

电沉积法处理高浓度含锌废水的影响因素研究

苏赛赛¹, 李艳静¹, 岳秀萍¹, 张林楠², 李振山²

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 太原 030024;

2. 北京大学 环境工程系, 北京 100871)

摘要: 采用电沉积法处理高浓度含锌废水, 以回收废水中的重金属资源。在不同实验条件下对电沉积反应过程中电沉积反应速率及其影响因素进行了研究, 结果表明, 电沉积回收重金属锌符合准一级动力学规律, 当 $V=6V$ 时, 速率常数 $k=0.0214$ 。最佳实验条件为: 槽电压 $V=6V$ 、电解时间为 $45 \sim 60\text{min}$ 、 pH 为 $2.5 \sim 3.5$, 反应过程中应充分搅拌。利用电沉积法处理电解锌漂洗废水, 能够将重金属 Zn^{2+} 还原为单质锌, 处理废水的同时实现重金属资源的回收, 在工业中有很好的应用前景。

关键词: 电沉积法; 含锌废水; 反应速率; 影响因素关键词

Factors Affecting Treatment of Zinc Wastewater by Electrodeposition

SU Saisai¹, LI Yanjing¹, YUE Xiuping¹, ZHANG Linnan², LI Zhenshan²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024;

2. College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: In this paper, electrodeposition is used to treat the rinsing wastewater for recovering zinc metal. On different experimental conditions, the reaction rate and its influencing factors of electrodeposition are studied. The results show that the process of recovering zinc follows the one-step reaction dynamics at $V = 6V$ and the reaction rate constant $k = 0.0214$. Through the experiments, we identify the best conditions for recovering of Zinc are: cell voltage $V=6V$, electrolysis times $T=45 \sim 60\text{min}$, $\text{pH}=2.5 \sim 3.5$. The reaction process should be fully mixed. By electrodeposition, Heavy metals Zn^{2+} can be reduced to zinc to achieving the recovery of heavy metals, which has a good prospect in the industry.

Key words: Electrodeposition; wastewater containing zinc; reaction rate; influential factor

0 引言

重金属污染是我国环境面临的严峻问题之一, 也是危害最大的水污染问题之一。由于其高毒性、持久性和累积性, 不仅污染水环境、威胁水体安全, 也严重威胁着人类和水生生物的生存^[1-4]。目前工业上含重金属废水的主要处理方法有: 化学沉淀法、吸附法、离子交换法、气浮法等^[5-8]。这些方法虽然可以有效的去除废水中的重金属离子, 但却不能彻底分解破坏其中的重金属, 其毒性即使在离子浓度很低时也依然存在, 并且化学药剂的大量使用又产生了二次污染, 重金属离子生成沉淀或被吸附后不能被有效的回收, 造成资源的浪费。电沉积法是利用电解过程中金属离子在阴极的还原析出以回收废水中重金属的方法, 处理废水的同时实现了重金属资源的再利用, 因其处理效率高、无二次污染、电解设备及操作简单, 在国外被作为一种“环境友好”型的水处理技术来使用^[9-11]。

电解法生产锌工艺在金属剥离和极板清洗过程中, 会产生大量的漂洗废水, 漂洗废水中

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金 (2008ZX07212-01)

作者简介: 苏赛赛 (1983-), 女, 硕士研究生, 水污染控制工程方向. E-mail: susaisai_2004@yahoo.com.cn

含有高浓度的重金属锌离子, 如果不经处理直接排放, 不仅造成资源的浪费也严重危害着人类的生存环境。利用电沉积法处理高浓度含锌废水, 能够将重金属 Zn^{2+} 还原为单质锌, 处理废水的同时实现重金属资源的回收。因此, 本文采用电沉积法处理电解锌漂洗工艺废水, 研究了电沉积过程的反应速率及其槽电压、电解时间、pH 值等操作参数对电沉积效果的影响。

1 实验装置和方法

1.1 实验装置

电沉积反应器主要由: 电解槽、直流稳压电源、电极板等 3 部分组成。电解槽槽体由有机玻璃制成。考虑到电沉积效果及经济因素, 试验用阳极板为 4mm 厚石墨板, 阴极板为 4mm 厚铝板^[12], 几何尺寸为 552mm × 360 mm。图 1 为电沉积试验流程示意图。

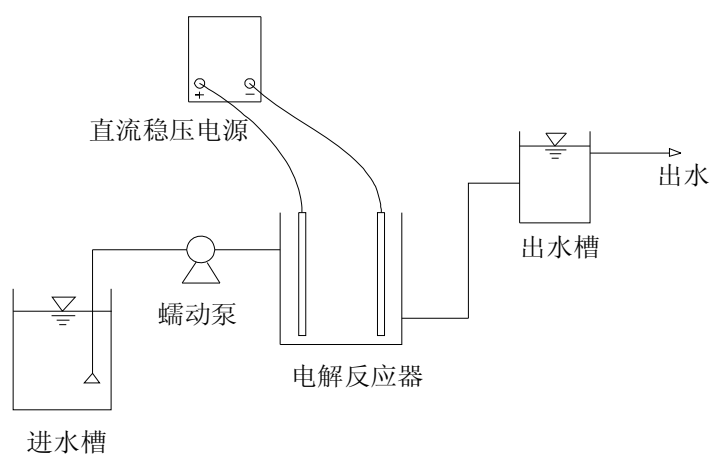


图 1 试验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

1.2 实验方法

本试验所用水样采用人工精确配制, 配制水样的化学药剂均采用分析纯试剂, 用去离子水配制。配制水样的浓度参考某大型冶炼企业电解锌产生的漂洗废水的成分, 如表 1 所示:

表 1 电解锌漂洗废水的主要成份 (g/L)
Tab. 1 Main composition of rinsing wastewater

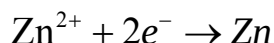
样品	Zn	Cd	Cu	Pb	Fe	Mn	H ₂ S	COD
1	3.9	0.00	0.2	0.01	0.2	3	30	10
2	3.8	0.00	0.2	0.01	0.2	3	30	15
3	3.1	0.00	0.05	0.00	0.11	1.3	14.9	18

配制 4000mg/l 的 ZnSO_4 电解液, 改变槽电压、电解时间、pH 值等影响因素进行电沉积试验, 在电沉积的不同时刻取样, 用火焰原子吸收法测锌的浓度^[13]。

2 结果与讨论

2.1 电沉积锌的反应速率

锌沉积的电化学反应方程式为:



从方程式我们可以看出电沉积锌遵循电化学一级反应动力学,但由于电沉积过程中伴有副反应($2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$)的发生,电沉积过程复杂,因此我们假设电解锌反应遵循电化学反应一级动力学方程,即:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k[C_A]$$

式中: k —准一级反应速率常数, min^{-1} ;

C_A —溶质的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据实验结果作 $\ln C_{\text{Zn}^{2+}}-t$ 曲线,见图 2。由直线的斜率 m 可求出表观速率常数 k ,即 $k=-m$ ^[14]。

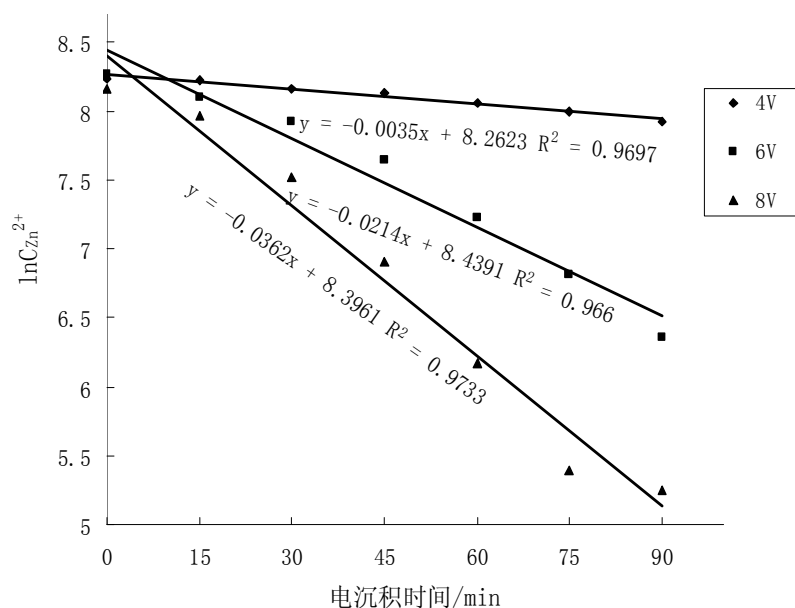


图2. 电解锌试验的 $\ln C_{\text{Zn}^{2+}}-t$ 图解
Fig. 2 The variation of $\ln C_{\text{Zn}^{2+}}-t$ of the electrolysis Zinc experiments

由图 2 可知,直线的相关系数 $R^2 > 0.95$,其线性关系明显,因此电解法处理电解锌漂洗废水遵循准一级反应动力学。从图 2 中直线的斜率可以求出表观速率常数 k 值。当 $V=4\text{V}$ 时, $k=0.0035$; 当 $V=6\text{V}$ 时, $k=0.0214$; $V=8\text{V}$ 时, $k=0.0362$ 。

2.2 电沉积效果的影响因素

2.2.1 槽电压对电沉积锌效果的影响

控制槽电压分别为 4V、6V、8V,每隔 15 分钟取样,测量电解过程中出水 Zn^{2+} 浓度的变化过程,如图 3 所示,曲线上某时刻的斜率即是此时刻 t 的电沉积速率。

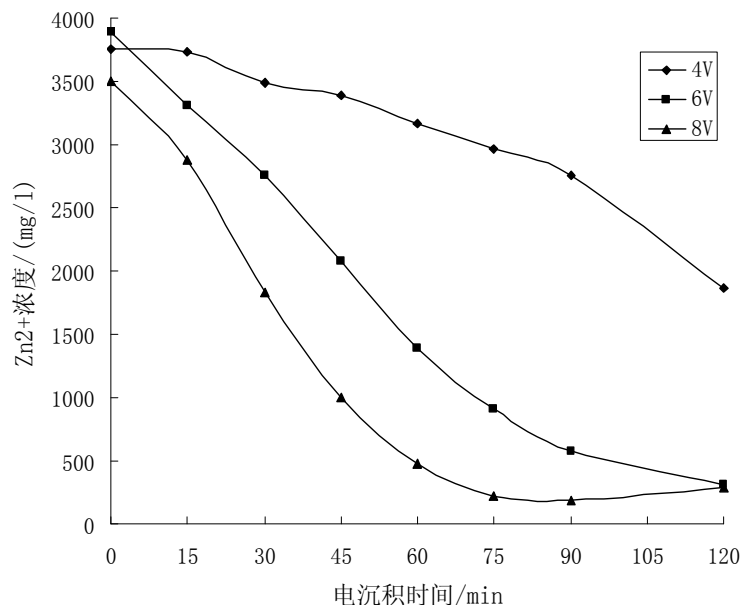


图 3 槽电压对锌去除效果的影响
Fig. 3 Effect of cell voltage on removal of Zinc

从图 3 可以看出, 提高槽电压, 电极过程经历了电极反应控制阶段、扩散控制阶段和发生副反应阶段。在电极反应控制阶段, 提高槽电压, 电荷传递速度加快, 锌的电沉积速率增大; 在扩散控制阶段, 提高槽电压, 虽然电荷传递速度加快, 但由于受到扩散的控制, 使得电极表面附近液层中物质的浓度低于本体溶液中的浓度, 锌的电沉积速率下降; 在发生副反应阶段, 由于电解含锌废水的过程中, H^+ 浓度逐渐升高, Zn^{2+} 浓度逐渐下降, 当 Zn^{2+} 浓度与 H^+ 浓度之比达到一定程度时, 电极副反应 (副反应 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$) 会增加, 能耗升高, 电沉积速率会急剧下降。对比图 3 中某时刻三条曲线的斜率可知, 槽电压越大, 电沉积反应速率越大, 出水中 Zn^{2+} 浓度越低。但考虑到电压越高, 运行成本也越高, 结合实验现象综合考虑, 本实验条件下选取最适槽电压为 6V。这一结果也说明施加电压作为电化学过程中的一种驱动力, 对于电化学反应效果起着重要的作用, 与 Card 的结论相一致^[15]。

2.2.2 电解时间对电沉积锌效果的影响

控制槽电压为 6V 不变, 每隔 15 分钟取样, 测量电解过程中出水 Zn^{2+} 浓度的变化过程, 如图 4 所示。

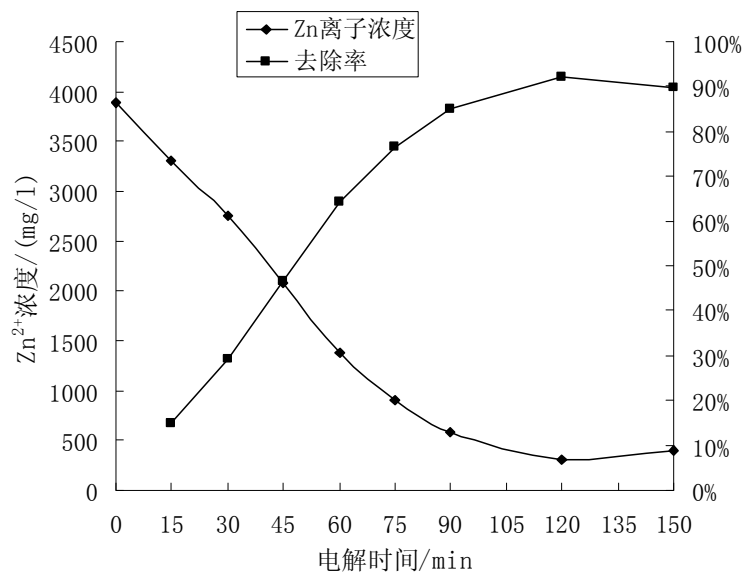


图 4 锌降解曲线

Fig. 4 Zinc degradation curve

随着电沉积的进行, 溶液中重金属锌的质量浓度不断下降, 使电沉积的反应速率不断下降。为了在较高的电沉积反应速率下进行电沉积回收重金属锌, 就要确定合适的电沉积时间, 也就是重金属锌的最低质量浓度。由图 4 可知, 随着电沉积的进行, 电解质溶液的质量浓度不断降低, 但是在开始的 60 min 内质量浓度下降较快, 而后下降较慢, 锌回收率不断增大。分析原因认为, 随着电沉积时间的延长, 电解液中 Zn^{2+} 浓度不断减小, 则由浓差极化或电化学极化造成的析锌过电位逐渐升高, 电沉积锌反应速率降低; 另一方面, 在电沉积过程中阳极生成大量的 H^+ , 使得氢的实际析出电位升高, 与 Zn^{2+} 争夺电子, 导致电流效率随电解时间的延长逐渐下降, 电沉积锌反应速率也逐渐降低。因此, 电解时间以 45-60 min 为宜。

2.2.3 电解液 pH 对电沉积锌效果的影响

控制电解液初始 pH 分别为 1.5、2.5、3.5、4.5, 进行电沉积试验, 试验结果如图 5 所示。

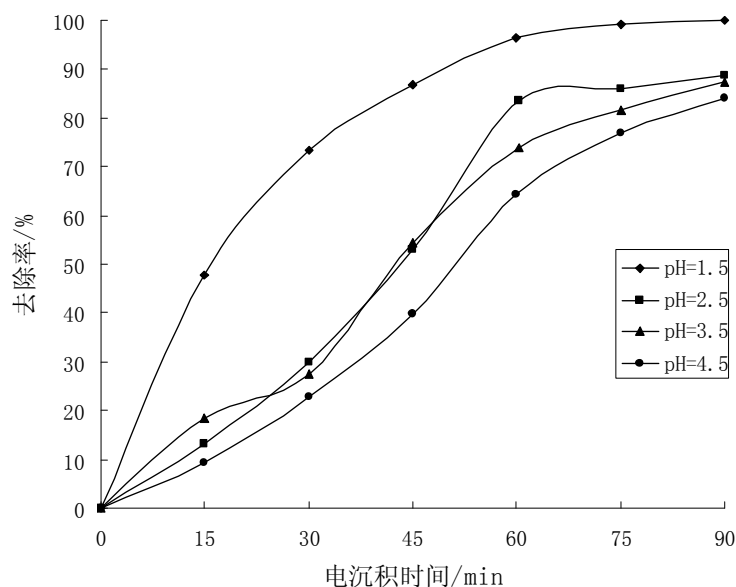


图 5 pH 对锌去除效果的影响

Fig. 5 Effect of pH on removal of Zinc

从图 5 可以看出, 在电解时间相同的条件下, Zn^{2+} 的去除率随电解液初始 pH 值的减小有明显的增加。电解时间 60min, pH 值 1.5 时, Zn^{2+} 去除率 97%, 相比 pH 值 4.5 时, Zn^{2+} 去除率 64% 有明显提高。分析原因认为, 虽然酸性溶液中, H^+ 浓度高, 与析锌反应争夺电子的析氢副反应更容易发生, 但是 H^+ 浓度高, 溶液的电导率大, 则使溶液的活度变大, 从而使实际参加电极反应的锌离子数量增多, 电极反应速率增快, 因此电解液呈酸性反而使锌的回收率增大, 有利于锌的析出。但在强酸性溶液中, H^+ 浓度很高, 氢析出的竞争性增强, 析氢副反应剧烈, 电流效率很低, 因此, 需要选择合适的电解液初始 pH 值。本实验条件下电解液最佳初始 pH 值选择 2.5~3.5 左右。

2.2.4 搅拌作用对电沉积锌效果的影响

控制槽电压为 6V 不变进行电沉积试验, 电解过程中进行充分的搅拌, 隔 15 分钟取样, 试验效果如图 6 所示。

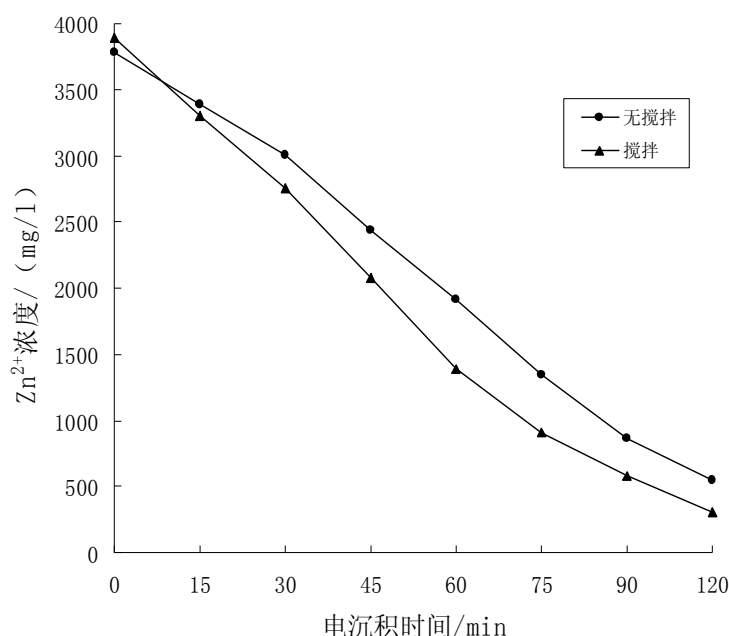


图 6 搅拌作用对电沉积反应速率的影响
Fig. 6 Effect of stirring on removal of Zinc

电沉积过程中, Zn^{2+} 在外加电场作用下定向移动, 并在阴极被还原, 搅拌能促进阴阳离子扩散与对流, 加强离子间的传质作用, 使溶液混合更加均匀, 从而消除浓差极化对电沉积过程的影响, 有效的提高锌的电沉积反应速率。试验分别在搅拌和无搅拌作用两种条件下进行, 从图 6 可以看出, 与无搅拌试验相比, 搅拌作用大大提高了锌的电沉积效率, 在 60 分钟时, 锌离子的质量浓度减少了 530mg/L, 回收率提高了 15%。因此, 电沉积过程中应进行充分搅拌以消除浓差极化对电沉积效果的影响。

3 结论

(1) 电沉积电解锌漂洗废水过程中, Zn^{2+} 的去除遵循一级动力学模型, 当 $V=6\text{V}$ 时, 速率常数 $k=0.0214$ 。

(2) 电沉积 Zn^{2+} 的反应速率受槽电压、电解时间、pH 值、搅拌作用的影响较大, 在 $V=6\text{V}$ 、电解时间为 60min、 $\text{pH}=2.5\sim 3.5$ 左右、施加搅拌作用的实验条件下, Zn^{2+} 的去除效

果最好, 电沉积反应速率最大。

(3) 电沉积法处理电解锌漂洗废水, 能够将重金属 Zn^{2+} 还原为单质锌, 处理废水的同时实现重金属资源的回收, 在工业中有很好的应用前景。

[参考文献] (References)

- [1] Hutchinson T.C., Meema K.M. (Eds.), Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, Pergamon Press, Oxford, 1987.
- [2] Ferguson J.E., The Heavy Elements: Environment Impact and Health Effects, Pergamon Press, Oxford, 1990.
- [3] 梅光泉. 重金属废水的危害及治理[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(4): 54~55
- [4] 方艳, 闵小波, 唐宁等. 含锌废水处理技术的研究进展[J]. 工艺安全与环保, 2006, 32(7): 5~6
- [5] 黄瑞光. 21 世纪电镀废水治理的发展趋势[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(3): 1-2.
- [6] Sapari N., Idris A., Hamid N. H. A. . Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater[J]. Desalination. 1996, 106(1): 419—422.
- [7] 鲁显位, 王金泉, 陈广桥, 等. 化学法处理高浓度电镀废水[J]. 环境技术, 2004, 22(1): 11—14.
- [8] Guohuachen. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, 2004, 11-41.
- [9] 宋卫峰, 倪亚明, 何德文. 电解法水处理技术的研究进展. 化工环保, 2001, 21(1): 11-15.
- [10] 黄石峰, 潘湛昌, 陈世荣, 林治顺, 直流电解法处理电镀综合废水. 化学与生物工程, 2008, 25(8) 61-63.
- [11] K Rajeshwar Electrochemistry and the environment. journal of applied electrochemistry, 1994(24): 1077-1091.
- [12] 袁绍军, 姜斌, 李天成等. 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.
- [13] 国家环境保护总局, 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社.
- [14] 李狄. 电化学原理. 修订版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999.
- [15] Card J C, Valentin G, Storck A. The activated carbon electrode—a new experimentally verified mathematical model for the potential distribution [J]. Journal of the electrochemical society, 1990, 137(9): 2736-2745.