

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.10.005

电化学法处理电镀废水的研究进展

邱敬贤^{1,2}, 刘君^{1,2}, 黄献^{1,2}

(1. 航天凯天环保科技股份有限公司, 湖南长沙 410100; 2. 长沙凯天工研院环保服务有限公司, 湖南长沙 410100)

摘要: 电镀废水的成分差异大且含有大量有毒有害的重金属物质, 对环境的污染严重, 常规方法难以处理, 而电化学法由于其处理效率高、可回收重金属等优点在电镀废水的处理中得到了迅速发展。本文简述了电镀废水的分类、特点及危害, 详细介绍了电絮凝、电催化氧化、电解法、电浮选以及电沉积等电化学技术在电镀废水处理中的研究进展, 并对其发展趋势进行了展望。

关键词: 电絮凝; 电镀废水; 电催化; 电化学

中图分类号: X505 **文献标识码:** A

Development on Electrochemical Treatment of Electroplating Wastewater

QIU Jingxian^{1,2}, LIU Jun^{1,2}, HUANG Xian^{1,2}(1. Aerospace Kaitian Environmental Technology Co., Ltd., Changsha 410100, China;
2. Changsha Kaitian Institute of Technology Environmental Protection Service Co., Ltd.,
Changsha 410100, China)

Abstract: The different electroplating wastewater shows different composition commonly, and contains a large number of toxic and harmful heavy metals, which leads to the environment pollution seriously. The heavy metal ions are difficult to remove by conventional methods. The electrochemical method has been developed rapidly in the treatment of electroplating wastewater because of its high efficiency and recoverable heavy metals. In this paper, the classification, characteristics and hazards of electroplating wastewater were briefly described. The research progress of electrochemical treatment technologies such as electroflocculation, electrocatalytic oxidation, electrolysis, electroflotation and electrodeposition were introduced, and the development trend of the method was prospected.

Keywords: electroflocculation; electroplating wastewater; electrocatalysis; electrochemistry

电镀是利用电解原理在金属与非金属表面镀上一薄层其它金属或合金, 起到防止金属氧化的作用, 同时提高其耐磨性、导电性、反光性、抗腐蚀及增进美观等, 是许多工业部门不可或缺的工艺环

节。常用的镀层金属有镍、锌、铬、镉、铜、金、银等, 对镀层要求的处理效果不同, 选用的金属也不同^[1]。电镀作为全球三大污染工业之一, 其生产过程产生的废水中可能含有铬、镍、铜、镉、锌等重金

收稿日期: 2019-02-18

修回日期: 2019-04-04

作者简介: 邱敬贤, 硕士研究生, 助理工程师, 主要从事水处理技术研究, Email: 787211600@qq.com

属以及氰化物、酸碱、光亮剂、添加剂等有毒有害污染物。我国每年电镀废水的排放量达到40亿t,占工业废水总量的20%^[2],对环境的危害较大。

目前,电镀废水常规的处理方法有沉淀法、吸附法、膜分离法等,但均存在着不同的缺点和适用性,如沉淀法存在污泥产量大、后续处理成本高等缺点,吸附法具有吸附容量小且吸附剂不易再生等缺点,膜分离法存在成本高和膜易受污染等缺点。电化学法作为一种处理高效、出水稳定、无二次污染且可回收重金属的电镀废水处理技术逐渐受到人们的关注和研究,目前已取得了大量进展和广泛应用。因此,本文对电化学法处理电镀废水的相关技术进行详细介绍。

1 电镀废水的来源及分类

电镀废水的来源有很多,主要包括^[3]:

(1)各类镀件清洗废水,在清洗镀件时,会将污染物带入水中。

(2)浓度高,污染大的废电镀液。

(3)由于设备渗漏、操作管理不当以及工艺流程的安排等原因造成的“跑、冒、滴、漏”的各种废水。

(4)冲刷车间、极板、设备和地板等产生的冲洗废水以及设备冷却水。

如果根据废水中含有的离子进行分类,则电镀废水分为含氰废水、含镍废水、含铬废水、酸碱废水、综合废水、含镉废水、含铜废水、含金废水、含银废水等。

2 电镀废水的特点及危害

由于要求的镀件各异,选用的电镀液、镀层等不同,使得电镀废水中的污染物种类多样,成分差异较大。因此,电镀废水的主要特点是种类多、成分复杂,除含有各种重金属离子以外,还含有各种表面活性剂、柠檬酸、EDTA、氰化物、炔二醇、香豆素等^[4]。这些物质进入环境后难以被降解,会长期存在自然界中,并能通过食物链富集在生物体内,导致中毒、癌症、畸变、突变等。因此,电镀废水必须经过严格处理,达到《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)的污染物排放限值之后,才能进行排放。电化学法可以较好地满足以上相关要求,且效

果稳定高效。

3 电化学法处理电镀废水

电化学方法是在直流电作用下,利用金属的电化学性质去除废水中的金属离子,是处理高浓度金属废水的一种有效方法。电化学法具有处理效率高、可回收重金属等优点,并且随着污水排放标准的日益严格,电化学法得到越来越多的应用。电化学处理废水技术主要包括电絮凝、电解法、电催化氧化、电浮选和电沉积等。

3.1 电絮凝法

电絮凝技术是在通电条件下,利用阳极溶蚀产生的金属阳离子经水解、聚合形成的絮凝剂去除废水中的污染物。同时,水分子也发生电解反应,分别在阴极和阳极产生 H_2 和 O_2 ,与水中未被絮凝剂沉降的悬浮固粒结合形成密度小于水的气浮体,可进一步提高处理效果。与其他处理技术相比,电絮凝技术兼有电化学氧化、还原、絮凝和气浮四种作用,具有处理效率高、反应时间短、无需投加化学药剂、占地面积小、污泥量少、后续处理简单等特点。

电絮凝技术处理电镀废水的效果易受很多因素的影响,如废水的pH值、废水电导率、电流密度、进水浓度、电解时间及电极材料等^[5],其中电极材料是最主要的影响因素。陈君丽^[6]采用以铁板为电极材料的电絮凝装置处理含铬电镀废水,研究了电流密度、絮凝时间、初始pH值等工艺条件对废水中Cr(VI)去除率的影响,结果表明当电流密度为 20 mA/cm^2 、絮凝时间为40 min、初始pH值为4~6时,对废水中Cr(VI)的去除效果较好。若再采用活性炭吸附法对电絮凝出水进行深度处理,处理后废水中Cr(VI)的质量浓度、总铬的质量浓度、出水pH值均满足《电镀污染物排放标准》排放标准限值的要求。梁继业等^[7]研究了电絮凝对含铜电镀废水的处理效果,分别考察了电解时间、电流密度、污染物初始浓度以及pH值的影响,结果表明,pH值在中性时,电絮凝对Cu的去除效果较好。另外电流密度增大,污染物的去除效果也随着增大,电流密度为 4 A/dm^2 时的污染物去除效果最好,且电解Cu只需10 min就能达到理想的去除效果。专利201711397170.8^[8]公开了一种电絮凝处理含有锌镍络合物电镀废水的工艺,在pH值3~6、电流密度

25~45 mA/cm²、NaCl 浓度 1~2.5 g/L、搅拌转速 40~80 r/min 的条件下对废水进行电絮凝处理的效果较好。该发明自行设计了反应器,其以碳钢为阳极材料,铝为阴极,通过阳极旋转,使得絮体能够充分扩散,并与锌镍合金络合物充分接触,通过网捕和沉淀的作用去除水中的锌和镍。该发明无须添加任何药剂,能够原位产生絮凝剂,操作简单,对于络合态锌镍废水的 Zn²⁺ 去除率可达到 88~94%,Ni²⁺ 去除率达到 24~32%,具有较高的去除效率。

有学者还对电絮凝采用的电源技术和反应器结构进行了研究。谭宏承等^[9]采用高压脉冲电絮凝技术处理某电镀厂的电镀废水,考察了高压脉冲电絮凝设备对 Cu²⁺、Ni²⁺、CN⁻ 和 COD_{Cr} 的去除效果。结果表明,高压脉冲电絮凝技术对电镀综合废水的处理效果显著,Cu²⁺、Ni²⁺、CN⁻ 和 COD_{Cr} 的去除率分别可以达到 99.80%、99.70%、99.68% 和 67.45%,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的要求。专利 201410303057.9^[10]涉及一种电镀废水处理用低压脉冲电絮凝技术装置及其絮凝方法,包括连接的一级絮凝槽和二次絮凝槽。该发明将电极设置在下槽内,下槽产生的絮凝体在搅拌装置的作用下被分割成颗粒更小的絮凝体,上下槽的结构使处于上槽内的电镀废水受到的影响较小,因而不会影响颗粒的集聚,从而达到净化电镀废水的目的。中国恩菲工程技术有限公司的专利 201711102880.3^[11]提供了一种电絮凝废水处理系统,该电絮凝废水处理系统包括电絮凝装置、曝气槽和絮凝池,应用本发明的技术方案,充分利用了导电箱体的容积,提高了电能效率,提高了电絮凝废水处理系统的工作效率,还减小了占地面积。

除了实验室研究以外,已有公司将电絮凝技术应用于实际项目中,且取得了较好的成绩。如广东沃杰森环保科技股份有限公司将电化学技术和传统的化学沉淀技术相融合研发了高压脉冲电絮凝技术,在直流电作用下可同时实现离子的深度脱除,并能有效去除水中的溶解盐类、金属离子、胶体、微生物、色度、有机物等。云南银发绿色环保产业股份有限公司的同轴电絮凝水处理技术是在同轴电极反应器电流的作用下,利用阳极溶蚀产生的金属离子并经水解、聚合形成的絮凝剂对废水中的胶态杂质、悬浮杂质进行凝聚沉淀分离,同时去除

水中多种污染物,包括重金属、有机物及含放射性物质等,是目前重金属污水治理行业中前沿应用新技术,具有广阔的市场前景。河南天工环境科技有限公司利用反应过程中产生的电高级氧化、电还原、电絮凝和电气浮四种反应的共同作用制备了电絮凝电镀废水处理一体机,实现了电镀废水中重金属、COD、磷等污染物的共同降解和同时达标,可以应用于电镀废水的集成化处理、提标改造及深度处理。

3.2 电催化氧化法

电催化氧化法是通过阳极产生的活性基团来氧化有机物,同时在阴极还原沉积废水中的重金属离子。电催化氧化中电极对处理效果具有极大的影响,因此电极的选择非常重要,常用的电极材料主要有金属电极、碳素电极、金属氧化物电极和非金属化合物电极。专利 201710288557.3^[12]公开了一种三维碳基金属氧化物电催化电极的制备方法,制备出的三维碳基金属氧化物电催化电极具有化学性质稳定、比表面积大、表面活性位点多的优点,能有效提高废水降解效率,同时大幅降低能耗。

除了重金属污染以外,有机物污染也是限制电镀废水处理的重要原因。有学者对电催化氧化去除其中的有机物进行了研究。叶宽伟^[13]采用电催化氧化法对电镀废水中有机污染物进行了中试研究,结果发现,当原水 pH 值为中性、电流密度为 100 A/m²、处理时间为 3 h 时,对 COD 的去除效果最好,且去除效率在一定范围内随着电流密度和处理时间的增加而增加。

除此之外,也有对反应器的结构优化以及与其它技术联用的研究工作。如南京赛佳环保实业有限公司的 SGE-EC 型多维电催化氧化反应器是在阴、阳极间填充了附载有多种催化材料的导电粒子和不导电粒子,形成多维电极结构,极大地提高了液相传质效率和电流效率,具有高效、长寿命特点。南京神克隆科技有限公司研发了由双催化与双氧化组成的联合工艺 SKL-三相催化氧化深度水处理技术,利用投加的各种催化剂电极,组成多维电源催化系统,液相传质效率高,大大提高了电流效率、污水处理效率和有机物降解效果,同时对高、低浓度的废水均有良好的适应性,具有氧化还原—催化氧化—催化缩合多功能作用。

3.3 电解法

电解法是利用电化学原理,将两种不同电极电位的金属或金属与非金属在传导性较好的电解质中接触,形成无数微小的原电池,通过外加电源提供电能,使电极表面发生氧化还原反应,以去除废水中的重金属离子及含有的有机物。目前,该技术已广泛应用在含铬废水、含氰废水、印染废水、制革废水等的处理中。铁碳微电解法是将铁屑作为阳极、碳粒或碳化铁作为阴极进行污染物的降解,污染物在阴阳两极发生氧化还原反应,转化为无害物质或生成不溶物质被去除,使废水得到净化,整个过程包括氧化还原、絮凝吸附、共沉淀等。

采用焦炭-铁屑法处理电镀含铬废水,因阳极碳不仅有吸附能力,而且其催化作用可使重金属离子变成颗粒粗、密度大、易沉降的絮状产物,表现出极佳的处理效果,但缺点是铁屑容易结块,影响处理效果。庄晓峰等^[14]采用铁屑内电解法进行含铬废水的静态实验,结果表明,在进水pH值为2,反应时间为20 min,铁碳比为2:1且总量为125 g/L的条件下,对六价铬的去除效果达到99.48%,出水达标。专利201410294289.2^[15]涉及一种电镀废水处理办法,是将电镀废水依次经过硫酸亚铁预处理、内电解处理、曝气处理、微波处理、固液分离后,出水可达标排放,本发明将微波法和内电解法组合在一起,并与预处理和曝气结合,缩短了处理时间,提高了处理效果。专利201510930802.7^[16]公开了一种冷轧电镀锡废水处理工艺,通过对微电解、催化氧化和混凝沉淀各阶段电镀废水COD的降解效果进行分段控制,避免了铁碳填料的频繁更换和强氧化环境下的细菌中毒现象发生,减少了设备投入和运行管理成本,提高了系统运行稳定性。

3.4 电浮选法

电浮选是通过水电解产生的氢气和氧气等微小气泡对水体中的污染物进行粘附形成浮选体去除,在重金属的去除中有广泛的应用,但其浮选效率易受到浮选时间、pH值、电流密度、极板间距等因素的影响。Belkacem等^[17]使用含铝电极的电浮选方法来处理重金属污水,其去除效果均达到了99%,并得到了铁、镍、铜、锌、铅和镉的最佳优化参数。魏杰等^[18]对电浮选法处理含100 mg/L左右的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的电镀废水进行了研究,发现可将

Fe^{2+} 处理至0.04 mg/L、将 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 降至0.01 mg/L。梁迎春等^[19]对电浮选方法处理含镍废水的机理进行了研究,认为电解产生的微小气泡不仅参与了浮选过程,将颗粒物带到水面,而且还参与了胶体颗粒形成的絮凝过程,增强了絮凝效果,使净化效果更佳,为重金属废水的净化提供了理论依据。

3.5 电沉积法

电沉积是一个不存在残余物的“清洁”技术,通常用于回收废水中的重金属。Oztekin等^[20]发现在合适的条件下,电沉积是回收金属的一个有效方法,他们研究了从含有EDTA、柠檬酸和次氨基三乙酸的混合液中回收重金属,结果表明可以回收90%的金属铜,其它金属最低可回收40%。苏赛赛等^[21]采用三维电沉积法处理含锌废水,并对电流、极板间距、碳水比、电解时间等影响因素进行了研究,发现以上各因素对三维电沉积处理含锌废水具有显著影响,分析正交实验结果,得到了最优电沉积条件,即电流密度0.6 A、极板间距40 mm、碳水比1:1、沉积时间60 min。专利201410233711.3^[22]采用电沉积方法从高浓度含铜、氰废液中同时回收铜和氰化物,通过添加亚硫酸盐等抑制剂抑制氰化物在阳极的氧化分解,从而实现氰化物的回收,在阴极上则可获得铜及其合金,实现废水中铜、锌等有价元素的回收,处理后的废水可返回氰化浸出流程,对金、银的浸出无影响。

4 展望

尽管目前对电化学的研究已有很多,但是其仍存在着能耗较高、电极消耗快、运行成本高等缺点,可从以下方面进行研究^[23]:一是改进电源技术,采用脉冲电进行供电,从供电方式上提高电流效率和解决极板钝化。二是研发新型电极,包括采用更广泛的电极材料和更加多样的极板几何形状,如采用三维电极,提高电流效率和处理效果。三是优化反应器,由传统的间歇处理单元向连续处理单元发展和改进。四是与其他技术进行联用,当单纯采用电化学技术或其他工艺不能达到处理要求时,可将电化学技术和其他工艺进行组合,处理效果会更好。

同时,针对电化学法处理废水的缺点和实际应用中的问题进行进一步的优化和改进,将会使电化学技术的应用范围更为广泛,更具推广价值。

参考文献

- [1] 李鹏,黄凯,刘俊友.电镀废水处理方法进展[J].电镀与精饰,2018,40(2):15-20.
- [2] 王天行,刘晓东,喻学敏.电镀废水处理技术研究现状及评述[J].电镀与涂饰,2017,36(9):493-500.
- [3] 张厚,施力匀,杨春,等.电镀废水处理技术研究进展[J].电镀与精饰,2018,40(2):36-41.
- [4] 王文星.电镀废水处理技术研究现状及趋势[J].电镀与精饰,2011,33(5):42-46.
- [5] 张条兰,刁润丽,方秀苇.电絮凝法处理电镀废水的研究进展[J].电镀与精饰,2016,38(3):33-37.
- [6] 陈君丽.铁板电絮凝联合活性炭吸附处理含铬电镀废水的研究[J].电镀与环保,2018,38(2):59-61.
- [7] 梁继业,叶建明,张燕厚,等.电絮凝处理含铜电镀废水的研究[J].广东化工,2014,41(13):62-63.
- [8] 严群,孙昊,陆勇刚,等.一种电絮凝处理含有锌镍络合物电镀废水的工艺[P].201711397170.8,2017-12-21.
- [9] 谭宏承,潘涌璋,周义文,等.高压脉冲电絮凝处理综合电镀废水的试验研究[J].工业用水与废水,2013,44(6):19-23.
- [10] 姚来祥,王勤,储金字.一种电镀废水处理用低压脉冲电絮凝技术装置及其絮凝方法[P].201410303057.9,2014-06-30.
- [11] 孙宁磊,王霄,刘苏宁,等.电絮凝废水处理系统[P].201711102880.3,2017-11-09.
- [12] 胡敬平,楚鑫鹏,武龙胜,等.一种三维碳基金属氧化物电催化电极的制备方法[P].201710288557.3,2017-04-27.
- [13] 叶宽伟.电催化氧化法处理电镀废水中有机污染物的研究[D].杭州:浙江大学,2011.
- [14] 庄晓峰,王微,廖亚娇,等.铁碳内电解法处理电镀废水中的六价铬[J].化学工程与装备,2012(7):184-188.
- [15] 王石,叶志敏,尹璇,等.电镀废水处理方法及其装置[P].201410294289.2,2014-06-27.
- [16] 俞琴,舒纯,彭斌,等.冷轧电镀锡废水处理工艺[P].201510930802.7,2015-12-14.
- [17] Belkacem M, Khodir M, Abdelkrim S. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique[J]. Desalination, 2008: 245-254.
- [18] 魏杰,周定.采用电浮选法脱除电镀废水中的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的研究[J].环境保护科学,1997,23(6):7-12.
- [19] 梁迎春,邵会波,郑传明,等.电浮选方法在净化镍离子中的应用研究[J].化学通报,2005,4(7):291-295.
- [20] Oztekin Y, Yazicigil Z. Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition [J]. Desalination, 2006: 79-88.
- [21] 苏赛赛,赵金安.三维电沉积法处理含锌废水的实验研究[J].太原师范学院学报(自然科学版),2013,4:169-173.
- [22] 刘奎仁,高腾跃,韩庆,等.一种电沉积高浓度含铜含氰废液回收铜和氰化物的方法[P].201410233711.3,2014-05-30.
- [23] 张条兰,刁润丽,方秀苇.电絮凝法处理电镀废水的研究进展[J].电镀与精饰,2016,38(3):33-37.