)-丙腈等。

1.2 分析方法

化学耗氧量 (COD_{Cr}) 采用重铬酸钾法测定^[14], BODTrakTM II 测定水样 BOD_5 , 气相臭氧浓度采用碘量法测定^[15], 液相臭氧浓度采用靛蓝法测定^[16], 废水中污染物的检测采用 GC-MS 分析, 水中氯离子浓度采用离子色谱法 (Dionex ICS-1500) 分析, pH 值用 pH 精密酸度计测定。

1.3 电化学氧化

电化学氧化预处理实验装置如图 1 所示, 由自制的圆柱形陶瓷基二氧化铅阳极 (有效面积 $S=95$

cm^2)、不锈钢网阴极和自行设计的玻璃电解槽组成. 实验中每次处理废水的体积 1000 mL, 吨水的预处理成本控制在 5.0 元左右(电氧化吨水成本 = 处理吨水所消耗电量 \times 电价, 其中电价以 0.75 元/千瓦时计). 预实验结果表明, 不同电流密度(20、30、40、50 和 $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)对废水的 COD_{Cr} 去除率分别为 13.8%、15.2%、12.3%、11.5% 和 9.1%, 表明在 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下预处理效能最佳. 在 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和相应 pH 值条件下, 加入 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 或 NaSO_4 即可电化学氧化预处理.

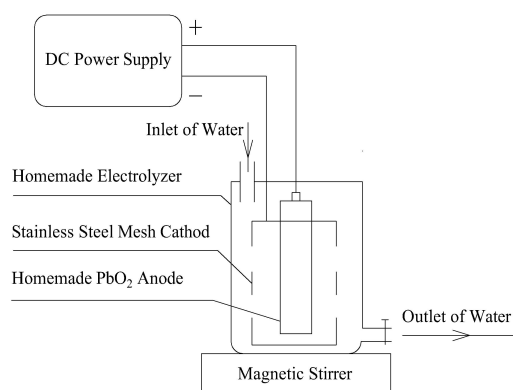


图 1 电化学氧化法处理装置图

Fig. 1 Experimental setup for electrochemical oxidation

1.4 臭氧氧化

单独臭氧和催化臭氧化的实验装置如图 2 所示. 每次处理废水体积 300 mL, 水样初始 pH 调至 0.85、2.85 或 7.00. 臭氧化氧气流量 $0.04 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 臭氧产量 $41.21 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, 臭氧投加量由进气臭氧量减去尾气臭氧量得到. 为便于对比, 吨水的臭氧化

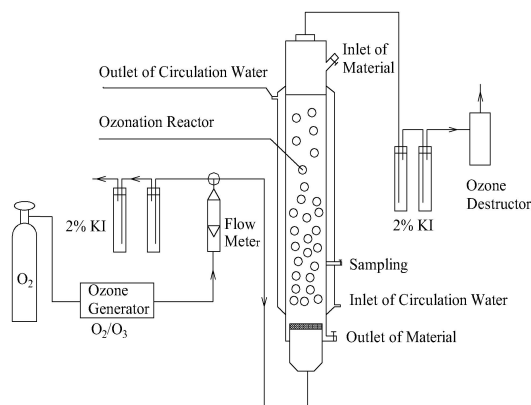


图 2 臭氧化实验装置工艺流程图

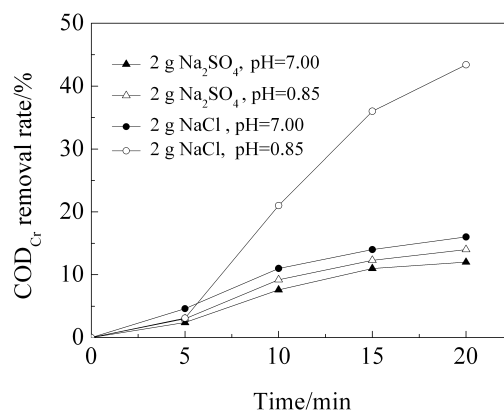
Fig. 2 Experimental setup for ozonation

预处理的成本也控制在 5.0 元左右(臭氧化吨水成本 = 吨水臭氧投加量 \times 单位质量臭氧的发生成本, 臭氧发生成本一般以 0.02 元/克计).

2 结果与讨论

2.1 电化学氧化法的预处理效能

不同 pH 和加入不同无机盐 (NaSO_4 和 NaCl) 条件下电化学氧化预处理酸性化工废水的效能如图 3 所示. 从图 3 结果看, 电化学氧化法在酸性条件下具有更好的氧化效率, 废水中加入 NaCl 亦有助于提高氧化效率, 如 pH 0.85 下电解 20 min COD_{Cr} 去除率达 43.4%. 不同预处理条件下废水可生化性的变化如图 4 所示, 在原有酸性条件下加入氯化钠后废水的可生化性提升最为显著, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值由 0.034 上升至 0.14.

图 3 不同条件下电化学氧化预处理酸性化工废水 COD_{Cr} 的去除率Fig. 3 The COD_{Cr} removal rates from acid chemical wastewater by electrooxidation under different conditions

众所周知, 加入氯离子在阳极可产生氧化性较强的含氯物种(包括 Cl_2 、 HClO 、 ClO^-), 通常会有更高的氧化效率^[17-18]. 低 pH 值更有利于形成活性氯(指 Cl_2 、 HClO), 因此酸性条件下电化学氧化的效能更佳. 但另有研究者曾指出, 废水中加入含氯离子支持电解质必须慎重, 其在电氧化过程可能产生更毒的氯代有机物, 反而不利后续的生化处理^[19]. 水样 BOD_5 的测试结果(如图 4 所示)表明, 由活性氯产生的氯代有机物浓度甚低, 否则 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值不会明显提升. 预处理水样萃取的 GC-MS 分析结果表明, 原水中的卤代硝基苯已经被降解, 中间产物中也未检出氯代化合物.

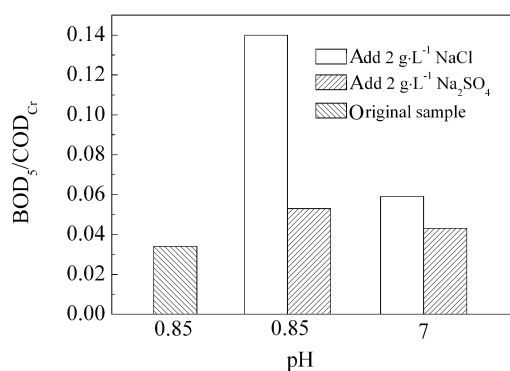


图 4 不同条件下电化学氧化预处理后酸性化工废水 BOD_5/COD_{Cr} 值

Fig. 4 The BOD_5/COD_{Cr} values of acid chemical wastewater by electrooxidation under different conditions

2.2 单独臭氧化的预处理效能

不同 pH 值下单独臭氧预处理酸性化工废水的效率如图 5 所示. 结果表明, pH 7.0 条件下单独臭氧化有较好的 COD_{Cr} 去除率, 反应 16 min 可达到 25.2%. 这可能归因于 pH 值影响着水中臭氧的稳定性, pH 值高有利于羟基自由基的生成^[20]; 此外高 pH 值利于有机物的离解, 而离解的有机物往往有更高的臭氧化速率^[21]. 图 6 结果表明, pH 等于 7.0 时, 单独臭氧化预处理 16 min 后水样的 BOD_5/COD_{Cr} 值提高至了 0.101, 废水的可生化性得到一定的改善. 然而, 调高 pH 值再进行臭氧化预处理不能实现化工废水原酸度的再利用, 不利于吨印染废水处理成本的下降, 再考虑臭氧化技术的高投资, 实际推广难度极大.

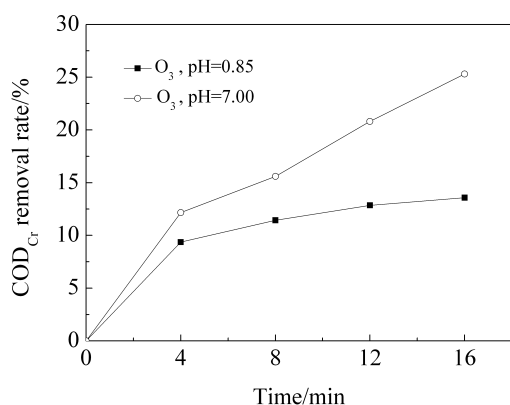


图 5 不同条件下臭氧化预处理酸性化工废水 COD_{Cr} 的去除率

Fig. 5 The COD_{Cr} removal rates from acid chemical wastewater by ozonation under different conditions

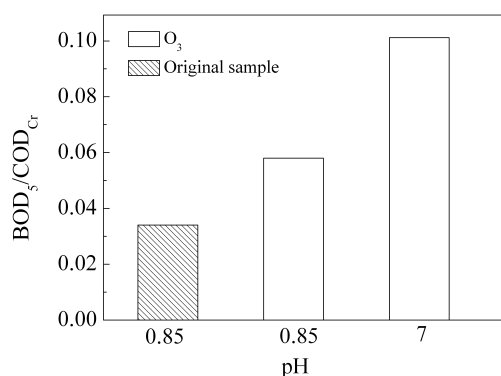


图 6 不同条件下臭氧化预处理后酸性化工废水 BOD_5/COD_{Cr} 值
Fig. 6 The BOD_5/COD_{Cr} values of acid chemical wastewater by ozonation under different conditions

2.3 Ti(IV)/O₃/H₂O₂ 体系的预处理效能

作者课题组此前的研究表明, Ti(IV)/H₂O₂/O₃ 体系在酸性条件下具有较好的氧化效能, 实现了酸性条件下预处理此类废水^[12, 23]. 为此在一定酸度条件下也可用该体系预处理此类化工废水 (见图 7). 图 7 表明, 在 pH 7.0 条件下, Ti(IV)/H₂O₂/O₃ 体系反应时间 16 min, COD_{Cr} 去除率达到 27.7%, 比单独臭氧化效率略高 (Ti(IV) 水解性能极强, 其实质相当于 H₂O₂/O₃ 的处理). 在 pH 2.85 条件下, Ti(IV)/H₂O₂/O₃ 体系处理反应时间 16 min, COD_{Cr} 去除率达到 22.9%, 与单独臭氧化处理相比, 效果提升更显著. 但该体系在 pH 0.85 条件下氧化效果不佳. 因 Ti(IV)/H₂O₂/O₃ 体系能在酸性条件下可有效产生羟基自由基 (钛离子与 H₂O₂ 生成的络合物 Ti₂O₅²⁺ 是一种促使臭氧分解产生羟基自由基的引

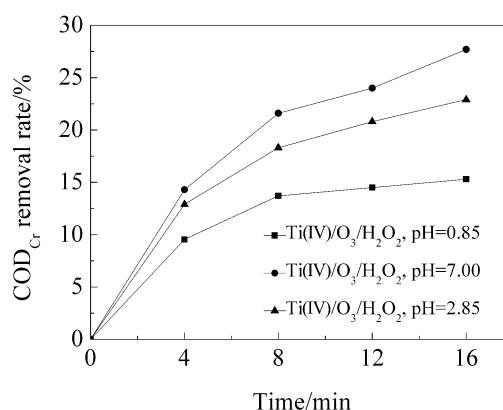


图 7 不同条件下 Ti(IV)/H₂O₂/O₃ 体系预处理酸性化工废水 COD_{Cr} 去除率

Fig. 7 The COD_{Cr} removal rates from acid chemical wastewater by Ti(IV)/H₂O₂/O₃ under different conditions

发剂)^[23-24].

图8结果表明,在pH 2.85和7.0条件下,BOD₅/COD_{Cr}值从0.072升至0.118,处理水样的可生化性均得到了一定程度的提升.然而与电化学氧化法相比,Ti(IV)/H₂O₂/O₃预处理体系仍耗损部分酸度,BOD₅/COD_{Cr}值的提升幅度也不如电化学氧化法有效,若考虑臭氧化技术的高投资,实际应用前景仍不乐观.

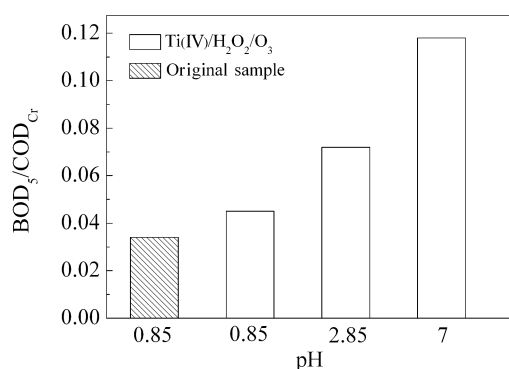


图8 不同条件下 Ti(IV)/H₂O₂/O₃ 体系预处理后酸性化工废水 BOD₅/COD_{Cr} 值 ([Ti(IV)]: 6 mg·L⁻¹; [H₂O₂]: 120 mg·L⁻¹)

Fig. 8 The BOD₅/COD_{Cr} values of acid chemical wastewater by Ti(IV)/H₂O₂/O₃ under different conditions ([Ti(IV)]: 6 mg·L⁻¹; [H₂O₂]: 120 mg·L⁻¹)

3 结 论

控制相同的预处理成本(5.0 元/吨),比较了电化学氧化和臭氧化技术对酸性化工废水的预处理效能.在臭氧化预处理中,只有将pH调至中性才能有效提升废水的BOD₅/COD_{Cr}值,预处理后的出水没有调节pH的功能.保持一定酸度(pH 2.85) Ti(IV)/H₂O₂/O₃体系预处理可以提升酸性化工废水的BOD₅/COD_{Cr}值至0.072,但该方法损耗了废水的部分酸度,不利于降低吨水处理成本.在电化学氧化预处理中,废水中加入2 g·L⁻¹ NaCl后有更好的氧化效率,电解20 min COD_{Cr}去除率达到43.4%,BOD₅/COD_{Cr}值由原来的0.034提高至了0.14,废水的可生化性得到了明显改善.对所处理的酸性化工废水,加入一定量的氯化钠电解不会导致氯代有机物的大量产生.

参考文献(References):

[1] Gao M P, Zeng Z Q, Sun B C, et al. Ozonation of azo dye

Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: Decolorization and mechanism[J]. Chemosphere, 2012, 89(2): 190-197.

- [2] Parsa B J, Negahdar S H. Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advaced ozone-based oxidation methods[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98(19): 315-320.
- [3] Swaminathan K, Sandhya S, Pachhade K, et al. Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system[J]. Chemosphere, 2003, 50(5): 619-625.
- [4] Rivas F J, Frades J, Buxeda P, et al. Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent [J]. Water Research, 2001, 35(2): 387-396.
- [5] Aquino J M, Romeu C, Rocha F, et al. Electrochemical degradation of the Acid Blue 62 dye on a β -PbO₂ anode assessed by the response surface methodology[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2012, 40(10): 1751-1757.
- [6] Zhang X D, Hao J D, Li W S, et al. Synergistic effect in treatment of C.I. Acid Red 2 by electrocoagulation and electrooxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2/3): 883-887.
- [7] Wang A M, Qu J H, Lin H J, et al. Degradation of azo dye Acid Red 14 aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process[J]. Chemosphere, 2004, 55(9): 1189-1196.
- [8] Wu Z M(吴志敏), Wei C H(韦朝海), Wu C F(吴超飞). Treatment of Acid Red B-containing water by wet peroxide oxidation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2004, 24(5): 809-814.
- [9] Mu Y, Yu H Q, Zheng J C, et al. Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 789-794.
- [10] Tong S P, Ma C A, Fei H. A novel PbO₂ electrode preparation and its application in organic degradation[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(6): 3002-3006.
- [11] Zhang T M(张铁明), Wang X H(王勋华), Tong S P(童少平), et al. Preparation of La₂O₃ doped β -PbO₂ electrode in electrochemical degradation of organic[J]. CIESC Journal (化工学报), 2008, 59(S1): 64-69.
- [12] Tong S P, Zhao S Q, Lan X F, et al. A kinetic model of Ti(IV)-catalyzed H₂O₂/O₃ process in aqueous solution[J]. Journal of Environmental Science, 2011, 23(12): 2087-2092.
- [13] Zhang H(张华), Shi R(石锐), Tong S P(童少平), et al. CuO-Ru/Al₂O₃ catalytic ozonation of a cetophenone in water[J]. Environmental Science(环境科学), 2010, 31(3): 715-719.

- [14] Wei F S(魏复盛), Qi W Q(齐文启). Analytical methods water and wastewater 4rd ed[M]. Beijing: China Environment Science Press(中国环境科学出版社), 1998: 211-213.
- [15] Pires M, Carvalho L R. An artifact in air carbonyls sampling using C18DNPH-coated cartridge[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 367(1/3): 223-231.
- [16] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. Water Research, 1981, 15(4): 449-456.
- [17] Mohan N, Balasubramanian N, Ahmed B C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse[J]. Journal of hazardous materials, 2007, 147(1/2): 644-651.
- [18] Raghu S, Chang W L, Chellammal S, et al. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents—A comparative approach [J]. Journal of hazardous materials. 2009, 171(1): 748-754.
- [19] Santos I D, Afonso J C, Dutra A J. Behavior of a Ti/RuO₂ anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 76(12): 151-157.
- [20] Hoigne J. Mechanisms, rate and selectivities of oxidation of organic compounds initiated by ozonation of water[J]. Ozone Technology and its Practical Applications, 1982, 16(3): 341-379.
- [21] Hoigne J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II: Dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983, 17(2): 185-194.
- [22] Hiroshi T, Hiroshi F, Gilbert G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution[J]. Inorganic Chemistry, 1985, 24(19): 2962-2966.
- [23] Li W W(李文文), Liu P P(刘朋朋), Zhang H(张华), et al. Degradation of acetic by Ti(IV)-catalyzed H₂O₂/O₃ [J]. CIESC Journal, 2010, 61(7): 1790-1795.
- [24] Cao X Z(曹锡章), Song T Y(宋天佑), Wang X Q(王杏乔). Inorganic Chemistry 3rd ed(无机化学)[M]. Beijing: Higher Education Press(高等教育出版社), 1994: 939-940.

A Comparative Study in Pretreatments of Acid Chemical Wastewater by Electrochemical Oxidation and Ozonation

LIU Han-shui, YU Su, TONG Shao-ping*, MA Chun-an

(College of Chemical Engineering and Materials Science, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Under the condition of keeping certain acidity, the pretreatment efficiency of an acid chemical wastewater (pH 0.85) by electrochemical oxidation was compared with that by ozonation. The results showed that the electrochemical oxidation pretreatment could obtain a better result than the ozonation at pH 0.85. After the addition of 2 g · L⁻¹ NaCl and with the electrochemical oxidation pretreatment at 30 mA · cm⁻², the removal rate of chemical oxygen demand (COD_{Cr}) reached 43.4%, and the value of biochemical oxygen demand/chemical oxygen demand (BOD₅/COD_{Cr}) also increased from 0.034 to 0.14 in 20 minutes, indicating significantly improvement in the biodegradability of the wastewater. However, the ozonation alone had a low pretreatment efficiency at pH 0.85, and could only become as effective as those done by the electrochemical oxidation pretreatment at pH 7.0. A ozone-based advanced oxidation technology, Ti(IV)/O₃/H₂O₂, was also relatively effective at pH 2.85. The value of 22.9% for the removal rate of COD_{Cr} could be obtained and the value of BOD₅/COD_{Cr} went up from 0.034 to 0.072 in 16 min.

Key words: electrochemical oxidation; ozonation; advanced oxidation technology; titanium ion; acid chemical wastewater