

化学法处理混合电镀废水及药剂选择

彭昌盛¹⁾ 谷庆宝²⁾ 孟洪¹⁾ 卢寿慈¹⁾

1) 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083 2) 中国环境科学研究院, 北京 100012

摘要 通过热力学分析、理论计算和实验, 确定在碱性条件下用 NaClO 作氧化剂, Na_2S 和 FeSO_4 作还原剂处理混合电镀废水的工艺流程, 并通过计算和实验确定了 Na_2S 与 FeSO_4 的最佳药剂比: Na_2S 为 80%~90%, FeSO_4 为 10%~20%。 $\text{Na}_2\text{S}+\text{FeSO}_4$ 比单独使用 FeSO_4 少产生 60%~70% 的污泥。该工艺在实际工程运行过程中效果良好。

关键词 混合电镀废水; 化学法; 碱性

分类号 X 703.1

电镀废水一般包括含氰废水、含铬废水、重金属废水及酸碱废水。目前电镀废水的处理方法主要有化学沉淀、电解、离子交换、膜处理等, 其中化学法应用最多, 而且随着 pH-ORP 自动控制仪的使用, 化学法处理电镀废水还有逐渐增加的趋势^[1-3]。

通常含氰、含铬及重金属废水应分别进行处理, 处理后的出水再混合后达标排放^[4,5]。然而目前我国电镀企业, 特别是一些中小电镀企业电镀废水大多混合排放, 废水中既含有 CN^- 离子、 Cr^{6+} 离子, 又含有 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等重金属离子。对于这种成分复杂的混合电镀废水, 分别处理工艺已无法适应, 寻找一种经济有效的治理工艺显得尤为重要。

1 工艺流程的选择

废水中的 CN^- 离子, 一般采用碱性氯化法将 CN^- 氧化分解为 CO_2 和 N_2 ; Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等重金属离子采用氢氧化物沉淀或硫化物沉淀予以去除; 但 Cr^{6+} 是个例外, 因 Cr^{6+} 既不生成氢氧化物沉淀也不生成硫化物沉淀, 所以首先必须将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} , 然后在碱性条件下使其生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。对混合电镀废水中, CN^- 离子和 Cr^{6+} 离子的去除最为关键, 因为 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等重金属离子能够生成溶度积很小的氢氧化物或硫化物沉淀, 在除氰和除铬过程中就可以被附带去除。因

此选择工艺流程需要重点考虑 CN^- 和 Cr^{6+} 离子的去除。这样就有先破氰后除铬, 或先除铬后破氰两种工艺的选择。

废水中的 CN^- 离子在酸性条件下有生成 HCN 气体的危险, 所以无论是先破氰后除铬, 还是先除铬后破氰, 整个处理过程都必须在碱性介质中进行。另外废水中 CN^- 离子能与 Cr^{6+} 及其他重金属离子产生络合作用, 从而影响 Cr^{6+} 的还原和去除。在其他条件相同情况下, 实验比较了废水中 CN^- 离子对 Cr^{6+} 去除效果的影响见表 1。

表 1 废水中 CN^- 离子对 Cr^{6+} 去除效果的影响
Table 1 CN^- effect on Cr^{6+} -removing efficiency

原水/pH	原水氰含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	原水铬含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	加药量 $\text{Fe}_2 : \text{Cr}^{6+}$	出水铬含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
≈ 7.0	30.7	18.8	1 : 4	1.736
≈ 7.0	0.0	18.8	1 : 4	0.414

从表 1 的实验结果看, 若采用先除铬后破氰工艺流程, 则因废水中 CN^- 离子对 Cr^{6+} 去除效果的影响, 出水很难达标, 因此应采用先破氰后除铬的工艺流程, 如图 1。

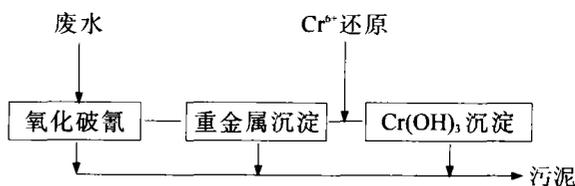


图 1 混合电镀废水工艺流程

Fig.1 Process of mixed electroplating wastewater treatment

2 药剂选择

药剂的选择主要依据以下原则,即药剂消耗少,来源广泛,处理过程中产生的污泥少,处理后出水外排不会对环境造成二次污染.

2.1 氧化破氰药剂

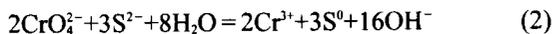
氧化破氰所用的药剂主要有次氯酸钠、次氯酸钙、液氯、臭氧等,其中使用最多的是次氯酸钠和次氯酸钙.但次氯酸钙在氧化破氰过程中会生成大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 沉淀,给后续污泥处置造成压力,故用次氯酸钠作为氧化破氰药剂.

2.2 Cr^{6+} 还原剂

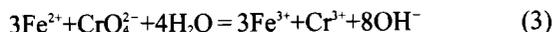
常用的 Cr^{6+} 还原剂有硫酸亚铁、硫代硫酸钠、焦亚硫酸钠、二氧化硫、硫化钠等.总体来说,这些还原剂可以分为三大类,即 SO_3^{2-} 类还原剂、 S^{2-} 类还原剂、 Fe^{2+} 盐类还原剂.虽然这些还原剂都能使出水合格,但氧化还原机理却不相同,而且它们所产生的污泥量相差很大.三类药剂在碱性溶液中与 Cr^{6+} 的氧化还原方程分别如下式所示^[6,7]:



标准电势 $E^0 = -1.05 \text{ V}$;



标准电势 $E^0 = 0.36 \text{ V}$;



标准电势 $E^0 = 0.43 \text{ V}$.

通过标准电极电位的比较可知, SO_3^{2-} 类还原剂在碱性条件下不能将 Cr^{6+} 还原,而 S^{2-} 类和 Fe^{2+} 盐类还原剂在碱性条件下能将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} .



由式(4)和(5)可知,用 S^{2-} 类或 Fe^{2+} 盐类作还原剂所产生的污泥量相差甚远,用 S^{2-} 还原剂每还原 1 mol Cr^{6+} 仅产生 1 mol $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,而用 Fe^{2+} 盐类还原剂则要产生 1 mol $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 3 mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀.理论上,用 Fe^{2+} 盐或硫化物还原 Cr^{6+} 所产生的污泥量如表 2 所示.

表 2 Na_2S 或 FeSO_4 每还原 1 mol Cr^{6+} 的药耗及污泥量
Table 2 Quantities of dose and sludge for 1 mol Cr^{6+}

还原剂	药耗/g	污泥量/g	污泥质量 : Cr^{6+} 质量
Na_2S	117	103	2 : 1
FeSO_4	456	412	8 : 1

表 2 中的数据表明,若用 Na_2S 作还原剂,则无论从药耗还是污泥量都较 FeSO_4 好,而且 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等重金属的硫化物溶度积要比其氢氧化物小很多,因此对重金属离子的去除也会更彻底.但如果全部用硫化物来代替 Fe^{2+} 盐还原 Cr^{6+} ,又会出现一些问题:首先 Na_2S 本身是弱酸性的,在反应过程中很容易产生 H_2S 气体溢出;另外 Na_2S 与重金属离子的反应速度很快,形成的絮团很小,沉降缓慢,需要加入絮凝剂加速其沉降.通过分析,选用 Na_2S 和 FeSO_4 共同作为 Cr^{6+} 的还原剂.首先加入 Na_2S 以去除重金属离子,同时还原 Cr^{6+} ;然后加入 FeSO_4 ,进一步还原剩下的 Cr^{6+} , Fe^{2+} 被氧化后生成的 Fe^{3+} 具有絮凝作用,可以加速 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的沉淀.通过实验确定 Na_2S 和 FeSO_4 的最佳药量比,结果见表 3.

表 3 Na_2S 和 FeSO_4 的不同配比与生成污泥量的关系

Table 3 Relation between sludge mass and the ratio of Na_2S to FeSO_4

$\text{Na}_2\text{S} / \text{FeSO}_4$ (摩尔质量比)	100/0	90/10	80/20	50/50	40/60	20/80	0/100
污泥和 Cr^{6+} 的质量比(理论)	2.9	3.4	3.9	5.5	6.0	7.0	8.1
污泥和 Cr^{6+} 的质量比(实验)	2.0	2.7	3.2	5.1	5.9	7.2	8.5

表 3 中实验数据在 FeSO_4 的比例较低时小于理论数据的原因在于沉淀不完全,而在 FeSO_4 的比例较高时大于理论数据是因为结晶水和杂质共沉淀的缘故,但两者之间的差别并不大.由表 3 确定 Na_2S 占还原剂用量 80%~90%, FeSO_4 占还原剂用量 10%~20%,这样可使电镀污泥量减少 60%~70%.

2.3 工业实践

山西某齿轮厂电镀车间现有电镀生产线四条,分别为镀铬、镀氰锡铜、镀镍和镀锌生产线,其中镀镍生产线未生产.电镀废水在车间混合后

排出,因此排放的废水中既含有 CN^- 离子,又含 Cr^{6+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 等重金属离子.在理论分析和实验研究的基础上,设计建立了日处理量 50 m^3 的电镀废水处理站,工艺流程如图 1 所示.图 2 分别显示了 3 d 的废水处理结果.

实际运行结果表明,尽管混合电镀废水的水质波动较大,但处理后的水质均能够达标排放, pH 稳定在 7 左右,由此可见该工艺流程对水质的波动有很强的适应性.目前该工程运行良好,并已通过环保局验收合格,社会、经济和环境效益明显.

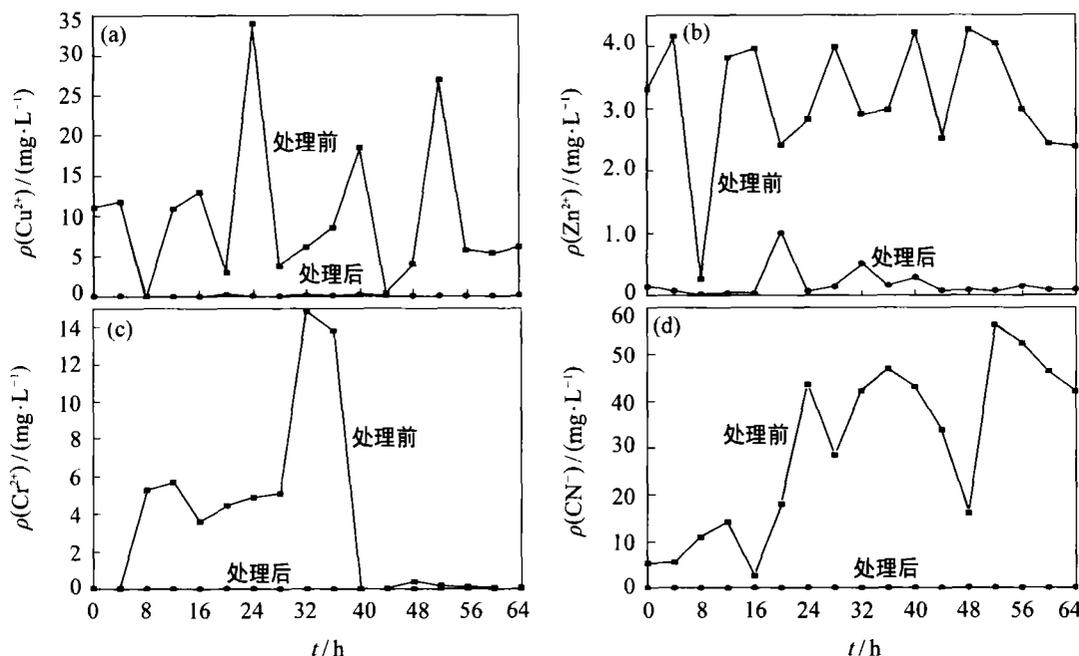


图2 进出水中离子浓度随时间的变化

Fig 2 Variation of ion concentration with time

3 结论

(1) 热力学分析证明, 采用 Na_2S 和 FeSO_4 作还原剂在碱性条件下处理混合电镀废水在理论上是完全可行的。

(2) 计算和实验结果表明, 用 $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$ 混合还原剂比单独使用 FeSO_4 少产生 60%~70% 的污泥量。

(3) 在碱性条件下用 Na_2S 和 FeSO_4 作还原剂处理混合电镀废水, 可以省去传统化学沉淀法调碱—调酸—调碱的问题, 实现一步还原—沉淀处理, 既节省了酸碱药剂, 又简化了流程。

(4) 该处理方法在实际工程中运行良好, 出水全部达标。

参考文献

- 1 陈经明. 电镀废水治理新工艺的研究[J]. 工业水处理, 1995(5): 6
- 2 陈定奎. 国内电镀废水治理技术发展概况[J]. 机械给排水, 1997(2): 7
- 3 周汝全. 电镀废水处理技术工艺的运用[J]. 重庆环境科学, 1991(3): 24
- 4 彭昌盛, 孟洪, 张景来, 等. 碱性条件下化学法处理混合电镀废水[J]. 电镀与涂饰, 2001(4): 51
- 5 刘俊. 化学法处理含铬含锌废水[J]. 电镀与精饰, 1998(5): 37
- 6 胡如南, 张立茗. 我国电镀工艺环保现状及其发展建议[J]. 材料保护, 2000(1): 46
- 7 Ku Young, Jung In-Liang. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide [J]. Wat Res. 2001, 35(1): 135

Choice of Technological Process and Chemical Medicine for the Disposal of Mixed Electroplating Wastewater by Chemical Methods

PENG Changsheng¹⁾, GU Qingbao²⁾, MENG Hong¹⁾, LU Shouci¹⁾

1) Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

ABSTRACT A technological process for the disposal of mixed electroplating wastewater under the alkaline condition was chosen by thermodynamic analysis, theoretical calculations, and experiment investigations. In this process, NaClO was chosen as oxidant, Na_2S and FeSO_4 as reducers. The optimal ratio of Na_2S and FeSO_4 was determined as Na_2S 80%–90%, FeSO_4 10%–20%. Using Na_2S and FeSO_4 as oxidants can reduce the sludge quantity by 60%–70% comparing with using FeSO_4 only. A real project by this technology has already obtained good results.

KEY WORDS mixed electroplating wastewater; chemical method; alkaline