

浸锌废水中氰化物和络合镍的处理研究与应用

杨小勇¹, 薛笋静¹, 崔兵¹, 张玮²

(1. 煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 浙江 杭州 311201;
2. 上海环境工程设计研究院有限公司, 上海 200071)

摘要: 电镀在表面前处理过程中产生一股浸锌废水, 该浸锌废水中含有氰化物和高浓度的络合镍, 采用常规的碱性氯化法难以使氰化物和镍达标; 本文采用双氧水辅以硫酸铜为催化剂对某灯头电镀厂产生的浸锌废水进行处理研究。

关键词: 浸锌废水; 氰化物; 络合镍; 双氧水

中图分类号: X75

文献标识码: A

文章编号: 1006-8719(2012)-03-0025-03

STUDY AND APPLICATION OF CYANIDE AND NICKEL IN DIP GALVANIZED WASTEWATER

YANG Xiao-yong¹, XUE Suen-jin¹, CUI Bing¹, ZHANG Wei²

(1. Hangzhou Environmental Protection Research Institute, CCRI, Hangzhou 311201, China;
2. Environmental Engineering Research Institute of Shanghai, Shanghai 200071, China)

Abstract: An dip zinc wastewater generated in the electroplating process of the surface, the dip zinc wastewater containing cyanide and high concentrations of complexing nickel, and conventional alkaline chlorination is difficult to make cyanide and nickel standards; using hydrogen peroxide auxiliary copper sulfate as a catalyst to dip zinc electroplating factory of a lamp waste water processing.

Keywords: Dip galvanized wastewater; Cyanide; Complexation of nickel; Hydrogen peroxide

浸锌工艺是用于铝及铝合金件电镀或化学镀最为成熟可靠的前处理工艺, 浸锌可在铝及铝合金件表面形成一层丰富而均匀的锌保护层, 提高镀层的结合能力、耐腐蚀性能, 大大提高铝及铝合金工件化学镀镍的成品率。工件除油、碱蚀、用50%硝酸浸泡除挂灰、彻底清洗干净后放入铝件浸锌液中浸泡3~10秒后, 取出后清洗干净即可直接放入化学镀镍液中。工艺流程: 除油→清洗→碱蚀→清洗→酸洗→清洗→浸锌→清洗→化学镀→脱水烘干→成品检查包装。在浸锌清洗后产生一股浸锌废水, 废水中常含有氰化物、重金属镍、锌、铜等多种有害物质, 其中氰化物为剧毒物质, 能在

生物体内产生氰化氢, 引起细胞呼吸困难导致生物体窒息死亡。长期大量排放低浓度的含氰废水可造成大面积的地下水污染, 严重污染供水水源和人类生活环境。因此, 浸锌废水必须先经处理后方可进入下水道或河流。

浸锌废水作为一种含镍、含氰的电镀废水, 处理方法有碱性氯化法和双氧水法, 目前对含氰电镀废水的处理, 大多采用碱性氯化法, 碱性氯化法是我国电镀行业运用较为常规广泛的一种方法; 而处理该厂含络合镍的浸锌含氰废水用常规的碱性氯化法来处理则难以达标出水。

1 项目概况

浙江某年产16亿只绿色节能灯头制造有限

公司,所排放的废水主要为电镀废水,其中有一类废水为产品电镀过程中产生的浸锌废水。废水水量 350 t/d,该水污染物成分复杂、浓度高。

该废水由于业主单位在设计前期提供的水质存在较大的差别,调试前期按原设计工艺进行运行时,出现废水运行不达标的情况;针对该废水浓度高等特性,进行大量实验研究,在原有构筑物的基础上对工艺进行整改,出水顺利达标排放。废水排放执行《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中的一级标准要求,详见表 1。

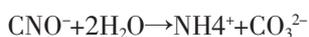
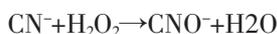
表 1 《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中的一级标准

指标	pH 值	氰化物 (mg/L)	石油类 (mg/L)	锌 (mg/L)	铜 (mg/L)	镍 (mg/L)
执行标准	6~9	0.5	10	2	0.5	1.0

2 处理过程及工艺分析

2.1 双氧水法主要反应原理

过氧化氢首先是把氰根氧化为氰酸根,然后氰酸根再水解成碳酸铵,其反应式为:



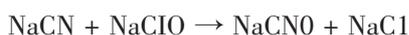
该反应十分迅速。 H_2O_2 与氰反应后不产生任

何有害有毒产物。

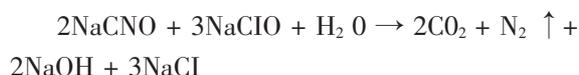
2.2 碱性氯化法主要反应原理

碱性氯化法分为两步反应:

第一步:不完全氧化将氰氧化成氰酸盐,在 $\text{PH}=10\sim 11$ 的条件下,反应速度较快,反应时间大约 $10\sim 15\text{min}$ 。其反应方程式为:



第二步:将氰酸盐进一步氧化为 N_2 、 CO_2 ,在 $\text{PH}=8\sim 8.5$ 时,氰酸根的完全氧化最有效,反应时间约 $30\sim 40\text{min}$ 。其反应方程式为:



3 工艺流程、主要构筑物及设备

3.1 工艺流程

设计采用碱性氯化法,车间废水自流至调节池,通过泵提升至 Ph 调整池,控制 $\text{Ph}=11$,水流至一级破氰池投加次氯酸钠控制 ORP 为 350mv ;经一级破氰后水流到 Ph 回调池控制 $\text{Ph}=8$,二次破氰池中控制 ORP 为 650mv ,经破氰后水通过 PAC 混凝池和 PAM 混凝池后进入沉淀池进行泥水分离。工艺流程详见图 1。



图 1 废水处理工艺流程图

表 2 主要构筑物

名称	基本尺寸 (m×m×m)	数量(只)	备注
调节池	8.0×9.0×3.6	1	地下钢砼
反应池	2.0×2.0×4	5	地下钢砼
沉淀池	6×5.0×5.8	1	地下钢砼

3.2 主要构筑物尺寸

各主要构筑物尺寸见表 2

4 工程调试运行

该工于 2008 年 12 月安装完成进入工程调试阶段,浸锌漂洗出水通过专用管道流入废水处理站浸锌废水调节池,用泵将其送至混合反应池,原水 Ph 约 11 左右所以无须调节 Ph ,同时加次氯酸钠破氰,混合反应池中有黑色沉淀物生成,在实际运行过程中发现该 ORP 电位没有变化,且电位值基本处于 10mv 左右。继续向混合反应池中加次

氯酸钠, ORP 值却没有明显的改变,沉淀池出水不清澈,从沉淀池中取样分析,氰化物的质量浓度达到国标的排放要求,但镍离子浓度为 12.5mg/l ,超出国家标准 12 倍左右,且次氯酸钠用量远远超出常规用量 5 倍。根据有关资料^[1],在碱性条件下,二价镍能被氯、溴或次氯酸盐氧化成黑色紧密的 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 沉淀。

经过实验分析研究,该浸锌废水与常规含氰废水存在较大区别:一、浸锌废水 $\text{Ph}=13$,常规含氰废水没这么高;二、镍含量浓度极高约为 250mg/l ,且以强络合物形态存在。上述破氰反应中,向混合反应池中加入次氯酸钠后,是次氯酸钠将氢氧化镍氧化成了氢氧化高镍。由于氢氧化高镍沉淀的生成速度则十分迅速,而破氰反应速度较慢^[2]。因此,如果用碱性氯化法处理浸锌废水中的氰化物,次氯酸钠首先将二价镍氧化成三价镍而

生成氢氧化高镍沉淀,然后,次氯酸钠才能与氰发生反应。镍以络合态形式存在,且该络合物极其稳定,采用次氯酸钠氧化无法破坏络合链,镍无法游离出来。浸锌废水中镍浓度较高,约为 250 mg/L,氰化物的质量浓度则较低,约为 66 mg/L,由此可见,如果用次氯酸钠破氰,次氯酸钠的利用率很低,药剂浪费严重且处理不达标,采用此方法运行运行成本高,可行性小。



图 2 废水整改处理工艺流程图

筑全原有利用,增加 CuSO_4 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 两套加药系统,Ph 调整池加碱加药系统换为加酸加药系统,破氰池加次氯酸钠系统换为加 H_2O_2 系统;二级破氰池换为还原池投加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 。

5.2 整改工艺运行控制参数

原水进入浸锌废水调节池后通过泵提升到 Ph 调整池,控制 $\text{Ph}=10.5\sim 11.0$,破氰池中通过 ORP 控制 H_2O_2 投加,ORP 控制在 $110\sim 130\text{mv}$ 之间,硫酸铜做为催化载体控制量 80 mg/l ,Ph 回调池中控制 $\text{Ph}=9.0\sim 9.5$,还原池中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 投加量以保证沉淀池不翻泥为宜。

5.3 整改工艺运行结果

工艺于 2011 年 1 月中旬整改完毕,2 月底进行工艺调试完毕,在调试过程中曾一度出现沉淀池翻泥严重现象,主要是前期 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 投加量控制不稳定,双氧水投加量过多导致,后经过多次分时分段运行取水化验分析,通过调整自动化仪表控制参数,保证破氰完全的前提下降低双氧水的投加量。由于工厂废气排放处理设施生产后才上的,导致整体监测验收拖延比较长时间,废水工程经浙江省某市环境监测站对该公司污水处理站进行了为期 2 天的连续监测,监测结果如表 3 所示。结果表明,处理出水优于设计要求。该污水处理工程于同期通过了有关环保主管部门组织的达标验收。

6 讨论

(1) 清污分流,由于该类废水为电镀废水中的一类,分流不彻底容易导致重金属超标;

(2) 废水反应条件控制要求较高,主要表现在仪表的稳定可靠性要求高,确保破氰反应充分;

5 工艺整改

5.1 整改工艺流程

经过多方面探讨与研究,以及多次小试和中试得出,采用双氧水法处理浸锌废水能保证废水达标排放,该法在运行成本及可行性均较其它方法好;经实验确定整改运行工艺见图 2。

本着充分利用原有设施的原则,废水处理构

表 3 环境监测站达标验收监测结果

编号	监测 站位	样品 外观	pH 值	氰化物 (mg/L)	石油类 (mg/L)	锌 (mg/L)	铜 (mg/L)	镍 (mg/L)
A0906	浸锌调 节池	淡黄	12.62	94	1.64	466	1.39	240
A0906	沉淀池 出口	无色	8.95	<0.004	0.50	0.275	0.35	0.45
A0906	浸锌调 节池	淡黄	12.58	96	1.84	367	2.10	267
A0906	沉淀池 出口	无色	8.97	<0.003	0.43	0.316	0.41	0.48

(3) 该浸锌废水与常规含氰电镀废水区别大,且水质条件没有相似性。

(4) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 投加量控制要求高,如投加量过少,沉淀池污泥容易上浮,影响出水水质。

7 结论

我公司在废水处理设备投入运行初期,忽略了对该类浸锌废水的特殊性,虽然加大了对该浸锌废水的处理力度,但该废水中镍浓度高且以络合物形式存在,运行时投入过量的次氯酸钠,但镍仍无法破络成游离态,导致镍含量超标,监测不能达标。当对浸锌废水的处理工艺进行改进后,我公司废水处理顺利达标,保证了公司生产的正常运行。该废水中含镍量较高,污泥单独脱水后可卖于回收公司提取镍,其中收益投回污水运行而减少运行成本。

参考文献

- [1] 马士昌 1 基础化学反应 [M] 西安: 陕西科学技术出版社, 2003:14941.
- [2] 郭崇武 1 镀镍废水中氰化物的处理方法 电镀与精饰.