

# Study on Reaction Kinetics of Treatment Zinc Cadmium Ions in Electroplating Wastewater by Iron

Xiaoyuan Su<sup>1</sup>, Yue Cheng<sup>2\*</sup>, Hongwei Yu<sup>2</sup>, Cong Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jingdezhen Environmental Monitoring Station, Jingdezhen Jiangxi

<sup>2</sup>Materials Science and Engineering of Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen Jiangxi

Email: \*cy\_jci@163.com

Received: Jul. 28<sup>th</sup>, 2017; accepted: Aug. 18<sup>th</sup>, 2017; published: Aug. 25<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Commercial-grade iron powder as a raw material for reducing electroplating wastewater was studied. The orthogonal test showed: the main factors of zinc of cadmium ions' removal rate are pH and dosage of iron, and the secondary factors are reaction time and initial concentration. Cadmium is the best combination of pH 5 at a concentration of 20 mg/L, the dosage of iron is 50 mg/L, the reaction time to reach more than 1.5 h, cadmium's removal rate reaches 98.2% under these conditions. Zinc is the best combination of pH 9 at a concentration of 20 mg/L, the dosage of iron is 75 mg/L, the reaction time to reach more than 0.5 h, zinc's removal rate reaches 95.4%. Reaction kinetics tests showed that the removal of Zn and Cd from the reduced iron powder was consistent with the pseudo first order reaction kinetics. The reaction rate increases with the increase of initial zinc concentration, pH value and dosage, and decreases with the increase of initial cadmium concentration and pH value, and increases with the increase of the amount of reduced iron powder.

## Keywords

Iron Powder, Orthogonal Test, Zinc and Cadmium Ion, Removal Rate, Reaction Kinetics

# 铁粉去除电镀废水中锌镉离子的反应动力学研究

苏晓渊<sup>1</sup>, 成岳<sup>2\*</sup>, 余宏伟<sup>2</sup>, 李聪<sup>2</sup>

<sup>1</sup>景德镇市环境监测站, 江西 景德镇

<sup>2</sup>景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇

\*通讯作者。

Email: cy\_jci@163.com

收稿日期: 2017年7月28日; 录用日期: 2017年8月18日; 发布日期: 2017年8月25日

## 摘要

以商业级还原性铁粉为原材料对某公司的含锌镉电镀废水进行了正交试验研究。结果表明: 影响锌、镉离子去除率的主要因素为pH和铁的投加量, 次要影响因素为反应时间和反应物初始浓度。去除镉的最佳组合条件是pH为5, 浓度为20 mg/L, 铁的投加量为50 mg/L, 反应时间达到1.5 h以上时, 镉的去除率达到98.2%; 去除锌的最佳组合条件是pH为9, 浓度为20 mg/L, 铁的投加量为75 mg/L, 反应时间达到0.5 h以上时, 锌的去除率达到95.4%。反应动力学研究表明: 还原性铁粉去除锌、镉体系均符合准一级反应动力学。反应速率随着锌初始浓度、pH值和投加量的增加而升高, 随着镉初始浓度和pH值的升高而降低, 随着还原性铁粉投加量的增加而升高。

## 关键词

铁粉, 正交试验, 锌镉离子, 去除率, 反应动力学

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

水污染问题对于中国经济的影响相对来说比较严重, 而重金属废水污染是最大的污染之一[1] [2]。重金属废水是工业生产过程中排放的废水, 主要在电镀行业产生的较多, 而且重金属废水中的重金属一般很难被分解去除, 因此重金属废水对水资源的污染和对人类的危害非常大[3] [4]。针对水体重金属污染所采取的处理方法包括: 加入化学药剂进行沉淀以及通电电解和膜分离法, 利用硫酸盐还原菌对水体净化, 利用部分生物的吸附作用进行吸附。这些方法由于耗能大、成本高, 在工业生产时效果也并不好[5]。

近年来, 电絮凝法处理含重金属废水已成为研究热点之一, 该方法集氧化还原、絮凝、气浮为一体, 其操作简单, 处理效率高, 节省电能, 可同时除去多种污染物及多种重金属离子, 具有很好的推广应用价值。F. Akbal 等[6]研究对比了电絮凝法和化学混凝法对重金属废水的去除效率的影响。结果显示, 电絮凝处理重金属废水的效率高、成本低。I. Kabdash 等[7]以不锈钢作电极处理 Zn 和 Ni 电镀电解过程中产生的大量混合重金属废水。结果显示, 电絮凝可在相对简单的条件下将 Zn 和 Ni 去除率均达到 100%。I. Heidmann 等[8]以穿孔铝板为阳极材料, 处理含有 Zn、Cu、Ni、Ag 和 Cr (VI) 等离子的重金属废水。实验发现 Zn、Cu、Ag 和 Cr 可以通过阴极与氢氧根的共同沉淀同时被去除。因此, 越来越多低成本、高回报的处理方法受到了追捧和研究。用还原性铁粉进行处理就是一种价廉高效回收方便的方法[9] [10]。铁是活泼金属, 有较强的还原性, 可以将活性排在它后面的重金属置换出来, 因此可以用于对重金属废水的处理。近年来国内外的研究发现, 还原性铁粉对处理电镀废水中的重金属离子具有较高的去除率, 所以其去除重金属离子的适合条件以及影响去除率的因素是研究关键。

对电镀污泥的回收, 目前存在很多方法, 包括酸浸、氨浸等, 但这些技术, 不是成本高就是会有很多残渣出现。考虑到这些因素, 本文的污泥回收采取的是铁氧体化磁回收处理工艺。铁氧体的干湿法工

艺, 这种污泥处理方法具有的优点是: 在完成了污泥处理后, 残渣可以合成性能优异的磁粉检验, 这对于工业生产是非常有用的。况且相对于其他的工艺, 这个更为简单, 效率也高, 处理成本也低, 对于一些污水处理厂是个很不错的选择。

## 2. 试验

### 2.1. 主要试剂和仪器

本实验采用的废水是某公司的电镀废水, 该电镀废水只含有锌, 镉, 浓度均为 20 mg/L, 不含有其他的金属离子和氧化物。还原性铁粉(Fe, A. R 广东台山化工厂), 双硫脲( $C_{13}H_{12}N_4S$ , A. R 上海展云化工有限公司), 柠檬酸钠( $C_6H_5O_7Na_2 \cdot 2H_2O$ , A. R 北京化工厂), 酒石酸钾钠( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ , A. R 广东台山化工厂), 丁二酮肟( $C_4H_8N_2O_2$ , A. R 北京化工厂), 锌、镉粒(Zn、Cd, A. R 广东台山化工厂), 硫代硫酸钠( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , 上海荧光材料厂), 乙酸钠( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , 上海化学试剂总厂), 乙醇( $C_2H_5OH$ , 95%, 上海久亿化学试剂有限公司), 四氯化碳、氯仿( $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ , A. R 国药集团化学试剂有限公司), 氨水、HCl、 $HNO_3$  (A. R 上海久亿化学试剂有限公司), 乙酸( $CH_3COOH$ , A. R 上海化学试剂总厂), 去离子水(实验室自制)。

仪器: 紫外可见分光光度计(UF 5100B, 上海元析仪器有限公司), 离心机(TDZ4-WS, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司), pH 计(990 江苏江环分析仪器), 电子天平(TD-2002, 上海路达实验仪器有限公司), 超纯水机(AKDL-II-16 型, 成都康宁实验专用纯水设备厂)。烧杯(若干)、玻璃棒、量筒、试管刷、比色皿、容量瓶(若干)、移液管(若干)、注射器 1 支、分液漏斗(若干)、棕色玻璃瓶(若干)、pH 试纸、胶头滴管等等。

### 2.2. 试验过程

试验采用正交试验法, 选用  $L_9(3^4)$  正交表, 其中分别代表的是 A (pH), 浓度(B), 反应时间(C)和投加量(D), 因素与水平如表 1, Zn 和 Cd 的测定采用双硫脲分光光度法, 测定条件及标准曲线见表 2。

根据正交表的试验设计, 取 9 只烧杯依次编号 1~9 号, 根据反应所需的浓度向每支烧杯中加入一定量的电镀废水, 最后用去离子水稀释到 200 mL, 向每组试验加入其所需的投加量, 并且调节 pH, 反应至所需的时间后, 用注射器吸取一定量的溶液, 通过 0.45  $\mu m$  滤膜过滤后, 测其滤液的吸光度, 对照标准曲线, 得出反应后的浓度, 根据公式  $R\% = (C_0 - C_e) \times 100\% / C_0$ , 式中:  $C_0$  为  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的初始质量

**Table 1.** Factors and levels of orthogonal test

**表 1.** 正交试验因素与水平表

水平	A(pH)	B(浓度) (mg/L)	C(时间) (h)	D(投加量) (mg/L)
1	5	5	0.5	25
2	7	10	1	50
3	9	20	1.5	75

**Table 2.** Conditions for the determination of Zn and Cd

**表 2.** Zn和Cd的测定条件

测定元素	波长	标准曲线	回归率 $R^2$
Zn	535 nm	$A = 0.1094C + 0.0008$	0.9987
Gd	515 nm	$A = 0.0188C + 0.0025$	0.9975

浓度, mg/L;  $C_e$  为反应平衡结束溶液剩余  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的质量浓度, mg/L, 分别计算  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  去除率, 最佳组合用极差 R 分析法确定。

### 2.3. 反应动力学研究

本文研究的反应动力学的反应过程可以用 Langmuir-Hinshelwood [11] 动力学模型来描述:

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{KbC}{1+bC} \quad (1)$$

式中:  $K$ ——固体表面的反应速率常数;  $b$ ——与固体的吸附热和温度有关的常数。

当反应物浓度很低时  $bC \ll 1$ , (1) 式可写成:

$$v = -\frac{dC}{dt} = KbC = kC \quad (2)$$

式中,  $k = Kb$ , 此时, 反应简化为一级反应。对(2)式积分得:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{obs}t \quad (3)$$

即  $\ln(C/C_0)$  与时间  $t$  成线性关系, 斜率  $k_{obs}$  即为表观速率常数。

试验过程: 在投加量为 75 mg/L, 初始浓度为 20 mg/L 时, 在不同的 pH 的条件下, 对于锌, 镉分别是在 pH 为 9 和 5 时, 初始浓度为 20 mg/L 时, 在不同的投加量的条件下, 对于  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  分别是在 pH 为 9 和 pH 为 5 时, 投加量为 75 mg/L, 在不同初始浓度的条件下, 分别测其在不同时间下的反应后的吸光度, 通过标准曲线得到反应后的浓度, 最后根据公式计算斜率  $k_{obs}$ , 绘制分析图。

## 3. 结果分析与讨论

### 3.1. 正交试验结果分析

分析采用极差分析法, 正交试验结果分析见表 3。

从表 3 看出, 对锌和镉离子的去除率的影响的主次关系是, 溶液的 pH、还原性铁粉的投加量、金属离子浓度和反应时间。对于镉来说, 当 pH 为 5 的时候去除率明显较高, 当 pH 逐渐增大的时候, 去除率越来越低, 而废水的浓度和反应时间影响并不明显, 尤其在碱性的时候, 去除率最低。由表 3 中去除锌的最佳组合条件为 A1B3C3D2, 具体条件为镉去除率的最佳组合是, pH 为 5, 浓度 20 mg/L, 反应时间 1.5 h 以上, 投加量为 50 mg/L, 在这种条件下的验证试验, 镉的去除率为 98.2%, 大于第 3 组试验条件下的 96.8%; 对于去除锌来说, 当 pH 为 9 的时候去除率明显较高, 当 pH 逐渐增大的时候, 去除率越来越高, 尤其在碱性的时候, 去除率普遍都很高, 由表 3 中去除锌的最佳组合条件为 A3B3C1D3, 具体条件为 pH 为 9, 浓度 20 mg/L, 反应时间 0.5 h 以上, 投加量为 75 mg/L, 经过在这种条件下的验证试验, 锌去除率为 95.4%, 大于第 8 组试验条件下的 93.4%, 均可以达到排放标准。为了操作方便可行, 最后采用的条件为在锌镉离子浓度为 20 mg/L, 反应时间 1.0 h 以上, 铁粉投加量为 75 mg/L, 先在 pH = 5 除去镉后, 再在 pH = 9 下去除锌, 都可以达到排放标准。

### 3.2. pH 对锌、镉去除率的影响

为了更好的研究 pH 对锌、镉去除率的影响, 控制废水的初始浓度为 20 mg/L, 投加量为 75 mg/L, 反应时间 1 h, pH 的调节范围为 5, 7, 9。pH 对锌, 镉去除率的影响如图 1 所示, 从图 1 中可以很明显的看出, 随着 pH 的增大, 锌的去除率逐渐增大, 而镉的去除率逐减小。其中在 pH 为 5 时, 镉的去除率

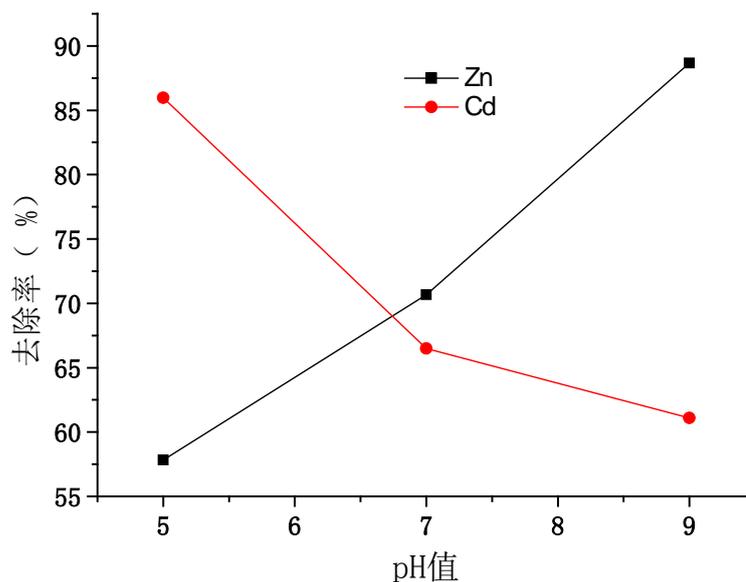


Figure 1. Effect of pH on removal rate of zinc and cadmium

图 1. pH 对锌, 镉去除率的影响

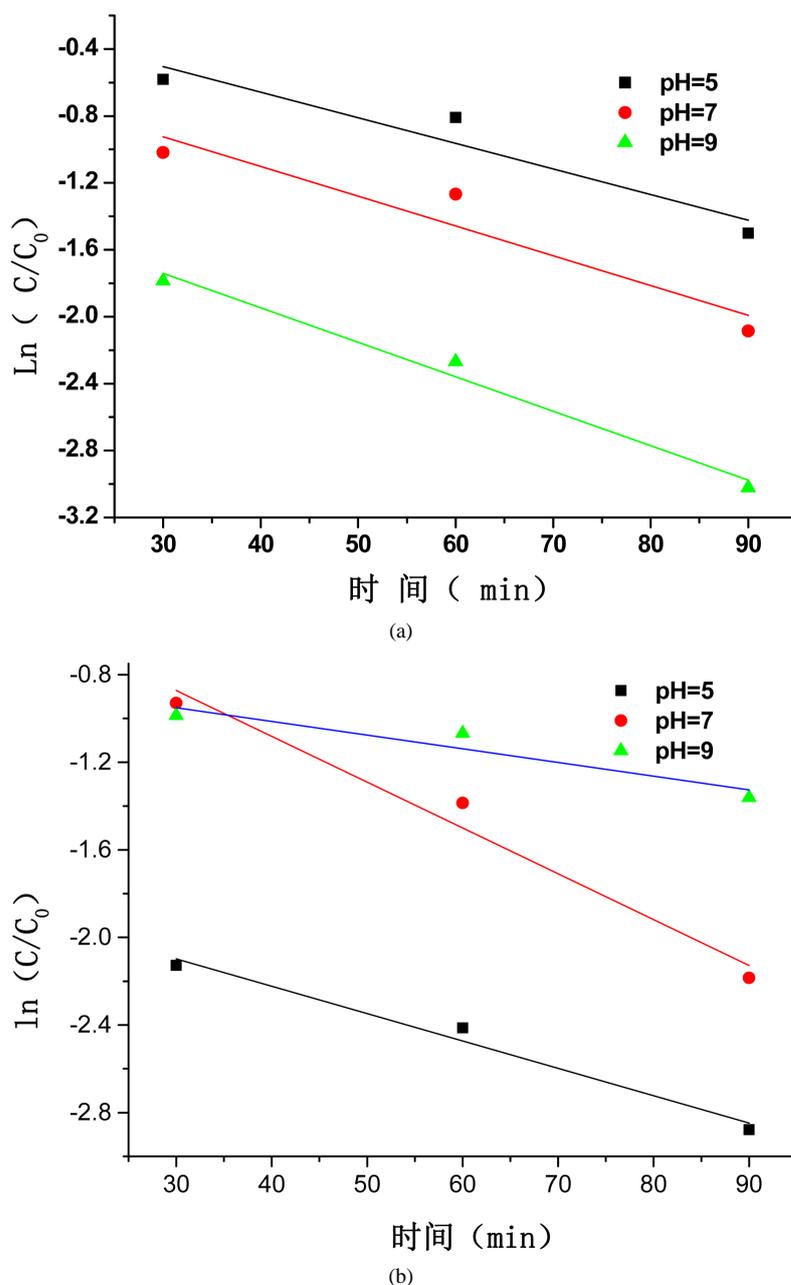
Table 3. Result of orthogonal experiment

表 3. 正交试验结果

试验号	(A) pH	(B) 浓度(mg/L)	(C) 时间(h)	(D) 投加量(mg/L)	Zn <sup>2+</sup> 去除率(%)	Cd <sup>2+</sup> 去除率(%)
1	1	1	1	1	52.7	74.4
2	1	2	2	2	57.6	86.7
3	1	3	3	3	63.2	96.8
4	2	1	2	3	67.9	63.1
5	2	2	3	1	65.7	55.3
6	2	3	1	2	78.4	81.1
7	3	1	3	2	87.9	72.5
8	3	2	1	3	93.4	59.3
9	3	3	2	1	84.7	51.5
K <sub>Zn</sub> 1	57.83	69.50	74.83	67.70	T <sub>Zn</sub> = 651.5	T <sub>Cd</sub> = 640.7
K <sub>Zn</sub> 2	70.67	72.23	70.07	74.63		
K <sub>Zn</sub> 3	88.67	75.43	72.27	74.83		
R <sub>Zn</sub>	30.84	5.93	4.76	7.13		
K <sub>Cd</sub> 1	85.97	70.00	67.10	60.40		
K <sub>Cd</sub> 2	66.50	67.10	71.60	80.10		
K <sub>Cd</sub> 3	61.10	76.47	74.87	73.07		
R <sub>Cd</sub>	24.87	9.37	7.77	19.70		

达到了 90% 以上, 而在碱性时, 就只有 50% 左右了。与之相反的是其中在 pH 为 9 时, 锌的去除率达到了 90% 以上, 而在酸性时, 就只有 50% 多了。实验表明酸性条件更有利于还原性铁粉对镉的去除, 这是因为, 增大  $H^+$  浓度将使得反应向有利于镉还原的方向进行, 促进了镉的还原。而在碱性条件下, 铁表面易氧化生成氢氧化铁或碳酸铁钝化层, 使铁的反应活性降低。但是在碱性的条件下更有利于锌的去除, 这是因为混凝,  $OH^-$  的涌入使  $Fe^{3+}$  与  $Zn^{2+}$  变成絮凝物, 而  $Fe(OH)_3$ , 有吸附的功能, 对锌的去除更有利。

当  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的初始浓度均为 20 mg/L, 还原性铁粉的投加量为 75 mg/L, 对于不同的 pH 值, 还原性铁粉与  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  反应动力学拟合曲线如图 2 所示, 表观反应速率常数见表 4。



**Figure 2.** Reaction kinetics of reduction of zinc and cadmium with reduced iron powder at different initial pH  
**图 2.** 不同初始 pH 下还原性铁粉去除锌(a)和镉(b)的反应动力学曲线

**Table 4.** Apparent reaction rate constants of iron powder with  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  reduction reaction under different pH  
**表 4.** 不同 pH 下还原性铁粉与  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  反应的表现反应速率常数

pH	$y = k_{obs}t + b$	$Zn^{2+}$		$y = k_{obs}t + b$	$Cd^{2+}$	
		$k_{obs} (h^{-1})$	$R^2$		$k_{obs} (h^{-1})$	$R^2$
5	$y = -0.0153t - 0.0153$	0.0153	0.8433	$y = -0.0125t - 1.723$	0.0125	0.9626
7	$y = -0.0178t - 0.3894$	0.0178	0.8276	$y = -0.0209t - 0.2446$	0.0209	0.9516
9	$y = -0.0206t - 1.123$	0.0206	0.9681	$y = -0.00625t - 0.7636$	0.0062	0.8075

从表 4 可以看出  $R^2$  的值为别为 0.91757, 0.91114 和 0.98481, 说明  $\ln(C/C_0)$  与  $t$  呈现出良好的线性相关性, 因此在不同 pH 条件下, 还原性铁粉对废水中 Zn 的还原过程均符合准一级反应动力学。

另外, 反应速率常数在 pH 为 5 时, 是 0.915, pH 为 7 时是 1.063, 而在 pH 为 9 时是 1.246。说明反应速率随着 pH 的增大而增大, 因此酸性条件并不有利于锌离子的去除, 碱性条件对锌离子的去除效果最好。原因在于 Fe 的活泼性并没有 Zn 的好, 所以 Fe 不可能把 Zn 从溶液中还原出来。在酸性条件下, 虽然产生了产生的  $[H]$ , 但它并不会还原锌, 所以在酸性条件下的反应速率是最低的。对于锌的去除最好的是在碱性的条件下, 因为碱性时可以提供  $OH^-$ , 从而产生混凝, 产生  $Fe(OH)_3$  絮凝物, 对锌有吸附作用, 从而达到去除。综上所述: 在弱碱性条件用还原性铁粉对于锌的去除是最好的。

从表 4 可以看出  $R^2$  的值为别为 0.98026, 0.97596 和 0.90956, 说明  $\ln(C/C_0)$  与  $t$  呈现出良好的线性相关性, 因此在不同 pH 条件下, 还原性铁粉对废水中 Cd 的还原过程均符合准一级反应动力学。反应过程中, 当将铁投进溶液中后, 因为在酸性条件下, 所以, 部分铁会和  $H^+$  反应从而会生成  $[H]$ , 这种  $[H]$  的产生会对反应有促进效果, 也就是会加快镉的还原。然后, 大部分的铁粉是会和溶液中的镉离子反应的, 铁将镉离子还原。所以在这种双重的还原的作用下, 溶液中的镉离子得到大量的去除。随着 pH 的增加, 溶液中有大量的  $OH^-$  涌入, 虽然可以使部分镉变成沉淀, 但是并没有  $[H]$  的还原, 所以去除效率并没有在酸性时候的好。

### 3.3. 投加量对 $Zn^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 去除率的影响

为了更好的研究投加量对  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  去除率的影响。控制废水的初始浓度为 20 mg/L,  $Zn^{2+}$  的 pH 为 9,  $Cd^{2+}$  的 pH 为 5, 反应时间都为 1h, 投加量的调节范围为 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L。投加量对  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  去除率的影响如图 3 所示, 从图 3 中可以看出, 随着样品投加量的增加,  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的去除率逐渐的增加, 因为, 在投加量为 0.025 mg/L 时, 反应还没有达到饱和, 再继续增加投加量有更多的离子被去除。在投加量为 0.025 g/L 时,  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  去除率都较低。投加量为 0.05 g/L 时,  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的去除率下相比与 0.025 g/L 有明显的增加。继续增加投加量到 0.075 g/L 时, 去除率达到了最大。所以, 投加量对去除率的影响也是比较显著的。

当  $Zn^{2+}$  的初始浓度为 20 mg/L, 反应 pH 为 9 的时候, 对于不同的投加量, 其动力学拟合曲线如图 4(a) 所示。当  $Cd^{2+}$  的初始浓度为 20 mg/L, 反应 pH 为 5 的时候, 对于不同的投加量, 其动力学拟合曲线如图 4(b) 所示, 不同投加量下还原性铁粉与  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  反应的表现反应速率常数见表 5。

从表 5 可以看出, 随着还原性铁粉投加剂量的增加, Zn 的表现反应速率常数提高, 二者的变化呈现较好的线性关系。当还原性铁粉投加量为 25 mg/L、50 mg/L 和 75 mg/L, Zn 的  $k_{obs}$  值分别为 1.805, 1.314 和 1.246,  $R^2$  值分别为 0.9211, 0.90157 和 0.98481; Cd 的  $k_{obs}$  值分别为 0.739, 1.448 和 2.1,  $R^2$  值分别为 0.98206, 0.98025 和 0.98781。影响  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  去除反应动力学的另一重要因素为还原性铁粉的投加量, 溶液中还原性铁粉剂量的增加增大了其总的比表面积以及相应的反应位点, 从而为  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  提供了更多的接触机会。因此, 去除时间因素的影响, 当还原性铁粉的投加量越大, 反应速率越快。

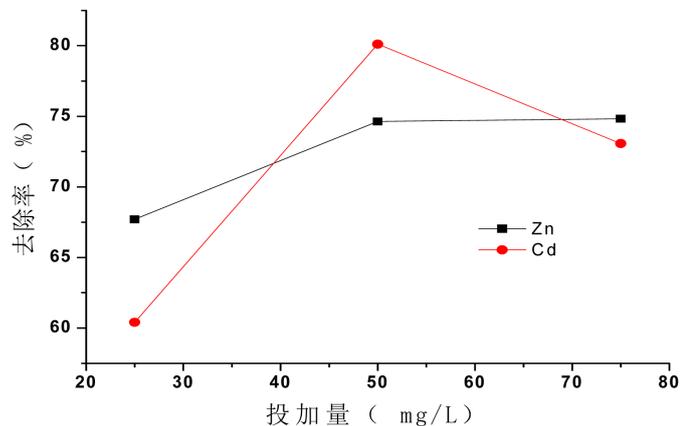


Figure 3. Effect on the removal rate of zinc and cadmium of dosage  
图 3. 投加量对锌, 镉去除率的影响

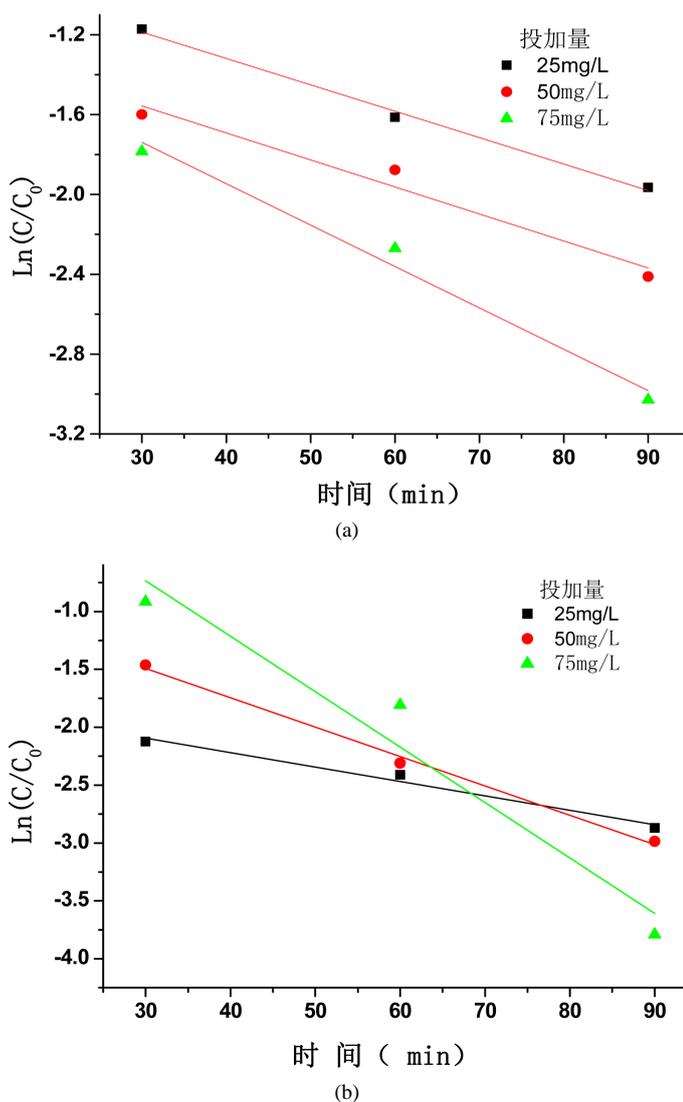


Figure 4. Reaction kinetics curves of iron powder with Zn and Cd reduction reaction in different dosage  
图 4. 不同投加量下还原性铁粉与(a)  $Zn^{2+}$ 和(b)  $Cd^{2+}$ 的反应动力学曲线

**Table 5.** Apparent reaction rate constants of iron powder with  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  reduction reaction under different dosage  
**表 5.** 不同投加量下还原性铁粉与  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  反应的表现反应速率常数

投加量(mg/L)	$y = k_{obs}t + b$	$Zn^{2+}$		$y = k_{obs}t + b$	$Cd^{2+}$	
		$k_{obs} (h^{-1})$	$R^2$		$k_{obs} (h^{-1})$	$R^2$
25	$y = -0.0132t - 0.7895$	0.0132	0.9913	$y = -0.01245t - 1.7213$	0.01245	0.9651
50	$y = -0.0135t - 1.1503$	0.0135	0.9359	$y = -0.02538t - 0.7299$	0.02538	0.9915
75	$y = -0.0207t - 1.1165$	0.0207	0.9681	$y = -0.04789t - 0.7021$	0.04789	0.9082

### 3.4. 初始浓度对锌、镉去除率的影响

为了更好地研究废水初始浓度对锌、镉去除率的影响,先控制镉的 pH 为 5,再调节到锌的 pH 为 9,反应时间都为 1 h,投加量为 75 mg/L,初始浓度范围为 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L。初始浓度对锌、镉去除率的影响如图 5 所示,从图 5 中可以看出不同初始浓度的废水也会对反应物之间的接触产生影响,从而使反应效果受到影响。随着初始浓度的不断增加,锌、镉的去除率在不断的增大。其中,初始浓度为 5 mg/L 时,去除率只有 70% 左右,浓度为 10 mg/L,去除率增加到了 80% 多,浓度为 20 mg/L,去除率最大,达到了 90% 多。

当还原性铁粉的投加量为 75 mg/L,反应 pH 为 9 的时候,对于不同的  $Zn^{2+}$  溶液的浓度,其动力学拟合曲线如图 6(a) 所示。当还原性铁粉的投加量为 25 mg/L,反应 pH 为 5 的时候,对于不同的  $Cd^{2+}$  溶液的浓度,其动力学拟合曲线如图 6(b) 所示。还原性铁粉与不同  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  浓度下反应的表现反应速率常数见表 6。

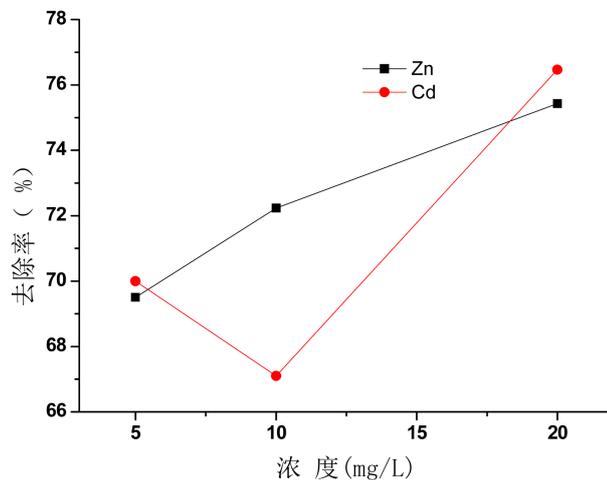
从表 6 中的数据可以看出  $R^2$  的大小分别是 0.91009, 0.90476 和 0.98481。说明在不同的  $Zn^{2+}$  初始浓度下还原性铁粉对  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的去除有较好的相关性。当  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  均浓度为 5 mg/L 时,  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的  $k_{obs}$  分别为 0.833 和 1.542; 最大的是在  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  均 10 mg/L 时,分别达到了 1.251 和 2.852,而在  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  浓度为 20 mg/L 时,  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的  $k_{obs}$  分别只有 1.246 和 0.739,从表 3 可以看出  $Zn^{2+}$  的初始浓度在 10 mg/L 和 20 mg/L 时,它的  $k_{obs}$  相差不大,说明初始浓度并不是影响还原性铁粉去除的关键因素,而对于  $Cd^{2+}$  在浓度由 10 mg/L 变成 20 mg/L 时,  $k_{obs}$  的变化较大,反应了  $Cd^{2+}$  初始浓度是影响还原性铁粉去除  $Cd^{2+}$  的较重要因素。

### 3.5. 反应机理分析

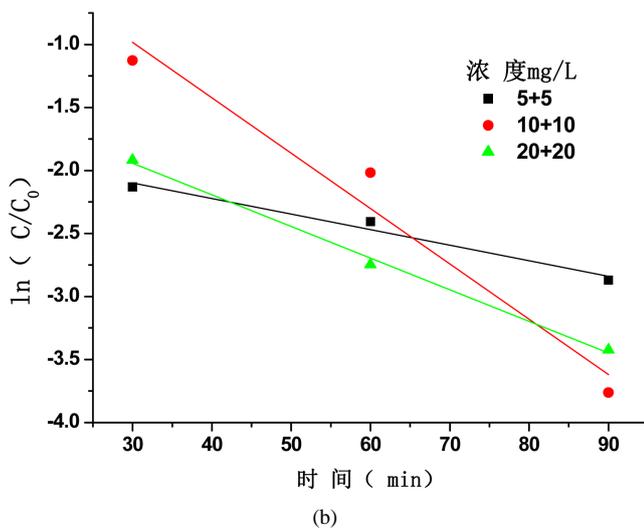
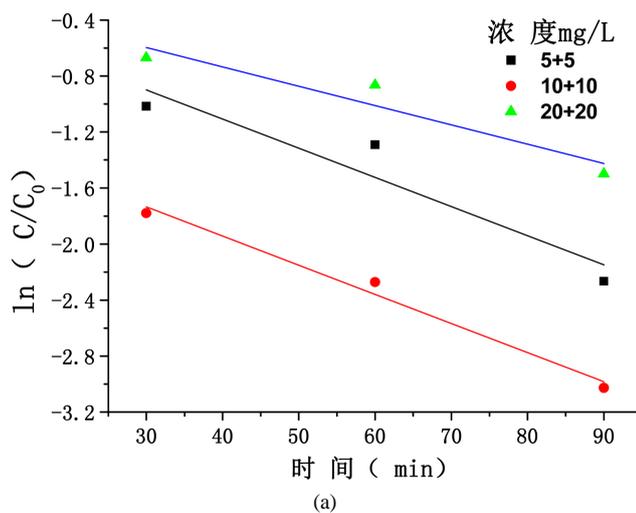
在弱酸性的条件下,向废水中加入铁粉,部分的铁粉会与溶液中的  $H^+$  生成氢气,但是反应过程较慢,且产生的氢气量并不多。而其中大部分的铁粉会和废水中的  $Cd^{2+}$  等重金属离子反应,铁将其还原。而对于锌来说,铁并不能将其还原,只能是混凝,所以,在酸性条件下去除锌的效果没有在碱性的条件好。在中性的条件下,并不会产生氢气,而是所有的铁都用于还原废水中的重金属离子。反应机理表示如下:



在碱性的条件下,向废水中加入铁粉,Fe 先和废水中的重金属离子反应,生成  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ 。碱溶液提供的  $OH^-$ ,其中有一些  $OH^-$  与废水中的重金属离子反应生成对应的沉淀,例如:  $Zn(OH)_2$ ,  $Cd(OH)_2$  等。还有一些  $OH^-$  与  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  生成  $Fe(OH)_2$  或  $Fe(OH)_3$  絮凝物,其中  $Fe(OH)_3$  具有一定的吸附能力。可以看到是砖红色的沉淀,说明一定存在  $Fe(OH)_3$ ,其他的铁的(氢)氧化物也可能存在。而可以被磁铁吸引说明



**Figure 5.** Effect on zinc and cadmium removal rate of initial concentration  
**图 5.** 初始浓度对锌、镉去除率的影响

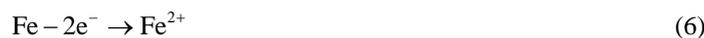


**Figure 6.** Reaction kinetics curves of Zn removal at different initial concentrations of Zn  
**图 6.** 不同初始浓度下去除 Zn<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>的反应动力学曲线

**Table 6.** Apparent reaction rate constants of iron powder with different initial concentrations of Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> reduction reaction**表 6.** 还原性铁粉与不同 Zn<sup>2+</sup> + Cd<sup>2+</sup>浓度下反应的表现反应速率常数

Zn <sup>2+</sup> + Cd <sup>2+</sup> (mg/L)	$y = k_{\text{obs}}t + b$	Zn <sup>2+</sup>		$y = k_{\text{obs}}t + b$	Cd <sup>2+</sup>	
		$k_{\text{obs}}$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$		$k_{\text{obs}}$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$
5 + 5	$y = -0.02083t - 0.27404$	0.02083	0.81109	$y = -0.01234t - 1.72876$	0.01234	0.9978
10 + 10	$y = -0.02081t - 1.1111$	0.02081	0.97056	$y = -0.04392t - 0.3333$	0.04392	0.9325
20 + 20	$y = -0.0138t - 0.18307$	0.0138	0.82848	$y = -0.0251t - 1.18919$	0.0251	0.99336

产物中含有磁性物质,可能还有没有反应完的铁存在。铁氧化物的磁化顺序: 磁铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\sigma = 90\sim 92$ ) > 赤铁( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\sigma = \sim 80$ ) > 纤铁矿( $\gamma$ -FeOOH,  $\sigma < 10$ ) > 针铁矿( $\alpha$ -FeOOH,  $\sigma < 1$ ) > 赤铁矿( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\sigma = 0.4$ ) > 六方纤铁矿( $\delta$ -FeOOH) [12]。如表 7 所示, 是铁的部分氢氧化物和氧化物[13]。反应机理表示如下:



### 3.6. 反应产物回收

如图 7 所示, 向溶液中滴加适量的氨水, 再用玻璃棒搅拌一会, 一段时间后, 溶液变成了棕黄色, 继而有絮凝物产生。由图 7 所示, 絮凝物逐渐沉积到烧杯底部, 并用磁铁吸引, 可以看到所有的沉淀物都聚于被吸引的地方, 而溶液的其他地方是澄清的。

对于反应后产物的猜想, 表 7 是铁的氢氧化物和氧化物。试验最后的产物是会被磁性吸附的但又不是很强, 所以铁的氢氧化物可能带有弱磁性。现在对铁的氢氧化物和氧化物之间的关系进行分析, 不同的条件下铁的氢氧化物和氧化物之间也会发生转化像在弱碱性的条件下, 含有 Fe<sup>3+</sup>溶液水解都生成二线水铁矿(Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O); 如果碱性增强, Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O 就会转化为  $\alpha$ -FeOOH 相; 这里所提到的 Fe<sup>3+</sup>溶液, 其中包含 FeCl<sub>3</sub> 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液。但是 Cl<sup>-</sup>离子更有利于  $\beta$ -FeOOH 的形成、而 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子有利于  $\alpha$ -FeOOH 的形成, 但是 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 会阻碍 Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O 向  $\alpha$ -FeOOH 相转化。加热陈化可促进 Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O 转化为  $\alpha$ -FeOOH, 且有利于良好结晶  $\alpha$ -FeOOH 的形成; 在酸性条件下, 含有 Cl<sup>-</sup>的铁盐溶液加热水解有利于  $\beta$ -FeOOH 的生成。

## 4. 结论

1) 还原性铁粉去除锌、镉的主要影响因素有: 初始 pH 值, 样品的投加量和锌、镉的初始浓度。镉的最佳组合是 pH 为 5, 浓度为 20 mg/L, 铁的投加量为 50 mg/L, 反应时间达到 1.5 h 以上时, 此条件下镉的去除率最高达到 98.2%; 锌的最佳组合是 pH 为 9, 浓度为 20 mg/L, 铁的投加量为 75 mg/L, 反应时间达到 0.5 h 以上时, 此条件下锌的去除率最高达到 95.4%。为了操作方便可行, 最后采用的条件为在锌镉离子浓度为 20 mg/L, 反应时间 1.0 h 以上, 铁粉投加量为 75 mg/L, 先在 pH = 5 除去镉后, 再在 pH = 9 时去除锌, 都可以达到排放标准。



**Figure 7.** Produces yellow precipitate (a) at the end of the reaction and magnetic recovery (b)  
**图 7.** 反应结束产生黄色沉淀(a)和磁力回收(b)

**Table 7.** Iron hydroxide and oxide  
**表 7.** 铁的氢氧化物和氧化物

铁的氢氧化物		铁的氧化物	
针铁矿	$\alpha$ -FeOOH	赤铁矿	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
纤铁矿	$\beta$ -FeOOH	磁铁矿	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
四方纤铁矿	$\gamma$ -FeOOH		$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
施氏矿物	Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ·nH <sub>2</sub> O	磁赤铁矿	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
六方纤铁矿	$\delta$ -FeOOH		$\varepsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
水铁矿	Fe <sub>3</sub> HO <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	铁酸盐	FeO
纳伯尔矿	Fe(OH) <sub>3</sub>		

2) 还原性铁粉还原去除锌、镉的体系符合准一级反应动力学。影响锌、镉去除反应速率的主要因素有：初始 pH 值，锌、镉的初始浓度，样品的投加量。实验结果表明，反应速率随着锌的初始浓度、pH 值和投加量的增加而升高，随着镉的初始浓度和 pH 值的升高而降低，随着还原性铁粉投加量的增加而升高。

3) 在不同条件的下反应产物是不同的，酸性中性条件下，铁把废水中的重金属还原，自己变成离子状态。而在碱性条件下，发生化学反应产生沉淀，有絮凝物产生，这些絮凝物可能是众多反应物的沉淀，并且可以磁性分离和回收，进一步得到应用。

## 基金项目

国家自然科学基金项目(56218018)。

## 参考文献 (References)

- [1] 贺俊, 刘亮亮, 唐述毅, 等. 环境污染、财政分权与中国经济增长[J]. 东北大学学报(社会科学版), 2016, 18(1): 23-28.
- [2] 朱坤娥, 王海北, 李艳荣, 等. 铅锌冶炼重金属废水处理技术研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2015, (4): 31-33.
- [3] 徐正香, 刘岩, 方圣琼, 等. 零价铁法在废水处理中的机理及应用[J]. 环境与发展, 2014, 26(4): 33-37.

- [4] Sun, Z.M., Zheng, S.L., Godwin, A.A., *et al.* (2013) Degradation of Simazine from Aqueous Solutions by Diatomite-Supported Nanosized Zero-Valent Iron Composite Materials. *Journal of Hazardous Materials*, **263**, 768-777. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.045>
- [5] Busch, J., Meißner, T., Potthoff, A., *et al.* (2015) A Field Investigation on Transport of Carbon-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) in Groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, **181**, 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.03.009>
- [6] Kahdasli, I., Arslan, T., Olmez-Hanci, T., *et al.* (2009) Complexing Agent and Heavy Metal Removals from Metal Plating Effluent by Electrocoagulation with Stainless Steel Electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 838-845. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.065>
- [7] Heidmann, I. and Calmano, W. (2008) Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) Present in Aqueous Solutions by Aluminium Electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 934-941. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.068>
- [8] Jadhav, S.U., Kalme, S.D. and Govindwar, S.P. (2008) Biodegradation of Methyl Red by Galactomyces Geotrichum MTCC 1360. *International Biodeterioration Biodegradation*, **62**, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.12.010>
- [9] Brijesh, S.K. and Rajeev, C.C. (2013) nZVI Based Nanocomposites: Role of Noble Metal and Clay Support on Chemisorptive Removal of Cr(VI). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 320-327.
- [10] Diao, Z.H., Xu, X.R., Chen, H., *et al.* (2016) Simultaneous Removal of Cr(VI) and Phenol by Persulfate Activated with Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron: Reactivity and Mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, **316**, 186-193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.041>
- [11] Ho, Y.S. and McKay, G. (1999) Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, **34**, 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [12] Huang, P.P., Ye, Z.F., Xie, W.M., *et al.* (2013) Rapid Magnetic Removal of Aqueous Heavy Metals and Their Relevant Mechanisms Using Nanoscale Zero Valent Iron nZVI Particles. *Water Research: A Journal of the International Water Association*, **47**, 4050-4058. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.054>
- [13] 熊慧欣, 周立祥. 不同晶型羟基氧化铁(FeOOH)的形成及其在吸附去除 Cr(VI)上的作用[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(6): 559-566.

#### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [wpt@hanspub.org](mailto:wpt@hanspub.org)