

膨胀石墨流态化电极处理酸性含镉废水的研究

张红波 徐仲榆 莫孝文

(湖南大学化学化工系, 长沙 410082)

摘要 该法电流效率 40%—50%, 除镉速度 40.7mg/min, 能耗 6—10kW·h/(kg·d)。处理后废水中 Cd^{2+} 浓度可降至 10ppm 以下, 虽未能达到国家排放标准(0.1ppm), 但从镉的回收方面来看还是有效的。实验确定了处理酸性含镉废水的适宜条件, 同时探讨了从废水中回收金属镉的方法。

关键词 膨胀石墨, 流态化电极, 含镉废水。

流态化电极电解是 70 年代初出现的一种新型的治理废水的方法, 其基本原理是, 让废水通过导电颗粒并使之流态化。通电时, 电化学反应是在流动的导电颗粒表面上进行。由于导电颗粒的比表面积为平板电极的数百倍, 且由于废水的流动以及导电颗粒的流动和频繁碰撞, 液体与颗粒之间的传质和输电过程大大加快, 固液界面扩散阻力显著减小, 单位体积内反应量大大增加, 所以电化学反应可在较大的槽电流下进行。用该法处理废水具有较高的表观电流密度和可观的时空效益^[1-6]。特别适合其他方法不能奏效的低浓度的废水处理。本文采用膨胀石墨作流态化阴极, 铅作不溶性阳极, 初步研究了低浓度酸性含镉废水的处理。

简紧贴贴在有机玻璃管壁上, 面积为 150×250

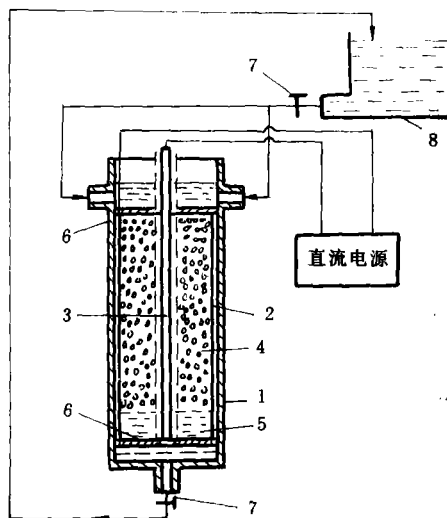


图 1 实验装置简图

1. 槽体 2. 馈流器(铜板) 3. 阳极(铅棒) 4. 膨胀石墨
5. 隔膜 6. 布水板 7. 水阀 8. 废水槽

1 材料准备和实验方法

1.1 膨胀石墨的制备^[7]

鳞片石墨 $\xrightarrow{\text{氧化插层}}$ 石墨层间化合物
 $\xrightarrow[\text{烘干}]{\text{水洗}}$ 石墨层间残余化合物 $\xrightarrow{\text{高温膨胀}}$ 膨胀石墨

实验所用膨胀石墨膨胀倍数为 80—100 倍, 比表面积为 $53.2 \text{ m}^2/\text{g}$ (鳞片石墨比表面积为 $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$)。每次实验膨胀石墨用量为 3.5g 左右。

1.2 实验装置及方法^[8]

实验装置如图 1 所示。

流态化电极电解槽槽体为有机玻璃管, 内径 50mm, 高 400mm, 上下部装有覆盖有尼龙网布的多孔板作布水板, 阴极馈电器用薄铜板卷成圆

mm², 不溶性阳极为铅棒, 置于槽体中央, 阳极隔膜为尼龙筛网套管, 膨胀石墨颗粒为流态化阴极, 置于阳极隔膜与阴极馈电器之间。

直流电源: WYJ9B 型直流稳压电源。

整个电解系统废水循环水量为 5L, 试验用废水为酸性镀镉废水。由于膨胀石墨颗粒在废水中上浮, 故操作时必须将废水从电解槽顶流入,

才能使膨胀石墨颗粒呈悬浮流动状态(控制一定流速)。废水从槽的底部流出,再进入废水槽循环处理。

实验过程中对废水定时取样,分析其镉离子浓度^[11],用硫酸调节废水的酸度,准确测定其 pH 值。

2 基本原理^[9,10]

电解酸性含镉废水时,若不考虑微量的杂质,电极上的反应为:

阴极: $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$ (主反应)

$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ (副反应)

阳极: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{e}$

溶液中的阳离子 Cd^{2+} 和 H^+ 都向阴极运动,但在阴极上析出电势愈高的离子则愈容易放电析出。析出电势与标准电势、离子的浓度以及离子在电极上放电时的超电势有关。尽管氢的标准电势(0V)大于镉的标准电势(-0.41V),但一般说来,氢在石墨和金属镉上析出具有较大的超电势,而镉在自身金属和石墨上析出时超电势较小,可忽略不计。所以在一定条件下可使镉的析出电势大于氢的析出电势,从而氢在石墨和金属镉上析出较镉的析出困难。

电解过程中,电流通过电极时,电极的平衡状态受到了破坏而发生极化。常见的极化有浓差极化和电化学极化两种。

浓差极化是由于电解过程中电极附近溶液的浓度和本体溶液浓度发生了差别所致。其大小与搅拌情况,电流密度等有关。为了减少浓差极化,在使用平板电极时,常采用强烈搅拌的方法帮助扩散进行以减小浓差极化。近几年来也有人

在电解液中加入不导电颗粒(如玻璃小球,树脂颗粒)并使之处于流化状态以增进搅拌效果,但仍有一厚度很小的扩散层 δ 难以消除。采用膨胀石墨颗粒流态化阴极,真实电流密度很小,单位表面积沉积的 Cd^{2+} 数要比平板电极小得多,表面附近 Cd^{2+} 的浓度变化较小。加之废水在流态化石墨颗粒间不规则的紊流,要比搅拌效果好。特别由于带电颗粒之间的碰撞使扩散双电层中 Cd^{2+} 往往出现局部增浓作用,可将扩散层 δ 挤得更薄。因此浓差极化比平板电极小得多。

虽然金属离子在晶格上或溶液中都处于稳定的能态,从溶液中析出却要经过一个较高能能量的中间状态。因为 Cd^{2+} 的去水化过程及穿过荷姆荷兹平面都需要一定的活化能,电流通过电极时,带负电的膨胀石墨颗粒与阳离子形成一个个球形双电层,减少了活化能,加速了 Cd^{2+} 的放电。但是电极反应的速度依然是有限的。当外电源将电子供给电极后, Cd^{2+} 来不及迅速还原,因而不能及时消耗掉外界输来的电子,结果使电极表面积累了稍多于平衡状态的电子,使电极电势相应的向负的方向移动。这是电化学极化。膨胀石墨流态化阴极表面积很大,流密度非常小,电化学极化作用也较平板电极小。

3 结果与讨论

3.1 膨胀石墨流态化电极的作用

基于上述原理,为检验膨胀石墨流态化电极的作用,笔者进行了对比实验。采用膨胀石墨流态化阴极处理装置(见图 1),筒形板状电极处理装置与图 1 所示基本相同,只是电解槽中不用膨胀石墨颗粒。实验条件及结果如表 1 所示。

表 1 膨胀石墨流态化电极的作用¹⁾

分 类	槽电压(V)	初始浓度(ppm)	终止浓度(ppm)	除镉速度(mg/min)	电流效率(%)	90min 内除镉率(%)
流态化阴极	4.9	292.0	48.0	40.7	38.8	98.3
筒形板状电极	5.2	300.0	266.0	5.7	5.4	29.1

1) 槽电流 $I=3\text{A}$ pH=1.35 电解时间 30min

从实验结果可以看出,在其它条件基本相同的情况下,采用膨胀石墨流态化阴极进行电解,

其除镉速度和电流效率是采用筒形板状电极的 7—8 倍。另外采用流态化阴极,在槽电流不变的

情况下,槽电压有所下降,有利于降低能耗。

3.2 废水中 Cd^{2+} 浓度与电沉积效果的关系

根据扩散定律, Cd^{2+} 从本体溶液扩散到阴极附近的速度可用下式表示:

$$u = K(c - c_e)/\delta$$

式中, c 为本体溶液中 Cd^{2+} 浓度, c_e 为阴极附近 Cd^{2+} 浓度, δ 为扩散层厚度, K 为比例常数。由上式可知本体溶液中 Cd^{2+} 浓度大时,其扩散速度增大,有利于降低浓差极化,加速 Cd^{2+} 在阴极的电沉积,提高电流效率,降低能耗。表 2 说明了这种关系。

表 2 不同浓度下电沉积镉效果¹⁾

初始浓度 (ppm)	终止浓度 (ppm)	槽电压 (V)	除镉速度 (mg/min)	电流效率 (%)	电能消耗 (kw · h/kgCd)
43.4	16.0	5.4	4.6	4.4	59.1
145.7	37.0	5.2	18.1	17.1	14.4
292.0	48.0	4.9	40.7	38.8	8.1
427.5	84.7	4.8	50.0	54.5	4.2

1) 槽电流 $I=3\text{A}$ pH=1.35 电解时间 30min

很明显废水中 Cd^{2+} 浓度的高低直接影响电流效率。废水中 Cd^{2+} 浓度高可获得较高的电流效率和沉积速度,同时沉积单位质量的能耗降低。对镉的回收利用是有利的。

3.3 废水的 pH 值与电沉积效果的关系

从前述原理可以看出, H^+ 的存在对镉的电沉积有非常显著的影响,它不仅可以改变溶液的电导,而且自身也参与电极过程,成为金属镉离子放电的主要竞争对象。所以必须选择一个合适的 pH 值范围,以期获得较好的电沉积效果。实验结果如表 3 所示。

从表 3 可知,在其它条件相同的情况下,随着 pH 的减小(即酸度增加),槽电压下降, Cd^{2+} 沉积速度加快,电流效率增加,能耗减小。pH 值太小(如 $\text{pH}=0.83$),沉积效果变差,且处理后废水中和时投加的碱量相应增加。故实际生产中应综合考虑各方面因素,取一适宜的 pH 值。实验结果表明 pH 控制在 1.35 左右为佳。

另由前述原理可知,为了避免 H^+ 在阴极上

表 3 不同 pH 值下电沉积镉效果¹⁾

pH 值	槽电压(V)	电解时间(min)	除镉速度(mg/min)	电流效率(%)	电能消耗(kw · h/kgCd)	90min 内除镉率(%)
2.94	15.0	30	4.0	3.8	201.4	55.4
2.88	14.8	30	9.8	9.3	82.5	61.0
1.95	7.4	30	20.5	14.6	25.1	91.0
1.68	7.3	30	26.9	25.6	19.2	93.4
1.35	4.9	30	40.7	38.9	8.1	98.3
0.83	3.8	30	36.9	35.5	5.5	97.7

1) 初始浓度 300ppm 左右 槽电流 $I=3\text{A}$

放电而析出 H_2 ,似乎本体溶液中 H^+ 浓度越小越好,也即 pH 值越大越好,但表 3 表明,废水维持一定的酸度是十分必要的。因为在阴极上开始析出 H_2 时,紧靠阴极表面液层的 pH 显著增大,当 $\text{pH} \geq 5$ 时 Cd^{2+} 就会形成氢氧化物沉淀,严重阻碍了镉在阴极上的放电析出。当然 pH 也不能太小,否则阴极上 H_2 析出多而影响沉积效果。

3.4 槽电流与电沉积效果的关系

不同槽电流下电沉积镉的效果如表 4 所示。

由表 4 可知,其它条件基本相同的情况下,随着槽电流的增大,电沉积速度加快,电流效率

表 4 不同槽电流下电沉积镉的效果¹⁾

槽电流 (A)	槽电压 (V)	电解时 间(min)	除镉速度 (mg/min)	电流效率 (%)	电能消耗 (kw · h/kgCd)
1	3.3	30	4.5	15.3	24.4
2	4.0	30	26.0	36.9	10.3
3	4.9	30	40.5	38.9	8.1
4	5.2	30	45.2	32.3	15.3
5	5.8	30	47.2	27.0	20.5

1) pH=1.35 初始浓度 300ppm 左右

有一最大值为 38.9% ($I=3\text{A}$),每沉积 1kg 镉的电能消耗有一最小值为 8.1kW · h/kgCd ($I=3\text{A}$)。

槽电流小,电流密度低。如前所述,此时浓差极化,电化学极化应当小,而电流效率应当高,但实验结果此时的电流效率反而低,这可能是由于电流密度过小时,废水中溶解氧的存在引起已沉积的镉重新溶出所致^[1,2]。槽电流过大,浓差极化和电化学极化显著, H_2 析出增加,势必引起电流效率下降。

综上所述,实际处理废水时,要综合考虑沉积速度和电流效率,取一适宜的槽电流。本实验装置适宜的槽电流为,当 Cd^{2+} 浓度为 300ppm 左右时, $I=2-3A$ 。

3.5 回收与利用

由于石墨与镉的电势不相同,镉和石墨在短路时可以构成原电池。在酸性溶液中,氢离子在石墨正极上放电析出 H_2 ,镉作为负极不断溶解。利用这一性质,用膨胀石墨流态化阴极处理酸性含镉废水,其中的镉能以 $CdSO_4$ 的形式回收。具体做法是:将沉积了一定量镉的膨胀石墨浸泡于一定浓度的硫酸溶液中,搅拌,经一定时间待沉积的镉全部溶出后,过滤即可得浓缩的 $CdSO_4$ 溶液。此溶液经浓缩结晶后得硫酸镉结晶。

另外,将沉积了一定量金属镉的膨胀石墨置于冶炼炉内,由于膨胀石墨和金属镉的密度相差较大,高温下金属镉熔融得以回收,而膨胀石墨浮于熔融镉表面,还可防止镉的氧化。

4 结论

(1)用膨胀石墨作流态化阴极处理酸性含镉废水,具有较大的电沉积速度和较高的电流效率。

(2)实验所用的膨胀石墨流态化阴极其表面积比相同质量的平板电极大几百倍,故电流密度小,能处理低浓度含镉废水,并可回收其中的镉。

(3)膨胀石墨作流态化阴极处理酸性含镉废水是可行的。处理后 Cd^{2+} 浓度能降至 10ppm 以下,虽不能达到国家排放标准(0.1ppm),但对回收金属镉不失为行之有效的方法。

(4)用该方法处理酸性含镉废水时,当 Cd^{2+} 浓度维持在 300ppm 时,电流效率可达 40%—50%,能耗为 6—10kW · h/kgCd,镉的去除率达 98%左右。进一步改进此方法,有实际应用价值。

参考文献

- 1 Hutin D et al. . *J. Appl. Electrochem.* . 1977, (7): 463
- 2 Coeuret F. *J. Appl. Electrochem.* . 1980, (10): 687
- 3 Cahill C S. *Product Finishing.* . 1985, (4): 14
- 4 袁权等. 化工进展. 1986, (2): 6
- 5 林宏丽等. 环境科学. 1985, 6(6): 37
- 6 Tyson A G. *Plating and Surface Finishing.* . 1984, 71(12): 45
- 7 张红波等. 炭素技术. 1991, (6): 6
- 8 张红波等. 电镀与环保. 1992, 12(6): 20
- 9 阎桂蕃等. 西北大学学报. 1986, 16(2): 33
- 10 傅献彩. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1985: 126—128
- 11 污染源统一监测分析方法编写组. 污染源统一监测分析方法(废水部分). 北京: 技术标准出版社, 1983: 68—69

《环境科学》为您传递信息

为促进科技成果迅速转化为生产力,本刊将在封四、封三和内页开展为科研设计院所、大专院校和工厂传递信息的服务,介绍环保新技术、新型设备、新型材料和新产品。每则信息酌情收取版面费:封四半版 250 元;封三整版 300 元,半版 200 元;内页 50 元(限 600 字内)。需刊登者,请寄稿件同时注明刊登要求(刊登位置等)并汇款。

通讯地址:北京市 2871 信箱

电 话:2545511—2138

联系 人:万维纲

邮局汇款:北京 2871 信箱《环境科学》编辑部

银行汇款:开户银行:北京工商银行东升分理处

帐 号:891202—92

户 名:中科院生态环境研究中心《环境科学》编辑部

汇款时请务必注明《环境科学》信息版面费。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Ra-226, K-40 in various waters are 0.12—8.94, 0.02—0.66 μ g/L and 6.0—98.1, 19.2—643 mBq/L, respectively. The geographical distribution of the environmental radiation levels is higher in the west-north mountain area and lower in the east-south plain of Beijing.

Key words: environmental radiation level, dose rate, Beijing.

Study of Treating Acid Cd-Containing Effluent with Expanded Graphite Fluidized Electrode. Zhang Hongbo et al. (Chemistry and Chemical Engineering Department, Hunan University Changsha); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 20—23

Acid Cd-containing effluent was treated with expanded graphite fluidized electrode effectively. It has advantages of fairly high current efficiency (40—50%), rapid removal of Cd²⁺ (40.7mg/min), fairly low energy consumption (6—10kWh/kg Cd) and so on. The concentration of cadmium ion in treated effluent can be decreased to below 10ppm. It does not comply with national effluent discharge standard, but it is still effective in the recovery of cadmium. Suitable conditions of treating acid Cd-containing effluent and methods for Cd-recovering were also investigated.

Key words: expanded graphite, fluidized electrode, Cd-containing effluent.

Pollution by Phosphorus in Farmland Drainage to the Taihu-Lake Water system. Zhang Shuiming et al. (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 24—29

By the phosphorus balance method in a closed system, this paper dealt with the discharge of phosphorus from agricultural non-point source in Taihu-Lake region in southern Jiangsu Province, and the measures to reduce this discharge. The results showed that the total discharge of phosphorus from the surface drainage of farmland in Taihu-Lake region was 440.4 t/a in a rainy year as 1987, and 299.9 t/a in a dry year as 1988.

Key words: farmland drainage, phosphorus discharge.

Study of the Genotoxicity and Concentration of Five Metals in Air-Borne Particles. Lei Xiufen et al. (Department of Epidemiology, Beijing Medical University, Beijing 100083); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 30—33

Samples of variously-sized total suspended particulates (TSP) in the air of one sampling site of Taiyuan are collected in winter. The concentration and the percentage of the particulates are measured, five metals including Pb, Mn, Cr, Ni and Cd in the

extracts from the samples are quantitatively analyzed by atomic absorption spectrometer, and the genotoxicity of the extracts are detected by the SOS chromotest and the mouse bone marrow cellular chromosome aberration assay in vivo. The results show that the mean concentration of TSP is 1.04mg/m³, much higher than the National Standard. The pollution of the smaller-sized particles is serious, as nearly half of the particles are less than 7.0 μ m in diameter. The concentration of Pb, Mn and Ni are high. Besides, the metals can be enriched strongly on the surface of the small particles. Having extracted by simulated lung fluid (SLF), it has been found that metals can dissolve partially into the SLF. The experiments show that both the extracts of acid and that of SLF of the smaller-sized particles can induce SOS response and cause an increase in chromosomal aberrations. This indicates the existence of genotoxicants which may cause DNA damage or have clastogenic effects in the smaller-sized particles.

Key words: air-borne particles, genotoxicity, SOS chromotest, chromosome aberration assay.

Study on the Collection Efficiency of a Granules-moving Bed Dust Filter. Zhang Liping et al. (Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 34—37

Based on analysing the mechanism of filtration through a granule layer and the factors affecting the dust collection efficiency of a granule layer moving bed filter, an orthogonal multi-factor method was used in a laboratory apparatus to preliminarily study the effects of the factors such as the filtration velocity, the size and type of particles, the bed thickness, and the dust load of granule layer, on the dust collection efficiency. Then, a demonstration was made in an industrial pilot plant. The results showed that the suitable filtration velocity was 0.2m/s, the particle size in the moving bed was preferred in 1—2mm, and the bed thickness should be equal to or slightly more than 150mm.

Key words: dust collection efficiency, granular moving-bed, filter.

Anaerobic-Anoxic-Aerobic Process for Municipal Wastewater Treatment. Yang Xiushan et al. (Capital Normal University, Beijing, 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 38—42

A pilot reactor of anaerobic-anoxic-aerobic process was operated to treat municipal wastewater. The results indicated that the process was able to remove 90% total COD, 89% TSS, 93% VSS, and the removal rates of nitrogen and phosphorus were 80% and 40%, respectively. In anoxic phase, the