

2006-05-28

## Compare of the Behavior of Different Sloth Filler Bipolar Packed Bed Cell in the Treatment of Sodium p-nitro-phenolate

Shi-yuan GUO

Ai-li ZHANG

Ji-ti ZHOU

---

### Recommended Citation

Shi-yuan GUO, Ai-li ZHANG, Ji-ti ZHOU. Compare of the Behavior of Different Sloth Filler Bipolar Packed Bed Cell in the Treatment of Sodium p-nitro-phenolate[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(2): 165-169.

DOI: 10.61558/2993-074X.1716

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss2/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2006) 02-0165-05

# 不同惰性填料复极性固定床电解槽处理 对硝基酚钠废水行为比较

郭士元\*, 张爱丽, 周集体

(大连理工大学环境与生命学院, 辽宁大连 116023)

**摘要:** 分别以磺化煤、果壳、PVC 塑料、回收旧塑料等 4 种密度与活性炭相当的惰性填料替代工程上广泛使用的石英砂, 结合适当的反冲洗解决复极性固定床电解槽 (BPBC, bipolar packed bed cell) 存在的电极污染及填料分层问题, 并以含有对硝基酚钠的废水降解实验考察其应用的可行性。结果表明, 以回收旧塑料及磺化煤作为填料的 BPBC 处理效果优于石英砂的, 而果壳、PVC 塑料的与石英砂的处理效果相当。反冲洗后, 以磺化煤、果壳、PVC 塑料和回收旧塑料作填料的电解槽再生率均大于石英砂的。

**关键词:** 复极性固定床电解槽 (BPBC); 惰性填料; 反冲洗; 对硝基酚钠

**中图分类号:** TQ150.9, X788

**文献标识码:** A

复极性固定床电解槽 (BPBC) 是传统二维平板电极电解槽的改进和发展, 它是在二维电极的两主极板间填充某种导电颗粒, 并于导电颗粒间充填非导电材料, 以使导电颗粒相互分隔, 由于 BPBC 的电极表面拥有比传统二维电极更大的比表面积, 每个复极单元的间距小, 有利于传质, 因而具有更高的电流效率。

向 BPBC 填充的导电粒子均是导电性较好的物质, 如金属颗粒、石墨颗粒、活性炭等, 其中, 以活性炭的效果最好<sup>[1]</sup>, 应用也最广泛。绝缘粒子目前工程上应用最多的是石英砂。石英砂的绝缘性能很好, 用它以使活性炭粒子分离开, 可防止出现短路电流。然而由于活性炭与石英砂的密度相差较大, 经长时间运行后, 难免导致两者分层, 反而容易产生短路电流, 导致电流效率下降。为了解决填料的分层问题, 研究者做了一些新的尝试, 如用绝缘材料涂膜活性炭作为绝缘粒子来代替石英砂<sup>[1]</sup>。但由于活性炭表面疏松以致涂膜与活性炭接合不牢固, 易于脱落而失效。

BPBC 长期运行后, 污水中的悬浮物、有机污染物及其转化物往往会吸附或沉淀在电极表面, 导致电极污染, 电流效率随之下降。这可以通过定期

的反冲洗来解决, 但反冲洗又会加速填料的分层。

为此, 本文设想采取减小导电粒子与绝缘粒子密度差的办法, 同时配合适当的反冲洗来解决以上问题。并以硝基酚钠废水的处理实验结果比较各种绝缘填料应用的可行性。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验装置

复极性固定床电解槽实验装置流程如图 1。其中, BPBC 反应器由有机玻璃制成, 阴极、阳极均为石墨电极, 两极板相距 9cm, 各惰性填料与活性炭均按 2:1 (体积比) 混合, 装填体积为 300 mL; 活性炭及惰性填料实验前用原水 (对硝基酚钠废水) 饱和。电源为直流稳压电源。气泵用于反冲洗。

### 1.2 实验材料

活性炭、石英砂、磺化煤、果壳、PVC 塑料、回收旧塑料等各填料的实测湿真密度依次为  $1.24 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $2.60 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $1.39 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $1.21 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $1.31 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $1.26 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

本实验用的对硝基酚钠废水来自某化工厂, 实验时, 用自来水将其稀释至 COD 约为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值为 10~11, 以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为支持电解质。

收稿日期: 2005-10-16, 修订日期: 2005-11-22 \* 通讯作者, Tel: (86-411) 84700804, E-mail: temple 718900@yahoo.com.cn

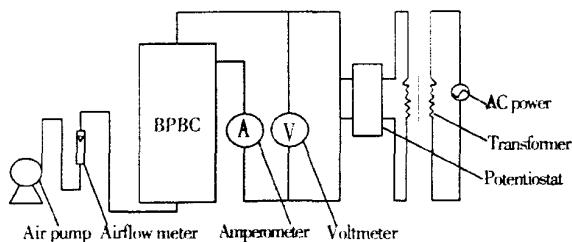


图 1 复极性固定床电解槽实验流程图

Fig 1 Experimental flow chart of the bipolar packed bed cell

COD是指在一定条件下,用强氧化剂处理水样时消耗的氧化剂量,称为化学耗氧量,简称为 COD,它可以反映水体受还原性物质污染的程度.

### 1.3 实验方法

#### 1)填料的溶出实验

用去离子水配制浓度为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液,在 BPBC电压  $30 \text{ V}$ 下电解,这里向 BPBC填充的活性炭和惰性填料均为未经原水饱和过的新鲜填料,分别测定各种填料的出水 COD 值.

#### 2)电解工艺条件实验

改变槽电压、电解时间、支持电解质浓度及初始 pH值,分别测定原水在使用不同惰性填料和不同实验条件下电解后出水 COD 值.

#### 3)反冲洗实验

对石墨主极板,先用自来水清洗干净,晾干后再用砂纸打磨,粒子电极采用水气联合反冲洗.

### 1.4 分析及计算方法

在微波消解的条件下,以重铬酸钾作为氧化剂测定各水样的 COD 值,算式如下:

$$\text{COD 去除率} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \quad (1)$$

$\text{COD}_0$ —原水 COD 值,  $\text{COD}_t$ —出水 COD 值

$$L = \frac{U_t / 1000}{(\text{COD}_0 - \text{COD}_t) \cdot Q \cdot t} \quad (2)$$

式中,  $L$ —电耗 ( $\text{kWh/kg COD}$ ),  $U$ —电压 ( $\text{V}$ ),  $I$ —电流 ( $\text{A}$ ),  $Q$ —流量 ( $\text{m}^3/\text{h}$ ),  $t$ —电解时间 ( $\text{h}$ )

$$\text{反冲洗再生率} = \frac{\text{反冲洗后 COD 去除率}}{\text{反冲洗前 COD 去除率}} \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 填料的溶出

电解过程中填料本身会脱落一些成分,称为填

料的溶出,这对电解效果有一定的影响,图 2 示出不同填料电解溶出随电解时间的变化.

结果显示,在电压  $30 \text{ V}$ ,盐度  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,石英砂、磺化煤、PVC塑料、回收旧塑料的溶出均很小,仅有果壳的溶出较大,且随着电解时间的延长而增加.

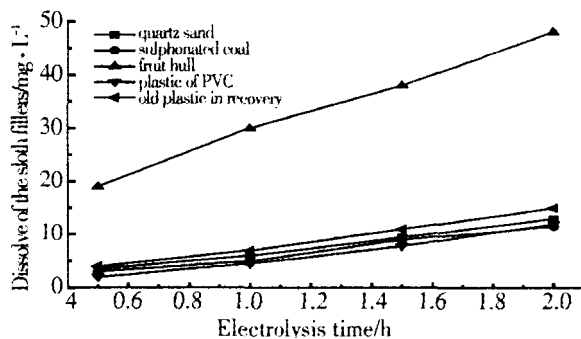


图 2 填料溶出随电解时间变化曲线

Fig 2 Variation of dissolve of sloth fillers with electrolysis time experimental condition: voltage:  $30 \text{ V}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration:  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH, 7

### 2.2 电解时间对电解效果的影响

调节电解槽进水水量,改变对硝基酚钠废水的电解时间,取不同时间下、填充不同填料的反应器出水水样,测其 COD,结果如图 3 所示.

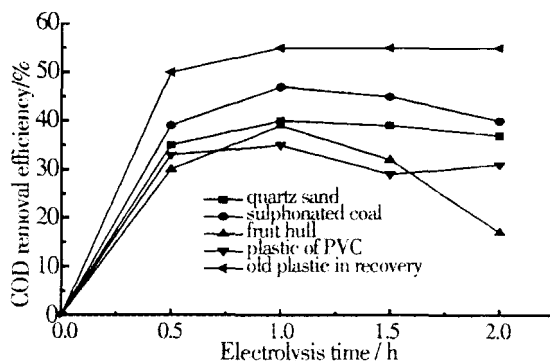


图 3 电解时间对硝基酚钠废水 COD 去除率的影响

Fig 3 Effect of electrolysis time on the COD removal efficiency of sodium p-nitro-phenolate waste water experimental condition: voltage,  $30 \text{ V}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration,  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH, 10.5

实验表明,大体上以回收旧塑料作填料的电解效果最佳,磺化煤次之,其余 3 种填料效果相当,再者,随着电解时间的延长,以上 5 种填料的电解时

间均以 1h 效果最好,对石英砂、PVC 塑料和回收旧塑料,其电解时间大于 1 h 之后 COD 去除率变化不大;而磺化煤、果壳则在 1h 之后,随电解时间的延长而降低。倘如,电解时间太长,则出水颜色加深,絮体也增加,猜想是此时电解产物中的聚合物增多,包住了活性炭,影响了它对底物的吸附,从而降低了去除效果;就果壳而言,由于电解时间越长,其溶出越大,也影响了电解效果。

### 2.3 电解电压对电解效果的影响

实验表明:电解电压对 COD 去除率有较大影响,大体上以回收旧塑料作填料的对废水处理效果仍是最好,磺化煤次之,其余 3 种效果相当。图 4 显示,各种填料的 COD 去除率都在 30 V 下电解达到最佳,之后下降。从实验现象看,原因和上述电解时间的影响是相同的,即电压过大,吸附在活性炭上的聚合物增加,从而影响了电解效果。

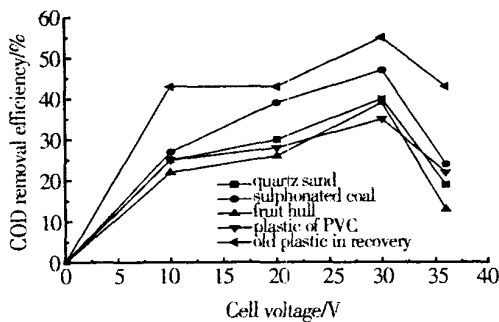


图 4 电解电压对硝基酚钠废水 COD 去除率的影响  
 Fig 4 Influence of cell voltage on the COD removal efficiency of Sodium p-nitro phenolate experimental condition: electrolysis time 1 h;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH, 10.5

### 2.4 支持电解质浓度对电解效果的影响

图 5 示出,以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作支持电解质使用不同的惰性填料于 BPBC 处理对硝基酚钠废水的出水 COD 去除率随  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的变化。

通常增加支持电解质的浓度虽可以提高溶液的电导率,但此处,过浓的支持电解质又会引起其它离子大量吸附在电极表面,从而阻碍活性炭对底物的吸附以及羟基自由基乃至过氧化氢的电极反应,导致底物去除率的降低。

### 2.5 初始 pH 值对电解效果的影响

用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节电解液的初始 pH 值,测定使用

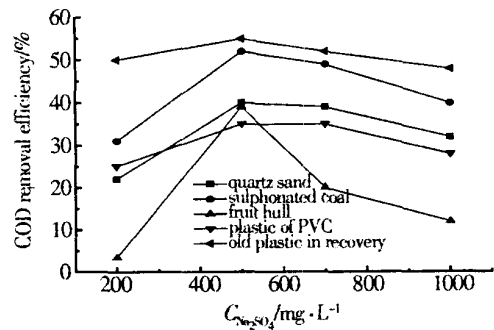


图 5 支持电解质浓度对硝基酚钠废水 COD 去除率的影响

Fig 5 Influence of concentration of supporting electrolyte on the COD removal efficiency of sodium p-nitrophenolate experimental condition: cell voltage, 30V; electrolysis time, 1h; pH, 10.5

不同的填料于 BPBC 处理对硝基酚钠废水的出水水样 COD 去除率随 pH 变化,结果如图 6 所示。

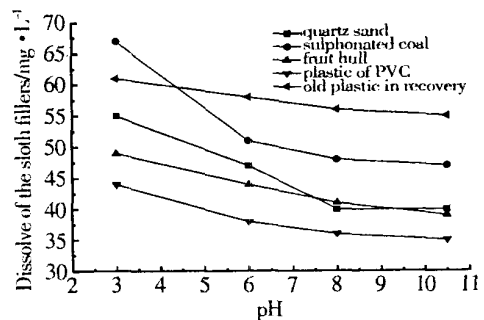


图 6 pH 对 COD 去除率的影响

Fig 6 Influence of pH on the COD removal efficiency experimental condition: cell voltage, 30V; electrolysis time, 1h;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

如图可见, COD 的去除率随电解液酸性的增加而略有上升的,其主要原因如下:

- 1) 在高 pH 值 (碱性) 条件下,电解的最终产物是碳酸盐和重碳酸盐,它们是  $\text{OH} \cdot$  的主要消耗者。又因电解过程中产生的  $\text{OH} \cdot$  具有较高的氧化还原电位,使其在电解过程中对污染物的降解起至关重要的作用<sup>[2-3]</sup>。
- 2) 电极表面在碱性条件下比在酸性条件下更容易钝化<sup>[4]</sup>。
- 3) 溶液中,阳极更容易发生析氧反应,从而降低了对硝基酚钠在阳极表面的降解反应<sup>[5]</sup>。

表 1 不同填料 BPBC单位 COD去除率能耗

Tab 1 Energy consumption of unit COD removal efficiency for different filler BPBC

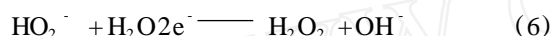
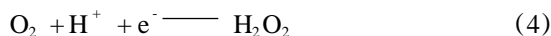
Sloth filler of the BPBC	Quartz sand	Sulphonated coal	Fruit hull	Plastic of PVC	Old plastic in recovery
Power resume/(kWh/kg COD)	156.6	136.5	285.4	140.1	90.3

表 2 不同填料 BPBC反冲洗后再生率

Tab 2 Regeneration ratio of different filler BPBC after backwashing

Sloth filler of the BPBC	Quartz sand	Sulphonated coal	Fruit hull	Plastic of PVC	Old plastic in recovery
Regeneration ratio/%	0.75	0.89	1.10	0.86	0.87

4)在酸性条件下,有利于阴极发生过氧化氢生成的电化学反应<sup>[5]</sup>,即:



## 2.6 不同填料电解槽的能耗

在电解电压 30 V,支持电解质浓度 500 mg · L<sup>-1</sup>,电解时间 1h及初始 pH值为 10.5的条件下,使用不同填料于 BPBC处理对硝基酚钠废水,与其对应的每电解槽之单位 COD去除率能耗如表 1所示。

如表可见,以果壳作填料的电解槽能耗最大,主要是由于其通电电流较其它电解槽的要大许多,而以回收旧塑料作填料的电解槽最小,除其 COD的去除率比其它填料的高外,通电电流小也是它的优势。

## 2.7 电解槽的反冲洗

BPBC经运行一段时间后,不论是使用什么样的填料,均会出现不同程度的电流下降以及 COD去除率降低的现象,猜想这是由于电极污染造成的,为此,可将运行后的电解槽进行反冲洗,冲洗后的分层情况以再生率评估。

表 2示出,经过反冲洗后,以石英砂、磺化煤、PVC塑料、回收旧塑料等分别作填料的电解槽再生率均小于 1,其中,又以石英砂的为最低,这主要是由于反冲洗过程导致的填料分层引起的。而以果壳作填料的电解槽再生率则大于 1,原因可能是在长期的运行过程中,果壳本身的溶出逐渐减小,从而降低了对电解出水的影响。

## 4 结 论

1)在不同的电解电压、电解时间、初始盐浓度和初始 pH值条件下以回收旧塑料作填料于 BPBC电解处理对硝基酚钠废水 COD的去除效果最优,磺化煤次之;而石英砂、果壳和 PVC塑料三者相当,均较差。其中,装有果壳的电解槽 COD去除效果差与其较大的溶出有关。

2)去除单位 COD的能耗以回收旧塑料作填料的电解槽最低,而以磺化煤和 PVC塑料作填料的电解槽能耗各略小于石英砂的;以果壳作填料的电解槽,由于其槽电流大,导致能耗也比使用其他填料的电解槽大许多。

3)BPBC经槽运行一段时间反冲洗后,以石英砂为填料的电解槽的再生率最差,而果壳经过长期运行,其溶出逐渐降低,减小对出水的影响,导致以它作为填料的电解槽再生率大于 1。

## 参考文献 (References):

- [1] Zhou Kanghan (周抗寒), Zhou Ding (周定). Promoting the electrolysis of bipolar electrolyser by adding a coated activated carbon [J]. Environmental Science, 1994, 15 (2): 38 ~ 40.
- [2] Boncz M A, Bruning H, Rulken W. H. et al Kinetic and mechanistic aspects of the oxidation of chlorophenols by ozone [J]. Water Science and Technology, 1997, 35 (4): 65 ~ 72.
- [3] Brezonik P, Fulkenson-brekken J. Nitrate-induced photolysis in natural waters: controls in concentration of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 3004

~ 3010

[4] Comninellis C, Pulgerin C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment [ J ]. Journal Appl Electrochem, 1991, 21: 703 ~ 708

[5] Cui Yanping(崔艳萍), Yang Changzhu(杨昌柱). Study on degradation of phenol wastewater by bipolar three-dimensional electrode [ J ]. Energy Environment Protection, 2004, 18( 1 ): 23 ~ 26

## Compare of the Behavior of Different Sloth Filler Bipolar Packed Bed Cell in the Treatment of Sodium p-nitro-phenolate

GUO Shi-yuan\* , ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti

( Institute of Environmental Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China )

**Abstract:** Making use of sulfonated coal, fruit hull, plastic of PVC, old plastic in recovery, four kinds of sloth fillers which densities are equal to active carbon to substitute quartz sand which are applied in project extensively. And link with appropriate backwashing to resolve the problem of electrodes pollution and &lamination of the fillers in the bipolar packed bed cell. Then via the treatment of the waste water that contains sodium p-nitro-phenolate to investigate the possibility of application. The results are as follow. There are better resuk for the reactors packed with old plastics in recovery and sulfonated coal than the one filled with quartz sand, and the results of the reactors filled with fruit hull and plastics of PVC are equal to it. After backwashing, the regeneration ratio of the reactors filled with sulfonated coal, fruit hull, plastic of PVC and old plastic in recovery are all bigger than the one filled with quartz sand.

**Key words:** Bipolar pached bed cell(BPBC) , Sloth filler, Anti rinse, Sodium p-nitro-phenolate