

电絮凝去除废水中多种重金属影响因素研究

熊道文^{1,2}, 熊珊^{1,2}, 陈湘斌^{1,2}, 虞少钦^{1,2}, 王合德^{1,2}

(1. 中南勘测设计研究院, 长沙 410014; 2. 水处理湖南省工程研究中心, 长沙 410014)

摘要: 目的 以铁作为电极, 研究电絮凝法处理含多种重金属废水的影响因素及效果。方法 通过控制 pH、停留时间、电流密度、电导率、废水初始浓度等因素至不同水平, 考察处理效果、能耗及极板消耗的变化。结果 随着停留时间、pH 值及电流密度的升高, 处理效果越好, 但升高至一定程度后, 处理效果提升并不明显; 电导率对处理效果影响并不显著, 但过低的电导率会增加能耗; 废水初始浓度越高, 要达到处理目标所需的能耗及极板消耗均越高。结论 当 pH 为 8.5 ~ 9.0、进水电导率为 1500 ~ 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、停留时间为 3 ~ 4 min、废水初始质量浓度 < 20 mg/L、电流密度为 13.2 ~ 19.8 A/m^2 时, 处理效果最理想, 对总铜、总镍、总铅、总锌、总镉及总铬的去除率达到 99% 以上, 且能耗与极板消耗均为最低, 电絮凝法更适合于重金属废水的深度处理。

关键词: 电絮凝; 重金属; 废水; 铁电极

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2014.03.016

中图分类号: X703 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)03-0076-06

Influencing Factors on Heavy Metals Removal by Electrocoagulation Treatment

XIONG Dao-wen^{1,2}, XIONG Shan^{1,2}, CHEN Xiang-bin^{1,2}, YU Shao-qin^{1,2}, WANG He-de^{1,2}

(1. Zhongnan Engineering Corporation, Changsha 410014, China;

2. Water Treatment Engineering Research Center of Hunan, Changsha 410014, China)

ABSTRACT: Objective To study the influencing factors on heavy metals removal by electrocoagulation treatment. **Methods** Wastewater was treated with electrocoagulation by using iron plate as electrode. Several affecting factors, such as retention time, initial pH, current density, conductivity and initial concentration were investigated. **Results** The removal rate was obviously improved with the increase of retention time, initial pH and current density, however, the improvement of treatment effect did not continue after reaching a certain level. Conductivity did not influence the treatment effect, but low conductivity increased energy consumption. To achieve the desired treatment effect, the higher the initial concentration of wastewater, the higher the consumption of energy and plates. **Conclusion** Electrocoagulation was more suitable for advanced treatment of wastewater containing heavy metals. The removal rates of total copper, total nickel, total lead, total zinc, total

收稿日期: 2014-02-10; 修订日期: 2014-03-17

Received: 2014-02-10; Revised: 2014-03-17

基金项目: 湖南省环保科技项目(2013229)

Fund: Supported by the Environmental Protection Science and Technology Program of Hunan(2013229)

作者简介: 熊道文(1984—), 男, 硕士, 研发工程师, 研究方向为水污染防治技术。

Biography: XIONG Dao-wen(1984—), Male, Master, Research engineer, Research focus: prevention and treatment of water pollution.

cadmium and total chromium were above 99% under the conditions of initial pH of 8.5 ~ 9.0, conductivity of 1500 ~ 2000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, retention time of 3 ~ 4 min, current density of 13.2 ~ 19.8 A/m^2 and initial concentration of 0 ~ 20 mg/L .

KEY WORDS: electrocoagulation; heavy metals; wastewater; iron electrode

工业生产中产生的含重金属废水对自然环境及人类健康带来很大危害,能引起肾、生殖系统、肝脏、脑和中枢神经系统等功能的紊乱^[1],同时,重金属在环境中稳定性高、难降解、迁移范围广,正逐渐成为全球性环境问题^[2]。现有的重金属废水处理方法如化学法^[3]、生物法^[4-5]、吸附法^[6-7]、膜处理法^[8]等,在一定程度上能有效处理重金属废水,但存在加药计量大、废渣量大及操作纷杂等不足^[2]。由于电絮凝处理技术具有处理效果好、结构简单、操作简便灵活、运行成本低等特点而被广泛应用于多种工业废水处理^[9-12]。研究采用铁电极电絮凝法同时处理废水中的多种重金属离子,主要探讨了 pH、电导率、停留时间、废水初始浓度、电流密度等因素对处理效果及能耗的影响,为电絮凝法处理含多种重金属污染物的废水提供参考。

1 试验

1.1 试剂和仪器

试剂:硝酸铅 CR 级、硝酸锌 CR 级,购自天津市津北精细化工有限公司;氯化铜 CR 级、氯化镍 CR 级,购自西陇化工股份有限公司;氯化镉 CR 级,购自天津市致远化学试剂有限公司,重铬酸钾 CR 级,购自衡阳市欣阳化工有限公司;氢氧化钠 CR 级,购自四川金路树脂有限公司;氯化钠 CR 级购,自湖南省湘恒盐化集团;硝酸 AR 级、盐酸 AR 级、二苯碳酰二肼 AR 级等分析用试剂,购自上海国药集团化学试剂有限公司。

仪器:原子吸收分光光度计(AA-7003A),购自北京东西分析仪器有限公司。

试验研究设备:反应槽及极板自行设计并委托加工,直流电源购自长沙广聚能电力设备有限公司。

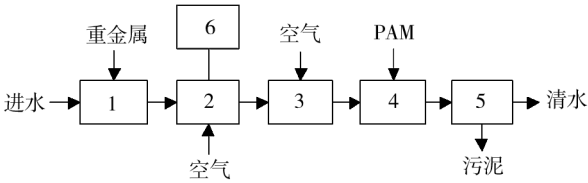
试验配水:实验研究废水为人工配制的模拟废水。

1.2 方法

研究的工艺流程如图 1 所示,实验装置的处理

量设计为 1 m^3/h ,在配水槽配制模拟废水(投加重金属,采用曝气搅拌,同时投加碱适当调节 pH 值)。随后经铁电极电絮凝法处理,出水进行曝气氧化,将电化学反应产生的二价铁氧化为三价铁,然后进入絮凝槽,槽内投加 PAM 絮凝剂,用于增加絮体尺寸,以提高后续出水沉淀效果,最后经沉淀得到清水。电絮凝设备中阴极与阳极均选择为铁极板,极板间距设计为 14 mm。取清水和配水槽出水分别作为处理出水与原水。

总铅、总锌、总铜、总镍、总镉及总铬测定方法参考《水和废水监测分析方法(第四版)》^[13]。



1. 配水槽 2. 电解槽 3. 曝气槽 4. 絮凝槽 5. 沉淀槽 6. 直流电源

图 1 电絮凝实验流程

Fig. 1 Experimental flowchart of electrocoagulation

2 结果与讨论

2.1 pH 值对处理效果的影响

调节电解槽内电流密度恒定为 10.2 A/m^2 ,进水各重金属质量浓度均控制在 20 mg/L ,处理时间控制在 3 min,进水电导率控制在 1500 ~ 2000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 时,不同 pH 值条件下的处理效果如图 2 所示。

由图 2 可知,总体而言,随着 pH 值的逐渐增大,各重金属离子的去除率不断提高,电絮凝过程产生的微絮体主要是高价金属的羟基化合物^[14],较高的 pH 值对微絮体的生成有利,从而处理效率更高。当 pH 值在 7.0 ~ 9.5 之间变化时,总铬的处理效果理想(去除率稳定在 99.5% 以上),且受 pH 值的影响很小。这可能是因为进水中总铬主要以六价铬形式存在,经过电解还原形成三价铬,在较低 pH 值条件下也能有较高的去除率^[15]。总铅、总镍、总铬的

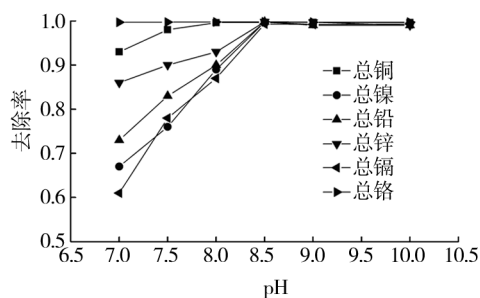


图2 pH 值对设备处理效果的影响

Fig. 2 Effect of pH on the removal rate

去除率随 pH 值的变化较大,这可能与金属氢氧化物的溶度积有关。

从图2中还可看出,当进水的 pH 值高于 8.5 时,各重金属离子的处理率均理想,因此在处理含多种重金属离子的废水时,应尽量将进水 pH 值调节至 8.5~9.0;当处理含单一重金属污染物时(如含六价铬废水),可根据进水重金属浓度情况,适当选择较低的进水 pH,可减少 pH 调节药剂用量,降低运行成本。

2.2 电导率对处理效果的影响

当电流密度为 10.2 A/m^2 ,重金属进水质量浓度为 20 mg/L ,处理时间为 3 min ,进水 pH 值为 8.5~9.0 时,电导率对重金属离子去除率的影响如图3所示。能耗及槽电压随电导率的变化趋势如图4所示。

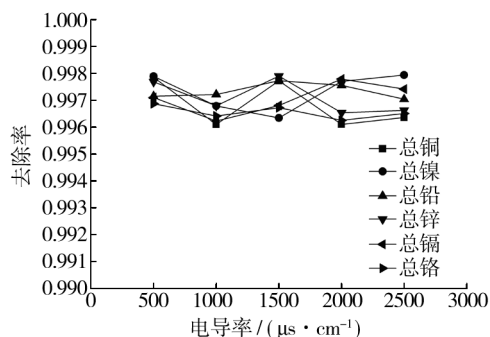


图3 电导率对设备处理效果的影响

Fig. 3 Effect of conductivity on the removal rate

从图3可以看出,电导率对电絮凝装置的处理效果影响不大,但它是电絮凝处理技术的一项重要参数。从图4可以看出,恒流输出条件下,电絮凝设备的功耗和槽电压随电导率的增大而不断降低。该

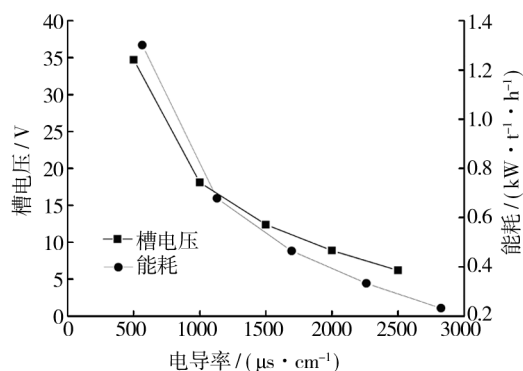


图4 电导率对设备能耗及槽电压的影响

Fig. 4 Effect of conductivity on the energy consumption and voltage

试验条件下,当进水电导率低于 2000 μs/cm 时,槽电压降低至 10 V 以下,能耗降低至 $0.4 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 以下。维持过高的电导率可能会导致加药量增加,运行成本上升,同时槽电压降低使电解氧化还原作用减弱^[16]。

综上所述,在实际的运行操作过程中,要综合考虑药剂成本、电价及能耗。通过研究结果,建议电絮凝用于处理重金属废水时,进水电导率宜控制在 $1500 \sim 2000 \text{ μs/cm}$ 。

2.3 停留时间对处理效果的影响

控制电解槽内电流密度为 10.2 A/m^2 ,各重金属进水质量浓度为 20 mg/L ,进水 pH 值为 8.5~9.0,电导率为 $1500 \sim 2000 \text{ μs/cm}$ 时,废水停留时间对处理效果的影响结果如图5所示。

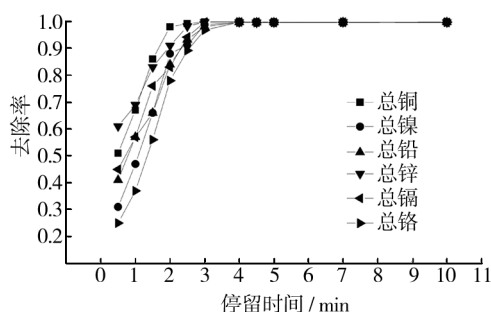


图5 停留时间对设备处理效果的影响

Fig. 5 Effect of retention time on the removal rate

由图5可知,停留时间对不同重金属离子的去除率影响略有不同,但处理效果随停留时间的大致

变化趋势是一致的,随着处理时间的延长去除率不断提高。当处理时间达到 24 min 时,处理效果基本都达到最佳状态。废水在电絮凝装置中的停留时间不宜过长,否则将造成设备体积的增大。从电絮凝设备对多种重金属离子的处理效果来看,停留时间为 3~4 min 时能保证处理效果,同时也能满足大规模的生产应用。

2.4 废水初始浓度对处理效果的影响

当电流密度为 10.2 A/m^2 ,进水 pH 值为 8.5~9.0,停留时间 3 min,电导率为 $1500\sim2000\text{ }\mu\text{S/cm}$ 时,不同废水初始浓度条件下,电絮凝设备的处理效果如图 6 所示。

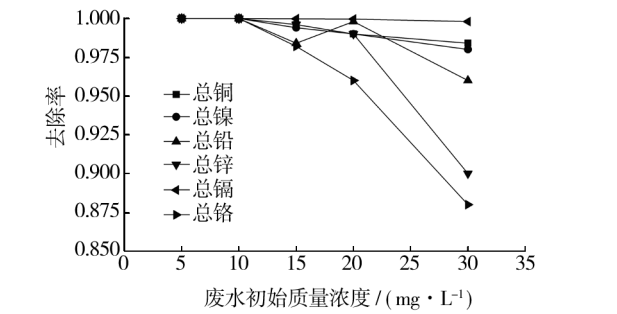


图 6 初始浓度对设备的处理效果影响
Fig.6 Effect of initial concentration on the removal rate

从图 6 可以看出,在电流密度恒定为 10 A/m^2 的条件下,对各重金属的去除率随废水初始浓度的增大而逐渐降低。对不同种类重金属的影响有所差别,对总铬的去除率影响尤为明显,在重金属质量浓度超过 20 mg/L 时,对总铬的去除率低于 60%,这可能是电解还原作用不够,部分铬未被还原为三价铬的缘故。较高浓度条件下,对其他重金属的去除率也低于 90%。当进水的重金属离子浓度较高时,要达到理想的出水水质,可通过提高电流密度的方式实现^[17],但与此同时能耗增大。因此,电絮凝技术更适用于重金属废水的深度处理,对于高浓度重金属废水,应先进行预处理,再进行电絮凝处理,在保证处理效果的同时可尽量降低运行成本。

2.5 电流密度对处理效果的影响

当进水中各重金属质量浓度为 30 mg/L ,进水 pH 值为 8.5~9.0,电导率为 $1500\sim2000\text{ }\mu\text{S/cm}$,停

留时间为 3 min 时,考察了电絮凝装置的电流密度对处理效果及电极损耗的影响,结果如图 7、图 8 所示。

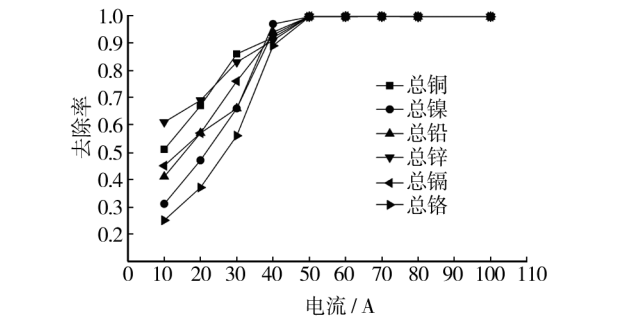


图 7 电流密度大小对处理效果的影响
Fig.7 Effect of current dentistry on the removal rate

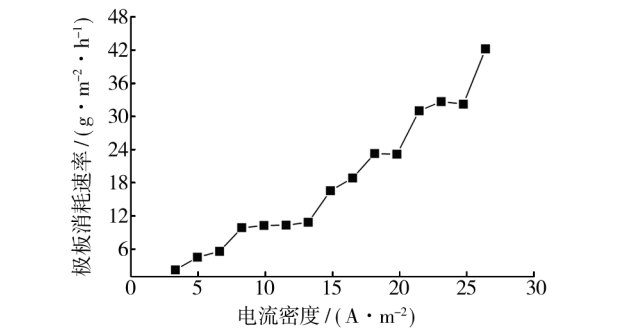


图 8 电流密度与极板消耗速率的关系曲线
Fig.8 Interrelationship histogram of current dentistry and electrode consumption

由图 7 可知,当进水各重金属离子质量浓度为 30 mg/L 时,电流密度对不同的重金属离子的处理效果有所区别,但处理效果随电流密度的提高变化趋势均为升高,且当电流密度为 16.5 A/m^2 时,处理效果均达到最佳状态,继续提高电流密度对去除率的提升并不明显。因此最佳电流密度取值范围为 $13.2\sim19.8\text{ A/m}^2$ 。

电流密度是电絮凝处理设备的一项重要参数,从图 8 可以看出,随着电流密度的升高,极板的消耗速率也不断提高,在电流密度为 $15\sim20\text{ A/m}^2$ 时的极板消耗速率为 $16\sim24\text{ g/(m}^2\cdot\text{h)}$ 。电流密度对金属极板溶出量(高价金属离子)具有决定性的影响,从而影响微絮体的形成量(微絮体主要为高价金属离子的羟基化合物),对重金属处理效果影响较大。从图 7 还可以看出,电流密度不宜过高,当电流密度升高至一定范围时,其处理效果随电流密度

的升高并没有明显的变化,但与此同时电能损耗与极板消耗依然在增加。因此应根据废水的具体情况,选择合适的电流密度,不仅可保证处理效果,同时可在一定程度上降低能耗与极板消耗。

3 结论

电絮凝法能有效处理含多种重金属污染物的废水,特别适用于含重金属废水的深度处理,通过试验研究发现:

1) 在一定范围内提高 pH 值可明显提高处理效果,但不宜过于提高进水 pH。在处理含多种重金属离子的废水时,最佳进水 pH 值范围为 8.5 ~ 9.0。

2) 电导率对电絮凝装置的处理效果影响不大,但恒电流密度条件下,电絮凝设备运行功耗和槽电压随电导率的增大而降低,因此本试验电导率的最佳值为 1500 ~ 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

3) 本试验条件下,处理效果随处理停留时间的延长而增强,但超过 3 min 则变化不明显。在同时处理多种重金属时,宜控制处理停留时间为 3 ~ 4 min。

4) 在进水浓度条件下,处理效果随电流密度的增大而增强,过高的电流密度并不能使得处理效果得到进一步提升,反而会增加电能损耗与极板消耗。本试验条件下,最佳电流密度选择为 13.2 ~ 19.8 A/m^2 。

5) 电絮凝处理技术宜用于含重金属废水深度处理,进水重金属废水浓度应控制在 20 mg/L 以内。对于高浓度重金属废水,应先进行预处理,再进入电絮凝处理,以保证处理效果并降低成本。

参考文献:

[1] MATOS G, ARRUDA M. Vermicompost as Natural Adsorbent for Removing Metal ions from Laboratory Effluents [J]. Process Biochemistry, 2003, 39(1): 81—88.

[2] 马前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 10—14.

MA Qian, ZHANG Xiao-long. Advances in New Technology for Heavy Metal Wastewater Treatment at Home and Abroad[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(7): 10—14.

[3] 裴东波, 卢志强, 仇沛崧, 等. 还原沉淀法处理含铬废

水[J]. 城市环境与城市生态, 2006, 19(2): 25—26.

PEI Dong-bo, LU Zhi-qiang, KANG Pei-song, et al. Treatment of Wastewater Containing Chromium by Reduction Precipitation[J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2006, 19(2): 25—26.

[4] 瞿建国, 申如香, 徐伯兴, 等. 微生物法处理含铬(VI)废水的研究[J]. 化工环保, 2005, 25(1): 1—4.

QU Jian-guo, SHEN Ru-xiang, XU Bo-xing, et al. Study on Microbiological Treatment of Wastewater Containing Hexavalent Chromium[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2005, 25(1): 1—4.

[5] 冯易君, 谢家理, 向芹, 等. 共存离子对硫酸盐还原菌(SRB)处理含铬废水的影响研究[J]. 环境污染与防治, 1995, 17(4): 15—17.

FENG Yi-jun, XIE Jia-li, XIANG Qing, et al. Influences of Coexistence Ions on the Treatment of Cr(VI) Wastewater by Sulfate Reduction Bacteria (SRB) [J]. Environmental Pollution & Control, 1995, 17(4): 15—17.

[6] 逯兆庆, 寻知磊. 活性炭处理含铬废水的方法[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(5): 42—44.

LU Zhao-qing, XUN Zhi-lei. Disposal of Hexavalent Chromium Containing Effluent by Activated Carbon [J]. Electroplating & Finishing, 2002, 21(5): 42—44.

[7] 孙家寿, 张泽强, 刘羽, 等. 累托石层孔材料处理含铬废水的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 555—558.

SUN Jia-shou, ZHANG Ze-qiang, LIU Yu, et al. Study on the Treatment of Chromium-containing Wastewater with Rectories [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2001, 20(4): 555—558.

[8] 任源, 肖凯军, 罗远宏. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微孔膜制备及其处理电镀废水的研究[J]. 装备环境工程, 2006, 3(6): 30—33.

REN Yuan, XIAO Kai-jun, LUO Yuan-hong. Preparation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Membrane and Its Application in Electroplating Wastewater Treatment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(6): 30—33.

[9] 储金字, 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.

CHU Jin-yu, SHI Xing-mei, DU Yan-sheng, et al. Experimental Study for Treating Electro Plating Wastewater Containing Cr^{6+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} by Electrocoagulation [J]. Journal of Jiang Su University (Natural Science Edition), 2011, 32(1): 103—106.

[10] 陈希慧, 王志江, 黄初升, 等. 铁阳极电絮凝法处理纸

- 业废水的研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2003, 28(2): 87—90.
- CHEN Xi-hui, WANG Zhi-jiang, HUANG Chu-sheng, et al. The Study on Treatment for Paper-making Wastewater using Fe Anode by Electroflocculation[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2003, 28(2): 87—90.
- [11] 刘峥, 韩国成, 王永燎. 钛-铁双阳极电絮凝法去除电镀废水中的铬(VI)[J]. 工业水处理, 2007, 27(10): 51—54.
- LIU Zheng, HAN Guo-cheng, WANG Yong-liao. Removal of Cr(VI) from Electroplating Wastewater by Electro-coagulation with Titanium-iron double Anodes[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(10): 51—54.
- [12] 任美洁, 宋永会, 曾萍, 等. 脉冲电絮凝法处理黄连素制药废水[J]. 环境科学研究, 2010, 6(4): 1069—1074.
- REN Mei-jie, SONG Yong-hui, ZENG Ping, et al. Treatment of Berberine Hydrochloride Pharmaceutical Wastewater by Pulse Electro-coagulation[J]. Research of Environmental Science, 2010, 6(4): 1069—1074.
- [13] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- WEI Fu-sheng. Monitoring & Analysis Method for Water and Wastewater[M]. Fourth Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [14] KOBAYASHI M, DEMIRBAS E, AKYOL A. Electrochemical Treatment and Operating Cost Analysis of Textile Wastewater Using Sacrificial Iron Electrodes[J]. Water Science and Technology, 2009, 60(9): 2261—2270.
- [15] HEIDMANN I, CALMANO W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) Present in Aqueous Solutions by Aluminium Electrocoagulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 934—941.
- [16] 丁晶, 舒欣, 赵庆良. 电化学氧化法处理氨氮废水的影响因素[J]. 浙江大学学报(工学版), 2013, 47(5): 889—894.
- DING Jing, SHU Xin, ZHAO Qing-liang. Influencing Factors on Ammonia Removal by Electrochemical Oxidation Treatment[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science Edition), 2013, 47(5): 889—894.
- [17] HEIDMANN I, CALMANO W. Removal of Cr(VI) from Model Wastewaters by Electrocoagulation with Fe Electrodes[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 61(1): 15—21.
- ~~~~~
- (上接第64页)
- [10] 胡晓峰, 李霖. 浅谈引进装备与自主维修的保障[J]. 装备制造技术, 2008(6): 118—119.
- HU Xiao-feng, LI Lin. Discussion on the Imported Equipment and the Guarantee of Its Independent Maintenance[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2008(6): 118—119.
- [12] 王国松, 张欣. 美国海军舰船装备维修保障体制特点分析[J]. 装备制造技术, 2013(5): 171—173.
- WANG Guo-song, ZHANG Xin. Characteristics of U. S. Navy Ships and Equipment Maintenance Support System[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2013(5): 171—173.
- [12] 梁晓峰, 谢骏, 马茂. 美、俄舰船装备维修保障体系的特点与比较[J]. 中国修船, 2005(6): 39—41.
- LIANG Xiao-feng, XIE Jun, MA Mao. Comparison between the Characteristics of America and Russia in the Systems of the Warship Equipment Maintenance Support[J]. China Ship-repair, 2005(6): 39—41.
- [13] 李光辉. 舰船总体综合保障技术特点及设计接口分析[J]. 中国舰船研究. 2007, 2(5): 33—37.
- LI Guang-hui. Analysis on Technical Performance and Design Interface of the Integrated Logistics Support for Naval Ships[J]. Chinese Journal of Ship Research, 2007, 2(5): 33—37.
- [14] 张彦宏, 赖长江, 郭建科. 海上舰船装备维修保障建设探讨[J]. 装备环境工程, 2007, 4(4): 81—84.
- ZHANG Yan-hong, LAI Chang-jiang, GUO Jian-ke. Discussion on the Construction of Maritime Warships Equipment Maintenance and Support[J]. Equipment Environmental Engineering, 2007, 4(4): 81—84.
- [15] 段宗武, 王心亮, 陈虹, 等. 舰船装备综合保障工程顶层设计初步研究[J]. 舰船科学与技术, 2011, 33(2): 3—9.
- DUAN Zong-wu, WANG Xin-liang, CHEN Hong, et al. Preliminary Research of Top-level Design for Warship Integrated Logistic Engineering[J]. Ship Science and Technology, 2011, 33(2): 3—9.