

综合一体化处理电镀废水技术及应用

徐畅¹, 侯爱东², 倪见¹

(1. 靖江市环境监测站, 江苏 靖江 214500; 2. 靖江市环境保护局, 江苏 靖江 214500)

摘要: 针对电镀废水中含有多种重金属离子和氰化物,采用微电解、破氰预处理,再经中和混凝反应、沉淀、过滤等工艺进行处理,出水稳定达到国家污水综合排放标准(GB8978-1996)一级标准,可直接排放或回用作清洗水。

关键词: 综合性电镀废水; 微电解; 破氰; 沉淀

电镀废水主要来源有:①镀件清洗废水;②电镀废液;③其他废水,包括冲刷车间地面、刷洗地板以及通风设备冷凝水和由于镀槽渗漏或操作管理不当造成的跑、冒、滴、漏的各种槽液和排水;④设备冷却水。其废水的水质、水量与电镀生产的工艺条件、生产负荷、操作管理与用水方式等因素有关,其水质复杂,成分变化较大,其中含有的铬、铜、镍、镉、锌等重金属离子和氰化物等毒性较大,有的属“三致”物质,对人类危害极大^[1]。目前常用的处理方法有:离子交换法、传统化学法、铁氧体法、电解法生物法等^[2]。通过对该废水的处理试验研究,并进行工艺比较,我们采用适合该废水水质水量变化特点的处理方法,即将各类废水单独收集并进行必要的预处理,然后再进行适当合并综合处理。该工艺技术已在多家电镀废水处理项目得到成功应用。本文以江苏某实业公司电镀废水处理项目为例,对其作一介绍。

1 废水来源及水质

废水主要来源于酸洗、镀锌、镀镍生产线,生产区内排放的废水量为 650 m³/d。在镀锌生产过程中产生一定的含铬废水,水量为 50 m³/d,其六价铬含量较高,一般为 200~250 mg/L;其它含锌废水为 200 m³/d,锌浓度为 15~20 mg/L。镀镍生产线初镀铜过程中产生一定的含氰废水,水量为 40 m³/d,氰化物浓度一般在 10 mg/L 左右,含铜镍废水为 140 m³/d;其它酸洗废水量为 220 m³/d,其 pH 值在 1.5~3.5。

2 工艺流程

2.1 处理工艺分析

从废水的来源可以看出,其组成成分复杂,如混合

收稿日期:2005-06-08

作者简介:徐畅(1976-),女,江苏靖江人,助理工程师,大专,从事环境监测工作,已发表论文4篇。

在一起处理,由于水量较大,污染物浓度较高,各类废水的处理工艺、反应条件不一,会造成投资及运行费用高等问题。因此,应尽可能根据水质特征,将各股水进行分类收集,先通过一定的预处理后再合并进行处理。针对含铬废水中六价铬必需先将其还原为三价铬,含氰废水中的氰化物必需先将其氧化完全,其它含锌、酸洗废水由于酸度较低,故先通过低成本的中和方法提高其 pH 值,然后将各股水混合在一起,但由于各种重金属中和沉淀条件不一,通过直接投加碱往往难以兼顾,因此辅助投加重金属捕集剂将各类重金属去除^[3]。

2.2 处理工艺

根据上述工艺分析思路,确定的工艺流程如图 1:

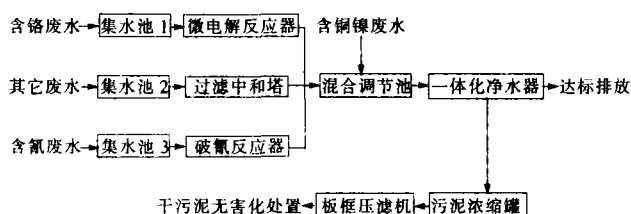


图1 工艺流程框图

含铬废水单独进入集水池1,用泵提升进入两级微电解反应器,经微电解作用后自流至混合调节池;含氰废水单独进入集水池2,用泵提升至两级破氰反应器完成破氰反应后自流至混合调节池;其它含锌、酸洗废水收集至集水池3,用泵提升进入过滤中和塔提高废水 pH 值后进混合调节池,含铜镍废水也一并汇入混合调节池,再用泵提升进入一体化净水器,并于泵前投加碱、絮凝剂、重金属离子集剂,在净水器中发生中和混凝反应,并在分离室发生固液分离,分离后再经滤料过滤后排至清水池,清水达到排放标准,并可回用作清洗用水。

微电解反应器运行一段时间后,需定期反冲、清洗、补充填料,以保证稳定的处理效果,一体化净水

器运行一段时间需反冲滤料,冲洗液均返回混合调节池。

沉淀污泥排入污泥浓缩罐,经板框压滤机脱水干化后进行无害化处置,以防止二次污染。

3 工艺原理及工艺设计

3.1 集水池

设置集水池3座,分别用来收集各股废水。含铬废水停留时间为16h,集水池1的有效容积为32m³,每天处理时间为10h;含氰废水停留时间为16h,集水池2的有效容积为26m³,每天处理时间为10h;其它废水停留时间为6h,集水池3的有效容积为105m³,24h连续处理;采用地下式钢混结构,作防腐处理。

3.2 微电解反应器

微电解法主要是以工业废铁屑经活化处理与惰性材料混合作为原料,利用微电解原理所引起的电化学和化学反应及物理作用,将六价铬还原为三价铬。由于原废水中六价铬浓度较高,经一级反应难以还原彻底,故采用两级反应。一般控制进入两级微电解反应器废水pH值为2~3左右,如pH值过高,反应不完全,pH值过低,填料消耗量及后续碱液投加量偏大,增加处理成本。为节省成本,利用生产过程中用酸洗废液调节pH值,每级微电解出水pH值一般在6左右。设计采用Φ1500×4500微电解反应器2台串联使用,A3钢结构,内衬玻璃钢防腐。内填铁碳填料,体积比为1.3:1,穿孔PVC板支撑,下进水,上出水,同时为防止填料板结,采取气、水联合反冲洗方式,并辅以适当的清洗方法,以去除表面钝化膜。

3.3 过滤中和塔

采用升流式变速过滤中和塔作为中和预处理单元,塔内装有碱性白云石滤料,定期补充添加,经中和出水pH值一般能达到5~6,大大减少了碱的添加量,采用Φ800×3200中和塔1台,PVC制作。

3.4 破氰反应器

破氰过程为两级碱性氯化法破氰,在破氰剂NaClO及碱性条件下,一般控制ORP为300mV左右,pH值为11左右,完成局部氧化破氰过程;然后继续投加破氰剂NaClO及酸H₂SO₄,一般控制ORP为650mV左右,pH值8左右,实现完全氧化破氰过程,将氰化物完全分解为CO₂和N₂。相比其它药剂而言,其投药方便安全、投药量易于控制、污泥量少。破氰反应器采用竖流式结构,A3钢制作,一级设备尺寸为Φ1100×3500,反应时间控制为40min左右;二级设备尺寸为Φ1000×3200,反应时间控制为30min左右。

3.5 混合调节池

经预处理后的各股废水和铜镍废水在该池混合,起到调节水量、均和水质的作用,设计停留时间为8h,有效容积为220m³,钢混结构,作防腐处理。

3.6 一体化净水器

该净水器主要基于化学反应-中和-氧化-高效凝聚的原理,净水器内共分五个区:高速涡流反应区、渐变缓速反应区、悬浮澄清沉淀区、强力过滤区和污泥浓缩区。混合废水首先在高速涡流反应区内通过流体自身的流动搅拌与碱剂、重金属捕集剂进行混合反应,生成重金属离子的沉淀胶体微粒,这些胶体微粒与絮凝剂分子发生碰撞,凝聚成较大颗粒,在渐变缓速反应区,逐渐生成大的矾花絮团,于悬浮澄清区内进行沉淀分离,下沉絮体进入污泥浓缩区,上升水流经强力过滤区的滤料过滤后排出清水。设计采用Φ3300×5600一体化净水器3台,A3钢制作,澄清区设置Φ50蜂窝斜管,分离负荷为1.2m³/(m²·h),沉淀时间为2h时,过滤区以聚苯乙烯发泡塑料滤珠为滤料,滤层厚度为400~500mm。

3.7 污泥处理系统

一体化净水器的污泥由自流进入Φ2400×4500m的污泥浓缩罐1台,进一步降低污泥含水率,再用泵压入40m²板框压滤机进行压滤脱水,压滤后产生的干泥饼外运无害化处置,清液返回混合调节池。

3.8 螯合沉淀法机理

当前,我国多采用传统化学沉淀法处理含重金属离子废水,但由于不同的重金属离子生成氢氧化物沉淀时的最佳pH值不同,其去除往往不能兼顾,而采用添加DTCR重金属离子捕集剂的螯合沉淀法则很好地解决了这个问题。DTCR为长链高分子物质,含有大量的极性基,它能捕捉阳离子并趋向成键而生成难溶的氨基二硫代甲酸盐(TDC盐)。生成的TDC盐有部分是离子键或强极性键(如TDC—Ag),大多数是配价键(如TDC—Cu、TDC—Zn、TDC—Fe)。同一金属离子螯合的配价基极来自不同的DTCR分子,这样生成的TDC盐的分子会是高交联的、立体结构的,原DTCR的相对分子质量为10万~15万,而生成的难溶螯合盐的分子可达数百万甚至上千万,故此种金属盐一旦在水中生成,便有很好的絮凝沉析效果,且进入污泥后难以返溶。

4 处理效果

该项目采用本工艺技术实施后,已先后通过有关部门验收,整个处理工艺运行稳定,出水水质良好。多次监测运转结果表明,废水的主要污染物均得到高效去除,出水中六价铬一般都低于检(下转第62页)

制盐企业年排放废水约为200万t,年排放氯化物1600t,硫酸盐1840t。

4 盐化工业的发展对地表水中氯化物的影响

淮安市盐化工企业含Cl⁻的废水排入大运河和张福河,造成河流中氯化物和硫酸盐浓度升高,从我站监测结果分析,淮安市河流中Cl⁻平均含量为21mg/L。上世纪90年代初,淮安市盐化工业刚刚起步,原有的井神盐电和淮海盐化厂规模较小,排入大运河的含Cl⁻废水较少,大运河水质中Cl⁻含量为25mg/L;而张福河沿岸盐化工业未开发,张福河水质中Cl⁻含量仅为18.6mg/L。

随着淮安市盐化工业的发展,近几年来出现了多次盐卤污染事故,且污染规模越来越大,在枯水季节,市区大运河个别河段Cl⁻含量高达700~1000mg/L,严重影响淮安市农业灌溉,在去年清浦区黄码乡盐卤污染事故中,农田灌溉用水(用种植水稻秧苗)Cl⁻含量高达891mg/L,土壤Cl⁻含量为471mg/kg,造成淮安市黄码乡几十万亩水田无秧苗,经济损失达几百万元。

5 氯化物污染的防治对策

5.1 开展地表水氯化物监测

针对淮安市盐化工业的现状,在加强氯化物排放企业的管理外,我们还要分季节对用于灌溉水体开展监测,保证排入河流的水质功能。

(上接第60页)

出限,其它pH值、SS、总铬、总镍、总铜、总锌等指标均能稳定达到GB8978-1996一级排放标准。

5 结果与讨论

(1)采用分类预处理、再合并处理综合性电镀废水的方法,出水效果稳定、操作简单、占地面积小、污泥生成量少、造价及运行成本低,对电镀废水处理是一个经济、可行的技术。

(2)对六价铬的还原利用了工业废铁屑和酸洗废液,达到了“以废治废”的目的,可节省运行成本。同时其操作简单只需控制进水pH值,避免了传统化学药剂还原要根据其浓度进行控制。

(3)对氰化物的去除虽然设计采用了两级破氰,但实际调试运行中发现,一级破氰也可达到排放要求,可简化操作流程。

(4)重金属离子的去除利用了整合沉淀机理,解决了传统化学法由于各种重金属中和沉淀条件不一而造成的部分重金属指标超标问题,避免了要使镍离子沉

5.2 建立盐化工业污染应急体系

淮安市盐化工业分布较散,各企业的采卤井与企业输卤管线较长,发生污染事故的次数较多。为此,应建立淮安市盐化工业污染应急体系,降低由污染事故带来的损失。

5.3 制定地方氯化物排放标准

目前,国家《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中没有氯化物排放标准,为了更好地管理淮安市盐化工业,加强盐化工业及盐化工下游衍生产品的健康发展,根据淮安市现有的水环境现状,建议制定地方氯化物排放标准。

5.4 加强盐化工业园区建设步伐

针对淮安市盐化工业排污现状,应加快盐化工业园区建设步伐,把现有盐化工业企业做大做强,实现盐硝工业联产,推行盐化工业按循环经济产业链作业。

5.5 推进清洁生产审计

贯彻落实《清洁生产促进法》。通过落实《清洁生产促进法》,开展清洁生产审核,促进企业采用清洁工艺,保证盐化工业循环经济规划的实施。

[参考文献]

- [1] 吴鹏鸣. 环境监测原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,1991.
- [2] 黄秀莲. 环境分析与监测[M]. 北京:高等教育出版社,1989.

(责任编辑 徐惠彬)

淀完全控制pH值超出9而再回调pH值的现象。

(5)整个处理过程中除集水调节池外均采用了定型设备,有利于实现处理过程的系列化、标准化、成套化,便于推广使用。

(6)由于该项目实施过程为逐步改造,部分工艺过程的衔接不够紧密、自动控制水平不够高,同时由于是老企业改造,废水分流较困难,建议电镀企业在建设环保设施时要充分考虑这些因素,以防止因分流不彻底等原因而造成的达不到处理要求问题。并且对产生的重金属污泥应慎重妥善处置,以防止二次污染。

[参考文献]

- [1] 孟祥和,胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [2] 冯彬,张利民. 电镀重金属废水治理技术研究现状及展望[J]. 江苏环境科技,2004,17(3):38-40.
- [3] 彭昌胜. 碱性条件下化学处理大同齿轮厂混合电镀废水[J]. 环境工程,2001,19(6):24-25.

(责任编辑 徐惠彬)