

电镀废水中重金属的回收处理技术

范家屯, 申哲民, 季小丽

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 电镀企业产生的漂洗水中含有大量的重金属, 处理后生成的电镀重金属污泥属于危废, 国家有相关的处置规定, 若处置不当, 会对环境造成二次污染, 并且造成重金属的流失。介绍了利用离子交换法、电解法、膜分离技术、电去离子法等相关方法回收电镀漂洗废水中重金属的国内外的研究进展; 从源头抓起, 减少了电镀企业重金属元素的排放量, 同时对废水的合理回用提供一些可行性方案。

关键词: 电镀废水; 重金属; 回收

中图分类号: X781.1

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2010)-04-0050-04

Recovery and Treatment Technologies of Heavy Metal from Electroplating Waste Water

FAN Jia-tun, SHEN Zhe-min, JI Xiao-li

(Environmental Science and Engineering Institute, JiaoTong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: Rinsing water of electroplating factories contains plenty of heavy metal, and electroplating sludge will be generated after treatment of electroplating waste water. If the electroplating sludge was not properly treated and released to environment, it would cause heavily pollution to the soil and water system, and also would result in the loss of heavy metal. Introduced recycle heavy metal from electroplating rinsing water by methods of ion-exchanger, electrolytic, membrane separation, electrodenionization. The new progress of these methods was also introduced. It was suggested that we should reduce the amount of heavy metal from the first beginning of these process, and provide some feasible blue prints for the recycling work of electroplating waste water.

KRY WORDS: electroplating waste water; heavy metal; recovery

电镀是利用化学或电化学的方法对金属和非金属表面进行装饰、防护以获取某些新性能的一种工艺过程。为保证电镀产品的质量, 使金属镀层具有平整光滑的良好外观并与基体牢固结合, 必须在电镀前把镀件表面的污物彻底清理干净, 并在电镀后把镀件表面的附着液清洗干净。因此, 电镀生产过程中必然排出大量废水。随着电镀工业的不断发展, 电镀废水的公害问题日趋严重。据资料记载, 国内现有1万多家电镀厂点, 年排放废水量达40亿 m^3 以上, 若处置不当, 将导致环境恶化和有用重金属的流失^[1]。中国新的《电镀污染物排放标准》于2008年8月1日起实施, 要求新建的电镀企业排放废水中重金属含量必须符合新标准的要求, 现有企业需要在2010年7月1日起执行新的排放标准。因此, 当前电镀漂洗废水的资源化日益受到重视, 其目标是从电镀漂洗废水中获得高品质的水, 同时回收高浓度金属溶液, 使电镀废水实现闭路循环, 达到节约资源和保护环境

的双重目的。

笔者综述了电镀废水中重金属元素资源化利用的有关理论及其研究进展, 以期电镀行业废水的重金属回收以及综合利用提供参考。

1 电镀废水中重金属的回收分离技术

1.1 离子交换法

离子交换法是一种借助于离子交换剂上的离子和水中的离子进行交换反应而除去水中金属离子的方法。国内用离子交换技术处理电镀废水从20世纪60年代开始进行试验研究, 到70年代末, 因为迫切需要解决环境污染问题, 这一技术得到了很大发展, 目前已成为处理电镀废水和回收某些金属的有效手段之一^[2]。随着离子交换树脂技术的不断进步, 离子交换法作为镀镍漂洗水“零排放”的手段一度引起电镀界的兴趣。据不完全统计,

收稿日期: 2009-06-15; 修订日期: 2009-07-02

作者简介: 范家屯(1981—), 男, 助理工程师, 在读硕士研究生, 从事环境污染控制与资源化领域的研究。

1990年以前,仅上海就有100多家企业在使用丙烯酸型弱酸性阳离子交换树脂处理镀镍漂洗水^[3]。首先,漂洗废水通过阳离子交换柱,以去除废水中的镍离子。当树脂饱和后停止通过废水,使用硫酸等溶液再生树脂,以恢复树脂对镍离子的交换能力,重新用于处理废水。PRIYA等人用离子交换树脂对镍含量小于1 g/L的冲洗水进行处理,处理后的水可以重新用于生产^[4]。

随着新型大孔型离子交换树脂和离子交换连续化工艺的不断涌现,在镀镍废水深度处理、高价金属镍盐的回收等方面,离子交换技术越来越展现出其他方法难以匹敌的优势。其去除效率高,出水水质好,能循环使用,树脂交换吸附饱和后的再生洗脱液经电镀工艺成分调整和净化后能回用于镀槽,基本实现闭路循环。

1.2 电解法

电解在电解池中进行,外加电源的正极和负极分别与电解池的阳、阴极相连。电解过程中,在阳极上发生氧化反应,在阴极上发生还原反应。当实际施加于两极的电压大于理论分解电压、超电压和电解回路的电压降之和,就能使电解过程持续稳定地进行,被测金属离子以一定组成的金属状态在阴

极析出,或以一定组成的氧化物形态在阳极析出。

直流电解法应用于像镍、金的电镀槽废液等重金属含量较高的电镀废水^[5,6],图1所示的流程为某电镀厂自己建立的1套用于含金电镀废水的直流电解回收系统,利用钛网和铜网分别作为阳极和阴极对含金溶液进行处理:高浓度的含金废液(大约1 g/L)在1台循环泵的驱使下进入到电解槽,然后液体溢流回到该储槽,在整流器的作用下,废液中的金析出在经过镀金处理的阴极,等到废液中的含金量小于 10×10^{-6} ,用双氧水对氢氧化钠调节后的溶液进行破氰处理(氰根质量比低于 0.5×10^{-6}),然后打出到废水储槽,经过金交换树脂的交换后进行化学处理。此方法每年为企业带来大于500万元的收益。

微电解法普遍应用于电镀废水中重金属的去除^[7,8],产生的重金属污泥可有效用于有用金属的回收。铁炭微电解法利用工业废料进行电镀液中铜、锌等重金属的回收^[9,10],能够取得很好的去除效果。此方法在基建和运行投资上费用低,运行过程中可少量添加或者不添加化学品,运行能耗少,产生的污泥量少,基本可以实现废水的达标排放。

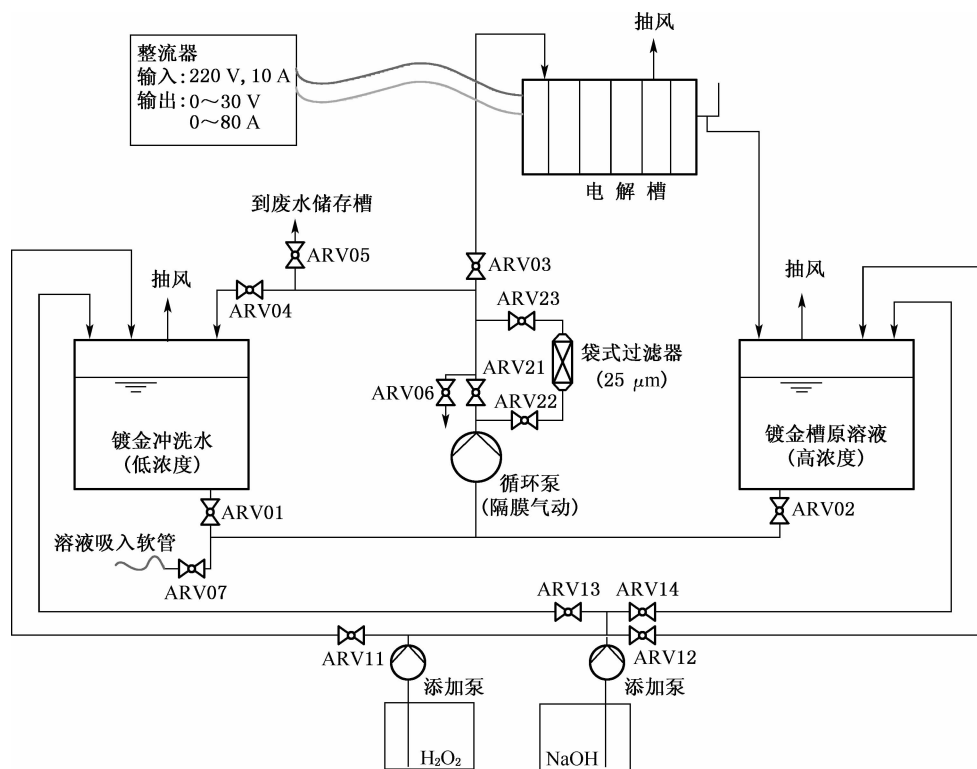


图1 镀金废液回收流程图

1.3 膜分离技术

膜分离一般包括:反渗透膜、超滤、纳滤和电渗析。MICHAELS 在 20 世纪 60 年代最早提出利用膜分离技术进行金属元素的分离,到现在膜分离技术已经被公认为最先进的化工分离技术之一,因其分离高效、节能、无二次污染、操作方便、占地面积少等优点,逐渐在电镀废水处理中得到广泛应用,但是对于膜的抗污染性能要求较高。经过处理后的废水和浓缩后的重金属都可以直接回收利用。

楼永通等人采用 3 级反渗透膜分离技术浓缩电镀废水并回收水和镍,2 年的运行数据表明,整个系统对镍的回收率可达 97% 以上、对废水的回收率在 98% 以上,有效实现了对电镀废水的资源化利用,从根本上解决了电镀废水的污染问题,并且得到一定的收益^[11]。胡齐福等人利用 2 级反渗透膜分离技术对电镀镍漂洗水进行闭路循环回收,同样实现了废水和金属的共同回收,使得漂洗废水实现零排放,回收得到的镍出售后可以得到相当高的收益^[12]。

纳滤作为膜分离技术的一种,相对于反渗透膜来说具有能耗少等特点。利用纳滤进行含铜、镉、镍等电镀废水的回收移除研究表明,纳滤作为电镀废水的一项处理技术,具有相当广泛的前景^[13-15]。但是纳滤和反渗透技术相比,具有稳定性不够高的缺点,期望技术人员在今后的研究中能够克服^[16]。

电渗析,它将阴、阳离子交换膜交替排列于正负电极之间,并用特制的隔板将其隔开,组成除盐(淡化)和浓缩 2 个系统,在直流电场作用下,以电位差为动力,利用离子交换膜的选择透过性,把电解质从溶液中分离出来,从而实现溶液的浓缩、淡化、精制和提纯。徐传宁用电渗析技术处理含铬电镀废水,有效净化了漂洗废水,回收 Cr^{6+} 离子等,废水中的 Cr^{6+} 达到国家废水排放标准^[17]。但是电渗析在废水净化和金属回收上的应用多数还须联合其他技术,如离子交换等。

1.4 电去离子法

近年来,一项将传统的离子交换与电渗析结合的技术——电去离子法(EDI),引起人们的极大兴趣。EDI 具有连续运行、不用酸碱、环境友好等显著优点。王方介绍了国内外采用电去离子技术回收含铜和含镍废水的研究进展,针对重金属废水的特点,设计了以阳树脂为主的阴、阳树脂分层填充

的电去离子装置,采用该技术代替传统的离子交换技术,可实现重金属废水的回收和利用,达到闭路循环、零排放、无污染的目的^[18]。EDI 装置灵活,便于根据具体条件进行调整,适合电镀厂点分布广泛的特点;无需化学再生,操作运行简便,装置结构紧凑,节省空间。管山、王世昌采用 1 级 2 段的混床 EDI 膜堆,以含铜 50 mg/L 左右的模拟酸性镀铜漂洗废水为原水,考察 EDI 过程对酸性镀铜漂洗废水的脱盐和浓缩性能。结果表明,EDI 淡水电导率小于 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$, Cu 脱除率大于 99.9%;浓水 Cu 质量浓度可达 1 000 mg/L 左右,证明 EDI 回收酸性镀铜漂洗废水具有良好的应用前景^[19]。膜堆结垢严重影响 EDI 过程的离子传递,因此应选择适当的膜堆形式并对工艺条件进行优化,以防止结垢。2 级 EDI 过程能够显著改善膜堆结垢问题^[20]。

1.5 其他方法

方建章用氧化还原液膜法从镀金废液中回收金的研究,分析了各种工艺条件的影响。在最佳实验条件下,经一级间歇式渡膜分离在内水相获得纯度为 99.9% 的单质金,回收率为 99.1%^[21]。

MEHMET 等人利用有机萃取法进行对电镀废水中重金属的回收利用,对电镀槽后面 3 级水洗的第 2 个水洗槽中的铜进行有效回收,对有机溶剂进行萃取后得到 3 水硫酸铜晶体^[22]。

生物吸附法,CORNELIU 等人采用干燥的酵母对某水溶液中的铜以及锡的有效吸附的研究,对电镀废水的重金属回收提出了一个新的发展方向^[23]。

2 结论

(1) 对电镀废水中重金属离子的去除,有效减少了在废水处理中化学品的使用量,减少电镀污泥的产生,降低了电镀企业的排放废物对环境的污染和破坏。同时,膜分离法、电去离子法等新兴技术的应用,加强了对废水的回收利用,减少废水排放,符合国家可持续发展的要求,为清洁生产提供了可靠的技术支持,可以得到广泛的应用。

(2) 对电镀废水中重金属的有效回收利用,因其回收运行成本较低,回收的重金属和水可以实现回用,可为企业节省一定的运行费用,具有可观的经济效益。

(3) 应当强调,对于生产排放的废水,可以进

行充分回用,但更重要的是企业应能拥有一套节水、节能的方案,从源头开始减少生产中单位产品的生产用水和能耗,才是对环境保护事业作出的更大贡献。

[参考文献]

- [1] 黄瑞光. 21世纪电镀废水治理的发展趋势[J]. 电镀与精饰, 2000,22(3):1-2.
- [2] 范力,张健强,程新,等. 离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J]. 水处理技术,2009,35(1):30-33.
- [3] 付丹. 离子交换技术与镀镍废水处理[J]. 污染治理,2006,26(3):36-37.
- [4] PRIYA P G, BASHA C A, RAMAMURTHI V, et al. Recovery and reuse of Ni(II) from rinsewater of electroplating industries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,163(2-3):899-909.
- [5] 黄石峰,潘湛昌,陈世荣,等. 直流电解法处理电镀综合废水[J]. 化学与生物工程,2008,25(8):61-63.
- [6] 于德龙,覃奇贤. 电解回收镀镍废水中镍的研究[J]. 电镀与环保,1997,17(2):22-25.
- [7] DUTRA A J B, ROCHA G P, POMBO F R, et al. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,152(2):648-655.
- [8] 王思建,王东. 微电解与化学法处理混合电镀废水的实际应用[J]. 污染防治技术,2006,19(4):62-64.
- [9] 陈凌. 铁炭微电解法处理镀锌废水[J]. 当代化工,2008,37(5):519-521.
- [10] CHANG S H, WANG K S, HU P I, et al. Rapid recovery of dilute copper from a simulated Cu-SDS solution with low-cost steel wool cathode reactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,163(2-3):544-549.
- [11] 楼永通,宋伟华,罗菊芬,等. 1 200 m³/d 电镀废水膜法回收工程[J]. 膜科学技术,2004,24(5):43-46.
- [12] 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.
- [13] AHN K H, SONG K G, CHA H Y, et al. Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration[J]. Desalination, 1999,122(1):77-84.
- [14] HANI A Q, HASSAN M. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study[J]. Desalination, 2004,164(2):105-110.
- [15] MOHAMMAD A W, OTHAMAN R, HILAL N. Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electrolessplating[J]. Desalination, 2004,168:241-252.
- [16] WANG Z, LIU G C, FAN Z F, et al. Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2007,305(1-2):185-195.
- [17] 徐传宁. 电渗析处理含铬废水[J]. 净化技术,1993,(2):25-27.
- [18] 王方. 回收重金属废水用电去离子技术研究进展[J]. 工业水处理,2008,28(12):1-4.
- [19] 管山,王世昌. EDI回收酸性镀铜漂洗废水的试验研究[J]. 天津工业大学学报,2007,26(6):25-27.
- [20] YEON K H, SEONG J H, RENGARAJ S, et al. Electrochemical characterization of ion exchange resin beds and removal of cobalt by electrodeionization for high purity water production[J]. Separation Science and Technology,2003,38(2):443-462.
- [21] 方建章. 用乳状液膜法从镀金废液中回收金的研究[J]. 环境污染与防治,1998,20(3):1-4.
- [22] MEHMET K. Recovery of copper by LIX 984N-C from electroplating rinse bath solution[J]. Hydrometallurgy, 2009,98(1-2):86-91.
- [23] CORNELIU C, MARIANA D, IGOR C, et al. Biosorption of copper(II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009,335(1-3):181-188.

本栏目责任编辑 熊光陵

投稿须知

为提高编辑部工作效率,缩短稿件审改周期,《环境监控与预警》编辑部在线采编系统现已启用,投稿时,请作者进入《环境监控与预警》编辑部网站(<http://www.hjjkyyj.com>)。首先注册用户名,填写相关信息后登陆,按页面提示要求进行投稿及查询。本刊今后将逐渐停止 E-MAIL 投稿方式,特此说明,谢谢合作。