

环保与安全

三维电极处理生物难降解有机废水

汪群慧¹ 张海霞¹ 马 军¹ 李发生² 肖羽堂³

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要:介绍了三维电催化水处理技术的分类及其特点,着重阐述了国内外的实验研究与应用现状,及三维电极与化学催化、光催化、生物催化、超声波、絮凝和吸附法等优化组合技术。该领域研究的主攻目标仍然是如何提高电极材料的催化性能,提高电流效率,减少电极极化,降低能耗。因此,新型三维电催化电极和高效反应器的研制,三维电极法与其他处理方法的系统集成及处理单元的有机联合将是今后的研究发展方向。

关键词:三维电极;三维粒子群电极;难降解有机废水;脱色;脱氯

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)10-0056-04

Development of three-dimensional electrode in refractory organic wastewater treatment

WANG Qun-hui¹, ZHANG Hai-xia¹, MA Jun¹, LI Fa-sheng², XIAO Yu-tang³

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

3. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The classification and the characteristics of electrochemical wastewater treatment technology enhanced by three-dimensional electrodes are introduced. Special emphasis is put on the status of its development and application, and the combined techniques which united three-dimensional electrodes with electrocatalytic, photocatalytic, ultrasonic, biocatalytic, flocculation and adsorption technology. The main trends of the research are to improve the catalytic activity of electrodes and increase current efficiency, and to reduce the polarization of electrodes so as to decrease energy consumption. Finally, the development of three-dimensional electrodes is also reviewed, such as developing efficient three-dimensional electrodes and reactor, and one integrating with other technologies in one system and associating with other unit processes as a combined treatment scheme.

Key words: three-dimensional electrodes; three dimensional particle electrodes; refractory organic wastewater; decolor; dechlorine

难降解有机废水的处理,一直是国内外尚未得到很好解决的难题之一。特别是高色度、成分复杂、含有“三致”(致畸、致癌、致突变)物质的染料废水的脱色,以及农药、医药及化学工业等含氯含硝基苯类等有毒有害有机物工业废水的脱氯、脱硝等问题,已难以用传统的生化法来圆满解决^[1-2]。因而近 10 年来,物化法与生化法相结合的方法成为研究热点。物化法中有光催化法、化学催化法、电化学法、湿式氧化法、超临界氧化法等^[3-4],其中电化学法具有氧化降解能力强,无须添加化学药品,不产生二次污染,能在常温常压下进行,操作简单等优点。特别是电化学法中的三维(三元)电极法,比普通二维电极法的电极比表面大得多,传质速度及反应速度快,电流效率和时空效率高,能耗低,能有效脱色和脱氯,提高废水的可生化性,从而使其研究与应用具有极

为重要的价值。

1 三维电极的特点、分类及其基本原理

三维电极是在传统二维电解槽电极间装填粒状或其他碎屑状电极材料并使装填电极材料表面带电,成为新的一极(第三极)。按其充填方式和工作原理的不同,可分为单极性粒子群电极和复极性粒子群电极 2 种。

单极性粒子群电极(有隔膜)是在电解槽的阳极室或阴极室充填低阻抗导电粒子,通过主电极使电极粒子表面带上与主电极相同的电荷,相当于主电极的外延部分,从而大大增加了电极表面积。电化学反应在阴阳极室各自进行,如有机物一般在阳极室被氧化,而重金属离子在阴极室被还原。

复极性粒子群电极(无隔膜)是在平板电极间充

收稿日期:2004-05-08;修回日期:2004-07-05

作者简介:汪群慧(1959-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事固体废物资源化生物技术及环境电化学的研究,0451-86418414, wangqh59@hit.edu.cn。

填高阻抗的导电粒子。在外加电场作用下,粒子因静电感应而极化,靠近主阳极的一端感应而呈负极,而粒子的另一端感应成正极,使每一个粒子成为一个微型电解槽,电化学氧化和还原反应可在每一个粒子电极表面同时进行,大大缩短了传质距离,有效地利用了电解空间。三维复极性粒子群电解法显现非法拉第效应,即电流效率大于100%,且具有能耗低、设备简单、占地面积少等优点。

复极性粒子群电解槽中的电流分成3部分^[5]:

①反应电流。液体中移动的电荷从粒子一端经过粒子流到另一端,再进入溶液。②旁路电流。仅在主电极反应,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。

要提高反应效率关键在于尽量增大电极上有效的反应电流,同时尽量减小旁路电流和短路电流。由于短路电流是因粒子直接接触而产生的,因此采用以下方法来克服:①使用高阻抗的导电性粒子;②将导电粒子和绝缘粒子混合填充;③在导电粒子上覆盖一层高阻抗的薄膜,如周抗寒和周定^[6]制作涂膜活性炭来隔离电极粒子,将电解效率从130%提高到245%,而且能长时间保持稳定。

在三维电极电解槽中,粒子存在方式有固定床和流动床2种。固定方式的粒子材料在床体中不会发生位移,处于相对稳定状态,以填充床为典型代表;流动方式的粒子材料在床体中发生相对位移,处于流动状态,以流化床为典型代表。其中在流化床中又有移动床、涡流床、喷射床、滚筒床几种类型。

熊亚等^[7-8]对填充床三维电极进行了改进,将填充床与气体扩散电极相结合开发了一种新的电化学反应器,即三相三维电极电池。从反应器底部通入的空气有2个作用:①起到搅拌的作用,提高了传质速度;②提供电极反应所需要的氧气,生成强氧化剂 H_2O_2 。因此三相三维电极电池比一般的三维电极降解有机物的效率更高。

内电解法也被称为电化学腐蚀电池法,将铁屑作为滤料,使待处理废水浸没或通过,利用Fe和FeC的电位差,形成腐蚀电池,使有机物在电极上发生氧化还原反应,同时腐蚀产物也可以和染料等发生吸附絮凝等物理化学作用。笔者认为内电解法相当于不加外电场时的复极性三维电极法。

2 三维电极的实验研究与工业应用

2.1 处理染料废水

20世纪80年代初周定等^[9]最先开始在国内研究三维多功能电极及其反应器,处理各种染料废水

的小试实验结果表明,电催化作用可以破坏偶氮、蒽醌、三芳甲烷、杂蒽类、酞菁和金属络合等各类染料分子结构中的发色共轭体系,而使染料降解脱色,其脱色率达99%以上。小试研究成果应用于染料废水的处理,完成了哈尔滨针织厂2 t/d染缸废水(色度在500~1 000倍,COD为1 700 mg/L)的中试,经三维多功能电极处理后,其脱色率达到95%,COD去除率达90%。此外对脱色机理、电解槽内电位的分布、有效槽数、反应电流及旁路电流等参数也进行了研究与测定,明确了染料脱色的基本原理。指出由于充填粒子的吸附、电催化、尖端效应、电泳力、氧化等协同效应,使该电极反应器具有高效、低耗、长寿命的特点。

许海梁等^[10]也用复极性固定床电解槽对水溶性染料的电解脱色进行了较系统的实验研究,结果表明,该电解法可去除酞菁染料和金属络合染料分子结构中的螯合态重金属(铜或铬),对蒽醌染料废水的色度和 COD_{Cr} 的去除率为98%和85%以上,对偶氮染料废水的色度和 COD_{Cr} 的去除率为99%以上和78%~97%以上。

2.2 处理含氯酚和硝基苯酚的有机废水

E. Fockedey和A. Van Lierde^[11]研究了用掺杂Sb和Sn- O_2 涂层的泡沫镍为阳极,网状玻璃质碳(reticulated vitreous carbon, RVC)为阴极的电化学电解槽,在阳极一侧进行直接氧化,阴极一侧通过电-Fenton机理进行反应,通过阳极和阴极耦合反应来电化学氧化苯酚。A. M. Polcaro等^[12]的研究也证实填充球状活性炭的固定床的阳极能够破坏氯酚。有人用碳纤维填充床作阴极,30 min可使水中五氯代酚的质量浓度由50 mg/L降至0.5 mg/L^[13]。

中国科学院大连化学物理研究所^[14]利用“电-多相催化作用”技术,于1998年和1999年分别在大连染料厂(含二硝基苯酚废水)和青岛恒昌化肥厂(含有苯胺类和硝基苯类废水)建成了2套规模为5 000 t/d的工业化处理装置,处理效果良好。前者二硝基苯酚的去除率可达90%以上, COD_{Cr} 的去除率可达80%,色度去除率可达95%。后者污水COD削减量为695.8 t/a,且大量废水可回用,每年可实现经济效益110万元以上。

2.3 处理含油废水

陈武等^[15]采用三维电极对湖北沙市的印染废水、湖北宜化的化工废水及胜利油田和南阳油田的采油污水、江汉油田的钻井污水的COD去除率为56%~94%。并且得出:由于单极性三维电极有隔膜的存在,因而对于矿化度高、导电性好的废水处理

效果要明显优于复极性三维电极。

三维电极除可处理难降解有机废水外,对含重金属离子废水的处理技术也很成熟,能有效去除或回收废水中铜^[16]、铅^[17]、铁^[18]、镉^[19]、镍^[20]等金属离子。

3 三维电极法与其他技术的优化组合

3.1 与化学催化组合

中国科学院大连化学物理研究所^[14]研制成功负载催化剂,并与电催化相结合。利用催化剂活性组分和电激活的协同作用,使反应物分子活化,从而使得化学催化反应能在较温和条件下进行,可减少投资费用。而且由于选用了合适的电极材料和采用粒子群三维电极,加速了电化学反应速率和增加了电化学对催化作用的促进作用。这种将化学催化和电催化优化组合的技术,应用到处理含苯胺类的化肥工业废水以及含二硝基苯酚的染料工业废水,取得了良好效果。

3.2 与光催化组合

安太成等^[21]以 500 W 高压汞灯为光源,在 TiO₂ 光催化剂和三维电极电催化剂同时存在下,对直接湖蓝 5B 水溶液进行了电助光催化降解的研究试验。结果表明,浓度为 0.5 mmol/L 的直接湖蓝 5B 水溶液经 30 min 的光电催化降解,其大环结构可迅速破坏,颜色可迅速褪去,色度去除率达 96.8%,COD 去除率可达 66.7%。R. Pelegrini 等^[22]研究了电催化辅助光催化过程对在 Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ 电极上降解活性蓝 19 效率的影响,通过使用石英装置和以 Ti 为载体,外层有贵金属催化层的电极,处理含活性蓝 19 的废水 120 min 以后,脱氯率达 95% 以上,总有机碳(TOC)的去除率约为 52%。Taicheng An 等^[23]使用三维电极光催化反应器降解水溶液中的亚甲基兰,研究发现使用光电催化比单独使用光催化氧化或电化学氧化降解亚甲基兰的效果更好。对于光电化学工艺,其脱色效率和 COD 去除率分别为 95% 和 87%,而单独的电化学工艺仅为 78% 和 68%,单独的光化学工艺为 89% 和 71%。在反应器内处理 30 min,光电化学工艺 TOC 去除率也可达 81%。这些试验都证明了光助电催化反应可以有效地用于难降解废水的处理。

3.3 与超声波组合

单独使用超声波不能使印染废水脱色,但是电氧化过程可以脱色。J. P. Lorimer^[24]在半密封电解槽中进行的实验表明,利用超声波可以增强铂电极电氧化酸性染料 Sandolan Yellow 的能力。超声波可

以增强电化学脱除染料颜色的原因是:①电极反应过程中产生的气泡在电极表面的聚集会干扰电流的通过,超声波在电解表面的脱气作用可以防止气泡的聚集;②超声波在电极表面的气穴现象,有助于离子穿过分散层;③在电极表面以及附近溶液中的气穴现象,可以使电极持续保持清洁和具有活性。还有的专家认为超声波的传递具有束射性强和易于聚集能量的特点,可以通过它与传声媒质的相互作用,影响、改变以至参与化学反应过程。有人以苯酚、十二烷基苯磺酸钠和邻苯二甲酸氢钾作为研究对象,采用自制的声电三维电极反应装置,研究声电联用催化氧化技术对有机物进行降解,得出超声空化与电催化的联用加快了废水处理中有机物的降解速度,比单纯用电催化降解去除率提高了 10% ~ 20%。

3.4 与生物法组合

电化学法与生物法组合形成生物膜电极法处理技术^[25]。该方法是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。它充分结合了生物膜的微生物固定生长和电解法较高的氧化还原能力,以及两者之间的高效传质关系等优点,在处理难生物降解或电解处理不彻底的废水方面显示出明显的优势。

范彬等^[26]研究了以无烟煤和以颗粒活性炭为介质的复三维电极电化学-生物膜反应器脱除饮用水中硝酸盐的工艺,该工艺将复三维电化学生产氢与以氢气为电子供体的自养反硝化工艺结合起来,2 种介质的反应器在不加任何有机基质时都能有效地脱除水中的硝酸盐,其脱硝率接近 100%。还有将电极生物膜法处理二氯苯酚废水的报道,证明了 H₂ 可以作为生物降解二氯苯酚的供电子体,因此通入电流可以促进微生物的脱卤作用。

陈卫国等^[27]提出了三维电极电催化系统组合电生物炭接触氧化床来处理垃圾渗滤液的方法。垃圾渗滤液中的 64 种有毒有机污染物,经充填有电活性催化填料组分的三维电极电催化处理后,大部分被矿化成 CO₂、H₂O 或降解为小分子有机物。电催化-电生物炭接触氧化床系统现场运行试验结果还表明,当垃圾渗滤液废水中的 COD 和 NH₃-N 质量浓度分别为 3 000 ~ 5 000 mg/L 以及 1 100 ~ 1 780 mg/L 时,COD 和 NH₃-N 的去除率均可超过 90%。

目前生物膜电极法还处在实验研究阶段,要做到实用化尚有许多问题有待解决:如在阳极区,电解对微生物的影响;电极材料的选择;生物膜固定化方法的选择;如何控制搅拌条件和优化反应器的设计等。

3.5 与絮凝法组合

赵少陵和贾金平^[28]在电解处理染料废水中引入活性炭纤维电极,使得电化学处理成为一个自由基反应与絮凝反应相结合的过程,对多种模拟印染废水的试验表明处理效果良好。由于活性炭会与水中溶解的氧作用产生 H_2O_2 ,同时与阳极并联的 Fe 溶解产生 Fe^{2+} ,系列反应后可以产生吸附性很强的 $Fe(OH)_2 \cdot Fe(OH)_3$,从而起到絮凝剂的作用。

3.6 与吸附法组合

汪群慧等^[29]用吸附-电解法处理印染废水后,活性炭的使用周期比单独吸附时延长了数倍,处理效果比单独吸附和单独电解的总效果好。进一步采取先用活性炭吸附,当吸附饱和后外加电场,使活性炭表面的吸附物迅速分解,再生后的活性炭重新用于印染废水的吸附。这种吸附-电解再生-吸附的间歇供电方式,以及吸附槽和电解槽的一体化结构,既充分发挥了活性炭的吸附作用,又节省了能耗;其再生过程炭损失少,操作方便。经多次再生后的活性炭重新吸附印染废水时,其出水仍可达到无色。特别适合易被活性炭吸附又易于氧化还原的有机物。

4 结论与展望

三维电极的研究已经开展了 20 多年,在基础理论研究方面,尽管国内外的研究都达到了一定的水平,但关于电极表面实际的反应过程、反应动力学、反应热力学还有待深入研究。新型电催化电极和反应器在实际应用方面还需改进。如何提高电极材料的催化性能,提高电流效率,减少电极极化,降低能耗,仍是该领域研究的主攻目标。今后的研究重点,一是研制出导电、吸附、催化等性能良好的电极,设计出科学而紧凑的床体结构,优化各项操作参数,改进填料、电源方式等,提高三维电极的电流效率,降低处理费用。二是将三维电极法与其他处理方法进行系统集成,在一个反应器上实现多种功能,发挥各自的优势,形成协同效应,以有利于提高工艺的经济性和实用性。三是实现三维电极法处理单元与其他处理单元的有机联合,着眼于整个处理工艺过程的优化。例如处理苯酚废水时,电化学降解过程只需进行到苯酚破坏生成有机酸,提高了可生化性后,即可与生化过程联用,充分发挥后者的优势,使整个处理过程更经济有效。

总之,三维电极法增大了电极表面积、大大缩短了污染物离子迁移的距离,降低了浓差极化,增加了电解槽的有效槽数,提高了电流效率,而且设备简单,操作容易,便于反应器的工业化运行和大型化生

产,又易与其他处理技术进行优化组合或联用,因此,它将在处理难降解有机废水中起着越来越重要的作用。

参考文献

- [1] 汪群慧.[J].南京化工学院学报,1990,12(3):67-71.
- [2] 李家珍.染料、染色工业废水处理[M].北京:化学工业出版社,1997.1-5.
- [3] 孙晓红,汪群慧,孟令辉,等.[J].现代化工,2003,23(5):48-51.
- [4] 魏刚,周庆,熊蓉春,等.[J].现代化工,2002,22(12):43-46.
- [5] 汪群慧.[J].化工时刊,1987,(6):32-33.
- [6] 周抗寒,周定.[J].环境科学,1994,15(2):38-40.
- [7] Xiong Ya, Karlsson H T.[J]. Advances in Environmental Research, 2002,7(1):139-145.
- [8] Xiong Ya, He Chun, Karlsson H T, et al.[J]. Chemosphere, 2003,50(1):131-136.
- [9] Zhou Ding, Cai Weimin, Wang Qunhui.[J]. Water Science and Technology, 1987,19(Suppl):391-400.
- [10] 许海梁,杨卫身,周集体,等.[J].化工环保,1999,19(1):32-36.
- [11] Fockedey E, Van Lierde A.[J]. Water Research, 2002,36(16):4169-4175.
- [12] Polcaro A M, Palmas S, Renoldi F, et al.[J]. Electrochimica Acta, 2000,46(2-3):389-394.
- [13] Pletcher D, Walsh F C. Industrial Electrochemistry[M]. 2nd edition. London:Chapman and Hall, 1990.331-335.
- [14] 中国科学院大连化学物理研究所.用电-多相催化反应处理二硝基苯酚工业废水的方法[P].CN 1174175A, 1998-02-25.
- [15] 陈武,李凡修,梅平.[J].环境科学与技术,2001,(增刊):6-8.
- [16] 覃奇贤,刘淑兰,于德龙.[J].材料保护,1994,27(3):20-23.
- [17] Ragnini C A R, Di Iglia R A, Bizzo W, et al.[J]. Water Research, 2000,34(13):3269-3276.
- [18] Bisang J M.[J]. Journal Applied Electrochemistry, 2000,30(4):399-404.
- [19] Bisang J M, Grau J M.[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1998,73(4):398-404.
- [20] Murphy M A, Wilcox G D, Dahm R H, et al.[J]. Electrochemistry Communications, 2003,5(1):51-55.
- [21] 安太成,何春,朱锡海,等.[J].催化学报,2001,22(2):193-197.
- [22] Pelegrini R, Peralta-Zamora P, de Andrade A R, et al.[J]. Applied Catalysis B, 1999,22(2):83-90.
- [23] An Taicheng, Zhu Xihai, Xiong Ya.[J]. Chemosphere, 2002,46(6):897-903.
- [24] Lorimer J P, Mason T J, Plattes M, et al.[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2002,7(4):237-242.
- [25] 朱冬.[J].污染防治技术,1998,11(1):45-47.
- [26] 范彬,曲久辉,刘锁祥,等.[J].环境科学学报,2001,21(1):39-43.
- [27] 陈卫国,徐涛,彭玉凡,等.[J].中国环境科学,2002,22(2):146-149.
- [28] 赵少陵,贾金平.[J].上海环境科学,1997,16(5):24-27.
- [29] 汪群慧,周定,蔡伟民.[J].化工环保,1990,10(2):69-72. ■