

# 磁电解法处理工业废水过程中的电极行为\*

朱又春 吴松平 林建民 林美强

(广东工学院环境与资源工程系, 广州 510090)

**摘要** 从提高电解处理的效率、降低能耗和改善回收沉积物性状的目标出发, 通过对含铜工业废水的磁电解处理试验和极化曲线的测定, 研究了外加磁场对电解电极过程的影响。结果表明, 磁电解技术可使工业废水电解处理的许用电流密度提高1倍多, 在本试验电流密度下过电位降低50%以上, 从而使槽电压和能耗降低, 并可获得性状优良的回收沉积物。

**关键词** 工业废水, 磁电解法, 电极行为。

工业废水的电解法处理, 由于在一台设备中能完成电凝聚、电气浮、电解氧化和还原3种过程, 具有效率高、装置紧凑、用地省、产生污泥少及便于管理控制等优点, 在国内外都已广为应用<sup>[1-2]</sup>, 尤其用于含重金属离子的电镀、电解废水。但是, 由于常规电解处理的电能耗较大、电流效率不够高和回收的金属性状不佳, 因而应用受到限制。近年来, 在外加磁场下进行电化学反应的磁电解技术研究非常活跃<sup>[3-6]</sup>。对于磁电镀和磁电解极化技术的新近研究表明, 在外加磁场下发生的电化学反应允许用较大的电流密度进行, 并可得到优化的电解效率、优质的沉积物和显著的经济效果<sup>[7-11]</sup>。但是, 磁场对电解处理工业废水作用的研究仍开展甚少。本文从提高电解处理效率、降低能耗和改善回收沉积物性状的目标出发, 通过对含铜工业废水的处理试验, 研究了外加磁场对电解电极过程的影响, 得到了很有意义的结果。

## 1 试验装置和方法

### 1.1 磁电解试验装置

磁电解法处理工业废水的试验装置如图1所示。电解槽用有机玻璃制成。阴极为圆柱状, 表面积5.28 cm<sup>2</sup>; 阳极为平板状(5.4 cm<sup>2</sup>)。磁场由永久磁铁提供。

试验用溶液为含酸性硫酸铜废水, 其主要成分为: CuSO<sub>4</sub> 0.05—0.22 mol/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 mol/L。试验在室温下进行(290 K)。

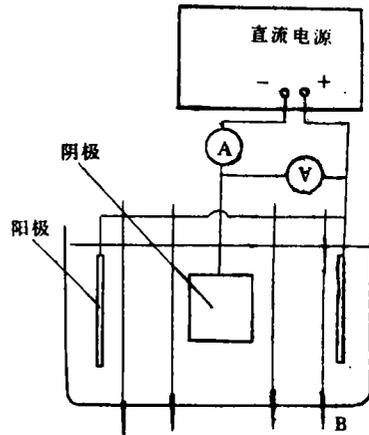


图1 磁电解试验装置示意图

### 1.2 极化曲线和槽电压-电流曲线的测定

用DHV-7型晶体管恒电位仪测定了在不同强度的磁场下电解时铜电极的准稳态恒电流阴极极化曲线, 参比电极用饱和甘汞电极。槽电压-电流密度曲线直接用直流电压表和电流表测定。

### 1.3 涡流和沉积物性状

为了解磁场对液相传质过程的影响, 采用显色流线法观察了阴极表面附近电解液的流动状况, 以及磁场强度和方向对流速和流向的影响。同时, 还用障碍法定性地考察了在有或无

\* 广东省自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-02-14

外加磁场时的电沉积方向、电解液的分散能力和沉积物的性状。

### 2 试验结果和讨论

#### 2.1 磁场对极限电流密度和阴极沉积物的影响

为研究在磁场下电解允许的最大电流，测定了电流密度-槽电压关系曲线，如图 2 所示。从图 2 中可以看出，无外加磁场作用时，含铜废水电解存在极限电流密度，在本试验条件下， $i_a = 132.6 \text{ A/m}^2$ 。若电解电流密度超过此值，沉积物疏松、性状极差，且电流效率大为降低。而有外加磁场作用时，电解电流密度高出无磁场时的  $i_a$  1 倍多仍未达极限值。此情况说明，磁场电解法处理工业废水可以在高的电流密度下进行。本文笔者曾研究过在贫铜电解液中电积铜的情况，当电流密度较高时，在静止条件下沉积的阴极铜是疏松的(图 3a)。但对磁场下电解

的观察表明，即使电流密度高达  $300 \text{ A/m}^2$ ，仍得到致密的阴极沉积物(图 3b)。由此可见，利用磁电解技术处理含铜废水可使用相当高的电流密度，并在阴极上直接回收到致密的金属铜。因此，磁场可使废水电解处理的效益大为提高。

#### 2.2 磁场对阴极过电位的影响

在磁场作用下电解含铜工业废水的阴极极化曲线如图 4 所示。图 4 表明，有外加磁场时，工业废水电解的阴极电位正移，过电位减小；而且磁场愈强，此效应愈明显。图 5 是对含铜较少( $0.05 \text{ mol/L}$ )的废水所作的阴极极化曲线，其趋势与图 4 基本相同，但无外加磁场时，含铜较少的废水过电位上升得快。而在磁场下由于过电位降低，导致电解槽电压降低，推迟了非金属离子在阴极上放电，因而可使电解电能耗

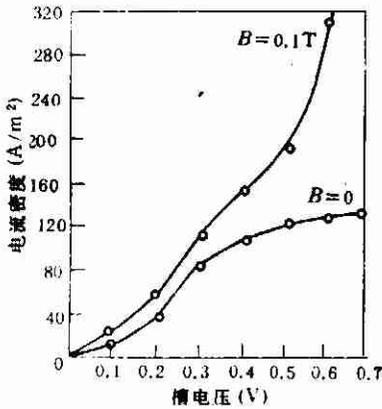


图 2 工业废水电解时外加磁场对电流密度-槽电压关系的影响



图 3 显微照片(×100)

a. 贫铜液电积铜 b. 磁电解回收铜

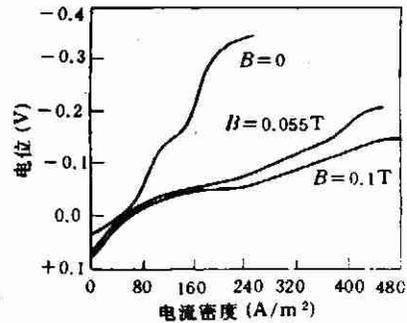


图 4 磁场对含铜工业废水电解的阴极极化的影响

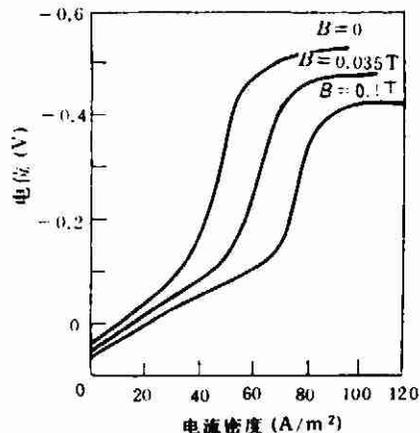


图 5 磁场对含低铜工业废水电解的阴极极化的影响

### 减少。2.3 磁电解时离子的受力和涡流现象

为查明磁场对极限电流密度和阴极过电位影响的实质,用显色流线法研究了阴极表面附近电解液的流动状况。观察表明,在有外加磁场时电解液(废水)发生旋转涡流。当磁场方向垂直于地面放置时,在阴极和阳极表面都分别形成旋涡,流动速度随磁场矢量  $B$  的增大而加快。电解液在围绕阴极旋转的同时,分出一股流向阳极并逐渐下降至底,沿槽底流回阴极。阴阳极之间出现一具锥形旋涡。若磁场方向水平放置,则观察到溶液上下运动。而且,无外加磁场时圆柱阴极上电沉积物由下而上成栅状;而有外加磁场后,阴极沉积物呈螺旋形(图6)。这些现象说明,外加磁场引起电解液(废水)旋转,改变了电解槽中的电流分布、电位分布和功率分布,从而引起阴极沉积方向的改变。

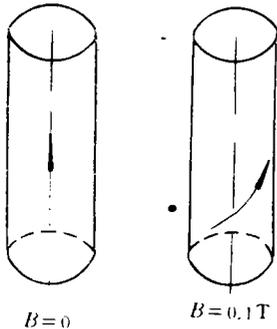


图6 磁场对阴极沉积物的沉积方向和分布的影响

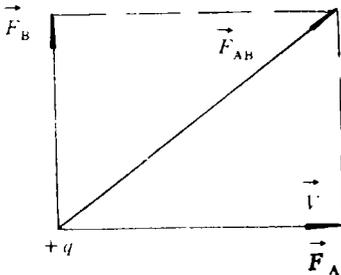


图7 离子受力示意图

根据上述现象笔者认为:磁场使极限电流密度增大和使过电位降低,是由于废水中离子受力和运动状况发生变化而引起的。磁场的存

在导致涡流发生,使扩散层减薄和浓差极化减小。

在一般电解时,废水中离子只受电场力的作用。而在磁电解过程中,当磁场方向与电场方向垂直时,废水中离子既受到电场力作用,也受到磁场力的作用(图7),因而其运动方向和规律与无外加磁场时显然不同:

$$\vec{F}_{AB} = q\vec{E} + q/c(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (1)$$

式中,  $E$ : 电场强度;  $c$ : 光速;  $v$ : 离子运动速度;  $B$ : 磁场矢量;  $q$ : 离子电荷。

因此,在无外加磁场时( $B=0, F_B=0$ ),离子只受电场力  $F_A$  的作用,并作速度为  $v$  的运动。当有外加磁场(即  $B \neq 0, F_B \neq 0$ )时,离子受到一个  $F_{AB}$  方向的合力和相应的加速度,故偏向一侧而形成涡流。涡流的强烈搅拌作用大大地加速了液相传质过程,扩散层减薄,浓差极化大为减轻。因而,随着磁场的增强,极限电流密度增大而过电位减小。

这种现象可以用磁流体动力学理论来解释。Fahidy<sup>[3]</sup>根据磁流体动力学基本方程,对于扩散层中间涡旋强度  $W_y$  的稳态解是:

$$W_y = J_y B_z [\alpha(1 - \Phi)/2dc_0(1 - \alpha\Phi)^2 k] \times [1/h^2 - 1/x^2] \quad (2)$$

式中,  $W_y$ : 在  $y$  方向上的涡旋强度;  $J$ : 电流密度矢量(A/m<sup>2</sup>);  $B$ : 磁场强度(T);  $\alpha$ : 常数;  $\Phi$ : 无量纲浓度( $\Phi = [c_0 - c]/c_0$ );  $d$ : 密度(kg/dm<sup>3</sup>);  $k$ : 自然对流理论常数(M<sup>1/2</sup>/s);  $h$ : 电极高度;  $x$ : 沿外加磁场的空间座标;  $y$ : 沿外加电场的空间座标。

从式(2)可以看出,涡旋强度是与磁场强度  $B$  成正比的。因此,磁场强度  $B$  或电流强度  $j$  的增大,都会使涡旋强度提高,从而加速传质过程。这是消除(减轻)浓差极化的主要因素之一。

### 2.4 沉积铜的性状

在相同的电解参数下试验了有外加磁场和无外加磁场时阴极还原铜沉积物的性状。结果表明,无外加磁场时,若废水中铜含量较高,阴极沉积物仍可镀复,但不均匀,有未沉积区呈

三角形或栅状;若废水中铜含量低,则会出现疏松和表面变色(氧化)。因此,所回收的铜很难直接使用,须进一步处理。有外加磁场时,铜在阴极上能均匀沉积,且沉积层光亮度较好。因此,磁电解法处理废水回收的金属铜可直接作为电铜原料使用,使回收过程得到简化,有较好的经济效益。

### 3 结论

(1) 在外加磁场下电解处理含铜工业废水,可使阴极极限电流密度提高,磁场愈强,提高愈大。因此,磁电解法可在比普通电解处理废水更高的电流密度下进行。

(2) 磁电解法处理废水的阴极过程研究表明,在同样的电解质(废水)和电解电流密度条件下,磁场可使阴极过电位降低,从而降低槽电压和节省电能。

(3) 观察和理论分析表明,磁电解法是提高极限电流密度和降低阴极过电位的主要原因之一,废水中的带电粒子(离子)受磁场力和电场力的共同作用而引起涡旋,从而使扩散层减薄和减小浓差极化。

(4) 磁电解法处理含铜工业废水所回收的阴极铜沉积较均匀,致密光亮,可直接作为电铜原料使用,简化了回收过程。

### 参 考 文 献

- 1 Eilbeck W J and Mattock G. Chemical Process in Waste Water Treatment. Chichester, England; Ellis Horwood Limited, 1987
- 2 Zhu Youchun, Lu Dunwen, Zhang Yongqi et al. Water Treatment. 1991, 6(2): 227
- 3 Fahidy T Z. Electrochemica Acta. 1993, 18: 607
- 4 O'Brien R N and Santhanam K S V. J. Appl. Electrochem. . 1990, 20: 427
- 5 Mancey D S et al. J. Electrochem. Soc. . 1993, 140(3): 637
- 6 程华. 现代化工. 1991, (2): 54
- 7 Olivier A and Fahidy T Z. J. Appl. Electrochem. . 1982, 12: 417
- 8 Gu Z H, Chen J et al. J. Electrochem. soc. . 1993, 140(2): 406
- 9 O'Brien R N and Santhanam K S V. J. Electrochem. Soc. . 1982, 129(6): 1266
- 10 Quraishi M S et al. . Electrochemica Acta. 1982, 27(8): 995
- 11 Kim J T and Jorne J. J. Electrochem. Soc. . 1980, 127(1): 8

## · 环境信息 ·

### SCOPE CHINA 生态工程会议在北京召开

SCOPE CHINA 生态工程工作组生态工程研讨会于1995年5月23—24日在北京中科院生态环境研究中心举行。

参加会议的有国家自然科学基金委员会、中国生态学会、浙江农业大学(杭州)、华东师范大学(上海)、东北农业大学(长春)、农业部环保所(天津)、南京林业大学、北京农业大学、中科院南京地理与湖泊所、武汉水生所、广州地球化学所、沈阳应用生态所、石家庄农业现代化所、植物所、生态环境中心等单位的代表共30余人。

会上, SCOPE CHINA 秘书长刘静宜研究员、南京

地理与湖泊所颜京松研究员、生态环境中心副主任王菊思研究员、中心主任助理王如松研究员作了专题发言,其它单位的代表各自介绍了自己的情况。

国家基金委生命科学部生态学科主任陆仲康副研究员提出了如何划分生态工程范围的问题,与会代表进行了热烈的讨论。

会上对1996年在中国召开的生态工程国际会议的有关事宜进行了详尽的讨论。同志们畅所欲言,各抒己见,会议达到了预期的目的。

SCOPE CHINA 秘书处刘朝玺供稿

## Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

**Study on the Subjective Assessment on a Noise Comprising Different Direction Components.** Fu Lixin (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084), Qin Youguo and Ce Shiguang (Dept. of Architecture, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(5), 1995, pp. 1-5

It was found that in a sound field different people would have different subjective sensation levels, although a same level of real sound pressure was exerted on them. Psychological experiments were carried out on the loudness and noisiness of a noise in a free sound field, a reverberant sound field and an intermediate sound field between them, and a noise comprising different direction components in a free sound field, to give the degree of difference in subjective sensation levels in these cases and the corresponding difference in sound pressure levels. The results show that both loudness and noisiness were higher in a reverberant sound field than in a free sound field, with a distinct degree of about 0.3, corresponding to a sound level divergence of 1-2 dB. There was a positive correlativity of about 0.4 between loudness and noisiness. In a horizontal plane, the distinct divergence of sensation occurred at a noise in a wide range of frequency over 2 kHz. Subjective loudness and noisiness were smaller in a rear semi-plane than in a front one, with a distinct degree of about 0.6 and 2 dB, respectively. The results would be useful in noise reduction and the environmental impact assessment of indoor noise.

**Key words:** reverberant sound field, direction composition, noise reduction, subjective assessment.

**Electrode Behavior in the Process of Magneto-Electrolysis for Industrial Wastewater Treatment.** Zhu Youchun et al. (Dept. of Environ. and Resources Eng., Guangdong Univ. of Technology, Guangzhou 510090); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(5), 1995, pp. 6-9

For the sake of raising the electrolytic efficiency, reducing the energy consumption, and improving the characteristics of recovered deposit, the influences of applied magnetic field on the electrode process were studied by means of magneto-electrolytic tests and polarization curve determination for industrial wastewater containing copper. The

results indicate that during the magneto-electrolytic treatment of industrial wastewater the allowable current density was increased by over 100%, and the overpotential under the condition of tested current density was decreased by over 50%. Thus the cell voltage and the energy cost were decreased, and the metal deposit with excellent characteristics was obtained.

**Key words:** industrial wastewater, magneto-electrolysis, electrode behavior.

**Production Process of Ferric Solution Based on the Catalytical Oxidation by Pyrolusite Tailings.**

Tian Baozhen and Tang Hongxiao (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(5), 1995, pp. 10-13

Pyrolusite tailings containing more than 32% of  $\beta$ - $MnO_2$  were found to be a catalytical oxidizer for the oxidation of Fe(II) to produce ferric solution. The kinetic characteristics and mechanism of Fe(II) oxidation reaction catalyzed by pyrolusite tailings were studied. It was found that the Fe(II) oxidation reaction proceeded at an extremely fast rate of 309 g/(L·h) and more than 80% of Fe(II) were removed within the first 15 minutes of the Fe(II) oxidation reaction. There was a saturated oxidation value of up to 0.49-0.73 g of Fe(II) per gram of pyrolusite tailings, depending on the content of  $MnO_2$  in the pyrolusite tailings. The pyrolusite tailings and the resulting ferric solution were analyzed with the X-ray diffraction X-ray fluorescent spectrometry method and ICP, respectively. The results show that after the Fe(II) oxidation the pyrolusite tailings were corroded so that most of manganese species were reduced and entered into the liquid phase, and the remaining manganese and other elements entered into the sediment.

**Key words:** ferrous oxidation, oxidizer, catalytical oxidation rate, pyrolusite tailing.

**The Output of Carbon by Plants and the Storage of Carbon in Soils of the Haihe River Basin in North China.** Huang Yinxiao et al. (Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(5), 1995, pp. 14-17

The results show that the output of carbon significantly varied with different crops and so did the