

研究论文

脉冲电源电解处理含氰含银电镀废水

苏远波^{1,2,3,4}, 李清彪^{1,2,3,4}, 王远鹏^{1,3,4}, 王海涛^{1,3,4}, 洪金庆^{1,3,4}

(¹ 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005; ² 厦门大学海洋与环境学院环境科学研究中心, 福建 厦门 361005; ³ 厦门大学醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005; ⁴ 福建省化学生物学省重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用脉冲电源从含氰含银电镀废水中回收银和去除氰, 对比了脉冲电源与直流电源对含氰镀银废水的处理效果, 系统研究了脉冲电源的电解电压、占空比和脉冲频率等参数对电能消耗、银回收率和除氰率的影响。结果表明, 脉冲电源较直流电源能更加有效降低阳极的超电位, 减少电极的极化, 从而降低槽电压, 进而有效地降低电能消耗。脉冲电源的优化参数是: 脉冲电压 2.0 V, 脉冲频率 1200 Hz, 占空比 50%。在循环流速 100 ml·min⁻¹, pH 值 10~11, 曝气速率 1.0 L·min⁻¹ 的实验条件下, 通入电解电压 2.0 V、脉冲频率 1200 Hz 以及占空比 50% 的脉冲电源, 电解 2.0 h 后, 银回收率高达 99%, 除氰率达到 86%。

关键词: 废水处理; 脉冲电源; 电镀银; 回收银; 分解氰

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2009)09-2308-06

Silver recovery and cyanide removal from silver-plating wastewater using pulse-electrolysis

SU Yuanbo^{1,2,3,4}, LI Qingbiao^{1,2,3,4}, WANG Yuanpeng^{1,3,4}, WANG Haitao^{1,3,4}, HONGJinqing^{1,3,4}

(¹ Department of Chemical and Biochemical Engineering, School of Chemistry and Chemical

Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ² Environmental Science Research Center,

Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ³ National Engineering Laboratory for Green Chemical

Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

⁴ Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The objective of the present study was to recover silver and remove cyanide from silver-plating wastewater using the novel pulse-electrolysis technique. The efficiency of silver recovery and cyanide removal, as well as power consumption was discussed in terms of pulse voltage, pulse duty factor, and pulse frequency. The optimum condition for silver recovery (99%) and cyanide removal (86%) was as follows: electrolysis voltage of 2.0 V, pulse duty factor of 50%, pulse frequency of 1200 Hz and electrolysis time of 2.0 h. In addition, compared with the conventional direct current electrolysis, the pulse-electrolysis technique showed such advantages of lower polarization of electrodes, lower over-voltage, and lower tank voltage. Thus, the presented method has a potential application for electroplating wastewater treatment.

Key words: wastewater treatment; pulse electrical source; silver-plating; silver recovery; cyanide removal

2009-04-10 收到初稿, 2009-06-19 收到修改稿。

联系人: 李清彪。第一作者: 苏远波 (1976—), 男, 博士研究生。

基金项目: 厦门市科技局资助项目 (3502Z20071097)。

Received date: 2009-04-10.

Corresponding author: Prof. LI Qingbiao, kelqb@xmu.edu.cn

cn

引言

电镀是获得金属银表面的重要手段, 在对电器、仪表等进行导电性镀银以及对各种轻工业产品的装饰性镀银中, 产生了大量含氰含银电镀漂洗废水。目前对含氰含银电镀废水的处理方法主要有物理法、化学法、生物法等。其中电化学方法具有无需添加氧化剂、絮凝剂等化学药品, 设备体积小, 占地面积少, 操作简便灵活等优点而得到广泛应用^[1-2]。但电化学方法存在能耗大、成本高等缺点^[3-5]。近年来, 电化学工艺的不断进步以及新电极材料、电源技术和膜材料的应用, 为电化学方法治理污染提供了更新、更有效的解决手段。脉冲技术在工业废水处理中表现出节能、高效的优势, 已在国内外得到广泛应用^[6-7]。如脉冲电解处理印染废水^[8-10]、脉冲电解法从电镀废水中提取金属镍^[11]、高压脉冲电絮凝法处理电镀废水^[12]、高压脉冲放电处理含氰废水^[13]等。但鲜有将脉冲技术和电极设计结合起来应用到含氰含银废水处理领域的相关报道。本文采用配备圆筒形不锈钢阴极和圆柱形石墨电极的新型电解设备, 以电能消耗、银回收率和除氰率为指标, 考察电解电源对新型电解设备处理含氰含银电镀废水的效果。

1 实验材料和方法

1.1 实验用水

所用4种实验废水取自某电镀厂不同时段电镀银后道漂洗水, 其废水主要成分及含量如表1所示。

表1 实验废水的成分及含量
Table 1 Components and their concentration of test wastewater

No.	Ag ⁺ /mg·L ⁻¹	CN ⁻ /mg·L ⁻¹
1#	540.3	889.5
2#	1121.2	1878.0
3#	1687.7	2334.4
4#	2213.4	2945.8

1.2 主要仪器设备

脉冲电解反应器, 自制。脉冲电源(100A12V, 北京宝辰新技术有限公司); 空气压缩机(KY-1, 上海仕元科学器材有限公司); 蠕动泵(BT100-1L, 保定兰格恒流泵有限公司); 质量流量计(D077B/ZM, Alicat); 示波器

(TDS3054B, Tektronix); 电流表(C31-A, 上海第二电表厂); 电压表(C31-V, 上海第二电表厂); 原子吸收分光光度计(TAS-986, 北京普析通用仪器公司); 紫外可见分光光度计(UV310, 美国UNICAM公司); 酸度计(PHS-3C, 厦门分析仪器厂); 超声波清洗器(KQ-500B, 昆山超声仪器有限公司); 超纯水器(185型, 美国Millipore公司)。

1.3 实验装置及流程

脉冲电解工艺装置及流程如图1所示, 电解工艺装置由电解反应器、脉冲电源、空气供应系统、废水循环系统组成。反应器为聚氯乙烯制成的长方体槽, 其结构尺寸为130 mm × 130 mm × 110 mm, 有效容积为1.5 L, 底部固定一个圆柱形石墨阳极(φ10 mm × 100 mm)和一个圆筒形不锈钢阴极(φ10 mm × 100 mm), 采用同轴排列, 极距为50 mm, 还固定一个管式液体分布器(φ10 mm × 120 mm), 其进口与循环泵出口相连接, 循环溶液从管式分布器出口径直喷向阴极, 造成高速混合。空气压缩机通过砂芯微孔曝气将空气通入阳极周围, 连续向阳极曝气。

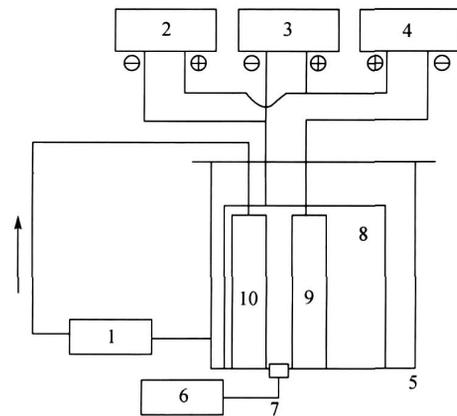


图1 脉冲电解工艺流程示意图

Fig. 1 Setup of pulse electrolysis reactor

- 1—circulation pump; 2—voltmeter; 3—power supply;
4—ampere meter; 5—electrolytic cell; 6—air compressor;
7—air diffuser; 8—cylinder cathode; 9—column anode;
10—solution distributor

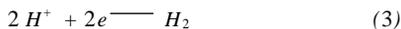
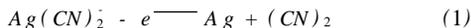
将1.5 L 电镀废水加入电解反应器中, 打开循环泵, 控制循环流速在 $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 将pH值调节到10~11, 控制曝气速率为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 调节脉冲电源参数到指定值; 每隔0.5 h 取样测定

废水的含银量和总氰量；当含银量小于 15 mg · L⁻¹ 或反应 4.0 h 后，终止反应。反应结束后，拆下阴极，用蒸馏水洗净后，在空气中干燥，然后剥下电解银层，得到电解回收银。

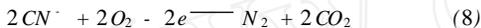
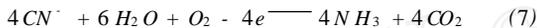
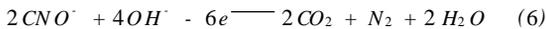
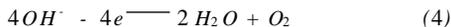
1.4 电极反应

实际含银废水水质成分复杂，其中银以氰络合物的形式存在于废水中，经过分析，阴极上的主反应是银的析出，阳极上的主反应是氰的氧化，其电解过程中可能发生的主要电极反应如下：

阴极反应



阳极反应 (以 CN⁻、OH⁻ 为主)



1.5 分析测试方法

用原子吸收分光光度计测定废水中银离子含量。氰化物的检测采用异烟酸-吡唑啉酮比色法 (GB 7486-87)^[14]。脉冲电解还原银和氧化氰的性能分别用银回收率和除氰率表示，其值分别用式 (9)、式 (10) 计算

$$= (C_{Ag,0} - C_{Ag,1}) / C_{Ag,0} \quad (9)$$

$$= (C_{CN,0} - C_{CN,1}) / C_{CN,0} \quad (10)$$

式中 为银回收率，%；C_{Ag,0} 和 C_{Ag,1} 分别为反应前和反应时间为 t 时废水中银离子浓度，mg · L⁻¹； 为除氰率，%；C_{CN,0} 和 C_{CN,1} 分别为反应前和反应时间为 t 时废水中总氰浓度，mg · L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 电解时间对电镀废水处理效果的影响

实验首先考察了电解时间对银回收率和除氰率的影响。在循环流速 100 ml · min⁻¹，pH 值 10~11，曝气速率 1.0 L · min⁻¹，电解电压 2.0 V，脉冲频率 1200 Hz，占空比 50% 的条件下，脉冲电解 3[#] 废水，其银回收率和除氰率随电解时间的变化关系如图 2 所示。

从图中可看出，电镀废水的银回收率和除氰率随着电解时间的增加而明显提高。在电解 2.0 h 内，银回收率和除氰率都迅速提高，在电解 2.0 h

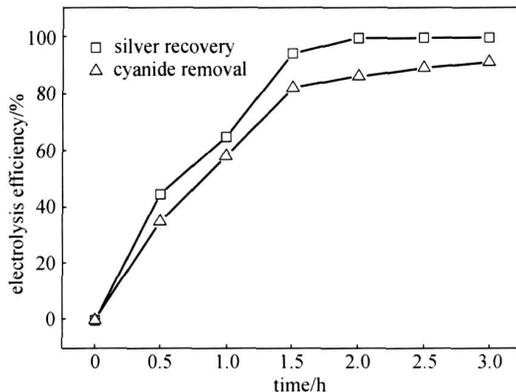


图 2 电解时间对脉冲电解还原银和氧化氰性能的影响
Fig. 2 Effects of pulse electrolysis time on silver recovery rate and cyanide removal rate

时，银回收率可达到 99.4%，除氰率达到 86.2%，但超过 2.0 h 后银回收率和除氰率均上升缓慢，基本达到稳定。故实验选取的最佳电解时间为 2.0 h。

2.2 电源特性对电镀废水处理效果的影响

2.2.1 能耗 在循环流速 100 ml · min⁻¹，pH 值 10~11，曝气速率 1.0 L · min⁻¹，电解电压 2.0 V，脉冲电源的脉冲频率和占空比固定为 1200 Hz 和 50% 时，分别用直流电源和脉冲电源电解 3[#] 电镀废水，考察其单位体积能耗与银回收率的关系，结果如图 3 所示。

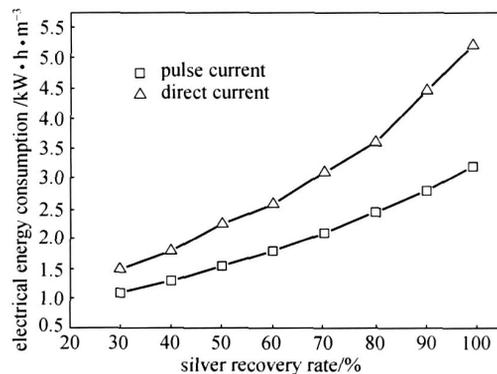


图 3 在不同电解电源条件下单位体积能耗与银回收率的关系

Fig. 3 Relation of electrical energy consumption and silver recovery rate with different electrical sources

由图 3 可知，电解处理电镀废水，银回收率越高，需要消耗电能越多。电解处理达到相同银回收率，脉冲电解的电能消耗均小于直流电解，且随着银回收率的增加，脉冲电解的节能优势体现得更加

明显。当银回收率为 99 % 时，直流电解的能耗为 $5.20 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ ，而脉冲电解的仅为 $3.20 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ ，节能 38.5 %。由于脉冲电源施加的脉冲电流不断地重复进行“供电-断电-供电”过程，使电极上的反应时断时续，有利于离子的扩散和降低浓差极化，电极极化作用减小，从而降低过电位值而使电耗降低^[15]，电解效率得到大幅度提高，达到节能的目的。

2.2.2 电解电压 考察电解电压对两种电源电解效果影响，在不同的电解电压条件下，电解 2.0 h，结果如图 4 所示。

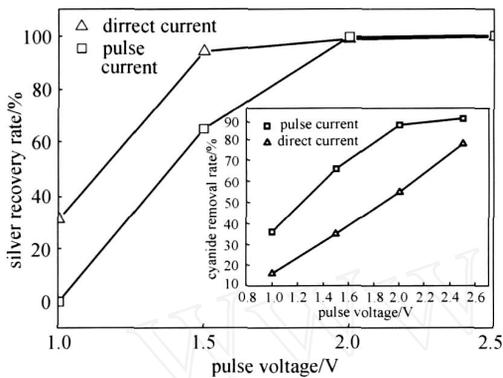


图 4 不同电解电源对电解还原银和氧化氰性能的影响
Fig. 4 Effects of pulse electrical source on silver recovery rate and cyanide removal rate

由图 4 可知，当电压较低时，采用直流电源对废水进行电解处理，对银回收率的影响比采用脉冲电源的大，在 1.5 V 时，直流电源电解的银回收率达到 94 %，大于脉冲电源的 65 %，但随着电压的上升，脉冲电源对银回收率的影响越来越大，在 2.0 V 时，脉冲电源电解银回收率已达到 99.4 %，大于直流电源的 98.5 %。从插图中可看出，在考察电压范围内，脉冲电源对除氰率的影响均大于直流电源。当电压为 2.0 V 时，脉冲和直流电解的除氰率分别为 86 % 和 54 %。脉冲电流能够有效减少电极极化，通电时间内，电极表面的离子浓度迅速增加，而断电间隙时间内，电极表面的离子能够有效地扩散到溶液本体中，使得溶液中的离子浓度比较均匀，有利于离子的电解沉积和氰化物分解。因此，实验选取最佳电压为 2.0 V。

2.3 脉冲电源特性对电镀废水处理效果的影响

2.3.1 脉冲频率 在循环流速 $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ，pH 值 10~11，曝气速率 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的实验条件下，固定脉冲电压和占空比分别为 2.0 V 和

50 %，改变脉冲频率，以 3# 电镀废水为对象，考察脉冲频率对银离子回收和氰化物分解效果的影响。实验结果如图 5 和图 6 所示。

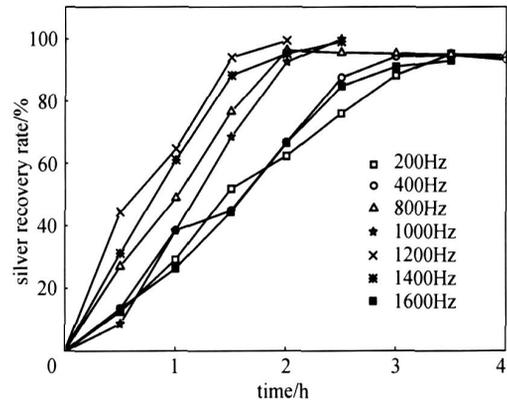


图 5 脉冲频率对电解还原银性能的影响
Fig. 5 Effects of pulse frequency on silver recovery rate

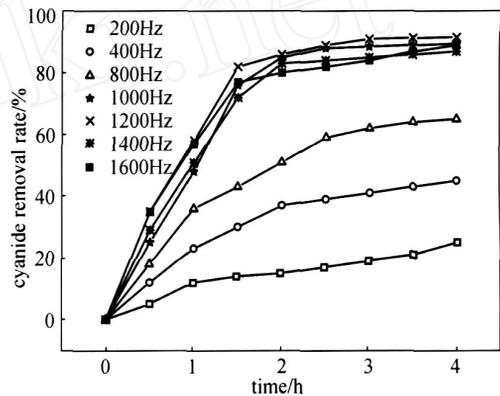


图 6 脉冲频率对电解氧化氰性能的影响
Fig. 6 Effects of pulse frequency on cyanide removal rate

从图 5 可知，总体而言，脉冲频率从 200 Hz 增加到 1200 Hz 时，银的回收速率随着脉冲频率的增大而增大，当脉冲频率为 1200 Hz 时，银回收率出现最高值，仅用 2.0 h，银回收率就达到 99.4 %。当频率从 1200 Hz 上升到 1600 Hz 时，银回收率又有所下降。另外，从图 6 可知，除氰率随着脉冲频率变化趋势与银回收率的类似，先增后减，当脉冲频率为 1200 Hz 时的除氰率最大，经过 2.0 h 的电解，其值已达 86 %，远远大于脉冲频率为 200 Hz 经过 4.0 h 电解的 25 %。在电解时间一定时，脉冲频率的大小与电能消耗无关，但如果频率过小，通电时间 t_{on} 和断开时间 t_{off} 均较大。通电时间 t_{on} 较大则会失去脉冲消除钝化的效果，而 t_{off} 较大则可能会增加不必要的处理时间，即在 t_{off} 结束之前溶液中的银离子浓度已达到均匀状态，静置时

间的增加并没有起到应有的作用。电解时脉冲电流被用于双电层充电和电沉积两方面,较高频率下双电层的影响不可忽略,双电层充、放电的周期电流产生法拉第电流波的沉积,当频率增高到一定值后,法拉第电流波将被拉平而接近直流,尽管整个电流是脉冲的,但却显不出脉冲效果^[16]。

综合考虑脉冲频率对银回收率和除氰率的影响,在本实验操作条件下,1200 Hz 是最优的脉冲频率。

2.3.2 占空比 在循环流速 $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, pH 值 10~11,曝气速率 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的实验条件下,固定脉冲电压和脉冲频率分别为 2.0 V 和 1200 Hz,改变脉冲占空比,以 3[#] 电镀废水为对象,考察脉冲占空比对银离子回收和氰化物分解效果的影响。实验结果如图 7 和图 8 所示。

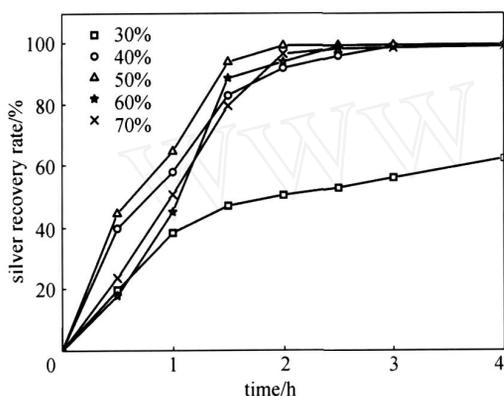


图 7 脉冲占空比对电解还原银性能的影响

Fig. 7 Effects of pulse duty factor on silver recovery rate

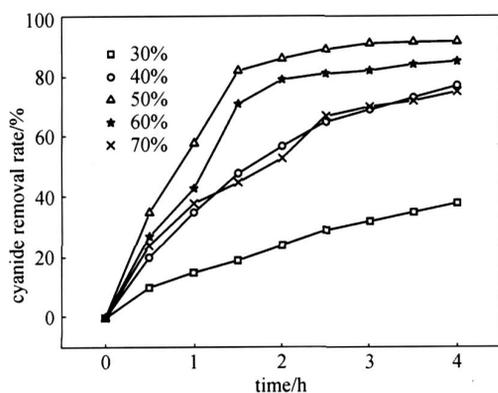


图 8 脉冲占空比对电解氧化氰性能的影响

Fig. 8 Effects of pulse duty factor on cyanide removal rate

由图 7 可知,脉冲占空比对银回收率有着较为显著的影响,脉冲占空比为 30% 时,银回收率变化缓慢,直到反应 4.0 h 后,银回收率才 62.3%,

当反应占空比超过 40% 时,银回收率迅速上升,但不同的占空比,银回收率变化不大,当占空比为 50%,银回收率达到最大,仅用 2.0 h,就达到了 99.4%,之后,有所下降,但反应 4.0 h 后,都在 99% 以上。由图 8 可知,占空比对氰化物的电解氧化反应的影响同样显著,占空比为 30%,除氰率增长速度较慢,反应 4.0 h 后,才达 38%。当超过 40%,除氰率有所上升,其中占空比为 50% 时,除氰率上升最快,反应 1.5 h 后达到 82%,之后增长速度放缓,到反应 4.0 h 后,除氰率达到 91.6%,在整个考察范围内,均大于其余占空比下的数值。

占空比越小,脉冲间隔的时间越长,金属离子有充分的时间扩散到阴极附近从而减弱浓差极化,这能使金属表面沉积致密、光滑。占空比太大,浓差极化不能消除,这会使得金属沉积表面变粗糙。但占空比太小,相应的峰电流越大,产生的过电位越大,此过电位大于金属结晶的过电位时会导致阴极的极化,使金属沉积表面状况反而变差。且在电解时间一定的条件下,占空比大小直接影响着脉冲电解处理镀银废水的电耗,占空比越小,有效通电时间越短,电耗就越小。在相近的银回收率和除氰率下,占空比 50% 具有明显的节能优势。电能消耗随银回收率和除氰率升高而增加,特别是银回收率和除氰率高时,电能消耗的增加趋势越加明显。因此,在本实验操作条件中,占空比 50% 在技术和经济上都较可取,为本实验最优值。

2.4 验证性实验

在循环流速 $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, pH 值 10~11,曝气速率 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,脉冲电压 2.0 V,脉冲频率 1200 Hz 和脉冲占空比 50% 的实验条件下,脉冲电解 1[#]、2[#]、4[#] 电镀废水,电解时间 2.0 h。实验结果如表 2 所示。

表 2 验证性实验结果

Table 2 Results of confirmation tests

No.	Ag^+ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	CN^- / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	/ %	/ %	E / $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$
1 [#]	540.3	889.5	99.3	87.4	1.92
2 [#]	1121.2	1878.0	99.7	86.5	2.95
4 [#]	2213.4	2945.8	99.1	88.7	4.53

从表 2 可知,脉冲电解 2.0 h 后,3 类电镀废水的银回收率均超过 99%,除氰率均超过 86%,脉冲电解处理 1[#]、2[#] 和 4[#] 废水的能耗分别为

1. 92、2. 95 和 4. 53 kW · h · m⁻³。

3 结 论

(1) 在所设计的脉冲电解装置中, 可同时实现高效回收银和分解氰的目的, 经过电解 2. 0 h, 电镀废水的银离子的回收率达到 99. 4%, 除氰率达到 86. 2%。

(2) 脉冲电源有效降低过电位, 使电解效率得到大幅度提高, 节约大量电能, 当银回收率达到 99% 时, 脉冲电解的能耗比直流电解的能耗节省 38. 5%。

(3) 在脉冲电解处理含氰含银废水过程中, 脉冲电源的优化参数为: 脉冲电压 2. 0 V, 脉冲频率 1200 Hz, 脉冲占空比 50%。

References

- [1] Marco Panizza, Giacomo Cerisola. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5470-5475
- [2] Vlyssides A, Barampouti E M, Arapoglou D, et al. Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (22): 6125-6131
- [3] Hsu T H, Chiang C S. Activated sludge treatment of dispersed dye factory wastewater. *J. Environ Sci Health*, 1997, 32: 1921-1932
- [4] Lin Haibo (林海波), Wu Zhenyi (伍振毅), Huang Weimin (黄卫民), et al. Development and direction of electrochemical technologies for industrial wastewater treatment. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2008, 27 (2): 223-230
- [5] Walsh F C. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. *Pure Appl. Chem*, 2001, 73 (12): 1819-1837
- [6] Ruiz B, Sstat P, Huguet P, et al. Application of relaxation periods during electro dialysis of a case in solution: impact on anion-exchange membrane fouling. *J. Membr. Sci.*, 2007, 287: 41-50
- [7] Wu Yan (吴彦), Zhang Ruobing (张若兵), Xu Dexuan (许德玄). Research on wastewater treatment using pulsed high voltage. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control (环境污染治理技术与设备)*, 2002, 3 (3): 51-55
- [8] Svetushova, Dobrevskij Sabeva. Effect of electric current pulse shape on efficiency of electrochemical treatment of waters containing petroleum products. *Khedral Technological*, 1992, 14 (11): 856-859
- [9] Xiong Fangwen (熊方文), Yu Shuling (余蜀灵). Pulse electrolysis technology of industrial wastewater. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 1990, 10 (2): 10-12
- [10] Gao Liangjin (高良进), Cheng Yanfa (程岩法). Treatment of dye-bearing wastewater by high voltage pulsed electrocoagulation. *Environmental Pollution & Control (环境污染与防治)*, 1992, 14 (5): 10-13
- [11] Labyak O V, Kostin N A. Extraction of nickel from rinsing water from galvanic plants using pulse electrolysis. *Khimiya I Tekhnologiya Vody*, 1996: 392-399
- [12] Zhu Xiaomei (朱小梅), Zhao Na (赵娜), Liu Xiaoxing (刘晓星). Treatment of electroplating wastewater by high voltage pulsed electrocoagulation. *Journal of Hebei University: Natural Science Edition (河北大学学报: 自然科学版)*, 2007, 27: 94-97
- [13] Li Shengli (李胜利), Zhang Yinghui (章英慧), Long Sen (龙森). Study on influencing factors of cyanic wastewater treatment by high voltage pulse discharge method. *Water Resources Protection (水资源保护)*, 2006, 22 (1): 86-91
- [14] State Environmental Protection Administration (国家环保总局). *Detection of Water and Wastewater Analysis (水和废水检测分析方法)*. Beijing: Chinese Environment Science Press, 1989: 311-313
- [15] Chen Weiyong (陈惟咏), Jing Jianming (荆建鸣). Treatment of active dyeing wastewater by high voltage pulsed electrocoagulation. *Yunnan Environmental Science (云南环境科学)*, 2006, 25 (1): 43-47
- [16] Lu Daorong (鲁道荣), He Jianbo (何建波), Li Xueliang (李学良), et al. Study on making pure copper by pulse electrolysis with high current density. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) (有色金属)*, 2002, 5: 11-14