

电镀废水膜法回用后浓水达标处理研究

罗伟锋

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院 浙江杭州 311201)

摘要: 本文对电镀废水经物化预处理—反渗透回收处理后的膜浓废水作为对象,将微电解—芬顿破反应处理方法作为破络合反应,对重金属、COD的去除方法进行了研究,确定了pH4,双氧水加药量3‰,反应时间60min,是比较好的破络合反应条件;经破络处理后的废水中,进行pH调节后,投加硫化钠浓度50mg/L,重金属捕捉剂10mg/L可以将反渗透膜浓水中较低浓度的重金属及COD处理至国家排放标准。

关键词: 电镀废水;反渗透膜浓水;微电解—芬顿反应;

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2012)01-0039-03

STUDY ON THE ELECTROPLATING WASTEWATER BY CONCENTRATED WATER OF MEMBRANE PROCESSING

LUO Wei-feng

(Hangzhou Institute for Environmental Protection, CCRI, Hangzhou, 311201, China)

Abstract: In this paper, the electroplating wastewater treated by physical-chemical pretreatment and reverse osmosis (RO) processing. The heavy metals and COD removal method of RO concentrated water which broken-complexation by micro-electrolysis fenton reaction has been researched. The results showed that the best conditions of broken-complexation are pH 4, hydrogen peroxide dosage 3‰ and the reaction time 60 min. After the processing of broken-complexation reaction, pH adjusting and dosing 50 mg/L sodium sulfide and 10 mg/L heavy metal capture agent, the RO concentrated water which has low concentration of heavy metals and COD reaches the national emission standard

Keywords: Electroplating wastewater; Reverse osmosis concentrated water; Micro-electrolysis fenton reaction

电镀是通用性强、应用面广的工业行业之一,电镀废水中含有酸、碱、氰化物、六价铬、铜、镍、锌等重金属,毒性很强,危害严重^[1]。电镀废水一般经物化处理后,绝大部分重金属污染物能够去除,但是由于电镀企业为了保证镀液的稳定性、使用寿命及镀层质量,在镀层中添加了大量络合剂、稳定剂、加速剂、光亮剂等,这些物质大部分为有机物,与Cu²⁺、Ni²⁺具有极强的络合性,形成极强的络合物^[2]。反渗透工艺回用部分水资源后所产生的反渗

透膜浓水,目前国内较多的处理工艺是将该废水和综合废水混合后进行混凝沉淀处理,但是这样废水中的总可溶性固体(TDS)会越来越高,最后影响反渗透膜系统的稳定运行,且由于废水中络合物的存在,也影响废水的达标排放。为此,我们电镀废水经反渗透膜工艺回收水资源后的膜浓水,单独进行破络合——硫化物氢氧化物共沉淀法处理,对该废水中重金属及COD污染物的去除进行了试验研究。

1 试验方法

杭州某电镀厂主要镀种为铜、镍、铬、锌,根据企业现有电镀废水经物化沉淀预处理后的废水,采用反渗透回收水资源后,浓水中总铜、总镍、总铬、总锌及 COD 的浓度分别为 1.0 mg/L,0.8 mg/L,1.2 mg/L,0.9 mg/L,120 mg/L, 厂区排放口执行《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)中新建企业的排放标准。

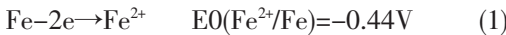
试验过程中对重金属的测定均采用火焰原子吸收法,COD 的测定采用重铬酸钾法^[3]。

2 试验过程

2.1 破络合反应机理

为了提高处理效果,本试验拟采用微电解——芬顿氧化破络合反应^[4],酸性富氧条件下,在铁碳填料处会发生如下反应:

阳极 Fe:

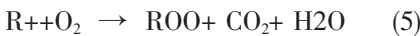
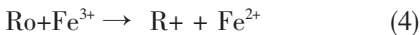
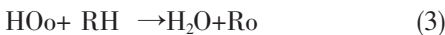
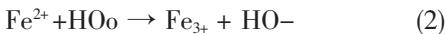
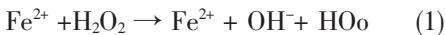


阴极 C:



由于铁-碳合金的电极电位比铁低,加上催化剂的催化作用,当电解剂处在电解质溶液中时就形成无数个腐蚀微电池,在它的表面就有电流在成千上万个细小的电池内流动,铁作为阳极被腐蚀消耗,当体系中有宏观的阴极材料存在时,又可以形成宏观腐蚀电池。在中性或偏酸性的环境中,微电解剂本身及其产生的新生态[H]、 Fe^{2+} 等与废水中的许多组分发生氧化还原反应。电极反应生成的 Fe^{2+} 可以作为后续芬顿反应的催化剂。

在废水中投加双氧水和亚铁盐,随着双氧水的分解,利用产生的 HO_2 进行反应。当 H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合后,发生下列一系列反应:



铁盐除了催化作用外,进一步氧化成 Fe^{3+} ,它们的水合物也是一种良好的混凝剂。

2.2 破络合反应时间及 pH 条件、加药量的确定

反渗透膜浓水调节 pH 至酸性,然后进入铁碳微电解反应塔,出水投加双氧水发生芬顿反应,

2.2.1 反应的单因素研究

影响废水中污染物去除效果的因素主要为破

络合反应时间,反应 pH,双氧水加药量,对反渗透浓水处理的主要因素进行研究。

在 pH3.5 条件下,投加一定量双氧水,搅拌反应 1.5 小时后,考察双氧水对破络合反应效果的单因素影响。破络合反应完成后,投加液碱至 pH9,然后投加石灰乳至 pH10,反应时间 30 min,然后分别加入足够的硫化钠及重金属捕捉剂,反应 30 min,再投加 PAC、PAM,搅拌混凝,静置沉淀 1 小时后,取上清液进行分析,测定废水中的重金属及 COD。结果见图 1。

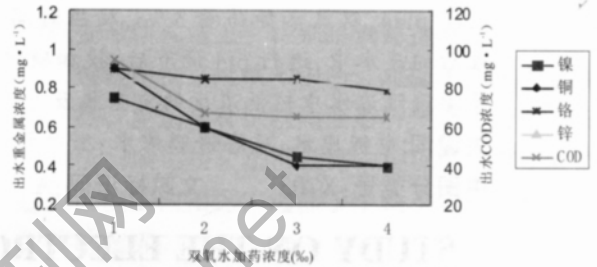


图1 双氧水用量对处理结果的影响

从图中可以看出:氧化剂双氧水(体积比 30%)的加药量在 3‰ 时,上清液重金属的浓度均有较好的去除效果,尤其是铜、镍,说明镍和铜的破络合效果比较明显。当高于此浓度时,出水重金属浓度变化较小。COD 的浓度在双氧水加药量 2‰ 时,已经有较好的去除效果,能满足 80mg/L 的排放标准。所以双氧水的加药量在 3‰ 时是比较经济有效的。

取双氧水的加药量为 3‰ 时,改变反应 pH

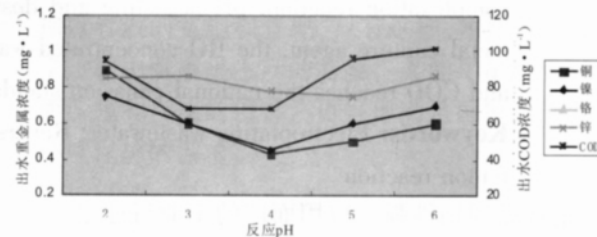


图2 反应 pH 对处理效果的影响

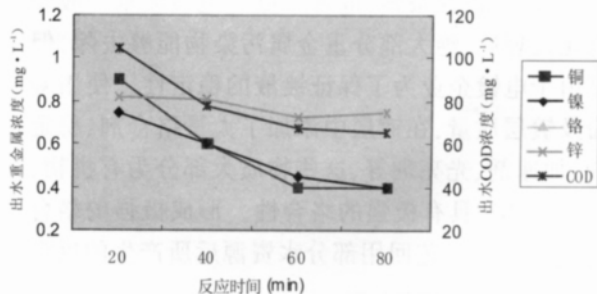


图3 反应时间对处理效果的影响

值,重复以上步骤,测定上清液中重金属及 COD 的浓度,结果见图 2。从图中可以看出,在 pH3 附近,COD 有较好的去除率,而在 pH4 左右时,出水重金属浓度最低,随着 pH 增加,重金属浓度有所上升,说明废水中重金属络合物的破络效果有所变差,不能在后续的反应中形成硫化物和氢氧化物沉淀。

从图 3 可以看出,反应时间在 60 min 时,重金属和 COD 的去除效果最理想,说明后续延长反应时间对重金属和 COD 的去除已经起不到明显的作用。

2.3 硫化钠投加量的确定

在 pH4 条件下,投加 4 mg/L 双氧水(体积比 30%),搅拌反应 1 小时后,投加液碱至 pH9,然后投加石灰乳至 pH10,反应时间 30 min,然后分别加入足够的硫化钠,反应 30 min,再投加 PAC、PAM,搅拌混凝,静置沉淀 1 h 后,取上清液进行分析,测定废水中的重金属,结果见图 4。

从图中可以看出,在硫化钠加药量 40~60 mg/L 时(取中间值 50 mg/L),重金属有较好的去除效果。说明充分破络合反应后,硫离子能与废水中游离的重金属离子形成较稳定的硫化物沉淀。但是还是不能够稳定的低于国家排放标准,说明金属硫化物不能够稳定形成。需要在废水中加入与重金属形成更低浓度积的药剂。

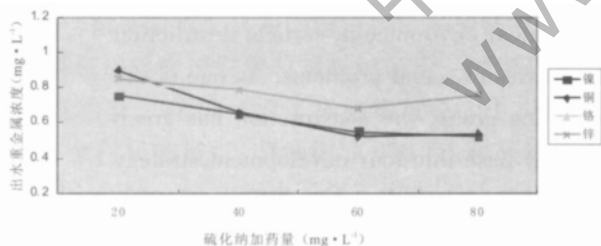


图 4 硫化钠加药量(mg·L⁻¹)

2.4 重金属捕捉剂投加量的确定

为了保证出水中重金属浓度低于国家排放标准,在加入 50 mg/L 硫化钠反应过程中同时加入重金属捕捉剂 DTCR,重复以上步骤,测定上清液中重金属的浓度,结果见图 4。从图中可以看出,在硫化钠加入过程中同时加重金属捕捉剂 10 mg/

L 后,重金属铜、镍可以稳定低于 0.5 mg/L,在随着重金属捕捉剂加药量的增加,铜、镍浓度的降低已经无明显效果,说明破络合反应后,重金属形成硫化物、氢氧化物等共沉淀物已经基本上到极限。

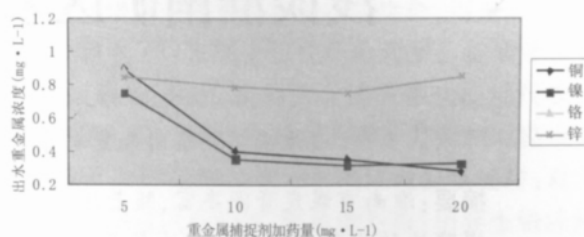


图 5 重金属捕捉剂对出水效果的影响

3 结论

以杭州某电镀厂经物化预处理——反渗透回收后的膜浓水为对象进行了试验,表明:通过铁碳微电解——双氧水破络合反应,采用氢氧化物——硫化物共沉淀法对废水中重金属及 COD 的去除率较高。

破络合反应条件:调节 pH3~4,对反渗透膜浓水进行铁-碳微电解反应,反应时间 60 分钟后,双氧水(体积比 30%)投加量 3‰进行反应,反应时间 60 分钟;

氢氧化物——硫化物共沉淀反应条件:破络合反应后,调节 pH10.0~10.5,Na₂S 投加量 50 ppm,重金属捕捉剂投加量 10 ppm 的条件下,同时投加 PAC、PAM,对反渗透膜浓废水中的较低浓度重金属及 COD 有较好的去除效果。

本试验研究较好的解决了电镀企业在开展中水回用过程中,反渗透膜浓水的处理,避免该废水重复回综合废水池引起的盐分累积及废水排放超标问题,具有较高的推广意义。

参考文献

- [1] 贾金平,《电镀废水处理技术及工程实例》[M],北京,2003,1~2.
- [2] 马小隆,刘晓东,周广柱,电镀废水处理存在的问题及解决方案[J],山东科技大学学报,自然科学版,2005,24(1):107~111.
- [3] 国家环保局,水和废水的监测分析方法[M],3版,北京,中国环境科学出版社,1989,350~380.
- [4] 刘娟娟 微电解--Fenton 组合工艺处理亚麻废水的工艺研究[D],哈尔滨,哈尔滨工业大学,2007,20~31.