

文章编号: 2095—0411 (2012) 01—0051—04

铝碳微电解处理含铜、镍电镀废水^{*}

刘东飞, 胡 涓, 陈整生, 张志军

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 通过铝碳微电解法对含铜、镍电镀废水进行处理, 研究了铝碳比, 反应时间, 进水 pH 对处理效果的影响。结果表明, 铝碳微电解最佳反应时间较铁碳微电解的 30 min 提高到 15 min; Cu^{2+} 去除率较铁碳微电解由 95% 提高到 98%, Ni^{2+} 去除率较铁碳微电解由 94% 提高到 97%。这为铝碳微电解处理电镀废水的实际应用奠定了基础。

关键词: 微电解; 铝碳; 电镀废水

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Treatment of Electroplating Wastewater Containing Copper and Nickel by Micro—Electrolysis

LIU Dong—fei, HU Juan, CHEN Zheng—sheng, ZHANG Zhi—jun

(School of Environment and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Substituting aluminum—carbon micro—electrolysis for iron—carbon micro—electrolysis for the treatment of copper, nickel in electroplating wastewater was studied. During the experiment, the effect of aluminum carbon ratio, reaction time, water pH on treatment was investigated. The results showed that the best reaction time of aluminum—carbon micro—electrolysis was 15 min compared with the iron—carbon micro—electrolysis' 30 min, the removal rate of Cu^{2+} and Ni^{2+} was improved from 95% to 98% and 94% to 97%, respectively. This laid the foundation of practical application in electroplating wastewater treatment by aluminum—carbon micro—electrolysis.

key words: micro—electrolysis; aluminum—carbon; electroplating wastewater

电镀废水中含有 Cu、Ni、Cr、Zn、Pb、Cd 等多种重金属的离子, 对环境有较大的破坏作用^[1]。目前处理电镀废水有混凝^[2], 铁氧体法^[3], 化学法^[4], 微生物法^[5]。但这些方法存在处理重金属种类单一、工艺繁琐、二次污染、处理费用高等问题。因此一种能处理多种重金属污染物、处理费用低、投资少的微电解技术应运而生。微电解技术, 又称为内电解、铁还原、铁碳法、零价铁法等技术, 是被广泛研究与应用的一项废水处理技

术^[6]。

微电处理重金属废水是在一定条件下, 利用不同物质在介质中形成的微原电池, 对金属离子起还原作用, 并伴有络合、置换、吸附、絮凝沉淀等作用^[7]。在整个反应装置中介质分为三层: 氧化—还原主反应层、絮凝层和过滤层^[8]。此法具有适用范围广、处理效果好、成本低廉等特点, 且使用的铁屑多来自切削工业的废渣, 具有“以废治废”的意义^[9]。然而, 传统铁炭法处理电镀废水通常是在酸

^{*} 收稿日期: 2011—10—13

作者简介: 刘东飞 (1987—), 男, 江苏无锡人, 硕士生; 通讯联系人: 张志军。

性条件下进行,溶出的铁量大,产生沉淀物多,增加了脱水工段的负担^[10]。本研究采用铝炭微电解法对电镀废水进行处理。结果表明,铝炭微电解法在反应速率和效果上较铁炭微电解都有较大的提高。

1 反应机理

微电解技术主要利用铸铁屑表面化学成分不均匀及金属组织不均匀性构成的微电池来还原金属离子。当铸铁屑浸沫在电解质溶液(含 Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 废水)中时,由于不同相之间存在电位差,因而在铸铁表面形成了无数以铁为阳极,碳化铁,硅和其他杂质为阴极的微小腐蚀电池^[11]。在电解质即阴极去极化剂作用下,反应会大大加快,又由于铸铁屑疏松多孔、表面积大使反应迅速完成,氧化—还原主反应层是微电解技术的核心^[12]。Fe、C 和其它杂质以极小的颗粒的形式分散在铸铁内,由于其电极电位比铁的低,所以在电解质溶液中时便形成大量的微电池。其电极反应如下:

阳极: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ $E^0 = -0.44\text{V}$

阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ $E^0 = 0.00\text{V}$ (酸性条件)

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ $E^0 = 0.41\text{V}$ (碱性条件)

当系统中加入铝屑后,铝屑也能和活性炭形成原电池,其电极反应如下:

阳极: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ $E^0 = -1.66\text{V}$

阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ $E^0 = 0.00\text{V}$ (酸性条件)

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ $E^0 = 0.41\text{V}$ (碱性条件)

从铁和铝的电极反应可以看出:铝碳之间的电位差远大于铁碳之间的电位差,铝碳微电解的电极反应速大于铁碳微电解。

2 实验部分

2.1 废水来源与水质

所用废水取自常州市光辉电镀厂镀铜、镍工艺产生的电镀废水,含有 Cu、Ni、Zn、Fe 等多种重金属的离子,其中 Cu^{2+} : 27.35mg/L、 Ni^{2+} : 47.51mg/L, pH 值为 3。

2.2 实验材料与装置

自制微电解柱(高 800mm,内径 60mm 的玻璃柱,内装填充料);铁屑(粒径为主要集中在 1~5mm)和铝屑(粒径为主要集中在 1~5mm)

取自某铸铁厂废屑,接触材料颗粒活性炭(粒径为主要集中在 1~5mm)。实验装置图见图 1。

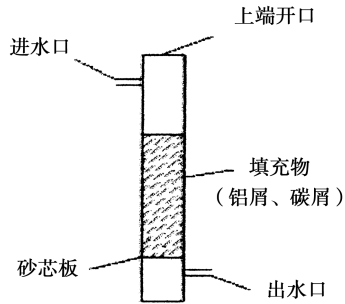


图 1 微电解实验装置

Fig. 1 Micro electrolysis experiment device

2.3 实验仪器与药品

721 分光光度计, PXS2270 雷磁离子计, JA1203 型精密电子天平;氨水,甲酚红,乙二醇四乙酸二钠,氢氧化钠,柠檬酸铵,丁二酮肟,碘和碘化钾等均为分析纯试剂。

2.4 实验方法

去污活化:将铁屑和铝屑在质量分数为 5% NaOH 碱洗 10min,除掉铁屑表面油分,然后用 3% 的稀 HCl 浸泡 10min,除掉表面的氧化物,用蒸馏水冲洗干净;

吸附饱和:先用自来水对将颗粒活性炭冲洗,再用原水充分中浸泡 36h,使其对污染物达到吸附饱和。

实验过程:用 pH 仪精确控制废水 pH,经填充装预处理过的铝屑(铁屑)和颗粒活性炭的微电解柱,铁碳比和铝碳比均通过天平称量来控制摩尔比,反应后,测铜、镍的含量。

2.5 分析方法:

铜离子的测定:乙二胺基二硫代甲酸钠萃取分光光度法(GB/T7474—87);

镍离子的测定:丁二酮肟分光光度法,方法标准 B 类方法。

3. 结果与讨论

3.1 铝碳比对去除率的影响

本实验以废水 pH 为 3,停留时间为 90min,铝碳比为 1:1、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3,铁碳比为 1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1 分

别实验，结果如图 2、图 3 所示。

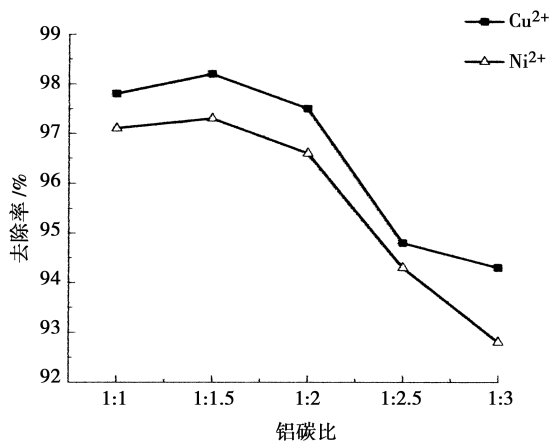


图 2 铝碳比对去除率的影响

Fig. 2 Aluminum-carbon ratio influence on removal result

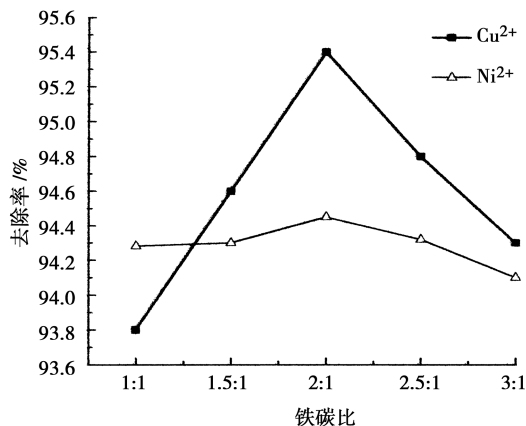


图 3 铁碳比对去除率的影响

Fig. 3 Iron-carbon ratio influence on removal result

在铝屑（铁屑）中加入活性炭，使得铝屑（铁屑）与活性炭接触形成原电池。当增投填充物中的炭量时可使微电解中的原电池数量增多，从而增加对重金属的去除效果。但当炭量过量时，却会抑制了微电解的反应效果。所以铝（铁）炭比应有一个适当的值。由图 2，图 3 可知铝（铁）炭比对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率影响。由此可知铝碳比为 1 : 1.5，铁碳比为 2 : 1 是最合适。

3.2 反应时间对微电解效果的影响

本实验以废水 pH 为 3，铝碳比为 1 : 1.5，铁碳比为 2 : 1 试验研究不同时间对重金属去除率的影响。

由图 4、图 5 可知随着反应时间的增加， Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率也增加。在铝碳微电解中，当反应时间为 15min 时， Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率增长比较缓慢。在铁碳微电解中，当反应时间为

30min 时， Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的去除率增长比较缓慢。因此，在铝碳微电解中，最佳反应时间为 15min；在铁碳微电解中，最佳反应时间为 30min。

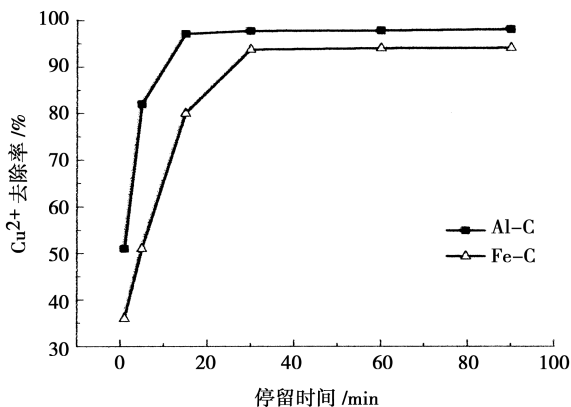


图 4 停留时间对 Cu^{2+} 去除效果的影响

Fig. 4 The staying time influence on Cu^{2+} remove effect

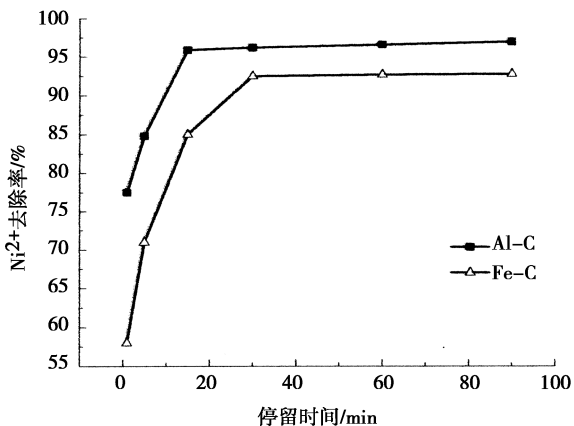


图 5 停留时间对 Ni^{2+} 去除效果的影响

Fig. 5 The staying time influence on Ni^{2+} remove effect

3.3 进水 pH 对去除率的影响

本实验以铝碳比为 1 : 1.5，铁碳比为 2 : 1，反应时间为 90min，实验研究不同 pH 对去除率的影响。结果如图 6，图 7。

由图 6、图 7 可知，在铝碳微电解中 pH 为 3 时， Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 的去除率都比较高，随着 pH 的增高去除率先降低后增加。在 pH 为 2—4 的条件下，阴极产生大量的 OH^- ，使得金属离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 产生了相应的氢氧化物沉淀，当 pH 值在 4—8 之间时，阳极产生的所有 Al^{3+} 会形成聚合物（如 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）沉淀，这些 Al 的氢氧化物可以通过吸附、网捕作用去除废水中的重金属，使重金属得到有效的处理，部分 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 以单质的形式析出，部分在阴极形成相应的氢氧化物沉淀，这些沉淀物之间发生吸附共

同沉淀，使得铜和镍的去除率仍然很高。但是因为电镀废水为酸性，酸性条件下反应成本较低，因此在铝碳微电解中最佳进水 pH 值为 3。

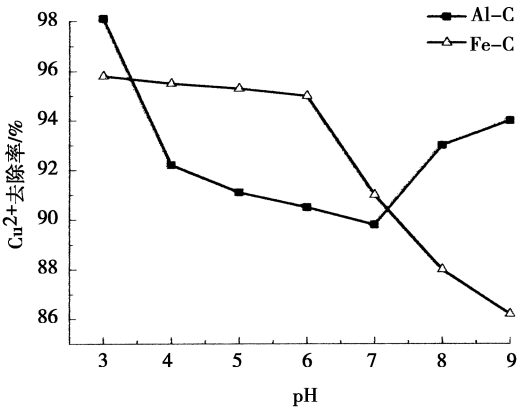


图 6 进水 pH 对 Cu²⁺ 去除效果的影响

Fig. 6 The pH influence on Cu²⁺ remove effect

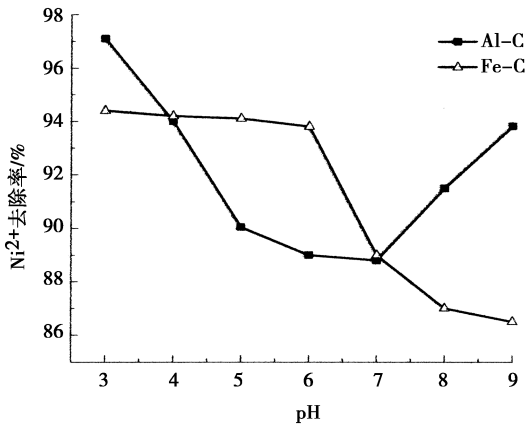


图 7 进水 pH 对 Ni²⁺ 去除效果的影响

Fig. 7 The pH influence on Ni²⁺ remove effect

4 结 论

(1) 微电解法不需投加化学药剂，运行费用低，污泥量少，铝（铁）屑系工业废料制成，原料易得，符合“以废治废”的理念。

(1) 在微电解法处理电镀废水中，铝（铁）碳

比、初始 pH 值、反应时间对去除效果都有一定的影响。在通过单因素实验确定最佳工艺为，铝碳比为 1 : 1.5，反应时间为 15min，pH 为 3。Cu²⁺ 去除率可达 98% 以上，Ni²⁺ 去除率可达 97% 以上。

(2) 铁碳微电解的最佳反应时间为 30min，Cu²⁺ 去除率为 95% 左右，Ni²⁺ 去除率为 94.5% 左右。由此可知铝碳微电解在处理电镀废水时速率和效果上较铁碳微电解都较大的提高，为实际工程应用提供了实验基础。

参考文献：

[1] 安成强, 崔作兴. 电镀三废治理技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 13—19.

[2] 张志军, 杨丽芳, 徐智炜. 混凝法处理含铜电镀废水 [J]. 环境工程学报, 2009, 3 (7): 1 233—1 236.

[3] 彭丽花, 董佳. 铁氧体法处理电镀废水实验研究 [J]. 广东化工, 2010, 37 (11): 107—108.

[4] 彭昌盛, 谷庆宝, 孟洪等. 化学法处理混合电镀废水及药剂选择 [J]. 北京科技大学学报, 2009, 25 (1): 23—25.

[5] 李福德. 微生物治理电镀废水方法 [J]. 电镀与精饰, 2011, 24 (2): 35—37.

[6] 代秀兰. 微电解技术处理含铬电镀废水研究及其应用 [J]. 工业水处理, 2005, 25 (7): 69—71.

[7] 汤贵兰, 蓝伟光, 张烨, 等. 焦炭和废铁屑微电解预处理垃圾渗滤液的研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7 (11): 121—123.

[8] 曹靛. 混合电镀废水处理工艺 [J]. 城市环境与城市生态, 2004, 17 (2): 33—34.

[9] 张秋云, 陈苓, 唐静雯. 印染废水处理工艺试验研究 [J]. 东北水利水电, 2004, 22 (8): 48—50.

[10] 尹艳华, 赵毅, 王连军, 等. 絮凝法处理餐饮废水. 工业用水与废水 [J]. 2002, 33 (3): 46—47.

[11] 刘俊峰. 絮凝—氧化—吸附法联合处理法邻硝基苯胺生产废水 [J]. 水处理技术, 2000, 26 (3): 175—177.

[12] YU K C. The removal of colloid and dissolved phosphorus by coagulation and membrane micro-filtration [J]. Journal of Environment Science Health, 2000, 35 (9): 1 603—1 616.