

中小型电镀厂镀锌废水处理的工艺实践

李浩¹, 王宇², 余宇翔¹

(1. 九江市环境科学研究所, 江西 九江 332000; 2. 九江市环境监察支队, 江西 九江 332000)

[摘要]电镀废水的处理方法主要有离子交换法、电解法、活性炭法、反渗透法等。这些方法在多镀种、大规模、精度高的情况下适用, 对于单镀种、建筑用材来说, 往往会受到设备投资大、处理成本高、厂房占地等因素限制, 起不到既经济, 又能达到处理效果的目的。文章提出了直接用化学沉淀法处理镀锌废水的方法, 实践结果表明, 该工艺完全可行, 处理出水能够达到排放标准且运行费用较低, 适宜推广应用。

[关键词]电镀废水; 化学沉淀法; 化学还原法

[中图分类号]X7

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2009)06-0142-02

Practice of Zinc-Plating Wastewater Treatment at Middle and Small Plating Plants

Li Hao¹, Wang Yu², Yu Yuxiang¹

(1. JiuJiang Institute of Environmental science, JiuJiang, 332000; 2. The Environmental Supervision Branch Team of JiuJiang, JiuJiang 332000, China)

Abstract: Treatment technology of Zinc-Plating wastewater mainly includes ion exchange, electrolysis, active carbon and RO. Because of high amount invested and occupying large land, these technologies are suitable for multi-coating plating, massive production and high precision. In the paper, reduction-flocculation precipitation process for the treatment of electroplating wastewater was established. The practice proved that it was completely feasible to treat the wastewater, the effluent could reach the discharge standard, and the operation cost was low.

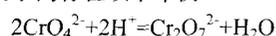
Keywords: electroplating wastewater; chemical precipitation; chemical reduction

电镀是对金属进行装饰保护及获得某些新功能的一种电化学加工技术。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上的污物(油、锈、氧化皮等)彻底清洗干净, 并在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。电镀废水中的特征污染物根据生产工艺的不同而略有不同, 其中镀锌厂的特征污染物主要为 Cr^{6+} 、总铬、Zn 等重金属离子以及酸碱性物质等。

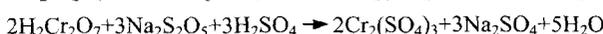
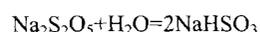
目前, 电镀废水的处理方法主要有离子交换法、电解法、活性炭法、反渗透和电解法等。这些方法在多镀种、大规模、精度高的情况下适用, 对于单镀种、建筑用材来说, 往往会受到设备投资大、处理成本高、厂房占地等因素限制, 起不到既经济, 又能达到处理效果的目的。九江市环科所从实际出发, 采用化学法对镀锌废水进行处理, 该工艺经过在九江市某小型镀锌管厂的工程实践, 证明其具有技术可靠、投资少等优点, 适宜推广应用。

1 工艺原理

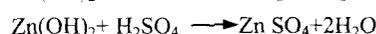
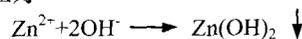
含铬废水中 Cr^{6+} 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 两种形态存在, 两种离子间存在以下平衡:



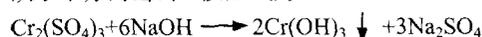
在酸性条件下 ($\text{pH} < 3$) Cr^{6+} 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形态存在, 实际操作中可用硫酸调节废水的酸性, 使 $\text{pH} < 3$ 。此时投加还原剂焦亚硫酸钠, 将废水中的六价铬还原成三价铬, 其还原反应为:



锌为两性金属, 在废水中的存在形态由 pH 决定。在碱性条件下, 一般认为 pH 大于 10 时, 锌主要以 ZnO_2^{2-} 存在, 当 pH 调整到 8~10 时, 主要以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 化学沉淀形态存在, 其反应为:



Cr^{3+} 在该条件下也同样能生成氢氧化物沉淀, 而将重金属离子从水中分离出去。反应式为:



2 工艺流程

废水先进入隔油调节池去除部份浮油均质均量后, 泵入反应沉淀池, 在反应池还原段中投加酸液调节其 $\text{pH} < 3$, 再加入还原剂焦亚硫酸钠, 经搅拌后使六价铬还原为三价铬。废水流

入反应池化学沉淀段,用 NaOH 溶液调节废水 pH 到 8~10,形成金属氢氧化物沉淀。为改善金属氢氧化物的沉降性能,在反应池化学沉淀段投加 PAM 促进沉降小颗粒结团絮凝,保证出水 SS 达标。经三级反应后的废水自流进入沉淀池沉淀,上

清液经 pH 调节池调节 pH 至 6~9 后回用于车间清洗工序,实现废水的零排放。沉淀池污泥抽至板框压滤机压滤,滤液流回调节池重新处理,沉淀池污泥经脱水后形成冶金原料外售。具体工艺流程如 1 图所示。

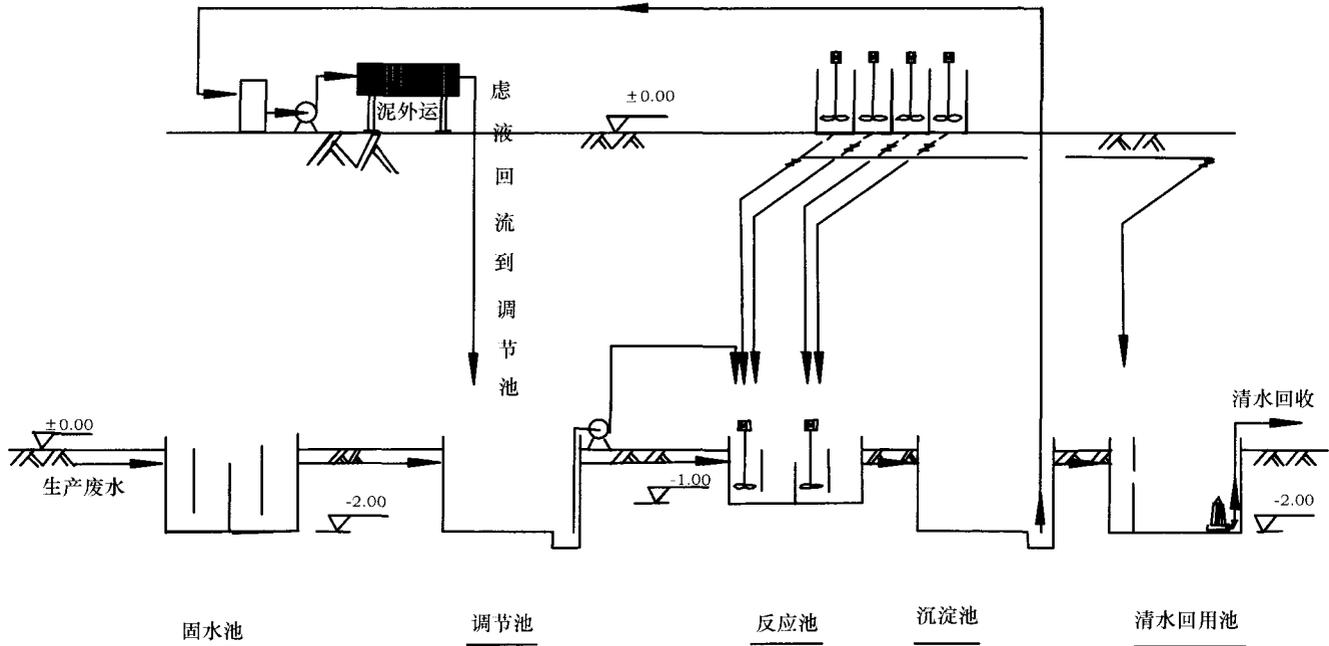


图 1 某镀锌管厂电镀废水处理工艺流程
Fig.1 Process configuration

3 设计参数

九江市某镀锌管厂电镀废水排放呈间歇性,日均流量为 $10\text{ m}^3/\text{d}$,最大时流量为 $3\text{ m}^3/\text{h}$ 。废水处理设计流量按最大时流量计,按日运行 10 h 计,设计日处理能力为 $30\text{ m}^3/\text{d}$ 。

(1) 隔油池

采用简易隔油池,除去废水中的浮油,按最大流量时停留时间 2 h 设计,池体尺寸 $3.0\text{ m}\times 1.0\text{ m}\times 2.5\text{ m}$,有效水深 2.1 m。

(2) 调节池

对废水进行匀质匀量,设计蓄水能力为 30 t,池体尺寸 $3.0\text{ m}\times 5.0\text{ m}\times 2.5\text{ m}$,有效水深 2.0 m。调节池设两卧式污水泵(耐腐蚀),一用一备,单台流量 $5\text{ m}^3/\text{h}$ 、扬程 10 m、功率 0.75 kW。在泵后安装流量计与旁通管,将废水流量控制在 $3\text{ m}^3/\text{h}$ 。

(3) 反应池

使得废水与药剂充分混合反应,池体尺寸 $3.0\text{ m}\times 1\text{ m}\times 1.8\text{ m}$,有效水深 1.5 m,设计水力停留时间为 1.5 h,池体共分还原段与化学沉淀反应段,两段的停留时间均为 45 min。还原段分为混合区与反应区两格,尺寸均为 $0.75\text{ m}\times 1\text{ m}\times 1.8\text{ m}$,在混合区进水口同时投加稀硫酸与还原剂焦亚硫酸钠;化学沉淀段分为混合区与反应区,尺寸同还原段设计,在混合区进水口处投加 NaOH 溶液及 PAM 溶液。两段混合区均装有搅拌机,搅拌机转速为 40 r/min,在搅拌机的作用下,使废水与药剂充分混合反应,单台搅拌机功率为 0.75 kW。在还原段混合区与

化学沉淀段混合区安装 pH 计探头,通过控制稀硫酸与氢氧化钠溶液的投加量,使得还原段 $\text{pH}<3.0$ 、化学沉淀段 pH 在 8.0~10 之间。

(4) 加药装置

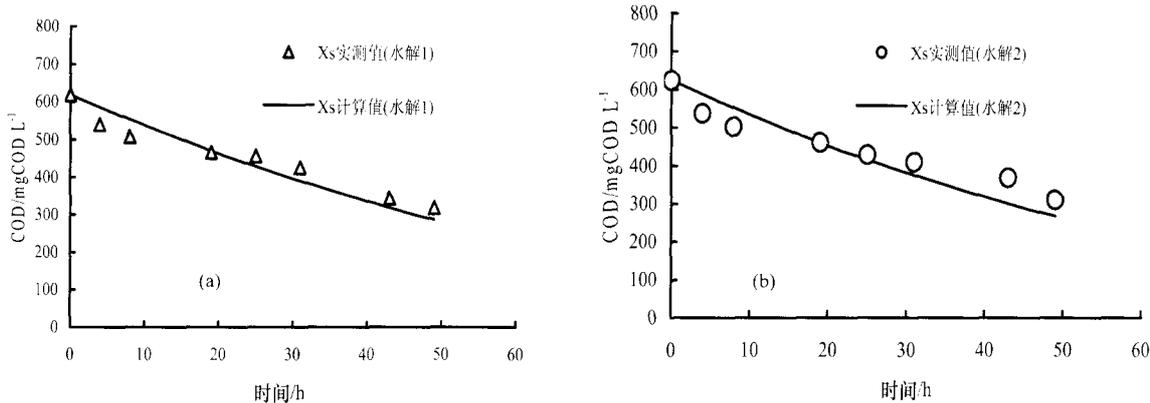
加药采用溶药、加药成套设备,药剂种类为稀硫酸、焦亚硫酸钠、NaOH、PAM 四种,其中酸槽为 PVC 材质,其他三槽为碳钢防腐,各溶药槽内均装有搅拌机,搅拌转速为 40 r/min,功率 0.55 kW。加药采用重力投加。

(5) 沉淀池

沉淀池采用平流式沉淀池,混凝反应池出水在该池中进行泥水分离,上清液进入 pH 调节池中,污泥下沉至池底泥斗。池体尺寸 $6.0\text{ m}\times 1.0\text{ m}\times 2.5\text{ m}$,有效水深 2.1 m,水力停留时间 2 h,表面水力负荷 $0.5\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。沉淀池污泥用污泥泵抽至板框式压滤机,滤液回流至调节池,泥饼回收利用。污泥泵采用离心泵,流量 $4\text{ m}^3/\text{h}$ 、扬程 54 m,功率 2.2 kW;板框式压滤机过滤面积为 3 m^2 ,采用手动压滤方式进行污泥脱水。

(6) 清水回用池

沉淀池出水采用跌水混合方式投加酸液混合,中和后出水自流进入清水回用池,在清水回用池进水口安装 pH 计探头,通过 pH 计探头的测量数据,控制调整酸液投加量,使得该池 pH 在 6~9 之间。



a—水解实验 1; b—水解实验 2

图 3 水解过程中 X_s 浓度随时间变化趋势的实测与计算值对比

Fig.3 Observed and simulated X_s concentrations during hydrolysis period

3 结论

本研究通过实验对餐饮废水的水解过程进行反应动力学分析,确定了水解反应动力学参数 k_h 和 K_X 的取值,并建立水解过程数学模型进行验证,结果表明反应动力学分析的结果较为准确。这表明,本研究可以对餐饮废水处理工程设计与研究提供科学依据。

参考文献

[1] 闫亚娟, 秦广雍, 李宗义, 等. 油脂废水的生物处理研究进展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(10): 86-89.
[2] 吕靖, 李强. 餐饮废水处理技术研究进展[J]. 重庆工商大学学报: 自然科学版, 2008, 25(3): 274-276.

[3] 于金莲, 高运川. SBR 法处理餐饮废水的实验工艺研究[J]. 上海环境科学, 1999, 18(4): 167.
[4] 范立梅. 餐饮废水生物处理实验[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(2): 18-20.
[5] IWA. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d, and ASM3[M]. London: IWA Publishing, 2000.
[6] HENZE M, GRADY. JCPL, GUJER W, MARAIS GVR, MATSUO T. Activated sludge model No. 1[R]. 1987.

(本文文献格式: 江峰, 黄肇东, 庄小舟. 餐饮废水水解过程的反应动力学研究[J]. 广东化工, 2009, 36(6): 138-139)

(上接第141页)

(2)当原水砷含量超标倍数过高时,采用氧化处理+常规混凝沉淀工艺对水中三价砷具有很好的去除效果,实验表明当原水实际砷含量超标约 15 倍时,先投加 10 mg/L 的有效氯氧化 10 min,然后投加 20 mg/L 以上的 FeCl_3 进行混凝沉淀,最终砷去除率高达 93% 以上,可确保沉淀出水砷含量达标。

参考文献

[1] WHO. Arsenic in drinking water[EB/OL]. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/>. 2001-05.
[2] 苑宝玲, 李坤林, 邓临莉, 等. 多功能高铁酸盐去除饮用水中砷的研究

[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 281-284.
[3] Byungryul A, Thomas R Steinwinder, Dongye Zhao. Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger[J]. Water Research, 2005, 39(20): 4993-5004.
[4] Makris K C, Sarkar D, Datta R. Evaluating a drinking water waste by product as a novel sorbent for arsenic[J]. Chemosphere, 2006, 64(5): 730-741.
[5] 杨宏, 尹瑞. 张杰. 生物除锰滤池对砷(III)的去除效果研究[J]. 中国给水排水, 2006, 6(7): 85-88.

(本文文献格式: 刘姣, 孟庆强, 易青. 水源水中三价砷的去除实验研究[J]. 广东化工, 2009, 36(6): 140-141)

(上接第143页)

4 运行管理问题讨论

(1)pH 控制是化学法处理镀锌废水成功与否的关键。在实际操作中,一方面应定期对 pH 计探头进行清洗校正,另一方面应定期对废水水质进行监测,并根据监测结果合理估算投药量。在投药过程中,观察 pH 计数值的显示,并将其与废水中颜色的变化结合起来。

(2)化学药剂的存放应严格按照规定进行,且药剂的使用应

现配现用,实际中配制量应按照单次处理需要量的 80% 确定,避免药品过期存放浪费。

5 经济指标分析

工程占地面积 50 m^2 , 工程总投资 9.8 万元,其中土建投资 4.6 万元,设备投资 5.2 万元。

工程总装机功率为 7.4 kW,以日处理 30 t 废水计,该工艺每日污水提升泵、反应池搅拌机及 pH 回调池搅拌机运行 10 h,其他机电设备运行 0.5 h,每日运行电费为 14.82 元;每

日药剂费用为 55.20 元, 工程直接运行费用 2.33 元/t 废水, 该费用中不包括人工工资, 其中药剂费 1.84 元/t 废水。

6 结论

经过在九江市某镀锌管厂废水处理工程的实践证明, 本工艺具有构筑物结构简单、工程投资少、运行成本低、污泥可回收利用等特点, 且运行效果理想, 出水能够实现回用, 适宜推广运用。

参考文献

- [1]张自杰. 环境工程手册-水污染防治卷[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996, 10.
[2]汪大翠, 徐新华, 宋爽, 等. 工业废水中专项污染物处理手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 5.
[3]贾金平, 谢少艾, 陈虹锦, 等. 电镀废水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 6.

(本文文献格式: 李浩, 王宇, 余宇翔. 中小型电镀厂镀锌废水处理的工艺实践[J]. 广东化工, 2009, 36(6): 142-143)

(上接第151页)

from Wastewater with Oxygen or Nitrate in Sequencing Batch Reactors[J]. Environmental Technology Letters, 1988, 9: 791-796.

[6]Wachtmeister A, Kuba T, Loosdrecht V, et al. A Sludge Characterization Assay for Aerobic and Denitrifying Phosphorus Removing Sludge[J]. Wat. Res, 1997, 31(3): 471-478.

[7] Hu J Y, Lu F, Fan X J, et al. A New Method for Characterizing, Denitrifying Phosphorus Removal Bacteria by Using Three Different Types of Electron Acceptors[J]. Wat. Res., 2003, 37: 3463-3471.

[8]王亚宜. 反硝化除磷脱氮机理及工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.

[9]卢峰, 杨殿海. 反硝化除磷工艺的研究开发进展[J]. 中国给水排水, 2003, 19(9): 32-34.

[10]张宝. 反硝化除磷工艺及其微生物学原理[J]. 应用能源技术, 2007, 8:

5-7.

[11]王青, 陈建中. 污水生物脱氮除磷技术的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 126-129.

[12]Kuba T, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of nitrification in a two-sludge system [J]. Wat. Res, 1996, 42(1-2): 1702-1710.

[13]罗固源, 罗宁, 吉芳英, 等. 新型双泥生物反硝化除磷脱氮工艺[J]. 中国给水排水. 2002, 18(9): 47.

[14]高小平. 反硝化除磷系统稳定运行性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.

[15]王亚宜, 彭永臻, 殷芳芳, 等. 双污泥 SBR 工艺反硝化除磷脱氮特性及影响因素[J]. 环境科学, 2008, 29(6): 1526-1532.

(本文文献格式: 黄梅. 反硝化除磷脱氮理论及工艺研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(6): 149-151)

(上接第153页)

表 2 猎德污水液氯消毒情况(I)

Tab.2 Liede sewage situation chlorine disinfection(I)

编号	总大肠菌群 (/个·L ⁻¹)	粪大肠菌群 (/个·L ⁻¹)	总余氯 (/mg·L ⁻¹)	水温 /°C
1	10	未检出	1.99	24.2
2	128	10	1.85	25.2
3	未检出	未检出	2.57	24.3
4	20	未检出	1.87	24.7
5	未检出	未检出	2.90	25.1

投加量为 30 kg/h, 接触时间为 30 min.

表 3 猎德污水液氯消毒情况(II)

Tab.3 Liede sewage situation chlorine disinfection(II)

编号	总大肠菌群 (/个·L ⁻¹)	粪大肠菌群 (/个·L ⁻¹)	总余氯 (/mg·L ⁻¹)	水温/°C
1	10	未检出	3.05	25.2
2	未检出	未检出	3.80	24.1
3	未检出	未检出	3.50	25.0
4	10	10	2.95	25.0
5	未检出	未检出	4.45	25.4

投加量为 60 kg/h, 接触时间为 30 min.

表 4 猎德污水液氯消毒情况(III)

Tab.4 Liede sewage situation chlorine disinfection(III)

编号	总大肠菌群 (/个·L ⁻¹)	粪大肠菌群 (/个·L ⁻¹)	总余氯 (/mg·L ⁻¹)	水温 /°C
1	未检出	未检出	1.79	24.5
2	未检出	未检出	1.85	24.2
3	未检出	未检出	2.17	25.2
4	未检出	未检出	2.57	24.0
5	未检出	未检出	2.60	24.4

投加量为 30 kg/h, 接触时间为 50 min.

由表 2~4 可知, 液氯消毒, 接触时间较短时, 仅增加液氯投加量, 尾水中的总大肠菌群数和粪大肠菌群数也不稳定, 只要有足够长的接触时间, 尾水中的总大肠菌群数和粪大肠菌群数都比较稳定, 能够达到污水厂排放标准中的一级 A 类标准, 且能达到我国城市杂用水水质标准。

5 结论

(1)氯消毒和紫外线消毒各有优缺点, 在实际使用中, 紫外线消毒虽然效率高, 可以通过自动控制紫外光投入功率, 但受出水 SS 影响, 消毒效果不够稳定, 且难以控制。

(2)氯的消毒效果比紫外线的消毒效果更好, 而且更加稳定, 通过合理的控制液氯投加量和保持足够的停留时间, 液氯消毒不仅可以达到我国污水处理厂排放一级 A 标准, 还可达到我国杂用水水质标准。