



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\) 在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

刘臣亮.某电镀工业园区废水处理工程实例分析[J].能源环境保护,2020,34(4):46-50.

LIU Chenliang. Case study on the wastewater treatment in an electroplating industrial park[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(4): 46-50.

某电镀工业园区废水处理工程实例分析

刘臣亮

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江 杭州 311201)

摘要:为优化电镀园区废水重金属处理效果,以氧化+还原+中和+沉淀为主体工艺,应用了高级氧化破络技术和电化学技术。结果表明:采用次氯酸钠氧化破络、中和沉淀、螯合树脂交换吸附等工艺处理含镍废水,总镍浓度降可至 0.05 mg/L;采用焦亚硫酸钠还原法处理含铬废水, Cr^{6+} 、总铬浓度分别降至 0.003~0.005 mg/L 和 0.1~0.2 mg/L;采用多级氧化破络预处理络合废水,并通过多级物化工艺结合电化学反应处理非一类污染物废水,总排放口总镍、总铬、总铜、总锌、氰化物浓度分别降至 0.08、0.1、0.05、0.04 和 0.01 mg/L。

关键词:电镀工业园区;电镀废水;工艺设计

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)04-0046-05

Case study on the wastewater treatment in an electroplating industrial park

LIU Chenliang

(Hangzhou Environmental Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: In order to optimize the treatment effect of heavy metals from the wastewater in an electroplating park, the main process of oxidation + reduction + neutralization + precipitation with advanced oxidation breaking complex technology and electrochemical technology were applied. The results showed that the total nickel concentration could be reduced to 0.05 mg/L by breaking complex with sodium hypochlorite oxidation, neutralization & precipitation and exchange adsorption with chelating resin. The concentration of Cr^{6+} and total chromium decreased to 0.003~0.005 mg/L and 0.1~0.2 mg/L respectively by sodium pyrosulfite reduction method. The complex wastewater was pretreated by multi-stage oxidation. Non class I pollutant wastewater was treated by multi-stage physicochemical process and electrochemical reaction. As a result, the concentrations of total nickel, chromium, copper, zinc and cyanide in the main discharge outlet were decreased to 0.08, 0.1, 0.05, 0.04 and 0.01 mg/L, respectively.

Key Words: Electroplating industrial park; Electroplating wastewater; Technological design

0 引言

电镀是利用电化学方法对金属和非金属表面进行装饰、保护及获取某些新的性能的一种工艺过程。电镀产生的废水不仅成分复杂,而且随着镀件种类的不同,水质变化较大,其中含有铬、铜、

镍、镉、锌等重金属以及氰化物、石油类物质、表面活性剂等有机物,很多都具有毒性,有的属“三致”物质,对人类健康危害很大。因此,1994年电镀行业被我国政府列为25种限制发展的行业之一^[1]。

电镀工业园是将分散各地的电镀排污企业划

归到一地,生产车间统一规划,废水集中排放、集中处置的一类高污染产业集中园区^[2]。园区废水集中处理可以将排污企业对环境的污染及事故风险降低至最小程度,在降低废水处理成本的同时也便于环保部门的监督管理^[3],同时也是解决电镀行业污染问题的一项十分有效的举措。但随着各类电镀企业入驻园区,各类生产废水混排,造成废水处理效果下降,处理成本增大。

重金属污染治理是电镀废水治理的重中之重,由于重金属不能被降解消除,故只能依靠富集分离技术从废水中去除。重金属富集分离技术主要有:化学沉淀法、化学还原法、铁氧体法、电解法、膜分离法、离子交换法等^[4]。本文以浙江某电镀工业园区的废水处理工程为例,对其废水的处

理工艺设计进行阐述。

1 废水来源、处理规模及水质特征

该电镀工业园区主要生产灯饰、铰链、紧固件等五金产品,涉及金属镀铜、镍、铬、锌及仿金等多种工艺,一期入驻4家企业共计12条生产线。车间排放的废水主要来自电镀基体的前处理工序和各类金属电镀的漂洗工序,同时还有定期更换的前处理槽液、退镀及滤芯漂洗水。依据废水来源、主要污染物并结合处理工艺需求将其分为六股废水收集处置,分别为综合废水(包括含锌废水和前处理废水)、含氰废水、含铜废水、含镍废水、含铬废水及络合废水,各类废水水量及水质情况详见表1。

表1 原水水质

废水种类	pH	总铬/ (mg·L ⁻¹)	六价铬/ (mg·L ⁻¹)	总镍/ (mg·L ⁻¹)	总铜/ (mg·L ⁻¹)	总锌/ (mg·L ⁻¹)	氰化物/ (mg·L ⁻¹)	水量/ (m ³ ·h ⁻¹)
综合废水	2~6	3~5	/	3~8	1~3	300~600	/	55
含氰废水	10~11	/	/	20~50	200~400	/	240~480	10
含铜废水	4~6	1~2	/	10~20	200~300	/	/	8
含镍废水	2~4	5~10	/	300~3 000	20~30	/	/	10
含铬废水	1~3	100~600	100~500	1~6	1~6	100~200	/	22
络合废水	6~8	5~150	/	40~500	20~300	/	/	5

表2 废水排放标准

项目	pH	mg/L, pH 无量纲					
		总铬	六价铬	总镍	总铜	总锌	氰化物
出水	6~9	0.5	0.1	0.1	0.3	1	0.2

注:重金属污染物排放执行《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)中表3的排放限值,其他污染物执行《废水排入城镇下水道水质标准》(CJ 343—2010)中的C等级标准。

2 废水处理工艺设计

电镀工业园区废水最终排入产业园的综合污水处理厂,非重金属污染物达到纳管排放标准即可,因此该废水处理工艺以重金属的去除为主。含镍废水、含铬废水等一类污染物废水经单独处理达标后汇入外排监测池;络合废水经破络预处理后并入综合废水进行中和沉淀处理;含氰废水经破氰反应后并入含铜废水进行中和沉淀处理;综合沉淀出水与含铜沉淀出水混合后经电化学反应,再次通过中和沉淀处理,最终经pH回调、外排检测合格后排入园区污水管网。具体工艺流程见图1。

2.1 含镍废水处理系统

含镍废水包括电镀全光亮镍、半光亮镍漂洗

水及镍过滤机滤芯漂洗水,水中的镍主要以游离态存在,可能存在少许 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配合物。废水经收集后在调节池曝气均质混合,通过中和反应、混凝反应后镍以氢氧化物形式沉淀去除。在中和反应前预设破络氧化池,可在中性条件下以次氯酸钠氧化破坏含镍配合物;沉淀出水经pH调整、石英砂过滤进入离子交换系统,选用对镍有优先选择吸附的螯合树脂吸附交换镍离子。主要工艺参数为:中和反应pH值为11~11.5,反应时间约30 min;沉淀池表面负荷为 $0.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,有效水深5.0 m;氧化破络pH值为7~8,次氯酸钠投加量1%~3%,反应时间不小于60 min。

2.2 含铬废水处理系统

含铬废水中总铬主要以六价铬形式存在,相比离子交换法、电解法、铁氧化体法^[5-6]和活性炭吸附法,还原沉淀法应用更广泛。六价铬还原剂有纳米铁、亚铁盐^[7-8]、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠等,相比之下,焦亚硫酸钠和亚硫酸钠具有投药量少、产泥少、使用方便的特点。废水经收集后在调节池曝气均质混合,通过还原反应、中和反应、混凝反应后六价铬被还原为三价铬,并以氢氧化物形式

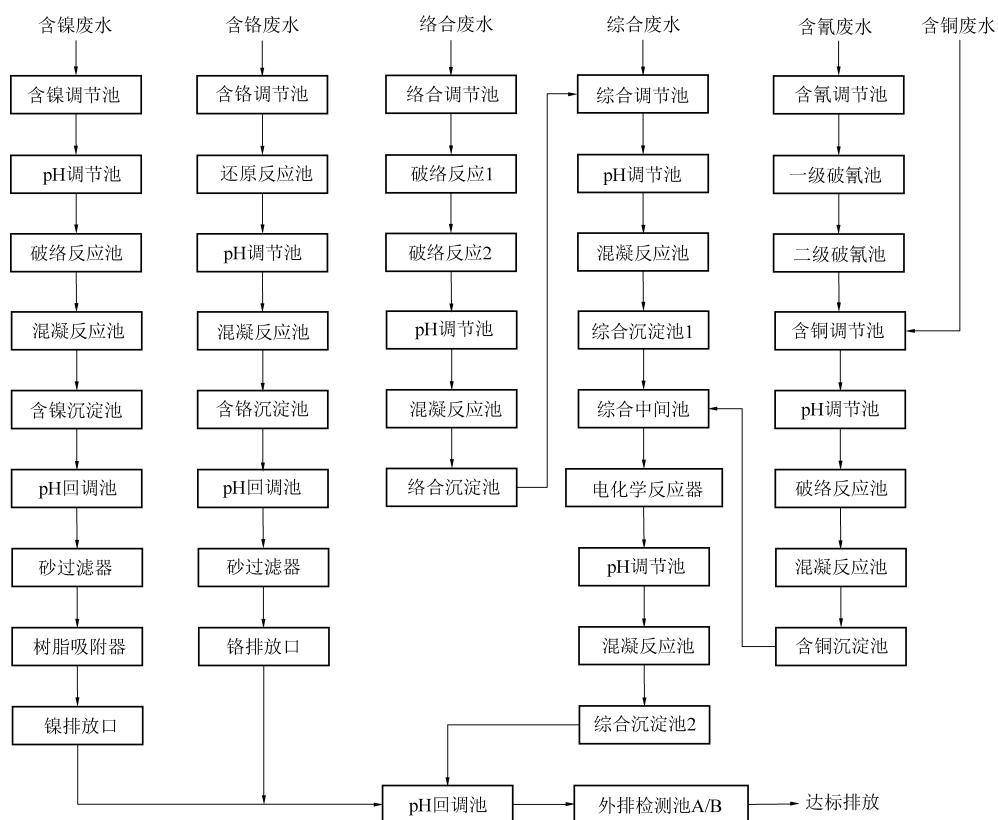


图1 电镀废水处理工艺流程图

沉淀去除。沉淀出水经石英砂过滤后排放。当废水中六价铬浓度过高时,大量焦亚的投加会造成还原体系 pH 值上升较快,进而影响氧化还原电位的变化,造成六价铬还原不彻底,因此实际处理中需及时关注还原体系的 pH 值与 ORP 值的相互对应。主要工艺参数为:还原反应 pH 值为 2.3~2.5,氧化还原电位为 250~280 mV,反应时间约 45 min;中和反应 pH 值为 9.0~9.5,反应时间约 30 min;沉淀池表面负荷为 $0.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,有效水深 5.0 m。

2.3 含氰废水预处理系统

含氰废水中的氰通常以游离 CN^- 、HCN 及各种金属配合物(如 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$)等形式存在^[9]。含氰废水应单独收集,以避免与其他酸性废水混合产生剧毒物 HCN。含氰废水经单独收集后在采用碱式氯化法进行两级破氰反应,破氰后的废水汇入含铜废水进行中和沉淀处理。主要工艺参数为:一级破氰反应 pH 值为 10.0~10.5,氧化还原电位为 300~350 mV,反应时间约 45 min;二级破氰反应 pH 值为 7.0~8.0,氧化还原电位为 600~650 mV,反应时间约 60 min。

2.4 含铜废水预处理系统

含铜废水主要来自镀酸铜后漂洗水及破氰后

含铜水,重金属铜主要以游离态 Cu^{2+} 形式存在,中和沉淀法和硫化物沉淀法都可用于总铜的去除。在 18~25 °C 时硫化铜和氢氧化铜的溶度积常数分别为 1.3×10^{-36} 、 6×10^{-20} ,因此采用硫化物沉淀法。废水经收集后在调节池曝气均质混合,通过中和反应、混凝反应后铜以硫化物形式沉淀去除。主要工艺参数为:中和反应 pH 值为 10~10.5,反应时间约 30 min;沉淀池表面负荷为 $0.6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,有效水深 5.0 m。

2.5 络合废水处理系统

络合废水主要由仿金、仿古铜、青铜、珍珠镍漂洗水及退镀废水组成,由于水中含有酒石酸钾钠、EDTA、氰化物、胺类等物质,重金属(如铜、镍)通常与之反应生成配合物^[10],对于此类废水常规中和沉淀法处理效果较差,处理时首先应该考虑破坏络合作用,使重金属离子游离出来。主要破络方法有:酸性破络、离子交换破络、化学药剂置换破络及氧化剂氧化破络。结合园区络合废水实际情况,设置 Fenton 高级氧化+次氯酸盐氧化两级氧化破络反应系统以应对不同重金属配合物,其中针对部分废水 Fenton 高级氧化法^[11]改用硫酸铜做为催化剂。络合废水经破络反应、中和沉淀反应后,沉淀出水汇入综合废水收集池。综合废

水原水呈强酸性并含有大量亚铁离子,部分未能氧化破络的重金属配合物仍可被亚铁还原破络;络合废水的设置主要是缩小络合物对重金属的影响范围,从而有效降低废水处理费用。络合废水破络反应主要参数为:Fenton 反应 pH 值 2.5~3.0,双氧水投加浓度 1%~5%,反应时间不低于 120 min;次氯酸盐氧化破络反应 pH 值 6.0~7.0,氧化剂投加浓度 1%~3%,反应时间约 60 min。

2.6 综合废水处理系统

综合废水由前处理废水、含锌废水及经预处理后的络合废水组成,并适时掺入生产线定期更换的前处理槽液。前处理废水是电镀前处理阶段除油、抛光等阶段产生的废水,污染成分较复杂,含有乳化液、表面活性剂等有机物以及少量重金属离子;含锌废水包括镀锌漂洗水及不良品的退镀水,主要污染物以锌离子为主。综合废水通常呈强酸性,且含有大量亚铁离子,这种水质条件十

分利于 Fe^{2+} 与其他重金属发生置换反应,从而达到较好的去除效果;综合废水中同时含有大量锌离子,反应中应严格控制 pH 值,以防止酸碱度过度波动会造成氢氧化锌的反溶。综合废水处理主要参数为:反应 pH 值 8.5~9.0,反应时间约 30 min,表面负荷不高于 $0.6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

2.7 综合废水二级处理系统

经预处理后的综合废水与预处理后的含铜废水混合后进行二级反应处理。二级处理以电化学反应为主,电化学反应过程较为复杂,包括电还原、电催化氧化、电絮凝、羟基自由基氧化及电气浮作用^[11],对于综合废水中仍存在的锌、铜、铬、镍等多种重金属均有良好的去除效果。

电化学反应出水含有大量亚铁及与其它重金属的共沉淀物,再通过 pH 调整、曝气氧化、中和沉淀反应后,重金属得以达标处理。电化学反应器控制参数如表 3 所示。

表 3 电化学反应控制参数

名称	反应 pH 值	槽电压/V	电流密度 /($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	停留时间 /min	极板消耗 /($\text{kg} \cdot \text{T}^{-1}$)	能耗 /($\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{T}^{-1}$)
电化学反应	6.0~9.0	≈200	2~4	1~2	0.127	0.5

2.8 污泥处置系统

电镀污泥以重金属污泥为主,通常分为一类污染物污泥(含铬污泥、含镍污泥)、综合污泥两大类,污泥浓缩池上清液及脱水机滤液分别排入相应废水调节池。电镀污泥作为危险固废,其处置费用比较高。污泥脱水设备选用程控隔膜式压滤机,鼓膜压力不低于 1.0 MPa,脱水后污泥含水率约 60%~70%,污泥产生量约 10~15 吨/千吨废水。

3 工程运行效果与分析

3.1 运行情况

该废水处理系统于 2018 年 11 月份开始调试运行,经过三个月的调试,系统运行稳定,出水重金属浓度达到外排要求。图 2、图 3 分别为车间排放口出水、总排放口出水连续 60 天的水质检测结果。由图 2 可以看出一类污染物车间排放口出水浓度:总镍浓度为 0.02~0.05 mg/L,六价铬浓度约 0.005 mg/L,总铬浓度为 0.1~0.2 mg/L,均小于外排限值要求;图 3 中废水总排放口出水浓度分别为:总镍浓度为 0.05~0.01 mg/L,总铬浓度为 0.05~0.15 mg/L,总铜浓度为 0.02~0.1 mg/L,总锌浓度为 0.03~0.08 mg/L,氰化物浓度约 0.01 mg/L,

均小于外排限值要求。

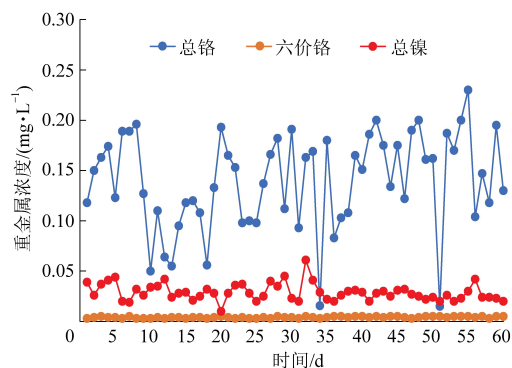


图 2 车间排放口重金属出水浓度

3.2 投资与运行成本分析

该项目总投资 1 500 万元,处理能力 $110 \text{ m}^3/\text{h}$ 。正常生产运行费用药剂费、人工费、污泥处置费、水电费及其他耗材,费用组成详见表 4 和表 5。

4 结论

采用次氯酸钠氧化破络、中和沉淀并结合专用螯合树脂交换吸附手段处理含镍废水,车间排放口出水总镍浓度约 0.05 mg/L;采用焦亚硫酸钠还原法处理含铬废水,车间排放口出水六价铬、总铬浓度分别为 0.003~0.005 mg/L、0.1~0.2 mg/L;采用多级氧化破络预处理络合废水,并通过多级物

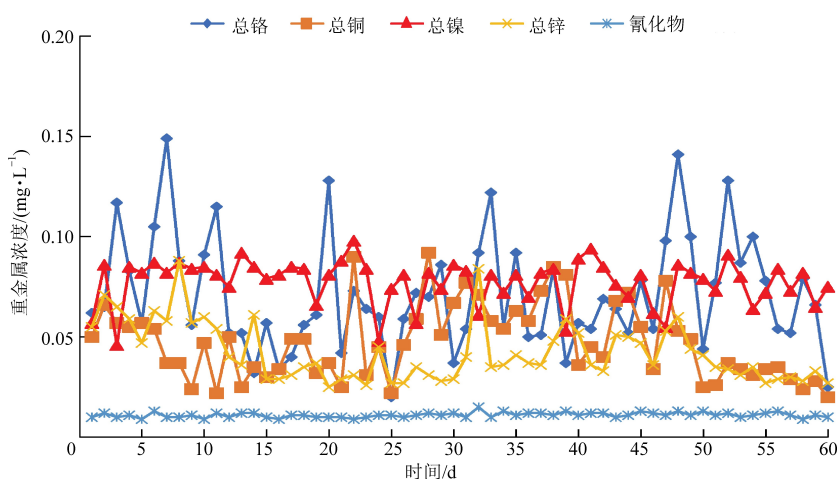


图3 总排放口重金属出水浓度

表4 药剂费用组成

药剂	单位用量 /(kg·m ⁻³)	单价 /(元·kg ⁻¹)	单位费用 /(元·m ⁻³)	备注
液碱	6.164	1.00	6.16	30%工业级
硫酸	0.369	0.89	0.33	98%
PAC	0.215	2.45	0.53	粉剂
PAM	0.012	13.8	0.16	粉剂
NaClO	6.011	0.78	4.69	10%工业级
焦亚硫酸钠	0.154	2.80	0.43	粉剂
硫化钠	0.140	2.65	0.37	/
石灰	1.913	1.08	2.07	粉剂
消泡剂	0.008	10.00	0.08	/
药剂费合计	/	/	14.82	/

表5 运行费用组成

项目	每吨水 用量	单价	单位费用 /(元·m ⁻³)	备注
污泥处置	14.59 kg	1.35 元/kg	19.70	/
水费	13.98 kg	0.004 6 元/kg	0.65	/
电费	2.64(kW·h)	1.10 元/(kW·h)	2.80	/
人工费	/	/	3.07	4人
维修费	/	/	0.54	/
其他耗材	/	/	0.51	/
药剂费用	/	/	14.82	/
运行费合计	/	/	42.09	/

化工艺结合电化学反应处理非一类污染物废水,总排放口重金属浓度分别为:总镍约 0.08 mg/L,总铬约 0.1 mg/L,总铜约 0.05 mg/L,总锌约 0.04 mg/L,氰化物约 0.01 mg/L,车间排放及总排

放口出水均达到《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)中表3的排放限值,其它污染物达到《废水排入城镇下水道水质标准》(CJ 343—2010)中的C等级标准。

参考文献

- [1] 李健,张惠源,尔丽珠,等. 电镀重金属废水治理技术的发展现状(1) [J]. 电镀与精饰, 2003, 25 (3): 36-38+42.
- [2] 张仲仪. 电镀集中区电镀废水的处理 [J]. 电镀与涂饰, 2007, 26 (3): 57-60.
- [3] 文睿,陆华. 电镀工业园区污水处理部分工艺的选项 [J]. 广东化工, 2014, 39 (6): 320-321.
- [4] 唐学芳,罗雪梅. 电镀重金属废水处理技术的研究进展 [J]. 能源环境保护, 2012, 28 (4): 6-10.
- [5] 吴成宝,胡小芳,罗韦因,等. 浅谈铁氧体法处理电镀含铬废水 [J]. 电镀与涂饰, 2006, 25 (5): 51-55.
- [6] 黄继国,张永祥. GT-铁氧体法处理含铬废水实验研究 [J]. 长春科技大学学报, 2000, 30 (1): 65-66.
- [7] 张志军,李玲,朱宏,等. 化学沉淀法去除电镀废水中铬的实验研究 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31 (7): 96-97.
- [8] 邹敏敏,陈足意,曾冬铭,等. 硫酸亚铁处理电镀废水中重金属离子的研究 [J]. 电镀与环保, 2012, 32 (3): 49-51.
- [9] 陈梅芹,吴景雄. 水某电镀工业园区废水案例分析及处理工艺设计 [J]. 电镀与环保, 2015, 35 (5): 59-62.
- [10] 李姣,杨春平,陈宏,等. 破络合剂对化学镀镍废水处理的影响 [J]. 环境工程学报, 2011, 5 (8): 1713-1717.
- [11] 崔王,刘臣亮. Fenton+重捕剂处理锌镍合金电镀废水工程实例 [J]. 能源环境保护, 2017, 31 (6): 38-40.
- [12] 邱敬贤,刘君,黄献,等. 电化学法处理电镀废水的研究进展 [J]. 电镀与精饰, 2019, 41 (10): 17-21.