

铁阳极电凝聚法除磷条件初探

李舒渊 黄霞 梁鹏

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

摘要 采用铁板作阳极, 白钛网板作阴极的电凝聚方法处理含磷废水。结果表明, 极板间距为 3 cm 时, 电流效率为 88.1%; 当原水磷浓度为 5 mg/L 时, 最优电流密度为 2 mA/cm², 连续通电比只通电 45 min 和 25 min 对磷的去除率分别高 10% 和 40% 左右; 将电凝聚用于活性污泥混合液中磷的去除, 污泥絮体和有机物对电凝聚除磷效果无明显影响, 去除率仍达 95% 以上。电解后污泥沉降性有所改善, SV 值从 83% 降至 40%, 污泥浓度仅由 2.41 g/L 增至 2.47 g/L, 增幅 2.4%。

关键词 电凝聚 除磷 铁阳极

含磷废水的大量排放引起水体富营养化, 破坏水体的生态平衡, 严重影响水环境质量。因此, 加强废水除磷十分重要。目前除磷的方法主要有生物法和化学法。生物除磷通过聚磷菌对磷的过量吸收进而通过排泥实现除磷, 但生物除磷普遍存在着效率低、运行不稳定等不足^[1]; 化学法主要通过投加硫酸铝等混凝剂将磷通过混凝沉淀去除, 所需药剂投加大, 且无机阴离子容易造成二次污染, 使其应用受到一定限制^[2]。

电凝聚(electrocoagulation, 简称 EC)是一种利用电化学方法进行污水处理的工艺。在外加电场作用下, 作为阳极的金属极板 M(通常为铁或铝)溶出金属离子 Mⁿ⁺, 同时阴极附近的水与水中的溶解氧反应生成 OH⁻。以铁为例, 在水溶液中发生的主要反应如下^[3]:

阳极: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$

$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3$

阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- + \text{O}_2 = 4\text{OH}^-$

反应中生成的金属氢氧化物和络合物可作为混凝剂与污水中的污染物相结合, 通过混凝沉淀实现对污染物的去除。

电凝聚工艺因具有装置简单、处理效率高、可去除的污染物种类较多、无二次污染等特点越来越受到人们的关注^[4,5]。应用电凝聚除磷目前也倍受关注。2006 年, Sahset Irdemez 等人利用铝板作阳极, 对电凝聚除磷的条件进行了优化^[6], 并考察了 pH 对铁板作阳极时电凝聚除磷的影响^[7]。2005 年, 张惠灵等人对电凝聚除磷的动力学进行了分析^[8]。2005 年王五洲对电场强化条件下生物除磷规律进行了研究^[9]。

国家高技术研究发展计划(863)项目(2005AA601030)。

负荷的监控, 积累丰富的运行数据。试验所选用化学除磷药剂对 TP 的去除由强到弱的顺序依次为: 硫酸铝>聚氯化铝>聚氯化铁>石灰。硫酸铝是此次试验比选出来的最优药剂。可采用所得线性方程, 计算出相应的最佳的硫酸铝投加量。

参考文献

- 1 王士龙, 张虹, 孙作杰. 用沸石处理含磷废水的试验研究. 材料保护, 2003, 36(3): 55~56

- 2 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1998

✉ 通讯处: 510163 广州市珠江大桥中坦尾大街 3 号广州市大坦沙污水处理厂

电话: (020)81754011

E-mail: hengpeng_ye@tom.com

收稿日期: 2007-04-19

修回日期: 2007-05-17

目前有关电凝聚除磷的研究侧重于从污水中直接去除磷,为优化电凝聚的条件,原水中的磷浓度控制在 10~250 mg/L,远高于实际生活污水的磷浓度(4~10 mg/L)。为此,本试验主要探讨在接近于实际生活污水磷浓度(5 mg/L)条件下应用于活性污泥法除磷的电凝聚操作条件对除磷效果的影响。为探索合适的极板间距、电流密度等条件,本试验首先在自配的 NaCl 电解质溶液中进行试验,然后在活性污泥条件下进一步考察电凝聚的除磷效果。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示,由一个 2 L 烧杯与磁力搅拌器组成(81-2 型恒温磁力搅拌器,司乐仪器有限公司,上海)。

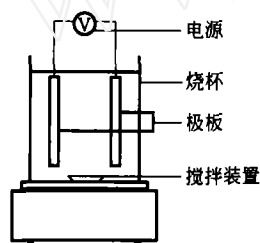


图 1 试验装置示意

烧杯中通过极板框安置两块平行放置的阴极板和阳极板,并通过极板框上的插槽控制极板间距。所用阴极和阳极分别为白钛网板和铁板(恒力钛工贸有限公司,北京),尺寸均为 125 mm×95 mm×3 mm,极板完全浸入试验水样中。采用单路稳压稳流电源(DH1719A-2 型,大华无线电仪器厂,北京)向系统供电。

1.2 试验方法

采用静态试验,每次处理水样为 2 L,控制磁力搅拌器转速为 1 000 r/min 以保证混合液的充分混合,每隔 5 min 取样一次,经 0.45 μm 膜过滤后测定滤液中总铁、总磷以及 COD_C 浓度,同时测定混合液的 pH、温度(Model 868, Thermo electron corporation, USA)、溶解氧浓度(dissolved oxygen probe for field use, Thermo electron corporation, USA),并记录电源的电压值。考察极板间距、电流密度、通电时间对电凝聚除磷效果的影响及活性污泥法中电凝聚的除磷效果,具体试验条件见表 1。

其中,试验 I 所用水样为 Renk R R 试验所推

表 1 试验条件

编号	工况	极板间距/cm	电流密度/mA/cm ²	电解时间/min	试验水样
I	1	1	1.0	60	NaCl 电解质溶液
	2	2			
	3	3			
II	4	3	1.0	60	自配含磷水
	5		1.5		
	6		2.0		
	7		2.5		
III	8	3	2.0	45	自配含磷水
	9			25	
IV	10	3	2.0	60	活性污泥混合液

荐的 5 mmol/L 的 NaCl 电解质溶液^[5],保持电流密度和电解时间不变,考察极板间距对铁溶出速率的影响。试验 II 在试验 I 所确定的最优板间距条件下,考察电流密度对除磷效果的影响,所用水样为自配含磷水,NaCl 浓度为 5 mmol/L,总磷浓度为 5 mg/L(磷由 KH₂PO₄ 提供)。试验 III 在试验 I 所得的最优板间距和试验 II 所得的最优电流密度条件下,考察电解时间对除磷效果的影响,所用水样同试验 II。试验 IV 考察在活性污泥混合液中,电凝聚的除磷效果。

1.3 分析及计算方法

(1) 总铁、总磷以及 COD 按文献[10]分别采用邻菲罗琳分光光度法、钼酸铵分光光度法以及重铬酸钾法测定。

(2) 铁溶出量的理论值根据法拉第公式计算:

$$m = \frac{ItM}{ZF} \quad (1)$$

式中 m ——一定电流强度下溶出铁的质量, g;

I ——电流强度, A;

t ——通电时间, s;

M ——铁的摩尔质量, 55.85 g/mol;

Z ——每个铁原子传递的电子数;

F ——法拉第常数, 96 486 C/mol。

(3) 电流效率计算公式:

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实测铁溶出速率}}{\text{理论计算铁溶出速率}} \times 100\% \quad (2)$$

2 试验结果及讨论

2.1 极板间距对铁溶出速率的影响

图 2 为在不同极板间距下试验测得的铁溶出量

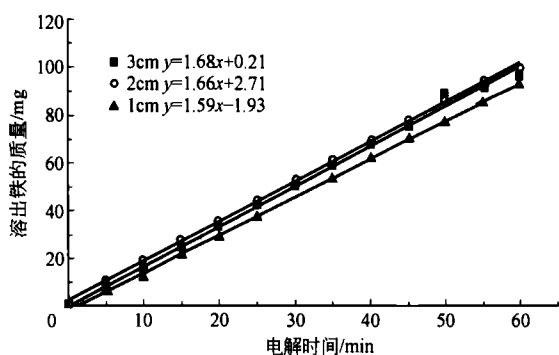


图2 铁溶出量随电解时间的变化(电流密度为 1.0 mA/cm^2)
随电解时间的变化。

由图2可知,随着电解时间的延长,溶液中铁离子的含量也逐渐增高。将试验结果进行线性拟合,得极板间距分别为 1 cm 、 2 cm 和 3 cm 时,铁的溶出速度分别为 1.59 mg/min 、 1.66 mg/min 和 1.68 mg/min 。根据式(1)计算铁的溶出速度理论值为 1.91 mg/min (其中 I 为 0.11 A),应用式(2)计算得到不同极板间距下的电流效率,见表2。

表2 不同极板间距下电流效率比较

极板间距/cm	1	2	3
实测铁溶出速率/mg/min	1.59	1.66	1.68
理论计算铁溶出速率/mg/min	1.91	1.91	1.91
电流效率/%	83.3	87.1	88.1

由表2可看出极板间距增大,电流效率也随之增高,当极板间距为 3 cm 时,电流效率达 88.1% 。

电凝聚中两极板间的电压为单元电解电压 U ,如式(3)所示,由三部分构成:理论分解电压 E_e 、克服极板附近浓差极化需要的电压 E_{ac} 以及克服极板间溶液产生的电阻所需要的电压 E_d 。

$$U = E_e + E_{ac} + E_d \quad (3)$$

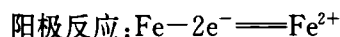
电流效率即理论分解电压占总电压的比例。由式(3)可知,电流的无用功由 E_{ac} 和 E_d 造成, E_{ac} 和 E_d 的大小对电流效率有很大影响。极板间距增大,一方面会增大极板间溶液的电阻,导致 E_d 增大,但另一方面也会改善极板间的混合状态从而减小浓差极化现象,减小 E_{ac} 。

为探讨极板间距增大电流效率增大的原因,下面对 E_e 、 E_{ac} 及 E_d 分别进行计算。

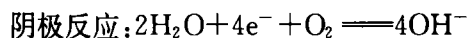
2.1.1 E_e 的计算

E_e 为维持两极正常反应所需要的理论分解电压,为阳极和阴极反应电势差之和。在电凝聚中发

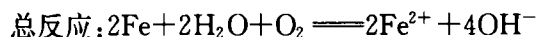
生如下反应:



$$E_e^+ = 0.44 \text{ V}$$



$$E_e^- = -0.40 \text{ V}$$



$$E_e = 2E_e^+ + E_e^- = 0.48 \text{ V}$$

故理论分解电压为 0.48 V 。

2.1.2 E_d 的计算

E_d 为由极板间溶液产生的电阻所需要的电压。该电压为溶液电阻与电流的乘积,而溶液电阻 R 为溶液电导 G 的倒数,故溶液电压 U 与电导存在如式(4)所示的关系。

$$U = IR = I/G \quad (4)$$

而溶液电导又可根据溶液的电导率 κ 计算,见式(5)。

$$G = \kappa A/l \quad (5)$$

式中 A/l ——两个垂直的极板面积 A 与极板间距 l 的比值, m 。

由式(4)和式(5)即可得出由溶液产生的电阻所需要的电压值 U ,即 E_d ,见式(6)。

$$U = I/G = Il/A \quad (6)$$

式(6)中 $I = 0.11 \text{ A}$, l 分别取 1 cm 、 2 cm 、 3 cm , $A = 12.5 \times 9 \times 10^{-4} = 1.13 \times 10^{-2} (\text{m}^2)$, κ 值由电导率仪(DDS-307 电导率仪,上海雷磁创益仪器仪表有限公司)测得,计算结果见表3。

表3 不同极板间距下的电导率及电压 E_d

极板间距/cm	1	2	3
电导率 $\kappa/10^4 \text{ s} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$	441.8	517.5	605.8
E_d/V	2.2	3.8	4.8

2.1.3 E_{ac} 的计算

极板附近由于浓差极化造成的电压消耗 E_{ac} 很难直接测得,故应用式(7)进行计算,结果见表4。

$$E_{ac} = U - E_e - E_d \quad (7)$$

表4 浓差极化所需电压

极板间距/cm	1	2	3
实测电压 U/V	3.4	4.8	5.7
E_e/V	0.5	0.5	0.5
E_d/V	2.2	3.8	4.8
E_{ac}/V	0.7	0.5	0.4

由表 4 可知,当极板间距较大时,用于克服浓差极化所需的电压呈下降趋势。说明,极板间距增大有利于改善溶液的混合状态,减轻极板附近的浓差极化现象,进而有利于铁离子溶出。

2.2 电流密度对除磷效果的影响

在上述试验选取的极板间距为 3 cm 条件下,考察了不同电流密度下,电凝聚对除磷的效果,如图 3 所示。

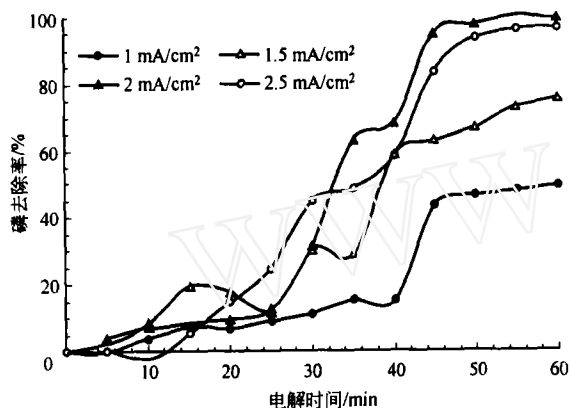


图 3 电流密度对除磷效果的影响

由图 3 可见,在同一电流密度下,电凝聚对磷的去除率随电解时间的延长而增大,在电解时间为 45 min 左右时,磷去除率的增加渐趋平缓,具体原因将在 2.3 节讨论。

由图 3 还可看出,当电流密度小于 2 mA/cm² 时,磷去除率随电流密度的增加而增大,当电流密度为 2 mA/cm² 时,磷去除率可达 95% 以上。其后,随着电流密度的进一步提高,电凝聚对磷的去除率并没有明显提高。这是因为当电流密度小于 2 mA/cm² 时,由于系统不能在较短的时间内产生足够量的 Fe²⁺,故增大电流密度可以增大 Fe²⁺ 的溶出速度,从而增大对磷的去除率。而当电流密度增大到 2 mA/cm² 时,对于磷浓度为 5 mg/L 的原水,在 45 min 内产生的铁离子即可满足对总磷的去除要求,继续增大电流密度,会造成不必要的能耗。故在本试验条件下,采用 2 mA/cm² 作为最优电流密度。

2.3 通电时间对除磷效果的影响

图 4 所示为连续通电、通电 45 min 以及通电 25 min 时电凝聚对磷的去除率以及混合液中溶解氧浓度随时间的变化曲线。

由图 4 可见,混合液中的 DO 值随通电时间的

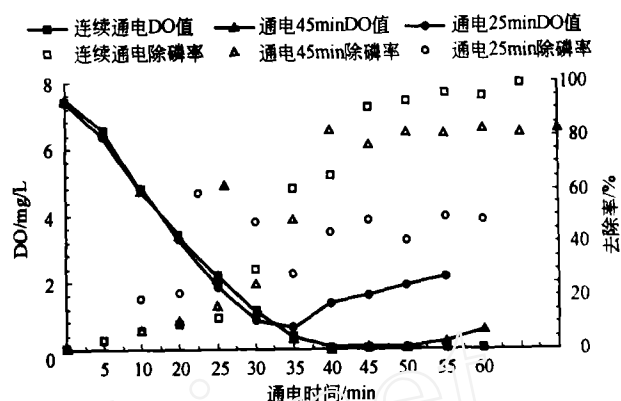


图 4 通电时间对除磷效果的影响

延长而逐渐减小。连续通电 45 min 后,溶液中几乎不存在 DO,此时如果继续通电,则溶液中的 DO 浓度一直处于较低水平;如果此时停止通电,DO 浓度又呈现逐渐上升的趋势;通电时间为 25 min 时,也可看到停止通电后溶液中 DO 值逐渐回升。这可能是由于停止通电后,搅拌作用促使空气溶入混合液中;而当继续通电时,不断生成的 Fe(OH)₃ 絮体覆盖在混合液表面,阻止了空气的溶入,在试验中也可明显看到混合液表面浮有一层厚厚的絮体。

由图 4 还可见,连续通电时,电凝聚对磷的去除率随电解时间的延长而增大,在 45 min 左右时趋于稳定,磷去除率达 95% 以上;通电 45 min 时,虽然在 45 min 左右,磷去除率也趋于稳定,但比连续通电时小 10% 左右;而当通电时间为 25 min 时,电凝聚对磷的去除率则比连续通电时小 40% 左右。

Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 对磷的去除主要依赖于 Fe(OH)₃ 的形成,在混合液中存在着 Fe(OH)₃ 和 H₂PO₄⁻ 的相互架桥和沉淀过程^[11];溶入水中的 Feⁿ⁺ 首先形成 Fe(OH)₃,然后 Fe(OH)₃ 通过化学键与 H₂PO₄⁻ 结合,H₂PO₄⁻ 再与溶出的新鲜 Feⁿ⁺ 结合。如此层层结合,实现对磷的混凝。

当溶液中存在 DO 时,溶入水中的 Fe²⁺ 很快被氧化为 Fe³⁺,故此时发生的混凝主要为 Fe³⁺ 络合物与磷的混凝,而当溶液中几乎不存在 DO 时,Fe²⁺ 的混凝才起主要作用,但 Fe²⁺ 对磷的混凝作用比 Fe³⁺ 差^[2]。所以从图 4 中可以看到,当通电 45 min 后,由于连续通电时溶液中还不断溶出新鲜的 Fe²⁺,故连续通电比只通电 45 min 对磷的去除率高,但去除率的增加趋势渐趋平缓。当通电时间为 25 min 时,由于通电时间较短而没有产生足够量的 Feⁿ⁺,故即

使 DO 浓度增加,电凝聚对磷的去除率也没有增加。

对于连续运行的反应器,由于反应器中不断有新鲜的磷酸根进入,故需要大量原位产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与之结合,采用连续通电方式可以在较大程度上满足对磷去除的要求。

2.4 活性污泥混合液中电凝聚的除磷效果

将电凝聚用于活性污泥混合液中的磷去除时,混合液中的有机物浓度和活性污泥絮体本身都可能会对磷的去除效果产生影响。因此,为考察活性污泥混合液中电凝聚的除磷效果,本试验将从北京清河污水处理厂取得的活性污泥静沉后撇去上清液,其中一组加入自配生活污水^[12],考察有机物的影响;另一组仅加入 KH_2PO_4 保证原水中磷浓度为 5 mg/L,考察活性污泥絮体的影响,试验结果见图 5。

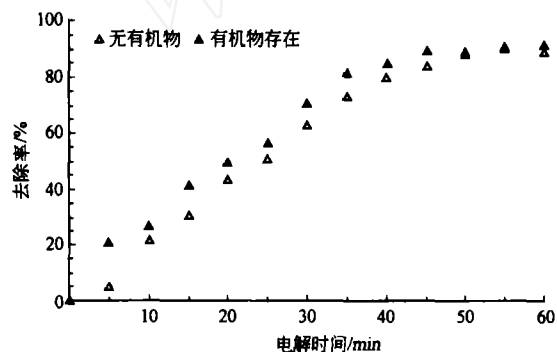


图 5 活性污泥混合液中电凝聚的除磷效果

由图 5 可见,两种条件下电凝聚对磷的去除表现出相似的趋势,均随电解时间的延长而增大,在 45 min 时去除率趋于稳定,且都达到了 95% 以上,这与本文 2.2.2.3 中的试验结果一致。说明在活性污泥混合液中,电凝聚对磷的去除效果仍然很好,活性污泥絮体和有机物并没有对磷的去除效果产生明显影响。

试验中还测得电凝聚前污泥的 SV 值为 83%, MLSS 为 2.41 g/L;而电凝聚后两者分别为 40% 和 2.47 g/L,MLSS 增幅 2.4%。可以看出,电凝聚对污泥的沉降性有很好的改善作用,且电解所生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 并不会过大地增加污泥浓度。

3 结论

(1) 增大极板间距有利于溶液的混合,减轻浓差极化现象,从而增大电流效率,极板间距为 3 cm 时的电流效率较板间距为 2 cm 和 1 cm 时高。

(2) 当原水中磷浓度为 5 mg/L,极板间距为 3 cm 时,最佳电流密度为 2 mA/cm²,电凝聚对磷的

去除率达 95% 以上。

(3) 连续通电与只通电 45 min 和 25 min 相比,对磷具有更高的去除率,分别高 10% 和 40% 左右。

(4) 将电凝聚用于活性污泥混合液中磷的去除,污泥絮体和有机物不会对电凝聚除磷效果产生明显影响,且电凝聚能改善污泥的沉降性且不会过大增加污泥浓度。

参考文献

- Mullerherrin D, Dobson A L, Collieran W E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewater. *Environment International*, 2004, 30: 249~259
- 刘召平, 陆少鸣, 李杉. 铁盐同步除磷研究. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(6): 16~18
- Mohammad Y A, Mollah, et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, (B114): 199~210
- Chen G, Chen X, Yue P L. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Environ Eng* 2000, 126(9): 858~863
- Renk R R. Electrocoagulation of tar sand and oil shale wastewaters. *Ener Prog*, 1988, 8: 205~208
- Sahset Irdemez, Yalcin Sevki Yildiz, Vahdettin Tosunoglu. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Separation and Purification Technology*, 2006, 1~8
- Sahset Irdemez, Nuh Demircioglu, Yalcin Sevki Yildiz. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, (B137): 1231~1235
- 张惠灵, 李良华, 伊江明. 电凝聚除磷及动力学分析. *环境科学与技术*, 28, (3): 57~59
- 王五洲. 《电场强化条件下生物除磷过程规律研究》
- 水和废水监测方法(第 4 版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 12
- Adeline Ler, Robert Stanforth. Evidence for surface precipitation of phosphate on goethite. *Environment Science and Technology*, 2003, 37: 2694~2700
- 刘锐. 一体式膜-生物反应器的微生物代谢特性及膜污染控制. [学位论文]. 北京: 清华大学, 2000
- Hector A. Casillas M, Cocke D L, et al. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and Purification Technology*, 2007, 56: 204~211

电话: (010) 62772324

E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2007-05-17