

2006-11-28

## Deep Treatment of Pulping Wastewater Using Three Phase Fluidized Bed Electrode Reactor

Dan WU

---

### Recommended Citation

Dan WU. Deep Treatment of Pulping Wastewater Using Three Phase Fluidized Bed Electrode Reactor[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(4): 412-415.

DOI: 10.61558/2993-074X.1763

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss4/12>

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.

# 三相流化床电极反应器深度处理制浆废水

吴 丹<sup>1\*</sup>, 史启才<sup>1</sup>, 周集体<sup>2</sup>, 贾保军<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116012; 2 大连理工大学 环境与生命学院, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 应用三相流化床电极反应器(新型电化学反应器)处理制浆废水. 研究了曝气量、槽电压、溶液 pH 值及  $\text{FeSO}_4$  浓度等因素对电解效果的影响. 结果表明, 该反应器深度处理制浆废水的最佳工艺条件为: 槽电压 20 V, 曝气量为  $0.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $\text{FeSO}_4$  浓度为  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值 2.5, 反应时间为 90 min 时 COD 去除率为 70.1%.

**关键词:** 三相流化床电极; 活性炭; 制浆废水

**中图分类号:** TQ 150, X788

**文献标识码:** A

制浆造纸环境污染严重, 就国内而言, 其废水排放量即占全国污水排放总量的 1/6. 造纸工业废水的深度处理, 可使处理后的废水部分或全部循环利用, 达到降低成本、减少污染、保护环境、节约用水的目的.

最早提出电化学废水处理技术的是在 20 世纪 40 年代, 但因当时电力缺乏, 成本较高, 因此发展缓慢. 近年来, 随着电力工业的迅速发展, 人们对环境保护的要求日益提高, 电解法水处理技术因其具有其它方法难以比拟的优越性而引起广大环保工作者的很大兴趣. 早期的研究多集中于重金属离子的回收<sup>[1]</sup>等方面. 近年来, 电化学法用于去除废水中的有机物逐渐成为研究热点<sup>[2]</sup>. 与此同时, 电化学处理技术在反应器的结构形式上也有很大的创新, 从以前的二维平板电极发展到如今的三维粒子电极<sup>[3]</sup>, 这些研究使得电化学技术在工程应用领域迈进了一大步.

本文采用的三相流化床电极反应器是一种新型的电化学反应器, 它是在三维固定床电极基础上改进而来的. 结合了吸附、表面催化、氧化还原等多种过程, 从而大大提高废水的处理效果, 但国内外有关三相流化床反应器的研究甚少. 本文首先应用这种方法处理制浆废水, 并考察了该反应器深度处理造纸废水的多种影响因素, 取得较为满意的

效果.

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验装置与水样

三相流化床实验装置如图 1 所示, 其主体由反应器的槽体、主电极和三维电极组成. 电解槽用有机玻璃制成, 槽内有效容积为  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ . 主电极为 10 mm 厚的石墨板, 极板间距 100 mm. 三维粒子电极材料使用颗粒活性炭. 气泵从电解槽底部向槽内曝气并通过布气板使气泡均匀分散. 供电方式为恒电压法.

废水水样取自河南某造纸厂棉浆黑液处理的二级出水. 水质: pH 8.63,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  约  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 电导率  $500 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  左右.

### 1.2 仪器、试剂及检测方法

WMX 微波密封消解 COD 速测仪 (广东格兰仕); PHS-25 型酸度计 (上海伟业);

98% 浓硫酸 (化学纯), 氢氧化钠, 重铬酸钾, 七水硫酸亚铁, 硫酸银, 均为分析纯.

$\text{COD}_{\text{Cr}}$  用微波消解法测定; pH 值由酸度计测定.

### 1.3 实验方法

电解实验前活性炭的预处理: 将颗粒活性炭用水煮 1 h 后洗净, 于烘箱中  $105^\circ\text{C}$  烘 24 h, 使用之

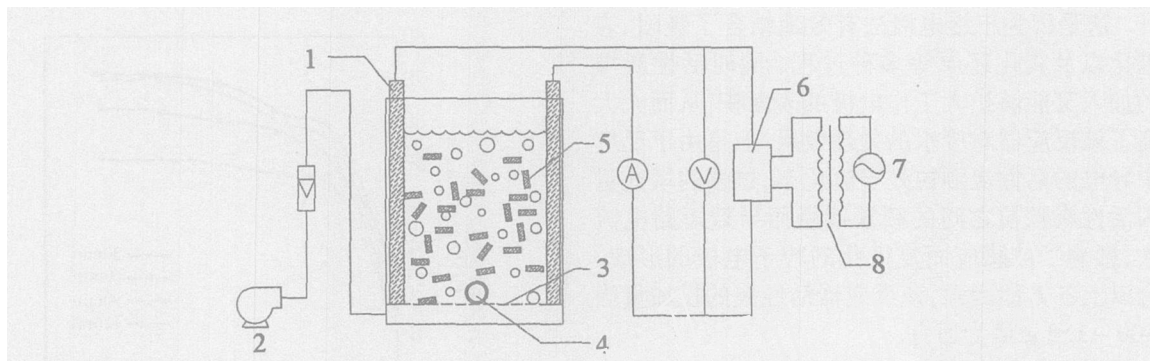


图 1 三相流化床电极反应器实验装置示意图

Fig 1 Diagram of the three phase fluidized bed electrode reactor

- 1) graphite electrode, 2) air supply, 3) air distribute, 4) water-spout,
- 5) activated carbon grains electrode, 6) AC-DC switch, 7) AC power supply, 8) Booster

前用未处理的废水预吸附平衡。

静态间歇式实验,按给定实验条件,每隔一定时间取样分析,以 COD 去除率作为评价指标考察该反应器对纸浆废水的处理效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 槽电压对 COD 去除率的影响

图 2 示出在活性炭填充量为 50 g,曝气量为  $0.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,未调节进水 pH 值的条件下,不同槽电压对电解效果的影响。

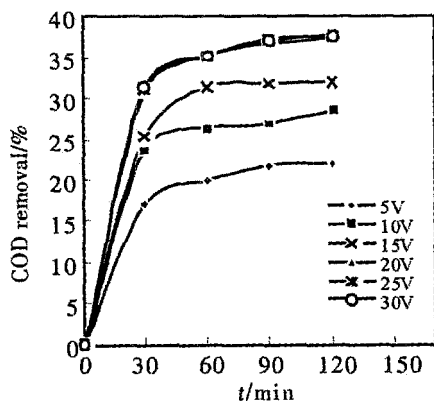


图 2 三相流化床电极反应器槽电压对 COD 的去除率的影响

Fig 2 Influence of cell voltage on the COD removal efficiency by using three phase fluidized bed electrode reactor

由图 2 可见,当槽电压于 0 ~ 20 V 之间变化时,随着槽压的升高,COD 去除率也明显的升高。

此处外加电压是电解反应的驱动力,电解时,如电极板电位和感应的粒子电极电位与其周边溶液的电位差越大,则电解反应推动力就越大<sup>[4]</sup>。至槽电压超过 20 V 时,可能是由于过高的电解电压使得副反应明显增加,从而影响了有机物的降解,造成 COD 的去除率继续变化不大。据此本文选择 20 V 作为最佳的操作槽电压。

### 2.2 活性炭填充量对 COD 去除率的影响

在槽电压 20 V,曝气量为  $0.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,进水 pH 值 2.5 左右的条件下,不同活性炭填充量对电解效果的影响如图 3 所示。可以看出,当活性炭投加量为零时,该反应器相当于传统的二维平板电极反应器,其处理效果低于 20%。但如投入一定量的活性炭构成三维电极,则废水 COD 的去除率明显上升。

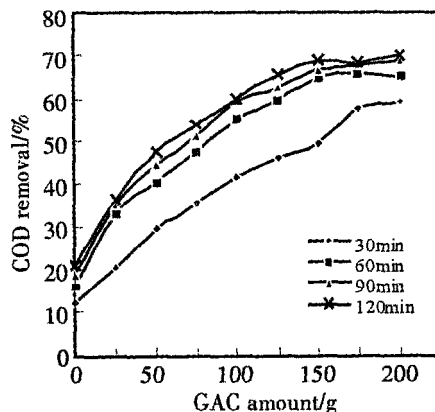


图 3 三相流化床电极反应器活性炭填充量对 COD 去除率的影响

Fig 3 Influence of GAC amount in the three phase fluidized bed electrode reactor on the COD removal efficiency

这是因为三维电极法有效地结合了吸附、表面催化以及氧化还原等多种过程。同时活性炭填料的加入又能够扩大工作电极的表面积,从而大大提高了该反应器对废水的处理效果。但是由于反应器中导电的活性炭颗粒处于流化态,过多的填充量会因活性炭颗粒之间的频繁接触而导致短路电流增大,影响了被感应而复极化的粒子电极的形成。综合以上各方面因素,该反应器活性炭的投加量当以 100~150 g 最为适宜。

### 2.3 曝气量对 COD 去除率的影响

电解过程中,由气泵向反应器内曝气,见图 1。曝气主要有如下 4 个作用:(1)使活性炭颗粒处于流动、分散态,在高梯度电场下被感应形成复极化粒子电极;(2)强化了传质过程;(3)气泡的冲刷作用,减少电解产物在电极表面积累,有效地预防电极的钝化;(4)向体系提供充足的氧气,溶液中过量的氧可在工作电极或阴极上发生还原反应转变为强氧化剂(如过氧化氢等)<sup>[5]</sup>,从而起了间接氧化污染物的作用。

图 4 示出,在槽电压 20 V,活性炭填充量 150 g,进水 pH 值约为 2.5 条件下,曝气量对电解效果的影响。如图,COD 的去除率随曝气量的增加而增加,但是当曝气量增至  $0.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  后,继续增大气量,COD 去除率上增的幅度趋于平缓。原因可能是:曝气既能提高溶液中反应物的传质速率,也可增加溶解氧浓度促进氧在阴极还原生成过氧化氢使有机物被氧化。此外,还可以提高活性炭的流化率,故 COD 去除率随曝气量的增加而增加。但如曝气量增大到一定程度后,溶解氧以及活性炭的流化率都分别趋于恒定,废水 COD 的去除率也趋于平稳。

### 2.4 初始 pH 值对 COD 去除率的影响

图 5 示出用硫酸和氢氧化钠调节废水的 pH 值在槽电压为 20 V,活性炭的填充量为 150 g,曝气量为  $0.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  条件下,不同进水 pH 值对废水处理效果的影响。

如图可见,制浆废水在碱性条件下的处理效果极差。酸性条件(pH 为 1.61~7)下,随着 pH 的降低 COD 的去除率不断升高;但如 pH = 1.61,则 COD 的去除率反而随 pH 的减小而下降。这可能是此时阴极的析氢反应成为主要的竞争反应,导致有机物的降解效率下降。从图 5 看,尽管当 pH 值为 1.61 时,电解废水具有最高的去除率,但是过低的 pH 将给实际应用带来了很大的困难,而且 pH 值越低,槽电流就越大,能耗随之增加。参照实验

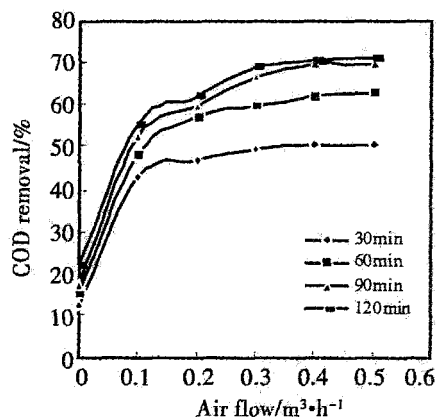


图 4 三相流化床电极反应器曝气量对 COD 去除率的影响

Fig 4 Influence of airflow in the three phase fluidized bed electrode reactor on the COD removal efficiency

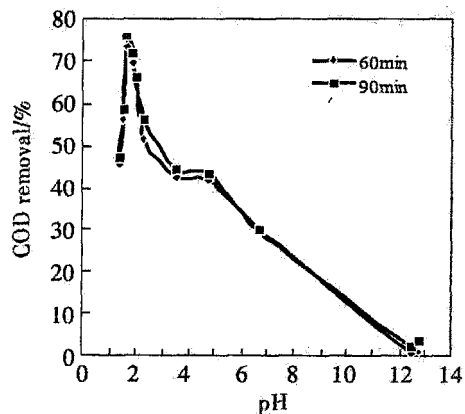


图 5 三相流化床电极反应器进水 pH 对 COD 去除率的影响

Fig 5 Effect of pH in the three phase fluidized bed electrode reactor on the COD removal efficiency

数据分析,本法废水处理选取以 pH 为 2.5,效果较为满意。

### 2.5 $\text{FeSO}_4$ 浓度对 COD 去除率的影响

如于电解时加入  $\text{FeSO}_4$  作为均相催化剂,利用  $\text{Fe}^{2+}$  与阴极产生的过氧化氢构成 Fenton 试剂,则可进一步提高废水处理效率。Fenton 试剂的催化机理为: $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解,产生  $\cdot\text{OH}$  自由基<sup>[6]</sup>。 $\cdot\text{OH}$  的强氧化能力可使溶液中的有机物被迅速氧化降解,从而提高废水的处理效率。

图 6 示出活性炭投加量为 150 g,槽电压 20 V,进水 pH 值为 2.5,不同  $\text{FeSO}_4$  浓度对于电解效果的影响。

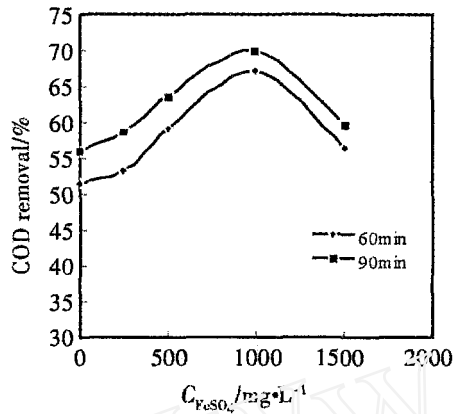


图 6  $FeSO_4$ 浓度对 COD 去除率的影响

Fig 6 Effect of  $FeSO_4$  concentration on the COD removal efficiency

由图可见,在  $FeSO_4$ 投加量为  $0 \sim 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,COD去除率乃随  $FeSO_4$ 投加量的增加而不断升高,过量之后 COD 的去除率反而有所下降.这可能是由于过量的  $FeSO_4$ 不但不能起到催化作用,反而由于它自身的还原性而影响了废水的处理效果.

### 3 结 论

应用三相流化床反应器深度处理造纸废水,最佳工艺条件是:槽电压 20 V,进水 pH 值 2.5,硫

酸亚铁浓度为  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,曝气量为  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在最佳条件下电解 90 min, COD 去除率为 70.1%.

### 参考文献 (References):

- [1] Leddy J J. Industrial Electrochemistry, in: Electrochemistry, Past and Present[M]. Washington DC: America Chemical Society, 1989. 478.
- [2] Wu Xingwu (吴星五), Zhao Guohua (赵国华), Gao Tingyao (高廷耀). New technique of electrochemical water treatment-electrocatalytic oxidation of bio-refractory organism[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20: 80 ~ 84.
- [3] Xiong Yingjian (熊英健), Fan Juan (范娟), Zhu Xihai (朱锡海). Progress and prospect of research in three dimension electrode[J]. Industrial Water Treatment, 1998, 18(1): 5 ~ 8.
- [4] Zhou Kanghan (周抗寒), Zhou Ding (周定). Potential distribution in a bipolar packed bed electrolyser[J]. Environmental Chemistry, 1994, 13(4), 318 ~ 322.
- [5] Yeager E. Electrocatalysts for  $O_2$  reduction[J]. Electrochem. Acta, 1984, 29: 1527 ~ 1537.
- [6] Brillas E, Sauleda R, Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton, and peroxi-coagulation processes[J]. Electrochem Soc., 1998, 145: 759 ~ 765.

## Deep Treatment of Pulping Wastewater Using Three Phase Fluidized Bed Electrode Reactor

WU Dan<sup>1\*</sup>, SHI Qi-cai<sup>1</sup>, ZHOU Ji-ti<sup>2</sup>, JIA Bao-jun<sup>2</sup>

- (1. College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China,
2. School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China)

**Abstract:** Treatment of pulping wastewater by using a novel electrochemical reactor, i.e. the three phase fluidized bed electrode reactor were investigated. The effects of air flow rate, applied voltage, pH value and  $FeSO_4$  concentration on electrolysis efficiency were investigated. It was clearly shown that the 20 V of voltage,  $0.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  of air flow rate,  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  of  $FeSO_4$  concentration and pH 2.5 were its best conditions. COD removal could be 70.1% under these conditions.

**Key words:** Three phase fluidized bed electrode, Activated carbon, Pulping wastewater