

# 微电解技术的研究进展\*

赵朝成 林丹丹 王志伟

(中国石油大学(华东)环境与安全工程系)

**摘 要** 微电解技术处理废水具有耗能低、效率高、造价低、可提高难降解污染物的可生化性等优点,近年来微电解技术的应用研究不断加深,其中包括微电解与其他技术联用降解污染物的研究,微电解填料的改造研究,以及微电解技术的机理研究等,但微电解技术处理废水的反应条件有待进一步拓宽,对于固废污染物的处理也有待研究。

**关键词** 微电解; 零价铁; 废水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)04-0059-03

## 0 引 言

近年来,电化学方法由于反应速率快、效率高等优点在废水处理领域备受关注,但是电化学方法处理废水需要外加电源,具有能耗高的缺点。微电解技术是利用废水中的铁和碳形成的原电池降解污染物,不需要外加电源即可在两极形成电位差产生电化学反应,具有效率高、能耗低的优点<sup>[1]</sup>。微电解又称铁碳床、内电解、零价铁、铁还原<sup>[2]</sup>,20世纪70年代,前苏联的科学工作者将铁屑用于印染废水处理。在北美等国家,零价铁技术用于地表水修复已有十多年的时间<sup>[3]</sup>,微电解技术在水污染治理中逐渐显示出优势。

## 1 微电解技术在水处理中的应用

微电解技术具有操作成本低、效率高等优点,因此广泛应用于有机废水和重金属废水的处理<sup>[4-7]</sup>。由于实际工业废水成分复杂,含有许多悬浮物、油类及难降解大分子物质,仅用微电解技术难以实现废水的达标处理,人们开始探索微电解技术与其他技术耦合降解废水。目前已知的可与微电解技术耦合的技术有臭氧、混凝、Fenton试剂、光催化技术、生物处理等<sup>[8-10]</sup>。

### 1.1 微电解技术与其他技术联用处理废水

酸压作业是含硫气田采取的重要措施,酸压废液中含有大量酸以及各种缓蚀剂、渗透剂等药剂。何焕杰<sup>[11]</sup>等利用混凝-微电解-Fenton氧化处理普光气田酸压废液,实验结果表明:废水经过微电解技术处理

后还不能达标排放,经过微电解-Fenton氧化处理后的废水达到了排放标准,研究人员将此联用技术应用于现场处理普光气田酸压废液,取得了较好的效果。Li Fan<sup>[12]</sup>等将微电解技术与好氧生物滤池联用处理溴酸生产废水,COD和色度去除率分别达到81.2%和96.6%。Li Gang<sup>[13]</sup>等将微电解技术与厌氧生物技术联用处理油田废水,实验结果表明:微电解技术可使重油生产废水的可生化性提高,COD去除率达到53.3%。

偶氮染料废水由于色度高、毒性大、难以生物降解,已经成为水污染治理的难题之一。Ruan Xinchao<sup>[9]</sup>将臭氧通入微电解反应装置中处理活性艳红X-3B染料模拟废水,结果表明:与臭氧和微电解技术单独处理模拟废水比较,臭氧和微电解技术具有协同作用,二者耦合处理效果均优于单独使用的处理效果,最佳条件下模拟废水色度、COD和TOC去除率分别达到99%、85%和59%。

### 1.2 微电解填料的改造

传统的微电解技术运行一段时间后容易出现板结、沟流等现象,需要更换填料,影响处理效率,增加运行成本,针对此现象将微电解填料进行了改造,取得了不错的效果。

Wu Suqing等<sup>[14]</sup>将传统的微电解填料铁碳床进行改造,改造后的填料阴极是由60%的干污泥和40%的黏土在缺氧条件下烧结得到,阳极是以40%铁和60%黏土为原料在400℃缺氧条件下焙烧得到的,由于该填料密度略高于水,具有吸水性低、易移动

\* 基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(supported by "the Fundamental Research Funds for the Central Universities")(No. 12CX06046A)

赵朝成,1984年毕业于华东石油学院炼制系,教授,博导,现任中国石油大学(华东)化学工程学院副院长,主要从事炼化企业废水、废气处理研究。

通信地址:山东省青岛市开发区长江西路66号,266555

等优点,不仅克服了传统填料易板结的缺点,并且利于反冲洗,在处理有机废水中发挥了重要作用。

近年来,许多科研工作者除研究铁碳微电解之外,还将微电解技术的研究范围扩大到二元双金属微电解(如镍-铁体系<sup>[15]</sup>)及三元微电解除体系<sup>[16]</sup>(如铜-碳-铁体系)。Fan Jinhong<sup>[17]</sup>等向传统铁-碳填料中加入少量的铜。首先,铜的加入增加了阳极铁和阴极碳的电势差,将提高电极反应的效率,最重要的是一些难以降解的有机物在铜的表面会直接降解;其次,处理过程厌氧,Fe<sup>2+</sup>和零价铁不会直接与氧气反应产生大量铁泥,降低了铁的消耗量,使实验易于维护。经过3个月的连续操作,未发现铁的结块、钝化等现象。

此外,纳米零价铁由于具有较大的比表面积,在废水处理中发挥了巨大的作用。Sung Hee Joo<sup>[18]</sup>等在零价铁通过PRB(可透过反应格栅)修复地下水的基础上进行了纳米级的零价铁对污染土壤和地下水原位修复的研究,结果表明:与颗粒状零价铁和铁粉相比,纳米级零价铁具有良好的处理效果,并且纳米级零价铁即使表面被反应生成的氧化物覆盖,也可以通过铁腐蚀缓慢释放氧化剂,这是其他零价铁技术不可比拟的,在含氧量少的地下水修复中具有非常广阔的前景。但是由于纳米铁的活性高,对污染物无选择性导致纳米铁的使用寿命短,Yang Xie<sup>[19]</sup>等向纳米铁中加入连二亚硫酸盐后使纳米铁使用寿命延长,并且对Cr(VI)的去除效果有明显提高,说明纳米铁作为一种水处理技术有着广阔的应用前景。

## 2 微电解技术的机理

微电解技术在水处理中发挥了重要作用,对难降解的污染物也有较好的处理效果,目前的研究中微电解技术处理污染物的机理主要包括电极反应、絮凝作用、羟基自由基作用、吸附作用、铁还原等<sup>[20-22]</sup>。

刘维<sup>[23]</sup>等用循环伏安法确定了微电解技术处理己内酰胺生产废水机理是由于絮凝作用和微电解技术的氧化还原作用及电场作用改变了废水中有机物的理化特性,Ju Feng<sup>[4]</sup>等用微电解方法处理含EDTA螯合铜的有机废水,分析了微电解技术处理此废水的机理为在氧气存在的条件下,氧气与H<sup>+</sup>结合并得到电子生成了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,在Fe<sup>2+</sup>的催化作用下形成Fenton试剂,降解了有机废水,其中活性炭的吸附也起一定的作用。Wang Yuping<sup>[24]</sup>等研究了微电解技术处理含芳环的废水,其机理主要是微电解产生的Fe(OH)<sup>2+</sup>和Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>通过静电吸附与污染物形成絮体去除目标污染物。但是对于微电解技术是否会

产生羟基自由基的机理,还有待研究。分析羟基自由基在反应器中的形成速率和形成机理对于研究有机物降解过程、提高降解速率和提高能量利用率十分必要<sup>[25]</sup>。目前对于羟基自由基的研究是以苯甲酸等为探针,通过测定探针物质经微电解反应后的目标产物来量化羟基自由基<sup>[18]</sup>,或是以叔丁醇为羟基自由基抑制剂,通过向反应中加入自由基抑制剂考察出水效果来判断是否产生羟基自由基<sup>[9]</sup>,但是这些方法并未阐明羟基自由基的产生机理和途径,也未排除其他自由基的影响。

## 3 存在问题

◆虽然微电解技术具有处理效率高、操作简单、运行成本低等优点,但是由于运行不稳定、易板结等缺点,该工艺目前的大部分研究只停留在实验室阶段,尚未大规模应用于工业化研究<sup>[3,26]</sup>。

◆微电解工艺处理废水几乎只有在酸性条件下才会发挥较好的作用,pH值是影响处理效果最主要的因素<sup>[1,4,11,27,28]</sup>,这就需要在处理前将废水调成酸性,增加了处理成本。Christina<sup>[29]</sup>等通过加入草酸等配体使零价铁在较宽的pH值范围内发挥作用,然而需要的配体的量较大,因此进一步研究在中性和碱性条件下提高微电解技术的处理效果十分必要。

◆对于微电解技术降解污染物的机理还有待明确,明确反应机理对于提高废水处理效率,解决目前废水处理中出现的问题有重要意义,也为该技术的工业化奠定基础。

## 4 结束语

微电解技术处理效率高,运行成本低,可以以废铁屑为原料进行废水处理,实现了以废治废的目标,具有广阔的开发前景。目前的大部分研究仅限于实验室阶段,随着对该技术研究的不断深入,微电解技术与其他技术联用处理难降解废水、对于填料的不断改进以及拓宽反应条件会使该技术在一定程度上克服板结、沟流、处理效率不高等缺点,在未来的研究中,应尽快明确微电解技术处理废水的机理,探讨如何使该技术在酸碱条件下均能发挥较好效果,并且扩大微电解技术的应用范围,使其在废水、固废处理等方面均达到良好效果。

### 参考文献

- [1] Zhou Yafei, Liu Mao, Wu Qiong. Water Quality Improvement of a Lagoon Containing Mixed Chemical

- Industrial Wastewater by Micro-electrolysis-contact Oxidization[J]. Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys & Eng), 2011, 12(5):390-398.
- [2] 王永广,杨剑锋.微电解技术在工业废水处理中的应用[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(4):69-73.
- [3] Ma Luming, Zhang Weixian. Enhanced Biological Treatment of Industrial Wastewater with Bimetallic Zero-Valent Iron[J]. Environment Science Technology, 2008(42):5384-5389.
- [4] Ju Feng, Hu Yongyou. Removal of EDTA-Chelated Copper from Aqueous Solution by Interior Microelectrolysis[J]. Separation and Purification Technology, 2011(78):33-41.
- [5] Chen Runhua, Chai Liyuan, Wang Yunyan, et al. Degradation of Organic Wastewater Containing Cu-EDTA by Fe-C Micro-electrolysis[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012(22):983-990.
- [6] 严子春,何强,龙腾锐,等.多孔富铁填料曝气过滤除磷机理研究[J].环境工程学报,2010,4(6):1305-1308.
- [7] Meng Li, Zou Donglei, Zou Haochen, et al. Degradation of Nitrobenzene in Simulated Wastewater by Iron-carbon Micro-electrolysis Packing[J]. Environmental Technology, 2011, 32(15):1761-1766.
- [8] 彭人勇,程宝珍,张利刚. Fe/C 微电解-光催化联合预处理电镀废水的研究[J].工业水处理,2011,31(12):67-69.
- [9] Ruan Xinchao, Liu Mingyue, Zeng Qingfu, et al. Degradation and Decolorization of Reactive Red X-3B Aqueous Solution by Ozone Integrated with Internal Micro-electrolysis[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74(2):195-201.
- [10] 沃原,吕晓磊,程寒飞,等.铁炭微电解-混凝沉淀-MBBR 工艺处理腈纶废水[J].工业水处理,2011,31(7):74-77.
- [11] 何焕杰,马雅雅,张淑侠,等.混凝-微电解-催化氧化法处理普光气田试气酸压废液[J].天然气工业,2011,31(5):103-106.
- [12] Li Fan, Ni Jinren, Wu Yanjun, et al. Treatment of Bromoamine Acid Wastewater Using Combined Process of Micro-electrolysis and Biological Aerobic Filter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009(162):1204-1210.
- [13] Li Gang, Guo Shuhai, Li Fengmei. Treatment of Oilfield Produced Water by Anaerobic Process Coupled with Micro-electrolysis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(12):1875-1882.
- [14] Wu Suqing, Qi Yuanfeng, Gao Yue, et al. Preparation of Ceramic-corrosion-cell Fillers and Application for Cyclohexanone Industry Wastewater Treatment in Electrobath Reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011(196):139-144.
- [15] Changha Lee, Ddvid L. SEDLAK. Enhanced Formation of Oxidants from Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles in the Presence of Oxygen[J]. Environ. Sci. Technol., 2008(42):8528-8533.
- [16] 曹雨平,刘亚凯,邓阳清.三元微电解体系在废水处理中的实验研究[J].工业水处理,2011,31(12):60-62.
- [17] Fan Jinhong, Ma Luming. The Pretreatment by the Fe-Cu Process for Enhancing Biological Degradability of the Mixed Wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009(164):1392-1397.
- [18] Sung Hee Joo, Andrew J. Feitz, David L. Sedlak, et al. Quantification of the Oxidizing Capacity of Nanoparticulate Zero-Valent Iron[J]. Environ. Sci. Technol., 2005(39):1263-1268.
- [19] Yang Xie, David M. Cwiertyny. Use of Dithionite to Extend the Reactive Lifetime of Nanoscale Zero-Valent Iron Treatment Systems[J]. Environ. Sci. Technol., 2010(44):8649-8655.
- [20] 付丰连.零价铁处理污水的最新研究进展[J].工业水处理,2010,30(6):1-4.
- [21] Ignasi Sirés, Enric Brillas. Remediation of Water Pollution Caused by Pharmaceutical Residues Based on Electrochemical Separation and Degradation Technologies: A Review[J]. Environment International, 2012(40):212-229.
- [22] Salma Shirin, Vimal K. Balakrishnan. Using Chemical Reactivity to Provide Insights into Environmental Transformations of Priority Organic Substances: The Fe<sup>0</sup>-Mediated Reduction of Acid Blue 129[J]. Environ. Sci. Technol., 2011(45):10369-10377.
- [23] 刘维,刘素琴,王春志,等.己内酰胺生产废水的铁碳微电解深度处理与机理研究[J].环境工程,2011,29(S1):13-16.
- [24] Wang Yuping, Wang Lianjun, Peng Panying, et al. Treatment of Naphthalene Derivatives with Iron-carbon Micro-Electrolysis[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2004(16):1442-1447.
- [25] Bian Wenjuan, Zhou Minghua, Lei Lecheng. Formations of Active Species and By-Products in Water by Pulsed High-Voltage Discharge[J]. Plasma Chem Plasma Process, 2007(27):337-348.
- [26] 杨瑞洪,刘亚凯.微电解技术在工业废水处理中的应用[J].辽宁化工,2011,40(10):1044-1048.
- [27] 耿树平,刘宏菊,罗威,等.铁炭微电解工艺处理采油废水的研究[J].环境工程学报,2012,6(1):242-245.
- [28] Michael Stieber, Anke Putschew, Martin Jekel. Treatment of Pharmaceuticals and Diagnostic Agents Using Zero-Valent Iron Kinetic Studies and Assessment of Transformation Products Assay[J]. Environ. Sci. Technol., 2011(45):4944-4950.
- [29] Christina R. Keenan, David L. Sedlak. Ligand-Enhanced Reactive Oxidant Generation by Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen[J]. Environ. Sci. Technol., 2008(42):6936-6941.