

综合电镀废水处理技术及应用

王月娟, 侯爱东, 孙 涛
(靖江市环境保护局, 江苏 靖江 214500)

摘 要:针对电镀废水含有多种重金属离子和氰化物,经采用微电解、破氰预处理,再经中和混凝反应、沉淀、过滤等处理工艺,出水稳定,达到国家污水综合排放(GB8978—1996)一级标准,可直接排放或回用作清洗水。

关键词:综合电镀废水;微电解;破氰;沉淀

中图分类号:X781.1 **文献标识码:**A

Technology and Application of Integrated Electroplating Wastewater

WANG Yue-juan, HOU Ai-dong, SUN Tao
(Jingjiang Environmental Protection Bureau, Jingjiang, Jiangsu 214500, China)

Abstract: To disposal heavy metal ions and cyanide in electroplating wastewater, integrated process of micro-electrolysis, cyanide breaking, neutral reaction, coagulation, precipitation and filtration was adopted. The effluent met grade one of national integrated wastewater discharge standards GB8978—1996 and it could be re-used for rinsing.

Key words: integrated electroplating wastewater; micro-electrolysis; cyanide breaking; precipitation

前 言

电镀废水主要来源有:(1)镀件清洗废水;(2)电镀废液;(3)其他废水(包括冲刷车间、刷洗地板以及通风设备冷凝水和由于镀槽渗漏或操作管理不当造成跑、冒、滴、漏的各种槽液和排水);(4)设备冷却水。其废水的水质、水量与电镀生产的工艺条件、生产负荷、操作管理以及用水方式等因素有关,其成分复杂,水质变化较大,其中含有铬、铜、镍、镉、锌等重金属离子和氰化物等,具有毒性,有的属“三致”物质,对人类危害极大^[1]。通过对该类废水的处理试验研究,并进行工艺比较,确定了适合该废水水质水量变化特点的处理方法。即将各类废水单独收集,并进行必要的预处理,然后再进行适当合并综合处理。该工艺技术已在多家电镀废水处理项目中得到成功应用^[2,3]。现以江苏某实业公司电镀废水处理项目为例,对工艺技术及应用作一介绍。

1 废水来源及水质

废水主要来源于酸洗、镀锌、镀镍生产线,生产区内排放的废水量为 $650 \text{ m}^3/\text{d}$ 。在镀锌生产过程中产生一定的含铬废水,水量为 $50 \text{ m}^3/\text{d}$,其 Cr^{6+}

含量较高,一般为 $200 \sim 250 \text{ mg/L}$;其它含锌废水为 $200 \text{ m}^3/\text{d}$,锌浓度为 $15 \sim 20 \text{ mg/L}$ 。镀镍生产线在初镀铜过程中产生一定的含氰废水,水量约为 $40 \text{ m}^3/\text{d}$,氰化物浓度一般在 10 mg/L ,含铜镍废水为 $140 \text{ m}^3/\text{d}$;其它酸洗废水量为 $220 \text{ m}^3/\text{d}$,其 pH 在 $1.5 \sim 3.5$ 。

2 工艺流程

2.1 处理工艺分析

从废水的来源可以看出,其组成成分复杂,若混合在一起处理,由于水量较大,污染物浓度较高,各类废水对处理工艺、反应条件不一,会造成投资及运行费用提高等问题。因此,针对含铬废水中 Cr^{6+} 必须先将其还原为 Cr^{3+} ,含氰废水中的氰化物必须先将其氧化完全,其它含锌和酸洗废水由于酸度较低,故先通过低成本的中和方法提高其 pH,然后将其混合在一起。但由于各种重金属中和沉淀条件不一,通过直接投加碱往往难以兼顾,需辅助投加重金属捕集剂,将各类重金属去除^[3]。

收稿日期:2005-06-24;修订日期:2005-07-12

作者简介:王月娟(1967—),女,江苏靖江人,工程师,大学本科,长期从事环境污染控制工作,已发表论文6篇。

2.2 处理工艺

根据上述的分析思路,确定其工艺流程如图1所示。

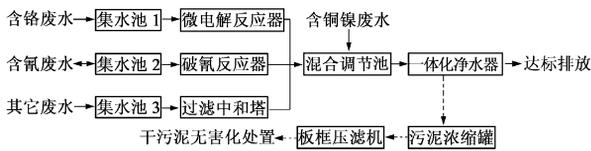


图1 工艺流程

(1)含铬废水单独进入集水池1,用泵提升进入两级微电解反应器,经微电解作用后,自流至混合调节池;(2)含氰废水单独进入集水池2,用泵提升至两级破氰反应器完成破氰反应后,自流至混合调节池;(3)其它含锌、酸洗废水收集至集水池3,用泵提升进入过滤中和塔,提高废水pH后进混合调节池。含铜镍废水也一并汇入混合调节池,再用泵提升进入一体化净水器,并于泵前投加碱、絮凝剂、重金属离子捕集剂,在净水器中发生中和混凝反应,并在分离室发生固液分离,分离后再经滤料过滤排至清水池,清水达到排放标准,并可回用作清洗用水。

微电解反应器运行一段时间后,需定期反冲、清洗、补充填料,以保证处理效果的稳定。一体化净水器运行一段时间需反冲滤料,冲洗液均返回混合调节池。

沉淀污泥排入污泥浓缩罐,经板框压滤机脱水干化后进行无害化处置,以防止二次污染。

3 工艺原理及工艺设计

3.1 集水池

设置集水池3座,分别用来收集各股废水,含铬废水停留时间为16h,其集水池1有效容积为 32 m^3 ,处理时间为10h/d;含氰废水停留时间为16h,其集水池2有效容积为 26 m^3 ,处理时间为10h/d;其它废水停留时间为6h,集水池3有效容积为 105 m^3 ,24h连续处理;采用地下式钢混结构,并作防腐处理。

3.2 微电解反应器

微电解法主要以工业废铁屑经活化处理,与惰性材料混合作为原料。利用微电解原理所引起的电化学和化学反应及物理作用,将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 。由于废水中 Cr^{6+} 浓度较高,经一级反应难以还原彻底,故采用两级反应。一般控制进入两级微电解反应器废水的pH为2~3。如pH过高,则

反应不完全,pH过低,则填料消耗量及后续碱液投加量偏大,增加处理成本。为节省成本,利用生产过程中的酸洗废液调节pH,每级微电解出水pH一般在6。设计采用 $\phi 1\ 500 \times 4\ 500$ 微电解反应器2台串联使用,A3钢结构,内衬玻璃钢防腐,内填铁碳填料,体积比为1.3:1,穿孔PVC板支撑,下进水,上出水。同时,为防止填料板结,采取气、水联合反冲洗方式,并辅以适当的清洗方法,以去除表面钝化膜。

3.3 过滤中和塔

采用升流式变速过滤中和塔作为中和预处理单元,塔内装有碱性白云石滤料,定期补充,经中和出水pH一般能达到5~6,大大减少碱的添加量,采用 $\phi 800 \times 3\ 200$ 中和塔1台,以PVC制作。

3.4 破氰反应器

破氰过程为两级碱性氯化法,在破氰剂 NaClO 及碱性条件下,一般控制ORP为300mV,pH值为11左右,完成局部氧化破氰过程;然后继续投加破氰剂 NaClO 及酸 H_2SO_4 ,一般控制ORP为650mV左右,pH在8左右,实现完全氧化破氰过程,将氰化物完全分解为 CO_2 和 N_2 。相对其它药剂而言,其投药方便安全、投药量易于控制、污泥量少。破氰反应器采用竖流式结构,A3钢制作,一级设备尺寸为 $\phi 1\ 100 \times 3\ 500$,反应时间控制在40min左右;二级设备为 $\phi 1\ 000 \times 3\ 200$,反应时间控制在30min左右。

3.5 混合调节池

经预处理后的各股废水和铜镍废水在混合池中混合,起到调节水量、均和水质的作用,设计停留时间为8h,有效容积为 220 m^3 ,钢混结构,并作防腐处理。

3.6 一体化净水器

净水器主要基于化学反应-中和-氧化-高效凝聚的原理。净水器内共分5个区:高速涡流反应区、渐变缓速反应区、悬浮澄清沉淀区、强力过滤区和污泥浓缩区。混合废水首先在高速涡流反应区内通过流体自身的流动搅拌,与碱剂、重金属捕集剂进行混合反应,生成重金属离子的沉淀胶体微粒。这些胶体微粒与絮凝剂分子发生碰撞,凝聚成较大颗粒,在渐变缓速反应区逐渐生成大的矾花絮团,于悬浮澄清区内进行沉淀分离,下沉絮体进入污泥浓缩区,上升水流经强力过滤区的滤料过滤后排出清水。设计采用 $\phi 3\ 300 \times 5\ 600$ 一体化净水器3台,A3钢制作,澄清区设置 $\phi 50$ 蜂窝斜管,分

离负荷为 $1.2 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 沉淀时间为 2 h, 过滤区以聚苯乙烯发泡塑料滤珠为滤料, 滤层厚度为 400 ~ 500 mm。

3.7 污泥处理系统

一体化净水器的污泥自流进入污泥浓缩罐 ($\phi 2400 \times 4500 \text{ m}$), 进一步降低污泥含水率, 再用泵压入 40 m^2 的板框压滤机进行压滤脱水, 压滤后产生的干泥饼外运, 无害化处置, 清液返回混合调节池。

3.8 螯合沉淀法机理

当前, 我国多采用传统化学沉淀法处理含重金属离子废水。但由于不同的重金属离子生成氢氧化物沉淀时的最佳 pH 值不同, 其去除往往不能兼顾, 而采用添加 DTCR 重金属离子捕集剂的螯合沉淀法则很好地解决了这个问题。DTCR 为长链高分子物质, 含有大量的极性基, 它能捕捉阳离子并趋向成键而生成难溶的氨基二硫代甲酸 (TDC) 盐。生成的 TDC 盐有部分为离子键或强极性键 (如 TDC—Ag), 多数是配价键 (如 TDC—Cu、TDC—Zn、TDC—Fe)。同一金属离子螯合的配价基极来自不同的 DTCR 分子, 这样生成的 TDC 盐的分子是高交联的、立体结构的, 原 DTCR 的相对分子质量为 (10 ~ 15) 万, 而生成的难溶螯合盐的分子质量可达数百万甚至上千万, 故这种金属盐一旦在水中生成, 便有很好的絮凝沉析效果, 且进入污泥后难以返溶。

4 处理效果

处理项目实施该工艺技术后, 已先后通过有关部门验收, 整个处理工艺运行稳定, 出水水质良好。多次监测运转结果表明, 废水的主要污染物均得到高效去除, 出水中 Cr^{6+} 一般都低于检出限, pH、SS、 TCr 、 TCu 、 TZn 等指标均能稳定达到 GB8978—1996 一级排放标准。

5 结果与讨论

(1) 采用分类预处理、再合并处理的综合性电镀废水的处理方法, 出水效果稳定、操作简单、占地面积小、污泥生成量少、造价及运行成本低, 对处理电镀废水是一个经济、可行的技术。

(2) 对 Cr^{6+} 的还原, 利用了工业废铁屑和酸洗废液, 达到了“以废治废”的目的, 可节省运行成本。同时, 其操作简单, 只需控制进水 pH, 避免了传统化学药剂还原要根据其浓度进行控制。

(3) 对氰化物的去除, 虽然设计采用了两级破氰, 但实际调试运行中发现, 一级破氰也可达到排放要求, 可简化操作流程。

(4) 重金属离子的去除, 利用了螯合沉淀机理, 解决了传统化学法由于各种重金属中和沉淀条件不一而造成的部分重金属指标超标问题, 避免了要使镍离子沉淀完全, 控制 pH 超出 9 而再回调 pH 的现象。

(5) 整个处理过程中除集水调节池外, 均采用了定型设备, 有利于实现处理过程的系列化、标准化、成套化, 便于推广使用。

(6) 由于该项目实施过程为逐步改造, 部分工艺过程的衔接不够紧密, 自动控制水平不够高。同时由于是老企业改造, 废水分流较困难。建议电镀企业在建设环保设施时, 要充分考虑这些因素, 以防止因分流不彻底等原因而造成达不到处理的要求。对产生的重金属污泥应妥善处置, 以防止产生二次污染。

[参考文献]

- [1] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 冯彬, 张利民. 电镀重金属废水治理技术研究现状及展望 [J]. 江苏环境科技, 2004, 17(3): 38 - 40.
- [3] 彭昌胜. 碱性条件下化学处理大同齿轮厂混合电镀废水 [J]. 环境工程, 2001, 19(6): 24 - 25.

(上接第 14 页)

- by Electrokinesis [J]. J of Geotech Eng, 1992, 118 (11): 1 837- 1 852
- [22] HO S V, SHER DAN P W, ATHMER C J, et al. Intergrated in Situ Soil Remediation Technology: the Lasagan Process [J]. Environ Sci Tech, 1995, 29: 2 528- 2 534.
 - [23] HO S V, ATHMER C J, SHER DAN P W, et al. The Lasagan Technology for in Situ Soil Remediation I. Samll Field Test [J]. Environ Sci Tech, 1999, 33: 1 086- 1 091.
 - [24] HO S V, ATHMER C J, SHER DAN P W, et al. The Lasagan

Technology for in Situ Soil Remediation 2. Large Field Test [J]. Environ Sci Tech, 1999, 33: 1 092- 1 099.

- [25] KAR M M A, KHAN L I. Removal of Heavy Metals from Sandy Soil Using CEH XM Process [J]. J Hazard Mat B, 2001, 81 (1 - 2): 83- 102.
- [26] YANG Gordon C C, L N Shuen-Long. Removal of Lead from a Silt Loan Soil by Electrokinesis Remediation [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 58 (1- 3): 285- 299.
- [27] RABB IM F, CLARK B, GALE R J, et al. In Situ TCE Bioremediation Study Using Electrokinesis Cometabolite Injection [J]. Waste Management, 2000, 20: 279- 286.