



电 凝 聚 净 水

贵州省图书馆

上海交通大学出版社

电 凝 聚 净 水

Л.А.库里斯基

П.П.斯特罗卡奇

[苏]

В.А.斯利普琴科

Е.И.赛加克

著

邱 梅 译

张友梅 校

上海交通大学出版社

内 容 简 介

本书阐明了在使用可溶性电极的电解槽内发生的物理化学及电化学过程，叙述了物理化学、电及水动力因素对电极的溶解和钝化，以及对去除水中各类污染的影响。

列出了可溶性电极电解槽的工艺和结构的计算，并对电凝聚过程的最佳工艺工况的选择作了介绍。

本书适用于从事设计、建造和运用水处理建筑和设备方面的工程技术人员。

电 凝 聚 净 水

上海交通大学出版社出版

(淮海中路1984弄19号)

上海市崇文印刷厂印装

开本787×1092毫米 1/32 印张 4.0625 字数 94000

1989年5月第1版 1989年5月第1次印刷

印数: 1—2000

ISBN7-313-00333-1/TQ15

成本定价: 2.30元

译者的话

电凝聚净水工艺作为常规自来水厂净水工艺的一种补充和发展，近十年来已在全国各地得到了广泛的应用。实践证明：电凝聚具有很好的除浊、脱色效果，有较好的去除水中重金属离子和细菌的效果，对去除水中的有机物质也具有一定的效果。此外，装置结构紧凑，占地面积小，不需要使用药剂，维护操作方便和实现自动化容易。

应用电凝聚净水装置净化生活饮用水，可以处理受到轻度污染的水源，对于提高净化水质，满足人民生活需要，保障人民身体健康起到了积极的作用。

此外，电凝聚净水工艺还可以用来作为纯水和高纯水的预处理工艺；处理生活污水和各种工业污水。

目前，电凝聚净水工艺已受到了国内高等院校、科研单位、设计院和生产工厂的重视。但至今国内尚无一本有关电凝聚净水工艺的专著。

苏联И.А.库里斯基院士等编写的《电凝聚净水》一书对电凝聚净水的理论和实践作了较为详细的叙述，是一本有价值的参考书籍。

参加本书翻译的还有蔡梅亭同志，蔡梅亭同志是一位勤奋的翻译工作者，有很多译作，已因病去世，对于蔡梅亭同志中年早逝，表示深切的怀念。

原文中错误之处，在译文中已作了更正，由于译者水平有限，不妥之处，请读者指正。

译者

1988.9

前 言

我国工业和生活居住建筑的高速度增长，居住福利设施水平的提高，工业生产规模的扩大和工业上工艺过程的复杂化，要求大力加速发展给水设备和改善水质的步伐。

党和政府的决议指出：完成这些任务，不仅要新建和扩建现有的给水设施，而且还要制订和运用处理水的有效方法，并建造一些新型的给水装置。

进一步使各种工艺过程电气化和自动化是加速水处理方面科技进展的途径之一。

在天然水和污水净化工艺方面具有先进方向的是应用电化学方法，特别是在用可溶性电极的电解槽内净化水的方法，即本书称之为“电凝聚”。

此方法能很有效地从水中除去呈悬浮状态的污染（矿物、有机物和生物源）、胶体物（铁化合物、决定水的色度的物质等）、以及处于分子状态和离子状态的一些物质。电凝聚法比水的药剂净化法要优越得多，因为可以不必建造占大量生产面积的庞大的净化建筑。装置的运转可以非常简单，因为电化学过程的机械化、操作和自动化很容易。电凝聚可在成套自动化和操作很方便的装置上实现水的净化过程，而特别是对中小型独立单位尤为方便（内河船舶上、农村、小型居民点等）。

现代热动力、无线电电子技术、纸浆造纸、纺织及其他生产的发展对水质，特别是对其中硅化物、铁化物、产生

硬度的盐、氧、有机物等其他物质的含量提出了更高的要求。但是还没有足够简单的，而且效果非常高的方法对水进行预处理。电化学过程中产生的氢氧化铝对水的污染具有高度的吸附能力，以及电凝聚法的其他一系列优点可以将这一方法用来净化工艺用水、饮用水和污水。

苏联乌克兰科学院进行了广泛的研究，研究过各种因素对电极在电解时的溶解和钝化过程和从水中去除污染的影响，以及净化生活饮用水和工艺用水时应用此方法的条件。研究的结果是制订了一整套净化生活饮用水和工艺用水的电化学方法和工艺，以及对板状铝电极电解槽的工艺和结构进行计算的方法。

这些方法在基辅达尔尼茨中心火力发电站的生产实践中进行了检验，在水的脱盐过程中用来对水进行预处理。电凝聚净化器包括内河船舶上的水净化装置。在净化含有石油产品、油和脂、悬浮物和胶体溶液的污水方面电凝聚法也获得了广泛的应用。应用此法来澄清铁矿物、煤炭和粘土悬浮物以及其他污染，其效果极佳，并在经济上很合算。

因此，利用电解时产生的金属氢氧化物的吸附性能来处理水，其效果极佳，有时简直可以说是一种净化水中污染的唯一方法。与此同时，净化水的过程可以在紧凑的和自动化的装置上实现，因而使电凝聚法的应用更有前途了。

目 次

前 言

第一章 应用可溶性电极电解时发生的电化学 和物理化学过程.....	(1)
第二章 物理化学、电和水动力因素对铝阳极 溶解过程的影响.....	(11)
水的温度.....	(11)
介质的活性反应.....	(14)
水的阴离子和阳离子成份.....	(17)
电流密度和水对电极表面的流动速度.....	(22)
铝阳极的钝化及其消除措施.....	(25)
第三章 物理化学和电因素对铝阴极溶解过程的 影响.....	(29)
金属阴极腐蚀的理论观点.....	(29)
水中盐份对铝阴极溶解过程的影响.....	(30)
极性变换和电流密度对铝阴极溶解的影响.....	(31)
铝阴极的钝化.....	(34)
第四章 电凝聚法在水净化工艺中的应用.....	(36)
水的澄清和脱色.....	(36)
水中除蓝绿色水藻.....	(44)
去除水中的细菌.....	(47)
水中除铁.....	(51)
水中除硅.....	(57)

水中除氧.....	(67)
水中除银.....	(74)
污水净化.....	(76)
根据净水质量的要求选择过程的主要工艺参数...	(83)
第五章 水的电凝聚净化工艺流程和装置.....	(87)
电凝聚器的结构.....	(87)
铝电极板状电解槽的计算.....	(91)
饮用水的净化装置.....	(94)
锅炉和热水锅炉的水处理装置.....	(101)
在完全除盐前水的预处理装置.....	(104)
电凝聚法有效性的技术经济评定.....	(109)
参考文献.....	(115)

第一章 应用可溶性电极电解时 发生的电化学和物理化学过程

天然水是一种多组分非均质系统，它包括粗分散的、胶体的、分子的和真溶解的物质。此外，天然水是一种电解质，因为溶解在其中的气体、矿物质和有机物质在一定程度上能分解成离子，而胶体和悬浮物质在大多数的情况下带有一定的电荷。

当电极浸入水中并向电极供给足够大小的电压时，在电解质中的电流使离子开始向电极运动，并驱使电子在外迴路中运动(图1)，这时在电极的表面上便产生各种电化学反应。

在应用可溶性金属电极的情况下，电极过程是与电化学反应现象和反应结合一起同时发生，其速度则根据电化学运动学定律决定于金属溶液边界上的电位总值、溶液的成份和组分或溶液中反应产物的扩散条件。

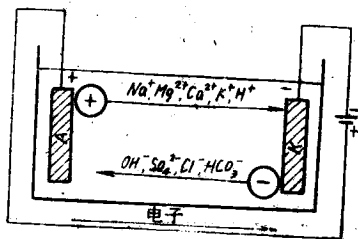


图 1 在电解槽中离子运动的示意图

由于电解的结果在电极上产生组成电解质组分的还原或氧化过程，反应物质的粒子同时得到或者失去电子。在水中的所有离子，以及胶体和带电荷的悬浮粒子都参加电流的移动，参加的程度则决定于它们的相对浓度和活性[9,69]，用方程式表示如下：

$$\lambda_{\infty} = F(U_K + U_a)$$

式中 λ_{∞} —当量电导，厘米²/欧姆·克-当量；F—法拉第常数（96500 库伦或 26.8 安培-小时）； U_K 和 U_a —阳离子和阴离子的绝对运动速度，厘米²/伏·克-当量·秒。

胶体粒子和悬浮粒子由于活动性较小而只移动很小一部分电流，在天然水中主要移动电量的是阳离子 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和阴离子 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- ，以及经常在水中含有的离子 H^+ 和 OH^- （表1）。

表 1 在水溶液中某些离子的活动性和半径 [121]

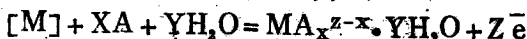
离子	在25℃时的活动性	离子半径 A° （根据高氏-斯密特）
	阳 离 子	
H^+	349.7	1.54
Na^+	50.10	0.98
K^+	73.50	1.33
$1/2Mg^{2+}$	53.06	0.78
$1/2Ca^{2+}$	59.5	1.06
Al^{3+}	63.0	0.57
	阴 离 子	
OH^-	197.6	1.53
Cl^-	76.32	0.26
$1/2SO_4^{2-}$	79.8	2.30
HCO_3^-	44.5	—
O^{2-}	—	1.32

如果形成简单的水化离子，可以将金属的阳极溶解总反

应写成方程式的形式[9]



或如下，如果形成复杂的金属离子，



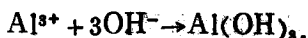
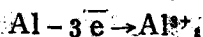
电解结果在水中溶解的金属数量 m ，根据公式 [58] 决定，克

$$m = \eta \frac{tAI}{Fn}$$

式中 A —金属的原子重量； F —法拉第常数（96500 库伦或 26.8 安培-小时）； I —电流强度，安培； t —通电时间，秒； η —金属的电流效率，%； n —原子价。

在理论上，当电能消耗 26.8 安培-小时，溶解铝 8.99 克或铁 27.93 克。

金属的电化学溶解包括二种主要的过程：由于外部电流产生的溶解（或金属的阳极溶解）和由于与周围介质相互作用结果而产生的化学溶解。因此，在铝阳极上可能产生的与电流流动无关的直接的化学反应如下[26, 30]：



已经知道：在水中存在离子-去钝化剂，液体对金属表面的运动速度增高，用直流电和其他因素能促进铝的化学溶解过程，因此，铝的电流效率可以达到 130—140% [70]。

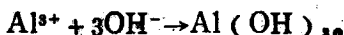
金属反常的高速溶解一般就会出现不良的差速效果 [110]。出现不良的差速效果的溶解特征是有还原能力的阳极电解液。

根据电化学腐蚀理论 [109]，当利用铝或铁作为阳极时，在天然水中最可能的反应如下：

阳极溶解——



形成氢氧化物——

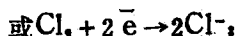
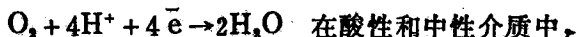


在天然水中的铝或铁阴极上会发生下列电化学过程:

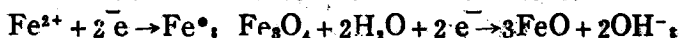
迁移离子的去极化——



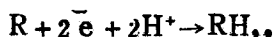
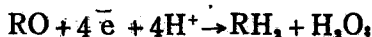
中性分子的去极化——



金属离子和不溶性薄膜的还原, 例如氧化物——



有机化合物的还原——



式中 R 一根或有机分子。

上述在天然水中的阴极过程主要是氧和氢去极化, 并且根据条件其中每一个反应都可能占优势。

此外, 在铝阴极上还可能发生铝与水相互作用的化学反应



由于电解时在阴极层附近 pH 值大幅度提高达 (10.5—21) 和在碱性介质中 Al_2O_3 保护膜溶解这个反应就成为可能的了。pH 值的提高是与阴极上氢离子的放电及其在溶液中的浓度减少有关。这就导致水的新分子解离和氢氧离子在阴极上积累。在铝阴极表面上氢的释放也促使金属转化为活化

状态。

对于铝和一系列其他金属在阴极极化时也具有溶解现象。为了解释阴极的溶解过程曾经提出了假定形成碱金属合金和阴极材料随后溶解这种合金的理论[41]，并且根据氢化机理金属的破坏是阴极上中间形成的氢化物分解的结果。碱金属在阴极材料中的应用与扩散也由研究人员所证明。然而这些结果没有能消除阴极的氢吸附或由于沿电极层 pH 减少的化学相互作用而加速溶解的可能性。

电极密度的大小，电介质的成分和电极材料在溶解前工艺加工的过程会大大地影响阴极的自溶解速度。氯离子含量的增加不改变过程的速度，但是添加 K_2CrO_4 就大大地减慢铝的阴极溶解[41]，在 6.5H 的 KOH 溶液中当 $t = 50^\circ C$ 没有电流时铝的溶解比当 $i = 10.5$ 安/厘米² 和 $t = 25^\circ C$ 时慢 100 倍。铝的溶解速度(在 $250^\circ C$ 的氢气中预先退火)在 0.5H 的 KOH 溶液中当电流密度 9 安/厘米² 时比在 0.51H 由四甲基溴化铵和四甲基铵的氢氧化物组成的溶液高 4 次方。关于这个问题虽有许多研究，但研究的程度对于应用于工业装置还是不够充分的。

在金属电极上发生的电化学过程与在它上面能加快或减慢电化学反应速度的无机和有机物质的吸附同时发生[6]。当在电极表面存在吸附物质时氢气释放的阴极过程的速度 i_k 和金属的阳极溶解速度 i_a 可以根据下列方程式决定：

$$i_k = k_1 [H_2O^+] (1 - H_0) \exp \{ -F/RT [\alpha \varphi + (1 - \alpha) \varphi_1] \};$$

$$i_a = k_2 (1 - H_0) \exp \{ F/RT 2\beta (\varphi - \varphi_1) \}.$$

这些方程式主要是表示过程与电极表面被离子或物质的分子 H_0 所充填程度的关系和与吸附电位 φ_1 变化的关系。

在电解同时在电极上也释放出气泡(氢、氧等)，促使物质从液体中转移到液体的表面(《电浮选》)。转移通常是

由阴极上放出的氢气泡来实现的。液体中氢气泡的饱和度 β 与电流密度 i 毫安/厘米²成正比和氢气泡上升的速度 V ，厘米/秒成反比：

$$\beta = k\eta \frac{i}{\rho_r V}$$

式中 k —氢的电化学当量，克/库伦； η —电流效率，%； ρ_r —气泡密度[73]。

在外电流的作用下水中的悬浮固体粒子、气泡、其他液体和胶体粒子小滴发生运动，这种现象称为电泳。水中粒子的运动速度是很小的（从10到 $40 \cdot 10^{-5}$ 厘米/秒），并由下式决定[69]

$$V = \frac{3x}{2x + x_1} \cdot \frac{DH}{6\pi\nu} \zeta,$$

式中 x 和 x_1 —悬浮粒子和液体的导电率，欧姆⁻¹·厘米⁻¹； D —电介质的常数，法拉/米； H —电位梯度； ν —粘度，克/厘米·秒； ζ — ζ 电位，伏。

影响铝的溶解过程有许多物理化学、电和水动力因素：介质的活化反应、其盐的成份、温度、金属铝的成份、电流密度、更换极性的频率、水在电极间的流动速度等。

溶解铝的数量与温度 t 的经验关系式如下[5]

$$C_t = C_{20} - 0.037(20 - t)$$

式中 C_{20} —在水的温度等于20℃时溶解铝的数量，毫克/厘米²·小时。

然而这个公式对于阳极溶解过程仅适用于一定温度数值的范围内，因为当温度降低时阴极《喷雾》进行得较好。此外，在上述公式中没有考虑到铝的溶解与水的pH值、水的盐分、电流密度、电解时间和其他因素的关系。

在铝中加入合金元素可使阳极溶解过程强化。同时添加

物的强化影响与它们的性质、数量和过程进行的条件有关。在酸性和中性介质中具有最大电化学溶解速度的是在成份中加了1%铜和锰的合金[130]，在合金中加入0.5%镁使硷性介质中铝的溶解显著的减慢，因为在它的表面形成了在硷性介质中含有不溶性氢氧化镁的氧化膜[24]。

根据结构的考虑和电能的消耗在电解槽中的电极间距一般取10—16毫米。电解槽中的电极间距愈大，电能消耗也就愈大。

当电凝聚净化水时最佳电流密度的选择具有重要的意义。当电流密度很高时电解槽的工作最为有利，因为这时电解槽的容积和电极的工作表面得到了充分的利用。

然而随着电流密度的提高电极的极化现象和钝化也增长，这就导致了所需电压的增加和次要过程电能的损耗。例如，这时铁电极比铝电极较为容易钝化[69,127]，随着电流密度的增长铝的化学溶解速度也增加，并且它的纯度愈小，增加的程度也就愈大[109]。在电极上的电流密度选择和极性变换频率方面存在着不少矛盾的意见。例如，某些研究者[42]建议用电流密度3毫安/厘米²，另外一些人则提出1.8—19毫安/厘米²[90]；12—20毫安/厘米²。当电流密度0.5、1和2毫安/厘米²时很快就形成阴极沉淀，而当4.5毫安/厘米²时沉淀的形成减慢[78]。为了防止电极上形成沉淀，根据它的电流密度经过5—30分钟[115]，经3—4小时[90]，每月一次改变电流的极性。然而电流极性的改变不是经常有效的，在极性转换期间铝的电流效率急剧下降，并且不是经常能将沉淀去除的[127]。

许多研究者指出[26, 50]，随着水的运动速度的增加溶解铝的数量就增加，防止了在铝上形成氧化膜，减少了极化和电能消耗。

关于各种因素对电化学方法获得的氢氧化铝的吸附性能的影响方面的资料在文献中还没有*。

耐蚀性，以及铝及其合金的电位在很大程度上与介质的活化反应有关[24,136]，普氏图提供了铝的预期耐蚀性[134]然而在图中分出的区域(图2)可能不是一定的，而是在水中含盐量和其他因素变化时变化。此外，当pH值变化时腐蚀速度与介质酸化或碱化时产生的物质有很大的关系[25,26]。

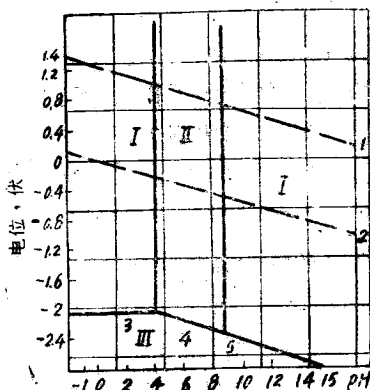
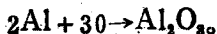
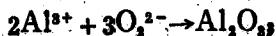


图2 普氏图区域

I-腐蚀； II-钝化； III-阴极保护。

铝的活性氧化过程由于进入钝化状态而复杂化。这与在铝的表面上按照下列反应形成的氧化薄膜有关[28]。



此时阳极电位向正方向移动。膜的厚度与它的形成条件有关，根据各作者的资料来看具有下列的尺寸：40—50，80—

* 在第四章中列出关于氢氧化铝形成条件对它的吸附性能影响的某些数据。

100, 50—1000, 1100—4000 Å [相应地为79, 145, 122和128]。

氧化膜可能有各种的成份、结构, 因此也就有不同的性质。例如: α - Al_2O_3 具有六角形结晶栅格和密度4, γ - Al_2O_3 —立方体和密度3.7, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —单斜晶形和密度2.5等。氧化膜的性质与它的形成条件有关[145]。

解释阳极钝化现象有二种理论—薄膜的和吸附的。主张薄膜理论的人[37]认为, 金属从活化状态过渡到钝化是由于在它的表面上形成了薄薄的看不见的多分子氧化膜。按照吸附理论[40, 47], 钝化的主要原因是在金属上氧或含氧化合物的吸附。金属阳极溶解的减慢过程也是由于在它的表面上形成吸附和化学吸附的化合物而开始的[40, 142]。因此钝化的吸附和薄膜机理的概念是相近的。

铝阳极活化的程度在很大程度上与溶液中存在的阴离子的性质和浓度有关[6]。在所有的阴离子中, 氯离子对铝阳

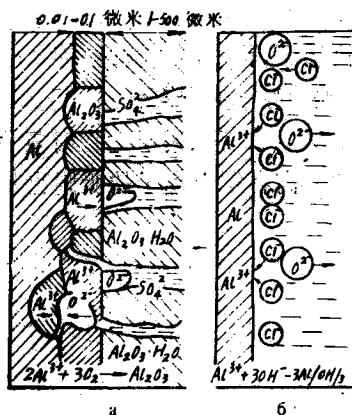


图3 阳极氧化膜的结构示意图和离子对它的形成和在介质中破坏过程的影响

a—硫酸盐, b—氯化物。