

Book Company, 1979.

[2] Benefield, L. D., Randal, C. W., *Biological Process Design for Wastewater Treatment*, pp. 333, 346, 353, 358, 359, 375, 383, Prentice-Hall, Inc., 1980.

[3] 哈尔滨建筑工程学院, 排水工程, 下册, 136—141, 中国建筑工业出版社, 1981.

[4] Oswald, W. J., *Fundamental Factors in Stabilization Pond Design*, In Proceedings of the 3rd Conference on Biological Waste Treatment, Manhattan College N. Y., Pergamon Press, Oxford, 1963.

[5] Gloyna, E. F., et al. *Ponds as a Wastewater Treatment Alternative*, 131—159, The University of Texas, Austin, 1976.

[6] Dinges, R., *Natural Systems for Water Pollution Control*, 23—34, 47—60, Van Nostrand Reinhold Company, 1982.

三元电极电解在水处理中的应用

朱宏丽 王书惠

(上海市环境保护科学研究所)

一、三元电极电解

利用电化学方法净化水, 通常可分为电解物理化学处理和电解化学反应处理两大类, 每一类还可细分为若干种, 见表 1。

国内外在电化学净水方面应用得较多的是电渗析和利用阴极直接回收重金属元素等。近来有机废水的电解也正在研究之中。

电解特点是不使用化学药品, 后处理简单, 占地面积小, 处理能力强, 管理方便等。国外称为清洁处理法。但是由于单位槽体积反应量小, 因此电流效应低, 耗电大。

近年来, 在电解槽中充填导电性粒子或者使充填粒子在电解槽中处于流动化状态, 从特别设置的主电极供给电流流到粒子表面, 在其表面也引起电化学反应, 这种装置称

表 1 电 化 学 净 水 处 理

物理化学 处理	电渗析——经电解后通过膜将溶液中成份分离。 电凝聚——利用可溶性阴极铝、铁等生成凝聚剂。 电浮上——电解生成微气泡而上浮。
化学反应 处理	直接 a. 阳极——阴离子在阳极上直接氧化。 b. 阴极——阳离子重金属等在阴极还原被回收。 间接——电解生成氧化剂如 ClO_2 等然后进行氧化分解。

为三元电极电解。它能克服原来平板电极存在的缺点, 增加单位槽体积的电极表面积, 增大物质移动速度, 因此, 单位槽体积的处理量增大, 充填或流动化的电极粒子容易交换。它能替代平板电极的极板交换, 而且能提高电导率低的处理液的电解效率。

二、三元电极的特征与分类

三元电极可按极性与充填状态分类。如按极性区分有单极、复极, 按充填状态有固定方式与悬浮方式。现按极性分类如下:

1. 单极性三元电极

当主电极与导电粒子或粒子与粒子间接触或冲突时, 电荷传到粒子, 粒子与主电极表示相同极性作为电极运动时, 在粒子表面引起电化学反应为单极性三元电极。

单极性三元电极当液体流向和电流方向垂直时为十字型, 液体流向与电流方向平行则为平行型。在流动层电极中电解液常常与液体的重力方向相反流动。而固定层电极中流动方向自由, 可有各种各样组合。固定层与流动层电极层内电位分布的模式如图 1。图

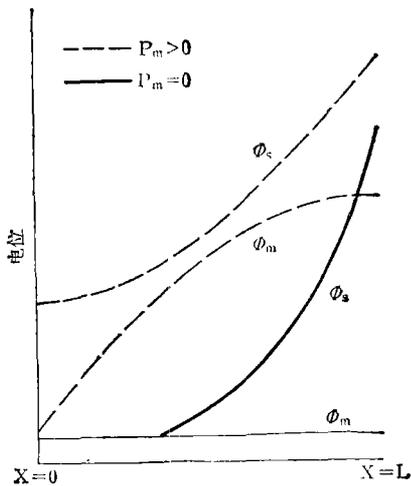


图1 单极性三元电极内的电位分布

中 m 为粒子相, s 为溶液相, P_m 是与电解液相相当的粒子相的比电阻。 $X = 0$ 时是主平板电极, $X = L$ 时是表示充填粒子群与溶液的交界面。图中直线表示固定层电极, 虚线表示流动层电极。

固定层电极粒子相的电位是等电位, 流动层电极由于粒子间冲突, 接触而引起电荷运动, 所以粒子相电阻不能忽视。在电极反应过程中, 二相电位差越大, 反应速度越快。从图1中可以看出, 对于流动层电极在粒子群与溶液交界面及主电极附近反应速度快, 而固定层电极则在粒子群与溶液交界面附近反应速度最快。

单极性固定层电极一般适用于含重金属 5000 ppm 左右废液的处理, 通过一次性电解可达数 ppm, 但由于固定层电极长时间运转后, 金属局部析出会产生层的闭塞, 必须进行极性更换, 将生成物溶解后进一步提取。单极性流动层电极对高浓度金属废水 (1000—10000 ppm) 通过连续循环可处理到 100 ppm, 效果良好。在流动层电极中, 随着金属的析出, 粒子边成长边排出, 因此可连续运转。当层膨胀率在 150% 以上仅与平板电极作用相当, 而当层膨胀率在百分之几十, 则流过的电流将是平板电极的几十倍。一般流动层电

极在操作时层膨胀率控制在 10—35%。

2. 复极性三元电极

复极性三元电极如图2所示。在主电极间充填接触电阻大的导电粒子, 当通入高压时每个粒子形成一对对电极。电流过程可分成如下三部分。

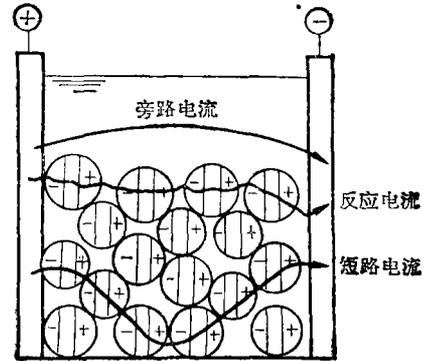


图2 复极性三元电极模式图

- (1) 反应电流: 液体中移动的电荷在粒子一端经过粒子内流到另一端, 再进入溶液。
- (2) 旁路电流: 仅仅只在主电极反应, 不通过粒子的电流。
- (3) 短路电流: 粒子与粒子相连, 电流直接通过粒子而流过的电流。

复极粒子的等价电路可用图3表示。当加在粒子上的电压小于分解电压时, 无反应电流, 仅有短路电流与旁路电流通过。当加在粒子上的电压大于分解电压时, 开始有反应电流通过, 粒子两端产生复极。如在电解槽中插入绝缘性棒可消除短路电流。如在充填物上减少溶液停留, 则可减少旁路电流。因此要提高复极固定层电解效率, 电解槽装置、充填方式、操作条件等都是重要的影响因素。

复极性三元电极在重金属废水、含氰废水处理方面国外报道较多。当充填物用活性炭时, 在导电粒子活性炭上不仅起复极作用,

* 层膨胀率 = $100 \times [(\text{流动层高}/\text{静止层高})^{-1}]$

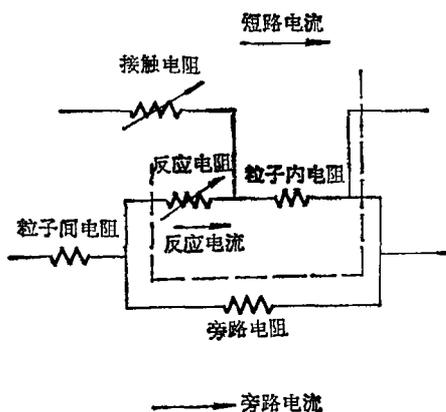


图3 复极粒子的等价电路

而且有吸附分解作用，适用于有机废水的处理。因此，当重金属和有机物需同时处理时用复极性固定层最合适。

三、水处理应用讨论

以复极性固定层三元电极为例对有机废水处理进行讨论。充填物采用活性炭。

活性炭是一种接触电阻大的导电性粒子。因此，在电解质溶液中加入电压后溶液的电位降大于粒子电位降，每粒粒子形成孤立状态，粒子两端引起阴阳极反应，即形成无数个微小的单位电解槽，而极间距小到接近于零。

由于间距小，而且活性炭的部分表面积成了带电的极板。因此，电流效率大，反应速度加快。复极化了的活性炭如图4所示。其

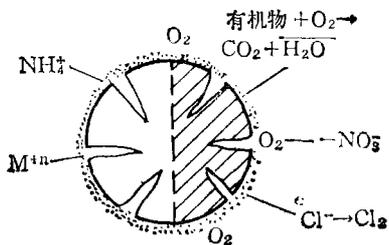
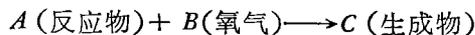


图4 复极化的活性炭

特点是：(1)功能多 充填槽中活性炭的浓缩反应物，能收集电解得到的氧，活性炭本身又起到电解槽作用。如果反应物为有机物，在活性炭表面能起氧化作用，对吸附了的有机物进行分解，使表面保持新鲜吸附状态。(2)反应速度快 假设电解氧化反应为一次反应，则反应方程式为：



反应速度：

$$\frac{dC}{dt} = K[A][B] = K'S[A][B]$$

K是与电极面积电位等有关的常数，所以将K改成K'S，S为电极面积。根据此式，三元电极中S增大，由于吸附浓缩[A]也增大，电解中产生大量氧气[B]也增大，因此，反应速度必然大大增加。(3)能耗省 反应速度快，处理量大，即能耗省。极间距小，电阻损失小，电极面积大则电能消耗小。充填物中活性炭与一般活性炭的吸附作用不同，需要再生时间可大大延长，也将减少能量的消耗。

1. 有机物质的处理试验：

以Peptone为例(分子式： $C_{6.15}H_{10}N_{1.51}O_{2.74}$)，试液用自来水配制0.2g/l，(TOD为3500—3700ppm)作实验室静态及每天约十小时的动态连续试验。测定电解前后溶液的TOD，pH，比电导等项目。试验后活性炭用自来水轻轻洗净，累计处理时间和处理量。实验时，间隔一定时间在电解槽中取几粒活性炭，作比表面积、差热、电镜等物化测试，以便讨论。

将静态试验结果在半对数坐标纸上作图，见图5。得到 $\ln \frac{[TOD]_{a0}}{[TOD]_t} = KIt$ 。因此，

活性炭充填电解反应可近似为一次反应式。从图中可得出单位时间溶液的浓度与初始浓度之间关系为：

$$[TOD]_t = [TOD]_{a0} e^{-5.77It}$$

其中

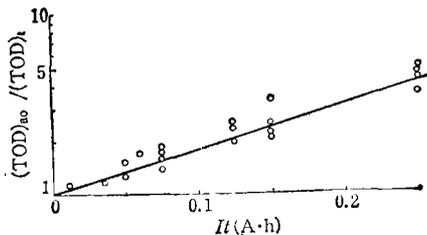


图 5 静态试验结果

$[TOD]_{ao}$ ——试液初始浓度 (ppm);
 $[TOD]_t$ ——试液在 t 时间的浓度 (ppm);
 I ——电流 (A) (取 0.1—0.5 A);
 t ——时间 (h).

动态试验时, 对同一试液进行活性炭吸附与充填活性炭电解处理, 结果见图 6. 活性炭吸附 20 小时后, 几乎无去除效果, 充填活性炭电解进行 100 小时, 累计处理量. 电解槽中活性炭 $\Delta TOD/g$ 炭为 28.2%, 而吸附炭 $\Delta TOD/g$ 炭为 3%, 两种炭处理效果相比约为 9 倍.

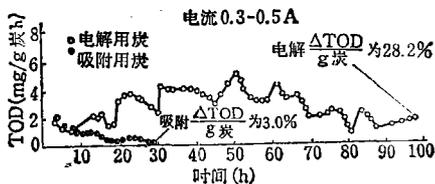


图 6 动态试验结果

对电解用的活性炭与吸附用的活性炭进行比表面积及 DTA 差热测试, 详见图 7、8. 电解用炭的比表面积随着处理时间的增加而减少, 可认为电解槽中活性炭吸附了有机物

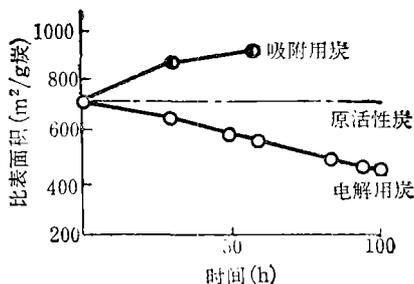


图 7 活性炭比表面积测定

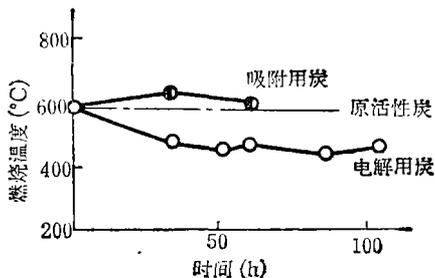


图 8 活性炭燃烧温度测定

和氧气后在表面发生氧化反应, 反应的发生使有机物分解, 同时被吸附的氧气与活性炭表面的一小部分炭作用生成 CO_2 , 所以孔径变大, 比表面积减少. 在 DTA 差热中, 产生放热峰不同, 即吸附用炭与电解用炭燃烧温度不同. 这可认为单纯吸附作用的活性炭在吸附了有机物后表面变得致密, 而电解槽中活性炭由于表面边吸附边氧化, 结构疏松, 两种炭表面的有机物结构不同, 燃烧温度也就不同. 用电镜测试也可观察到, 吸附用炭的孔径比原活性炭小, 电解用炭的孔径大于原活性炭.

通过对有机试液的处理及一些物化测试, 说明三元电极电解对有机物的氧化处理是可行的. 而且用活性炭作充填物电解时比单纯用于吸附时处理量提高 9 倍以上.

2. 实际废水处理

以墨水废水为例, 进行静态试验. 采用复极性三元电极电解对色度, COD_{cr} 去除效果明显, 见表 2.

一般电解处理用于废水的二级或三级处理. 经过预处理后电解负荷虽然减少, 但处理难度会增加. 如墨水废水经凝聚、固液分离后还存在部分酚, 染料等有机物质, 这些物质不利于细菌生长, 其结构稳定, 难以降解. 采用三元电极电解静态处理后结果见表 3, 经处理后酚被氧化, 去除效果好, COD_{cr} 去除率为 50% 左右. 且通过三元电解可生化性即 BOD_5/COD_{cr} 值升高. 由此可见, 三元电

表 2 三元电解对墨水废水处理结果*

项 目 处理条件	pH (-)	k ($\mu\text{v}/\text{cm}$)	色度 (倍)	色度去除率 (%)	COD _{Cr} (ppm)	COD _{Cr} 去除率 (%)
蓝黑废水原液	2.55	68	3.2×10^6	—	2075	—
电解处理 1	4.4	40	100	>99.9	472	77
电解处理 2	3.8	16	200	>99.9	550	73.5
电解处理 3	3.4	42	200	>99.9	660	68
高级蓝黑废水原液	3.4	35	1.25×10^3	—	1316	—
电解处理 1	4.3	33	10	>99	510	61
电解处理 2	4.3	32	10	>99	460	65
电解处理 3	5.0	16	20	>99	460	65

* 电解条件为: $I = 0.5\text{A}$, $t = 30\text{min}$

表 3 三元电极电解作二级处理时,对墨水废水处理效果*

项 目 种 类	酚 (ppm)		酚去除率 (%)	COD _{Cr} (ppm)		COD _{Cr} 去除率 (%)	可生化性 BOD ₅ /COD _{Cr}	
	电解前	电解后		电解前	电解后		电解前	电解后
纯蓝墨水废水	124	0	100	1200	650	45.8	14.3	22.4
蓝黑墨水废水	12.5	0	100	658	303	54.0	3.3	47.2
文件墨水废水	42.8	0	100	1480	875	40.9	22.4	45.7

* 电解条件: $I = 0.5\text{A}$, $t = 30\text{min}$, $U = 12-14\text{V}$

极电解氧化能力强,能使结构稳定的有机物降解。

凝聚等一样得到广泛的应用。

四、结 语

废水种类很多,处理方法也多种多样,电化学处理废水有其独特优点。而单位槽体积电极表面大,物质移动速度快的三元电极电解是电化学处理中一种新颖而有前景的方法,今后在水处理中可期望与电解浮上,电解

参 考 文 献

- [1] 草壁克己等,水处理技术22(11),993—1002(1981).
- [2] 吉沢四郎等,日本化学会志,(1),19—24(1977).
- [3] 诸岡成治、加藤康夫: 化学工業 44(10)611—615 (1980).
- [4] 草壁克己等,工業用水,298 25—33(1983).
- [5] Newman, J. S. and Tiedemann, W., *Adv. in Electrochemisery and Electrochemical Eng.*, (11) 353 (1978).