

电镀生产线废水处理与回用工程设计及应用

蔡庆庆¹, 张伟^{1,2}, 李美娟¹, 吴旭鹏¹, 沈红池¹, 张文艺¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州市新北区环境管理中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 针对电镀废水重金属离子危害严重、水质复杂且水量变化大、直接达标排放困难等问题,采用分质收集/预处理/集中达标处理(多介质过滤+精密过滤)/深度回用处理(反渗透+超滤)/纯水回用组合技术,设计并建造了140 m³/d污水处理工程,实现污水直接达标排放或回用。2年多的运行结果表明,其出水Cr⁶⁺、总铬、总银、总铜、总锌、总镍、SS、石油类、总氰化物均达到《电镀行业污染物排放标准》(GB 21900—2008)新建企业水污染物排放浓度限值要求,COD、NH₃-N、TP满足《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/1072—2007)中电镀工业标准。经测算,本工程运行总成本为38.23万元/a,除去回用收益,则年总运行成本仅为22.15万元(约5.27元/m³)。本工程将不同种类电镀废水的分质与混合处理有机结合,不仅投资少,运行费用低,而且可以实现回用,具有一定的应用示范和推广意义。

关键词: 电镀废水; 分质收集; 重金属离子; 回用

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)10-0104-05

Design and Operation of Treatment and Reuse Project of Wastewater from Electroplating Production Line

CAI Qing-qing¹, ZHANG Wei^{1,2}, LI Mei-juan¹, WU Xu-peng¹, SHEN Hong-chi¹, ZHANG Wen-yi¹

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Changzhou Xinbei District Environmental Management Center, Changzhou 213164, China)

Abstract: Electroplating wastewater was difficult to be treated due to hazardous heavy metals ions, complicated water quality and fluctuation of water flow. So it was difficult that the effluent of conventional treatment process meet drainage permeation standard. In this study, electroplating wastewater was successfully treated by the combination process of individual collection/pretreatment/concentrated treatment (multi-media filtration + precision filtration)/advanced treatment (reverse osmosis + ultrafiltration)/pure water reuse. The pilot plant with capacity of 140 m³/d was built and operated well for two years. All the effluent concentrations of Cr⁶⁺, total Cr, total Ag, total Cu, total Ni, SS, petroleum and cyanidein could meet the new enterprise water pollutant discharge concentration limit requirement in the *Discharge Standard for Pollutants from Electroplating Industry* (GB 21900 - 2008). Additionally, the effluent concentrations of COD, NH₃-N and TP all met the electroplating industry requirements of *Discharge Standard of Main Water Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant & Key Industries of Taihu Area*

基金项目: 江苏省和常州市科技支撑项目(BY2015027-03、BE2016653、WS201621)

(DB 32/1072 - 2007). This pilot plant would cost 0.382 million (RMB) every year and only cost 0.221 5 million (RMB) if the benefit from the wastewater reuse was taken into account. The proposed technology in this study combined individual collection and concentration treatment, not only had the advantages of low investment, low operating costs, but also could reuse effluent. It has certain project demonstration and promotion significance.

Key words: electroplating wastewater; collection in terms of water quality; heavy metal ions; reuse

金属表面处理及电镀、电子加工等企业在镀件清洗、设备冷却、表面镀膜等过程中会产生大量含有重金属离子及氰化物的电镀废水^[1~4],由于电镀废水中的重金属离子危害很大^[5~8],因此国家规定该类废水严禁直接排入城市污水处理厂,需单独处理,统一排放。

国内外关于重金属离子的去除有很多研究报道^[9~12],其中车淳山等^[13]通过732强酸性阳离子交换树脂去除铬酸盐钝化液中的锌离子,其饱和吸附量约为85.6 mg/g;崔杏雨等^[14]以粉煤灰合成Na-X沸石去除废水中的镍离子,去除率高达95%以上,且再生性能良好;董红星等^[15]研究了铁盐共沉淀泡沫分离法对水中铬离子的去除效果,实验结果表明:当水中的铬离子含量为8 mg/L时,对铬离子的去除率可达97.1%。

金属表面处理公司一般有多个电镀车间(或生产线),本工程主要承接常州某表面处理有限公司电镀生产线排放的含镍废水、含氰银废水、含铬废水及铝氧化废水、锌综合废水等,为实现废水回用或直接排放目的,本课题组通过现场考察,针对该公司电镀废水的水质、水量波动特点,提出“分质收集预处理→集中达标处理(多介质过滤+精密过滤)→深度回用处理(反渗透+超滤)→纯水回用”组合技术^[16,17],通过小试、工程设计、调试运行,最终形成一整套技术先进、工艺成熟、自动化程度高的电镀废水处理系统。该技术既解决了企业自行处理废水的能力限制问题,同时又能处理含有多种重金属离子的废水,还能实现贵金属的回收,降低了成本,提高了经济效益^[18,19]。

1 工程设计

1.1 设计水量、水质

常州某表面处理有限公司主要产生电镀含镍废水、含氰银废水、含铬废水及铝氧化废水、锌综合废水等。设计废水处理总量为140 m³/d,其中镀铬车

间废水为46.03 m³/d,镀锌车间废水为65.75 m³/d,镀银车间废水为9.2 m³/d,铝氧化废水为18 m³/d。

废水水质见表1。

表1 废水水质

Tab. 1 Wastewater quality

项目	镀铬废水	镀锌废水	镀银废水	铝氧化废水
pH值	6.6	6.01	5.42	—
COD/(mg·L ⁻¹)	95	30	125	400
SS/(mg·L ⁻¹)	28	34	6	300
石油类/(mg·L ⁻¹)	2.8	1.8	2.6	—
六价铬/(mg·L ⁻¹)	79.6	5.76	—	—
总铬/(mg·L ⁻¹)	176	6.64	—	—
锌/(mg·L ⁻¹)	—	77	—	—
镍/(mg·L ⁻¹)	—	—	16.5	—
银/(mg·L ⁻¹)	—	—	0.5	—
氰化物/(mg·L ⁻¹)	—	—	0.045	—
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	—	—	20	25
TP/(mg·L ⁻¹)	—	—	—	4

车间排放口六价铬、总铬、总银、总锌、总镍执行《电镀行业污染物排放标准》(GB 21900—2008)第一类污染物最高允许排放浓度,即总铬≤0.5 mg/L、Cr⁶⁺≤0.1 mg/L、总银≤0.3 mg/L、总锌≤1.5 mg/L、总镍≤0.1 mg/L。

总排口废水COD、NH₃-N、TP执行《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/1072—2007)中电镀工业标准,即COD≤80 mg/L、NH₃-N≤5 mg/L、TP≤0.5 mg/L。pH、SS、石油类、总氰化物执行《电镀行业污染物排放标准》(GB 21900—2008)新建企业水污染物排放浓度限值,即pH值为6~9、SS≤10 mg/L、总氰化物≤0.5 mg/L、石油类≤1 mg/L。

1.2 工艺流程

经现场考察,深入了解公司电镀废水产生现状,设计出一套可同时处理含镍废水、含氰银废水、含铬

锌废水、铝氧化废水以及生活污水的系统。

工艺流程如图1所示。

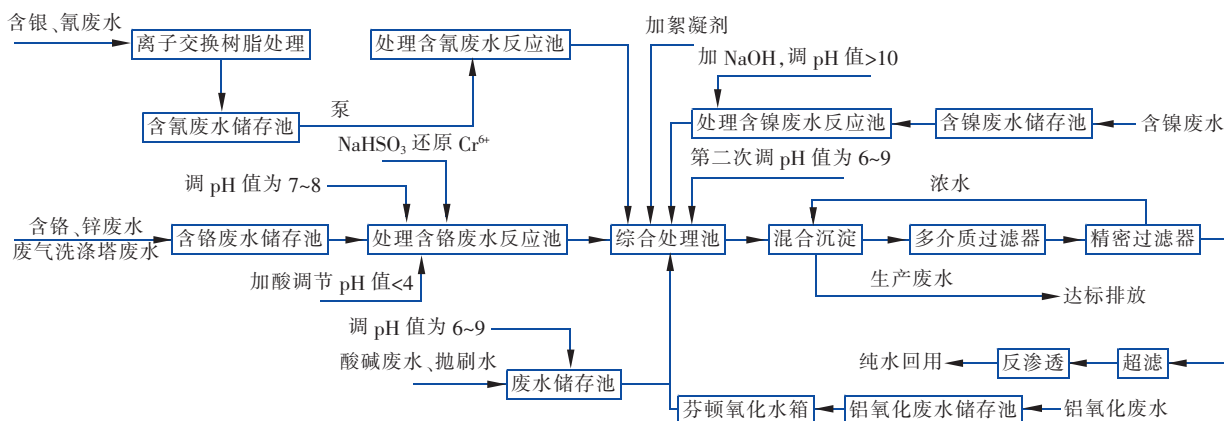


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

① 含氰废水的预处理

采用次氯酸钠(NaClO)氧化法,经氧化后氰化物最终变为无毒的 CO_2 和 N_2 。用这种方法处理含 CN^- 废水,其优点是氧化分解氰化物彻底,不产生污泥,工艺成熟,反应条件可完成自动控制。

② 含铬废水的预处理

镀铬废水流入含铬废水贮池,调节酸度后,采用亚硫酸氢钠使 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ,由于镀件为钢铁制品,含有一定量的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 。 Fe^{2+} 的存在会使 Cr^{3+} 生成的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀絮凝效果更好。经还原反应后的合格废水进入综合废水调节池。

③ 含镍废水的预处理

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 化学沉淀法是处理废水的基本方法之一,沉淀法处理含镍废水时所需要的pH值一般通过投加氢氧化钠控制。含镍废水的处理效果在很大程度上取决于沉淀的分离效率。快速投加沉淀剂形成的氢氧化镍呈胶状,难于沉淀和过滤,所以要投加絮凝剂和助凝剂加速沉淀。

④ 工艺废水反渗透回用

化学沉淀预处理系统出水进入多介质过滤器,去除其中的有机物、悬浮物和部分重金属离子后,再经过精密过滤器进一步去除悬浮物。精密过滤器出水进入超滤系统,经过超滤膜微米级的孔径过滤,彻底截留分子质量 $>20\,000\text{ u}$ 的有机物和悬浮物。经过超滤截留后,水中残余的只是重金属离子,再经过反渗透 0.1 nm 的错流过滤,将重金属离子截留。经过系统处理,出水可达到饮用水标准,大大高于工艺用水需求。整个系统由PLC控制,在运行过程中无

需值守。

2 主要构筑物及设计参数

2.1 废水收集池

设计废水收集池1座,用于储存和调节生产车间产生的废水,为方形池。废水收集池内设输送泵1台。含铬废水处理系统和锌综合废水处理系统的输送泵 $Q=11\text{ m}^3/\text{h}$, $H=180\text{ kPa}$,配套电机功率为 1.5 kW ;含氰废水处理系统、铜镍废水处理系统以及铝氧化废水处理系统的输送泵 $Q=3\text{ m}^3/\text{h}$, $H=110\text{ kPa}$,配套电机功率为 0.75 kW 。废水收集池内设液位控制系统1套。

2.2 预处理水箱

各处理系统预处理水箱及设计参数见表2。

表2 预处理水箱

Tab.2 Pretreatment tank

废水处理系统	水箱	处理量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	规格	水力停留 时间/min
铝氧化废水	芬顿氧化水箱	2	$\varnothing 1\,080\text{ mm} \times 1\,360\text{ mm}$ (3个)	60
含氰废水	破氰水箱	2	$\varnothing 1\,080\text{ mm} \times 1\,360\text{ mm}$ (5个)	120
含铬废水	铬还原水箱	10	$\varnothing 1\,580\text{ mm} \times 2\,080\text{ mm}$ (3个)	45

2.3 石英砂过滤器

选用1台石英砂过滤器,设计容量为 $20\text{ m}^3/\text{h}$ 。设备本体为碳钢衬胶制作,内部填充石英砂。设备规格: $\varnothing 1\,500\text{ mm} \times 2\,000\text{ mm}$,运行流速: 11 m/h ,处理水量: $20\text{ m}^3/\text{h}$,设计压力: 0.6 MPa ,试验压力: 0.75 MPa ,工作温度: $4\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$,水反洗强度: 14 L/

($\text{m}^2 \cdot \text{s}$),运行周期:1~12 h。

2.4 活性炭过滤器

选用 1 台活性炭过滤器,设计容量为 $20 \text{ m}^3/\text{h}$ 。设备本体为碳钢衬胶制作,内部填充活性炭。设备规格: $\varnothing 1\,500 \text{ mm} \times 2\,000 \text{ mm}$,运行流速:11 m/h,处理水量: $20 \text{ m}^3/\text{h}$,设计压力:0.6 MPa,试验压力:0.75 MPa,工作温度:4~50 $^{\circ}\text{C}$,水反洗强度:14 L/($\text{m}^2 \cdot \text{s}$),运行周期:1~12 h。

2.5 回调池

回调池设计处理量: $20 \text{ m}^3/\text{h}$;用于回调 pH 及去除水中的有机物。具体规格可依据实际场地而定,有效容积:15 m^3 ,水力停留时间:45 min,结构:混凝土防腐。

3 工程效果

本工程已投入运行 2 年,运行正常且效果稳定。根据常州环保部门检测,出水总铬为 0.05 mg/L,六价铬为 0.01 mg/L,总锌为 0.03 mg/L,总镍为 0.02 mg/L,总银为 0.01 mg/L,氰化物为 0.04 mg/L,达到了《电镀行业污染物排放标准》(GB 21900—2008)新建企业水污染物排放浓度限值^[9],具体进、出水浓度如表 3 所示。

表 3 实际进、出水浓度

Tab. 3 Actual influent and effluent quality

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	总铬	六价铬	总锌	总镍	总银	氰化物
进水	176	79.6	77	16.5	0.5	0.045
出水	0.05	0.01	0.03	0.02	0.01	0.04

4 工程技术经济分析

4.1 工程投资

该工程建设投资主要包括土建工程、设备安装及工程调试等,总费用约 100 万元。

4.2 运行成本

① 电费。2 台 1.5 kW 水泵,3 台 0.75 kW 水泵,1 台 5.5 kW 污泥泵,1 台 3.5 kW 压滤机,电价按 0.5 元/(kW·h),运行时间每年按 300 d、每天按 20 h 计,则每年设备运行总电费为 8.55 万元。

② 人工费用。定员 1 人,平均工资按 3 000 元/月计,每年总人工费用为 3.6 万元。

③ 药剂成本。药剂使用情况见表 4。由表 4 可知,处理每吨废水需药剂费用为 6.21 元。废水处理量为 $140 \text{ m}^3/\text{d}$,每年按 300 d 计算,则需药剂费用为 26.08 万元/a。

表 4 药剂使用

Tab. 4 Dosing agents

项 目	单价/ (元· kg^{-1})	消耗量/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	总价/ (元· m^{-3})
亚硫酸氢钠(97%)	1.90	0.45	0.855
液碱(30%)	0.80	0.54	0.432
PAM	11.00	0.099	1.089
盐酸	0.80	0.27	0.216
30% 双氧水	1.9	0.36	0.684
PAC	2	0.081	0.162
硫酸亚铁	0.4	1.44	0.576
AHD-1	7.5	0.18	1.350
AHD-2	3	0.09	0.270
石灰	0.4	1.44	0.576
合计	—	—	6.210

综上,每年总运行成本为 38.23 万元。

4.3 工程减排与收益

① 重金属减排

按年运行 300 d 计算,则总铬、六价铬、总锌、总镍、总银减排总量分别为 2 429.69、1 099.06、1 518.23、45.48、1.35 kg/a。

② COD 减排

电镀生产线废水 COD 为 95~400 mg/L,均值为 247.5 mg/L,平均处理量为 $140 \text{ m}^3/\text{d}$,经处理后出水 COD < 50 mg/L,则 COD 减排量将达到 1 000 kg/a。

③ 污水回用

常州地区工业用水价格为 5.47 元/ m^3 ,出水回用比例为 70%,一年按 300 d 计算,则回用水收益为 16.08 万元/a,而单位处理成本仅为 5.27 元/ m^3 。

5 结语

① 本工程针对常州某金属表面处理厂产生的含铬、锌、镍、银以及氰化物等多种成分的电镀废水,采用“分质收集预处理→集中达标处理(多介质过滤+精密过滤)→深度回用处理(反渗透+超滤)→纯水回用”组合技术,废水处理量为 $140 \text{ m}^3/\text{d}$,出水各项指标均达到《电镀行业污染物排放标准》(GB 21900—2008)新建企业水污染物排放浓度限值,实现了达标排放和污水回用。

② 本工程已投入运行 2 年,运行正常,效果稳定。经测算,本工程总投资约 100 万元,年总运行成本约 38.23 万元,除去污水回用收益,则年总运行成本仅为 22.15 万元,平均吨水处理成本为 5.27 元/

m³。这种将不同种类电镀废水的分质与混合处理有机结合的技术,不仅投资少,运行费用低,而且可以实现污水回用,具有一定的示范和推广意义。

参考文献:

- [1] 邱小香,朱海燕. 水体重金属的污染及其处理方法[J]. 湖南农业科学,2011,(14):34-35.
- [2] 郭鹏然,雷永乾,周巧丽,等. 电镀厂周边环境中重金属分布特征及人体健康暴露风险评价[J]. 环境科学,2015,(9):3447-3456.
- [3] John M,Heuss-Aßbichler S,Ullrich A,*et al.* Purification of heavy metal loaded wastewater from electroplating industry under synthesis of delafossite (ABO₂) by "Lt-delafossite process"[J]. Water Res,2016,100:98-104.
- [4] Eleni Vaiopoulou,Petros Gikas. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants:A review[J]. Water Res,2012,46:549-570.
- [5] 韩晓磊,杨忠华,李小蕊,等. 四种重金属离子对河川沙塘鳢早期发育的毒性影响[J]. 生态毒理学报,2011,6(3):234-240.
- [6] 刘爱明,杨柳. 大气重金属离子的来源分析和毒性效应[J]. 环境与健康杂志,2011,28(9):839-842.
- [7] 张青田,胡桂坤. 五种重金属离子对俄罗斯卤虫的联合毒性研究[J]. 天津科技大学学报,2010,25(2):26-29,44.
- [8] 吕敢堂,王志铮,邵国洱,等. 4种重金属离子对黑鲟幼鱼的急性毒性研究[J]. 浙江海洋学院学报:自然科学版,2010,29(3):206-210.
- [9] 邹森林. 电镀废水处理的研究进展[J]. 广东化工,2010,37(8):142-144.
- [10] Blanca Calderon, Andres Fullana. Heavy metal release due to aging effect during zero valent iron nanoparticles remediation[J]. Water Res,2015,83:1-9.
- [11] Akrama Mahmoud, Andrew F A Hoadley. An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater[J]. Water Res,2012,46:3364-3376.
- [12] Repo E,Warchol J K,Bhatnagar A,*et al.* Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water[J]. Water Res,2013,47:4812-4832.
- [13] 车淳山,黄清,孔纲,等. 用732强酸性阳离子交换树脂去除铬酸盐钝化液中的锌离子[J]. 电镀与涂饰,2014,33(16):694-697.
- [14] 崔杏雨,陈树伟,闫晓亮,等. 粉煤灰合成Na-X沸石去除废水中镍离子的研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(6):752-756.
- [15] 董红星,孙兆申,裴建,等. 铁盐共沉淀泡沫分离法去除水中铬离子[J]. 化工学报,2006,57(9):2116-2122.
- [16] 张彦海,周昊峰,刘君,等. 一体化设备在电镀废水处理中的工程应用[J]. 电镀与环保,2013,33(6):33-35.
- [17] 翟树民. 电镀废水处理案例分析[J]. 电镀与精饰,2012,34(1):45-46.
- [18] 刘启明,林锦美,黄锦山,等. 电镀废水分类化学处理法工程设计实例[J]. 工业水处理,2008,28(4):65-67.
- [19] 陈旭鹏,王玉俊. 化学分类法处理电镀废水的工程应用[J]. 广东化工,2011,38(1):160-161.



作者简介:蔡庆庆(1991-),男,江苏南通人,硕士研究生,主要从事工业废水处理方面研究。

E-mail:zwy@cczu.edu.cn

收稿日期:2016-09-12