

周小燕, 时海建, 张刚. 电化学除磷系统的工艺运行条件优化[J]. 净水技术, 2021, 40(4):62-67.

ZHOU X Y, SHI H J, ZHANG G. Optimization of operational conditions in electrochemical phosphate removal system [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(4):62-67.



扫我试试?

电化学除磷系统的工艺运行条件优化

周小燕¹, 时海建², 张刚^{1,*}

(1. 济南大学土木建筑学院, 山东济南 250022; 2. 威海市生态环境局文登分局, 山东威海 264400)

摘要 近些年来, 电化学除磷工艺日益兴起, 通过构建电化学除磷工艺中去除率的影响因素模型, 分析了工艺运行条件与去除效果的相关关系, 在此基础上对工艺运行条件进行了优化设计。模型分析结果表明: 电化学除磷系统中的除磷反应符合二级反应关系; 磷酸盐去除率与停留时间、极板间距和电流密度等运行参数有关。试验结果表明, 磷酸盐去除率随着停留时间的延长而增大, 停留时间的拐点可表达为: $t = [L / (7.25 \times 10^{-5} kJ)]^{0.5}$; 随着极板间距的增大, 磷酸盐去除率随之下降, 极板间距的拐点可表达为 $L = 3.63 \times 10^{-5} kJt^2$; 电流密度与去除率成正相关关系, 依据磷酸盐出水浓度 $C = C_0 \exp(-1.45 \times 10^{-4} kJt^2/L)$ 模型控制电流密度可以实现特定的磷酸盐去除率。研究成果揭示了电化学除磷工艺运行条件对运行效果的作用规律, 为工艺的设计运行提供了理论依据。

关键词 电化学除磷 反应级数 停留时间 极板间距 电流密度

中图分类号: TU992.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2021)04-0062-06

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.04.012

Optimization of Operational Conditions in Electrochemical Phosphate Removal System

ZHOU Xiaoyan¹, SHI Haijian², ZHANG Gang^{1,*}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Wendeng Branch, Weihai Ecological Environment Bureau, Weihai 264400, China)

Abstract In recent years, electrochemical phosphorus removal technology has become increasingly popular. Influencing factor model of the removal efficiency in electrochemical phosphorus removal system was established, the correlation between operational conditions and removal effect was analyzed, and based on this, the operational conditions were optimized. The mathematical indicated the dephosphorization reaction in electrochemical phosphorus system accorded with the relationship of secondary reaction. Phosphate removal efficiency was related to operational conditions such as detention time, plate spacing and current density. The experimental results revealed that the phosphate removal efficiency increased with the extension of detention time and the inflection point of detention time can be expressed as $t = [L / (7.25 \times 10^{-5} kJ)]^{0.5}$. Along with the increase of plate spacing, the phosphate removal rate gradually decreased, and the inflection point of plate spacing can be expressed as $L = 3.63 \times 10^{-5} kJt^2$. The current density was positively correlated with the phosphate removal efficiency. Specific phosphate removal rate could be achieved by controlling the current density according to the model of phosphate effluent concentration: $C = C_0 \exp(-1.45 \times 10^{-4} kJt^2/L)$. The results reveal the operational conditions on the operating effect in electrochemical phosphate removal system and provide a theoretical basis for the design and operation.

Keywords electrochemical dephosphorization reaction order detention time plate spacing current density

[收稿日期] 2020-08-04

[基金项目] 山东省自然科学基金(ZR2017MEE061)

[作者简介] 周小燕(1995—), 女, 硕士, 研究方向为水处理理论与技术。电话: 17862905907; E-mail: zxy29520@126.com。

[通信作者] 张刚, 男, 副教授, 研究方向为水处理理论与技术。电话: 15865285719; E-mail: cea_zhangg@ujn.edu.cn。

磷的去除是目前废水处理研究热点^[1]。当前, 一种基于牺牲铁、铝等金属阳极的电化学装置应用于含磷废水处理, 以其运行成本低、去除效率高、维护管理方便、易于实现自控等优点, 日益受到重视^[2-3]。针对此种工艺, 当前研究主要关注于铝/铁

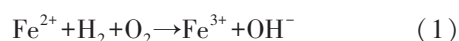
电极材料^[4]、电极间距^[5]、电流密度^[6]和初始磷酸盐浓度^[7]等因素对除磷率的作用。然而,作为一种新型技术,工艺运行条件与去除效果的相关关系尚不明确,工艺及自控系统设计存在一定的盲目性。

本研究拟通过构建工艺运行参数与磷酸盐去除效果的动力学模型,探究工艺运行条件对磷酸盐去除率的作用规律,以期为电化学除磷技术的工艺设计提供依据。

1 试验部分

1.1 电化学除磷机理

电化学除磷工艺中,在直流电源的作用下,阳极铁单质失去电子生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 在阳极板区域高浓度梯度作用下扩散至水中,与原水中的 PO_4^{3-} 发生电化学反应形成 $Fe_3(PO_4)_2$ 沉淀。电化学除磷反应如式(1)~式(2)^[8]。



在电解过程中,依据法拉第定律, Fe^{2+} 在阳极的析出与电极电位及电流密度有关。本试验中,稳定运行状态下,为保障去除效果,阳极板附近 Fe^{2+} 的产生速率应高于 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 间的反应速率; Fe^{2+} 析出后在阳极附近区域存在较高的浓度梯度,形成较高的扩散通量,扩散速率也高于反应速率。因此,该电化学反应的限速步骤为 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 的反应速率。

1.2 原水的配制

实验室小试条件下,量取一定体积的去离子水,加入定量 KH_2PO_4 配制成为一定浓度的模拟含磷废水作为原水,加入定量 $NaCl$ 、适量 HCl 和 $NaOH$ 调节原水电导率及 pH,使其接近于市政污水厂二级处理水。

1.3 试验装置与运行

如图 1 所示,电化学反应器分为反应区及出水区。电化学反应区的有效尺寸为长度×高度 = 10 cm×10 cm,宽度分别为 1.5、2.5、3.5、4.5、5.5 cm,如图 2 所示。铁质极板置于反应区内部,极板有效尺寸为 10 cm×10 cm,有效面积为 0.01 m²,以导线与直流电源(中国,ZHAOXIN,DPS-3005D,0~30 V,0~5 A)相连。25~30 ℃ 的室温条件下,原水由蠕动泵(中国,BT 300-1 J)泵送至进水区,重力自流至反应区进行电化学反应,而后经出水区排出

电化学反应器。

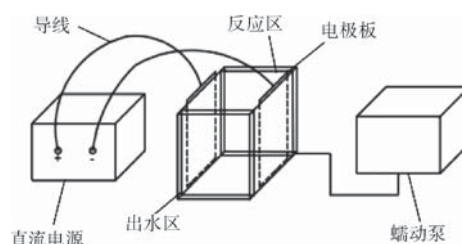


图 1 电化学反应装置示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Electrochemical Reaction Apparatus

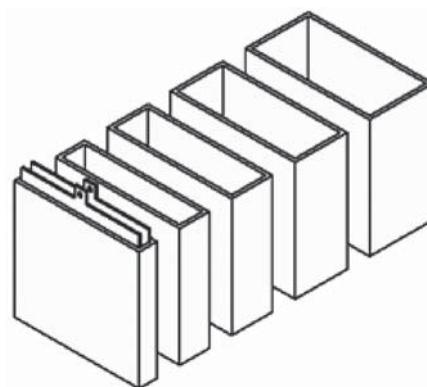


图 2 极板间距不同的电化学反应器示意图

Fig. 2 Schematic Diagram of Electrochemical Reactor with Different Plate Spacing

1.4 检测分析方法

应用钼锑抗分光光度法(GB 11893—1989)测定磷酸盐浓度;应用邻菲罗啉分光光度法测定 Fe^{2+} 浓度;应用 pH 计(德国, METTLER TOLEDO)测定 pH;应用电导率仪(雷磁 DDS-307 A)测定电导率。过滤方式采用漏斗过滤,并且使用 $\varphi 15$ cm 的定性滤纸于漏斗中过滤。所有化学药品均为分析纯级。

2 结果与讨论

2.1 反应级数的确定

依据式(2), Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 发生化学反应生成 $Fe_3(PO_4)_2$ 沉淀,则 PO_4^{3-} 浓度变化速率如式(3)。

$$-\frac{dC}{dt} = kC_{[Fe^{2+}]}^{\alpha} C_{[PO_4^{3-}]}^{\beta} \quad (3)$$

其中: k ——反应速率常数;
 α —— Fe^{2+} 分反应级数;
 β —— PO_4^{3-} 分反应级数;
 $C_{Fe^{2+}}$ —— Fe^{2+} 浓度,mg/L;

$C_{\text{PO}_4^{3-}}$ —— PO_4^{3-} 浓度, mg/L。
对式(3)取对数可得式(4)。

$$\ln\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \ln k + \beta \ln C_{\text{PO}_4^{3-}} + \alpha \ln C_{\text{Fe}^{2+}} \quad (4)$$

化学反应中,通过测定一定电导率下的 Fe^{2+} 和 PO_4^{3-} 浓度,求解于双对数坐标系可得分反应级数。试验中,在改变磷酸盐浓度,定量投加亚铁颗粒条件下,测定一定温度下电导率随时间的变化情况、温度和反应前后 PO_4^{3-} 浓度变化,构建含盐量与电导率的相关关系^[9],确定不同磷酸盐浓度条件下的变化速率。以 $\ln C_{\text{PO}_4^{3-}}$ 为横坐标, $\ln(-dC/dt)$ 为纵坐标进行线性拟合,其斜率为 PO_4^{3-} 的分反应级数。在改变亚铁投加量,恒定磷酸盐浓度条件下,测定一定温度下电导率随时间的变化情况、温度和反应前后 Fe^{2+} 浓度变化,构建含盐量与电导率的相关关系^[9],确定不同亚铁投加量下的 Fe^{2+} 离子变化速率,以 $\ln C_{\text{Fe}^{2+}}$ 为横坐标, $\ln(-dC/dt)$ 为纵坐标进行线性拟合,其斜率为 Fe^{2+} 的分反应级数,试验及线性拟合数值求解结果如图3所示。

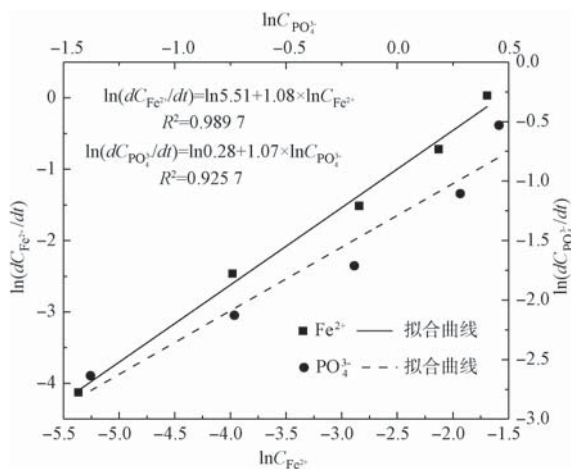


图3 反应级数的数值求解

Fig. 3 Numerical Solution of Reaction Order

由图3可知, $\ln(-dC/dt)$ 与 $\ln C_{\text{PO}_4^{3-}}$ 存在斜率为 1.07 的线性关系, $\ln(-dC/dt)$ 与 $\ln C_{\text{Fe}^{2+}}$ 存在斜率为 1.08 的线性关系,因此, Fe^{2+} 及 PO_4^{3-} 的分反应级数均为 1, Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 之间的反应符合二级反应。

2.2 磷酸盐去除率的数学模拟

如图4所示,在反应器两极板间垂直于水流方向上取厚度为 Δx 的微元,微元中同一横截面上的

磷酸盐颗粒的停留时间相同。在电解过程中,阳极析出 Fe^{2+} , Fe^{2+} 仅存在于阳极表面,浓度比较高,这使反应器内存在较高的浓度梯度。由于浓度梯度的影响,扩散不是主要限速步骤,因此,忽略扩散的影响。由法拉第第一定律,电解过程中,阳极表面 Fe^{2+} 析出的量如式(5)。

$$M_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{QM}{nF} = \frac{It}{96500} \cdot \frac{M}{n} = \frac{\gamma Ix}{v} \quad (5)$$

其中: $M_{\text{Fe}^{2+}}$ ——析出的 Fe^{2+} , g;

Q ——通过的电量, C;

M ——摩尔质量, g/mol;

n ——电极反应计量方程式中电子计量系数;

F ——法拉第恒量, C/mol;

γ ——电化学当量;

I ——电流强度, A;

t ——通电时间, s;

x ——反应器有效高度, m;

v ——反应器内水流方向的流速, m/s。

在本试验中, $M = 56 \text{ g/mol}$, $n = 2$, $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, $\gamma = 2.90 \times 10^{-4}$ 。

电解过程中,电流密度较低情况下,以析出 Fe^{2+} 为主,忽略副反应,因此,反应中 Fe^{2+} 的浓度如式(6)。

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{M_{\text{Fe}^{2+}}}{LA} = \frac{\gamma Ix}{LA v} \quad (6)$$

其中: $C_{\text{Fe}^{2+}}$ —— Fe^{2+} 的浓度, mg/L;

L ——极板间距, m;

A ——极板面积, m^2 。

由于反应器是一侧进水另一侧出水进行试验,电解反应中 Fe^{2+} 的析出仅存在于阳极表面,产生微量气泡,可以忽略 PO_4^{3-} 在反应器内的扩散作用。所以, PO_4^{3-} 在反应器内的浓度变化接近于推流式反应器的特征,因而将该反应器假设为推流式反应器。

假设反应过程中,反应器存在如下特征:反应器为推流式反应器; Fe^{2+} 的价态不变;反应过程中,反应速率常数不变。由于 Fe^{2+} 和 PO_4^{3-} 符合二级反应关系,进入微元的 PO_4^{3-} 的量为 $vAC_{\text{PO}_4^{3-}}$;流出微元的

PO_4^{3-} 的量为 $vA\left(C_{\text{PO}_4^{3-}} + \frac{dC_{\text{PO}_4^{3-}}}{dx} \Delta x\right)$;微元内的反应量

为 $-kC_{Fe^{2+}}C_{PO_4^{3-}} \cdot A\Delta x = -k \frac{\gamma Ix}{LAv} C_{PO_4^{3-}} \cdot A\Delta x$ 。

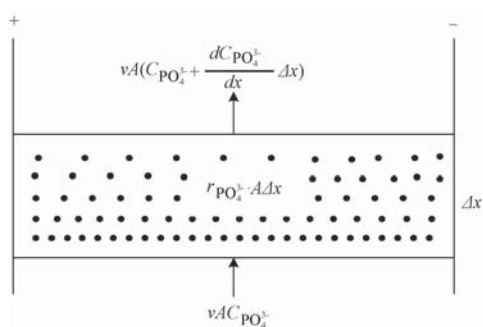


图4 微元中 PO_4^{3-} 的物料守恒示意图

Fig. 4 Schematic Diagram of Material Conservation of PO_4^{3-} in Microelement

定态条件下,可得微元中 PO_4^{3-} 的物料平衡方程如式(7)。

$$vAC_{PO_4^{3-}} - vA\left(C_{PO_4^{3-}} + \frac{dC_{PO_4^{3-}}}{dx} \Delta x\right) - k \frac{\gamma Ix}{LAv} C_{PO_4^{3-}} \cdot A\Delta x = 0 \quad (7)$$

对式(7)整理得式(8)。

$$\begin{cases} \frac{dC_{PO_4^{3-}}}{dx} = -k \frac{\gamma Ix}{LAv^2} C_{PO_4^{3-}} = -k \frac{\gamma Jx}{Lv^2} C_{PO_4^{3-}} \\ C_{PO_4^{3-}}|_{x=0} = C_0 \end{cases} \quad (8)$$

由式(8)积分可得,磷酸盐浓度如式(9)。

$$C_{PO_4^{3-}} = C_0 e^{-k \frac{\gamma Jx^2}{2L}} = C_0 e^{-\frac{1.45 \times 10^{-4} kJx^2}{L^2}} = C_0 e^{-\frac{1.45 \times 10^{-4} kJx^2}{L}} \quad (9)$$

其中: k ——反应速率常数;

C_0 —— $t=0$ 时刻 PO_4^{3-} 的浓度,mg/L;

J ——电流密度, A/m^2 ;

t ——停留时间,反应器有效高度与水流方向的流速比值,s。

因而,磷酸盐去除率如式(10)。

$$\eta = \frac{C_0 - C_{PO_4^{3-}}}{C_0} = 1 - e^{-\frac{1.45 \times 10^{-4} kJx^2}{L}} \quad (10)$$

由式(10)可知,磷酸盐去除率与 J 、 L 、 t 等运行参数有关。

2.3 运行参数对磷酸盐去除率的影响

2.3.1 停留时间的影响

试验中,控制磷酸盐进水初始浓度为 5 mg/L,调节并固定电流密度为 $10 A/m^2$,分别在极板间距为 1、2、3 cm 的条件下,改变停留时间为 30、60、90、120、150 s。探究了磷酸盐去除率随停留时间的变化规律,并应用式(10)对数据进行拟合,试验及拟合结果如图5所示。

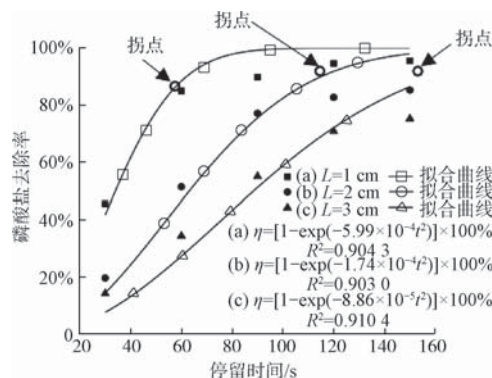


图5 停留时间对磷酸盐去除率影响

Fig. 5 Influence of Detention Time on Phosphate Removal Rate

由图5可知,磷酸盐去除率随停留时间的延长而升高,并且去除率增长趋势逐渐减缓,这可能是由于停留时间的延长造成了电极钝化现象^[10]。然而,在实际工程中,采用脉冲电源或者倒极能在一定程度上减缓电极钝化现象^[5]。试验数据拟合结果表明,式(10)所述模型能较好地表达出磷酸盐去除率与停留时间的相关关系。为验证模型的适用性,引用 Omwene 等^[4]相关试验数据对式(10)进行拟合,如图6所示。

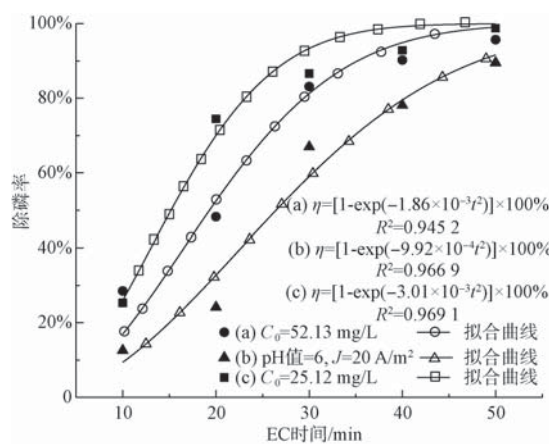


图6 EC 时间对除磷率影响

Fig. 6 Influence of EC Time on Phosphorus Removal Rate

图 6 表明式(10)也能够较好地拟合不同试验条件下除磷率与停留时间的函数关系。该函数关系拐点所对应的停留时间可表达为: $t = [L / (7.25 \times 10^{-5} kJ)]^{0.5}$,超出该停留时间后,磷酸盐去除率随停留时间升高速率趋缓,但在试验中,在该停留时间下的磷酸盐出水浓度为 0.67 mg/L,已接近处理要求。综合技术经济考虑,本研究认为,该停留时间适当延长可作为设计停留时间予以参考,并根据实际如极板间距、电流密度及槽电压等工况条件对最优停留时间进行调整。

2.3.2 极板间距的影响

在磷酸盐进水初始浓度为 5 mg/L、停留时间为 60 s 的条件下,通过试验探究了极板间距分别为 1、2、3、4、5 cm 的条件下磷酸盐去除率的变化情况,试验分别在电流密度为 1、2、4 A/m² 的条件下进行,并以式(10)所述模型对数据进行拟合,如图 7 所示。

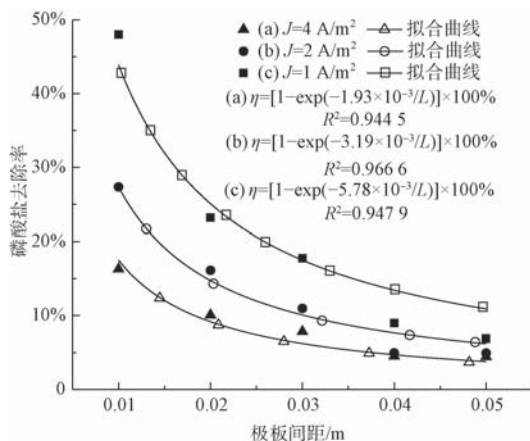


图 7 极板间距对磷酸盐去除率的影响

Fig. 7 Influence of Plate Spacing on Phosphate Removal Rate

图 7 表明,随着极板间距的增大,出水磷酸盐浓度逐渐增大,磷酸盐去除率逐渐下降直至趋于稳定,而式(10)也能较好地拟合上述试验数据。为验证模型的可靠性与适用性,引用杨浩飞等^[11-12]相关试验数据对式(10)进行拟合,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,随着极板间距的增加,电化学反应速率和除磷率随之降低并渐趋于零。上述试验数据可较好地拟合式(10)的函数关系。该函数关系表明,当极板间距为 $L = 3.63 \times 10^{-5} kJt^2$ 时,磷酸盐去除速率出现拐点。极板间距超出该值,电化学反应速率逐渐降低,磷酸盐去除率下降速率随

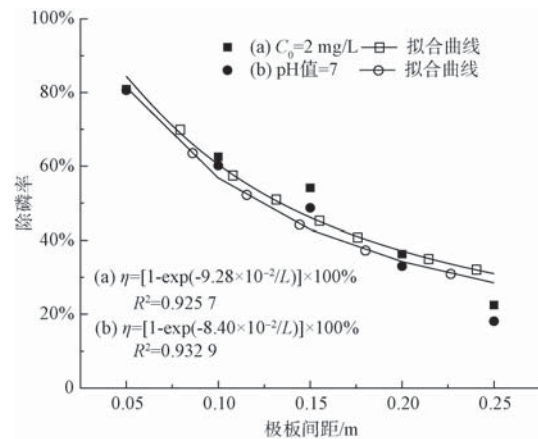


图 8 极板间距对除磷率影响

Fig. 8 Influence of Plate Spacing on Phosphorus Removal Rate

之降低并趋于稳定。在本试验中该点约为 1~4 mm,已远远小于试验范围,虽然理论上能够使出水磷酸盐浓度降至 0.1 mg/L,满足处理要求,但该点存在加工困难、电流易短路等实际问题。因此,本研究认为,该极板间距应适当延长后作为经济极板间距,并根据实际如电流密度、槽电压等工况条件予以调整。

2.3.3 电流密度的影响

电流密度和电压对电化学除磷试验产生重要影响^[13]。试验中,在磷酸盐进水浓度 5 mg/L、停留时间 60 s 的条件下,固定极板间距分别为 1、2、3 cm,通过试验探究了电流密度分别为 2、4、6、8、10 A/m² 条件下的磷酸盐去除率的变化规律,试验结果如图 9 所示。引用 Huang 等^[14]相关试验数据对式(10)进行拟合,试验结果如图 10 所示。

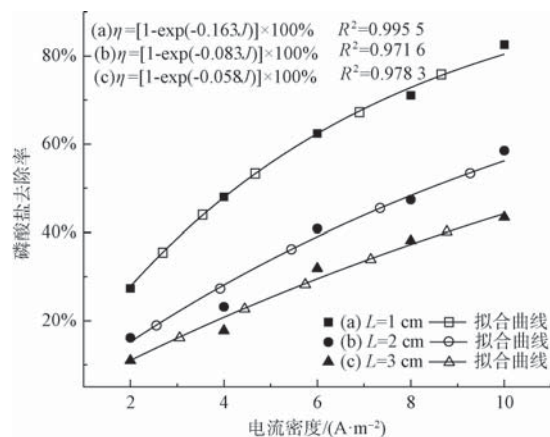


图 9 电流密度对磷酸盐去除率影响

Fig. 9 Influence of Current Density on Phosphate Removal Rate

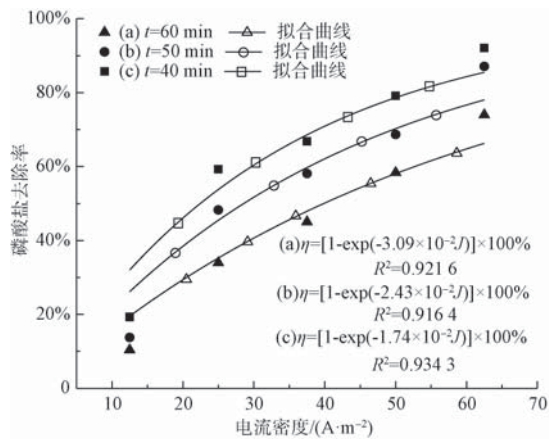


图 10 电流密度对磷酸盐去除率影响

Fig. 10 Influence of Current Density on Phosphate Removal Rate

由图 9 和图 10 可知,随着电流密度的增加,磷酸盐出水浓度随之降低,去除率逐渐增加,上述数据都能够较好的拟合磷酸盐去除率与电流密度的函数关系。因此,对于电化学除磷反应器,可依据 $C = C_0 \exp(-1.45 \times 10^{-4} kJt^2/L)$ 编制自控程序对电流密度等相关工艺参数进行调整,实现出水磷酸盐去除率的有效控制。

3 结论

(1) 构建含盐量与电导率的相关关系,通过试验得出 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 的分反应级数分别为 1, Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 之间反应符合二级反应关系。

(2) 基于法拉第定律以及二级反应关系,磷酸盐去除率与工艺参数的关系为 $\eta = 1 - \exp(-1.45 \times 10^{-4} kJt^2/L)$, 因此,磷酸盐去除率与停留时间、极板间距以及电流密度等工艺参数有关。

(3) 随着停留时间的延长,磷酸盐去除率逐渐降低并趋于 100%。工艺设计中,停留时间的拐点可表达为: $t = [L / (7.25 \times 10^{-5} kJ)]^{0.5}$, 超出该停留时间工艺运行效率降低。

(4) 磷酸盐去除率随极板间距的增大而逐渐降低,由模型分析可知,极板间距的拐点可表达为 $L = 3.63 \times 10^{-5} kJt^2$ 。

(5) 磷酸盐去除率随电流密度的增大单调递增,对于已有的电化学除磷反应器,可以依据模型关系通过控制电流密度实现一定的出水磷酸盐去除率。

参考文献

[1] NGUYEN D D, NGO H H, GUO W, et al. Can electrocoagulation process be an appropriate technology for phosphorus removal from municipal wastewater? [J]. Science of the Total Environment, 2016(19): 549-556.

[2] GAO Y, XIE Y W, ZHANG Q, et al. Intensified nitrate and phosphorus removal in an electrolysis-integrated horizontal subsurface-flow constructed wetland [J]. Water Research, 2017(1): 39-45.

[3] JU X X, WU S B, ZHANG Y S, et al. Intensified nitrogen and phosphorus removal in a novel electrolysis-integrated tidal flow constructed wetland system [J]. Water Research, 2014(12): 37-45.

[4] OMWENE P I, KOBYA M, CAN O T. Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron plate hybrid anodes [J]. Ecological Engineering, 2018(14): 65-73.

[5] 程笑婕, 李军, 柏永生, 等. 电化学除磷参数的优化及结果分析 [J]. 水处理技术, 2018, 44(4): 50-56.

[6] YANG L, EMILIO G, MICHEL S, et al. Electrochemical removal of phosphate in the presence of calcium at low current density: Precipitation or adsorption? [J]. Water Research, 2020(2): 115207. DOI: org/10.1016/j.watres.2019.115207.

[7] JUDICAËL A, ALAIN S A, YAO A Y, et al. Electrochemical removal of phosphate from synthetic effluent: A comparative study between iron and aluminum by using experimental design methodology [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019(9): 184-195.

[8] OMWENE P I, KOBYA M. Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018(4): 34-51.

[9] 华东建筑设计研究院有限公司. 给水排水设计手册: 第 4 册 工业给水处理 [M]. 2 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002.

[10] 崔明虎, 孙国强, 徐斌, 等. 电解除磷在净化槽设备中的应用研究 [J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 116-119, 122.

[11] 杨浩飞. 电解除氮除磷技术在内河治理中的应用研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2014.

[12] 杨浩飞, 成小英. 电解法去除重污染河水中的磷 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3119-3124.

[13] 来伟良. 电絮凝法处理含磷废水的试验研究 [J]. 能源环境保护, 2015, 29(4): 12-15.

[14] HUANG H M, ZHANG D D, ZHAO Z J, et al. Comparison investigation on phosphate recovery from sludge anaerobic supernatant using the electrocoagulation process and [J]. Journal of Cleaner Production, 2017(2): 429-438.