

# 电化学法处理印染废水

高立新, 王 燕, 张大全

(上海电力学院能源与环境工程学院, 上海 200090)

**摘 要:** 采用电化学法处理印染废水, 经试验得到的优化工艺条件为: 以  $\text{Fe}_2\text{PbO}_2$  / 不锈钢电极-活性炭为三维电极体系, 调节废水 pH 值为 3, 电解槽极板间距 6 cm,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  支持电解质投加量 0.15 mol/L, 电流密度 28 mA/cm<sup>2</sup>, 活性炭投加量 40 g, 电解时间 10 min。印染废水经电化学法处理后,  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  比值可从原来的 0.126 上升至 1.71, 可生化降解性显著提高。

**关键词:** 印染厂; 废水处理; 电化学

中图分类号: TS199 文献标识码: A 文章编号: 1000-4017(2010)10-0012-04

## Electrochemically treatment of textile wet processing effluents

GAO Lixin, WANG Yan, ZHANG Daquan

(School of Thermal Power and Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract** Treatment of dyeing and finishing effluents was carried out with electrochemical method. The optimum treatment was determined as follows: taking  $\text{Fe}_2\text{PbO}_2$  / stainless steel activated carbon as three-dimensional electrodes system, pH value of effluents 3, working electrodes space 6 cm, aluminum sulfate solution 0.15 mol/L, current density 28 mA/cm<sup>2</sup>, activated carbon 40 g and electrolysis time 10 minutes.  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  ratio of dyeing and finishing effluents was increased from 0.126 to 1.71 after treatment with obviously improved biodegradability.

**Key words** dyeing and finishing; wastewater treatment; electrochemistry

## 0 前言

三维电极是一种新型的电化学反应器, 又称粒子电极或床电极, 它是在传统二维电解槽电极间装填粒状或其它碎屑状工作电极材料而使粒子表面带电, 成为新的一极, 从而使电荷以三维空间分布。采用三维电极法处理废水时, 活性炭作为三维电极的第三极, 不仅具有强大的吸附作用, 而且与传统的二维电极相比, 具有电极面积大、面体比高、传质速率高等优点, 因此受到广泛关注<sup>[1,2]</sup>。

电催化氧化通过阳极反应直接降解有机物或产生羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )、臭氧等氧化剂降解有机物, 这种降解途径可使有机物的分解更彻底, 且不易产生有毒的中间产物。但电催化氧化降解有机物时主要存在的副反应是阳极氧气的析出, 因而电极必须具有较高的析氧超电压。1936年, H. Beer 发明了形稳阳极 (DSA) 电极, 即在金属基材 (如 Ti, Zr, Ta, Nb 等) 上沉积一层几微米厚的金属氧化膜作为电极, 这种电极具有良好的稳定性 (不溶出) 和催化活性, 受到人们的青睐。

本试验采用三维电极体系对印染废水进行电化学降解处理, 测定了处理前后废水色度、 $\text{BOD}_5/\text{COD}$  比值的变化, 优化了电化学法处理印染废水的工艺条件。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器及药品

**印染废水** 取自上海某印染厂总出水口 (组分复杂, 有机物含量高, 色度深, COD 值为 1 028.49 mg/L,  $\text{BOD}_5/\text{COD} < 0.2$ , 可生化降解性较差)。

**药品** 活性炭、硝酸铅、盐酸、硝酸、硫酸、氢氧化钠、氟化钠、硫酸铁、硫酸铝 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

**仪器** M206382 型直流稳压电源 (上海熙顺电气有限公司), 79HW 21 型恒温磁力搅拌器 (浙江乐成电器厂), CH1660C 电化学工作站 (上海辰华仪器公司), 化学耗氧量 (COD) 分析仪和 DRB200 型消解器 (美国哈希公司), WQA4810 型水质生物耗氧量 (BOD) 分析仪 (北斗星仪器厂), WJF7200 可见光分光光度计 [尤尼柯 (上海) 仪器设备有限公司]。

### 1.2 试验装置

试验装置见图 1 所示。

### 1.3 活性炭预处理

活性炭预处理的目的是去除印染废水其表面吸附的灰尘、油性物质及其它小分子杂质。

收稿日期: 2010-02-07

基金项目: 上海市重点学科建设项目 (P1304)

作者简介: 高立新 (1967-), 女, 河南开封人, 硕士, 副教授, 研究方向为水处理药剂, 环境材料。E-mail: gaolixi@shiep.edu.cn

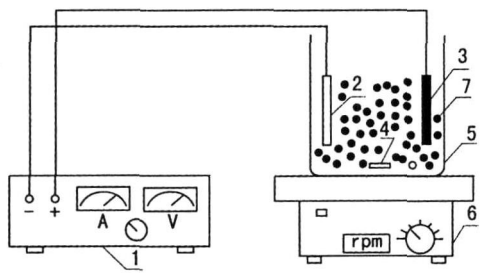


图 1 试验装置

1直流稳压电源; 2不锈钢阴极; 32 Fe<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub>/不锈钢阳极; 4磁力搅拌子; 5电解池; 6磁力搅拌器; 7活性炭粒子电极

将活性炭用去离子水清洗后放入沸水中, 在搅拌条件下煮沸 1 h, 再用去离子水反复冲洗、过滤, 然后放入坩埚中, 于 110 e 烘箱中烘 2 h, 冷却后封装备用。

为了排除活性炭吸附作用对试验结果的影响, 对活性炭进行饱和吸附处理。称取活性炭 40 g 加入 500 mL 印染废水中, 浸泡 8 h 后测吸光度, 取出, 再用 500 mL 印染废水浸泡, 如此反复, 直至废水溶液吸光度不再变化, 即达到活性炭的吸附饱和。

#### 1.4 Fe<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub> 不锈钢电极的制备<sup>[4, 5]</sup>

将 2 cm @ 2 cm @ 0.5 mm 不锈钢板用 320 目砂纸打磨至表面光滑, 用去离子水冲洗干净, 再用 600 目砂纸打磨至表面光亮, 冲洗、擦干后, 置于 40% 的 NaOH 溶液中浸泡 30 min, 冲净后再置入稀盐酸中浸泡 5 min, 取出迅速冲洗; 晾干, 放入无水乙醇中待用。

将两块同等面积的不锈钢板从无水乙醇中取出, 分别作为阴极、阳极, 吹干后迅速放入电沉积溶液中, 控制浸入液体的电极有效面积为 8 cm<sup>2</sup>, 室温下磁力搅拌, 控制电流密度 0.002 A/cm<sup>2</sup>, 30 min 后在阳极上获得均匀的 PbO<sub>2</sub> 涂层。

电沉积溶液的组成/(mol/L)

Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.35
HNO <sub>3</sub>	0.1
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.25
NaF 添加剂/(mmol/L)	40

由此工艺制备的 Fe<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub> 不锈钢电极, 掺杂 PbO<sub>2</sub> 催化层致密均匀, 表面呈灰黑色。

#### 1.5 印染废水脱色处理

取印染废水 500 mL, 加入适量硫酸铝 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 作为支持电解质, 以自制的 Fe<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub> /不锈钢电极为阳极, 同等面积的不锈钢板为阴极, 经饱和吸附处理的活性炭为颗粒电极, 外加直流电源, 搅拌, 电解一段时间。考察电催化体系种类、硫酸铝投加量、极板间距离、电流密度、废水 pH 值, 以及电解时间等因素对处理效果的影响。

### 1.6 测试方法

#### 1.6.1 脱色率

测定印染废水在最大吸收波长处 (435 nm) 的吸光度值, 按式 (1) 计算脱色率 R:

$$R = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A<sub>0</sub>) 处理前印染废水的吸光度值;

A<sub>1</sub>) 处理后印染废水的吸光度值。

#### 1.6.2 COD 值

分别取 5, 10, 20, 40, 60, 80 mL COD 值为 1 000 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准储备液于 100 mL 容量瓶中, 定容, 配制 COD 值分别为 50, 100, 200, 400, 600, 800 mg/L 及原液 1 000 mg/L 标准溶液。测定该系列溶液 COD 值与吸光度值的关系, 绘制标准曲线 (见图 2), 并求出线性方程。

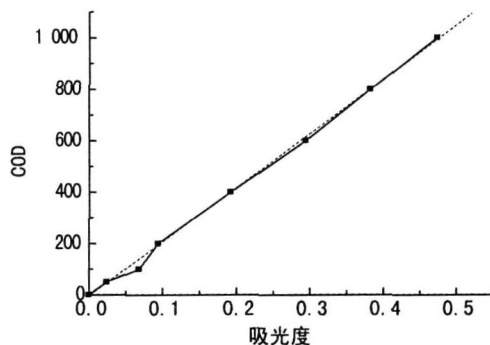


图 2 COD 标准曲线

图 2 的线性关系方程为  $y = 2122x - 36.21$ , 相关系数为 0.999 1。

#### 1.6.3 BOD<sub>5</sub> 值

取 50 mL 印染废水, 用含有丰富细菌的培养水稀释 100 倍后进行接种, 密封, 然后放到培养箱中, 在温度 20 e, 湿度为 20% 的条件下, 培养 5 d 后用 BOD 快速测量仪测定溶解氧 DO 值, 按式 (2) 计算 BOD<sub>5</sub><sup>[6]</sup>:

$$BOD_5 = A(C_1 - C_2) - (B_1 - B_2)(A - 1) \quad (2)$$

式中: C<sub>1</sub>) 水样培养前的溶解氧 DO (mg/L);

C<sub>2</sub>) 水样培养后的溶解氧 DO (mg/L);

B<sub>1</sub>) 稀释水培养前的溶解氧 DO (mg/L);

B<sub>2</sub>) 稀释水培养后的溶解氧 DO (mg/L);

A) 水样稀释倍数。

采用同样方法测定稀释水的 BOD<sub>5</sub> 值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电催化体系的选择

分别采用几种电催化体系, 按 1.5 节工艺 (其它工艺条件相同) 对印染废水进行处理, 结果见表 1。

表 1 不同电催化体系处理印染废水的结果

电催化体系	A	B	C	D
吸光度	0.254	0.262	0.098	0.225
脱色率 /%	38.8	36.9	76.4	45.8

注: A2不锈钢-不锈钢-活性炭三维电极体系(活性炭未经饱和和吸附处理); B2Fe2PbO2-不锈钢-二维电极体系(不加活性炭); C2Fe2PbO2-不锈钢-活性炭三维电极体系(活性炭未经饱和和吸附处理); D2Fe2PbO2-不锈钢-活性炭三维电极体系(活性炭经饱和和吸附处理),原水样吸光度 A<sub>0</sub> 为 0.415。

由表 1 可知,在相同条件下,不同电催化体系对印染废水的脱色效果依次为: C> D> A> B, 即使采用 Fe2PbO2 涂层,二维电极电催化体系的处理效果仍最差。由于三维电极体系增加了反应的比表面积,对印染废水的脱色效果明显提高。不锈钢阳极的催化活性不及 Fe2PbO2/不锈钢电极;活性炭兼具催化活性和吸附效果,除去活性炭的吸附作用,作为颗粒电极的活性炭也可对电催化反应起到明显的促进作用。因此,采用 Fe2PbO2/不锈钢电极-活性炭三维电极体系(活性炭不经饱和和吸附处理)印染废水处理的电催化体系,此时的脱色效果最好。以下试验均采用 Fe2PbO2/不锈钢电极-活性炭三维电极体系。

2.2 电解条件的影响

2.2.1 pH 值

按 1.5 节工艺,电解槽极板间距设为 6 cm, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 支持电解质投加量 0.15 mol/L, 电流密度 28 mA/cm<sup>2</sup>, 活性炭投加量 40 g 电解时间 60 min, 改变印染废水 pH 值, 对印染废水进行处理, 结果见图 3。

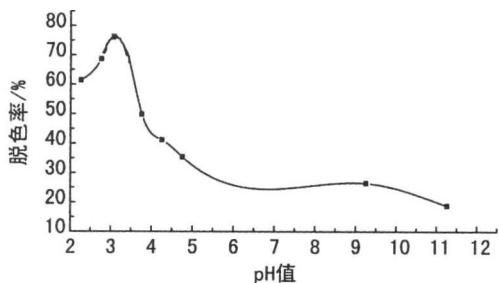
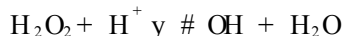


图 3 pH 值对印染废水脱色率的影响

由图 3 可知,当废水 pH 值为 3 时,脱色效果最好,达到 77.1%。随着废水 pH 值的升高,脱色率降低。

在三维电极体系中,电解反应为:



该反应生成大量的·OH,从而快速地氧化废水中的有机物。该反应需要消耗 H<sup>+</sup>,所以较低的 pH 值有利于反应的进行。但并不是 pH 值越低越好,因为 pH 值过低,H<sup>+</sup> 浓度越高,反而不利于·OH 的生成;同时,酸度过高,还易产生二次污染。废水 pH 值为碱性时,则消耗支持电解质硫酸铝,破坏溶液的导电性,影响最

终的脱色效果。因此,设定电化学法处理印染废水的 pH 值为 3。

2.2.2 硫酸铝投加量

按 1.5 节工艺,调节废水 pH 值为 3,电解槽极板间距 6 cm, 电流密度 28 mA/cm<sup>2</sup>, 活性炭投加量 40 g 电解时间 60 min, 改变 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 支持电解质投加量,对印染废水进行处理,结果见图 4。

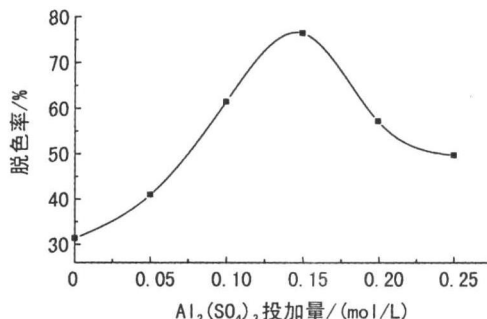


图 4 硫酸铝投加量对印染废水脱色率的影响

由图 4 可知, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 投加量对脱色率有明显的影响。当投加量为 0.15 mol/L 时,去除效果达到最大值 76%。Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 支持电解质投加量较低时,处理浴中的电流较弱,电解效果不理想。由于 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 也是一种絮凝剂,投加量过大会使絮凝效果下降<sup>[7]</sup>,影响试验结果。因此,试验中取 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 支持电解质投加量为 0.15 mol/L。

2.2.3 电流密度

按 1.5 节工艺,调节废水 pH 值为 3,电解槽极板间距 6 cm, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 支持电解质投加量 0.15 mol/L, 活性炭投加量 40 g 电解时间 60 min, 改变电流密度,对印染废水进行处理,结果见图 5。

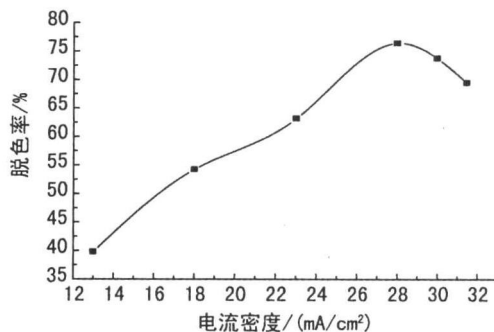


图 5 电流密度对印染废水脱色率的影响

由图 5 可知,电流密度对印染废水脱色率的影响比较显著。随电流密度增加,电化学氧化反应加剧,废水脱色率升高。当电流密度达到 28 mA/cm<sup>2</sup> 时,脱色率最高,可达 76%;继续增大电流密度,脱色率反而降低。综合考虑处理效果及运行成本,取电流密度为 28 mA/cm<sup>2</sup>。

### 2.2.4 极板距离

按 1.5 节工艺, 调节废水 pH 值为 3,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  支持电解质投加量  $0.15 \text{ mol/L}$ , 电流密度  $28 \text{ mA/cm}^2$ , 活性炭投加量  $40 \text{ g}$  电解时间  $60 \text{ min}$  改变极板间距, 对印染废水进行处理, 结果见图 6。

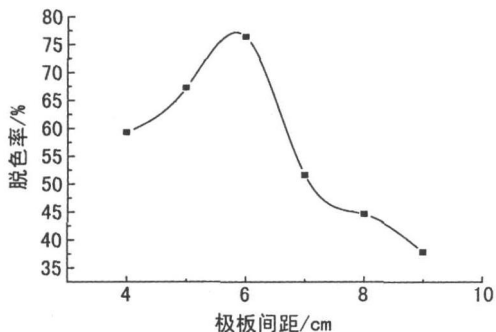


图 6 极板间距对印染废水脱色率的影响

图 6 中, 极板间距由  $4 \text{ cm}$  增加到  $6 \text{ cm}$ , 印染废水的脱色率大幅度提高, 并达到最大值  $77.1\%$ ; 继续增加极板间距, 脱色率反而逐渐降低。这是因为极板间距较小, 可缩短对流、扩散传质的距离, 增大传质的浓度梯度, 强化传质效果; 但极板间距过小, 反而会增加反应器加工的难度, 并影响操作的稳定性。综合考虑, 设定最佳极板间距为  $6 \text{ cm}$ 。

### 2.2.5 电解时间

按 1.5 节工艺, 调节废水 pH 值为 3, 电解槽极板间距  $6 \text{ cm}$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  支持电解质投加量  $0.15 \text{ mol/L}$ , 电流密度  $28 \text{ mA/cm}^2$ , 活性炭投加量  $40 \text{ g}$  改变电解时间, 对印染废水进行处理, 结果见图 7。

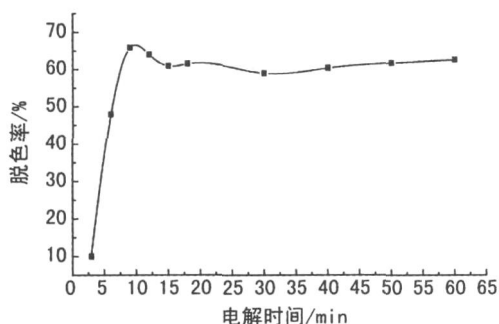


图 7 电解时间对印染废水脱色率的影响

由图 7 可知, 电解反应  $9 \text{ min}$  时, 印染废水的脱色率达到最高值  $65.8\%$ 。在电解反应初期, 反应物浓度高, 反应速度快, 脱色率迅速增加; 继续延长电解时间, 脱色率无明显改善。印染废水的脱色率达不到  $100\%$ , 说明印染废水中存在一些小分子有机物, 难以电解去除。因此, 降解时间定为  $10 \text{ min}$ 。

### 2.3 可生化性分析

采用优化的工艺条件对印染废水进行电化学处

理, 测定其处理前后的可生化性, 结果见表 2。

表 2 印染废水电化学处理前后的可生化性

	COD 值 / (mg/L)	BOD <sub>5</sub> / (mg/L)	BOD <sub>5</sub> / COD
处理前	1028.49	129.62	0.126
处理后	60.12	102.75	1.71

表 2 中, 印染废水处理前的  $\text{BOD}_5/\text{COD} < 0.2$ , 可生化降解性较差; 处理后的  $\text{BOD}_5/\text{COD} = 1.71$ , 可生化降解性较好。说明采用电化学法处理印染废水, 能明显改善其生化降解性。

## 3 结论

电化学法处理印染废水的优化工艺条件为: 以  $\text{Fe}_2\text{PbO}_2$  / 不锈钢电极 - 活性炭为三维电极体系, 调节废水 pH 值为 3, 电解槽极板间距  $6 \text{ cm}$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  支持电解质投加量  $0.15 \text{ mol/L}$ , 电流密度  $28 \text{ mA/cm}^2$ , 活性炭投加量  $40 \text{ g}$  电解时间  $10 \text{ min}$ , 处理后印染废水的  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  比值可从原来的  $0.126$  上升至  $1.71$ , 可生化降解性显著提高。

### 参考文献:

- [1] 曹志斌, 薛建军, 王玲, 等. 活性炭在三维电极法处理染料废水中的应用 [J]. 功能材料, 2007, 38: 3337-3339.
- [2] 韩国成, 刘峥, 王永燎. Pr 改性  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  电催化电极制备、表征及性能的研究 [J]. 稀土, 2008, 29(4): 302-33.
- [3] Ling Chen Hai, Yun Zhou Lan, Liu Qin Ying et al. Mechanism study on UV2 induced photodegradation of nonylphenol ethoxylates by intermediate products analysis [J]. Chinese chemical letters, 2007, 18(4): 4732-475.
- [4] 王树勇, 李刚. 不同金属氧化物阳极上甲基橙的电化学氧化降解 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(6): 1150-1153.
- [5] 宋曰海, 魏刚, 熊容春. 不锈钢基催化电极的制备及应用 [J]. 现代化工, 2006(21): 221-223.
- [6] 骆冠琦. 生活污水厂 BOD 测定探讨 [J]. 广州化工, 1999, 27(2): 61-62.
- [7] 李善评, 王洪波, 乔鹏, 等. 新型 Ni 修饰钛基  $\text{PbO}_2$  电极处理印染废水的研究 [J]. 工业水处理, 2008, 28(10): 48-51.

合理使用资源  
造福子孙后代

# 公益广告 #