

# 络阴离子交换处理含氰电镀废水

英 海 燕

(中国广州分析测试中心)

## 摘 要

本文研究了络阴离子交换处理含氰电镀废水的条件: 流速、浓度、pH值、温度、再生时间、再生剂用量、再生剂浓度、清洗液用量等; 给出了反应过程及工艺流程; 设计了0.5、2.0、5.0t/h的处理装置; 分别在三个工厂生产中应用, 最后, 提出了应用该法需注意的几个问题。

## 一、前 言

氰化物剧毒却具优异电镀特性, 广泛用于精饰电镀, 排放出大量超过排放标准的含氰电镀废水, 它的治理为环境保护的重点课题之一, 国内外学者进行了长期的大量研究。

国外七十年代末开始探讨离子交换处理含氰电镀废水, 但近年来才应用。本文报告自1982年开始进行的小试、中试、生产性试验研究结果<sup>[1-3]</sup>。

CN<sup>-</sup>与金属络阴离子的交换势高。相同中心离子与不同配位体形成的络合物稳定常数差异显著,  $[\text{CuCl}_3]^{2-} K_{\text{稳}} = 2.0 \times 10^6$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} K_{\text{稳}} = 3.8 \times 10^{28}$ , 将Cl型苯乙烯强碱阴离子交换树脂转成 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 等络合基型树脂(铜氯络阴离子有不同的组成), 根据电镀过程中镀液的配比, 一般认为以 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 为主, 通过络合物阴离子配位体交换将废水中的氰交换吸附在树脂上, 在浓酸中, CN<sup>-</sup>从树脂上解吸通过NaOH溶液和通过阳离子交换树脂解吸铜, 实现氰铜净化回收。

## 二、实 验

### (一) 工艺流程

本方法采用逆流浮动床阴离子交换, 顺流床阳离子交换的复床运行, 固定床体内再生。废水再生采用体内再生。强酸条件下, 阴柱上交换吸附的CN<sup>-</sup>解吸, 迅速和周围浓密的H<sup>+</sup>结合为HCN↑, 到碱吸收槽被碱液两次吸收。吸收完全后, 将含有NaCN的碱性吸收液抽吸到阳柱, 通过络合作用, 将阳柱吸附的Cu解吸, 形成的Na<sub>2</sub>CuCN<sub>3</sub>正是镀液成分, 回收利用。最后, 离子交换柱进行两次清洗: 阳柱先以自来水单独清洗, 将碱性吸收液清洗干净, 再阴阳柱串连清洗, 自来水逆流经过阴柱, 顺流通过阳柱, 将阴柱再生时遗留的酸清洗掉, 阴柱出来的酸性清洗液进入阳柱, 除去阳柱的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等离子, 避免沉淀板结。最初四倍树脂体积的清洗液经蒸发回收氰后排放。

本文于1987年1月17日收到

## (二) 装置

络阴离子交换处理含氰电镀废水的装置(图1)。采用玻璃钢聚氯乙烯离子交换柱(表1)。

## (三) 实验方法

在广州、中山、南海的三个电镀厂进行运行试验。流速20—30m/h, pH值8.5—11.0,  $\text{CN}^-$  浓度100mg/L以下, 水温40℃以下, 再生剂用量为理论用量的2—3倍, 再生剂为浓盐酸<sup>[4]</sup>。

在运转过程中, 每天24h连续运转, 每4h采样一次, 同时采集处理前废水水样及处理后净化水水样, 进行 $\text{CN}^-$ 、Cu等的分析、计算, 求得净化水水质、净化率、实际工作交换

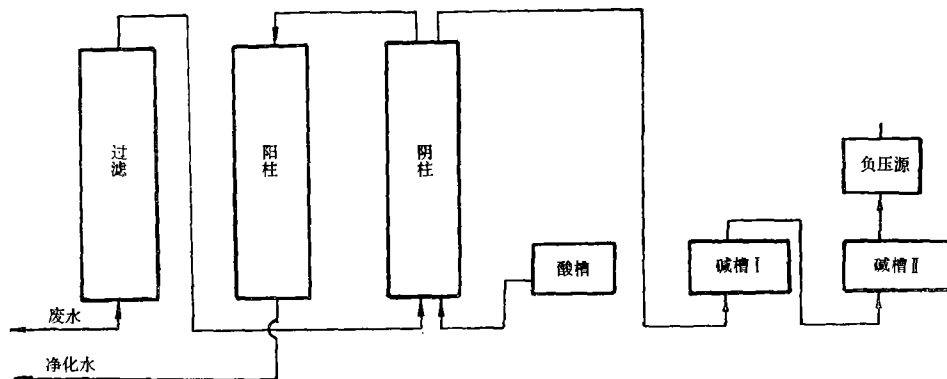


图1 络阴离子交换处理含氰电镀废水装置

表1 络阴离子交换处理含氰电镀废水装置技术参数

| 规格                         |     | 0.5     | 2.0     | 5.0   |
|----------------------------|-----|---------|---------|-------|
| 离子交换柱径(mm)                 |     | 200±1.5 | 355±3.0 | 524±4 |
| 离子交换树脂层高(mm)               |     | 1200    | 1200    | 1200  |
| 废液流速(m/h)                  |     |         | 20—30   |       |
| 设计压力(kgf/cm <sup>2</sup> ) | 水压  | 3.0     |         |       |
|                            | 负压  | 0.5—0.7 |         |       |
| 树脂型号                       | 阴树脂 | 717     |         |       |
|                            | 阳树脂 | 732     |         |       |
| 液体工作温度(℃)                  |     | <40     |         |       |

\* 1 kgf/cm<sup>2</sup> = 9.80665 × 10<sup>4</sup> pa

过程, 以确定清洗液的处理。

容量(0.5mg/l为终点)。并以净化水、废水中 $\text{CN}^-$ 浓度随运转时间作图得净化曲线。

再生时, 每15min采集吸收槽中的碱性吸收液样, 采集一次, 分析 $\text{CN}^-$ 浓度, 以确定再生时间的适宜值。

再生过程中在距装置1m的位置上, 进行车间空气采样, 分析 $\text{CN}^-$ 浓度。

再生得到的回收液样进行分析, 测出其 $\text{CN}^-$ 、Cu及游离碱浓度, 根据分析结果, 向回收液中添加适量的 $\text{CuCO}_3$ 后作镀液进行电镀, 镀件进行电镀效果分析。

每清洗出1倍树脂体积的清洗液, 取其水样, 分析 $\text{CN}^-$ 含量, 了解 $\text{CN}^-$ 清洗的动态

## 三、实验结果

### (一) 净化效果

络阴离子交换法处理含氰电镀废水,  $\text{CN}^-$ 、Cu的净化率均在95%以上, 净化后水质符

合国家排放标准。尽管废水中  $\text{CN}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  浓度有波动,处理后水中  $\text{CN}^-$  浓度稳定低于国标(表 2、3)。

表 2 络阴离子交换净化氰和铜的效果

| 项 目      | Cu<br>(mg/L) | Pb<br>(mg/L) | Zn<br>(mg/L) | Cd<br>(mg/L) | Cr<br>(mg/L) | CN<br>(mg/L) |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 处理前废水含量  | 0.34—23.50   | <0.30        | 0.03—0.73    | <0.01        | 0.0056—0.12  | 5—56         |
| 处理后净化水含量 | 0.001—1.0    | <0.10        | <0.03        | <0.01        | 未 检 出        | 0.01—0.5     |
| 国家标准     | 1.0          | 1.0          | 5.0          | 5.0          | 0.5          | 0.5          |

表 3 一周期内净化效果

| 分 析 日 期 | 流 量<br>(t/h) | pH  | 进 水 $\text{CN}^-$ 浓 度<br>(mg/L) | 出 水 $\text{CN}^-$ 浓 度<br>(mg/L) |
|---------|--------------|-----|---------------------------------|---------------------------------|
| 8.23    | 4            | —   | 12.21                           | 0.05                            |
| 8.24    | 4            | —   | 21.84                           | 0.025                           |
| 8.25    | 4            | —   | 9.50                            | 0.025                           |
| 8.27    | 3.7          | —   | 25.88                           | 0.150                           |
| 8.28    | 3.6          | —   | 26.78                           | 0.100                           |
| 8.29    | 4.1          | —   | 3.10                            | 0.020                           |
| 8.29    | 4.1          | —   | 18.06                           | 0.050                           |
| 8.30    | 4.2          | 8.0 | 3.30                            | 0.00                            |
| 8.30    | 4.3          | 8.0 | 0.787                           | 0.050                           |
| 8.31    | 4.3          | 8.0 | 1.10                            | 0.075                           |
| 8.31    | 4.3          | 8.0 | 0.68                            | 0.00                            |
| 8.31    | 4.3          | 8.0 | 2.70                            | 0.025                           |
| 9.1     | 4.3          | 8.0 | 5.40                            | 0.100                           |
| 9.3     | 5.1          | 7.0 | 31.55                           | 0.075                           |
| 9.4     | 5.2          | 7.0 | 5.38                            | 0.125                           |
| 9.4     | 5.0          | 7.0 | 14.92                           | 0.075                           |
| 9.5     | 5.0          | 7.0 | 19.48                           | 0.175                           |
| 9.5     | —            | 7.0 | 8.16                            | 0.150                           |
| 9.7     | 4.6          | —   | 17.54                           | 0.520                           |

## (二) 实际工作交换容量

树脂对  $\text{CN}^-$  的实际工作交换容量为 1.83—2.08 mmol/ml, 显然是较高。其原因 是由于络阴离子交换的机理决定的。对于一般离子交换过程, 参与交换的活性基与被交换吸附的离子数之比是 1, 而络阴离子交换过程中, 离子交换树脂原型游离基  $\text{Cl}$  已转为络合基  $\text{CuCl}_2^{2-}$ 。交换实质是络阴离子配位体交换, 被交换吸附到树脂上的  $\text{CN}^-$  离子数与参与交换的活性基数之比大于 1。因此, 表现出的实际工作交换容量比一般离子交换的实际工作交换容量大。

## (三) 再生时间

再生时, 酸不断缓慢地进入阴柱, 产生的  $\text{HCN} \uparrow$  不断被抽吸到碱液中, 碱吸收液的  $\text{CN}^-$  浓度不断增高(图 2 曲线上升部分)。再生体系达到平衡后, 不再有  $\text{HCN} \uparrow$  被抽吸到吸收液, 吸收液中的氰浓度保持不变(正如曲线的平坦部分)所示。各次再生, 树脂上的吸附量、负压值等条件不尽相同, 平衡后吸收液中的氰浓度也不相同, 但从吸收曲线显示的再生时间

最佳值都是4 h。

#### (四) 车间空气质量

处理车间空气中  $\text{CN}^-$  浓度监测结果表明,  $\text{CN}^-$  浓度为  $0 \sim 0.13 \text{ mg/m}^3$ , 符合国家卫生标准。

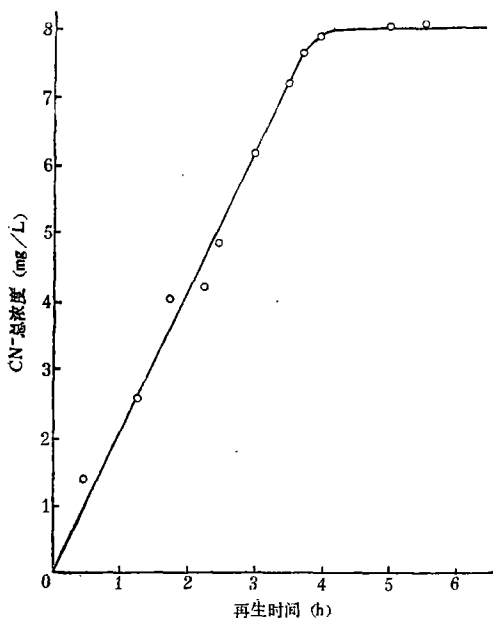


图2  $\text{CN}^-$  在NaOH溶液中的吸收曲线

被清洗的氰60%集中在初始的10%清洗液中, 95%集中在初始40%的清洗液中。

#### (五) 氰的清洗效果动态研究

用酸再生被  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  等络阴离子饱和的离子交换树脂, 虽然大部分氰以  $\text{HCN} \uparrow$  形式负压抽吸到碱液中, 但总有少部分保留在离子交换柱上, 需要进行清洗。实验结果表明清洗液用量为树脂体积10倍, 即可将树脂清洗干净(图3)。

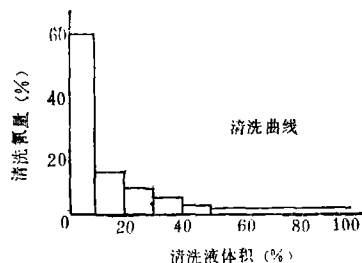


图3 清洗效果曲线

## 四、结 论

1. 络阴离子交换法处理含氰电镀废水的净化水水质好、水质稳定, 可以回用。
2. 本方法的特点是: ① 阳柱采用碱性吸收液与阴柱酸性清洗液串联再生, 酸性清洗液和自来水两次清洗, 再生清洗彻底, 防止板结, 具有较高实际工作交换容量; ② 清洗尾液可采用蒸发回收氰的方法。
3. 运用本方法, 要注意做好废水的分流与过滤, 多种电镀废水混合, 将相互干扰并且影响回收利用。废水的浊度应在  $5 \sim 10 \text{ mg/L}$  之间。
4. 处理对象是同时含有氰和金属离子的废水, 不含金属离子的含氰废水处理有待研究。

## 参 考 文 献

- [1] Leeg, Garlson., Offical Gazette of the United States Patent and Trademark Office, 1016(4), 1332, 4321145(1982)
- [2] Torpy, M.F., Literature Review, 49(06), 1977, 1182—1188
- [3] H.J. Urban., Metalloberfläche, 36(5), 1982, 201—205
- [4] 英海燕, 《环境保护科学》31, 1985, 27—32

# THE TREATMENT OF DICYAN ELECTROPLATING WASTE WATER BY COMPLEX ANION EXCHANGE METHOD

Ying Haiyan

*(Guangzhou Analysis Center of China)*

## ABSTRACT

Several conditions in the treatment of dicyan electroplating waste water by complex anion exchange have been studied. The conditions studied are velocity, concentration, PH, temperature, regenerating duration, concentration of regeneration agent and quantity of cleaning agent, The reaction and operation process of the method have been presented and the devices of several scales (0.5, 2.0, and 5.0t/h) for the treatment have been devised and applied to three factories. Purifying ratio to Cu and CN, purifying curve, purification water quality, working exchange capacity, and running charge, CN concentration in workshop air have been measured. The results showed that complex anion exchange method was effective and desirable for mixed dicyan electroplating waste water.