

文章编号: 1006-4729(2010)01-0090-05

电化学技术在废水处理中的研究与应用

金星, 高立新, 周笑绿

(上海电力学院 能源与环境工程学院, 上海 200090)

摘要: 简要介绍了电化学氧化、微电解和电去离子等电化学方法及其在高难度废水处理和电厂水处理中的研究与应用, 分析了电化学法水处理技术的反应机理, 以及其操作简便、易实现自动化、环境兼容性好等优点, 指出了电化学法水处理技术的发展方向, 即采用组合工艺, 尽可能地提高处理效率并降低能耗。

关键词: 水处理; 有机废水; 电化学氧化; 微电解; 电去离子

中图分类号: O657.1; X703.1 **文献标识码:** A

Investigation and Application of Electrochemical Techniques in Wastewater Treatment

JIN Xing, GAO Li-xin, ZHOU Xiao-lv

(School of Thermal Power and Environmental Engineering, Shanghai University
of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: The paper introduces the application of electrochemical oxidation, micro-electrolysis techniques and electrodeionization in the treatment of highly complicated wastewater as well as in wastewater treatment of electric power plant, analyzes the reaction mechanism of the electrochemical water treatment with the advantages of easy operation, easy automation and good environmental compatibility. It is pointed out that it will be an important direction of the electrochemical water treatment techniques to use the combined features, in order to reach the destination to improve the treatment efficiency and to reduce the expense as much as possible.

Key words: water treatment; organic wastewater; electrochemical oxidation; micro-electrolysis; electrodeionization

随着经济的迅猛发展, 废水的排放与治理问题已成为目前人们广泛关注的环境问题之一, 其中高难度工业废水处理仍是亟待解决的问题。高难度废水一般是指在工业生产中所产生的难以生化降解的工业废水 ($BOD/COD < 0.3$), 主要包括印染废水、制革废水、造纸废水、电镀废水、半导体废水、冶金废水和制药废水等^[1]。其主要特

点是排放量大, 污染面广, 难生物降解等。由于高难度废水中含有一些有毒物质, 这些物质使微生物不能存活, 故生物方法难以降解处理。如果将这些有机高浓度废水直接排放, 就会造成严重污染。现阶段, 常规的生物处理效率很低, 相关资料显示, 高难度废水处理技术的关键与核心是去除废水中难降解的可溶性物质, 即如何将不可生化的

收稿日期: 2009-04-20

作者简介: 金星 (1986-), 女, 在读硕士, 辽宁鞍山人。主要研究方向为铝合金腐蚀。E-mail: shiqi860920@sina.com.

可溶性化学物质转化为可生化物质。

1 电化学技术原理

电化学技术是指在特定的电化学反应器内,通过设计的电极反应以及由此而引起的一系列的化学反应、电化学过程或物理过程,使污染物达到降解转化的目的。电化学系统设备相对简单,占地面积小,操作维护费用较低,能有效避免二次污染,而且反应可控程度高,便于实现工业自动化,被称为“环境友好”技术^[2]。

与生化处理方法相比,电化学技术一般不受生物毒性的影响,可以作为高毒性、高腐蚀性有机物的有效处理方法,也可以作为生化方法的预处理,使有毒的大分子有机物转化成为小分子有机物,提高其生化性,利于进一步生化处理。电化学法以电子作为反应剂,以电场能为反应动力,一般不需要外加化学试剂,可以避免过多的二次污染;能量要求简单,仅为电压和电流,不需要特殊的温度限制,相比于热解、光解有更高的能量转化效率,并能有效脱除一些有色废水中的色度^[3]。目前该方法已被用于处理铬、氰化物,降解 EDTA,染料废水,甲醇,垃圾渗透液,酚类化合物^[4],氯化有机物,硝基苯等^[5]。近年来,电化学方法在环境水污染治理领域的研究日益增多。

2 电化学水处理的主要技术方法

2.1 电化学氧化法

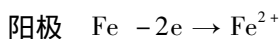
电化学氧化法是由电极表面的电氧化,或电场作用而产生的自由基作用下的有机物氧化。由于其具有使用设备体积小、不产生二次污染、有机污染物能够被彻底矿化等特点而备受关注。1973年,Beer等开发出了形稳阳极(DSA),即在金属基体(例如Ti)上沉积一层几微米厚的金属氧化物膜。这种电极具有良好的稳定性和催化活性,其中的二氧化铅电极,具有析氧过电位高、对有机污染物的电催化降解活性强、耐腐蚀性和导电性较好等特点,被广泛应用于化工生产、水污染物处理和阴极保护等领域。二氧化铅电极也有很好的降解有机污染物的能力,可以提高污染物的可生化降解性,为后续的深度处理提供方便^[6]。但传统的电化学氧化法存在能耗大、成本高的缺点^[7],需要与其他技术联合使用,才能达到提高处理效果、

降低能耗的目的。现阶段,日本Ebara Research公司用热液电解氧化法处理有机废水,使废水中99%以上的有机物,如聚乙二醇酯、聚丙烯、乙二醇酯乳化剂、酚、乙酸等降解,并且利用电解产生的次氯酸根成功应用于印染废水、甲醛废水和垃圾渗滤液的处理^[8]。电化学氧化技术还可用于处理还原性染料废水,偶氮染料溶液和高含盐工业染料废水^[9]。

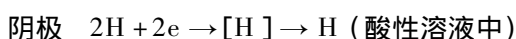
2.2 微电解法

铁碳微电解法是颇为有效的废水处理方法,常用于印染、制药、洗涤剂废水等的前处理。它具有价格低廉、设备简单、效果明显等优点,缺点是实际运行中铁屑易板结。微电解法是一种新型工业污水处理法,其原理是铁碳合金在废水中可以形成许多微原电池。碳的电位高,因而碳形成了无数微阴极;而铁的电位低,故铁成为了微阳极。为促进电化学反应,可在铁屑中混入部分含碳粒料。铸铁屑与含碳粒料接触,形成较大的原电池。电极反应产物具有高化学活性,其中新生态的[H]和 Fe^{2+} 能与废水中的许多组份发生氧化还原作用。 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是很好的絮凝剂,具有高活性,二者的水解产物能将废水中的染料分子交联在一起,形成以有较高表面能的以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的水解产物为胶凝中心的胶粒或微絮体,进一步吸附废水中的污染物以降低其表面能,最终聚结成较大的絮体沉淀。在微原电池周围电场的作用下,废水中以胶体状态存在的污染物可在很短时间内完成电泳沉积过程,附聚在滤料表面而得到去除。

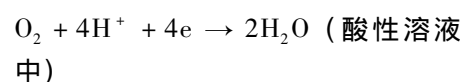
其电极反应的机理描述如下:



$$E_0 \frac{Fe^{2+}}{Fe} = -0.44 \text{ V}$$



$$E_0 \frac{H^+}{H_2} = 0 \text{ V}$$



$$E_0 \frac{O_2}{H_2O} = 1.22 \text{ V}$$

在进行微电解法处理前,贮水池废水在池内静置沉淀去除其中部分杂质和悬浮物,并起到均和水池的作用,以调节水质。当废水进入微电解装置后形成直流电场,在电场力作用下逐步完成电

极沉积,以及电絮凝和电化学氧化还原等反应,使其在净化沉淀池脱稳后形成胶体,以及得到金属絮凝体流出反应柱。这些物质在沉淀池内静置,出水达标后排放。如需进行深度处理,则经过以上过程处理后,一些不易生化的物质转变为易被微生物生化降解的物质,其生化性得到提高,有利于后续的生化处理。

微电解法治理有机废水技术是以废治废的典型方法,该方法完全利用废铁屑对污染物进行电化学降解和电凝聚沉淀,投资少、运行费用低且操作简便。同时,电解法还对含酸性染料的印染废水有较好的处理效果,其脱色率为50%~70%,但对颜色深、 COD_{Cr} 高的废水处理效果较差。对染料的电化性能研究表明,各类染料在电解处理时其 COD_{Cr} 去除率的大小顺序为:硫化染料、还原染料>酸性染料、活性染料>中性染料、直接染料>阳离子染料。目前这种方法正在推广应用^[10]。

此外,用微电解电化学法处理含重金属废水(包括电镀废水、印刷电路板废水等)是目前一种较好的新工艺。惠州市某电镀厂在生产工艺流程中排出各种清洗废水和废液,这些废水中含有铬、铜、镍、锌等离子,废水毒性很大,必须处理达标后排放。

经过研究,他们采用了微电解法对其排放的污水进行了治理。该污水处理装置投入运行后,2002年12月该厂连续15天对污水取样检测,每日一次,采用原子吸收分光光度法测定。检测结果表明,处理后的出水达到了GB8978—1996一级标准^[11]。其工艺流程见图1。

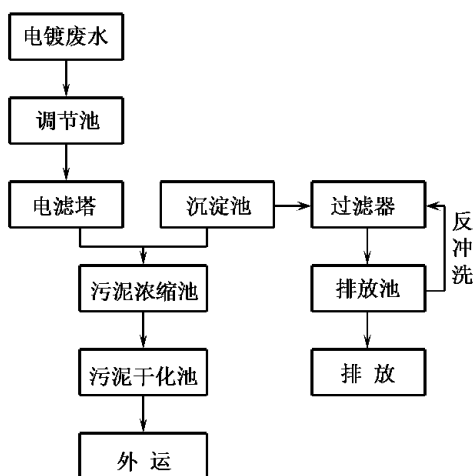


图1 微电解法处理电镀厂废水的工艺流程

2.3 电渗析和电去离子技术

热电厂既是用水及排水大户,同时也是污染大户,其锅炉水处理的主要特点是处理水量大,水质要求高,热网回收率低,污染严重。当前,国内热电厂水处理系统主要有:二级钠离子交换系统,不除盐,不降碱,锅炉排污率高,热经济性差,含有大量的COD,汽水系统腐蚀严重;氢-钠离子交换系统,虽可降碱,但出水水质不稳定,运行控制较困难;简化降盐系统,该系统中酸碱耗量较大,运行费用较高。

电渗析-多功能床技术,不仅可大大节约化学药剂,投资不高,运行费用较低,而且综合效益较好,但运行维护稍复杂,推荐中、低压锅炉进行水处理时采用^[12]。这种方法将作为今后的研究方向,目前还未在实践中应用。

电去离子(Electrodeionization,简称EDI)早期也被称为填充床电渗析,是一种将电渗析与离子交换有机结合形成的膜分离技术,具有水质稳定、占地小、操作简单、运行费低、无酸碱再生及废水排放、可连续运行及再生等优点,已广泛应用于制药行业纯化水、化工行业高纯水、电子和电力行业超纯水及污水处理行业等。在电厂废水处理领域,目前国内外研究最多的是EDI处理重金属废水。与以前方法比较,EDI有很多优势,EDI过程能够同时实现废水的净化和离子交换树脂的连续在线再生。同时,EDI运行稳定,能够实现低浓度含重金属电镀^[13]。

现今,电镀漂洗废水是地表水重金属污染的主要原因之一。由于重金属有毒并能引起很多疾病,因此人们广泛关注重金属的处理及移除。由于在电镀厂内,铜材料的大量应用使其成为主要污染物,常采用离子交换应对铜的污染,EDI技术正是结合电渗析和离子交换的混合系统。因此,EDI可以用于电镀废水中铜的去除。FENG Xiao等人^[14]的实验研究表明,pH值和实际电压对铜的富集和水净化有很重要的影响,合适的pH值和应用电压对铜有很好的去除效果。EDI过程需要一个酸性环境。使用改装的EDI装置处理的含铜模拟冷却水处理过程表明,EDI能应用于废水及其纯化过程,并且处理后的废水可以排出或回用。

另外,EDI也广泛应用于电厂的超纯水制备过程。相对于传统纯水技术而言,以“反渗透/电

去离子(RO/EDI)”为核心的EDI集成膜技术是近年来迅速成熟、并得到大规模工业应用的最新一代超纯水制造技术,在国际上已逐渐成为纯水技术的主流。2005年4月在美国科罗拉多州,lonpure公司已建成产水量1500t/h的世界最大规模的EDI水处理系统,投入应用后取得了良好的效果。在新建金鸡岭热源厂^[15]的“省市重点工程”及“市政府蓝天环保便民工程”的过程中,化学水处理工艺确定选用“反渗透+电去离子(EDI)”的无污染排放环保型水处理工艺,具体工艺如下:原水—原水池—原水泵—换热器—管道混合器—多介质过滤器—活性炭过滤器—保安过滤器—高压泵—反渗透—中间水箱—中间水泵—电去离子(EDI)—除盐水箱。

从运行的情况看,效果良好,所有设备的操作均自动化控制,运行时根据除盐水箱液位自动启停并自诊断产水后确定产水阀的启闭情况,同时具备各种运行故障自报警系统,使设备运行相当稳定,产水电阻率一直稳定在5~12MΩ·cm,操作非常简单。从发展来看,EDI技术将在相当长的时期内决定纯水技术的未来,也将会是当前各国在纯水产业领域竞争的重点。

2.4 其他电化学方法

含有高浓度芳香烃化合物的废水不能由传统的生物或是物理-化学处理方法进行有效处理,它们结构稳定,抗生化并具有强毒性。研究如何处理此类废水已经成为现阶段水处理方面的一大难题。目前,湿式电化学氧化技术是解决有机废水的关键技术之一。电化学氧化技术^[16]是一种很新颖的氧化过程,它以β-PbO₂为电极,结合了湿式空气氧化法(WAO)和电化学氧化法(EO)。实验研究表明,WEO很好地结合了WAO和EO的方法,并且WEO在160℃的情况下,对COD的去除有协同作用。此过程是对高浓度有机废水的一种新型处理方法,在工业上具有一定的应用前景。梅秀泉等人^[17]发明了一种自由基处理高难度有机废水的方法及实施该方法的电催化反应装置,并申请了专利。该方法的特征在于在电化学水合质子反应釜和引发剂存在的条件下,循环产生稳定性好、得到率高的羟基自由基(·OH)、超氧阴离子自由基(O₂⁻)、氮氧自由基(NO,NO₂)和活性氧(¹O₂,H₂O₂)等,在电催化高压反应釜中与各类难

降解有机化合物进行自由基链反应,实现有机化合物的高效分解。对COD_{Cr}达28000mg/L的有机化工厂废水,其降解率达99.5%;对COD_{Cr}达8000mg/L的纸浆厂废水,其降解率达99%。

3 电化学技术的组合工艺

电化学技术应用于环境水污染处理方面也存在一些不足,如电能能耗大、运行费用过高、运行效果不稳定等。寻求更好的电化学处理技术成为当今一大热点,而组合工艺的采用是一大突破。

目前,光催化氧化技术被认为是在环境保护领域内一种有前途的新型高级氧化技术,但由于其自身存在光催化效率不高、光子效率低等缺点,因此,它与其他处理技术的组合成为水中污染物处理的一种热点。研究发现,通过电场协助来提高其光催化反应效率是一种有效的手段,称为电化学辅助光催化降解技术,即将光催化氧化技术与电化学方法组合进行废水处理。这种组合方法^[18]是把光催化氧化技术与电极相结合,即在阳极上施加一个偏电压,使光生电子更容易离开催化剂表面,简单而有效地分离电子,形成空穴对,从而提高二氧化钛粒子的光催化效率,取得最佳效果。研究还发现,电化学反应能有效提高光催化反应速率及光子效率,大大增加了光催化氧化技术在实际中应用的可能性。

此外,将生物方法与电化学方法相结合的技术也屡见不鲜。废水生物膜电极法^[19]处理技术就是结合了生物膜法和电化学法而发展起来的新的水处理技术。该方法采用固定化技术,将微生物固定在电极表面,形成一层生物膜,然后在电极间通以一定电流,使污染物在生物和电化学双重作用下得到降解。电极-生物膜反硝化脱氮技术主要是在物理电极上采用微生物挂膜、微电流驯化等手段,制得附有生物膜的电极,然后在电极间通以直流电进行电解,电解时阴极表面产生的氢被固着在阴极表面的反硝化生物膜被高效利用,达到反硝化效果。该方法也可用于反硝化脱除水中的硝酸盐氮。研究结果表明,电极-生物膜法相对于相同生物量的单纯生物膜法而言,其去除硝酸盐氮的效率至少提高20%~30%,硝酸盐氮去除率均在60%以上,能有效降低原水中总的含氮量。

另外,多个组合的新工艺“物化预处理+三级生化(或三级电化学法)处理+再物化处理”

已成功应用于印染废水处理项目和某大型重组装饰材料企业的废水处理. 首先, 采用筛滤、混凝、沉淀等方法进行物化预处理, 其目的主要是处理有毒物质, 进行中和调节、混凝沉淀、水解酸化, 并降低废水较高的浓度、色度和粘度, 提高 BOD_5/COD_{Cr} 值, 便于后续的生化处理; 然后, 采用一级生化处理法用于厌氧反应的水解酸化处理, 二、三级生化主处理法用于活性污泥曝气池与生物接触氧化池或 AO 池的生物降解等, 可去除大部分有机污染物; 最后用二次混凝沉淀、过滤、消毒等方法进行再物化处理, 对难降解的有机磷、氮等营养性物质作进一步降解, 处理水可达到直接排放或回用标准. 也可采用电解氧化还原法与电解凝聚法, 以及上浮法、高压脉冲电解法等二级电化学方法处理, 都能收到较好处理效果^[20]. 冯晓静等人^[21]采用电化学-固定化微生物技术联合深度处理制浆造纸废水, 该组合工艺在进水 COD_{Cr} 为 368 ~ 394 mg/L, 色度为 320 ~ 400 倍的情况下, 处理后出水的 COD_{Cr} 降至 32 ~ 39 mg/L, 色度为 8 ~ 10 倍.

4 结束语

电化学方法作为现今很有前景的一种水处理方法, 在实际应用中具有许多优势, 但也存在一些缺点. 因此, 如何减少反应的能耗, 提高其反应的稳定性已成为电化学水处理技术的关键. 随着技术人员的努力, 相信电化学处理技术将能得到长足发展.

参考文献:

- [1] 金贤, 周辉英, 符福煜. 高难度工业废水处理技术方案 [J]. 应用科技, 2008, 16 (3): 23-24.
- [2] 区尧万, 陈欣义, 陈彬, 等. 电化学水处理技术的研究与应用 [J]. 广东化工, 2008, 35 (7): 104-106.
- [3] SANROMAN M A, PAZOS M, RICART M, *et al.* Electrochemical decolourisation of structurally different dyes [J]. Chemosphere, 2004, 57 (3): 234-238.
- [4] CANIZARES P, MARTINEZ F, GARCIA-GOMEZ J, *et al.* Combined electro-oxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes [J]. Application Electrochemistry, 2002, 32 (11): 1242-1246.
- [5] 马长宝, 王栋, 周集体, 等. 环境过程中电化学方法的研究及发展趋势 [J]. 化工装备技术, 2004, 25 (3): 55-58.
- [6] 尹红霞, 康天放, 张雁, 等. 电化学催化氧化法降解水中甲基橙的研究 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31 (2): 87-91.
- [7] 俞卫阳. 印染废水处理技术及进展 [J]. 杭州化工, 2005, 35 (2): 9-14.
- [8] 王静, 冯玉杰, 崔玉虹. 电化学水处理技术的研究应用进展 [J]. 环境保护, 2003, (12): 19-21.
- [9] 杨少斌, 费学宁, 张建博. 电化学氧化技术在印染废水处理中的应用 [J]. 广东化工, 2008, 35 (2): 67-68.
- [10] 范洪波, 孙晓娟, 吴卫忠, 等. 难降解染料废水处理方法的研究进展 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (1): 61-64.
- [11] 陈海燕. 微电解电化学法处理高浓度电镀废水 [J]. 广东化工, 2004, (2): 50-61.
- [12] 王成海. 浅谈热电厂水处理技术改造的方向 [J]. 煤炭科技, 2005, (1): 9-10.
- [13] 李振玉, 李振宇, 牛涛涛. 电去离子技术在水处理中的应用 [J]. 辽宁化工, 2008, 37 (10): 689-690.
- [14] FENG Xiao, GAO Jun-song, WU Zu-cheng. Removal of copper ions from electroplating rinse water using electrodeionization [J]. J Zhejiang Univ Sci A, 2008, 9 (9): 1283-1287.
- [15] 房海阔, 魏洪军. 电去离子 (EDI) 技术在热电厂水处理中的应用 [J]. 净水技术, 2002, 21 (2): 17-19.
- [16] DAI Qi-zhou, ZHOU Ming-hua, LEI Le-cheng, *et al.* A novel advanced oxidation process wet electrocatalytic oxidation for high concentrated organic wastewater treatment [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52 (12): 1724-1727.
- [17] 梅秀泉, 苏岳峰, 赵保路, 等. 一种自由基处理纸浆黑液废渣制绿色燃料的方法及其电催化反应装置 [P]. 中国: 200610007233. X, 2007, 8, 22.
- [18] 张乐观. 组合光催化技术在水处理中的应用 [J]. 化工进展, 2006, 25 (9): 1036-1039.
- [19] 程爱华, 王林红, 吴薇, 等. 水处理中电化学方法及其组合工艺的开发与应用 [J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2006, 38 (6): 878-881.
- [20] 王传耀, 杨文斌, 陈刚. 重组装饰材料企业工业废水处理工艺研究 [J]. 环境与可持续发展, 2006, (5): 63-65.
- [21] 冯晓静, 谢益民, 洪卫. 电化学-固定化微生物技术联合深度处理制浆造纸废水 [J]. 中国造纸, 2007, 26 (9): 22-25.