

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021080701

王维猛, 武卫兵, 冯季军. 阴离子交换膜辅助电解还原法处理含镉废水: 原理及优化[J]. 环境化学, 2022, 41(12): 3955-3964. WANG Weimeng, WU Weibing, FENG Jijun. Anion exchange membrane-assisting electrochemical reduction treatment on Cd-containing wastewater: Principle and optimization[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (12): 3955-3964.

阴离子交换膜辅助电解还原法处理含镉废水:原理及优化*

王维猛^{1,2} 武卫兵^{1**} 冯季军^{2**}

(1. 济南大学材料科学与工程学院,济南,250022;2. 济南大学化学化工学院,济南,250022)

摘 要 本文研究了阴离子交换膜(AEM)辅助电解还原法处理含镉废水.通过对比电解还原过程中是 否采用 AEM 膜对溶液 pH、电解电压、除镉率和能耗变化的影响,阐明电解还原法除镉的化学原理,找 出限制除镉效率的原因,提出了优化方案.研究发现,H*的扩散是除镉效率的主要限制因素,研究中进 一步采用阴离子交换膜,利用其对离子的选择透过性,限制了阳极室生成的H*向阴极室的扩散,抑制 了含镉废液 pH 的下降,减弱了析氢效应及对电解生成金属镉的酸腐蚀,明显提高了电解还原除镉的效率.废液中 Cd²⁺浓度从 33.6 g·L⁻¹降低到 1.06 mg·L⁻¹,镉去除率达 99.99%,电荷效率 98%,消耗电能为 270 Wh·L⁻¹.

关键词 镉废水处理,电解还原法,阴离子交换膜,电化学原理.

Anion exchange membrane-assisting electrochemical reduction treatment on Cd-containing wastewater: Principle and optimization

WANG Weimeng^{1,2} WU Weibing¹** FENG Jijun²**

(1. School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan, 250022, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan, 250022, China)

Abstract This article studies the treatment on cadmium-containing wastewater by anion exchange membrane (AEM)-assisting electrolytic reduction. By comparing the influence of AEM membrane on the changing trends of the solution pH, voltage, cadmium removal rate and energy consumption during the electrolysis, the chemical principle for the electrolysis was revealed, the reasons of limiting cadmium removal efficiency were found, the electrolysis reduction process was optimized. The research found that the diffusion of H⁺ is the main limiting factor for the cadmium removal efficiency. In the research, the anion exchange membrane was further used, by utilizing its selective permeability to ions to limit the diffusion of H⁺ generated in the anode compartment to the cathode compartment. The reduction of pH of cadmium waste liquid was inhibited, the hydrogen evolution reaction and acid etching of the electrolytic metal cadmium. The residual Cd²⁺ concentration after treatment is reduced from 200 mg·L⁻¹ to 1.06 mg·L⁻¹, the cadmium removal rate reaches to 99.99%, the charge efficiency 98%, and the power consumption is 270 Wh·L⁻¹.

Keywords cadmium wastewater treatment, electrochemical reduction, anion exchange membrane, electrochemistry principle.

²⁰²¹ 年 8 月 7 日收稿(Received: August 7, 2021).

^{*} 山东省自然科学基金 (ZR2019MEM033) 资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Shandong (ZR2019MEM033).

^{**} 通信联系人 Corresponding author, E-mail: mse_wuwb@ujn.edu.cn;; chem_fengjj@ujn.edu.cn

工业上, 镉常用于对内层金属的防护^[1], 比如海洋环境下金属制品的防腐保护和飞机降落架上固件的电镀^[2], 然而制备镉镀件的电镀液常常含有浓度高达 40—50 g·L⁻¹ 的氯化镉或 40—60 g·L⁻¹ 的硫酸镉^[3]. 近年来, 太阳能光伏电池发展迅速, CdTe 薄膜光伏电池也得以大规模应用, 明显扩大了镉的应用规模^[4]. 无论是电镀法生产 CdTe 薄膜还是未来 CdTe 薄膜电池的回收再利用, 都会涉及大量含镉废水的处理, 比如 CdTe 薄膜的电镀液中 CdSO₄ 的浓度达 0.3 mol·L⁻¹(33.6 g·L⁻¹), 废弃 CdTe 薄膜电池的回收通常采用酸溶解 CdTe 形成高浓度含镉溶液^[5-6]. 这些都无疑会成为工业上含镉废水排放与控制的重大难题. 镉的危害主要体现在容易通过水体富集经食物链进入人体, 导致肾损害与软骨病^[7]. 近年来, 随着世界尤其是我国对环境保护和整治的重视, 镉被列为实施排放总量控制的重点监控指标之一, 我国《污水综合排放标准》(GB8978—1996)明文规定工业废水中镉的最高允许排放浓度为0.1 mg·L⁻¹.

针对镉废液的处理,工业上已发展了化学沉淀法、铁氧体法、电絮凝法、吸附法和离子交换法等 多种方法.化学沉淀法是工业上最常用的,一般先形成 Cd(OH)2、CdS、Cd3(PO4)2 等难溶物,再通过凝 聚、沉降、浮选、过滤、吸附等过程将沉淀从溶液中分离,镉去除率仅 98% 左右,并且产生大量固体污 泥,易造成二次污染^[8-9].铁氧体法通过铁氧体与镉共沉淀,去除率达到 99%,但该方法需不断通空气氧 化,能耗高[10-11] 吸附法和离子交换法主要适用于处理低浓度镉废液,但存在吸附剂再生和工艺条件确 定困难,稳定性差和成本高的问题[12-14].近年来,随着技术进步,电化学法逐渐被用于含镉废液处理.比 如,电絮凝法解决了絮状沉淀较分散,难沉降的问题[15-18];电渗析技术通过浓缩减少了废液量,为后续 高效处理奠定基础[19],电渗析、反渗透、纳滤等常规脱盐膜技术的发展同时扩大了膜技术在废水处理 领域的应用[20]相比而言,将金属离子去除与金属回收相结合,发展直接从废水中提取纯金属的技术更 有意义,电解还原法为此提供了可能[21-22].比如,选择特定几何形状和高比表面积的材 料^[23-24]或者在 40 V 左右的高电压下^[25]通过电化学还原处理低浓度废液, Cd²⁺去除率达到 99%. 考虑到 电解还原速率与溶液中金属离子浓度相关,低浓度下受 Cd²⁺扩散控制,电解法将更适合处理高浓度含 镉废液.然而,在高浓度下,随着阳极析氧和阴极析出金属镉,溶液 pH 会不断下降,不但会增加后期电 解还原时的析氢电流,还会酸性腐蚀析出的金属镉,继续降低残留镉浓度困难很大,可见,为提高电化 学还原法处理镉废液的能力,需要减缓阴极侧溶液 pH 的下降幅度、提升 pH 的最低值. 阴离子交换膜 (anion exchange membrane, AEM) 是一种对阴离子选择性透过而对阳离子有阻挡作用的高分子 膜^[26]. 在电解还原过程中, 引入 AEM 膜分隔阴极和阳极来阻止阳极生成的 H⁺向阴极扩散, 可达到防止 阴极溶液 pH 过度下降的目的. 然而, 报道发现^[3], 采用 AEM 膜仅可将 Cd²⁺浓度降低到 90 mg·L⁻¹, 去除 率 92.9%, 远未达到排放标准.

本文通过对比研究 AEM 膜在电解还原处理高浓度含镉废水中的作用, 阐明过程的化学原理, 确 定制约含镉废水处理效果的问题原因, 进而提出优化方案. 研究发现, 通过控制电解还原电流和阴极溶 液 pH 值来维持 Cd²⁺的还原活性和减少析氢量, 可以将 Cd²⁺残留浓度从优化前的 200 mg·L⁻¹ 降低到 1.06 mg·L⁻¹, 去除率达到 99.99%. 本研究为未来继续提升电解还原含镉废水的处理效果并最终达到排 放指标明确了研究方向.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验材料和仪器

实验试剂和材料: CdSO₄(化学纯,国药集团化学试剂有限公司); K₂SO₄(化学纯,国药集团化学试 剂有限公司); H₂SO₄(纯度>95%,莱阳经济技术开发区精细化工厂); 铜片; 混合金属氧化物(MMO)涂 层的钛阳极板; 阴离子交换膜(EDA1,山东天维膜技术有限公司); 超纯水由优普超纯水机(四川优普超 纯科技有限公司)制备.

实验仪器:双室电解槽(天津高仕睿联光电科技有限公司定做);直流稳压电源(SS-6010KD,东莞 不凡电子有限公司),提供最小 0.04 A 的电流和最大 40 V 的电压;直流数显多功能表(PZEM-025,宁波 培正电子科技有限公司)实时测试消耗电能;电化学工作站(CHI1140C,上海辰华仪器有限公司),测试 膜阻抗和溶液电化学性质;数控型磁力搅拌器(MS-H-Pro⁺,上海恰森仪器有限公司);pH 计(雷磁 PHS- 3C,上海仪电科学仪器股份有限公司);超声波清洗机(X0-5200DT,南京先欧仪器制造有限公司).

测试仪器:原子吸收分光光度计(岛津 AA-7000F/G,日本岛津);场发射扫描电子显微镜(Gemini300, 德国蔡司).

1.2 实验过程

实验准备: 配制 0.3 mol·L⁻¹(33.6 g·L⁻¹)的含镉溶液, 用 H₂SO₄ 调节至 pH 1.2, 模拟含镉废液; 配制 0.2 mol·L⁻¹ 的 K₂SO₄ 溶液, 作为 AEM 实验时的阳极溶液, 目的是维持溶液的低电阻, 降低能耗. 无膜和 有膜的实验装置分别如图 1 所示.



图1 电解除镉实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental device for electrolytic removing cadmium

电解还原除镉实验:电解还原实验采用两电极系统,阳极为 MMO 钛板,阴极为金属 Cu 片,电极有效电极面积为 9.0 cm²,采用直流稳压电源供电,采用 0.2 A 的恒电流进行电解实验.无 AEM 膜时,模拟 镉废液的体积为 0.2 L,电解进行到电压相对稳定后结束;有 AEM 膜时,有效膜面积为 5 cm²,阴极室装 有 0.1 L 模拟镉废液,阳极室装有 0.1 L 预配制的 K₂SO₄ 溶液,电解进行到阴极开始出现白色沉淀时结束.电解过程中同时记录溶液 pH、电解电压和电能消耗的变化,最终电解出的金属镉的质量通过计算 电解前后金属 Cu 片质量的差得到.

1.3 电解实验原理

阴极发生金属析出和氢气共析的还原反应:

 $Cd^{2+} + 2e^{-} = Cd^{0}$ $E^{0}_{Cd^{2+}/Cd^{0}} = -0.40 V$ $2H^{+} + 2e^{-} = H_{2} \uparrow$ $E^{0}_{H^{+}/H_{2}} = 0.00 V$

阳极发生析氧反应:

$$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}-4\mathrm{e}^{-}=4\mathrm{H}^{+}+\mathrm{O}_{2}\uparrow$$

电解还原除镉的总反应为:

$$2CdSO_4+4H_2O=2Cd^0+2H_2SO_4+2H_2\uparrow+2O_2\uparrow$$

Cd²⁺去除率 R 为:

$$R = 1 - \frac{C_{\rm fin}}{C_0}$$

其中, C_0 为 Cd²⁺的初始浓度, C_{fm} 为电解后 Cd²⁺的最终浓度.

电解析出金属镉的电荷效率η为:

$$\eta = \frac{nmF}{MIt}$$

其中, n 为析出每摩尔镉原子所需电子的物质的量, 此处 n=2, m 为析出金属镉的质量, M 为 Cd 的原子量, I 为总输入电流, t 为电镀时间, F 为法拉第常数.

值得注意的是,尽管 Cd²⁺的标准还原电位(-0.40 V)明显低于 H⁺(0.00 V), 但实际上电化学还原

Cd²⁺溶液尤其是高浓度时,金属镉优先于氢气析出.图 2对比了分别金属 Cu 片和镀金属 Cd 的 Cu 片 (Cd/Cu)分别在无镉和含镉溶液中测试的线性扫描伏安(Linear Scanning Voltammetry, LSV)曲线.很明 显,即使在 pH=1.2 的酸性条件下,在 Cu 片上析出金属 Cd 的电位依然提前于 H⁺.特别是,在不含镉的 K₂SO₄ 溶液中,在 Cd/Cu 片上比裸露的 Cu 片更难析氢,表明采用电解还原法除镉是可行的.



图 2 不同基底在含镉和无镉溶液中的线性扫描伏安曲线 Fig.2 Linear scanning voltammetry plots of Cd-free and containing solutions on different substrates

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 阴离子交换膜性能

研究中采用的 AEM 膜是丙纶主链上嫁接季胺基团的高分子聚合物(图 3a),厚度大约为 90 μm,致 密无孔(图 3b),可有效分隔阴极和阳极溶液.图 3c—d 是 AEM 膜电阻随测试溶液中 SO₄²浓度的变化 规律.可以看出,随 SO₄²浓度增加,膜电阻逐渐减小,但即使在不含 SO₄²的纯水中膜电阻仍小于 5 Ω·cm⁻²,可认为用于电解时与 AEM 膜串联电阻相关的能量损失很小^[27],有效避免了电阻发热,尤其 适用于溶液电阻极小的高浓度镉废水的处理.从图 3c 中 AEM 膜的 EIS(electrochemical impedance spectrium)图谱中观察到容抗随频率减小呈近似线性增加,对 SO₄²阴离子良好的极化特性表明膜对 SO₄²具有较好的选择透过性.



图 3 阴离子交换膜结构及离子导电性能

(a) 膜结构示意图 (1.丙纶主链, 2.季铵基团, 3.反离子), (b) 阴离子膜 SEM 照片, (c) 电化学阻抗谱, (d) 膜电阻与 K₂SO₄ 溶液浓度关系图

Fig.3 Structure and ionic conductivity of anion exchange membrane

(a) Sketch map (1.polypropylene main chain, 2.quaternary ammonium group, 3.counter cation), (b) SEM image, (c) EIS plot, (d) Diagram between membrane resistance and K₂SO₄ concentration

2.2 无 AEM 膜的电解还原

图 4 给出了不加 AEM 膜时电解还原除镉过程中溶液 pH 和电解电压随电荷量的变化趋势.可以 看出,整个过程经历3个典型阶段.在阶段I,初始Cd²⁺浓度较高,阴极电流全部用来析出金属镉.随着 过程进行,Cd²⁺浓度逐渐减小,Cd²⁺水解对溶液 pH缓冲作用减弱,而在阳极发生析氧反应,释放出H⁺. 两者共同导致 pH 从 1.2 快速下降到 0.5. 同时,随着电解持续,电解电压逐渐从 7.5 V 下降到 4.5 V. 这主要是因为在阴极表面电解还原生成的金属镉为网状多孔结构(图 5),实际上放大了参与反 应的阴极表面积,在恒电流下降低了表观单位面积承载的电压^[22].在阶段 II,溶液 pH 的减小幅度趋 缓,而电解电压轻微增加,且波动明显.这是因为随着 Cd2+浓度减小,金属镉的还原速度开始受 Cd2+扩 散控制,溶液电阻增加,恒电流下所需电解电压相应增加.而且,在较低浓度下,Cd²⁺的扩散、吸附和还 原随溶液搅拌流动随机性增大,电压波动明显.同时,随着H⁺离子浓度增大,伴随着金属镉还原开始出 现析氢过程,观察到在阴极表面明显有气泡逸出.该阶段是金属镉和氢气共析过程,而且析出金属镉的 电流贡献逐渐减小, 析氢电流逐渐增加. 根据图 2 中溶液的电化学性质, 在金属 Cd 表面的析氢电位高 出 0.2 V, 在较低的 Cd²⁺浓度下, 增加析氢电流比重必然会增加电解电压, 由于此阶段溶液中 Cd²⁺浓度 较低, 电解时阳极析氧释放的 H⁺较少, 溶液 pH 仅从 0.5 降低到 0.4. 在最终的阶段Ⅲ, Cd²⁺浓度极低, 而 较低的溶液 pH(0.4)对析出的金属镉腐蚀速率增大,金属镉的电解析出速率与酸腐蚀速率基本平衡, 电解电流主要来自阴极析氢和阳极析氧,溶液 pH 和电压基本稳定,实际上成为稳定的电解水过程,到 达电解除镉终点.



图 4 无膜电解还原除镉时溶液 pH 和电解电压的变化 Fig.4 pH and voltage trends during electrolysis treatment without membrane



图 5 阴极表面电解还原析出的金属镉的 SEM 照片(a) 全貌, (b) 致密区放大图, (c) 树突末端放大图



电解结束后, 经原子吸收分光光度计测试残留 Cd²⁺浓度为 23 mg·L⁻¹, Cd²⁺去除率为 99.93%, 电荷效 率为 79%, 此时多功能表显示的耗电量为 23 Wh. 可见, 无 AEM 膜处理后残留 Cd²⁺浓度仍远高于排放

41 卷

标准,主要原因在于后期溶液 pH 较低,析镉速率与金属镉的酸腐蚀速率达到平衡.因此,要维持金属 镉继续还原析出,必须阻止阳极析氧产生的 H⁺向阴极扩散.

2.3 有 AEM 膜的电解还原

图 6 给出了引入 AEM 膜后电解除镉过程中溶液 pH 和电解电压随电荷量的变化趋势.为了更清 楚地反映 AEM 膜的作用,图中同时给出了阳极室溶液的 pH 变化.可以看出,溶液 pH 和电解电压的变 化与无膜时明显不同.引入 AEM 膜后,电解还原除镉过程表现为 4 个典型阶段.



图 6 膜电解还原除镉过程中 pH 和电压变化 Fig.6 pH and voltage trends during electrolysis treatment with membrane

阶段 I,在最初1h内,阴极室溶液 pH 基本不变,阳极室溶液 pH 急剧减小,电解电压下降.其主要 原因在于,初始的阴极室溶液中 Cd²⁺浓度高,Cd²⁺水解可以缓冲溶液 pH 的变化,析出金属镉消耗的 Cd²⁺还不足以打破水解形成的 pH 缓冲平台;而在阳极室,初始溶液为 pH 中性,水氧化释放出的 H⁺导 致溶液 pH 快速下降.电解电压下降主要是因为阳极侧 H⁺浓度提高增加了阳极溶液电导率,系统总电 阻减小,同时电解还原出的金属镉具有多孔结构,降低了单位表观面积上的承载电压,恒电流电解时电 压轻微下降.

阶段 II, 阴极和阳极溶液 pH 都轻微下降, 电解电压相对稳定.可能是阳极溶液随着阴极侧析出金属镉量增加, 阴极室溶液中 Cd²⁺浓度逐渐减小, Cd²⁺水解对 pH 的缓冲作用减弱, 配制溶液时加入的硫酸释放出更多自由 H⁺, pH 轻微下降; 而在在阳极室, 析氧过程一直以恒定速率释放 H⁺, pH 逐渐下降, 但由于在阶段 I 已积累一定浓度的 H⁺, pH 下降幅度相对于阶段 I 明显放缓, 最低至 0.97, 该值明显高于无膜时的最低值 0.4, 证实了 AEM 膜对 H⁺的扩散选择性抑制; 此时, 阴极室仍有较高浓度的 Cd²⁺, 而且两侧电极室中溶液的总离子浓度都比较大, 溶液电阻较小, 电化学反应基本不受离子扩散控制, 电压较为稳定.

阶段Ⅲ,阳极 pH 持续下降, 阴极溶液 pH 开始上升, 电解电压较快增加.可能原因是随着阴极持续 析出金属镉, 阴极室里 Cd²⁺浓度较小, Cd²⁺扩散开始成为电解还原金属镉的控制步骤, 为维持恒电流, H⁺开始还原析氢, H⁺浓度减小, 实验中观察到阴极表面有气泡逸出, 阴极室溶液 pH 随之上升; 而在阳 极室, 一直持续发生水氧化释放出 H⁺, pH 持续下降; 值得注意的是, 由于阴极室和阳极室发生的还原 和氧化反应分别消耗和增加 H⁺, 为保持两室溶液中各自的离子平衡, 阴极室中的 SO₄²会在电压驱动 下通过 AEM 膜向阳极扩散, 阴极室中的总离子浓度降低, 电导率减小. 相反, 阳极室中总离子浓度则 持续增加, 电导率增加. 此阶段的电解系统的总电阻主要取决于阴极侧室的溶液电阻, 阴极室溶液电阻 增加导致系统总电阻增加, 电解电压也逐渐增大.

阶段Ⅳ, 阳极溶液 pH 稳速下降, 阴极溶液 pH 快速增加甚至到碱性 pH=10, 电解电压快速增加. 在 此阶段, 阴极室溶液中的绝大部分 Cd²⁺已经以金属镉形式析出, H⁺消耗速率逐渐增加, pH 快速增加, 甚 至突变至碱性, pH=10, 同时阳极室溶液 pH 逐渐降低到 0.6. 从 AEM 膜两侧维持了极大的 H⁺浓度差也 进一步验证了 AEM 对 H⁺扩散具有强烈的选择抑制性. 在较高 pH 下, 即使阴极室存在少量 Cd²⁺, 水解 程度也会增加, 甚至与 OH⁻ 结合成 Cd(OH), 白色沉淀, 失去还原活性. 此时, 阴极室中的离子浓度极 小,溶液电阻急剧增加,恒电流下引起电解电压快速上升至 40 V,到达电源的最大量程,电解过程被迫 结束.

电解结束后,经原子吸收分光光度计测试,溶液中残留 Cd²⁺浓度为 200 mg·L⁻¹, Cd²⁺去除率为 99.4%,除镉效率仅 49%,能耗约为 23 Wh. 与无膜除镉相比,引入 AEM 膜虽然实现了预期的抑制 H⁺从 向阴极扩散,但阴极室中残留的 Cd²⁺浓度反而比无膜处理时的残留量(23 mg·L⁻¹)更高,并没有达到降 低残留 Cd²⁺浓度的效果. 主要原因在于,采用的电解电流(0.2 A)到了阶段IV 后期析氢电流为主, H⁺消 耗过快, pH 上升太快, Cd²⁺还原活性变差,甚至失去活性,电解还原金属无法进行,电解过程提前结束. 2.4 AEM 膜参与的电解还原除镉原理

对比有膜和无膜电镀法处理过程中溶液 pH 和电压的变化趋势,并结合 AEM 膜的选择透过性,综合以上分析,认为电解还原除镉过程可根据图 7 所示,主要分为 4 个阶段.



图 7 阴离子膜参与的电解还原除镉原理图

Fig.7 Principle diagram of electrolytic reduction for removing cadmium with anion membrane

第一阶段,以电化学还原析镉电流 I_{Cd} 为主. 该阶段, Cd²⁺浓度较高,但不断下降, Cd²⁺水解对 pH 的 缓冲作用减弱, 阴极溶液 pH 缓慢下降. 由于阴极和阳极两侧的离子浓度都较大, 溶液电阻和阴离子扩散引起的膜电阻都很小,同时金属 Cd 析出的网状结晶放大阴极比表面积, 维持恒电流所需的电解电压逐渐下降.

第二阶段,电化学还原析镉电流 I_{Cd}减小,开始有析氢电流I_{H2},但比例较小.随着电解消耗,Cd²⁺浓度变小,其水解对 pH 的缓冲作用很弱,阴极侧 pH 逐渐下降并到达最低值后转为上升.同时,Cd²⁺消耗 以及 SO₄²⁻通过 AEM 膜向阳极扩散降低了阴极溶液浓度,虽然溶液电阻增加,但尚未达到离子扩散控制,电压基本维持不变.

第三阶段,电化学还原析镉电流 I_{Cd}继续减小,析氢电流I_{H2}逐渐增加.此阶段,析氢快速消耗 H⁺,阴 极溶液 pH 逐渐增大,并且阴极室中离子浓度降低到扩散控制程度,溶液电阻较大,电解电压开始 上升.

第四阶段,电化学析镉电流很小,甚至消失,电解电流以析氢电流I_{H2}为主.此时,阴极室溶液 pH 快速增加,甚至导致其中 Cd²⁺逐渐失去还原活性,阴极室溶液中的自由离子浓度急剧减小,溶液电阻急剧增加,电解电压也快速上升,此时电解电流主要用于电解水,电化学析镉过程基本终止.

2.5 阴离子交换膜电解还原除镉的工艺优化

综合上述电解实验和原理分析,引入 AEM 膜后电解处理的溶液中残留 Cd²⁺浓度反而比未加 AEM 膜的更高,其主要原因在于后期析氢电流*I*_{H2}在电解恒电流中占比过大,pH 过快上升,同时 Cd²⁺电 化学还原活性下降,实际用于电解还原金属镉的时间过短.基于此,认为要提高电解效率必须在电解后 期降低恒电流以减少析氢电流*I*_{H2}比重,同时适当降低溶液 pH 维持 Cd²⁺电化学还原活性.为此,在优化 实验中,将电解的恒电流从 0.2 A 逐步降低到 0.04 A,并加入硫酸调节阴极溶液 pH 在 2.0 左右,实验结 果如图 8 所示.图 8a 给出了电解还原进行到图 6 中阶段 N 后逐步降低恒电流得到的阴极溶液 pH 随电 解时间的变化规律.很明显,随电流下降,阴极溶液 pH 上升速度明显减缓.电流从 0.2 A 降低到 0.04 A, 在 Cd²⁺还原活性较好的 pH 范围内, pH 从 2.0 上升到 3.0 所需的时间从 1 h 延长到 4.5 h. 再结合调节溶

液 pH 以维持在 2.0 左右, 电解后溶液中残留的 Cd²⁺浓度继续下降, Cd²⁺的去除率逐渐提高. 如图 8b 对比了在不同电解电流下通过控制溶液 pH 得到的处理后的效果. 将电解电流降低到 0.1 A时, 溶液中残留的 Cd²⁺浓度降到 81 mg·L⁻¹, 去除率为 99.76%; 电流降到 0.05 A, 残留的 Cd²⁺浓度为 8.7 mg·L⁻¹, 去除率为 99.97%; 继续降低电流至 0.04 A, 残留的 Cd²⁺浓度为 1.059 mg·L⁻¹, 去除率达到 99.99%, 电荷效率达到 98%, 能耗约为 27 Wh. 可见, 降低电解恒电流, 增加析镉电流占比, 是降低残留 Cd²⁺浓度的有效途径.



|8 (a) 不同电流密度下 pH 随电解时间的变化, (b) 去除率和最终溶液 Cd²⁺浓度的变化 电流密度分别为 0.01、0.02、0.04、0.008 A⋅cm⁻²

Fig.8 (a) pH changes with electrolyzation time under different current densities, (b) cadmium removal rate and final Cd²⁺ concentration in solution at varied current density of 0.01, 0.02, 0.04, 0.008 A·cm⁻²

2.6 无膜和有膜电解还原除镉能耗和效果分析

图 9 对比了无膜电解还原和优化后的有膜电解还原处理含镉溶液后 Cd²⁺去除率及能耗.可以看出,引入 AEM 膜将 Cd²⁺去除率从 99.3% 提升到接近 99.99%, 能耗由 115 Wh·L⁻¹ 增加到 270 Wh·L⁻¹, 但与其他需要加入额外物质的除镉方法相比,并未明显提高处理成本.





综合上述研究和分析,采用阴离子膜辅助的电解还原法更适合高浓度镉废液的处理,在未明显增加能耗的情况下显著降低了废液中的镉浓度^[3].根据本研究的电解还原法除镉理,该技术还有很大的优化空间,未来结合多种技术措施有望继续降低镉浓度,达到国家规定的工业排放标准.比如,选择高比表面积或吸附能力强的阴极材料^[23-24];采用更高电压的直流电源^[25];减少阴阳极间距尤其是缩短阴极与 AEM 膜的间隙;增加阴极面积与阴极室溶液体积比等.这些措施都有可能在降低能耗的同时提高除镉效率.由于电解还原处理工艺全过程无需外加任何添加剂,还原析出的金属镉纯度高,可实现金属镉的直接回收利用,避免了固体废弃物的二次污染,大大降低了含镉废液的处理成本.

3 结论(Conclusion)

(1)对比研究了 AEM 在电解还原处理高浓度(33.6 g·L⁻¹)模拟镉废液过程中溶液 pH 和电解电压 的变化,发现阳极析氧产生 H⁺和 Cd²⁺水解对 pH 的缓冲作用引起的氢气共析和金属镉酸腐蚀是制约镉 废水处理效率和残留 Cd²⁺浓度高的关键.

(2)引入 AEM 膜可有效阻止 H⁺向阴极扩散,减少析氢速率和金属镉的酸腐蚀,但是高电流密度下 析氢会导致阴极 pH 上升过快,除镉过程提前终止,效率下降.

(3)进一步优化 AEM 膜参与的电解还原除镉实验,将电流降低到仪器最低值 0.04 A 和并控制溶 液 pH=2.0 左右,明显减缓了阴极溶液 pH 的上升,延长了有效电解还原除镉的时间,将残留 Cd²⁺浓度从 优化前的 200 mg·L⁻¹ 降低到 1.06 mg·L⁻¹, Cd²⁺去除率达 99.99%,电荷效率 98%,能耗 270 Wh·L⁻¹.

(4)高浓度镉废液的电解还原工艺和电解系统仍有较大提升空间,选择对 Cd²⁺强吸附的阴极材料, 增大电解电压,缩短阴极与膜间距,提高电极面积与溶液体积比等多种途径都可继续提高镉废液的处 理效率,研究结论为未来电解还原工艺的继续优化指明了方向.

参考文献 (References)

- [1] 刘强,林乃明,沙春鹏,等.钢铁材料电镀镉的研究现状 [J].表面技术, 2017, 46(1): 146-157.
 LIU Q, LIN N M, SHA C P, et al. Recent developments in cadmium electroplating of iron and steel materials [J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 146-157(in Chinese).
- [2] 贺亚勇,肖细军,翟甲友,基于DOE的军用飞机电镀镉钛工艺稳健性研究[J].新技术新工艺,2020(5):64-69.
 HE Y Y, XIAO X J, ZHAI J Y. Research on process stability of cadmium and titanium electroplating for military aircraft based on DOE [J]. New Technology & New Process, 2020(5): 64-69(in Chinese).
- [3] TURAEV D Y, KOLESNIKOV V A, POPOV N A. Technology for the purification of electroplating washwater from cadmium ions by membrane and membraneless electrolysis [J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2020, 54(1): 200-207.
- [4] MASSIOT I, CATTONI A, COLLIN S. Progress and prospects for ultrathin solar cells [J]. Nature Energy, 2020, 5(12): 959-972.
- [5] PLOTNIKOV V, LIU X, PAUDEL N, et al. Thin-film CdTe cells: Reducing the CdTe [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(21): 7134-7137.
- [6] FTHENAKIS V M. End-of-life management and recycling of PV modules [J]. Energy Policy, 2000, 28(14): 1051-1058.
- [7] 蒋晓红, 余彬, 仲立新. 镉作业工人健康损害的调查分析 [J]. 职业卫生与应急救援, 2010, 28(1): 37-40. JIANG X H, YU B, ZHONG L X. Investigation and analysis of health damage of workers exposed to cadmium [J]. Occup Health & Emerg Rescue, 2010, 28(1): 37-40(in Chinese).
- [8] 李唯艳, 蒋鑫, 任建军, 等. 化学法去除废水中镉的研究进展 [J]. 化工技术与开发, 2021, 50(4): 46-48.
 LI W Y, JIANG X, REN J J, et al. Research progress in removal of cadmium from wastewater by chemical method [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2021, 50(4): 46-48(in Chinese).
- [9] 姜述芹,周保学,于秀娟,等. 氢氧化镁处理含镉废水的研究 [J]. 环境化学, 2003, 22(6): 601-604.
 JIANG S Q, ZHOU B X, YU X J, et al. The treatment of cadmium-contained waste water using Mg(OH)₂ [J]. Environmental Chemistry, 2003, 22(6): 601-604(in Chinese).
- [10] 卢莲英, 邹光中, 叶宋娣. 铁氧体与镉共沉淀的试验研究 [J]. 化学与生物工程, 2004, 21(6): 44-45.
 LU L Y, ZOU G Z, YE S D. Experiment research on concomitance deposition of cadmium and ferrite [J]. Chemistry & Bioengineering, 2004, 21(6): 44-45(in Chinese).
- [11] LIU F, ZHOU K G, CHEN Q Z, et al. Comparative study on the synthesis of magnetic ferrite adsorbent for the removal of Cd(II) from wastewater [J]. Adsorption Science & Technology, 2018, 36(7/8): 1456-1469.
- [12] ALGUACIL F J, NAVARRO P. Permeation of cadmium through a supported liquid membrane impregnated with CYANEX 923 [J]. Hydrometallurgy, 2001, 61(2): 137-142.
- [13] 耿振香, 李云. 用淀粉黄原酸盐处理含镉废水的研究 [J]. 应用化工, 2005, 34(9): 545-547.
 GENG Z X, LI Y. Study on treatment of waste water containing cadmium ions with starch xanthate [J]. Applied Chemical Industry, 2005, 34(9): 545-547(in Chinese).
- [14] CELEBI H, GOK G, GOK O. Adsorption capability of brewed tea waste in waters containing toxic lead(II), cadmium (II), nickel (II), and zinc(II) heavy metal ions [J]. Scientific Reports, 2020, 10: 17570.
- [15] 李爽,邱春生,孙力平,等. 铝板电絮凝法去除重金属离子Cd²⁺和Ni²⁺ [J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 2855-2861.
 LI S, QIU C S, SUN L P, et al. Removal of Cd²⁺ and Ni²⁺ from water by electrocoagulation with aluminum electrode [J]. Chinese

Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 2855-2861(in Chinese).

- [16] 刘兴,周少奇. 铁板电絮凝同时去除氟和镉 [J]. 水处理技术, 2019, 45(5): 15-19,24.
 LIU X, ZHOU S Q. Simultaneous removal of fluoride and cadmium by electrocoagulation using iron electrode [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(5): 15-19,24(in Chinese).
- [17] KOBYA M, DEMIRBAS E, PARLAK N U, et al. Treatment of cadmium and nickel electroplating rinse water by electrocoagulation [J]. Environmental Technology, 2010, 31(13): 1471-1481.
- [18] VASUDEVAN S, LAKSHMI J. Effect of alternating and direct current in an electrocoagulation process on the removal of cadmium from water [J]. Water Science and Technology, 2012, 65(2): 353-360.
- [19] MARDER L, BERNARDES A M, ZOPPAS FERREIRA J. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 37(3): 247-255.
- [20] 张艳红,刘伟京,尤本胜,等. 用于电镀废水处理的膜技术研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2021, 41(4): 147-153.
 ZHANG Y H, LIU W J, YOU B S, et al. Research progress of membrane technology in electroplating wastewater treatment [J].
 Membrane Science and Technology, 2021, 41(4): 147-153(in Chinese).
- [21] DUTRA A J B, ESPINOLA A, BORGES P P. Cadmium removal from diluted aqueous solutions by electrowinning in a flow-by cell [J]. Minerals Engineering, 2000, 13(10/11): 1139-1148.
- [22] ELSHERIEF A E. Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(18): 2667-2673.
- [23] DERMENTZIS K, CHRISTOFORIDIS A, PAPADOPOULOU D, et al. Ion and ionic current sinks for electrodeionization of simulated cadmium plating rinse waters [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2011, 30(1): 37-43.
- [24] SULAYMON A H, SHARIF A O, AL-SHALCHI T K. Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on stainless steeel tubes bundle electrode [J]. Desalination and Water Treatment, 2011, 29(1/2/3): 218-226.
- [25] 熊长齐,刘念惠,吴燿嶷,等.电还原法处理模拟污水中重金属Cd研究 [J]. 广东化工, 2017, 44(16): 176-178. XIONG C Q, LIU N H, WU Y Y, et al. Removal of heavy metal cadmium from synthetic wastewater using electroreduction method [J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(16): 176-178(in Chinese).
- [26] 龚安华,孙岳玲.离子交换膜电解分离溶液中硫酸根离子的实验研究 [J]. 化学工程师, 2006, 20(11): 59-61.
 GONG A H, SUN Y L. Study on electrolyzing sulfate ion in solution by ion exchange membrane [J]. Chemical Engineer, 2006, 20(11): 59-61(in Chinese).
- [27] HERNÁNDEZ-PAGÁN E A, VARGAS-BARBOSA N M, WANG T, et al. Resistance and polarization losses in aqueous buffer-membrane electrolytes for water-splitting photoelectrochemical cells [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(6): 7582-7589.