

电沉积处理络合-超滤过程中含镍浓缩液

陈志新, 曾坚贤*, 刘国清

(湖南科技大学化学化工学院, 湖南湘潭411201)

摘要:在络合-超滤处理含镍废水并得到镍离子质量浓度为418 mg/L浓缩液的基础上,考察了电沉积法处理含镍浓缩液过程中电流密度、初始pH、电解时间、温度、极距、搅拌等参数对电流效率和镍回收率的影响。结果表明:当电流密度、电解时间增加时,电流效率随之下降,而镍回收率增大;当pH、极距增大时,电流效率和镍回收率均先增大后减小;温度升高、低速搅拌均可提高电流密度与镍回收率。在电流密度为3.5 mA/cm², pH=4, 温度为50℃, 电解时间为130 min, 极距为10 cm并加入低速搅拌的最优操作条件下,电流效率最高可达42%, 镍回收率可达52%, 并探讨了电沉积机理。

关键词:络合-超滤;电沉积;镍回收

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0092-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.022

Recovery of nickel ions from concentrated wastewater by electrodeposition method

CHEN Zhi-xin, ZENG Jian-xian*, LIU Guo-qing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: A nickel-containing concentrated solution (418 mg/L) is obtained with the complexation-ultrafiltration process. Electrodeposition method is further adopted for recovering the Ni²⁺ from nickel-containing concentrated solution. The effects of current density, pH, electrolysis time, temperature, polar distance and stirring on the current efficiency and Ni²⁺ recovery efficiency are investigated. The results indicate that as the current density and electrolysis time increase, current efficiency decreases but Ni²⁺ recovery efficiency increases. With the increase of pH and polar distance, both of current efficiency and Ni²⁺ recovery efficiency increase at first then decrease. As temperature rises and stirring is added, current efficiency and Ni²⁺ recovery efficiency increase accordingly. Through the experiments, current efficiency and Ni²⁺ recovery efficiency could reach 42% and 52%, respectively, under the following optimum condition: 3.5 mA/cm² of current density, 4 of pH, 50°C of temperature, 10 cm of polar distance, 130 minutes of electrolysis time and under stirring. Mechanism of the reaction is further explored.

Key words: complexation-ultrafiltration; electrodeposition; recovery of nickel

随着现代社会经济的发展,重金属污染日趋严重,重金属废水的直接排放一方面严重浪费了资源,另一方面带来环境的持久性污染,严重危害饮用水安全,威胁到人类健康^[1],所以净化处理含重金属废水刻不容缓。含镍废水是一种典型的含重金属废水,研究表明,人体直接接触含镍化合物易引起皮炎甚至癌症^[2]。因此,对含金属镍的废水进行回收处理和再利用,不但能减小水体、土壤污染等,还可有效降低投资成本,具有良好的环保价值和经济效益。目前治理含重金属离子废水的方法有电沉积法、化学处理法、气浮法、吸附法和离子交换法等^[3-4]。电沉积法是处理重金属废水的绿色方法^[5],其优点有环保、安全且易操作,反应时间短,处理能力强,处理重金属废水去除效率高,不会产生二次污染,可有效

实现重金属的回收利用,可单独使用也可与其他工艺联合使用,以达到最佳的分离回收效果^[6-7]。

络合-超滤技术是采用大分子聚合物络合金属离子,形成大分子络合物,在通过超滤膜时将其截留于膜的一侧,从而达到分离金属离子的目的。络合-超滤过程可得到含较高浓度金属离子的浓缩液,笔者以络合-超滤过程中的含镍浓缩液为研究对象,考察电沉积过程中电流密度、初始pH、电解时间、温度、极距、搅拌等参数对电沉积镍过程中电流效率和镍回收率的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

NiSO₄·6H₂O、H₂SO₄、NaOH,分析纯;去离子水。

收稿日期:2016-10-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573041);湖南省教育厅科研重点项目(15A061);湖南省化学化工类专业校企合作人才培养示范基地(145812);湖南省研究生科研创新项目(CX2016B565)

作者简介:陈志新(1990-),男,硕士生,研究方向为新型膜分离技术,1170871798@qq.com;曾坚贤(1970-),男,博士,教授,研究生导师,研究方向为新型膜分离技术,通讯联系人,0731-58290045, zengjianxian@163.com。

恒温水浴锅,上海泰坦科技股份有限公司生产;高频开关电源,深圳普科环保科技有限公司生产;UV2600 紫外可见分光光度计,日本岛津公司生产;恒温磁力搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司生产;阳极石墨片,阴极不锈钢片,有效面积均为 30 cm^2 。

1.2 实验装置及方法

电沉积槽实验装置如图 1 所示。电沉积前对阴、阳电极进行预处理,阴极不锈钢片预处理:用 $0.1 \text{ g Na}_3\text{PO}_4$ 、 5 g NaOH 、 $30 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ 配制 1 L 溶液,将电极浸入其中泡制 0.5 h ,然后用酒精淋洗,最后用去离子水漂洗,放在烘箱中烘干以备^[8];阳极石墨片每次实验前用砂纸打磨光,用 5% 的稀盐酸浸泡,以去除石墨极板表面的石墨粉尘。

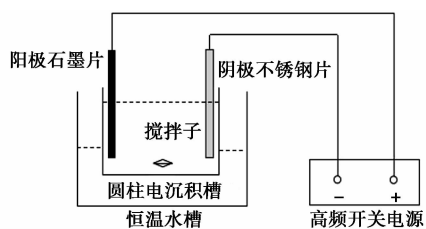
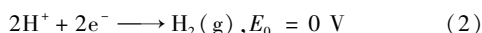
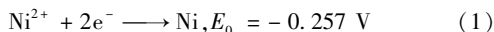


图 1 电沉积槽装置图

对于含低质量浓度重金属的废水,电极极化严重,电沉积时电流效率很低,能耗较大,不利于金属析出^[9-10]。故先采用络合-超滤过程将低质量浓度的含镍废水进行浓缩,得到质量浓度为 418 mg/L 的浓缩液,再对浓缩液进行电沉积。电沉积槽中的阴、阳极分别与电源的负极、正极相连,电沉积反应时,阴极物质得到了电子,发生还原反应:



阳极物质失去了电子,发生氧化反应:



利用镍离子回收率和电流效率 2 个指标对镍回收效率进行表征,镍离子回收率计算公式:

$$R = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$$

式中: R 为镍离子回收率,%; C_0 为初始时刻阴极液的镍离子质量浓度, g/L ; C_t 为电沉积 t 时刻阴极液的镍离子质量浓度, g/L 。

电流效率计算公式:

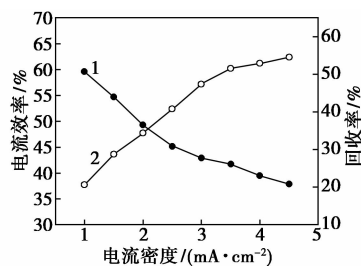
$$\eta = (M'/M) \times 100\% = [M'/(K \cdot I \cdot t)] \times 100\%$$

式中: η 为电流效率,%; M' 为电极上实际析出得到的物质质量, g ; M 为按理论上计算得到的物质质量, g ; K 为电化当量,镍为 $1.095 \text{ g}/(\text{A} \cdot \text{h})$; I 为电流强度, A ; t 为电解时间, h 。

2 结果和讨论

2.1 电流密度的影响

不同电流密度下电沉积镍的去除效果如图 2 所示。由图 2 可以看出,在电解时间为 130 min , $\text{pH} = 4$, 温度为 50°C 的测试条件下,当电流密度从 1.0 mA/cm^2 升高到 3.5 mA/cm^2 时,镍离子的回收率增加较快,从 20.6% 增加到 51.5% ,而镍沉积电流效率下降很快,从 59.6% 下降到 41.7% ;当电流密度从 3.5 mA/cm^2 升高到 4.5 mA/cm^2 时,镍离子的回收率增加缓慢,仅从 51.5% 增加到 54.6% ,与此同时回收镍所需的电流效率下降至 37.8% 。其机理为:电流密度的大小直接影响着电极的极化程度,当电流密度为零时,电极电位处于平衡状态;随着电流密度逐渐增大,电极电位开始偏离平衡状态,使电极过电位增大^[11]。在电流密度较低时,析镍过电位低,镍实际析出电位高;电流密度增大,析镍过电位升高,镍实际析出电位降低,同时会使析氢过电位升高,阳极产生 H^+ 量增多,提高氢析出电位,使氢实际析出电位仍较高,因此镍沉积电流效率下降很快;电流密度较高时,析氢过电位明显升高,使氢竞争性大大减弱,因此镍沉积电流效率下降缓慢。在相同电解时间下,大电流密度提供的电量多,虽然电流效率下降,但电流密度越大,电压越高,处理速度更快,导致镍回收率增大。电流密度增大,镍沉积电流效率逐渐下降,回收率逐渐升高,此结论与张永峰等^[12]的研究结果相似,综合考虑,确定较适宜电流密度为 3.5 mA/cm^2 。



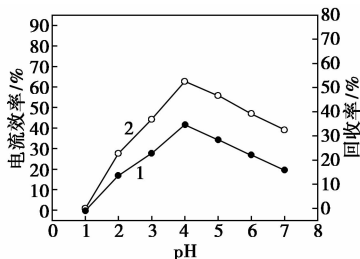
1—电流效率;2—回收率

图 2 电流密度对电流效率和镍回收率的影响

2.2 初始 pH 的影响

初始 pH 对电沉积重金属废水很关键^[13],初始 pH 对镍回收率及电流效率的影响如图 3 所示。在电解时间为 130 min , 电流密度为 3.5 mA/cm^2 , 温度为 50°C 条件下,随着电解液初始 pH 增大,电流效率和镍回收率均先增大后减小。在 pH 为 4 时,镍回收率最大可达 52.5% , 电流效率最高可达 41.6% ,

而在 $\text{pH} = 1 \sim 3$ 范围内,镍沉积电流效率却在 20% 左右。原因是 pH 过低时,溶液中 H^+ 浓度很高,氢传质速率快,由浓差极化造成的过电位低,提高了氢竞争析出能力,导致负电极和阴极上析氢反应严重,阻碍了 Ni^{2+} 在阴极得电子还原,使镍回收率降低^[14];若 pH 继续增大,氢的竞争析出已不再是影响镍沉积的关键因素,由于 OH^- 浓度增加, Ni^{2+} 发生水解,甚至在阴极板附近生成氢氧化镍沉淀,妨碍电解正常进行,电流效率下降^[15-16]。实验结果表明,电解液 pH 过高或过低都不利于镍在阴极还原,故确定最佳初始 pH 为 4。

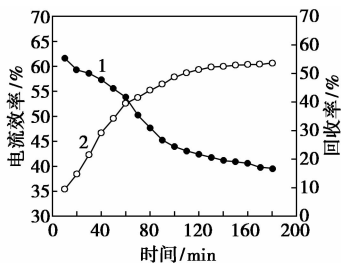


1—电流效率;2—回收率

图 3 pH 对电流效率与镍回收率的影响

2.3 电解时间的影响

电解时间对镍回收的影响如图 4 所示。在电流密度为 3.5 mA/cm^2 , 温度为 50°C , $\text{pH} = 4$ 实验条件下,随电解时间的增加,镍沉积电流效率从 61.6% 逐渐下降至 41.8%, 到 130 min 后下降平缓。这是由于电解初始,溶液中 Ni^{2+} 浓度相对较高,镍传质速率较快,因此析镍过电位低,镍实际还原电位高,随着电解的进行, Ni^{2+} 浓度逐渐降低,电极极化严重,致使镍过电位不断升高。此外,阳极生成的 H^+ 在电场作用下向阴极聚集参与反应,且随 H^+ 的不断生成,氢实际析出电位逐渐升高,氢参与反应的竞争性越发强烈,因此,镍沉积电流效率随电解时间的增加而下降^[17]。与此同时,镍的回收率先较快增加后缓慢增加,这是由于电解初始浓缩液中镍离子较多,电极表面的镍沉积过程主要受电化学反应控制,



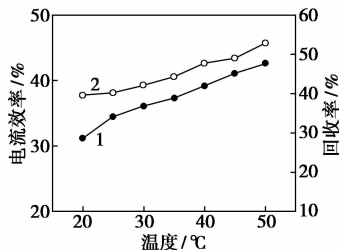
1—电流效率;2—回收率

图 4 电解时间对电流效率与镍回收率的影响

因此镍回收率增加较快;随着实验的进行,镍离子浓度慢慢降低,浓度梯度对电解的影响逐渐增强,导致镍实际析出电位降低,故出现 130 min 后回收率曲线趋于平缓的现象。因此,选择 130 min 为较适宜电解时间。

2.4 温度的影响

温度对镍回收效果的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,在电流密度为 3.5 mA/cm^2 , 电解时间 130 min, $\text{pH} = 4$ 条件下,当温度从 20°C 升高到 50°C 时,镍回收率和电流效率都逐渐增加,电流效率从 31.2% 增大到 42.6%, 镍回收率从 39.6% 增大到 52.8%。这是由于当温度升高时,电解液中的离子迁移速度加快,使析镍沉积电位降低,镍实际析出电位升高,有利于镍离子在阴极沉积;其次,温度的升高导致水黏度有所下降,电导率有所上升,扩散速率变快,从而缩短了反应的时间,加快了镍的传质过程^[18]。然而,电解液温度也不宜过高,虽然镍离子沉积较容易,但会导致电解液迅速蒸发,增加热损失和能耗。因此,温度控制在 50°C 左右较适宜。

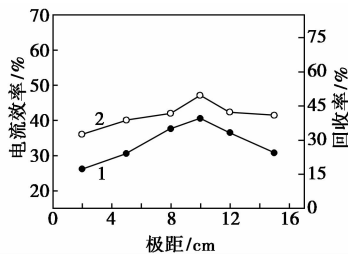


1—电流效率;2—回收率

图 5 温度对电流效率与镍回收率的影响

2.5 极距的影响

电极极距对镍回收效果的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,在电流密度为 3.5 mA/cm^2 , 电解时间为 130 min, $\text{pH} = 4$, 温度为 50°C 条件下,当电极极距从 2 cm 增大到 15 cm 时,镍沉积电流效率和回收率均先增大后减小。当电极极距为 10 cm 时,电流效率达到最大 42%, 镍回收率达到 52%。电极极距



1—电流效率;2—回收率

图 6 极距对电流效率与镍回收率的影响

为2~8 cm时,电流密度和镍回收率随着电极间距的增大而增大;电极极距为10~16 cm时,电流密度和镍回收率随着电极极距的增大而逐渐下降,极距过大,则电解时间长,耗电量大。故选择电极极距为10 cm较宜。

2.6 搅拌的影响

在电流密度为3.5 mA/cm²,电解时间为130 min,pH=4,温度为50℃条件下,考察搅拌和无搅拌2种条件对电流效率和镍回收率的影响,结果如表1所示。由表1可以看出,搅拌使电流效率和镍回收率均有所提高,其中电流效率提高约8%,镍回收率提高约6%。这是由于随着电解进行,镍离子不断在阴极还原而沉积,阴极表面附近溶液内的镍离子浓度不断降低,当阴极表面周围的镍离子不能及时补给时,阴极表面就形成一层镍离子浓度极低的扩散层,导致氢离子放电而逸出氢气,使得电流效率和镍回收率下降。由此可见,搅拌可促进离子间传质与对流,促进溶液有效混合,削弱扩散层厚度,从而较大程度减小浓差极化对电沉积过程的影响,有效地提高电沉积反应速率^[19]。

表1 搅拌与未搅拌对比

实验条件	电流效率/%	镍回收率/%
搅拌	42.7	52.6
未搅拌	34.9	46.3

3 结论

(1)采用电沉积法回收络合-超滤中的含镍浓缩液,当电流密度、电解时间增加时,电流效率随之下降,而镍回收率增大;当pH、极距增大时,电流效率和镍回收率均先增大后减小;温度升高和低速搅拌均可提高电流密度与镍回收率。

(2)在电流密度为3.5 mA/cm²,pH为4,电解时间130 min,温度为50℃,极距为10 cm,加入低速搅拌等最优条件下,电流效率可达42%,镍回收率最高可达52%。

参考文献

[1] Cotman M, Zagorc-Koncan J, Droic A. Study of impacts of treated wastewater to the Krka river, Slovenia[J]. Water Science & Technology, 2001, 44(6): 47-54.

[2] Vieira M G A, Neto A F A, Gimenes M L, et al. Removal of nickel on Bofebentonite calcined clay in porous bed[J]. Journal of Hazard-

ous Materials, 2009, 176(1/2/3): 109-118.

- [3] 张传雷,孙南南,谢实涛,等. 重金属废水处理技术和资源化概述[J]. 现代化工, 2014, 34(04): 38-41.
- [4] 聂发辉,刘荣荣,张慧敏,等. 工业废水中镍的去除与回收技术及相关研究进展[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 7-15.
- [5] 赵国鹏,张招贤. 绿色环保型技术-电解法处理生活污水和工业废水(一)[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(1): 37-42.
- [6] Grimshaw P, Calo J M, Hradil G. Cyclic electrowinning/precipitation (CEP) system for the removal of heavy metal mixtures from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175(1): 103-109.
- [7] Tonini G A, Ruotolo L A M. Heavy metal removal from simulated wastewater using electrochemical technology: Optimization of copper electrodeposition in a membraneless fluidized bed electrode [J]. Clean Technologies & Environmental Policy, 2016: 1-13.
- [8] Chuan Kun Liu, Chi Wang Li. Simultaneous recovery of copper and surfactant by an electrolytic process from synthetic solution prepared to simulate a concentrate waste stream of a micellar enhanced ultrafiltration process [J]. Desalination, 2004, 169(2): 185-192.
- [9] Juang R S, Wang S W. Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions [J]. Water Research, 2000, 34(12): 3179-3185.
- [10] Lanza M R V, Bertazzoli R. Removal of Zn(II) from chloride medium using a porous electrode: Current penetration within the cathode [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(1): 61-70.
- [11] 陈丹,于义忠,朱化军,等. 从铜氨废液中回收铜[J]. 化工环保, 2008, 28(2): 158-161.
- [12] 张永锋,许振良. 络合-超滤过程中电沉积回收重金属研究[J]. 化学工程, 2005, 33(1): 48-51.
- [13] 李艳静,苏赛赛,岳秀萍,等. 电沉积处理电解锌漂洗废水的实验研究[J]. 环境工程学报, 2012, 06(2): 429-434.
- [14] 王刚,徐晓军,杨津津,等. 电解-强化微电解耦合处理含铜废水[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 2936-2941.
- [15] Zhu L, Wang J, Xiong Z, et al. Recovery of nickel by electrolytic method from electroplating wastewater [C]//International Conference on Material. Mechanical and Manufacturing Engineering, 2015.
- [16] 张永锋,许振良. 络合-超滤-电解集成过程处理重金属工业废水II电沉积回收重金属[J]. 化学世界, 2002(S1): 182-184.
- [17] Kumar K A, Kalaighan G P, Muralidharan V S. Enhanced corrosion resistance of Ni-W alloy with inclusion of TiN nanoparticles by electrodeposition method [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2013, 91(4): 202-206.
- [18] 周海飞,祝祜伟,钱渊亥,等. 温度对Ni-金刚石复合电沉积电化学行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2229-2234.
- [19] 苏赛赛,李艳静,岳秀萍,等. 电沉积法处理电解锌漂洗废水的动力学研究[J]. 环境工程, 2011, 29(S1): 29-31. ■