

吸附-电解协同法处理铜氨络合废水

魏凯 魏刚 樊保民 张庆亮 乔宁*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 材料电化学过程与技术北京市重点实验室,北京 100029)

摘要: 针对铜氨络合废水处理难度大、工艺复杂等问题,提出了吸附-电解协同处理的新方法。以模拟铜氨络合废水为研究对象,考察了解电时间、电流密度、电解温度等因素对电解法的影响;并以此为基础,将改性油酸吸附剂涂覆在阴极表面,采用正交试验方法研究了吸附-电解联合处理铜氨络合废水的协同作用。结果表明,吸附-电解协同法在电流密度为 0.01 A/cm^2 时对铜氨络合废水处理 15 min ,即可使铜离子去除率达到 93% 以上,电流密度小、处理时间短且电流效率明显提高。

关键词: 铜氨络合废水; 电解; 吸附-电解; 协同作用

中图分类号: TD926.5; TB331

引言

铜氨络合废水是工业生产中一类常见废水,主要来源于印制电路板行业和电镀行业^[1]。这类废水中的铜离子与配位体 NH_3 结合形成稳定可溶的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 络合物,其稳定常数为 2.09×10^{13} ,可干扰传统工艺对铜的处理效果,增加处理难度^[2-3]。如铜氨络合废水处理中最常用的吸附法只能吸附铜氨络合离子,无法直接吸附铜离子^[4],而这样造成一方面络合铜还需进一步处理,另一方面,需频繁再生和更新吸附剂,致使运行管理复杂,成本费用提高。因此工业上一般不直接使用吸附法处理铜氨络合废水。

目前常用的处理铜氨络合废水的方法包括硫化物沉淀法、重金属捕集剂法、还原法和电解法等。其中硫化物沉淀法将铜氨络合物反应成更稳定的 CuS 沉淀析出,但无法控制 S^{2-} 加入量,过量则会造成二次污染^[5];重金属捕集剂法操作简单,处理效果好,但成本较高^[6];还原法多用铁置换铜,方法简单有效,但会产生大量的污泥^[7];电解法处理铜氨络合废水具有可电解破络、金属铜可回收、相对成本较低等优点,但电解铜氨络合物电耗高、电流效率低且铜

与电极难以分离^[8]。近年来,一些学者在提高电流效率方面作了相关研究,扩展阴极法^[9]和流化床电解法^[10]等技术的出现,提高了电解法处理铜氨络合废水的电流效率和金属收得率。

由于单一方法去除络合铜存在难度大、处理成本高、效果不理想等问题,近年来出现了两种或多种方法联合处理技术^[11]。本文在吸附法与电解法联合的基础上,提出了将改性油酸吸附剂涂覆在阴极表面,采用吸附-电解联合处理模拟铜氨络合废水的新方法,并对处理效果、产物进行分析,探讨了吸附-电解的协同作用。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

无水硫酸铜、氢氧化钠、油酸、无水乙醇,分析纯,浓硫酸(98%),北京化学试剂厂;氨水,质量分数 25% ,北京化工厂。

1.1.2 实验仪器

721型分光光度计,上海分析仪器厂; $1 \sim 2000 \text{ kV}$ 直压稳压稳流电源,北京伍辰电子设备有限公司;TENSOR27型傅立叶红外光谱仪,美国布鲁克光谱仪器公司;HWS-5A型恒温水浴锅,北京东方精瑞公司。

1.2 处理方法

1.2.1 吸附剂的制备

参照文献^[12]的方法制备吸附剂。取 20 mL 油酸加入至 2 mL 1.25 mol/L 的 NaOH 溶液,然后放入

收稿日期: 2014-03-21

基金项目: 国家“863”计划(2009AA032802/2009AA032803)

第一作者: 男,1988年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: qiaoning@mail.buct.edu.cn

70 ℃ 水浴锅中加热搅拌 10 min, 完成对油酸的改性预处理, 制得吸附剂。

1.2.2 电解法处理铜氨络合废水

配制 1000 mg/L 硫酸铜溶液, 逐滴加入浓氨水析出浅蓝色沉淀, 继续滴加至沉淀完全溶解, 即得模拟铜氨络合废水。以石墨电极为阳极, 不锈钢电极为阴极, 设置电极间距为 3 cm, 直流电解。分别在不同电流密度、不同电解时间和不同温度条件下进行电解处理, 测定电解后废水的吸光度。

1.2.3 吸附-电解法处理铜氨络合废水

分别配制不同质量浓度的模拟铜氨络合废水作为电解液, 以石墨电极为阳极, 不锈钢电极为阴极。电解前, 在不锈钢电极表面涂覆一层改性油酸, 然后正对阳极进入溶液中, 电极间距 3 cm。电解 30 s 后将阳极片取出刮除不锈钢电极上的还原产物, 然后再次涂覆改性油酸, 浸入溶液中电解。重复处理一定时间后, 测定处理后溶液的吸光度。

1.3 测试与表征

1.3.1 铜氨络合废水中铜离子质量浓度的测定

配制铜离子质量浓度分别为 100, 200, 300, …, 2000 mg/L 的硫酸铜溶液, 取各质量浓度的铜离子溶液 10 mL 分别加入 10 mL 2.5% 氨水络合显色。在 610 nm 波长下, 用分光光度计分别测定各质量浓度铜离子溶液的吸光度。以吸光度为横轴, 铜离子质量浓度为纵轴绘制铜离子的标准质量浓度曲线, 线性拟合出关系式如式(1)所示。

$$y = 0.0058 + 0.8024x \quad r = 0.99749 \quad (1)$$

其中, x 为铜离子质量浓度, mg/L, y 为吸光度。

1.3.2 铜去除率及电流效率的计算

按照法拉第定律计算铜的理论去除量。各条件下通过的电量 $H = It = iSt$, 各条件下理论上通过的电子物质的量 $N = H/96500$, 理论上还原的铜离子物质的量 $\Delta n_{理} = N/2 = iSt/193000$, 则铜离子的理论去除量 $\Delta m_{理}$ 为

$$\Delta m_{理} = 64 \times 1000 \times \Delta n_{理} = 0.332iSt \quad (2)$$

实际去除量 Δm 可以根据废水处理前后的质量浓度差乘以体积进行计算^[6]。

$$\Delta m = \Delta \rho V = (\rho_0 - \rho) V \quad (3)$$

电流利用效率 Y 及铜去除率 η 见式(4)、(5)。

$$Y = \Delta m / \Delta m_{理} = 3.012(\rho_0 - \rho) V / iSt \quad (4)$$

$$\eta = (\rho_0 - \rho) / \rho_0 \quad (5)$$

式(2)~(5)中, ρ_0 为处理前铜离子的质量浓度, mg/L; ρ 为处理后铜离子的质量浓度, mg/L; V 为体积,

100mL; i 为电流密度, A/cm²; S 是阴极浸入溶液的面积, cm²; t 是电解时间。

1.3.3 吸附-电解后吸附剂红外分析

收集吸附-电解处理后不锈钢电极上的吸附剂, 在 70 ℃ 下干燥处理 4 h, 去除水分后, 将得到的产物涂膜于 KBr 晶片, 采用 TENSOR27 型傅立叶红外光谱仪, 扫描范围 4000 ~ 400 cm⁻¹, 进行红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 电解法处理铜氨络合废水的影响因素

2.1.1 电流密度及电解时间

图 1 为电解时间和电流密度对电解法处理铜氨络合废水铜去除率以及电流效率的影响。

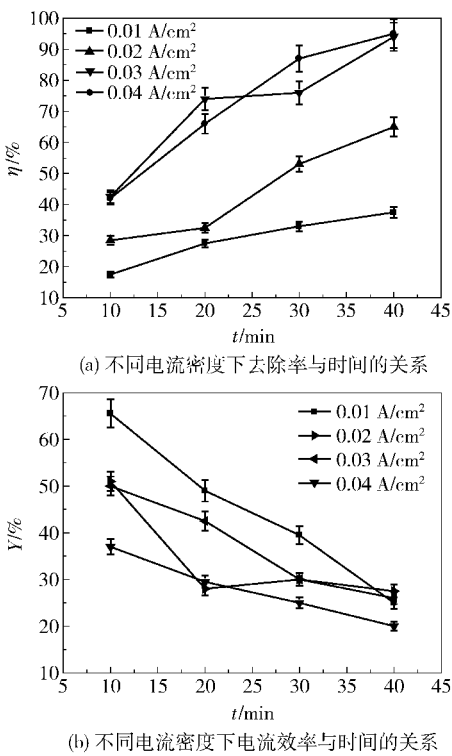


图 1 电解时间和电流密度影响效果分析
Fig. 1 Electrolysis time and current density effect analysis

从图 1 可知, 在固定电解时间的条件下进行电解处理, 随着电流密度增大, 铜去除率逐渐增大, 但同时电流效率逐渐降低, 能耗增加。例如, 当电解 20 min, 电流密度从 0.01 A/cm² 增大到 0.04 A/cm² 时, 铜去除率由 27% 增大到 74%, 电流效率却由 49% 降低到 28%。同样地, 在固定电流密度时, 随着电解时间的增加, 铜去除率不断增大, 同时电流效率不断降低, 能耗增加。

2.1.2 电解温度

电流密度为 0.01 A/cm^2 , 电解时间为 20 min 时, 研究了不同电解温度对铜去除率和电流效率的影响, 如图 2 所示。

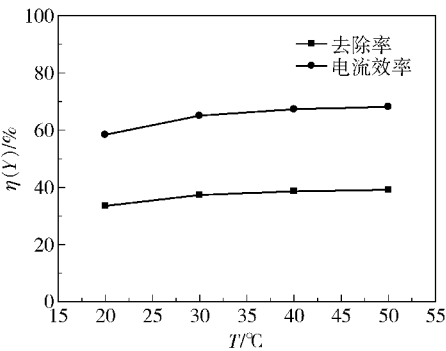


图 2 去除率、电流效率与电解温度的关系

Fig. 2 Relationship between the removal rate, the current efficiency and the electrolysis temperature

从图 2 可以看出, 温度升高时, 铜去除率会略微增大, 但变化不明显, 电流效率变化也不明显, 基本稳定。但在实际操作中, 为避免升温废水而增加的能源消耗, 可在常温下进行电解处理。

2.2 吸附-电解法处理铜氨络合废水效果分析

2.2.1 正交试验

以 2.1 节中单独电解法处理工艺中各影响因素数据为基础, 结合铜氨络合废水初始铜离子质量浓度, 选择合适水平参数, 设计 4 因素 4 水平的正交试验, 各因素水平参数如表 1 所示。分析各因素影响作用, 研究吸附-电解协同法的处理效果, 正交试验结果如表 2 所示。

表 1 正交试验因素水平

Table 1 Orthogonal factor levels

水平	$i/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	t/min	$T/^{\circ}\text{C}$	$\rho/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
1	0.005	5	20	500
2	0.01	10	30	1000
3	0.015	15	40	1500
4	0.02	20	50	2000

表 2 中 $K_1 \sim K_4$ 分别是 4 个因素的第 1 到第 4 水平所在的试验中对应的铜去除率之和; $k_1 \sim k_4$ 分别是 K_1, K_2, K_3, K_4 这 4 行中的 4 个数对应的平均值; 极差是同一列中, k_1, k_2, k_3, k_4 这 4 个数中的最大值减去最小值所得的差。表中极差一行各因素所对应的数值不同, 说明各因素水平改变对试验指标的影响是不同的。极差越大, 说明此因素水平改变

时对试验指标的影响越大, 极差最大的一列, 就是显著影响因素。极差一行数值分别为 21.883、22.712、9.798、35.752, 说明在研究范围内电流密度、处理时间和铜氨络合废水初始质量浓度均为显著影响因素。从以上数据可以得出吸附-电解法在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 电流密度为 0.01 A/cm^2 时, 处理初始质量浓度 2000 mg/L 的模拟废水, 电解 15 min , 铜去除率可达到 93%。按照法拉利定律计算的电流效率超过 100%, 其他结果中电流效率也普遍超过 100%, 其原因是电解作用处理废水的同时, 还发生不消耗电能的吸附剂吸附作用。这也证明了在电解的同时, 吸附作用的存在。

表 2 正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental results

序号	$i/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	t/min	$T/^{\circ}\text{C}$	$\rho/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\eta/\%$	$Y/\%$
1	0.005	5	20	2000	50.58	>100
2	0.005	10	30	500	82.75	>100
3	0.005	15	40	1000	63.59	>100
4	0.005	20	50	1500	56.45	>100
5	0.01	5	30	1000	56.98	>100
6	0.01	10	20	1500	40.33	>100
7	0.01	15	50	2000	93.63	>100
8	0.01	20	40	500	92.47	80.59
9	0.015	5	40	1500	47.64	>100
10	0.015	10	50	1000	76.80	>100
11	0.015	15	20	500	87.74	67.96
12	0.015	20	30	2000	84.41	>100
13	0.02	5	50	500	76.52	>100
14	0.02	10	40	2000	82.10	>100
15	0.02	15	30	1500	75.97	>100
16	0.02	20	20	1000	92.87	80.94
K_1	227.176	201.912	247.628	293.008		
K_2	263.276	261.1	283.248	330.072		
K_3	278.288	307.684	265.752	273.308		
K_4	314.708	312.76	286.82	187.064		
k_1	56.794	50.478	61.907	73.252		
k_2	65.819	65.275	70.812	82.518		
k_3	69.572	76.921	66.438	68.327		
k_4	78.677	78.190	71.705	46.766		
极差	21.883	22.712	9.798	35.752		

根据正交试验结果作各因素与铜去除率的关系图如图 3 所示。

由图 3(a) 可以看出, 随着电流密度的增大, 铜去除率呈升高趋势。但 2.1 节中的电解法研究表

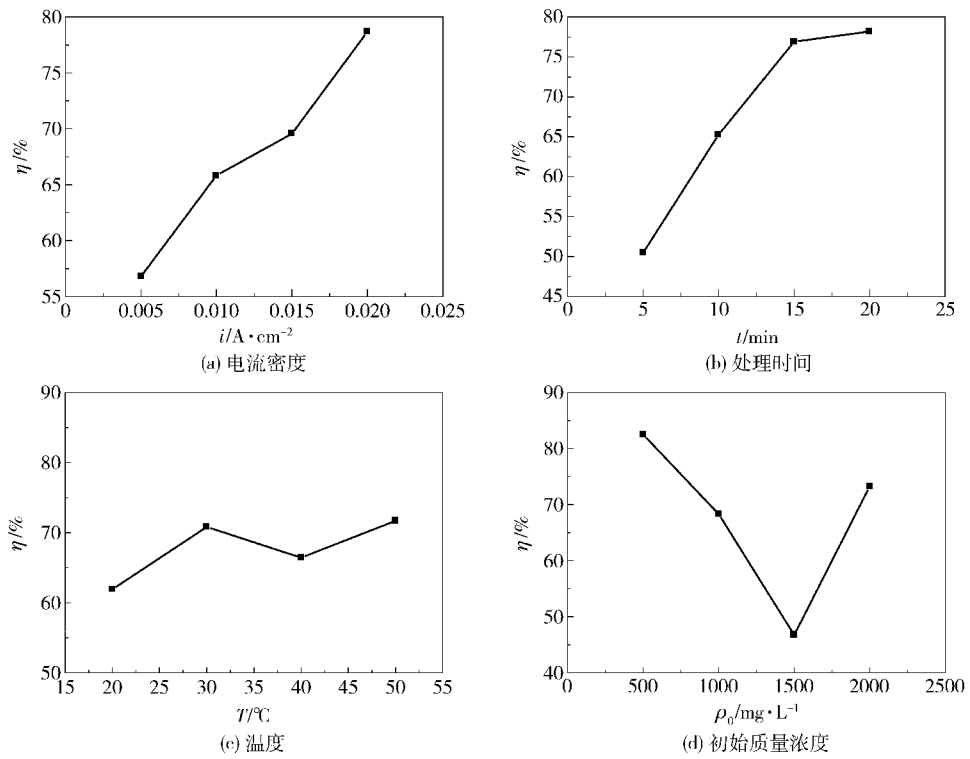


图 3 各因素与去除率的关系图

Fig. 3 Diagram showing the various factors on the removal ratio

明,随着电流密度增大,电流效率降低,能耗增加。因此实际应用中要综合铜去除率和能耗,选择合适的电流密度。

由图 3(b)可知,铜去除率总体上随时间的增加而变大,从 5 min 到 15 min 铜去除率变化较为明显,15 min 到 20 min 范围内变化趋于平缓。

从图 3(c)可以看出,在 20 ℃ 到 50 ℃ 的温度范围内,铜去除率整体在 60% ~ 70% 浮动,温度升高不会使铜去除率大幅度增大,但是升温废水会增加能耗。同时根据极差分析温度为非显著性影响因素,因此在实际生产中,应选在常温条件下处理,效果较好,且节约能源。

由图 3(d)可以看出,在不同初始质量浓度下采用吸附-电解法对铜氨络合废水均可以达到 50% 以上的去除率,说明在常见铜氨络合废水质量浓度 500 ~ 2000 mg/L 范围内,无需对废水进行稀释或浓缩就可直接进行处理,因此这种方法适用于处理各种常见质量浓度的铜氨络合废水。

2.2.2 与电解法处理效果的对比

电解法和吸附-电解协同法两种方法处理铜氨废水的效果对比如表 3 所示。

从表 3 可以看出,相对于电解法,吸附-电解协

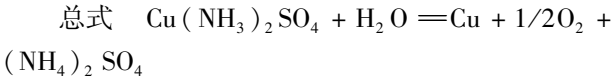
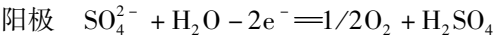
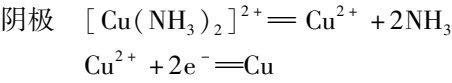
同法可以用更小的电流在更短的处理时间内达到更高的铜去除率,同时电流效率明显提高。

表 3 处理效果对比

Table 3 Comparison of treatment effects

处理方法	$i/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	t/min	$\eta/\%$	$Y/\%$
电解法	0.03	20	75	45
吸附-电解法	0.01	15	93	> 100

分析吸附-电解协同法处理铜氨络合废水效果优于电解法的原因,铜氨络合物首先在电解作用下进行破络释放出 Cu^{2+} , Cu^{2+} 在电泳和吸附的双重作用下移动聚集到阴极附近,同时发生电解还原和吸附作用。电极反应为



吸附-电解协同法将离子吸附与电解还原两种作用协同复合,起到了相互促进的效果。一方面,吸附剂中羧基等官能团的吸附作用提高了极板附近的 Cu^{2+} 局部浓度,促进电解反应进行,有助于提高电

流效率;另一方面, Cu^{2+} 在电场力作用下移动到涂有吸附剂的极板上,电泳作用有助于增强吸附效果,同时通过定期刮除更换阴极表面的吸附剂,可以一直保持高效的吸附作用。

2.2.3 吸附-电解协同法的产物组成

电解处理后收集不锈钢电极表面涂覆的改性油酸,干燥处理后进行红外分析,结果如图4所示。

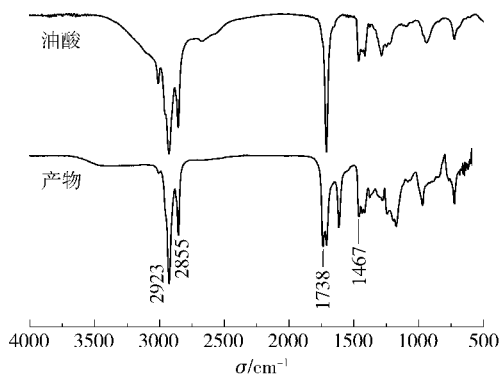


图4 产物与油酸红外光谱图

Fig.4 IR spectra of the product and oleic acid

由红外谱图分析得出,2923 cm^{-1} 、2855 cm^{-1} 和1467 cm^{-1} 处分别代表油酸中的 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3-$ 和 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的特征谱带,在吸附剂经过吸附-电解处理后均未发生变化。油酸红外谱图中1710 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰,吸附-电解后在特征峰区分裂为两个峰,一个高于正常频率,一个低于正常频率,这是由于分子结构中至少具有2个 $\text{C}=\text{O}$ 发生振动相互耦合。

吸附剂为改性油酸,其主要成分为油酸和油酸钠,分子结构中均只有1个 $\text{C}=\text{O}$ 。而电解后的吸附剂红外谱图中出现 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰分裂,产生2个 $\text{C}=\text{O}$ 的原因是吸附过程中油酸钠($\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COO}-\text{Na}$)的 Na^+ 与 Cu^{2+} 发生离子交换,生成了油酸铜($\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COO}-\text{Cu}-\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{33}$),结构式见图5。油酸铜中 Cu^{2+} 将两个 $\text{C}=\text{O}$ 连接至邻近对称位置,从而发生特征峰的振动耦合。由此可见,在吸附-电解联合处理铜氨络合废水过程中,改性油酸的吸

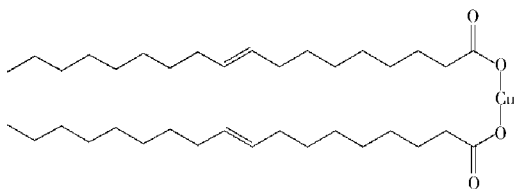


图5 油酸铜结构式

Fig.5 The structure type of copper oleate

附过程主要为改性油酸中 Na^+ 与 Cu^{2+} 的离子交换作用。

吸附后的吸附剂用一定浓度的酸溶液进行脱附再生处理,可分离出油酸和硫酸铜。再生的油酸可以再次改性重复利用,不会造成二次污染^[12]。

3 结论

(1) 通过正交试验对吸附-电解协同法处理效果的研究表明,在电流密度为0.01 A/cm^2 时,对初始质量浓度2000 mg/L 的模拟废水吸附-电解协同处理15 min,铜去除率可达到93%。

(2) 吸附-电解法处理铜氨络合废水实现了离子交换与电解还原的协同作用。电场对铜离子的电泳作用提高了吸附剂的吸附效果,吸附作用也增大了极板附近铜离子的局部浓度,提高了电解效率。

(3) 吸附-电解协同法产物红外谱图中出现 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰分裂,发生 $\text{C}=\text{O}$ 振动耦合的现象,间接证明吸附过程发生了改性油酸中 Na^+ 与 Cu^{2+} 的离子交换。

参考文献:

- [1] 古幼良,陈秋丽. 我国PCB废水治理的现状与对策[J]. 广东化工,2009,36(7):149-150.
Gu Y L, Chen Q L. The status and strategies of PCB wastewater treatment in China[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(7): 149-150. (in Chinese)
- [2] 陈文松,宁寻安. 络合铜废水处理技术[J]. 水处理技术,2008,34(6):1-3.
Chen W S, Ning X A. Treatment technology of wastewater with copper in complex state[J]. Technology of Water Treatment, 2008, 34(6): 1-3. (in Chinese)
- [3] 陈镇,彭芸. 我国PCB行业蚀刻工序的污染及处理现状[J]. 中国环保产业,2006(3):44-46.
Chen Z, Peng Y. Pollution of etch procedure and treatment status in China PCB industry[J]. China Environmental Protection Industry, 2006(3): 44-46. (in Chinese)
- [4] 单宝田,张爱滨,胡立阁,等. 沸石对重金属废水中 $\text{Cu}(\text{HN}_3)_4^{2+}$ 的吸附性能研究[J]. 水处理技术,2002,28(4):207-209.
Shan B T, Zhang A B, Hu L G, et al. Adsorption of $\text{Cu}(\text{HN}_3)_4^{2+}$ from wastewater samples on permutite[J]. Technology of Water Treatment, 2002, 28(4): 207-209. (in Chinese)
- [5] 何绪文,胡建龙,李静文,等. 硫化物沉淀法处理含铅

- 废水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(4): 1394-1399.
- He X W, Hu J L, Li J W, et al. Treatment of wastewater containing lead by sodium sulfide precipitation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(4): 1394-1399. (in Chinese)
- [6] 李清峰. 重金属捕集剂处理电镀重金属废水的试验研究及其工程应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 23-56.
- Li Q F. Research of treatment technology of plating wastewater by heavy metal chelator and its engineering practice [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012: 23-56. (in Chinese)
- [7] 邱珉. 铁碳微电解催化还原法处理铜冶炼废水中重金属离子的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009: 24-71.
- Qiu M. Experimental study on treatment to heavy metals in wastewater of copper metallurgy by iron-carbon micro-electrolysis catalytic deoxidization method [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009: 24-71. (in Chinese)
- [8] 袁绍军, 姜斌, 李天成, 等. 电解法净化含重金属离子废水的试验研究[J]. 化学工业与工程, 2003, 20(1): 7-10.
- Yuan S J, Jiang B, Li T C, et al. Study on purifying wastewater containing heavy metal ion by electrolytic method[J]. Chemical Industry and Engineering, 2003, 20(1): 7-10. (in Chinese)
- [9] 郝学奎, 王三反. 扩展阴极法处理含铜废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2002, 33(5): 24-26.
- Hao X K, Wang S F. Treatment of Cu^{2+} -bearing wastewater by extend cathode method[J]. Industrial Water and Wastewater, 2002, 33(5): 24-26. (in Chinese)
- [10] 王亮. 流化床电极电解低浓度硫酸铜溶液的研究[D]. 成都: 四川大学, 2006: 2-62.
- Wang L. Studies on the electrolysis of diluent copper sulphate solution in a fluidized bed electrode [D]. Chengdu: Sichuan University, 2006: 2-62. (in Chinese)
- [11] 刘艳艳, 彭昌盛, 王震宇. 电解电渗析联合处理含铜废水[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(4): 34-40.
- Liu Y Y, Peng C S, Wang Z Y. Treatment of copper containing wastewater using electrolysis and electrodialysis combination technique[J]. Plating and Finishing, 2009, 31(4): 34-40. (in Chinese)
- [12] 魏刚, 孙刚, 乔宁, 等. 改性油酸吸附处理含铜离子废水[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2010, 37(2): 113-116.
- Wei G, Sun G, Qiao N, et al. Treatment of cupric wastewater by a new liquid sorbent; modified oleic acid[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2010, 37(2): 113-116. (in Chinese)

The treatment of copper ammonia complex wastewater

WEI Kai WEI Gang FAN BaoMin ZHANG QingLiang QIAO Ning

(Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The traditional treatment of copper ammonia complex wastewater is difficult and complicated. In order to solve the existing problems, a new treatment technology based on an adsorption-electrolysis synergistic reaction has been explored. Using simulated copper ammonia complex wastewater, the effects of varying the electrolysis time, current density and electrolyte temperature were investigated. In the orthogonal experiments, the surface of the cathode was coated with a modified oleic acid adsorbent and the effect of the adsorption-electrolysis synergy in copper ammonia complex wastewater treatment was studied. The results showed that, with a current density of 0.01 A/cm^2 and treatment for 15 min, the adsorption-electrolysis method could remove 93% of copper ions. The new method requires a smaller current and shorter processing time than the conventional method, whilst giving higher current efficiency.

Key words: copper ammonia complex wastewater; electrolysis; adsorption-electrolysis; synergistic reaction