

电絮凝技术在废水处理中的应用

冯俊生, 许锡炜, 汪一丰

(江苏工业学院环境与安全工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 目前, 国内外许多学者在电絮凝去除有机污染物、重金属以及氟方面做了大量研究, 试验表明, 在水处理中, 电絮凝技术有着良好的发展空间。

关键词: 电絮凝; 有机污染物; 重金属; 氟

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1003-6504(2008)08-0087-03

Application of Electrocoagulation to Wastewater Treatment

FENG Jun-sheng, XU Xi-wei, WANG Yi-feng

(Department of Environment and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Lots of researches on removal of organic pollutant, heavy metals and fluoride by electrocoagulation have been done at home and abroad. It was found that electrocoagulation is a promising technology for wastewater treatment.

Key words: electrocoagulation; organic pollutant; heavy metal; fluoride

废水中阴、阳离子的存在使得废水一般具有较高的导电性, 这一特点就为电絮凝技术在废水处理中的应用提供了良好的发展空间。

电絮凝技术自 20 世纪初就已开始应用于废水处理中。美国采用这项技术处理纸浆废水, 矿业废水以及金属加工工业废水。此外, 电絮凝还被广泛用于处理食品废水、印染废水、油田污水、旅馆废水、厨房废水、垃圾渗滤液中的有机污染物以及废水脱氟和含有毒重金属废水处理等等。

电絮凝, 也称电凝聚。电絮凝时, 金属阳极通过直流电作用溶解并水解成为水中分散杂质的有效絮凝剂, 此时, 反应器中同时发生着三方面的作用可去除废水中污染物: (1) 阳极上的氧化作用, 阴极上的还原反应; (2) 絮凝作用; (3) 气浮作用。在电絮凝过程中, 电极对反应至关重要, 铁、铝是最常用的阳极材料。其电极反应如下:

阳极: $M - ne \rightarrow M^{n+}$

阴极: $O_x + ne \rightarrow Re$

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2(g)$

$M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n$

在直流电作用下, 金属阳极在水中失电子形成离子, 随着水溶液 pH 不同, 形成不同的络合物, 如铁离子可形成以下络合物: $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 、 $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$ 、

$Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$ 、 $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$ 以及 $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{4+}$ 等, 这些络合物可起到凝聚、吸附和共沉淀的作用。

在电解过程中, 阴极和阳极不断产生氢气和氧气的微小气泡以及其它气体, 这些气泡在上浮过程中可以起到类似气浮的作用, 将悬浮物带到水面并在水面上形成浮渣层使污染物得以去除。

1 电絮凝反应器

常用的电絮凝装置有板框式、穿孔平板式、同心圆管式等。电极的联结方式分为单级联结与双级联结。在单级联结的方式下, 极性相反的电源线接入相隔开的电极上, 可以得到许多单极排列的反应单元。在此体系中, 每个单元都以相同的电压运行, 并且反应器中的总电流是各个独立单元的电流之和。在复极联结的方式下, 电源线仅联结到两端的电极上, 其余电极板两面具有不同的极性。在这种方式中, 每对相邻极板构成一个单独单元, 体系中的总电压是各个单元的分电压之和^[1]。王车礼等^[2]通过实验表明, 复极式电极的电流密度要远小于通过单极式电极的电流密度。

在电絮凝反应器中, 常用电极材料为铝和铁。铁电极的电流密度要远远大于铝电极, 铝电极不仅电流密度小, 而且很快就会钝化。虽然, 铁的价格比铝低得

收稿日期: 2007-10-30; 修回 2008-05-22

作者简介: 冯俊生 (1963-), 男, 副教授, 从事水污染控制方面的研究与教学工作 (手机) 13222592772 (电子信箱) yifengwang0902@126.com。

多,但电化学当量比铝大,为铝的 3 倍,因而用铁做电极时,阳极材料的消耗比铝大 3 倍^[3]。此外,pH 值也对电极的絮凝效果有影响,铝电极在 pH 值 3-9 之间时具有很好的絮凝效果,过高和过低的 pH 值都会对电絮凝产生明显的不利影响。铁电极处理废水的最适宜 pH 值为 6-7,过高则易引起阳极钝化,过低时水中的 Fe^{2+} 离子含量增大^[4]。

2 电絮凝技术在水处理中的应用

2.1 去除有机污染物

目前电絮凝技术主要用于去除有机污染物,见表 1。

表 1 电絮凝技术去除有机污染物
Table 1 Removal of organic pollutants by electrocoagulation

废水来源	阳极材料	pH	电流密度 (mA/cm ²)	通电时间 (min)	反应前浓度 (mg/L)	去除率 (%)
垃圾渗滤液 ^[5]	铁	6-8	11.1	50	11000	65.4
轧钢乳化液废水 ^[6]	铝	6	4	40	16000	99.5
混合工业废水 ^[7]	铝	8	45.45	60	1910	87.8

阳极金属失去电子后,溶解在水中成为离子,再经水解反应而形成氢氧化物微絮体,这种氢氧化物微絮体的絮凝效果比药剂絮凝要好得多。同时,在阴极发生还原反应,逸出的氢气形成极小的气泡,将废水中的凝聚物夹带并浮上电解槽的液体表面。这样就可以同时起到凝聚和气浮作用以去除水中的有机污染物。

2.2 去除重金属

电极材料在水中形成的络合物通过共沉淀、网罗卷扫和吸附等作用可去除重金属离子。对于重金属废水,研究表明电絮凝法是一种高效且有应用前景的技术,见表 2。

表 2 电絮凝技术处理重金属离子
Table 2 Removal of heavy metal by electrocoagulation

重金属离子	阳极材料	pH(反应前/反应后)	电流密度 (mA/cm ²)	通电时间 (min)	反应前浓度 (mg/L)	去除率 (%)
Cr() ^[8]	铁	3.4/5.5	32.52	50	1700	99.9
Cr() ^[9]	软钢	3.4/5.2	16.26	60	1000	99.8
Cu() ^[9]	碾压条钢	7/7.4	36	6	12	80

目前电絮凝技术去除重金属离子主要应用于电镀废水的处理,但是对于其它的重金属废水的处理研究也已展开。电絮凝技术对于水中铬、镉、铜、锌、砷等重金属元素均有不错的去除效果。

2.3 除氟

在一些发展中国家,如中国、埃及、印度等,氟中毒是一种比较常见的地方病。因此,饮用水的除氟问题便成为一个流行的方向,除氟的方法包括:石灰沉淀法、混凝沉降法、吸附与离子交换法及电凝聚法、电渗析法、反渗透法等。其中,电凝聚法是比较有竞争力的一种方法。

利用电解铝过程中生成的羟基铝络合物和

$[Al(OH)_3]_m$ 凝胶与氟离子生成 $Al_n(OH)_mF_k^{3n-m-k}$ 并通过沉降去除氟离子。近年来对于电絮凝法除氟的研究已开展不少,并取得很好的去除效果(见表 3)。它具有以下优点:(1)设备简单,上马快;(2)由于地下水清静,吸附介质始终具有较大的活性,可调节电流来达到所要求的出水含氟量;(3)不必再生,简化操作和管理;(4)基本保持地下原有水质,不影响饮水者的健康。

表 3 电絮凝技术除氟
Table 3 Removal of fluorine by electrocoagulation

阳极材料	pH(反应前/反应后)	电流密度 (mA/cm ²)	通电时间 (min)	反应前浓度 (mg/L)	去除率 (%)
铝 ^[10]	7.2/7.9	30	10	2.8	75
铝 ^{*(11)}	2-3/6-9	1-5	10	400-700	98.5
铝 ^[12]	6.5-7.0(控制)	9.26	10	3	92

注*:直接处理效果不佳,该法向水中投加钙盐提高处理效果。

3 结论

电絮凝技术近年来在国内外正逐步应用于电镀、化工、印染、制药、制革、造纸等多种工业废水的处理以及给水净化等领域。用电絮凝法处理废水,一般不需要添加化学药剂,设备体积小,占地面积少,操作简单灵活,污泥量少,后续处理简单。另外,电絮凝在去除部分 COD 的同时,能同时提高废水的可生化性能,也可作为在生化法之前的一种较好的预处理手段。因此,在废水的处理技术中,电絮凝技术是十分有潜力和运用前景的。

然而,有一个问题制约了其广泛应用,那就是能耗高,电极消耗快,导致运行成本较高。电极钝化是造成这一问题的主要原因,因此,针对电极钝化的研究一直是电絮凝技术的重点。

(1) 罗亚田等为了消除电极钝化作了深入的研究,他们发现了以下的一些方法可以有效地减少电极钝化的影响:加进具有去钝化作用的活性阴离子;提高介质流速与机械去膜;电化学清洗法溶解钝化膜;提高凝聚反应系统的温度;使用铝合金材料电极;将电极反极消除氧化膜。

(2) 改进电源设计、应用三维电极、改进电解槽设计均可以有效地降低电絮凝的能耗。

(3) 电凝聚与其他工艺组合也是目前研究的一个思路。这种组合种类多,可以根据不同的条件灵活应用,往往会收到很不错的效果。

[参考文献]

- [1] Golder A K, Samanta A N. Removal of Cr^{3+} by electrocoagulation with multiple electrodes bipolar and monopolar configurations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141 (3): 653-661.(in Chinese)
- [2] 王车礼, 张登庆. 电絮凝过程电流密度与槽电压关系研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(7): 28-30.

- Wang Che-li, Zhang Deng-qing. Determination of the relationship between current density and tank voltage in electrocoagulation process[J]. Industrial Water Treatment, 2002, 22(7): 28-30(in Chinese)
- [3] 常青. 水处理絮凝学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 4: 206. Chang Qing. Flocculation in Water Treatment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 4: 206(in Chinese)
- [4] 胡志军, 李友明. 环境友好的电化学水处理技术[J]. 西南造纸, 2006, 35(3): 13-15. Hu Zhi-jun, Li You-ming. Electrocoagulation - an environmental friendly technology of water treatment[J]. Southwest Pulp and Paper, 2006, 35(3): 13-15(in Chinese)
- [5] 高艳娇, 黄继国. 电絮凝工艺处理垃圾填埋场渗滤液[J]. 水处理技术, 2006, 32(1): 48-50. Gao Yan-jiao, Huang Ji-guo. Landfill leachate treatment by electrocoagulation method[J]. Technology of Water Treatment, 2006, 32(1): 48-50(in Chinese)
- [6] 曹福, 刘红. 电凝聚处理轧钢乳化液废水的研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(2): 24-26. Cao Fu, Liu Hong. Study on the treatment of emulsion wastewater discharged from steel rolling by electro-coagulation [J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26 (2): 24-26(in Chinese)
- [7] Ivonne Linares-Hernandez, Carlos Barrera-Diaz. A combined electrocoagulation sorption process applied to mixed industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1): 240-248.
- [8] Golder A K, Samanta A N. Removal of trivalent chromium by electrocoagulation[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 53(1): 33-41.
- [9] Claudio Escobar, Cesar Soto-Salazar. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater[J]. Journal of Environmental Management, 2006, 81(4): 384-391.
- [10] 李向东, 冯启言. 电絮凝法去除饮用水中氟的研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(2): 33-35. Li Xiang-dong, Feng Qi-yan. Method on removing fluoride from drinking water by means of electrocoagulation[J]. Journal of Safety and Environment, 2006, 6 (2): 33-35(in Chinese)
- [11] 范建伟, 张杰. 钙盐-电凝聚法处理含氟工业废水[J]. 工业用水与废水, 2006, 37(1): 48-51. Fan Jian-wei, Zhang Jie. Treatment of industrial wastewater containing fluoride by calcium salt sedimentation-electrocoagulation process[J]. Industrial Water & Wastewater, 2006, 37(1): 48-51(in Chinese)
- [12] Zhu Jun, Zhao Hua-zhang. Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 56(2): 184-191.
- [13] 罗亚田, 曾勇辉. 电凝聚过程中消除电极钝化方法的研究进展[J]. 能源环境保护, 2006, 20(3): 4-6. Luo Ya-tian, Zeng Yong-hui. Development of study on the elimination of passivated electrode in the process of electric agglomerate[J]. Energy Environmental Protection, 2006, 20(3): 4-6(in Chinese)
- [3] Cominellis Ch, Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes[J]. J. Appl. Electrochem, 1993, 12, 308-12.
- [4] 刘咏, 赵仕林, 李启彬, 等. 苯酚在氯离子体系中的电化学氧化研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 21-22. Liu Yong, Zhao Shi-lin, Li Qi-bing, et al. Electrochemical oxidation of phenol in chloride ion[J]. Environ. Sci. & Technol, 2006, 29(11): 21-22.(in Chinese)
- [5] 万亚珍, 张文辉. 高析氧过电位 PbO₂ 电极处理废水技术的机理及应用[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(5): 109-121. Wan Ya-zhen, Zhang Wen-hui. Mechanism and application of PbO₂ electrode with high overpotential in treating wastewater[J]. Environ. Sci. & Technol, 2006, 29(5): 109-121.(in Chinese)
- [6] Feng C, Sugiura N, Shimada S, et al. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system[J]. J. Hazard. Mater, 2003, 103: 65-78.
- [7] Feng Y, Li X. Electrocatalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution[J]. Water Res, 2003, 37: 2399-2407.
- [8] Li X, Cui Y, Feng Y, et al. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes[J]. Water Res, 2005, 39: 1972-1981.
- [9] 吴伟, 吴春笃. 电催化氧化技术处理硝基苯废水的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(11): 33. Wu Wei, Wu Chun-du. Experimental study on treatment of wastewater containing nitrobenzene by electro-oxidation technology[J]. Environ. Sci. & Technol, 2006, 29(11): 21-22.(in Chinese)
- [10] Polcaro A, Palmas M, Renoldie S, et al. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants[J]. Electrochimica Acta, 2000, 46: 389-394.
- [11] Wang Q Q, Lentley A T. Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment[J]. Environ. Sci. Technol, 2001, 35: 4509-4514.
- [12] Kořtz R, Stucki S, Carcer B. Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes I: Physical and electrochemical properties of SnO₂[J]. J. Appl. Electrochem, 1991, 21: 14-20.

(上接第 86 页)