

试验研究

电絮凝法处理含磷废水的试验研究

来伟良

(中国煤炭科工集团杭州研究院,浙江 杭州 311201)

摘要:采用铁、铝极板电絮凝法处理实验室模拟含磷废水,探究了通电电压、极板间距、通电时间及初始 pH 等主要参数对除磷效果的影响。结果表明:通电电压、极板间距、通电时间及初始 pH 均能影响除磷效果,铝、铁电极对磷的去除率最高可以达到 96.8%、99.5%。在试验条件下,得到以铝板为极板去除废水中磷的最优操作条件为:极板间距 2.5cm,通电电压为 25V,通电时间 25min 左右,初始溶液 pH 为 7.0。并且根据反应动力学试验证明了铁、铝极板电絮凝除磷反应均为一级反应,其反应速率常数分别 $k=0.015506$, $k=0.02309$ 。

关键词:电絮凝 含磷废水 处理

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2015)04-0012-04

STUDY ON PHOSPHORUS WASTEWATER WITH ELECTRO-COAGULATION

LAI Wei-liang¹, ZHEN Zhong²

(Hangzhou Research Institute, China Coal Technology and Engineering Group Corp.,
Hangzhou 311201, China)

Abstract: Phosphorus wastewater was treated by Electro-coagulation with iron, aluminum plate in this paper. The factors such as electrolysis voltage, interelectrode distance, electrolysis time and Initial pH on the adsorption rate of phosphorus. The results showed electrolysis voltage, interelectrode distance, electrolysis time and Initial pH could affect the removal rate of phosphorus. The removal rate of phosphorus could reach above 96.8% ,99.5% when using iron, aluminum plate. And in this Experimental conditions, when using the aluminum plate, the optimal operating conditions were: Interelectrode distance 2.5cm, electrolysis voltage of 25V, electrolysis time is about 25min, the initial solution pH of 7.0. And that the reaction of removing phosphorus using the iron, aluminum plate was proved to be first order reaction based on kinetic experiments, and the reaction rate constant were $k = 0.015506$, $k = 0.02309$.

Key words: Electro-coagulation phosphorus wastewater treatment.

水体中的磷主要来自生活污水和含磷的工业废水。氮、磷等营养物质大量进入湖泊、河口、海湾等缓流水体,造成水体富营养化(eutrophication),影响水质^[1-4]。

目前应用较为广泛的除磷技术主要有物理化学吸附法和生物法及其联合工艺。物理化学法,具有高效、运行稳定等特点,但投加絮凝剂会造成二次污染问题,难以回收吸附剂,以及设备腐蚀和堵塞等问题;在生物法除磷工艺中,产泥量大、微生物培

养周期长以及生存环境要求高等问题也限制了工艺本身的应用^[5]。

电絮凝法是利用铝或铁阳极在电流作用下水解、聚合,生成一系列铝或铁的氢氧化物进而发展为各种羟基络合物、多核羟基络合物使废水中的胶态杂质^[6]、悬浮杂质凝聚沉淀而分离,同时,在阴极析出氢气具有浮选作用^[7-8]。电絮凝技术设备简单紧凑,占地小,利用电能高效率处理染料废水。与物化法相比,无大量污泥产生;与生物处理相比,电絮凝运行时间短,不需要培养微生物,只需要电能来实施水处理^[9]。

本研究采用电絮凝方法对含磷废水的去除效果进行研究,重点讨论阳极板材料、极板间距、电解电压、pH 以及处理时间等参数对除磷效果的影响,找出合适电极板电絮凝法处理含磷废水的最佳条件。

1 试验部分

1.1 试验仪器与试剂

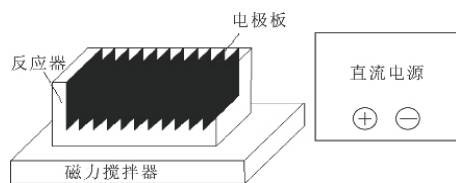
试验所用仪器主要为: TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计、pH 测定仪(WTWpH330i)、移液枪、XFS-280B 蒸汽罐、H-1650 高速离心机、滤纸。

试验所用试剂主要为: 硫酸铝、盐酸、浓硫酸、磷酸二氢钾、氢氧化钠、抗坏血酸、酒石酸锑氧钾、钼酸铵均为分析纯。

1.2 试验材料

阳极材料铁板、铝板,反应器为自制有机玻璃容器(尺寸: 250 mm×130 mm×150 mm),电极板尺寸为 12 mm×10 mm×2mm,极板间距可调。

电源为恒定直流电源,稳压电源输入电压为 220 V,输出电压范围为 0~30 V。装置图如下:



1.3 试验方法

配制一定浓度的磷溶液,改变试验条件(电解时间、电解电压、初始 pH 及电极板间距),对较高含磷废水进行电絮凝试验,每隔 5~10 min 取样,冷却后离心,取上清液,水样经过过硫酸钾消解作

用下全部转变为正磷酸盐,采用钼锑抗分光光度法测定样品中 TP 浓度,计算去除率。

1.4 分析方法

配制一定梯度浓度的标准样品,经过过硫酸钾消解作用,根据钼锑抗分光光度法,采用 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计对样品进行全波段扫描后在其最大吸收峰 700 nm 处测定吸光度,以蒸馏水为参比溶液,制作 c-A 曲线,曲线相关系数 R=0.9998。通过标准曲线法确定电絮凝反应后 TP 浓度,计算去除率。

2 结果与讨论

阳极上生成的金属离子与合并净化槽出水中的磷酸根离子(PO_4^{3-})发生絮凝作用而生成沉淀。此外,金属离子还可以发生水解作用生成高价聚合离子絮体网,具有有效吸附水中其它污染物和悬浮物的作用。

2.2 电解时间对除磷效果的影响

将浓度为 19.20 mg/L, pH =6.75 的含磷废水放入电极间距为 2.5 cm, 电解电压为 25 V 的电解槽中,进行电絮凝试验,每隔 5~10 min 取样,离心、过滤、消解后测定电解液中的含磷浓度并计算去除率,其结果见图 1。

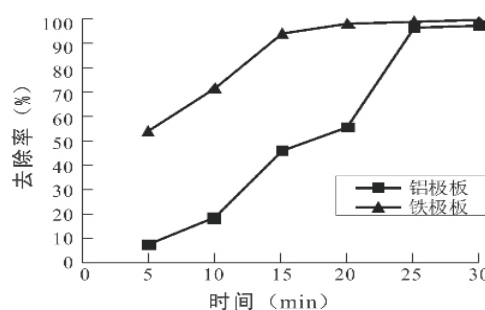


图 1 电解时间对除磷效果的影响

试验表明,随着电絮凝时间的增加,废水中磷的去除率逐渐提高,在 $t=5\sim 20$ min 时,去除速率较大,处理时间达到 25 min 后,去除率均可达到 95.7%,此后去除率略有提高但趋向于平稳,继续延长电解时间意义不大,且铁做极板时,去除效率明显高于铝极板。这是由于随着电解时间的延长,电解体系中产生的氢氧化物絮体逐渐增多,产生 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化物质,从而使得磷通过吸附混凝或络合作用被去除^[10];铁做电极时,阳极铁被氧化而生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 具有更强吸

附性能,能吸附废水中分散的微小颗粒和有机分子而絮凝沉降,使废水净化。结合能耗、效率两方面综合考虑,本研究取电解时间 25 min 为宜。

2.3 电解电压对除磷效果的影响

将初始浓度为 20.00 mg/L, pH = 6.89 的含磷废水放入设置电极间距为 2.5 cm、电压分别为 10 V、15 V 和 25 V 的电解槽中,分别用铁、铝做电极进行电絮凝试验,每隔 5-10 min 取样,离心、过滤、消解后测定电解液中的磷浓度并计算去除率,其结果见图 2、3。

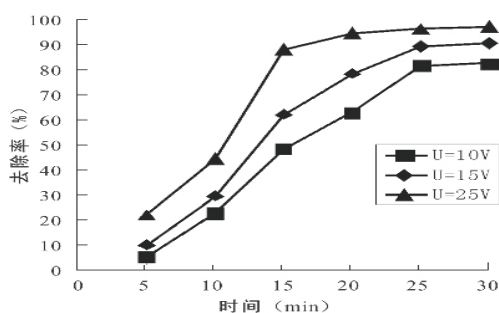


图2 通电电压对铝极板除磷效果的影响

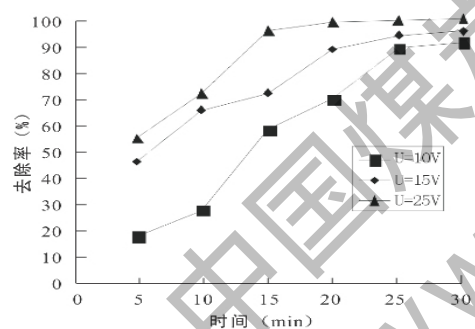


图3 通电电压对铁极板除磷效果的影响

由图 2、3 可知,随着电压从 10V 增大至 25V,磷的去除率逐渐提高,当电解电压在 25V 时,去除率可达 97.5%,这可能是由于随着电压的增加,溶液中的电流增大,增大了带电粒子运动的推动力,使电荷与含磷分子接触的机会增多,有利于电氧化反应的进行,故去除率升高;同时对比图 2、3 可知,铁做电极时去除效率要更高一些。考虑到能耗及电压过大时产生大量的速率较快的气泡会破坏絮体^[11],影响絮体发挥作用,故本研究取电压为 25V。

2.4 初始 pH 对除磷效果的影响

在电极间距为 2.5 cm,槽电压为 25 V 的条件下,分别配置浓度均为 20.00 mg/L 左右,初始 pH 分别为 3、7 和 12 的不同浓度的含磷废水,进行

电絮凝试验。待反应充分,取样、离心、过滤、消解后测定电解液中的磷浓度并计算去除率,其结果见图 4。

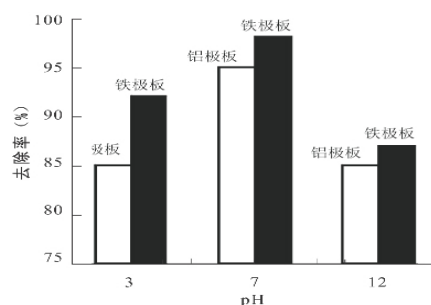


图4 通电电压对铁、铝极板除磷效果的影响

由上图可知,初始 pH 为中性时候磷的去除效果更好。这主要是因 pH 过低时,电解体系中的 H^+ 会在阴极上还原析出氢气而使 OH^- 产生的量减少,从而使金属氢氧化物生成量减少;还原而产生 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 等强氧化物质,而在酸性条件下, $\cdot OH$ 是主要的氧化剂,但在碱性条件下,由 $\cdot OH$ 与 H_2O_2 反应产生的 $HO_2\cdot$ 起主要作用, $HO_2\cdot$ 的氧化性比 $\cdot OH$ 要弱^[10]。另外,pH 较高时,电解液中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 会以氢氧化物的形式沉淀而失去催化氧化能力。因此应将 pH 控制在酸性条件,但 pH 过低,部分铁电极腐蚀太严重,发生金属水解副反应,而且调节废水的 pH 要耗费酸,增加处理成本,因此,pH 控制在中性为宜。

2.5 极板间距对除磷效果的影响

设定电解电压为 25 V,选择极板间距分别为 1.5 cm、2.5 cm、4.5 cm、6 cm,对初始浓度为 20 mg/L 左右,pH 接近中性的含磷废水进行电絮凝降解试验,每隔 5-10 min 取样,离心、过滤、消解后测定电解液中的磷浓度并计算去除率其结果见图 5、6。

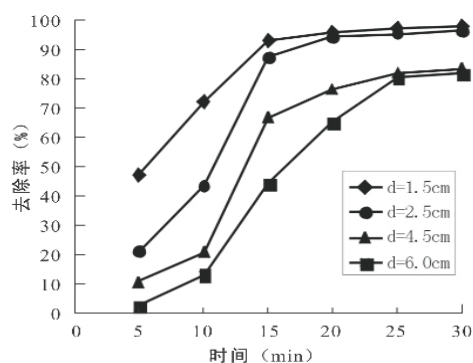


图5 极板间距对铝极板除磷效果的影响

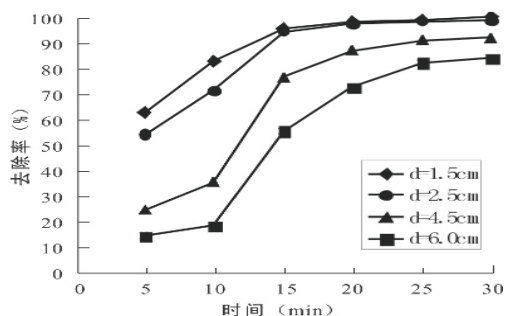


图6 极板间距对铁极板除磷效果的影响

试验表明,随着极板间距从1.5 cm增至6.0 cm,磷的去除率逐渐降低,当间距为1.5 cm,处理时间为30 min时,甲基橙的去除率为99.5%。这是由于相对于大的极板间距,当板间距较小时,阴极区形成的更多的微小气泡具有极强的气浮作用,将阳极板表面形成的阻碍电极反应的氧化物浮选出来,有效地促进了阳极进一步溶解,加速了 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的生成及其水解产物的形成,进而加速了反应进程^[11-12]。但是极板间距太小时,过高的电流密度易引起短路,以及产生的快速气泡破坏絮体的稳定。综合考虑,本研究选定板间距取2.5 cm。

2.6 反应动力学分析

配置浓度为20.00 mg/L的含磷废水,设定通电电压为25 V、电极间距为2.5 cm,初始pH为7.0,在处理20 min后,TP的去除率为95%以上,为了更好的掌握前20 min内TP的变化规律,本实验改为每4 min取样一次,见图7。

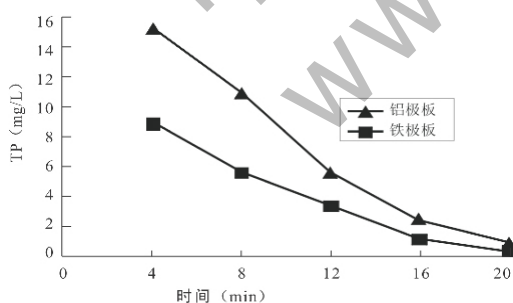


图7 剩余TP浓度与絮凝时间曲线

试验结果表明,使用铝、铁板作为电极的电化学除磷试验均比较符合一级反应^[13],磷浓度变化符合:

$$C_A = C_{A0} \exp(-kT) \quad (1)$$

式中 C_A -反应任一时间下的磷浓度; C_{A0} -初始磷浓度; k -级反应速率常数。

方程两边取对数可以得到:

$$\lg C_A = -k2.303T + \lg C_{A0} \quad (2)$$

根据式(2)可以得到铝极板电絮凝法除磷的一级反应速率常数 $k=0.015506$;铁极板电絮凝法除磷的一级反应速率常数 $k=0.02309$ 。

3 结论

(1)铝、铁极板电絮凝处理含磷废水的去除率最大可达96.8%、99.5%,处理效果相差不多,但使用铝板作电极材料处理比铁板,出水时产生的悬浮物质(SS)要少很多,同样条件下,铁板处理的出水呈黄色,影响感官。因而,使用铝板作为电极材料更具有实际的应用价值。

(2)铝极板电絮凝处理含磷废水的最佳操作条件为:极板间距2 cm,通电电压为25 V,通电时间25 min左右,初始溶液pH为7.0。

(3)根据反应动力学实验证明了铁、铝极板电絮凝除磷反应均为一级反应,其反应速率常数分别 $k=0.015506$, $k=0.02309$ 。

参考文献

- [1] 黄瑾晖,王继徽.含磷废水处理[J].污染防治技术,1997,(03)
- [2] 宫本涛,袁浩,龚友夫,李永德,唐基禄.含磷废水处理[J].电镀与精饰,2002,(02)
- [3] 霍健奎,胥洪波,罗云丽.钒浸出液除磷研究[J].矿产综合利用,2001,(02)
- [4] 李长江,郭一令,王希辉,袁梅清.高浓度含磷废水治理工艺研究[J].环境科学与管理,2005,(05)
- [5] 顾小红,黄种买,虞启义.污水除磷技术的现状及发展趋势[J].再生资源研究,2003,23(3):33-35.
- [6] 常青.水处理絮凝学[M].北京:化学工业出版社,2003,4:206.
- [7] Lin Sheng H, et al. Treatment of textile wastewater by electrochemical method[J]. Wat. Res., 1994, 28(2):277-282.
- [8] 张莹,龚泰石.电絮凝技术的应用与发展[J].安全与环境工程,2009,16(1):38-39. [4] 甘莉,甘光奉.电凝聚水处理技术的新进展[J].工业水处理,2002,22(5):527.
- [9] 陈希慧,王志江,黄初升,等.铁阳极电絮凝法处理纸业废水的研究[J].广西大学学报(自然科学版),2003,28(2):87-90.
- [10] Zaroual Z, Azzi M, Saib N, et al. Contribution to the study of Electro-coagulation mechanism in basic textile effluent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 131(13):73-78.
- [11] 李舒渊,黄霞,梁鹏.铁阳极电絮凝法除磷条件初探[J].给水排水,2007,33(增刊):94-98.
- [12] 王战敏,何闪英,陈昆柏等.电絮凝法处理橙黄G模拟染料废水[J].环境工程,2009,27:62-64.
- [13] 张惠灵,李良华,伊江明.电凝聚除磷及动力学分析[J].环境科学与技术,2005,28(3):57-59.