

中央高校基本科研业务费项目资助

中国矿业大学(北京)研究生教材出版基金资助

国家高技术研究发展计划(863)项目(编号:2009AA05Z306)

国家科技重大水专项课题(编号:2008ZX07209-003-07)

北京市科委项目(编号:D0706006060191)

电化学技术在水处理中的 研究与应用

DIANHUAXUE JISHU ZAI SHUICHULI ZHONG DE
YANJIU YU YINGYONG

张春晖 何绪文 章丽萍 王春荣 著

中国环境出版社

中央高校基本科研业务费项目资助

中国矿业大学（北京）研究生教材出版基金资助

国家高技术研究发展计划（863）项目（编号：2009AA05Z306）

国家科技重大水专项课题（编号：2008ZX07209-003-07）

北京市科委项目（编号：D0706006060191）

电化学技术在水处理中的 研究与应用

张春晖 何绪文 章丽萍 王春荣 著

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

电化学技术在水处理中的研究与应用/张春晖等著.
—北京: 中国环境出版社, 2013.9
ISBN 978-7-5111-1478-5

I. ①电… II. ①张… III. ①电化学处理—废水处理—研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 117656 号

出版人 王新程
责任编辑 孟亚莉
文字编辑 蒲红艳
责任校对 唐丽虹
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112735 (环评与监察图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2013 年 9 月第 1 版
印 次 2013 年 9 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 11.75
字 数 280 千字
定 价 60.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

水是地球上一切生命赖以生存的基本物质。过去数十年间，伴随着人口的增长、工业的迅速发展，水资源短缺问题和水污染问题日趋突出，全球性水污染问题已经对人类生存和经济发展构成越来越严重的威胁。因此，保护水资源、防治水污染，走可持续发展之路已成为全人类共同追求的目标。

水污染问题客观上直接推动了废水处理与资源化技术的研究与应用。对于废水处理技术，常规工艺主要有物理法、化学法、物理化学法和生物法等。20世纪80年代以来，随着生物技术、材料科学和计算机科学的迅速发展，诸多水处理新工艺，比如生物强化技术、膜技术、高级氧化技术等得以在水处理领域中应用。电化学技术属于高级氧化技术中的一个分支，较之其他废水处理方法，电化学技术具有高效率、多功能、占地小、无二次污染、自动化程度高等优点。虽然，较之常规生物法水处理技术，电化学方法在能耗方面不具备优势，但随着废水排放标准的日益严格，当生物处理或其他常规方法达到处理极限的情况下，电化学方法在废水处理，尤其是废水深度处理方面显示出越来越明显的技术优势，应用前景光明。

中国矿业大学（北京）废水处理与资源化科研团队多年来一直致力于电化学废水处理，尤其是电化学废水深度处理方面的科研与工程应用方面的工作。近年来，我们先后承担了国家高技术研究发展计划(863)项目——电化学氧化—生物强化 A/O 工艺处理焦化废水（2009AA05Z306）；北京市科委项目——温榆河流域水体功能修复关键技术研究（D0706006060191）；国家科技重大水专项课题——北运河水系上游典型污染区污染控制技术研究示范（2008ZX07209-003-07）等科研项目。在上述项目中，电化学方法作为主要的废水处理方法得到深入研究与具体应用。

本书的四位作者均为中国矿业大学（北京）废水处理与资源化科研团队成员，具体分工如下：张春晖（第2、4、5章）、何绪文（第1章）、王春荣（第3章）、章丽萍（第6章），全书最后由张春晖统稿。

参加本书试验研究的有中国矿业大学（北京）刘俐媛、王昊、胡建龙林辉等博士研究生，龚彦宇、侯少沛、张弓、宫景雯、贺雄、张雯雯、宁可、郭远杰、陈俊、梁琛等硕士研究生，陈越等本科生，北京市工业设计研究院环保工程设计院（原北京神州瑞霖环保科技有限公司）研发部王晓婵、肖妍婷、陈向军等工程师。感谢以上人员和所有为本书内容作出贡献的人们。

由于水平有限，书中可能会存在一些疏漏与不妥之处。在此，敬请广大读者与有关专家批评指正。

目 录

第 1 章 概 论.....	1
1.1 电化学技术的发展.....	1
1.2 电化学原理.....	2
1.3 电化学技术的主要应用.....	4
1.4 电化学技术在水处理中的应用研究.....	6
参考文献.....	9
第 2 章 电化学用于焦化废水深度处理的研究.....	11
2.1 概述.....	11
2.2 焦化废水的水质特点、排放与回用要求.....	25
2.3 实验室小试装置的设计、制作.....	30
2.4 试验结果与讨论.....	36
2.5 机理探讨.....	50
2.6 试验结论.....	58
参考文献.....	60
第 3 章 电化学用于高氟地热水的研究.....	64
3.1 概论.....	64
3.2 试验研究内容.....	66
3.3 试验结论.....	86
参考文献.....	87
第 4 章 电化学用于石化腈纶废水的研究与应用.....	88
4.1 概述.....	88
4.2 石化腈纶废水的水质特点.....	89
4.3 电化学法深度处理 A/O 工艺二沉池出水.....	92
4.4 电化学法处理调节池废水.....	101
4.5 电化学法处理聚合单元废水.....	109
4.6 试验结论.....	114
参考文献.....	115

第 5 章 电化学用于垃圾渗滤液深度处理的研究	117
5.1 概述	117
5.2 垃圾渗滤液的水质特点	122
5.3 试验研究内容	125
参考文献	129
第 6 章 电化学用于城镇污水处理厂尾水深度处理的研究与应用	131
6.1 概述	131
6.2 城镇污水处理厂尾水的水质特点	133
6.3 主要脱氮除磷深度处理工艺简介	133
6.4 电化学深度处理城镇污水处理厂尾水的试验研究	137
参考文献	182

第 1 章

概 论

1.1 电化学技术的发展

电化学科学是在生产力不断发展的基础上发展起来的。第一个电化学电源是由物理学家伏打在 1799 年发明的。伏打把锌片和铜片叠加起来，中间用浸有 H_2SO_4 的毛呢隔开，构成了电堆。1800 年，尼克松和卡里苏利用伏打电堆电解水溶液时，发现两个电极上有气体析出，这就是电解水的第一次尝试。此后，科学家曾利用化学电源进行了大量的电解工作。到了 19 世纪下半叶，由于生产力有了很大的发展，特别是 1870 年发电机的发明，有了廉价的电能，为建立大规模的电化学生产创造了有利条件，促进了电化学的发展。之后，随着大量的生产实践和科学实验知识的积累，有关学科的成就又推动了电化学理论的发展，电化学就逐渐成为一门独立的学科建立和发展起来^[1]。

在 20 世纪上半叶，大部分电化学家把主要精力用于研究电解质溶液理论和原电池热力学，出现试图用化学热力学的方法处理一切电化学问题的倾向，认为电流通过电极时，电极反应本身总是可逆的，在任何情况下都能应用能斯特公式。这种倾向显然是错误的。电化学的发展在这一期间比较缓慢^[2]。到了 40 年代，苏联的弗鲁姆金学派从化学动力学角度做了大量研究工作，特别是抓住电极和溶液净化对电极反应动力学数据重现性的重大影响这一关键问题，从实验技术上打开了新的局面，并在析氢过程动力学和双电层结构研究方面取得重大进展。之后，美、英的包克里斯、帕森斯、康韦等也在同一领域做了奠基性工作，而格来亨则做了用滴汞电极系统地研究两类导体界面的工作。这些都大大推动了电化学理论的发展，开始形成以研究电极反应速度及其影响因素为主要对象的电极过程动力学，并使之成为现代电化学的主体。

50 年代以后，特别是 60 年代以来，电化学科学有了迅速的发展。在非稳态传质过程动力学、表面转化步骤及复杂电极过程动力学等理论方面和界面交流阻抗法、暂态测试方法、线性电位扫描法等实验技术方面都有了突破性的进展，使电化学科学日益成熟。

在 20 世纪的最后 20 年中，传统的电化学理论已近完备，并且随着微电子技术的发展

和计算机的广泛使用, 电化学仪器的功能日益强大, 精度不断提高。这使得电化学的研究领域不断拓宽, 电化学向其他学科的渗透日益深入。电化学已经成为研究导体和半导体表面电荷转移、能量转化、信号传递的理论基础之一, 电化学的实验技术成为研究表面物理、化学、生物学问题的重要手段。进入 21 世纪后, 电化学的发展仍然呈现出向多学科渗透的特点, 电化学不断地与其他学科形成交叉研究领域或交叉学科。

在 21 世纪, 电化学将在纳米电化学、光谱电化学、光电化学、化学修饰电极与电化学传感器、新型电化学制备技术和量子电化学等新领域内, 得到极大发展^[3]。

随着社会和经济的不断发展, 人民生活水平的提高和工业化规模的扩张, 污水排放标准的愈加严格, 给水处理造成了一定的压力。工业废水作为废水中重要的组成部分, 排放量与日俱增, 其中往往含有高浓度的有毒有害和难降解物质, 给环境造成了严重的污染且污染后难以恢复。而通过传统水处理方法(如生物处理法), 处理效果不甚理想, 给水处理带来了很高的难度和要求, 因此寻找新型方法来处理这种特殊废水是国内外环境专家都在研究的课题。

电化学方法是当前世界水处理领域内的一种新型水处理方法。利用电化学反应, 除去水中的有毒有害和难降解物质的方法, 称为电化学方法。电化学法在绿色工艺方面极具潜力, 渴望得到广泛的应用。近年来在污水净化, 垃圾渗滤液, 制革废水, 印染废水, 石油和化工废水等领域的应用研究进展, 引起了人们的广泛关注^[4-7]。电化学方法被称为“环境友好”工艺, 有着其他工艺无法比拟的多种优势, 是未来处理有毒难降解废水的发展方向, 其核心内容是新型电催化阳极, 电化学反应器和电化学氧化处理工艺的开发。

1.2 电化学原理

电化学反应过程中, 反应物在阳极失去电子被氧化, 在阴极得到电子被还原。利用电能将发生化学反应的装置作为电解池, 在电解池中电能转化为化学能, 在阴极和溶液的界面上发生某种粒子与电子结合的还原反应, 在阳极和溶液的界面上发生某种粒子失去电子的氧化反应, 氧化反应中释放的电子通过导线流回电源的正极^[1]。

一般地说, 难降解有机物被去除, 主要是由于阳极氧化作用, 包括直接阳极氧化和间接阳极氧化。

直接阳极氧化是指有机污染物在阳极直接转化为无害物质。间接阳极氧化则是通过电解液中水分子或者还有 Cl^- 等的阳极反应产生有强氧化作用的中间产物(如中间体自由基 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{ClOH}$ 及其他氧化剂 Cl_2 、 O_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 ClO_2 等), 继而氧化降解污染物。理论上, 这些浓度很高的活性物质, 使有机污染物的氧化反应在均质溶液中发生。因此, 间接氧化不受扩散控制。

以有机污染物被处理的最终效果来划分, 电化学法可分为两种: 一种是有机物经电化学过程被彻底氧化为 CO_2 和 H_2O , 称为“电化学燃烧”; 另一种是难生物降解有机污染物或生物毒性污染物经电化学氧化被转化为易生物降解的物质, 进而通过生物处理将其彻底降解, 这称为“电化学转换”^[8]。

例如, 废水中的溶解性污染物通过阳极氧化和阴极还原后, 生成不可溶的沉淀物或从有毒的化合物转变成无毒或低毒的物质; 当阳极材料为铝和铁时, 电解后生成可溶性

$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 或 FeOOH 等多核羟基配合物或氢氧化物, 作为混凝剂凝聚废水中的胶体悬浮物沉积后去除; 当阴阳两极采用不溶性材料组成时, 产生的初生态氧和氢对污染物能起到氧化或还原的作用, 而两极产生的氧气和氢气在水中产生微小的气泡, 可吸附周围的杂质和絮凝物向上浮出分离。

较之其他种类的处理方法, 电化学氧化法具有以下优点^[9-11]:

(1) 高效率: 电化学方法一般在常温常压下进行, 并且可通过控制电位, 使电极反应具有高度选择性, 防止有可能发生的副反应, 从而降低能耗。

(2) 多功能: 电化学氧化法兼具气浮、絮凝、杀菌等多种功能, 既可作为单独处理, 又可以与其他处理方法相结合。

(3) 占地面积小: 作为一种清洁工艺, 电化学设备占地面积小, 特别适用于在土地稀有的城市中应用。

(4) 无二次污染: 电子是电化学反应的主要反应物, 且电子转移只在电极及废物组分之间进行, 不需要另外添加氧化还原试剂, 避免了由额外添加药剂产生的二次污染问题。

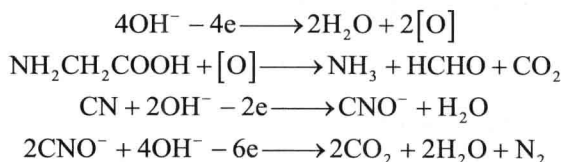
(5) 自动化程度高: 电化学过程中的主要运行参数是电流和电压, 容易测定和控制。因此电化学处理的整个过程的可控程度和自动化控制水平都较高。

在水处理过程中, 电化学法是溶液中电解质在电流作用下发生电化学反应的过程。电解过程中阴极放出电子, 使废水中某些阳离子因得到电子被还原, 阴极起还原剂作用。阳极得到电子, 使废水中某些阴离子因失去电子而被氧化, 阳极起氧化剂作用。废水进行电解反应时, 废水中的有毒物质在阳极和阴极分别进行氧化还原反应, 结果产生新物质, 这些新物质在电解过程中或沉积于电极表面或沉淀于电解槽内, 或生成气体从水中逸出, 从而降低废水中有毒物质的浓度。与其他物化法、生物法相比, 电化学法因不受废水中生物毒性物质的影响, 具有电催化效率高、可在常温常压下进行、可控性强、设备占地少、无选择地直接与废水中的污染物反应且去除污染物效率高等优点, 因而广泛应用于难降解有机物的去除, 并取得了良好的效果。近年来有研究者在处理垃圾渗沥液时发现电化学法在去除有机物的同时, 也去除氨氮。

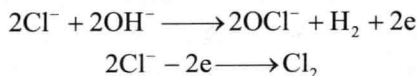
电解槽中的废水在电流作用下除电极的氧化还原反应外, 实际反应过程是很复杂的, 电解法处理废水时具有多种功能, 主要体现在以下几方面:

(1) 氧化作用。

在电解槽阳极除了废水中的离子直接失去电子被氧化外, 水中的 OH^- 也可在阳极放电而生成氧原子, 这种新生态氧原子具有很强的氧化作用, 可对水中的无机和有机物进行氧化, 其反应式如下:



为了增加废水中的导电率, 减小电解槽的内阻, 常向废水电解槽中投加食盐 (NaCl)。食盐投加后在阳极又生成氯和次氯酸根, 对水中的无机物和有机物也有氧化作用, 其反应式如下:



(2) 还原作用。

废水电解时在阴极除了极板的直接还原作用外，在阴极还有 H^+ 放电产生氢，这种新生态氢也有很强的还原作用，使废水中的某些物质还原。例如废水中某些处于氧化态的色素，可因氢的作用而生成无色物质，使废水脱色。电化学还原方法主要用于除铬、金属表面加工废水、印刷线路板加工废水、贵金属（如金、银）的回收等。

(3) 混凝作用。

若电解槽用铁板或铝板作阳极，则它失去电子后将逐步溶解在废水中，形成铝或铁离子，经水解反应而生成羟基络合物，这类络合物在废水中起混凝作用，将废水中的悬浮物与胶体杂质去除。目前电凝聚方法主要用于脱除色度、除油、含重金属离子废水和纸业废水的处理，取得了很好的效果。

(4) 浮选作用。

电解时，在阴、阳两极都会不断产生 H_2 和 O_2 ，有时还会产生其他气体。例如电解处理含氰废水时会产生 CO_2 和 N_2 气体等，这些气体以微气泡形式逸出，可起到电气浮作用，使废水中微粒杂质上浮至水面，而后作为泡沫去除。电气浮能有效地去除含油类物质和悬浮颗粒物等，广泛应用于食品加工废水、油田废水、润滑油废水、餐饮废水、矿产加工废水等的处理。

1.3 电化学技术的主要应用

电化学涉及人类生产、生活中的许多领域，有着丰富的内容，并得到了规范而重要的应用。下面举例进行简要介绍。

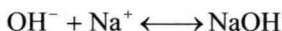
1.3.1 电化学工业

使用电解法电解食盐水来制取 Cl_2 、 H_2 和 NaOH （烧碱）三种基本化工原料的工业叫氯碱工业。氯碱工业是最古老的电化学工业生产之一，直到今天仍被广泛使用，其基本原理如下：

在阳极： $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^-$

在阴极： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$

溶液中阴极区碱性增加，发生化学反应：



其他的电解工业还有很多，如电解水制取氢气和氧气，电解 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （过硫酸铵）制取 H_2O_2 （双氧水）等。利用电解方法还可以制取金属，称为电冶金或湿法冶金，如电解熔融氯化物制取碱金属和碱土金属。铝和钛是现代工业中的重要金属材料，常用电解法制取。高纯度的铜、锌、镉、镍等金属也是通过电解法精炼出来的。

近代工业中已开始用电解法合成某些有机物，如尼龙的基本原料己二腈就是通过丙烯

睛在阴极的还原反应产物的聚合而生产出来的。此类工业生产称为电合成。

电镀是电化学工业的又一重要部门。通过电镀可以使产品获得金属防护层或具有特种功能的表面层。类似的工业生产还有阳极氧化、电泳涂装、电铸及其他表面装饰技术。

电解加工是电化学在机械加工工业中的应用。基本原理是将零部件作阳极，刀具作阴极，中间有电解液相连。通电后，金属工件随刀具的吃进按照刀具外形发生阳极溶解，从而加工成型。电解加工的优点是不需要刀具或工件旋转，刀具不易磨损，特别适合韧性强的金属零件做复杂型面的加工。

1.3.2 化学电源

有自发倾向的化学反应通过电化学体系可以将化学能转化为电能，这样的电化学体系或装置就是原电池（原电池）或化学电源。

自从人们发现电现象之后，最早的电源就是一种化学电源。今天，虽然有了交、直流发电机，但化学电源由于性能稳定可靠、便于移动，仍然是一种重要的能源装置。从日常生活中的锌锰干电池到人造卫星所使用的太阳能电池，从汽车用的蓄电池到宇宙飞船用的燃料电池，都是不同种类的化学电源。随着科学技术的发展，对化学电源提出了更多的要求，需要它向体积小、质量轻、寿命长的方向发展。随着工业发展，环境污染问题日趋严重，而电化学作为一种清洁的电源，将具有更重要的地位。

1.3.3 金属的腐蚀与防护

金属的腐蚀是指材料在周围环境的化学和电化学作用下的损坏。在常温下，大多数金属腐蚀都是一个电化学过程。例如，锅炉炉壁和管道受锅炉用水的腐蚀，内燃机冷却系统、液压系统的水腐蚀，船体和码头台架遭受海水腐蚀，各种金属制品乃至桥梁钢架在潮湿空气中的腐蚀，石油钻井机钻头工作时受油气和泥浆等的腐蚀以及地下管道在土壤中的腐蚀等。金属与电解质溶液接触时，由于金属构件、环境条件的不均匀性构成了许多微小的原电池（原电池），电池中的阳极（负极）金属变成离子，不断溶解，这种原电池中的电化学过程持续下去，金属就遭到腐蚀破坏。

对人类生活和工业发展来说，腐蚀的危害是惊人的。据估计，工业世界生产的钢材因腐蚀而报废的占年产量的 1/3 左右。因此，若能对腐蚀机理有深入的了解，并利用现代科学技术加以防治，则腐蚀所造成的损失可大大减少。在防腐措施中，有很大部分是电化学科学的应用，如电镀、阳极氧化、缓蚀剂和电化学保护等。所以，电化学是腐蚀与防护科学的最重要的理论基础之一。

1.3.4 其他应用

电化学科学还应用于其他许多方面。例如，生物体中也存在着电化学体系和电化学过程，如细胞电位的存在、电流通过神经的传导、血栓的形成等。用电化学理论研究生物学中的某些问题已逐步发展成了一门新的学科——生物电化学。它在探讨生命过程的机理和解决医学上的难题（如植入人造器官而不导致血液凝固问题）中意义十分重大。

应用电化学原理而进行的化学分析方法，如电导滴定、极谱法、电位滴定等，得到了越来越多的应用，已占据了分析化学课题的一半以上，并发展成了分析化学的一个重要分

支——电分析化学。

总之，由于电化学与化工、冶金、材料、电子、机械、腐蚀与防护、地质、能源、生物等科学技术部门有着密切关系，它的应用范围又在不断发展，经常出现一些与电化学有关的新领域，所以电化学科学在理论上和实际应用中都有着很强的生命力，是高速发展的学科之一。

1.4 电化学技术在水处理中的应用研究

电化学法处理废水的方法最初应用于 20 世纪 40 年代。当时，由于一次性投资较大，电力紧张，成本较高，因而发展缓慢。直到 60 年代，随着电力工业的发展，电化学法才逐渐被应用到废水处理过程中，常用的水和废水处理电化学方法有以下几种^[12, 13]。

(1) 电解回收法。

电化学方法可将溶液中的金属离子逐步除去，因此常常可以使一些可以重新利用的金属再生出来。用电化学方法可以在原位产生氧化剂：过氧化氢、臭氧、次氯酸或氯气等。

(2) 电化学氧化法。

电化学氧化法作为一种较成熟的水处理技术，早在 20 世纪 40 年代就有人提出，但是由于电力等方面的原因发展比较缓慢。近年来随着电力及相关产业的发展，电解法日益成为水处理的热点，研究范围涉及处理印染水、制药废水、制革废水和造纸黑液等。

电化学氧化法水处理技术的优点在于：

①过程中产生氧化剂：过氧化氢、臭氧、羟基自由基可以直接与废水中的有机污染物反应，将其降解为二氧化碳、水和简单有机物，没有或很少产生二次污染。

②能量效率高，电化学过程一般在常温常压下进行。

③既可单独处理，也可与其他处理相结合。

④电解设备及操作一般比较简单。

(3) 电解气浮法。

通过电解在电解槽的底部产生气泡，具体做法是让废水在电解槽的顶部一端慢慢流入，并连续地从底部一端流出。底部产生的这些气泡载着悬浮物质上升到表面，然后在表面上把悬浮物质刮走，这一过程叫电解气浮作用。

(4) 电渗析法。

通过电渗析可以浓缩水中的离子，同时水被净化。其原理是在外加电场作用下，离子交换膜可以使盐从稀溶液一侧渗入浓溶液一侧。利用电渗析的实例有：将用过的镀镍溶液中的 Ni^{2+} 进行浓缩使该溶液可以循环使用，海水的净化过程或用于处理井水使其达到可以饮用的目的。

(5) 微电解法。

微电解法是近年来出现的一种较新的废水处理方法。其工作原理是在含有酸性电解质的水溶液中，使铁屑和碳粒之间形成无数个微小的原电池，并在其作用空间构成一个电场，利用反应生成的亚铁离子具有较强的还原能力，使某些氧化态的有机物还原成还原态，并使部分有机物开环裂解，提高了废水的可生化性。同时亚铁离子还具有良好的絮凝吸附作用，新生态的氢也有较强的还原能力，对氧化态有机物有还原作用。因此其 COD、BOD

去除效果好, 适应性好。

近年来, 电化学方法已被应用在废水预处理、废水深度处理、垃圾渗滤液、印染废水、石化废水等领域。

1.4.1 废水预处理

冯晓静^[14]等研究了电化学预处理高浓度农药废水的各种影响因素。实验证明, 当电解 25 min 时, 铝阳极和钢阳极化学需氧量 (COD_{Cr}) 去除率分别为 78%、72%, 五日生化需氧量 (BOD₅) 分别达到 3 200 mg/L、3 620 mg/L, 此时 BOD₅ 与 COD_{Cr} 之比分别达到 0.58、0.52, 废水的可生化性显著提高; 当电流密度为 30 mA/cm² 时, COD_{Cr} 的去除率高达 72%; pH 为 7.5 时, 废水 COD_{Cr} 的去除率高达 70%; 当搅拌时间为 15 min 时, 超声波震荡搅拌、磁力搅拌器机械搅拌和鼓风曝气搅拌对 COD_{Cr} 的去除率分别达 78%、70%、68%; 在通电量相同时, 不同阳极材料的损失量各不相同, 其中铸铁阳极的损失量为 0.85 g, 碳钢阳极 0.82 g, 铝阳极为 0.4 g。

丁瑾^[15]等采用电化学方法对好氧消化处理前的剩余污泥进行预处理, 考察了不同预处理条件对污泥有机物的去除效果, 探讨了电化学预处理对污泥好氧消化效率的影响。结果表明, 以网状钛涂钨电极板为电极, 在 pH 为 11.00, 极板间距为 2.0 cm, 工作电压为 15 V, 气体搅拌作用下电解 30 min 后, 污泥 (初始质量浓度为 20.04 g/L) 的 MLVSS (混合液挥发性悬浮固体物浓度) 去除率达 9.7%。污泥经过电化学预处理后, 在自然温度 (10~15℃) 下进行好氧消化处理, 14 d 后 MLVSS 去除率达 40.1%, 而同期未经预处理的污泥 MLVSS 去除率为 33.2%, 并于 20 d 后达 40.2%。经电化学预处理后污泥的好氧消化效率显著提高, 大大缩短了污泥好氧消化的时间。

1.4.2 垃圾渗滤液处理

魏平方^[16]等研究了用电化学氧化法处理垃圾渗滤液。研究表明, 电化学氧化过程可有效去除垃圾渗滤液中的污染物。当电流密度为 12 A/dm², 氯化物浓度为 6 000 mg/L, 用 SPR 阳极电解 240 min 时, 可去除 90% COD、3 000 mg/L 氨氮。对操作条件如阳极材料、电流密度、氯化物浓度对渗滤液处理效率的影响进行了研究。结果表明, 4 种阳极材料石墨、PbO₂/Ti、DSA 和 SPR 中, SPR 具有强电解催化作用, 处理垃圾渗滤液的效率最高。此外, 增加电流密度和氯化物浓度可提高电化学氧化法处理垃圾渗滤液的效率。

李庭刚^[17]等利用电化学氧化法去除垃圾渗滤液中部分难降解有机物, 以提高废水的可生化性, 为后续生物处理创造条件。系统考察了温度、极板间距、氯离子浓度、pH 等因素对电化学处理垃圾渗滤液效果的影响, 并通过 GC-MS 分析, 探讨渗滤液中有有机污染物的去除情况, 包括渗滤液中典型有毒难降解有机化合物的电化学氧化结果。结果表明, 温度升高, COD 和 NH₃-N 的去除率均提高; 极板间距太大或太小都会降低去除效果, 极板间距 10 mm, 处理效果较好, COD 和 NH₃-N 去除率分别达到 86%和 100%; 随着渗滤液中 Cl⁻浓度的增加, COD 去除率明显提高, 同时高浓度 Cl⁻和较高的电流密度对垃圾渗滤液中难降解有机污染物的处理有相当强的协同作用效应, 可以明显提高处理效果; 在强酸性和强碱性条件下的电化学反应都不利于对 COD、NH₃-N 的去除; 在添加 Cl⁻ 4 000 mg/L, 极板间距为 10 mm, 电流密度为 15 A/dm², pH 为 8, 初始温度为 50℃的条件下, 经 4 h

的电化学氧化, COD、氨氮和色度的去除率分别达到 88%、100%和 98%, 苯酚的去除率为 82%, 电流效率可达 84%以上。可见电化学氧化法不仅可有效地去除 COD、氨氮、色度, 而且对有毒的难降解有机污染物(苯酚等)有很好的去除作用。采用电化学氧化作为垃圾渗滤液废水处理的前处理, 可大大改善后续生物处理的效果。

1.4.3 印染废水处理

高立新^[18]等采用电化学法处理印染废水, 经试验得到的优化工艺条件为: 以 Fe-PbO₂/不锈钢电极-活性炭为三维电极体系, 调节废水 pH 为 3, 电解槽极板间距 6 cm, Al₂(SO₄)₃ 电解质投加量 0.15 mol/L, 电流密度 28 mA/cm², 活性炭投加量 40 g/L, 电解时间 10 min。印染废水经电化学法处理后, BOD₅/COD 比值可从原来的 0.126 上升至 1.71, 可生化降解性显著提高。

李然^[19]等用自行开发的筒形电极进行染料溶液和工厂印染废水的电化学法脱色试验, 研究了极板间距、溶液 pH、助凝剂用量、搅拌转速以及电解电流对脱色率的影响, 得出了最佳的工艺参数。经处理后, 印染废水脱色率达 97%以上。

1.4.4 石油化工废水处理

采用电气浮方法对石化废水进行处理, 是利用不溶性电极的电分解作用与生成的微小气泡的上浮作用来去除污染物的, 具有除油、杀菌一体化的显著特点。电解产生的气泡细小均匀, 因而捕获杂质的能力比较强, 去除效果较好。电气浮法常和絮凝技术联合使用, 在处理含油废水方面效果显著^[20]。

徐红^[21]等采用电化学氧化超滤组合工艺对炼油二级出水进行深度处理, 结果表明, COD 的浓度由 37.5 mg/L 下降到 14 mg/L, NH₃-N 的质量浓度由 47.70 mg/L 下降到 1.0 mg/L, 浊度由 28.45 NTU 下降到 0.53 NTU, 达到炼油废水回用标准。

1.4.5 重金属废水处理

刘绍忠^[22]采用电化学法处理重金属废水, 分析确定了工业化应用方案。通过应用实践, 解决了国内电化学法反应器处理量小、反应器结垢等技术问题, 取得很好的应用效果。含多种重金属污染因子的有色冶炼工业废水, 经电化学技术系统处理可实现稳定达标排放。

徐灵^[23]等采用胶束强化超滤(MEUF)-电解法处理重金属废水, 即利用超滤净化浓缩废水, 电解过程回收重金属的方法, 实现废水回用和重金属回收的目的。

1.4.6 高含盐废水处理

王慧^[24]等研究了电化学法处理含盐染料废水的可行性及其处理效果。结果表明, 电化学法对废水的色度和 COD 具有良好的去除效果, 电解过程中余氯的产生对色度和 COD 的去除有决定性作用。试验确定的高浓度含盐废水电化学处理条件为: 电流密度 0.017 A/m², 电压 10.3 V, 平均电导率 12.35 μS/cm, 电解 60 min, 色度和 COD 的去除率分别为 85%和 99.8%, 电解过程无难以继续反应的中间产物生成。

在电化学的发展过程中, 出现了两个问题, 至今也是各方科学家研究的热点。一是处理废水所需要的时间问题, 即电催化法的速度和效率如何提高; 二是电极寿命问题, 即电

极的稳定性如何提高。对于前者,要从研制高催化活性的电极材料和有效的反应器设计入手来解决;对于后者,则要从电极材料的结构和制备方法入手去研究。

开展基础和应用研究具有重要的科学意义和应用前景,核心内容是新型电催化阳极、电化学反应器和电化学氧化处理工艺的开发。

阳极材料需要有良好的电催化特性,即指电极对期望处理的有机物表现出高的反应速率和好的选择性,因此阳极组成、结构和应用性能是研究开发的关键,是今后发展中的一个趋势。

对于电化学反应器的研究,也是一个重要的内容和方向。因为废水处理往往涉及稀溶液,有机污染物含量小,废水电导率低,因此如何提高传质效果和电流效率、开发高效的电化学反应器是一个非常紧迫的问题。

由于有机废水的复杂性,不可能用单一方法完全处理废水,必须与多种方法结合,目前生物和电化学组合工艺已经成为处理复杂难处理废水技术中的一个热点。生物膜电极法是近年来发展起来的一项新型水处理技术,具有处理费用低、去除率高、效果稳定、易控制等优点。在生物膜电极的制备、反硝化机理、反硝化工艺条件、反应器结构设计等方面已有一定的进展。

参考文献

- [1] 李荻. 电化学原理, 3版[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008: 1-20.
- [2] 张招贤, 蔡天晓. 钛电极反应工程学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 1-114.
- [3] Zhu Xiuping, Ni Jinren, Lai Peng. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes[J]. *Water Research*, 2009, 43 (17): 4347-4355.
- [4] Panizza M, Cerisola G. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 5470-5475.
- [5] Vlyssides A, Barampouti E M, Arapoglou D, et al. Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (22): 6125-6131.
- [6] 林海波, 张恒彬, 孙智权, 等. 电催化氧化法降解炼油厂外排废水 COD 的研究[J]. *工业用水与废水*, 2004, 35 (6): 31-34.
- [7] 林海波, 孙智权, 张恒彬. 电催化氧化法处理化肥厂外排废水的研究[J]. *工业水处理*, 2004, 24 (4): 36-38.
- [8] 盛怡. 复极性负载型三维粒子电极降解苯酚废水的研究[D]. 上海: 同济大学, 2006: 1-66.
- [9] 王林红, 吴薇, 等. 水处理中电化学方法及其组合工艺的开发与应用[J]. *西安建筑科技大学学报*, 2006, 38 (6): 878-881.
- [10] 冯玉杰, 李晓岩, 尤宏, 等. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 56-94.
- [11] 熊英健, 范娟, 朱锡海. 三维电极电化学水处理技术研究现状及方向[M]. *工业水处理*, 1998, 18 (1): 5-8.
- [12] 刘瑞轩, 干爱华, 王韬, 等. 一种处理含铬电镀污水的新工艺[J]. *化学通报*, 2005, 68 (7): 33-37.

- [13] 王韬, 李鑫钢, 孙津生, 等. 电生物反应器降解含铬和锌的高浓度苯酚废水[J]. 水处理技术, 2006, 32 (11): 41-44.
- [14] 冯晓静, 谢益民, 洪卫, 等. 电化学预处理农药废水的影响因素[J]. 农药, 2007, 46 (7): 11-13.
- [15] 何绪文, 王培京, 章丽萍, 等. 温榆河河水中氨氮的电化学处理技术研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31 (6A): 290-291, 353.
- [16] 魏平方, 邓勇, 王春宏, 等. 电化学氧化法处理垃圾渗滤液[J]. 化学与生物工程, 2005, 22 (3): 42-45.
- [17] 李庭刚, 陈坚, 张国平, 等. 电化学氧化法处理高浓度垃圾渗滤液的研究[J]. 上海环境科学, 2003, 22 (12): 892-897.
- [18] 高立新, 王燕, 张大全. 电化学法处理印染废水[J]. 印染, 2010, 36 (10): 12-15.
- [19] 李然, 唐淑娟, 刘桂英. 印染废水电化学脱色研究[J]. 印染, 2004, 30 (14): 27-29.
- [20] 高立新. 电化学技术在废水处理中的应用[J]. 化工纵横, 2009, 23 (7): 64-67.
- [21] 徐红, 刘德佳, 姜梅, 等. 电化学氧化—超滤组合工艺在炼油厂水处理中的应用[J]. 石油炼制与化工, 2006, 37 (7): 62-66.
- [22] 刘绍忠. 电化学法处理重金属废水的应用研究[J]. 工业水处理, 2010, 30 (2): 86-88.
- [23] 徐灵, 王成瑞, 姚岚. 重金属废水处理技术分析 with 优选[J]. 广州化工, 2006, 34 (6): 44-46.
- [24] 王慧, 王建龙, 占新民, 等. 电化学法处理含盐染料废水[J]. 中国环境科学, 1999, 19 (5): 441-444.