

电化学除磷过程的条件优化与机理研究

程笑婕¹, 柏永生², 张凯¹, 李长胜³, 梁国强², 李军¹

(1. 北京工业大学 城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室, 北京 100124; 2. 北京城市排水集团有限责任公司科技研发中心 北京污水资源化工程技术研究中心, 北京 100022; 3. 志峰<北京>环境科技集团有限公司, 北京 101117)

摘要: 为优化电化学除磷过程的条件并探究反应机理, 通过模拟实际污水研究了初始 pH 值、初始磷浓度 C_0 及曝气强度 j 对电化学除磷过程的影响, 同时对不同条件下电化学除磷过程进行了动力学分析。结果表明: 随着初始 pH 值的增加, TP 去除率先增加后减小; 随着电解时间的增加, 溶液 pH 值增大。当 C_0 为 5 mg/L、电解时间为 60 min、初始 pH 值为 6~8 时, TP 去除率达到 84.5% 以上; 且当初始 pH 值为 7 时, TP 去除率达到最高值, 为 87.69%。 C_0 越高, TP 去除率越低, 但除磷的能耗也越低。当 C_0 为 9 mg/L 时, 电解 60 min 后, TP 去除率为 72.79%, 去除单位质量磷的能耗仅为 0.059 kW·h/g, 比 C_0 为 5 mg/L 时节约能耗 0.025 kW·h/g。当 j 为 0.14~0.28 L/min 时, 电解 60 min 后, TP 去除率达到 86.0% 以上, 比 j 为零时至少提高了 43.6%。动力学拟合结果表明, 电化学除磷过程中存在着化学配位反应和吸附反应。当 pH 值为 3~5 时, 除磷过程以化学配位反应为主, 当 pH 值为 7~11 时, 除磷过程则以吸附反应为主; 且 pH 值增加不会减弱除磷过程中的吸附反应。当 C_0 为 8~9 mg/L 时, 化学配位作用的除磷效果达到极限水平。曝气一方面有利于 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 促进化学配位反应, 另一方面可以缓解电极钝化, 提高除磷效率。

关键词: 电化学除磷; 初始 pH 值; 初始磷浓度; 曝气强度; 动力学

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0086-06

Condition Optimization and Mechanism of Electrochemical Phosphorus Removal Process

CHENG Xiao-jie¹, BAI Yong-sheng², ZHANG Kai¹, LI Chang-sheng³,
LIANG Guo-qiang², LI Jun¹

(1. National Engineering Laboratory of Urban Sewage Treatment and Resource Utilization Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing Wastewater Recycling Engineering Technology Research Center, Research and Development Center, Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100022, China; 3. Zhifeng <Beijing> Environmental Science and Technology Group Co. Ltd., Beijing 101117, China)

Abstract: In order to optimize the conditions of electrochemical phosphorus removal and explore the reaction mechanism, the effects of initial pH, initial concentration of phosphorus (C_0) and aeration intensity (j) on the electrochemical phosphorus removal process were studied through simulating the actual sewage, and the kinetics of electrochemical phosphorus removal process under different conditions

were analyzed. The TP removal rate increased firstly and then decreased with the increase of initial pH, and the solution pH increased with the increase of electrolysis time. TP removal rate reached more than 84.5% when C_0 was 5 mg/L, electrolysis time was 60 min and initial pH was between 6 and 8. The TP removal rate reached the maximum value of 87.69% when the initial pH was 7. The higher the C_0 , the lower the TP removal rate and the energy consumption per unit phosphorus removal were. When C_0 was 9 mg/L, the TP removal rate was 72.79% after electrolysis for 60 min, and the energy consumption per unit phosphorus removal was only 0.059 kW · h/g, saving 0.025 kW · h/g compared with C_0 of 5 mg/L. When j was between 0.14 L/min and 0.28 L/min, the TP removal rate was more than 86.0% after electrolysis for 60 min, which was at least 43.6% higher compared with j of zero. The kinetics fitting results showed that chemical coordination reaction and adsorption reaction took place during the process of electrochemical phosphorus removal. The removal of phosphorus was mainly ascribed to chemical coordination when pH was between 3 and 5. However, the adsorption was the main process of phosphorus removal when pH was between 7 and 11. The increase of pH did not weaken the adsorption reaction during phosphorus removal. When C_0 was between 8 mg/L and 9 mg/L, the phosphorus removal effect of chemical coordination reached the limit level. On the one hand, aeration was advantageous to the oxidation of Fe^{2+} into Fe^{3+} , promoting chemical coordination reaction. On the other hand, it could alleviate electrode passivation and improve the phosphorus removal efficiency.

Key words: electrochemical phosphorus removal; initial pH; initial phosphorus concentration; aeration intensity; kinetics

目前,磷污染已成为全球水环境污染中的重要问题,大量含磷废水排入水体后造成了自然水体富营养化。水环境中磷污染物主要来自非点源农业径流、工业废水和城市污水等。另外,磷污染物排放标准日趋严格,我国污水排放一级A标准中磷排放标准提高至0.5 mg/L;2013年北京市地标中对新改、扩建的污水处理站A排放限值中磷排放标准提高至0.3 mg/L。

常用的除磷方法有生物法和化学法。其中,生物法除磷所需时间长,除磷效果大多较差^[1],且排放含磷剩余污泥的处置成本较高。化学法的除磷效果较好,但该方法需要大量化学药剂,成本较高,且药剂的大量使用会对环境造成二次污染^[2]。因此,开发占地面积小、高效、安装简单、运营和维护成本低新型除磷技术成为科研人员关注的热点之一^[3]。其中,电化学除磷引起了国内外学者的广泛关注。李舒渊等^[4]利用白钛网板电极处理含磷污水,在最优条件下TP去除率可达95%以上;Irdemez等^[5-6]发现,pH值为7.0时,采用电化学法处理100 mg/L含磷污水,30 min后去除率达到80%以上。但是目前的研究主要侧重于反应条件对除磷效果的影响,而对反应机理研究较少,因此不能全面解释电

化学除磷的本质。笔者通过模拟实际污水,利用脉冲电源和双铁电极进行试验,旨在研究初始pH值、初始磷浓度 C_0 及曝气强度 j 等因素对电化学除磷过程的影响,从而优化运行工况;并通过动力学拟合分析进一步阐释电化学除磷机理,进而为该过程的研究和应用奠定理论基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

电化学反应器采用有机玻璃加工而成,见图1。

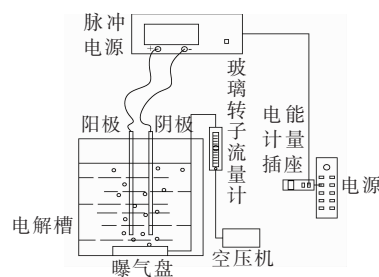


图1 电化学反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of electrochemical reactor

反应器的尺寸为45 cm × 30 cm × 60 cm,有效体积为60 L。反应器底部设置曝气盘,通过玻璃转子流量计控制曝气强度,使反应器内的水进行混合,保持电解槽内离子浓度均匀,同时对电极表面沉积物

进行有效吹扫。

以有效尺寸为 $38\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ 的铁板作为电化学反应的阴极和阳极,以脉冲电源为系统供电,在脉冲电源之前接入精度为 $0.001\text{ kW} \cdot \text{h}$ 的电度表,记录反应过程中的电耗。

试验前电极板的处理:铁极板先用粗砂纸后用细砂纸进行打磨,采用 10% 的稀盐酸溶液冲洗铁极板以除去表面铁锈,使用蒸馏水清洗铁极板,清洗后及时放入电解槽内进行试验。

1.2 试验方法

根据课题组前期的研究结果,本试验中控制脉冲电流密度为 16.07 A/m^2 ,占空比为 89%,电极间距为 2.0 cm 。在室温(25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行试验,试验用水为人工配水,采用 KH_2PO_4 配制磷酸盐溶液,采用 NaOH 和 H_2SO_4 调节溶液 pH 值, Na_2SO_4 作为电解质(控制溶液电导率为 $950 \sim 1\,100\text{ }\mu\text{S/cm}$)。考察溶液初始 pH 值、初始磷浓度 C_0 以及曝气强度 j 对电化学除磷过程的影响。试验过程中,每间隔 10 min 取电解水样进行水质检测。

1.3 分析项目及方法

溶液 pH 值及电导率采用 WTW 便携式检测仪(340i)测定,磷浓度采用钼锑抗分光光度法测定。

2 结果分析与讨论

2.1 pH 值的影响

在 C_0 为 5 mg/L 、 j 为 0.14 L/min 、电解时间为 60 min 条件下,考察溶液初始 pH 值(3~11)对 TP 去除率的影响。试验结果表明,当初始 pH 值为 3 时,TP 去除率最低,仅为 30.47%;当 pH 值由 3 上升至 6 时,TP 去除率迅速提高至 84.78%。pH 值继续增加至 6~8,TP 去除率均较高,达到 84.5% 以上;且当 pH 值为 7 时,TP 去除率最高,为 87.69%。当溶液初始 pH 值由 8 增加至 11 时,TP 去除率缓慢下降。

不同初始 pH 值条件下,考察 TP 去除率的变化情况,结果如图 2 所示。可以看出,反应开始后 40 min 内,TP 去除率随着时间的增加迅速升高, $40 \sim 60\text{ min}$ 内去除率变化并不明显,说明此时电极板钝化现象显著,影响了 TP 去除率。另外,试验中还发现,随着反应时间的增加,溶液 pH 值增加了 1.5 左右,这是因为随着电解反应的进行,阴极不断产生 H_2 ,消耗了大量 H^+ ,溶液中 OH^- 浓度增加。已有研究表明,溶液 pH 值会随着电化学反应而发生改

变^[7],这种变化取决于电极板材料类型和溶液初始 pH 值。由于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)要求处理后的出水 pH 值在 6~9 之间,综合考虑 TP 去除率以及出水 pH 值,电化学法对初始 pH 值为 5~7 的含磷废水进行处理后,无需中和 pH 值即可满足排放标准。

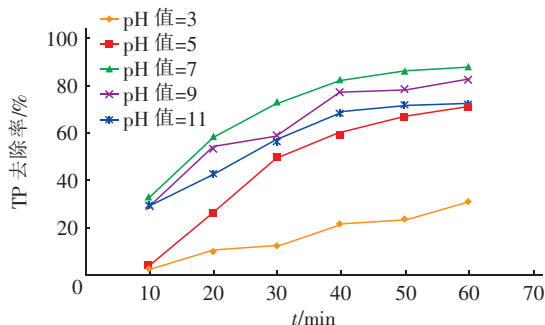


图2 不同初始 pH 值条件下 TP 去除率的变化

Fig. 2 Change of TP removal rate under different initial pH

由于电化学除磷过程存在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 PO_4^{3-} 的化学配位反应,以及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 水解产物对 PO_4^{3-} 的吸附反应,本研究采用一级动力学、二级动力学、准一级动力学和准二级动力学对电化学除磷过程进行进一步分析。

当初始 pH 值为 3 和 5 时,二级动力学拟合决定系数 R^2 分别为 0.973 6 和 0.993 3,说明此时二级动力学模型可以很好地描述电化学除磷过程,该条件下的除磷过程以化学配位反应为主。当 pH 值由 5 增加至 7 时,准二级动力学拟合决定系数 R^2 由 0.913 6 迅速增至 0.989 0,继续增加 pH 值,二级动力学拟合决定系数明显小于准二级动力学拟合决定系数,说明此时准二级动力学模型可以更好地描述电化学除磷过程,即在该条件下吸附过程显著增强并发挥主要作用。另一方面也说明,电化学除磷同化学药剂除磷相比,随着溶液 pH 值增加,电化学除磷过程的吸附作用不会减弱,处理 pH 值变化范围较大的含磷溶液电化学法更占优势。

动力学分析表明,电化学除磷过程主要是化学配位反应和金属离子水解产物吸附反应共同作用的结果。进一步分析 pH 值对电化学除磷过程的影响表明, FePO_4 沉淀的溶解度在 pH 值为 4.5~5.5 的范围内最小^[5],当 pH 值由 3 上升到 6 时,溶液中会迅速生成大量的 FePO_4 ,从而使磷酸盐的浓度降低,TP 去除率迅速升高。溶液 pH 值直接影响铁离子

的水解形态,进而影响与 PO_4^{3-} 反应后生成的化合物形态。在 pH 值为 6~8 时,TP 去除率较理想,这是因为在此 pH 值范围内, Fe^{3+} 的水解产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解度最小。该水解产物与水中的 PO_4^{3-} 结合,生成稳定的、具有良好吸附作用的羟基磷酸铁络合物,从而使 TP 去除率升高。随着 pH 值的进一步增加,络合物中的 PO_4^{3-} 被溶液中越来越多的 OH^- 取代,生成大量以溶解态存在的 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 。因此,当溶液呈碱性时,溶液中残余的 TP 浓度增加,TP 去除率降低。

2.2 初始磷浓度的影响

在 j 为 0.14 L/min、pH 值为 7.0 ± 0.2 、电解时间为 60 min 条件下,考察初始磷浓度对 TP 去除率的影响,结果如图 3 所示。可以看出,相同电解时间内, C_0 越高,TP 去除率越低。反应 10 min 时, C_0 为 5 mg/L 的 TP 去除率为 32.45%,而 C_0 为 9 mg/L 的溶液中 TP 去除率仅为 16.87%;30 min 时,两者去除率分别为 72.60% 和 62.02%。随着电解时间的增加, C_0 较高的溶液中 TP 去除率增加缓慢。60 min 时, C_0 为 9 mg/L 的溶液中 TP 去除率仅为 72.79%,同电解 30 min 时进行比较,TP 去除率仅提高了 10.77%,而此时的 TP 去除率只相当于 C_0 为 5 mg/L 的溶液电解 30 min 时的除磷效果。因此对于不同 C_0 溶液,电源条件不变时,若需达到相同的去除效果, C_0 越高所需的电解时间越长。由法拉第电解定律可知,电源条件一定时,相同时间内电解产生的金属离子量相等;溶液 C_0 越高则所需金属离子越多,而此时只有增加电解时间使金属离子增加,才可获得相同的 TP 去除效果。

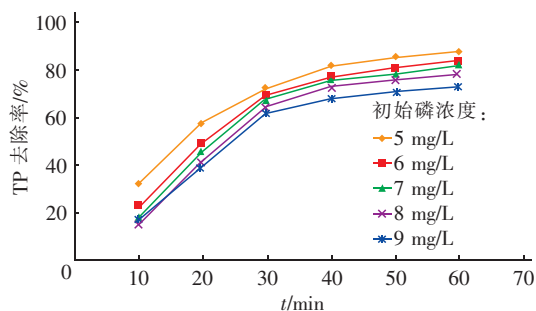


图3 初始磷浓度对 TP 去除率的影响

Fig.3 Effect of initial phosphorus concentration on TP removal rate

图4为初始磷浓度对除磷能耗的影响。可以看出,反应结束时,随着溶液中 C_0 的增加,除磷的能耗

降低。这是因为在相同电源条件下,相同时间内电解产生的金属离子量不变,溶液中磷浓度越高, PO_4^{3-} 与金属离子碰撞发生反应的效率增加,形成絮体吸附磷的几率亦增加,从而增大除磷量,使去除磷的电解能耗降低。另外,在电解初期,去除磷的电解能耗相对较高,随着电解时间的增加,电解能耗略有降低,当降低到某一值后,随着电解时间的增加电解能耗增大。这是因为在电化学反应中,电解初期有一个极板活化过程,该过程的有效效率较低,所以去除磷的能耗略高。

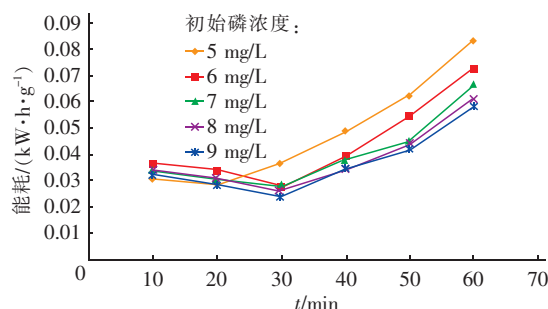


图4 初始磷浓度对除磷能耗的影响

Fig.4 Effect of initial phosphorus concentration on energy consumption

在 C_0 为 5、6 和 7 mg/L 条件下,二级动力学拟合决定系数和准二级动力学拟合决定系数 R^2 分别为 0.992 2、0.994 4、0.986 9 和 0.989 0、0.977 2、0.959 6,这两个模型均可较好地描述电化学除磷过程。试验结果充分说明,在溶液为中性、有大量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在条件下,化学配位反应和吸附反应同时为主要反应。当 C_0 由 8 mg/L 增加至 9 mg/L 时,二级动力学拟合决定系数 R^2 由 0.975 0 显著减小至 0.946 3,但准二级动力学拟合决定系数相应地由 0.962 3 增加至 0.973 0,可见该试验条件下准二级动力学模型可以较好地描述电化学除磷过程;当 C_0 为 8~9 mg/L 时,化学配位作用除磷达到极限水平,这是由于电解出的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的量一定,此时已没有多余的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 结合发生化学配位反应,电化学除磷过程主要以吸附反应进行,化学配位反应进行较困难。

2.3 曝气强度的影响

在 C_0 为 5 mg/L、pH 值为 7.0 ± 0.2 、电解时间为 60 min 的条件下,考察曝气强度对 TP 去除率的影响,结果如图 5 所示。可以看出,当曝气强度为 0.14、0.21 和 0.28 L/min 时,反应结束后 TP 去除率

均在86.0%以上,溶液中剩余 TP 浓度均小于 0.7 mg/L。曝气 10 min 时,TP 去除率最高为 32.45%,而曝气强度为零时,TP 去除率仅为 19.81%,电解 20 min 后 TP 去除率才达到 31.64%。曝气 60 min 后,TP 去除率最高可达 87.79%,而相同条件下曝气强度为零时仅为 43.27%。可见,其他条件一定时,曝气能够提高 TP 去除率。

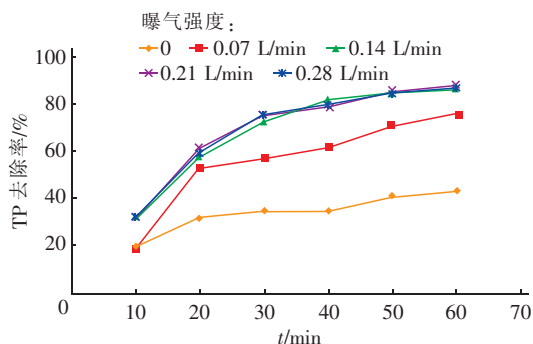


图5 曝气强度对 TP 去除率的影响

Fig. 5 Effect of aeration intensity on TP removal rate

分析原因,一方面,曝气可以使 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} , Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 的反应式分别见式(1)和式(2)。在中性条件下, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 发生水解后, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝效果远远优于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,这有利于絮体形成大颗粒沉淀。另一方面,曝气使整个电解体系处于强烈湍流状态,离子间碰撞的几率增大,有利于提高除磷速率,缩短反应时间^[8]。综上所述,当曝气强度为 0.14 ~ 0.28 L/min 时,TP 去除率较高,反应速率较快。

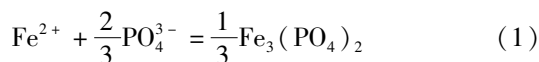


图6为曝气对溶液 pH 值和电压的影响。

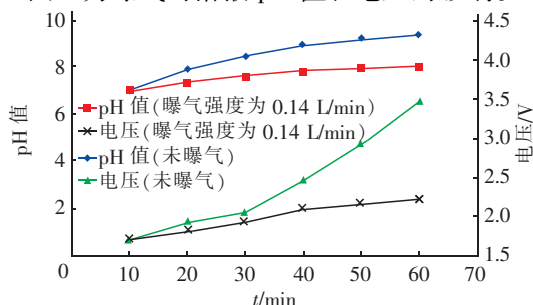


图6 曝气对溶液 pH 值和电压的影响

Fig. 6 Effect of aeration on solution pH and electrolytic voltage

从图6可以看出,曝气条件下溶液 pH 值随电解时间的延长变化平缓,电解 60 min 后 pH 值仅从 7 上升至 8.1。未曝气条件下,溶液 pH 值上升明显,60 min 后 pH 值由开始的 7 迅速达到 9.4。这是因为曝气可以促进阳极溶出的 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 发生水解反应消耗的 OH^- 多于 Fe^{2+} 。另外,溶液 pH 值在前 40 min 上升明显,40 min 后趋于平缓,这是因为随着电解反应的进行,溶液中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 不断增加,发生水解反应消耗 OH^- ,最终使 pH 值趋于稳定。因此,曝气也可以减少对出水 pH 值的调节,降低后续处理费用。

从图6还可以看出,在电解 30 ~ 60 min 内,未曝气条件下的电极电压由 2.04 V 迅速上升至 3.45 V,而曝气条件下的电极电压仅由 1.92 V 缓慢上升到 2.21 V。说明曝气使反应体系处于强烈的湍流状态,加速了离子扩散,并且在一定程度上减缓了电极钝化,电极电压上升缓慢;而未曝气时电极钝化现象明显,从而导致电极电压迅速上升。综上所述,曝气不仅可以提高 TP 去除率和反应速率,还能够一定程度上缓解电极板的钝化,节约电耗。

未曝气条件下,二级动力学拟合决定系数 R^2 为 0.924 0;当曝气强度为 0.07 L/min 时,二级动力学拟合决定系数 R^2 迅速增加至 0.963 7。说明曝气可以促进 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,进而强化化学配位反应的进行,增大 TP 去除率。曝气条件下,二级动力学拟合决定系数 R^2 较高,该模型可以更好地描述电化学除磷过程。另外,从动力学拟合结果可以看出,曝气和未曝气对准二级动力学拟合决定系数影响不显著,说明曝气对电化学除磷过程吸附反应的影响不明显。

3 结论

① 当初始 pH 值为 7 时,5 mg/L 的含磷溶液电解 60 min 后,TP 去除率可达 87.69%,电解过程中溶液 pH 值增加约 1.5。动力学分析表明,初始 pH 值为 3 ~ 5 时,二级动力学模型能够较好地描述电化学除磷过程,该条件下以化学配位反应为主;当初始 pH 值为 7 ~ 11 时,准二级动力学模型能够较好地描述化学除磷过程,该条件下以吸附反应为主。

② C_0 越高,TP 去除率越低,去除单位磷的电解能耗越低。动力学分析表明,当溶液中大量存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 时,二级动力学模型和准二级动力学模型均可较好地描述电化学除磷过程,该过程中既发

生化学配位反应,也发生吸附反应。在 C_0 为 8~9 mg/L 条件下,化学配位作用除磷达到极限水平,继续增加 C_0 ,化学配位反应进行困难,主要进行吸附反应。

③ 曝气不仅可以促进 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 同时也能够加速溶液中离子的扩散,一定程度上减缓电极板的钝化,从而提高电化学除磷效率。在曝气强度为 0.14~0.28 L/min 条件下,电化学反应可以有效去除磷污染物。动力学分析表明,曝气条件下二级动力学模型能够较好地描述电化学除磷过程,曝气可以促进 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} , 强化化学配位作用。另外,曝气强度对电化学除磷过程中的吸附反应影响不明显。

参考文献:

- [1] Hosni K, Moussa S B, Amor M B. Conditions influencing the removal of phosphate from synthetic wastewater: influence of the ionic composition [J]. *Desalination*, 2007, 206(1/3): 279–285.
- [2] Zeng Z. Phosphorus Removal by Ceramic Tight Ultra-filtration (CTUF) Membranes for RO Pre-treatment [D]. Delft: Delft University of Technology, 2012.
- [3] Wahab M A, Hassine R B, Jellali S. Removal of phosphorus from aqueous solution by *Posidonia oceanica* fibers using continuous stirring tank reactor [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 189(1/2): 577–585.
- [4] 李舒渊, 黄霞, 梁鹏. 铁阳极电凝聚法除磷条件初探 [J]. *给水排水*, 2007, 33(1): 94–98.
Li Shuyuan, Huang Xia, Liang Peng. Preliminary study on phosphorus removal by electrocoagulation of iron anode [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2007, 33(1): 94–98 (in Chinese).
- [5] Irdemez S, Demircioglu N, Yildiz Y S. The effects of pH

on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes [J]. *J Hazard Mater*, 2006, 137(2): 1231–1235.

- [6] Irdemez S, Yildiz Y S, Tosunoglu V. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 52(2): 394–401.
- [7] Rodrigo M A, Canizares P, Buitrón C, *et al.* Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(27): 8160–8164.
- [8] 欧阳超. 曝气加电解脱氮除磷技术在畜禽养殖废水处理中的应用研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
Ouyang Chao. Research on the Technology of Aeration and Electrolysis for N and P Removal Applying on Livestock Wastewater Treatment [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010 (in Chinese).



作者简介:程笑婕(1991–),女,河北邯郸人,硕士研究生,主要研究方向为污水处理及其资源化利用。

E-mail: 18811069614@163.com

收稿日期: 2019-05-17

尊法学法守法用法, 治水管水兴水护水