

Research Progress of Microelectrolysis Technology in Water Treatment

Qiao Wang, Yansheng Li, Chunzi Piao, Yunlong Wang

School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning
Email: 545314535@qq.com

Received: Mar. 21st, 2019; accepted: Apr. 6th, 2019; published: Apr. 15th, 2019

Abstract

The system and basic principles of micro-electrolysis technology are introduced. The influencing factors of micro-electrolysis technology and the current development achievements in the treatment of printing and dyeing wastewater, pharmaceutical wastewater, electroplating wastewater and food industry wastewater are described. At the same time, there are still some problems in micro-electrolysis technology, and the main problems of the technology are analyzed. Finally, the development prospects and trends of micro-electrolysis technology in future water treatment are prospected.

Keywords

Micro-Electrolysis Technology, Micro-Electrolysis System, Water Treatment

微电解技术在水处理中的研究进展

王 俏, 李彦生, 朴春子, 王云龙

大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连
Email: 545314535@qq.com

收稿日期: 2019年3月21日; 录用日期: 2019年4月6日; 发布日期: 2019年4月15日

摘 要

介绍了微电解技术的体系和基本原理, 阐述了微电解技术的影响因素及在处理印染废水、制药废水、电镀废水、食品工业废水等多种方面的目前发展成果。同时微电解技术仍存在的问题, 对其技术目前的主要问题进行分析, 最后展望了微电解技术在未来水处理方面的发展前景和趋势。

关键词

微电解技术, 微电解体系, 水处理

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电化学法是一种高级的氧化技术, 通过电化学过程、物理过程以及化学反应过程将污染物进行去除。电化学法因为没有二次污染、可控性强、可产生强氧化性自由基、反应条件温和等优点而备受关注[1]。微电解法[2]也称为内电解法、零价铁法、铁炭法、铁屑过滤法或者腐蚀电池法等, 拥有一系列良好优点, 例如, 所用的材料易得并且成本低廉、适用范围广、处理效果良好、占地面积小、装置易于实现工业化等。

20 世纪 60 年代起, 有人开始对微电解法进行探究; 在 20 世纪 70 年代时, 前苏联的科学家最早在处理印染废水的过程中使用微电解法; 直至 20 世纪的 80 年代, 美国的 Sweeny 科学家第一次提出了用零价铁还原氯代脂肪烃的观点; 之后, Senzaki 等人研究了利用零价铁去除水中的有机污染物[3]。零价铁技术在北美等国家被用于地表水修复已有十多年的时间[4]。由此, 微电解法成功引入我国。微电解技术在治理印染废水、造纸废水、石油化工废水、电镀废水、制药废水等具有显著的优点, 因此被广泛应用。

2. 微电解体系

2.1. 一元微电解体系

目前, 应用的一元微电解体系主要为零价铁材料, 包括铁屑、铁粉、纳米铁和海绵铁。铁屑和铁粉作为目前常用的零价铁水处理材料, 主要来源于工业废弃物, 由纯铁和 Fe_3C 及一些其他物质构成, 是铁与碳的合金。铁屑中的碳化铁是极小颗粒, 碳化铁与铁相有较低的腐蚀性。此外, 废水中包含很多氧化性较强的杂质, 他们与水中的铁屑就构成了许多微小的原电池, 发生了电极反应, 其中阳极为纯铁, Fe_3C 及污染杂质为阴极, 形成了微电池[5]。尽管铁屑的价格便宜, 但形状和粒径无法根据需要进行选择, 并且需要二次除锈, 比表面积小, 去除效率低, 长期运行易结块, 原料利用率太低; 纳米铁粉虽然去污效果好, 但是成本高, 具有潜在的环境和生物毒性。因此, 目前难以在水处理中的进行实际应用。海绵铁作为一种新型的零价铁材料, 比铁屑的表面积更大、表面能更高, 能够充分发挥零价铁的技术优势; 同时具有电化学富集能力强, 还原性强, 抗板结性能与再生的效果好的优点, 使海绵铁在污水处理中显现出了巨大的优势[6]。

2.2. 二元微电解体系

由于一元微电解反应体系的处理效果不够理想, 为此, 在一元微电解体系中添加另外一种非金属或金属, 形成二元的微电解体系, 使微观及宏观的电池数目急速增加, 使处理效果达到提高[7]。

2.3. 三元微电解体系

近年来, 许多研究者发现, 向二元微电解体系中再投加一种非金属或金属, 构成的三元微电解体系可以使电子受体数量增加, 同时污染物向电极表面的传质速率明显加快[8], 进而提高处理效果。

曹雨平等[9]向二元微电解反应体系 Fe-C 中投加反应材料 Al 和接触材料 Cu, 研究表明, 构成的三元反应体系都可以增加反应速率和增强反应效果, 使得 COD 去除率由原来的 35% 分别提高到 46% 和 41%, 且投加金属铝可以提高处理效果。一方面的原因可能是由于金属 Al 比金属 Fe 的金属活性强, 在和 C 构成催化还原体系时, Al 的溶解速度较快, 电极之间的氧化还原反应更易发生; 另一方面原因, Al 和 Fe 在相同物质的量的情况下, Al 失去的电子要比 Fe 的多, 使阳极供电子的密度增加。所以, 投加材料 Al 构成三元微电解体系废水的处理效果较好[10]。

楚红杰等[11]通过在二元体系中投加 Al、Mg、Cu 等金属, 分别组成 Fe-C、Al-C、Mg-C、Fe-Al-C、Fe-Cu-C 体系, 实验结果表明, 不同金属元素组合体系在处理废水时有不同的最适 pH 值和最佳的反应时长。所以, 在实际应用的过程在, 可以根据废水的特性选择合适的微电解体系。

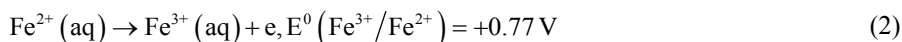
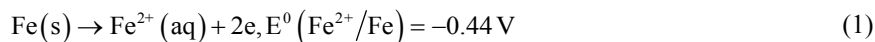
3. 微电解技术的机理[12] [13]

微电解技术是一种基于微电池的化学反应原理, 通过微电池反应、氧化还原、混凝吸附等反应机理交互作用消减水中污染物的水处理技术。

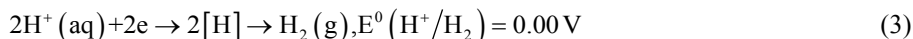
3.1. 微电池反应

微电解技术通常采用铁屑和铁粉作为还原性填料。例如, 铁屑是铁和碳的合金, 由纯铁和 Fe_3C 及一些杂物组成。铁屑中的 Fe_3C 为极小的颗粒, 分散在铁内, Fe_3C 比铁的腐蚀趋势低。另外, 废水中含有的污染杂质也具有较强的氧化性, 在水中与铁屑构成了成许多微小的原电池, 发生电极反应, 这便是微电池。其电极反应如下[12]:

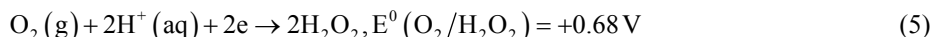
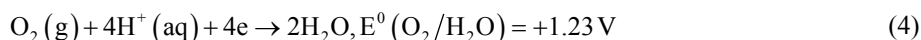
阳极(氧化):



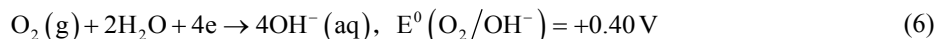
阴极(还原):



酸性有氧条件下:



中性、弱碱性条件下:



3.2. 氧化还原作用

微电解过程中, 铁被溶解而产生 Fe^{2+} , Fe^{2+} 作为强还原剂, 在酸性条件下可以与氧化剂发生氧化还原反应。在酸性条件下, H_2O_2 在 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的催化作用下分解生成具有强氧化还原能力的羟基自由基, 可迅速氧化降解难降解的有机物。在中性或偏酸性的条件下, 作为阳极的铁屑在腐蚀过程中所产生的新生态 $[\text{H}]$ 能与废水发生氧化还原反应, 可以破坏难降解有机物中的碳双键、卤代基、硝基等结构, 从而达到脱色和提高可生物性等目的。

3.3. 絮凝、吸附及沉淀作用

微电解过程可以产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等絮凝剂, 具有絮凝沉淀的效果, 以致于对废水达到处理

效果。

3.4. 微电场作用

微电解的反应体系中, 阴极和阳极直接可形成微电场, 当两极的电位差越大时, 微电场的作用越强。废水中分散的带电粒子、极性分子、胶体颗粒及细小污染物等会向相反电荷的电极方向进行移动并附集在电极上, 形成大颗粒后沉淀, 实现对色度和 COD 的去除。

4. 微电解技术的适用条件及影响因素

pH 值对铁碳处理有很大影响, 进水的 pH 值越低, COD_{Cr} 去除率越高。所以, 使用微电解技术时控制进水 pH 值一般为 2~4。低 pH 能提高氧的电极电位, 加大微电解的电位差, 促进电极反应。但 pH 过低会导致铁的消耗量大, 产生的铁泥也多, 增加了处理费用。同时, 许多研究表明, 温度、铁碳投加量、反应时间和曝气时间等对于微电解技术都存在一定影响。

5. 微电解技术现阶段研究现状

5.1. 微电解技术处理印染废水

印染废水具有水量很大、色度较深、组成成分比较复杂、可生化性差等特点。目前, 新型有机染料产品的开发, 导致印染废水处理的难度逐步增加[14]。所以, 微电解技术对印染废水的处理效果具有区别于其他技术的优势。

杨林等[15]人通过正交实验确定了最佳的工艺条件。通过试验得出, 采用铁炭微电解法对靛蓝牛仔布的印染废水进行预处理的效果良好, 当处于 $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 为 2:1、pH 值为 3 的条件下反应 90 min, 铁炭微电解出水 COD 的去除率在 49.2%, 色度的去除率达 80%, BOD_5/COD 比值由 0.248 上升至 0.436, 可生化性明显提高。

5.2. 微电解技术处理化工废水

化工废水的特点是含有大量硝基苯类、酚类、氯代苯类、多环芳烃类等化合物, 且排放量大, 污染严重。

张文博等[16]采用铁炭微电解法对有机化工废水进行处理, 处理前的原水水质 COD_{Cr} 为 500~900 mg/L、色度为 1600~2500 倍及 pH 值为 11~12。经过试验得出的结论表明, 在 pH 为 3, $m(\text{Fe}):m(\text{C})$ 为 6, 转速为 150 r/min, 在振荡 120 min 的条件下, 色度的去除率为 84%及 COD_{Cr} 的去除率为 60%, 而且废水的可生化性有明显提高。

5.3. 微电解技术处理制药废水

制药废水中含有生物毒性物质, 具有污染物种类较多、浓度高、成分复杂、难于生化处理, 色度深等特点。制药工艺中产生的废水是目前面临的水污染中最严重、处理最困难的工业废水之一。

冯雅丽等[17]使用铁炭微电解技术对制药废水进行预处理, 对处理高浓度和高盐度的制药废水提出一种可行方法。通过实验得出, 铁炭微电解技术对高浓度、高盐的制药废水有良好的处理效果, COD 去除率达 40%以上, 后续增加厌氧生物处理法, 可以使出水达到污水综合排放二级标准。

5.4. 微电解技术处理电镀废水

电镀废水主要含有大量的重金属和难降解有机物, 并且由于电镀生产工艺的不同, 废水水质也有很

大的差异,废水中含有大量有毒物质,所以难以达到各项指标。

王鹏等[18]将电镀废水作为试验对象,得出了铁碳微电解反应预处理电镀废水的最佳条件是在原水初始 pH 值为 3.0,曝气搅拌 45 min,混凝 pH 值为 8.5,铁碳比为 1:1 的条件下,微电解可以有效的去除废水的色度,去除率可达 90%以上,COD 的去除率最高达 41%。并且,可以用废弃的铁屑和生产中废弃的黑炭粉作为填料,从而有效地降低处理成本。

5.5. 微电解技术处理食品工业废水

食品工业会产生含有难降解污染物及高浓度的废水,直接排放会使水质恶化,对生态环境造成严重污染。

吴东雷等[19]对生产味精时产生的 pH 为 1.96, COD 为 30,000 mg/L 的高浓度废水进行微电解处理。结果得出,在微电解处理 2 h 后,废水的 pH 值升高为 4.88。若反应 2 h 后将出水 pH 值调节至 9.0,则 COD 的去除率可以达到 52.5%。

5.6. 微电解技术处理造纸废水

造纸过程中的蒸煮、筛分、清洗及漂白的过程会产生大量的废水。其中含有大量的难降解物质,如木质素等。这部分废水即使经过物化处理和生化处理,其出水的色度及 COD_{Cr} 等指标仍然难以达标。

曲雪璩[20]等使用微电解技术对杨木 BCTMP 浆制浆废水进行处理。结果显示,在 pH 值为 4.5, $m(\text{Fe}):m(\text{C})$ 为 0.5:1,反应 15 min,色度的去除率可以超过 90%,COD 的去除率超过 70%,BOD/COD 由 0.3 上升到 0.35,增加了其可生化性。

6. 微电解技术存在的问题[21]

目前国内外微电解设备均是固定床,其特点是结构简单,但存在不少实用性问题:稳定性较低,易板结,造成短路和死区;效率不高,反应速度不快;填料的补充与更换造成劳动强度大;pH 调节导致的成本过高以及废渣最终处理等一系列问题。

6.1. 铁屑板结

如果微电解的填料过高,Fe 的压实作用会导致结块,所以要定期的采用反冲洗的方式。随着水处理的进行,作为微电解床填料的铁屑逐渐变小,容易被压碎,形成的粉末与污泥堆积在铁炭表面进而形成结块,导致微电解床发生沟流现象,水处理效率不理想。有研究表明,在填料中加入适量的粒径稍小,密度与海绵铁差不多,具有还原性且与铁不板结的锰砂,可以从物理性能上阻止板结的发生。但是,在实际应用中仍然存在反冲洗后粒径级配较差,锰砂分布在下层等问题。因此,板结现象仍需改善工艺对此进行改进。

6.2. 铁的钝化现象

使用微电解技术处理废水时,会在 Fe 的表面出现钝化现象,形成钝化膜。钝化膜使 Fe 与水中的有毒有害物质不能直接接触,进而使处理效果降低。在处理中性废水时尤其明显。

6.3. 工艺成本高

微电解技术一般在酸性条件下进行,废水的 pH 值需要在反应前加酸调制至酸性(pH 值为 3~4),微电解反应后需使用碱调节废水 pH 值直至弱碱性。其原因是,加碱的过程可以形成对水中有机物有进一步

絮凝效果的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 进而提高去除效果。pH 的调节不仅导致了工艺成本的增高, 而且, 在此条件下, 反应得到的沉淀物较多, 生成大量废渣, 而这部分的废渣的最终处理也是值得深思的问题。

6.4. 填料的补充与更换

填料的更换也是阻碍微电解技术大量应用的重要原因。C 作为阴极不消耗, 但是铁屑却不断地被反应消耗, 因此当铁屑减少到一定程度后, 必须补充铁屑来保证微电解的处理效果。如果直接投加新的铁屑, 则新投加的铁屑和炭粒不能充分的混合, 影响处理效果。如果直接加入混合充分的新填料, 则会增加许多工作量和成本。

6.5. 生物膜的生长

微电解技术处理废水时, 废水中蛋白质、聚多糖等有机物吸附在填料上, 为细菌等微生物的生长提供营养物质。同时, 水中的细菌等微生物与填料进行接触, 发生粘附。并且微生物在代谢的过程会产生粘性很强的产物, 随着粘性物质增多, 最终将最形成为复杂的生物膜。如果大面积的填料被这种复杂的生物膜包裹, 就会严重影响微电解的反应速率和对废水的处理效果。

6.6. 难降解污染物去除不彻底

微电解法只可以将难降解的污染物转化为易于分解的小分子, 这说明了高浓度难降解工业废水处理将不能单独使用铁碳微电解技术, 使微电解技术的应用范围受到限制。

7. 结论与展望

综上可知, 微电解技术是一种低成本、高效率、应用前景广阔的处理技术, 具有适用范围广、工艺简单、处理效果好等特点。如果可以克服工艺自身的一些缺陷, 微电解技术在水处理方面将具有更广阔的前景。同时, 加强将微电解法与其他技术工艺的联用开发, 不仅可以提高污染物的去除率, 而且可以降低成本, 实现对废水进行深度处理的目标。

参考文献

- [1] 吴淼淼, 瞿广飞, 裴伟霞, 等. 新型电滤床预处理焦化废水研究[J]. 安全与环境学报, 2016(1): 206-211.
- [2] 沈耀良, 王宝贞. 废水生物处理新技术理论与应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [3] 马宁, 王亚娥, 李杰, 等. 新型水处理材料海绵铁在废水处理中的应用研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(8): 71-73.
- [4] 赵朝成, 林丹丹, 王志伟, 等. 微电解技术的研究进展[J]. 油气田环境保护, 2013, 23(4): 59-61.
- [5] 于军, 秦霄鹏, 高磊, 等. 内电解技术处理有机废水的应用进展[J]. 中国给水排水, 2009, 25(12): 12-15+19.
- [6] 李守章, 李俊国, 王凡, 等. 海绵铁处理水体污染物的研究现状[J]. 工业水处理, 2010, 30(12): 25-29.
- [7] 李天鹏, 荆国华, 周作明, 等. 微电解技术处理工业废水的研究进展及应用[J]. 工业水处理, 2009, 29(10): 9-13.
- [8] 张波. 炭载金属氧化物粒子电极制备及其电催化氧化苯酚实验研究[D]: [硕士学位论文]. 徐州市: 中国矿业大学, 2015.
- [9] 曹雨平, 吴妍. Fe-Cu-C 三元微电解法预处理含油废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(11): 72-74.
- [10] 曹雨平, 刘亚凯, 邓阳清, 等. 三元微电解体系在废水处理中的实验研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(12): 60-62.
- [11] 楚红杰. 基于微电解强化技术的废水深度处理研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡市: 河南师范大学, 2011.
- [12] 鞠峰, 胡勇有. 铁屑内电解技术的强化方式及改进措施研究进展[J]. 环境科学学报, 2011, 31(12): 2585-2594.
- [13] 丁磊, 黄继萍, 朱桐, 等. 海绵铁在水处理中应用理论与实践[J]. 现代矿业, 2009(7): 41-45.
- [14] 马承愚, 彭英利. 高浓度难降解有机废水的治理与控制[J]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 35-36.

-
- [15] 杨林, 宋鑫, 王玉军, 等. 微电解预处理靛蓝牛仔布印染废水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(1): 268-272.
- [16] 张文博, 刘发强, 牛进龙, 等. 铁炭内电解法处理化工废水的研究[J]. 石化技术与应用, 2007, 25(1): 44-47.
- [17] 冯雅丽, 张茜, 李浩然, 等. 铁炭微电解预处理高浓度高盐制药废水[J]. 环境工程报, 2012, 6(11): 3855-3860.
- [18] 王鹏, 郑宗浩, 毕东苏, 等. 铁炭内电解预处理电镀废水的试验研究[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2013, 13(3): 197-200.
- [19] 吴东雷, 郑平. 铁炭法处理味精废水试验研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(2): 34-35.
- [20] 曲雪璩, 曹云峰, 谢慧芳, 等. 微电解法对杨木 BCTMP 废水处理初探[J]. 中华纸业, 2009, 30(22): 63-66.
- [21] 孙亮, 王灿, 季民, 等. 内电解技术处理有毒有害工业废水的应用进展[J]. 化工环保, 2010, 30(4): 306-310.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: wpt@hanspub.org