

电去离子技术处理电镀含铜废水

冯 霄¹,刘玉忠¹,陈雪芬²,吴祖成²

(1.华北水利水电学院 环境工程系,河南 郑州 450011; 2.浙江大学环境工程系,浙江 杭州 310027)

摘 要 采用一种改进的电去离子装置处理电镀含铜废水,考察了电极室溶液和操作电压对处理效果的影响。结果表明,特殊的膜堆构造使得装置的浓室始终保持酸性环境,抑制了铜离子在阴离子交换膜表面形成氢氧化铜沉淀,克服了传统电去离子过程中普遍存在的二价金属离子氢氧化物沉淀现象。电极室溶液中加入少量 Na_2SO_4 电解质和增大操作电压可显著提高废水处理效果。运行过程中铜离子浓缩倍数 5~14,铜离子去除率大于 99.5%,出水中铜离子浓度低于 $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可达标排放或循环利用。

关键词 电去离子(EDI) 电镀废水 沉淀 铜离子

中图分类号 TQ028.8 X781.1

文献标识码 A

文章编号 1000-3770(2011)07-0096-003

电镀行业在生产过程中产生大量含有低浓度重金属离子的废水,其中含铜废水是最常见的电镀废水之一。重金属具有一定毒性,直接排放不仅造成资源浪费,而且造成严重的环境污染^[1-2]。离子交换法、反渗透法和电渗析法等是常用的电镀废水处理方法^[3]。离子交换法因其较高的处理效率和易于操作而被广泛应用,但该方法需要对离子交换树脂频繁进行酸碱再生,造成二次污染。反渗透法和电渗析法适于处理较高浓度的电镀废水,处理稀溶液则在技术、经济等方面受到诸多限制而难以发挥作用。

电去离子(EDI)技术将电渗析和离子交换有机结合,在电渗析装置的淡水室中填充离子交换树脂,既克服了电渗析不能处理低浓度溶液的弱点,又利用电渗析极化过程水解离所产生的 H^+ 和 OH^- 对离子交换树脂进行电化学再生^[4],避免了离子交换法的二次污染,是一种绿色环保、具有广阔发展前景的水处理技术。

现有的 EDI 膜堆结构^[5-11]用于重金属废水处理普遍存在二价金属离子的氢氧化物沉淀现象,严重影响电去离子过程的稳定运行。针对这一问题,本研究采用一种改进的电去离子装置处理电镀含铜废水,并对其运行性能、处理效果进行考察。

1 试验部分

1.1 试验装置

收稿日期 2011-03-23

基金项目 华北水利水电学院高层次人才科研启动项目(003019) 河南省软科学研究计划项目(102400430062)

作者简介 冯 霄(1977-),女,讲师,博士,研究方向为水处理技术,联系电话:13937186569;E-mail:fengxiaoyan@126.com

采用 5 隔室电去离子反应装置(见图 1)。隔室从左到右分别是阳极室、阳树脂室、浓室、阴树脂室和阴极室,每个隔室之间均用离子交换膜相互隔开,有效膜面积 38.8 cm^2 ,极室厚度 14 mm,树脂室和浓室厚度 7 mm,阳极室、浓室和阴极室用外部循环泵使其中的溶液在各自的隔室与外部贮槽之间循环流动。废水依次流经阳树脂室和阴树脂室而得到净化。选用聚乙烯异相阴阳离子交换膜和大孔强酸强碱性离子交换树脂。电镀废水由分析纯 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入去离子水配制而成。

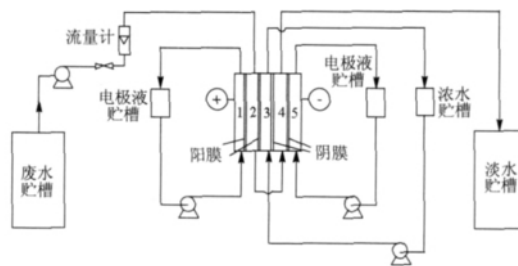


图 1 试验装置

Fig.1 Flow chart of experimental process

1.2 试验方法

分别在阴、阳树脂室填充经过常规预处理的阴、阳树脂。浓室用 1 000 mL 去离子水循环,电极室用 500 mL 电极液循环。操作电压分别设为 20、30、40 V。电镀废水铜离子质量浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进水流量 $3\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。每隔一定时间,分别取浓水和淡水各约 5 mL 进行

铜离子浓度和 pH 测定。

铜离子测定方法为原子吸收分光光度法。

采用式(1)和式(2)计算去除率 R_e [12]和浓缩倍数 E_m ,以这两个参数来评价电去离子装置连续运行效果。

$$R_e = \frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中 ρ_i 表示废水中 Cu^{2+} 的质量浓度 ρ_f 表示淡水中 Cu^{2+} 的质量浓度。

$$E_m = \frac{\rho_c}{\rho_i} \quad (2)$$

式中 ρ_c 表示浓水中 Cu^{2+} 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 电极室溶液对铜离子浓缩和废水净化的影响

图2示出了在30V电压下,电极室溶液对 Cu^{2+} 迁移的影响。由图2可知,如果电极室用去离子水循环,8h后浓水 Cu^{2+} 质量浓度极低。改用质量浓度 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液循环,相同时间后质量浓度将近 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。相应的淡水 Cu^{2+} 质量浓度分别为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率分别为 99.50%和 99.88%。去离子水很难发生电解反应,加入的 Na_2SO_4 增加了溶液的电导率,促使电解反应快速进行,阳极产生大量 H^+ ,这些 H^+ 在电场作用下迁移至阳树脂室对其中的失效阳树脂进行再生,同时解吸出的 Cu^{2+} 迁移至浓室。电极液中 Na_2SO_4 加入量极少, Na_2SO_4 在反应中起启动作用,是电解反应的引发剂而非树脂的再生剂,阳树脂的再生主要由电解反应产生的 H^+ 来实现。

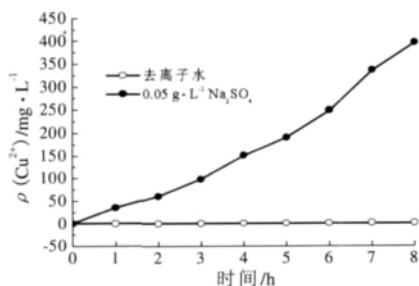


图2 不同电极室溶液下浓水铜离子浓度

Fig.2 Copper concentration of the concentrated solution at different electrode solution

2.2 操作电压对铜离子浓缩和废水净化的影响

图3示出电极液为质量浓度 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液情况下,操作电压对 Cu^{2+} 迁移的影响。从图3可以看出,在所考察的电压范围内,电压越

高, Cu^{2+} 迁移量越大。在20V电压时,8h后浓水 Cu^{2+} 质量浓度为 $246 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而在40V时其质量浓度在相同时间内达到 $707 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。电压由低到高所对应的淡水 Cu^{2+} 质量浓度分别为 0.19 、 0.06 、 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,相应的去除率为 99.62%~99.96%。电压大小直接影响水电解反应速率,进而影响废水处理效果。但电压并非越高越好,还要从运行能耗角度综合考虑,既要提高处理效率,又要提高电流效率以降低能耗。

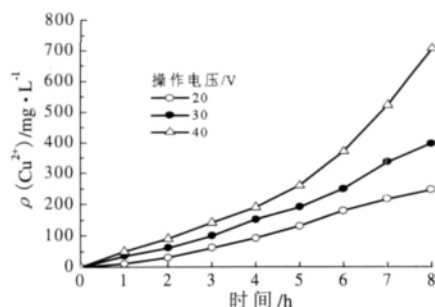


图3 不同操作电压时浓水铜离子质量浓度

Fig.3 Copper concentration of the concentrated solution at different applied voltage

2.3 重金属氢氧化物沉淀

根据溶度积规则,当电解质溶液相混合时,若某两种离子的离子积 Q_c 大于其所组成物质的溶度积 K_{sp} ,就会产生该物质的沉淀,反之则不能产生沉淀。

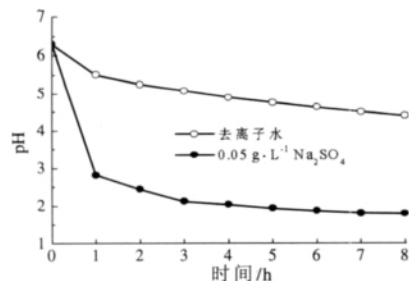


图4 不同电极室溶液时的浓水pH

Fig.4 pH value of the concentrated solution at different electrode solution

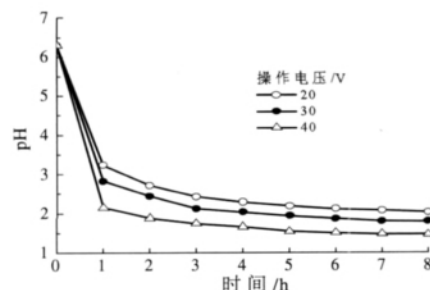


图5 不同操作电压时的浓水pH

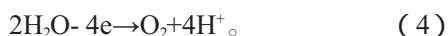
Fig.5 pH value of the concentrated solution at different applied voltage

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在 $18\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的溶度积常数 $-\lg K_{\text{sp}}=19.66$ 。图 4、图 5 是和图 2、图 3 相对应的浓水 pH。将图 2 和图 4、图 3 和图 5 结合, 计算出 Cu^{2+} 和 OH^- 的 $-\lg Q_c$, 如表 1 所示。由表 1 可以看出, 不同情况下 $-\lg Q_c$ 总是大于 $-\lg K_{\text{sp}}$, 即 Q_c 总是小于 K_{sp} , 浓室中始终没有氢氧化铜沉淀生成。

表 1 Cu^{2+} 和 OH^- 的 $-\lg Q_c$ 值
Tab.1 $-\lg Q_c$ of Cu^{2+} and OH^- during water purification

时间 /h	电极室溶液		操作电压 /V		
	去离子水	Na_2SO_4	20	30	40
1	-	25.62	25.34	25.62	26.81
2	-	26.14	26.49	26.14	27.09
3	23.07	26.57	26.18	26.57	27.17
4	23.34	26.56	26.28	26.56	27.20
5	23.56	26.66	26.33	26.66	27.31
6	23.75	26.69	26.33	26.69	27.23
7	23.95	26.68	26.33	26.68	27.14
8	24.12	26.62	26.37	26.62	27.03

EDI 装置运行时, 阴极室和阳极室分别发生如式 (3) 和式 (4) 所示的电极反应:



废水流经阳树脂室时, 其中的 Cu^{2+} 有的被阳树脂吸附, 有的通过树脂颗粒间溶液直接进入浓室。同时, 阳极反应产生的 H^+ 在外加电场的作用下, 穿过第一张阳膜进入阳树脂室, 一部分对其中失效的阳树脂进行再生, 另一部分和和解吸的 Cu^{2+} 穿过第二张阳膜进入浓室。同理, 废水流经阴树脂室时, 其中的 SO_4^{2-} 亦被阴树脂吸附或直接进入浓室, 而阴极反应产生的 OH^- 除再生失效阴树脂外, 其余的也和解吸的 SO_4^{2-} 一起进入浓室。在 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 H^+ 和 OH^- 5 种离子中, H^+ 的电迁移速率最大, 其次是 OH^- , 因此在相同的时间内, 迁移至浓室的 H^+ 总是多于 OH^- , 浓室始终保持酸性环境, 抑制了氢氧化铜沉淀的形成。

此外, 由于膜堆结构的改进, Cu^{2+} 和 OH^- 不会在树脂中共存, 因此树脂中也不会产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。

3 结 论

电极室溶液和操作电压均对废水处理有一定影响。电极室溶液加入少量 Na_2SO_4 电解质和增大操作电压可显著提高废水处理效果。

EDI 运行过程中, 浓室循环液总是呈酸性, pH 低至 3 左右, 抑制了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀产生。改进的膜堆

结构解决了一般电去离子过程容易出现的金属氢氧化物沉淀问题, 适于长期运行和废水的连续处理。

电镀废水处理结果显示, Cu^{2+} 浓缩倍数 $5\sim 14$, 去除率大于 99.5%, 出水 Cu^{2+} 质量浓度低于 $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 根据国家环境保护部和国家质量监督检验检疫总局于 2010 年 9 月联合发布的铜、镍、钴工业污染物排放标准 (GB 25467-2010) 的规定, 可达标排放或循环利用。

参考文献:

- [1] Jüttner K, Galla U, Schmieder H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry [J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(15-16): 2575-2594.
- [2] Janssen LJJ, Koene L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection [J]. *Chem Eng J.*, 2002, 85(2-3): 137-146.
- [3] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] Monzie I, Muhr L, Lapique F, et al. Mass transfer investigations in electrodeionization processes using the microcolumn technique [J]. *Chem Eng Sci.*, 2005, 60(5): 1389-1399.
- [5] Grebenyuk VD, Chebotareva RD, Linkov NA, et al. Electromembrane extraction of Zn from Na-containing solutions using hybrid electro dialysis-ion exchange method [J]. *Desalination*, 1998, 115(3): 255-263.
- [6] Semmens MJ, Dillon CD, Riley C. An evaluation of continuous electrodeionization as an in-line process for plating rinsewater recovery [J]. *Environ Proc.*, 2001, 20(4): 251-260.
- [7] Spoor PB, Grabovska L, Koene L, et al. Pilot scale deionisation of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system [J]. *Chem Eng J.*, 2002, 89(1-3): 193-202.
- [8] Spoor PB, Koene L, TER Veen WR, et al. Continuous deionization of a dilute nickel solution [J]. *Chem Eng J.*, 2002, 85(2-3): 127-135.
- [9] Spoor PB, Koene L, Janssen LJJ. Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange/electrodialysis cell [J]. *J Appl Electrochem.*, 2002, 32(4): 369-377.
- [10] Mahmoud A, Muhr L, Vasiluk S, et al. Investigation of transport phenomena in a hybrid ion exchange-electrodialysis system for the removal of copper ions [J]. *J Appl Electrochem.*, 2003, 33(10): 875-884.
- [11] Dzyazko YS, Belyakov VN. Purification of a diluted nickel solution containing nickel by a process combining ion exchange and electro dialysis [J]. *Desalination*, 2004, 162(1-3): 179-189.
- [12] Marder L, Bernardes AM, Ferreira JZ. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system [J]. *Sep Purif Technol.*, 2004, 37(3): 247-255.

(下转第 122 页)

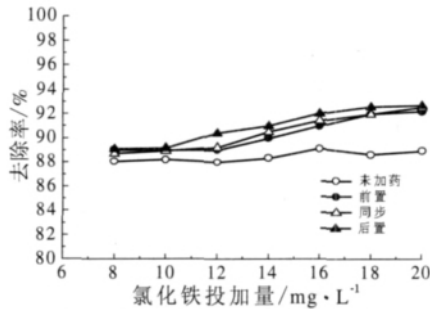


图 4 化学强化对 COD 去除的影响

Fig.4 The effect of COD removal by chemical enhanced

2.3 化学强化对 BAF 反冲洗周期的影响

采用气水反冲洗,后置强化对反冲洗周期没有影响,前置强化反冲洗周期增长 3 d,同步强化反冲洗周期缩短 3 d。前置强化可节省动力费用,而由于同步强化不增加占地面积,综合考虑,同步强化也是一种行之有效的办法,尤其是在土地资源短缺的地方。

3 结 论

前置、同步和后置强化 BAF 除磷都能达到较好的效果,且铁盐投加量小于 $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,加药对氨氮、TN 的去除影响不大,化学强化能够提高 COD 去除率。

前置强化对 TP 有相对较好的去除效果,要使出水 TP 达标排放 ($<0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),前置和同步投药量需达到 $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,后置需达到 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从经济的角度考虑,采用同步强化的方法可以省去沉淀池,节省投资。

参考文献:

- [1] 孙滴青,甘一萍,魏薇,等.曝气生物滤池中试研究[J].给水排水,2005,31(8):14-18.
- [2] 郑俊,吴浩汀.曝气生物滤池工艺的理论工程应用[M].北京:化学工业出版社,2005.

PHOSPHORUS REMOVAL BY BIOLOGICAL AERATED FILTER THROUGH THREE CHEMICAL METHODS

Li Xin¹, Ma Yingying¹, Dong Wenyi²

(1.School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

2.Shenzhen Graduate School; Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Two-stage biological aerated filter process had a better removal of organic matter and nitrogen, but phosphorus removal is not effective, chemically enhanced phosphorus removal method is often adopted to achieve the standards. For this, the paper studied the pre-dosing, synchronization, post-dosing (FeCl_3) chemically enhanced the effect of BAF for phosphorus removal. The results showed that: the best was pre-dosing, synchronization was better than post-dosing, but pre-dosing and post-dosing needed sedimentation tank, so synchronization was also a good way to meet TP effluent standards.

Keywords: chemically enhanced; BAF; phosphorous removal

(上接第 98 页)

TREATMENT OF ELECTROPLATING WASTEWATER CONTAINING COPPER IONS BY EDI PROCESS

Feng Xiao¹, Liu Yuzhong¹, Chen Xuefen², Wu Zucheng²

(1.Department of Environmental Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450011, China;

2.Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: An improved EDI membrane stack was adopted to treat electroplating wastewater containing copper ions, and effects of electrode solution as well as applied voltage on removal of copper ions were investigated. The result showed that the special configuration of the membrane stack could keep the concentrate compartment solution acidic, and this acidic environment was very favorable for avoiding the precipitation of bivalent metal hydroxide on the surface of the anion exchange membrane. Addition of a small amount of Na_2SO_4 into the electrode solution and moderate increase of applied voltage could get better treatment effect. Copper ion enrichment multiple of 5~14, removal efficiency of more than 99.5% and final concentration of less than $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ were achieved, and the purified water could be discharged or recycled.

Keywords: electrodeionization (EDI); electroplating wastewater; precipitation; copper ion