

电絮凝处理脱硫废水中重金属及动力学模型

张更宇 李娜 高晓峰*

(吉林市环境监测站, 吉林 吉林 132012)

摘要 采用电絮凝法处理脱硫废水中重金属离子, 研究去除过程的影响因素及动力学模型, 并对电絮凝产物进行分析。考察电絮凝时间、电流密度、废水 pH 值、曝气量对电絮凝法处理重金属离子效果的影响。结果表明, 电絮凝时间 40 min, 电流密度 4 mA/cm², 废水 pH=7, 曝气量 0.4 m³/h 时, 四种金属去除率达 90%。电絮凝产物为铁的多核羟基络合物, 且去除过程具有一级动力学反应特征。

关键词 电絮凝; 重金属; 脱硫废水; 沉淀

中图分类号: O65

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)06-0018-05

Experiment and Kinetic Model of Heavy Metals Removing in Desulfurization Wastewater by Electrocoagulation

ZHANG Gengyu, LI Na, GAO Xiaofeng*

(Jilin City Environmental Monitoring Station, Jilin, Jilin 132012, China)

Abstract The treatment of heavy metal ions in desulfurization wastewater by electrocoagulation was studied in the paper, and the influence factors during the removal process and kinetic models were studied, and the electrocoagulation products were analyzed. The effects of electrocoagulation time, current density, pH value of wastewater and aeration on the effect of electrocoagulation on heavy metal ions were investigated. The results showed that the removal efficiency was 90%, when the time of the electrolytic treatment was 40 min, the current density was 4 mA/cm², the initial pH value of the wastewater was 7, the aeration rate was 0.4 m³/h. Electrocoagulation product was polynuclear hydroxyl complexes of iron and the removal process has the characteristics of a pseudo-first order kinetics.

Keywords electrocoagulation; heavy metal; desulfurization wastewater; precipitation

引言

我国的火力发电以煤炭为主要燃料, 石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术成为主流工艺, 由于煤炭和石

灰石中含有微量重金属元素, 如 Cu, Zn, Pb, Cd 等, 可在烟气以及石灰石浆液中残留, 使重金属离子富集在浆液更新过程所排放的脱硫废水中, 这将使脱硫废水的排放对环境造成严重污染, 必须予以有效处理。

收稿日期: 2019-04-11 修回日期: 2019-06-02

作者简介: 张更宇, 男, 工程师, 主要从事环境监测与治理研究。E-mail: zgydwlsbm@163.com

* 通信作者: 高晓峰, 男, 助理工程师, 主要从事环境监测研究。E-mail: geese2577807@163.com

本文引用格式: 张更宇, 李娜, 高晓峰. 电絮凝处理脱硫废水中重金属及动力学模型[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 18-22.

ZHANG Gengyu, LI Na, GAO Xiaofeng. Experiment and Kinetic Model of Heavy Metals Removing in Desulfurization Wastewater by Electrocoagulation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 18-22.

随着电化学理论不断发展,电絮凝应用在水处理方面的技术日渐显示出其优越性。它的原理是基于在含有污染物的水中连续产生新鲜絮凝剂并使污染物得以去除的过程,此法无需投加化学药剂,污泥产量小,是一种有潜力的环境友好型技术^[1]。Akbal 等^[2]采用电絮凝的方法处理电镀废水中的 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} ,结果表明铁-铝电极的组合可以有效地去除废水中的重金属离子。Oncel 等^[3]将化学絮凝与电絮凝处理煤矿酸性废水进行对比,发现电絮凝法对重金属离子的去除效果明显,且经济效益良好。相关研究表明,重金属离子的去除过程主要为絮体共沉淀和阴极沉淀的共同作用,且金属离子的初始浓度影响不大^[4]。目前已有很多学者对电絮凝处理重金属离子进行了研究,但在电絮凝过程中增加曝气处理,从而对脱硫废水中重金属离子去除的相关工作还鲜见报道。

本研究以吉林某电厂的脱硫废水为对象,通过实验分析三点内容:电絮凝时间、电流密度、废水 pH 值、曝气量对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 去除率的影响;电絮凝反应的产物形态;重金属离子去除过程动力学模型。以期将电絮凝应用于脱硫废水的处理提供实际依据。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置(图 1)为容积 500 mL 的玻璃容器,有

效面积 100 cm^2 的铁板作为阴阳极板,稳压直流电源调控电流强度,输出电流强度范围为 $0\sim1\text{ A}$ 。为使反应均匀进行,将反应装置置于磁力搅拌器上,转速设为 300 r/min ,温度设为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

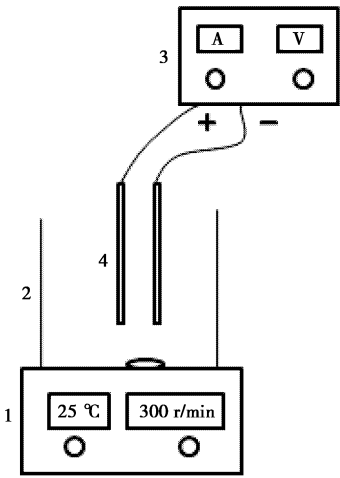


图 1 实验装置

Figure1 Experimental setup.

1—恒温磁力搅拌器;2—电絮凝反应器;3—直流电源;4—铁极板

1.2 实验材料

吉林某电厂烟气脱硫废水指标见表 1。

1.3 测定方法

铜、锌、铅、镉、铁的测定均采用美国热电公司 iCAPRQ 型 ICP-MS 仪测定,采用碰撞模式,碰撞气为氦气,流量 4.5 mL/min ,采用 3.5 嵌片,避免基体干扰;pH 值测定采用 pH 计。

表 1 脱硫废水水质指标
Table 1 Quality indicators of desulfurization wastewater

pH 值	$\text{Cu}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{Zn}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{Pb}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{Cd}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
5.93	6.48	1.79	1.50	0.57

2 结果与讨论

2.1 絮凝时间对重金属去除率的影响

取 100 mL 脱硫废水进行电絮凝,电流密度设为 4 mA/cm^2 ,在 10、20、30、40、50、60 min 时对废水取样分析,水中重金属离子的去除效果如图 2 所示。从图 2 中可知,随着电絮凝时间的增加,Cu、Zn、Pb、Cd 四种金属离子的去除率明显升高,反应至 30 min 时,Cu 和 Zn 的去除率分别可达 90.7% 和 90.3%,而 Pb 和 Cd 在电絮凝至 40 min 时去除率达到最大,分别为 85.4% 和 83.2%,随后曲线斜率变小,去除率变化不大。这是由于生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 pH 值较生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的 pH 值低,沉淀优先析出的结果^[5-6]。还可发现,

此反应过程中溶液的 pH 值逐渐升高,当金属离子几乎完全被去除时,pH 值将达到 10 左右,这与法拉第定律的解释相符,即电絮凝产生的 OH^- 量与时间成正比。

2.2 电流密度对重金属去除率的影响

取 6 份 100 mL 脱硫废水,设置不同的电流密度 ($1、2、3、4、5、6\text{ mA/cm}^2$),40 min 电絮凝后进行水样分析,结果如图 3 所示。电流密度为 $2\sim4\text{ mA/cm}^2$ 时,Cu、Zn、Pb、Cd 四种金属离子的去除率呈上升趋势,可达 80% 左右;电流密度为 $4\sim6\text{ mA/cm}^2$ 时,去除率基本不变。此过程中密度较轻体积较小的絮体黏附在极板产生的气泡表面,同时金属氢氧化物沉淀也可黏附在絮体表面,随着气泡的上浮^[7],金属离子得以去除。由法拉第定律可知,电絮凝产生的

铁量与电流密度呈正比关系,即生成的絮体量随之增加,由图 3 可以看出,电流密度为 4 mA/cm² 时,絮体量增加幅度达最大,为 5.97 mL,此时金属离子的去除率也达到最大,分别为 93.2%、91.3%、91.2%、92.1%。而随电流密度的升高,絮体量增加不明显,这是由于增大电流密度对金属离子的去除作用不明显,却导致了极板上反应速率过快出现电极的极化和钝化现象^[8],增加所需电压和电能的消耗,电流效率下降。

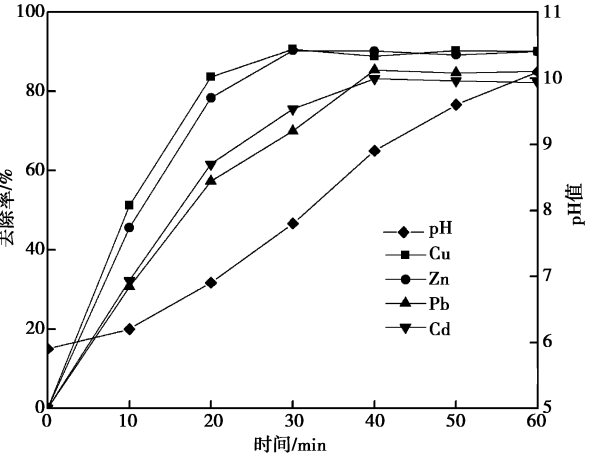


图 2 时间对处理效果及 pH 值的影响
Figure 2 Effect of time on removal efficiency and pH.

2.3 废水 pH 值对重金属去除率的影响

取 100 mL 脱硫废水 5 份,使其 pH 值保持在 4、5、6、7、8,电流密度设为 4 mA/cm²,电絮凝 40 min 后分析,结果如图 4 所示。pH 值在 4~5 时,金属离子去除效果不明显;为 50% 以下,pH 值为 6~8 时,去除率升高明显。Cu、Zn、Pb、Cd 四种金属在 pH 值为 7 时的去除率分别可达到 93.2%、90.1%、85.6%、89.7%。由此可以看出,金属离子的去除率随 pH 值升高而升高,这是由于当溶液的 pH 值呈碱性时,Fe(II) 与 Fe(III) 更易于被氧化得到以及发生复杂的聚合反应,因此加速了羟基化的铁胶态聚合物和金属氢氧化物形成不溶性沉淀^[9],使金属离子去除率升高。当溶液的 pH 值呈酸性时,铁阳极被氧化为 Fe(II) 与 Fe(III) 的量减少,形成的铁絮凝剂的量也相应减少,因此金属离子去除率降低。

2.4 曝气量对重金属去除率的影响

取 100 mL 脱硫废水 5 份,设置不同的曝气量 (0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 m³/h),电流密度设为 4 mA/cm²,电絮凝 10 min 后分别进行水样分析,结果如图 5 所示。随着曝气量的增加,重金属离子的去除效果显著提高。当曝气量达到 0.4 m³/h 时,

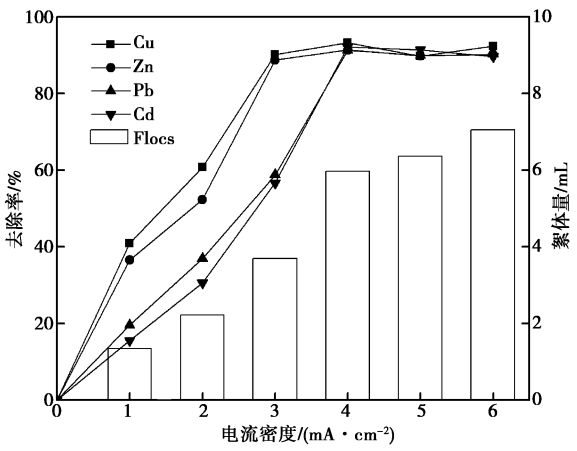


图 3 电流密度对处理效果及絮体量的影响
Figure 3 Effect of current density on removal efficiency and flocs volume.

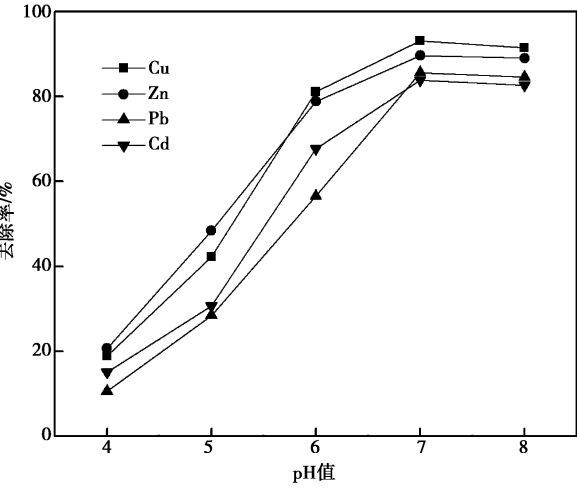


图 4 废水 pH 值对处理效果的影响
Figure 4 Effect of pH on removal efficiency.

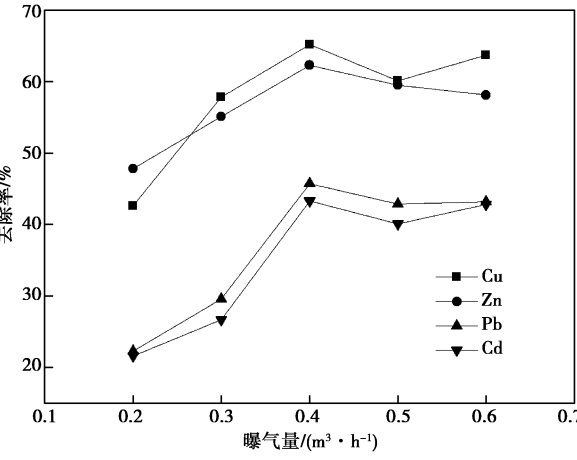


图 5 曝气量对处理效果的影响
Figure 5 Effect of aeration rate on removal efficiency.

Cu、Zn、Pb、Cd 四种金属的去除率分别可达到 65.2%、62.3%、45.7%、43.3%,当曝气量大于 0.4 m³/h 时,去除率曲线波动较小,趋于平稳。这

是因为曝气过程可以加速电絮凝产生的 $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$,从而加快絮凝剂的形成,使重金属离子的去除率提高^[10]。电絮凝 10 min 后产生的 $\text{Fe}(\text{II})$ 量与 $0.4\text{ m}^3/\text{h}$ 的曝气量基本达到平衡。

2.5 电絮凝产物分析

将初始浓度均为 10 mg/L 的铜、锌、铅、镉 4 种金属离子的混合溶液进行电絮凝,同时测定溶液 pH 值及含铁量随时间和电流密度的变化。由表 2 可以看出,随着时间及电流密度的增加,溶液 pH 值和含铁量随之增加。根据 pH 值变化可计算出实际 OH^- 产生量,根据法拉第定律可计算出理论 OH^- 产生量,得两者差值,若其全部与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 结合,计算出所需 Fe 量,结果如图 6 所示,理论产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 所需 Fe 量大于实际测得溶液中 Fe 的量,且随时间和电流密度的增加,理论与实际差值逐渐增大。当电絮凝至 60 min 时,理论产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 所需 Fe 量为 16.6 g/L 和

11.1 g/L ,溶液中 Fe 量为 5.7 g/L ,电流密度为 6 mA/cm^2 时,理论产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 所需 Fe 量为 24.8 g/L 和 16.1 g/L ,溶液中 Fe 量为 5.7 g/L ,这说明阳极产生的铁离子发生水解反应的同时还与阴极产生的 OH^- 以多种比例络合,羟基可以把单核铁通过桥键缩聚作用形成一系列多核铁络合物。

表 2 溶液 pH 值及铁含量随时间和电流密度的变化
Table 2 pH and iron content varies with time and current density

时间/ min	pH 值	Fe/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	电流密度/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	pH 值	Fe/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
0	6.0	0	0	5.9	0
10	6.5	0.053	1	6.3	0.11
20	6.9	0.21	2	6.8	0.51
30	7.2	0.65	3	7.2	1.13
40	7.4	1.46	4	7.6	1.98
50	7.7	2.94	5	7.9	3.29
60	7.9	5.7	6	8.0	5.8

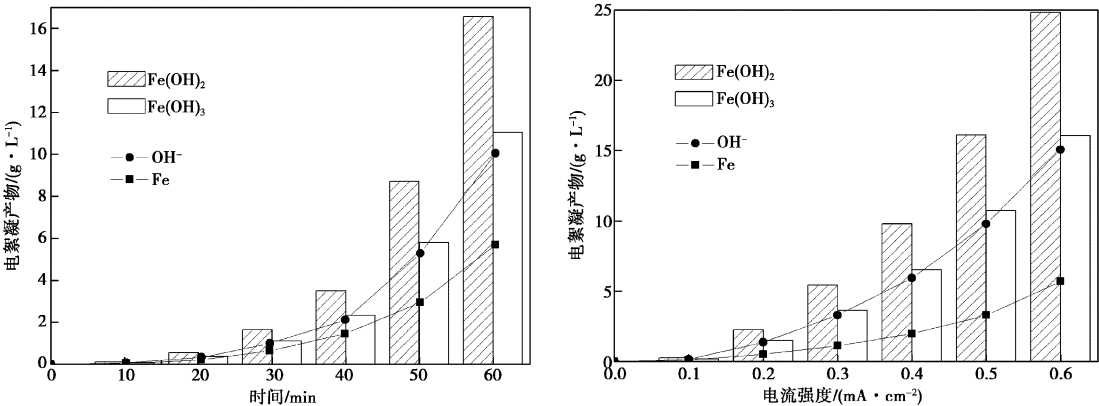


图 6 不同时间和电流强度下电絮凝产物

Figure 6 Electrocoagulation product under different time and current strength.

2.6 重金属离子去除过程动力学模型

将模拟脱硫废水分别在电流密度为 2、3、4、5 mA/cm^2 时进行电絮凝,每隔 10 min 测出剩余金属离子浓度 c_i ,设废水中金属离子原有浓度为 c ,以 $\ln c/c_i$ 对 t 作图,对不同电流密度下金属离子去除过程拟合结果如表 3 所示。

由拟合结果可知,随着电流密度的增加, k 值不断增大,并且 R 值均在 0.98 以上,说明电絮凝对脱硫废水中重金属离子的去除符合一级动力学反应的特征,即

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

(1)

其中 k 为表观反应速率常数,其线性方程形式可写为

$$\ln C - \ln C_i = kt + C_0$$

(2)

表 3 重金属离子去除过程拟合参数

Table 3 Heavy metal ions removal process fitting parameters

元素	电流密度/($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$k/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
Cu	2	0.029 8	0.993
	3	0.039 9	0.988
	4	0.043 6	0.987
	5	0.048 3	0.987
Zn	2	0.026 0	0.987
	3	0.036 0	0.984
	4	0.045 4	0.983
	5	0.048 1	0.980
Pb	2	0.015 4	0.986
	3	0.022 6	0.986
	4	0.036 6	0.984
	5	0.042 2	0.980
Cd	2	0.014 3	0.988
	3	0.022 0	0.987
	4	0.039 0	0.982
	5	0.040 4	0.981

将电流密度值与反应速率常数 k 结合,得

$$k = k'J^a \tag{3}$$

线性方程形式可写为

$$\ln k = \ln k' + a \ln J \tag{4}$$

根据式(4),以 $\ln k$ 对 $\ln J$ 作图,结果如表 4 所示。

表 4 反应速率常数与电流密度拟合参数
Table 4 Reaction rate constant and current density fitting parameters

	$\ln k'$	a	R^2
Cu	-2.65	0.515	0.984
Zn	-2.50	0.698	0.988
Pb	-2.33	1.16	0.990
Cd	-2.27	1.23	0.976

将式(3)与(4)结合,得

$$\frac{dC}{dt} = -k'J^aC \tag{5}$$

将表 4 中数值带入式(5)中,铜、锌、铅、镉四种金属离子去除过程动力学模型如式(6)~(9)。

$$\frac{dC}{dt} = -0.0703J^{0.515}C \tag{6}$$

$$\frac{dC}{dt} = -0.0818J^{0.698}C \tag{7}$$

$$\frac{dC}{dt} = -0.0974J^{1.16}C \tag{8}$$

$$\frac{dC}{dt} = -0.103J^{1.23}C \tag{9}$$

3 结论

1) 电絮凝对脱硫废水中的重金属离子有较明显的去除效果,但是会受到时间、电流密度和废水 pH 值的影响。当电絮凝时间为 40 min,电流密度为 4 mA/cm²,废水 pH 值为 7,曝气量为 0.4 m³/h 时,四种金属的去除率可以达到 90%。

2) 电絮凝产物分析研究表明,电絮凝阳极产生的 Fe 离子发生水解反应的同时会与阴极产生的 OH⁻以多种比例络合,不只是形成 Fe(OH)₂ 或 Fe(OH)₃,而是铁的多核羟基络合物。

3) 电絮凝去除重金属离子动力学研究表明,该过程符合一级动力学反应特征,并得到与电流密度相关的动力学模型。

参考文献

[1] DIAZ C B, URIBE B F, BILYEU B. Removal of organic pollutants in industrial wastewater with an integrated system of copper electrocoagulation and electrogenerated

H₂O₂[J]. Chemosphere, 2014, 105: 160-164.
[2] AKBAL F, CAMCI S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation[J]. Desalination, 2011, 269: 214-222.
[3] ONCELA M S, MUHCU A, DEMIRBAS E, et al. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013(1): 989-995.
[4] HEIDMANN I, CALMANO W. Removal of Zn, Cu, Ni and Ag present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 934-941.
[5] MANSOORIAN H J, MAHVI A H, JAFARI A J. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 135: 165-175.
[6] SHANNAG M A, QODAH Z A, MELHEM K B, et al. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 749-756.
[7] 储金字, 史兴梅, 杜彦生, 等. 电絮凝法处理电镀废水中 Crⁿ⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 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 electroplating wastewater containing Crⁿ⁺、Cu²⁺ and Zn²⁺ by electrocoagulation[J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2011, 32(1): 103-106.
[8] 刘铮, 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.
[9] ZEWAIL T M, YOUSEF N S. Chromium ions (Cr⁶⁺ & Cr³⁺) removal from synthetic wastewater by electrocoagulation using vertical expanded Fe anode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 9: 379-399.
[10] KATAL R, PAHLAVANZADEH H. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater [J]. Desalination, 2011, 265: 199-205.