

doi:10.3799/dqkx.2012.039

电凝聚法处理含苯并三唑废水的条件优化实验

马生明¹, 钟佐燊², 王守伟², 吴昆明³

1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000

2. 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083

3. 北京农学院基础科学系, 北京 102206

摘要: 应用电凝聚法处理含苯并三唑废水显示出良好的实用前景, 对其影响因素进行探讨可以为制定实际废水处理方案提供依据。采用室内实验方式, 利用人工配制的模拟废水, 通过改变某个影响因素的实验条件获取系列实验数据。结果发现, 电流密度、极板间距、电解时间、原水的酸碱度(pH 值)、原水初始 COD、极板数与池容比、絮凝反应时间以及废水组分等均对处理效果产生影响。在实验结果基础上优化了各影响因素的实验条件, 并通过实际废水实验验证了优化条件的可行性和电凝聚法处理含苯并三唑废水的实用性。

关键词: 电凝聚法; 废水; 环境地球化学; 污染控制; 环境工程。

中图分类号: P641.3; X78

文章编号: 1000-2383(2012)02-0337-08

收稿日期: 2011-05-28

Influencing Factors of Treatment of Wastewater Containing Benzotriazole with an Electro-Coagulation Method and the Optimization of Experimental Conditions

MA Sheng-ming¹, ZHONG Zuo-shen², WANG Shou-wei², WU Kun-ming³

1. Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, CAGS, Langfang 065000, China

2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. Department of Fundamental Science, Beijing Agricultural College, Beijing 102206, China

Abstract: Treatment of wastewater containing Benzotriazole with an electro-coagulation method has good prospects of application. Furthermore, a discussion on the influencing factors of treatment can provide a basis for establishing practical wastewater treatment projects. A series of data are gained by changing the experimental conditions of influencing factors in the artificial compounded simulated wastewater based on the laboratory experiments. The results showed that the current density, the interval between polar plates, the electrolyzation time, the pH value of raw water, the initial COD concentration of the raw water, the numbers of polar plates, the tank volume rate, the flocculation reaction time and the composition of wastewater, all above influence the treating effects. Based on the results, the experimental conditions of all influencing factors were optimized. Besides, the feasibility of optimization of experimental conditions and the practicability of treating wastewater containing benzotriazole with electro-coagulation method were validated by an actual wastewater treating experiment.

Key words: electro-coagulation method; wastewater; environmental geochemistry; pollution control; environmental engineering.

已有实验结果表明,应用电凝聚法处理含苯并三唑废水显示出良好的实用前景(马生明等,2005)。苯并三唑类化工产品是一种紫外线吸收剂,能吸收阳光及荧光光源中的紫外线部分,而本身又不发生变化。这种材料被广泛应用于塑料、涂料、燃料、防晒剂等化

工产品中用来吸收高能量的紫外线,使之变成无害的能量而释放或消耗,市场需求量较大;因此与该产品生产有关的废水排放量也比较大。该类废水中的主要污染物是1,2,3-苯并三唑,COD大于15 000 mg/L,此外还含有很高的盐分(硫酸钠、亚硝酸钠),总浓度

表 1 电流密度对 COD 去除效果影响实验结果

Table 1 Results of the effects of dislodging COD by current density

I (A)	J (A/dm ²)	U (V)	出水特性			去除率 (%)	絮凝现象描述
			pH	电导率(mS/cm)	COD(mg/L)		
0.5	0.88	3.2	7.27	10.22	3410	44.4	絮凝体砖红色,上浮
1.0	1.75	5.3	7.65	10.44	1340	78.1	絮凝体砖红色,上浮
1.5	2.63	7.6	8.45	10.56	410	93.3	絮凝体黄略显红色,轻微上浮
2.0	3.51	9.5	8.89	10.76	260	95.8	絮凝体黄略显绿色,轻微上浮
2.5	4.39	11.0	9.27	10.54	240	96.1	絮凝体黄绿色,轻微上浮
3.0	5.26	13.9	9.41	10.57	230	96.3	絮凝体黄绿色

大于 20%。废水中的高盐度抑制了微生物的生长,致使采用生物法等常规水处理技术无法使其达标排放。目前该生产厂家使用的“蒸发法”耗资巨大,因此急需开发研制有效且费用低廉的实用技术以取代现行的“蒸发”处理方法。

文献资料显示,电凝聚法在废水处理中的应用比较广泛,主要应用于常规物化法和生物法难以处理的废水(梁吉艳等,2008;张振林等,2008;徐敏和葛建团,2009),但是处理效果受多种因素的影响,包括输出电压(槽电压)、电流密度(电流强度)、极板间距、电解时间、原水的酸碱度(pH 值)、原水初始 COD、极板数与池容比、絮凝反应时间以及废水组分等。为了系统了解上述因素对电凝聚法处理含苯并三唑废水的影响,为确定实际废水处理方案提供依据,本文对这些因素对电凝聚法处理含苯并三唑废水的影响进行了探讨,并在实验结果基础上对实验条件进行优选。

1 实验方法

实验过程中使用的含苯并三唑废水是通过向蒸馏水中添加一定剂量的市售优级纯固体苯并三唑材料获得的,各项因素的影响程度以 COD 去除率或去除量为主要评价指标,并结合电能消耗及运行、维修费用等工程因素对实验条件进行优选。

实验中采用的电极为 Fe-Fe 电极,极板面积(S)为 0.57 dm²,极板间距(d)为 2.0 cm,电解时间(T)10 min,模拟废水 COD 6130 mg/L,pH 值 6.96,加 5%NaCl 后电导率(ρ)为 9.85 mS/cm,实验水量(Q)270 mL。实验过程中上述实验条件和方法基本相同,当涉及到不同实验条件时会另行说明。COD 采用常规的重络酸钾法测定,由笔者在中国肉类食品综合研究中心实验室按照相关技术规范实际操作。通过重复分析监控测试质量,结果表明测试数据满足实验要求。

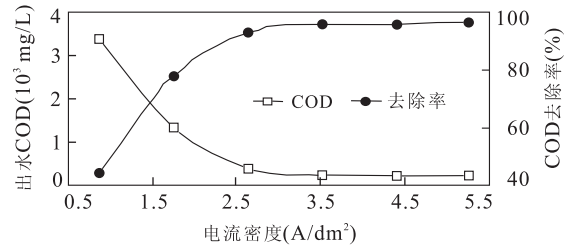


图 1 电流密度对 COD 去除效果影响实验结果

Fig. 1 Results of the effects of dislodging COD by current density

2 实验结果及分析

2.1 电流密度

电场电流强度和电压对电凝聚水处理效果具有决定作用(Pouet and Grasmick, 1995; Gürses *et al.*, 2002; Holt *et al.*, 2002)。系统分析相关实验结果发现,虽然有些结论看起来并不确定,但明确地表现出电流密度和槽电压之间的最优化关系。在电解质溶液中,离子在电场的作用下将进行电迁移,电流密度就是表示单位时间、单位面积上通过的电量(电迁流量),通常用 J 表示:

$$J = z_i F q_e = I/A,$$

式中: z_i 为离子的电荷数; F 为法拉第常数; q_e 为电迁流量; I 为电流; A 为有效极板面积。

通常情况下电流密度高对电解槽有利,这是由于电解槽的容积和电极的工作表面得到了充分利用;然而随着电流密度的提高,电极的极化和钝化现象增强,导致所需电压的增加和次要过程电能的损耗,从而影响处理效率,增大处理成本。

电流密度实验结果如表 1、图 1 所示。可以看到,随着预置电流强度值的增大和相应的电流密度、电源输出电压的增高,出水的 COD 依次降低。如果按电流密度变化来总结分析,出水 COD 从电流密度为 0.88 A/dm² 时的 3410 mg/L 降到 5.26 A/dm² 时的 230 mg/L,相应的去除率从 44.4% 逐次升高到 96.3%,充分表明了电流密度对废水中 COD 去

表2 极板间距对 COD 去除效果影响实验结果

Table 2 Effects of dislodging COD by intervals of polar platers

极板间距 (cm)	电流强度 (A)	电流密度 (A/dm ²)	消耗功率 (W)	出水特性			去除率 (%)	絮凝现象描述
				pH	电导率(mS/cm)	COD(mg/L)		
5	0.9	1.58	9	7.23	11.05	3 070	49.9	
4	1.1	1.93	11	7.38	11.06	2 900	52.7	随着极板间距缩小,絮凝体从黄褐色变为黄绿色,上浮程度降低
3	1.4	2.46	14	7.61	11.22	1 580	74.2	
2	2.1	3.68	21	8.53	11.29	370	94.0	
1	3.7	6.49	37	9.55	11.59	140	97.7	

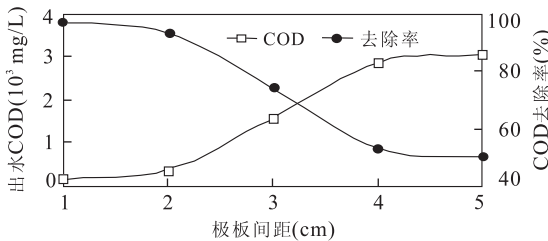


图2 极板间距对 COD 去除效果影响实验结果

Fig. 2 Effects of dislodging COD by intervals of polar platers

除效果影响显著.出水中 COD 显著降低发生在 0.88 ~2.63 A/dm² 之间,到 3.51 A/dm² 之后,出水 COD 的变化幅度很小.

当极板面积一定时,电流密度增大意味着电流强度增大;电流强度增大的结果是电极溶解产物的增加,电极溶解产物数量的增加有利于其与苯并三唑之间的结合,因此去除效果随之提高.考虑到电能消耗与处理效果的关系,将最佳电流密度确定为 3.50 A/dm².

2.2 极板间距

极板间距影响整个电凝聚系统的处理效果、电耗和电极材料消耗等多个环节.此项实验输出电压 (U) 为 10.0 V,实验水量 (Q) 390 mL.极板间距从 5 cm 递减到 1 cm,间隔是 1 cm.结果表明,在其他条件不变的前提下,随着极板间距从 5 cm 减小至 1 cm,出水的 COD 从 3 070 mg/L 降低到 140 mg/L,相应的去除率从 49.9% 增高到 97.7% (表 2,图 2).

实验中发现,在输出电压不变的情况下,极板间距减小,系统的电阻减小;与此同时电流强度增大,即电流密度增大;那么在单位时间内通过的电量 ($Q=It$) 增加,导致电极溶解产物的量增大;因而与污染物结合的机会增多,处理效果提高.但是电流强度的增大也使得系统消耗的功率 ($P=IU$) 增加,综合考虑处理效果和能耗两个因素,极板间距以 2 cm 为宜.本文以下实验中采用极板间距为 2 cm.

2.3 极板数与池容比

实际上,处理水量对处理效果的影响反映的是

极板数与池容之间的比例关系.在极板数和电流强度一定的情况下,单位时间内电极溶解产物的量相同,如果溶液的体积不同则溶液中电极溶解产物的浓度就不同.体积(池容)增大导致电极溶解产物浓度降低,进而与污染物之间结合形成絮凝沉淀的机会减少,使得处理效果下降.因此在极板数和池容之间存在着最佳的比例关系.

实验在一对电极的条件下通过改变池容积进行,适当调节极板间距以适应容器的容积,但保持电流强度 (I) 恒定 ($I=2.0$ A; $J=3.51$ A/dm²),电压随着极板间距的改变而变化.结果如表 3、图 3 所示.当池容积为 90 mL 时,出水的 COD 为 660 mg/L,池容积增加到 150 mL 时,出水的 COD 下降到 140 mg/L.此后,随着池容积的增大,出水的 COD 逐渐增高,但增高的幅度并不均衡.对一对电极的电凝聚装置而言,最佳池容积可以界定在 150~390 mL 之间.

2.4 电解时间

电解时间与电流密度有关,因此此项实验在电流密度分别是 3.51 A/dm² 和 6.67 A/dm² 两种条件下进行,对应的电流强度分别是 2.0 A 和 3.8 A,实验水量 (Q) 510 mL.结果证实(表 4,图 4),在不同电流强度条件下,电解时间增加处理效果总体得到改善,但是也不是电解时间越长处理效果越好.当电解时间足够长以后,如果再继续通电,出水的 COD 反而升高,例如电流强度为 3.8 A 时,电解时间在 15 min 和 20 min 的时候出水的 COD 为 50 mg/L,而当电解时间在 25 min 的时候,出水的 COD 却上升到 170 mg/L.推测产生这种现象的原因是由溶液中存在的过量 Fe²⁺ 离子引起的.

实验结果表明,出水 COD 在 1 500 mg/L 左右 (1 480 mg/L 和 1 670 mg/L) 时,电流密度为 6.67 A/dm² 时通电时间为 5 min,电流密度为 3.51 A/dm² 时通电时间为 10 min.

2.5 絮凝反应时间

实验样品的采集从断电这一瞬间开始,此后每隔 20 min 取一次样并进行过滤,实验中共采集样

表 3 电极数与池容比对 COD 去除效果影响实验结果

Table 3 Effects of dislodging COD by numbers of polar platers and tank volume rate

池容积 (mL)	极板间距 (cm)	电源电压 (V)	出水特性			去除率 (%)	絮凝现象描述
			pH	电导率(mS/cm)	COD(mg/L)		
90	1	4.8	9.94	9.23	660	89.2	
150	1	5.2	9.61	9.57	140	97.7	
270	2	9.6	8.89	9.65	260	95.8	随着处理水量增大,絮凝体从墨绿色逐渐变为砖红色,静置后上浮
390	2	9.8	8.53	9.72	370	94.0	
510	2	9.7	7.75	9.77	1 480	75.9	
630	2	9.6	7.44	9.82	2 110	65.6	
750	2	9.8	7.47	9.92	2 360	61.5	

表 4 电解时间对 COD 去除效果影响实验结果

Table 4 Effects of dislodging COD by electrolyzation time

$I=2.0\text{ A}, J=3.51\text{ A/dm}^2$			$I=3.8\text{ A}, J=6.67\text{ A/dm}^2$			絮凝现象描述
电解时间(min)	出水 COD(mg/L)	去除率(%)	电解时间(min)	出水 COD(mg/L)	去除率(%)	
5	3 580	41.6	5	1 670	72.8	随着通电时间加长,絮凝体从砖红色过渡到墨绿色,上浮程度降低
10	1 480	75.9	10	120	98.0	
15	420	93.2	15	50	99.2	
20	280	95.4	20	50	99.2	
25	230	96.3	25	170	97.2	
30	260	95.8				

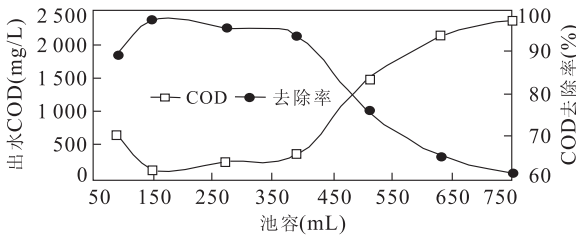


图 3 电极数与池容比对 COD 去除效果影响实验结果

Fig. 3 Effects of dislodging COD by polar platers numbers and tank volum rate

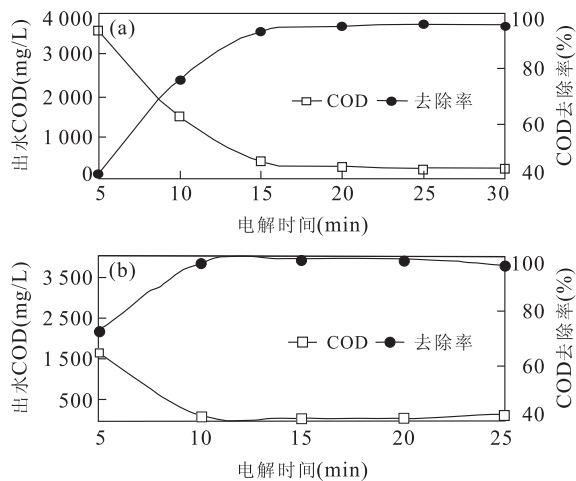


图 4 电解时间对 COD 去除效果影响实验结果

Fig. 4 Effects of dislodging COD by electrolyzation time
a 图. $I=2.0\text{ A}, J=3.51\text{ A/dm}^2$; b 图. $I=3.8\text{ A}, J=6.67\text{ A/dm}^2$

品 5 件,分别代表 0, 20, 40, 60, 80 min 的絮凝反应时间. 出水 COD 测定结果(表 5, 图 5)表明,断电后立刻采集的样品(絮凝反应时间为 0 min)中 COD 比其他取样时间上采集的样品中 COD 都高,絮凝反应 20 min 以后,各采样时间上采集的样品中 COD 只存在微小差异. 此外,随着絮凝反应时间加长,絮凝体上浮和密实程度加强,其下部的清液基本无色、透明. 根据这一实验结果认为,经电凝聚处理后的混合溶液需静置 20 min 使溶液中的 Fe^{2+} 充分氧化,并使其他界面或溶液反应完全,之后再经过滤处理会取得更好的处理效果.

2.6 废水初始 pH 值

废水初始 pH 值是影响电凝聚过程的重要因素,并对处理效果产生重大影响(陈运轩和卢寿慈, 1995; Lin and Chen, 1997; Chen *et al.*, 2000; 邹斌等, 2000),针对具体的废水类型,其电凝聚作用的最佳 pH 值范围需要经过实验确定. 本实验中模拟废水的 pH 值利用硫酸或氢氧化钠调节,分别为 3.03, 4.01, 5.00, 6.06, 6.96, 8.00, 9.01. 实验结果表明,电凝聚法处理含苯并三唑废水过程中,废水的初始 pH 值对处理效果具有显著的影响(图 6, 表 6).

从图 6a、表 6 中可以看到,与模拟废水 pH 值相比,经电凝聚处理后出水的 pH 值普遍升高,模拟废水初始 pH 值低时,出水的 pH 值升高幅度略大. 实际上这一现象在前述的各项实验中就已经注意到,

表5 絮凝反应时间对 COD 去除效果影响实验结果

Table 5 Effects of dislodging COD by flocculation reaction time

絮凝反应时间(min)	出水 COD (mg/L)	去除率 (%)	絮凝现象描述
0	360	94.1	
20	210	96.6	随着絮凝沉淀时间加长,絮凝体上浮并且结合的紧密程度加强,下部清液无色透明
40	230	96.3	
60	220	96.4	
80	180	97.1	

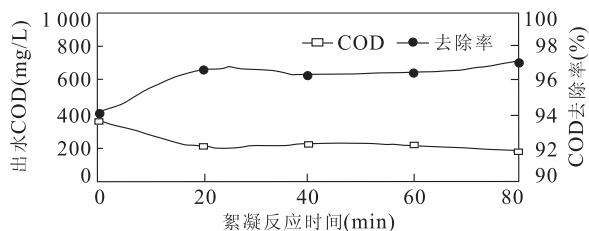


图5 絮凝反应时间对 COD 去除效果影响实验结果

Fig. 5 Effects of dislodging COD by flocculation reaction time

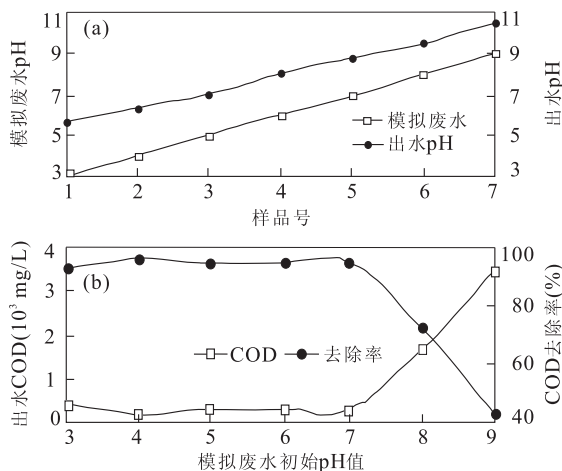


图6 电凝聚处理前后 pH 值变化(a)和初始 pH 值对 COD 去除效果影响实验结果(b)

Fig. 6 The pH variation characteristic before and after electro-coagulation treatment (a) and effects of dislodging COD by initial pH value (b)

这与电极反应过程中 H^+ 的消耗有关。

在酸性—中性条件下(pH 值 3.03~6.96),处理效果普遍较好并且基本稳定(图 6b),出水的 COD 在 200~400 mg/L 之间.当 pH 值大于 7.0 时,处理效果明显变差,而且废水的 pH 值越高(即碱性越强),处理效果越差;当模拟废水 pH 值从 8.0 升高到 9.0 时,出水的 COD 从 1 670 mg/L 升高到 3 470 mg/L,增加一倍以上.酸度过低时对处理效果产生微弱的不利影响,pH 值为 3.03 时出水的 COD 为 400 mg/L,略高于 pH 值为 4.0, 5.0, 6.0, 7.0

时的 200、300、290、280 mg/L. 据此认为,有助于提高处理效果的模拟废水初始 pH 值应该为弱酸性到中性,最佳的 pH 值范围为 4.0~7.0.

2.7 废水初始 COD

受产生废水的工艺流程等因素影响,实际废水中污染物的浓度常常发生变化,而废水中污染物浓度的变化又对处理效果产生一定的影响.实验中采取改变模拟废水中苯并三唑含量(从 1‰~6‰,间隔 1‰)的方法来调节 COD 浓度,最低 COD 为 1 500 mg/L,最高 COD 为 9 000 mg/L,间隔约 1 500 mg/L.结果如表 7 和图 7 所示.

从中可以看到,如果单纯从 COD 去除率来衡量模拟废水初始 COD 对去除效果的影响(图 7a),那么最理想的废水初始 COD 应该在 3 000~6 000 mg/L,在此范围内 COD 的去除率均在 96% 以上,而在此范围之外 COD 的去除率则有所降低.但是同时还应当看到,随着模拟废水初始 COD 增加,电凝聚后出水的 COD 去除量呈线性增大(图 7b),与最低初始 COD(1 500 mg/L)时 1 360 mg/L 的去除量相比,最高初始 COD(9 000 mg/L)时的去除量增加了 6 倍以上,高达 8 250 mg/L.由此分析,废水的初始 COD 并不是制约最终处理效果的主要因素,问题是如何根据这一结果设计总体的处理方案或工艺流程.从以上实验结果中可以看到,虽然经一次电凝聚处理后出水的 COD 普遍较低,个别情况下甚至已达到废水排放标准(小于 100 mg/L),但是从总体上看还不能满足达标排放的要求.在实际工程中,一个可行的方案是采用循环处理或连续两次甚至多次处理的方法,以实现达标排放的目标;这样无论是采取两次或者多次处理的方案,废水的初始 COD 对最终处理效果的影响都变得不很重要.

2.8 废水中盐类组分

在实际的含苯并三唑废水中,除苯并三唑以外还有其氧化产物或衍生物.此外,还含有比较高的盐类组分,主要是 Na_2SO_4 (最高 19.5%) 和 $NaNO_2$ (最高 2.5%).溶液中的阴离子组分及其浓度对电解过程具有决定性影响,可以使电极反应顺序和产物发生根本性变化.因此,探讨废水中盐类组分对处理效果的影响非常重要.

2.8.1 硫酸钠(Na_2SO_4)及其浓度 在实际含苯并三唑废水中, Na_2SO_4 的浓度高达 19.5%,是最主要的盐类组分.实验仍然在模拟废水中进行,COD 为 5 970 mg/L.原水中 Na_2SO_4 浓度依次是 0.4%、0.75%、1.10%、1.45%、2.15%、2.85%和 3.55%.

表 6 初始 pH 值对 COD 去除效果影响实验结果

Table 6 Effects of dislodging COD by initial pH value

模拟废水 pH	出水 pH	出水电导率(mS/cm)	电源电压(V)	出水 COD(mg/L)	去除率(%)	絮凝现象描述
3.03	5.72	9.65	9.1	400	93.5	
4.01	6.35	9.70	9.2	200	96.7	随着原水 pH 增大,絮凝体从砖红色过渡到墨绿色. pH 值为 6.96 的样品(未经调节原水)滤清液无色,以其为中心越偏酸或碱滤清液黄色越明显
5.00	7.04	9.75	9.4	300	95.1	
6.06	8.05	9.76	9.4	290	95.3	
6.96	8.82	9.68	9.4	280	95.4	
8.00	9.53	10.33	9.0	1670	72.8	
9.01	10.51	11.50	8.4	3470	43.4	

表 7 初始 COD 对去除效果影响实验结果

Table 7 Effects of dislodging by initial COD

苯并三唑浓度(%)	模拟废水 COD(mg/L)	模拟废水 pH	出水 pH	出水 COD(mg/L)	去除量(mg/L)	去除率(%)	絮凝现象描述
1	1 500	7.28	9.75	140	1 360	90.7	絮凝体从墨绿色经黄绿色变为砖红色
2	3 000	7.08	9.79	110	2 890	96.3	
3	4 500	7.00	9.85	130	4 370	97.1	
4	6 000	6.96	9.48	240	5 760	96.0	
5	7 500	6.93	9.10	570	6 930	92.4	
6	9 000	6.85	8.60	750	8 250	91.7	

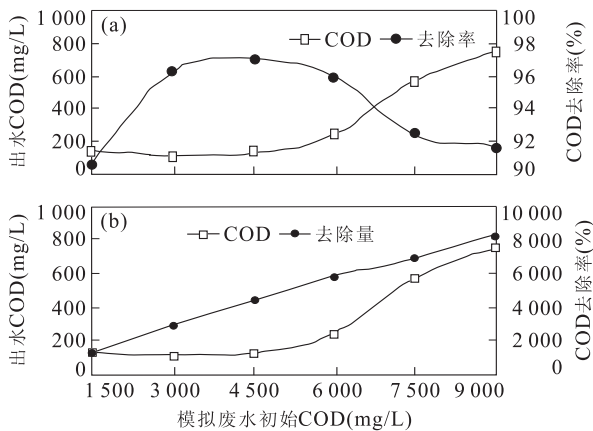


图 7 初始 COD 对去除率影响实验结果

Fig. 7 Effects of dislodging rate by initial COD value

实验结果见表 8 和图 8a.

随着模拟废水中 Na_2SO_4 浓度的增高,首先是废水的电导率迅速增大,从而导致在相同输出电压条件下电流强度(电流密度)增大,处理效果显著提高.当 Na_2SO_4 浓度达到 1% 以后,对应的电流强度均大于 2.0 A,处理效果稳定在一个很高的水平上,表明废水中的高浓度 Na_2SO_4 对 COD 的去除具有积极的影响.其直观的原因是 Na_2SO_4 有效地提高了废水的导电性,使得电极反应容易进行.此外, SO_4^{2-} 对缓解电极钝化、提高电流效率等可能也起到了积极作用.

2.8.2 亚硝酸钠 (NaNO_2) 及其浓度 实际废水中 NaNO_2 的浓度可达 2.5%,是主要的盐类组分之

一.实验条件同上,结果如表 8 和图 8b 所示.

随着模拟废水中 NaNO_2 浓度的增高,废水的电导率也增大,导致相同输出电压条件下电流强度(电流密度)增大,这一点与 Na_2SO_4 的情况类似.但是处理效果却与加入 Na_2SO_4 的情况截然相反;随着 NaNO_2 浓度的升高,出水的 COD 不但没有降低反而依次升高,而且高过模拟废水的 COD,加入的 NaNO_2 量越大出水的 COD 越高.结合 NaNO_2 中 N 的价态分析容易发现,出水中高于模拟废水的那部分 COD 是由于 N^{3+} 引起的.因为 N^{3+} 是 N 的中间价态,当其遇到更强的氧化剂时,将被氧化成 N^{5+} .当这一氧化过程发生在 COD 测定过程时,就会消耗一定量的氧化剂(重铬酸钾)而导致测得的 COD 增加.

NaNO_2 不仅能够直接产生 COD,而且还对电极反应顺序及电极产物产生了巨大影响.实验中发现,未投加 NaNO_2 或 NaNO_2 投加量比较小时,絮凝体为土褐色,絮凝体的量随着 NaNO_2 投加量的增加逐渐减少直至没有絮凝体生成,但是气体的产生量增多.这一现象表明,由于 NaNO_2 的加入使得电极反应顺序和产物发生了本质的变化,当 NaNO_2 的浓度增大到一定程度后电极反应顺序彻底改变,不再有絮凝体生成.实际废水中 NaNO_2 的浓度为 2.5% 左右,不难想象其对处理效果将产生极大的影响.即便是废水中的 NaNO_2 转变为 NaNO_3 ,其对电极反应仍会产生负面影响.实验发现,有 NO_3^- 存在

表 8 Na₂SO₄ 和 NaNO₂ 浓度对 COD 去除效果影响实验结果
Table 8 Effects of dislodging COD by Na₂SO₄ and NaNO₂ contents

Na ₂ SO ₄ 浓度 (%)	原水电导率 (mS/cm)	出水电导率 (mS/cm)	电流强度 (A)	出水 pH	出水 COD (mg/L)	去除率 (%)	絮凝现象描述
0.4	4.79	4.90	0.9	7.60	1600	73.2	
0.75	7.26	7.48	1.3	7.85	870	85.4	
1.1	10.05	10.15	2.1	9.09	40	99.3	
1.45	14.93	14.92	3.1	9.50	90	98.5	絮凝体从砖红色经黄绿色变为墨绿色
2.15	16.56	16.77	4.0	9.47	70	98.8	
2.85	22.78	23.30	5.0	9.64	140	97.7	
3.55	>25	>25	5.6	9.58	110	98.2	

NaNO ₂ 浓度 (%)	模拟废水电导率 (mS/cm)	出水电导率 (mS/cm)	电流强度 (A)	模拟废水 pH	出水 pH	出水 COD (mg/L)	絮凝现象描述
0	0.58	0.64	0.1	6.96	7.30	5 250	絮凝体为土褐色,产量逐渐减少直至基本没有,清液开始浑浊,后来变为黄棕色,而且随着亚硝酸钠浓度加大而加深
1.08	6.22	6.08	1.1	6.97	7.87	6 500	
2.16	11.96	11.78	2.1	6.96	8.25	7 450	
3.24	17.22	17.07	3.1	6.93	8.57	8 030	

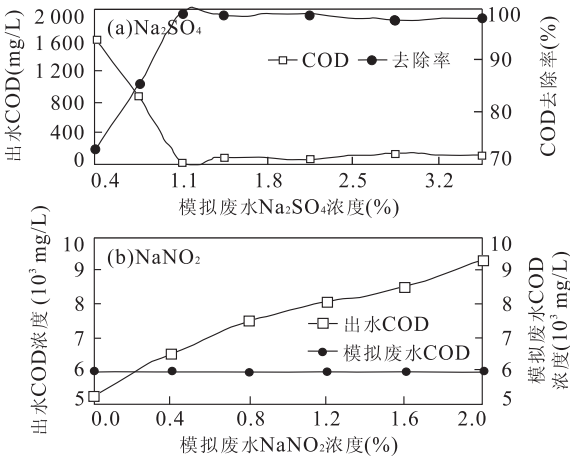


图 8 Na₂SO₄ 和 NaNO₂ 浓度对 COD 去除效果影响实验结果
Fig. 8 Effects of dislodging COD by Na₂SO₄ and NaNO₂ contents

时,只产生大量的气泡而基本没有絮凝体生成.在这种情况下处理效果肯定不理想.

3 实际废水处理实验效果

模拟苯并三唑废水实验结果显示电凝聚法处理此类废水的良好效果;但是模拟废水中只有一种污染物(苯并三唑),而实际废水中除苯并三唑以外,还存在着苯并三唑的系列氧化产物或衍生物等,因此组分比模拟废水复杂得多,可能会导致应用电凝聚法处理实际废水的效果下降.更为不利的是,由于实际废水中高浓度 NaNO₂ 的存在会使得 Fe 电极的溶解受到限制,Fe²⁺ 的生成量减少,导致处理效果下降.实验结果证实了这种推测.

应用本文前述各项优化条件:Fe-Fe 电极极板面积(S)0.57dm²,极板间距(d)2.0cm,电流密度

表 9 实际含苯并三唑废水电凝聚处理实验结果

Table 9 Results of treatment of actual wastewater containing benzotriazole by electro-coagulation method

样号	出水 COD (mg/L)	去除率 (%)	絮凝现象描述
1	5 190	26.5	与模拟原水相比,絮凝体生成速度慢,产量少,呈土褐色,气体生成量大
2	5 230	25.9	
3	5 300	24.9	

表 10 实际含苯并三唑废水投放 NaCl 后电凝聚处理实验结果

Table 10 Results of treatment of actual wastewater containing benzotriazole dissolving NaCl by electro-coagulation method

样号	出水 COD (mg/L)	去除率 (%)	絮凝现象描述
1	2 040	71.1	与第一次电凝聚相比,絮凝体生成速度略快,絮凝体产量略有增多,呈土褐色,气泡生成量变化不大
2	2 160	69.4	
3	2 370	66.4	

注:结果是经过两次电凝聚法处理的;投放 NaCl 的浓度为 0.5%.

(J)3.51 A/dm²,电流强度(I)2.0 A,输出电压(U)10.0 V,电解时间(T)10 min,絮凝反应时间 20 min,实验水量(Q)270 mL,对实际含苯并三唑废水进行了处理,结果如表 9 所示.从中可见,出水的 COD 从原水的 7 060 mg/L 降低到 5 200 mg/L 左右,去除率大体为 26%,与模拟废水相比处理效果显著下降.分析出现这种现象的原因,是由于废水中亚硝酸盐的影响.亚硝酸盐不仅本身产生 COD,更主要的是它可能引起电极的钝化并严重抑制 Fe 电极的溶解,使絮凝体无法生成.针对这种状况,采取向废水中加入 NaCl 的方法以缓解电极钝化,并通过两次电凝聚处理使实际废水的处理效果得到明显改善,COD 去除率达到 70%(表 10),展现出电凝聚法处理含苯并三唑废水的应用前景.

4 结论

(1)对电凝聚法处理含苯并三唑废水产生直接影响的因素包括电流密度、极板间距、极板数与池容比、电解时间、絮凝反应时间、废水初始 pH 值以及废水中盐类组分等。(2)根据实验结果优化的实验条件为:电流密度 3.50 A/dm^2 (电流强度 2.0 A)、极板间距 2.0 cm 、电极电极 $150 \sim 390 \text{ mL}$ 池容积、电解时间 10 min (一对电极 270 mL 池容、电流密度 3.50 A/dm^2)、絮凝反应时间 20 min 、废水初始 pH 值 $4 \sim 7$ 。同时发现,其他实验条件相同时废水初始 COD 越高、 Na_2SO_4 浓度越高,COD 的去除量越大。这些结果为进一步的实验研究提供了依据。从优选出的各项影响因素的最佳实验条件综合分析,各影响因素的最佳条件均趋向在有利于生成电极溶解产物(Fe^{2+})的位置上,例如电流密度增大、极板间距缩短、通电时间加长等。(3)废水中的 NaNO_2 (NO_2^-)不仅可以直接产生 COD,而且抑制 Fe 电极的溶解,使得电解过程中 Fe^{2+} 的生成受到限制,是影响处理效果的不利因素。 NaNO_2 的浓度越高, Fe^{2+} 的生成量越小,苯并三唑的去除效果越差。实际应用中需要采取有针对性的措施,例如投放一定量的 NaCl 来抑制 NaNO_2 的影响,以提高处理效果。

References

- Chen, X. M., Chen, G. H., Yue, P. L., 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19(1-2): 65-76. doi: 10.1016/S1338-5866(99)00072-6
- Chen, Y. X., Lu, S. C., 1995. Experiment study on electrochemical method treatment of high salt wastewater. *Journal of Wuhan Iron and Steel University*, 18(1): 7-13 (in Chinese with English abstract).
- Gürses, A., Yalcin, M., Dogar, C., 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Management*, 22(5): 491-499. doi: 10.1016/S0956-053X(02)0015-6
- Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M., et al., 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 211(2-3): 233-248. doi: 10.1016/S0927-7757(02)00285-6

- Liang, J. Y., Yang, Y. Z., Hu, X. M., 2008. Kinetics analysis of reactive black KN-B wastewater treatment by electrocoagulation with a sacrificial iron anode. *Environmental Science & Technology*, 31(1): 90-93 (in Chinese with English abstract).
- Lin, S. H., Chen, M. L., 1997. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Research*, 31(4): 868-876. doi: 10.1016/S0043-1354(96)00318-1
- Ma, S. M., Wang, S. W., Zhong, Z. S., et al., 2005. Research on the method for the treatment of wastewater containing benzotriazole. *Earth Science Frontiers*, 12(Suppl.): 61-66 (in Chinese with English abstract).
- Pouet, M. F., Grasmick, A., 1995. Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. *Wat. Sci. Tech.*, 31(3-4): 275-283. doi: 10.1016/0273-1223(95)00230-K
- Xu, M., Ge, J. T., 2009. Treatment of laundry wastewater by bipolar electrocoagulation-electroflotation process. *Guangdong Chemical Industry*, 36(1): 68-70 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. L., Wang, H. L., Yang, L., 2008. Advances on electrocoagulation in wastewater treatment. *Pollution Control Technology*, 21(1): 55-58 (in Chinese with English abstract).
- Zou, B., Zeng, F. D., Deng, H., 2000. Electrocoagulation-flotation treatment of drilling wastewater. *Chemical Industry of Hubei Province*, (5): 14-15 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈运轩, 卢寿慈, 1995. 高盐废水电化学处理实验研究. 武汉钢铁学院学报, 18(1): 7-13.
- 梁吉艳, 杨蕴哲, 胡筱敏, 2008. 铁阳极电凝聚处理活性黑 KN-B 染料废水动力学分析. 环境科学与技术, 31(1): 90-93.
- 马生明, 王守伟, 钟佐燊, 等, 2005. 含苯并三唑废水处理方法探讨. 地学前缘, 12(增刊): 61-66.
- 徐敏, 葛建团, 2009. 复极式电凝聚—电气浮方法处理洗衣废水. 广东化工, 36(1): 68-70.
- 张振林, 王海林, 杨绿, 2008. 电凝聚在废水处理中的研究进展. 污染防治技术, 21(1): 55-58.
- 邹斌, 曾繁涂, 邓皓, 2000. 电气浮法处理钻井废水. 湖北化工, (5): 14-15.