



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202305107 中图分类号 X703 文献标识码 A

杨露婷, 刘勇. 铁炭原电池反应器净化高盐废水初探[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3577-3583. [YANG Luting, LIU Yong. First exploration on the purification of high salinity wastewater by iron-carbon primary battery reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3577-3583.]

铁炭原电池反应器净化高盐废水初探

杨露婷, 刘勇[✉]

天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350

摘要 利用铁、炭间接电偶腐蚀原理, 设计了铁炭原电池反应器。围绕该反应器对高盐废水总有机碳 (TOC) 的净化性能、操作模式 (间歇、连续与半连续) 以及影响因素等方面进行了研究。结果表明: 铁炭原电池反应器的铁室具有良好的还原性, 炭室具有良好的氧化性, 高盐废水有机物的去除效果显著; 反应器的半连续操作模式对高盐废水有机物去除效果最佳; 半连续模式下的较佳操作条件为: 固液比为 15%, pH=1.7, 流量为 1.0 mL·min⁻¹。在较佳操作条件下, 铁室对废水 TOC 的去除率可达 98.7% 以上, 而炭室对废水 TOC 的去除率可达 99.1% 以上。

关键词 废水; 铁炭原电池; 反应器; 净化; 有机碳

铁炭微电解具有操作简单、条件温和的特点而被广泛用于废水净化领域。王宇峰等^[1] 等利用铁炭微电解预处理高盐废水, 其 COD 去除率约为 61.2%。SUN 等^[2] 和赖波等^[3] 分别利用铁炭微电解净化工业废水, 废水 TOC 的去除率分别约为 55.3% 和 52.6%。由于铁、炭材料处于混合状态, 曝气条件下铁材料容易发生钝化、板结, 而且氢氧化物会包覆在活性炭的表面, 影响活性炭的导电性能, 并降低活性炭比表面积, 最终致使传统铁炭微电解的污水净化能力下降, 同时电偶腐蚀生成的 Fe²⁺ 容易被氧化为 Fe³⁺, 而 Fe³⁺ 则会进一步消化 Fe⁰, 导致废水处理的铁泥量大和成本增加等问题^[4-7]。

利用铁、炭之间的电势差, 通过形成化学原电池来实现废水污染物的净化与资源回收的研究目前较为稀少。YING 等^[8] 在 2 个极室内分别放置铁电极和炭电极, 以 Na₂SO₄ 为电解质, 采用盐桥方式形成化学原电池, 考察了铁电极和炭电极在去除 2,4-二氯苯酚的作用机制, 但该研究的出发点仍在于探究传统铁炭微电解中的铁电极和炭电极在污染物净化中的作用。LAI 等^[9] 以高纯度铁板作为阳极, 炭材料作为阴极, 并通过质子膜将两室隔开, 获得了 98% 的废水磷回收率。针对模拟烟气的同步脱硫、脱硝、脱碳, 本课题组前期采用铁炭双池原电池反应器进行了实验研究, 结果表明, 铁炭原电池反应器的脱硫、脱硝、脱碳率分别高达 99%、85% 和约 50%^[10]。

相对于传统的铁炭微电解, 铁炭原电池反应器的铁、炭相对独立地在各自的反应极室中, 铁室中不曝气, 而炭室曝气。这样不仅可以避免传统铁炭微电解的铁材料消耗量大、铁泥多的问题, 同时避免了铁材料的钝化、板结以及净化效率较低等问题, 而且铁室和炭室各自相对独立地净化污染物, 该原电池反应器具有更多的污染物净化工艺路线选择。为此, 本研究考察了铁炭原电池反应器在高盐废水有机物的净化效果, 并进一步探究了操作模式 (间隙、半连续和连续) 以及影响因素对高盐废水有机物去除的影响规律。

1 材料与方法

1.1 实验原料

本研究所用废水为国内某煤化工生产企业的反渗透浓缩后的高盐废水。高盐废水的 pH 为 1.70, 硫酸

收稿日期: 2023-05-27; 录用日期: 2023-09-26

第一作者: 杨露婷 (1999—), 男, 硕士研究生, 15630102106@163.com; ✉通信作者: 刘勇 (1973—), 男, 博士, 副教授, lytju@tju.edu.cn

根离子的质量浓度为 $13\ 100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氯离子的质量浓度为 $79\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 总溶解性固体 (TDS) 含量为 $16\ 8000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 总有机碳 (TOC) 含量为 $990\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 耗氧有机污染物的浓度 (以 COD 计) 为 $5\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验中所使用的铁粉、活性炭粉末和盐酸均为分析纯。该高盐废水中的主要无机盐分别为 NaCl 和 Na_2SO_4 。

1.2 实验装置

图 1 为铁炭原电池反应器示意图。铁室与炭室通过阴离子膜 (FAA-3-20, Fumasep) 分隔。铁室内放置有铁粉和铁电极 ($\phi=4\ \text{mm}\times 13\ \text{mm}$)。铁室外侧从上至下设有循环进水口、循环出水口、废水进水口和废水出水口。循环泵型号为 HD-602。铁室顶部密封。炭室内放置有活性炭粉末和石墨电极 ($\phi=6\ \text{mm}\times 6\ \text{mm}$), 外侧从上至下设有废水进水口和废水出水口。炭室曝气, 曝气泵为 DP-160S。铁电极和石墨电极均先各自采用导线连接后, 再通过一根导线把铁电极和石墨电极进行连接。

1.3 实验方法

反应器净化性能评价设计了 4 组实验。实验 A 断开导线, 实验 B 和实验 C 均连接导线。实验 D 为传统铁炭微电解。实验 A、B、C 和 D 的铁粉均为新鲜铁粉, 实验 A、B、D 的活性炭为新鲜原料, 实验 C 的活性炭为实验 B 用过的活性炭。4 组实验中的铁粉、活性炭质量比均为 1:1, 铁粉和活性炭质量均为 $54\ \text{g}$ 。实验 A、B、C、D 均为半连续操作模式。实验 A、B、C 的铁室和炭室各自的进料流量均为 $1.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 实验 D 的进水流量 $2.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。实验 A、B、C 的铁室和炭室的初始废水体积均为 $300\ \text{mL}$, 而实验 D 的初始废水体积为 $600\ \text{mL}$ 。4 组实验处理的总废水体积和净化时间均相同。

操作模式的影响实验。间歇模式, 铁室和炭室内分别加入 $600\ \text{mL}$ 废水, 关闭所有进水口和出水口。半连续模式, 前 $0.5\ \text{h}$ 内分别向铁室和炭室加入 $300\ \text{mL}$ 废水, 随后以 $1.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度向铁室和炭室内各自加入废水。间隙以及半连续模式下, 铁室和炭室被离子隔膜完全隔离。连续模式, 铁室和炭室的初始废水体积分别为 $600\ \text{mL}$ 和 $300\ \text{mL}$, 调节阴离子膜的安装高度以实现铁室废水自动流入炭室。连续操作模式下, 废水由铁室进水口进入, 随后越过离子膜顶部流入炭室, 随后从炭室下部的出水口流出。铁室进水流量与炭室出水流量均为 $1.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。本研究中的铁粉和活性炭用量均按照初始废水质量的 15% 投加。

操作因素的影响实验。在半连续操作模式下分别考察固液比 (铁粉或活性炭粉末与初始废水的质量百分比)、废水 pH 以及废水流量对有机物净化的影响。固液比影响实验: 在初始 pH 为 1.70、进水流量为 $1.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 设置固液比分别为 5%、10% 和 15%。废水 pH 的影响实验: 在固液比为 15%、进水流量为 $1.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, pH 分别设为 1.00、1.30 和 1.70。进水流量的影响: 在固液比为 15%、pH 为 1.70 的条件下, 设置流量分别为 0.3、0.6 和 $1.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。以上实验中铁粉与活性炭质量比均为 1:1。本研究中实验时间均为 $5\ \text{h}$, 铁室的循环泵和炭室的曝气泵均常开, 曝气流量和废水循环流量固定为 $3.0\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4 分析方法

实验过程中每 $15\ \text{min}$ 记录 1 次铁室和炭室的氧化还原电位 (oxidation-reduction potential, ORP)、pH 和电流 (I)。每 $1\ \text{h}$ 取水样进行有机物含量分析。ORP (ORP 分析仪, 型号 SX630, Labsen) 和 pH (pH 计, Phb-4, 雷磁) 均测定溶液中部位位置。水样从溶液中部位位置采取。万用表 (DEM11, DELIXI ELECTRIC) 测定电流。

废水有机物含量用 TOC 表示。TOC 采用总有机碳分析仪 (TOC-VCPH, 岛津, 日本) 测定。TOC 去除率根据式 (1) 进行计算。

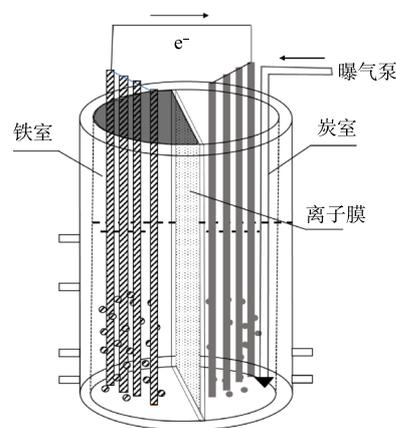


图 1 铁炭原电池反应器示意图

Fig. 1 Diagram of iron carbon primary cell reactor

$$\eta = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中： η 为 TOC 去除率，%； C_t 和 C_0 分别为 TOC 采样质量浓度和初始质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 反应器净化性能及原理分析

1) 反应器净化性能分析。由图 2(a) 可见，在 5 h 内，实验 A 的炭室 ORP 由 20.3 mV 逐步升至 30.2 mV，铁室 ORP 则由 -108.2 mV 下降至 -136.6 mV；实验 B 的炭室 ORP 则由 167.2 mV 上升至 188.9 mV，铁室 ORP 由 -167.3 mV 降至 -188.9 mV；实验 C 的铁室 ORP 和炭室 ORP 与实验 B 的结果基本一致；实验 D 的 ORP 则基本在 -100 mV 附近。ORP 检测结果表明，单纯铁粉环境下的 ORP 要比微电解下的 ORP 更负，而原电池反应器的铁室 ORP 则明显更负，说明原电池铁室的还原性比单纯的铁粉以及微电解的还原性更强；导线断开时的炭室 ORP 比原电池的炭室的 ORP 小，说明原电池的炭室的氧化性更强。由 ORP 可见，原电池的铁室具有更为显著的还原性，而炭室具有明显的氧化性。显然，该现象有利用铁炭原电池反应器对高盐废水中有机物的净化。图 2(b) 为电流变化情况。可见，实验 A 和 D 无电流，实验 B 和 C 有电流。实验 B 和实验 C 的电流数值及其变化趋势相似，初期电流约为 1.26 mA，5 h 后升至 1.37 mA，电流在前 3 h 上升较为明显，随后电流趋于稳定。

图 2(c) 为 pH 的变化趋势。可见，在 5 h 内，实验 A 的铁室废水 pH 由 1.70 升至 5.33，炭室废水 pH 基本稳定在 1.70 附近；实验 B 中铁室和炭室的 pH 由初期的 1.70 分别升高至结束时的 7.23 和 7.74；实验 C 铁室和炭室的 pH 由初始的 1.70 分别升高至结束时的 7.68 和 7.56；实验 D 的 pH 由初期的 1.70 升高至 4.70，且其 pH 在前 135 min 变化较为明显，随后 pH 变化缓慢。废水净化过程中 pH 变化幅度从大到小

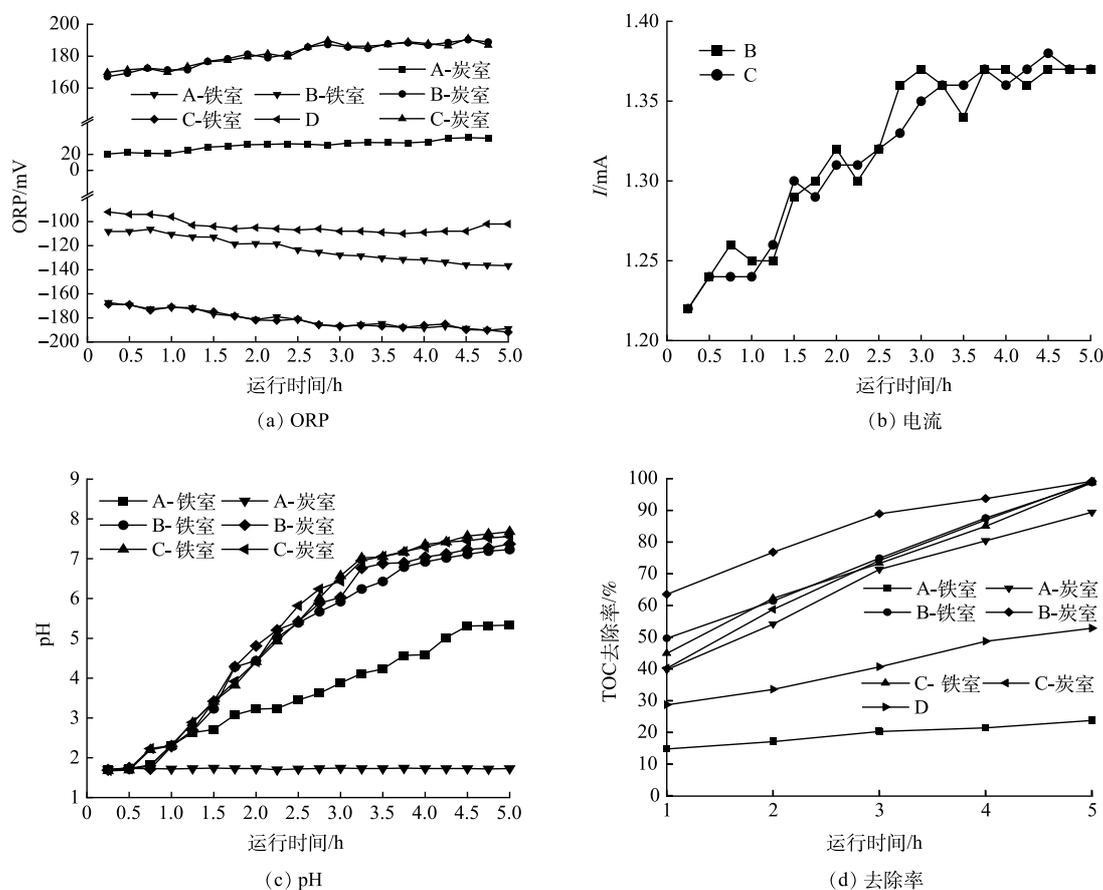


图 2 监测数据随时间的变化趋势

Fig. 2 Trend of monitoring data over time

的顺序为原电池反应器的铁室和炭室>单纯铁粉处理>铁炭微电解以及活性炭吸附过程。废水中 pH 的变化表明这 4 组实验在有机物净化之间的差异性。铁炭微电解过程中废水 pH 在前 135 min 升高明显, 但随后变化缓慢, 其原因可能与铁粉的表面钝化有关。单纯铁粉处理过程中的铁粉仅发生酸腐蚀作用, 但由于没有曝气, 因此, 铁粉表面的钝化现象比铁炭微电解的要弱, 因此, pH 呈现不断上升的趋势。铁炭原电池反应器不仅避免了铁粉的钝化现象, 同时也保留了酸腐蚀与间接电偶腐蚀, 因此, 其废水的 pH 最高, 其最终的 pH 环境也有利于避免传统铁炭微电解的返色现象。

图 2(d) 为废水 TOC 去除率的 5 h 变化趋势。铁室和炭室中废水 TOC 去除率均随时间而增加。实验 A 的铁室的净化效果较差, 最终的 TOC 去除率仅为 23.8%; 而炭室对 TOC 的去除效果相对较好, TOC 去除率可达 89.4%。实验 B 中的铁室对 TOC 去除率约为 98.8%, 而炭室 TOC 去除率约为 99.2%。实验 C 中的铁室废水 TOC 去除率约为 98.7%, 而炭室废水 TOC 去除率约为 99.1%。实验 D 中 TOC 去除率约为 52.80%。比较 4 组实验中的 TOC 去除率可知, 铁炭原电池反应器对高盐废水中有机物净化效果较好, 远远优于单纯的铁粉处理效果, 也明显优于传统铁炭微电解 (实验 D) 效果, 也比单纯活性炭的吸附效果要好。由此可见, 铁炭原电池反应器对高盐废水有机物净化具有显著优势。比较实验 B 和 C 的炭室净化效果发现, 活性炭是否更换对 TOC 的净化效率影响较小。该现象表明活性炭在该原电池反应器中无需更换, 可以重复使用。

2) 反应器净化原理分析。依据铁水体系的 pH-电位相图^[11] 以及本课题组测定的铁电极电势^[10], 本研究中铁室不会出现 Fe^{3+} , 只有 Fe^{2+} 。本研究在实验结束后对铁室粉末固体进行分离、干燥、煅烧与称重。同时对煅烧粉末进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析, 发现粉末中只有铁粉和氧化铁 (图 3)。依据质量衡算, 铁室对单位体积高盐废水 5 h 处理所消耗的铁粉质量为 $6.4\sim 6.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。依据废水 pH 以及氢氧化亚铁溶度积, 理论分析铁室应该会生成氢氧化亚铁。根据文献^[10], 炭室电极电势可达 0.80 V 以上, 而氧气与氢离子生成双氧水的标准电极电势约为 0.68 V^[12], 显然, 炭室会产生双氧水。

综上所述, 本铁炭原电池反应器对高盐废水有机物的去除途径为: 铁室主要通过电化学氧化还原、铁单质的化学氧化还原^[13] 以及氢氧化亚铁吸附; 炭室主要通过电化学氧化还原、活性炭吸附以及双氧水化学氧化还原。

2.2 反应器操作模式对 TOC 去除率的影响

图 4(a) 和图 4(b) 为不同操作模式下铁室和炭室对废水 TOC 的去除率变化趋势。在 3 种模式下, 铁室

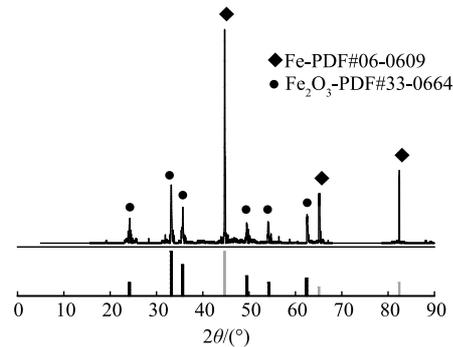


图 3 铁室中回收后粉末的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the recovered powder in iron chamber

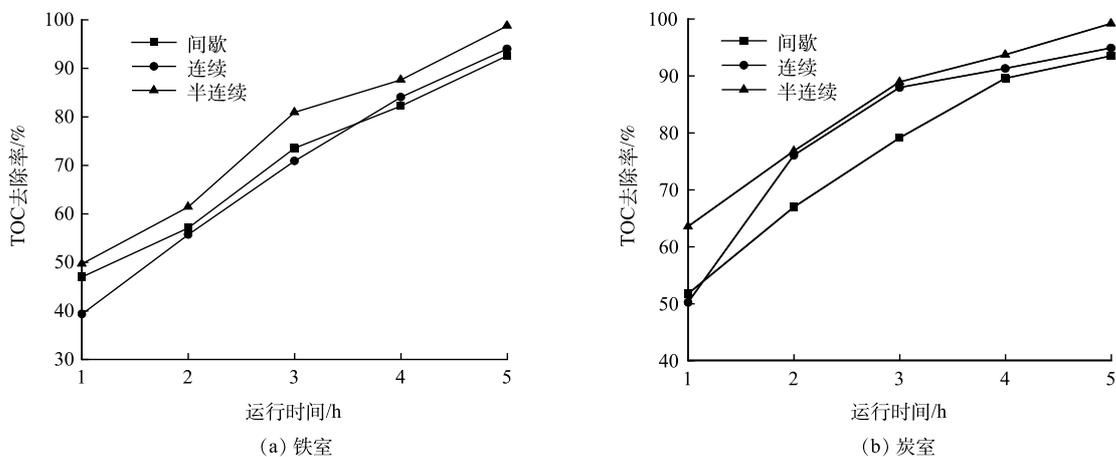


图 4 反应器运行模式对 TOC 去除率的影响

Fig. 4 Influence of reactor operation mode on TOC removal rate

和炭室中废水 TOC 去除率均逐渐上升。总体上,无论是铁室还是炭室,半连续操作模式下高盐废水 TOC 去除效率最高,间歇模式的净化效果相对要差一些。间歇模式、连续模式以及半连续模式下,5 h 后铁室废水 TOC 去除率分别为 92.6%、94.0% 和 98.8%,炭室废水 TOC 去除率分别为 93.5%、94.9% 和 99.2%。由此可见,铁炭原电池反应器的半连续操作模式为最佳模式。因此,后续实验中选择半连续操作模式,在此基础上考察固液比、废水 pH 以及废水流量对废水有机物净化的影响规律。

2.3 操作条件对 TOC 去除率的影响

1) 固液比的影响。图 5(a) 和图 5(b) 为不同固液比时铁室和炭室对废水 TOC 去除率的变化趋势。可见,铁室和炭室对废水 TOC 的去除率均随时间的增加而上升。铁室以及炭室对高盐废水中有有机物的去除效率随固液比增加而升高。在固液比分别为 5%、10% 和 15% 时,5 h 后铁室对废水 TOC 去除率分别为 93.2%、94.9% 和 98.8%,而炭室对废水 TOC 去除率分别为 96.1%、97.8% 和 99.2%。显然,高固液比有利于铁室和炭室对废水中 TOC 的去除。其原因是固液比的增加使得相同体积的废水中的单质铁和活性炭浓度上升,与铁电极和石墨电极的接触和碰撞概率更高,电化学反应场所扩大,电子转移数量增加,废水有机物的去除速率增加。因此,增加铁炭原电池反应器的固液比有利于提升对高盐废水中 TOC 的去除率。

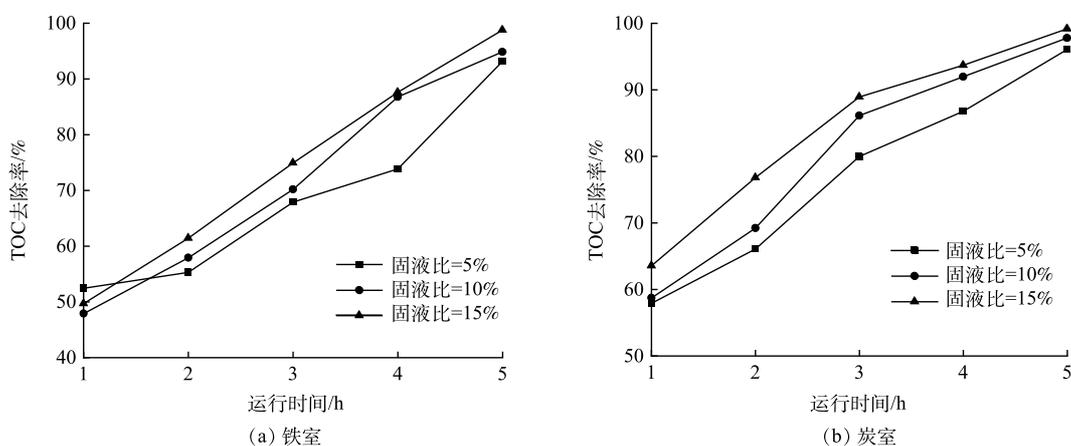


图 5 固液比对高盐废水有机物去除率的影响

Fig. 5 Influence of solid-liquid ratio on the removal rate of organic matter from high salinity wastewater

2) 初始 pH 的影响。图 6(a) 和图 6(b) 分别为 pH 对铁室和炭室废水 TOC 的去除率的影响趋势。3 种不同 pH 情况下,铁室和炭室中废水 TOC 的去除率均随时间延长而上升。总体上,前 4 h 时 pH 较低时的去除率曲线位于最上面,而 pH 较高时 TOC 去除率曲线位于下面。但 5 h 后,pH 对废水 TOC 的去除率影响不

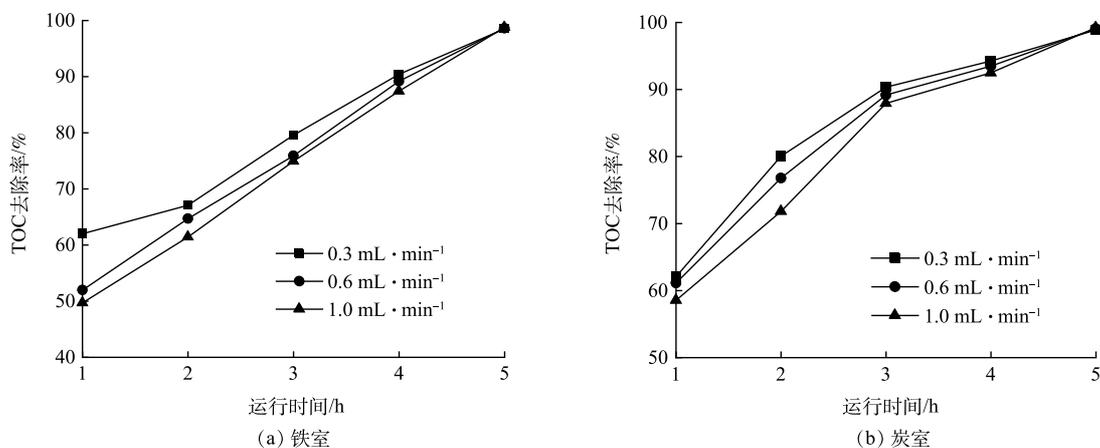


图 6 pH 对高盐废水有机物去除的影响

Fig. 6 Influence of pH on the removal of organic matter from high salinity wastewater

大。废水 pH 为 1.0、1.3 和 1.7 时, 5 h 后铁室对废水 TOC 去除率分别为 98.7%、98.8% 和 98.8%, 而炭室对废水 TOC 的去除率分别为 99.2%、99.0% 和 99.2%。废水 pH 会影响铁室和炭室的氧化还原性能和电极电位^[10], 最终影响废水中有机物的去除。依据废水 TOC 的去除效果, 选择原始废水 pH 为佳。

3) 进水流量的影响。图 7(a) 和图 7(b) 为进水流量对废水 TOC 的去除率的影响情况。总体上, 处理的前 4 h 无论是铁室还是炭室, 当废水流量较低时, 对应的 TOC 去除率要高一些。然而在 5 h 后则是废水流量较高时废水 TOC 去除率要稍高一些, 但差异性并不大。当流量为 0.3、0.6 和 1.0 mL·min⁻¹ 时, 5 h 后铁室废水 TOC 去除率分别为 98.5%、98.6% 和 98.8%, 炭室废水 TOC 去除率分别为 98.9% 和 99.1% 和 99.2%。TOC 去除率随流量变化的原因应该与物料流动状态、有机物负荷以及氢离子含量有关。依据废水有机物去除效率以及废水处理体积, 选择 1.0 mL·min⁻¹ 的为最佳流量。

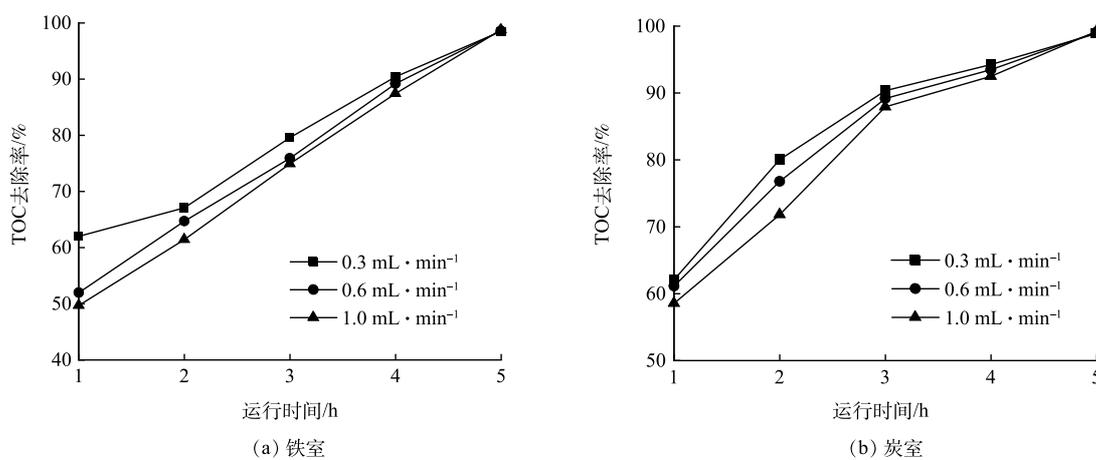


图7 废水进水流量对有机物去除的影响

Fig. 7 Influence of wastewater influent flow on organic matter removal

3 结论

1) 铁炭原电池反应器对于高盐废水有机物具有显著的净化效果, 其净化效率远高于单纯的铁粉处理, 明显优于传统铁炭微电解, 也优于活性炭吸附方法。

2) 铁室和炭室主要通过电化学氧化还原、吸附与化学氧化还原作用对高盐废水有机物进行去除。该反应器主要消耗铁粉, 而活性炭可重复使用。

3) 在固液比为 15%、pH 为 1.7、流量 1.0 mL·min⁻¹ 的较佳操作条件下, 铁炭原电池反应器的铁室和炭室的佳操作方式为半连续模式。

4) 在固液比为 15%、pH 为 1.7、流量 1.0 mL·min⁻¹ 操作条件下, 铁炭原电池反应器的铁室对高盐废水 TOC 的去除率可达 98.7% 以上, 而炭室对高盐废水 TOC 的去除率可达 99.1% 以上。

参考文献

- [1] 王宇峰, 俞言文, 杨尚源, 等. 铁碳微电解耦合芬顿高级氧化技术对高盐废水 COD 去除性能的影响研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 65-67.
- [2] SUN Y, GUO A, GE R, et al. Pre-treatment of centrifugal mother liquid in polyvinyl chloride production by iron-carbon microelectrolysis technique[J]. Environmental Science and Technology. 2014, 37(4): 139-144.
- [3] 赖波, 秦红科, 周岳溪, 等. 铁碳微电解预处理 ABS 凝聚干燥工段废水[J]. 环境科学, 2011, 32(4): 1055-1059.
- [4] ZHU Q S, GUO S H, GUO C M, et al. Stability of Fe-C micro-electrolysis and biological process in treating ultra-high concentration organic wastewater[J]. Chemical Engineering Journal. 2014, 255: 535-540.
- [5] WANG C W, LEI Z Y, LI J, et al. Operation mode of iron-carbon microelectrolysis pretreating high salinity pickle wastewater[J]. China Water & Wastewater. 2018, 34(15): 95-99.
- [6] ZHAO D M, SHI H X, XU G L, et al. Study on the pretreatment of p-fluoronitrobenzene wastewater by microelectrolysis[J]. Environmental Protection of Chemical Industry. 2002, 22(1): 15-18.
- [7] ZHANG W, CHEN L, CHEN H, et al. The effect of Fe⁰/Fe²⁺/Fe³⁺ on nitrobenzene degradation in the anaerobic sludge[J]. Journal of Hazard Materials. 2007, 143(1/2): 57-64.

- [8] YING D, PENG J, LI K, et al. Dual-cell reduction and group effect in an internal microelectrolysis reactor[J]. *Electrochimica Acta*. 2013, 89: 861-867.
- [9] LAI L L, LIU C, LIU M Y, et al. Condition optimization of iron-air fuel cell to treat phosphate-containing wastewater regarding sustainable development[J]. *Chemosphere*. 2023, 313: 137507.
- [10] 鲁浩. 铁碳双池法再生 NO 络合吸收液的规律研究[D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [11] 谢学军, 王浩, 邹品果, 等. 铁-水体系电位-pH 图与氧化性水工况的腐蚀控制[J]. *华北电力技术*. 2011, 13 (5): 23-25.
- [12] 李子轩, 王继全. 铁碳微电解技术及其在处理工业废水中的研究进展[J]. *建材世界*. 2020, 41 (4): 100-102.
- [13] PRIYADARSHINI A, KUMAR S P, GHOSAL A, et al. Stabilization of zero-valent iron for wastewater treatment: Challenges and future prospective[J]. *Materials Today: Proceedings*. 2022, 67: 1073-1079.

(责任编辑: 曲娜)

First exploration on the purification of high salinity wastewater by iron-carbon primary battery reactor

YANG Luting, LIU Yong*

School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China

*Corresponding author, E-mail: lytju@tju.edu.cn

Abstract An iron-carbon primary battery reactor has been designed in this study using the principle of indirect galvanic corrosion of iron and carbon. The purification performance, operation mode (batch mode, continuous mode and semi continuous mode) and influencing factors of the reactor removing total organic carbon (TOC) from high salinity wastewater were experimentally explored. The results show that for the iron-carbon primary battery reactor, its iron chamber had a good reducibility, its carbon chamber had a good oxidability, and the removal effect of organic matter in high salinity wastewater was significant; The semi continuous operation mode of the reactor had the best removal effect on organic matter in high salinity wastewater; Under the semi continuous operation mode, the optimal operating conditions were following: the solid-liquid ratio of 15%, pH=1.7, and the flow rate of 1.0 mL·min⁻¹. Under optimal operating conditions, TOC removal rate from wastewater by the iron chamber could reach over 98.7%, while TOC removal rate from wastewater by the carbon chamber could reach over 99.1%.

Keywords wastewater; iron-carbon primary battery; reactor; purification; organic carbon