



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104030405 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201410291046. 3

(22) 申请日 2014. 06. 25

(71) 申请人 中国地质大学(武汉)

地址 430074 湖北省武汉市洪山区鲁磨路
388 号

(72) 发明人 袁松虎 童曼

(74) 专利代理机构 武汉华旭知识产权事务所
42214

代理人 江钊芳

(51) Int. Cl.

C02F 1/46(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

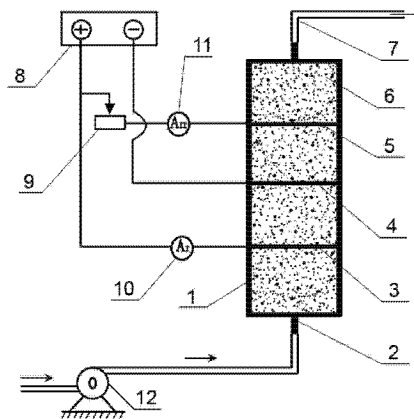
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种电化学强化砂滤罐除砷方法

(57) 摘要

本发明涉及一种电化学强化砂滤罐除砷方法,本方法为采用一套除砷装置,将电化学技术与传统的砂滤罐除砷技术相结合,即利用电化学技术中电极持续产生的铁氧化物,提高砂滤罐对砷的吸附容量,同时对除砷装置使用过程采用了定期反冲洗措施,装置经过反冲洗后可重新使用,实现长效地将地下水中的砷(III)氧化为砷(V)并吸附去除。本方法解决了传统砂滤罐使用寿命较短、更换砂滤料的困难等问题。本方法无需加入外源氧化剂,具有处理时间短、效率高、操作灵活、控制方便、维护简单和环境友好等特点,便于推广应用。



1. 一种电化学强化砂滤罐除砷方法,先构建除砷装置,包括设有进水口和净化水出口的砂滤罐,在砂滤罐内壁安装阳极和阴极,在砂滤罐内填充有空隙率为 0.3 ~ 0.5 的石英砂滤料;在砂滤罐外设置直流电源和电流表,在砂滤罐的进水口前端安装水泵;其特征在于:再按如下步骤操作:

步骤(1)、所述的砂滤罐内壁安装的阳极有二个,阴极有一个,在砂滤罐内进水口一侧横截面依次安装惰性导电材料制作的阳极 I,阴极和铁阳极,三个电极平行安装;直流电源为稳压直流电源,直流电源的正极有一路经电流表 I 连接阳极 I,还有一路经可变电阻和电流表 II 连接铁阳极,直流电源的负极接阴极;

步骤(2)、开启水泵,将含砷(III)地下水泵入砂滤罐中,同时开启直流电源向电极提供电流,调节阳极 I 与铁阳极的电流比为 1:1 ~ 3.4:1,用于调整电解产生的 O_2 和 Fe^{2+} 的供应量;

步骤(3)、含砷(III)地下水先通过阳极 I,被阳极 I 电解产生的氧气饱和,一部分砷(III)在阳极 I 表面被氧化成砷(V);随后含氧地下水流经阴极和铁阳极,在铁阳极产生的 Fe^{2+} 与水中溶解的 O_2 反应生成三价铁氧化物沉淀在石英砂滤料表面,水中剩余的砷(III)被 Fe^{2+} 氧化过程中生成的活性物种氧化成砷(V),砷(V)被三价铁氧化物吸附,净化后的水从净化水出口流出;

步骤(4)、监测水中总砷、砷(III)和 Fe^{2+} 的浓度,通过调节电流和/或进出水流速,控制修复效果和能耗优化;

步骤(5)、电化学强化砂滤罐除砷装置经过一段时间使用后:生成物中含有的三价铁氧化物会堵塞电极表面以及石英砂滤料之间的空隙,此时应定期停止向电极供电,对砂滤罐进行反冲洗;反冲洗时通过增大水流速,将三价铁氧化物冲洗出罐体后,再重新运转装置进行水处理。

2. 根据权利要求 1 所述的电化学强化砂滤罐除砷方法,其特征在于:步骤(1)所述的阳极 I 选用稳定性好的钛涂层电极,铁阳极选用普通铁材料制作的电极,阴极选用钛涂层电极;电极均采用网状结构,以利于水的流动和提高电流效率,电极水平截面与水容器内壁横截面形状和大小均相同。

3. 根据权利要求 1 所述的电化学强化砂滤罐除砷方法,其特征在于:步骤(4)所述的通过调节电流和/或流速控制修复效果和能耗优化,是根据监测净化水出口水中总砷、砷(III)和 Fe^{2+} 的浓度高低,对电流和/或水流速进行调节,其中:

若净化水出口水中砷(III)在总砷中的比例大于 20%或游离态 Fe^{2+} 浓度高于 $100 \mu g/L$ 时,则先在总电流保持不变的情况下提高阳极 I 的电流;

若提高阳极 I 的电流,使阳极 I 与铁阳极电流达到 3.4:1 上限后总砷或游离态 Fe^{2+} 浓度仍然高,则提高总电流;直至净化水出口水质达标;

在调整好总电流和两阳极电流分配比后,通过调节水流速至净化水出口水质达标。

一种电化学强化砂滤罐除砷方法

技术领域

[0001] 本发明属于砷污染地下水修复技术领域。具体地说是涉及一种电化学强化砂滤罐除砷方法。

背景技术

[0002] 砷污染地下水是全世界面临的共同难题,正威胁着至少 22 个国家和地区,其中以孟加拉、印度和中国最为严重。铁氧化物对砷具有优越的吸附性能,因而被广泛用作除砷吸附剂。家用砂滤罐是一种常用的地下水除砷技术,通常采用专业供应的表面涂覆铁氧化物的石英砂作为填料,当被抽出的含砷地下水流经装有涂覆铁氧化物的石英砂填料的罐体时,水中的砷在与填料接触的过程中被吸附于铁氧化物上而从水中去除,从而得到不含砷的安全出水。砂滤罐除砷装置具有小巧方便,随启随用的优点,因而被孟加拉等高砷地下水国家广泛用作家用式除砷装置。然而,由于铁氧化物的吸附容量有限,所以该种砂滤罐的使用寿命较短,需要在填料吸附饱和后重新更换填料,而涂铁石英砂填料需要由专业单位供应,所以更换填料具有一定的困难和经济负担。更值得关注的是该种砂滤罐存在无法实现三价砷氧化的不足。

[0003] 水体中的砷通常有 +3 和 +5 两种价态,砷在缺氧的地下水中主要以砷(III)形式存在,砷(III)的毒性远远高于砷(V)(60:1),且砷(III)电中性的分子结构(H_3AsO_3) 使其流动性更强,比具有阴离子结构的砷(V)(AsO_4^{3-}) 更容易从吸附剂上脱附。传统的砂滤罐除砷技术只能对砷进行吸附而无法实现对砷(III)的氧化,所以吸附后填料上的高毒性砷(III) 依然存在着处理与处置困难的问题,对环境仍有较大风险,而且涂铁石英砂吸附剂对三价砷的吸附能力远远小于对五价砷的吸附能力。

[0004] 在本发明前,本申请人也关注到了地下水中三价砷的污染,并向知识产权局提出了一种地下水中三价砷的电化学氧化方法的申请,公开了该方法为先构建电化学氧化装置,包括设有进水口和净化水出口的水容器,阴、阳电极,及外设的直流电源和水泵;由水泵将含砷的地下水泵入水容器中,通过直流电源向阴、阳两电极供电,调节通过阴、阳两电极的电流比控制砷(III)在阳极的氧化及电解水产生的氧气的速率,在阴极表面局部碱性条件下氧气被还原生成过氧化氢、将砷(III)氧化为砷(V),实现可控制地氧化地下水中砷(III)。该方法仅提供一种三价砷的氧化方法,氧化方式与本申请方法中不同,该方法也无法自动产生吸附剂将砷(V)从水中去除。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决上述现有技术存在的不足,而提供一种能高效地将砷(III)、砷(V)从水中吸附去除的电化学强化砂滤罐除砷方法,方法中采用添加既廉价易得又方便更换的铁阳极,使对砷的吸附效率更高,且除砷装置使用寿命长。

[0006] 为达到上述目的,本发明采取的解决方案是:提供一种电化学强化砂滤罐除砷方法,先构建除砷装置,包括设有进水口和净化水出口的砂滤罐,在砂滤罐内壁安装阳极和阴

极,在砂滤罐内填充有空隙率为 0.3~0.5 的石英砂滤料;在砂滤罐外设置直流电源和电流表,在砂滤罐的进水口前端安装水泵;再按如下步骤操作:

[0007] 步骤(1)、所述的砂滤罐内壁安装的阳极有二个,阴极有一个,在砂滤罐内进水口一侧横截面依次安装惰性导电材料制作的阳极 I,阴极和铁阳极,三个电极平行安装;直流电源为稳压直流电源,直流电源的正极有一路经电流表 I 连接阳极 I,还有一路经可变电阻和电流表 II 连接铁阳极,直流电源的负极接阴极;

[0008] 步骤(2)、开启水泵,将含砷(III)地下水泵入砂滤罐中,同时开启直流电源向电极提供电流,调节阳极 I 与铁阳极的电流比为 1:1~3.4:1,用于调整电解产生的 O_2 和 Fe^{2+} 的供应量;

[0009] 步骤(3)、含砷(III)地下水先通过阳极 I,被阳极 I 电解产生的氧气饱和,一部分砷(III)在阳极 I 表面被氧化成砷(V);随后含氧地下水流经阴极和铁阳极,在铁阳极产生的 Fe^{2+} 与水中溶解的 O_2 反应生成三价铁氧化物沉淀在石英砂滤料表面,水中剩余的砷(III)被 Fe^{2+} 氧化过程中生成的活性物种氧化成砷(V),砷(V)被三价铁氧化物吸附,净化后的水从净化水出口流出;

[0010] 步骤(4)、监测水中总砷、砷(III)和 Fe^{2+} 的浓度,通过调节电流和/或进出水流速,控制修复效果和能耗优化;

[0011] 步骤(5)、电化学强化砂滤罐除砷装置经过一段时间使用后:生成物中含有的三价铁氧化物会堵塞电极表面以及石英砂滤料之间的空隙,此时应定期停止向电极供电,对砂滤罐进行反冲洗;反冲洗时通过增大水流速,将三价铁氧化物冲洗出罐体后,再重新运转装置进行水处理。

[0012] 本发明中步骤(1)所述的阳极 I 选用稳定性好的钛涂层电极,铁阳极选用普通铁材料制作的电极,阴极选用钛涂层电极;电极均采用网状结构,以利于水的流动和提高电流效率,电极水平截面与水容器内壁横截面形状和大小均相同。

[0013] 步骤(4)所述的通过调节电流和/或流速控制修复效果和能耗优化,是根据监测净化水出口水中总砷、砷(III)和 Fe^{2+} 的浓度高低,对电流和/或水流速进行调节,其中:

[0014] 若净化水出口水中砷(III)在总砷中的比例大于 20%或游离态 Fe^{2+} 浓度高于 $100 \mu g/L$ 时,则先在总电流保持不变的情况下提高阳极 I 的电流;

[0015] 若提高阳极 I 的电流,使阳极 I 与铁阳极电流达到 3.4:1 上限后总砷或游离态 Fe^{2+} 浓度仍然高,则提高总电流;直至净化水出口水质达标;

[0016] 在调整好总电流和两阳极电流分配比后,通过调节水流速至净化水出口水质达标。

[0017] 本发明的方法通过采用一套除砷装置,在砂滤罐中安装三个电极,添加既廉价易得又方便更换的铁阳极,及选用廉价易得的石英砂作为砂滤罐中的基础滤料,将电化学技术与传统的砂滤罐除砷技术相结合,即利用电化学技术中铁阳极产生的 Fe^{2+} 和惰性阳极产生的 O_2 发生反应生成多孔三价铁氧化物吸附剂。由于电极能持续产生的铁氧化物,因此强化了砂滤罐铁氧化物的吸附容量,同时在除砷装置使用过程中采用了定期反冲洗措施,装置经过反冲洗后可重新使用,实现长效地将地下水中的砷(III)氧化为砷(V)并从水中吸附去除,除砷效果好。本方法解决了传统砂滤罐砂滤料使用寿命较短,更换砂滤料的困难及需要成本等问题,又能将砷(V)从水中吸附去除。

[0018] 本发明的方法与传统的砂滤罐技术相比,具有以下有益效果:

[0019] 1、本发明的方法通过电化学技术产生的新生态三价铁氧化物,比传统砂滤罐中使用的铁氧化物具有更高的比表面积和更多的活性位点,因而吸附效率更高。

[0020] 2、本发明的方法使地下水中的砷(III)能直接被惰性阳极和 Fe^{2+} 氧化过程中生成的活性物种氧化成砷(V),在降低砷毒性的同时提高了砷与吸附剂的亲和力,大大减小了二次污染的风险。

[0021] 3、本发明的方法新生态的三价铁氧化物与石英砂的结合并不紧密,可通过反冲洗的方式去除,从而实现三价铁氧化物吸附剂的更替。因此,电化学强化砂滤罐的使用寿命取决于铁阳极的使用寿命,而铁阳极既廉价易得又方便更换,因而免除了传统砂滤罐除砷技术的砂滤料使用寿命短和更换困难的问题。

[0022] 4、本发明的方法中电化学产生的电场还具有杀菌消毒的作用,可以进一步提高出水的质量。

附图说明

[0023] 图1为本发明的方法中实验室模拟电化学强化砂滤罐除砷装置示意图。

[0024] 图2为本发明的方法中实验室模拟电化学强化砂滤罐的沿程除砷效果图。

[0025] 图3为本发明的方法中阳极I与铁阳极电流比的优化除砷效果图。

[0026] 图4为本发明的方法中实验室模拟电化学强化砂滤罐的除砷长效型效果图。

[0027] 图5为本发明的方法中家用电化学强化砂滤罐除砷装置示意图。

[0028] 上述图中:1-砂滤罐;2-进水口;3-阳极I;4-阴极;5-铁阳极;6-石英砂滤料;7-净化水出口;8-直流电源;9-变阻器;10-电流表I;11-电流表II;12-水泵。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的详述。

[0030] 实施例1:本发明提供一种在实验室模拟电化学强化砂滤罐除砷方法,先在实验室构建一个小型垂直的电化学强化砂滤罐装置,其结构如图1所示,将砂滤罐1作成内径5cm、高32cm的柱体,砂滤罐1设有进水口2和净化水出口7,砂滤罐1内壁安装有阴、阳电极,砂滤罐1内其余空间填充石英砂滤料6,在砂滤罐1罐壁中设置了取样孔P1~P6,以便对砂滤罐中的6个水位取样检测水中砷(III)和砷(V)的浓度;在砂滤罐1的外部设置直流电源8、变阻器9、电流表I 10、电流表II 11和用蠕动泵代替水泵12;再按如下步骤操作:

[0031] 步骤(1)、所述的砂滤罐1内壁安装的阳极有二个,阴极有一个,阳极I 3采用MMO钛涂层阳极、阴极4也采用MMO钛涂层阴极,铁阳极5采用普通铁材料制作的阳极,在砂滤罐1内进水口2一侧横截面依次安装阳极I 3,阴极4和铁阳极5,三个电极平行安装;三个电极中心间距均为5.9cm,三个电极均采用直径5cm、厚度1.7cm的圆形网状电极,网状电极有利于水的流动和提高电流效率。直流电源8为稳压直流电源,直流电源8的正极有一路经电流表I 10连接阳极I 3,还有一路经可变电阻9和电流表II 11连接铁阳极5,直流电源8的负极接阴极4;MMO阳极I 3和铁阳极5成并联线路。

[0032] 步骤(2)、进行模拟电化学强化砂滤罐除砷前,先配制2.5L含 $500\mu\text{g/L}$ 砷(III)的模拟地下水,并用通氮除氧方式模拟地下水的缺氧环境,初始溶解氧浓度为 0.5mg/L 以下。

开启蠕动泵将模拟地下水由底端进水口 2 打入柱状的砂滤罐 1 内,通电前先用 2 倍空隙体积 (PV) 的模拟地下水冲洗砂滤罐 1,处理过程地下水流入的水流速度控制在 4mL/min。

[0033] 步骤(3)、调节变阻器 9 控制 MMO 阳极 I 3 和铁阳极 5 上的电流分配比。模拟的地下水依次流经 MMO 阳极 I 3、MMO 阴极 4 和铁阳极 5,模拟的地下水首先通过 MMO 阳极 I 3 时被阳极 I 电解产生的氧气饱和,一部分砷 (III) 在此处被氧化成砷 (V),随后模拟的地下水流经 MMO 阴极 4 和铁阳极 5,在铁阳极 5 产生的 Fe^{2+} 与水中溶解的 O_2 反应生成三价铁氧化物,沉淀在铁阳极 5 上方的石英砂滤料 6 表面,水中剩余的砷 (III) 被 Fe^{2+} 氧化过程中生成的活性物种氧化成砷 (V),砷 (V) 被三价铁氧化物吸附,净化后的水从净化水出口 7 流出。

[0034] 步骤(4)、监测水中总砷、砷 (III) 和 Fe^{2+} 的浓度,在水处理过程中,通过设置的 P1 ~ P6 取样孔监测模拟的地下水中砷 (III) 和砷 (V) 的浓度,尤其是监测净化水出口 7 流出的水中总砷、砷 (III) 和 Fe^{2+} 的浓度。根据监测结果,通过调节总电流或电流分配比控制除砷效果和能耗优化。图 2 所示为本发明提供 20mA 总电流、在 MMO 阳极 I 3 电流 10mA,铁阳极电流 10mA,MMO 阳极 I 3 与铁阳极 5 电流比为 1:1,水流速为 4ml/min 时反应达到稳定后砂滤罐 1 沿程的除砷效果图。

[0035] 图 2 中 X 坐标为 P1 ~ P6 各取样口离砂滤罐 1 底端的距离 (cm),Y 坐标为各取样口中实测的砷 (III) 或砷 (V) 的浓度与初始浓度的比值。从图 2 中可明显看到,在该实验中砷 (III) 在 MMO 阳极 I 3 附近被全部氧化为砷 (V),而砷 (V) 在经过铁阳极 5 后被全部吸附,由此可见采用本电化学强化砂滤罐除砷方法具有很好的除砷效果。

[0036] 本实施例还进行了通过调节 MMO 阳极 I 3 与铁阳极电流比和进出水流速,控制修复效果和能耗优化的实验;参见图 3,当 MMO 阳极 I 3 电流稳定在 10mA 不变的状态下,调节铁阳极电流在 10 ~ 0mA 变化时,沿程砷 (III) 和砷 (V) 的浓度变化情况,从图 3 中 (a)、(b) 可以看出约 40% 的砷 (III) 在经过 MMO 阳极 I 3 后被氧化为砷 (V),当铁阳极 5 电流在 3 ~ 10mA 范围内变化时,砷 (III) 和砷 (V) 均在经过铁阳极反应区后被全部吸附,而当铁阳极电流为 0mA 时,即铁阳极断电,砷无法全被吸附,表明在装置中增设铁阳极确实起到强化砂滤罐除砷的效果,且当阳极 I 电流保持为 10mA 时,降低铁阳极电流至 3mA 既可以保证除砷效果又可以降低能耗。

[0037] 参见图 4,为 MMO 阳极 I 3 提供 10mA 电流和为铁阳极提供 3mA 电流,水流速为 4ml/min 时装置连续运行 10 天的除砷效果图,图 4 中的横坐标为运行天数,纵坐标为实测砷浓度与初始砷浓度的比值;其中砂滤罐 1 总体积和石英砂滤料 6 的空隙体积 (PV) 分别为 628mL 和 260mL,空隙率约 0.41。由图 4 可见该装置至少可以连续稳定的运行 10 天,净化水出水口 7 中始终检测不到砷,表明本发明的双阳极砂滤罐除砷装置具有较长的使用寿命,也表明本发明的电化学强化砂滤罐除砷方法具有优良的除砷的效果。

[0038] 步骤(5)、电化学强化砂滤罐除砷装置经过一段时间使用后:生成的三价铁氧化物会堵塞铁阳极 5 的表面以及与石英砂滤料 6 之间的空隙,此时应定期停止向电极供电,对砂滤罐 1 进行反冲洗;反冲洗时通过增大水流速,将三价铁氧化物反冲洗出砂滤罐罐体后,再重新运转装置进行水处理。

[0039] 实施例 2:本发明提供一种电化学强化砂滤罐除砷方法,本方法需要先构建一个电化学强化砂滤罐除砷装置,本实施例的装置适合家庭使用,其结构如图 5 所示,装置包括一个内径 30cm、高 100cm 的砂滤罐 1,砂滤罐 1 上设有进水口 2 和净化水出口 7,砂滤罐 1 的

内壁安装有电极,砂滤罐 1 内其余空间填充粒度为 0.5 ~ 1cm 的石英砂滤料 6,砂滤罐 1 总体积和石英砂间的空隙体积 (PV) 分别为 70L 和 35L,空隙率 0.5。在砂滤罐 1 的外部设置直流电源 8、变阻器 9、电流表 10、电流表 11 和水泵 12;再按如下步骤操作:

[0040] 步骤(1)、所述的砂滤罐 1 内壁安装的阳极有二个,阴极有一个,在砂滤罐 1 内进水口一侧横截面依次安装钛涂层阳极 I 3,钛涂层阴极 4 和铁阳极 5,三个电极均采用直径 30cm、厚度 1cm 的圆形网状电极,以利于水的流动和提高电流效率。三个电极平行安装,阳极 I 3 安装在距离砂滤罐 1 底部 35cm 处,三个电极的中心间距均为 15cm。直流电源 8 为稳压直流电源,直流电源 8 的正极有一路经电流表 I 10 连接阳极 I 3,还有一路经可变电阻 9 和电流表 II 12 连接铁阳极 5,直流电源 8 的负极接阴极 4。

[0041] 步骤(2)、开启水泵 12,将含砷 (III) 地下水用水泵 12 泵入砂滤罐 1 中,处理过程地下水流入的水流速度控制在 4L/min。同时开启直流电源 8 向电极提供电流,控制总电流为 2000mA,调节变阻器 9 使阳极 I 3 与铁阳极 5 的电流比为 3:1。

[0042] 步骤(3)、地下水首先通过阳极 I 3 时被阳极 I 3 电解产生的氧气饱和,一部分砷 (III) 在此处被氧化成砷 (V),随后地下水流经钛涂层阴极 4 和铁阳极 5,铁阳极 5 产生的 Fe^{2+} 与水中溶解的 O_2 反应生成三价铁氧化物沉淀在铁阳极上方的石英砂滤料 6 表面,水中剩余的砷 (III) 被 Fe^{2+} 氧化过程中生成的活性物种氧化成砷 (V),砷 (V) 被三价铁氧化物吸附,净化后的水从净化水出口 7 流出。

[0043] 步骤(4)、本实施例中的装置由于作为家庭使用,用户按照装置最优的电流比和进出水流速度的使用均可保持有良好的出水水质。

[0044] 步骤(5)、电化学强化砂滤罐除砷装置经过一段时间使用后,应定期观察装置中是否有生成物堵塞铁阳极 5 表面以及与石英砂滤料 6 之间的空隙,当肉眼可观察到有生成物堵塞时,停止向电极供电,对砂滤罐 1 进行反冲洗;反冲洗操作很简单,只需通过增大水流速,就可将含三价铁氧化物冲洗出罐体,然后再重新运转装置进行水处理。

[0045] 本发明的方法通过构建电化学强化砂滤罐除砷装置,产生附着于石英砂滤料上的铁氧化物吸附剂高效除砷,具有装置使用寿命长、易更换、二次污染低及杀菌消毒等优势。本发明的电化学强化砂滤罐除砷方法,尤其适合家庭使用,具有广阔的市场前景。

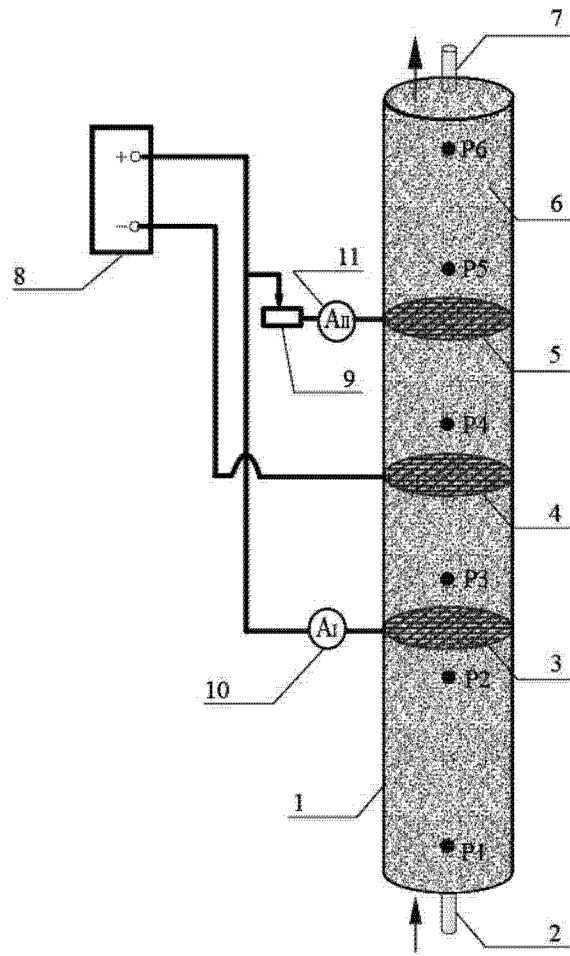


图 1

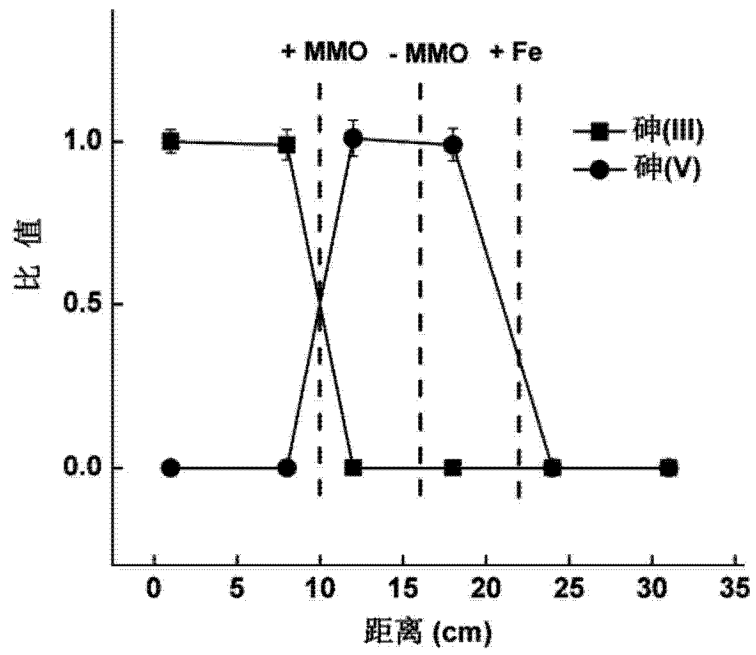


图 2

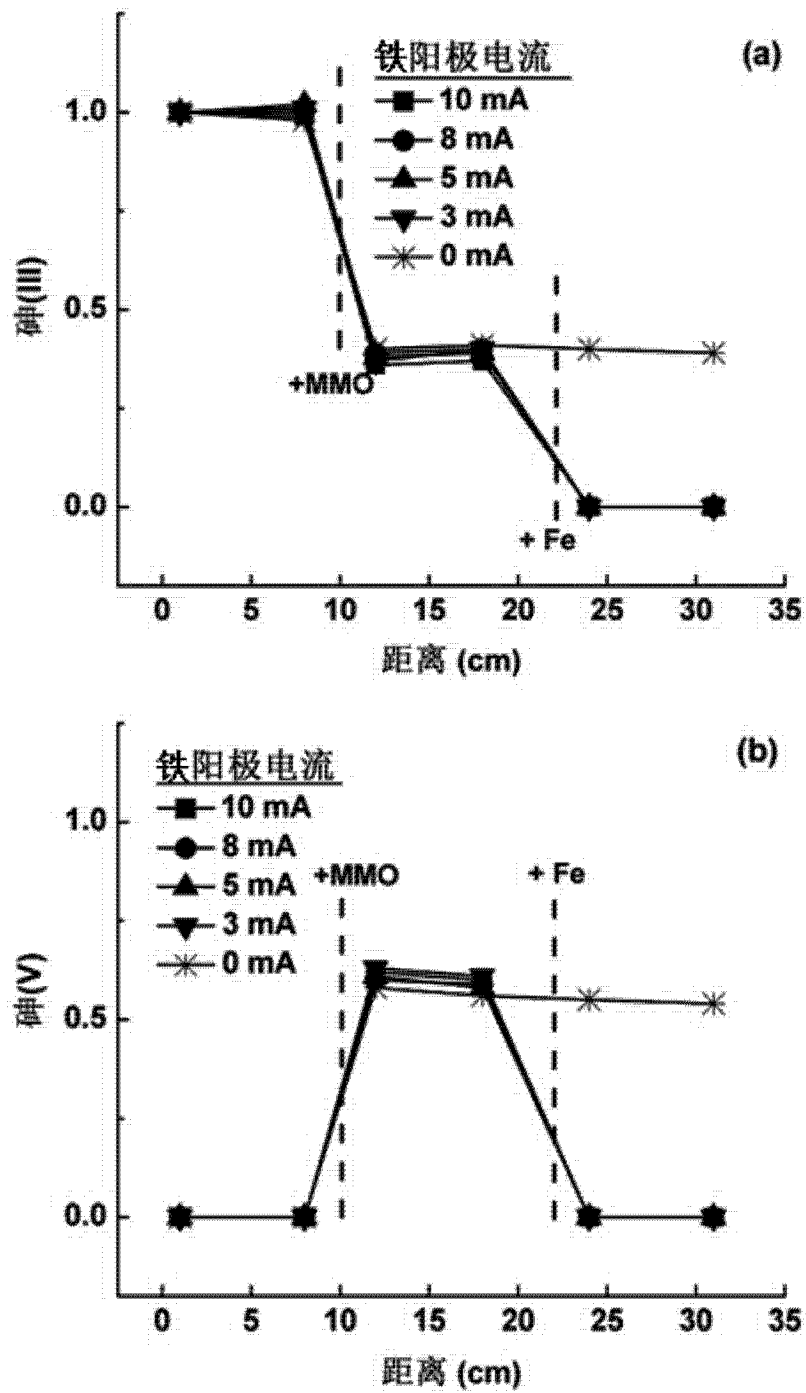


图 3

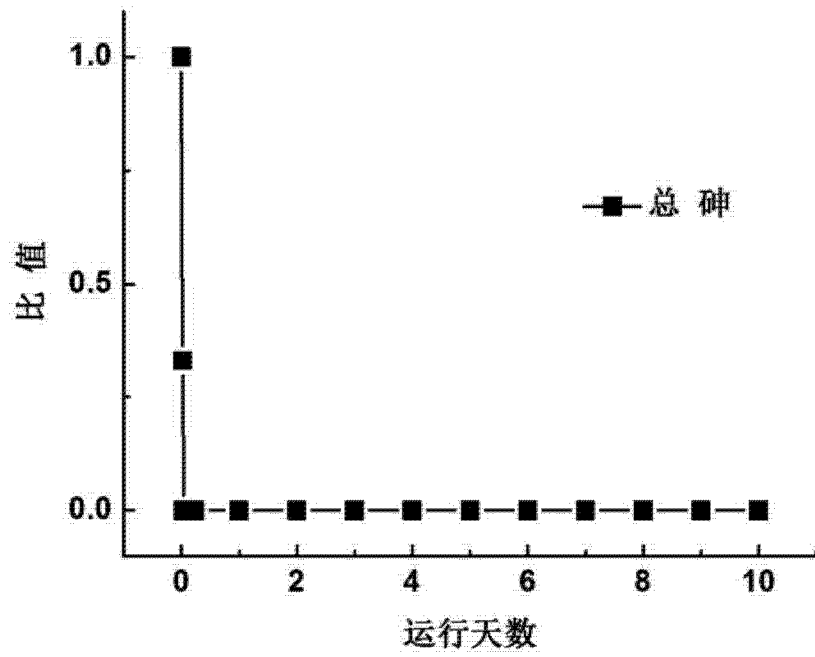


图 4

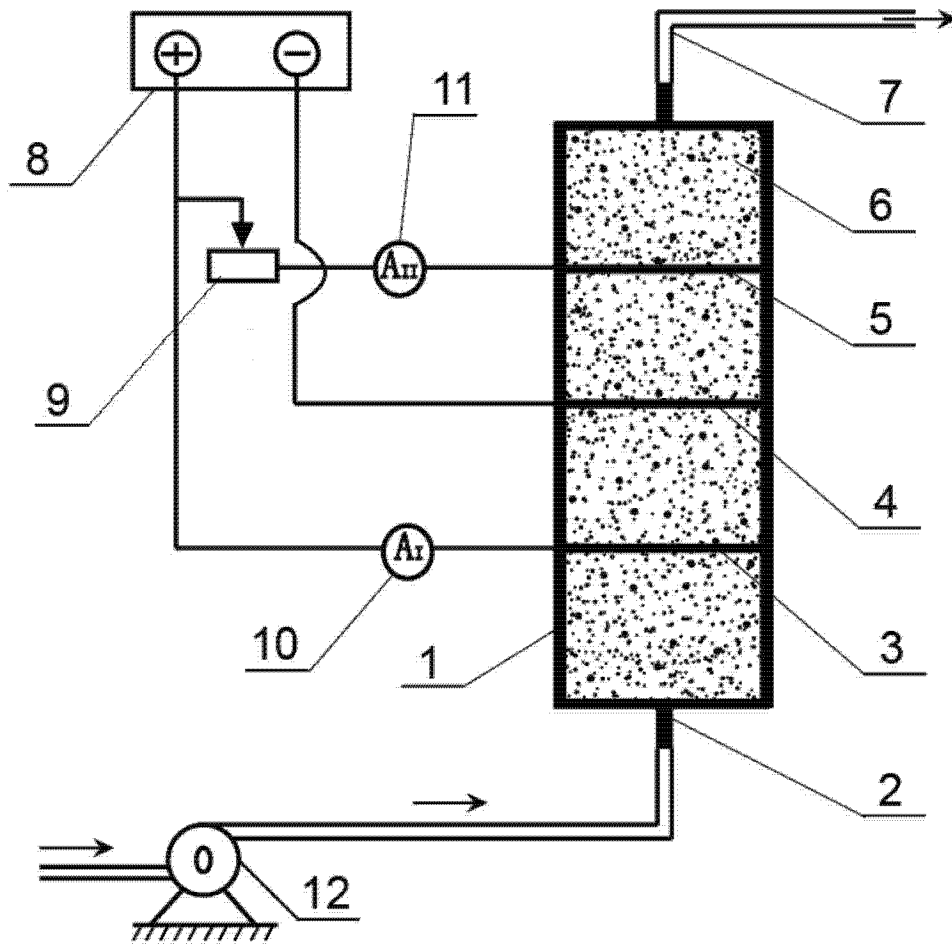


图 5