

络合—超滤—纳滤耦合工艺处理铜电镀工业废水

刘久清^{1,2}, 李新海¹, 蓝伟光², 洪昱斌², 王志兴¹, 冯 斐², 刘婉蓉¹

(1.中南大学冶金科学与工程学院, 湖南长沙 410083; 2.三达膜科技(厦门)有限公司, 福建厦门 361022)

[摘要] 以废水处理和金属回用为目的, 研究了络合—超滤—解络—纳滤耦合过程处理铜电镀工业废水。利用聚丙烯酸钠(PAAN)为络合剂处理含 Cu^{2+} 的电镀废水, 讨论了 pH、体积浓缩因子等对超滤过程的影响, 以及解络、纳滤过程和络合剂再生回用性能。试验研究表明, 在络合过程对 Cu^{2+} 可达到 98% 的去除, 在解络过程对 Cu^{2+} 的回收率仍可达到 96% 以上。经过纳滤浓缩的铜电镀废水, 可回收铜金属, 而滤过液可达到回用水的标准。

[关键词] 电镀废水; 废水回用; 络合; 超滤; 纳滤; 耦合过程

[中图分类号] TQ028.8 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2008)05-0045-03

Treatment of copper electroplating wastewater by the coupling process of complexation- ultrafiltration- nanofiltration

Liu Jiuqing^{1,2}, Li Xinhai¹, Lan Weiguang², Hong Yubin², Wang Zhixing¹, Feng Fei², Liu Wanrong¹

(1. School of Metallurgy Science & Technology, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Santar Membrane Technology(Xiamen) Co., Ltd., Xiamen 361022, China)

Abstract: For wastewater treatment and reuse of metal, the copper electroplating wastewater treatment by the coupled process of complexation- ultrafiltration- decomplexation- nanofiltration has been studied. Using sodium polyacrylate (PAAN) as complexing agent and Cu^{2+} containing electroplating wastewater, the effects of various factors, such as the pH and concentration genes on the ultrafiltration process, on the regeneration properties of decomplexation, nanofiltration processes, and on the complex agent regeneration properties, are discussed. The study shows that 98% of Cu^{2+} can be removed in the complex process and 96% of Cu^{2+} can be recovered in the process of decomplexation. After NF concentration, copper metal in copper electroplating wastewater can be recycled, and, at the same time, the permeated solution can reach the requirement of standard of recycled water.

Key words: electroplating wastewater; wastewater reuse; complexation; ultrafiltration; nanofiltration; coupling process

电镀是当今世界三大污染工业之一。电镀行业的高用水量以及其排放废水中的重金属对水环境的污染, 都极大地制约了它的可持续发展。传统的电镀废水处理工艺成本过高, 重金属未经回收便排放到水体中, 极易对生物造成危害^[1]。而膜分离技术是一种新兴的流体处理工艺, 具有高效、节能、无二次污染等优点, 采用膜分离技术处理的电镀废水, 可以实现重金属的“零排放”或“微排放”, 能使生产成本大大降低^[2-4]。20世纪80年代以来, 国外围绕这一技术在电镀废水处理中的应用展开了大量的研究^[5]。国内有人进行了聚丙烯酸(PAA)增强超滤处理含 Pd^{2+} 和 Cd^{2+} 重金属废水的研究, 为应用聚丙烯酸钠(PAAN)作络合剂超滤处理电镀铜废水

提供了技术支持^[6]。

络合—超滤—解络—纳滤集成过程由以下连续的5个环节组成: (1)用大分子聚合物络合废水中的铜离子; (2)超滤铜金属络合物废水, 在超滤过程中产生脱除了铜离子的净化水和浓缩的铜络合物; (3)通过酸化对浓缩液中的铜络合物进行解络; (4)超滤酸化后的浓缩液回收大分子络合物循环使用; (5)滤过液中含有较高浓度的铜离子, 可通过纳滤浓缩回收铜返回到电镀工序。笔者研究采用络合—超滤—解络—纳滤耦合工艺浓缩和回收电镀铜液废水, 探讨了 pH、体积浓缩因子等因素对电镀铜废水处理效果的影响, 从而确定了络合—超滤—解络—纳滤耦合过程处理电镀铜废水的最佳工艺条件。

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划资助(2007CB613607)

1 试验部分

1.1 材料

铜电镀废液, 厦门市电镀厂; 硫酸和氢氧化钠, 分析纯, 上海化学试剂公司; 聚丙烯酸钠 (PAAN), 平均相对分子质量为 1×10^6 , 上海化学试剂公司; 超滤膜材料为聚偏氟乙烯, 截留分子质量 5×10^4 u; 纳滤膜为 GE osmosis membrane, 截留分子质量 3×10^2 u。

1.2 计算公式

截留率 R 可定义为:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_R} \quad (1)$$

式中: R——截留率, %;

C_P ——净化水中铜质量浓度, mg/L;

C_R ——电镀废水中铜质量浓度, mg/L。

体积浓缩因子 n 定义为:

$$n = \frac{V_O}{V_R} \quad (2)$$

式中: n——体积浓缩倍数;

V_O ——电镀废水原液体积, L;

V_R ——浓缩液体积, L。

1.3 实验工艺流程

络合—超滤—解络—纳滤工艺处理铜电镀废液的实验工艺流程如图 1 所示。

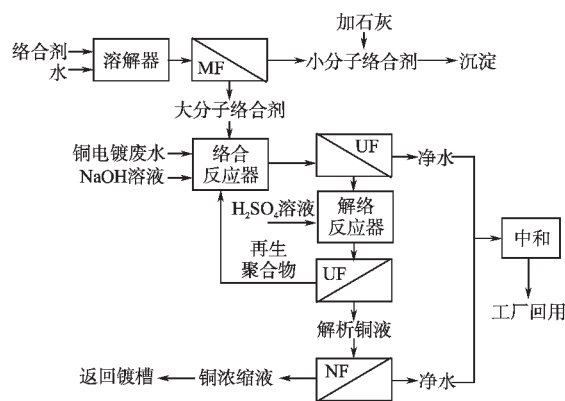


图 1 工艺流程

1.4 材料及方法

将适量的 PAAN 添加到配置好的电镀铜废水中, 在磁力搅拌器上搅拌 1 h 后进行超滤试验。试验过程中经过膜试验装置的浓缩液和透过液都循环回到原料槽, 以保证原料液组成不变。在一定的时间间隔, 取样分析透过液中电镀铜金属的质量浓度。透过液的流量和压力由流量计和压力表直接读取。用 H_2SO_4 和 NaOH 调节电镀液的 pH。以 2, 9- 二甲基-1, 10- 邻菲罗啉为显色剂, 在 457 nm 吸收波长

下采用分光光度法分析电镀废水中铜的浓度, 铜离子标准曲线如图 2 所示。

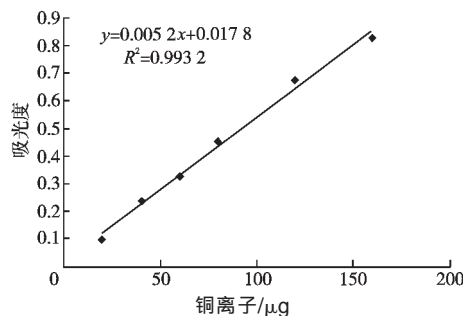


图 2 铜离子浓度标准曲线

2 结果与讨论

2.1 pH 对铜截留率的影响

在 PAAN 投加质量浓度为 1.7 g/L 时, 溶液 pH 对 Cu^{2+} 截留率的影响如图 3 所示。

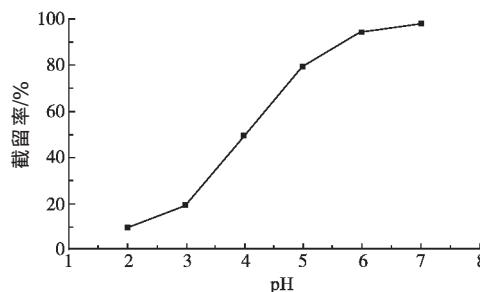


图 3 溶液 pH 对 Cu^{2+} 截留率的影响

由图 3 可见, 在添加一定的 PAAN 条件下, 当 $\text{pH} < 3$ 时, Cu 几乎完全通过膜, 所以在解络工艺中, 利用加硫酸溶液调络合液 pH 为 2~3, 使铜从络合液里释放出来; 当 $\text{pH} > 6$ 时, 由于铜离子与络合剂 PAAN 完全络合, Cu^{2+} 可得到 100% 的截留, 因此在采用 PAAN 对废水中铜进行络合时, 调废水 $\text{pH} > 6$ 。

2.2 体积浓缩因子对膜通量和截留率的影响

在实际的废水处理过程中, 总希望将铜废水的体积尽可能减小, 以回收较多的废水。同时, 使浓缩液中铜金属的质量浓度尽可能高, 以回收浓缩液中的铜。在这一过程中, 随着体积浓缩因子 n 的不断增大, 透析液的不不断移出, 料液中铜金属和 PAAN 的浓度将不断增大, 膜通量不断下降, 见图 4。然而, 超滤膜对铜金属的截留率却始终不变, 基本上为 100%, 处理后的水可回收并进一步回用。这说明 PAAN 与铜离子形成的络合物比较稳定。

2.3 络合—超滤—解络耦合工艺处理镀铜废水

用络合—超滤—解络耦合工艺对含铜废水进

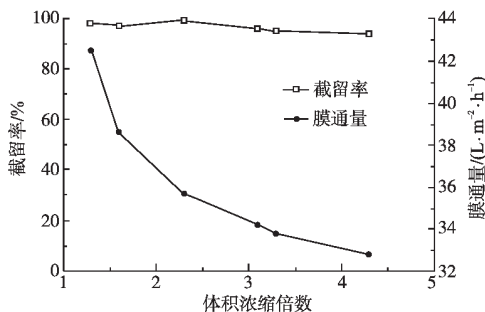


图4 体积浓缩因子对膜性能的影响

行了处理, 操作压力为 200 kPa, 试验结果如表 1

表 1 络合—超滤—解络耦合工艺处理铜废水试验结果

超滤					解络				
原液		渗透液		铜回收率/%	原液		解络液		铜回收率/%
铜/(mg·L ⁻¹)	体积/L	铜/(mg·L ⁻¹)	体积/L		铜/(mg·L ⁻¹)	体积/L	铜/(mg·L ⁻¹)	体积/L	
113.0	30.0	0.96	25.8	99.7	486.6	6.5	239.1	12.9	96.7

表 2 回用的 PAAN 与新鲜的 PAAN 性能比较

PAAN 使用次数	原液		渗透液		铜回收率/%
	铜/(mg·L ⁻¹)	体积/L	铜/(mg·L ⁻¹)	体积/L	
第 1 次	113.0	10.53	0.96	6.0	99.52
第 2 次	143.8	5.23	6.0	2.0	98.40
第 3 次	105.4	2.63	31.0	0.7	92.17

酸解—超滤回收 PAAN 的性能并没有发生大的变化, 对铜电镀废液来说在临界装载量下均可达到与新鲜 PAAN 相近的效果。

2.5 纳滤过程对铜浓度的影响

取超滤解析液 10 L, 进行纳滤浓缩, 浓缩结果对铜浓度的影响如图 5 所示。

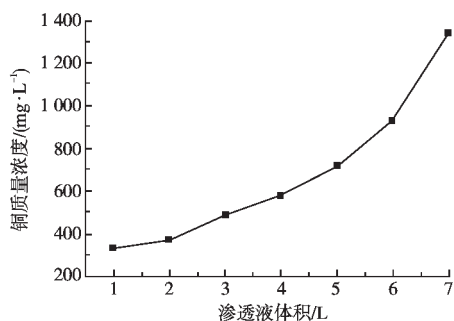


图 5 纳滤过程对铜浓度的影响

由图 5 可见, 随着纳滤过程的进行, 料液的铜浓度迅速提高, 所得高浓度铜溶液可回用于电镀工序。

3 结论

(1) 在一定的 PAAN 添加量条件下, pH 是决定络合—超滤—解络过程的关键因素, 当 pH>6 时, Cu

所示。由表 1 可以看到: 络合—超滤—解络耦合过程处理含铜废水的效果也很明显, 处理后的废水浓度达到并且远远小于国家规定的排放标准 (Cu²⁺<1.0 mg/L), 且铜回收率都达到 96% 以上。

2.4 水溶性聚合物 PAAN 回用效果评价

将回收后的 PAAN 浓溶液加入到一定浓度的电镀铜废水水样中, 调节溶液的 pH 在 6~7 后, 进行超滤, 试验结果如表 2 所示。

由表 2 可见, 在临界 PAAN 添加量下, 回收后的 PAAN 与新鲜的 PAAN 具有相近的效果。这说明

可得到 100% 的截留, pH<3 时, 可将铜络合物解络。

(2) 通过纳滤膜, 可以使回收的铜溶液浓度进一步提高, 达到到电镀生产工艺的要求。

(3) 络合剂经过解络后, 具有较好的再生性能, 便于实现络合剂的多次循环使用; 络合—超滤—纳滤工艺对铜的回收率达到 96%, 同时排放水中铜的质量浓度<1.0 mg/L, 满足环境排放标准的要求。

[参考文献]

- [1] 许振良. 污水处理膜分离技术的研究进展 [J]. 净水技术, 2000, 18 (3): 3-6.
- [2] Christensen E R, Delwiche J T. Removal of heavy metals from electroplating rinsewaters by precipitation, flocculation and ultrafiltration [J]. Water Research, 1982, 16(5): 729-739.
- [3] Aliane A, Bounatiro N, Cherif A T, et al. Removal of chromium from aqueous solution by complexation- ultrafiltration using a water-soluble macrodiligand [J]. Water Research, 2001, 35(9): 2320-2326.
- [4] Akita S, Yang L, Takeuchi H. Micellar-enhanced ultrafiltration of gold () with nonionic surfactant [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 133(2): 189-194.
- [5] Spivakov B Y, Geckeler K, Bayer E. Liquid-phase polymer-based retention the separation of metals by ultrafiltration on polychelators [J]. Nature, 1985, 315(23): 313-315.
- [6] Zhang Y, Xu Z. Study on the treatment of industrial wastewater containing Pb²⁺ ion using a coupling process of polymer complexation-ultrafiltration [J]. Sep. Sci. and Tech., 2003, 38(7): 1585-1596.

[作者简介] 刘久清(1974—), 1997 年毕业于中南工业大学, 副教授, 博士, 主要从事膜分离技术的研究工作。电话: 0731-883633, E-mail: jiuqing_liu@163.com

[收稿日期] 2007-12-24(修改稿)