

掺杂 La-Nd 混合元素的电极制备 及其在酱油废水处理中的应用

杨雅雯¹, 张红燕²

(1. 北京市劳动保护科学研究所, 北京 100054; 2. 晋城市绿和环保技术咨询有限公司, 山西 晋城 048000)

摘要:采用溶胶凝胶法制备了掺杂 La-Nd 混合元素的 Ti/Sb-SnO₂ 电极, 掺杂比例为 Sn : Sb : La : Nd = 100 : 10 : 5 : 4 (原子质量比), 通过正交实验确定该电极处理酱油废水的最佳工艺条件: 电流密度 40 mA/cm², 电解时间 90 min, 极板间距 4.0 cm, pH 值为 5, 在此条件下电极对酱油废水 COD 和色度的去除率分别为 34.3% 和 90.11%, 达到了预处理要求。

关键词:La-Nd 混合元素; Ti/Sb-SnO₂ 电极; 酱油废水; 最佳工艺条件

中图分类号:O646.54; X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2014)06-0045-03

Production of Electrodes Doped With Mixed Elements La and Nd and its Application in Treatment of Soy Sauce Wastewater

YANG Ya-wen¹, ZHANG Hong-yan²

(1. Beijing Municipal Institute of Labour Protection, Beijing 100054, China; 2. Jincheng City Green and Environmental Technology Consulting Co. Ltd, Jincheng 048000, China)

Abstract: In the experiment discussed in the paper sol-gel method is employed to make an electrode of Ti/Sb SnO₂, whose atomic mass ratio of Sn : Sb : La : Nd is 100 : 10 : 5 : 4. Orthogonal tests show that the optimum process conditions of the treatment of sauce wastewater by this electrode is as follows: the current density is 40 mA/cm², the electrolytic time is 90 min, the space between two plate electrodes is 4.0 cm, and pH is 5. Under these conditions, the removal rate of COD and that of color in the sauce wastewater by the electrode are 34.3% and 90.11% respectively, thus meeting the requirement of pretreatment.

Key Words: mixed elements of La and Nd; Ti/Sb SnO₂ electrode; sauce wastewater; optimal conditions

酱油作为人们日常生活的调味品,在满足人们饮食需求的同时,其生产过程也带来了严重的环境污染问题。有资料表明^[1-2],生产 1 t 酱油会产生大约 6~9 t 的废水,废水产生量大,且成分复杂,呈现较高的 BOD₅, COD, 盐度和色度,是一种较难处理的废水,国内一般采用厌氧与好氧结合方法进行处理,但存在好氧阶段返色、色度与 COD 不能同步降解等难题^[3-7]。

电化学水处理技术具有多功能性、高度的灵活性、易于自动化等其他水处理技术所无法比拟的优点,国内将其应用于含油废水、含酚废水等处理中,尤其是对那些难生物降解、对人类健康危害很大的“三致”有机污染物的去除有很高的

效率^[8-11]。目前将电化学水处理技术应用于酱油废水处理的报道很少,针对酱油废水处理难点,本文拟将电化学处理技术应用到酱油废水的预处理环节。采用溶胶凝胶法制备掺杂 La-Nd 混合元素的 Ti/Sb-SnO₂ 电极,考察不同掺杂量下制备的电极对酱油废水 COD 和色度的去除效果,进而确定电极处理酱油废水的最佳工艺条件。

1 电极材料与实验方法

1.1 实验用水

实验用水取自唐山某酿造厂废水处理站的调节池,水质见表 1。

收稿日期:2014-07-04

作者简介:杨雅雯(1980-),女,山东莱州人,工程师,硕士,主要从事废水处理与回用技术研究。

表 1 实验用水水质

COD/(mg · L ⁻¹)	pH 值	色度
2 500~3 100	5.5~7.5	3.211~3.219

1.2 钛基氧化物涂层电极的制备

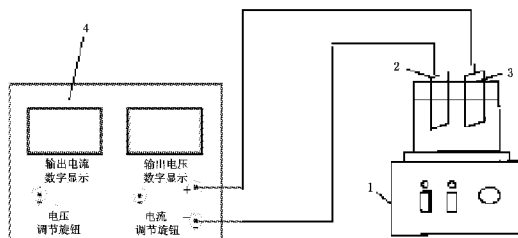
(1)基体的处理。将规格尺寸为 100 mm × 40 mm × 2 mm 的钛板用细砂纸、粗砂布依次打磨,用 40% NaOH 溶液恒温加热 2 h 后,用热水冲洗,在 15% 草酸溶液中煮沸 2 h,冲洗后放入 1% 草酸溶液中待用。

(2)中间层的制备。为提高电极的寿命及稳定性,制备掺杂 Sb 为主的 SnO₂ 涂层的钛基体涂层电极。称取 32 g SbCl₃, 150 g SnCl₄ · 5H₂O 溶解于 50 mL 浓盐酸,300 mL 正丁醇以及适量无水乙醇中,将经预处理好的钛板洗净晾干,将上述的中间层涂层液涂在钛板上,于烘箱中烘干,反复 5 次涂刷,于 500 ℃ 马弗炉中焙烧 20 min,反复 20 次,延长最后一次马弗炉焙烧时间至 3 h,冷却备用。

(3)活性层的制备。电极中主要起催化活性作用的是活性层,掺杂金属 La-Nd 的活性层对电极的电催化性能有很大的提高。实验中制备了 Sn : Sb : La : Nd 为 100 : 10 : 5 : 4 (原子质量比)的掺杂金属 La-Nd 混合元素的 Ti/Sb-SnO₂ 电极^[12]。

1.3 实验装置

采用 500 mL 烧杯作为反应电解池,阳极为掺杂金属 La-Nd 混合元素的 Ti/Sb-SnO₂ 电极,阴极为经预处理后的纯钛板。实验装置见图 1。



1. 磁力搅拌器;2. 阴极;3. 阳极;4. 直流稳压稳流

图 1 实验装置图

1.4 指标的检测分析方法

实验中的检测指标包括 COD 和色度,COD 的测定采用重铬酸盐法,色度测定采用吸光度法,即将待测液在酱油废水的 380 nm 特征波长处测量废水处理前后的吸光度值,经计算可得到脱色率,其计算公式如下: $\Delta A = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$ 。其中: A_0 为处理前废水吸光度值; A 为处理后废水吸光度值; ΔA 为脱色率。

2 结果与讨论

电化学方法处理酱油废水的影响因素主要包括电流密度、电解时间、极板间距和 pH 值等,实验采用正交实验法,设计了四因素四水平 $L_{16}(4^4)$ 正交实验表,以酱油废水处理

出水 COD 浓度和色度去除率作为评价指标,确定电极处理酱油废水的最佳工艺条件。表 2 为电极制备正交实验因素水平表,表 3 为正交实验方法及实验分析结果。

表 2 正交实验因素水平表

水平	因子			
	A 电流密度 /(mA · cm ⁻²)	B 电解时间 /min	C 极板间距 /cm	D pH 值
1	10	30	2.0	3
2	30	60	3.0	5
3	40	90	4.0	7
4	50	120	5.0	9

表 3 处理酱油废水影响因素正交实验表

序号	A	B	C	D	出水 COD/ (mg · L ⁻¹)	色度去除率 (%)
1	1	1	1	1	283.58	47.31
2	1	2	2	2	255.26	19.63
3	1	3	3	3	171.93	82.79
4	1	4	4	4	187.35	20.59
5	2	1	1	3	217.49	17.17
6	2	2	2	4	201.73	44.35
7	2	3	3	1	220.64	44.17
8	2	4	4	2	211.86	30.20
9	3	1	3	4	188.92	69.58
10	3	2	4	3	249.60	10.11
11	3	3	1	2	175.16	92.32
12	3	4	2	1	219.76	79.37
13	4	1	4	4	207.24	34.09
14	4	2	3	1	295.5	15.68
15	4	3	2	2	180.14	16.39
16	4	4	1	3	177.25	20.88
$K_{1(a)}$ ^{A,B,C,D}	898	897	853	1001		
$K_{2(a)}$ ^{A,B,C,D}	852	1002	857	822		
$K_{3(a)}$ ^{A,B,C,D}	833	748	877	816		
$K_{4(a)}$ ^{A,B,C,D}	860	796	856	785		
$k_{1(a)}$ ^{A,B,C,D}	225	224	213	250		
$k_{2(a)}$ ^{A,B,C,D}	213	251	214	206		
$k_{3(a)}$ ^{A,B,C,D}	208	187	219	204		
$k_{4(a)}$ ^{A,B,C,D}	215	199	214	196		
R_a	17	64	6	54		
$K_{1(b)}$ ^{A,B,C,D}	170	168	178	159		
$K_{2(b)}$ ^{A,B,C,D}	136	90	160	186		
$K_{3(b)}$ ^{A,B,C,D}	251	236	212	131		
$K_{4(b)}$ ^{A,B,C,D}	87	151	95	169		
$k_{1(b)}$ ^{A,B,C,D}	43	42	44	40		
$k_{2(b)}$ ^{A,B,C,D}	34	22	40	47		
$k_{3(b)}$ ^{A,B,C,D}	63	59	53	33		
$k_{4(b)}$ ^{A,B,C,D}	22	38	24	42		
R_b	41	37	29	14		

注:① $K_{n(m)}^{A,B,C,D}$ ($n=1,2,3,4$; $m=a,b$)指不同指标每个因素的各水平值; $k_{n(m)}^{A,B,C,D}$ ($n=1,2,3,4$; $m=a,b$)指不同指标每个因素的水平均值。

② R_m ($m=a,b$)即极差,指不同指标每列 k_1, k_2, k_3, k_4 中的最大值与最小值之差^[9]。

③a,b 分别代表出水 COD 和色度去除率。

比较每个因素的极差 R_m , 该值越大其所对应的因素影响越大, 即为主要因素。影响 COD 去除率的因素从主至次依次为: 电解时间 > pH 值 > 电流密度 > 极板间距; 而影响影响色度去除率的因素从主至次依次为: 电流密度 > 电解时间 > 极板间距 > pH 值。因此影响酱油废水 COD 和色度去除率的因素顺序不一致。

比较每个因素水平对应的指标 k 值, 数值越小, 表明出水 COD 浓度越低。因此, 选取指标所对应的水平为 $A_3B_3C_1D_4$, 即电流密度 40 mA/cm^2 , 电解时间 90 min , 极板间距 2.0 cm , pH 值为 9 时 COD 去除效果较好; 而对于色度去除率来讲, k 值越大色度去除率越高, 因此去除色度的最佳组合为 $A_4B_3C_3D_2$, 即电流密度 40 mA/cm^2 , 电解时间 90 min , 极板间距 4.0 cm , pH 值为 5。

酱油废水呈弱酸性, pH 值为 $5.5 \sim 7.5$, 如果实验中将废水 COD 的降解作为优先考虑因素, 则选择 $A_3B_3C_1D_4$ 组合, 但需将废水的 pH 值调至 9 左右, 强碱性环境不仅会造成药剂费高, 也不符合实际工程需要。酱油废水的色度构成物质为有机物, 色度的大小与 COD 呈正相关, 因此, 实验中将优先考虑色度去除率, 确定的电极处理酱油废水的最佳工艺条件为电流密度 40 mA/cm^2 , 电解时间 90 min , 极板间距 4.0 cm , pH 值为 5, 在此条件下电极对废水 COD 和色度的去除率分别达到 34.3% 和 90.11% 。

采用电化学方法处理酱油废水是通过电凝聚气浮、电催化氧化和活性氯的间接氧化等综合作用实现的。酱油废水中含有的 Cl^- 通过阳极电解来产生各种含氯的氧化剂, 进而增加了对有机物的氧化降解能力。但也正是由于废水中的 Cl^- 导致处理过程中出现金属阳极有腐蚀现象, 因此, 实验过程中需使用磁力搅拌器充分搅拌, 以减少电解过程中产生的大量微小气泡附着在电极表面而腐蚀电极。

3 结论

(1) 制备了 $\text{Sn} : \text{Sb} : \text{La} : \text{Nd}$ 为 $100 : 10 : 5 : 4$ (原子质量比) 的掺杂金属 La-Nd 混合元素的 Ti/Sb-SnO_2 电极。采

用正交实验确定了电极处理酱油废水的最佳工艺条件: 电流密度 40 mA/cm^2 , 电解时间 90 min , 极板间距 4.0 cm , pH 值为 5, 在此条件下进行验证实验, 电极对酱油废水 COD 和色度的去除率分别达到 34.3% 和 90.11% 。

(2) 在处理过程中酱油废水中的 Cl^- 会造成金属阳极腐蚀, 使用磁力搅拌器充分搅拌可有效减缓电极腐蚀。

参考文献:

- [1] 刘艳娟. 海绵铁处理酱油废水实验研究[J]. 唐山学院学报, 2010, 23(6): 72-73.
- [2] 鲁肇元, 魏克强. 酿造酱油高盐稀态发酵工艺综述[J]. 中国调味品, 2006(1): 28-32.
- [3] 陈于思, 黄翔峰. 酱油废水处理方法及其研究进展[J]. 环境科学导刊, 2008, 27(5): 70-74.
- [4] 关群顺. 酱油废水处理技术初探[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(1): 60-66.
- [5] 刘佳, 金沙. 复合絮凝剂处理酱油废水的实验研究[J]. 中国酿造, 2009(6): 121-123.
- [6] 田禹, 刘敏, 郑蕾. 水解酸化—二级 SBR-气浮工艺处理酱油废水研究[J]. 环境工程, 2003, 21(3): 206-210.
- [7] 田禹, 郑蕾. COD、色度同步降解的酱油废水处理工艺研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(5): 597-601.
- [8] 景长勇, 楼静, 廉冬青, 等. 电化学法降解苯酚废水的实验研究[J]. 工业安全与环保, 2010, 3(2): 16-23.
- [9] 李善评, 曹翰林, 胡振. 稀土 La 掺杂 Ti/Sb-SnO_2 电极的制备及性能研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(3): 396-374.
- [10] 张翼, 于婷, 张玉洁, 等. 铈掺杂 Ti/TiO_2 电极的制备及催化降解油田废水性能[J]. 催化学报, 2008, 30(2): 154-158.
- [11] 孙晓君, 冯玉杰. 废水中难降解有机物的高级氧化技术[J]. 化工环保, 2001, 21(5): 201-209.
- [12] 郑辉, 戴启洲, 王家德, 等. La-PTFE 共掺杂二氧化铅电极的制备及其性能研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 282-291.

(责任编辑: 李秀荣)