

纸浆碱处理段废水的电化学降解研究*



刘乐文, 欧义芳, 黄秋莲

(中国科学院 广州化学研究所纤维素化学开放研究实验室, 广东 广州 510650)

LIU L W

摘 要: 用硅碳棒作为阳极, 不锈钢网为阴极对纸浆氯漂碱处理段废水进行电氧化反应。结果表明: 电解过程中 pH 值先升高后降低, 电导率先降低后升高, 废水色度和 COD 值在开始处理阶段会下降很大, pH 值对色度降低的影响不大。同时通过紫外光谱图也表明硅碳棒降解废水是有一定的效果。

关键词: 硅碳棒; 电化学; 纸浆碱处理废水

中图分类号: X793

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)02-0051-03

现今我国很多的造纸公司仍然采用含氯漂白方法进行纸浆的漂白, 由于纸浆含氯漂白废水中含有大量的氯化木质素和其它的氯化有机物, 使废水有很大的污染特性, 其污染特点是: 色度高、毒性强、COD(化学耗氧量)值大^[1]。所以纸浆含氯漂白的废水在排放之前要经过处理, 才会减少对人类的生活带来危害。

对于含氯漂白废水的处理, 有许多技术已经使用或者提出过, 如: 活性炭吸附、膜分离技术、生物降解技术、紫外光氧化和一般的化学氧化^[2]。选择废水处理方法的关键是其经济适用性、易控制、高效性。因为电化学方法具有高效性和易于控制, 现在已引起废水处理界的关注。本研究尝试用硅碳棒作为阳极材料, 通过电解作用处理纸浆含氯漂白废水, 考察了电化学过程中色度、COD、pH 值、电导率、紫外吸收的变化, 同时对 pH 值是否影响电解过程中色度的变化进行了初步的探讨。

1 实验部分

1.1 电极材料的准备

硅碳棒, 取直径为 4 cm、长为 15 cm 的短棒。

1.2 实验用废水

由湖南岳阳造纸厂提供芦苇未漂浆, 参考岳阳造纸厂漂白车间的工艺, 自制 CEH(氯化、碱处理、次氯酸盐三段漂)漂白废水。主要工艺条件如下: 绝干浆重 200 g, 水分含量 76.91%; C 段(氯漂)浆浓 5.0%, pH 值 1~2, 漂白时间为 40~50 min, 用氯量为 4.2%, 常温下氯化; E 段(碱处理)浆浓 8.0%, 碱抽提温度 50~60 °C, pH 值为 8 左右, 时间为 40 min, 用碱量为 2.0%。

1.3 废水的电氧化处理

以上述电极为阳极, 不锈钢网为阴极组成无隔膜电池。阳极与阴极用绝缘网隔开, 其间距为 0.3 mm。电氧化反应装置如图 1 所示。如果没有特别说明, 电化学反应的电解电压是 4.1 V, 电解溶液 60 mL。

1.4 废水及其电氧化产物的测定

色度: 按 CPPA 标准法^[3]在 465 nm 下用紫外分光光度计测定; COD: 参照国标 GB 11914-89, 在银

* 收稿日期: 2001-08-27

作者简介: 刘乐文(1976-), 男, 江西莲花人, 硕士生, 研究方向: 高分子化学与物理专业。

离子为催化剂下用重铬酸钾氧化法测定; 电导率用 PDS-11A 型电导率测定仪测定; pH 值用 pHS-3C 型精密酸度计测定; 紫外吸收光谱用 UV-2501 测定。

2 结果和讨论

2.1 色度的变化

色度高是含氯漂白废水的一大污染特性, 尤其是碱处理段废水。碱处理段废水色度的变化趋势是考察电氧化处理方法的重要指标之一。从图 2 可以知道, 硅碳棒电极在电解的初期对废水色度的降低是有很大大效果的。如在消耗 1 kC 电量下色度下降了 23%, 消耗 3 kC 电量时下降 63%。随着反应的进一步进行, 后期的色度变化不大。这说明此条件下的电氧化对色度变化的作用已趋近平衡。

2.2 COD 的变化

COD 也是考察废水的指标之一, COD 值随电解电量的变化如图 3 所示, 在电解反应初期, 废水的 COD 一直下降, 在通过 1 kC 电量时, 其值从 1 859 mg/L 降低到 1 343 mg/L, 在通过 2 kC 电量时, 其值从 1 859 mg/L 降低到 890 mg/L。但是在通过 3 kC 电量以后其值稳定在 720 mg/L 附近。

2.3 电导率的变化

电导率是衡量一种溶液导电能力的参数, 是由溶液中导电离子数决定的, 电导率越高, 在相同的电压条件下, 电流也越大, 能量能得到更大的利用, 从图 4 可知, 在电化学反应过程中, E 段废水的电导率先降低后升高。其原因可能是, 开始时溶液中含有大量的 Cl^- , 在电流作用下, Cl^- 氧化成 Cl_2 气体挥发。造成溶液中导电离子数减少。随着电解的进行, 有机物的氧化是主要的反应, 尤其是有机氯化物的氧化产生新离子又会使导电离子数增加, 电导率升高。

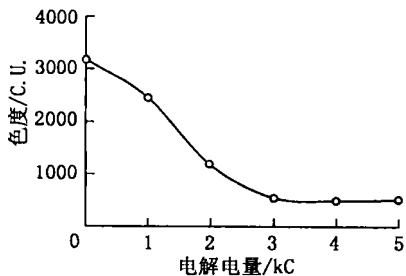


图 2 废水色度随电解电量的变化

Fig. 2 Change of chroma with electrical charge

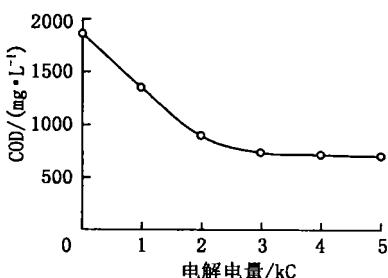


图 3 COD 随电解电量的变化

Fig. 3 Change of COD with electrical charge

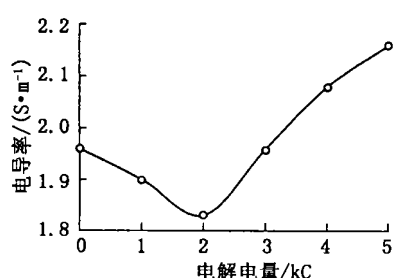


图 4 电导率随电解电量的变化

Fig. 4 Change of electrolytic conductivity with electrical charge

2.4 pH 值的变化及影响

电氧化过程中废水的 pH 值的变化情况如图 5 所示。从图 5 可知, E 段废水的 pH 值随着电解反应的进行, 先升高后降低, 从开始的 8.10 经过 2 kC 电量后升高为 9.32, 后又降低为 8.17。据文献资料报道^[4]: pH 值的高低和废水的色度有一定的关系, 高 pH 值的废水其色度也越高, 为了消除 pH 值对废水色度测定的影响, 作者将电解后的废水调至相同的 pH 值条件下再进行测定, 其结果如图 6 所示。由图 6 可看出, pH 值对废水色度测定的影响很小。色度的降低主要是电解作用的结果。也说明电氧化对含氯漂白废水的脱色效果明显。

2.5 紫外吸光度的变化

因为 E 段废水中的主要成分是含有多个苯环结构的芳香族化合物, 它们在紫外光区域有一定的吸

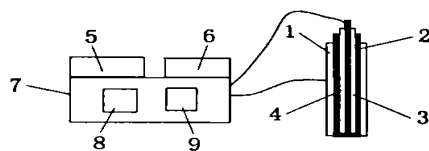


图 1 电降解装置示意图

Fig. 1 Device of electrochemical degradation

1. 玻璃容器 measuring cylinder; 2. 不锈钢阴极 stainless steel sieve cathode; 3. 绝缘网 insulation sieve; 4. 二氧化铅阳极 PbO_2 anode; 5. 稳压器 manostat; 6. 调压器 voltage regulator; 7. 整流器 rectifier; 8. 伏特表 voltmeter; 9. 安培表 amperemeter

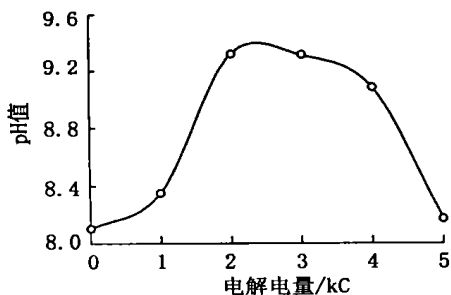


图 5 pH 值随电解电量的变化

Fig. 5 Change of pH value with electrical charge

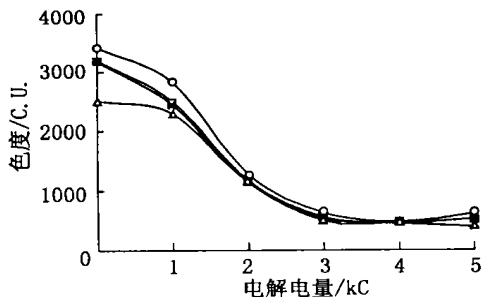


图 6 不同 pH 值下色度与电解电量的关系

Fig. 6 Relation between chroma and electrical charge at different pH value

—○—pH 12; —□—pH 9; —△—pH 5;
—×—pH 值不变 unchanged pH value

收, 从图 7 可以知道, E 段废水的紫外吸收越来越小, 在 205 nm 处木质素的特征吸收也逐渐减少, 这表明硅碳棒电极可以降解木质素。

3 结论

用硅碳棒对氯漂碱处理段废水进行电氧化处理, 废水的色度和 COD 均有一定程度的降低; 在电化学的作用过程中, 废水的电导率和 pH 值会发生变化, 但是 pH 值的大小对废水在降解过程中色度的降低影响不大; 在电解反应前期, 废水中游离的离子如 Cl^- 、 H^+ 可能首先发生电化学反应; 硅碳棒作为电极材料, 因为它表面的析氧超电位比较小, 还达不到完全降解废水中有毒物质的电压, 所以今后的实验应该在电极材料方面多做一些研究。

参考文献:

- [1] WALDEN C C, Howard T E. Toxicity of pulp and paper mill effluents[J]. Tappi J, 1997, 80(1): 122-126.
- [2] MAN M S, et al. Electrochemical removes of color and toxicity from bleached kraft effluents[J]. Tappi J, 1995, 78(12): 85-92.
- [3] 欧义芳, 黄秋莲. 漂白废水中氯化木素的电氧化处理[J]. 中国造纸, 2001, 20(1): 11-13.
- [4] 武书彬, 詹怀宇, 何北海. 草浆 CEH 漂白废水的污染特征[J]. 广东造纸, 2000, (5): 9-12.

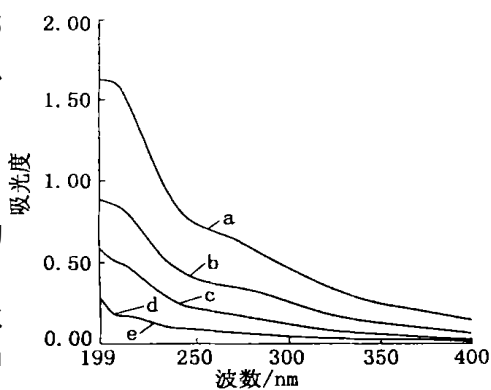


图 7 硅碳棒电极电解 E 段废水的紫外图
Fig. 7 UV spectra of the alkaline treatment stage effluent

电量消耗 electricity consumed: a. 未电解废水 before electrolysis; b. 1 kC; c. 2 kC; d. 3 kC; e. 5 kC

STUDY ON ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF PULP ALKALINE TREATMENT EFFLUENT

LIU Le-wen, OU Yifang, HUANG Qiu-lian

(Laboratory of Cellulose & Lignocellulose Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Electrochemical degradation of effluent from pulp alkaline treatment was studied with SiC anode and stainless steel gauze cathode. The result showed: pH value of the effluent increased at first, then decreased; electroconductivity decreased at first, then increased; COD and chroma of effluent decreased significantly in the early stage. UV spectra also showed the effectiveness of electrochemical degradation on the effluent.

Key words: SiC electrode; electrochemistry; pulp alkaline treatment effluent