

固定床电化学反应器处理含铜废水研究*

许文林 王雅琼

(太原工业大学化工系, 太原 030024)

摘要 采用一维反应器模型设计的固定床电化学反应器, 对模拟含铜离子废水的处理进行了研究。实验表明, 该反应器可用于处理含低铜离子废水, 处理后既可回收有用 Cu, 又可使废水达到国家排放标准($\leq 10^{-6}$)。讨论了 Cu^{2+} 的进口浓度、操作温度、操作电压、流体流速、处理液电导率及反应器填充材料对处理过程的影响。依据实验室的操作对该处理过程进行了初步经济估价。

关键词 模拟含铜废水; 固定床电极; 电化学反应器。

在金属冶炼和电镀工业中产生大量含重金属的酸性废水, 既污染环境, 又造成资源浪费。目前工业上常用的方法是先用碱中和, 再进行沉淀法处理。传统的平板电化学反应器处理低浓度(含金属离子 $\leq 1000\text{ppm}$) 废水, 存在操作费用高, 处理能力小, 设备投资高等问题。固定床电化学反应器具有比表面积大、床层结构紧密、单位体积内传质速率高等优点^[1-2], 因此用这类反应器可有效地处理含 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^{+} 、 Hg^{+} 等重金属离子的废水, 使水质达到排放标准, 同时回收相应的金属, 是一种经济有效的处理方法。目前国外已有成功的中试装置和工厂^[3-4], 笔者也在这方面作了一定的工作^[1-2], 本文采用自行设计的固定床电电化学反应器, 实验测定了反应器的操作特性。

1 实验部分

1.1 实验流程

实验流程如图 1 所示。整个处理系统由阴阳电解液循环系统、直流电输入系统及被处理液进出口取样系统 3 部分组成。

1.2 固定床电化学反应器结构

实验的关键部分是固定床电化学反应器, 其结构如图 2 所示。

被处理液进入床层后, 在填充的金属网上发生电极反应沉积出来, 阴阳两室的电解液由离子

膜隔开。按文献[1,2]设计的固定床电极参数如表 1 所示。

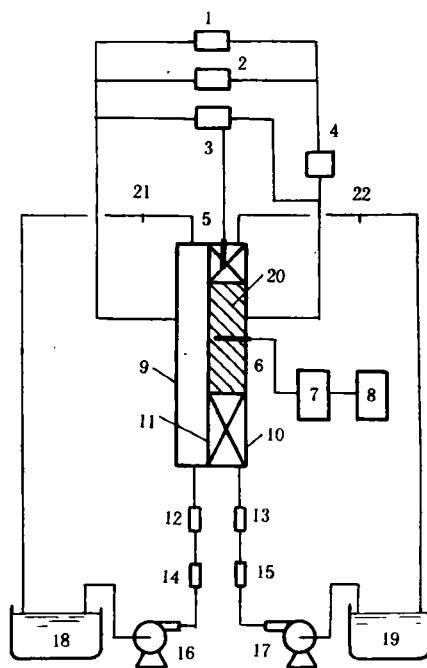


图 1 实验流程

1. 稳压电源 2. 电压表 3. 恒电势仪 4. 电流表 5. 参比电极 6. 金属探针 7. A/D 转换系统 8. 计算机 9. 阳极 10. 馈电极 11. 阳离子交换膜 12, 13. 流量计 14, 15. 阳、阴极液调节阀 16, 17. 泵 18, 19. 阳、阴极液循环槽 20. 固定床电极 21, 22. 阳、阴极液取样口

• 国家自然科学基金资助项目
1993 年 4 月 10 日收到修改稿

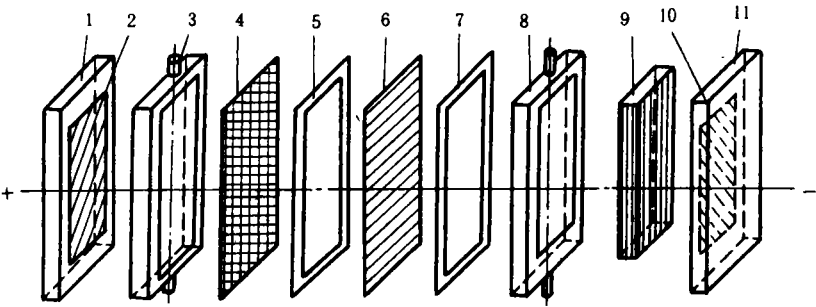


图 2 固定床电化学反应器结构示意图

1. 阳极室盖板 2. 阳极 3. 阳极室框 4. 塑料网 5. 密封圈 6. 阳离子交换膜
7. 密封圈 8. 阴极室框 9. 固定床电极 10. 馈电极 11. 阴极室盖板

表 1 固定床电极参数

序号	填充材料	当量直径 $\times 10^3(\text{m})$	球形度 φ	空隙率 ϵ	电极厚度 / $z_0 \times 10^2(\text{m})$	电极高度 $y_0 \times 10^2(\text{m})$	电极宽度 $z_0 \times 10^2(\text{m})$
1	铜	1.0	0.8	0.42	1.0	20.0	6.0
2	铜	1.0	0.8	0.42	2.0	20.0	6.0
3	铜	1.0	0.8	0.42	3.0	20.0	6.0

1.3 实验方法

实验中所用的处理液水样由实验室配制而得,其物理性质如表 2 所示。 Cu^{2+} 进出口浓度由分光光度法测定^[5]。

表 2 模拟废水物理性质

密度(kg/m^3)	1025
运动粘度(m^2/s)	1.035×10^{-6}
Cu^{2+} 的扩散系数(m^2/s)	5.0×10^{-10}
电导率 $\sigma_0(1/\Omega \cdot \text{m})$	20.0 ¹⁾
	39.0 ²⁾
	51.0 ³⁾
交换电流密度 $i_0(\text{A}/\text{m}^2)$	6.7×10^{-1}
电子转移系数	$\alpha_a = 0.75 \quad \alpha_c = 0.25$

1) $\text{CuSO}_4 + 0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 2) $\text{CuSO}_4 + 1.0\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$
3) $\text{CuSO}_4 + 1.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$

2 实验结果与讨论

2.1 固定床电化学反应器的极化曲线

Cu^{2+} 进口浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{kmol}/\text{m}^3$ 时,不同流速 u 下固定床电化学反应器内的极化曲线见图 3。由图 3 可见,在低流速下极限扩散电流平段的电势跨度约为 0.30V,随着流速的增加,极化曲线上电流平段的电势跨度变小。由此可见,在高流速下,反应器要在扩散电流下操作是

困难的。

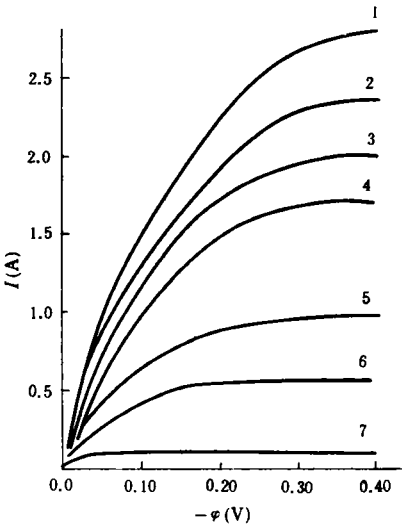


图 3 不同流速下的极化曲线

固定床电极尺寸 $0.01 \times 0.06 \times 0.2(\text{m})$

1. $u = 5.33 \times 10^{-2} \text{m/s}$ 2. $u = 4.0 \times 10^{-2} \text{m/s}$ 3. $u = 3.0 \times 10^{-2} \text{m/s}$ 4. $u = 2.0 \times 10^{-2} \text{m/s}$ 5. $u = 1.0 \times 10^{-2} \text{m/s}$ 6. $u = 5.0 \times 10^{-3} \text{m/s}$ 7. $u = 1.0 \times 10^{-3} \text{m/s}$

在保持流速为 $1.0 \times 10^{-3} \text{m/s}$ 条件下,不同 Cu^{2+} 浓度时的极化曲线见图 4。由图 4 可见,随着反应物浓度的增加,极化曲线上的电流平段越来越小,其原因与浓度一定时,电解液流速对极

化曲线的影响相同。因此要使反应器在扩散控制下操作,若浓度不变,则流量有一操作上限,若流

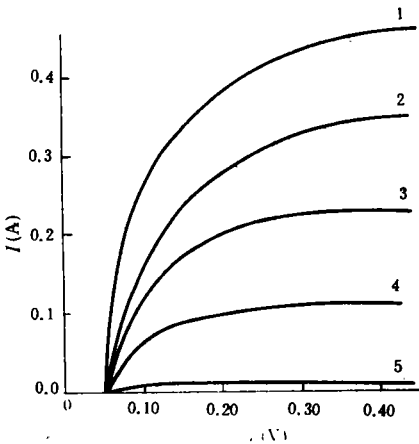


图 4 不同浓度下的极化曲线
固定床电极尺寸 $0.01 \times 0.06 \times 0.2(\text{m})$

1. $c_o = 4.05 \times 10^{-3} \text{kmol/m}^3$ 2. $c_o = 3.0 \times 10^{-3} \text{kmol/m}^3$
3. $c_o = 2.0 \times 10^{-3} \text{kmol/m}^3$ 4. $c_o = 1.0 \times 10^{-3} \text{kmol/m}^3$
5. $c_o = 0.1 \times 10^{-3} \text{kmol/m}^3$

量不变则浓度有一操作上限。

2.2 优化设计的电化学反应器操作

采用优化设计的反应器^[1],得到的反应器参数见表 1。在用于处理含 Cu^{2+} 废水时,不同操作条件下的实验结果及相应条件下由模型计算的理论值^[2]见表 3。

由表 3 可见,实验结果与理论预测值基本相近,实验测出的电解液出口浓度比理论预测值略低,实验总电流比理论预测值略高,这是因为实验中选用的床层填充材料为小圆柱铜颗粒,其比表面积比理论计算的比表面积大。

表 3 中,反应器的槽电压是按下式:

$$V = V^0 + V_D + \eta_a + \eta_c + IR_s$$

计算得到的。式中 V 为槽电压(V); V^0 为理论分解电压(V); V_D 为膜电压降(V); η_a 、 η_c 分别为阳极、阴极过电位(V), IR_s 为溶液中的总压降。

实际操作电压比理论计算值略高,主要有两方面原因,一是填充材料之间的接触并不十分

表 3 不同操作条件下的实验值及理论计算值对照 10¹⁾

操作条件	序号	$u(\text{m/s})$	$Q(\text{m}^3/\text{s})$	计算值			实验值		
				$c_{\text{out}}(\text{M})$	$I(\text{A})$	$V(\text{V})$	$c_{\text{out}}(\text{M})$	$I(\text{A})$	$V(\text{V})$
$\sigma_0 = 20.0 \text{m}^{-1}\text{s}$ $c_{\text{in}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ $x_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{m}$	1	1.0×10^{-4}	6.0×10^{-8}	4.5×10^{23}	0.0115	1.95	0.025	2.10	
	2	1.0×10^{-3}	6.0×10^{-7}	4.7×10^{-8}	0.115	2.10	0.120	2.20	
	3	1.0×10^{-2}	6.0×10^{-6}	1.5×10^{-4}	1.033	2.26	1.0×10^{-4}	1.20	2.30
	4	2.0×10^{-2}	1.2×10^{-5}	2.4×10^{-4}	1.76	2.31	2.1×10^{-4}	1.90	2.40
	5	3.0×10^{-2}	1.8×10^{-5}	3.4×10^{-4}	2.31	2.33	3.0×10^{-4}	2.50	2.50
$\sigma_0 = 39.0 \text{m}^{-1}\text{s}$ $c_{\text{in}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ $x_0 = 2.0 \times 10^{-2} \text{m}$	1	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-6}	4.7×10^{-8}	0.231	2.14	0.250	2.2	
	2	1.25×10^{-3}	1.5×10^{-6}	1.7×10^{-7}	0.289	2.16	0.300	2.3	
	3	2.50×10^{-3}	8.0×10^{-6}	4.1×10^{-6}	0.576	2.22	3.0×10^{-6}	0.70	2.4
	4	3.75×10^{-3}	4.5×10^{-6}	1.4×10^{-5}	0.855	2.25	1.3×10^{-5}	0.95	2.45
	5	5.0×10^{-3}	6.0×10^{-6}	3.0×10^{-5}	1.12	2.26	2.0×10^{-5}	1.30	2.5
	6	7.5×10^{-3}	9.0×10^{-6}	6.8×10^{-5}	1.62	2.30	6.0×10^{-5}	1.80	2.5
$\sigma_0 = 51.0 \text{m}^{-1}\text{s}$ $c_{\text{in}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ $x_0 = 3.0 \times 10^{-2} \text{m}$	1	1.0×10^{-3}	1.8×10^{-6}	4.6×10^{-9}	0.035	2.01	0.080	1.9	
	2	2.5×10^{-3}	4.5×10^{-6}	4.1×10^{-7}	0.086	2.08	0.100	2.0	
	3	7.5×10^{-3}	13.5×10^{-6}	6.8×10^{-6}	0.243	2.15	1.0×10^{-5}	0.30	2.1
	4	10.0×10^{-3}	18.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	0.310	2.16	1.0×10^{-5}	0.40	2.2
	5	15.0×10^{-3}	27.0×10^{-6}	1.8×10^{-5}	0.427	2.19	1.4×10^{-5}	0.55	2.2
	6	20.0×10^{-3}	36.0×10^{-6}	2.4×10^{-5}	0.527	2.20	2.0×10^{-5}	0.80	2.3

1)表中 c_{in} 、 c_{out} 分别表示 Cu^{2+} 的进、出口浓度; $y_0 = 20.0 \times 10^{-2} \text{m}$ $z_0 = 6.0 \times 10^{-2} \text{m}$

理想,使电极相的有效电导率下降;二是床层中 流量分布不均,导致过电势比理论计算值略大。

因此,要使床层内各点都处在扩散控制下操作,则加在反应器上的电压比理论计算值略大些。

2.3 工程因素对处理结果的影响

2.3.1 被处理液浓度

对一个按一定技术指标设计的反应器,有一最佳操作条件。当 $\text{Cu}^{10^{2+}}$ 进口浓度发生变化时,必然会偏离优化点,当进口浓度高时,则使出口浓度偏高;当进口浓度偏低时,则使反应的电流效率下降,能耗增加。为使反应器在最佳条件下操作,可使出口液部分循环使反应器的进出口条件满足优化设计的操作点 $10^{[3]}$ 。

2.3.2 操作温度

理论上,温度升高反应器操作的槽电压可下降。实验发现,在其它条件不变时,反应器在 $10-40^{\circ}\text{C}$ 范围操作,槽电压的变化不明显,即温度对反应系统的影响不大。

2.3.3 操作电压

经优化设计的反应器在操作过程中,整个床层处于传质控制,维持该操作条件有一个最小操作电压。当电压高于此值时,对 $\text{Cu}^{10^{2+}}$ 的出口浓度无影响,但会使放 H_2 的副反应增加,造成电流效率下降,能耗增加。

2.3.4 流体流速

流速的影响见表 3。流速增大时,反应的单程转化率下降,因此为了使模拟废液达到排放标准,有一最佳操作流速。

2.3.5 模拟废液电导率

实验发现,提高电导率,可改善反应器的操作特性。但在实际操作过程中,电导率是由模拟废液自身性质决定的。因此,为了改善反应器的操作特性,可混入酸洗废水或加入一些助剂来提高电导率,以提高处理效率。

(上接第 45 页)理效果,因此具有良好的发展前景。

参考文献

- 1 王鸿禧,彭润土.北京:地质出版社,1980:73
- 2 熊毅,陈家坊等.土壤胶体(第三册).北京:科学出版社,1990:212

2.3.6 填充材料

填充材料可采用导电颗粒、金属网或其它导电材料,填充材料的几何形状对处理结果有一定的影响。实验发现,采用网状填充材料可改善固体相电极的电接触性能。

3 经济估价

用本设计和操作的固定床电化学反应器处理模拟含铜废水时,理论上沉积出 1mol 铜所需电量为 $53.6\text{A} \cdot \text{h}$,实验实际耗电为 $65\text{A} \cdot \text{h}$,电流效率为 80% 。所用操作电压为 2.5V 左右,从而回收 1mol 铜耗电 $0.16\text{kW} \cdot \text{h}$,折合电费 0.048

元,其所回收的铜为电解铜,价值 1.0 元以上。处理后 $\text{Cu}^{10^{2+}}$ 出口浓度可小于 1ppm ,这样既处理了废水,又可回收得到有用的金属。该法同样适用于含其它重金属离子的废水处理。

4 结论

固定床电化学反应器对于含重金属离子的废水处理是一种有效经济的方法,该法不仅能使废水达到国家排放标准($\text{Cu}^{10^{2+}}$ 含量 $\leq 1\text{ppm}$),同时能回收得到相应的金属。该处理过程设备投资小,操作费用低,具有良好的发展前景。

参考文献

- 1 Wen Lin Xu, Ping Ding, Wei Kang Yuan. Chem. Eng. Sci. 1992, 47(9-11): 2307
- 2 许文林,刘河洲,袁渭康. 自然科学进展. 1992, 2(5): 465
- 3 Kreysa G. Chem. Ing.-Techn. 1978, 50(5): 332
- 4 Bennion D N, Newman J. J. App. Electrochem. 1972, (2): 113
- 5 杭州大学分析化学教研室编. 分析化学手册(第三分册). 北京: 化学工业出版社, 1983: 410
- 6 富田耕右. 公同特許公報. 1975, 特 9301 昭 50—56059
- 7 ьелетсеф А Н. Вочоснажеение и СаНиТарНая Техника. 1983, 11: 5
- 8 De D K et al. Indian J. Chem. 1974, 12: 165
- 9 De D K et al. Indian J. Chem. 1974, 12: 1187
- 10 杭瑚. 安徽给排水. 1980, (1): 34
- 11 孙玉修. 环境科学丛刊. 1983, 4(4): 17

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

chem., Qingdao Univ., Qingdao 266071); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 42—45

The adsorptions of cationic, disperse, reducible, neutral, active and direct dyes on bentonite are studied respectively and the decolorization effects of treating dye-containing aqueous solution by using bentonite adsorption-flocculation method and only flocculation method are compared. The decolorization rate of the former will be 40%—200% higher than that of the latter. Using 0.01% of bentonite with 0.005% of PAC can decolorize the dye-containing wastewater by 94%—100%, where in the dye consists mainly of cationic dye.

Key words: bentonite, adsorption, flocculation, treatment of wastewater, organic dye.

Treatment of Effluent Containing Cu Ions by Means of a Packed Bed Electrochemical Reactor. Xu Wenlin, Wang Yaqiong (Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 46—49

A treatment process for effluent containing Cu ions is studied by means of a packed bed electrochemical reactor which is designed using one dimensional reactor model. Experimental results show that such a process particularly suitable for the treatment of the diluent effluent and the treated water can meet the requirement of the outlet concentration $< 1 \times 10^{-6}$; the factors affecting the effluent treatment process, such as Cu ions input concentration, operation temperature, operation voltage, solution flow rate, effluent conductivity and the kind of the packed material, are also discussed. This process is economically viable and provides an effective way of removing trace metal based on the assessment of the experimental process.

Key words: effluent containing Cu ions, packed bed electrode, electrochemical reactor, wastewater treatment.

Studies on the Treatment of Pharmaceutical Wastewater with Upflow Anaerobic Sludge Blanket. Cheng Yu et al. (The Research Institute of Environmental Protection for Pharmaceutical Industry of Shenyang 110026); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 50—52

In this paper, described were some research results about the treatment of wastewater from Vitamin-C, SD and glucose production processes at a normal temperature with upflow anaerobic sludge blanket. The reactor has a volume of 100 litres, at a fermentation temperature of 17—24°C and the influent COD_{Cr} of 3000—5000 mg/L. The organic load was 3—6 kg COD/(m³ · d), the hydraulic retention time (HRT) was 18—24h and the rate of gas generation reached to 0.3 m³/kg COD with 70%

methane in the gas. The COD_{Cr} removal was up to 90%. All the experimental results were satisfactory. This process is found appropriate for treating the lower concentration pharmaceutical wastewater under the anaerobic condition.

Key words: upflow anaerobic sludge, blanket granular sludge, *methanosarcina*, total volatile acid.

Survey on Municipal Domestic Wastes Composting Technology in Mainland China. Chen Shihe (School of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai 200092); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 53—56

This article deals with a general survey on the composting technology for municipal domestic wastes in mainland China, including: (1) the history of composting technology for municipal domestic wastes; initial stage, development and research stage, and application stage; (2) studies on composting technology; microorganism characteristic in composting process, oxygen delivery mechanism, composting process, factors affecting composting process, special-purpose machinery, trial engineering of composting technology, and existing problem; (3) the trend of composting technology for municipal domestic wastes in mainland China. This article gives a detailed and complete description on the evolution, current status and prospects of composting technology for municipal domestic wastes in mainland China.

Key words: municipal domestic wastes, composting technology.

Monitoring Methods for Genetically Engineered Microorganisms in the Environment. Tong Yongyi (Institute of Microbiology and Epidemiology, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100071); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 57—60

This paper deals with the monitoring principle and methods for genetically engineered microorganisms (GEM) in the environment, including the requirements of marker system on GEM for monitoring purpose, some recently developed marker systems and the monitoring methods for environmental GEM culture method, immunological method, genetic method, bioluminescent method and application of flow cytometry.

Key words: genetically engineered microorganism (GEM), environment, monitor.

Analysis of the Reversible Mechanism of Inhibition by Synthetic Organics in Anaerobic Digestion. Bian Rulin (Department of Environmental Engineering, Xi'an Institute of Metallurgy and Construction Engineering, Xi'an 710055); *Chin. J. Environ.*