

# 化学法处理混合电镀废水及药剂选择

彭昌盛<sup>1)</sup> 谷庆宝<sup>2)</sup> 孟洪<sup>1)</sup> 卢寿慈<sup>1)</sup>

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<sub>2</sub>S 和 FeSO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>S 与 FeSO<sub>4</sub> 的最佳药剂比: Na<sub>2</sub>S 为 80%~90%, FeSO<sub>4</sub> 为 10%~20%, Na<sub>2</sub>S+FeSO<sub>4</sub> 比单独使用 FeSO<sub>4</sub> 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<sup>[1-3]</sup>。

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<sup>[4,5]</sup>。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<sup>-</sup> 离子、Cr<sup>6+</sup> 离子, 又含有 Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 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<sup>-</sup> 离子, 一般采用碱性氯化法将 CN<sup>-</sup> 氧化分解为 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>; Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 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<sup>6+</sup> 是个例外, 因 Cr<sup>6+</sup> 既不能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<sup>6+</sup> 还原为 Cr<sup>3+</sup>, 然后在碱性条件下使其生成 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀。对混合电镀废水中, CN<sup>-</sup> 离子和 Cr<sup>6+</sup> 离子的去除最为关键, 因为 Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 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<sup>-</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 离子能与 Cr<sup>6+</sup> 及其他重金属离子产生络合作用, 从而影响 Cr<sup>6+</sup> 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<sup>-</sup> 离子对 Cr<sup>6+</sup> 去除效果的影响见表 1。

表 1 废水中 CN<sup>-</sup> 离子对 Cr<sup>6+</sup> 去除效果的影响

Table 1 CN<sup>-</sup> effect on Cr<sup>6+</sup>-removing efficiency

原水/pH	原水氰含量/mg·L <sup>-1</sup>	原水铬含量/mg·L <sup>-1</sup>	加药量 Fe <sub>2</sub> :Cr <sup>6+</sup>	出水铬含量/mg·L <sup>-1</sup>
≈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<sup>-</sup> 离子对 Cr<sup>6+</sup> 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。

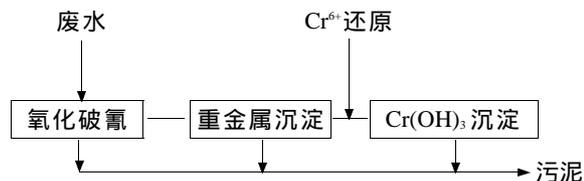


图 1 混合电镀废水工艺流程

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  $\text{CaSO}_4$  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 $\text{Cr}^{6+}$ 还原剂

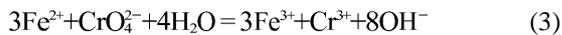
常用的  $\text{Cr}^{6+}$  还原剂有硫酸亚铁、硫代硫酸钠、焦亚硫酸钠、二氧化硫、硫化钠等。总体来说,这些还原剂可以分为三大类,即  $\text{SO}_3^{2-}$  类还原剂、 $\text{S}^{2-}$  类还原剂、 $\text{Fe}^{2+}$  盐类还原剂。虽然这些还原剂都能使出水合格,但氧化还原机理却不相同,而且它们所产生的污泥量相差很大。三类药剂在碱性溶液中与  $\text{Cr}^{6+}$  的氧化还原方程分别如下式所示<sup>[6,7]</sup>:



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,  $\text{SO}_3^{2-}$  类还原剂在碱性条件下不能将  $\text{Cr}^{6+}$  还原,而  $\text{S}^{2-}$  类和  $\text{Fe}^{2+}$  盐类还原剂在碱性条件下能将  $\text{Cr}^{6+}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$ 。

表 3  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{FeSO}_4$  的不同配比与生成污泥量的关系

Table 3 Relation between sludge mass and the ratio of  $\text{Na}_2\text{S}$  to  $\text{FeSO}_4$

$\text{Na}_2\text{S}/\text{FeSO}_4$ (摩尔质量比)	100/0	90/10	80/20	50/50	40/60	20/80	0/100
污泥和 $\text{Cr}^{6+}$ 的质量比(理论)	2.9	3.4	3.9	5.5	6.0	7.0	8.1
污泥和 $\text{Cr}^{6+}$ 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  $\text{FeSO}_4$  的比例较低时小于理论数据的原因在于沉淀不完全,而在  $\text{FeSO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{S}$  占还原剂用量 80%~90%,  $\text{FeSO}_4$  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



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

表 2  $\text{Na}_2\text{S}$  或  $\text{FeSO}_4$  每还原 1 mol  $\text{Cr}^{6+}$  的药耗及污泥量

Table 2 Quantities of dose and sludge for 1 mol  $\text{Cr}^{6+}$

还原剂	药耗/g	污泥量/g	污泥质量 : $\text{Cr}^{6+}$ 质量
$\text{Na}_2\text{S}$	117	103	2 : 1
$\text{FeSO}_4$	456	412	8 : 1

表 2 中的数据表明,若用  $\text{Na}_2\text{S}$  作还原剂,则无论从药耗还是污泥量都较  $\text{FeSO}_4$  好,而且  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  盐还原  $\text{Cr}^{6+}$ , 又会出现一些问题:首先  $\text{Na}_2\text{S}$  本身是弱酸性的,在反应过程中很容易产生  $\text{H}_2\text{S}$  气体溢出;另外  $\text{Na}_2\text{S}$  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  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{FeSO}_4$  共同作为  $\text{Cr}^{6+}$  的还原剂。首先加入  $\text{Na}_2\text{S}$  以去除重金属离子,同时还还原  $\text{Cr}^{6+}$ ; 然后加入  $\text{FeSO}_4$ , 进一步还原剩下的  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化后生成的  $\text{Fe}^{3+}$  具有絮凝作用,可以加速  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的沉淀。通过实验确定  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{FeSO}_4$  的最佳药量比,结果见表 3。

排出,因此排放的废水中既含有  $\text{CN}^-$  离子,又含  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  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  $50 \text{ m}^3$  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。

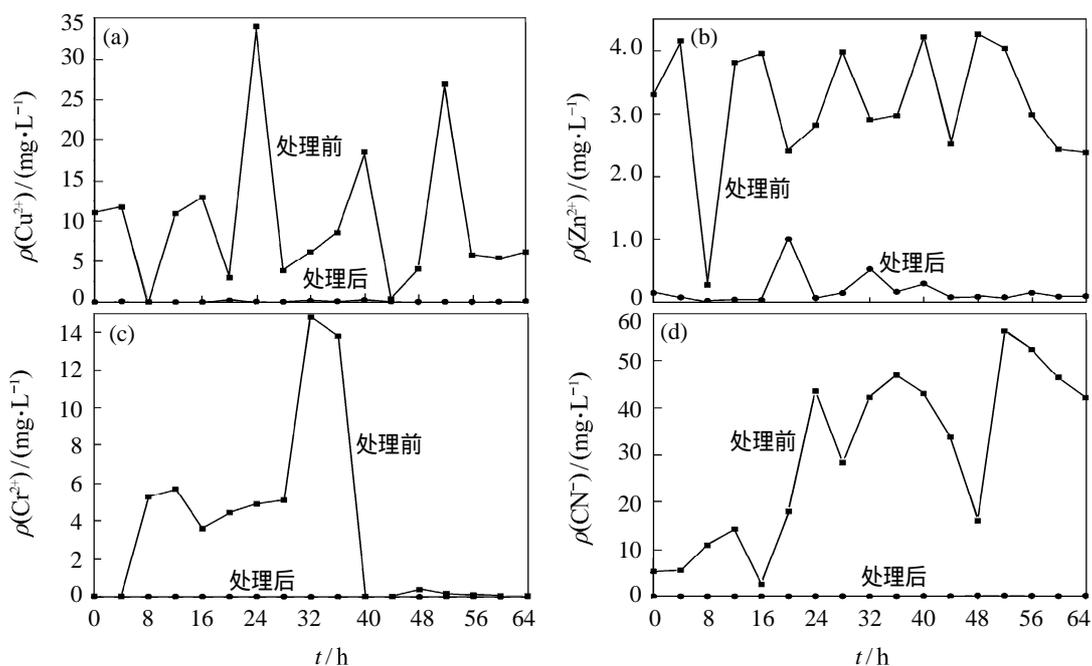


图2 进出水中离子浓度随时间的变化

Fig 2 Variation of ion concentration with time

### 3 结论

(1)热力学分析证明,采用 $\text{Na}_2\text{S}$ 和 $\text{FeSO}_4$ 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 $\text{FeSO}_4$ 少产生60%~70%的污泥量。

(3)在碱性条件下用 $\text{Na}_2\text{S}$ 和 $\text{FeSO}_4$ 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 Changsheng<sup>1)</sup>, GU Qingbao<sup>2)</sup>, MENG Hong<sup>1)</sup>, LU Shouci<sup>1)</sup>

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,  $\text{NaClO}$  was chosen as oxidant,  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{FeSO}_4$  as reducers. The optimal ratio of  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{FeSO}_4$  was determined as  $\text{Na}_2\text{S}$  80%—90%,  $\text{FeSO}_4$  10%—20%. Using  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{FeSO}_4$  as oxidants can reduce the sludge quantity by 60%—70% comparing with using  $\text{FeSO}_4$  only. A real project by this technology has already obtained good results.

**KEY WORDS** mixed electroplating wastewater; chemical method; alkaline