

铝电极 – 低压脉冲电解含油废水影响因素

杨红斌^{1,2}, 荆秀艳¹, 杨泽元²

1. 西安科技大学地质与环境工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 长安大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054

摘要: 高压脉冲电源耗电量大, 反应器绝缘安全要求高, 不利于工业化应用。为了降低电耗、电极损失, 采用铝电极 – 低压脉冲电解方法, 对难降解的含油废水去油影响因素进行了单因子试验研究。结果表明: 该方法对质量浓度为 $95.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含油废水中油的去除率超过 65%。油去除率随电解时间、电压增加而增大, 电解时间达到 50 min、电压大于 7 V 以后受油分子扩散浓度影响而增加缓慢; 适宜占空比、脉冲频率即可发挥脉冲作用, 消除钝化效果, 又可增强电解效果; 体系 pH 值对电解影响较大, 碱性条件有较好的电解效果; 适量增加电解质用量可以提高油去除率; 电极间距主要影响电耗, 随间距减小耗电量增加。

关键词: 低压脉冲电解; 含油废水; 铝电极

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0484-04

随着石油大规模勘探、开采、石油化工产品的广泛应用, 石油污染空前严重, 受到社会各界的广泛关注。含油废水以其油水密度差值小、有机物含量高、生物可降解性差等特点而成为较难降解的废水。脉冲电解处理废水是一种新兴而有效的技术^[1-3], 它既有电解的优势, 又可以克服恒稳直流电解的缺陷, 使电耗、电极消耗降低。目前脉冲电解处理废水技术的研究主要侧重于高压脉冲电解和放电处理废水, 其处理对象主要为工业印染废水、焦化废水^[4-10], 极少涉及组分复杂的石油污染废水^[11-12], 加之高压脉冲电源在耗电量上仍较大, 且对反应器绝缘安全要求较高^[13], 不利于工业化应用。迄今为止, 国内外对脉冲电解在电化学处理废水方面所涉及的物理化学参数研究很少, 将脉冲电解处理废水技术应用于实践还需要进一步研究。因此, 本研究以含油废水为处理对象, 采用铝做电极, 通过低压脉冲方式处理含油废水, 探索脉冲电解处理含油废水技术的可行性, 为含油废水的处理提供更多的技术途径。

1 仪器装置及试剂材料

1.1 试验用水

试验含油废水配制: 将自来水、柴油及少量乳化剂混合, 加入适量硫酸钠, 在振荡器上振荡 30 min 后, 静止存放。取适量水样, 经石油醚萃取, 用紫外分光光度计在 225 nm 处测含油废水质量浓度为 $95.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

模拟试验用水为自来水, 其水质为 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 可溶盐 (阳离子主要为 Na^+ 、 K^+ 和微量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、阴离子主要为 Cl^- 、 HCO_3^-), pH 7.0。

1.2 主要试验仪器

SMC-30S 型脉冲电源, 河北恒威科技开发有限公司, 该脉冲电源可提供方波电流, 频率可调范围为 0~5 000 Hz, 占空比可调范围 0~1, 该电源对正向加电时间 – 断电时间 – 反向加电时间可随机设定; 电解池: 300 mL 烧杯; 电极: 碳棒, 直径分别为 0.6、0.8、1.0 cm。

UV-2450 型紫外可见分光光度计, 岛津 (苏州) 制作所。

1.3 试验装置

试验装置由脉冲电源、电解池 (下方放置恒温加热磁力搅拌器搅拌)、碳棒电极组成。

2 试验方法

连接电源与电解池中电极连线, 加入一定量含油废水, 补充一定质量分数的 Na_2SO_4 支持电解质, 调整有关参数, 开启脉冲电源及磁力搅拌器开关, 进行含油废水去除试验, 定时取样测定水中含油量, 计算去除率。电解过程主要考虑电解时间、电压、频率、占空比、电极间距、体系 pH 值、含盐量等主要影响因素, 做单因素优化试验。

3 实验结果分析

3.1 电解时间对电解处理效果的影响

控制电压 7 V, 频率 2 500 Hz, 占空比 50%, 电极间距 1.0 cm, 电极: 70 mm×20 mm, 0.5% Na_2SO_4 做电解质, 分别电解 10、20、30、40、60、90 min。取水样, 进行含油量测定。废水中油去除效果如图 1 所示。随电解时间增加, 油去除率呈上升趋势。电解前 50 min, 油去除率变化较快, 可达 65% 以上; 电解 50 min 以后, 去除率增加缓慢。可能原因是随

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40872163)

作者简介: 杨红斌 (1977 年生), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事环境工程、水土污染等方面的研究。E-mail: yanghb1997@xust.edu.cn

收稿日期: 2008-12-15

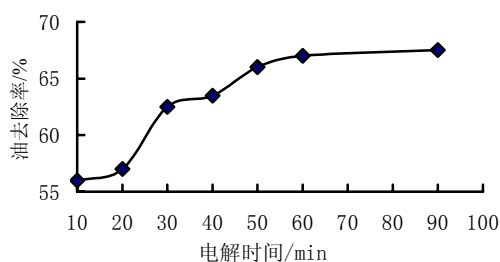


图1 电解时间对油去除率的影响

Fig.1 Effect of electrolysis time on removal rate

时间推移，铝电极表面生成一层表面膜阻碍电解反应发生，电极由活化状态变为钝化状态，电解效率增加缓慢。考虑电耗因素，以下试验电解时间选为30 min。

3.2 电压对电解处理效果的影响

试验了不同电压对电解处理效果的影响。电解处理效果如图2，油的去除率与电压关系密切，小于7 V时，去除率增长较快；电压增至7 V时，去除率达到62%；大于7 V时油去除率虽有提高，但增幅不大。试验还发现，电解时脉冲电源的输出平均电流随电压升高相应变大。当电流较小时，电解产生的铝离子量少，很难形成单核或多核铝，电解过程主要表现为中和乳化油或悬浮颗粒表面的电荷而产生凝聚。随电流增加，形成了大量的单核或多核铝，主要过程表现为卷扫和吸附架桥，同时阳极产生气泡增多，可以吸附电解过程中产生的凝聚絮团及水中的悬浮物等颗粒，从而使油的去除率增加。电压增大到一定程度时，油分子扩散到单位电极面积上越来越少，电解效率增加缓慢。

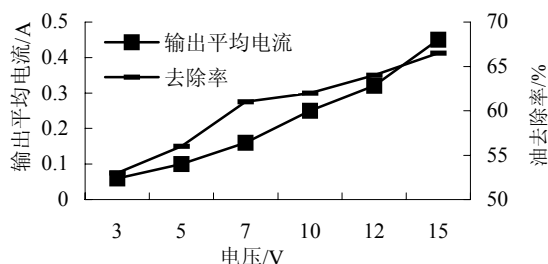


图2 电压对油去除率的影响

Fig.2 Effect of electrolysis voltage on removal rate

3.3 占空比对电解处理效果的影响

占空比是脉冲电解的重要参数之一，占空比对电解效果影响如图3，小于80%时，油的去除率随占空比增加呈上升趋势，大于80%时，电解效果有所下降。电源输出的平均电流则在占空比小于60%时呈上升趋势，大于60%时趋于平稳。这说明电解效果随占空比、电流增加而增加，但当导通时间过长时，接近直流电解效果，从而降低了油的去除率。占空比在60%~90%之间电解处理效果比较接近，确定最佳脉冲占空比为70%

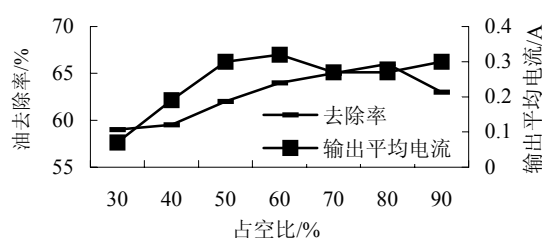


图3 占空比对油去除率的影响

Fig.3 Effect of duty cycle on removal rate

3.4 脉冲频率对电解处理效果的影响

脉冲频率对电解处理效果的影响如图4，频率小于1000 Hz，油的去除率增长较快，可达65%以上，大于1000 Hz时，去除率增长缓慢。频率改变时，电源输出的平均电流变化不大（除50 Hz外），说明高频率对电解效果、电能耗损影响不大，但实际运行过程中应考虑脉冲频率适宜值，频率过大，输出电流接近直流电，失去脉冲消除钝化的效果。

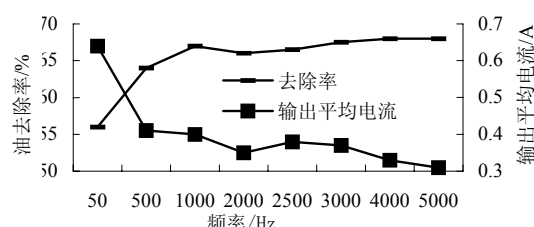


图4 脉冲频率对油去除率的影响

Fig.4 Effect of frequency on removal rate

3.5 Na₂SO₄对电解处理效果的影响

Na₂SO₄对电解处理效果的影响如图5，试验范围内，油的去除率随Na₂SO₄质量分数增加而增加，当Na₂SO₄质量分数为1.00%时，油的去除率达到69.2%。这说明适量增加电解质用量可以提高油去除率。

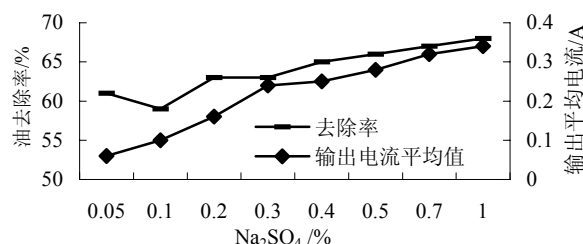


图5 电解质对油去除率的影响

Fig.5 Effect of concentration of Na₂SO₄ on removal rate

3.6 极板间距对电解处理效果的影响

电极间距在0.5~3.5 cm之间调整。随极板间距增加，油的去除率变化不大。电解过程中输出的平均电流如表1，随极板间距增加电源输出平均电流逐渐减小。这说明极板间距越小，电解时的耗电量越大，但是对油的去除率影响不大。

表1 不同极板间距所对应的输出电流
Table 1 The output current under different plate spacing

	极板间距/cm						
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
输出平均电流/A	0.35	0.24	0.22	0.22	0.25	0.19	0.17
电解现象	电压变动, 大量气泡	电压稳定, 少量气泡	轻微气泡	轻微气泡	轻微气泡	气泡开始增多	大量气泡

3.7 pH 对电解处理效果的影响

用稀 H₂SO₄ 和 NaOH 调整体系 pH 值分别进行试验。电解效果如图 6。小于 9 时, 电解效果增长缓慢, 大于 9 时, 油的去除率迅速上升, pH 为 12 时, 油去除率超过 80%, 说明 pH 对电解效果有一定影响, 另外试验还发现, 输出平均电流变化规律是由酸到碱先减小后增大, 且 pH 为 12 时, 杯底有白色絮状沉淀产生。碱性条件电解效果较好, 原因可能是碱性条件下 OH⁻与可溶性铝发生反应生成絮凝剂氢氧化铝聚合物, 提高了油的去除率。

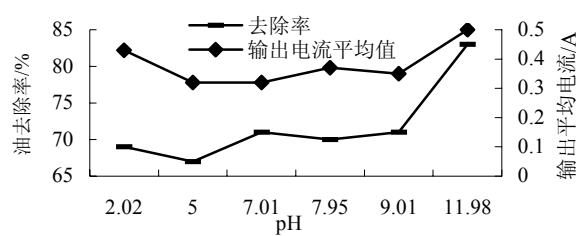


图 6 pH 值对油去除率的影响
Fig. 6 Effect of pH on removal rate

4 结论与建议

- (1) 低压脉冲电解技术有效地去除水溶液中石油污染组分, 电解 30 min 可使 95.0 mg·L⁻¹ 含油废水的油去除率在 65% 以上。
- (2) 油的去除率随电解时间、电压增加而增大。电解时间达到 50 min、电压大于 7 V 以后, 受油分子扩散浓度的影响而增加缓慢。
- (3) 占空比、脉冲频率大小决定电流导通时间而影响油的去除率, 占空比小于 80%, 电解频率小于 1 000 Hz 时, 去油效果增加明显。再增加其大小, 去油率变化不大, 说明适宜值即可发挥脉冲作用, 增加油去除率。
- (4) 极板间距对油的去除效果影响不大, 但间距过小时, 输出电流大, 耗电量增加。
- (5) 油去除率随 Na₂SO₄ 质量分数增加而增加, 适量增加电解质用量可以提高油去除率。
- (6) 体系 pH 值对电解效果影响较大, 强碱条件有较好的去油效果。

参考文献:

[1] 贺鸣雷, 张新胜, 陈银生. 脉冲电解处理废水的研究进展[J]. 河南化工, 2003, (5): 4-6.
HE Minglei, ZHANG Xinsheng, CHEN Yinsheng. Research Progress of Pulse-Electrolysis in Waste Water Treatment[J]. He nan Chemical Industry, 2003, (5): 4-6.

[2] 王恒勇. 论高频脉冲在化学处理废水中的应用[J]. 消费导刊, 2007, 7: 246.
WANG Hengyong. Consume Application of High-frequency pulse In Wastewater Treatment[J]. Guide, 2007, 7: 246.

[3] 陈彬, 朱又春, 李彦旭, 等. 废水脉冲电解处理节能高效的原因分析[J]. 环境工程学报, 2008, 2(1): 23-26.
CHEN Bin, ZHU Youchun, LI Yanxu, et al. Analysis of causes of energy conservation and high efficiency of pulse-electrolysis in wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(1): 23-26.

[4] 姜成春, 张佳发, 李继. 电化学方法现场产生 H₂O₂ 的影响因素及其废水处理应用[J]. 生态环境, 2006, 15(3): 503-508.
JIANG Chengchun, ZHANG Jiafa, LI Ji. Influencing factors and application in wastewater treatment of H₂O₂ generated electro-chemically in situ[J]. Ecology and Environment, 2006, 15(3): 503-508.

[5] 龙森, 李胜利, 赵坤, 等. 高压脉冲放电处理焦化废水的研究[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 253-256.
LONG Miao, LI Shengli, ZHAO Kun, et al. Laboratory study on coking wastewater with high voltage pulse discharge plasma[J]. Ecology and Environment, 2006, 15(2): 253-256.

[6] 张伟方, 罗亚田. 脉冲电絮凝在废水处理中的应用[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(7): 31-34.
ZHANG Weifang, LUO Yatian. Application of Pulse-electrocoagulation In Wastewater Treatment[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2006, 35(7): 31-34.

[7] GURSES A, YALCIN M, DOGAR C. Electro-coagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables[J]. Waste Management, 2002, 22(5): 491-449.

[8] KOBAYASHI M, CAN O T, BAYRAMOGLU M. Treatment of textile wastewaters by electro- coagulation using iron and aluminum electrodes[J]. Journal of hazardous Materials, 2003, 100(1/3): 163-178.

[9] 崔龙哲, 李立忠, 吴桂萍, 等. 电解法处理酵母废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 90-91.
CUI Longzhe, LI Lizhong, WU Guiping, et al. Study on Electrolysis Treatment of Zymogenic Wastewater[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 28(4): 90-91.

[10] RAJKUMAR D, PALANIVELU K. Electrochemical treatment of industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, B113: 123-129.

[11] 张翼, 于婷, 毕永慧, 等. 含油废水处理方法研究进展[J]. 化工进

- 展, 2008, 27(8): 1155-1161.
- ZHANG Yi, YU Ting, BI Yonghui, et al. Progress of oily wastewater treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(8): 1155-1161.
- [12] 涂文锋. 含油废水处理的电凝聚气浮技术研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2005: 64.
- TU Wenfeng. Study on Electro-coagulation Flotation Technology in Oil-Wastewater Treatment[D]. Nan Chang: Nan Chang University, 2005: 64.
- [13] 吴建东. 基于热刺激电流的高压脉冲下聚酰亚胺膜绝缘老化研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2008: 69.
- WU Jiandong. Study on Aging of Polyimide Film Insulation under High Pulse Voltage Based on Thermally Stimulated Current[D]. ChengDu: Southwest Jiaotong University, 2008: 69.

The influence factors for the treatment of oil-bearing wastewater by means of low-voltage pulse electrolysis with Aluminum electrode

Yang Hongbin^{1,2}, Jing Xiuyan¹, Yang Zeyuan²

1. College of Geology and Environmental Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Scholl of Environ Science & Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China

Abstract: The high-voltage pulse power goes against industrial application because of its large electricity consumption and high insulation requirement to reactors. To reduce electricity consumption and electrode loss, the main influence factors of oil removal from oil-bearing wastewater, which include electrolysis time, voltage, pulse frequency, duty cycle, electrode distance, pH and electrolyte concentration, had been examined and analyzed. The results showed that removal rate for 95.0 mg·L⁻¹ oily wastewater exceeded 65%, and electrolytic effect got better with electrolysis time prolonging and electrolysis-voltage increasing, but the growth got slower under the conditions of higher than 7V voltage after 50 minutes because of oil molecular diffusion. To increase amount of electrolyte can not only eliminate passivation effects, but also enhance electrolysis. PH impacted on electrolysis greatly, and electrolysis effect under alkali condition was better than acidic condition. Appropriately to increase electrolyte concentration benefited to improve oil removal rate. However, electrode distance mainly affected electricity consumption, which increased with its distance decreasing.

Key words: Low-voltage pulse electrolysis; oil-bearing wastewater; Al electrode