

# 一种电镀化学镍废水处理工程实例

郇朝晖

(煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201)

**摘要:**安徽省某上市企业,在电镀生产过程中产生一股化学镀镍废水,该类废水中含有各种络合剂及助剂等物质,严重影响重金属镍、磷酸盐等去除;用酸性氧化沉淀+离子交换深度处理法工艺处理该镍系废水,经调试运行表明该方法处理稳定可靠,处理效果优良,处理后出水水质达到《电镀污染物排放标准(GB21900--2008)》表三标准,即出水总镍 $\leq 0.1$  mg/l、总磷 $\leq 0.5$  mg/l。

**关键词:**化学镍;电镀;氧化沉淀

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)02-0032-03

## AN EXAMPLE OF ELECTROPLATING CHEMICAL NICKEL WASTEWATER TREATMENT PROJECT

LI Chao-hui

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou 311201, China)

**Abstract:** A listed company in Anhui Province, electroless nickel plating wastewater was produced in the electroplating process, this kind of waste water contains a variety of complexing agents and additives and other substances, seriously affect the removal of metal nickel, phosphate, etc.; The chemical nickel wastewater was treated by the method of oxidation sedimentation and ion exchange. The results show that the method is stable and reliable and the treatment effect is good. The main pollutant total nickel, phosphate by the treatment of the effluent water quality to meet the standard of electroplating pollutant discharge GB21900--2008) table three, That is the total nickel  $\leq 0.1$  mg/l, TP  $\leq 0.5$  mg/l.

**Key words:** Chemical nickel; electroplating; Oxidation and precipitation

自五十年代以来,化学镀镍作为一种新型表面处理工艺出现,其应用范围不断扩大,已深入到化学工业、汽车工业、电子工业等各个部门<sup>[1]</sup>。

化学镀镍废水主要来自化学镀镍工序,含有重金属镍、次磷酸、亚磷酸、次亚磷酸,会形成络合镍,同时也会造成磷超标,COD很高。磷酸盐是污水综合排放标准(GB8978-1996)从严控制的指标。磷酸盐过度排放会导致水体富营养化,致使水生物大量死亡,破坏水体生态的平衡与稳定,恶化水质。化学镀镍清洗废水中含有大量次磷、亚磷、偏磷等物质,需先经过氧化后采用钙盐进行沉

淀。

由于化学镀镍废水的组成较为复杂,包括了无机盐、络合物、有机物等等,因此化学镀镍废水的处理比较困难,任何单一的方法都不能达到很好的处理效果。目前废液及废水的处理主要采用化学沉淀法、电解法、离子交换法、催化还原法、电渗析法、膜渗透法、生物法等等,有的是两种或几种方法综合使用,有些处理方法虽然效果较好,但处理废液的成本较高<sup>[2]</sup>。

所有方法都是将废水中的磷酸根离子转化成难溶性的固体成分将其沉淀达到除磷的效果。化学法和生物法是目前应用比较广泛的方法,其中化学法除镍、磷具有处理效率高、效果稳定、简单

易行等优点,是处理高浓度含镍、磷废水的最有效方法之一;采用"酸性氧化+钙盐沉淀法"的技术和方法,解决了常规化学镍废水中镍络合性强、磷难除等难题,同时,具有适应性强、运行稳定、投资成本低、操作自动化程度高等优点。

### 1 项目概况

安徽省某电镀厂是一家集研发、生产、销售机电产品为一体的高新技术企业。主要生产经营冲模、精密型腔模、模具标准件、汽车配件和电子装置及移动通信基站微波射频器件等。配套有全自动镀银、镀镍、镀铜等多种大型自动化生产线。所排放的废水主要为电镀废水,其中有一类废水为产品化学镀处理过程中产生的电镀化学镀镍废水。废水水量 250 吨/天,该水污染物成分复杂、磷酸盐、络合物浓度高。

### 2 废水水质及排放标准

化学镍生产废水成分复杂,产生废水主要污染物为酸碱、磷酸盐、镍、COD<sub>Cr</sub> 等。为最大发挥污水处理设施效率及节省用地,根据当地相关环保要求,本工程总排放口的电镀废水排放执行《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)中表三规定的排放限值标准。废水水质情况及相关主要排放指标详见表 1。

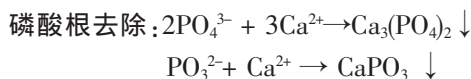
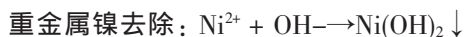
表 1 废水进水水质及排放限值

指标	pH 值	总磷 (mg/L)	总镍 (mg/L)	SS (mg/L)
进水水质	3~6	≤100	≤50	≤120
执行标准	6~9	≤0.5	≤0.1	≤30

### 3 废水水质特点及工艺原理分析

化学镀镍废水中含有大量的次磷酸盐、亚磷酸盐等还原特性的物质,废水中同时存在着镍的络合物,而且这些络合物大都对镍有很强的络合性,比如柠檬酸镍等。因此去除化学镀镍废水中磷酸盐,必须将次磷酸盐转化为亚磷酸盐,再转化为磷酸盐,再用钙盐沉淀剂化学沉降去除;去除化学镍废水中的镍必须对水中的络合剂和缓冲剂进行化学氧化,将镍游离出来后调整 pH 沉淀去除。

主要反应原理及过程分析



以氢氧化镍沉降去除镍离子。不同 pH 值下镍离子的浓度不同,在没有络合物的情况下, pH 值 > 9.2 时,可使镍离子浓度降至 1.0 mg/l 左右。为使镍离子有效去除,将 pH 值调到 10~12 更为有效。但在废水中有大量的络合物和缓冲剂,单纯采用以上方法难以有效降低镍离子的浓度。在高稳定性的络合物 Ni-柠檬酸中,不足以产生氢氧化镍沉淀,在含有高浓度的柠檬酸镍的废水中,用沉淀法是很难完全去除镍的。要去除废水中镍必须预先分离式氧化分解废水中的络合物和缓冲剂后再进行化学沉淀,这样处理效果更好。当与镍络合的络合物和缓冲剂被氧化后,在 pH 值 > 9 时,经过滤后废液中已检测不出镍离子的存在<sup>[3]</sup>。

磷酸根离子去除。采用一般的沉淀剂,不能有效去除次磷酸盐,这是因为次磷酸盐的溶解度较大。如果在适当的温度、pH 条件下,用合适的氧化剂就可将次磷酸根转化为亚磷酸根,再去除亚磷酸根就比较容易了。当 pH 值 < 2 时,氯气以 Cl<sub>2</sub> 的形式存在,当 pH 值为 4~6 时,以 HClO 的形式存在,当 pH 值 > 9 时,以 ClO<sup>-</sup> 的形式存在。当以后二者形式存在时,具有很强的氧化能力,次磷酸盐和亚磷酸盐可以被氧化为正磷酸盐,进而与钙离子发生沉淀反应。在含有磷酸盐的废水中加入沉淀剂,调 pH 值 > 9,磷酸盐很容易沉淀除去,去除后其浓度可降低至 0.2~0.4 mg/L,废水处理可以满足排放要求。

### 4 工艺流程、主要构筑物

#### 4.1 工艺流程

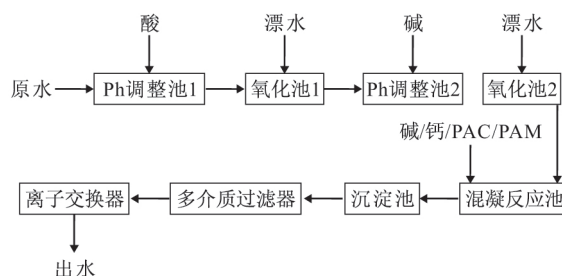


图 1 废水处理工艺流程

#### 4.2 工艺说明

采用两级氧化,将次磷及络合类物质进行彻底氧化,一级氧化由 pH 计控制 pH:5~6, pH 不能

过低,否则极易形成有害氯气,同时由 ORP 控制投入适量漂水,正常情况原水 pH 在 5 左右,无需进行调整;二级氧化由 pH 计控制 PH:10 左右,同时由 ORP 控制投入适量漂水,通过漂水氧化作用将次、亚磷酸盐氧化成正磷酸盐,同时将络合类物质氧化破除,之后加入碱、氯化钙、混凝剂,在碱性条件下正磷酸盐生成磷酸钙沉淀物,镍离子形成氢氧化镍沉淀物;为保证重金属镍稳定达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)中表三规定的排放限值标准,设置离子交换器进行深度处理,当化学沉淀无法完全达到表三标准时,通过离子交换把关深度处理,使废水稳定达标排放。

#### 4.3 主要构筑物尺寸

各主要构筑物尺寸见表 2:

表 2 主要构筑物

名称	基本尺寸(m×m×m)	数量(只)	备注
pH 调整池	1.2×1.2×3.5	2	地上钢砼
氧化池	2.0×2.0×3.5	2	地上钢砼
混凝反应池	1.2×1.2×3.5	3	地上钢砼
沉淀池	4.0×4.0×4.5	1	地上钢砼
多介质过滤器	Φ2.0	1	钢制
离子交换器	Φ2.2	1	钢制

### 5 工程运行效果与分析

#### 5.1 运行效果

该工程自 2014 年 11 月设备安装完成后开始使用,经过一个多月的运行调试,均达到设计要求,设备运行良好,达到预期目的,主要水质指标均低于标准值,详见表 3。

#### 5.2 效果分析

由进出水水质分析,采用酸性氧化+钙盐沉淀法处理化学镍废水,辅以离子交换深度把关处理,废水中总磷≤0.5,去除率达 99%;总镍≤0.1,去除率达 99%,SS≤30,去除率达 99%。出水水质

表 3 达标验收监测结果

编号	监测站位	样品外观	pH 值	总磷 (mg/L)	总镍 (mg/L)	SS (mg/L)
141230	废水调节池	混浊	4.3	95	50	100
141230	沉淀池出口	无色 清澈	9.5	0.30	0.15	12
141230	离子交换出口	无色 清澈	8.0	0.25	0.002	1.5
141231	废水调节池	混浊	5.0	110	45	95
141231	沉淀池出口	无色 清澈	9.3	0.15	0.1	10
141231	离子交换出口	无色 清澈	8.2	0.12	0.001	1.2

稳定达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)中表三规定的排放限值标准。

### 6 讨论

清污分流,由于该类废水为电镀废水中的一类,分流不彻底容易导致其它类重金属超标;

废水反应自动化程度要求较高,需配套稳定可靠的 pH/ORP 仪表,确保反应条件控制在合适值;

反应 pH 值不能控制太低,否则容易产生挥发性氯气,对生产运行环境影响大。

### 7 结论

采用酸性氧化+钙盐沉淀法处理化学镍废水,辅以离子交换深度处理,出水水质稳定达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)表三排放要求。该工艺处理系统具有处理效率高、流程简单等优点,运行稳定。

### 参考文献

- [1] 马捕徐立冲陆柱,化学镀镍废水处理研究.净水技术 1996,56(2):5-7.
- [2] 刘西德,化学镀镍废水的处理.枣庄学院学报 2005,22(5):77-79
- [3] 桂鹤,化学镀镍废水处理新工艺.全国转化膜及表面精饰学术年会,2012,104-106

(上接第 57 页)

- [8] 韩桂春,谷丰.淡水中叶绿素 a 测定方法的探讨.中国环境监测,2005,21(1):55-57.
- [9] Yentsch C S and Menzel D W. A method for the determination of phytoplankton chlomphyll and phaeoPhytin by fluorescence. Deep-Sea Res,1963,10:221-231.
- [10] 水和废水监测分析方法(第四版)[M].中国环境科学出版社,2002.

- [11] Neveux J and Panouse M.Spectrofluometric determination of chlorophylls and pheophytins.Arch.Hydrobiol,1987, 109:567 - 581.
- [12] 梁兴飞,郭宗楼.超声辅助热乙醇提取法测定浮游植物叶绿素 a 的方法优化.水生生物学报,2010,34(4):856-860.
- [13] 高一平,陈萧建.地表水中叶绿素 a 的测定.福建分析测试,2009,18(3):17-19.