

陶瓷膜微滤集成技术处理 电镀废水的研究

王睿, 何锡辉*

(西华大学理学院, 四川 成都 610039)

摘要:研究了孔径分别为0.2、0.5 μm的陶瓷膜对电镀废水的微滤行为,考察了温度、错流速度以及跨膜压差等因素对膜通量和镍截留率的影响。研究表明,当错流速度维持在3.0 m³/h,跨膜压差为1.2 MPa,温度为35℃时,能获得较好的膜通量 and 经济效益,此时镍离子的回收率为93.64%。

关键词:陶瓷膜;电镀废水;镍离子;回收

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)08-0162-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.039

Treatment of electroplating wastewater containing nickel ions with ceramic membranes integration technology

WANG Rui, HE Xi-hui*

(College of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The microfiltration behavior of electroplating wastewater containing nickel ions are studied by using ceramic membranes with average pore diameter of 0.2 μm and 0.5 μm, respectively. The effects of temperature, cross-flow velocity and trans-membrane pressure on permeate flux and nickel rejection are investigated. The results show that, when the flow velocity is maintained at 3 m³/h, the transmembrane pressure difference is 1.2 MPa, the temperature is 35℃, better membrane flux and the economic benefit can be obtained. The recovery rate of the nickel ion is 93.64%.

Key words: ceramic membrane; electroplating wastewater; nickel ions; recycling

镍是一种有色金属,对抗外界腐蚀性能良好,化学性质相对稳定,在电镀工艺上有很广泛的应用,镍能抵抗空气中的气体、氢离子腐蚀,抛光性能良好^[1-2]。含镍电镀废水的处理方法主要有化学法、生物法、吸附法、离子交换法、膜分离技术等^[3-7]。离子交换法的原理是离子与交换树脂上同种电性的离子发生离子交换反应,然后再对树脂进行解析,陶瓷膜分离技术由于过滤阻力较小,同时具有化学稳定性好、分离效率高、抗微生物能力强、使用寿命长、易清洗及膜组件强度大等优点,使其在水处理领域具有重要的作用^[8-11]。

本文中以工业含镍电镀废水为研究对象,采用膜孔径分别为0.2、0.5 μm的陶瓷膜,考察各个操作参数对膜稳定通量的影响,研究高浓度镍离子含量的测量方法、沉淀电镀废液中镍离子的最佳NaOH用量、NaOH的滴加速度对镍离子沉淀的影响、最佳沉淀的pH条件,镍离子的浓缩、水洗、酸解和回收过程,反冲过程及膜污染与清洗过程,考察膜通量恢复情况。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用的主要药品及规格如表1所示。

表1 实验药品及规格

药品名称	盐酸(密度1.19)	浓硫酸(H ₂ SO ₄)	氢氧化钠(NaOH)	柠檬酸铵	过硫酸铵	丁二酮
规格	AR	95%~98%	AR	AR	AR	AR
药品名称	过氧化氢	三乙醇胺	紫尿酸铵	EDTA	氯化铵	氨水
规格	30%	AR	AR	AR	AR	AR

1.2 实验仪器

数显恒温水浴锅,HH-4,常州澳华仪器有限公司;实验室pH计,FE20,梅特勒-托利多仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-91G0A,上海精宏实验设备有限公司;电子天平,AL204,梅特勒-托利多仪器有限公司;火焰原子吸收分光光度计,AA7020,北京东西电子;紫外分光光度计,UV-2550,日本岛津。

收稿日期:2015-12-23;修回日期:2016-05-23

基金项目:国家级三创项目(05020597)

作者简介:王睿(1971-),女,本科,实验师,从事无机、分析化学实验课程教学及研究;何锡辉(1972-),男,硕士,副教授,从事污水处理与研究,通讯联系人,028-87721021,394018141@qq.com。

2 结果与讨论

2.1 Ni²⁺ 标准曲线

如图1所示,分别测定 Ni²⁺ 含量在 10、20、30、40、50 mg/L 时的吸光度,由紫外测得其线性曲线。曲线方程 $y = 0.00913x + 0.02019$, 线性相关系数 $R^2 = 0.99930$ 。

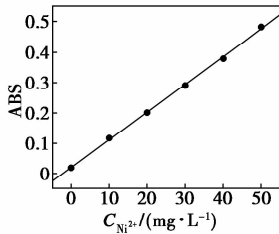


图1 Ni²⁺ 标准曲线

2.2 废液中 Ni²⁺ 含量的测定结果

由表2数据可得,0.05 mol/L 的 EDTANa₂ 的平均消耗量为 16.666 mL, 计算出原料废液中 Ni²⁺ 含量为 97.8 g/L。

表2 EDTANa₂ 耗量 mL

样品序号	滴定起点刻度	滴定终点刻度	EDTANa ₂ 耗量
样品1	1.14	17.83	16.69
样品2	0.20	16.79	16.59
样品3	0.23	17.00	16.77
样品4	0.32	16.99	16.67
样品5	0.50	17.11	16.61

2.3 沉淀的最佳 NaOH 用量及其 Fe³⁺ 含量的变化

图2、图3显示沉淀的最佳 NaOH 用量及其 Fe³⁺ 含量的变化。由图4可知,当 NaOH 用量逐渐增加时,镍离子含量逐渐减小,当 NaOH 用量达到 41 mL 以后,渗透液中镍离子含量保持不变。为尽量减少 NaOH 的用量,得出最佳的 NaOH 用量为 41 mL。此时的 pH 为 9.56。同时在 NaOH 的滴加过程中,Fe³⁺ 含量几乎保持不变。这表明渗透液中

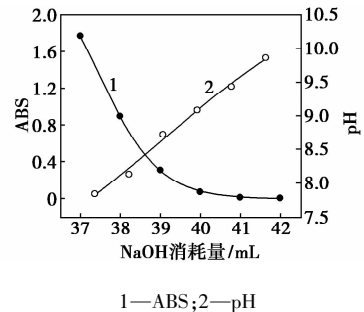


图2 NaOH 消耗量对镍离子沉淀效果的影响

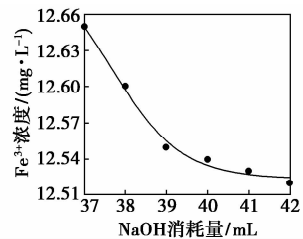


图3 沉淀镍离子过程中渗透液中
铁离子含量的变化

(上接第161页)

- [4] Kruzic A P. Natural treatment and on-site processes[J]. *Water Environment Research*, 1997, 69(4): 52-56.
- [5] 张建,黄霞,刘超翔,等. 地下渗滤处理村镇生活污水的中试[J]. *环境科学*, 2002, 23(6): 57-61.
- [6] 张建,黄霞,施汉昌,等. 掺加草炭的地下渗滤系统处理生活污水[J]. *中国给水排水*, 2004, 20(6): 41-43.
- [7] 张思,宁国辉,杨铮铮,等. 复合填料土壤渗滤系统处理农村生活污水的效果[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(11): 4625-4630.
- [8] Li Y H, Li H B, Wang H, *et al.* Comparison of the treatment performance of bio-substrate based and meadow brown soil based subsurface infiltration systems for domestic wastewater treatment[J]. *Water Science & Technology*, 2013, 63(7): 506-513.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境出版社, 2002: 210-281.
- [10] 刘精今,李小明,杨麒. 煤渣吸附性能及在废水处理中的应用[J]. *工业用水与废水*, 2003, 34(1): 12-15.
- [11] 严群,吴一繁,杨健,等. 复合填料地下渗滤系统的强化脱氮研究[J]. *同济大学学报:自然科学版*, 2010, 38(5): 697-703.
- [12] Sakadevan K, Koshigoe H J. Phosphate adsorption characteristics of

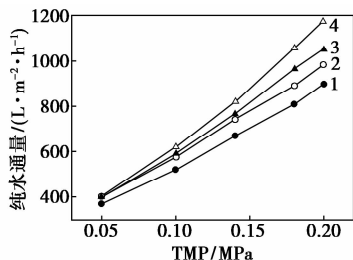
soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland system[J]. *Water Research*, 1998, 32(2): 393-399.

- [13] Scholz M. Wetland systems to control urban runoff[M]. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [14] Zhang J, Huang X, Liu C, *et al.* Nitrogen removal enhanced by intermittent operation in a subsurface wastewater infiltration system[J]. *Ecology Engineer*, 2005, 25(4): 419-428.
- [15] 袁东海,景丽洁,高士祥,等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. *环境科学*, 2005, 26(1): 51-55.
- [16] 关小满,张笑一,彭润芝. 污水土地生态处理脱氮技术的中型试验研究[J]. *生态学报*, 2005, 25(4): 854-860.
- [17] 王振,刘超翔,董建,等. 分流比对土壤渗滤系统脱氮效果的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(7): 1926-1931.
- [18] Fleming-Singer M S, Horne A J. Enhanced nitrate removal efficiency in wetland microcosms using an episediment layer for denitrification[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(6): 1231-1237.
- [19] van Cuyk S, Siegrist R, Logan A, *et al.* Hydraulic and purification behaviors and their interaction during wastewater treatment in soil infiltration systems[J]. *Water Research*, 2001, 35(4): 953-964. ■

几乎不含有 Fe^{3+} , 由于原料液中铜离子本来就很少 (0.5 mg/L), 所以不作考虑。

2.4 陶瓷膜纯水通量

膜孔径是影响膜通量的主要因素。由图 4 可以发现, 2 种膜管的纯水通量随着跨膜压差的增大增加, 且接近线性关系。以 M_1 为例, 在 30°C , 跨膜压差从 0.05 MPa 增大至 0.20 MPa 时, 对应的纯水通量从 $349.61 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增大至 $897.86 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 对于 M_2 而言, 对应的纯水通量则从 $123.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增大至 $480.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 实验结果表明, 小孔径的膜管的纯水通量比相同操作条件下大孔径膜管的低。因为膜孔径小, 阻力则大, 所以纯水通量小。

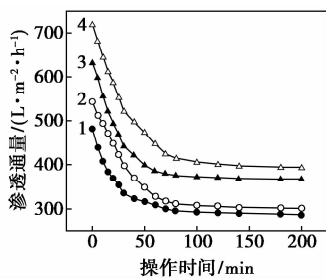


1— M_1 30°C $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$; 2— M_1 35°C $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$;
3— M_2 30°C $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$; 4— M_2 35°C $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$

图 4 跨膜压差对纯水通量的影响

2.5 操作时间对膜通量的影响

如图 5 所示, 为不同操作参数下不同管径的膜通量随时间的变化。原料液为 $Ni(\text{OH})_2$ 沉淀的混合液。 M_1 和 M_2 在 30°C 、 $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 0.10 MPa 的情况下的稳定通量分别为 292.48 、 $306.31 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 而当 35°C 、 $3.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 0.12 MPa 时, 稳定膜通量分别为 372.34 、 $394.87 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在初始阶段 ($0 \sim 50 \text{ min}$), 随着时间的延长, 膜通量显著降低, 这是因为在初始阶段, 膜污染从无到有, 污染显著所致。在之后的过程中 ($50 \sim 200 \text{ min}$), 膜通量下降很缓慢, 到最后基本保持不变。这是因为, 随着时



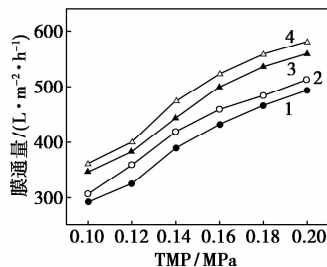
1— M_1 0.10 MPa 30°C $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$; 2— M_1 0.12 MPa 35°C $3.0 \text{ m}^3/\text{h}$;
3— M_2 0.10 MPa 30°C $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$; 4— M_2 0.10 MPa 35°C $3.0 \text{ m}^3/\text{h}$

图 5 操作时间对渗透通量的影响

间延长, 污染层的厚度在膜表面保持不变, 新生成的污染层与脱落的污染层保持平衡, 从而使膜通量维持稳定。

2.6 跨膜压差对膜通量的影响

如图 6 所示, 为不同错流速度和温度下稳定通量随跨膜压差的变化情况。实验结果表明, 随着压力差增加, 膜通量显著增加。一般情况下, 跨膜压差越大, 引起膜两侧的压力差增大, 所以在相同情况下膜通量就增大。

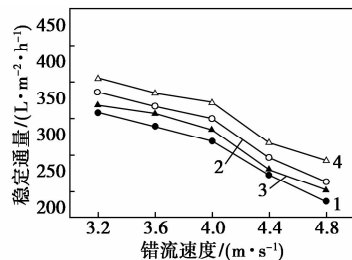


1— M_1 30°C $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$; 2— M_1 35°C $3.0 \text{ m}^3/\text{h}$;
3— M_2 30°C $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$; 4— M_2 35°C $3.0 \text{ m}^3/\text{h}$

图 6 错流速度和温度对通量的影响

2.7 错流速度对膜通量的影响

图 7 显示了错流速度对膜通量的影响, 当错流速度逐渐增大时, 膜管的稳定通量逐渐降低。根据有关文献和自己的实验结果得出的结论是: 一般情况下, 随着错流速度的增大, 膜管的稳定通量会逐渐降低。因为, 当错流速度增大时, 膜表面污染物的厚度会由于流体切向速度增加而变薄, 使得膜通量增大。但是, 也有特殊情况。当溶质颗粒尺寸较小时, 由于错流速度增大, 溶质颗粒中尺寸大的被流体带走, 尺寸小的则沉积到膜表面和膜孔内部, 造成膜的污染物程度逐渐增大, 所以膜通量下降。



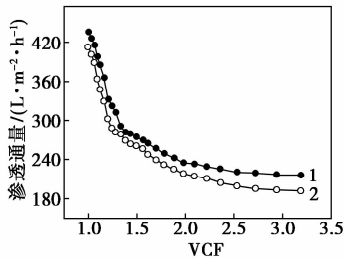
1— M_1 0.10 MPa 30°C ; 2— M_1 0.12 MPa 35°C ;
3— M_2 0.10 MPa 30°C ; 4— M_2 0.12 MPa 35°C

图 7 不同跨膜压差和温度下错流速度对 M_1 和 M_2 的稳定通量的影响

2.8 浓缩因子对膜通量的影响

浓缩实验中, 原料废液体积为 36.4 L , 实验结束

时的截留液体积为 11.4 L。VCF 对渗透通量显示在图 8。在图 8 中,当浓缩因子小于 1.5 时,膜通量显著减低。需要注意的是,此时的膜通量为即时膜通量,而非稳定膜通量。当浓缩因子 1.5~2.5 时,膜通量降低得较为缓慢。当浓缩因子大于 2.5 时,膜通量基本保持不变。因为,渗透液不回流到原料储罐,储罐内的料液浓度不断增大,过滤阻力不断增加,所以膜通量逐渐减小。



1— M_1 0.12 MPa 35℃ 4.0 m³/h; 2— M_2 0.12 MPa 35℃ 4.0 m³/h

图 8 浓缩因子对 M_1 和 M_2 的渗透通量的影响

图 8 为陶瓷膜过滤前原料镀液的 Ni(OH)₂ 沉淀混合液和实验结束后所获得的产品 NiSO₄ 溶液,通过直观图可以看出,原料镀液的 Ni(OH)₂ 沉淀混合液很浑浊,含有较多的杂质,而产品 NiSO₄ 为澄清溶液,不含杂质。所以分离效果较好,实验结果理想。

3 结论

用 0.2、0.5 μm 孔径陶瓷膜对工业含镍电镀废水进行处理,实验主要结论如下。

(1) 电镀废液中镍离子含量很高,所以利用滴定分析测定其浓度。得出的结果镍离子含量为 92.8 g/L。由于原料废液中镍离子含量太高,而铁离子、铜离子含量相对很低,因此不适合用普通的滴定分析来测定它们的浓度。同时,由于镍离子对铁离子、铜离子的干扰太大,也不适合用分光光度法测定其浓度。本实验采用的是原子吸收法测得铁离子和铜离子的含量,分别为 12.80、0.61 mg/L。

(2) 镍离子沉淀实验得出最佳的 NaOH 用量为 41 mL,采用中等浓度的 NaOH 溶液最佳。滴定速度控制在 0.2 mL/s 以内能得到较好的滴定效果。

(3) 浓缩实验后向浓缩液中加入高浓度的 H₂SO₄ (98%) 374 mL (配制成 1 000 mL 溶液),收集渗透液,得到产品 NiSO₄。通过原子吸收测得产品的主要成分镍离子 31.26 g/L、铁离子 0.41 mg/L、铜离子 0.06 mg/L。

(4) 浓缩后的水洗实验能够降低浓缩液中铁离子和铜离子的含量。

(5) 与含 Ni(OH)₂ 沉淀的溶液相比,纯水的膜通量明显高于含 Ni(OH)₂ 沉淀的溶液的膜通量。

(6) 随操作时间延长,膜通量逐渐下降并稳定,直至达到稳定的膜通量, M_1 和 M_2 在 30℃、4.0 m³/h、0.10 MPa 的情况下的稳定通量分别为 292.48、306.31 L/(m²·h),而当 35℃、3.0 m³/h、0.12 MPa 时,稳定膜通量分别为 372.34、394.87 L/(m²·h);随跨膜压差增大或温度升高,膜通量均增大;随错流速度增大,膜通量减小;适宜的操作参数为跨膜压差 0.12 MPa、流速 3.0 m/s 和温度 35℃。

(7) 随体积浓缩因子增大,膜通量先急剧下降,然后再平缓下降,最后膜通量保持稳定。0.2 μm 膜管的平均通量为 191.74 L/(m²·h),0.5 μm 膜管的平均通量为 215.31 L/(m²·h)。

(8) 镍离子的回收率为 93.64%。

参考文献

- [1] 王湛等. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 244-248.
- [2] 武慧慧, 郝利峰, 韩生. 化学镀镍的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(3): 18-21.
- [3] 孟超, 孟庆庆. 化学沉淀法处理含铬电镀废水的工程应用研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(4): 106-110.
- [4] 沈杭军, 夏阳, 杨岳平. 离子交换法处理及回用镀镍漂洗废水[J]. 水处理技术, 2006, 32(10): 48-51.
- [5] 石钧, 袁权, 高从堦. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [6] 王学松. 现代膜技术及其应用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 张玉忠, 郑领英, 高从堦. 液体分离膜技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [8] Manjula S, Nabetani H, Subramanian R. Flux behavior in a hydrophobic dense membrane with undiluted and hexane-diluted vegetable oils[J]. Journal of Membrane Science, 2011, (366): 43-47.
- [9] Li Lina, Ding Luhui, Tu Zhenghuan, et al. Recovery of linseed oil dispersed within an oil-in-water emulsion using hydrophilic membrane by rotating disk filtration system[J]. Journal of Membrane Science, 2009, (342): 70-79.
- [10] Abadi Sareh Rezaei Hosein, Sebzari Mohammad Reza, Hemati Mahmood, et al. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater[J]. Desalination, 2011, (265): 222-228.
- [11] 单文广, 姚宏, 许兆义, 等. 浸入式中空超滤膜在排泥水回收处理中的实验研究[J]. 北京交通大学学报, 2006, 30(4): 69-72, 76. ■