

周期换向脉冲电絮凝法处理屠宰场废水

石淑云

(吉林师范大学环境工程学院, 吉林 四平 136000)

摘要:以屠宰场废水为对象,应用周期换向脉冲电絮凝方法进行处理。在前期试验工作基础上(最佳直流电絮凝参数)讨论了周期换向脉冲参数:正反向频率,正反向占空比,正反向工作时间以及正反向电流密度比对废水的COD、色度去除率的影响。试验结果表明:在频率 $f_1=333\text{ Hz}$ 、 $f_2=250\text{ Hz}$,占空比 $r_1=30\%$ 、 $r_2=10\%$,工作时间 $t_1=40\text{ ms}$ 、 $t_2=4\text{ ms}$ 和电流密度分别为 $J_1=3.3\text{ A}\cdot\text{dm}^2$ 、 $J_2=0.33\text{ A}\cdot\text{dm}^2$ 的条件下进行电絮凝,废水的COD、色度去除率可达到85.4%、92.2%以上。并比较了直流、单脉冲和周期换向脉冲3种电絮凝方式处理COD相同的废水,所需能耗的关系是直流最大,单脉冲次之,而周期换向脉冲所需能耗最小。

关键词:屠宰场废水;周期换向脉冲电絮凝法;频率;占空比

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2010)04-0104-004

肉类加工废水主要来自屠宰场排放的废水,该废水含有大量表面活性剂、动物血液、油脂和蛋白质等大分子,是一种高浓度难降解有机废水,具有悬浮物浓度高、色度大、易发臭而严重污染环境的特点,所以屠宰场废水的治理是当前水处理领域需解决的问题之一^[1-2]。目前,该类废水通常采用的处理方法降解性能差,可生化性不是很强,处理效果不理想^[3-4]。电解法由于对各种废水处理适应性强、高效、无二次污染、占地面积少、操作简便灵活等优点已应用于在电镀、印染、化纤等工业废水和生活废水的处理当中。但电化学方法一直存在着能耗大、成本高等缺点,从而限制了电化学处理废水在工业中的应用。近年来,电化学由于工艺不断进步,新电极材料发展以及电源技术的应用,为电化学方法治理污水提供了有效的解决手段。脉冲电絮凝与直流电絮凝相比,脉冲电絮凝法由于具有大幅度降低能耗、降低浓差极化,提高电流效率等优点近几年在污水处理上有很大的发展^[5-10]。

本文以宰场废水为试验对象,应用周期换向脉冲电絮凝方法处理。在前期试验工作基础上讨论了周期换向脉冲参数:正反向脉冲频率、正反向脉冲占空比、正反向工作时间以及正反向电流密度比等因素对屠宰场废水的COD、色度去除率处理效果的影响,探索最佳的处理工艺条件,为屠宰场废水开发新工艺提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

本试验采用的屠宰废水由吉林四平一肉制品加工厂取得,废水水质为 $\text{COD}=1\ 596\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,色度=130倍,浊度=185 NTU, $\text{pH}=7$ 。电解槽由自行设计,内径15 cm,高40 cm,有效容积5 L。采用SMD-30型数控双脉冲电镀电源,试验装置如图1所示(图中 J_p 为脉冲峰值电流, J_m 为脉冲平均电流, t_{on} 为峰值电流导通时间, t_{off} 为峰值电流关断时间, T 为脉冲通断周期= $t_{\text{on}}+t_{\text{off}}$, T_f 为正向脉冲工作时间, T_r 为反脉冲工作时间)。

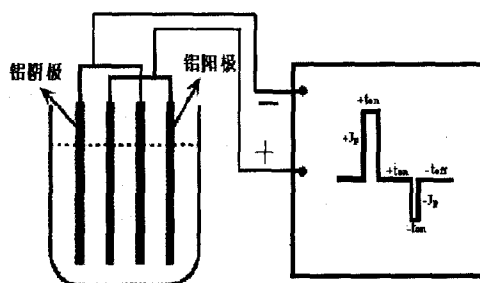


图1 废水处理装置

Fig.1 Schematic diagram of wastewater treatment

1.2 试验方法

将样品进行初步沉降处理后直接加入电解槽中,在两端的平面电极上施加一定脉冲电解电压试

收稿日期:2009-08-02

作者简介:石淑云(1968—),女,硕士,讲师,博士研究生,主要从事功能材料研究;联系电话:13844411309;E-mail:sssy680818@sina.com

验。周期换向脉冲电解是指在电絮凝过程中, 在输出一个正向(试件为阳极)脉冲氧化电流之后引入一个反向(试件为阴极)脉冲还原电流。电流具体波形如图 1 所示。从周期换向脉冲的波形可以看出, 脉冲的参数较多, 各参数间的交互作用和合适匹配对废水处理的影响是一个较为复杂的问题。为了研究方便, 在试验前期根据直流电解确定了电流密度、电解时间、极板间距和 pH 最佳参数分别为 $3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、40 min、2 cm 和 7。在此基础上对周期换向脉冲参数加以讨论, 并以废水的 COD 及色度去除率为主要评价指标研究电解效果。

1.3 检测指标与分析方法

COD 测定: 重铬酸盐法 (GB 11914-89); 色度测定: 铂-钴标准溶液法 (与 GB 11903-89 等效)。

2 结果与讨论

2.1 正向脉冲频率对去除率的影响

保持其它条件不变, 单因素改变正向脉冲频率。从图 2 可以看出, 随着频率的增大, COD 及色度去除率呈现上升趋势, 在频率为 333 Hz 达到最大值, 然后开始降低。原因在于正向脉冲频率小时, 通电时间 t_{on} 和断开时间 t_{off} 均较大, t_{on} 较大失去脉冲消除钝化的效果, 而 t_{off} 较大则可能会增加不必要的处理时间。随着正向脉冲频率的增大, 导通、关断时间越来越短, 通断的频率增大, 对于体系中的金属离子来说, 一方面使电极迅速恢复原状, 有利于消除浓差极化且电极表面吸附的杂质和氢及时去除, 有利于去除率提高。但在频率太高的情况下, 前一个脉冲的放电电流仍未消失, 下一个脉冲又已经到来, 脉冲电流的特征已基本消失, 输出电流接近直流, 这样便发挥不了脉冲的作用, 所以脉冲电解的频率不宜太高。因此, 在处理时一定要选择一个合适的脉冲频率。本试验选择最佳正向脉冲频率为 333 Hz。

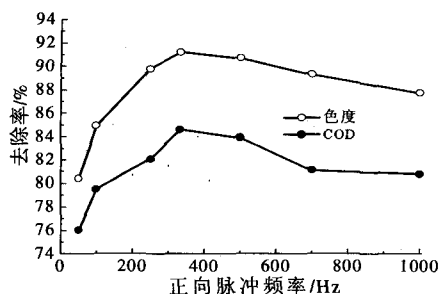


图 2 正向脉冲频率对去除率的影响

Fig.2 Effect of forward reverse pulse electrocoagulation frequency on removal rate

2.2 反向脉冲频率对去除率的影响

保持其它条件不变, 单因素改变反向脉冲频率。从图 3 可以看出, COD 与色度去除率变化规律基本一致, 而且与正向脉冲频率相似, 但出现峰值的位置不同, 即随着反向脉冲频率的增加去除率增加, 达到峰值 250 Hz 后略有降低。可能的原因在于低频时, 反向通电时间 t_{on} 大, 有利于钝化膜 Al_2O_3 的还原, 防止电极钝化, 但是时间太长溶液中的 Al^{3+} 也被还原, 减少了絮凝剂的量, 使得去除率降低。另外频率太大, 导通时间太短, 对电极的活化效果也不明显。故本次试验选择最佳反向脉冲频率为 250 Hz。

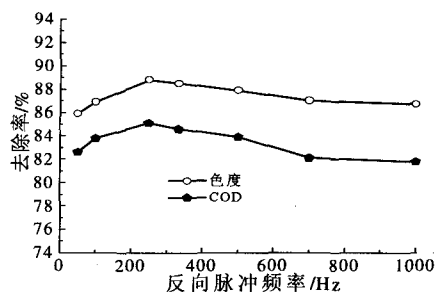


图 3 反向脉冲频率对去除率的影响

Fig.3 Effect of backward reverse pulse electrocoagulation frequency on removal rate

2.3 正向占空比对去除率的影响

对于脉冲电絮凝, 占空比是一项重要参数, 它表示在一个脉冲周期内脉冲的持续时间与脉冲的整个周期的比值。正向占空比小, 导通时间短, 单位时间产生的 Al^{3+} 离子少, 随着占空比增加, 导通时间长, 单位时间内溶解的离子增多, 产生的絮凝物增加, 使得 COD 和色度去除率增大, 且电耗小、节能率高。但是占空比太大, 峰值电流减小, 脉冲关断时间缩短, 单位时间内溶解的离子增加, 浓差极化趋势增加, 这时脉冲效果不占优势, 去除率相对降低, 而且节能率降低。由图 4 可以看出, 综合以上结果最佳正向占空比为 30%。

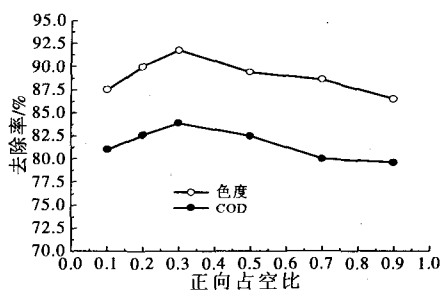


图 4 正向占空比对去除率的影响

Fig.4 Effect of forward duty cycle on removal rate

2.4 反向占空比对去除率的影响

反向电流的目的就是活化电极,防止钝化的发生以及及时除去电极表面吸附的杂质和氢。脉冲电解条件下钝化膜会很薄的,在反向占空比小时,瞬间会产生大的反向峰值电流,会击穿钝化膜使电极活化,所以需要小占空比就足使之溶解,需要的导通时间会很短。如果占空比增大,反向电流导通时间长,会使溶液中的阳离子还原,减少絮凝剂的量,能耗增加,浪费能源,故反向占空比越小越好。由图5可以看出,最佳值为10%。

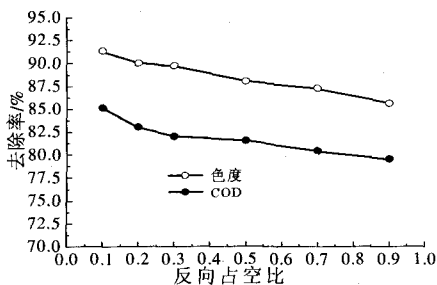


图5 反向占空比对去除率的影响

Fig.5 Effect of backward duty cycle on removal rate

2.5 正反向工作时间对去除率的影响

为了增加电流效率又有利于电极活化,正向工作时间与反向工作时间比应该选取适当数值,本试验取 $t_r=10t_f$,考察工作时间对去除率的影响。从图6中可知,随着脉冲工作时间的增长,去除率增加,达到一个最高值($t_r=40\text{ ms}, t_f=4\text{ ms}$)后再增加脉冲时间废水的去除率有所下降。因为周期换向脉冲的工作原理是正向脉冲电流输出一组,正向脉冲工作一定时间,也就是电极上溶解一定厚度的金属后,再引入一组反向脉冲电流,即反向脉冲工作一定时间用来把电极上的钝化膜溶解还原,以及把电极上吸附的杂质及氢去除。如果正向反向工作时间同时增加,先是电极溶解越来越多,电极附近产生的离子越来越多,时间长了可能致使电极钝化趋势增加,然后再用反向脉冲将其还原溶解,与工作时间较短,产生的离

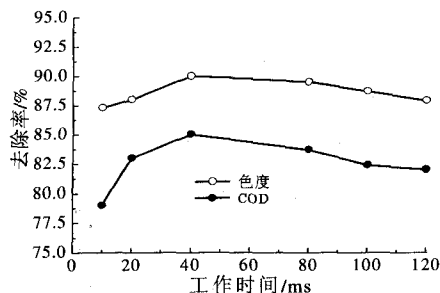


图6 正反向工作时间对去除率的影响

Fig.6 Effect of work time on removal rate

子及时扩散,电极随时处于活化状态相比较而言,脉冲工作时间短的电效率。而且反向工作时间长还会将溶液的阳离子还原成金属单质,减少了絮凝剂,浪费能源,不利于COD和色度去除。所以通过以上试验得知,相对来说周期换向脉冲电沉积工作时间较短为好。本试验最佳值为 $t_r=40\text{ ms}, t_f=4\text{ ms}$,即反向工作时间为最小值等于一个脉冲的通断周期。

2.6 正反向电流比对去除率的影响

改变正反向电流比是指在其它工艺参数不变的情况下,改变正向平均电流密度 $+j_m$ 和反向平均电流密度 $-j_m$,而总平均电流密度不变为直流最佳电流值 $[+j_m - (-j_m) = 3\text{ A}\cdot\text{dm}^2]$ 。试验 $+j_m/-j_m$ 比值依次取4:1、6:1、8:1、10:1、12:1、14:1,相对应的 $+j_m(-j_m)$ 为4(1)、3.6(0.6)、3.43(0.43)、3.3(0.33)、3.27(0.27)、3.23(0.23) $\text{A}\cdot\text{dm}^2$ 。由图7可知,废水的COD、色度去除率随着正、反向平均电流比的增加而提高。当电流密度比达到一定的数值(3.3(0.33)=10:1)后,继续增大电流密度比,COD和色度的去除率有些降低。其原因主要是:电流密度比增加,阳极电解产生的 Al^{3+} 增加,氢氧化铝多,絮凝效果越好,故电流密度比值增加COD和色度去除率增大。但是过高的电流密度比产生过多的 Al^{3+} ,胶体表面电荷发生逆转,形成胶体的排斥,造成胶粒的重新悬浮,使COD和色度去除率下降。而且随着电流密度比的增加,电能消耗上升很快。综合考虑废水的COD和色度去除率,还有电源工作效率,选用比值 $+j_m/-j_m$ 较适宜的值为10:1。

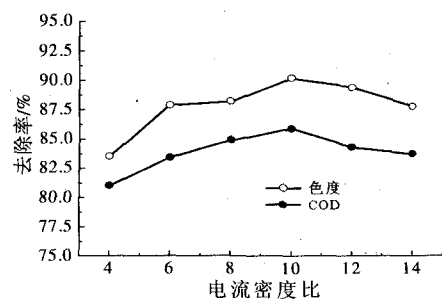


图7 电解电流比对去除率的影响

Fig.7 Effect of work time on removal rate

2.7 3种电解方式处理废水能耗比较

试验研究了当进水COD相同时,分别用周期换向脉冲、单脉冲和直流电流电解处理废水,其COD去除率与单位体积能耗的关系结果如图8所示。从图8可知,3种电解方式处理废水的COD基本接近时所用能耗的关系是直流能耗最大,单脉冲次之,而周期换向脉冲所需能耗最小。原因在于电流效

率取决于电极反应、电解产物的产量以及它与污染物的混合程度。3种电解方式在平均电流相同时 ($3 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$), 直流的电流密度值为 $j_m = 3 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$, 此条件下如果占空比 $r = 30\%$ 时, 单脉冲产生的峰值电流为 $j_p = j_m / r = 3 / 0.3 = 10 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$, 周期换向脉冲正向峰值电流为 $+j_p = +j_m / r + T_f (T_f + T_b) = 3 / 0.3 + 40 / (40 + 4) = 10.91 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$; 对于脉冲电解而言, 所起作用的电流是峰值电流。峰值电流大, 电流效率高, 产生的絮凝剂多, 絮凝效果好。另外脉冲电解处理废水过程中, 脉冲电流能够有效地减轻电极的极化, 使得阳极溶解出 Al^{3+} 更加均匀, 使电流效率保持在一个相对较高的水平。通电时间内, 电极表面的离子浓度迅速增加, 而断电间隙时间内, 电极表面的离子能够有效地扩散到溶液本体中, 使得溶液中的离子浓度比较均匀, 有利于离子与废水中污染物的接触与絮凝。直流电解处理废水过程中, 随着电解时间的增加, 阳极钝化趋势增加, 使之溶解受到抑制, 并且电解产生的 Al^{3+} 不能及时有效地扩散以保持离子浓度的均匀, 使得 Al^{3+} 与污染物不能有效地混合, 降低了絮凝效果。

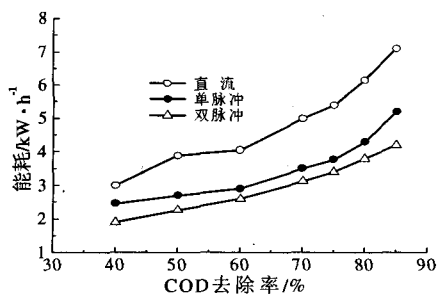


图8 COD去除率与单位体积能耗的关系

Fig.8 Relationship between COD removal rate and unit energy consumption

3 结论

试验表明, 周期换向脉冲电絮凝处理屠宰场废

水效果显著。从提高废水的 COD 和色度去除率考虑, 周期换向脉冲最佳推荐工艺参数为: 脉冲频率 $f_+ = 333 \text{ Hz}$, $f_- = 250 \text{ Hz}$, 脉冲占空比 $r_+ = 30\%$ 、 $r_- = 10\%$, 脉冲工作时间 $t_+ = 40 \text{ ms}$ 、 $t_- = 4 \text{ ms}$, 电流密度分别为 $J_+ = 3.3 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$ 、 $J_- = 0.33 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$, 在此条件下废水 COD 和色度去除率分别可达到 85.4%、92.2% 以上。

用直流、单脉冲和周期换向脉冲 3 种电絮凝方法处理 COD 相同的废水, 周期换向脉冲电絮凝的电流效率高、絮凝效果好, 所需能耗最小。

参考文献:

- [1] 欧阳玉祝, 傅伟昌. 铁屑微电解-共沉淀法处理屠宰场废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(8): 37-40.
- [2] 范文玉, 程远杰, 等. 屠宰场废水处理技术研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2003, 17(3): 230-232.
- [3] 林辉, 甘复兴, 田芳. 脉冲电絮凝法处理餐饮废水的研究[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2003, 49(6): 720-724.
- [4] 袁慧慧, 钟登杰, 方宁, 等. 电化学转盘/电凝聚法处理模拟活性染料废水的研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(5): 15-20.
- [5] 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.
- [6] Svetashova, Dobrevskij, Sabeva. Effect of electric current pulse shape on efficiency of electrochemical treatment of waters containing petroleum products [J]. Khedival Technological, 1992, 14(11): 856-859.
- [7] 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.
- [8] Labyak O V, Kostin N A. Extraction of nickel from rinsing water from galvanic plants using pulse electrolysis [J]. Khimiya I Tekhnologiya Vody, 1996: 392-399.
- [9] Kobya M, Hiz H, Senturk E. Treatment of potato chip s manufacturing wastewater by electrocoagulation [J]. Desalination, 2006, 190(1-3): 201-211.
- [10] Mills D. A new process for electrocoagulation [J]. Journal of the American Water Works Association, 2000, 92(6): 34-43.

EXPERIMENTAL STUDY OF SLAUGHTERHOUSE WASTEWATER TREATMENT WITH REVERSE PULSE ELECTROCOAGULATION

Shi Shuyun

(College of Environmental Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: Slaughterhouse wastewater was treated through the reverse pulse electrocoagulation. On the base of previous investigations (the optimal direct current electrocoagulation parameters), the effect of the reverse pulse parameters on the COD and color removal rate of wastewater were studied such as forward direction and backward direction pulse frequency, forward direction and backward direction duty cycle, forward direction and backward direction work time ratio and forward direction and backward direction current density ratio. The experiment results show that at the best of parameter condition of pulse reverse electrocoagulation ($f_+ = 333 \text{ Hz}$, $f_- = 250 \text{ Hz}$, $r_+ = 30\%$, $r_- = 10\%$, $t_+ = 40 \text{ ms}$, $t_- = 4 \text{ ms}$ and $J_+ = 3.3 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$, $J_- = 0.33 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$) we can obtain optimal treatment effect of slaughterhouse wastewater, the COD, color removal rate can reach 85.4% and 92.2%, respectively. Compare to direct current, pulse current and reverse pulse electrocoagulation, when slaughterhouse wastewater with same COD value is respectively treated by the three types electrocoagulation methods, the energy consumption of direct current is biggest, that of pulse current is second, while that of the reverse pulse electrocoagulation is the smallest.

Keywords: slaughterhouse wastewater; reverse pulse electrocoagulation; frequency; duty ratio