

试验研究

Fenton+重捕剂处理锌镍合金电镀废水 工程实例

崔 王, 刘臣亮

(煤科集团杭州环保研究院, 浙江 杭州, 310000)

摘要:江苏某电镀有限公司每天产锌镍合金电镀废水约 300m³/d, 采用 Fenton 预处理+重捕剂工艺进行处理。进水 Ni²⁺、Zn²⁺、COD 分别为 9 mg/L、12 mg/L、180 mg/L, PH: 11~12, 出水 Ni²⁺、Zn²⁺、COD 可分别控制在 0.3 mg/L、1.0 mg/L、70 mg/L 以下, PH: 6~9。Ni²⁺、Zn²⁺、COD 去除率可达 97 %、93 %、59 % 以上, 出水可稳定达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)表 2 标准。

关键词: 锌镍合金; 电镀废水; 重捕剂; 去除率

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2017)06-0038-03

THE ENGINEERING EXAMPLE OF TREATMENT FOR ZINC -NICKEL ALLOY BY FENTON + HEAVY METAL CAPTURE

CUI Wang, LIU Chen-liang

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute Co., Ltd., Hangzhou, 310000, China)

Abstract: The daily production of zinc-nickel alloy electroplating wastewater in a company in Jiangsu is about 300 m³/day in the province of Jiangsu and has been treated by the processing of fenton pretreatment + heavy catching agent technology. The Ni²⁺, the Zn²⁺ and the COD respectively are 9 mg/L, 12 mg/L, 180 mg/L. The PH is 11 to 12 in this wastewater. The Ni²⁺, the Zn²⁺ and the COD of the effluent can be controlled under 0.3 mg/L, 1.0 mg/L and 70 mg/L respectively and the PH is 6 to 9. The removal rate of Ni²⁺, Zn²⁺ and COD respectively can reach more than 97 %, 93 %, 59 %. The effluent can be stabilized to the standard 2 of the standard for pollutants discharge from electroplating (GB21900-2008).

Key words: zinc-nickel alloy; electroplating wastewater; heavy metal capture; removal rate.

南通市某电镀有限公司是一家专业从事各种材料的表面电镀和特种新材料、环保电镀新工艺研发的企业。该公司在电镀行业方面积累了丰富的经验, 拥有先进的生产设备, 完善的检测手段, 科学的经营管理经验, 是国内电镀企业中规模最大、镀种最全的电镀企业之一。目前锌镍合金(含 Ni 10 % ~15 %)产品由于具有的耐蚀性和耐磨性等特点, 已在汽车、机械、钢铁、电子等行业得到了

广泛应用^[1]。目前南通市某电镀有限公司新增设锌镍合金加工线, 在电镀过程中, 为了增强镀液的分散能力从而达到良好的镀层效果, 往往需要添加一些络合剂, 如氨三乙酸、乙二胺、酒石酸盐、三乙醇胺、有机磷酸、EDTA 和烟酸等^[2]。其主要污染因子为金属镍、锌及有机物污染物。工程改造前利用常规工艺如化学中和-絮凝沉淀的方法、化学沉淀、离子交换等常规方法处理锌镍合金废水效果不理想, 处理后废水重金属很难达到国家排放标

准。本次污水处理改造工程,在进行充分现场中试的基础上,采用 Fenton 预处理+重捕剂工艺进行处理,重金属离子浓度可达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)表 2 标准。现以南通市某电镀公司锌镍合金废水处理项目为例,对工艺技术及应用作以下介绍。

1 设计水质水量

设计进水量:300m³/d;

设计进水水质:pH 11~13,COD_{Cr}<180 mg/L,
Ni²⁺<9 mg/L,Zn²⁺<12 mg/L。

设计出水水质:pH 6~9,COD_{Cr}<80 mg/L,Ni²⁺<0.5 mg/L,Zn²⁺<1.5 mg/L,南通市某电镀厂电镀废水排放执行《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)中表 2 标准。

2 处理工艺确定

锌镍合金电镀废水原水 PH 值正常保持在 11~13 之间,镍离子不是两性金属离子,在 PH 值大于 10 时已生成氢氧化镍析出,PH 值控制在 11~13 之间已基本析出完成且不会反溶,可是锌镍合金电镀废水无氢氧化镍析出且废水 COD 较高。经试验发现常规单一处理工艺处理锌镍合金废水效果很不理想,分析废水可能含有如 EDTA,添加剂等较强络合剂。该废水处理的难点是如何有效破坏、降低络合剂的络合性,预处理破络后再采用具有较强捕剂功能的重捕剂絮凝沉淀去除。本工程改造前进行了小试、中试实验分析,最终确定采用 Fenton 氧化法预处理+重捕剂联合处理工艺,由于地方环保要求该企业废水处理排放标准要求很高,在常规物化沉淀后出水采用多介质过滤器深度过滤,以确保系统处理后废水稳定达标外排。

具体工艺流程如图 1:

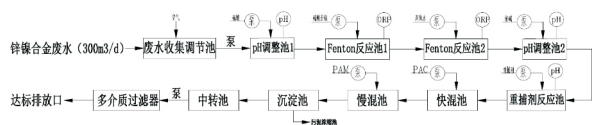


图 1 工艺流程

各单元作用及处理机理如下:

废水收集调节池:因生产线排放废水浓度不稳定,有一定波动性,设置废水收集调节池可有效

稳定水质,调节池中设置曝气系统可充分调均水质同时防止污泥沉淀。另外该废水含有一定有机物,正常有机物为还原性物质,曝气可以对有机污染物预氧化破稳定等作用,可以有效提高后续工艺处理效率。

PH 调节池 1:锌镍合金废水呈强碱性,为达到最佳工艺处理效果需投加酸液,调节水质呈弱酸性且控制 PH 值 3~4 范围内,给后续工艺处理提供有利条件。

Fenton 反应池 1:Fenton 反应池 1 主要投加双氧水药剂,双氧水有较强氧化性,可以对废水中污染物预氧化和破稳定作用,另外对后续 Fenton 反应提供必要反应条件。通过实验总结投加硫酸亚铁和对应 ORP 值控制曲线关系,控制最佳 ORP 值亚区间,实现加药自动化控制。

Fenton 反应池 2:Fenton 反应池 2 主要投加硫酸亚铁药剂,H₂O₂ 和 Fe²⁺混合可产生强氧化能力的·OH 自由基,·OH 自由基具有很高的电负性或亲电性,其电子亲和能力达 569.3 kJ,具有很强的加成反应特性,因而 Fenton 试剂可无选择氧化水中的大多数有机物,对废水中络合剂具有很强的氧化破络合效果^[3]。投加过量硫酸亚铁有效防止双氧水(双氧水分解产生氧气)过量影响后续沉淀的同时可以形成二价铁离子与重金属离子在氧化条件下发生铁氧体配合反应。在生成铁氧体的过程中,重金属与铁氧体形成共结晶或吸附于其表面而被除去。

PH 调节池 2:Fenton 反应池 2 出水酸性,为使水中镍及锌离子生成难溶性碱沉淀去除需投加液碱并控制 PH 值 10~11 范围内,投加碱液可通过 PH 控制自动投加。

重捕剂反应池:通过 PH 调节池 2 加碱可以去除水中较大部分镍、锌重金属离子,但还会有少量镍离子去除不完全而导致出水不稳定,此反应池通过投加重捕剂能有效降低出水镍离子浓度,确保后续处理后出水稳定达标。

絮凝反应池:通过投加絮凝剂使水中小颗粒的悬浮物絮凝形成大颗粒,提高悬浮颗粒沉降性,可以有效提高后续泥水分离效果。

沉淀池:沉淀池主要是起到泥水分离作用,沉淀池主要是利用中水析出的悬浮污染物密度比水大的可沉降性,实现泥水分离,上清液经过滤后达

标外排,沉淀后污泥排入污泥浓缩池再处理。

多介质过滤器:可以有效截留沉淀池出水中没完全去除的悬浮物,提高出水水质,确保水质稳定达标外排。

3 主要构筑物及设计参数

废水收集调节池:全地下钢砼结构,内置曝气系统,用于调节并均衡水质,设计池容 180 m³,有效停留时间 12 h,池内采用三布五涂乙烯基防腐。

PH 调节池 1:半地上钢砼结构,通过加酸控制 PH 至 3~4,配气搅拌装置,设计池容 9 m³,有效停留时间 30 min,池内采用三布五涂乙烯基防腐。

Fenton 反应池 1:半地上钢砼结构,投加双氧水控制 ORP 至 400~500 mV,配(80 转/分)机械搅拌装置,设计池容 18 m³,有效停留时间 60 min,池内采用三布五涂乙烯基防腐。

Fenton 反应池 2:半地上钢砼结构,投加硫酸亚铁控制 ORP 至 100~200 mV,配(120 转/分)机械搅拌装置,设计池容 23m³,有效停留时间 80 min,池内采用三布五涂乙烯基防腐。

PH 调节池 2:半地上钢砼结构,投加酸控制 PH 至 10~11,配(80 转/分)机械搅拌装置,设计池

容 9m³,有效停留时间 30 min,池内采用三布五涂乙烯基防腐。

重捕剂反应池:半地上钢砼结构,投加重捕剂,控制投加量约 10 PPM,配(120 转/分)机械搅拌装置,设计池容 9 m³,有效停留时间 30 min,池内采用三布五涂乙烯基防腐。

絮凝反应池:半地上钢砼结构,投加絮凝剂,配(20 转/分)机械搅拌装置,设计池容 9 m³,有效停留时间 30 min,池内采用三布五涂乙烯基防腐。

沉淀池:半地上钢砼结构,内置斜管并设置布水系统,设计表面负荷 0.7 m³/(m².h),池内采用三布五涂乙烯基防腐。

中转池:半地上钢砼结构,设计池容 35m³,有效停留时间 2 h,池内采用三布五涂乙烯基防腐。

多介质过滤器:碳钢衬胶防腐,配置 2 台(1 用 1 备),直径 1.6 m,设计滤速约 8 m/h。

4 处理效果

系统改造完成并投入正常运行后,验收前 1 个月对系统进水、出水连续取样分析(节选周一至周五)数据详见表 1:

表 1 进、出水水质

时间 指标名称	排放 标准	周一		周二		周三		周四		周五			
		原水	出水 去除率(%)	原水	出水 去除率(%)	原水	出水 去除率(%)	原水	出水 去除率(%)	原水	出水 去除率(%)		
镍(mg/L)	0.5	8.8	0.18 97.95	8.2	0.12 98.54	8.5	0.21 97.53	7.9	0.12 98.48	8.8	0.23 97.30	8.4	0.09 98.93
锌(mg/L)	1.5	11.6	0.8 93.10	10.8	0.6 94.44	11.6	0.76 93.45	10.7	0.6 94.39	11.8	0.71 93.98	11.2	0.98 91.25
COD(mg/L)	80	172	52 69.77	169	50 70.41	178	51 71.35	162	65 59.88	176	60 65.91	167	64 61.68
PH	6~9	12.7	7.8 /	11.9	7.6 /	12.2	8 /	11.9	7.1 /	12.8	8.2 /	12.3	7.3 /

从以上数据表可以看出镍、锌、COD 去除率分别达到 97%、93%、59%以上,连续五天的进、出水水质相对较稳定,截止至最近的监控数据,系统处理出水各指标可稳定达标。

5 处理成本分析

根据验收前 1 个月运行加药量统计及处理水量表,详见表 2:

分析可知,目前废水处理费用中酸费用将近占总费用 1/3,这是由于锌镍合金废水呈强碱性导致工艺要求控制 PH 至 3~4 造成的,此为调试期

间投加硫酸运行数据,但后期已建议该公司规划把厂区可利用的较多废酸,经统一收集后并入锌镍合金废水处理系统,这样在变废为宝同时可有效降低该系统运行处理费用。

6 结语

锌镍合金废水中含有大量络合剂、酒石酸及表面活性剂等有机污染物,利用 Fenton 试剂强氧化性进行预处理既可以有效降解 COD 同时能达到较好的破络合效果,利用重捕剂对重金属离子

(下转第 22 页)

时的比电容相比,比电容保持率为 84.1%,说明其循环稳定性好。

3 结论

本文通过水浴法制备了 Co(OH)₂ 粉末,通过 SEM, XRD, 傅里叶红外光谱等手段对其进行表征证明所制备的样品为 α -Co(OH)₂, 微观形貌为不规则排列的片状结构,片直径大约为 20 μm ,厚度大约为 150 nm。运用恒流充放电测试、循环伏安测试手段对制得的 α -Co(OH)₂ 进行电化学性能研究得出: α -Co(OH)₂ 在电流密度 60 mA/cm² 时比电容可达 162.5 F/g,电极循环性能较好,是一种具有广泛应用前景的电容器电极材料。

参考文献

- [1] 张慧妍,韦统振,齐治平.超级电容器储能装置研究[J].电网技术,2006,30(8):92-96.
- [2] X. M. Liu, X.G. Zhang, S. Y. F. u. Preparation of urchin like NiO nanostructures and their Electrochemical capacitive [J].Materials Research Bulletin, 2006,41(3): 620-627.
- [3] 伍贺东,孟德龙等.超细镍粉制备技术研究进展[J].冶金丛刊,2007,167(1):37-41.
- [4] K. R. Prasad, N. Miura. Electrochemically deposited Nan whiskers of nickel oxide as a high-power [J]. Applied Physic Letters, 2004,85(18):4199-4201.
- [5] Wang Y G, Xia Y Y. Electro climactic[J].2006.51(3):223-225.
- [6] Xing W, Li F, Yan Z F, Lu G Q. J Power Sources [J].2004,134(2): 324-330.

(上接第 40 页)

表 2 锌镍合金废水处理运行费用统计核算(按照最大值计)

序号	项 目	单 位	每日耗量	单 价	费用(元)	备 注
1	每日耗液碱量	t/d	0.5	950	475	30%离子液碱
2	每日耗 PAC 量	Kg/d	90	1.5	135	粉剂
3	每日耗 PAM 量	Kg/d	8	18	144	粉剂
4	每日耗 H ₂ SO ₄ 量	t/d	1.3	700	910	50%
5	每日耗 H ₂ O ₂ 量	t/d	0.4	1 200	480	30%
6	每日耗 FeSO ₄ 量	t/d	0.35	500	175	粉剂
7	每日耗重捕剂量	Kg/d	15	15	225	粉剂
8	每日药剂费	元/日			2544	第 1~7 项费用合计
9	每日人工费	元/天			200	2 人,3000/月·人
10	每日电费	元/日			180	1 元/Kw·hr
11	每日总运行直接费(站内)	元/日			2824	第 8~10 项费用合计
12	每日废水总量	M ³ /d			300	
13	单位废水处理直接费用	元/m ³ ·废水			9.7	11 项÷12 项

强选择吸附性特点,对破络合后废水投加重捕剂可使重金属离子稳定控制在达标范围内,截止发稿前该改造工程出水重金属离子浓度可稳定达到《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)表 2 标准。调试期间的运行费用达 9.7 元/吨废水,后期可通过废酸统一收集再利用可以有效降低有效锌镍合金废水处理运行费用。

参考文献

- [1] 关兵.电镀锌-镍合金工艺探讨[J].电镀与精饰,2000,22(3):16-19
- [2] 沈品华,屠振密.电镀锌及锌合金.北京:机械工业出版社,2002)
- [3] 李义久,钱君律,马前等.酸化破乳-Fenton 试剂氧化-混凝沉淀处理电子感光废水的研究[J].上海化工,2000,25(1):26-28.