

电镀园区含镍废水物化处理工程实例

吴玉华, 蒋梓煦, 杨清, 余华东, 魏俊
(浙江海拓环境技术有限公司, 浙江 杭州 310052)

摘要: 以某电镀废水集中处理工程为实例,介绍了含镍废水的处理技术、工艺、构筑物参数及运行效果。通过应用高级氧化破络技术、络合捕集技术以及管式微滤膜(TMF)分离技术,构建了电镀废水重金属稳定达标处理关键技术体系,实现了出水在含镍废水的单独监控池达到《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)的表3标准。该工艺技术体系能适应水量变化,运行稳定,处理效果好,自动化程度高,具有良好的环境效益、社会效益及经济效益。

关键词: 电镀废水; 含镍废水; 物化处理

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)22-0096-04

Case Study on the Physicochemical Treatment Process of Nickel Wastewater of an Electroplating Industry District

WU Yu-hua, JIANG Zi-xu, YANG Qing, YU Hua-dong, WEI Jun
(Zhejiang Hi-Tech Environmental Technology Co. Ltd., Hangzhou 310052, China)

Abstract: Taking an electroplating wastewater centralized treatment project as an example, the treatment technology, process, structure parameters and operation effect of nickel wastewater pretreatment were introduced. The key technology system for stable treatment of electroplating wastewater, including advanced oxidation technology, complex capture technology and tubular microfiltration membrane (TMF) separation process, made the effluent of nickel wastewater in the separate monitoring pool meet the standard of table three in *Emission Standard of Pollutants for Electroplating* (GB 21900-2008). The technology system could adapt to the changing amount of wastewater, and had stable operation, good treatment effect and high degree of automation. It had great environmental benefits, social benefits and economic benefits.

Key words: electroplating wastewater; nickel wastewater; physicochemical treatment

电镀工艺中镍的镀种类型较多,应用面广,而在电镀镍工艺中常加入各种络合物,镍始终处于络合态,有利于提高电镀效果。目前络合物种类以有机物为主,主要包括羧酸类、氨基醇类、氨基羧酸类、无机多磷酸类和有机磷酸类^[1],而络合物的存在给后续处理带来了较大的难度。目前,《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)表3标准要求含镍废水预处理出水监测点一类污染物 $\text{Ni}^{2+} \leq 0.1 \text{ mg/L}$,这对于成分复杂、络合复杂、水质波动大的电镀废水而

言,具有较大的挑战性。考虑项目投产后需长期稳定达标,在工程工艺设计阶段即需充分考虑工艺的达标保障性。以某电镀废水集中处理工程中含镍废水的处理工艺应用为例,介绍了基于高级氧化破络技术、络合捕集技术以及管式微滤膜(TMF)分离技术的重金属镍稳定达标关键技术的集成体系与示范应用。

1 工程概况

某电镀产业园总用地面积为 7.10 hm^2 ,包含 17

幢电镀厂房、3幢办公楼、1座仓库、配套1座园区集中式废水处理中心。

园区配套的电镀废水集中处理工程设计规模为 $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$,占地面积为 $5\,333\text{ m}^2$,设计运行时间为 20 h/d ,处理规模为 $250\text{ m}^3/\text{h}$ 。土建工程一次性建设实施,设备工程分两期实施,一期工程配置规模为 $2\,500\text{ m}^3/\text{d}$ ($125\text{ m}^3/\text{h}$)。根据进水水质将废水分成7股,分别进行处理。其中,含镍废水 $600\text{ m}^3/\text{d}$,一期实施规模 $300\text{ m}^3/\text{d}$,含镍废水的进水水质及其预处理出水排放标准如表1所示。

表1 含镍废水水质及排放标准

Tab.1 Nickel wastewater quality and discharge standard

项目	pH 值	总镍/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总铜/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总铬/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cr^{6+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
进水水质	1.7~6.5	380~1 080	5~63	1~333	0.01~8.50
排放标准	6~9*	≤ 0.1	$\leq 0.3^*$	≤ 0.5	≤ 0.1

注: *为废水总排放口排放标准。

由表1可知,对于电镀园区的废水,由于各企业管理水平参差不齐,监管点比较多,很难做到完全的清晰分流,含镍废水中仍带有 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 等污染物,这也给废水处理增加了难度,因而在处理工艺中需要考虑这类重金属的去除。

含镍废水经预处理工艺处理达标后,与其他6股废水一同排入后续处理设施,最终出水pH、重金属、总氰化物、COD等指标全部达到《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)的表3标准。

2 废水处理工艺

2.1 工艺流程

针对废水水质特点及设计排放标准,确定废水处理工艺流程(见图1)。

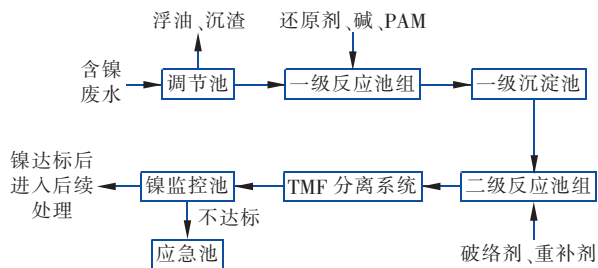


图1 含镍废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of nickel wastewater treatment process

2.2 工艺说明

将电镀园区中不同电镀车间的镀镍工序产生的

漂洗水集中收集,通过管道进入调节池,考虑到有部分 Cr^{6+} 混入,一级反应池组先进行 Cr^{6+} 还原,然后加碱和PAM絮凝反应,进入一级沉淀池,去除部分镍和全部的铜和铬,出水进入二级反应池组,通过加入高效的破络合药剂对镍的络合物进行氧化,消除强络合态的镍,同时加入高络合能力的重金属捕捉剂,确保镍能完全去除,然后进入TMF膜分离系统,通过膜分离悬浮态的重金属镍,实现固液分离,膜出水进入镍监控池,检测达标后进入后续处理系统,若不达标,则进入应急反应池,再返回含镍预处理系统进行处理。

2.3 主要应用技术

① 基于高级氧化破络的重金属稳定达标技术

电镀废水成分复杂,往往含有大量的重金属物质、有机助剂等。在电镀过程中,因为镀层质量控制的需要,重金属离子往往以络合物形式存在,从而在电镀过程中缓慢释放金属离子进行沉积,提升镀层质量;然而在废水排放和处理过程中,因为这样一些络合物的存在,使得镍的去除难度加大,单纯的化学沉淀法难以实现重金属的有效去除,因而如何破除络合物、实现金属离子的释放就成为重金属去除过程中的关键技术。高级氧化技术在应用过程中产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[2]或硫酸盐自由基^[3]具有强氧化作用,能有效氧化与镍结合的络合物或螯合物,将强络合态镍转化为弱络合态镍或离子态镍^[4],然后通过重补剂竞争络合或沉淀分离,达到去除镍的目的。本项目采用自主研发的破络合剂,针对电镀废水中存在的络合物具有普适性,能实现络合物的有效去除。

② 基于络合捕集的重金属稳定达标技术

电镀废水处理过程中,重金属离子主要通过与外加药剂(氢氧化钠、氢氧化钙、硫化钠等)形成氢氧化物、硫化物沉淀等形式,从废水中固液分离,最终转化为固态污染物,但是对于大部分重金属,其氢氧化物溶度积常数(K_{sp})比较大,使得其去除效果比较差,难以满足目前日益严格的出水排放要求。另外,电镀废水中常常含有一些络合剂,其稳定性高,简单加入氢氧化钠、氢氧化钙难以沉淀这部分络合态重金属离子。重金属捕集剂是一种与重金属离子强力整合的化工药剂,能在常温和很宽的pH值范围内,与废水中的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子进行化学反应,并在短时间内迅速生成不溶性、低含

水量、容易过滤去除的絮状沉淀,从而达到去除重金属离子的目的,确保废水达到排放标准^[5,6]。目前,根据现有电镀废水中络合物的种类,并结合高级氧化破络技术,自主合成的重补剂可实现镍的达标。

③ 基于TMF分离的重金属稳定达标技术

目前对于电镀废水以物化处理法为主,通常采用化学沉淀法,基本工艺组合为反应系统+分离系统。目前常见的固液分离方式有沉淀、气浮和膜分离,其中沉淀法具有通用性强、造价低、易管理等特点,应用广泛;气浮法则具有容易设备化、占地小、分离效率高等特点,在一些小规模电镀污泥处理工程中也得到应用。但是气浮法和沉淀法都具有一定的不稳定性,容易出现浮泥、跑泥等现象,造成出水水质波动,重金属超标风险大。膜分离法具有分离效果好、系统稳定等特点,尤其是能够确保出水SS浓度非常低;另外,在进行膜分离的同时,还能实现污泥的浓缩、污泥高效吸附等功能,进一步提升出水水质和后续污泥脱水设备的效率,因此在电镀废水处理中具有广阔的应用前景。本项目采用的管式微滤膜以多孔高分子材料作为分离介质,采用低压(0.07~0.7 MPa)运行膜过滤,用以分离液体中的高浓度悬浮固体;分离时采用错流过滤方式,固液混合物在压力作用下在膜表面错流流动;固体颗粒在错流状态下在固液混合物中不断浓缩,不断在膜表面堆积。TMF膜过滤系统具有显著的优点:可以绝对去除尺寸大于膜孔径的固体物,去除效果非常稳定;不需要投加絮凝剂等聚合物,节约药剂,降低污泥产量,提升污泥资源化利用价值;自动随时开/停机,自动化程度高;超微滤过滤精度高,不需要进后处理过滤器,可以直接和反渗透等中水回用设备联用。

3 主要建(构)筑物及设计参数

① 调节池

含镍废水调节池1座,规格为20 m×5.5 m×4 m(墙中线尺寸),总容积440 m³,有效水深3.5 m,有效容积385 m³。调节池进水端配置隔油沉砂池2座,规格为3 m×1.5 m×4 m(墙中线尺寸)。设备:提升泵2台(按一期规模配置, $Q=25.2$ m³/h, $H=130$ kPa, $N=1.5$ kW),液位开关1套,电磁流量计1套。带密封板格栅盖板若干。

② 一级反应池组

破络反应池组1座3格,规格为3.0 m×2.5 m

×4.8 m×3格(墙中线尺寸),总容积108 m³,有效水深4.5 m,有效容积101 m³,有效停留时间3.36 h。设pH计2套;反应搅拌机2套(电机功率2.2 kW,4极,转速60 r/min,桨叶直径950 mm×2层);絮凝搅拌机1套(电机功率0.75 kW,4极,转速20 r/min,桨叶直径1 400 mm×2层)。

③ 一级沉淀池

一级竖流式沉淀池1座,规格为6.0 m×5.0 m×4.8 m(墙中线尺寸),表面积30 m²,表面负荷1 m³/(m²·h),有效停留时间2 h。设备:中心桶1套(Ø600 mm×H3 250 mm,FRP材质),出水锯齿三角堰1套(非标定制),排泥系统1套。

④ 二级反应池组

二级反应池组1座3格,规格为3.0 m×2.5 m×4.8 m×3格(墙中线尺寸),总容积108 m³,有效水深4.0 m,有效容积90 m³,有效停留时间3.0 h。设备:pH计1套;反应搅拌机3套(电机功率2.2 kW,4极,转速60 r/min,桨叶直径950 mm×2层)。

⑤ TMF分离系统

TMF系统核心单元一期配置PVDF材质管式微滤膜10支,膜孔径0.1 μm,设计通量400 L/(m²·h),实际运行通量400 L/(m²·h)。配循环提升泵2台(按一期规模配置, $Q=70$ m³/h, $H=395$ kPa, $N=15$ kW),同时配置全自动清洗及药洗系统。

4 运行效果

电镀废水集中处理工程于2014年10月底建成,2015年1月30日完成工程竣工验收,同年3月受委托进入商业化运营管理生产,2017年配合整个产业园区完成“三同时”环保竣工验收。

2015年3月—2018年1月各处理工段出水水质如表2所示。

表2 各处理工艺段水质

Tab.2 Wastewater quality of each process unit

项目	pH值	总镍/ (mg·L ⁻¹)	总铜/ (mg·L ⁻¹)	总铬/ (mg·L ⁻¹)	Cr ⁶⁺ / (mg·L ⁻¹)
原水	1.7~6.5	380~1 080	5~63	1~333	0.010~8.500
镍监控池	10.3~11.7	0.020~0.096	0.044~0.274	0.034~0.187	0.010~0.026
排放标准	6~9	≤0.1	≤0.3	≤0.5	≤0.1

结果表明,出水始终保持镍≤0.1 mg/L,达到表3的标准要求,其他重金属指标也满足表3要求,说

明该系统对镍的去除效果好,而且能保证其他重金属达标。因此,该工艺能确保在混流情况下重金属镍达标,具有良好的工程应用价值。

5 经济指标分析

① 含镍系统部分工程造价

该工程含镍系统部分总投资约为505万元,其中土建费约188万元,设备材料费237万元,其他设计、安装、运输及调试等间接费用80万元。

② 含镍系统部分运行成本

单位废水的处理成本约为25~40元/m³,不计设备折旧维修费用,其中电费1~1.5元/m³、人工费0.8~1.2元/m³、药剂费合计23~35元/m³。

6 结论

电镀废水经高级氧化破络、络合捕集、TMF分离等重金属稳定达标处理关键技术体系的集成应用后,出水水质能够稳定达到电镀行业现行最高标准(即表3标准)。集成的技术体系应用能够适应园区电镀含镍废水水量、水质波动大,成分复杂等特点。经过3年的运营,处理效果稳定,自动化程度高,产泥率低,运行成本较低,具有一定的经济效益,出水总镍≤0.1 mg/L,环境和社会效益显著。

参考文献:

- [1] 石泰山. 电镀废水中的配位剂及其处理[J]. 电镀与涂饰,2015,34(8):462-465.
Shi Taishan. Complexing agents in electroplating wastewater and their treatments[J]. Electroplating & Finishing,2015,34(8):462-465(in Chinese).
- [2] 钟理,陈建军. 高级氧化处理有机污水技术进展[J]. 工业水处理,2002,22(1):1-4.
Zhong Li, Chen Jianjun. Technical progress in organic effluent water treatment by advanced oxidation processes[J]. Industrial Water Treatment,2002,22(1):1-4(in Chinese).
- [3] 王盼盼. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术深度处理电镀添加剂生产废水的研究[D]. 广州:广东工业大学,2016.

Wang Panpan. The Study of Sulfate-radical Based Advanced Oxidation Processes for Plating Additives Production Wastewater[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology,2016(in Chinese).

- [4] 江洪龙,俞马宏. Fenton-铁氧体法联合工艺处理络合电镀废水[J]. 电镀与涂饰,2013,32(4):43-47.
Jiang Honglong, Yu Mahong. Treatment of complexing electroplating wastewater by Fenton-ferrite combined process[J]. Electroplating & Finishing,2013,32(4):43-47(in Chinese).
- [5] 丁杰,王丽亚. 化学镀镍废水处理工程实例[J]. 宁波工程学院学报,2012,24(2):51-54.
Ding Jie, Wang Liya. Chemical nickel plating wastewater treatment engineering[J]. Journal of Ningbo University of Technology,2012,24(2):51-54(in Chinese).
- [6] 修莎,周勤,林冰. 重金属捕集剂的合成与应用研究[J]. 化学与生物工程,2009,26(3):62-64.
Xiu Sha, Zhou Qin, Lin Bing. Synthesis and application of a heavy metal capturing agent[J]. Chemistry & Bioengineering,2009,26(3):62-64(in Chinese).



作者简介:吴玉华(1984-),女,浙江丽水人,大学本科,工程师,主要从事废水处理(尤其是重金属废水处理)工程设计、工程施工管理等工作。

E-mail:heartwyh@126.com

收稿日期:2018-03-15