

超重力强化电沉积去除废水中镉离子

吴彩彩,高 璟*,刘有智,钟鹤鹏,范一帆

(中北大学超重力化工过程山西省重点实验室,中北大学化学工程与技术学院,山西 太原 030051)

摘要:采用阴极电沉积去除废水中重金属 Cd²⁺,并进行过程强化提高 Cd²⁺去除率,解决废水中重金属 Cd²⁺永久残留问题,同时回收 Cd 资源。结果表明,电沉积去除废水中 Cd²⁺过程受扩散控制,磁力搅拌强化电沉积使 Cd²⁺去除率达 85.4%。在相同条件下,超重力强化使 Cd²⁺去除率达 99.4%,比磁力搅拌电沉积提高了 14%。动力学研究表明,两种强化电沉积去除废水中 Cd²⁺过程均符合表观一级反应动力学规律。SEM 和 XRD 分析表明,两种强化获得的沉积物均由 Cd 和 Cd(OH)₂ 组成,超重力使其形貌由不稳定生长的枝晶结构变为稳定生长的片状结构。

关键词:电沉积;重金属废水;镉离子;动力学;沉积物

中图分类号:TQ151

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0159-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.032

Removal of Cd²⁺ from wastewater by high-gravity intensified electrodeposition

WU Cai-cai, GAO Jing*, LIU You-zhi, ZHONG He-peng, FAN Yi-fan

(Shanxi Provincial Key Laboratory of Hige-Oriented Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Cd²⁺ in wastewater is removed by cathode electrodeposition method, which is intensified to enhance the removal rate, solve the Cd²⁺ permanent residue problem, and recover Cd resources. The results show that the removal process of Cd²⁺ from wastewater by electrodeposition is controlled by the diffusion, and the removal efficiency of Cd²⁺ reaches 85.4% through the electrodeposition intensified by magnetic stirring. Under the same conditions, the removal efficiency of Cd²⁺ can reach 99.4% by high-gravity intensified electrodeposition, and 14% higher than that by magnetic stirring intensified electrodeposition. It is shown through kinetic studies that both intensified electrodeposition processes for removing Cd²⁺ from wastewater conform with the apparent first-order reaction kinetics law. SEM and XRD analysis show that the deposits are composed of Cd and Cd(OH)₂ under both intensification processes. High-gravity can make the deposits morphology change from unstably grown dendrite structure to stably grown flaky structure.

Key words: electrodeposition; heavy metals-containing wastewater; cadmium ion; kinetics; deposits

重金属镉是世界上最危险的环境污染物之一^[1]。工业上,镉以 Cd²⁺形式来源于电镀、镉镍电池、采矿以及有色金属冶炼所排放的废水中,其剧毒性和不可降解性对生态环境和生物多样性造成不同程度的损害^[2-3],因此,研究废水中 Cd²⁺清洁高效的处理对人类健康和环境保护至关重要^[4]。

目前,处理废水中 Cd²⁺的常用方法有化学沉淀法^[5]、吸附法^[6]、离子交换法^[7]、生物修复法^[8]、膜分离法^[9]和电沉积法^[10]等。其中电沉积法利用清洁还原剂(电子)在阴极还原 Cd²⁺为 Cd 资源,不需投加沉淀剂和吸附剂等,不产生二次污染,不存在重金属 Cd²⁺永久残留问题^[11],是一种可同时实现重金属废水净化和重金属资源回收的方法。但常规电沉

积的传质受限,影响废水处理效果^[12]。鉴于此,笔者采用磁力搅拌探索适宜电沉积条件,在此基础上,应用本课题组前期研制的超重力电化学反应装置(MCCE-RB)为电沉积去除废水中 Cd²⁺提供超重力场,强化 Cd²⁺传质与反应,达到清洁化提高 Cd²⁺去除率和回收 Cd 资源的目的。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硫酸镉(3CdSO₄·8H₂O, AR, 质量分数≥99.0%)、NaCl(NaCl, AR, 质量分数≥99.5%)、氢氧化钠(NaOH, AR, 质量分数≥96%)、硫酸钠(Na₂SO₄, AR, 质量分数≥99.5%)、硝酸钠(NaNO₃, AR, ≥99.5%)、

收稿日期:2021-11-08;修回日期:2022-01-05

基金项目:山西省自然科学基金(201901D111173)

作者简介:吴彩彩(1995-),女,硕士研究生,研究方向为电沉积处理重金属废水及其过程强化, Wucaicai-0814@163.com;高璟(1982-),女,博士,教授,研究方向为超重力强化电化学反应过程及其用于废水清洁化治理,通讯联系人, zbgaojing@163.com。

无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, AR, $\geq 99.7\%$)、硫酸 (H_2SO_4 , AR, 质量分数为 95%~98%)、盐酸 (HCl, AR, 质量分数为 36%~38%)。

1.2 实验仪器

扫描电子显微镜 (SEM), JSM-7900F 型, 日本电子株式会社生产; X 射线能谱仪 (EDS), X-MaxN50 型, 英国牛津仪器公司生产; 原子吸收分光光度计 (AAS), contrAA800 型, 德国耶拿分析仪器股份有限公司生产; pH 计, PHS-3E 型, 上海雷磁仪器厂生产; 电子天平, 328B 型, TG 上海有限公司生产; 恒温磁力搅拌器, B11-2 型, 上海司乐仪器有限公司生产; 直流稳压电源, DDK-II 型, 绍兴市承天电器有限公司生产; MCCE-RB, 自制。

1.3 实验方法

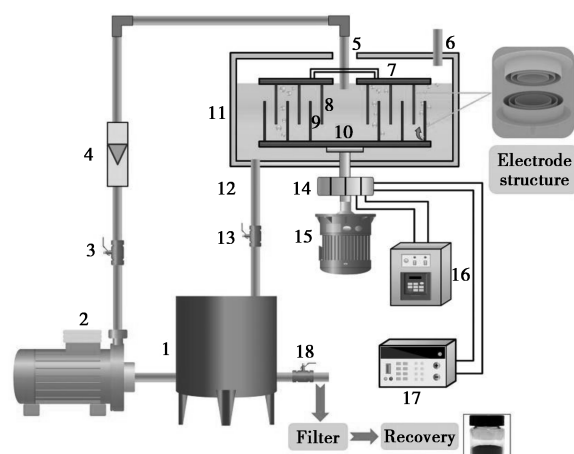
1.3.1 电化学测试

利用瑞士万通 Metrohm 公司生产的 PGSTAT302N 型电化学工作站对废水进行循环伏安法 (CV) 测试, 分析电沉积反应的电化学行为。所有的电化学测试均在传统三电极体系下进行, 工作电极为 TA2 钛电极, 对电极为 $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2$ 电极, 参比电极为饱和甘汞电极。

1.3.2 电沉积实验装置及流程

根据广西某选矿厂废水中重金属 Cd^{2+} 质量浓度 (约为 768~823 mg/L), 实验中选取 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 配制 800 mg/L 溶液模拟含镉废水, 用 0.1 mol/L H_2SO_4 和 0.1 mol/L NaOH 调节废水初始 pH。实验前分别用无水乙醇和 1 mol/L 盐酸清洗钛电极, 去除表面的油污及氧化层, 用去离子水冲洗干净备用。磁力搅拌强化电沉积反应装置由电解池、电极和直流稳压电源组成。电解池尺寸为 150 mm×120 mm×1 mm, 阴极采用 Ti 电极, 阳极采用 $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极, 电极规格为 100 mm×100 mm×1 mm。

超重力强化电沉积去除废水中 Cd^{2+} 工艺流程图见图 1, 阴极采用圆筒 Ti 电极, 直径分别为: 60、100 mm 和 140 mm; 阳极采用圆筒 $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极, 直径分别为: 40、80 mm 和 120 mm, 电极间距为 20 mm。超重力电沉积去除废水中 Cd^{2+} 时, 将模拟含镉废水置于储槽, 经泵加压、流量计计量后进入 MCCE-RB 进行电沉积反应, 反应后进入储槽进行循环反应, 达到处理要求时停止电沉积, 过滤处理后的废水并回收 Cd 资源, 同时实现 Cd^{2+} 的去除和 Cd 资源的回收。



1—废水储槽; 2—泵; 3、13、18—阀门; 4—流量计;
5—液相进口; 6—气相出口; 7—阴极连接盘; 8—阴极;
9—阳极; 10—阳极连接盘; 11—MCCE—RB; 12—液相出口;
14—滑环; 15—电机; 16—超重力控制系统; 17—直流稳压电源

图 1 超重力电沉积去除废水中 Cd^{2+} 的工艺流程图

1.4 分析方法

利用原子吸收分光光度计测定废水中剩余 Cd^{2+} 的质量浓度, Cd^{2+} 去除率的计算式为^[13]:

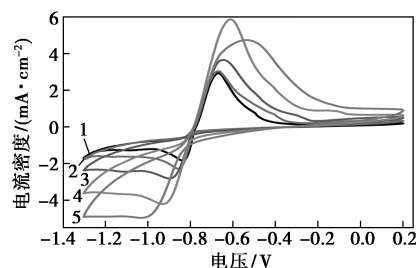
$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_t 分别为初始和反应 t min 后 Cd^{2+} 质量浓度, g/L。

2 结果与讨论

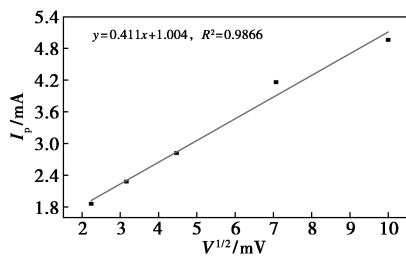
2.1 Cd^{2+} 在阴极的电化学行为研究

研究电极表面的电还原行为可揭示电沉积反应动力学, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 不同扫描速率下均可出现明显的还原峰, 说明 Cd^{2+} 在 Ti 电极上发生了电还原反应。将 CV 曲线中扫描速率平方根 ($v^{1/2}$) 与 Cd^{2+} 还原峰电流 (I_p) 经线性拟合 (见图 3) 发现两者呈很好线性关系 ($R^2 = 0.9866$), 说明 Cd^{2+} 在 Ti 电极上的还原过程受扩散控制^[14]。因此, 本研究采用磁力搅拌和超重力强化电沉积去除废水中 Cd^{2+} 的传质, 提高 Cd^{2+} 的去除率。



1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—20 mV/s; 4—50 mV/s; 5—100 mV/s

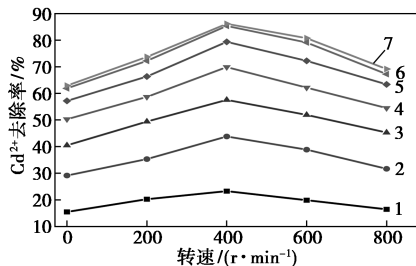
图 2 扫描速率对 Ti 电极电还原 Cd^{2+} 行为的影响

图3 Cd^{2+} 还原峰电流与扫描速率平方根的关系

2.2 Cd^{2+} 去除率的研究

2.2.1 转速对镉离子去除率的影响

为了研究磁力搅拌对电沉积去除废水中 Cd^{2+} 的强化效果,在电流密度为 $53.1 A/m^2$ 、NaCl 浓度为 $0.2 mol/L$ 、pH 为 2 时,考察了不同转速下废水中 Cd^{2+} 去除率随时间的变化,如图 4 所示。

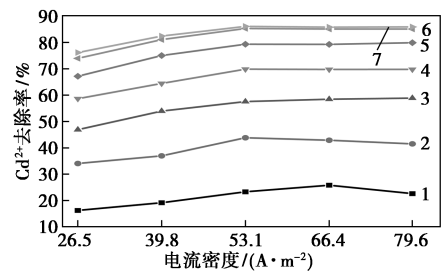
图4 转速对 Cd^{2+} 去除率的影响

转速的增加使 Cd^{2+} 去除率先增大后减小。这是因为 Cd^{2+} 在 Ti 电极上的还原过程受扩散控制,随着转速的增加,废水中 Cd^{2+} 的传质加强, Cd^{2+} 去除率增加;当转速大于 $400 r/min$ 时, Cd^{2+} 在电极表面的停留时间减少,来不及被还原就脱离电极表面,使 Cd^{2+} 去除率降低^[15]。当转速为 $400 r/min$ 时, Cd^{2+} 去除率为 $85.4%$,比常规电沉积提高了 $23.5%$ 。因此,最佳转速为 $400 r/min$ 。

2.2.2 电流密度对 Cd^{2+} 去除率的影响

电流密度的变化可影响废水中电子的转移和电极表面的电荷量,进而影响废水中 Cd^{2+} 的去除。转速为 $400 r/min$ 、NaCl 浓度为 $0.2 mol/L$ 、pH 为 2 时,不同电流密度下废水中 Cd^{2+} 去除率随时间的变化如图 5 所示。

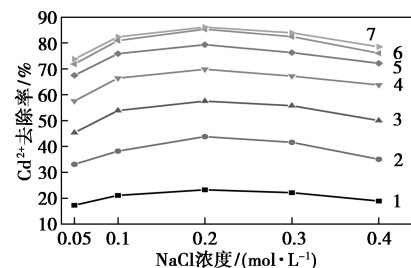
Cd^{2+} 去除率随着电流密度的增加先逐渐增加后趋于不变。当电流密度为 $53.1 A/m^2$ 时, Cd^{2+} 去除率最大,之后趋于不变。这是因为较大的电流密度使单位时间内产生的电荷量较多, Cd^{2+} 能够更好地转移,加速 Cd^{2+} 的电还原,增大 Cd^{2+} 去除率。但电

图5 电流密度对 Cd^{2+} 去除率的影响

流密度过大时,单位时间内产生的电荷量大于 Cd^{2+} 还原所需的电量,电子利用率降低、能耗增加^[16]。因此,选择 $53.1 A/m^2$ 的电流密度进行研究。

2.2.3 NaCl 浓度对 Cd^{2+} 去除率的影响

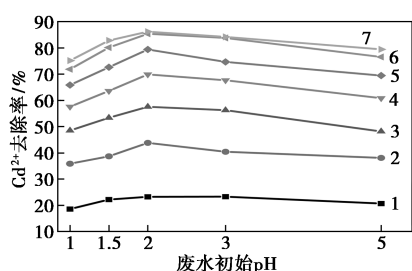
NaCl 的存在可增强废水导电率,加快电沉积反应速率,进而加快废水中 Cd^{2+} 的去除。当转速为 $400 r/min$ 、电流密度为 $53.1 A/m^2$ 、pH 为 2 时,不同 NaCl 浓度对废水中 Cd^{2+} 去除率随时间的变化如图 6 所示。

图6 NaCl 浓度对 Cd^{2+} 去除率的影响

适量提高 NaCl 浓度可增强废水导电性,加快电子转移速率,加快电沉积反应速率,提高 Cd^{2+} 去除率。但当 NaCl 浓度超过 $0.2 mol/L$,废水中存在的大量 Na^+ 阻碍 Cd^{2+} 传质,且易吸附在电极表面,占据 Cd^{2+} 反应位点,阻碍 Cd^{2+} 在阴极的电还原,减小 Cd^{2+} 去除率^[17]。考虑到废水中 Cd^{2+} 的去除效果和电解质添加成本,适宜的 NaCl 浓度为 $0.2 mol/L$ 。

2.2.4 pH 对 Cd^{2+} 去除率的影响

废水的初始 pH 对电沉积处理重金属废水至关重要,可通过调节废水的酸碱性影响废水中 Cd^{2+} 去除效果,当转速为 $400 r/min$ 、电流密度为 $53.1 A/m^2$ 、NaCl 浓度为 $0.2 mol/L$ 时,废水的初始 pH 对 Cd^{2+} 去除率随时间的变化如图 7 所示。



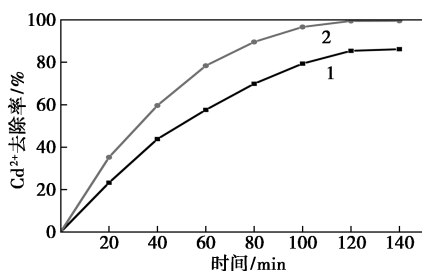
1—20 min; 2—40 min; 3—60 min; 4—80 min; 5—100 min;
6—120 min; 7—140 min

图 7 废水初始 pH 对 Cd²⁺ 去除率的影响

酸性条件有利于废水中 Cd²⁺ 的去除。由图 7 中可以看出,随着废水初始 pH 的增加,Cd²⁺ 去除率先增大后减小的趋势。这是因为当 pH<2 时,随着废水初始 pH 的增加,废水中 H⁺ 浓度降低,不利于阴极发生析氢反应,Cd²⁺ 电还原反应速率加快,Cd²⁺ 去除率增加。但当废水初始 pH>2 时,废水中 Cd²⁺ 趋于生成 Cd(OH)⁺,其在阴极附近的电离阻碍 Cd²⁺ 的还原,Cd²⁺ 去除率降低。因此,最佳初始 pH 为 2。

2.2.5 超重力强化 Cd²⁺ 去除效果

为了进一步探明超重力的强化效果,在相同条件下,进行了超重力强化电沉积去除废水中 Cd²⁺ 研究。由图 8 可以看出,反应 120 min Cd²⁺ 去除率达 99.4%,比磁力搅拌强化电沉积提高了 14%。这是因为超重力强化 Cd²⁺ 的传质,加快 Cd²⁺ 到达电极表面发生电还原生成 Cd 资源,且在超重力场中,生成的 Cd 资源易从电极表面脱落,电极表面暴露出更多的反应位点,有利于 Cd²⁺ 的持续电还原,进而提高 Cd²⁺ 去除率。



1—磁力搅拌; 2—超重力

图 8 不同操作条件下的 Cd²⁺ 去除率

2.2.6 动力学研究

采用表观一级反应动力学模型对电沉积反应进行研究,电沉积反应的速率方程表示为:

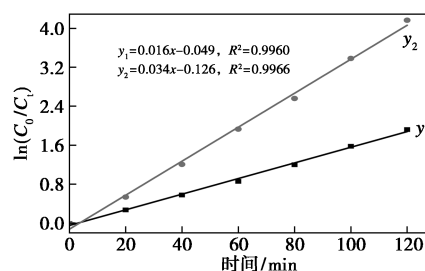
$$-(dC_t/dt) = k \times C_t \quad (2)$$

式中: k 为反应速率常数。

将式(2)积分可得:

$$\ln(C_0/C_t) = k \times t \quad (3)$$

由图 9 可知,磁力搅拌及超重力强化下 $\ln(C_0/C_t)$ 随 t 变化的 R^2 均大于 0.99,表明 2 种强化反应的拟合均呈很好的线性关系,2 种强化电沉积的反应过程均符合表观一级反应动力学规律^[19]。

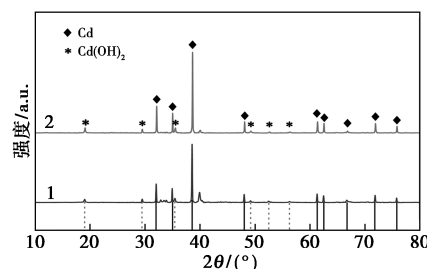


y_1 —磁力搅拌; y_2 —超重力

图 9 电沉积过程中 $\ln(C_0/C_t)$ 随 t 变化的直线拟合图

2.3 沉积物表征分析

沉积物的 XRD 图谱如图 10 所示。由图 10 可以看出,在 2θ 为 31.83、34.74、38.35、47.81、61.08、62.26、66.55、71.65° 和 75.51° 分别对应 Cd 的 (002)、(100)、(101)、(102)、(103)、(110)、(004)、(112) 及 (201) 晶面(JCPDS 05-0674),而 18.86、29.49、35.22、48.96、52.31° 和 56.09° 分别与 Cd(OH)₂ 的 (001)、(100)、(101)、(110)、(111) 和 (003) 晶面相匹配(JCPDS 31-0228)^[20],说明 2 种强化获得的沉积物为 Cd 和 Cd(OH)₂ 混合物。超重力强化获得的沉积物衍射峰更加尖锐,说明超重力强化不改变沉积物的晶体结构,但可提高其结晶度。



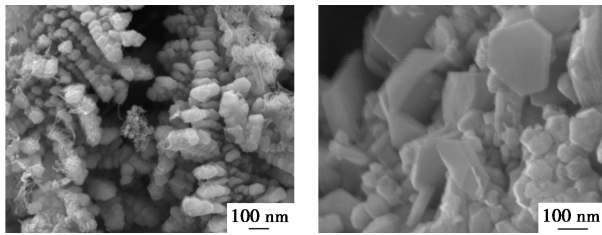
1—磁力搅拌所得沉积物; 2—超重力所得沉积物

图 10 沉积物 XRD 图谱

2 种强化获得沉积物的 SEM 图像如图 11 所示。

由图 11 中可以看出,磁力搅拌强化得到的沉积物为不稳定生长形成的枝晶结构[图 11(a)],超重力可通过强化 Cd²⁺ 传质,减轻电化学极化和浓差极化,使阴极表面电流分布相对均匀,沉积物可在阴极表

面稳定生长形成片状结构[图 11(b)]。



(a) 磁力搅拌所得沉积物

(b) 超重力所得沉积物

图 11 沉积物 SEM 图

3 结论

(1) 电沉积法处理含镉废水过程受扩散控制, 采用磁力搅和超重力可强化电沉积处理含镉废水过程。

(2) 磁力搅拌强化电沉积的最佳操作条件: 磁力搅拌转速为 400 r/min、电流密度为 53.1 A/m²、NaCl 浓度为 0.2 mol/L、废水初始 pH 为 2、电沉积时间为 120 min。相同条件下, 超重力强化电沉积可使 Cd²⁺ 去除率达 99.4%, 比磁力搅拌电沉积 (85.4%) 提高了 14%。2 种强化电沉积反应过程均符合表观一级反应动力学规律。

(3) 电沉积回收的沉积物为 Cd 和 Cd(OH)₂ 混合物, 超重力不改变沉积物的结构, 但可提高其结晶度。超重力强化可获得稳定生长的片状沉积物。

参考文献

- [1] Liu Z C, Wang L T, Lv Y Z, *et al.* Impactful modulation of microstructures of acid-resistant picolylamine-based chelate resins for efficient separation of heavy metal cations from strongly acidic media [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129684.
- [2] Kim Y, Kim K, Eom H H, *et al.* Electrochemically-assisted removal of cadmium ions by redox active Cu-based metal-organic framework [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129765.
- [3] Liu B X, Li C, Zhang L N, *et al.* Fabrication of three-dimensional ordered macroporous/mesoporous magnesium oxide for efficient cadmium removal [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 22830–22838.
- [4] Choumane R, Peulon S. Development of an efficient electrochemical process for removing and separating soluble Pb(II) in aqueous solutions in presence of other heavy metals: Studies of key parameters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130161.
- [5] Huy D H, Seelen E, Liem-Nguyen V. Removal mechanisms of cadmium and lead ions in contaminated water by stainless steel slag obtained from scrap metal recycling [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101369.
- [6] Yuan S G, Hong M F, Li H, *et al.* Contributions and mechanisms of components in modified biochar to adsorb cadmium in aqueous solution [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 733: 139320.
- [7] Bashir A, Malik L A, Ahad S, *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(2): 729–754.
- [8] Leong Y K, Chang J S. Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 303: 122886.
- [9] Liu W, Wang D J, Soomro R A, *et al.* Ceramic supported attapulgite-graphene oxide composite membrane for efficient removal of heavy metal contamination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 591: 117323.
- [10] 于栋, 罗庆, 苏伟, 等. 重金属废水电沉积处理技术研究及应用进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(05): 1938–1949.
- [11] Abbar A H, Salman R H, Abbas A S. Cadmium removal using a spiral-wound woven wire meshes packed bed rotating cylinder electrode [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2019, 13: 233–243.
- [12] Wang M, Wang Z, Guo Z C. Deposit structure and kinetic behavior of metal electrodeposition under enhanced gravity-induced convection [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 744: 25–31.
- [13] Wang M Y, Gong X Z, Wang Z. Sustainable electrochemical recovery of high-purity Cu powders from multi-metal acid solution by a centrifuge electrode [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 204: 41–49.
- [14] 曹华珍, 舒燕翔, 张煜峰, 等. 含 As(III) 盐酸体系阴极反应动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(12): 2551–2557.
- [15] Jiao W Z, Qin Y J, Luo S, *et al.* Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 564–571.
- [16] Gilhotra V, Yadav R, Sugha A, *et al.* Electrochemical treatment of high strength chrome bathwater: A comparative study for best-operating conditions [J]. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, 2: 100093.
- [17] Ren X L, Wei Q F, Liu Z, *et al.* Electrodeposition conditions of metallic nickel in electrolytic membrane reactor [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(2): 467–475.
- [18] Mohan D, Pittman Jr C U, Bricka M, *et al.* Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(1): 57–73.
- [19] 于常武, 刘春怡, 周立岱, 等. 磁载 TiO₂ 光催化剂处理喷漆废水的影响因素及动力学特性 [J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(10): 1137–1141.
- [20] Wang Y F, Xu W J, Zhuo Q F, *et al.* Electrochemical recovery of metals from cadmium wastewater [J]. *Chemistry Letters*, 2014, 43(8): 1312–1314. ■