

电镀工业园区废水处理工艺改造

许入义¹, 李孟¹, 谭斌², 张倩¹

(1. 武汉理工大学 土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430070; 2. 基准方中建筑设计有限公司 武汉分公司, 湖北 武汉 430061)

摘要: 针对湖北省某电镀园区污水处理厂出水水质不稳定的问题,在铜镍络合废水物化处理段增加铁碳微电解池和芬顿氧化池;将A/O工艺改为A/O-MBR工艺;增加多介质过滤+反渗透+超滤组合工艺作为深度回用处理系统。经过一年的实际运行,其出水总铬、六价铬、总镍、总铜、总锌、SS、COD、TN、NH₃-N、TP均达到《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表3规定限值和《湖北省汉江中下游流域污水综合排放标准》(DB 42/1318—2017)二者中的最严值,极大改善了周围的水环境,对同类型电镀园区污水处理厂的改造具有一定的借鉴意义。

关键词: 电镀废水; 铁碳微电解; 芬顿氧化; A/O-MBR工艺; 深度处理

中图分类号: TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)14-0101-04

Process Reconstruction and Optimization Design of Electroplating Wastewater Containing Complex Heavy Metals

XU Ru-yi¹, LI Meng¹, TAN Bin², ZHANG Qian¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Wuhan Branch, Jizhun Fangzhong Architectural Design, Wuhan 430061, China)

Abstract: In view of the unstable effluent quality of an electroplating treatment plant of Hubei Province, the original process was modified. The iron-carbon micro-electrolysis and Fenton oxidation was added to the physical and chemical treatment section of copper-nickel complex wastewater. The original A/O process was changed to A/O-MBR process. A combined technology including multi-media filtration, reverse osmosis, and ultrafiltration was added as advanced reuse treatment process. After one year of actual operation, its effluent total chromium, hexavalent chromium, total nickel, total copper, total zinc, SS, COD, NH₃-N, TP all reached the limits in table 3 of *Emission Standard of Pollutants for Electroplating* (GB 21900 - 2008) and the most stringent limits in the *Comprehensive Wastewater Discharge Standard for the Middle and Lower Reaches of the Han River in Hubei Province* (DB 42/1318 - 2017), and consequently the surrounding water environment was improved. It could provide reference for process modification of similar electroplating wastewater projects.

Key words: electroplating wastewater; iron-carbon micro-electrolysis; Fenton oxidation; A/O-MBR; advanced treatment

电镀废水成分复杂,往往含有重金属离子、重金属络合物、有机污染物和无机污染物等。这些物质

若进入环境,会对环境产生严重的影响,甚至危害人类健康。因此,对电镀废水处理技术与工艺的研究显得极为必要。

湖北省南部某电镀园区污水处理厂建于 2001 年,主要负责收集处理该园区内的镀铬、镀锌以及铜镍络合废水等。通过分析其近一年的运行指标发现,水质极不稳定,总铜、总镍含量偏高。基于以上背景,2017 年 6 月开始从以下三个方面进行工艺的改造与优化:①采用铁碳微电解耦合芬顿技术对铜镍络合废水进行破络和去除大部分 EDTA 阴离子;②在 A/O 工艺基础上增加 MBR 池,提高脱氮除磷和 COD 降解的效果;③增加深度回用处理系统,通过多介质过滤器+超滤装置+反渗透装置对清水池出水进一步处理,实现废水的回收利用。

1 工程概况

该园区污水处理厂原设计规模为 4 000 m³/d, 主要对园区内的镀件清洗水、废电镀液等进行收集和处。随着园区内生产厂家的更新换代,废水水质与设计初期相比已有了明显变化。再者,由于该污水处理厂源头控制不严格,使得各处理设施运行不稳定,导致出水水质出现不达标现象,因此需对该污水厂进行提标改造。

1.1 设计进、出水水质

设计进水水质结合原有工艺进水水质以及水质分析预测确定,出水水质严格按照《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表 3 规定限值和《湖北省汉江中下游流域污水综合排放标准》(DB 42/1318—2017)两者中的最严值执行。具体设计进、出水水质见表 1。

表 1 设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

mg · L⁻¹

项目	设计进水	设计出水
总铬	150 ~ 200	0.5
六价铬	50 ~ 100	0.1
总镍	200 ~ 300	0.1
总铜	200 ~ 300	0.3
总锌	50 ~ 100	1.0
SS	150 ~ 300	30
COD	50 ~ 300	40
NH ₃ - N	10 ~ 60	8
TN	10 ~ 100	15
TP	1 ~ 10	0.5

1.2 原有工艺及存在的问题

改造前工艺流程见图 1。

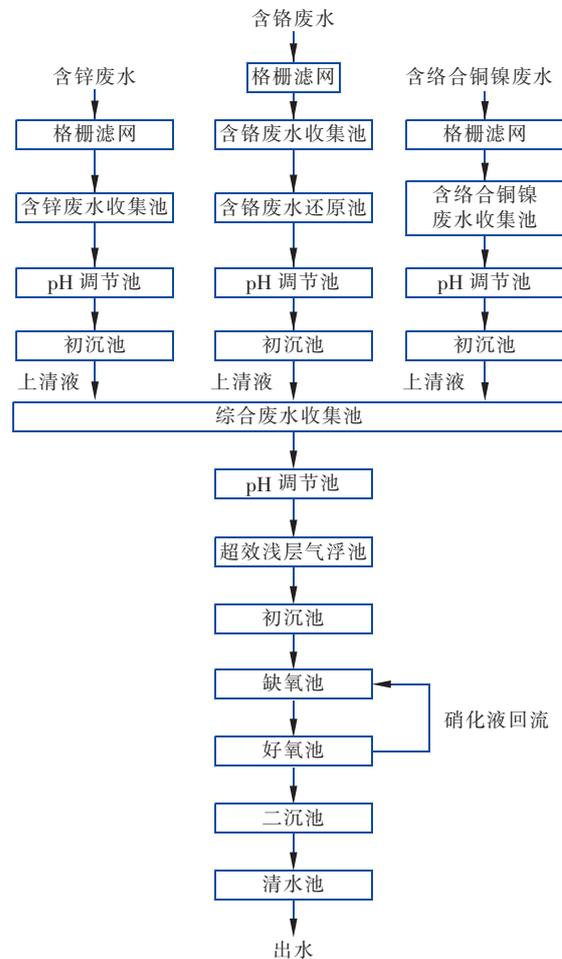


图 1 改造前工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process before reconstruction

原工艺存在的问题:

① 在进入混凝反应池前,铜镍络合废水需投加 DTCR 重捕剂进行螯合沉淀,但由于 EDTA - Ni 较 EDTA - Cu 更稳定,且 EDTA - Ni 配合物稳定常数与 DTCR - Ni 相差不大,使得 EDTA - Ni 螯合沉淀效果较差。

② 一定浓度的 EDTA - Ni 进入 A/O 的好氧段,会极大降低 COD 和氨氮的去除率。无论是单一金属还是复合金属,当进水总浓度达到 10 mg/L 时,都将对连续流活性污泥厂的处理效率产生高达 5% 的影响^[1]。当 EDTA - Ni 进入好氧池时,会对池内活性污泥中的微生物产生抑制作用。相关研究^[2]表明,当镍离子或者络合态的镍浓度分别为 5 ~ 10

mg/L 和 50 mg/L 时,亚硝化细菌数量将分别降低 62% 和 70%,而亚硝化细菌将氨氮氧化为亚硝态氮的过程是整个硝化过程中的限速步骤。因此,当亚硝化细菌的活性受到限制时,A/O 工艺的脱氮效果也会受到极大影响。

③ DTCR 重捕剂仅能对重金属离子实现沉淀分离,而无法降解 EDTA 阴离子。由此产生的大量 EDTA 阴离子随出水进入水环境,与重金属离子再次结合并造成污染。

④ EDTA 阴离子与过量的 DTCR 重捕剂同时进入生化池,增加了难降解 COD 负荷,使得废水可生化性大大降低。

2 改造方案

2.1 设计思路

针对原有工艺存在的问题,主要从铜镍络合废水的破络、将 A/O 工艺改为 A/O-MBR 工艺、增加回用水深度处理系统三个方面进行改造。改造后的处理规模仍为 4 000 m³/d,水量变化系数取 1.5。

① 物化处理系统

在络合铜、镍废水的物化处理段增加铁碳微电解池与芬顿反应池,两种反应池的联用不仅可实现对络合铜镍的彻底破络,还能对 EDTA 阴离子进行降解。铁碳微电解耦合芬顿技术充分发挥了微电解与芬顿的协同作用,在实现重金属离子破络分离的同时,可将 EDTA 降解为氨基乙酸、戊酸、丙酸和乙酸等小分子酸,这些小分子酸可作为有效碳源被生化反应池中的微生物利用,增强生化系统对 COD、NH₃-N、TN、TP 的去除效果。

② 生化处理系统

根据《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表 3 要求,出水 COD ≤ 50 mg/L。由于具有运行条件下污泥浓度更高、污泥龄更长、生物相更加丰富等优点,MBR 工艺可极大降低出水中 COD 含量。同时,考虑到进水中仍含有少量的 EDTA 阴离子,以及 MBR 反应池对难降解有机物氧化率较高的特点,MBR 工艺可对池内剩余的 EDTA 进行有效分解。

③ 深度处理系统

通过物化处理和生化处理,废水中的重金属离子、COD、SS 等指标已能实现达标排放。但为了达到回用标准,改造采用多介质过滤器 + 超滤装置 + 反渗透装置对生化池出水进行进一步的处理。

改造后的工艺流程如图 2 所示。

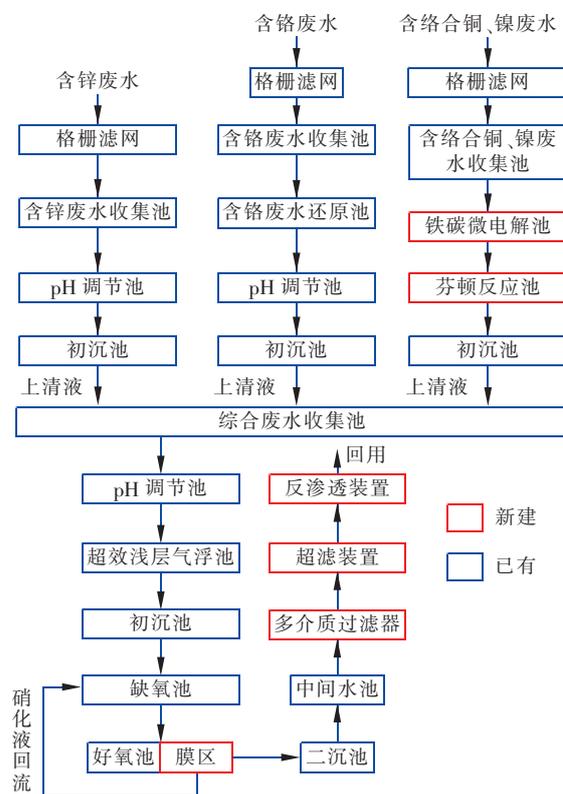


图 2 改造后工艺流程

Fig. 2 Flow chart of wastewater treatment process after reconstruction

2.2 主要构筑物及设计参数

2.2.1 铁碳微电解池 + 芬顿反应池

① 铁碳微电解池。容积为 62.5 m³,设计表面负荷为 0.5 m³/(m² · h),pH 值控制在 2.0 ~ 3.0,铁屑投加量为 500 g/L,Fe/C 质量比为 3 : 1,反应时间为 30 min。

② 芬顿反应池。容积为 83 m³,反应时间为 40 min,pH 值控制在 2.0 ~ 3.0,采用 ORP 指标灵活控制 H₂O₂ 投加量,Fe²⁺/H₂O₂ 值为 1 : 4。

2.2.2 A/O-MBR 工艺

① 好氧池。改为由曝气池和膜区两部分组成,曝气池共分为 4 格,其进水量的大小由位于好氧池布水渠的 4 个闸板阀调节。曝气池设计水力停留时间为 6 h,总容积为 1 500 m³,单格容积为 375 m³,单格尺寸为 7.5 m × 10 m × 5 m。曝气完成后,出水由过水孔流入 MBR 池。

② MBR 池。共有 4 格,顶部装有集水管,底部装有硝化液回流泵 2 台(1 用 1 备)。MBR 池设计水力停留时间为 6 h,总容积为 1 500 m³,单格容积为 375 m³,单格尺寸为 7.5 m × 10 m × 5 m。膜区

使用陶瓷平板超滤膜,膜片有效面积为 0.03 m^2 ,膜通量为 $35\sim 60\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,过滤方式为抽吸。

2.2.3 多介质过滤器+超滤装置+反渗透装置

此次设计废水回用率为60%,深度处理设计水量为 $150\text{ m}^3/\text{h}$ 。

① 5 000 mm 规格多介质过滤器(含气动阀门)共4台,单台处理水量为 $40\text{ m}^3/\text{h}$,正常滤速为 $11.5\text{ m}/\text{h}$ 。

② 超滤(UF)装置的膜元件材质为PVDF(聚偏二氟乙烯),可自动进行压缩空气吹扫反洗、化学加强反洗和化学清洗。膜组件为外压式。超滤总产水量为 $150\text{ m}^3/\text{h}$,共设4套机组。

③ 反渗透供水泵、保安过滤器、高压泵、反渗透装置均为一对一的串联设置。共设置4套出水为 $37.5\text{ m}^3/\text{h}$ 的反渗透装置,采用并联运行方式。

3 改造前后处理效果对比及分析

与改造前相比,改造后平均出水水质尤其是总镍、总铜、COD含量明显下降。具体数值见表2。

表2 改造前后进、出水水质对比

Tab.2 Comparison of influent and effluent quality before and after reconstruction $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	进水	改造前出水	改造后出水
总铬	150~200	0.55	0.30
六价铬	50~100	0.15	0.05
总镍	200~300	15	0.05
总铜	200~300	8	0.2
总锌	50~100	0.8	0.6
SS	150~300	36	10
COD	50~220	130	20
$\text{NH}_3\text{-N}$	10~60	35	5
TN	10~100	50	10
TP	1~10	1.0	0.5

4 改造前后经济分析对比

改造前运行总费用包括总药剂费($20.80\text{ 元}/\text{m}^3$)、人工费($0.18\text{ 元}/\text{m}^3$)、电费($0.50\text{ 元}/\text{m}^3$)、自来水费($0.31\text{ 元}/\text{m}^3$)等,改造后增加了膜工艺运行费($2.88\text{ 元}/\text{m}^3$)和回用水处理费,但改造后使用了较便宜的铁碳材料与双氧水来代替价格更高的DTCR重捕剂与絮凝剂,从而使得总药剂费降为 $7.64\text{ 元}/\text{m}^3$,改造后单位处理费降为 $11.15\text{ 元}/\text{m}^3$ 。

经计算,日处理费用与改造前相比减少了 $42\,560\text{ 元}/\text{d}$,并依此按 $300\text{ d}/\text{a}$ 的运行时间计算,运行费用可减少 $1\,276.8\text{ 万元}/\text{a}$ 。

5 结论

① 铁碳微电解耦合芬顿技术对铜、镍络合废水具有极强的破络效果,改造后出水总镍和总铜分别由原来的 $15,8\text{ mg}/\text{L}$ 降为 $0.05,0.20\text{ mg}/\text{L}$,低于《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表3规定限值。

② 增加的MBR池提高了COD、SS降解率和脱氮除磷效果,改造后出水SS、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP分别为 $10,20,5$ 和 $0.5\text{ mg}/\text{L}$,低于《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表3所规定限值和《湖北省汉江中下游流域污水综合排放标准》(DB 42/1318—2017)二者中的最严值。

参考文献:

- [1] 孙慧,郑兴灿,孙永利,等. 外加碳源对改良 A^2/O 工艺反硝化除磷的影响[J]. 中国给水排水,2010,26(13):82-85.
Sun Hui, Zheng Xingcan, Sun Yongli, et al. Effect of external carbon source on denitrifying phosphorus removal in modified A^2/O process [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(13): 82-85 (in Chinese).
- [2] 王法东,黄勇,高宏. 重金属对 A/O 生物脱氮系统的毒性影响[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版,2003,19(2):154-156.
Wang Fadong, Huang Yong, Gao Hong. Poison influence of heavy metal on A/O biology system [J]. Journal of Shenyang Arch. and Civ. Eng. Univ.: Natural Science, 2003, 19(2): 154-156 (in Chinese).



作者简介:许入义(1995—),女,四川达州人,硕士研究生,研究方向为水污染控制技术。

E-mail: m13855148713@163.com

收稿日期:2018-11-15