

电渗析法净化处理含铬电镀废水的研究

钱 军

郭素娟

(中国科学院上海原子能研究所)

(上海长征电镀厂)

摘 要

本文着重介绍电渗析法净化处理含铬电镀废水的试验方法用聚全氟乙丙烯阴离子交换膜 (F_{46} 阴膜) 和聚三氟苯乙烯阳离子交换膜 (SF-1 阳膜) 配对组装的电渗析器净化处理含铬电镀废水, 可使含六价铬 75mg/l 的含铬废水净化至 0.4mg/l 。试验表明, F_{46} 阴膜和 SF-1 阳膜具有较长的使用寿命, 还能耐浓铬酸的氧化, 适用于电渗析法净化处理含铬电镀废水。

本文着重介绍电渗析净化含铬电镀废水的选膜试验及电渗析器分段运行试验。试验结果表明, 使用聚全氟乙丙烯阴离子交换膜 (F_{46} 阴膜) 和聚三氟苯乙烯阳离子交换膜 (SF-1 阳膜) 配对组装的电渗析器进行五段连续一次流程脱盐, 可将 75mg/l (Cr^{+6}) 的含铬废水净化至 0.4mg/l (低于排放标准)。该法的耗电省、膜使用寿命又较长, 充分表明它是一种值得重视的有前途的净化处理含铬电

镀废水新方法。

净化脱盐原理

利用废水中的离子在直流电场作用下能定向移动的原理和离子交换膜具有离子选择透过特性, 组装成具有多组浓、淡室的电渗析器 (图 1)。含铬废水分别进入电渗析器的浓、淡室。淡室水中的 Cr^{+6} 呈铬酸负离子 (CrO_4^-) 在电场作用下透过阴离子交换膜进入

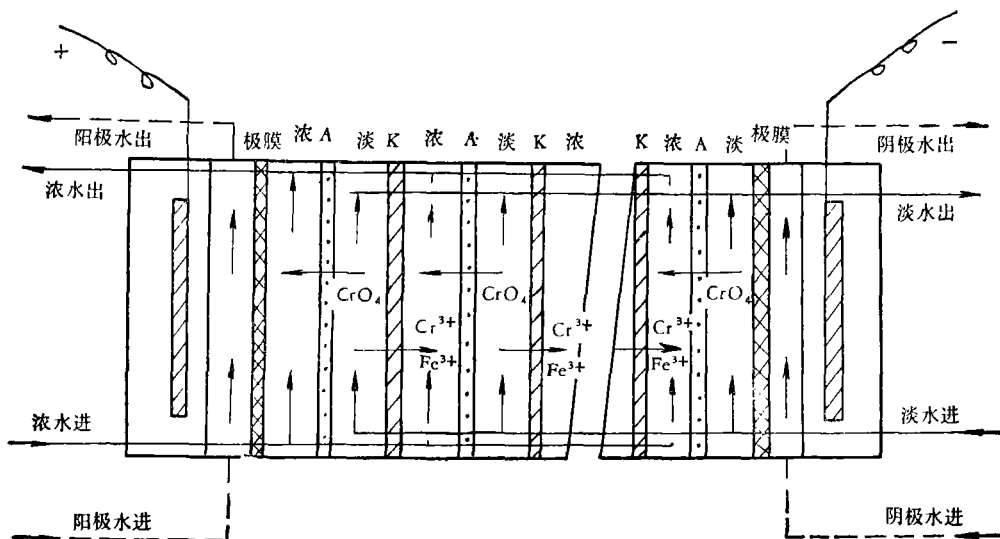


图 1 净化脱盐原理

相邻浓室后被阳离子交换膜阻挡而增浓; 淡室水中的 Cr^{+3} 、 Fe^{+3} 等阳离子相应透过阳膜后被阴膜阻挡在浓室富集。从而达到含铬废水在淡室中脱盐净化, 在浓室中浓缩的目的。

选 膜 试 验

电渗析器的核心是离子交换膜, 处理含铬废水必须选择能耐铬酸氧化、离子选择透过性较好的离子交换膜。我们选择了聚全氟乙丙烯阴离子交换膜 (F_{46} 阴膜) 及聚三氟苯乙烯阳离子交换膜 (SF-1 阳膜) 等十种较好的离子交换膜进行筛选试验。

采用一膜二室装置(阴极室为淡室, 阳极室为浓室)初试阴膜的铬酸迁透速率; 用二膜三室装置(阴极室通稀硫酸以免铬离子在阴极还原, 中间室为淡室, 阳极室为浓室)及三

膜四室装置(阴、阳极室均通稀硫酸避免废水接触两极, 浓、淡室为相邻的中间室)试验阴、阳膜的选择透过性和耐铬酸氧化性能。表 1、表 2 分别列出了选膜试验结果及试验条件。结果表明, F_{46} 阴膜的耐铬酸氧化性能和铬酸离子透过性都很好, SF-1 阳膜亦有较好的耐铬酸氧化性能。

进而在五膜六室装置中(两极室通稀硫酸、中间相邻两组为浓、淡室)初试 F_{46} 阴膜和 SF-1 阳膜的使用寿命。由表 3 结果可知, 通电运行 4 个半月之后, F_{46} 阴膜和 SF-1 阳膜的脱盐效率和交换容量并无衰减。由此表明 F_{46} 阴膜和 SF-1 阳膜是一对较为合适的膜。由此, 将 F_{46} 阴膜和 SF-1 阳膜配对组装成 $200 \times 400\text{mm}$ 电渗析器进行净化含铬废水的分段试验。

表 1 选膜试验结果

离子交换膜名称	简称	浸泡试验 350 (mg/l) (Cr^{+6})	模拟电渗析装置通电运行	阴膜 CrO_4^{2-} 迁移	阳 膜	
					Cr^{+3} 、 Fe^{+3} 迁 移	抗 CrO_4^{2-} 迁 移
聚全氟乙丙烯阴膜	F_{46} 阴膜		三膜四室中运行 2400 小时性能不变。一膜二室(在 160g/l CrO_3 中)初试性能好	强		
聚三氟苯乙烯阴膜	SF-2 阴膜		三膜四室中运行 2400 小时性能不变	中等		
聚偏氟乙烯阴膜	F201 阴膜		一膜二室静态试验	差		
过氯乙烯阴膜	MR861 等		一膜二室中试验电阻大。70 小时后表面剥落	较差		
聚乙烯阴膜	PE 阴膜		一膜二室中试验数小时起黑点	尚好		
氯乙醇橡胶阴膜	CH231 阴膜	一周后脆裂				
聚全氟乙丙烯阳膜 (非交联型)	F_{46} 阳膜		三膜四室中运行 360 小时后渗水		强	尚可
聚三氟苯乙烯阳膜	SF-1 阳膜*		三膜四室中运行 2400 小时性能不变。一膜二室(在 160g/l CrO_3 中)初试性能好		差	尚好
聚三氟苯乙烯阳膜	SF-1 阳膜**		耐氧化性能同上		极差	好
聚三氟苯乙烯阴阳复合膜	SF-1、2 复合膜		耐氧化性能同 SF-1, 运行数小时膜面产生沉淀	极差	极差	好

* 1.35—1.62 毫克当量/克干膜。

** 1.267 毫克当量/克干膜。

表 2 选膜试验条件

试验装置	单膜面 面积毫米 ²	膜间距 离毫米	淡水(一次流过)			浓水(循环)			极 水		工作电压 (V)
			Cr ⁺⁶ (mg/l)	流量 (ml/hr)	流速 (cm/sec)	CrO ₃ (g/l)	流量 (ml/hr)	循环 方式	组分	流量 (ml/hr)	
一膜二室	140×90	10	750	200	0.008	27	极室分介 气泡冲速	气液 分离器	阳极水用 浓水, 阴极 水用淡水	同浓、淡 水	20
二膜三室	140×90	10	350	200	0.008	20	100	高位槽	阴极水 1%H ₂ SO ₄	60	20
三膜四室	140×90	10	350	200	0.008	20—40	100	高位槽	1%H ₂ SO ₄	60	20
五膜六室	140×90	10	350	200	0.008	5—10	100	高位槽	0.5%H ₂ SO ₄	60	15

表 3 五膜六室寿命试验

试验装置	平均脱盐率(%)	连续脱盐时间(hr)	试验前后膜交换容量*		试验要求
			F ₄₆ 阴膜	SF-1 阳膜	
五膜六室	60	3200	基本不变 1.25 左右	基本不变 1.35 左右	脱盐率大于 60%

* 毫克当量/克干膜。

200×400mm 一级一段电渗析器分段试验

用 F₄₆ 阴膜和 SF-1 阳膜配对组装成 200×400mm 一级一段电渗析器进行五段脱盐净化的分段试验, 可为设计整台净化电渗析器提供必要的参数。表 4 列出了主要的试验条件。

将 75mg/l (Cr⁺⁶) 左右的含铬废水作为第一段淡水进料进行一次流程脱盐; 第二段试验用的淡水进料浓度控制相近于第一段出

口淡水浓度; 按次逐段试验脱盐效果。各段浓水分别自行循环增浓 (以求得各段的浓水上限浓度)。由于 SF-1 阳膜不易透过 Cr⁺³、Fe⁺³ 离子(见选膜试验), 含铬废水先经[#]732 阳离子交换树脂吸附除去其中的 Cr⁺³、Fe⁺³ 离子(同时也除去废水中污物), 以免产生阳膜面沉淀而影响电渗析器的正常运行。各段试验的主要结果列于表 5。

由表 5 可知, 第一、二段的浓水浓度如控制在 4.5g/l (CrO₃) 以下, 则脱盐率分别可达到 65% 和 70%。而且在 40 多小时的连续

表 4 200×400mm 电渗析器试验条件

电渗析器本体		离 子 交 换 膜			试 验 条 件				
隔 板	极水框	阴膜	阳膜	极膜	各段 膜对数	9 对		6 对	
						淡水	浓水极水	淡水	浓水极水
聚丙烯无 迴路编结式 隔网, 厚度 1毫米, 流程 300 毫米有 效率 62%	钛涂二氧 化钨丝状电 极(φ2mm)	F ₄₆ 阴膜 1.2 毫克当 量/克干膜 左右	SF-1 阳 膜 1.5 毫 克当量/ 克干膜	SF-1 阳 膜 1.267 毫克当 量/克干 膜	1—3 段 9 对	流速 1.29 厘米/秒	浓水 150—200 升/小时	流速 1.29 厘米/ 秒	浓水 150—200 升/小时
					4—5 段 6 对	流量 74 升/ 小时	极水 0.5%H ₂ SO ₄ 360 升/小时	流量 49 升/小时	极水 0.5%H ₂ SO ₄ 360 升/小时

表 5 200×400mm 电渗析器分段试验主要结果

段次	试验项目	累计运行 (hr/min)	工作电压 (V)	工作电流 (A)	脱盐率 (%)	淡水进料 (mg/l) (Cr ⁶⁺)	淡水出料 (mg/l) (Cr ⁶⁺)	浓水出料 (g/l) (CrO ₃)	电流效率 (%)	电 耗 (kwhr/ T) 废 水	淡水产量 (l/hr)	淡水流速 (cm/sec)	电极位置
一	浓水上限 浓度试验	10/3	20	0.76	70	74.5	22.5	1.54	56.6	0.22	74	1.29	正
		23/38	20	0.71	68	74.0	24.0	3.08	58.6	0.20	74	1.29	正
		40/43	20	0.80	66	86.0	29.0	4.92	59.3	0.23	74	1.29	正
		48/30	20	0.66	60	80.0	32.0	5.0	60.5	0.19	74	1.29	正
	倒换电极 试验	56/35	20	0.56	46	73.0	39.5	5.77	50.2	0.16	74	1.29	正
		59/1	20	0.64	47	81.5	43.0	6.0	50.4	0.18	74	1.29	倒
	升高电压 试验	61/57	20	0.55	54	80.0	36.5	6.0	65.6	0.18	74	1.29	正
		70/2	40	1.05	64	83.5	30	6.0	42.4	0.60	74	1.29	正
二	浓水上限 浓度试验	12/39	30	0.49	70	45.0	13.5	1.63	58.7	0.21	74	1.29	正
		32/5	30	0.55	72	43.5	12.0	2.56	47.6	0.24	74	1.29	正
		53/19	30	0.51	71	45.0	13.0	4.55	52.2	0.22	74	1.29	正
		55/51	30	0.49	67	51.5	17.0	5.28	59.0	0.21	74	1.29	正
	浓水上限 浓度试验	12/14	35	0.31	67	14.5	4.8	0.55	22.8	0.16	74	1.29	正
		24/42	35	0.43	68	12.5	4.0	0.65	16.4	0.22	74	1.29	正
		43/34	35	0.62	68	12.5	4.0	0.52	12.2	0.31	74	1.29	正
		49/16	35	0.49	64	16.5	6.0	0.58	17.8	0.25	74	1.29	正
四	浓水上限 浓度试验	7/12	30	0.09	72	2.7	0.8	0.03	18.6	0.05	49	1.29	正
		17/17	30	0.11	84	3.0	0.5	0.05	21.3	0.06	49	1.29	正
		24/47	30	0.09	66	3.4	1.2	0.09	22.0	0.05	49	1.29	正
		30/47	30	0.10	60	5.1	2.0	0.10	27.9	0.05	49	1.29	正
五	初试	3/41	30	0.13	66	1.4	0.46	0.015	6.3	0.08	49	1.29	正

注：工作电压控制在极限电压以下。

运行中，其脱盐率并无下降。当浓水浓度超过了 4.5g/l 之后，脱盐率则分别低于 65% 和 70%。此时即使采用倒换电极运行或适当提高操作电压也无显著增益。第三、四、五段的脱盐率均可达到 65% 左右 [浓水应分别控制在 0.6、0.1、0.02g/l (CrO₃) 以下]。五段净化的总脱盐率可达 99.5%；75mg/l (Cr⁶⁺) 的含铬废水可净化至 0.46mg/l (低于排放标准)。处理每吨含铬废水的总电耗小于 0.8 kwhr。

为了进一步证实脱盐效果，又进行五段

连续一次流程电渗析脱盐试验 (前段脱盐过的淡水直接作为后段的淡水进料)。结果列于表 6。

结果表明，67.5mg/l (Cr⁶⁺) 的含铬废水经过五段连续一次流程脱盐可降达 0.4mg/l (Cr⁶⁺)，总脱盐率为 99.4%，总电耗为 0.58 kwhr/T 废水。进一步显示了电渗析法净化含铬废水的良好效果。经通电运行 440 小时 (含铬废水浸泡 9 个半月) 之后，试验膜的交换容量仍无显著改变 (见表 7)。可见 F₄₆ 阴膜和 SF-1 阳膜的抗铬酸氧化性能很好，使用

表 6 五段连续一次流程脱盐试验结果

段次	流量 (l/hr)	流速 (cm/sec)	电压 (V)	电流 (A)	淡水进料 (mg/l) (Cr ⁶⁺)	淡水出料 (mg/l) (Cr ⁶⁺)	浓水进料 (g/l) (CrO ₃)	浓水出料 (g/l) (CrO ₃)	脱盐率 (%)	电流效率 (%)	耗电 (kwhr/T)	水温 (°C)	膜对数
一	49	1.29	30	0.33	67.5	24.0	0.65	1.15	64.4	100	0.20	9	6
二	49	1.29	30	0.22	16.0	6.5	1.15	1.48	60	40	0.14	7	6
三	49	1.29	30	0.15	7.5	3.0	0.36	0.55	60	27	0.09	7	6
四	49	1.29	30	0.10	3.3	1.35	0.05	0.08	60	18	0.06	5	6
五	49	1.29	30	0.12	0.9	0.4	0.06	0.12	60	4	0.09	6	6

表 7 运行前后膜交换容量(毫克当量/克干膜)

膜 型	用 途	运行小时	原始交换容量	运行后交换容量	备 注
F ₄₆ 阴膜	中间隔膜	440	1.81	1.76	夹框处为原始样,通 电部分为运行后样
SF-1 阳膜	中间隔膜	440	1.34	1.31	

寿命较长,完全能用于电渗析法净化处理含铬废水。

现将上述实验结果进行如下推算:如由 200 × 400mm 一级一段 9 对膜组装的电渗析器按 1.3cm/sec 的流速(以保持 99% 脱盐率)扩大到 400 × 800mm 每段 45 对膜组装的五段串联电渗析器,则处理量可增大到 20 倍(超过 1 吨/小时),已可满足单只电镀铬漂洗槽的排水量(小于 1 吨/小时)。对于各段的浓水,可分别循环至上限浓度后移至较浓段使用,最浓的铬酸(大于 4.5g/l)可另行试验采用由该电渗析器进行浓缩处理(选膜试验表明 F₄₆ 阴膜和 SF-1 阳膜均可耐 160g/l 浓铬酸的氧化)或用蒸发法处理。

就目前净化处理含铬电镀废水的方法而论,九种有效方法的综合使用(例如树脂净化和蒸发浓缩相结合[6]),是一种较为合理有效的净化方案。由于电渗析法适于处理较高浓度的含铬废水(耗电省、效率高),用它作为离子交换树脂处理的前级处理更为合适。这样,既能发挥电渗析法处理速度快,耗电省的优点,又可延长树脂的使用周期(节约了酸碱消耗)及使用寿命。

结 论

1. 含六价铬(Cr⁶⁺) 75mg/l 的含铬电镀

废水经过 F₄₆ 阴膜和 SF-1 阳膜配对组装的电渗析器五段串联一次流程脱盐净化,可降达排放标准。总脱盐率达 99% 以上,耗电小于 1kwhr/T 废水。

2. 试验表明,聚全氟乙丙烯阴离子交换膜(F₄₆ 阴膜、上海原子核研究所)能耐铬酸氧化,具有较好的铬酸离子透过性。聚三氟苯乙烯阳离子交换膜(SF-1 阳膜,上海有机化学研究所)亦能耐铬酸氧化。如能改进它对 Cr³⁺、Fe³⁺ 离子的选择透过性或改用其他性能良好的阳膜(例如,能抗铬酸氧化, Cr³⁺、Fe³⁺ 离子选择透过性好的交联型 F₄₆ 阳膜,上海原子核研究所)则更为理想。

3. 由实验数据推算的结果表明,如采用 400 × 800mm 每段 45 对膜组装的五段串联电渗析器净化处理含铬废水,其净化效果和处理量均可满足镀铬工艺中漂洗水的净化处理要求。如将电渗析净化法和树脂净化法联合处理含铬废水,则可充分发挥两者优点,将是一种较为合理的处理方案。F₄₆ 膜和 SF-1 阳膜因能耐高铬酸氧化,亦可适用于浓缩和纯化浓铬酸。

上海长征电镀厂潘勋烂、石忠跃,上海师大吴立玲、朱文妹曾参加部分试验;上海有机所、上海医学院提供了部分试验用膜;上海塑料配件厂专为试验

设计制作了电渗析器本体;本文还承上海原子核所许志立同志指导。一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 北京市北郊木材厂等
环境保护 2 11—13 (1976)

- [2] 上海电机厂 电解法处理含铬废水
上海人民出版社 1974 年 11 月
[3] 上海长征电镀厂
五金科技 1 21—23 (1978)
[4] A. C. Шубин, В. М. Ткач, В. М. Новаковский
Ж. Вхо им Д. И. Менделеева Том 7, № 1.
113—114 (1962).

河流水质模式参数估计的研究

叶常明 谢永明 杜秀英 马瑞霞

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文综述了河流水质数学模式参数估计的几种不同方法。结合我们对广西桂林地区漓江水质数学模式的研究,对用不同方法所计算的参数值加以比较,分析影响参数计算值的各种不同因素,计算了漓江上三个河段的自净系数。最后将所确定的各个参数值代入氧平衡数学模式,计算溶解氧的浓度,并将计算值与实测值进行比较,发现两者之间具有相当好的一致性。

前 言

参数估计是水质模式研究的重要组成部分。估计参数的正确与否,直接影响模式的可靠性。到目前为止,已有不少作者对水质模式中的参数估计方法进行了大量的研究工作。脱氧系数 K_1 的估计方法既可从实验室测定数据单独求得,亦可用野外测量数据同其它参数一道来计算。关于实验室测定数据估计 K_1 的方法有: Reed 和 Theriault (1927) 的最小二乘法, Thomas (1937) 的斜率法, Rhame (1949) 的两点法以及 Thomas (1950) 的图解法。河流的实际参数值与实验室测定的参数值是有差别的,河流的实际脱氧速度往往比实验室测定所计算的脱氧速度 (K_1 值) 要大得多。

复氧系数 K_2 的确定方法主要分为四个方面: 经验公式; 激荡平衡技术; 溶解氧模式

以及 Tsivoglou (1965) 所提出的示踪剂技术。其中经验公式及溶解氧模式应用得比较普遍。目前人们广泛应用于计算 K_2 的经验数学表达式为:

$$K_2 = c \frac{U^m}{H^n} \quad (1)$$

其中 c, m, n 是常数, U 是水流速度, H 是水流平均深度。 K_2 是在 20°C 时的复氧系数。由于 K_2 与水温有相当密切的关系, 因此在温度 T 时的 $K_2(T)$ 计算公式应为:

$$K_2(T) = K_2(20^\circ\text{C})\theta^{(T-20)} \quad (2)$$

θ 是温度系数, T 是水温。

Churchill (1962) 等人认为 K_2 与存在的 DO 绝对量无关, 而与所测定的 DO 的亏缺及两点测定的流到时间有关。

本文所用野外测量数据是同桂林地区环境监测站和桂林市环境监测站一道测定的, 在此表示谢意。

本文得到申葆诚先生和金士博博士的指导。