

邱美连,王玲,薛建军,等. 2010. 超声-电凝聚除磷技术及动力学分析[J]. 环境科学学报, 30(3): 519 – 523

Qiu M L, Wang L, Xue J J, et al. 2010. Kinetics of the removal of phosphorus by ultrasound-assisted electro-coagulation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 30(3): 519 – 523

# 超声-电凝聚除磷技术及动力学分析

邱美连,王玲,薛建军\*,姚京君

南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 211100

收稿日期:2009-06-01 修回日期:2009-07-14 录用日期:2009-12-02

**摘要:**采用超声辅助电凝聚技术处理含磷废水,研究该技术的可行性及其特点.通过对比实验表明,在相同实验条件下,超声辅助电凝聚除磷效率比磁力搅拌电凝聚除磷效率高 18.40%.进行  $L_{16}(4^4)$  四水平四因素正交优化试验,结果表明,超声-电凝聚除磷的影响因素主次关系依次为 pH、磷初始浓度、电凝聚时间、电极间距.在最优组合工艺条件下,即电极间距为 2cm, pH 为 7,电凝聚时间为 3min,磷初始浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,磷的去除率达到 99.60%.初步分析了超声-电凝聚除磷的机理以及超声在电凝聚除磷过程中的作用.动力学分析表明,超声-电凝聚除磷符合零级反应动力学规律.能耗估算表明,超声-电凝聚技术除磷的单位磷能耗明显低于磁力搅拌电凝聚除磷的单位磷能耗.

**关键词:**电凝聚;超声;除磷;动力学分析

文章编号:0253-2468(2010)03-519-05 中图分类号:X703 文献标识码:A

## Kinetics of the removal of phosphorus by ultrasound-assisted electro-coagulation

QIU Meilian, WANG Ling, XUE Jianjun\*, YAO Jingjun

College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100

Received 1 June 2009; received in revised form 14 July 2009; accepted 2 December 2009

**Abstract:** Phosphorus-containing wastewater was treated by an ultrasound-assisted electro-coagulation process. The ultrasound-assisted process improved the phosphorus removal efficiency significantly, up to 18.40% higher compared with simply stirring under the same conditions. An  $L_{16}(4^4)$  orthogonal test was carried out to determine the details of the process. The four major factors were found to influence the phosphorus removal efficiency in the order of pH, initial concentration of phosphorus, electro-coagulation time, inter electrode distance. Under the optimized conditions 2 cm of inter electrode distance, pH = 9, 3 minutes of electro-coagulation time, and  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  initial phosphorus concentration up to 99.60% phosphorus removal was achieved. The ultrasound-assisted electro-coagulation process was found to fit zero-order kinetics, and energy consumption per unit phosphorus removed was significantly lower than the stirring process. The effect of ultrasound on the process is also discussed.

**Keywords:** electro-coagulation; ultrasound; removal of phosphorus; kinetic analysis

### 1 引言(Introduction)

自然水体中过量的磷主要来自于生活污水、工业废水和农业废水的排放.众所周知,未经处理的含磷废水的大量排放会引起水体的富营养化(Nihal *et al.* 2004).近几年来,湖泊蓝藻爆发现象常有报道,赤潮现象也常出现在水流停滞的近海湾.富营养化导致这些水体水质恶化,给人们的生活带来极大的不便.所以含磷废水的处理是当前亟需解决的问题(Sahset *et al.* 2006).

目前除磷的方法主要有物理化学处理法和生

物处理法.物理化学方法如吸附和化学沉淀法是工程处理中普遍使用的,但是该方法所需药剂投加量大,设备和操作成本高,产生污泥量大,无机阴离子易造成二次污染,其应用受到一定限制(张惠灵等, 2005).生物法除磷过程中需将液态磷转移到污泥阶段处理,并且处理效率一般低于 30%,运行不稳定,运行操作严格受废水的温度和酸碱度等的影响(李舒渊等, 2007).所以有必要开发高效可行的除磷方法.

电凝聚技术处理废水效率高,去除污染物范围广,操作简单,处理成本低(Wang *et al.* 2009),成为

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划(No. 2006BAD04A12)

Supported by the National Science & Technology Pillar Program during the “Eleventh Five-Year Plan Period”(No. 2006BAD04A12)

作者简介:邱美连(1984—),女, E-mail: mlqiu1024@163.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: jjxue@nuaa.edu.cn

Biography: QIU Meilian(1984—), female, E-mail: mlqiu1024@163.com; \* Corresponding author, E-mail: jjxue@nuaa.edu.cn

国内外水处理技术的研究热点. 目前有关电凝聚除磷技术的研究主要侧重于考察各影响因素对除磷效率的影响, 对该工艺进行优化. 在电凝聚除磷过程中, 减少能耗、提高电流效率以及电极钝化现象是该工艺应用中需解决的主要问题(冯爽等, 2003).

本研究采用超声辅助电凝聚技术对含磷废水进行处理. 对主要影响因素如 pH、磷初始浓度、极间距、电解时间进行正交设计试验, 得出最佳操作条件, 对电凝聚除磷机理进行探讨, 并进行动力学分析.

## 2 材料与方法(Materials and methods)

实验装置示意图如图 1. 该装置采用双铁阳极, 铜阴极, 连接到直流电源. 电极为  $54\text{mm} \times 60\text{mm}$ . 双铁阳极可增加阳极反应面积, 有效提高反应速率. 反应槽放入超声发生器中, 超声发生器的频率为  $50\text{Hz}$ , 调节功率为  $100\text{W}$ . 为了增加溶液的导电性, 在含磷废水中加入  $0.05\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸钠电解质. 实验中保持水温为  $25^\circ\text{C}$ .

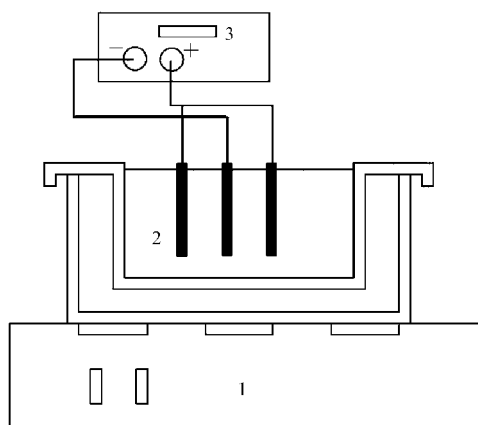


图 1 装置示意图(1. 超声发生器; 2. 反应槽; 3. 电源)

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental equipment (1. ultrasonic generator 2. reactor 3. power supply)

实验中用磷酸二氢钾配制模拟含磷废水, 总磷含量用钼酸铵分光光度法测定.

## 3 结果(Results)

### 3.1 超声对电凝聚效果的影响

在相同实验条件下处理  $5\text{min}$  后, 超声辅助电凝聚除磷和磁力搅拌电凝聚除磷效果随电流变化曲线如图 2 所示.

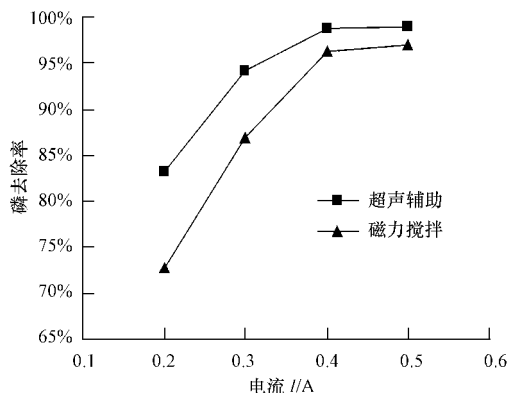


图 2 超声电凝聚和磁力搅拌电凝聚除磷效果随电流的变化

Fig. 2 Typical phosphate removal efficiency with current

从图 2 中可以看出, 随着电流增大, 磷的去除率都增加. 超声辅助电凝聚除磷效果优于磁力搅拌电凝聚除磷. 电流达到  $0.4\text{A}$  时, 两种电凝聚除磷效果都趋于稳定, 因此在以下实验中所用电流均为  $0.4\text{A}$ .

超声辅助电凝聚和磁力搅拌电凝聚除磷效果随时间变化曲线如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 前  $4\text{min}$  磁力搅拌电凝聚和超声辅助电凝聚除磷效果都随着时间增大急剧增加,  $4\text{min}$  后曲线都趋于平缓. 超声辅助电凝聚除磷效果达到  $95\%$  以上. 结果表明超声辅助电凝聚除磷效率高, 当时间为  $4\text{min}$  时, 超声-电凝聚除磷效率比磁力搅拌电凝聚除磷高  $18.40\%$ . 超声-电凝聚  $6\text{min}$ , 除磷效率达到  $99.90\%$ .

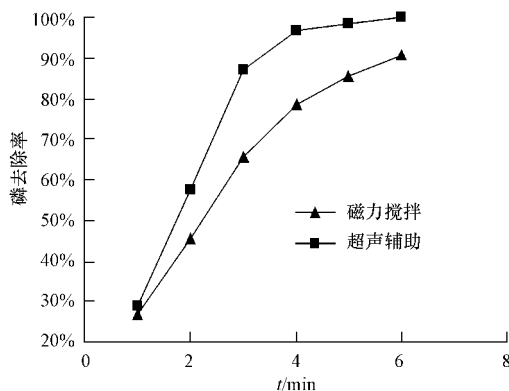


图 3 磁力搅拌电凝聚和超声辅助电凝聚除磷效果随时间的变化

Fig. 3 Typical phosphate removal efficiency with time

### 3.2 正交试验

实验中所选的因素为磷初始浓度、pH、通电时间、电极间距, 每个因素四水平. 正交设计所选因素

及其水平见表 1. 根据以上单因素考察电流影响的实验结果, 整个实验过程中保持电流为 0.4 A.

表 1 正交实验因素水平表

因素	水平			
	1	2	3	4
(A) 极间距/cm	0.5	1.0	1.5	2.0
(B) pH	3	6	7	9
(C) 电混凝时间 $t/\text{min}$	1	2	3	4
(D) 磷初始浓度 $C/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	10	50	100	200

以磷的去除率为目的指标, 设计四因素四水平正交试验. 按  $L_{16}(4^4)$  正交表所列条件进行实验, 在同条件下进行 3 组平行实验, 磷的去除率取平均值. 实验结果和极差分析数据如表 2 所示.

表 2 正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental results					
编号	A	B	C	D	磷的去除率
1	1	1	1	1	7.40%
2	1	2	2	2	59.72%
3	1	3	3	3	75.33%
4	1	4	4	4	5.62%
5	2	1	2	3	1.33%
6	2	2	1	4	6.14%
7	2	3	4	1	96.40%
8	2	4	3	2	10.68%
9	3	1	3	4	14.02%
10	3	2	4	3	70.52%
11	3	3	1	2	55.58%
12	3	4	2	1	21.80%
13	4	1	4	2	49.42%
14	4	2	3	1	99.40%
15	4	3	2	4	22.59%
16	4	4	1	3	0.97%
均值 1	37.02%	18.04%	17.52%	56.25%	
均值 2	28.64%	58.95%	26.36%	43.85%	
均值 3	40.48%	62.48%	49.86%	37.04%	
均值 4	43.10%	9.77%	55.49%	12.09%	
极差	14.46%	52.71%	37.97%	44.16%	

注: 均值为同一因素在 4 个水平条件下的磷的去除率的平均值.

从实验结果极差分析法可以直观地看出, 影响磷去除率的因素的主次关系依次是 pH 值、磷的初始浓度、电混凝时间、极间距.

4 讨论 (Discussion)

4.1 正交实验分析

pH 为超声-电凝聚除磷的最主要影响因素, 当

pH 值为 7 时, 磷的去除率达到最大. 在酸性和碱性条件下, 磷的去除率都较低. 这是因为在中性条件下铁在水溶液中容易形成水合物, 有利于磷的去除. 而在酸性或碱性条件下, 磷很难与铁的水合物结合形成絮状沉淀.

磷初始浓度也是影响磷去除率的较主要的因素. 当磷初始浓度为  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 磷的去除率明显高于其它高浓度磷的去除率, 但在同等条件下总的除磷量呈上升趋势. 这是因为磷的浓度越高, 与铁离子结合成水合物的机会越多, 形成的絮状体吸附磷的可能性越大. 这有利于提高铁离子的利用率而使除磷量增加, 同时降低了去除单位磷量的能耗.

从正交试验结果可以看出, 当电混凝时间为 4min 时, 磷的去除率较高. 在超声-电凝聚除磷过程中, 磷的去除主要依赖于  $\text{Fe}(\text{OH})_n$  的形成, 在混合液中存在  $\text{Fe}(\text{OH})_n$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的相互架桥和沉淀过程: 溶入水中的  $\text{Fe}^{n+}$  首先形成  $\text{Fe}(\text{OH})_n$ , 然后  $\text{Fe}(\text{OH})_n$  通过化学键与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  结合,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  再与溶出的新鲜  $\text{Fe}^{n+}$  结合. 这种层层结合实现对磷的混凝. 随着电混凝时间的延长, 溶出的  $\text{Fe}^{n+}$  也越多. 但由于超声的作用, 部分吸附在絮状体外层的磷可能被解析下来.

正交试验结果还表明, 极间距对磷的去除率影响最小. 极间距为 2cm 时, 磷的去除率相对较高. 这是因为电极间距较小时由浓差极化作用产生的超电势比较大, 影响了电极反应速度. 极间距增大时, 超声的作用在一定程度上防止了化学电阻的增大, 从而使电解电压保持原有水平.

通过上述分析, 超声-电凝聚除磷的最优组合是极间距为 2cm, pH 为 7, 电混凝时间为 4min, 磷初始浓度为  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 将选出的最佳工艺条件进行验证实验, 结果显示磷的去除率达到 99.96%.

4.2 除磷机理分析及动力学分析

超声-电凝聚除磷的机理分析: 将铁电极置于含磷废水中, 通以直流电, 铁阳极发生电化学反应, 溶出  $\text{Fe}^{2+}$  离子并在水中水解, 形成具有很高吸附活性的铁络合离子,  $\text{PO}_4^{3-}$  作为配体与水合铁离子结合, 发生混凝或絮凝作用. 一部分  $\text{Fe}^{2+}$  被  $\text{O}_2$  和水中的溶解氧氧化生成  $\text{Fe}^{3+}$ , 水中的磷酸盐和  $\text{Fe}^{3+}$  反应生成难溶的  $\text{FePO}_4$  从而被去除. 与化学混凝相比, 电凝聚法不投加阴离子, 电解产生的铁离子活性高、水解能力强. 电凝聚过程中, 金属阳离子是不断增加的, 所产生的氢氧化物比化学混凝法产生的氢氧化物

具有更强的吸附能力. 在同一条件下, 电凝聚所需的金属阳离子剂量比药剂法所需剂量少得多, 因而产生的沉渣少.

超声辅助的作用: 由于超声波的空化作用和微流效应产生新的电极表面, 它不仅提高了铁的溶出率, 也可以防止气泡附着在电极表面, 从而促使污染物上浮. 气泡的作用主要是对溶液的搅拌和对电流的阻碍. 附在电极上的或在电极附近的氢气和氧气以及在电极表面的聚合物薄膜会在电极间产生电阻. 超声能破坏聚合物薄膜以及气泡从而降低阻抗, 在电极表面发生更多的电化学反应, 产生更多胶体物质和气泡. 所以超声辅助有利于电凝聚除磷.

此外, 电极反应产生较强的电化学氧化作用, 能使废水中的有机物氧化分解. 超声辅助对水中有机物也有一定的降解效果, 特别是难降解有机物. 同时, 超声波与电凝聚气浮都产生微气泡, 能有效地去除废水中的悬浮颗粒物. 因此, 对于复杂水质下的含磷废水, 超声-电凝聚除磷也具有良好的效果.

对超声-电凝聚除磷进行动力学分析, 发现磷的去除率及剩余磷浓度与电混凝时间之间存在一定关系. 超声-电混凝 1min 后, 磷的去除率达到 28.90%, 剩余磷浓度为  $35.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 超声-电混凝 2min 后, 磷的去除率达到 57.57%, 剩余磷浓度为  $21.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 超声-电混凝 3min 后, 磷的去除率达到 87.05%, 剩余磷浓度为  $6.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 电解时间为 4min 时, 磷的去除率达到 95% 以上, 剩余磷浓度为  $1.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 经线性回归可知, 电解时间 ( $T$ ) 与磷的去除率 ( $R$ ) 符合关系式:

$$R = k_1 T \quad (1)$$

$$\text{d}R/\text{d}T = k_1 \quad (2)$$

式中,  $k_1$  为比例系数  $k_1 = 0.289$ .

时间 ( $T$ ) 与剩余磷浓度 ( $C$ ) 的关系符合回归式:

$$C = C_0 + k_2 T \quad (3)$$

式中,  $C_0$  为初始磷浓度,  $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $k_2$  为反应速率常数  $k_2 = -14.42$ .

将式(3)微分得

$$\text{d}C/\text{d}T = k_2 \quad (4)$$

由式(2)和(4)可知, 超声-电凝聚除磷技术符合零级反应规律.  $k_1$ 、 $k_2$  均与电极反应速率、超声功率等因素有关.

### 4.3 能耗分析

电凝聚除磷的能量消耗可以用方程式(5)计算:

$$E = \int I \times V \text{d}t = V \times I_{\text{avg}} \times t = V \times Q \quad (5)$$

式中,  $V$  是电压, 超声辅助电凝聚除磷电压为 6V, 磁力搅拌电凝聚除磷电压为 8V.  $I$  是电流, 实验中为 0.4A.  $I_{\text{avg}}$  是总平均电流,  $t$  为电混凝时间,  $Q$  为电量. 超声-电凝聚除磷和磁力搅拌电凝聚除磷的单位磷能量消耗随时间变化曲线如图 4 所示.

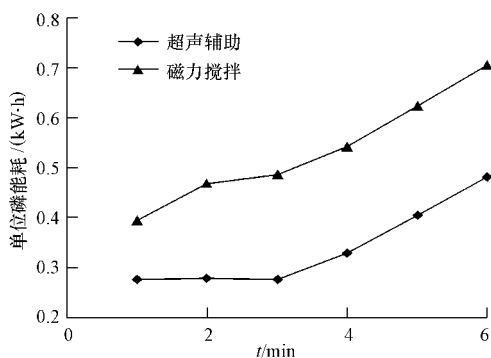


图 4 单位磷能耗随时间变化曲线

Fig. 4 Typical unit energy consumption of phosphorus with time

从图 4 中可以看出, 超声-电凝聚除磷所消耗能量低于磁力搅拌电凝聚除磷. 超声-电凝聚除磷的单位磷能耗在前 3min 基本保持不变, 3min 后呈近似线性上升. 超声-电混凝 4min 时磷的去除率达到 95% 以上, 所以从经济角度考虑, 超声-电混凝时间应保持在 4min 左右.

### 5 结论 (Conclusions)

1) 超声-电凝聚除磷快速、高效, 超声-电混凝时间为 4min 时, 磷的去除率达到 99.90%.

2) 超声-电凝聚除磷的影响因素的主次关系依次为 pH、磷初始浓度、电混凝时间、极间距. 极间距为 2cm、pH 为 7、电混凝时间为 3min、磷初始浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 磷的去除率达到 99.60%.

3) 机理分析和能耗分析表明, 超声有助于电凝聚除磷.

4) 动力学分析表明, 超声-电凝聚除磷符合零级反应规律.

责任作者简介: 薛建军 (1958—), 男, 南京航空航天大学教授, 主要从事环境污染与防治方面的研究. E-mail: jjxue@nuaa.edu.cn.

## 参考文献 (References):

- 冯爽,孔海南,褚春风,等. 2003. 电絮凝法去除二级处理出水中的磷 [J]. 中国给水排水, 19(1):52—54
- Feng S, Kong H N, Zhu C F, *et al.* 2003. Electro-coagulation process for phosphorus removal from secondary effluent [J]. China Water & Wastewater, 19(1):52—54 (in Chinese)
- 李舒渊,黄霞,梁鹏. 2007. 铁阳极电凝聚法除磷条件初探 [J]. 给水排水, 33(21):94—98
- Li S Y, Huang X, Liang P. 2007. Research of phosphorus removal using electro-coagulation with iron anode [J]. Water & Wastewater Engineering, 33(21):94—98 (in Chinese)
- Nihal B, Hilal A, Hatice I. 2004. Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation [J]. Journal of Hazardous Materials, 106(2):101—105
- Şahset İ, Yalçın Ş Y, Vahdettin T. 2006. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes [J]. Separation and Purification Technology, 52(2):394—401
- Wang C H, Chou L W, Kuo Y M. 2009. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation [J]. Journal of Hazardous Materials, 164(1):81—86
- 张惠灵,李良华,伊江明. 2005. 电凝聚除磷及动力学分析 [J]. 环境科学与技术, 28(3):57—61
- Zhang H L, Li L H, Yi J M. 2005. Removal of phosphorus by electro-coagulation and dynamic analysis [J]. Environmental Science and Technology, 28(3):57—61 (in Chinese)