

电化学法在水处理中的应用综述

Review of Electrochemical Application in Water Treatment

曹江涛¹ 余波²Jiangtao Cao¹ Bo Yu²

1. 湖北天泰环保工程有限公司 中国·湖北 武汉 430073

2. 中铁水务集团有限公司 中国·陕西 西安 710005

1. Hubei Tiantai Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Wuhan, Hubei, 430073, China

2. China Railway Water Group Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710005, China

摘要: 通过介电解、微电解和电絮凝等电化学方法, 阐述了电化学法的作用机理、影响因素以及有待解决的问题。分析结果表明: 电化学法的原理在本质上是一样的, 都与溶液 pH、电极材料、反应时间和废水的性质有关, 但是不同方法的具体影响因素不同; 电化学法对有机污染物去除效率高、设备简单, 是一种环境友好型水处理技术。此外, 电化学法普遍具有电极材料易钝化等缺点, 需要对电极材料进行改进。

Abstract: Through electrochemical methods such as dielectric electrolysis, micro electrolysis and electrocoagulation, the action mechanism, influencing factors and problems to be solved of electrochemical method are described. The results show that the principle of electrochemical method is essentially the same, which is related to the pH of solution, electrode material, reaction time and the properties of wastewater, but the specific influencing factors of different methods are different; Electrochemical method has high removal efficiency of organic pollutants and simple equipment. It is an environment-friendly water treatment technology. In addition, electrochemical methods generally have the disadvantages of easy passivation of electrode materials, so the electrode materials need to be improved. In addition, electrochemical methods generally have the disadvantages of easy passivation of electrode materials, so the electrode materials need to be improved.

关键词: 电解; 微电解; 电絮凝; 水处理

Keywords: electrolysis; micro electrolysis; electroflocculation; water treatment

DOI: 10.12346/etr.v4i1.5171

1 引言

目前, 国际上常用的水处理工艺中, 涉及电化学法的工艺有电解法、微电解法和电絮凝法等。

2 电解法

2.1 电解法机理

电解是目前发展起来的新型高级氧化技术, 其去除污染物的机理有以下两种: ①直接氧化, 即污染物在阳极表面直接被氧化; ②间接氧化, 通过电解产生具有强氧化性的中间产物(HClO 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等), 然后氧化分解一些难降解有机物。通常, 这两种机制在电解法处理污水中同时存在。

直接氧化机理分为两步: ①污染物由溶液本体扩散至阳极表面; ②污染物在阳极表面氧化。

有机污染物在阳极被氧化, 有以下两种不同的方式^[1]: ①转化, 有机污染物只是部分被氧化, 其反应方程式: $\text{R} \rightarrow \text{RO} + \text{e}^-$, 反应生成的产物需要进一步处理; ②完全分解, 有机物分解为水、二氧化碳和其他无机物, 反应式为: $\text{R} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Salts} + \text{e}^-$ 。

间接氧化, 就是在阳极表面, 污水中的一些还原性物质发生氧化反应, 最常见如 Cl^- , 被氧化为 Cl_2 。其他中间生成的强氧化性物质有 H_2O_2 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 O_3 。同时, 一些金属化合物也被氧化为高价态, 也具有一定的氧化性, 如 Ag^{2+} 、

【作者简介】曹江涛(1983-), 男, 中国湖北武汉人, 本科, 工程师, 从事环境保护工程研究。

Co^{3+} 、 Fe^{3+} 。但是,这些金属离子会导致出水具有更高的毒性,需要采用其他方法去除^[2]。

2.2 电解法的影响因素

通常,电解用于废水预处理,以提高废水的可生化性。栾富波等^[3]采用电解预处理-UASB-CASS工艺处理糠醛废水,通过试验确定了电解预处理阶段主要影响因素为电流强度大小和电解时间,极板间距对COD去除率影响不大;电解预处理最佳工艺参数为:电流强度0.13A,电解时间4h,极板间距30mm。在此条件下,COD去除率为20.6%,废水可生化性提高了38.1%。加上后续的UASB-CASS工艺,出水COD浓度<150mg/L,满足GB8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准。

电解除了与电流强度大小和电解时间有关外,还与pH值、温度以及废水的性质有关。尽管温度对于符合直接阳极氧化机理的电解过程影响不大,但是对于间接氧化机理的电解过程,温度对其影响比较大,一般温度越高,电解质传递速率越快,其反应速度越快。废水的性质对电解过程也有影响,废水的盐度越高,则电导率越大,则电解效果越好,效率也越高。UrriagaA^[4]等人研究了间接氧化机理电解过程pH的影响,发现pH对中间产物的氧化效率影响很大,当 $\text{pH} < 7.5$ 时,电解产生的 Cl_2 发生反应, $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$;当 $\text{pH} > 7.5$ 时,生成的HOCl会进一步分解, $\text{HOCl} \rightarrow \text{OCl}^- + \text{H}^+$ 。在酸性条件下,生成的HOCl是仅次于 Cl_2 的强氧化性物质,电解效率也越高。Huu D Doan^[5]等研究pH对电镀废水中 Zn^{2+} 与 Ni^{2+} 的去除率的影响,研究发现当不对废水的pH加以控制时, Zn^{2+} 与 Ni^{2+} 去除率分别为26%和14%,而当对pH加以控制时,去除率提高至分别为48%和17%, Zn^{2+} 与 Ni^{2+} 最佳去除pH范围分别为4.0—5.5^[6]和5.6—5.8^[7]。

另外,有些研究者也研究了不同的电极材料对电解效果的影响。在间接氧化电解过程中,Szpyrkowicz等^[8]用Ti/Pt和Ti/Pt/Ir作为阳极,处理制革废水,取得了很好的效果。用石墨作为阳极处理制革废水时,当进水COD浓度为9600mg/L,反应器内电流控制在 $34\text{mA}/\text{cm}^2$,反应时间为2h,最终出水COD浓度为59mg/L。Szpyrkowicz等还用7种不同的电极材料处理分散染料废水。结果发现,在含大量氯离子的酸性条件下,Ti/Pt-Ir电极对该废水的处理效果最好。

2.3 待解决的问题

电解法对难降解有机物的去处有很好的效果,通常用于处理垃圾渗滤液、化工、纺织、电镀、制革以及食品加工等难于生物降解的废水^[9]。电化学催化氧化具有设备简单,容易控制,无二次污染,可在常温常压下操作等优点。但是由于其能耗大、操作费用高、电流效率较低、稳定性较差,在一定程度上也限制了其在工业上的应用。因此,如何降低能耗、寻找廉价、高效、稳定性好的电极材料依然是今后电化学降解研究的重要课题。

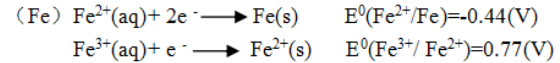
3 微电解法

3.1 微电解反应机理

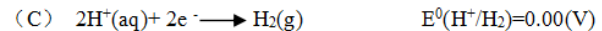
以铁炭微电解为例,介绍微电解反应机理。

微电解的反应机理与电解法相似,只不过微电解在反应过程中,铁炭构成无数微小的原电池,以铁为阳极,炭为阴极,电流是由原电池提供的,而不是外界电源提供。其反应式如下^[10]:

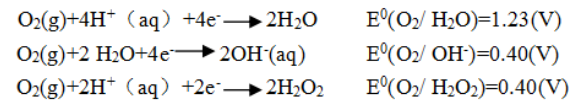
阳极:



阴极:



有 O_2 存在时:



在无氧和有氧条件下,微电解降解有机物的机理完全不同。在无氧条件下,Fe被氧化为Fe(II)($E^0_{\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$),而 H^+ 被还原为 H_2 ($E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.00\text{V}$),因此污染物主要是通过还原 H^+ 而被降解的。在有氧条件下,Fe首先被氧化为Fe(II),进而被氧化为Fe(III)^[11],同时还有 $\cdot\text{OH}$ 生成^[12,13],OH具有强氧化性,能将大分子有机污染物氧化为小分子物质。

最后,生成的 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 在水溶液中水解,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 絮体,可以絮凝沉淀部分有机物,Fe(III)具有更好的絮凝沉淀效果^[14],因为其在水中溶解度比Fe(II)低,沉降性能更好。

3.2 微电解影响因素

影响微电解反应的因素有很多,通常有反应pH、反应时间、气液比、铁炭比和电解质浓度等。潘碌亭等^[15]采用铁炭微电解法预处理羧甲基纤维素生产废水,研究了初始pH值、曝气、停留时间等关键因素对COD去除的影响。结果表明当进水COD的质量浓度为16000mg/L,进水初始pH值为3.5,停留时间75min,铁炭体积比为1:1,曝气量为5L/min,此条件下COD去除率为35.14%。肖仙英等^[16]将微电解法应用于处理造纸中段废水,通过正交实验,得出微电解处理亚硫酸盐浆中段废水影响因素依次为:曝气量、铁炭质量比、pH值、反应时间,确定最佳条件:曝气量0.4L/min、铁炭质量比2:1、pH值3、反应时间10min。

在微电解反应过程中,有机物的降解对pH非常敏感。A.T. Sugiarto等^[17]用脉冲等离子放电对染料进行氧化脱色,发现在初始pH值为3.5时的脱色速率为pH值为10.3的3倍左右。Xiangli Yin等^[18]用高压脉冲技术耦合内电解法降解含4-氯苯酚废水时,研究了不同进水pH值条件下4-氯苯酚的去除率,在反应时间为36min时,当pH值为3时,其去除率达到90%左右,而pH值上升到11时,去除率降低至50%。

气液比决定了反应体系中的氧气浓度,当体系中氧浓度

升高时,有更多的 H₂O₂ 产生, H₂O₂ 与 Fe²⁺ 形成芬顿反应:



更高能效的降解水中的有机物。同时,气液比加大了铁碳的摩擦,有利于铁屑表面钝化层的去除,增大了有效接触面积,因此 COD 的去除率也就相应地提高了^[19,20]。

赖鹏等^[21]研究了不同铁炭投加量、电解质浓度对焦化废水 COD 去除率的影响,结果表明,在活性炭、铁屑和 NaCl 投加量分别为 10 g/L、30 g/L 和 200 mg/L 的条件下反应 240 min,出水 COD 去除率在 30%~40%。

3.3 待解决的问题

一些研究表明,微电解用于预处理难生化降解的废水,有很好的效果^[22-24]。微电解具有使用范围广、工艺简单、处理效果好等特点,尤其对于高盐度,高 COD 以及色度较高的工业废水的处理较其他工艺具有更加明显的优势。但是,由于微电解成本较高,加酸加碱量要求反应器能够耐酸碱腐蚀,对反应器材质要求较高。同时,微电解还存在阳极钝化、填料板结等问题,其产泥量相对常规药剂偏大,限制了微电解在工业上的应用。因此,预防和解决填料表面钝化、填料板结问题是今后微电解技术发展的关键所在。另外,针对不同性质的废水,如何将微电解技术与其他技术有机组合是今后研究与应用微电解技术的发展方向。

4 电絮凝法

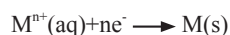
4.1 电絮凝法反应机理

电絮凝法是通过消耗阳极材料(通常为 Al 和 Fe),产生活性絮体,来处理废水的一种电化学法。此外,阴极生成氢气,促进絮体絮凝沉淀。电絮凝法用于处理污水中的胶体性颗粒污染物,是一种非常具有发展前景的一种电化学方法。在电絮凝过程中,阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应,氧化还原反应方程式如下:

阳极:



阴极:



当用 Al 作为电极材料时,在电解过程中, Al³⁺(aq) 形成的水解产物有 Al(H₂O)₆³⁺、Al(H₂O)₅(OH)²⁺、Al(H₂O)₄(OH)²⁺ 等,这些水解产物进而形成羟基络合物和聚合羟基物质,具有良好絮凝作用,其去除污水中胶体性 COD 反应方程式如下:



同理,当 Fe 作为电极材料时,溶液本体中究竟是

Fe³⁺、Fe(OH)₃ 或者是多羟基铁聚合物(如 Fe(H₂O)₆³⁺、Fe(H₂O)₅(OH)²⁺、Fe(H₂O)₄(OH)₂⁺、Fe(H₂O)₃(OH)₃⁰ 和 Fe(H₂O)₂(OH)₄⁺ 等)为主,取决于水体的 pH 值。反应方程式为:



4.2 电絮凝的影响因素

大量研究表明:电絮凝的影响因素主要有电极材料、电流密度、反应时间、pH 值、水质条件以及反应温度等。Murat Solak 等^[25]通过比较不同的电极材料,用电絮凝法处理大理石加工废水中的 SS 和浊度,确定了反应最佳 pH 值、电流密度以及反应时间。当用 Al 作为电解材料时,最佳 pH 值为 9、电流密度为 15A/m²、反应时间为 2min,此时 SS 去除率达 100%、浊度去除率达 99%;而当用 Fe 作为电解质时,最佳 pH 值为 8、电流密度为、反应时间为 2min,SS 去除率平均为 99.9%,浊度去除率为 97%。Muftah H. El-Naas 等^[26]用电絮凝法研究炼油厂废水,比较 3 种不同的电极材料(Al、不锈钢和 Fe)对 COD 和硫酸盐的去除效率,分析了电流密度、反应时间、pH 值、水质条件以及反应温度对电絮凝效果的影响。实验结果表明:电絮凝法能去除 93% 的硫酸盐和 63% COD,用 Al 作为电解材料对污染物去除效果是最好的,电流密度和水质对污染物的去处影响最大,而反应温度和 pH 对电絮凝效果影响不大,证明电絮凝法用于预处理炼油废水在技术上是可行的。M. Hernández-Ortega^[27]用电絮凝法处理混合的工业废水,研究了电流密度、pH、反应时间对 COD 去除的影响,实验表明:COD 去除率随电流密度、反应时间的增大而升高,当达到一定值时,COD 去除率不再变化;COD 去除率随 pH 值升高有一个先上升后降低的过程,当 pH 值为 8~9 直接时,COD 去除率最大。

4.3 待解决的问题

电絮凝法处理废水的酸度范围较宽,具有设备简单、操作方便等优点,是一种环境友好的水处理技术,受到众多研究人员的关注。据有关资料报道,电絮凝法对污染物的去除效率高达 99%^[28]。电絮凝法产生的污泥主要是金属的氧化物及氢氧化物,产泥量少,沉降性能好,容易泥水分离,进而减少污泥处置的费用。

但是,电絮凝反应器的设计和操作运行缺乏系统的方法、电极材料的可靠性差,特别是阳极钝化现象,电絮凝方法运行成本高,其中电费成本较高,可占总成本的 50% 以上。由于这些缺点的存在,限制了电絮凝法在水处理技术中的使用。因此,如何改进电絮凝极化方式,进一步降低电絮凝过程的能量消耗和材料消耗以及开发新型高效的反应器是推广应用该技术的关键问题,也是今后研究的重点。

参考文献

- [1] Drogui P, Blais JF, Mercier G. Review of electrochemical technologies for environmental applications[J]. Recent Patents on Engineering, 2007(1):257-272.

- [2] Mart'inez-Huitle CA, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes[J]. *Chem Soc Rev*,2006,35(12):1324-1340.
- [3] 栾富波,李善评,赵玉晓,等.电解除处理-UASB-CASS工艺处理糠醛废水[J].*环境工程学报*,2007,1(9):67-71.
- [4] Urtiaga A, Rueda A, Anglada A, et al. Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale[J]. *Journal of Hazardous materials*,2009,166(3):1530-1534.
- [5] Huu D Doan, Jiangning Wu, Robert Mitzakov. Combined electrochemical and biological treatment of industrial wastewater using porous electrodes[J]. *J Chem Technol Biotechnol* , 2006,81(8):1398-1408.
- [6] Lanza MRV, Bertazzoli R. Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: current penetration within the cathode[J]. *J Appl Electrochem*,2000,30(1):61-70.
- [7] Simonsson D. A flow-by packed-bed electrode for removal of metal ions from wastewaters[J]. *J Appl Electrochem*,1984,14(5):595-604.
- [8] L Szyrkowicz, J Naumczyk, F Zilio-Grandi. Electrochemical treatment of Tannery wastewater using Ti/Pt/Ir electrodes[J]. *Water Res*,1995,29(2):517-524.
- [9] Anglada A, Urtiaga A, Ortiz I, et al. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2009,84(12):1747-1755.
- [10] Xiaoyi Yang, Yu Xue, Wenna Wang. Mechanism, kinetics and application studies on enhanced activated sludge by interior microelectrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2009,100(2):649-653.
- [11] B Wilena, K Keidingb, P Nielsen. Flocculation of activated sludge flocs by stimulation of the aerobic biological activity [J]. *Water Res*,2004,38(18):3909-3919.
- [12] C Hefa, X Weipu, L Junliang, et al. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation electrolysis, and internal microelectrolysis[J]. *J Hazard Mater* 2007,146(12):385-392.
- [13] RB Johnston, PC Singer. Redox reactions in the Fe-As-O₂ system[J]. *Chemosphere*,2007(69):517-525.
- [14] Xiaoyi Yang. Interior microelectrolysis oxidation of polyester wastewater and its treatment technology[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,169(13):480-485.
- [15] 潘碌亭,罗华飞,李璐.铁炭微电解法预处理羧甲基纤维素生产废水[J].*工业用水与废水*,2007,38(6):28-30.
- [16] 肖仙英,陈中豪,陈元彩,等.微电襁法处理造纸中段废水及其机理探讨[J].*中国造纸*,2005,24(7):14-17.
- [17] AT Sugiarto, S Ito, T Ohshima, et al. Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water[J]. *J Electrostat*, 2003,58(1-2):135-145.
- [18] Xiangli Yin, Wenjuan Bian, Junwen Shi. 4-chlorophenol degradation by pulsed high voltage discharge coupling internal electrolysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,166(2-3):1474-1479.
- [19] DR Grymonpré, AK Sharma, WC Finney, et al. The role of Fenton's reaction in a queous phase pulsed streamer corona actors[J]. *Chem Eng J*,2001,82(1-3):189-207.
- [20] X Hao, M Zhou, X Qing, et al. Pulsed discharge plasma induced Fenton-like reactions for the enhancement of the degradation of 4-chlorophenol in water[J]. *Chemosphere*,2007,66(11):2185-2192.
- [21] 赖鹏,赵华章,王超等.铁炭微电解深度处理焦化废水的研究[J].*环境工程学报*,2007,1(3):15-20.
- [22] W Huifang, K Huoliang, W Shihe, et al. Study on pretreatment of agricultural pesticide wastewater by micro-electrolytic method and Fenton reagent oxidation method, *Techniq*[J]. *Equip Environ Pollution Control*,2003,4(2):18-21.
- [23] L Hongli, Z Lianpei, X Wenjun. Treatment of antibiotic wastewater by microelectrolysis-UASB-MBR[J]. *Chem Eng*,2005,116(1):1-3.
- [24] C Cangcang, H Dewen, Z Juxiang. Study on the process of dyestuff wastewater treated by microelectrolysis[J]. *Chem Bioeng*,2005,22(4):29-30.
- [25] Murat Solaka, Mehmet Kilic, Huseyin Yazıcı, et al. Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,172(1):345-352.
- [26] Muftah H El-Naas, Sulaiman Al-Zuhair, Amal Al-Lobaney, et al. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*,2009,91(1):180-185.
- [27] M Hernández-Ortega, T Ponziak, CBarrera-Díaz, et al. Use of a combined electrocoagulation-ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater[J]. *Desalination*,2010,250(1):144-149.
- [28] N Sanjeev Kumar, Sudha Goel. Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2010,173(1-3):528-533.