

# 脉冲电絮凝处理电镀废水的工艺优化与应用

赵夏生<sup>1</sup>, 崔兵<sup>2</sup>, 徐舒宁<sup>1</sup>, 王家德<sup>1</sup>

(1. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310032; 2. 煤科集团杭州环保研究院有限公司, 浙江 杭州 311201)

**摘要:** 以实际电镀厂废水为研究对象,采用铁电极板电絮凝技术,考察比电流、溶液初始pH值、占空比和曝气强度等参数对废水中镍和铬去除效果的影响,并利用响应面法优化了电絮凝工艺。结果表明,当比电流为 $122\text{ A/m}^3$ 、占空比为48%、初始pH值为7.1、曝气强度为 $2.4\text{ L/L}$ 时,电解30 min后,对 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 和总铬的去除率分别为99.65%、100%、100%,比能耗为 $0.757\text{ kW}\cdot\text{h/m}^3$ ,与传统的单因素试验相比,降低了11.87%。实际工程废水的处理规模为 $30\text{ m}^3/\text{h}$ ,400多天的运行效果表明,经响应面优化的电絮凝工艺运行稳定,出水水质达标。

**关键词:** 脉冲电絮凝; 电镀废水; 重金属; 响应面法

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)05-0085-06

## Optimization and Application of Pulse Electrocoagulation Process for Electroplating Wastewater Treatment

ZHAO Xia-sheng<sup>1</sup>, CUI Bing<sup>2</sup>, XU Shu-ning<sup>1</sup>, WANG Jia-de<sup>1</sup>

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

**Abstract:** The effect of specific current, initial pH, duty ratio and aeration intensity on nickel and chromium removal in real electroplating wastewater was investigated by using pulse electrocoagulation technology with iron plate as electrodes, and the response surface method was used to optimize the electrocoagulation process. When the specific current was  $122\text{ A/m}^3$ , duty ratio was 48%, initial pH was 7.1 and aeration intensity was  $2.4\text{ L/L}$ , the removal rate of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  and total chromium were 99.65%, 100% and 100% respectively after electrolysis for 30 min, and specific energy consumption was  $0.757\text{ kW}\cdot\text{h/m}^3$ , which was 11.87% lower than the traditional single factor test. The wastewater treatment scale of the process was  $30\text{ m}^3/\text{h}$ . According to more than 400 days of operation, the electrocoagulation process optimized by response surface method had been running stably, and the effluent quality had reached the standard.

**Key words:** pulse electrocoagulation; electroplating wastewater; heavy metal; response surface method

电镀工业排放的废水富含铜、锌、镍、铬和镉等重金属离子,属一类典型的重金属废水,具有毒性大、不易降解、易被生物富集和放大等特点,对生态环境及人类健康危害严重<sup>[1]</sup>。电絮凝是处理该类

重金属废水的一种环境友好型技术,具有去除效率高、设备简单、占地面积小等特点<sup>[2-4]</sup>。能耗是电絮凝技术处理废水的重要成本指标,脉冲电絮凝利用脉冲电源“充电-放电-充电”的间歇性方式运行,

达到了节省能耗、减缓电极钝化的效果<sup>[5-7]</sup>。Xu等<sup>[8]</sup>研究了铝铁为正负极的双向脉冲电絮凝技术,考察其同步去除实际冶炼废水中 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 的机理,在脉冲电源频率为5 000 Hz、占空比为40%、初始pH值为7.0、电流密度为8 mA/cm<sup>2</sup>、正负极逆转时间为25 s:5 s(Fe:Al)时,电解3 h后,对 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 的去除率分别达到99.16%和70.37%,电耗为18.3 kW·h/m<sup>3</sup>。

对传统的电絮凝工艺参数进行优化,可采用单因素法,尽管该方法简单,但无法体现各因素间的交互作用。响应面法(RSM)综合了数学和统计学的方法,通过开发参数间的交互效应模型,形象地显示各种因子与响应值之间的关系,实现了过程优化并可获得最佳操作条件<sup>[9-10]</sup>。响应面法基于试验设计,显著减少试验次数、提高工作效率<sup>[11]</sup>。目前,鲜见采用响应面法优化电絮凝工艺参数的研究报道。

笔者以实际电镀废水为研究对象,通过铁电极板脉冲电絮凝技术,分析比电流、溶液初始pH值、占空比和曝气强度等参数对去除重金属离子的影响,通过响应面法优化评估影响因子对处理效率的相互作用,探寻最佳工况条件、降低运行成本。同时,将响应面法优化获得的工艺参数运用到实际工程项目中,评估运行性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 原水水质

试验废水来自某电镀厂的实际废水,主要重金属离子为 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 等。具体水质: $\text{Ni}^{2+}$ 浓度为23.61 mg/L、 $\text{Cr}^{6+}$ 浓度为5.237 mg/L、总铬为9.125 mg/L、COD为235 mg/L、电导率为6.75 mS/cm、pH值为1.2。

### 1.2 试验装置与方法

试验装置为自主设计的脉冲电絮凝槽,如图1所示。

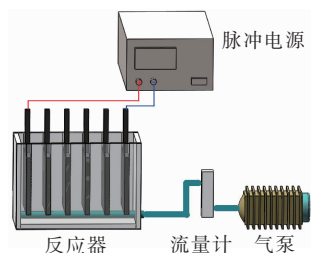


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

试验装置的有效容积为3 L,铁电极板尺寸为10 mm×10 mm×2 mm,插入到反应器沟槽中固定,相邻极板的间距为2 cm。采用高频开关电源提供方波脉冲电流,电源脉冲的占空比为0~100%,频率范围为0~5 kHz。

首先考察初始pH值、比电流、占空比和曝气强度等4个因素对镍和铬离子去除效果的影响。每个因素设置5个数值,pH值分别为4、5、5.7、8.5和10,比电流分别为45、91、136、181、226 A/m<sup>3</sup>,占空比分别为90%、75%、60%、45%、30%,曝气强度分别为0、1.2、2.4、3.6、4.8 L/L,电解时间均为30 min。之后,根据单因素试验结果,选用影响较大的3个因素设计Box-Behnken(BBD)试验,依据去除率和比能耗两个指标,并通过对定性和定量的比较分析,获得最优工艺参数。

### 1.3 分析项目及方法

pH值采用pH计测定; $\text{Cr}^{6+}$ 通过紫外分光光度计,按照GB 7467—87中的标准方法测定;镍离子和总铬离子的浓度采用火焰原子吸收分光光度计测定。待测水样经过滤纸过滤后,使用石墨平板仪消解,然后通过镍或铬的标准溶液进行标准曲线的绘制,最后检测待测样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素影响分析

电絮凝过程中,溶液pH值会因阴极析氢产生 $\text{OH}^-$ 而较初始值高,最大上升幅度为0.5左右。初始pH值升高有利于电絮凝对镍和铬的去除。当初始pH值>7时,镍离子去除率增加幅度趋缓,此时对镍的去除率达到90%以上。去除 $\text{Cr}^{6+}$ 的过程是先将 $\text{Cr}^{6+}$ 还原为 $\text{Cr}^{3+}$ ,再经絮凝沉淀去除,相对于镍和总铬,其去除速度最快,电解30 min后去除率基本达到100%。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 属于两性化合物,当初始pH值>8.5时,电解30 min以后溶液pH值>9, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀开始溶解,总铬去除率开始下降。

比电流是指处理单位体积废水通入的电流量。试验过程中,镍和铬的去除率随比电流的增大而增加,当比电流>136 A/m<sup>3</sup>时,镍和铬离子的去除率增加幅度开始趋缓。分析原因,比电流大时,水中溶解的铁离子多,产生的絮体就多;而过大的比电流除了能够增大电极消耗和产生副反应外,还会因焦耳效应将一部分电能转化为热能,不利于电流的有效利用<sup>[12]</sup>。因此,比电流的选取需要综合考虑去除率

和能耗等多个因素。

占空比是指在一个脉冲循环内通电时间相对于总时间所占的比例。电絮凝是一个非均相反应过程,当电流密度>极限电流密度时,表观电速率一般受传质控制,因此合适的占空比可以提高电流利用率<sup>[13]</sup>。试验结果显示,随着占空比的增加,镍和铬的去除率呈先上升后下降的变化趋势,适宜占空比为 45%。过低的占空比不利于形成足够量的  $\text{Fe}^{2+}$ ,影响去除率;但过高的占空比会加速电极板表面的钝化,影响后续  $\text{Fe}^{2+}$  的产生,致使去除率下降,同时高占空比导致高能耗。为此,提出了双向脉冲的供电模式,以弱化甚至消除电絮凝过程电极表面钝化现象<sup>[8]</sup>。

曝气强化了反应器内絮体与重金属离子的接触,加速了电极表面物质的剥离<sup>[14]</sup>。试验结果显示,适宜的曝气强度有利于镍和铬的去除。尽管通入的空气会将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,但  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Cr}^{6+}$  的反应速率大于  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{O}_2$  的反应速率<sup>[15]</sup>。因此,溶液中溶解氧不会影响  $\text{Fe}^{2+}$  对  $\text{Cr}^{6+}$  的还原,少量  $\text{Fe}^{3+}$  形成的絮体有利于重金属的去除<sup>[16]</sup>。曝气强度过大,会加剧溶液的紊流,破坏絮体的形成,从而影响到离子的去除,适宜的曝气强度为 2.4 L/L。

2.2 响应面优化

2.2.1 响应面试验设计

由单因素试验分析可知,初始 pH 值(A)、比电流(B)和占空比(C)对镍和铬的去除影响较显著。根据 BBD 原理,选取上述 3 个因素进行响应面试验设计,曝气强度取 2.4 L/L,具体方案见表 1。

表 1 响应面试验因素水平

Tab.1 Factor levels of response surface method

项 目	水平		
	-1	0	1
A	5.5	7.0	8.5
$B/(\text{A} \cdot \text{m}^{-3})$	91	136	181
C/%	35	45	55

2.2.2 响应面试验结果与讨论

根据 BBD 模型设计及试验结果,并考虑实际因素,得到 3 因素对响应值(镍和总铬的去除率)影响的方程。镍去除率 =  $84.012 + 1.57A + 0.09B + 0.20C - 2.15 \times 10^{-3}AB - 1.94 \times 10^{-3}AC - 1.28 \times 10^{-4}BC - 0.09A^2 - 3.10 \times 10^{-4}B^2 - 1.82 \times 10^{-3}C^2$ ; 总铬去除率 =  $89.69 + 1.43A + 0.03B + 0.10C -$

$2.83 \times 10^{-3}AB - 2.17 \times 10^{-3}AC + 2 \times 10^{-5}BC - 0.05A^2 - 1.92 \times 10^{-4}B^2 - 9.8 \times 10^{-4}C^2$ 。

表 2 是试验响应值为镍去除率的回归方程方差分析。可知,  $F_{\text{回归}} = 32.54 > F_{0.01}(9,4) = 14.66, P < 0.0001$ ,这表明以镍去除率为响应值的模型显著;  $F_{\text{失拟}} = 2.65 < F_{0.05}(9,3) = 8.100$ ,失拟项  $P = 0.1847 > 0.05$ ,模拟失拟度不显著;模型一次项 B 和 C 具有一定的显著性,且试验因素 B 的  $P < 0.05$ ,表明比电流对能耗的影响是极其显著的。

表 2 试验响应值为镍去除率的回归方程方差分析

Tab.2 Variance analysis of nickel removal rate regression equation

项 目	平方和	自由度	均方	F	P
模型	2.4	9	0.27	32.54	<0.0001
A	0.0023	1	0.0023	0.29	0.6091
B	0.65	1	0.65	79.51	<0.0001
C	0.098	1	0.098	11.97	0.0106
AB	0.07	1	0.07	8.56	0.0221
AC	0.0034	1	0.0034	0.41	0.5413
BC	0.011	1	0.011	1.34	0.2858
A <sup>2</sup>	0.17	1	0.17	20.17	0.0028
B <sup>2</sup>	1.14	1	1.14	139.20	<0.0001
C <sup>2</sup>	0.14	1	0.14	16.94	0.0045
剩余误差	0.057	7	0.008		
失拟度	0.038	3	0.013	2.65	0.1847
纯误差	0.019	4	0.0048		
总误差	2.456	16			

表 3 是试验响应值为总铬去除率的回归方程方差分析。可知,以总铬去除率为响应值的模型显著,一次项 A 和 B 具有一定的显著性。

表 3 试验响应值为总铬去除率的回归方程方差分析

Tab.3 Variance analysis of total chromium removal rate regression equation

项 目	平方和	自由度	均方	F	P
模型	0.94	9	0.1	18.64	0.0004
A	0.43	1	0.43	76.55	<0.0001
B	0.19	1	0.19	33.48	0.0007
C	0.009	1	0.009	1.61	0.2447
AB	0.18	1	0.18	31.97	0.0008
AC	0.004	1	0.004	0.75	0.42
BC	0.0004	1	0.0004	0.071	0.80
A <sup>2</sup>	0.061	1	0.061	10.82	0.013
B <sup>2</sup>	0.01	1	0.01	1.72	0.23
C <sup>2</sup>	0.04	1	0.04	7.16	0.032
剩余误差	0.04	7	0.006		
失拟度	0.032	3	0.011	5.5	0.067
纯误差	0.008	4	0.002		
总误差	0.98	16			

利用 Design Expert 软件对数据进行二次多元回归拟合,得到比电流和 pH 值的二次回归方程等高线及响应曲面,如图 2 所示。响应曲面的坡度越陡,对应背景面上的等高线越密集,说明该因素对响应值的影响越显著。从图 2(a)、(b)可知,沿着比电流方向的响应曲面比沿着 pH 值方向的更陡,对应的等高线也更为密集,说明比电流对镍去除率的影响比 pH 值更为显著。当比电流为  $91 \sim 136 \text{ A/m}^3$  时,镍去除率急剧增加,当比电流  $> 136 \text{ A/m}^3$  时,镍去除率略有下降;当比电流和 pH 值同时增大时,镍去除率显著增加,但是达到一定水平后,镍的去除率开始下降,图形呈现凸面,表明这两个因素之间有显著的交互作用。同样可以看出,以总铬的去除率为响应值时,比电流和 pH 值的交互作用显著。

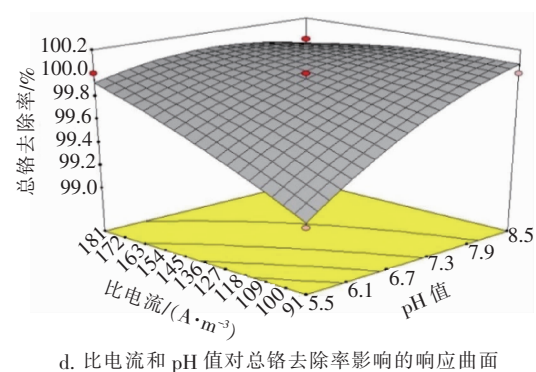
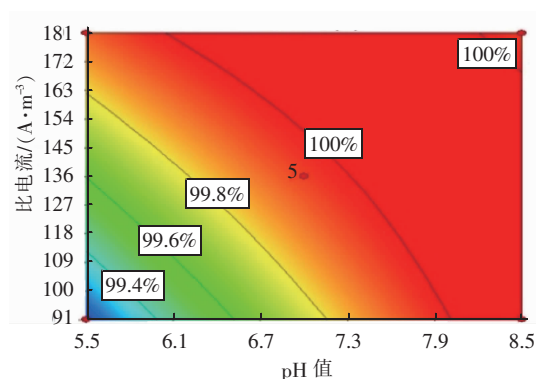
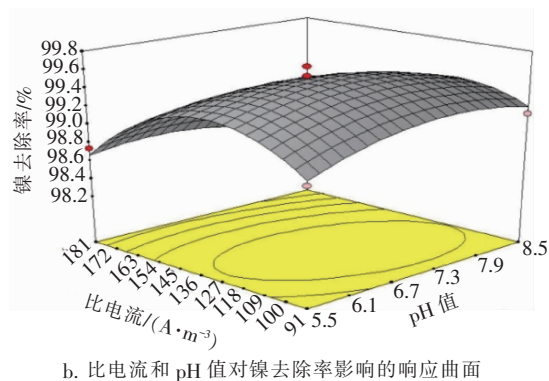
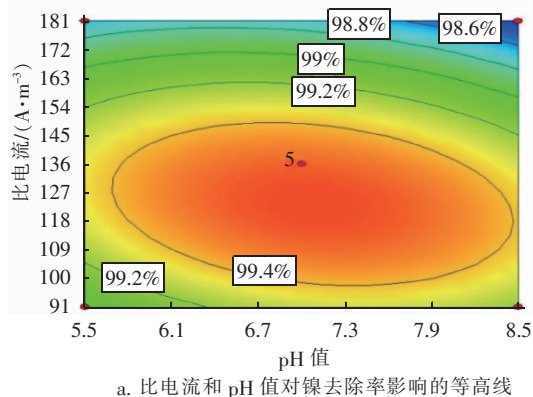


图 2 比电流和 pH 值对重金属去除率的影响

Fig. 2 Effect of specific current and pH on heavy metals removal rate

### 2.2.3 最佳工况分析

根据上述 RSM 模型分析,分别获得以去除镍和总铬为目标的最佳工况参数,结果如表 4 所示。可以看出,3 种方法对总铬均可以实现 100% 的去除。当以去除镍为最佳工况时,废水中镍离子去除率达到 99.65%,出水镍浓度为  $0.085 \text{ mg/L}$ ,满足《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表 3 中的规定(镍  $\leq 0.1 \text{ mg/L}$ ),其他两种方法出水镍浓度分别为  $0.189$  和  $0.140 \text{ mg/L}$ ,无法满足排放标准,该条件下比能耗为  $0.757 \text{ kW} \cdot \text{h/m}^3$ ,相比单因素法降低了 11.87%。

表 4 试验最优条件的确定及验证

Tab. 4 Determination and verification of experimental optimal conditions

项 目	占空比/%	比电流/ ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-3}$ )	pH 值	镍去除率/%	总铬去除率/%	比能耗/ ( $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ )
单因素优化	45	136	8.5	99.20	100	0.859
以镍去除为目标的 RSM 模型优化	48	122	7.1	99.65	100	0.757
以总铬去除为目标的 RSM 模型优化	45	100	8.5	99.41	100	0.629

### 2.3 工程实践

某电镀厂的电镀废水排放量为  $720 \text{ m}^3/\text{d}$ ,采用

一级物化 + 脉冲电絮凝处理工艺,出水水质需满足 GB 21900—2008 表 3 中规定的排放标准。脉冲电



絮凝设备的设计处理水量为  $30 \text{ m}^3/\text{h}$ , 作为深度处理工序保障废水中重金属离子的达标排放, 现场脉冲电絮凝装置如图3所示。



图3 电絮凝装置现场照片

Fig. 3 Photo of electrocoagulation device

按照 RSM 模型优化的操作参数, 比电流为  $122 \text{ A}/\text{m}^3$ 、占空比为 48%、pH 值为 7.1、电解时间为 30 min, 连续 400 多天的运行结果显示, 经响应面优化的脉冲电絮凝工艺运行稳定, 出水水质达标。图4为电絮凝装置运行 90 d 的监测数据, 可以看出, 出水镍离子浓度  $\leq 0.1 \text{ mg/L}$ , 出水总铬浓度  $< 0.1 \text{ mg/L}$ , 基本检测不出  $\text{Cr}^{6+}$ , 比能耗为  $0.783 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。

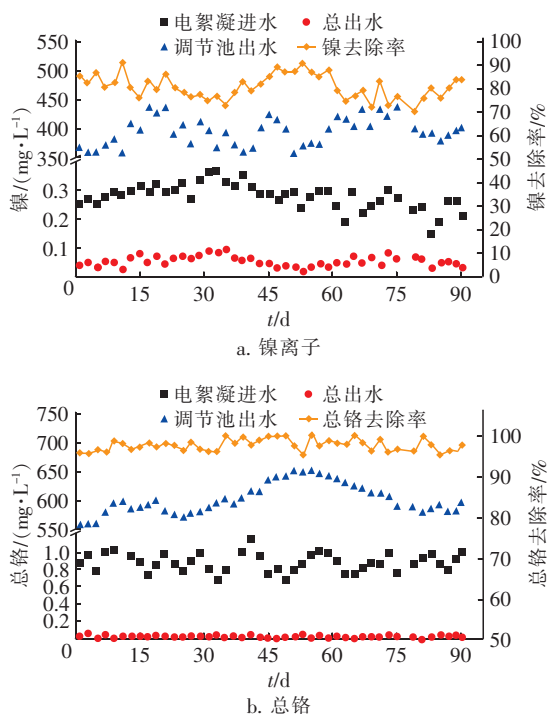


图4 电絮凝装置进出水水质

Fig. 4 Influent and effluent quality of electrocoagulation device

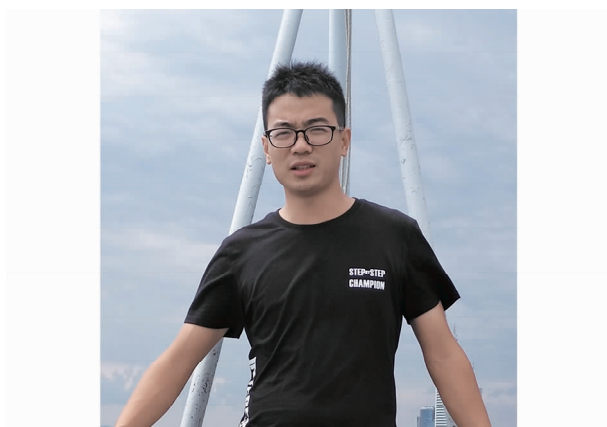
### 3 结论

脉冲电絮凝工艺为电镀废水绿色深度处理提供了一种有效途径。pH 值、比电流、占空比、曝气强度是该工艺的主要操作参数, 对目标污染物的去除形成交互影响。经过响应面优化, 脉冲电絮凝工艺能够以更加高效、节能的方式运行。响应面优化研究的结果表明, 比电流是最显著的影响因素; 同时, 针对不同的目标污染物, 优化的操作参数可以是不一样的。因此, 实际废水的电絮凝工艺可以根据具体控制要求实施重点目标优化策略。

### 参考文献:

- [1] Bhagawan D, Poodari S, Pothuraju T, *et al.* Effect of operational parameters on heavy metal removal by electrocoagulation[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21(24):14166-14173.
- [2] Kazeminezhad I, Mosivand S. Elimination of copper and nickel from wastewater by electrooxidation method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 422:84-92.
- [3] 周好磊, 李少林, 魏宏斌, 等. 低电流电絮凝法去除废水中重金属离子的研究[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(5):85-88.
- [4] 丁春生, 黄燕, 缪佳, 等. 电凝聚法去除废水中重金属离子  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的研究[J]. *中国给水排水*, 2012, 28(3):71-74.
- [5] Ding Chunsheng, Huang Yan, Miao Jia, *et al.* Removal of heavy metal ions  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from wastewater by electrocoagulation process [J]. *China Water & Wastewater*, 2012, 28(3):71-74 (in Chinese).
- [6] Lu J, Li Y, Yin M X, *et al.* Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions[J]. *Chem Eng J*, 2015, 267:86-92.
- [7] Yang Z H, Xu H Y, Zeng G M, *et al.* The behavior of dissolution/passivation and the transformation of passive films during electrocoagulation: Influences of initial pH,  $\text{Cr(VI)}$  concentration, and alternating pulsed current [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153:149-158.
- [8] Martins J E C A, Neto A, Fares E, *et al.* Box-Behnken design for COD removal of textile wastewater using

- electrocoagulation with pulsed DC [J]. Engenharia Sanitaria e Ambiental, 2017, 22(6):1055-1064.
- [8] Xu L Q, Huang Q H, Xu X J, *et al.* Simultaneous removal of  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  ions from synthetic and real smelting wastewater using electrocoagulation process: Influence of pulse current parameters and anions[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 188: 316-328.
- [9] Khayet M, Zahrim A Y, Hilal N. Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology[J]. Chem Eng J, 2011, 167(1):77-83.
- [10] Zhang L, Zeng Y X, Cheng Z J. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 214:175-191.
- [11] Behbahani M, Moghaddam M R A, Arami M. Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology [J]. Desalination, 2011, 271(1/3):209-218.
- [12] Bayar S, Yildiz Y S, Yilmaz A E, *et al.* The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method [J]. Desalination, 2011, 280(1/3):103-107.
- [13] Ren M J, Song Y H, Xiao S H. Treatment of berberine hydrochloride wastewater by using pulse electrocoagulation process with Fe electrode[J]. Chem Eng J, 2011, 169(1/3):84-90.
- [14] Sengil A, Ozacar M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes [J]. J Hazard Mater, 2006, 137(2):1197-1205.
- [15] Pan C, Troyer L D, Catalano J G, *et al.* Dynamics of chromium (VI) removal from drinking water by iron electrocoagulation[J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(24):13502-13510.
- [16] Ye X K, Zhang J Y, Zhang Y, *et al.* Treatment of Ni-EDTA containing wastewater by electrocoagulation using iron scraps packed-bed anode[J]. Chemosphere, 2016, 164:304-313.



作者简介:赵夏生(1991-),男,河南洛阳人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

E-mail:xiasheng\_zhao@163.com

收稿日期:2019-06-23

节约每一滴水,

回收每一滴水,

让每一滴水多循环一次