

电镀综合废水对 DF 膜的污染

薛勇刚^{1,2} 官嵩¹ 戴晓虎^{1*}

(1. 同济大学苏州研究院, 苏州 215100; 2. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 同济大学, 上海 200092)

摘要 江苏某电镀厂的电镀综合废水在采用 DF 膜进行预处理时,膜易受到污染。针对这一问题,采用 DF 膜生产厂家提供的小试装置,研究探索了膜污染的原因及其具体特征。实验结果表明,在处理电镀综合废水时,DF 膜的污染速率较快,而酸洗对 DF 膜的恢复性较好。研究还证实电镀综合废水中的无氰沉锌水洗液是造成 DF 膜污染的主要原因。

关键词 膜污染 电镀废水 DF 膜

中图分类号 X789 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)04-4803-06

DF membrane fouling caused by electroplating comprehensive wastewater

Xue Yonggang^{1,2} Guan Song¹ Dai Xiaohu¹

(1. Suzhou institute of Tongji University, Suzhou 215100, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The DF membrane was easily polluted when it was applied for treating electroplating comprehensive wastewater from an electroplating factory in Jiangsu Province. Based on this case, a small scale experiment was carried out to investigate the reasons and characteristics of DF membrane fouling. The equipment was provided by the manufacturer of DF membrane. The experiment results confirm that the DF membrane is easily contaminated by the comprehensive wastewater from the electroplating factory. The regeneration of the DF membrane was well by acid elution. The experiments also prove that the cyanide free zinc deposition wash water is the main reason causing DF membrane fouling.

Key words membrane fouling; electroplating wastewater; DF membrane

电镀工业是我国重要的加工业,据不完全统计,全国电镀厂超过 3 万家,每年排放的电镀废水约有 4 亿^[1-3]。电镀废水是一种成分复杂、毒性较大的工业废水,是造成重金属污染的主要污染源之一。电镀生产过程中排出的废水主要包括:(1) 电镀件冲洗废水,是电镀废水的主要来源之一,镀件表面的附着液在漂洗时会带入大部分的污染物质;(2) 废镀液排放,主要包括工艺上所需的倒槽、过滤镀液后的废弃液、失效的电镀液等。这部分电镀废水数量不多,但浓度高、污染大,要求集中回收处理;(3) 其他废水,包括地面冲洗废水及因渡槽渗漏而导致的各种槽液废水;以上各种来源的废水就构成了电镀综合废水^[4,5]。目前,电镀废水的处理技术主要有化学沉淀法、化学还原法、电解法、离子交换法、生物法和膜分离法等^[2]。其中,膜分离是利用高分子所具有的选择性进行物质分离,它是近年来迅速崛起的一项高新技术,在水处理中的应用日益广泛。在电镀废水处理中应用的膜分离技术主要有超滤、纳滤、反渗透和电渗析^[6,7]。相较于其他处理方法,利

用膜分离技术处理。电镀废水的优点主要有以下两方面:一方面可以回收利用其中的电镀原料,大大降低成本;另一方面可以实现电镀废水的零排放,具有较好的经济和环境效益。但膜处理的最大问题在于膜组件易受到污染,导致膜组件的清洗和更换比较频繁,使其处理成本大大提高^[8,9]。

DF(Duraflow)膜是由美国 Duraflow 公司生产的用于废水处理的管式微滤膜。该膜主要用于截留水中粒径较大的颗粒,其抗污染性能好,主要用于废水的预处理以及对废水回用要求较高的企业,可代替沉降池,对重金属废水的处理效果尤其明显。目前,在国内外已有多个成功运用的案例,如 Amphenol 公司于 2004 年在中国广州设立的挠性电路板厂采用

基金项目:江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目(BY2011136);苏州市科技基础设施计划(SZSD201111)

收稿日期:2014-03-14; 修订日期:2014-04-15

作者简介:薛勇刚(1982—),男,博士研究生,主要从事污水污泥资源化利用技术的研究。E-mail: xue.tongji@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: daixiaohu@tongji.edu.cn

DF膜处理废水,其出水达到了环保部门提出的废水回用80%的要求^[10]。

江苏某电镀厂采用全膜法对电镀废水进行综合处理,其中含铬废水经专用的系统收集处理,废镀液定期集中回收处置,其他工艺废水即电镀综合废水经地沟收集后统一处理。为了降低电镀综合废水在处理过程中对超滤和纳滤膜的污染,处理前先使用抗污染性能较好的DF膜进行预处理。但运行过程中发现电镀综合废水对DF膜的污染速率较快。为了解决这一问题,使用DF厂家提供的小试装置对厂区的电镀综合废水进行了小试实验,以探究膜污染的原因及其特征。

1 实验部分

实验电镀综合废水取自江苏某电镀厂,该废水及其中含有的3种主要废水的性质见表1。由于该厂的电镀废水处理工艺含有单独的含铬废水处理线,且综合废水中铬含量较低,因此重金属铬不作为本实验研究的考察对象。

表1 实验用水性质

Table 1 Experimental nature of water

项目	电镀综合废水	研磨水洗液	电解除油水洗液	无氰沉锌水洗液
pH	2.92	5.64	5.43	1.91
电导率 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	186.1	82.7	102.5	270.3
COD (mg/L)	14.4	25.9	13.5	5.9
Cu^{2+} (mg/L)	0.561	0.282	0.311	0.314
Zn^{2+} (mg/L)	0.368	0.187	0.167	0.932
Mn^{2+} (mg/L)	0.385	0.264	0.257	0.226
总铬 (mg/L)	0.021	0.008	0.020	0.021

1.1 主要仪器及试剂

仪器: DF小试装置,见图1; pH计和电导率仪(德国WTW, intoLab Multi 720SET); 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PE, Optima 7000DV)。

试剂: 固体氢氧化钠、工业级硫酸亚铁、浓盐酸、次氯酸钠和浓硝酸。

1.2 实验方法

1.2.1 纯水运行

向DF小试装置的储水槽中注入约100 L纯水,启动装置,运行并记录基本运行参数,结果如下: 进水压力0.22 MPa, 浓水压力0.1 MPa, 出水流量3.1 L/min。

1.2.2 废水运行

向DF小试装置的储水槽中注入约100 L电镀



图1 DF装置

Fig. 1 DF equipment

综合废水(或研磨水洗液、电解除油水洗液、无氰沉锌水洗液),加入一定量固体氢氧化钠粉末,调节pH在4~5左右,再加入一定量的硫酸亚铁(使储水槽中硫酸亚铁浓度约为0.1 g/L,利用硫酸亚铁的絮凝作用增大重金属离子及其他微小颗粒的粒径以达到DF膜的截留孔径),启动装置,运行并记录出水流量的变化。

1.2.3 酸洗及碱洗

向DF小试装置的储水槽中注入一定量的纯水和浓HCl或NaClO溶液^[11-13](HCl或NaClO含量均调至2%~3%左右),启动装置(HCl运行30 min, NaClO运行2 h),运行结束时取一定量的洗脱液待分析,最后用纯水将DF膜上的残余酸液或碱液洗出。

1.2.4 洗脱液分析

洗脱液经浓硝酸消解后采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定其中重金属的浓度。

2 结果与讨论

2.1 电镀综合废水的出水流量随时间的变化

为探究DF膜对电镀综合废水的处理效果及膜的污染情况,首先进行了电镀综合废水运行实验,以出水流量大小表征DF膜受污染的情况,结果见图2。

从图2可以看出,在开始运行的1 h内,其出水流量迅速从3.1 L/min下降至2.2 L/min,说明电镀综合废水对DF膜的污染比较严重;随后其出水流量的下降趋势逐渐减小,在运行6 h后,其出水流量降至1.7 L/min后趋于平稳。

实验还测定了出水中重金属离子浓度,其中

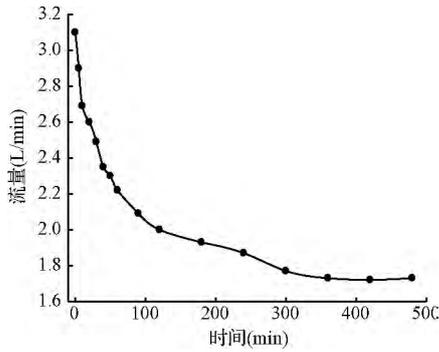


图 2 电镀综合废水出水流量随时间变化
Fig. 2 Change in electroplating comprehensive wastewater effluent flow over time

染的 DF 膜进行恢复。

酸洗后分别进行了纯水和电镀综合废水运行, 纯水运行通量达 3.0 L/min, 电镀综合废水的运行结果见图 4。

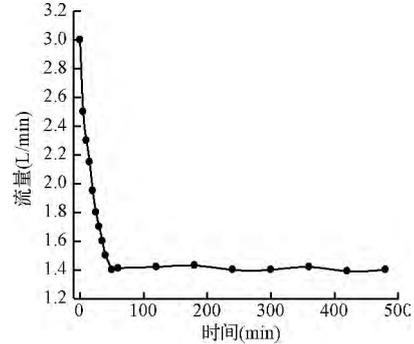


图 4 酸洗后电镀综合废水出水流量随时间变化
Fig. 4 Changes in electroplating comprehensive wastewater effluent flow after pickling

Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 均未检出, 而 Cu²⁺ 的浓度变化趋势见图 3。从图 3 可以看出, 出水中铜离子浓度较低, 说明 DF 膜有效截留了电镀综合废水中被混凝沉淀的重金属离子; 但随着运行时间的延长, 铜离子浓度整体略有升高的趋势, 可能由以下 2 个原因造成: 一方面由于进水中铜离子浓度相对较高, 而 DF 装置中运行的浓水并不外排, 因此, 随着出水的排出, 储水槽中的铜离子浓度略有升高; 另一方面, 由于 DF 膜的污染加剧, 导致原本被截留在 DF 膜表面的铜离子可能略有渗出^[14, 15]。

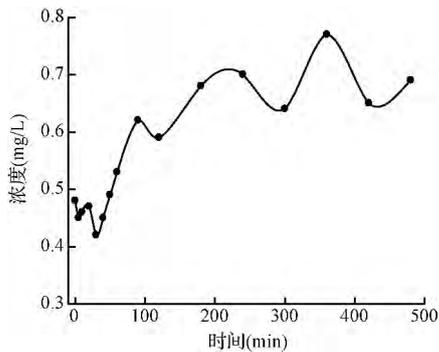


图 3 电镀综合废水出水中铜离子浓度随时间变化
Fig. 3 Change in copper concentration of electroplating comprehensive wastewater effluent over time

由图 4 可以看出, 酸洗 0.5 h 后, 运行的电镀综合废水初始出水流量为 3.0 L/min, 说明酸洗对 DF 膜的恢复效果较好, 其恢复率达 96.7%。但在开始运行的 1 h 内, 其出水流量迅速从 3.0 L/min 下降到 1.4 L/min, 与第 1 次运行相比, 其出水流量下降速率有明显的提高, 特别是在运行的初始阶段, 其在初始运行的 5 min 中, 出水流量迅速从 3.1 L/min 降至 2.5 L/min, 最终降至 1.4 L/min 后趋于稳定。以上结果证明, 尽管酸洗能够恢复 DF 膜的初始出水流量, 但综合电镀废水对 DF 膜造成了一定程度的不可逆污染^[16, 17]。

实验过程中出水中重金属离子的变化趋势与第 1 次综合废水运行结果类似, 其中 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 均未检出, 而 Cu²⁺ 的浓度变化趋势见图 5。

2.2 酸洗后电镀综合废水出水流量随时间的变化

由于电镀综合废水对 DF 膜的污染比较严重, 因此需要探究采用有效的清洗方法进行膜通量恢复。实验中分别采用了 HCl 和 NaClO 2 种物质进行膜清洗, 比较了两者对膜通量的恢复情况及清洗后膜的抗污染性能。电镀综合废水中含有大量的金属离子, 因此推测 HCl 对其的清洗效果可能较好; 而采用 NaClO 清洗主要是利用其强氧化性能对受污

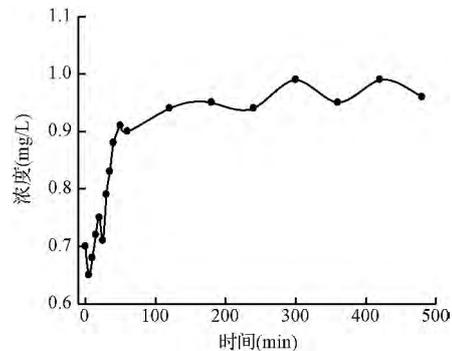


图 5 酸洗后电镀综合废水出水中铜离子浓度随时间变化
Fig. 5 Change in copper concentration of electroplating comprehensive wastewater effluent after pickling

2.3 碱氧化后电镀综合废水出水流量随时间的变化

碱氧化后分别进行了纯水和电镀综合废水运行,纯水运行通量仅为 2.0 L/min,电镀综合废水的运行结果见图 6。从图中可以看出,碱氧化 2 h 后,运行的电镀综合废水的初始出水流量为 2.0 L/min,说明碱氧化对 DF 膜的恢复效果较差,其恢复率仅为 64.5%。在开始运行的 1 h 内,其出水流量迅速从 2.0 L/min 下降到 1.5 L/min,与酸洗和第一次运行相比,其出水流量下降速率略有降低。

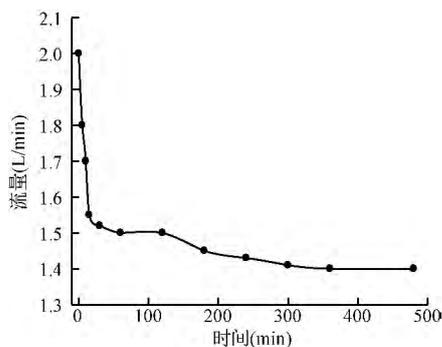


图 6 碱氧化后电镀综合废水出水流量随时间变化

Fig. 6 Electroplating comprehensive wastewater effluent flow changes over time after alkaline oxidation

实验过程中出水中重金属离子的变化趋势与第 1 次电镀综合废水及酸洗后运行结果均类似,其中 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 均未检出,而 Cu^{2+} 的浓度变化趋势见图 7。

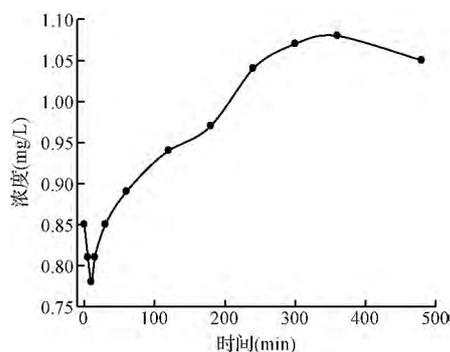


图 7 碱氧化后电镀综合废水出水中铜离子浓度随时间变化

Fig. 7 Change in copper concentration of electroplating comprehensive wastewater effluent after alkaline oxidation

2.4 电镀综合废水中 3 种主要成分的出水流量随时间的变化

为探究 DF 膜易受到污染的主要原因,分别对

该厂的电镀综合废水含有的 3 种主要成分(研磨水洗液、电解除油水洗液和无氰沉锌水洗液)进行 DF 模拟运行,实验结果见图 8。

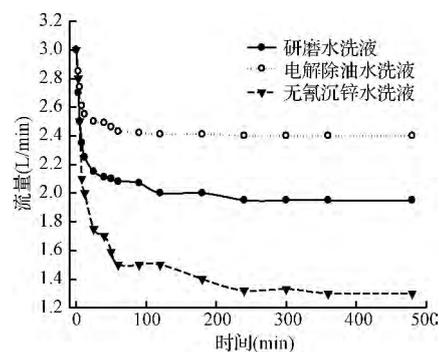


图 8 电镀综合废水中各成分的出水流量随时间变化

Fig. 8 Change in each component of electroplating comprehensive wastewater effluent flow

从图 8 中可以看出,3 种废水出水流量的变化趋势比较相似,都表现为下降速率较快,且一段时间后趋于稳定,但三者最终的出水流量存在明显差异。在开始运行的 1 h 内,研磨水洗液的出水流量从 3.0 L/min 降至 2.08 L/min,电解除油水洗液的出水流量从 3.0 L/min 降至 2.43 L/min,而无氰沉锌水洗液的出水流量从 3.0 L/min 迅速下降至 1.5 L/min。由此可知,电镀综合废水中无氰沉锌水洗液是造成膜污染的主要原因,产生这种现象的原因可能是:无氰沉锌水洗液中锌含量较高,高含量的锌离子与絮凝剂硫酸亚铁反应生成能被 DF 膜截留的絮体,从而导致膜污染加剧;而相对于电解水洗液,研磨水洗液对膜污染的影响也较大,这可能是因为研磨水洗液中含有少量的有机物,而有机物易堵塞 DF 的膜孔,造成膜污染^[18,19]。

2.5 洗脱液成分分析

对洗脱液的成分分析能准确地确定造成膜污染的主要物质^[20]。由于酸洗对电镀综合废水的恢复效果明显优于碱氧化的清洗效果,因此,对研磨水洗液、电解除油水洗液以及无氰沉锌水洗液的清洗采用酸洗的方法,各洗脱液的成分分析见表 2。从表中可以看出,造成膜污染的主要物质为重金属离子,且无氰沉锌水洗液酸洗脱液中锌离子的含量明显高于其他重金属离子的含量,进一步证实无氰沉锌是

造成膜污染的主要因素,也说明无氰沉锌水洗液酸洗中的锌离子是导致膜污染的主要原因。此外,碱氧化洗脱液中重金属离子的含量远低于酸洗液中的含量,也证实酸洗的清洗效果要优于碱氧化的效果。

表 2 洗脱液成分分析结果

Table 2 Eluent composition analysis results

洗脱液	(mg/L)		
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
电镀综合废水酸洗	3.87	1.42	1.74
电镀综合废水碱氧化	0.62	0.21	0.51
研磨水洗液酸洗	0.80	0.70	0.68
电解除油水洗液酸洗	0.74	0.64	0.56
无氰沉锌水洗液酸洗	0.96	5.32	0.73

3 结 论

采用 DF 膜小试装置对江苏某电镀厂的电镀综合废水预处理过程中膜的污染情况进行研究,得到如下结论:

(1) 电镀综合废水易对 DF 膜造成污染;

(2) 酸洗对 DF 膜的恢复效果优于碱氧化的恢复效果,且酸洗后的 DF 膜抗污染性也优于碱氧化后的膜;

(3) 电镀综合废水中的无氰沉锌水洗液是造成膜污染的主要原因,且其中的高浓度锌离子是造成膜污染的主要原因。

通过实验研究,找出了 DF 膜易受到污染的主要原因,为进一步解决解决 DF 膜污染问题作出了探索。

参 考 文 献

[1] 王亚东,张林生. 电镀废水处理技术的研究进展. 安全与环境工程 **2008**, 15(3): 69-72
Wang Yadong, Zhang Linsheng. Research progress of electroplating wastewater treatment technology. Safety and Environmental Engineering **2008**, 15(3): 69-72(in Chinese)

[2] 童祯恭,李玉山,鲁秀国. 复合工艺处理电镀综合废水. 环境科学与技术 **2009**, 32(4): 170-172
Tong Zhengong, Li Yushan, Lu Xiuguo. Treating galvaniza-

tion wastewater by combined process. Environmental Science & Technology **2009**, 32(4): 170-172(in Chinese)

[3] 李峰,吴欲,胡如南. 我国电镀废水处理回用的现状及探讨. 电镀与精饰 **2011**, 33(10): 17-20
Li Feng, Wu Yu, Hu Runan. Electroplating wastewater treatment and reuse in our country. Plating & Finishing **2011**, 33(10): 17-20(in Chinese)

[4] 邹森林. 电镀废水处理的研究进展. 广东化工 **2010**, 37(8): 142-144
Zou Senlin. Research development of electroplating wastewater treatment. Guangdong Chemical Industry **2010**, 37(8): 142-144(in Chinese)

[5] 王海东,陈发源,杨春风,等. 电混凝处理电镀综合废水. 环境工程学报 **2013**, 7(10): 3833-3838
Wang Haidong, Chen Fayuan, Yang Chunfeng, et al. Treatment of electroplating wastewater by electrocoagulation. Chinese Journal of Environmental Engineering **2013**, 7(10): 3833-3838(in Chinese)

[6] 刘济阳,夏明芳,张林生,等. 膜分离技术处理电镀废水的研究及应用前景. 污染防治技术 **2009**, 22(3): 65-69
Liu Jiyang, Xia Mingfang, Zhang Linsheng, et al. Research and application prospects of electroplating wastewater treatment by membrane separation. Pollution Control Technology **2009**, 22(3): 65-69(in Chinese)

[7] 张志军,李玲,朱宏,等. 化学沉淀法去除电镀废水中铬的实验研究. 环境科学与技术 **2008**, 31(7): 96-97, 131
Zhang Zhijun, Li Ling, Zhu Hong, et al. Removing chromium from electroplating wastewater by Chemical Precipitation. Environmental Science & Technology **2008**, 31(7): 96-97, 131(in Chinese)

[8] 张卿,吕文英,刘国光,等. 光-Fenton 试剂降解模拟电镀废水中有机物的研究. 安徽农业大学学报 **2011**, 38(2): 305-308
Zhang Qing, Lv Wenying, Liu Guoguang, et al. Removal of electroplating organic pollutants by UV-Fenton reagent. Journal of Anhui Agricultural University **2011**, 32(8): 305-308(in Chinese)

[9] 银玉荣,肖凯军,施召才,等. 抗污染膜在电镀废水回用中的应用. 电镀与环保 **2009**, 29(3): 40-42
Yin Yurong, Xiao Kaijun, Shi Zhaocai, et al. Application of antifouling membrane in reuse of electroplating wastewater.

- Electroplating & Pollution Control **2009** ,29(3) : 40-42(in Chinese)
- [10] 唐亚新. DMF 微滤膜的应用特点. 印制电路信息, **2009** ,(3) : 55-57
Tang Yaxin. Application of micro-filtration membranes. Printed Circuit Information ,**2009** ,(3) : 55-57 (in Chinese)
- [11] 康永, 胡肖勇. 膜污染机理与化学清洗方式研究. 清洗世界 **2012** 28(2) : 28-33
Kang Yong ,Hu Xiaoyong. Research of the membrane fouling mechanism&chemical cleaning methods. Cleaning World **2012** 28(2) : 28-33(in Chinese)
- [12] 左剑恶, 金银宝, 何为军, 等. 微滤膜在油田采出水中的污染及清洗方法研究. 工业水处理 **2011** 31(2) : 64-68
Zuo Jian'e ,Jin Yinbao ,He Weijun et al. Research on the fouling and cleaning of micro-filtration membrane in oil-field wastewater. Industrial Water Treatment ,**2011** ,31(2) : 64-68(in Chinese)
- [13] 胡保安. 聚偏氟乙烯(PVDF) 中空纤维污染膜的清洗研究. 天津: 天津工业大学硕士学位论文 **2004**
Hu Baoan. Study on cleaning of the fouled PVDF hollow fiber membrane. Tianjin: Master Dissertation of Tianjin Polytechnic University **2004**(in Chinese)
- [14] Carroll T. ,King S. ,Gray S. R. ,et al. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. Water Research **2000** 34(11) : 2861-2868
- [15] Kim H. C. ,Dempsey B. A. Effects of wastewater effluent organic materials on fouling in ultrafiltration. Water Research **2008** 42(13) : 3379-3384
- [16] 田岳林, 袁栋栋, 李汝琪. 陶瓷膜污染过程分析与膜清洗方法优化. 环境工程学报 **2013** 7(1) : 253-257
Tian Yuelin ,Yuan Dongdong ,Li Ruqi. Analysis on ceramic membrane fouling procedure and optimization of membrane flushing method. Chinese Journal of Environmental Engineering **2013** 7(1) : 253-257(in Chinese)
- [17] 钱晓蓉, 戴勇. MF-UF 组合工艺处理再生纸废水的实验研究. 环境工程学报 **2009** 3(11) : 2013-2016
Qian Xiaorong ,Dai Yong. Study on treatment of recycle paper wastewater by combined process of micro-filtration and ultrafiltration. Chinese Journal of Environmental Engineering **2009** 3(11) : 2013-2016(in Chinese)
- [18] 周文勃. 电镀废水中有机物的去除研究. 杭州: 浙江大学硕士学位论文 **2008**
Zhou Wenbo. Research on process of organic pollutant removal in plating waste water. Hangzhou: Master Dissertation of Zhejiang University **2008**(in Chinese)
- [19] Kumiawan T. A. ,Gilbert Y. S. ,Wai H. L. ,et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering Journal ,**2006** ,118(1-2) : 83-98
- [20] Qdais H. A. ,Moussa H. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: A comparative study. Desalination **2004** ,164(2) : 105-110