

# 过冷水动态制冰冷冻法处理酸铜电镀废水研究

陈 栋<sup>1,2</sup>, 张朝升<sup>1</sup>, 荣宏伟<sup>1</sup>, 苟思宇<sup>1</sup>

(1. 广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州为后代环保科技有限公司, 广东 广州 510800)

**摘 要:** 电镀中常用的酸铜工艺的水洗废水为强酸性, pH 值超过了反渗透膜允许的范围, 无法应用反渗透法进行浓缩回用于电镀槽。为此, 采用全新的过冷水动态制冰技术, 对酸铜工艺电镀水洗废水进行冷冻法处理。结果表明, 一次冻结结晶冰融水的溶质去除率超过 90%, 可满足一级水洗槽补充水洗水的要求; 二次冷冻浓缩液达到电镀槽电镀液浓度的 80%, 可回用于电镀槽补充电镀液。

**关键词:** 过冷水; 动态制冰冷冻法; 酸铜电镀废水

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0097-06

## Treatment of Copper Acid Electroplating Wastewater by Supercooled Water Dynamic Freezing Process

CHEN Dong<sup>1,2</sup>, ZHANG Chao-sheng<sup>1</sup>, RONG Hong-wei<sup>1</sup>, GOU Si-yu<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. For Posterity Environmental Technology Co. Ltd., Guangzhou 510800, China)

**Abstract:** The washing wastewater of copper acid process commonly used in electroplating is strongly acidic, and the pH value exceeds the permissible range of reverse osmosis membrane, so it is impossible to concentrate the wastewater by reverse osmosis and reuse it in electroplating bath. A new supercooled water dynamic freezing process was used to treat the electroplating washing wastewater of copper acid process. The solute removal rate of the melting water of primary freezing crystalline ice exceeded 90%, which could meet the requirement of supplementary washing water of primary washing tank. The concentrated solution reached 80% of the concentration of electroplating bath after secondary freezing, which could be returned to the electroplating bath to replenish the electroplating solution.

**Key words:** supercooled water; dynamic freezing method; copper acid electroplating wastewater

电镀废水处理的发展趋势是清洁生产<sup>[1]</sup>, 将污染物资源化利用。现行电镀废水处理中, 反渗透法用于含镍电镀废水的处理已应用于实际生产, 将电镀镍水洗废水浓缩回用于电镀槽取得了较好的经济

效益。但对于其他电镀工艺, 没有大规模应用反渗透法的报道。因为反渗透膜对进水水质的要求较高, 允许的 pH 值范围为 2~11<sup>[2-3]</sup>。常用的电镀工艺中, 酸铜工艺电镀水洗废水的 pH 值 < 2, 为强酸



缝隙残留的废水,将过冷水动态制冰法产生的冰晶放入滤袋中,利用离心作用脱水 2 min。离心脱水机的额定输入功率为 200 W,转速为 820 r/min。

### 1.3 分析项目及方法

$\text{Cu}^{2+}$  采用火焰原子吸收分光光度计测定,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  采用 ICS - Aquion 离子色谱仪测定。

### 1.4 试验用水

试验用水来自广东省四会市龙甫电镀工业园电镀厂,其中电镀液取自酸铜工艺电镀槽,电镀水洗废水取自酸铜工艺各级水洗槽。具体水质:电镀槽电镀液的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  分别为 48 724、171 086、1 996 mg/L;一级水洗槽废水的相应指标分别为 2 374、8 097、142 mg/L;二级水洗槽废水的相应指标分别为 304、3 050、191 mg/L;三级水洗槽废水的相应指标分别为 31、307、17 mg/L。酸铜电镀液的理论配方: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为 200 g/L,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为 70 g/L,  $\text{NaCl}$  为 0.08 g/L。可见,电镀水洗过程实际是对镀件附着带出电镀液的逐步稀释,实际的酸铜电镀液中  $\text{NaCl}$  含量比理论配方中的  $\text{NaCl}$  含量大很多(超过 10 倍),电镀液中  $\text{NaCl}$  含量允许的浮动范围很宽。试验中模拟的酸铜电镀水洗废水采用纯度为 99.9% 的五水硫酸铜、硫酸、纯水配制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 冷冻温度与冰晶杂质去除率的关系

采用可调温冷冻冰柜进行渐进式静态冷冻试验,研究冷冻温度与  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的关系。将浓度分别为 2、10、20 g/L 的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液在 -5、-10、-15、-20 °C 的恒温条件下进行冷冻,冰冻率均为 70%。将冻结的冰取出融解,分析  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的变化,结果如图 3 所示。可知,冷冻温度越高,  $\text{Cu}^{2+}$  去除率越高。分析认为,在溶液达到结晶温度(刚好低于过冷度)时,开始形成小冰核,然后小冰核生长出枝状冰晶,枝状冰晶再逐渐形成整体的冰核,从而形成整体的大冰核。这些冰核和枝状冰晶都是纯水结晶固体,生长过程自动将杂质排出液体。温度越低,枝状冰晶生长越快,枝状冰晶生长过多就形成了网状冰晶,将杂质裹挟在里面,形成了一个包含杂质的液体小盐包,从而降低了  $\text{Cu}^{2+}$  去除率。同时,冰晶的尺寸越小,枝状冰晶就越少,裹挟的盐包就越少,冰晶就越纯。酸铜电镀工艺水洗废水中  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  浓度为 10 和 20 g/L 比较常见,采用渐进式静态冷冻法处理,  $\text{Cu}^{2+}$  去除率最高只能分别

达到 56% 和 51%。可以推断,在 0 °C 以下,成冰温度离 0 °C 越近,形成的冰晶就会越纯。过冷水动态制冰冷冻法因为不需要低于过冷度成冰,成冰温度高,形成的冰晶具有更高的纯度。

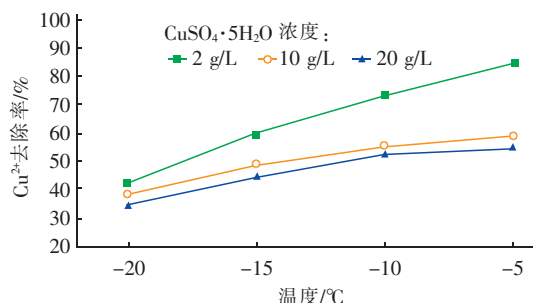


图 3 冷冻温度与  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的关系

Fig. 3 Relationship between freezing temperature and  $\text{Cu}^{2+}$  removal rate

### 2.2 冰晶尺寸与冰晶杂质去除率的关系

研究冰晶尺寸与冰晶杂质去除率的关系需要进行大量反复试验,若采用模拟酸铜电镀水洗废水进行试验则成本太高,而且对人体的毒害较大,因此采用  $\text{NaCl}$  水溶液进行试验。取 100 L 浓度约为 1% 的  $\text{NaCl}$  水溶液,利用过冷水动态制冰设备控制成冰温度,在 -3.5 ~ -1 °C 范围内设置 5 个温度,分别形成冰浆状、冰粉状、冰絮状、小冰片、大冰片 5 种不同形状的冰。另外,利用保温烧杯,采用渐进式静态冷冻法,在 -5.5 °C 的温度下冷冻 100 mL 浓度约为 1% 的  $\text{NaCl}$  水溶液 6 h,形成整体式冰块,如图 4 所示。6 种成冰的冰冻率均为 70%,测量冰融水和原水中  $\text{Cl}^-$  的变化。

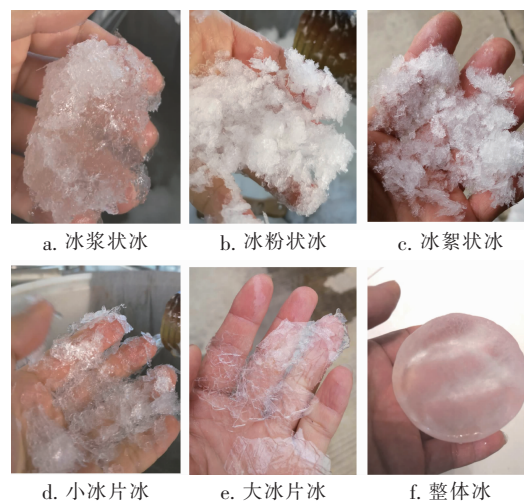


图 4 不同尺寸的冰

Fig. 4 Different sizes of ice



表1为不同形状的冰对 $\text{Cl}^-$ 的去除效果。可以看出,过冷水动态制冰法形成的冰粉状冰、冰絮状冰、小冰片冰、大冰片冰对 $\text{Cl}^-$ 的去除率相差不大,在74.96%~81.81%之间。其中冰絮状冰对 $\text{Cl}^-$ 的去除率最高,其次是冰粉状冰。随着成冰温度的降低,制冰能耗会越来越高。冰晶颗粒越大,冰融解速度会越慢,处理耗时就越长。综合考虑冰融水对溶质的去除率、制冰能耗、融冰时间等,成冰温度控制

在形成冰絮状冰和冰粉状冰最佳。这里要特别说明的是,大量冰冻试验显示,对于不同溶质化合物和不同浓度,形成冰粉状冰和冰絮状冰的温度是不同的,进行水处理时需要实测确定。冰浆状冰的成冰温度最高,形成的冰晶最小,理论上冰晶应该最纯,但是结果显示对 $\text{Cl}^-$ 的去除率最低。分析认为,这是由于冰浆状冰的冰晶颗粒太小,冰水分离困难,含水率太高导致的。

表1 不同形状的冰对 $\text{Cl}^-$ 的去除率Tab.1 Removal rate of  $\text{Cl}^-$  by different shapes of ice

项 目	成冰温度/ $^{\circ}\text{C}$	冰形态描述	冰融水 $\text{Cl}^-$ 含量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Cl}^-$ 去除率/%
冰浆状冰	-1	含水率约为50%的冰水混合物	3 840	40.41
冰粉状冰	-1.5	1~2 mm的细小冰颗粒	1 256	78.50
冰絮状冰	-2	长为4~8 mm、厚为1~2 mm的小冰条	1 062	81.81
小冰片冰	-2.5	长宽约为10 mm、厚为1~2 mm的小冰片	1 355	76.79
大冰片冰	-3.5	长宽约为50 mm、厚为1~2 mm的大冰片	1 462	74.96
整体冰	-4.5	在烧杯上部形成一个完整冰块	2 189	62.52

注: 原水 $\text{Cl}^-$ 含量为5 840 mg/L。

## 2.3 冷冻浓缩后各溶质组分比例变化

为验证电镀水洗废水冷冻浓缩后,各溶质组分比是否与电镀液相近,对酸铜一级水洗槽废水进行了过冷水动态制冰冷冻试验,冰冻率为70%,结果如表2所示。可以看出,未冰冻部分,30%原废水体积的浓缩水中, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量的比例基本没发生

变化。 $\text{Cl}^-$ 含量的比例明显增加,这是因为溶质的量越少,冰融水中的溶质去除率会越高。但相比 $\text{CuSO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{NaCl}$ 在电镀液中的含量很低, $\text{NaCl}$ 的增加量并不会影响电镀效果。由此可见,电镀水洗废水浓缩到与电镀液接近的浓度即可直接回用于电镀槽。

表2 酸铜一级水洗槽废水冰冻试验结果

Tab.2 Ice-cold experiment result of copper acid primary washing tank wastewater

项 目	$\text{Cu}^{2+}$ 浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{SO}_4^{2-}$ 浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Cl}^-$ 浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Cu}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^-$
一级水洗槽废水	2.374	8.097	0.142	1 : 3.411 : 0.060
冰冻浓缩水	7.359	24.291	0.650	1 : 3.301 : 0.088

## 2.4 两次冷冻处理结果

分别量取 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度约为1、2、5 g/L(一级水洗废水的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为1~5 g/L)的硫酸铜+硫酸溶液各100 L,进行过冷水动态制冰冷冻试验,冰冻率为70%,测量原水、浓缩水、冰融水的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度。试验结果表明,当原水的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为1.122、2.103、4.899 g/L时,浓缩水的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度分别为3.489、6.550、14.846 g/L,而冰融水的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度分别为0.073、0.170、0.475 g/L,冰融水中 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率分别为93.5%、91.95%、90.3%。可见,对于酸铜电镀工艺的一级水洗废水常规浓度情况,采用过冷水动态制冰冷冻法的硫酸铜去除率均可达到90%以上。

根据上述试验结果,设定第一级水洗槽洗水的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为4.899 g/L(约为实际电镀槽 $\text{Cu}^{2+}$ 浓

度的10%),将100 L溶液排入冷冻处理设备。对水洗废水经第1次过冷水动态制冰冷冻处理后,产生淡水70 L,对 $\text{Cu}^{2+}$ 的去除率为90.3%。淡水中 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度小于第一级水洗槽洗水浓度的10%,可回用到第一级水洗槽补充新鲜水。电镀水洗废水经第1次冷冻处理后,同时产生30 L的浓缩电镀废水, $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为14.846 g/L。

对浓缩电镀废水进行第2次冷冻,配制100 L与 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为14.846 g/L接近的硫酸铜+硫酸溶液,进行过冷水动态制冰冷冻试验,冰冻率为70%。试验结果表明,当配制的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为15.107 g/L时,浓缩水的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为39.656 g/L,冰融水的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为2.855 g/L,冰融水中 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率为81.1%。

可见,对第1次冷冻法处理产生的30 L浓缩电镀废水进行第2次冷冻处理后,产生20 L冰融水,为原电镀废水体积的20%,污染量为原废水的11.7%。将此部分废水排放,送入园区电镀废水处理站。经第2次冷冻处理后,同时产生10 L高浓缩电镀废水,体积为原电镀废水的10%, $\text{Cu}^{2+}$ 浓度达到实际电镀槽电镀液浓度的81.4%,可直接回用于电镀槽,同时补充电镀槽内因蒸发散失的淡水,以保证电镀槽中电镀液体积和浓度不变。根据上述分析,设计冷冻法电镀废水的处理流程,见图5<sup>[15]</sup>。

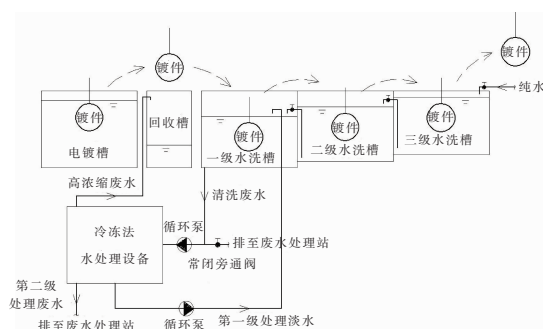


图5 冷冻法处理电镀废水流程

Fig. 5 Flow chart of freezing process for treatment of electroplating wastewater

### 3 结论

① 采用过冷水动态制冰的冷冻法可以处理强酸性酸铜电镀水洗废水,该方法比常规间接换热渐进式冷冻法有着更高的杂质去除率、更短的处理时间,能够实现小型化处理单个水洗槽废水。

② 一次冷冻处理后,产生的冰融水溶质去除率超过 90%,产水率为原废水量的 70%,可回用于一级水洗槽补充水洗水。

③ 一次冷冻处理后产生的浓缩电镀废水经二次冷冻处理后,可达到电镀槽电镀液浓度的 80%,且溶质组分比与电镀液基本相同,可回用于电镀槽补充电镀液。

④ 本研究中仍有 20% 废水的污染量为原废水的 11.7%, 需要采用其他方式进行处理。

### 参考文献:

- [1] 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.

Wang Wenxing. Advances and trends of treatment techniques for electroplating wastewater[J]. Plating &

Finishing, 2011, 33(5):42–46 (in Chinese).

- [ 2 ] 潘斯源. 反渗透复合膜中质子传输及其对其他离子传输的影响研究[ D ]. 杭州:浙江工业大学,2011.  
Pan Siyuan. The Studies of Proton Transfer and Its Effects on Other Ion Transport in Reverse Osmosis Composite Membrane [ D ]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology,2011(in Chinese).
- [ 3 ] Hoang T,Stevens G,Kentish S. The effect of feed pH on the performance of a reverse osmosis membrane [ J ]. Desalination,2010,261 (1/2) :99 – 103.
- [ 4 ] 姜玉娟,陈志强. 电镀废水处理技术的研究进展[ J ]. 环境科学与管理,2015.40(3) :45 – 48.

Jiang Yujuan, Chen Zhiqiang. Research development of electroplating wastewater treatment [ J ]. Environmental Science and Management, 2015, 40 ( 3 ) : 45 - 48 ( in Chinese ).

- [5] 张莹,张超杰,周琪. 冷冻法废水处理技术的研究与应用[J]. 水处理技术,2013,39(7):6-10,26.

Zhang Ying, Zhang Chaojie, Zhou Qi. Research and application of freezing process in wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(7): 6-10, 26 (in Chinese).

- [ 6 ] Cao W S, Beggs C, Mujtaba I M. Theoretical approach of freeze seawater desalination on flake ice maker utilizing LNG cold energy[J]. Desalination, 2015, 355: 22–32.

- [ 7 ] Xie C G, Zhang L P, Liu Y H, *et al.* A direct contact type ice generator for seawater freezing desalination using LNG cold energy [ J ]. Desalination, 2018, 435: 293 – 300.

- [ 8 ] Khawaji A D, Kutubkhanah I K, Wie J M. Advances in seawater desalination technologies [ J ]. Desalination, 2008, 221: 47 – 69.

- [ 9 ] Mandri Y, Rich A, Mangin D, *et al.* Parametric study of the sweating step in the seawater desalination process by indirect freezing [ J ]. Desalination, 2011, 269 ( 1/3 ) : 142 – 147.

- [10] Chang J, Zuo J, Lu K J, *et al.* Freeze desalination of seawater using LNG cold energy[J]. *Water Res*, 2016, 102:282–293.

- [11] 江克忠,王玉川,胡钰,等. 冷冻法海水淡化技术进展[J]. 工业水处理,2015,35(5):15-18.

Jiang Kezhong, Wang Yuchuan, Hu Yu, *et al.* Progress in freezing method applied to desalination technology [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(5): 15–18 (in Chinese).

(下转第 108 页)