

李 春 华 编 著

离子交换法 处理电镀废水

LI ZI JIAO HUAN FA
CHU LI DIAN DU FEI SHUI

轻工业出版社

离子交换法处理电镀废水

李春华 编著

轻工业出版社

内 容 提 要

本书内容共分两大部分，第一部分介绍了离子交换法基本原理、操作方法及树脂层的阻力研究；第二部分系统地阐述了镀铬、镀镍、镀铜、镀锌、镀锡、镀金、镀银、镀钨镍合金、钝化及酸碱清洗水和其他各种老化母液的离子交换处理原理、工艺流程、运行管理及设计要点，并扼要地叙述了离子交换法与化学法、电解法、逆流清洗蒸发浓缩法、膜分离法的组合应用。最后，列举了四个工艺设计的实例。附录中还介绍了电镀废水的分析方法。

本书可供环境工程、给水排水、电化学防腐专业的工程设计人员，研究人员、大专院校师生以及从事这方面工作的管理人员参考。

离子交换法处理电镀废水

李春华 编著

*

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

北京顺义县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米1/32印张；11 插页；10 字数；281千字

1989年2月 第一版第一次印刷

印数：1—3,000 定价：7.40元

ISBN7-5019-0488-x/X·002

前 言

电镀废水的防治，是水污染控制领域中一个十分重要的内容。近年来，随着我国工业、农业、国防和科学技术现代化的逐步实现，用离子交换法处理电镀废水的科学实验和工程实践已有很大发展，许多研究、设计和生产部门研制了各种适用于电镀废水处理的新型树脂和处理设备，创造了各种符合我国国情的废水处理流程，并积累了许多宝贵的设计与管理经验，使离子交换工艺日趋完善。

一般来说，用离子交换法处理电镀废水，可以实现水的循环和金属物质的回收，具有明显的环境效益，尤其对大流量低浓度的废水，离子交换法较化学法、电解法、膜分离法、蒸发浓缩法更有其独特的优越性。

然而，离子交换技术在电镀废水处理中的应用，至今还是一门比较新的科学技术，在我国，也只有近二十年的历史。因此，系统地、完整地阐述这方面的理论与应用的书籍，国内尚不多见。为了适应环境保护事业发展的需要，笔者在教学之余，将十多年来所从事的电镀废水治理方面的科研、设计和运行管理中的一些体会，予以整理，并结合国内兄弟单位的试验总结、生产经验及部分国外资料，撰写成本书。

全书分为两大部分：一是基础理论，二是实际应用。在基础理论篇中，侧重阐明离子交换基本原理，并力求结合电镀废水的特点加以叙述。“离子交换树脂层的阻力”一章，目前尚属鲜见，因此笔者作了详细论述。实际应用篇中，系统地介绍了各种电镀废水的处理原理、工艺流程、设计及运行管理要点，并列举了四个设计实例，希望此书在内容上做到理论与应用并重。

本书在撰写过程中，先后得到涂锦葆、蔡振业、刘培哲、樊

振江、肖立人、周赓武以及《国家电镀排水设计规范编制组》负责人胡冠民同志的支持，谨此一并致谢。

限于本人水平，书中难免会存在许多错误和不当之处，敬请读者批评指正。

本书由姚锡禄同志审阅。

李春华

于北京工业大学 1986.6.

目 录

第一篇 基础理论

第一章 离子交换树脂	(1)
§ 1—1 离子交换树脂的结构与分类.....	(1)
§ 1—2 离子交换树脂的性能.....	(5)
§ 1—3 离子交换树脂的使用与保养.....	(15)
第二章 离子交换原理	(19)
§ 2—1 离子交换平衡.....	(19)
§ 2—2 离子交换动力学.....	(25)
§ 2—3 离子交换带.....	(29)
第三章 离子交换法的操作	(43)
§ 3—1 离子交换法操作分类.....	(43)
§ 3—2 离子交换柱的操作过程.....	(47)
§ 3—3 离子交换树脂的再生.....	(49)
第四章 离子交换树脂层的阻力	(56)
§ 4—1 滤层阻力公式的一般形式.....	(56)
§ 4—2 树脂层各项阻力因素的测定.....	(62)
§ 4—3 树脂层阻力公式的简化形式与检验.....	(68)

第二篇 实际应用

第五章 镀铬废水	(76)
§ 5—1 概述.....	(76)
§ 5—2 处理原理.....	(77)
§ 5—3 工艺流程.....	(81)
§ 5—4 树脂的选择与再生.....	(85)
§ 5—5 运行管理要点.....	(94)
§ 5—6 工艺设计要点.....	(99)

第六章 镍镍废水	(101)
§ 6—1 概述.....	(103)
§ 6—2 处理原理.....	(104)
§ 6—3 工艺流程.....	(105)
§ 6—4 树脂的选择与再生转型.....	(108)
§ 6—5 运行管理要点.....	(114)
§ 6—6 工艺设计要点.....	(119)
第七章 镀铜废水	(122)
§ 7—1 概述.....	(122)
§ 7—2 硫酸铜镀铜废水.....	(123)
§ 7—3 焦磷酸盐镀铜废水.....	(130)
§ 7—4 三乙醇胺镀铜废水.....	(134)
§ 7—5 氰化镀铜废水.....	(136)
第八章 镀镉废水	(146)
§ 8—1 概述.....	(146)
§ 8—2 氰化镀镉废水.....	(147)
§ 8—3 无氰镀镉废水.....	(157)
第九章 镀锌废水	(163)
§ 9—1 概述.....	(163)
§ 9—2 碱性锌酸盐镀锌废水.....	(164)
§ 9—3 钾盐镀锌废水.....	(164)
§ 9—4 主要工艺设计参数.....	(174)
第十章 贵稀金属废水	(178)
§ 10—1 镀金废水.....	(178)
§ 10—2 镀银废水.....	(183)
§ 10—3 镀钯、镍合金废水.....	(185)
第十一章 其他废水废液	(188)
§ 11—1 电镀混合废水.....	(188)
§ 11—2 钝化废水.....	(192)

§ 11—3	酸、碱废水	(196)
§ 11—4	废液净化	(200)
第十二章	离子交换法与其他处理技术的组合	(206)
§ 12—1	离子交换法与化学法组合	(206)
§ 12—2	离子交换法与电解法组合	(212)
§ 12—3	离子交换法与逆流清洗、蒸发浓缩法 组合	(219)
§ 12—4	离子交换法与膜分离法组合	(221)
第十三章	设备与材料	(224)
§ 13—1	离子交换柱	(224)
§ 13—2	再生设备	(228)
§ 13—3	管道及阀门	(236)
§ 13—4	计量仪表	(240)
§ 13—5	防腐材料	(245)
第十四章	废水处理站的工艺设计	(250)
§ 14—1	设计资料	(250)
§ 14—2	处理系统的组成	(254)
§ 14—3	处理系统的设计计算	(262)
第十五章	设计计算实例	(270)
§ 15—1	固定床工艺处理镀铬废水	(270)
§ 15—2	移动床工艺处理镀铬废水	(284)
§ 15—3	固定床工艺处理镀镍废水	(300)
§ 15—4	移动床—固定床工艺处理氰化镀铜 废水	(310)
附录 I	电镀废水的分析方法	(325)
附录 II	单位面积镀液带出量 (D) 估算表	(339)
附录 III	镀液蒸发量表	(339)
附录 IV	废水处理设备与材料产品介绍	(340)
	参考文献	(342)

第一篇 基础理论

第一章 离子交换树脂

§ 1—1 离子交换树脂的结构与分类

离子交换树脂是一种不溶于水、酸和碱的高分子电解质。它是由交联结构的高分子骨架（称母体）与能离解的交换基团两个基本部分所构成。它虽不溶于酸或碱，却具有酸碱的性能，能与水中带有同性电荷的离子进行交换反应，而且这种反应是可逆的。

目前在电镀废水处理中大量使用的离子交换树脂，主要以苯乙烯系和丙烯酸系树脂为主。苯乙烯系树脂的制造分为两步：先以苯乙烯和二乙烯苯为原料，在高岭土悬浮液中以过氧化二苯甲酰为引发剂，一面搅拌一面聚合而成球状骨架，然后导入磺酸基或氨基，即引入交换基团，便分别得到阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。丙烯酸阳离子交换树脂，则多数是以甲基丙烯酸和二乙烯苯共聚并水解后制得，无需另行导入交换基团。整个树脂为电中性，通常用化学式 $R-SO_3^-H^+$ 和 $R\equiv N^+OH^-$ 来分别表示强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂。

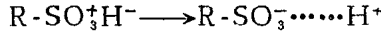
由于交换基团的亲水性，在水溶液中它很易离解，因此离子交换树脂实际又可分为三个部分，现以强酸阳树脂为例，分述如下：

(1) 骨架（或称母体，以R表示）如上所述它是高分子聚合物，并不参加交换反应，但是，它起着极其重要的母体作用，

即在它的表面挂着“交换基团”（或称功能基团）。如果把一颗树脂加以放大，便可发现其内部是庞大的三维网状空间结构（图 1-1），其上下左右有着许多由“母体”和“交换基团”组成的单元，使离子交换作用能深入其内部空隙表面。

(2) 惰性离子（ $-\text{SO}_3^-$ ）系交换基团的一个组成部分，它与骨架紧密结合，极不易扩散。视引入交换基团的性质不同，惰性离子可能是阳离子，也可能是阴离子。

(3) 活动离子（或称可交换离子 H^+ ）树脂与水溶液接触后，惰性离子和活动离子之间的“连接链”减弱而离解：



活动离子可在较大范围内自由移动，并能扩散到溶液相，但它又有因静电引力所引起的靠近惰性离子的一种趋势。在离子交换中，把这种活动离子靠近惰性离子的趋势，称为“亲和力”，亲和力的大小与离子交换的选择性有着十分密切的关系，这将在第二章中讨论。

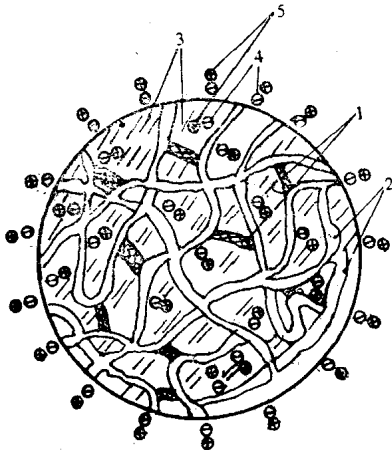


图 1-1 苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂的结构

(固体、不溶解、能导电)

- 1—二乙烯苯交联 2—聚苯乙烯链
- 3—水化水 4—固定负电荷
- ($-\text{SO}_3^-$) 5—可交换阳离子 (H^+)。


根据交换基团的成分，可把离子交换树脂分成两大类：一类是含有酸性基团的能与溶液中阳离子进行交换的树脂，称为阳离子交换树脂，另一类是含有碱性基团的能与溶液中阴离子进行交换的树脂，称为阴离子交换树脂。如含有

-N(CH₃)₃OH、-N(CH₃)₂C₂H₄OH、-NH₂等碱性基团的树脂即是。

根据交换基团酸、碱性的强弱，又可进一步把树脂分成如下几类：

阳 离 子 交 换 树 脂	{	强酸性阳离子交换树脂 (含官能团 -SO ₃ H、-CH ₂ SO ₃ H 等)
		中等酸性阳离子交换树脂 (含官能团 -PO ₃ H ₂ 、-PO ₃ H ₃ 、-A ₅ O ₃ H ₂ 等)
		弱酸性阳离子交换树脂 (含官能团 -COOH、-OH、-CH ₂ OH 等)

阴 离 子 交 换 树 脂	{	强碱性阴离子交换树脂 (含官能团 -N(CH ₃) ₃ OH、-N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH 等)
		弱碱性阴离子交换树脂 (含官能团 -NH ₂ 、-NHR、-NR ₂ 等，其碱性次序为 -NR ₂ > NHR > NH ₂)

此外，尚有一些其他树脂，如选择性交换特定离子的螯合树脂 (含螯合官能团 -CH₂N(CH₂COOH)₂、-CH₂N(CH₃)(CH₂CHOHCHOH·CHOHCHOHCH₂OH 等)、两性树脂 (同时含有强酸、弱碱或弱碱、弱酸官能团) 氧化还原树脂 (含官能团 HO--OH、-CH₂SH) 等。

根据树脂的孔隙结构特征，又可把树脂分为凝胶型 (gel type) 树脂和大孔型 (macroreticular type) 树脂两大类。它们的主要区别在于后者具有巨大的孔隙和比表面积。大孔型树脂的平均孔径可达 20~100nm，比表面积可达 25~63m²/g-R* 而凝胶型树脂的孔隙直径小于 3nm，比表面积一般小于 0.1m²/g-R。由于两者孔隙结构不同，因而它们的性质和应用范围也有很大差别。

图1-2为普通凝胶型树脂和大孔型树脂的结构比较，从中可

*注：m²/g-R 即米²/克树脂。

以看出，凝胶树脂在干湿变化中体积变化甚大。它完全干燥时，孔隙实际上从凝胶结构中消失，犹如细小的塑料颗粒，从而丧失了交换能力。而大孔树脂由于骨架实体这一部分的交联度一般较高，所以在干湿变化中体积变化甚小，即使在完全干燥时，孔隙也不会完全倒塌，因而它不仅可在溶液相交换，还可扩大到非溶液相进行交换。大孔树脂具有较高的稳定性和抗有机污染的能力，因此，它在一些含有氧化性和有机污染物质的电镀废水处理中广泛应用。

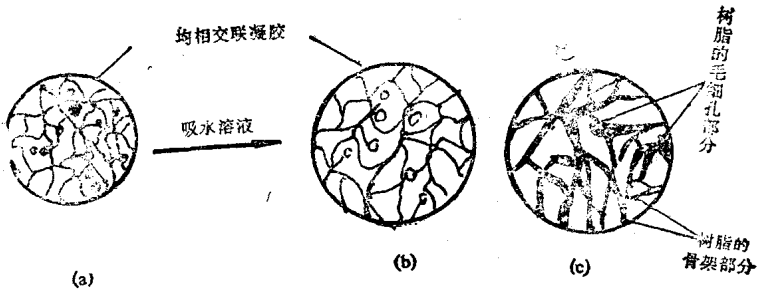


图 1-2 普通凝胶型和大孔型树脂的结构比较

(a) 凝胶型树脂 (b) 凝胶型树脂 (c) 大孔型树脂结构

完全干燥时 吸水溶胀时 示意图(在干湿变化中,大孔结构变化很小)

此外,在生产使用中还常按活动离子的种类,把树脂分为各种离子型,并以此来命名。例如 $R-SO_3H$ 称为 H^+ 型强酸阳离子交换树脂; $R-SO_3Na$ 称为 Na^+ 型强酸阳离子交换树脂; $R\equiv NOH$ 称为 OH^- 型强碱阴离子交换树脂; $R\equiv NCl$ 称为 Cl^- 型强碱阴离子交换树脂等等。

由于交换基团中起交换作用的仅仅是活动离子,因此,有时为了书写简便起见,树脂的化学式仅以母体和活动离子表示,如 RH 、 RNa 、 ROH 、 RCl 等等。

§ 1—2 离子交换树脂的性能

离子交换树脂的物理化学性能指标，一般在产品目录中都有介绍。现将这些性能指标的意义作一简要说明：

一、物理性能

1. 外观和粒度

离子交换树脂的外观，通常为白色、黄色及赤褐色的球形颗粒，呈透明、半透明以至不透明状。

离子交换树脂的粒度用标准筛目或mm表示。国产树脂的粒度一般为16~50目（1.2~0.3mm）树脂的粒径与树脂的干湿状态和离子型式有着密切的关系。产品样本中所列树脂粒度，系指树脂出厂时的交换基团形式下，在水中充分溶胀后的颗粒直径。

树脂粒度通常还用其大小不同的颗粒所占的比例，即颗粒筛分级配曲线（详见第四章）来表示它的全貌，并用“有效粒径”和“均匀系数”两项指标来描述。所谓有效粒径，是指10%的树脂颗粒通过，90%的树脂颗粒保留在筛上的筛孔直径，可用 d_{10} 表示。均匀系数是指通过60%的筛孔直径（ d_{60} ）与通过10%的筛孔直径（ d_{10} ）的比值，如用公式表示：

$$k_{\text{均匀}} = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (1-1)$$

均匀系数小，则粒度组成均匀，对使用有利，通常树脂的均匀系数为2左右。

d_{10} 是反映细颗粒的尺寸。人们在水流过滤中观察到：小于 d_{10} 的颗粒是产生水流阻力的有效部分，因此习惯上把 d_{10} 称为有效粒径，但在实际水流阻力计算中，通常用平均粒径或当量粒径。

2. 密度

离子交换树脂的密度一般用含水状态下的湿视密度（堆积密度）和湿真密度来表示。湿视密度即指单位湿树脂堆体积内湿树脂的质量即：

$$\text{湿视密度} = \frac{\text{湿树脂的质量}}{\text{湿树脂堆体积}} \quad (\text{g/ml-R})^*$$

在一般情况下，交联度愈高，湿视密度愈大，强酸强碱性树脂比弱酸弱碱性树脂湿视密度高，凝胶型树脂比相应的大孔型树脂湿视密度高。各种商品树脂的湿视密度约为0.6~0.85。湿视密度是设计离子交换装置时的重要参数，常用此值来计算交换柱所需装填湿树脂的质量。

湿真密度是指单位体积湿树脂内树脂骨架本身的质量密度，不包括颗粒间的空隙体积，亦即树脂充分膨胀后颗粒本身的密度。

$$\text{湿真密度} = \frac{\text{湿树脂的质量}}{\text{湿树脂颗粒本身所占的体积}} \quad (\text{g/ml-R})$$

同种高分子骨架的树脂，因化学基团不同，湿真密度也不同。而对于同种树脂，湿真密度值又可作为树脂所含化学基团数量的量度。即引入的基团愈多，湿真密度值愈大。湿真密度对树脂床反洗强度的大小、混合床再生前分层以及双层床分层的好坏影响很大。一般此值为1.04~1.30。通常阳树脂为1.30，阴树脂为1.10。用于双层床和混床中的两种树脂，它们的湿真密度差应在0.15左右方易分层。

3. 溶胀及含水量

各种离子交换树脂都含有极性很强的交换基团，因此亲水性很强。当树脂吸收水分后，经扩散进入交联网孔内，此时交换基团在水中即产生离解，并形成水合离子，从而使交联网孔增大，反之脱水后收缩。离子交换树脂由于条件改变而引起的体积变化

* 注：g/ml-R 即克/毫升树脂

称溶胀度。干燥树脂接触溶剂后的体积增大称绝对溶胀度，而湿树脂由一种离子式转成另一种离子式时的体积变化称相对溶胀度。树脂的溶胀度随树脂的交联度、相反离子（平衡离子）的种类、浓度以及外部溶液的浓度而变化。

离子交换树脂的交联度与溶胀度有如下经验关系：

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{K}{X} \quad (1-2)$$

式中 V_1 、 V_2 ——分别为树脂于溶胀前和溶胀后的体积；

X ——树脂交联度（1~25%范围内）；

K ——给定的树脂随离子式而变的常数。

对聚苯乙烯强酸阳离子交换树脂， K 值随离子种类的变化如下：

阳离子： H^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 K^+

K ：10.7、11.8、9.1、9.1

由上式可知，交联度低的树脂溶胀和收缩程度要比交联度高的树脂明显。一般商品树脂每克干树脂可吸附0.5~1.0克水分，交联度低的树脂可吸附1.0~3.0克水分。

如上所述，当树脂在水中溶胀时，相反离子即进入水中并进行水合，由于各种离子的水合度或水合离子的形状不同，所以树脂的相反离子不同，溶胀度也就不同。一般说来，溶胀度的顺序和水合离子大小的顺序是一致的。当树脂的相反离子改变时，其体积也随之而变。表1-1列出了几种树脂在处理电镀废水中，各种离子型的大致体积变化情况。

溶液中离子浓度愈大，则树脂内部与外部溶液之间的渗透压愈小，溶胀也就愈小。

树脂的交换容量愈大，表明交换基团愈多，吸收水分愈大，则溶胀也就愈大。树脂的溶胀与收缩会造成操作上的困难，必须引起充分注意。

表 1-1

各种离子型的树脂体积变化

树脂牌号	Na ⁺ 型	H ⁺ 型	Ni ²⁺ 型	Cu ²⁺ 型	Zn ²⁺ 型	OH ⁻ 型	Cl ⁻ 型	Cr ₂ O ₇ ²⁻ 型
732	100	105	100	100				
110	100	75	50	50				
DK ₁₁₀	100	60			60			
15L	100	56			70			
116-B	100	30			20			
710						100	150	130
870						100	150	130

注：阳树脂和阴树脂分别以Na型和OH型时体积为100计。

4. 孔隙度

自从大孔型树脂出现后，孔隙度、比表面、平均孔径等成为表示离子交换树脂骨架孔隙结构的重要参数，它们对于指导大孔型树脂的合成和应用，均有重要意义。

大孔树脂的孔隙度有两种表示方法，一是重量孔隙，即单位重量干燥树脂内孔的体积。其单位为ml(孔)/g-R，以 V_g 表示，可按下式计算：

$$V_g = \frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_i} \quad [\text{ml(孔) / g-R}] \quad (1-3)$$

式中 ρ_s ——干树脂球粒的视密度 (g/ml-R)；

ρ_i ——干树脂球粒的真密度即骨架密度 (g/ml-R)。

另一是体积孔隙度，它是指单位体积的树脂颗粒内所占有的孔隙体积。其单位为ml(孔)/ml-R，以 P_v 表示，可按下式求得：

$$P_v = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_i} \quad [\text{ml(孔) / ml-R}] \quad (1-4)$$

式中符号意义同上。

凝胶型树脂的孔隙度一般为0.004~0.018ml(孔)/ml-R，而

大孔树脂一般则为0.27~0.43ml(孔)/ml-R。

5. 比表面积

比表面积是指单位干树脂重量的颗粒内外总表面积。单位为 $m^2/g-R$ ，它可用B·E·T等方法测得。B·E·T法是利用惰性气体在其沸点温度下被固体表面吸附的现象来测定的，其数学式为：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (1-5)$$

式中 V —— 气体在压力 P 时的平衡吸附体积；
 V_m —— 气体分子层饱和吸附体积；
 P —— 吸附平衡时的气体压力；
 P_0 —— 气体在吸附温度下的饱和蒸汽压；
 C —— 常数。

上式表明，将 $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ 对 $\frac{P}{P_0}$ 作图为一一直线，直线斜率为

$K = \frac{C-1}{V_m C}$ ，截距为 $b = \frac{1}{V_m C}$ ，于是解联立方程得： $V_m =$

$$\frac{1}{K+b}； C = \frac{K}{b} + 1。$$

若知道吸附质分子的截面积，即可由下式求出大孔树脂的表面积：

$$A = \frac{V_m}{22400W} \times N A_m \quad (1-6)$$

式中 W —— 干树脂质量；
 A_m —— 一个吸附气体分子的截面积；
 N —— 阿佛加德罗常数。

根据以上关系，如用低温氮吸附法，则 $A = \frac{4.36V_m}{W} (m^2/g-R)$ 。如表1-2所示，凝胶型树脂的比表面积一般 $<1.0m^2/g-R$ 。