

# 软锰矿粒子电极处理 SMP 模拟废水实验研究

肖惠文<sup>1</sup>, 梁宏<sup>1</sup>, 庞凯<sup>1</sup>, 赖连珏<sup>1</sup>, 邱阳<sup>1</sup>, 张利<sup>2</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500; 2. 四川大学分析测试中心, 成都 610064)

**摘要:**将软锰矿粒子电极引入三维电极系统处理钻井废水中难降解有机物。考察电解质和相关运行条件对 COD<sub>Cr</sub> 去除率和活性氯生成量的影响。实验表明:NaCl 作支持电解质时 COD<sub>Cr</sub> 去除率明显优于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 电解产生的活性氯能进一步促进有机物的氧化降解。软锰矿粒子电极能显著提高活性氯的生成量和电流效率。以 NaCl 为电解质, 在电导率 3600 μs/cm、pH 值 7.0、粒子电极投加量 80 g、电流强度 0.9 A、曝气 600 mL/min、电解 40 min 的实验条件下电解 SMP 模拟废水, COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 61.50%。

**关键词:**软锰矿粒子电极; 活性氯; 三维电极; 钻井废水

**中图分类号:**X741

**文献标志码:**A

## 引言

软锰矿主要分布于我国四川、湖南、广西、贵州和辽宁等省份,其主要成分为 MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>,含有微量的 Ti、Ni、Co 等元素<sup>[1-2]</sup>。软锰矿的多孔和层状结构使其具有较强的吸附能力,在一定条件下还具有催化氧化作用<sup>[3]</sup>。其中锰氧化物在电化学、催化、吸附和环境修复等领域受到广泛关注<sup>[4-5]</sup>。本文采用软锰矿和石墨材料制备得到软锰矿粒子电极,将其引入到三维电极体系中,利用软锰矿的吸附、催化能力和石墨的导电性,强化三维电极系统处理难降解钻井废水的能力。钻井废水成分复杂,主要污染物是有机物、悬浮物、重金属和油类等<sup>[6]</sup>。本文以三磺体系钻井液中主要的 COD<sub>Cr</sub> 供体 SMP 为目标污染物<sup>[7]</sup>,通过考察 SMP 模拟废水的 COD<sub>Cr</sub> 去除率和活性氯(Active Chlorine, A-Cl)生成量,探索软锰矿粒子电极用于三维电极系统中处理钻井液难降解有机物的可行性,并对运行条件进行优化,探索最佳处理效果。

## 1 实验方法

### 1.1 分析方法

COD<sub>Cr</sub> 采用油气田高氯废水的 COD<sub>Cr</sub> 测定方法<sup>[8]</sup>。活性氯的测定采用 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法(HJ 586-2010)测量<sup>[9]</sup>。

### 1.2 粒子电极的制备

采用石墨粉和软锰矿为材料制备粒子电极(软锰矿产自四川青川县,粒径 < 0.1 mm)。将软锰矿和石墨按质量比 6:4 混合后,加入无水乙醇,在 70 °C 下恒温水浴磁力搅拌 1 h 使其分散均匀,在持续搅拌条件下缓慢滴加 10% 质量分数的 PTFE 分散液(60% wt),继续恒温搅拌直至呈膏状,取出后碾轧混合,在 80 °C 下烘干 12 h 后进行压制。制成直径 6 mm、长度 8 mm ~ 10 mm 的粒子电极后在 330 °C 下灼烧 2 h 后即得到所使用的粒子电极。

### 1.3 实验仪器及装置

实验使用的电解槽采用有机玻璃制备,尺寸为 70 mm × 70 mm × 80 mm,阴、阳极板均为石墨板,如图 1 所示。

收稿日期:2015-11-24

基金项目:四川省教育厅自然科学重点项目(13ZA0195);四川省科技支撑计划项目(2015GZ0177)

作者简介:肖惠文(1991-),女,四川成都人,硕士生,主要从事水污染治理方面的研究,(E-mail)huiwenx@sina.cn;

梁宏(1970-),女,重庆云阳人,副教授,主要从事水污染治理方面的研究,(E-mail)lianghong70@163.com

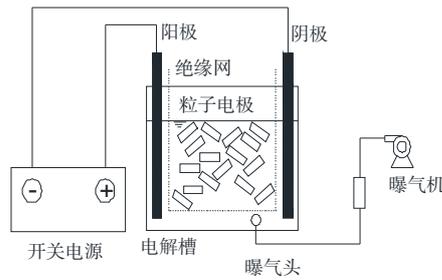


图 1 反应装置示意图

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 电解质种类的影响

分别以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaCl}$  作为电解质,在电流强度 0.5 A,粒子电极投加量 10 g,pH 值 7.0,电导率  $1930 \mu\text{s}/\text{cm}$  的条件下,考察不同电解质对 SMP 模拟废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响。

由图 2 可知,以  $\text{NaCl}$  为电解质时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率明显优于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解质,因为  $\text{NaCl}$  电解质电解生成了  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{ClO}^-$  等活性氯<sup>[10-13]</sup>。

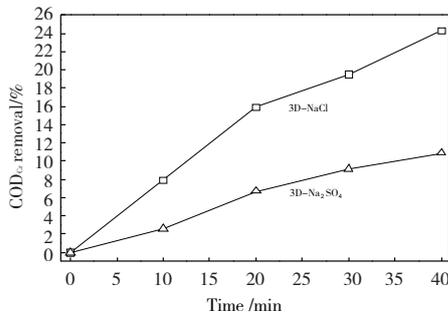


图 2 不同电解质对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

具有较强氧化性的活性氯进一步降解难降解有机物,从而使  $\text{NaCl}$  为电解质时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率更优。钻井废水中通常含有较高浓度氯离子,有利于三维电极技术对难降解有机物的去除。

### 2.2 pH 值的影响

以  $\text{NaCl}$  为电解质,在电流强度 0.5 A,软锰矿粒子电极投加量 10 g,电导率  $1930 \mu\text{s}/\text{cm}$  的实验条件下,将 pH 值分别调至 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0 五个不同的梯度,考察 pH 值对 SMP 模拟废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响,同时采用相同实验条件电解氯化钠溶液,考察不同 pH 值对活性氯生成量的影响。

从图 3 和图 4 可以看出,碱性环境不利于活性氯的生成和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除。因为模拟废水中的  $\text{NaCl}$  在电解过程中能生成具有较强氧化能力的活性氯,对有机物降

解反应有极大的促进作用。活性氯组分在不同 pH 条件下的主要存在形式不同,表现出的氧化活性也有所差别,从而对电解过程产生不同影响,见表 1。

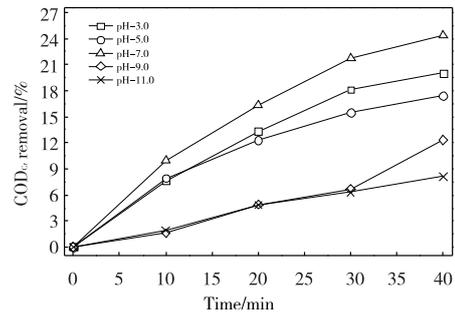


图 3 pH 值对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

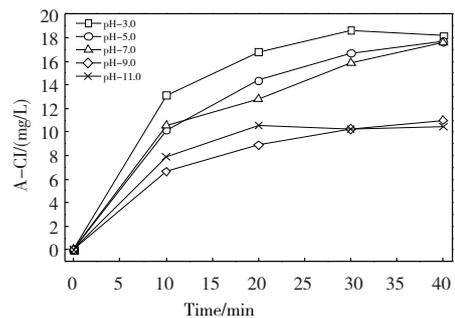


图 4 pH 值对活性氯生成量的影响

表 1 不同 pH 下活性氯的主要存在形式

pH 范围	主要存在形式	标准电极电位
< 3	$\text{Cl}_2$	$E^0 = 1.36 \text{ V vs SHE}$
3 ~ 8	$\text{HClO}$	$E^0 = 1.49 \text{ V vs SHE}$
> 8	$\text{ClO}^-$	$E^0 = 0.89 \text{ V vs SHE}$

当 pH 值为 9.0 和 11.0 时,活性氯生成量最少,在该 pH 值条件下活性氯主要形式为  $\text{ClO}^-$ ,氧化能力最弱,因此所对应的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率低。当  $\text{pH} = 3.0$  时活性氯生成量最多,但  $\text{pH} = 3.0$  时活性氯的存在形式主要为  $\text{Cl}_2$ ,而 pH 在 3.0 ~ 8.0 之间时的活性氯主要以氧化能力更强的  $\text{HClO}$  形式存在。因此,虽然  $\text{pH} = 7.0$  时活性氯产量稍低于  $\text{pH} = 3.0$  时产量,但  $\text{pH} = 7.0$  时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率较高。因此后续实验采用  $\text{pH} = 7.0$ 。

### 2.3 电导率的影响

考虑到油气田废水中通常含有较高浓度的氯离子,且  $\text{NaCl}$  为电解质时有更优的降解效果,本文以氯化钠为电解质调节电导率,探索三维电极技术处理钻井废水时的最佳电导率参数。在电流强度 0.5 A,粒子电极投加量 10 g, $\text{pH} = 7.0$  的实验条件下,通过改变  $\text{NaCl}$  投加量,调节 SMP 模拟废水的电导率分别为  $1200 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、 $1800 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、 $2400 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、 $3000 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、 $3600 \mu\text{s}/\text{cm}$ 、 $5400 \mu\text{s}/\text{cm}$ ,考察电导率对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响。

由图5可以看出,随电导率升高,COD<sub>Cr</sub>去除率出现升高趋势,当达到最高点3600 μs/cm后,开始缓慢下降。因为电解质过少时溶液电阻较大,电流效率低,废水中离子浓度过低,也使参与电解反应的Cl<sup>-</sup>浓度减少,生成的活性氯浓度较少,不利于活性氯降解有机物反应的进行,此时增加电导率,电流效率得到提升,COD<sub>Cr</sub>去除率随之增大。但电导率达到最高点3600 μs/cm后,继续增大电导率,COD<sub>Cr</sub>去除率反而有所下降,因为电导率过高,电解水的副反应更容易发生<sup>[14]</sup>。因此,后续实验采用电导率为3600 μs/cm。

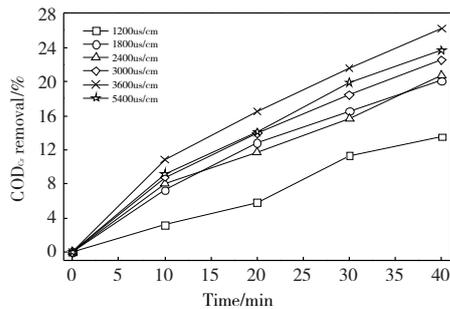


图5 电导率对COD<sub>Cr</sub>去除率的影响

#### 2.4 粒子电极投加量的影响

相较于二维电极系统,三维电极系统中的粒子电极能在槽电压的作用下感应荷电<sup>[15]</sup>,粒子电极间相互形成大量微小电解槽,这些微小电解槽的存在减少了物料传输距离<sup>[16-17]</sup>,加强了系统对有机物的降解能力。采用软锰矿粒子电极能通过电催化作用进一步强化三维电极体系对难降解有机物的降解效果。为探索粒子电极的最佳加量,以NaCl为电解质,在pH=7.0,电导率3600 μs/cm,电流强度0.5 A的条件下,选取了10 g、30 g、50 g、80 g四个不同的投加梯度,研究软锰矿粒子电极的投加量对SMP模拟废水的COD<sub>Cr</sub>去除率、氯化钠溶液的活性氯生成量的影响。

由图6和图7可以看出,粒子电极投加量从10 g增加到80 g,活性氯生成量随之增加,且随着粒子电极投入量增大,COD<sub>Cr</sub>去除率随之增加显著。这是因为粒子电极投加量增大,参与感应荷电的粒子电极数量增多,同时活性氯的产量和利用率越大,使得COD<sub>Cr</sub>去除率逐步提升。软锰矿粒子电极投加量为80 g时去除率最好,达到31.19%。考虑到反应器容积和传质效率,取80 g为最优投加量。

#### 2.5 电流的影响

以NaCl为电解质,在软锰矿粒子电极投加量80 g,pH=7.0,电导率3600 μs/cm的实验条件下,分别调节电流为0.3 A、0.5 A、0.7 A、0.9 A、1.1 A五个不同的电流

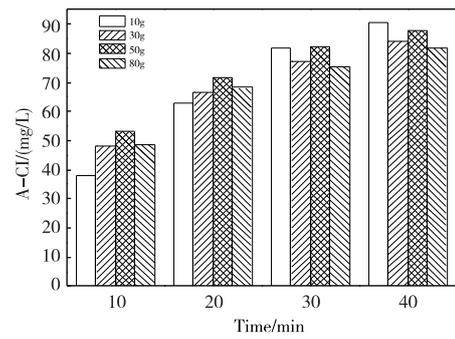


图6 粒子电极加量对活性氯生成量的影响

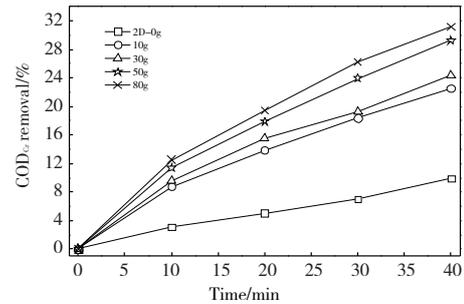


图7 粒子电极加量对COD<sub>Cr</sub>去除率的影响

梯度,考察电流对SMP模拟废水的COD<sub>Cr</sub>去除率的影响。

电流大小直接影响反应器槽电压大小,随电流增加,槽电压相应增加,粒子电极感应荷电越多,相应有机物的降解效果更明显,如图8和图9所示。活性氯生成量和COD<sub>Cr</sub>去除率都随电流增加而显著增大,1.1 A时COD<sub>Cr</sub>去除率达到最高。在三维电极系统中,槽电压是粒子电极两端感应电荷的推动力<sup>[18]</sup>,电流越大,电压越高,粒子电极感应荷电的能力越强,氧化降解有机物的能力越强。但同时电流变大也会导致电解过程中副反应增多<sup>[19-20]</sup>,溶液升温较快,造成能量浪费。因此,选取最优电流为0.9 A。

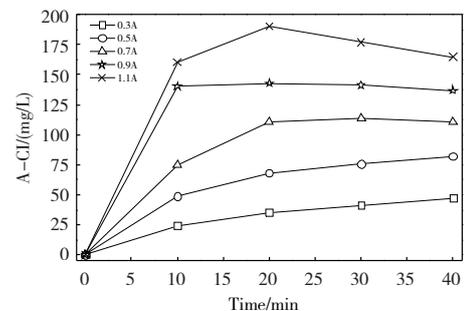


图8 电流对活性氯生成量的影响

### 3 结论

(1) 电解质为NaCl时活性氯的产生使COD<sub>Cr</sub>去除率明显高于Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解质。废水pH值为中性时生成的活

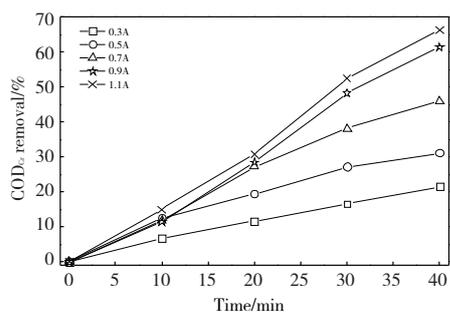


图 9 电流对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

性氯组分氧化能力最强,  $\text{pH} = 7$  时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率最高。

(2) 粒子电极投加量的增加有利于活性氯的产生以及难降解有机物的去除, 活性氯浓度、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率随着软锰矿粒子电极投加量增加而增大。增大电流强度能明显提升活性氯生成量,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率也随之增大, 但电流太大时升温过快, 不利于工程应用。

(3) 软锰矿三维电极系统处理 SMP 模拟废水的最优实验条件为: 电解质为  $\text{NaCl}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ , 电导率  $3600 \mu\text{s}/\text{cm}$ , 粒子电极投加量  $80 \text{ g}$ , 电流  $0.9 \text{ A}$ , 在该条件下  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率可达  $61.50\%$ 。

#### 参考文献:

- [1] 姚敏. 软锰矿氧化吸附酸性废水中  $\text{As}(\text{III})$  和  $\text{As}(\text{V})$  研究[D]. 湖南: 湘潭大学, 2011.
- [2] 魏金枝. 电催化-生物氧化组合工艺构建及处理除草剂废水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [3] CAN W, YAO K H, QING Z, et al. Treatment of secondary effluent using a three-dimensional electrodes system: COD removal, biotoxicity assessment, and disinfection effects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243(1): 1-6.
- [4] MO G, ZHANG Y, ZHANG W, et al. Design and synthesis of hierarchical porous electrode with nanocomposites of  $\text{MnO}_2$  thin layer encapsulated carbon nanotubes and its superb charge storage characteristics[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 113(15): 373-381.
- [5] 王鹏, 夏平平, 刘凡, 等. 模拟环境条件下  $\delta\text{-MnO}_2$  氧化  $\text{As}(\text{III})$  的搅拌流动动力学特征[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(4): 966-975.
- [6] 马承恩, 彭英利. 高浓度难降解有机废水的治理与控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 257.
- [7] WANG Y, ZHAO G, CHAI S, et al. Three - Dimensional Homogeneous Ferrite-Carbon Aerogel: One Pot Fabrication and Enhanced Electro-Fenton Reactivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 842-852.
- [8] 陈集, 尹忠, 冯英, 等. 油气田高  $\text{Cl}^-$  废水的 COD 测定[J]. *西南石油学院学报*, 1992, 14(4): 94-101.
- [9] 环境保护部环境监测司. 环境监测标准与技术规范检索指南(2014 年版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013, 79.
- [10] GARCIA-SEGURA S, KELLER J, BRILLAS E, et al. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 283(11): 551-557.
- [11] BRILLAS E, MARTINEZHUITLE C A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166-167(5): 603-643.
- [12] NANAYAKKARA K G, ALAM A K, ZHENG Y M, et al. A low-energy intensive electrochemical system for the eradication of *Escherichia coli* from ballast water: Process development, disinfection chemistry, and kinetics modeling[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(6): 1238-1245.
- [13] MASCIA M, VACCA A, PALMAS S. Fixed bed reactors with three dimensional electrodes for electrochemical treatment of waters for disinfection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211-212(15): 479-487.
- [14] 梁宏, 王林元, 吴思斯, 等. 三维电极法处理钻井废水影响因素分析[J]. *环境工程学报*, 2013(5): 1854-1858.
- [15] 周抗寒, 周定. 复极性固定床电解槽内电极电位的分布[J]. *环境化学*, 1994, 13(4): 318-322.
- [16] ZHANG C, JIANG Y, LI Y, et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review[J]. *Chemical Engineer Journal*, 2013, 228(15): 455-467.
- [17] 吴思斯, 梁宏, 王林元, 等. 三维电极法处理钻井废水实验研究[J]. *四川理工学院学报: 自然科学版*, 2012, 25(4): 37-40.
- [18] 汤亚飞, 尹蕾, 鲍仁冬, 等. 三维电极体系中粒子间

- 的相互影响[J].武汉工程大学学报,2014,36(2): 15-19.
- [19] 庞凯,梁宏,肖惠文,等.脉冲电源三维电极法处理钻井废水的实验研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2015,28(2):40-44.
- [20] 陈琼,梁宏,林海波.三维电极法处理含酚废水的研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2009,22(3):60-62.

## Experiment Study on Treating SMP Simulation Sewage by Using Pyrolusite Particle Electrode

XIAO Huiwen<sup>1</sup>, LIANG Hong<sup>1</sup>, PANG Kai<sup>1</sup>, LAI Lianjue<sup>1</sup>, QIU Yang<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** Pyrolusite particle electrode was introduced into three-dimensional electrode to treat refractory organics of drilling sewage. The supporting electrolyte and other relevant operating conditions were investigated by COD<sub>Cr</sub> removal rate and active chlorine (A-Cl) production. In terms of COD<sub>Cr</sub> removal rate, NaCl was obviously better supporting electrolyte than that of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The A-Cl produced by electrolysis promoted the oxidation degradation of organic compounds. Pyrolusite particle electrode can significantly improve the production of active chlorine as well as the current efficiency. While the NaCl was acted as supporting electrolyte, under the operation condition of conductivity 3600  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , pH 7.0, particle electrode dosage 80 g, current intensity 0.9 A, aeration rate 600 mL/min, electrolysis time 40 min, COD<sub>Cr</sub> removal rate can reach 61.50%.

**Key words:** pyrolusite particle electrode; active chlorite; three-dimensional electrode; drilling sewage