

# 养殖循环海水中重金属的电化学去除方法

申请号：[201210121928.6](#)

申请日：2012-04-24

**申请(专利权)人** [中国水产科学研究院黄海水产研究所](#)  
**地址** [266071 山东省青岛市市南区南京路106号](#)  
**发明(设计)人** [张旭志 曲克明 马绍赛 赵俊 陈聚法](#)  
**主分类号** [C02F9/06\(2006.01\)I](#)  
**分类号** [C02F9/06\(2006.01\)I](#) [C02F101/20\(2006.01\)N](#)  
**公开(公告)号** [102642955A](#)  
**公开(公告)日** [2012-08-22](#)  
**专利代理机构** [北京中伟智信专利商标代理事务所 11325](#)  
**代理人** [张岱](#)



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102642955 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 22

(21) 申请号 201210121928. 6

(22) 申请日 2012. 04. 24

(71) 申请人 中国水产科学研究院黄海水产研究所

地址 266071 山东省青岛市市南区南京路 106 号

(72) 发明人 张旭志 曲克明 马绍赛 赵俊 陈聚法

(74) 专利代理机构 北京中伟智信专利商标代理 事务所 11325

代理人 张岱

(51) Int. Cl.

C02F 9/06(2006. 01)

C02F 101/20(2006. 01)

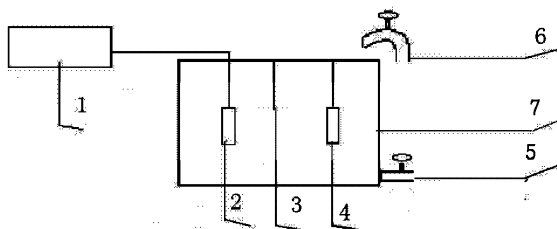
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

养殖循环海水中重金属的电化学去除方法

(57) 摘要

一种养殖循环海水中重金属的电化学去除方法,属于水处理技术领域,首先调节待处理海水的 pH 值至 1.0-2.4,然后利用三电极系统使用电化学方法除去海水中的重金属;同时利用三电极系统通过阳极溶出伏安法测定已处理海水中剩余重金属浓度,表征去除效果,最后加入氢氧化钠调整处理完毕海水 pH 值,加淡水调节至实际养殖需要的盐度。本发明操作简单易学,无须特殊培训,应用电流效率高,工作电极不怕中毒(被污染),耗材廉价,运行成本低;同时去除海水中 5 种重金属,高效快捷,本发明重金属去除效果可以由同一套设备表征,无需任何其他辅助材料与条件。



1. 一种养殖循环海水中重金属的电化学去除方法,其特征在于包括以下步骤:

1)、在养殖循环水水处理池中布置铂网或玻碳柱电极、饱和甘汞参比电极和工作电极导电碳黑糊电极三电极体系;连接三电极体系与电化学工作站,接通 220V 交流电;

所述的导电碳黑糊电极制备的制备方法为:导电碳黑与分析纯蜡油以质量比 8.5 : 7.0 混合均匀,然后装入塑料管中压实,尾部插入铜线导电;

2)、向循环水处理池中注入一定体积待除重金属的海水,用盐酸调节海水至 pH 1.0-2.4;

3)、调节电化学仪器工作参数使工作电极电位为 -1.5V,开始在工作电极上沉积重金属

4)、根据实际需要更新工作电极,同时除去还原金属层;

5)、利用阳极溶出伏安法测定已处理海水中剩余重金属浓度,表征去除效果;

6)、根据表征结果决定是否继续电沉积处理,直到达到设定标准为止;

7)、加入氢氧化钠调整处理完毕海水 pH 值,加淡水调节至实际养殖需要的盐度。

2. 根据权利要求 1 所述的一种养殖循环海水中重金属的电化学去除方法,其特征在于所述的三电极体系中的工作电极安置状态满足易于取出与更新操作,其与对电极间距在 1m 以上。

## 养殖循环海水中重金属的电化学去除方法

### 技术领域：

[0001] 本发明属于水处理技术领域，具体地涉及一种养殖循环海水中重金属铜、锌、铅、汞、镉的电化学去除方法。

### 背景技术：

[0002] 二十一世纪初，渔业生产处于由捕捞到养殖、由产量到质量转型期，中国的高效、集约化水产养殖进入发展快轨道。工厂化循环水养殖与传统养殖方式相比，具有节水、节地、高密度集约化、无季节影响性和排放可控的特点，符合可持续发展的要求，是未来水产养殖方式转变的必然趋势。由于养殖水体资源循环利用，该技术中核心要素之一是主动控制水质。迄今为止，基于物理、化学及生物原理的诸多技术（包括沉淀池、砂滤罐、弧形筛、泡沫分离、臭氧消毒装置、紫外线消毒器、生物滤池、液氧增氧、人工湿地等）被应用于养殖循环水处理，以期精确控制再生水中的营养盐、化学需氧量（COD）、药残、废弃物等。然而，有研究明确表明水体中重金属的存在不但会影响水生动物的生长，而且不易被生物降解。此外，重金属在生物体内蓄积会显著降低水产品品质，带来食用安全风险。未来社会对高品质食品的要求势必对水产品中的重金属含量提出越来越高的要求，因此，养殖环境中重金属的控制也是构建无公害化生产质量标准体系的必然要求。目前对废水中重金属的去除方法主要有以下几种：

[0003] 化学沉淀法（李定龙，姜晟．重金属废水处理的方案比较研究．工业安全与环保，2005，31（12），18-19）。原理是在含有重金属的废水中加入化学物质进行反应，使呈溶解状态的重金属转变为不溶于水的沉淀化合物而去除。虽然工艺简单成熟，但需要化学试剂量大，易造成二次污染；重金属的后续移除困难。

[0004] 气浮法（F. Fu, Q. Wang. Removal of heavymetal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3), 407-418.）。利用气泡的吸附作用将重金属的化学反应沉淀物或络合物分离去掉，具有设备简单、占地面积小、适于间歇操作的特点，但同样需要成份复杂的化学试剂，操作繁琐，不易自动化。

[0005] 离子交换法（F. Fu, Q. Wang. Removal of heavymetal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3), 407-418 ;D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, T. F. O' Dwyer. Heavymetal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. Bioresource Technology, 2008, 99(15), 6709-6724.）。利用离子交换剂与废水中重金属离子发生离子交换作用，从而分离出重金属离子。优点是处理容量大，出水水质好，可回收重金属资源，无二次污染。缺点树脂易受污染或氧化失效，再生频繁，反应周期长，操作费用高。

[0006] 膜分离法（F. Fu, Q. Wang. Removal of heavymetal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3), 407-418 ;M. A. Barakat, E. Schmidt. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavymetals removal from industrial wastewater. Desalination, 2010, 256(1-3), 90-93.）。利用水分子可以

透过的特殊半透膜截留污染物,具有高效、无相变、节能、设备简单、操作方便、不加化学试剂等优点,但膜组件昂贵,再生困难。

[0007] 生物技术法 (F. Fu, Q. Wang. Removal of heavymetal ions from wastewaters: Areview. Journal of Environmental Management, 2011, 92 (3), 407-418 ;E. Metaxa, G. Deviller, P. Pagand, C. Alliaume, C. Casellas, J. P. Blancheton. High rate algal pond treatment for water reuse in a marine fish recirculation system: Water purification and fish health. Aquaculture, 2006, 252 (1), 92-101 ;S. Dhote, S. Dixit. Water quality improvement through macrophytes-a review. Environ. Monit. Assess, 2009, 152, 149-153. )。利用微生物或植物体的生理特性来处理重金属废水,主要有生物吸附法、生物絮凝法和植物修复法。具有效率高、成本低、二次污染少等优点,但微生物培养和驯化时间长,不易控制,且大多有选择性。

[0008] 电解法 (P. P. Li, C. S. Peng, F. M. Li, S. X. Song, A. O. Juan. Copper and nickel recovery from electroplating sludge by the process of acid-leaching and electro-depositing. Int. J. Environ. Res. , 2011, 5 (3), 797-804 ;袁绍军,姜斌,李天成,王大为,李鑫钢. 电解法净化含重金属离子废水的试验研究. 化学工业与工程, 2003, 20 (1), 7-10. )。利用电极与重金属离子发生电化学反应而消除其毒性的方法,具有设备简单,占地小,易于操作,能回收有价金属的优点。但现存的电解法工作电极昂贵且更新不易,电流效率低。

[0009] 上述种方法虽各有特点,但目前还没有适用于工厂化养殖循环海水中重金属的经济、高效去除。

#### 发明内容:

[0010] 本发明要解决的技术问题是提供一种养殖循环海水中重金属的电化学去除方法,基于电化学沉积(电沉积)原理,采用导电碳黑糊电极为电化学工作电极,一次性去除工厂化养殖循环海水中包括铜、锌、铅、汞和镉 5 种重金属,以解决工厂化养殖循环海水中的重金属对养殖水产品造成的污染问题。

[0011] 本发明是通过如下技术方案实现的:

[0012] 一种养殖循环海水中重金属的电化学去除方法,包括以下步骤:

[0013] 1)、在养殖循环水水处理池中布置铂网或玻碳柱电极、饱和甘汞参比电极和工作电极导电碳黑糊电极三电极体系;连接三电极体系与电化学工作站,接通 220V 交流电;

[0014] 所述的导电碳黑糊电极制备的方法为:导电碳黑与分析纯蜡油以质量比 8.5 :7.0 混合均匀,然后装入塑料管中压实,尾部插入铜线导电;

[0015] 2)、向循环水处理池中注入一定体积待除重金属的海水,用盐酸调节海水至 pH 1.0-2.4;

[0016] 3)、调节电化学仪器工作参数使工作电极电位为 -1.5V,开始在工作电极上沉积重金属

[0017] 4)、根据实际需要更新工作电极,同时除去还原金属层;

[0018] 5)、利用阳极溶出伏安法测定已处理海水中剩余重金属浓度,表征去除效果;

[0019] 6)、根据表征结果决定是否继续电沉积处理,直到达到设定标准为止;

- [0020] 7)、加入氢氧化钠调整处理完毕海水 pH 值,加淡水调节至实际养殖需要的盐度。
- [0021] 进一步,所述的三电极体系中的工作电极安置状态满足易于取出与更新操作,其与对电极间距在 1m 以上。
- [0022] 本发明与现有技术相比的有益效果:
- [0023] 1、本发明设备简单廉价,自动化程度高,可控性强;
- [0024] 2、本发明操作简单易学,无须特殊培训;
- [0025] 3、本发明中用作工作电极的导电碳黑糊电极电化学活性表面积大,应用电流效率高;机械强度适中,通过简单机械剪切即可移除沉积在其上的重金属,同时表面更新,因而不怕中毒(被污染),耗材廉价,运行成本低;
- [0026] 4、本发明可以同时去除海水中铜、锌、铅、汞和镉 5 种重金属,高效快捷。
- [0027] 5、本发明在使用电化学方法除去养殖海水中的重金属时,首先调节海水的 pH 至 1.0-2.4,这种酸化处理同时对海水杀菌消毒;
- [0028] 6、本发明重金属去除效果可以由同一套设备采用阳极溶出伏安法表征,无需任何其他辅助材料与条件。

#### 附图说明:

- [0029] 图 1 本发明方法使用的水处理系统示意图
- [0030] 1、电化学工作站 2、工作电极 3、参比电极 4、对电极 5、出水管 6、进水管 7、循环水处理池

#### 具体实施方式:

- [0031] 下面通过实施例结合附图来详细叙述本发明的技术方法,本实施例不对本发明内容作任何形式的限制。
- [0032] 养殖循环海水中重金属的电化学去除方法所使用的系统如图 1 所示,由电化学工作站 1 和三电极体系组成的电化学处理系统、循环水重金属处理池 7(电解池)与进出水控制系统三个部分组成,其中三电极体系包括工作电极 2、参比电极 3 和对电极 4。
- [0033] 一种养殖循环海水中重金属的电化学去除方法,并自动实现重金属去除效果的表征目的,具体步骤如下:
- [0034] 1、在循环水处理池(电解池)内布置铂网或玻碳柱对极和饱和甘汞参比电极,以导电碳黑糊电极为工作电极。三电极体系中工作电极的安放最好便于取出更新;连接三电极体系与电化学工作站,接通 220V 交流电;
- [0035] 2、向循环水处理池中注入一定体积待除重金属的海水,加入定(由计算获得)体积盐酸调节海水至 pH 1.0-2.4;
- [0036] 3、调节电化学仪器工作参数使工作电极电位为 -1.5V,开始在工作电极上沉积重金属;
- [0037] 4、根据实际需要更新工作电极(机械或手工),同时除去还原金属层;
- [0038] 5、利用阳极溶出伏安法测定已处理海水中剩余重金属浓度,表征去除效果;
- [0039] 6、根据表征结果决定是否继续电沉积处理,直到达到设定标准为止;
- [0040] 7、加入氢氧化钠调整处理完毕海水 pH 值,加淡水调节至实际养殖需要的盐度;

[0041] 8、从处理池中出水,进入下一个养殖循环使用。

[0042] 实施例

[0043] 本实施例以大菱鲆工厂化养殖循环水重金属去除处理来对本发明的技术内容作进一步解释。

[0044] 养殖循环海水中重金属的电化学去除方法,具体包括以下步骤:

[0045] 步骤一、构建 110m<sup>3</sup> 玻璃钢处理池 7(含进出水阀门设施),在处理池内安置三电极体系——导电碳黑糊电极 2 面积 1m<sup>2</sup>、柱状玻碳对电极 4(型号:AHDCL;直径 2cm,工作长度 0.8m;天津艾达恒晟科技发展有限公司)和 217 型饱和甘汞参比电极 3(上海越磁)。工作电极安置状态满足易于取出与更新操作,其与对电极间距最好在 1m 以上。参比电极位置不做特别要求。配备 200W 功率以上 220V 交流(市电)电源,采用 CHI660D 电化学工作站 1(上海辰华)作为重金属去除及效果表征控制单元。

[0046] 所述的导电碳黑糊电极制备:导电碳黑(型号 HG-1P,山东淄博华光化工厂)与石蜡油(分析纯,天津市广成化学试剂有限公司)以质量比 8.5 : 7.0 混合均匀,然后装入直径 0.56m、壁厚 2mm 的 PVC 塑料管中压实,尾部插入铜线导电。

[0047] 步骤二、通过进水管 6 向处理池 7 内注入海水 100m<sup>3</sup>,加入浓盐酸(密度 1.19kg/L,质量分数 38%,物质的量浓度 12mol/L)2.6L(合物质的量 31.2mol),将被处理水体酸度调节至 pH 2.0,使目标重金属离子化,以便于电沉积。pH 1.0-2.4 范围内都可以海水中的重金属达到相同的离子化处理效果。

[0048] 步骤三、设置电化学工作站电沉积工作电压为 -1.5V,开始电解沉积铜、锌、铅、汞和镉五种重金属;每隔 30min 左右削去约 1mm 厚工作电极表层来更新电极。

[0049] 步骤四、设定阳极溶出伏安测定重金属工作参数为:-1.5V 电还原 5min;-1.5 至 0V 以 0.05V/s 扫速微分脉冲伏安扫描。曲线上无铜、锌、铅、汞和镉溶出峰,表明去除目的达到(重金属剩余浓度低于检测限),否则继续电沉积。

[0050] 步骤五、向去除重金属达标的海水中加入 31.2mol 氢氧化钠(1.248kg),将酸度调回原 pH 值。也可根据需要改变加入氢氧化钠量,将 pH 调至预定值。如有必要,加入淡水调节盐度至养殖实际需要值(考虑加入的试剂盐分)。

[0051] 步骤六、将处理好的海水通过排水管 5 排出,进入下一个养殖循环。

[0052] 对电极的作用是和工作电极组成回路以通过电流,一般选用玻碳、铂等稳定的导电材料(惰性电极),因此使用铂网作为三电极体系中的对电极可以起到同样的效果。

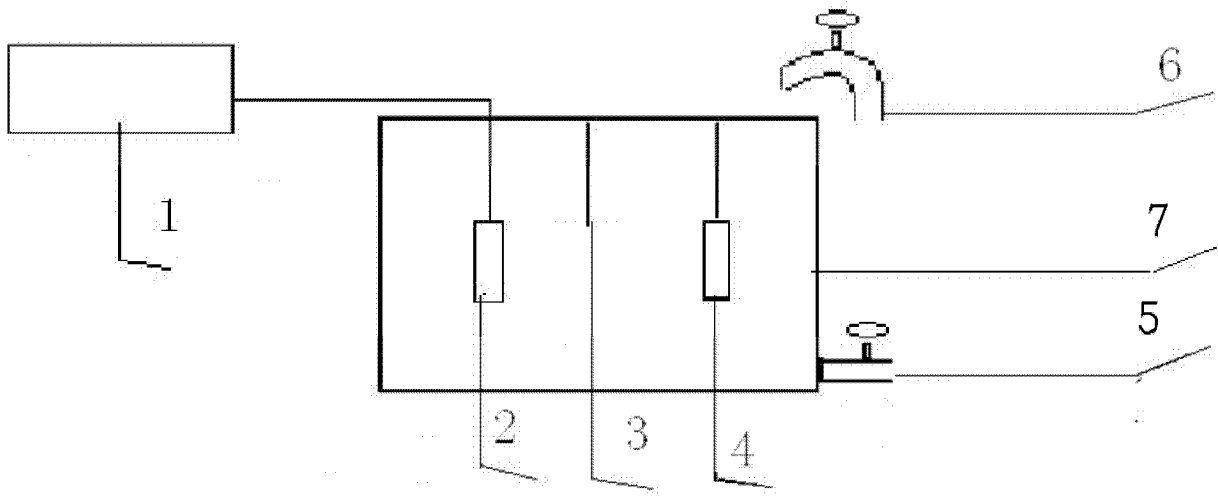


图 1