

试验研究

离子交换-膜法组合工艺处理 镀镍废水的应用研究

吴洪锋¹, 胡琦¹, 吴钦², 应海萍², 余芳华²

(1.余姚市环境保护局, 浙江 余姚 315400; 2.余姚市环境监测站, 浙江 余姚 315400)

摘要: 镀镍漂洗废水水质单一, 含有较高浓度的镍离子, 具有较高的回收利用价值。本工程采用离子交换-超滤-反渗透组合工艺处理镀镍漂洗废水, 利用离子交换系统浓缩回收废水中的镍离子, 具有自动化程度高、回收利用有用金属、废水中水回用等特点。回收的Ni²⁺经进一步处理后可返回生产工序使用, 处理后出水可回用到电镀生产漂洗工序中。镀镍漂洗废水中Ni²⁺质量浓度由424 mg/L降至1.0mg/L以下, COD_{Cr}由150 mg/L降至20 mg/L以下, SS由28 mg/L降至2mg/L以下。系统Ni²⁺的回收率能达到99%以上, 废水回用率超过65%。

关键词: 镍; 漂洗废水; 离子交换; 超滤; 反渗透

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2013)03-0024-03

APPLICATION STUDY ON NICKEL PLATING WASTEWATER TREATMENT WITH COMBINATION OF ION-EXCHANGE-MEMBRANE TECHNOLOGY

Wu Hong-feng¹, Hu Qi¹, Wu Qin², Ying Hai-ping², Yu Fang-hua²

(1. Yuyao Environmental Protection Bureau, Zhejiang Yuyao 315400, China;

2. Yuyao Environmental Monitoring Station Yuyao, Zhejiang Yuyao 315400, China)

Abstract: Nickel plating wastewater contains a high concentration of nickel ion, which is single and has high recovery utilization value. The project adopts the ion exchange-ultrafiltration-reverse osmosis combination process to dispose nickel plating rinse water, using ion exchange system to concentrate and recover nickel ion from wastewater, with more than a high degree of automation, recycling useful metal, reusing waste water traits. Further processing of recovered Ni²⁺ can be returned after production process to use, treated effluent can be reused in electroplate production rinsing process. Nickel plating rinse wastewater Ni²⁺ mass concentration fell from 424 mg/L to 1.0 mg/L below, COD_{Cr} from 150 mg/L to 20 mg/L below, SS from 28 mg/L to 2 mg/L below. System Ni²⁺ recovery rate can reach more than 99%, the reusing rate of wastewater is more than 65%.

Keywords: nickel, rinse wastewater; ion exchange; ultrafiltration; reverse osmosis

随着电镀行业的快速发展和环保要求的日益提高, 清洁生产、总量控制、水循环回用已成为各

级环保部门对电镀行业监管的三项新要求。在化学沉淀法、离子交换法、气浮法、电解法等传统处理工艺的基础上, 铁氧体法^[1]、微电解法^[2,3]、膜法^[4,5]等新工艺不断得到研究和应用推广。电镀废水的

分质分流处理^[6]、贵重金属回收利用^[7,8]、水循环使用是电镀废水处理中强调的三大重点。基于此,推广适应新形势要求的电镀废水处理工艺就显得尤为必要。宁波北仑某电镀厂采用离子交换-超滤-反渗透组合工艺系统处理镀镍漂洗废水,4个月来运行稳定。监测结果显示,废水整体回用率大于60%,Ni²⁺回收率大于99%,系统出水可回用到镀镍和镀铬漂洗槽中。本文在调研该系统个各处理单元出水水质的基础上,通过分析指出了该系统在设计和运行过程中有待优化改进之处,为后续工程大规模应用提供指导。

1 主要测试仪器

电子分析天平、安捷伦 240FS 原子吸收分光光度仪、上海雷磁 DDS-307A 型电导率仪、上海雷磁/PHB-4 便携式 PH 计。

2 废水水量和水质

宁波北仑某电镀厂镀镍漂洗废水水质参数见表 1。

表 1 镀镍漂洗废水水质参数

取样时间/月日	pH	$\rho(\text{Ni}^{2+})$	K/ $\mu\text{S}/\text{cm}$	COD	SS
07.29	3.2	348	1670	125	15.7
08.19	4.5	424	2300	150	28.1
09.09	4.1	408	1837	114	21.2

注:除 PH、K 外,单位为 mg/L。

3 工艺流程及单元说明



图 1 镀镍漂洗废水处理工艺流程

3.1 集水箱

对镀镍漂洗原水起储存和缓冲作用。同时,通过在线 pH 调节装置保证废水 pH 值不低于 5.0,以保证离子交换过程顺利进行,废水酸碱度在超滤膜和反渗透膜的承受范围内。

3.2 离子交换装置

采用杭州争光树脂厂的大孔弱酸性苯乙烯系阳离子交换树脂,由三个离子交换树脂罐串联而成。当其中两个离子交换树脂罐吸附饱和后,用 10%的 HCl 和 7%的 NaOH 进行解吸和再生。树脂再生产生的高浓度含 Ni²⁺水经进一步处理后可回用到镀镍槽中。

3.3 超滤原水箱

用于收集离子交换装置出水,保证后续装置稳定进水。

3.4 活性炭过滤器

对原水中有机物等物质进行去除,同时对原水中的余氯起到降低作用。

3.5 保安过滤器

内置孔径为 5 μm 的 PP 棉柱,以去除废水中的小颗粒物。

3.6 超滤装置

采用 UF8040 超滤膜作为反渗透系统的预处理,错流过滤,设计处理能力 2m³/h。利用超滤作为反渗透装置的预处理,去除废水中的悬浮物,大分子有机物、胶体等物质。超滤产水作为反渗透的进水,保证了反渗透装置的稳定运行。

3.7 反渗透装置

废水经过预处理后,由高压泵泵入反渗透装置进行深度处理。系统采用 HPA-FR-4040 型反渗透膜,设计运行压力 1.5 MPa,处理能力 2 m³/h,除盐率 $\geq 99\%$ 。经过反渗透系统的处理,废水中 60%~70%的水被作为产品分离出来,产品水电导率 $< 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。反渗透产生的浓水排入厂区污水处理系统。

4 系统运行效果

4.1 离子交换装置出水水质

离子交换装置的出水水质监测数据见表 2。

表 2 离子交换装置出水水质

取样时间/月日	$\rho(\text{Ni}^{2+})$	K/ $\mu\text{S}/\text{cm}$	COD	SS
07.29	2.70	2260	136	3.31
08.19	4.65	2812	119	2.92
09.09	3.21	2517	125	3.17

注:除 K 外,单位为 mg/L。

从表 2 可以看出,离子交换装置出水中 Ni²⁺浓度保持在 10 mg/L 以内,但对 COD_{Cr} 和 SS 的去除效果有限。有文献报道称,阳离子交换树脂基本可完全吸附镀镍漂洗废水中的游离态镍离子^[9]。考虑到本电镀漂洗废水中不存在螯合态镍,判定本系统在连续运行的条件下,由于在树脂再生和清洗过程中树脂内部和树脂间隙尚残留有部分 Ni²⁺,导致最终出水中含 Ni²⁺。另外,由于 Ni²⁺置换出树脂中的 Na⁺,导致出水中离子摩尔浓度升高,出水电导率也随之上升。

4.2 超滤装置出水水质

超滤装置的出水水质监测数据见表3。

表3 超滤装置出水水质

取样时间/月日	$\rho(\text{Ni}^{2+})$	$K\mu\text{S}/\text{cm}$	COD	SS
07.29	2.70	2260	136	3.31
08.19	4.65	2812	119	2.92
09.09	3.21	2517	125	3.17

注:除K外,单位为mg/L。

从表3可以看出,超滤处理对漂洗水的电导率的影响不大,但对COD_{Cr}有百分之十几的去除效率(与离子交换装置出水比较,下同),对SS有69~89%的去除效率。从监测结果可以发现,虽然离子交换装置出水中SS浓度波动范围较大,但超滤装置出水中SS浓度始终较稳定,表明超滤装置对漂洗水中SS有稳定的去除作用。

4.3 反渗透装置出水水质

反渗透装置的出水水质监测数据见表4。

表4 反渗透装置出水水质

取样时间/月日	$\rho(\text{Ni}^{2+})$	$\kappa/\mu\text{S}/\text{cm}$	COD	SS
07.29	0.77	78	15.4	1.84
08.19	0.83	103	14.6	1.36
09.09	0.89	118	19.8	1.93

注:除K外,单位为mg/L。

表4中可以看出,反渗透装置对水中的各项污染物均有较高的去除效率。出水中的镍浓度稳定在1mg/L以内,去除率(与超滤装置出水比较,下同)达到71%~82%。电导率下降到100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右,COD_{Cr}稳定在20mg/L以内,SS稳定在2mg/L以内,反渗透装置产水作为补充用水回用到镀镍和镀铬漂洗槽中。可见,反渗透装置是本系统中的关键环节,处理效果决定最终的出水水质。

5 结论与讨论

该系统经过连续四个多月的运行,结果表明:采用离子交换-超滤-反渗透组合工艺处理镀镍漂洗废水,具有出水水质稳定、回收水资源、回收镍资源等优点。同时,本系统具有较高的自动化水平,除需定期对膜进行清洗和人工补充各种药剂外,平时基本无需专人值守。本系统的推广应用,对于推行电镀废水分质分流处理,具有极强的现实指导意义。但同时存在如下问题需要解决。

(1)由于操作、成本等原因,本系统活性炭未及时更换,导致活性炭未发挥应有的作用。根据相关报道^[10],活性炭不仅能有效去除水中的游离氯,还能有效去除水中的有机物等污染物。镀镍漂洗

废水经活性炭吸附处理后,水中的COD_{Cr}可以降低到20mg/L以下,相当于本系统反渗透装置出水水质。因此,及时更换吸附饱和的活性炭,提高活性炭利用效率,能有效地降低后续膜处理系统的运行负荷,延长膜的使用寿命。

(2)由于树脂的解吸和清洗等过程操作不当,导致离子交换装置出水中残留镍浓度过高且波动较大,有时SS值反较原水有明显上升。为此,有必要提高树脂解吸和清洗操作水平,将离子交换装置出水中镍离子浓度控制在1mg/L以内甚至更低,具有现实意义。

(3)本系统反渗透装置产生的浓水水量占总进水量的30~40%,浓水电导率高于6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$,镍离子浓度在20~30mg/L之间。这部分浓水仍然需要纳入废水处理站进行达标处理,这会对废水处理站的运行造成一定压力。如何优化操作参数,减少浓水排放量,是下一步需要解决的问题之一。

(4)离子交换树脂解吸液镍离子浓度虽然达到了30g/L以上,但由于解吸液呈强酸性且盐度较高,需经进一步处理后才能回用到电镀生产线中。

(5)根据经验参数决定各处理单元的运行周期存在很大的不确定性,如进水镍浓度波动会导致离子交换系统饱和和周期发生变化。为此,有必要定期对系统各处理单元的出水水质进行监测,以保证获得稳定、良好的出水水质。

(6)系统出水水质部分指标虽然接近自来水水质,但仍然含有一定量的镍离子和盐度,所以只能回用到要求不高的电镀漂洗槽中。若用水要求较高,则需要增加二级反渗透处理工序。

参考文献

- [1]彭人勇,姚建霞.铁氧体法处理高浓度化学镀镍废水的研究[J].工业水处理,2011,31(7):67-70.
- [2]侯新刚,潘佼,王玉棉,等.用离子交换法从低浓度硫酸镍溶液中回收镍[J].兰州理工大学学报,2010,36(5):19-36.
- [3]Shi Taihong,Wang Zhuochao,Liu Yang, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins[J].Journal of Hazardous Materials, 2009,161(2-3):900-906.
- [4]高融,顾宏,林振锋,等.全膜法处理回用电镀清洗废水[J].工业水处理[J],2011,31(6):83-84.
- [5]Boricha Alka G,Murthy Z V P. Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electro-

(下转第5页)

体的承载能力,为塑料排水带的施工提供条件^[12],也作为塑料排水带的横向排水体。

要求铺设范围不小于塑料排水带的施工范围,厚度根据实际情况而定,碎石的顶面要相对平整。进行铺设的碎石要求质地坚硬,并且对其体积、粒径、含泥量等也有严格要求。

3 结论

(1)经比较可以看出,竖井和塑料排水带都是可用作充填区域的竖向排水设施,但考虑到现场的积水和泥沙排水后的变形沉降等,选用排水带比较好。盲沟、暗管、明沟、临时排水管作为水平排水体各有利弊,可以根据实际情况,多种措施结合使用,提高排水效率。

(2)为了确保排水效果,竖向排水体与水平排水体应构成一个完整的排水体系,并且应借助排水沟和集水井等将场地中的水及时排出,加快排水过程。

(3)在某些地区的湖泥充填排水中,采取在复垦小区中修筑互相交错小田埂,使充填的泥浆流经的路线尽可能长,便于淤泥充分沉淀的方法,在黄河泥沙充填排水中也可借鉴。

参考文献

- [1]胡振琪.采煤沉陷地的土地资源管理与复垦[M].北京:煤炭工业出版社,1996,1-9.
- [2]邹朝阳,时洪超,孙国庆.湖泥充填技术在采煤塌陷区复垦中的应用[J].中国煤炭,2009,35(12):105-106.
- [3]卞正富,张国良,翟广忠.采煤沉陷地疏排法复垦技术原理与实践[J].中国矿业大学学报,1996,25(4):84-88.
- [4]徐岩.塑料排水带在港口工程中的应用及发展[J].中国港湾建设,2002,(4):39-41.
- [5]周开茂,谢康和,应宏伟,等.双面排水条件下未打穿竖井地基地固结计算[J].浙江大学学报,2007,41(1):151-156.
- [6]鲍卫锋,黄介生,杨芳,等.竖井排水对盐碱化土壤改良的试验

研究[J].黑龙江水专学报,2005,32(4):10-13.

- [7]杨学良.尕海灌区竖井排水技术[J].水利水电技术,1997,28(4):30-33.
- [8]戴同霞,李锡录,张兰亭,等.山东省打渔张引黄灌区竖井排水改良盐土效果的试验研究[J].土壤学报,1980,17(3):255-266.
- [9]罗林峰,刘莹.基于土工试验资料的塑料排水板处理海堤地基效果分析[J].吉林水利,2010,(4):21-22.
- [10]金国成.塑料排水板及碎石垫层复合加固技术在滩涂围垦工程中的应用[J].水利技术监督,2012,(1):55-57.
- [11]许勇,周翠英,张季超.动力排水固结法处理填海地基的研究应用[J].工程力学,2010,27(s2):186-190.
- [12]罗玉龙,彭华,何金平.水平塑料排水带固结流态吹填土可行性研究[J].武汉理工大学学报,2008,30(6):74-78.
- [13]高长远.明沟排水与竖井排灌[J].地下水,2001,23(4):194-197.
- [14]杨瑞雁.明沟结合管井降水方案在南水北调工程中的研究与应用[J].南水北调与水利科技,2007,(5):29-32.
- [15]胡骏文.明沟·暗管·竖井—盐碱地的几种排水措施[J].农业工程技术.温室园艺,1984,(04):14-15.
- [16]赵少勇.暗管排水技术应用[J].宁夏农林科技,2005,(6):67.
- [17]肖国强,孟凡奎,宋春联.利用暗管排水技术解决新开水田排水问题[J].水利科技与经济,2009,15(7):631.
- [18]李凯,姜森,张庆联,等.暗管排水技术及其在苏打盐碱土改良上的应用[J].吉林农业科学,2012,37(1):41-43.
- [19]杨永贵.暗管排水工程设计中应注意的几个问题[J].宁夏农学院学报,2003,24(4).
- [20]李广先,车贵海.暗管法治理鱼眼泡[J].现代化农业,2000,(10):15.
- [21]李广波,李学森,迟道才.国内外暗管排水的发展现状与动态[J].农业与技术,2003,23(2):66-70.
- [22]宋功明,程方武,韩伟.暗管排水技术在鲁北地区的应用探讨[J].山东水利,2005,(10):46-49.
- [23]申正香.盲沟排水和集水井井点自动排水技术在景电二期泵站工程中的应用[J].甘肃水利水电技术,2008,44(1):55-57.
- [24]武良金,吴福生,刘永强,等.塑料盲沟材料性能指标初探[J].河海大学学报(自然科学版),2003,31(3):264-267.
- [25]王路军,俞相成,张丽芬,等.围垦工程穿堤临时排水管施工过程模拟分析[J].上海水务,2007,27:1-6.
- [26]常昊昱,李国新,王宪鹏.浅谈路基临时排水设计在路基施工中的作用[J].东北公路,2011,24(3):35-36.

=====
(上接第 26 页)

plating industry effluent [J].Separation and Purification Technology, 2009, 65(3): 282-289.

[6]秦树林,王忠泉.铝合金镍废水治理中存在问题及解决措施[J].能源环境保护,2012,26(1):18-20.

[7]Algarra Manuel,Jiménez M Victoria, Rodríguez -Castellón.Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl -Si MCM-41[J].Chemosphere, 2005, 59 (6): 779-786.

[8]Algarra Manuel, Jiménez M Victoria, Rodríguez -Castellón, et al.

Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins [J].Chemosphere, 2005, 59 (6): 779-786.

[9]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.

[10]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[J],2009,35(11):114-116.