

低电流电絮凝法去除废水中重金属离子的研究

周好磊¹, 李少林¹, 魏宏斌¹, 盛一楠¹, 陈良才²

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海中耀环保实业有限公司, 上海 200092)

摘要: 以铁板为电极,通过间歇试验和连续流试验分析低电流电絮凝法去除重金属离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响因素及效果。结果表明,在电流密度为 0.42 A/dm^2 、电解时间为 10 min 、极板间距为 14 mm 、废水电导率为 1.0 mS/cm 、电絮凝反应器出水 pH 调节值为 8.5 条件下,对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除率分别达到 99.8% 、 98.6% 和 99.7% 以上,处理后该 3 种重金属离子的浓度均远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准。

关键词: 电絮凝; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Pb^{2+} ; 连续流试验

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)05-0085-04

Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Low Current Electrocoagulation Technology

ZHOU Hao-lei¹, LI Shao-lin¹, WEI Hong-bin¹, SHENG Yi-nan¹, CHEN Liang-cai²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Zhongyao Environmental Protection Industry Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

Abstract: Using the iron plate as electrode in batch experiment and continuous flow experiment, the influence factors and removal efficiency of heavy metals, including Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} , of the low current electrocoagulation technology were analyzed. Results showed that removal efficiencies of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} were 99.8% , 98.6% , 99.7% respectively, when the current density was 0.42 A/dm^2 , the time of the electrolytic treatment was 10 min , the distance between the electrode plates was 14 mm , the conductivity was 1.0 mS/cm , and adjusted value of effluent pH was 8.5 . Concentrations of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in effluent were much lower than the requirements in the national standard.

Key words: electrocoagulation; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Pb^{2+} ; continuous flow experiment

重金属废水具有毒性强、危害大等特点,直接排放会对环境安全构成重大威胁,因此必须采取有效方法对其进行处理。电絮凝法是指在外加电场作用下氧化可溶性阳极生成大量的金属阳离子,经过一系列水解聚合反应,生成具有吸附凝聚作用的多聚物,同时伴随着电解气浮和电解氧化还原的作用去除废水中的污染物^[1]。相对于传统重金属处理方法,电絮凝法具有结构简单、易自动化、产泥量少和无二次污染等优点^[2,3]。

但是当前电絮凝技术的电流密度大都在 1.0

A/dm^2 以上^[4,5],并且存在能耗高、运行费用大、易钝化、稳定性差等问题。因此,笔者采用低电流电絮凝法处理含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的混合模拟废水,考察低电流条件下电流密度、反应时间、极板间距和电絮凝出水 pH 值等对 3 种重金属离子去除效果及稳定性的影响。

1 材料与方法

1.1 废水水质

模拟某铜铅锌冶炼厂废水调节池中的冶炼废水,然后使用蒸馏水、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、无水 ZnCl_2 、无

水 PbNO_3 和浓盐酸配制 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 含量分别为 50、50、25 mg/L 的混合废水。

1.2 试验装置与方法

1.2.1 间歇试验

间歇试验装置如图 1 所示。电絮凝反应器的尺寸为 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$, 反应器内壁竖直布置若干等间距的极板卡槽, 两块尺寸为 $10\text{ cm} \times 9\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ 的铁电极平行插入不同的卡槽内, 从而调节极板间距。

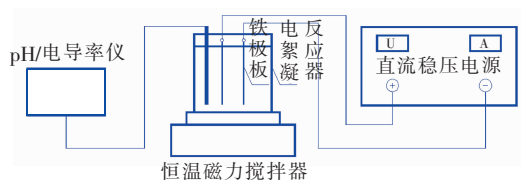


图1 间歇试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of batch experiment device

取 0.8 L 废水加入电絮凝反应器中, 设定磁力搅拌器转速为 300 r/min, 插入铁极板, 且其浸入面积为 72 cm^2 , 打开直流稳压电源, 设定电流、电压进行电絮凝反应。

1.2.2 连续流试验

连续流试验装置如图 2 所示。装置由原水池、蠕动泵、自制电絮凝反应器、沉淀槽、铁极板、2 台直流稳压电源、时间继电器、pH 计和电导率仪组成, 原水池容积为 500 L, 电絮凝反应器尺寸为 $16\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 13\text{ cm}$, 设计流速为 9.6 L/h, 4 块尺寸为 $9\text{ cm} \times 8\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ 铁极板平行插入反应器中。

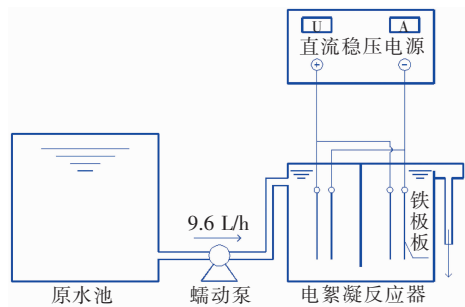


图2 连续流试验装置示意

Fig.2 Schematic diagram of continuous flow experiment device

在原水池中配制不同 pH 值的混合模拟废水, 投加 NaNO_3 调节废水电导率约为 1.0 mS/cm , 通过蠕动泵将废水导入电絮凝反应器中, 调节电流和电压, 并利用时间继电器定时自动更换电源的正负极,

在最优运行参数下连续运行电絮凝连续流装置。

1.2.3 水质分析仪器与方法

对上述反应装置的出水定时取样, 用 NaOH 调节 pH 值为 8.0, 加入适量 PAM 絮凝剂, 搅拌后沉淀 15 min, 然后取上清液进行水质分析, 每次试验重复 3 次。上清液中的重金属离子浓度通过电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 电流密度的影响

在电解时间为 10 min、极板间距为 14 mm 条件下, 考察电流密度对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响, 结果如图 3 所示。

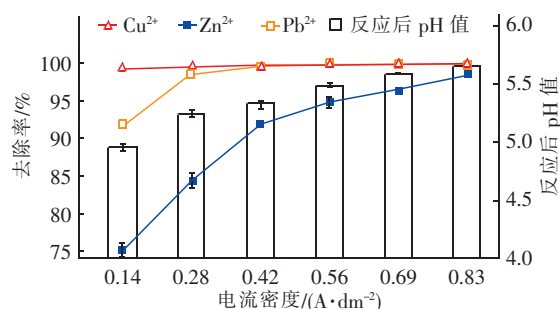


图3 电流密度对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig.3 Influence of current density on removal rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}

由图 3 可知, 同样电流密度下, Cu^{2+} 的去除率 $> \text{Pb}^{2+}$ 的去除率 $> \text{Zn}^{2+}$ 的去除率。对 Cu^{2+} 的去除率在电流密度为 0.14 A/dm^2 时达到 99% 以上, 继续增加电流密度对其影响不大。随着电流密度的增加, 对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率逐渐增大, 电流密度为 0.28 A/dm^2 时, 对 Pb^{2+} 的去除率达到 99%, 随后逐渐趋于稳定, 而此时对 Zn^{2+} 的去除率为 84%。电絮凝反应器的出水 pH 值随电流密度的增加而逐渐上升。分析原因, 增加电流密度可使更多新生态的 Fe^{3+} 和 OH^- 转移到废水中, 提高了废水的 pH 值和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体的形成速度, 且 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体可吸附金属离子及其氢氧化物, 从而实现对金属离子的去除。当电流密度过大时, 会使能耗和铁耗过大, 因此确定 0.42 A/dm^2 作为后续试验的电流密度。

2.2 电解时间的影响

在电流密度为 0.42 A/dm^2 、极板间距为 14 mm 条件下, 考察电解时间对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响, 结果如图 4 所示。可知, 3 种金属离子的去除率均随着电解时间的延长而增加, 最终达到稳定。

在相同的电解时间内,对3种重金属离子的去除率大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。3种重金属离子在前10 min均具有较快的去除速率,此后对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除率基本稳定。分析原因,电解时间的延长,使得反应器中产生了大量具有高效絮凝作用的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体,同时废水的 pH 值也快速升高,促进了3种金属离子与 OH^- 生成相应的氢氧化物沉淀。但由于过长的电解时间会增加能耗和设备的体积,因此确定后续试验的电解时间为10 min。

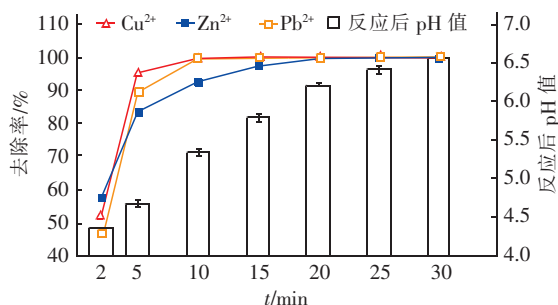


图4 电解时间对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 4 Influence of reaction time on removal rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}

2.3 极板间距的影响

极板间距大小直接影响极板间的电流和电压,且对能耗产生影响,而能耗是衡量经济成本的重要指标,其计算见式(1)^[6]。

$$E = \frac{UIT}{V} \quad (1)$$

式中, E 为处理单位体积模拟废水的耗电量, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$; U 为电极电压, V ; I 为电流, A ; T 为电解时间, h ; V 为模拟重金属废水的体积, L 。

在电流密度为 $0.42 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、电解时间为10 min条件下,考察极板间距对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响,结果如图5所示。

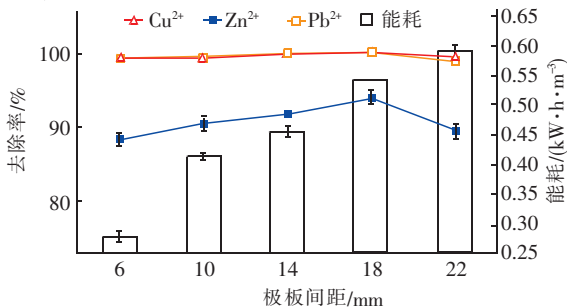


图5 极板间距对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 5 Influence of distance between electrode plates on removal rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}

由图5可知,随着极板间距的增大,能耗逐渐增加。极板间距对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除几乎没有影响,对 Zn^{2+} 的去除率略有影响,即极板间距从6 mm增加到18 mm时对 Zn^{2+} 的去除率有所增加。分析原因,减小极板间距有助于缩小反应器体积和降低能耗,但过小的间距易导致极板钝化等问题;而增大极板间距时,反应器的能耗又会增大。因此,确定后续试验的极板间距为14 mm。

2.4 电导率的影响

在电流密度为 $0.42 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、电解时间为10 min、极板间距为14 mm条件下,考察电导率对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响,结果如图6所示。

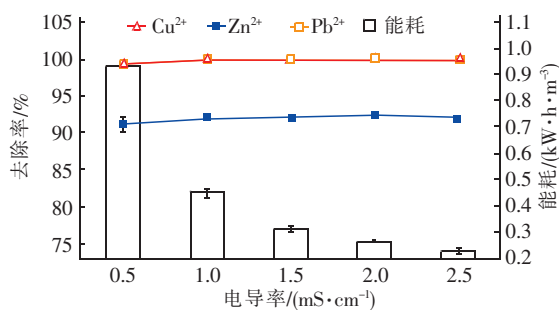


图6 电导率对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 6 Influence of conductivity on removal rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}

由图6可知,含盐量大于一定值后,废水电导率对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除率不会产生显著影响。但增加电导率可以增强溶液的导电能力,使反应器的能耗明显降低。由于电流密度和极板的有效面积不随电导率的增加而改变,因此阳极板的溶解速率也不变化,故对重金属离子的去除影响很小。因此,确定后续试验废水的电导率为 $1.0 \text{ mS}/\text{cm}$ 。

2.5 出水pH调节值的影响

在低电流条件下,电絮凝反应器出水 pH 值一般为5~6,仅需对其出水加碱调节 pH 值以使剩余的 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体,聚集沉淀废水中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} ,从而将重金属离子从中分离。当电流密度为 $0.42 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、极板间距为14 mm、电解时间为10 min时,考察电絮凝反应器出水 pH 调节值对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的沉淀分离效果的影响,结果如图7所示。可知,随着反应器出水 pH 值从6增加到10,对3种重金属离子的去除率均逐渐增大并趋于稳定。当 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 稳定去除率对应的 pH 调节值分别为8、9、8时,沉淀后相应的重金属离

子浓度分别为 0.08、0.6、0.07 mg/L,均低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准。综合考虑 3 种重金属离子的去除效果和碱的投加量等因素,确定电絮凝反应器出水 pH 调节值宜为 8.5。

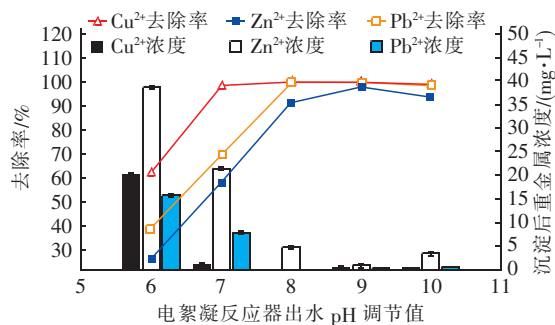


图7 电絮凝反应器出水 pH 调节值对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 7 Influence of pH adjusted value on removal rates of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}

2.6 连续流装置的处理效果

当电流密度为 0.42 A/dm^2 、电解时间为 10 min、极板间距为 14 mm、电絮凝反应器出水 pH 调节值为 8.5 时,考察不同废水 pH 值条件下低电流电絮凝连续流装置对重金属离子的去除效果,结果如图 8 所示。

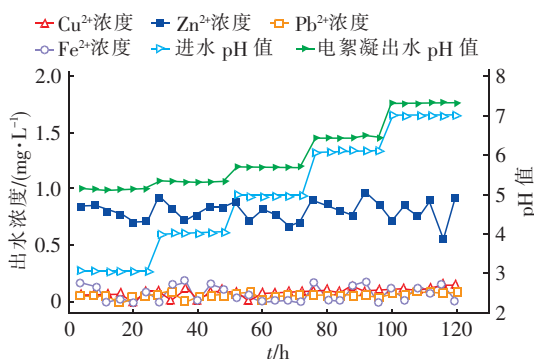


图8 低电流电絮凝连续流装置对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除效果

Fig. 8 Removal effect of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} by low current electrocoagulation continuous flow device

从图 8 可以看出,不同进水 pH 值条件下,低电流电絮凝连续流装置出水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的浓度均在 0.1 mg/L 以下, Zn^{2+} 的浓度在 0.7 mg/L 左右,处理效果稳定,均远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准规定的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的浓度限值。进水 pH 值对 3 种重金属的处理效果

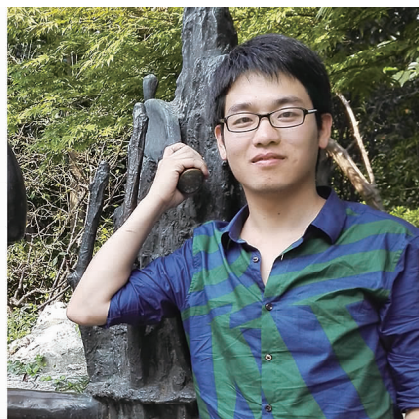
影响较小。

3 结论

电流密度为 0.42 A/dm^2 、电解时间为 10 min、极板间距为 14 mm、电絮凝反应器出水 pH 调节值为 8.5、废水电导率为 1.0 mS/cm 时,采用低电流电絮凝法处理 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 分别为 50、50、25 mg/L 的废水可取得理想的去除效果。因此,用低电流电絮凝法处理重金属离子废水在技术上完全可行,且具有能耗低的优点。

参考文献:

- [1] Odongo I E, McFarland M J. Electrocoagulation treatment of metal finishing wastewater [J]. Water Environ Res, 2014, 86(7): 579–583.
- [2] Mollah M Y A, Morkovsky P, Gomes J A G, et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation [J]. J Hazard Mater, 2004, 114(1/3): 199–210.
- [3] 张惠灵, 丁忠浩. 电凝聚/膜一体化装置处理微污染地表水的研究 [J]. 中国给水排水, 2007, 23(3): 92–95.
- [4] 储金宇, 史兴梅, 杜彦生, 等. 电絮凝法处理电镀废水中 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的试验 [J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2011, 32(1): 103–106.
- [5] Akbal F, Camci S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation [J]. Desalination, 2011, 269(1/3): 214–222.
- [6] Beyazit N. Copper(II), chromium(VI) and nickel(II) removal from metal plating effluent by electrocoagulation [J]. Int J Electrochem Sci, 2014, 9(8): 4315–4330.



作者简介:周好磊(1989—),男,河南新乡人,硕士研究生,研究方向为水和废水处理技术。

E-mail: zhouhao1130@qq.com

收稿日期:2016-10-24