

高铁酸盐在饮用水厂应用的可行性研究

刘益兵, 曾凡成, 王红宇

(浙江工业大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 高铁酸盐是一种集氧化、消毒和混凝为一体的高效绿色水处理剂,在水处理领域有着很大的应用前景,但现阶段仍存在稳定性差和高浓度试剂成本高等缺点,这也是限制其大规模应用的重要因素。通过隔膜电解法制备高铁酸钠溶液,并分析其制备成本,发现定时更换阳极铁能大幅提高高铁酸钠的浓度和降低其制备成本,这可为高铁酸盐在水厂中大规模直接应用的可行性提供参考。当电流密度为 33.8 mA/cm^2 、电解时间为 3 h、在第 1 小时更换阳极铁时,高铁酸钠溶液浓度可达到 0.39 mol/L ,制备成本为 0.08 元/g 。

关键词: 高铁酸盐; 隔膜电解法; 阳极补换; 成本分析; 水处理

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)03-0050-04

Feasibility Study on Application of Ferrate (VI) in Drinking Water Treatment Plants

LIU Yi-bing, ZENG Fan-cheng, WANG Hong-yu

(School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Ferrate (VI) is an efficient and green water treatment reagent integrating oxidation, disinfection and coagulation, which has wide application prospect in the field of water treatment. Due to the main shortcomings of poor stability and high cost of the reagents in high concentration, its large-scale application is restricted currently. Diaphragm electrolysis of sodium ferrate (VI) solution and the cost analysis of preparation were conducted. The results showed that it could improve the ferrate (VI) concentration and reduce the production cost by replacing anode regularly. It would provide a reference for the application of ferrate (VI) in drinking water treatment plants. The concentration of sodium ferrate (VI) solution could reach 0.39 mol/L with a cost of 0.08 yuan/g under the following conditions: the current density of 33.8 mA/cm^2 , the electrolysis time of 3 h and the replacement of the anodic during the first 1 h.

Key words: ferrate (VI); diaphragm electrolysis; anodic replacement; cost analysis; water treatment

高铁酸盐作为一种强氧化剂、消毒剂和混凝剂,在水处理中不会引入任何毒害物质,是一种很有发展前景的绿色水处理剂^[1]。它不仅对水体中的天

然有机物有较好的去除效果^[2],对 PPCPs 和 EDCs 等新兴污染物也可以有效地去除^[3],还可以去除水中的藻类、臭味污染物和重金属离子^[4,5]。但迄今

为止,高铁酸盐仍没有得到广泛的应用,因为制备的高铁酸盐主要存在稳定性差和成本高等缺点^[6]。为了解决这些问题,一种将制备的高铁酸盐溶液直接应用到所需处理水体的方法被提出^[6]。将通过电解法所制得的高铁酸盐溶液直接利用,可以省去因提取高铁酸盐固体而增加的费用和降低因久置高铁酸盐而产生的分解量,从而提高其利用率和降低其应用成本,使高铁酸盐的大规模应用成为可能。基于此,笔者采用隔膜电解法制备高铁酸钠,探讨了离子交换膜和铁阳极数量等对制备的影响,以及定时补换阳极铁对高铁酸钠浓度的影响,并粗略估算了高铁酸钠的制备成本,旨在为高铁酸盐在实际工程中的应用提供参考。

1 试验部分

1.1 试剂与材料

试剂:氢氧化钠、硫酸亚铁铵、硫酸、磷酸、盐酸等,均为分析纯。仪器与材料:电解槽、纯铁片、铁丝网、钛片、导线、恒温槽、DC电源、电子秤等。

1.2 试验及分析方法

选择两个隔膜电解槽作为反应器。反应器1的制作材料为普通玻璃,由两个圆柱形极室组成,阳极室和阴极室直径分别为5和6 cm,高度均为6.5 cm。反应器2的制作材料是有机玻璃,由两个长方体极室组成,阳极室和阴极室的宽度分别为2.6和7.6 cm,长度和高度均为10.1和9.8 cm。阳极为纯铁片和铁丝网,阴极为钛片,隔膜为离子交换膜,电解液为氢氧化钠溶液,每次制备后将阴极室的电解液回收利用。高铁酸盐浓度采用亚铬酸盐法测定。

1.3 成本估算方法

电解槽和其他固定设备的投资是一次性的且使用寿命可以很长,在制备成本的计算中忽略不计,主要考虑药剂费用、材料费用和耗能费用。药剂费用指氢氧化钠的消耗,材料费用是铁网电极和离子交换膜的折旧费用,能源消耗指电能的消耗,所有成本均用单位成本:元/g(以高铁酸钠计)表示。

2 结果与讨论

2.1 离子交换膜的影响

隔膜对电解法制备高铁酸盐有着较大的影响。膜的孔径是一个重要因素,膜孔径过大则不能有效阻隔阳极室的高铁酸根或阴极室的氢气,而过小则会使膜电阻偏大且膜容易发生堵塞,使用寿命降低。膜的材质和结构也尤为重要,韧性决定了反应器的

最高承压和承流,抗酸碱能力和通透性也在一定程度上决定了膜的抗污染能力和使用寿命。但在试验中发现,不同类别的膜并不直接影响所制备高铁酸盐的浓度,如表1所示,利用3种不同类别的离子交换膜进行了两组对比试验,均在反应器1中进行。组别1的反应条件是:1片铁板(面积为60.4 cm²),电流密度为13 mA/cm²,电流为0.8 A,阳极液为172 mL、16 mol/L的氢氧化钠溶液,恒温槽温度为35℃;组别2的反应条件是:两片铁网(单片面积为27.62 cm²),电流密度为76 mA/cm²,电流为4.2 A,阳极液为172 mL、17 mol/L的氢氧化钠溶液,恒温槽温度为40℃。

表1 不同类别的离子交换膜对高铁酸盐制备的影响

Tab.1 Effect of ion exchange membrane types on ferrate(VI) preparation

组别	膜类别	膜材质	反应时间/h	高铁酸盐浓度/(mol·L ⁻¹)
1	1	聚丙烯	4	0.027 24
	2	聚乙烯	4	0.027 40
2	2	聚乙烯	1	0.047 25
	3	全氟磺酸	1	0.046 09

由表1可见,在相同的试验条件下,采用不同隔膜的同一组别经过一定时间的电解所生成的高铁酸钠浓度基本一致。组别1中利用膜1与膜2所制高铁酸钠浓度的相对平均偏差为0.29%,组别2中利用膜2和膜3所制高铁酸钠浓度的相对平均偏差为1.24%。这是因为以上3种膜虽然各不相同,但都能在试验中起到阻隔高铁酸根和氢气的作用。而膜的其他特征,如材质和结构等,只会间接影响反应器的电阻和稳定性等其他参数,但并不会直接影响到高铁酸盐的生成。

2.2 阳极铁数量的影响

阳极铁的反应面积对电解制备有很大的影响,理论上阳极铁数量越多,则反应面积越大,生成的高铁酸盐浓度也应该越高。阳极铁数量对高铁酸盐制备的影响见图1,采用反应器1,反应条件:阴极液为300 mL,阳极液为172 mL,铁网(单片面积为27.62 cm²),恒温槽温度为40℃,电解液为17 mol/L的氢氧化钠溶液,电流为4.2 A,电解时间为1 h。

由图1可知,当使用3个铁网时高铁酸钠浓度出现最大值,此时电流效率也接近最佳值,而继续增大阳极铁数量则高铁酸钠浓度和电流效率反而减小。这是因为增加铁网数量虽然能增加电解反应的面积,但是在相同的电流下反应面积的增加也会导

致电流密度的减小,从而对高铁酸钠浓度产生负面影响。在阳极铁数量为1~3个时,随着阳极个数的增加,参与反应的阳极面积也增加,此时反应面积增加的正影响大于电流密度减小所带来的负影响,所以浓度提高。在阳极铁数量超过3个以后,电流密度减小带来的负影响开始大于反应面积增加所带来的正影响,所以浓度和电流效率开始减小。

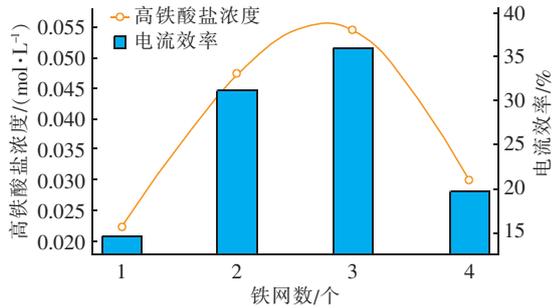


图1 铁网数量对高铁酸盐制备的影响

Fig. 1 Effect of iron mesh numbers on ferrate (VI) preparation

此外,增加铁网也会增加极距,当极距超过反应的有效极距时,新增加的铁网基本上不发生反应,但电流密度却降低了,从而导致浓度降低。这也与试验中观察到的反应主要发生在最内一侧铁网上一致。因此,每一个反应器都应该有一个最佳值,即正影响和负影响相当或达到最大有效极距时的铁阳极个数。所以,铁阳极个数也是确定电解制备高铁酸盐的成本因素。

2.3 阳极铁的补换

在以往的研究中,学者们主要集中在新型阳极材料的尝试、阳极液的改善、辅助手段的增加和预处理措施的采取等方面^[7-9]来提高高铁酸盐产量。这些措施虽然能提高制备的效果,但是却也可能使操作条件更复杂并导致制备成本增加,不利于高铁酸盐的大规模应用。本试验考察了定时补换铁阳极对高铁酸钠制备的影响,并比较了不同补加方式的制备效果,采用反应器2,反应条件如下:阴极液为618 mL,阳极液为250 mL,4块铁网(单块面积为62.1 cm²),电解液为17 mol/L的氢氧化钠溶液,恒温槽温度为25℃,电流为8.4 A。其中,方式1在第1、3、4、5小时处更换铁网,方式2在第2、4、5小时处更换铁网,对照组不换铁网。结果见图2。

由图2可知,在相同的反应条件下补换铁网组比对照组有着更晚的浓度衰减点,方式1和2比对

照组的浓度分别提高了102.4%和43.6%,这说明补换阳极铁能显著提高高铁酸钠浓度。分析原因是,反应一段时间后,阳极钝化层的形成会逐渐阻止高铁酸钠的继续生成,而更换铁阳极能迅速消除这种状况,从而在一定时间内提高高铁酸钠浓度。高铁酸盐具有不稳定性,所以电解反应可以看成是生成和分解同时进行,而分解产物氢氧化铁可以继续催化高铁酸盐的分解^[10]。方式1在早于方式2的第1小时处更换铁网,其积累的氢氧化铁和其他不利因素少于方式2,在假设生成量一致时其分解量少于方式2,所以方式1的结果优于方式2。

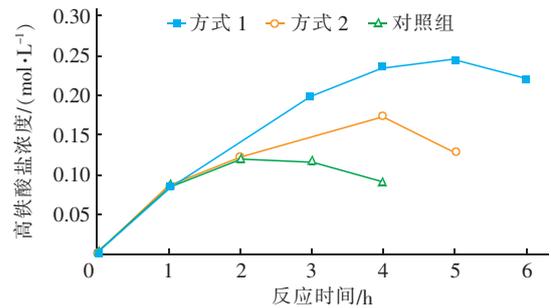


图2 补网方式对高铁酸盐制备的影响

Fig. 2 Effect of anodic replacement methods on ferrate (VI) preparation

2.4 成本估算分析

制备成本主要由药剂费用、材料费用和能源消耗组成。药剂为氢氧化钠,其中阴极室的电解液因回收利用不计算在成本之内。材料消耗为离子交换膜和阳极铁丝网的消耗,能源消耗为直流电源和低温恒温槽的电耗。氢氧化钠价格按照3 000元/t计算,铁丝网和离子交换膜的使用寿命根据试验情况分别按照10次和40次计算,电费按照0.7元/(kW·h)计算。不同制备方式的成本对比如图3所示。

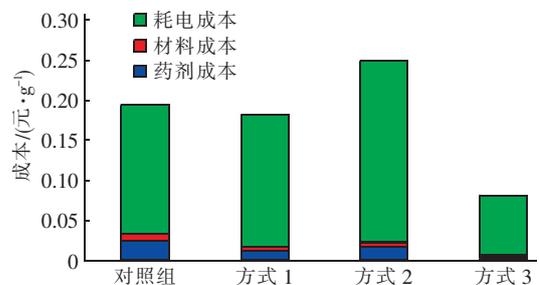


图3 不同制备方式的成本对比

Fig. 3 Production cost of different preparation methods

由图3可知,方式1与对照组相比,在浓度大幅提高的同时单位总成本下降了6%。方式2与对照

组的单位总成本相比有所增加,这是由耗电成本增加所引起的。耗电成本是影响总成本的主要因素,所以降低总成本的关键是降低电耗。而恒温槽的电耗又是电耗中最主要的,如果在实际应用中能建立随室温变化而相应的电解方法,就能舍去恒温槽的使用而降低成本。试验中,如果不考虑恒温槽的使用,方式1和对照组的单位总成本可以分别下降78%和84%。电解方法也还可以继续优化,方式3将反应器2的阳极室缩小,使阳极液降为100 mL,恒温槽温度降为13℃,电流密度为33.8 mA/cm²,并在第1小时处补换阳极,其他条件不变,此时高铁酸钠溶液浓度可达到0.39 mol/L,成本低至0.08元/g;假如略去恒温槽,成本可低至0.01元/g。

综上所述,直接将电解制备的高铁酸盐应用于水厂在成本上是可行的。优化电解制备方法也是必要的,尽量提高所制备的高铁酸盐浓度可以减少投加量和提高利用率。此外,水体的适当碱化还可缓解低pH值、低碱度的水对管网的腐蚀问题^[10]。

3 结论

① 对于隔膜法电解制备高铁酸盐,离子交换膜的种类不会对高铁酸盐浓度产生直接影响;高铁酸盐的浓度不会随阳极铁个数的增加而一直增加,而是存在一个最佳值;通过定期更换阳极可以有效缓解阳极钝化产生的影响,能显著提高高铁酸盐的浓度,且不同的补换方式有不同的效果,方式1和方式2的高铁酸盐浓度比不补换的对照组分别提高了102.4%和43.6%。

② 通过成本分析发现,能耗是影响制备成本的主要因素,所以未来除了继续改进制备方法外,降低电耗也是重要的方面。当电流密度为33.8 mA/cm²、电解时间为3 h、在第1小时处更换阳极铁时,高铁酸钠溶液浓度可达到0.39 mol/L,成本为0.08元/g。这说明通过将电解制备的高铁酸盐溶液直接应用于水处理在成本上是可行的,可为未来高铁酸盐在水厂的大规模应用提供一定的借鉴和参考。

参考文献:

- [1] Jiang J Q. Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment[J]. J Chem Technol Biotechnol,2014,89(2):165-177.
- [2] Lim M, Kim M J. Removal of natural organic matter from river water using potassium ferrate(VI)[J]. Water

Air Soil Pollut,2009,200(1):181-189.

- [3] Yang B, Ying G G, Zhao J L, et al. Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents[J]. Water Res,2012,46(7):2194-2204.
- [4] Jiang W, Chen L, Batchu S R, et al. Oxidation of microcystin-LR by ferrate(VI): kinetics, degradation pathways, and toxicity assessments[J]. Environ Sci Technol,2014,48(20):12164-12172.
- [5] 马军,梁咏梅,刘伟,等. 预投加高铁酸盐强化混凝去除原水中的铅、镉[J]. 中国给水排水,2007,23(7):48-50,54.
- [6] Alsheyab M, Jiang J Q, Stanford C. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment—A review[J]. J Environ Manage,2009,90(3):1350-1356.
- [7] Hives J, Benova M, Bouzek K, et al. Electrochemical formation of ferrate(VI) in a molten NaOH-KOH system[J]. Electrochem Commun,2006,8(11):1737-1740.
- [8] Zhang H J. Rapid removal of the passivation on iron anode surface by oxalic acid for ferrate(VI) generation[J]. Asian J Chem,2011,23(5):2017-2019.
- [9] Sanchez-Carretero A, Rodrigo M A, Canizares P, et al. Electrochemical synthesis of ferrate in presence of ultrasound using boron doped diamond anodes[J]. Electrochem Commun,2010,12(5):644-646.
- [10] 米子龙,邬慧婷,张晓健,等. 低pH低碱度水源水引起供水管网黄水的控制措施[J]. 中国给水排水,2014,30(18):23-27.



作者简介:刘益兵(1989-),男,四川阆中人,硕士,工程师,研究方向为水质控制技术。

E-mail: liuybxs@126.com

收稿日期:2016-07-20