

脉冲电解技术处理含铬废水实验研究

任阳民¹, 梁宏¹, 邱阳¹, 王世程¹, 张利²

(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:脉冲电解技术应用于含铬废水处理,以六价铬去除率为考察指标,通过筛选极板材料、电源种类、极板组数强化处理效果,考察了废水 pH 值、初始浓度、电流强度、电解时间对六价铬去除的影响。实验结果表明,采用铁极板材料和脉冲电源时六价铬去除率明显优于铝极板材料和直流电源;脉冲电源在保证去除速率的情况下能减少能量消耗;增加极板组数可显著强化六价铬去除率,根据反应器确定最大极板组数为 9;电源最佳脉冲频率为 1 kHz;六价铬去除率随电解时间的延长、电流强度的增加而增大,随废水 pH 值增大而显著降低;脉冲电解技术更适合低浓度含铬废水的处理;最佳实验条件下六价铬去除率最高可达 99.4%。

关键词:电化学;含铬废水;六价铬;脉冲电源

中图分类号:X741

文献标志码:A

引言

作为重要的化工原材料,铬的应用广泛,如冶金、选矿、电镀、印刷、电路板、炼焦、缓蚀剂和化工催化剂等行业都会产生含铬废水^[1-3],如未经处理直接排入水体,经过食物链的富集、转移,对生态环境和人体健康危害严重。自然界中铬主要以三价铬和六价铬的化合物形式存在^[4-5]。研究发现三价铬能在人体肺内产生累积;六价铬有较高毒性、致癌性和致畸变性,其毒性比三价铬高 100 倍^[6-7],需对其进行深度处理以实现达标排放。电化学法处理含铬废水无需加入化学药品,处理系统占地面积较小,易于实现自动化控制^[8-9]。本研究以重铬酸钾配制的含铬模拟废水为处理对象,以六价铬去除率为指标,探索电化学技术应用于含铬废水处理的可行性,通过筛选极板材料、电源种类、电极板组数进一步强化处理效果,着重考察了废水 pH 值、初始浓度、电解时间、

电流强度等因素对处理效果的影响趋势,并对运行条件进行优化,探索最佳处理效果。

1 实验部分

1.1 实验装置

电解反应器:PVC 材料自制 21 × 12 × 22 (cm)。

电极板:铁板、铝板。

电源:直流电源、脉冲电源。

1.2 实验方法

(1) 采用重铬酸钾配制不同浓度的含铬废水备用。

(2) 将含铬废水加入电解反应器中,调节电流电压,电解计时并取样测试。

(3) 采用不同的电源、极板材料、极板组数分别处理含铬废水,筛选出最佳电源种类、极板材料和极板组数。

(4) 分别考察 pH 值、电流强度、电解时间、初始浓度对含铬废水处理效果的影响趋势。电化学法处理装置如图 1 所示。

收稿日期:2017-02-21

基金项目:国家油气开发科技重大专项(2016ZX05040003-004-002);四川省科技支撑计划项目(2015GZ0177)

作者简介:任阳民(1992-),男,四川南充人,硕士生,主要从事水污染治理方面的研究,(E-mail)842304877@qq.com;

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

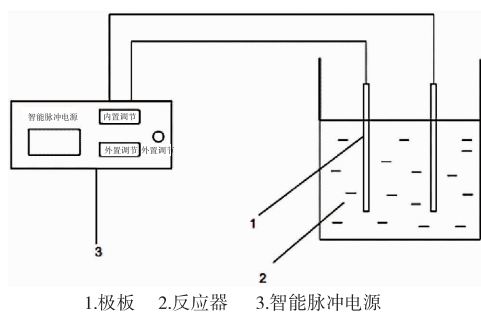


图1 电化学法处理装置图

1.3 主要研究指标和分析方法

电导率采用 DDS-11A 型电导率仪检测, pH 值采用 PhS-25 型酸度计检测, 六价铬采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7467-87)检测。

$$\text{六价铬去除率} = (\text{电解前六价铬} - \text{电解后六价铬}) / \text{电解前六价铬} \times 100\%$$

2 实验结果分析与讨论

2.1 极板材料筛选

在电导率 2000 ms/cm、电流强度 1.0 A、电解时间 60 min 的实验条件下, 分别采用铁板和铝板作为极板材料电解含铬废水, 得到不同极板材料对六价铬去除率的影响如图 2 所示。

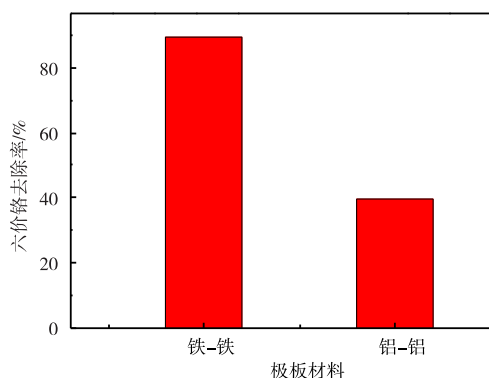
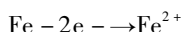
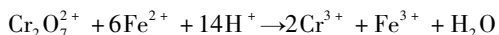


图2 极板材料对处理效果的影响

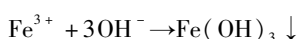
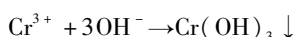
由图 2 中可知: 铁极板明显优于铝极板。因为以铁为极板材料时, 电解含铬废水时发生如下反应^[10]:



电解过程中生成的 Fe^{2+} 具有还原作用:



Fe^{2+} 的间接还原作用进一步强化了 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 的过程,



因此采用铁极板时 Cr^{6+} 去除率显著优于铝极板, 后

续研究均采用铁极板。

2.2 电源种类筛选

在电导率 2000 ms/cm、电流强度 1.0 A、电解时间 60 min 的实验条件下, 分别采用直流电源和脉冲电源对含铬废水进行电解处理, 定时取样检测六价铬, 得到不同种类电源对含铬废水处理效果的影响趋势如图 3 所示。

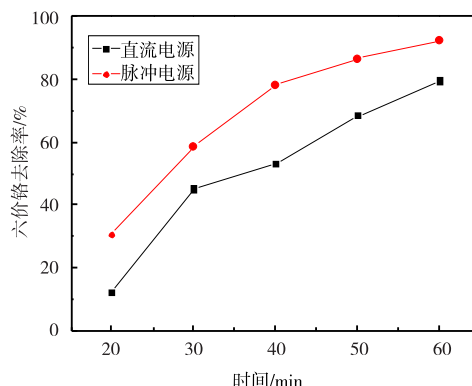


图3 电源种类对六价铬去除率的影响

由图 3 可知, 用脉冲电源电解时六价铬去除率显著高于直流电源, 因脉冲电源存在放间歇, 电解能耗显著低于直流电源^[11-12], 因此选用脉冲电源作为后续电解的电源。

2.3 电极板组数确定

为了考察电极板组数对废水处理效果的影响, 在电源频率 1 kHz, 占空比 90%, 硫酸钠投加量 0.8 g/L, pH 值 3, 电解时间 30 min, 电流强度 1.0 A 的实验条件下, 采用电极组数分别为 1、3、5、9 进行含铬废水电解, 极板组数对六价铬去除率的影响趋势如图 4 所示。

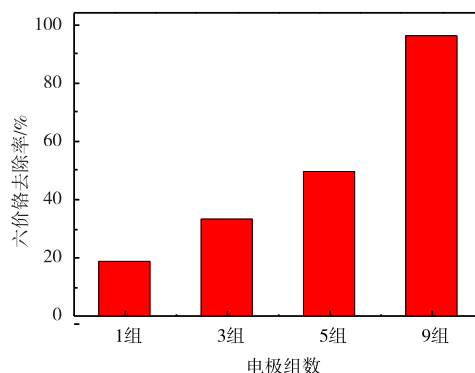


图4 电极组数对处理效果的影响

由图 4 可知, 随着电极板组数的增加, 六价铬去除率显著增大; 当电极板数为 9 时, 六价铬去除率达到最大为 96.35%, 增加电极板组数相应增大了有效电解面积, 同时极板间距减小使达到相同电流时所需电压更小。因此改变极板组数不仅能影响处理效果, 还能影响

电能消耗^[13-14]。实验确定自制反应器电极板组数为9。实际工程中极板间距过小时易造成堵塞,建议结合反应器体积、能耗和现场操作情况确定极板组数。

2.4 电源脉冲频率对处理效果的影响

为了考察脉冲频率对处理效果的影响,在电极组数9,电解时间30 min,电流强度1.0 A的实验条件下,调节脉冲电源的频率分别为0.5 kHz、1 kHz、2 kHz、3 kHz 电解含铬模拟废水,得到六价铬去除率随脉冲频率的变化趋势如图5所示。

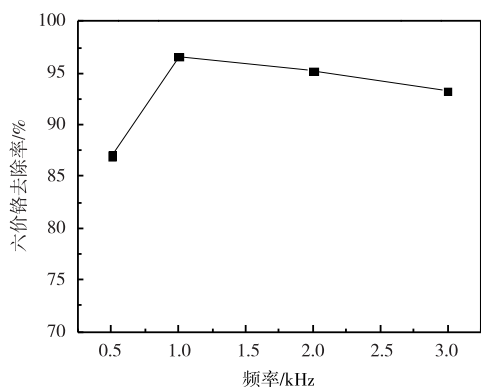


图5 脉冲频率对处理效果的影响

由图5可知,六价铬去除率随着电源脉冲频率的增大而增加,1 kHz时达到最大为96.63%,继续增大脉冲频率,六价铬去除率反而降低。因为脉冲频率过低时,电流持续时间过短,电解反应时间过少;脉冲频率过高,电流持续时间长,易产生浓差极化现象,不利于污染物的传质而不利于电解反应。因此含铬废水电解的最佳脉冲频率为1 kHz。

2.5 pH值对处理效果的影响

为了考察不同pH值对含铬废水处理效果的影响,在电源频率1 kHz,占空比90%,硫酸钠投加量0.8 g/L,电解时间30 min,电流强度1.0 A的实验条件下,改变模拟废水的pH值分别为3、5、7、9、10,得到pH值对含铬废水的影响趋势如图6所示。

由图6可知,六价铬去除率随着初始pH值的增大而明显降低,初始pH值为3时六价铬去除率最高可达50.63%,在酸性条件中六价铬离子能以沉淀,共沉淀、特异性吸附去除^[15]。因此电解含铬废水的最佳pH值为3。

2.6 电解时间对处理效果的影响

为了考察电解时间对六价铬去除率的影响趋势,在电源频率1 kHz,占空比90%,初始pH值3,硫酸钠投加量0.8 g/L,电极板组数为9,电流强度1.0 A的实验条件下,电解时间分别为10 min、20 min、30 min、40 min、

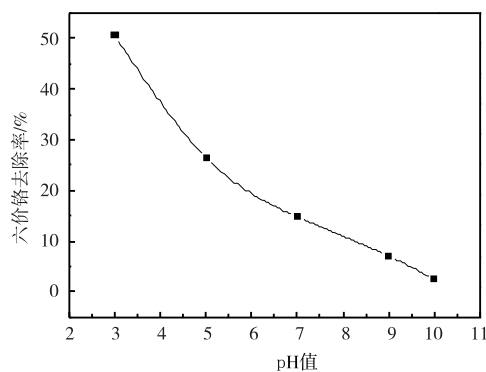


图6 pH值对处理效果的影响

50 min进行电解,得到六价铬去除率随电解时间的变化趋势如图7所示。

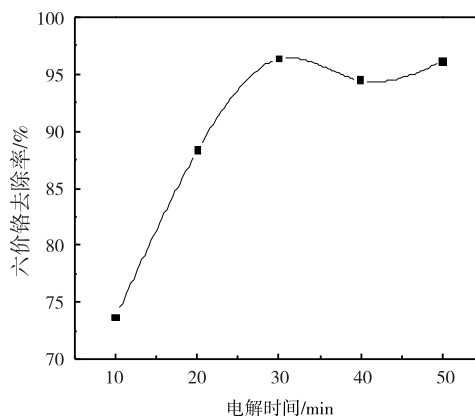


图7 电解时间对处理效果的影响

由图7可知,六价铬去除率随电解时间的延长而显著增大,30 min时最大达96.35%,继续延长电解时间,六价铬去除率趋于稳定。电解时越长,能耗和铁板消耗量越多,污泥量增大,且电解时间过长,反应池内温度过高,对电解设备材料要求更高,故综合考虑选取电解时间为30 min。

2.7 电流强度对废水处理效果的影响

为了考察电流强度对处理效果的影响,在初始pH值3,电源频率1 kHz,占空比90%,硫酸钠投加量0.8 g/L,电解时间30 min,电极板组数9的实验条件下,采用电流强度分别为0.7 A、1.0 A、1.3 A、1.7 A、2.0 A 电解含铬废水,得到电流强度对六价铬去除率的影响趋势如图8所示。

由图8可知,六价铬去除率随着电流强度增大而增大。电解过程中增大电流会加快反应速率,同时也会使电解副反应能耗和电解水温也随之增高^[16],综合考虑选取电流强度为2.0 A。

2.8 初始浓度对处理效果的影响

为了考察含铬废水的初始浓度对处理效果的影响,

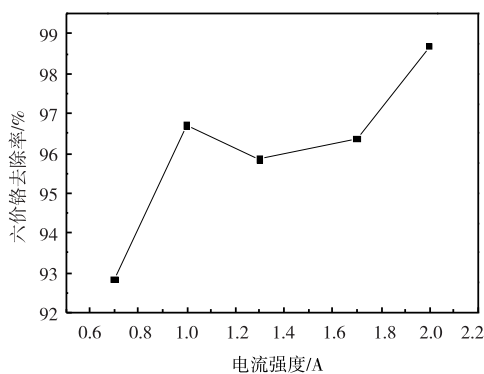


图8 电流强度对处理效果的影响

在电源频率1 kHz、占空比90%，硫酸钠投加量0.8 g/L，初始pH=3，电极板组数9，电解30 min，电流强度2.0 A的实验条件下，采用初始浓度分别为50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L电解含铬废水，得到初始浓度对处理效果的影响趋势如图9所示。

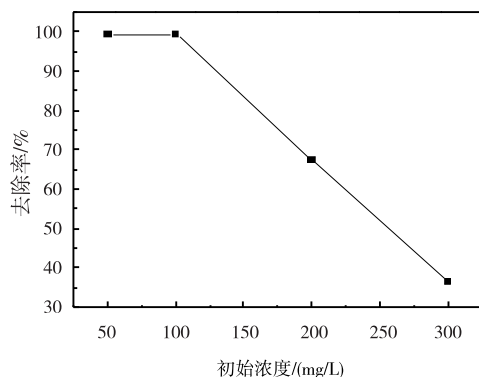


图9 初始浓度对处理效果的影响

由图9可知，六价铬去除率随着初始浓度的增大而降低，初始浓度300 mg/L时六价铬去除率仅为36.57%，六价铬浓度100 mg/L时六价铬去除率最高为99.4%，处理后可达国家污水排放标准，电化学技术适宜处理初始浓度 ≤ 100 mg/L的含铬废水。

4 结论

通过以上实验结果分析及讨论，可得到以下结论：

(1) 铁极板材料、脉冲电源电解含铬废水电处理效果明显优于铝极板材料、直流电源；增加极板组数可显著强化六价铬去除率，确定自制反应器极板组数为9。

(2) 六价铬去除率随废水pH值、初始浓度的增大而逐渐降低，随电解时间的延长、电流强度的增加而显著升高，电源脉冲频率最佳为1 kHz。最佳实验条件为：电源脉冲频率1 kHz，pH值3，电解时间30 min，电流强度为2.0 A，初始浓度100 mg/L，最佳实验条件下六价铬

去除率最高可达99.4%。建议电化学技术适宜处理初始浓度 ≤ 100 mg/L的含铬废水。

参考文献：

- [1] 周栋,高娜,高乐.工业含铬废水处理技术研究进展[J].中国冶金,2017(1):2-6.
- [2] 刘世德.综合电镀废水化学处理方法的预处理工艺研究[D].天津:天津大学,2009.
- [3] 熊志斌.印刷电路板生产废水处理工艺的研究[D].武汉:武汉科技大学,2009.
- [4] 刘峥,韩国成,王永燎.钛-铁双阳极电絮凝法去除电镀废水中的铬(VI)[J].工业水处理,2007(10):51-54.
- [5] 张晨.环境样品中铬、砷形态分析方法及应用[D].北京:中国地质大学,2013.
- [6] 谢文强.六价铬对人体急性与慢性危害探究[J].资源节约与环保,2016(7):131-135.
- [7] 姚星星.铬污染场地环境风险定量评估与修复实验效果探究[D].重庆:重庆大学,2015.
- [8] JUNG K, HWANG M, PARK D, et al. Performance evaluation and optimization of a fluidized three-dimensional electrode reactor combining pre-exposed granular activated carbon as a moving particle electrode for greywater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 156: 414-423.
- [9] 张运平.特定电絮凝设备在废水处理中的应用研究[D].西安:西安建筑科技大学,2005.
- [10] 刘玉玲.电絮凝—活性炭技术处理含铬废水的工艺研究[D].镇江:江苏科技大学,2014.
- [11] 陈意民,李金花,李龙海,等.脉冲电絮凝处理难降解印染废水的研究[J].环境科学与技术,2009(9):144-147.
- [12] Keshmirizadeh E, Yousefi S, Rofouei M K. An investigation on the New operational parameter effective in Cr(VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1-3): 119-124.
- [13] HAKIZIMANA J N, GOURICH B, VIAL C, et al. Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis[J].

- Desalination,2016,393:90-101.
- [14] 储金宇,李玉蓉.超声强化电絮凝处理洗车废水的试验研究[J].环境污染与防治,2012(3):1-3.
- [15] LU J,WANG Z,LIU Y,et al.Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization rate of in situ generated metal ions[J].Process Safety and Environmental Protection,2016,104,Part A:436-443.
- [16] 张条兰,方秀苇,席会平.电絮凝法处理电镀废水中的铜、镍、铬[J].山东工业技术,2015(17):98-99.

Study on Treatment of Chromium-containing Waste Water by Pulse-electrolysis Technique

REN Yangmin¹, LIANG Hong¹, QIU Yang¹, WANG Shicheng, ZHANG Li²

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

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

Abstract: The electrochemical technique was used to treat chromate waste water by the analysis of removal rate of hexavalent chrome. In order to strengthen treatment, through screening electrode materials, kinds of power, and the amount of electrode, the influence of pH, initial concentrate of chromate, current intensity, electrolysis time were investigated. The result shows that, the removal of hexavalent chrome was higher when using iron plate electrodes and pulse power than using aluminum plate electrodes and direct current(DC) power. Energy consumption could be reduced by the pulse power supply with the same removal rate. The removal rate could be significantly strengthened by the increment of amount of electrodes. According to the electrolysis reactor, the most amount of plate electrodes was 9. The optimum pulse power frequency was 1kHz. Pulse power technique was more suitable for low concentration of chromium-containing waste water treatment. Under the optimum conditions, the removal rate of hexavalent chrome could be at 99.4%.

Key words: electrochemistry; chromium waste water; hexavalent chromium; pulse power