

膜技术处理电镀废水现状及展望

武文丽¹, 张有贤²

(1. 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000;

2. 兰州大学西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 电镀过程中产生的废水水量大、重金属离子种类多、浓度高, 一直以来都是难处理废水之一。膜分离技术处理废水不仅能够回收金属也可以回用废水, 分离效率高、能耗低, 在废水处理方法的应用实例日趋增加。本文综述了膜技术(微滤、纳滤、超滤、反渗透)在电镀废水处理方面的研究和应用现状, 分析了膜技术处理废水的优点和局限性, 并展望了其发展方向。

关键词: 膜技术; 电镀废水处理; 组合膜处理

中图分类号: X781.103

The Summarization and Prospects of Electroplating Wastewater Treatment by Membrane Technology

Wu Wenli¹, Zhang Youxian²

(1. College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000;

2. Key Laboratory of Western China's Environmental (Ministry of Education), Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract: Electroplating process wastewater water has kinds of heavy metal ions at high concentrations, and it's always been one of the refractory wastewater. wastewater treatment by Membrane technology can recovery metal and reuse wastewater, and it's has character of high separation efficiency, low energy consumption. The application example of the waste water treatment by membrane technology is increasing day by day

Key words: membrane technology; electroplating wastewater treatment; combination film processing

0 引言

随着电镀行业的应用越来越广泛, 电镀废水也成为我国工业废水的一大来源。电镀过程中产生的废水具有水量大、重金属离子种类多、浓度高的特点, 该废水的处理一直以来都是国内外学者的研究热点。膜分离技术是利用一种特殊的膜(高分子材料)作为分离介质, 当膜的两侧存在某种推动力(如压力差、浓度差、电位差等)时, 其允许某些组分透过, 阻止或保留混合物中的其他组分, 从而对物质进行分离、分级、提纯或富集的方法。膜分离法不仅能够作为净化技术, 同时可以回收金属和清水, 具有分离效率高、能耗低的优点^[1-2]。

1 膜技术处理电镀废水的现状

20 世纪 70 年代, 国内首先将反渗透法用于镀镍漂洗水的回收处理^[3], 此后又应用于镀铜、镀锌等漂洗水的处理, 现在又扩展到镀铬及含镉废水的治理。水处理领域中的压力驱动膜分离工艺有微滤、超滤、纳滤和反渗透等^[4]。膜技术处理电镀废水的研究和应用情况, 可以概括为以下几个方面: ①超滤、微滤、纳滤作为预处理分离大分子物质, 或与化学沉淀相

作者简介: 武文丽(1988-), 女, 研究生, 主要研究方向;工业水处理, 环境污染治理

通信联系人: 张有贤(1964-), 男, 教授, 主要研究方向:环境污染治理, 环境影响评价. E-mail: zhangyx@lzu.edu.cn

结合实现废水的深度处理；②沉淀-反渗透处理，主要应用于回收清水；③多级膜组合系统回收金属和清水。

1.1 微滤、超滤、纳滤

45 微滤（microfiltration），又称微孔过滤，以压力差为推动力，截留水中粒径在 0.02~10m 之间的颗粒物，能够过滤微米级或纳米级的微粒和细菌。史红文等^[5]用微滤膜作为树脂交换的预处理过程，张惠源^[6]用连续微滤膜作为离子交换的预处理去除细菌、微生物和悬浮物等杂质。实际上，微滤和废水处理工序中的砂率、碳滤处理有相同的作用，因其需要微滤膜，处理成本较高，在工业上的应用并不广泛。

50 超滤（ultrafiltration，UF）以压力差为推动力的，膜孔径在 20-1000A 之间，能彻底滤除水中的细菌、铁锈、胶体等，保留水中原有的微量元素和矿物质。超滤属于精密过滤，近年来广泛的应用于水处理方面。超滤既可以用在废水的前处理，又可以对沉淀池出水作进一步纯化^[7]。Bernard Chaufer, Andre Deratani^[8]研究了用超滤分离金属离子络合物，使金属离子与可溶性大分子物质生成络合物，达到浓缩相同种类金属离子的目的；Jordi Labanda^[9]等也利用超滤分离三价铬的络合物，任源^[10]用超滤膜去除电镀综合废水中的 COD。杨富国^[11]、王伟^[12]通过沉淀和超滤膜过滤实验，研究了其处理含镍电镀废水的效果。Galaya Srisuwan, Poonpetch Thongchai^[13]对比了微滤膜和超滤膜分离金属沉淀，在 200kPa 压力下膜通量达到最高，且随着压力的减少降低；压力在 50kPa 下，浓缩液量最大，且随着压力的增大而减少，微滤膜和超滤膜有相同的去除能力，微滤膜有较大的过滤流量。

60 纳滤（Nanofiltration，NF）是介于反渗透和超滤之间的压力驱动膜分离过程，纳滤膜的孔径范围在几个纳米左右，能够分离水中分子量为几百的有机小分子，对色度、硬度和异味有很好的去除能力。纳滤处理电镀废水主要对镍铜离子的预浓缩，纳滤膜对镍铜离子的截留率在 50%-90%之间^[14]。Kyu-Hong Ahn 等^[15]研究了用低压纳滤去除镀镍漂洗废水中的镍离子，并分析不同过滤参数，压力、流速、PH 值、离子类型（NiSO₄ 和 NiCl₂）和浓度下的去除效率。杨兴涛等^[16]分别用 CuSO₄、CuCl₂、Cu(NO₃)₂ 溶液模拟电镀废水进行了纳滤实验，纳滤膜对各盐的截留率排序为硫酸盐>氯盐>硝酸盐。随原料液浓度增大膜通量降低，但对铜离子的截留率有升高的趋势，实验对比了 Osmonics 的 DK 膜、DL 膜和日东电工的 NTR-7450 膜的效果，DL 膜显示较大优势；实验还考察了添加其它离子对纳滤膜通量和截留率的影响，加入 CaCl₂ 后，对 DL 膜性能影响不显著；加入 Na₂SO₄ 后，DL 膜的通量变化不明显，截留率略有升高；加入 EDTA 能明显提高 DL 膜通量和对铜离子的截留率。纳滤比反渗透需要较低的运行压力，对金属离子的分离效率也低于反渗透，因此，纳滤一般作为中间处理装置，即纳滤前需要预处理，纳滤后还须设置末端处理装置。

1.2 沉淀-反渗透组合

75 反渗透膜是以压力差为推动力从溶液中分离出溶剂，能截留水中的各种无机离子、胶体物质和大分子溶质，也可用于大分子有机物溶液的预浓缩^[17]。反渗透广泛应用于制备纯水和废水的深度处理，随着膜材料发展，反渗透技术显示了强大的优势^[18]。Xijun Chai 等^[19]采用反渗透膜分离处理电镀含铜废水，废水中铜的浓度为 340ppm，处理后废水中铜的含量低于 4ppm。Jian-Jun Qin 等^[20]研究了四种不同厂家的 RO 膜处理电镀综合废水的效果，产水的导电性和镍离子浓度、硝酸盐浓度、TOC 分别低于 45S·cm⁻¹，0.01，2.1 和 3.0ppm，满足漂洗水回用要求。M. Mohsen-Nia 等^[21]用螯合试剂-反渗透过程去除废水中铜、镍离子。

朱贤等^[22]对比分析了用纳滤、反渗透和络合沉淀—超滤三种处理技术对含镍废水的处理效果和特点，并讨论了操作压强对膜通量、截留率的影响，回收重金属镍的同时回用废水。白心平等^[23]用化学沉淀—纳滤组成交互平衡式膜分离系统，纳滤浓缩液回到化学沉淀工序，透过液进入二级、三级反渗透膜处理，结果显示，三级 RO 产水金属离子浓度低于检测线以下。从现有研究应用可以看出，反渗透产水质量高于市政供水标准，该处理技术具有很大的优势，其对废水的深度处理可以进一步推广。

1.3 组合膜处理

Jian-Jun Qin 等^[24]研究建立了超滤(UF)和反渗透(RO)双膜组合工艺处理电镀废水，并分析了镀镍生产线中漂洗水回收再利用的可行性。研究结果显示，该处理方法可以用再生水代替城镇用水，运行效率高（产水电导率 $<95\mu\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，水回用率 67.5%），回用水水质高于城市工业用水水质，产水用于电镀漂洗工序中无不利影响。张建龙等^[25]也采用超滤—反渗透双膜组合工艺处理温州市玫瑰刀剪有限公司电镀镍漂洗废水，系统对镍离子的截留率达 99.9%以上，产水电导率在 $15\mu\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下，直接回用到电镀漂洗水槽，浓缩液直接回用到电镀镍槽。

Ines Frenzel 等^[26]研究了膜过滤和蒸发结合处理电镀漂洗水，用微滤-纳滤-反渗透三级膜过滤减少废水体积，处理后水回用。马楫等^[27]用纳滤-反渗透处理电镀镍铜混合废水，反渗透产水维持在 58%左右，反渗透系统的脱盐率可达 99%，出水电导率保持在 $5\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下，浓缩液用沉淀法处理。胡齐福等^[28]研究了二级反渗透膜处理系统，一级回收水资源效率为 80%，达到浓缩倍数为 5 倍，二级反渗透膜处理浓缩倍数达到 10 倍以上，镍的截留率为 99.9%以上。陈锋等^[29]研究了三段反渗透膜系统，一二段回收水，三段回收浓缩液，产水的回用率达到 80%。楼永通^[30-32]、胡国强^[33]研究了利用纳滤-反渗透-反渗透膜组合处理电镀废水的工艺，分别探讨了进水浓度、压力、浓缩倍数和膜通量的关系，该方法已设计建成 $1200\text{m}^3/\text{d}$ 电镀废水处理系统，并已投入使用，运行稳定效果良好。

以上研究可以看出，用多级膜组合系统处理电镀废水，既能回收利用金属离子，又能回用水资源，特别适用于废水排放量大、排水稳定的电镀企业，随着产业化发展，废水的深度处理将越来越多，反渗透膜处理和多级膜组合处理将是大规模应用的方向。

国内外膜技术处理电镀废水研究和应用见表 1。

表 1 膜技术处理电镀废水研究和应用情况

处理方法	分离的物质	作用	处理规模
微滤	颗粒物、细菌、悬浮物等	废水预处理	已用于工业生产
超滤	金、铬、镍、铜属离子沉淀和络合物	保证出水达标	未用于工业生产
纳滤	金属离子	使废水减量化	同上
微滤和超滤组合	金属离子沉淀	保证出水达标	同上
沉淀-反渗透	铜、镍离子	回用清水和金属盐	已用于工业生产
多级膜处理	直接分离废水中金属离子	回用清水和金属离子溶液	同上
沉淀-多级膜处理	分离金属离子	回用清水和金属盐	同上

2 处理流程

根据前面介绍的几种膜技术处理电镀废水的方式，归纳处理工艺见图 1。

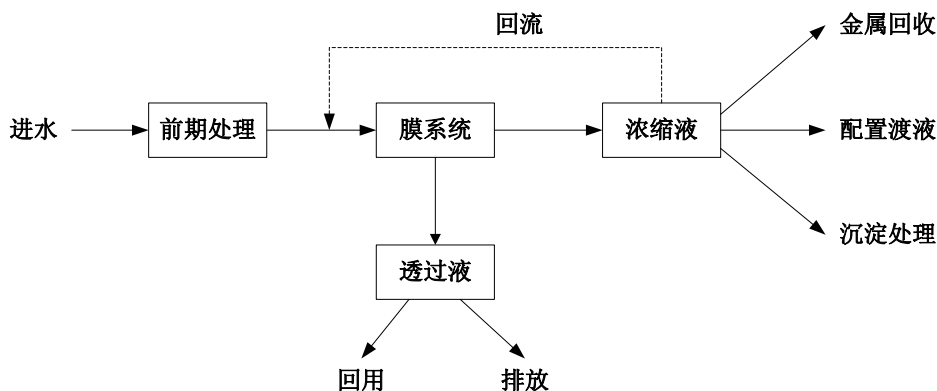


图1 膜技术处理电镀废水的工艺

3 膜技术处理电镀废水的优点及其局限性

3.1 优点

(1) 适应性强

膜技术处理电镀废水处理方法简单，多级反渗透对含镍铜废水的处理不需要添加药剂；废水 PH 值范围较宽（国产膜长期使用的 pH 范围为 5~9，美国的 pA-300 聚酰复合膜既可在 pH <2 又可在 pH>11 的条件下使用，也可用于含铬废水处理和含氰废水处理^[34]）。随着膜材料的发展，膜的种类和适应性有了很大的提高，可根据不同处理对象和目的选择恰当的膜材料。而且，可以购买整套的膜处理装置，使操作管理简单，实现自动化控制。

(2) 分离效率高、能耗低

膜技术作为一种分离方法，具有分离效率高、能耗低的特点。膜过滤有较高的选择性，可以分离指定的物质，随着膜孔径的变化可以逐级分离废水中污染物质，分离精度高。此外，膜处理系统对动力系统要求较低，既能保证较高处理效率，又能在经济上节约运行费用。

(3) 可回收资源

膜技术处理废水可以水中有价离子，同时回收清水，实现水资源的再利用。膜过滤将电镀废水中重金属分离提纯，避免金属离子的二次污染和污泥的再处理，实现资源的循环利用，膜过滤透过水的水质较好，可直接用于工业生产中，大大减少企业新水使用量。

3.2 局限性

(1) 回收金属须将废水分类收集

膜处理系统不能选择识别某一元素的物质，只能分离物理性质相差较大的物质。如超滤可以分离大分子物质，但不能分离 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀，反渗透也不能分离 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 离子，如要求回收利用金属，则须将废水分类收集。

(2) 不适用于水质变化大的废水

对于一套固定的膜处理系统只适用于污染物质种类变化不大的废水，水质稳定是保证膜系统运行的必要条件。如果不断改变电镀过程中的添加剂，则容易造成膜堵塞，甚至造成膜系统损坏或出水不达标。

(3) 一次性投资较大，不适用于小型电镀厂。对于小型电镀厂来说，膜处理系统一次性投资较大，不适用于废水量小和水质变化频繁的废水处理。

4 展望

膜技术处理电镀废水的关键是膜材料的选择, 如何选用合适的膜决定了废水的处理程度和系统的运行效率, 废水的污染物含量、温度、PH 值等都是选择膜材料的主要考虑因素。随着材料科学的不断发展, 膜材料的价格将不断下降, 膜技术也会越来越多的应用于电镀废水处理。从其研究热点及发展趋势来看, 有如下几个特点: ①开发出多功能的膜材料, 能够处理污染物质种类多、性质复杂的废水, 避免废水的分类收集, 减少处理装置; ②膜技术与电渗析、生物吸附等技术相结合, 研究适用于分离某一种离子的膜材料; ③优化处理工艺, 保证处理效果的前提下简化操作管理。

[参考文献] (References)

- [1] 徐怀德, 天然产物提取工艺学[M], 北京: 中国轻工业出版社, 2008, 89-89
- [2] 贾金平, 谢少艾, 陈虹锦. 电镀废水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 6-7.
- [3] 陈家庆, 环保设备原理与设计[M], 北京: 中国石化出版社, 2008, 180-180
- [4] 林跃梅, 制浆造纸现代节水与污水资源化技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009, 381-382.
- [5] 史红文, 李晓湘, 夏畅斌, 冯镜元. 微滤膜-胺基膦酸树脂法处理含镍电镀废水[J], 工业水处理, 2002, 22 (3): 53-55.
- [6] 张惠源. 电镀废水采用连续微滤膜分离法处理[J]. 稀有金属. 2007, 31: 17-19
- [7] 张林生, 水的深度处理与回用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 147-148
- [8] Bernard Chaufer, Andre Deratani. Removal of metal ions by complexation-ultrafiltration using water-soluble macromolecules: Perspective of application to wastewater treatment[J]. Nucleur and Chemical Waste Management, 1988, 3: 175-187.
- [9] Jordi Labanda, Mohammed S. Khaidar, Joan Llorens, Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration. Desalination, 2009, 249: 577-581.
- [10] 任源, 肖凯军, 罗远宏. γ -Al₂O₃ 微孔膜制备及其处理电镀废水的研究[J]. 装备环境工程, 2006, 3 (6): 30-33, 44
- [11] 杨富国. 超滤技术处理含镍电镀废水的效果[J]. 材料保护, 2011, 44 (1): 77, 81.
- [12] 王伟. 沉淀-超滤膜处理含镍电镀废水试验研究. 科技情报开发与经济[J]. 2010, 20(33): 164-168.
- [13] Galaya Srisuwan, Poonpetch Thongchai. Removal of heavy metals from electroplating wastewater by membrane[J]. Songkanakarin J. Sci. Technol, 2002, 24(Suppl.): 965-976.
- [14] 赵丽霞, 纳滤(NF)技术在废水处理中的应用研究[J]. 内蒙古石油化工, 2010, (8): 42-43.
- [15] Kyu-Hong Ahn, Kyung-Guen Song, Ho-Young Cha, etc. Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration[J]. Desalination, 1999, 122: 77-84.
- [16] 杨兴涛, 王志, 樊智锋, 王世昌. 纳滤处理模拟电镀废水[J]. 膜科学与技术, 2007, 27 (4): 74-79.
- [17] 罗伟锋, 楼永通, 陈玲芳, 等, 膜分离技术在电镀清洁生产中的应用[J]. 材料保护, 2006, 39 (6): 59-61.
- [18] 曹国凭, 赵萍, 李文洁, 膜法水处理技术研究进展与发展趋势[J]. 水利科技与经济, 2006, 12 (8): 539-540、543.
- [19] Xijun Chai, Guohua Chen, Po-Lock Yue, etc. Pilot scale membrane separation of electroplating waste water by reverse osmosis[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 123: 235-242.
- [20] Jian-Jun Qin, Maung-Nyunt Wai, Maung-Htun Oo, ect. A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 208: 213-221.
- [21] M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, H. Modarress. Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes[J]. Desalination, 2007, 217: 276-281.
- [22] 朱贤, 陈桂娥, 叶琳. 膜分离在电镀废水处理中的应用[J]. 上海应用技术学院学报, 2006, 6 (2): 141-143, 148.
- [23] 白心平, 郝文超, 许振良. 电镀废水的纳滤膜处理工艺及案例[J]. 膜科学与技术, 2010, 30 (5): 67-70.
- [24] Jian-Jun Qin, Maung-Htun Oo, Maung-Nyunt Wai, etc. A dual membrane UF\RO process for reclamation of spent rinses from a nickel-plating operation -a case study[J]. Water Research, 2003, 37: 3269-3278.
- [25] 张建龙, 叶海仁, 刘志明, 等. 膜分离组合工艺在电镀镍漂洗水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2009, 35 (11): 114-116.
- [26] Ines Frenzel, Dimitrions F. Stamatialis, Matthias Wessling. Water recycling from mixed chromic acid waste effluents by membrane technology[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 49: 76-83.

- 195 [27] 马楫, 林振锋, 陈茂林, 等. 纳滤反渗透组合膜工艺在电镀废水处理中的应用研究[J]. 工程技术, 2008, 404:72-73.
- [28] 胡齐福, 吴遵义, 黄德便, 等. 反渗透膜技术处理含镍废水[J]. 水处理技术, 2007, 33 (9): 72-74.
- [29] 陈锋, 李松鹏, 张维新, 等. 镀镍废水膜法浓缩回用工艺[J]. 电镀与环保, 2007, 27 (5): 36-38.
- [30] 楼永通, 陈益堂, 王寿根, 等. 膜分离技术在电镀镍漂洗水回收中的应用[J]. 膜科学与技术, 2002, 22 (2): 43-47.
- 200 [31] 楼永通, 宋伟华, 罗菊芬, 等. 1200m³/d 电镀废水膜法回收工程[J]. 膜科学与技术, 2004, 24 (5): 43-46.
- [32] 罗伟锋, 楼永通, 陈玲芳, 等. 膜分离技术在电镀清洁生产中的应用[J]. 材料保护, 2006, 39 (6): 59-61.
- [33] 胡国强. 膜法处理电镀清洗废水的零排放工艺设计与研究[J]. 宁波大学学报(理工版), 2010, 23 (4): 92-97.
- 205 [34] 安成强, 电镀三废治理技术[M], 北京: 国防工业出版社, 2002, 175-176.