

膜分离技术在镀镍废水处理中的应用

关耀昌

(广州虎辉照明科技公司, 广东 广州 510170)

摘要: 综述了电镀废水处理工艺的发展历史, 介绍了膜分离技术处理镀镍废水的工艺特点, 分析了二级膜分离技术的经济效益。

关键词: 镀镍; 废水处理; 膜分离; 经济效益

中图分类号: TQ153.12; X781.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2010)06-0042-03

Application of membrane separation technique to nickel plating wastewater treatment // GUAN Yao-chang

Abstract: The development history of plating wastewater treatment was summarized. The process characteristics of membrane separation technique for nickel plating wastewater treatment were introduced. The economic efficiency of secondary-membrane separation technique was analyzed.

Keywords: nickel plating; wastewater treatment; membrane separation; economic efficiency

Author's address: TigerFire (GuangZhou) Lighting Technology Corporation, Guangzhou 510170, China

1 前言

电镀工业是我国重要的加工行业, 它能够通过电化学技术对各种金属和非金属基体材料表面进行特殊处理, 起着重要的装饰、防护, 甚至功能改性的作用。但电镀过程中的清洗水含有大量的重金属离子, 如果不进行处理, 会对环境造成严重污染。

膜分离技术在废水处理方面应用十分广泛, 特别是对于镍金属电镀。该技术能使生产成本降低, 能耗与物耗减少, 污染消除或减轻, 金属镍和处理水可以实现全部回用, 基本实现了镀镍废水的零排放。

2 电镀废水处理工艺的发展

我国电镀废水的治理历史大致可分为4个阶段:

第一阶段——20世纪50年代末至70年代中期, 电镀三废污染的问题开始受到重视, 并研究了各种化学处理方法, 但仍处于单纯的防害排放阶段。

第二阶段——20世纪70年代中期至80年代初, 大多数镀种的废水都已有了比较有效的处理方法, 离子交换法、薄膜蒸发浓缩法等在全国范围内大量推广使用。

第三阶段——20世纪80年代至90年代末, 开始研究从根本上控制污染的技术, 以防为主, 源头治理, 各种多元组合技术已逐步取代单元处理技术, 电镀废水综合防治技术的研究亦取得了可喜的成果; 反渗透法、电渗析法等也已进入工业化使用, 废水中有用物质的回收和水的重复利用技术也有了长足的进展。

第四阶段——21世纪开始, 随着电镀工业迅速发展和环保要求的不断提高, 电镀废水治理由工艺改革、回收利用和闭路循环进一步向综合防治、清洁生产方向发展, 已经进入了综合防治与总量控制阶段。多元化组合处理和自动控制相结合的资源回用技术成为电镀废水治理的发展主流。

3 膜法处理镀镍废水的实施和完善

3.1 各种膜材料处理废水的效果分析

膜是两相之间的选择性屏障, 属于高分子材料, 其原理是通过压差的作用将料液进行选择性分离。与传统过滤器的不同在于, 膜是一个有选择性的分子筛, 可以在分子范围内进行分离, 并且该过程是一种物理过程, 不发生相的变化和无需添加助剂^[1]。膜的厚度一般为微米级, 依据其孔径的不同, 可将膜分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜。图1为各类膜分离过程的示意图。

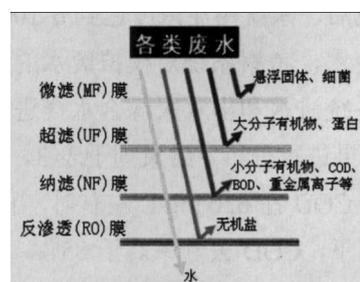


图1 膜分离过程示意图

Figurer 1 Sketch map of membrane separation process

收稿日期: 2010-03-01

作者简介: 关耀昌(1963-), 男, 广东广州人, 本科, 工程师, 研究方向为电镀化工工艺管理和电镀自动生产线设计。

作者联系方式: (E-mail) gyaoch@tom.com, (Tel) 020-86780288.

3.1.1 微滤(MF)膜

微滤又称微孔过滤,属于精密过滤,其基本原理是筛孔分离过程。微滤膜的材质分为有机和无机两大类,有机聚合物有醋酸纤维素、聚丙烯、聚碳酸酯、聚砜、聚酰胺等;无机膜材料有陶瓷、金属等。微滤膜主要用于从气相和液相中截留微粒、细菌以及其他污染物,以达到净化、分离、浓缩的目的。

3.1.2 超滤(UF)膜

超滤是一种能将溶液进行净化、分离、浓缩的膜分离技术,介于微滤和纳滤之间,膜孔径在 $0.05\ \mu\text{m}$ 左右,其截留分子量大于 1000。超滤过程通常可以理解成与膜孔径大小相关的筛分过程,以膜两侧的压差为驱动力,以超滤膜为过滤介质,在一定的压力下,当水流过膜表面时,只允许水及比膜孔径小的小分子物质通过,达到溶液净化、分离、浓缩的目的^[2]。

3.1.3 纳滤(NF)膜

纳滤是介于超滤与反渗透之间的一种膜分离技术,其截留分子量是在 $80\sim 1000$ 的范围,孔径多为几纳米。纳滤技术在制药、生物化工、食品工业等诸多领域显示出广阔的应用前景。

3.1.4 反渗透(RO)膜

反渗透是利用反渗透膜只能透过溶剂(通常为水)而截留离子物质或小分子物质的选择透过性,以膜两侧静压为推动力,实现对液体混合物分离的膜过程。反渗透是膜分离技术的一个重要组成部分,因具有产水水质高、运行成本低、无污染、操作方便、运行可靠等诸多优点,而成为海水和苦咸水淡化以及纯水制备的最节能、最简便的技术。目前已广泛应用于医药、电子、化工、食品、海水淡化等行业。图2为RO膜剖面示意图。

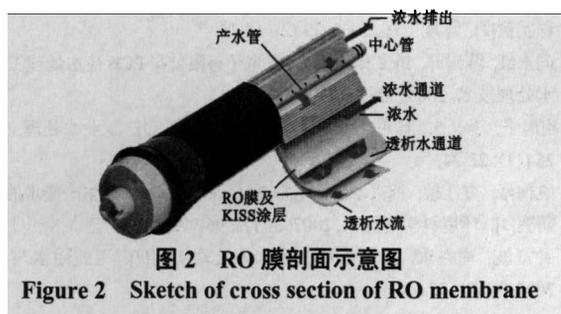


图2 RO膜剖面示意图
Figure 2 Sketch of cross section of RO membrane

3.2 膜反渗透法处理镍电镀废水的工艺

反渗透法处理电镀废水源于20世纪70年代,主要用于局部回收水和有用物质,或者作为中间浓缩或脱盐装置。随着膜材料的技术进步,已经能够适应酸碱的溶液,现在反渗透法已大规模用于镀锌、镍、铬

漂洗水和混合重金属废水处理。同时,用反渗透技术浓缩废水和回收电镀液的方法也正在逐渐得到应用。

反渗透法特别适用于处理接近中性的含镍废水,技术上比较成熟,在国内外被广泛采用,并使电镀废水实现了闭路循环。

笔者所在公司使用的二级浓缩系统应用了高脱盐系列的RO膜技术,为了应对条件较为恶劣的二级进水,第二级膜还应用了多层复合反渗透膜元件,抗污能力大大增强。图3为二级膜处理电镀镍废水的工艺流程图。

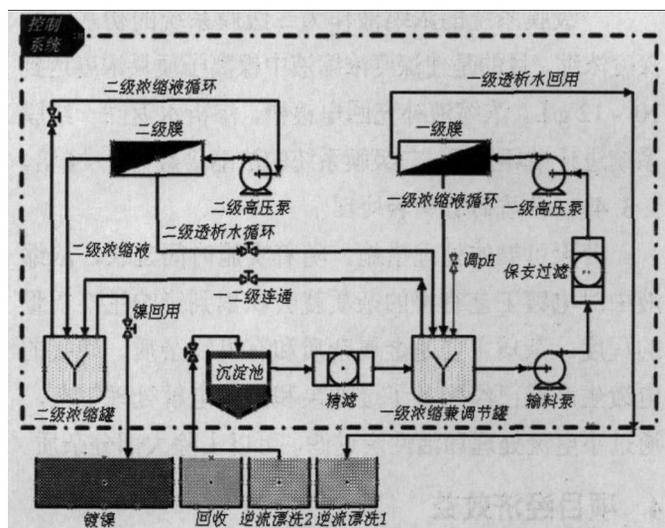


图3 二级膜处理电镀镍废水工艺流程

Figure 3 Process flow of nickel plating wastewater treatment by secondary-membrane technique

3.3 流程控制要点

3.3.1 膜分离前的处理

电镀漂洗槽的漂洗水经导流管流入沉淀槽,首先沉淀光亮剂和氢氧化铁等杂质,然后自动流入精密过滤池中预处理,以去除可能存在的颗粒、有机物等杂质,确保了进入反渗透膜的水质的浊度要求,更好地保证了反渗透膜的进水要求。

有些电镀工艺较为特殊,例如镍铁合金电镀,须以pH调节法去除铁胶体杂质,再使用精确计量泵,准确控制电镀废水的pH在5.0~5.5之间,将电镀废水的氢氧化铁颗粒物溶解。原液储存在原液池中,再通过料液泵,加压进入保安过滤装置。

3.3.2 一级膜处理

废水通过高压泵输送至一级膜系统,所有的离子除了水分子外都被截留,截留的浓缩液返回浓缩罐,再循环膜处理。当一级浓缩液中镍质量浓度达到约 $4\ \text{g/L}$ 时,泵送至二级浓缩罐作二级膜系统的初水。

由于漂洗用水要求电导率低于 $150\ \mu\text{S/cm}$,有些甚至要求低于 $100\ \mu\text{S/cm}$,所以在这级膜处理中,浓缩液

质量浓度不宜过高(一般控制在 4 g/L 左右),也就是浓缩液循环不宜过多,否则会影响透析水水质和产水量(处理量)。如果电镀生产线镀镍漂洗水出口含镍量平均 ≤ 200 mg/L,则浓缩倍数控制在 20 倍左右。

这一级透析水可直接返回漂洗槽中使用,浓缩液补充回电镀槽。因此,本工艺实质上是一个闭路循环处理系统,在整个循环系统中,没有其他物质进入,也没有其他物质损失。

3.3.3 二级膜处理系统

一级膜系统的浓缩液作为二级膜系统的初水进行深度浓缩,目的是使深度浓缩液中镍离子质量浓度达到 10~12 g/L。浓缩液补充回电镀槽,渗析水返回一级膜系统进行循环处理。二级膜系统的浓缩倍数为 3~4 倍。

3.3.4 杂质的影响和处理

若无可靠的处理措施,随着实施时间延长,浓缩液中对电镀工艺有害的杂质就会积累到影响生产质量的程度。杂质主要是金属杂质和有机物杂质。现代的电镀生产线已经配备了过滤泵和副槽电解处理工艺,通过小电流处理和活性炭过滤,可以去除大部分杂质。

4 项目经济效益

引入二级膜分离技术,将镀镍清洗水浓缩近 50 倍,直接返回电镀生产线,使原来属于废弃物的贵重金属镍得到再生利用。以漂洗水含镍离子 200 mg/L,每天处理含镍废水 50 m³为基准计算,每天约可回收镍 10 kg,以镍的均价 20 万元/t 估算,每年创利约 60 万元。

电镀废水通过膜分离可产生透析水,符合清洁漂洗水要求,可作循环使用的电镀漂洗水,使水资源得到有效的循环利用,每年约可节水 1.2 万 t。

传统的化学法处理含镍废水的费用(包括人工、动力、污泥清走、设备场地折旧等)约为 8~12 元/t,该工艺的实施,可基本实现电镀镍工序废水零排放,这就节省了大量化学药剂,而且有效减少了因化学处理镀镍废水所产生的治理污泥等,每年约可节约费用 10 万元。

综合上述收益,减去日常运行管理费用,投资回收期约为 1.5~1.7 年。

5 结论

(1) 膜分离技术是具有发展前景的高新技术之一,可有效减少污染物的排放,减轻环境污染,改善生态环境,具有明显的社会效益和经济效益。

(2) 二级膜系统是膜反渗透法处理镀镍废水的技术改进和完善,可有效提高浓缩倍数,提高透析水的回用质量。

(3) 配合电镀生产的废水闭路处理系统,一定要加强生产线中的杂质处理,以此保证生产质量和系统的有效运行。

参考文献:

- [1] 夏清,陈常贵.化工原理[M].天津:天津大学出版社,2005.
- [2] 聂莉.不同相对分子质量的有机物对膜通量的影响[J].中国环境科学,2009,29(10):1086-1092.

[编辑:吴杰]

(上接第 41 页)

- [2] 张正斌,徐萍.中国水资源和粮食安全问题探讨[J].中国生态农业学报,2008,16(5):1305-1310.
- [3] 胡声泰.铜矿山水对周边耕作土壤的影响及对策[J].环境与开发,1997,12(4):25-27,30.
- [4] GAN Q. A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water [J]. Waste Management, 2000, 20 (8): 695-701.
- [5] CHANG J-H, ELLIS A V, YAN C-T, et al. The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 68 (2): 216-221.
- [6] LOU J-C, HUANG Y-J, HAN J-Y. Treatment of printed circuit board industrial wastewater by Ferrite process combined with Fenton method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170 (2/3): 620-626.
- [7] YANG Q, KOCHERGINSKY N M. Copper removal from ammoniacal wastewater through a hollow fiber supported liquid membrane system: Modeling and experimental verification [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 297 (1/2): 121-129.
- [8] 范懋功.印刷电路板工厂的废水处理[J].电镀与环保,1991,11(5):30-32.
- [9] 段晓军,许燕滨,严杰能.生物法处理印刷电路板生产废水的研究与应用[J].电镀与精饰,2009,31(3):22-27.

- [10] 巫世文. MBR 工艺在 PCB 线路板废水处理中的运用[J].环境工程,2008,26(5):68-69.
- [11] 卢玲玲,梁燕芳,曾鸣刚. MBR 工艺深度处理线路板废水试验研究[J].中国环保产业,2008(4):35-38.
- [12] 黄得兵,赵永红,岳铁荣.电化学-接触氧化法处理多层线路板废水工程实例[J].环境工程,2005,23(2):13-15.
- [13] 闫永红,陈国辉,练文标.中山达进电子有限公司 PCB 废水处理工程[J].水处理技术,2006,32(1):83-86.
- [14] 鲍旭平,李义久.印刷电路板显影废水处理研究[J].工业水处理,2005,25(11):22-24.
- [15] 姚梅峰,方江敏,周兴求,等. AF+BAF 深度处理 PCB 生产废水的试验研究[J].环境科学与技术,2007,30(7):96-97,105.
- [16] 钟贤波,周兴求.印刷板清洗废水的处理实例[J].工业用水与废水,2007,38(2):77-78.
- [17] NAKHLA G, HOLAKOO L, YANFUL E, et al. Fate of copper in submerged membrane bioreactors treating synthetic municipal wastewater [J]. Hazardous Materials, 2008, 153 (3): 984-990.
- [18] 许燕滨,孙水裕. Cu²⁺和 Cr⁶⁺对活性污泥处理系统的冲击影响研究[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(6):40-43.
- [19] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.

[编辑:吴定彦]