

PMS 氧化-电絮凝处理含 锰、锌、铁实际废水

李玉娥, 王瑞波, 郭清霞, 徐晓军*

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要:在以铝为极板的电絮凝中加入过氧化单硫酸钾盐(KHSO₅, PMS), 形成 Al-Al EC/PMS 系统, 用以处理云南某露天煤矿含锰、锌及铁的矿坑废水, 并与传统的以铁为极板的电絮凝系统(Fe-Fe EC/Na₂SO₄)相比较, 从剩余金属离子浓度以及反应结束后絮体状态等方面探讨不同系统的处理效果。结果表明, Al-Al EC/PMS 系统处理效果更优, 加入 20 mmol/L 的 NaCl 作为支持电解质, 电流密度为 10 mA/cm², 添加 6 mmol/L 的 PMS 反应 45 min 即可使废水中的总锌、总锰浓度达到《城镇污水处理站污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 的排放标准。通过 XPS 分析了系统处理后形成的金属化合物为 MnO₂、Zn(OH)₂、FeO 和 Fe₂O₃ 等。

关键词: PMS 氧化; 电絮凝; 重金属废水处理

中图分类号: X5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0216-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.047

PMS oxidation-electric flocculation to remove actual wastewater containing manganese, zinc and iron

LI Yu-e, WANG Rui-bo, GUO Qing-xia, XU Xiao-jun*

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Al-Al EC/PMS system is formed by adding potassium peroxydisulfate (PMS) in the electroflocculation with aluminum as the plate electrode, and used to remove manganese and zinc-containing wastewater from an open-pit coal mine in Yunnan province of China. It is compared with the electro-flocculation system (Fe-Fe EC/Na₂SO₄) with iron as the plate electrode, and their treatment effects are discussed in terms of the concentration of remaining metal ions and the state of the flocs after the reaction. The results show that the treatment effect by Al-Al EC/PMS system is better than that by Fe-Fe EC/Na₂SO₄ system. If adding 20 mmol·L⁻¹ NaCl as supporting electrolyte, the current density is 10 mA·cm⁻². If 6 mmol·L⁻¹ PMS is added, the concentration of total zinc and total manganese in wastewater can reach the emission standard for Class A of "Emission Standard for Pollutants from Urban Sewage Treatment Stations" (GB 18918—2002) in 45 minutes. It is verified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) that the corresponding metal compounds formed after treatment include MnO₂, Zn(OH)₂, FeO and Fe₂O₃.

Key words: PMS oxidation; electro-flocculation; treatment of heavy metals-containing wastewater

锰是合成人体许多酶的必需辅助元素。然而实验表明, 锰过量会对动物和人类的神经系统、生殖系统和呼吸系统产生不利影响^[1-3]。锌也是人体生长发育不可缺少的微量元素。但含锌废水进入土壤后会降低土壤的肥力; 进入植物后会破坏其叶绿体, 抑制 ATP 的合成, 对光合作用也有一定的影响, 导致植物生长不良引发病变甚至对植物细胞有毒害作用^[4-5]。国家对锰、锌废水的达标排放有强制要求, 《城镇污水处理站污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 的排放标准规定总锰为 2.0 mmol/L,

总锌为 1.0 mmol/L。

重金属离子的去除方法主要分为化学法、吸附法、微生物法、离子交换法、膜分离法、电絮凝法等, 其中, 电絮凝法主要包括阳极氧化、阴极还原、水解、絮凝、共沉淀等过程, 对金属离子的去除依赖于牺牲阳极产生的氢氧化铁/铝絮体吸附与共沉淀以及金属离子自身与 OH⁻ 反应生成对应的氢氧化物沉淀^[6-7]。高级氧化技术(AOPs)是基于化学氧化技术发展而来, 被广泛用于有机物的处理, 且取得较好的效果, 其机理为强氧化剂通过电、紫外光辐射、过

收稿日期: 2020-04-24; 修回日期: 2020-07-31

作者简介: 李玉娥(1994-), 女, 硕士生, 研究方向为氧化-电絮凝结合去除废水中的重金属, Liyuoliwang@126.com; 徐晓军(1960-), 男, 博士, 教授, 研究方向为重金属废水处理, 通讯联系人, 2991214283@qq.com。

渡金属(如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 等)、热、超声、碱、碳材料、石墨烯等途径活化,产生活性极强的自由基(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$),这些活性自由基与有机物发生加和、电子转移、断键、自由基传递等一系列化学反应,将有机物(如染料、苯类等)氧化分解为小分子无机化合物并最终转化为二氧化碳和水。高级氧化具有氧化电势高、反应速度常数大、无污染、普遍适用性强等优点。主要氧化剂如表1所示^[8]。

表1 各类氧化剂标准氧化还原电势

氧化剂	标准氧化还原电势 E_0/V	氧化剂	标准氧化还原电势 E_0/V
F_2	2.87	H_2O_2	1.77
$\text{SO}_4^{\cdot-}$	2.5~3.1	MnO_4^-	1.67
O_3	2.07	ClO_2	1.5
$\cdot\text{OH}$	1.9~2.7	Cl_2	1.36

目前高级氧化主要分为两个大类^[9-10]:一类是基于 $\cdot\text{OH}$ 活性自由基的氧化反应,称作HR-AOPs;另一类是基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 活性自由基的氧化反应,称作SR-AOPs,氧化剂主要是过硫酸盐(PS),如过氧化单硫酸钾盐(KHSO_5 ,PMS)和过二硫酸盐(PDS),被激活后产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 活性自由基。普遍来说SR-AOPs比HR-AOPs的氧化性略高, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的半衰期是 $\cdot\text{OH}$ 的30~40倍^[11], $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 有更强的选择性、专一性和高效性^[12],在中性及碱性条件下表现出更高的活性,且在较广的pH范围能保持较高的氧化活性^[13]。

与PDS相比,PMS具有不对称结构,更易被活化,本实验选择PMS作为氧化剂。许多研究表明, SO_4^{2-} 的存在会对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生消极影响,从而影响PMS的氧化性能^[14-15],故实验中不添加 Na_2SO_4 。

目前高级氧化-电絮凝主要用于有机物的去除,对重金属去除的研究较少。Kabdal^[16]对土耳其某金属加工厂产生的含镍、锌电镀液与含重金属、有机污染物的后续冲洗液使用不锈钢板进行处理,研究发现,镍的去除分为两个步骤:首先是将实际废水中络合的镍转为二价游离态(在TOC去除率为40%~50%时发生);再者是游离态的镍在较高pH时形成相应的氢氧化物沉淀被去除。而相同条件下反应90 min后锌能被完全去除,除了形成相应的金属氢氧化物沉淀外,还可能因为锌与新产生的氢氧化铁絮体吸附剂的结合。调节初始pH为2.6以利于芬顿反应的进行,对总有机碳(TOC)和化学需氧

量(COD)的去除效果最佳。Du等^[17]在含0~1 mg/L锰和0~0.8 mmol/L磷的溶液中使用铁作为电极加入100 $\mu\text{mol/L}$ 的PMS辅助电解处理,电流为0.2 A,pH为7.5,处理60 s后经陶瓷超滤得到的处理液显示锰和磷都达到了痕量水平,表征分析表明产物为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 。有研究表明, Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 存在竞争关系^[18],故此本实验使用以铝为极板的PMS氧化-电絮凝系统(Al-Al EC/PMS)处理云南某露天煤矿含锰、锌及铁的矿坑废水,并与传统的以铁为极板的电絮凝系统(Fe-Fe EC/ Na_2SO_4)相比较,以寻求更为高效、快速的去除方法。

1 实验部分

1.1 试剂、材料与仪器

PMS,上海源叶生物科技有限公司;NaCl、 Na_2SO_4 ,天津市凤船化学试剂科技有限公司。以上药品均为分析纯。

废水水源为煤矿采场废水和排土场淋滤水(水质见表2),要求出水水质达到《城镇污水处理站污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A的排放标准(总锰2.0 mmol/L,总锌1.0 mmol/L)。

表2 云南某露天煤矿实际废水水质

分析项目	pH	SS	硫化物	总锰	总锌	总铁
浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6.74	88	0.013	43.92	8.04	76.26

自制电絮凝反应器(100 mm×70 mm×100 mm);定制的铁板及铝板(125 mm×65 mm×3 mm,有效接触面积约为50 cm^2 ,纯度均>99%);直流电源(PS-305DM),香港龙威仪器仪表有限公司;UP水纯化仪(UPH-I-20T),云南优普科技有限公司;电子分析天平(JJ124BC),上海舜宇恒平科学仪器有限公司;真空冷冻干燥箱(DZF-6030A),上海一恒科学仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9023A),上海达平仪器有限公司;火焰原子吸收分光光度计(TAS-990),北京普析通用仪器有限责任公司;X射线光电子能谱(Thermo ESCALAB 250XI),美国赛默飞世尔科技。

1.2 实验方法

PMS氧化-电絮凝系统主要组成:直流电源、反应器、电极板、磁力搅拌器、电流电压表等。实验使用有机玻璃反应器(自制),总体积为700 mL。在每个反应器中装入500 mL实际废水,并在底部放置磁

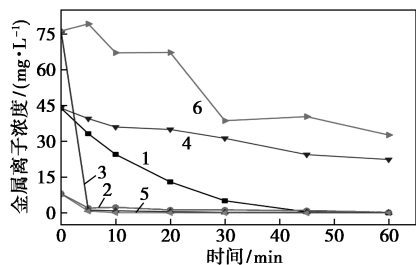
力搅拌器,转子为聚四氟乙烯材料,大小为 4 cm,转速为触发均匀的 150 r/min。将一对电极板垂直放置在反应器上,板极之间的固定距离为 20 mm,浸没在溶液中的有效接触面积约为 50 cm²。

实验中所有的电极板在使用前都用砂纸磨去氧化层,用浓度较低的王水浸泡,再用去离子水清洗,最后放入烘箱快速烘干水分后使用,以防止氧化层钝化对反应造成消极影响。向所有实验废液中添加 20 mmol/L 的 NaCl 作为支持电解质,电流密度设置为 10 mA/cm²,接通电源后再在 Al-Al EC/PMS 系统加入 6 mmol/L 的 PMS,在 Fe-Fe EC/Na₂SO₄ 系统加入 10 mmol/L 的 Na₂SO₄。溶液样品均通过 0.45 μm 膜过滤,最后使用火焰原子分光光度计测定溶液中重金属离子的剩余浓度。

2 结果与讨论

2.1 两种系统对废水处理的效果比较

如图 1 所示,在 Al-Al EC/PMS 系统下所有金属离子都能在 45 min 内被快速去除,总锌、总锰、总铁剩余浓度分别为 0.498、0.94、0.369 mmol/L,达到《城镇污水处理站污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 排放标准;在 60 min 时,总锌、总锰、总铁剩余浓度分别为 0.328、0.045、0.127 mmol/L,远低于排放标准要求,甚至能达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)标准;总铁去除率在反应 10 min 时就能达到 98.8%,这也证明了 Fe²⁺ 与 Mn²⁺ 确实存在竞争。使用铁作为极板会在阳极产生 Fe²⁺,不利于目标污染物的去除,且消耗了大量的 PMS。Fe-Fe EC/Na₂SO₄ 系统在 10 min 时只能使总锌高效快速去除但其余金属离子都还有较高含量。这说明与传统的电絮凝法相比较,Al-Al EC/PMS 系统具有更加快速、高效、全面等优点。



1—总锰 Al-Al A:B:C=6:20:0; 2—总锌 Al-Al A:B:C=6:20:0;
3—总铁 Al-Al A:B:C=6:20:0; 4—总锰 Fe-Fe A:B:C=0:20:10;
5—总锌 Fe-Fe A:B:C=0:20:10; 6—总铁 Fe-Fe A:B:C=0:20:10
A: PMS; B: NaCl; C: Na₂SO₄

图 1 不同系统废水处理效果

观察两系统的絮体沉降过程,Fe-Fe EC/Na₂SO₄ 系统处理后,水样中有大量絮体在 30 min 内快速沉淀下来,这可能是铁的氢氧化物等聚合物絮体与目标污染物因静电力和范德华力的相互作用,在吸附、共沉淀等作用下不断聚集形成较大体积的絮体,从而最终被去除^[7]。但沉淀 60 min 后仍有轻质的絮体悬浮在水样中,这意味着电絮凝后需要对整个水体进行过滤处理。Al-Al EC/PMS 系统处理后的水样沉淀速度较缓慢,但絮体与水体有明显的分界线,上层水清澈无杂质。

2.2 Al-Al EC/PMS 系统处理后絮体表征分析

使用 XPS 对絮状物作进一步分析。图 2(a) 展示了锰的两个中心峰,分别位于 2p_{3/2} 和 2p_{1/2},拟合峰值分别为 654.7、643 eV,对应 MnO₂^[19],这说明 PMS 活化后产生的强氧化活性自由基使得锰发生了氧化,而不是如传统电絮凝中产生了 Mn(OH)₂^[14,20-22]。由于锌的含量较少,杂峰影响大,图 2(b) 展示了锌的 2p_{3/2} 中心峰,拟合峰值为 1 022.7 eV,对应 Zn(OH)₂^[23],这说明 PMS 活化后产生的强氧化活性自由基并没有使锌发生氧化,这可能是由于锌化合价已处于最高状态,无法被氧化,锌主要是通过与溶液中的 OH⁻ 结合而被去除。图 2(c) 展示了铁的两个中心峰,对位于 2p_{3/2} 的中心峰进行拟合发现,其是由 FeO、Fe₂O₃ 两种物质的峰共同组成,对应峰值分别为 709.5 及 711 eV,比例分别为 36% 和 64%,这也说明多种化合价情况下,金属离子能被 PMS 活化后产生的强氧化活性自由基氧化从而被

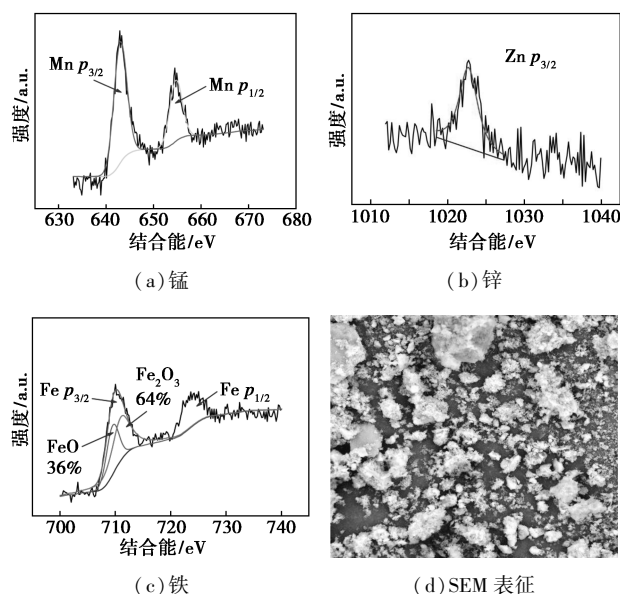


图 2 Al-Al EC/PMS 系统处理后的絮体表征

高效、快速地去。综合 Al-Al EC/PMS 系统处理后的金属去除情况分析可以推测出,该系统对存在多个化合价态的金属具有相比传统电絮凝工艺更为优越的去。除效果。

还对 Al-Al EC/PMS 系统处理后的絮体进行了 SEM 表征,以观察絮体微观形态。图 2(d) 显示,产物主要为无定形结构,伴有少量的坚硬块状物质。

3 结论

比较了 Al-Al EC/PMS 系统与传统的 Fe-Fe EC/Na₂SO₄ 系统处理云南某露天煤矿实际废水后剩余金属离子浓度,实验结果表明,前者具有高效、快速的优点。在电流密度为 10 mA/cm²、添加 6 mmol/L 的 PMS 和 20 mmol/L 的 NaCl 作为支持电解质条件下,反应 45 min 就能使废水达到《城镇污水处理站污染物排放标准》(GB 18918—2002) 一级 A 排放标准。Al-Al EC/PMS 系统处理沉淀后的上层水清澈无杂质,无需对上层清液进行过滤处理。但本系统还存在沉降速度慢等问题,需要进一步优化。

参考文献

- [1] Aschner M, Erikson K M, Dorman D C, *et al.* Manganese dosimetry: Species differences and implications for neurotoxicity [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2005, 35(1): 1-32.
- [2] Pal P K, Samii A, Calne D B, *et al.* Manganese neurotoxicity: A review of clinical features, imaging and pathology [J]. *Neurotoxicology*, 1999, 20(2-3): 227-238.
- [3] Atsushi T. Manganese action in brain function [J]. *Brain Res Brain Res Rev*, 2003, 41(1): 79-87.
- [4] Khaled B, Wided B, Bechir H, *et al.* Removal of zinc ions from synthetic and industrial Tunisian wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes [J]. *Desalination and Water Treatment*, 56(10): 2689-2698.
- [5] Panpan R, Xiujuan C, Tao L, *et al.* Zinc removal from model wastewater by electrocoagulation: Processing, kinetics and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349(358-367): 358-367.
- [6] 徐龙乾. 电絮凝法处理高盐冶炼废水中重金属及机制研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学.
- [7] 叶陶灵, 吴淑琰, 韩立扬, 等. 电絮凝技术在水处理中的应用和发展 [J]. *山东化工*, 2019, 48(16): 92-95.
- [8] 朱应良. 基于电化学过硫酸盐技术氧化降解有机污染物的研究 [D]. 广州: 华南理工大学.
- [9] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1): 33-50.
- [10] Oturan M A, Aaron J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2014, 44(23): 2577-2641.
- [11] Guo C S, Gao S W, Lv J P, *et al.* Assessing the photocatalytic transformation of norfloxacin by BiOBr/iron oxides hybrid photocatalyst: Kinetics, intermediates, and influencing factors [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 205(2017): 68-77.
- [12] 范聪剑, 刘石军, 刘哲, 等. 过硫酸盐技术去除水中有机污染物的研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(S1): 143-148.
- [13] Peyton G R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers [J]. *Marine Chemistry*, 1993, 41(1-3): 91-103.
- [14] Ashraf S, Maryam R, Manouchehr N. Evaluation of Mn²⁺ and Co²⁺ removal by electrocoagulation: A case study [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011, 50(11-12): 1115-1121.
- [15] Cui Y H. Synergistic effect of cathode/peroxymonosulfate/Fe³⁺ on phenol degradation [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 201-210.
- [16] Kabdal T T O. Organic matter and heavy metal removals from complexed metal plating effluent by the combined electrocoagulation/Fenton process [J]. *Water Science & Technology*, 2010, 61(10): 2617-2624.
- [17] Du X, Zhang K M, Xie B H, *et al.* Peroxymonosulfate-assisted electro-oxidation/coagulation coupled with ceramic membrane for manganese and phosphorus removal in surface water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 334-343.
- [18] Genuchten C M V, Pea J. Mn(II) oxidation in Fenton and Fenton type systems: Identification of reaction efficiency and reaction products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2982-2991.
- [19] Huang C H, Chen L, Yang C L. Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 65(2): 137-146.
- [20] Gatsios E, Hahladakis J N, Gidararakos E. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 154: 117-127.
- [21] Shafaei A, Rezayee M, Arami M, *et al.* Removal of Mn²⁺ ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process [J]. *Desalination*, 2010, 260(1-3): 23-28.
- [22] Aji B A, Yavuz Y, Kopal A S. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes [J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 86: 248-254.
- [23] Deroubaix G, Marcus P. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides [J]. *Surface & Interface Analysis*, 1992, 18(1): 39-46. ■