

电化学法预处理沼液的研究

马焕春^{1,2}, 陈玉成¹, 陈瑶¹

(1. 西南大学三峡库区生态环境教育部重点实验室 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆水利电力职业技术学院, 重庆 402160)

摘要: 文章采用石墨为电极, 研究了电化学法对沼液预处理效果, 考察了极电压、反应时间、极板间距、初始 pH 值及不同电化学反应条件对沼液中 COD 和 TP 的去除率影响, 确定了电化学法处理沼液的最佳试验条件, 结果表明, 极电压 15 V, 反应时间 3.0 h, 极板间距 20 mm, 初始 pH 值为 5.0, 在改变电化学反应条件的情况下都可以提高出水 COD 和 TP 的去除率。

关键词: 电化学; 沼液; 预处理; 石墨电极

中图分类号: X172; S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2014)02-0026-04

Pretreatment of Biogas Slurry by Electrochemical Process / MA Huan-chun^{1,2}, CHENG Yu-cheng¹, CHEN Yao¹ / (1. Key Laboratory of Eco-environments in the Three Gorges Reservoir Area (Ministry of Education), College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Chongqing Water Resources and Electric Engineering College, Chongqing 402160, China)

Abstract: Electrochemical process was applied in the pretreatment of biogas slurry by using graphite electrode. The effects of voltage, reaction time, electrode distance, initial pH and different electrochemical reaction conditions on the removal rate of COD and TP were investigated to optimize the pretreatment conditions. The results showed the optimum process condition of voltage 15 V, reaction time 3.0 h, initial pH 5.0, and electrode distance 20 mm. The removal rate of COD and TP could be improved evidently through the changing of electrode conditions.

Key words: electrochemical process; biogas slurry; pretreatment; graphite electrode

电化学技术是在 20 世纪 40 年代提出的, 在初期发展较为缓慢, 直到 60 年代, 该技术才在水处理方面引起人们的广泛的注意。近年来, 电化学技术在水处理方面被称为是“环境友好”技术^[1-3], 因其具有: 1) 电子只在废水与污染组分间转移, 不需添加化学药剂, 避免了二次污染; 2) 容易控制, 可调节电源强度而改变反应条件; 3) 对外界条件要求小, 常温常压下即可反应; 4) 反应设备简单, 占地面积小, 操作容易, 管理方便, 费用不高; 5) 可达到同时去除有机物及金属离子的目的; 6) 适应性强, 既可独立使用, 也可与其他工艺联合使用等优点受到了越来越多的关注^[4]。电化学技术包括电气浮、电凝聚、电还原、电氧化、电渗析、电吸附等技术, 近年来电氧化技术已成为降解难降解、高浓度有机物的研究热点, 在垃圾渗滤液^[5-6]、印染废水^[7-8]、制药废水^[9]、焦化废水^[10]、橄榄油废水^[11-13]、含酚废水^[14]、苯的衍生物^[15]等工业废水^[16-18]及生活污

水^[19]方面已经有一定的研究成果及工程实践。

沼液为沼气工程的厌氧发酵液, 成分复杂, 浓度高, 但可生化性差, 采用常规的生化处理方法其处理效果差, 需尝试采取一定的预处理方式以提高其生化性, 为后续的生物处理创造试验条件。因此本项目利用电氧化在处理难降解、高浓度有机废水方面成功经验, 采用电化学对沼液进行预处理, 研究其单因素影响与最优工艺条件。

1 材料与方法

1.1 供试材料

沼液取自某奶牛场集中型沼气工程厌氧发酵后出水, 其 pH 值为 7.22 ~ 8.21, COD 为 6912 ~ 10192 mg · L⁻¹, TP 为 65.47 ~ 123.22 mg · L⁻¹。

试验的反应装置采用的是 1 L 的烧杯, 采用 200 mm × 50 mm × 4 mm 的石墨板作为阴阳电极, 电源为稳压直流电源。

收稿日期: 2013-08-02

项目来源: 国家“十一五”科技支撑计划(2010BAD03B03)

作者简介: 马焕春(1979-), 女, 满族, 河北秦皇岛人, 博士, 研究方向为农业环境保护, E-mail: mahuan Chun0226@126.com

通信作者: 陈玉成, E-mail: chen yucheng@swu.edu.cn

1.2 试验方法

取 800 mL 沼液倒入烧杯反应器中,通过改变极板间电压, pH 值,极板间距,反应时间及反应条件下取样测定其 COD 和 TP。

1.3 分析方法

COD 采用重铬酸钾法(GB11914-89), pH 值采用玻璃电极法(GB6920-86),总磷采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)

2 结果与分析

2.1 极板电压及反应时间的影响

在极板间距为 30 mm,调节极电压为 5 V, 10 V, 15 V, 20V,考察不同的极电压及反应时间对原液出水 COD 和 TP 去除率的影响。

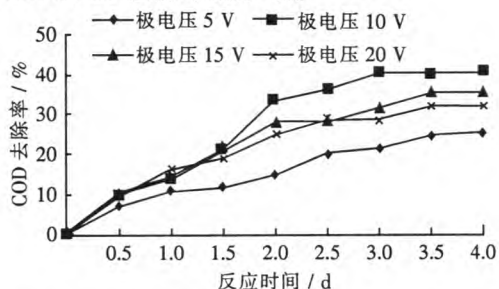


图1 极电压及反应时间对 COD 去除率的影响

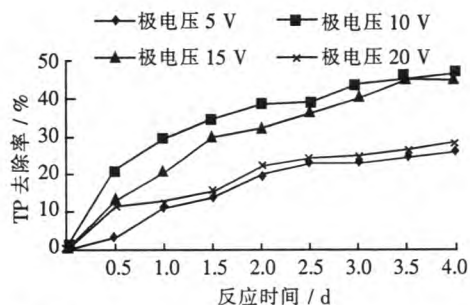


图2 极电压及反应时间对 TP 去除率的影响

从图 1,图 2 可知,在相同的极电压条件下,出水的 COD 和 TP 的去除率随时间的增加而增大,但是增加的幅度先后高低,在相同的反应时间内,不同的极电压出水 COD 和 TP 的去除率也不相同,但并不是随着极电压的升高而增加,在设定的极板电压范围内,COD 和 TP 的去除率在极电压为 10 V 时最好。

由图 1,图 2 可知,反应时间为 3.0 h 时,COD 和 TP 的去除率分别达到 40.06% 和 44.04%,反应时间为 4.0 h 时,其去除率分别达到 40.40% 和 46.58%,仅增加了 0.34 和 2.54 个百分点,考虑到用电的成本问题,选择 3.0 h 作为反应时间为好。

在相同的电解条件下,反应器内极电压越大,电

极与溶液之间的电位差就越大,污染物发生电化学反应的动力就越大,电化学反应的速率也就越快,废水中污染物质的去除效果也就越好,同时,极电压增大,单位时间内产生的自由基越多,与有机物接触的机会增多,从而提高了沼液中有有机物的去除率,另外,极电压的升高,提高了 DO 在阴极的转化速率^[20],增加了 H₂O₂ 的产生量,提高反应的效果。但试验中也发现,极电压越大,生成的气泡量越多,影响了污染物对自由基的吸附作用,增大电压也增加了电极副反应^[21]消耗的电流比例,还可能增加旁路电流或者短路电流的产生,降低了电流的利用效率,影响污染物质的去除。此外,在试验过程中还发现,极电压越大,沼液温度上升越高,则相应增加了副反应发生的可能性,且增加了能量消耗。

在一定的极电压条件下,污染物的去除率随着时间的延长而增加,但是在不同的时间范围内增加的幅度是不一样的。开始的时候增加的幅度大,随着时间的推进,幅度逐渐下降,这是因为在反应初期,沼液体系内的污染物浓度高,扩散的速度快,极板表面发生反应而导致浓度变化时能够及时的补上,即浓差极化的影响不明显;但随着反应的进行,溶液体系内污染物浓度越来越低,则浓差极化的影响就变得越来越显著,在单位时间内,可扩散的污染物数量减少,导致到达电极表面的污染物数量减少,所以曲线变缓。

2.2 沼液初始 pH 值的影响

在极板间距为 30 mm,极电压为 10 V,反应时间为 3.0 h 的条件下,调节沼液的初始 pH 值为 3.03,4.03,6.00,7.02,7.98(原液),出水 COD 和 TP 去除率的变化情况见图 2。

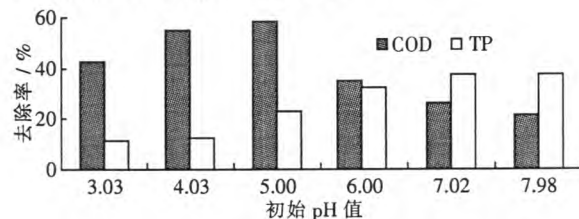


图2 初始 pH 值对 COD 和 TP 去除率的影响

由图 2 可知,出水 COD 去除率基本上随着初始 pH 值的升高先升高而后降低,在 pH 值为 5 时,其去除效果最好,达到了 59%。酸性条件有利于溶液中 COD 的去除,究其原因,有机物在电解直接氧化作用下生成的 CO₂,在不同的 pH 值溶液中呈现不同的存在形式,一般在酸性条件下可以直接以气体的形式逸出,降低了生成物的累积,根据化学平衡,利于反应的进行,提高有机物降解的效率;在碱性的环境中,CO₂ 主要以 CO₃²⁻ 或者 HCO₃⁻ 的形式存在,

使溶液体系发生碳酸化现象,溶液中的 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 则会与有机物争夺电解氧化生成的自由基,且反应能力强,同时在碱性条件下,pH 值越高,就会改变阳极的氧化还原电位,增加了使析氧副反应发生的机率,进而影响有机物的降解,所以在碱性环境中 COD 的去除效果不如酸性条件好。但是 pH 值不能过低,过低的 pH 值,在阴极将会产生析氢副反应,且根据化学反应平衡的条件, $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot \text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e^-$, H^+ 含量过高时,将会降低羟基自由基生成的量。

TP 的去除率随着 pH 值的升高而升高,说明碱性环境有利于 TP 的去除。在电解过程中,电解氧化作用并不能够去除溶液中的磷的含量,磷含量的降低是与磷与沼液中其他物质作用的结果。一方面是因为磷在水溶液中主要以 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等无机磷的形式存在,pH 值不同,表现形式不同,在碱性环境中,磷主要是以 PO_4^{3-} 的形式存在。所采用沼液是奶牛粪便的厌氧发酵液,是一种复杂的混合溶液,里面含有大量的溶解性金属离子,可以与 PO_4^{3-} 反应生成沉淀,从而使磷得以去除;另一方面,磷的去除可能与电絮凝作用有关。

综合考虑对 COD 和 TP 的去除的影响,选择初始 pH 值为 5 作为反应的初始条件。

2.2 极板间距的影响

在极电压为 10 V,反应时间为 3.0 h,初始 pH 值为 5 的条件下,考查极板间距为 10,20,30 mm 时出水 COD 和 TP 去除率的变化情况见图 3。

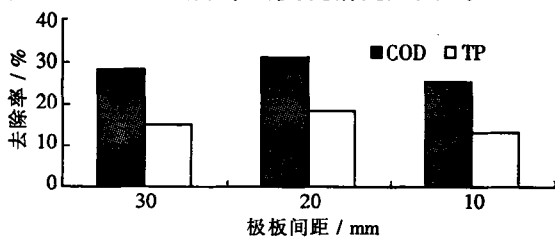


图 3 极板间距对 COD 和 TP 去除率的影响

由图 3 可知,COD 与 TP 的去除率随着极板间距的增加先增加后降低,在 20 mm 时的去除效果最好,COD 和 TP 的去除率分别为 30.77% 和 18.48%。从理论上讲,阴阳极板间的距离越小就越有利于电化学反应的进行。一方面是因为极板间距减小,能量消耗就会降低,另一方面是极板间距小,极板间形成的电场强度会增大,提高了带电离子及产生的自由基 $\cdot \text{OH}$, $\text{HO}_2 \cdot$ 等迁移、扩散的速率,缩短了与溶液中的有机物发生作用的时间,从而利用提高有机物的去除效果^[22]。但极板的间距过小,阳极板将会产生钝化现象,这样将导致能耗的增加,并且过小的极板间距不利于溶液中污染物质的扩

散,溶液将产生严重的浓差极化现象,电解效率将会降低。如果极板间距增加,将会导致极板间的电阻增加,能耗随之增加,从而降低电解的效率,因此反应选择极板间距为 20 mm。

2.3 不同条件的的影响

在极板电压为 10 V,反应时间为 3.0 h,初始 pH 值为 5,极板间距 20 mm 的试验因素下,改变试验电极条件:1)二维电极:采用 200 mm × 50 mm × 4 mm 作为正负极;2)变换电极:二维电极,每 30 min 变换一次正负极板,改变极板的极性;3)三维电极:将 200 mL 活性炭加入到二维电极的反应器中组成三维电极;4)曝气:二维电极,在曝气量为 3.0 L · min⁻¹ 的状态下进行反应;5)增加极板数:采用一个阳极板,两个阴极板进行反应,在如此改变条件的情况下考查出水 COD 和 TP 去除率的变化情况。

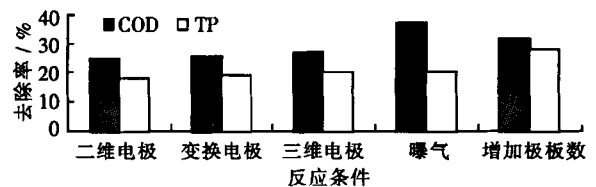


图 4 不同反应条件对初始 COD 和 TP 去除率的影响

由图 4 可知,在选择的试验因素下,改变试验电化学反应条件,都能够提高出水 COD 和 TP 的去除效果,其中曝气对 COD 的去除率影响最大,在曝气的条件下,COD 的去除率为 37.66%,比二维电极提高了 12.66 个百分点。而对于 TP 来说,增加极板数的影响较大,其去除率达到了 28.21%,提高了 9.89 个百分点。

通过变换正负极板的极性,使两极板不断重新极化,可以降低反应器内的平均电压,以其能够达到节约电能,降低石墨极板的消耗,延长使用寿命的目的,而且为采用交流电进行电解处理沼液废水的研究提供了一定的试验参考。

通过在正负极板之间添加活性炭的方式构成三维电极,其处理效果明显的优于二维电极的处理效果,许多学者的研究都证明了这一点^[23-24]。其原因是增加了单位体积溶液内电极的表面积,粒子间的间距减小了,相当于缩短了粒子间的传质距离,从而使传质速率得到了提高,进而提高了污染物的去除效果。

曝气增加了水中溶解氧的含量,加强了对溶液的扰动作用,降低了反应过程中浓度的极差,并且在曝气的作用下,水中的 DO 浓度升高,在电极作用下,可以加快 $\cdot \text{OH}$ 和 H_2O_2 的形成,同时,DO 充足,可以重新活化某些失去氧化基团的粒子,从而增强了反应的去除效果。

增加极板数,相当于增加了单位体积内电极的表面积,增大了极水比,增大了单位时间内生成的自由基,从而提高了反应的效果。

总之通过变化极板的电性、采用活性炭变为三维电极、增加曝气或者增加极板数都能够提高 COD 和 TP 的去除效果,综合考虑对 COD 和 TP 的去除效果,通过曝气来改变反应的条件。


3 结论

(1) 选择极电压、反应时间、极板间距、初始 pH 值作为电化学预处理沼液的影响因素,试验结果确定了最佳条件为极电压 10 V,反应时间 3.0 h,极板间距 20 mm,初始 pH 值为 5.0, COD 和 TP 的最优去除率分别可达 59% 和 46.58%。

(2) 增加曝气对 COD 的去除效果影响较大,而增加极板数对 TP 的去除效果较好,综合考虑通过增加曝气量 $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 作为电化学反应条件。

参考文献:

- [1] Gandini D, Mahe E, Michaud P A. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(12):1345-1350.
- [2] Iniesta J, Michaud P A, Cerisola G. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(23):3573-3578.
- [3] Guohua Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38:11-41.
- [4] 冯玉杰,崔玉虹,孙丽欣,等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, 36(4):450-455.
- [5] Yang D, James D E. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment [J]. *Waste Management*, 2007, 27(3):380-388.
- [6] Feki F, Aloui F, Feki M, et al. Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(2):256-260.
- [7] Raghu S, Lee C W, Chellammal S, et al. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents-A comparative approach [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3):745-754.
- [8] Panizza M, Cerisola G. Removal of color and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1-2):83-88.
- [9] 张国芳,肖书虎,肖宏康,等. 黄连素制药废水的电化学预处理试验 [J]. *环境科学研究*, 2011, 24(1):79-84.
- [10] Zhu X P, Ni J R, Lai P. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes [J]. *Water Research*, 2009, 43(17):4347-4355.
- [11] Chatzisyneon E, Dimou A, Mantzavinos D, et al. Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: I. The case of Ti/IrO₂ anode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1-3):268-274.
- [12] Un Ut, Altay U, Koparal A S, et al. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 139(3):445-452.
- [13] Gosi M, Nicolas K, Psillakis E, et al. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters [J]. *Water Research*, 2005, 39(17):4177-4187.
- [14] 邹丞,黄冲,潘一,等. 苯酚废水电化学处理方法研究进展 [J]. *当代化工*, 2013, 42(3):325-327.
- [15] 肖凯军,王新,银玉容. 三维电极-电 Fenton 耦合法降解硝基苯废水 [J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(8):131-135.
- [16] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrochemical treatment of industrial wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, B113(1-3):123-129.
- [17] Saracco G, Solarino L, Aigotti R, et al. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 46(2-3):373-380.
- [18] Ihara I, Umetsu K, Kanamura K, et al. Electrochemical oxidation of the effluent from anaerobic digestion of dairy manure [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(12):1360-1364.
- [19] Vlyssides A G, Karlis P K, Rori, et al. Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 95(1-2):215-226.
- [20] E Fockedey, A Van Lierde. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes [J]. *Water Research*, 2002, 36:4169-4175.
- [21] An T C, Zhang W B, Xiao X M, et al. Photoelectrocatalytic degradation of quinoline with a novel three-dimensional electrode-packed bed photocatalytic reactor [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2004, 161(2-3):233-242.
- [22] Lin S H, Chang C C. Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method [J]. *Wat Res*, 2000, 34:4243-4249.
- [23] 余丽娜,宋玉栋,周岳溪,等. 三维电极法处理丙烯酸丁酯生产废水的研究 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5(5):1025-1028.
- [24] 何国建,刘晓波. 三维电极法处理印染废水 [J]. *化工环保*, 2004, 24(2):124-127.

作者: 马焕春, 陈玉成, 陈瑶, MA Huan-chun, CHENG Yu-cheng, CHEN Yao
作者单位: 马焕春, MA Huan-chun(西南大学三峡库区生态环境教育部重点实验室西南大学资源环境学院, 重庆400716; 重庆水利电力职业技术学院, 重庆402160), 陈玉成, 陈瑶, CHENG Yu-cheng, CHEN Yao(西南大学三峡库区生态环境教育部重点实验室西南大学资源环境学院, 重庆, 400716)
刊名: 中国沼气 
英文刊名: China Biogas
年, 卷(期): 2014, 32(2)

参考文献(24条)

1. Gandini D;Mahe E;Michaud P A Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater 2000(12)
2. Iniesta J;Michaud P A;Cerisola G Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode 2001(23)
3. Guohua Chen Electrochemical technologies in wastewater treatment 2004
4. 冯玉杰;崔玉虹;孙丽欣 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展[期刊论文]-哈尔滨工业大学学报 2004(04)
5. Yang D;James D E Electrochemical oxidation for land-fill leachate treatment 2007(03)
6. Feki F;Aloui F;Feki M Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor 2009(02)
7. Raghu S;Lee C W;Chellammal S Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents-A comparative approach 2009(1-3)
8. Panizza M;Cerisola G Removal of color and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation 2008(1-2)
9. 张国芳;肖书虎;肖宏康 黄连素制药废水的电化学预处理试验[期刊论文]-环境科学研究 2011(01)
10. Zhu X P;Ni J R;Lai P Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes 2009(17)
11. Chatzisympson E;Dimou A;Mantzavinos D Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes:1. The case of Ti/IrO₂ anode 2009(1-3)
12. Un Ut;Altay U;Koparal A S Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation 2008(03)
13. Gosi M;Nicolas K;Psillakis E Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters 2005(17)
14. 邹丞;黄冲;潘一 苯酚废水电化学处理方法研究进展[期刊论文]-当代化工 2013(03)
15. 肖凯军;王新;银玉容 三维电极-电Fenton耦合降解硝基苯废水[期刊论文]-华南理工大学学报(自然科学版) 2010(08)
16. Rajkumar D;Palanivelu K Electrochemical treatment of industrial wastewater 2004(1-3)
17. Saracco G;Solarino L;Aigotti R Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations 2000(2-3)
18. Ihara I;Umetsu K;Kanamura K Electrochemical oxidation of the effluent from anaerobic digestion of dairy manure 2006(12)
19. Vlyssides A G;Karlis P K;Rori Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes 2002(1-2)
20. E Fokedey;A Van Lierde Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes 2002
21. An T C;Zhang W B;Xiao X M Photoelectrocatalytic degradation of quinoline with a novel three-dimensional electrode-packed bed photocatalytic reactor 2004(2-3)
22. Lin S H;Chang C C Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method 2000

23. [余丽娜;宋玉栋;周岳溪](#) [三维电极法处理丙烯酸丁酯生产废水的研究](#)[期刊论文]-[环境工程学报](#) 2011(05)
24. [何国建;刘晓波](#) [三维电极法处理印染废水](#)[期刊论文]-[化工环保](#) 2004(02)

引用本文格式: [马焕春.陈玉成.陈瑶](#).[MA Huan-chun. CHENG Yu-cheng. CHEN Yao](#) [电化学法预处理沼液的研究](#)[期刊论文]-[中国沼气](#) 2014(2)