

回收电镀含锌废水及其应用于富锌涂料

刘存海,王凡*,范娇娇

(陕西科技大学化学与化工学院,陕西西安710000)

摘要:采用离子交换法纯化电镀锌废水得到高纯锌粒,利用热喷涂球磨法制备超细锌粉,纯度>98%,粒度<1 μm。将正硅酸乙酯(TEOS)水解液与锌粉浆按质量比为2:3配制成双组分富锌涂料并涂覆于Sa=2.5级的钢板上,干燥后测定涂层性能指标:涂层渗水量为1.2 g,盐雾侵蚀面积比例为4.1%,附着力为2~3级,涂层厚度为20~25 μm,柔韧性为0.7 mm,涂层电阻<350 Ω。

关键词:电镀废水;锌;离子交换法;双组分富锌涂料

中图分类号:O614

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0077-04

Recycling zinc from electric galvanized wastewater and its application in zinc-rich coating

LIU Cun-hai, WANG Fan*, FAN Jiao-jiao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710000, China)

Abstract: High-purity of zinc grains is obtained from electric galvanized wastewater by ion-exchange method. The ultrafine zinc powder with purity over 98% and particle size less than 1 μm is prepared by thermal spraying method. A two-component zinc-rich coating is prepared by using 2:3 mass ratio of the hydrolysate of tetraethyl orthosilicate(TEOS) and the liquid of zinc powder, which is subsequently coated on steel plate (Sa = 2.5 level). The performances of the resulting coating films are shown as follows: 1.2 g of water seepage, 4.1% of the erosion area by salt mist, 2-3 level of adhesion, 20-25 μm of thickness, 0.7 mm of flexibility and less than 350 Ω of resistance.

Key words: electric galvanized wastewater; zinc; ion-exchange method; two-component of zinc-rich coating

电镀锌是电镀行业中应用范围极为广泛的一个镀种。在电镀锌的工业生产过程中,我国每年都会排放数以万吨计的含锌废水^[1-2]。含锌废水的不达标排放不仅对环境水体水质造成严重污染,而且伴随着大量锌资源的流失^[3]。

Zn²⁺具有显著地两性,锌在酸性介质中以离子形式存在,当pH逐渐升高时,Zn(OH)₂沉淀会析出。若pH>11时,Zn(OH)₂沉淀会被溶解生成[Zn(OH)₃]⁻和[Zn(OH)₄]²⁻,因而工业上传统的中和沉淀法回收利用锌的效率较低^[4-5]。国内外的研究学者认为,离子交换法回收锌是处理含锌废水的一种有效方法^[6-7],笔者通过离子交换法联合热喷涂球磨法^[8],将电镀废水中的锌回收并制成锌粉,达到了锌资源再生循环利用的环保高标准。电镀锌废水具体水质成分如表1所示。

表1 电镀锌废水的水质指标 (g·L⁻¹)

类别	Zn ²⁺ 质量浓度	pH	Fe ³⁺ 质量浓度	Ni ²⁺ 质量浓度	SO ₄ ²⁻ 质量浓度
指标	<12	2.5~4	<8	<0.2	≤300

近年来,我国的钢产量已经跃居世界第1位,并且仍以每年300万t的速度增长。为了保证钢材的性能在长时间内不受损害,势必加大涂料的生产与防腐蚀应用。富锌涂料以其耐久性好、拥有自修复功能等优点而广泛应用于钢材的涂覆,是一种极具利用价值和发展前景的涂料^[9-11]。笔者在回收电镀废水中的锌并制成超细锌粉的基础上合成的富锌涂料具有干燥快、附着力强、耐腐蚀时间长等优点,可以作为预涂底漆应用于钢材的保护。

1 实验部分

1.1 主要实验材料和仪器

电镀锌废水,陕西省华辉彩钢板有限公司生产;p204[二(2-乙基己基)磷酸],开封东大科技有限公司试剂厂生产;201×7型阴离子交换树脂,廊坊思创化工有限公司生产;氯化锌,天津市泰兴试剂厂生产;氯化铵,天津市福晨试剂有限公司生产;正硅酸乙酯,北京市通广化学试剂厂生产。

紫外可见分光光度仪,德国PE公司生产;pHs-

收稿日期:2014-06-22

作者简介:刘存海(1955-),男,学士,副教授,研究方向为环境化学与水处理工程、分析化学,592033418@qq.com;王凡(1989-),男,硕士生,通讯联系人,965727691@qq.com。

3C 精密 pH 计,上海精科仪器厂生产;LS 13 型激光粒度分析仪,美国贝克曼库尔特有限公司生产;TH-8502 型附着力测试仪,苏州拓博机械设备有限公司生产;涂层柔韧性测定仪,天津三思试验仪器制造有限公司生产;LND-2 型涂料黏度计,上海森地科学仪器设备有限公司生产;DR-360 型涂镀层测厚仪,东儒电子科技有限公司生产;GLM 滚轮球磨机,西安精大设备有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 离子交换柱的制备

将 201 × 7 型阴离子交换树脂在 2% 的稀 HCl 溶液中浸泡 24 h,之后用超纯水洗脱树脂至中性,采用湿法装柱(柱高 80 cm,柱直径 2.0 cm)。用 pH = 5.6 的 NH₄Cl 溶液饱和离子交换柱,至流出液 pH = 5.6 时为止。

1.2.2 回收电镀废水的锌

用 0.01 mol/L 的 HCl 溶液调节电镀废水 pH = 5.6,陈化 2 h 减压抽滤后用 p204[二(2-乙基己基)磷酸]萃取出电镀废水中的 Fe³⁺(6NHCl 溶液可以反萃取出 Fe³⁺),分离后得到 Zn²⁺原液。

向 Zn²⁺原液中加入 NH₄Cl 至溶液 c(NH₄Cl) = 2 mol/L,15 min 后以 10 mL/min 的流速将 Zn²⁺原液流入离子交换柱中,吸附结束后用 0.02 mol/L HCl 淋洗出 Zn²⁺,得到纯化 Zn²⁺溶液。

利用阳离子交换膜处理纯化 Zn²⁺溶液得到高纯 Zn²⁺溶液,试验装置如图 1 所示。给体池中输入纯化 Zn²⁺溶液,受体池中输入浓度低于纯化 Zn²⁺溶液浓度的 ZnCl₂溶液。池中溶液采用电动搅拌桨搅动,蠕动泵输入溶液。根据唐南渗透理论,受体池中的 Zn²⁺与给体池中的 Zn²⁺活度比始终不平衡,给体池中的 Zn²⁺在膜两侧,受体池 Zn²⁺与给体池 Zn²⁺的活度比差驱动下透过阳离子交换膜进入受体池。为了加快 Zn²⁺的渗透,需向阳离子交换膜施加 50 V 的电压,从而达到快速渗透 Zn²⁺,得到高纯 Zn²⁺溶液的效果。高纯 Zn²⁺溶液浓缩结晶后生成锌粒,纯度高于 98%。

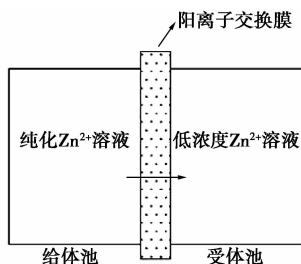


图 1 阳离子交换膜的实验装置

1.2.3 热喷涂球磨法制备超细锌粉

采用氧炔焰将锌粒熔融,喷涂产物用装有纯水的的不锈钢桶收集,经过真空干燥后得到粒度 < 80 μm 的锌粉末。锌粉末经过球磨机研磨后粒度 < 1 μm。

1.2.4 双组份富锌涂料的制备

(1) 正硅酸乙酯水解液的制备

在三口瓶中依次加入 10.0 g 正硅酸乙酯、30.00 mL 混合溶剂[V(甲醇):V(乙二醇醚醋酸酯):V(醋酸乙酯) = 3:1:2],搅拌升温至 60℃ 时,缓慢滴加 pH = 1.5 的 HCl 溶液 12.0 mL。滴加过程中升温恒定至 70℃,HCl 溶液滴加完毕后保温 0.5 h。用吗喹法测定终点并计算出正硅酸乙酯水解度为 20% ~ 40% 时出料,并于真空条件下存放。

(2) 锌粉浆的制备及双组份富锌涂料的使用

将 2.00 g 超细锌粉放入研钵中,依次加入 2.5 mL 乙醇、1.0 mL 乙二醇醚醋酸酯、0.5 mL 聚乙烯醇缩丁醛、0.1 ~ 0.2 mL 聚氨酯缔合增稠剂,研磨 0.5 h 至浆液均匀。为了防止锌粉浆沉淀,还需加入少量活性二氧化硅。

双组份富锌涂料使用时,按照 m(正硅酸乙酯水解液):m(锌粉浆) = 2:3 喷涂到喷砂处理后 Sa = 2.5 级的钢板上,涂层厚度为 25 μm,在室温条件下干燥 3 h 后成膜。

1.3 主要的分析及检测方法

(1) 采用双硫脲比色法对回收的高纯 Zn²⁺溶液浓度进行测定。超细锌粉纯度的计算公式如下:

超细锌粉的纯度 =

$$(\text{锌粉中氯化锌的质量} / \text{锌粉的总质量}) \times 100\% \quad (1)$$

将称量过的超细锌粉溶解在浓 HCl 中,利用双硫脲比色法测定 Zn²⁺浓度,进而推算出氯化锌的质量,根据式(1)计算出超细锌粉的纯度。

(2) 采用激光粒度分析仪测定超细锌粉的粒径。

(3) 采用 GB/T 5210—1985(拉开法)进行涂层的附着力测定;采用 GB/T 1735—1979 进行涂层的柔韧性测定;采用 GB/T 50344—2044(钢结构检测技术标准)进行涂层厚度测定。

2 结果与讨论

2.1 Zn²⁺、Ni²⁺在阴离子交换柱上的分离行为

NH₄Cl 提供 Cl⁻与 Zn²⁺、Ni²⁺形成阴配离子,使其吸附于阴离子交换树脂上。含 2 mol/L Cl⁻的预处理过的溶液流经阴离子交换柱时锌配合物被吸

附,碱金属、碱土金属、稀土元素、铝、锰、钛等元素不与此浓度 Cl^- 形成稳定配离子, Ni^{2+} 需在较高 Cl^- 浓度时方可形成配离子,当 Cl^- 浓度为 8 mol/L 时, Ni^{2+} 与 Cl^- 的阴配位最稳定,因而 Ni^{2+} 也与其他杂离子一同从柱上流过。大量的研究表明,在较低 Cl^- 浓度下, Zn^{2+} 与 Cl^- 形成稳定阴配离子而被阴离子树脂吸附。因此,采用阴离子交换树脂并控制一定的 Cl^- 浓度,可将 Zn^{2+} 与 Ni^{2+} 等其他杂离子高效分离。

阴离子交换树脂处理后的流出液经原子吸收分光光度法检测,98.37%的 Ni^{2+} 不被树脂吸附而流出,仅有1.86%的 Zn^{2+} 随 Ni^{2+} 一起流出。

2.2 阳离子交换膜的选择性和去除率

纯化 Zn^{2+} 溶液中含有微量的 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 。为了考察所选择的阳离子交换膜的选择性,分别以 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 单独存在于溶液中时进行离子交换试验,去除率依次为92%、86%、83% (去除率以给体液5个水样的金属离子浓度平均值除以纯化 Zn^{2+} 溶液中该金属离子浓度),3种金属离子的去除率随时间的变化曲线如图2所示。

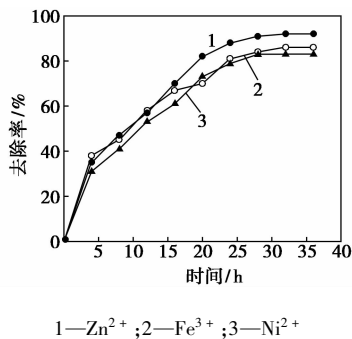


图2 3种金属离子的去除率与时间的关系曲线

由图2可知, Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 3种相同浓度离子单独存在时,去除率依次降低。这是由于Zn、Fe、Ni的原子半径差别不大,分别为0.133、0.129、0.132 nm,但 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 以水化离子形态存在时所带水分子数却不相同,分别带水分子数6、8、8,故水化锌离子半径最小。对于扩散中的离子而言,水化离子半径越小,扩散速度越快。阳离子交换膜对金属离子的去除能力随其在溶液中的水化离子半径的减小而增加,因而离子交换膜对 Zn^{2+} 的去除能力最强。

选择性是离子交换膜对不同同性离子亲和力强弱的反映。室温下,低浓度离子的水溶液中,多价离子比单价离子优先交换到膜上,而膜对多价离子的选择性随原子序数的增加而增加。Zn的原子序数

大于Ni,阳离子交换膜对 Zn^{2+} 的选择性大于 Ni^{2+} 。又由于 Zn^{2+} 与阳离子交换膜固定基团的结合能力强于 Fe^{3+} ,因而阳离子交换膜对 Zn^{2+} 的选择性去除能力强于 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 。

2.3 双组分富锌涂料涂层的性能检测

2.3.1 涂层渗水量的测试结果

抗渗透性能表征涂层对侵蚀粒子的阻挡作用,是衡量涂层防腐质量的一个重要指标^[12]。水是最常见的侵蚀粒子,测试涂层的渗水量是一项具有实际参考价值的工作。本试验中,涂层厚度为 $25 \mu\text{m}$,渗水量随试验时间的变化关系如图3所示。

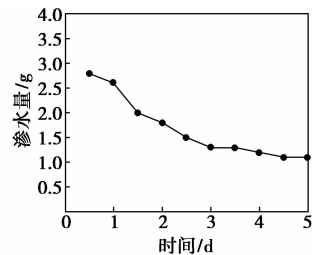


图3 涂层渗水量与时间的关系

由图3可知,涂层的渗水量逐渐减少,至第5d时基本稳定不变。涂层的抗水渗透性能是因为超细锌粉在涂膜中不仅是简单的叠加排列,而且锌粉粒子之间具有一定的流动性,从而大大延长了水汽向基底金属层扩散的距离,增加了渗透时间。

2.3.2 涂层耐盐雾性能的测试结果

耐盐雾试验是检测涂层防护性能的通用手段,是对涂层质量评价的手段^[13]。试验结果表明,经弱酸性盐雾侵蚀后,涂层附着力缓慢降低,表面的白色腐蚀产物逐渐增多(主要是由于锌粉与氯化钠、潮湿的水汽等作用,生成了碱式氧化锌、氯化锌等物质)。涂层盐雾试验结果如图4所示。

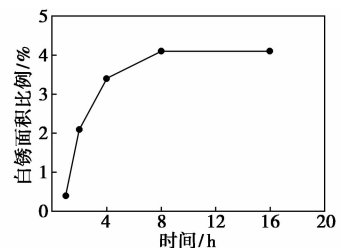


图4 侵蚀面积与时间的关系曲线

从图4可知,试验配制的双组分锌粉涂膜16d后,仅有4.1%的钢材面积受到锈蚀,出现白锈,且锈蚀部位不再增大腐蚀面积。这说明涂料具有良好的耐腐蚀性,同时也说明了涂膜具有良好的自修复性能。

2.3.3 双组分富锌涂料涂层其他的性能指标

对双组分涂料涂层的其他性能指标进行了测定,如表 2 所示。

表 2 双组分富锌涂料的性能指标

类别	指标	检验方法
附着力/级	2~3	GB 1720—1979
黏度/s	18~22	GB 1723—1979
电阻/ Ω	<350	电表测定
柔韧性/mm	0.7	GB 1735—1979
涂膜厚度/ μm	20~25	涂镀层测厚仪
干燥时间(室温)/h	3	GB 1728—1979

从表 2 可知,试验配制的双组分富锌涂料的附着力、柔韧性、涂膜厚度、干燥时间等均能达到我国使用的富锌涂料标准 HG/T 3668—2000,说明富锌涂料能达到良好的性能指标,是一种具有应用价值的防腐涂料。

3 结论

(1)将预处理后的 Zn^{2+} 原液调节 $\text{pH} = 5.6$, $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2 \text{ mol/L}$,先通过阴离子交换柱得到纯化 Zn^{2+} 溶液,再通过阳离子交换膜得到高纯 Zn^{2+} 溶液,浓缩结晶后形成锌粒。利用热喷涂球磨法将锌粒超细化,得到纯度 $>98\%$ 、粒度 $<1 \mu\text{m}$ 的锌粉。

(2)按 m (正硅酸乙酯水解液): m (锌粉浆) = 2:3配制的涂料喷涂到喷砂处理后 $Sa = 2.5$ 级的钢板上,干燥后经过性能测试,各项性能指标达标。

由于试验立足于再生锌资源和环保的基础上,

配制出的双组分富锌涂料具有优异的防腐性能、物理力学性能等性能,可作为建筑钢材的防腐底漆,并可在其他领域中获得防腐应用,是一种极具工业价值并拥有良好发展前景的富锌涂料。

参考文献

- [1] 秦海燕,张立娟,孙家寿. 铁交联累托石处理工业镀锌废水试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(11):35-38.
- [2] 张鹤鸣. 宝钢冷轧电镀废水处理[J]. 工业用水与废水,2000,31(3):25-27.
- [3] 马超,成应向,王强强. 高聚复配絮凝沉淀技术处理湿法炼锌废水中试应用研究[J]. 水处理技术,2012,38(6):82-85.
- [4] 熊道文,王合德,刘利军. 电絮凝法用于重金属废水处理研究进展[J]. 环境工程,2013,31:61-64.
- [5] 李辰,呼世斌,李天枢. 工业氧化锌炼锌废水的处理工艺[J]. 西北农业学报,2013,22(6):197-202.
- [6] 黄艳,尚宇,周健,等. 离子交换树脂在工业废水处理中的研究进展[J]. 煤炭与化工,2014,37(1):48-50.
- [7] 刘祥,李臻. 膜分离工艺在重金属废水处理中的研究现状[J]. 四川化工,2013,16(4):16-19.
- [8] 冯拉俊,刘毅辉. 热喷涂球磨法制备超细铜锌粉[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(4):527-530.
- [9] Maximilian von Mildenstein, Woffenbuttel. Zinc Powder-Silicate Paint having a long pot life;US,3551773[P]. 2001-05-20.
- [10] Xu M D, Wu C W, Lin W A, et al. A preparation and characterization of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVAc}$ composite material[J]. Journal of Anhui University of Technology and Science,2005,20(4):5-7.
- [11] Beecroft L L, Ober C K. Nanocomposite materials for optical application[J]. Chemistry of Materials,1997,9:1302-1317.
- [12] 娄西中. 有机和无机富锌涂料的性能表征[J]. 现代涂料与涂装,2010,13(12):24-28.
- [13] 王春艳,朱传方,龙光斗,等. 水性环氧聚氨酯富锌涂料的防腐性能研究[J]. 材料保护,2006,39(12):16-19. ■

中石油与索拉公司签署售后合作协议

2014年12月2日,中国石油天然气集团公司与索拉透平国际公司在北京签署售后产品和服务框架采购协议。这是中国石油集团与国外公司签署的首个关于售后产品和服务的采购合作协议,对于推进全生命周期采购、实现双方互利共赢具有重要意义。

索拉公司是中国石油最有价值的合作伙伴之一,目前中国石油各业务领域、各成员企业使用索拉公司设备超过百余台。这次协议的签署,标志双方合作迈入质的提升阶段,将促进双方更有效沟通,对于提升双方的创

新和竞争能力具有重要意义。希望今后双方能共同推动合作领域不断拓展、合作水平不断提升,通过整合资源、集成能力,为社会创造更多的价值。

索拉公司系美国卡特彼勒公司的全资子公司。卡特彼勒公司是建筑机械、矿用设备、柴油和天然气发动机以及工业燃气轮机等领域的全球领先企业。索拉公司生产的工业燃气轮机和离心式压缩机,广泛应用于油气生产、原油泵送和气体传输等领域。(张力)