

铝合金镀镍废水治理中存在问题及解决措施

秦树林, 王忠泉

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 浙江杭州 311201)

摘要: 本文针对铝合金镀镍废水处理中存在的主要问题进行了讨论, 同时结合工作实践, 从电镀废水水质特征、处理工艺及其可靠性进行了分析, 并提出了一系列适用于国家新颁布的《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)的工艺措施。

关键词: 铝合金镀镍废水; 水质特征; 工艺措施

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2012)01-0018-03

PROBLEMS AND SOLUTIONS OF WASTEWATER TREATMENT FROM NI-PLATING OF ALUMINIUM ALLOY

QIN Shu-lin, WANG Zhong-quan

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

Abstract: The main problems of wastewater treatment from Ni-plating of aluminium alloy were discussed in the paper. Based on the working experiences, wastewater characteristic, treatment process and reliability about were analysed. As a result a series of technological measures for the wastewater were put forwarded, which applied to <Emission Standard of Pollutants for Electroplating> (GB21900-2008).

Keywords: wastewater from Ni-plating of Aluminium Alloy; wastewater characteristic; technological measures

1 背景

随着科学技术的迅速发展, 铝合金已成为应用最广泛的金属之一^[1], 它作为化学镀镍的基底材料已被广泛地应用在飞机、汽车、摩托车、仪器仪表、节能灯及电影机械工业上。铝合金化学镀镍迄今仍然是年轻的产业。为了满足铝及铝合金构件上述性能及美观度, 需先对构件进行前处理, 再进行涂装或电镀等表面处理。目前国内外普遍采用的铝及铝合金镀前处理方法主要有^[2]: ①化学浸锌-电镀铜-电镀其它镀层; ②电镀薄锌层-电镀铜-电镀其它镀层; ③阳极氧化-电镀其它镀层; ④直接电镀法; ⑤化学镀镍-电镀其它镀层; ⑥电镀镍-电镀其它镀层; ⑦铝合金一步法镀铜电

镀其它镀层。其中, 化学浸锌工艺是铝件电镀前处理方法中最为简便、经济, 也是工业上使用最广的工艺。在浸锌等表面处理过程将产生成分复杂的生产废水, 包括浸锌废水、前处理废水、含镍废水及综合废水等。由于电镀废水中主要污染物指标严重超过国家新颁布的《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)的排放限值, 在治理过程中存在诸多问题。

2 铝合金镀镍废水处理存在问题

根据市场调研及大量电镀废水工程实践, 目前综合性电镀废水多采用常规化学法进行处理, 重金属离子基本能做到达标排放, 而相对较难的是前处理废水, 它是镀件在电镀前进行除锈除油等前处理, 使用的高效除锈除油剂含有难降解的如表面活性剂、预膜剂、除膜剂、缓蚀剂等有机物

质,且为水溶性,该类有机物一旦混入综合废水中,混凝沉淀出水有机物一般在 150 mg/L 左右,难以达标新标准中的 80 mg/L。特别是对铝及铝合金电镀行业生产废水,镀件虽然单一,但成份复杂,有机物浓度高、络合性强,各项指标达标处理难度更大,存在以下主要问题:

(1)传统的碱性破氰工艺对浸锌废水处理存在很大局限。在碱性条件下,用次氯酸钠处理浸锌废水,破氰反应速度较慢,次氯酸钠氧化剂利用率很低,而出水镍离子浓度严重超标,水质呈蓝色,且药剂用量非常大,处理成本高,业主单位难以承受。浸锌废水来自铝合金浸锌后产生的清洗水,由于采用先进的“四元”合金浸锌剂(由硫酸镍、硫酸锌、硫酸铜及氯化铁),废水中含有较高浓度的镍离子,同时浸锌过程中因工艺要求投加了一定量的氰化钠和络合剂,因此浸锌废水中含氰、含镍,且形成稳定的络合物。常规含氰废水处理采用次氯酸钠氧化碱性破氰工艺,能将废水中的氰根氧化去除。而浸锌废水采用该方法后,在进水镍离子浓度在 120 mg/L 左右时,出水含量高达 40 mg/L,反应中所投加的氧化剂—次氯酸钠用量极大,处理成本高达 20 元/吨水,且出水中镍离子含量较高,水质颜色较深。根据国家新颁布的《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)的排放限值,镍离子浓度应为 0.5 mg/L,超标 80 倍,将会严重影响电镀废水达标排放及总量控制。

(2)前处理废水采用常规预处理手段,如混凝沉淀或气浮对废水中的游离重金属离子去除有效,但难以提高废水的可生化性,同时前处理废水受生产因素和操作水平的影响不可避免的混入氰化物、重金属等对微生物起到严重抑制作用的物质,导致二级生化细菌难以培养,出水中有机物浓度超标,给达标排放及中水处理膜件造成严重堵塞,影响中水回用;加之铝件化学抛光中产生的大量铝离子,虽经沉淀处理,但出水中残余的铝离子易形成氢氧化铝胶体,成为严重堵塞中水膜件另一主要原因。

(3)传统工艺产生的污泥沉淀性能差、污泥上浮及脱水效率低,严重影响污水处理系统的正常运行。其主要原因是由于铝合金电镀过程中废水含有大量的铝离子,经混凝沉淀后以氢氧化铝胶体形式进入污泥浓缩池中,污泥中水与氢氧化铝胶体形成结合水,造成脱水困难。

3 废水水质特征分析

根据铝合金电镀生产工艺、产污环节及废水分类原则,生产废水可分为四类各自具有明显污染

特征的废水类别,其水质特征如下:

(1)有机类电镀废水。主要包括铝件除油等前处理废水和化学清洗废水,该类废水的特征为废水中含有大量的有机污染物。除油过程包括超声波除油、化学除油等,超声波除油中投加铝合金清洗剂及其他表面活性剂,废水中有机物浓度相对较高;化学除油废水主要来自铝件除油、除膜后的清洗,废水中含有大量的有机物,COD_{Cr}在 1 000 mg/L 以上,废水均以含高浓度有机物为主要特点;

(2)浸锌废水。主要来自铝合金浸锌后产生的清洗水,由于采用先进的“四元”合金浸锌剂(由硫酸镍、硫酸锌、硫酸铜及氯化铁),废水中含有较高浓度的镍离子,同时浸锌过程中因工艺要求投加了一定量的氰化钠和络合剂,因此浸锌废水中含氰、含镍,且形成稳定的络合物。常规次氯酸钠氧化碱性破氰工艺难以奏效;

(3)镀镍废水。主要来自铝件前处理后进行的表面镀镍处理,以提高产品性能,废水成分单一,主要成分为镍离子,有机物浓度很低,具有良好的回收价值,单独处理;

(4)综合废水。主要来自车间地面冲洗废水、化学抛光中产生的含铝废水及酸碱废水,废水主要污染物为低 pH、少量重金属离子、SS,有机物浓度在 100 mg/L 以下。

4 铝合金镀镍废水治理工艺及措施

基于铝合金镀镍废水“清污分流、分质收集、分质处理和分质回收原则”,并在充分掌握各类废水水质特征的情况下,提出如下可行的废水处理工艺,该工艺在同类工程中已得到成功应用。

(1)有机类电镀废水处理工艺

有机类电镀废水不同于常规有机废水,属高盐难生物降解类废水,表现在两方面,一是废水中含有大量的高分子有机物,如难生物降解的表面活性剂等,生化性较差;二是废水中含有较高的盐度,总盐量在 10 000 mg/L 左右。常规措施是采用中和-混凝沉淀工艺,成熟一点的采用中和-混凝

沉淀-生化工艺,但这两种工艺无法实现废水中有有机污染的达标排放,尤其是国家新颁布的《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008),对此提出了更严的要求。常规的混凝沉淀预处理效果较差,造成生化细菌无法培养,解决办法是采用多元氧化+高效气浮+生化处理工艺,其中多元氧化工艺由多元微电解和催化氧化技术组成,其关键在于采用了新型可投加式无板结多元微电解填料,作为预处理手段在部分降解有机污染物的同时,可将大分子难生化有机物转化成小分子台醇、酸类物质,以提高废水的可生化性,为后续生化处理提供良好的营养环境。

(2) 浸锌废水处理工艺

浸锌废水中含有较高浓度的镍离子和氰根,浓度分别为 125 mg/L、40 mg/L,还有少量的铜离子,常规的次氯酸钠氧化碱性破氰效果较差,成本高,主要是镍离子与四元合金中添加的有机络合剂形成稳定的络合物。解决措施:采用过氧化氢+催化剂+混凝沉淀工艺,该工艺在实验室和工程中均取得了良好的效果,出水中镍离子和氰根达到或低于国家排放标准。

(3) 镀镍废水处理工艺

因镀镍废水成分单一,并含有大量的贵金属-镍,故该类废水不宜采用常规化学法处理达标排放,应按照分质回收的原则进行槽边回收,工艺采用精密过滤+袋式过滤+二级反渗透回收,浓水中镍离子浓度可达到 20 g/L 以上,可直接回到镀槽内循环使用;淡水水质满足纯水要求,也可回到生产线中,实现零排放,效益明显。

(4) 综合废水处理工艺

综合废水中含有大量的铝离子和少量的其它

金属离子,pH 在 1.5 左右,COD_{Cr} 在 100 mg/L 左右,须考虑出水中铝离子对中水膜元件造成堵塞问题。解决措施:采用二级中和反应+混凝沉淀+过滤处理。因斜管极易结垢的形成板结,故沉淀单元的类型不宜采用斜管沉淀池,中小型规模宜采用改进型竖流式沉淀池,中型规模采用辐流式沉淀池。

(5) 污泥问题的解决措施

铝合金镀镍废水出现污泥上浮的单元主要是有机类电镀废水采用重力沉淀及综合废水采用斜管沉淀而造成的,对有机类电镀废水改为气浮工艺即可解决,而综合废水斜管沉淀池是因沉淀池排泥不及时造成漂泥,以及粘附于斜管上老泥时间久后上浮,解决办法是加强管理,同时改用竖流式沉淀池,增大泥斗坡度,设置排泥管冲洗系统。对污泥脱水困难问题,除改用弱阳离子型絮凝剂外,对板框压滤机,采用带毛刺的滤布;对带式压滤机,采用带预浓缩的单元的压滤机。

5 结语

以上是针对铝合金镀镍废水处理中存在的主要问题,从废水分类原则、水质特征入手,分析了常规处理工艺存在的不足,结合实际工作的经验,提出了适用、可行的污染治理工艺及措施,以满足国家新颁布的《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)及相关要求。

参考文献

- [1] 谢金平,王红娟,彭峰.铝基上光亮化学镀镍工艺研究.广东化工,2005,14(1).
- [2] 黄晓梅,李宁,蒋丽敏,黎德育.铝及铝合金电镀的浸锌工艺.电镀与环保,2005,25(2).

(下接第 25 页)

- [9] 许秋瑾等.太湖藻类生长模型研究[J].湖泊科学,2001,13(2):149-156.
- [10] 毛晓敏,刘翔,Barry D A.PHREEQC 在地下水溶质反应-运移模拟中的应用[J].水文地质工程地质,2004,(2):20-24.
- [11] 逢勇,丁玲,高光.基于生态槽实验的藻类生长参数确定[J].环境科学,2005,26(3):78-82.
- [12] 丁玲,逢勇等.水动力条件下藻类动态模拟[J].生态学报,2005,25(8):1863-1868.

- [13] 逢勇.太湖地区大气-水环境的综合数值研究[M].北京:气象出版社,1998.
- [14] 苏玉萍等.环境因子对福建省山仔水库水华微囊藻生长的影响[J].植物资源与环境学报,2005,14(3):42-46.
- [15] 黄钰铃,刘德富,陈明曦.不同流速下水华生消的模拟[J].应用生态学报,2008,19(10):2293-2298.
- [16] 张哲海等.玄武湖蓝藻水华成因探讨[J].环境监测管理与技术,2006,18(2):15-18.