

电絮凝-O₃ 氧化法处理石化工业污水的研究

毕鹏禹 董慧茹* 卢永康 孟凡春 苏霞 余洁

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 采用电絮凝和 O₃ 氧化两步法处理石化工业污水, 分别对电絮凝和 O₃ 氧化的实验条件(包括电极材料、pH 值、电解质的加入量、电解电压、电解时间、通气时间和气体流速等)进行了优化。于所选的最佳实验条件下对石化工业污水进行处理, 有机污染物的去除率达 98.79%。此外, 还对电絮凝-O₃ 氧化过程的作用机制进行了初步探讨。

关键词: 电絮凝; 臭氧氧化; 污水处理

中图分类号: X783.3

石化工业污水中含有许多有毒有机污染物, 对其治理已成为当今普遍关心的重大课题之一。电絮凝作为一种传统的污水处理方法, 已广泛用于不同种类的污水处理^[1-4], 但对石化污水的处理却有一定困难; O₃ 催化氧化技术作为新发展起来的污水处理技术, 也在污水处理中有了一定的应用^[5]。本文处理的是某石化企业氧化沟污水, 主要含有芳香烃类化合物^[6], 传统的电絮凝法无法将其完全矿化; 单独采用 O₃ 氧化, 工艺复杂(需要投加 H₂O₂、UV 辐射及添加催化剂等)。本文首先对污水进行电絮凝的初步处理, 使其化学需氧量(COD)有较大幅度降低, 然后对其进行较短时间的 O₃ 氧化处理, 便可以达到很好的处理效果, 符合排放标准。

石化污水 $\xrightarrow[\text{放置沉淀}]{\text{电絮凝}}$ 一次水 $\xrightarrow{\text{O}_3 \text{ 氧化}}$ 二次水

本文对电极材料、pH 值、电解质、电解电压、电解时间、通气种类、通气时间和气体流速等影响因素进行了优化, 并在最优条件下对石化工业污水进行处理。所述方法将电絮凝和简化的 O₃ 氧化技术相结合, 用于处理石化工业污水中的有机污染物既简便又有效。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯(北京化工厂); 二次蒸馏水

自制; 高纯 O₂ 和 N₂(北京普利斯通); 水样为某石化企业氧化沟污水。

雷磁 PHS-3B 精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); WSP35 直流稳压器(北京市宣武区仪表厂); SP-2000 紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司); WYB-1A 静音无油空气泵(北京中亚气体仪器研究所); 三龙牌 SB 型臭氧发生器(北京三龙腾飞臭氧设备制造厂); 石墨、铁和铝电极为圆柱电极(直径 8.5 mm, 长 0.5 m); O₃ 氧化装置(自制)。

1.2 实验装置

本实验中采用传统的电解装置。电解电极(正极为 Fe, 负极为石墨)被固定于电解池上方, 电极彼此交错放置, 电极间距为 3.0 cm, 并联于直流稳压器。

图 1 为本实验的 O₃ 氧化装置及其氧化流程图。

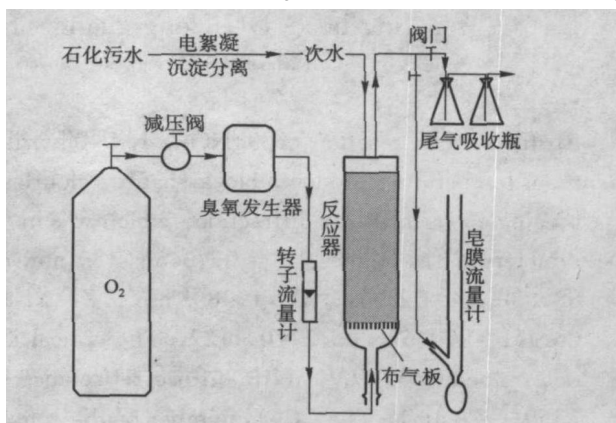


图 1 O₃ 氧化系统流程图

Fig. 1 Flow diagram for the O₃ oxidation system

反应器为玻璃制(直径 65 mm, 长 50 cm), 布气板为 G4 玻砂滤板, 管路均用聚四氟乙烯管材连接。设置尾气吸收瓶的目的是消除易挥发的有机污染物对环

收稿日期: 2005-12-16

基金项目: 中国石化总公司科研计划项目(J303012)

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: donghr@mail.buct.edu.cn

境的二次污染,内置吸附剂。

1.3 实验方法

将 2.5 L 污水转入电解池中,将 4 组电解电极依次插入电解插槽,将电极与直流稳压器相连,调节至一定电解电压,开始电解。电解期间,每隔 30 min 取出水样过滤,于 230 nm 处用 1 cm 比色皿测定吸光度。电解结束后,测定水样的 COD 值。此时,得到一次水,用于下一步 O₃ 氧化处理。

将 250 mL 调节好 pH 值的一次水转入 O₃ 反应器,打开钢瓶总阀门,调节减压阀至一定流速,待流速稳定后用转子流量计测定流速,最后用皂膜流量计进行校准。待体系稳定后,打开臭氧发生器,同时开始计时。实验结束,将 O₃ 氧化处理后的样品移出,测其 COD 值。此时,得到二次水,可达标排放。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

根据所处理水样主要污染物的种类,本文中采用吸光度的去除率 ($1 - A/A_0$) 和 COD 的去除率 ($1 - C/C_0$) 作为评价处理效果的指标。通过对该污水样品的全波段扫描,发现其最大吸收波长为 230 nm,故选择 230 nm 作为吸光度的测定波长。

2.1.1 电极材料对电絮凝的影响 分别对“铁-碳”和“铝-碳”电极的电絮凝效果进行考察。按实验部分所述方法进行电絮凝,电解电压为 20 V,电解 4 h 后,测其在 230 nm 处的吸光度,实验结果如表 1 所示。

表 1 两类电极的电絮凝效果对比

Table 1 Comparison of the electrocoagulation effects of two types of electrodes

序号	$1 - A/A_0$	
	“铁-碳”电极	“铝-碳”电极
1	0.712	0.353
2	0.767	0.356
3	0.843	0.395
4	0.770	0.388

由表 1 可见,“铁-碳”电极的絮凝效果明显优于“铝-碳”电极,这是因为 Fe(OH)₂ 胶体的吸附能力强于 Al(OH)₃ 的,能够吸附絮凝更多的有机污染物。一般情况下,Fe(OH)₂ 在生成后会被氧化成为 Fe(OH)₃ 从而使絮凝能力下降,但实验中发现大量悬浮物和絮凝产物随氢气和氧气泡上升并浮于水体

上方,形成一层浮渣,有效地将水体与大气隔离,使得 Fe(OH)₂ 胶体能够稳定存在,保证了絮凝效果。

2.1.2 pH 值对电絮凝的影响 使用“铁-碳”电极,电解电压为 20 V,电解时间 4 h,分别将污水的 pH 值调节为 2、5、7、8、9、10 和 11,其他按实验部分所述方法进行,实验结果如图 2 所示。

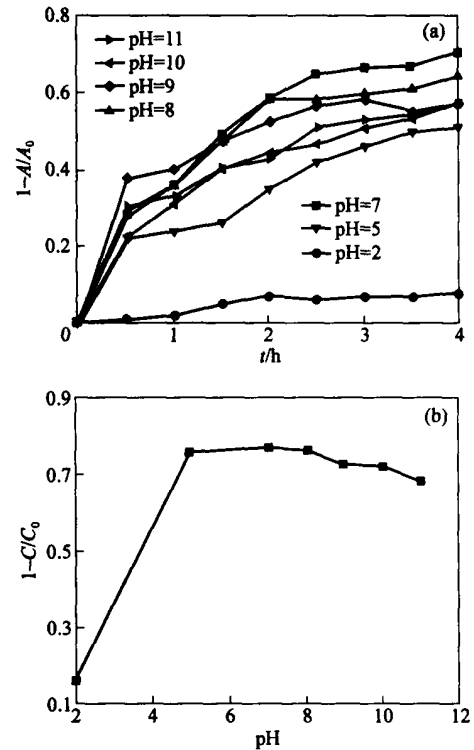
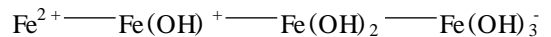


图 2 pH 值对电絮凝处理效果的影响

Fig. 2 Effect of pH on the electrocoagulation results

由图 2 可见,在较强的酸性条件下,无法或很难形成 Fe(OH)₂,不能对有机物进行有效絮凝;在中性、弱酸和弱碱性条件下,Fe(OH)₂ 可以稳定存在,能有效吸附污水中有机物,但随 pH 的增加,吸附效率有所下降,这是因为随体系 pH 的增加,Fe(OH)₂ 胶体表面吸附部分 OH⁻ 形成带电表面,使得胶体表面的亲水性增强,因此吸附有机物的能力下降。Fe 的形态变化可表示如下:



故本实验中选择在中性条件下进行电絮凝。

2.1.3 电解质加入量对电絮凝的影响 使用“铁-碳”电极,电解电压 20 V,电解时间 4 h, pH = 7;分别在污水中加入 0.0、2.0、3.0、4.0、6.0、8.0 和 10.0 g Na₂SO₄ · 12H₂O,其他按实验部分所述方法进行,实验结果如图 3 所示。

实验结果显示,加入电解质 (Na₂SO₄ · 12H₂O) 对

电絮凝效果无明显影响,且 COD 去除率也没有明显改善。但电解质的加入有利于胶体的聚沉,同时,电流密度的增加可以加快电絮凝过程,但过快的电解速率不利于胶体在溶液体系中的扩散吸附,可能造成胶体表面的浪费。在本实验中,污水体系的导电能力较好,故不需加入电解质。

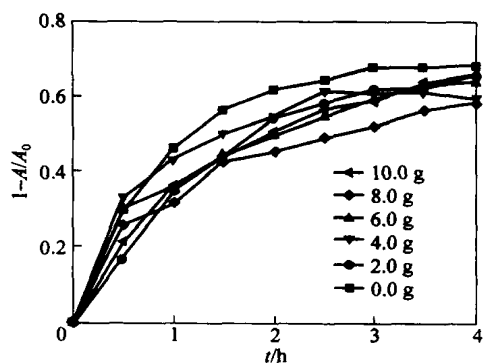


图3 电解质用量对电絮凝处理效果的影响

Fig. 3 Effect of quantity of the electrolyte on the electrocoagulation results

2.1.4 电解时间和电解电压对电絮凝的影响 电能消耗与电压和电解时间有关,两者密不可分,故同时对其进行研究。在达到相同处理效果的前提下,降低电压,絮凝胶体的产生较为均匀,可以均匀扩散,能有效吸附溶液体系中有有机物,但会增加电解时间,降低污水的处理效率;提高电压,絮凝胶体产生较快,很快便会聚沉,使胶体表面无法充分利用。在优化电解时间的实验中,发现当电解达到平衡后,如果继续电解难以得到更好的效果,且增加能耗。因此,寻找合适的电解电压和电解时间便显得至关重要。

使用“铁-碳”电极,电解时间 8 h, pH = 7; 电解电压分别为 5、10、15 和 20 V, 其他按实验部分所述方法进行, COD 的去除率分别为 0.817、0.829、0.842 和 0.777。

由吸光度的跟踪测定结果可以发现, 电解电压越大, 电絮凝达到平衡的时间越短; 一般情况下, 电解 2 h 后体系基本达到平衡(絮凝效果最佳), 再增加电解时间, 絮凝效果无明显改善。由测定结果可知, 电解电压为 10 V 时效果最佳, 此时 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 胶体产生较为均匀, 有相对较多的时间在体系中扩散而不会很快聚沉, 从而有利于胶体表面对有机污染物的吸附, 提高去除效率。故本实验选择电解电压为 10 V, 电解时间为 2 h。

2.1.5 静置时间对水体中有机物去除的影响 —

一般情况下, 对处理后的污水进行静置和过滤有助于去除其中尚未沉淀的胶体和固体悬浮物。本文中对处理后的污水进行静置, 每隔 3 h 取出上层清液测定其 COD 值, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 静置 12 h 后, 有机物的去除效率达到最大且基本恒定, 故本实验中将电絮凝处理后的污水静置 12 h。

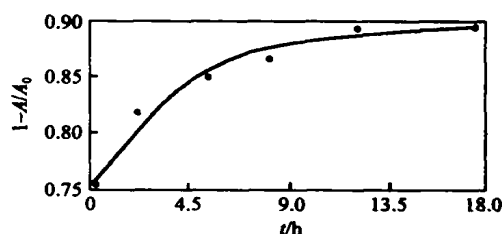


图4 静置时间对有机污染物去除效率的影响

Fig. 4 Effect of time on the elimination efficiency of the organic pollutants

2.1.6 通气速度对 O_3 氧化效果的影响 使用 O_3 对一次水进行氧化处理, pH = 7, 在不同气体流速 (30 ~ 90 mL/min) 下通气 1 h, 待 O_3 氧化结束后将水样移出, 测其 COD 值, 实验结果如图 5 所示。

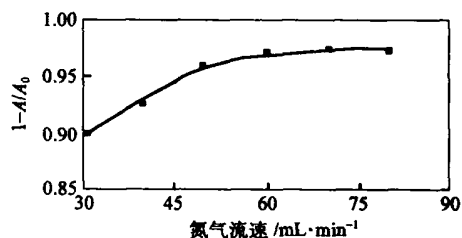


图5 通气速度对有机污染物去除效率的影响

Fig. 5 Effect of gas flow rate on the elimination efficiency of the organic pollutants

图 5 中, 随着通气速度的增加, 去除效率逐渐提高, 当流速为 70 mL/min 时 COD 去除率达最大值, 继续提高通气速度对处理效果影响不大。实际上, 在 O_3 氧化过程中, 制约 O_3 利用效率的主要因素为通气速度和臭氧发生器的功率, 在臭氧发生器功率一定的前提下, 通气速度成为影响 O_3 利用效率的关键因素。本文中使用的臭氧发生器的最大功率为 4 g/h, 换算为体积即 31 mL/min, 故本文从 30 mL/min 的流速开始实验。实验结果表明, 通气速度增大后, 虽然气体中 O_3 的浓度降低, 但却提高了 O_3 的利用效率, 使得单位时间内的处理效果有所提高。故本实验采用 70 mL/min 的通气速度对一次水进行 O_3 氧化处理。

2.1.7 通气时间对 O_3 氧化效果的影响 使用 O_3

氧化处理一次水, pH = 7, 通气速度 70 mL/min, 通气时间为 10 ~ 50 min, 待 O₃ 氧化结束后测定水样的 COD 值, 实验结果如图 6 所示。

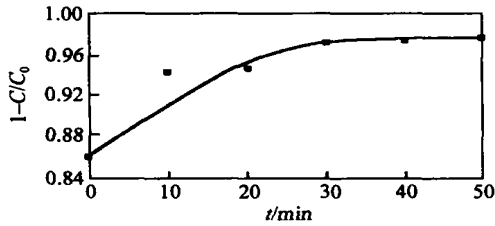


图 6 通气时间对 O₃ 氧化效果的影响

Fig. 6 Effect of aeration time on O₃ oxidation results

如图 6 所示, 随着通气时间的增加, 水样的处理效率迅速提高, 通气时间在 30 ~ 50 min 范围内, 处理效率达到最佳。故选择通气时间为 30 min。

2.1.8 pH 对 O₃ 氧化效果的影响 使用 O₃ 氧化处理一次水, 分别将一次水的 pH 调节为 5 ~ 10, 通气速度 70 mL/min, 通气时间 30 min, 待 O₃ 氧化结束后将水样移出, 测其 COD 值。结果如图 7 所示。

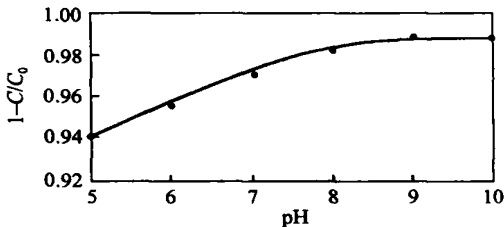


图 7 pH 对 O₃ 氧化效果的影响

Fig. 7 Effect of pH on O₃ oxidation results

由图 7 可见, 随着一次水 pH 的增大, O₃ 的氧化效率逐渐提高, 当体系 pH 为 9 ~ 10 时, 处理效果最佳且恒定, 继续提升体系 pH 对水样的处理效果无明显改善。故本实验选择一次水 pH 为 9 的条件进行 O₃ 的氧化处理。

2.2 石化污水的处理效果评价

采用上述方法对某石化企业的氧化沟污水进行处理, 在优选的条件下, 采用 COD 去除率 (1 - C/C₀) 作为评价指标。对水样连续处理 3 次, 其 COD 去除率分别为 0.9835、0.9897 和 0.9923。可见, 本文中所述方法对石化污水有机污染物的处理效果良好, 污水经处理后 COD 指标达到国家排放标准。

3 电絮凝-O₃ 氧化机理初探

3.1 电絮凝

电絮凝包括电解氧化、电解絮凝和电解气浮三

个过程, 但因电解氧化对芳香烃类化合物的作用不大, 故电絮凝处理石化工业污水起主要作用的应为电解絮凝和电解气浮。

3.1.1 电解絮凝 在电絮凝过程中, 铁制阳极由于电解反应, 被氧化生成 Fe²⁺, Fe²⁺ 与溶液中的 OH⁻ 反应, 生成 Fe(OH)₂ 等不溶于水的金属氢氧化物絮凝剂。生成的 Fe(OH)₂ 絮凝剂对污水中有机污染物的去除主要表现为包埋和表面吸附两种作用, 其中以表面吸附为主。电解产生的絮凝剂较外加絮凝剂的优点在于, 它是在电解过程中均匀产生, 可以对体系中的有机污染物进行充分吸附后再沉降。在相同絮凝剂的条件下, 絮凝剂的产生速度和沉降速度成为影响絮凝效果的关键: 絮凝剂产生过快, 会使体系很快达到沉降浓度, 在没有吸附完全的状态就沉降, 无法对胶体表面进行充分利用, 此外, 胶体产生后无法在体系中充分扩散, 也不利于将体系中有机污染物的有效去除; 絮凝剂产生过慢, 虽然可以充分利用产生的胶体, 但絮凝速率太慢会增加处理时间, 另外, 过多的表面吸附不利于胶体的聚沉, 会对后续处理产生不利影响。

3.1.2 电解气浮 本实验中采用铁和石墨电极对污水进行电解, 当电压达到水的分解电压时, 在阳极处产生的氧气泡和在阴极处产生的氢气的气-液界面可吸附污水中的絮凝物, 产生向上的浮选过程, 使污染物得以去除。同时, 水体表面富集的一层固体浮升物有效地将水体与大气隔离, 使 Fe(OH)₂ 能够稳定存在, 而不被氧化成为 Fe(OH)₃, 保证了絮凝的效果。

3.2 O₃ 氧化

O₃ 的氧化作用极强, 常温下即可将各种有机物氧化, 即使对难以生物降解的芳烃化合物也可使其矿化。通常, O₃ 氧化反应有两种途径: 一种是 O₃ 通过亲核或亲电作用直接参与反应 (称为直接反应); 另一种是 O₃ 在碱等因素作用下, 通过羟基自由基 (·OH) 与污染物反应 (称为间接反应)。通常, 在酸性环境下 (pH < 4) 直接反应占主导, 在碱性环境下 (pH > 10) 间接反应占主导, 石化工业污水的 pH 值约等于 7, 这两种途径同时存在, 均很重要。水中芳香化合物、醇、酯、醛、羧酸和胺等的 O₃ 氧化机理在文献 [7] 中已有介绍, 本部分只简要探讨 O₃ 氧化分解水体中有机污染物的过程。

3.2.1 O₃ 的扩散速率对氧化效果的影响 本文所使用的 O₃, 实际上是 O₃/O₂ 气体, O₃/O₂ 气体在进

入水体后, O_3 需要通过“气-液”界面才能对水体中有机物进行有效地氧化。而 O_3 在气泡和“气-液”界面间的扩散是有一定速率的, 影响 O_3 利用效率的主要因素有: 由于气泡在水体中停留时间有限, 过快的气体流速使得 O_3 的利用效率很低, 过慢的气体流速也会降低单位时间里的污水处理量; 同样地, O_3/O_2 气体中 O_3 浓度也需要相对合适; 此外, 体系中气泡的大小也对 O_3 氧化过程有重要影响, 较为分散的气泡有利于 O_3 与“气-液”界面接触, 然而过于弥散的气泡也会增加气泡在体系中的停留时间, 不利于处理效率的提高。

3.2.2 体系 pH 对氧化效果的影响 前面已指出碱性条件对 O_3 的分解有利, pH 值越高, 分解越快。国际上比较认同的 O_3 分解氧化机理是 Nadezhdin 的链反应机制^[8]。由这一理论可知, 碱性条件有利于引发臭氧分解反应, 提高氧化效果。 O_3 的分解过程是一个自由基连锁反应, 即 O_3 与 OH^- 反应, 生成超氧自由基 ($HO_2 \cdot$), $HO_2 \cdot$ 再与 O_3 反应并与 H^+ 结合生成过氧化氢自由基 ($HO_3 \cdot$), 然后 $HO_3 \cdot$ 又分解为氧分子 (O_2) 和羟基自由基 ($\cdot OH$)。 $\cdot OH$ 具有比 O_3 更强的氧化能力, 它几乎可以将水中所有的有机污染物矿化。

4 结论

本文中采用电絮凝- O_3 氧化法对石化工业污水

进行处理, 通过实验得到的最优条件为: 电絮凝过程采用“铁-碳”电极为电解电极, 体系的 pH = 7, 无电解质加入, 电解电压 10 V, 电解时间 2 h, 静置 12 h 得到一次水。对一次水采用 O_3/O_2 进行氧化处理, pH = 9, 通气速度 70 mL/min, 通气氧化时间 30 min。

经过电絮凝- O_3 氧化法处理后的石化工业污水有机污染物的去除率为 98.79%, COD 指标达到了国家排放标准。

参 考 文 献

- [1] 邓皓, 王蓉沙, 肖遥, 等. 钻井废水电絮凝浮选处理研究[J]. 水处理技术, 1997, 23 (4): 245 - 248.
- [2] 杨岳, 平宋爽. 电絮凝法处理毛纺染色废水[J]. 环境保护, 2000, 8: 19 - 20.
- [3] 王车礼, 张登庆, 陈毅忠, 等. 电解絮凝浮选法处理油田废水[J]. 水处理技术, 2003, 29 (3): 163 - 165.
- [4] 王蓉沙, 邓皓, 肖遥, 等. 电絮凝法处理油田污水[J]. 环境科学研究, 1999, 12(4): 30 - 32.
- [5] 郭中权, 周如禄, 高亮. 臭氧催化氧化处理对硝基苯甲酸废水[J]. 能源环境保护, 2004, 18 (5): 39 - 41.
- [6] 董慧茹, 张利静, 刘国文, 等. 溶剂浮选法分离富集工业废水中痕量有机污染物的研究[J]. 分析试验室, 2005, 24 (5): 19 - 23.
- [7] 徐新华, 赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [8] 张晖, 杨卓如, 陈焕钦. 水中臭氧分解动力学研究[J]. 环境科学研究, 1999, 12(1): 17 - 19.

Treatment of the organic pollutants in petrochemical wastewater by an electrocoagulation- O_3 oxidation method

BI Peng-yu DONG Hui-ru LU Yong-kang SU Xia MENG Fan-chun YU Jie

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An electrocoagulation- O_3 oxidation method has been used to treat the organic pollutants in petrochemical wastewater. Key experimental conditions including the electrode material, the pH of the wastewater, the quantity of electrolyte added, voltage, electrolytic time, aeration time and gas flow rate were optimized. Under the optimal experimental conditions, the elimination efficiency of organic pollutants from petrochemical wastewater reached 98.79%. The mechanism of the electrocoagulation- O_3 oxidation process is discussed briefly.

Key words: electrocoagulation; ozone oxidation; wastewater treatment