

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.015

电镀园区废水提标改造工程实例介绍

侯爱国

(靖江市华晟重金属防控有限公司, 江苏 靖江 214500)

摘要: 介绍了靖江市电镀园区废水提标改造工程的处理工艺、主要构筑物参数及运行效果。在原有处理工艺的含镍废水处理末端增加芬顿氧化、电化学及树脂吸附,含铬废水处理末端增加焦亚还原、微电解及平板超滤膜。各类预处理单元混合后,生化处理增加“厌氧水解-两级A/O+PACT-MBR”工艺,另外采用臭氧、芬顿高级氧化及树脂吸附作为终端保障措施把关。提标改造后工艺运行平稳,自动化程度高,出水水质从原来的《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)表2提升至表3特别排放限值,有效改善了周围的水环境,对同类型电镀园区污水处理厂的提标改造具有一定的参考意义优势。

关键词: 电镀园区;提标改造;高级氧化;可生化性

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** B

Introduction of engineering example of wastewater standard upgrading and reconstruction project in electroplating park

Hou Aiguo

(Jingjiang Huasheng Heavy Metal Prevention and Control Co., Ltd., Jingjiang 214500, China)

Abstract: This paper presents the treatment process, main structure parameters and operation effect of the wastewater upgrading and reconstruction project in Jingjiang Electroplating zone. Fenton oxidation, electrochemistry and resin adsorption were added at the end of the original nickel-containing wastewater treatment, and pyrolytic reduction, micro-electrolysis and flat ultrafiltration membranes were added at the end of the chromium-containing wastewater treatment. After these various pretreatment units were mixed, the process of "anaerobic hydrolysis-two-stage A/O+PACT-MBR" was added for biochemical treatment. Furthermore, to ensure the final effluent quality, ozone, advanced Fenton oxidation, and resin adsorption were employed as additional safeguards. The upgraded process demonstrated stable operation and a high degree of automation. As a result, the effluent quality was significantly improved, surpassing the standards outlined in Table 2 of the "Discharge Standards for Electroplating Pollutants" (GB21900—2008) and meeting the more stringent special discharge limits specified in Table 3. These improvements effectively enhance the surrounding water environment and serve as a valuable reference for similar upgraded wastewater treatment facilities in electroplating parks.

Keywords: electroplating park; standard upgrading and reconstruction; advanced oxidation; biodegradability

在如今重金属污染综合防治的形势下,发展电 镀工业园区建设,将区域内分散的电镀企业集中起

收稿日期: 2023-05-22

修回日期: 2023-06-18

作者简介:侯爱国(1987—),男,本科,工程师,研究方向:电镀废水污染防治、中水回用及运营管理等,email:houl4011@163.com

来进行统一规划、集中治理已成为电镀行业进行产业结构调整的必要趋势^[1]。因此电镀园区废水的提标改造及达标排放是有效控制重金属污染的有效途径,对解决区域水环境具有较大的意义^[2]。以靖江市电镀园区废水提标改造工程为例,在原有处理工艺基础上,采用高级氧化(芬顿、电化学、微电解及臭氧氧化)和生化(厌氧水解-两级 A/O+PACT-MBR 工艺)工艺组合能够强化去除废水中络合物及难降解有机物,提高可生化性,实现重金属、COD、氮磷等指标稳定达到《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)表 3 规定的特别排放限值。

1 工程概况

靖江市电镀园区规划建设主要内容为:4 幢电镀车间、1 幢综合服务楼、设计日处理能力 6000 吨污水处理中心及配套供水、供电、供汽、废水收集管网等设施,涉及电镀种类包括锌、铜、镍、铬、金、银等。电镀企业排放的废水主要来自于镀件前处理和各电镀工段后的清洗工序,根据其产生来源,园区内废水分为以下六股:

- (1)含铬废水:主要来自镀铬生产线及所有钝化工序产生的清洗水,主要污染物为六价铬、三价铬等;
- (2)含镍废水:主要来自电镀镍、化学镀镍等不

同形式的镀镍工序产生的镀后清洗水,主要污染物为氯化镍、硫酸镍及部分络合态镍、次磷亚磷等;

(3)综合清洗水:主要来自酸洗、酸活化、中和、镀锌、酸性镀铜及少量焦磷酸盐镀铜工序的清洗水,主要污染物为酸及铁、锌、铜等金属及总磷,成分相对简单;

(4)含氰废水:主要来自氰化镀银、氰化镀铜等升产线产生的镀后清洗水,主要污染物为氰化物、银铜等各类重金属;

(5)前处理有机废水:主要来自前处理工序除油废水,含油量大、废水 COD 浓度较高;

(6)混排废水:主要来自车间冲洗地坪及生产线跑冒滴漏等,水量少但废水成分较复杂。

根据《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)要求,六价铬、总铬及总镍等一类污染物须满足在相应处理设施排放口达标,所有废水经预处理混合后,其余指标在企业废水总排放口达标。原有处理工艺进水为园区内电镀企业生产排水,排水执行《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)中表 2 排放限值,具体进出水水质如下表 1;考虑原有处理工艺出现异常后可能引起的水质波动,提标改造工程将原有处理工艺中出水水质适当放大作为进水,最终排水执行《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)表 3 特别排放限值,具体进出水水质如下表 2。

表 1 原有处理工艺进水水质及排放标准

Tab.1 Quality of influent water and discharge standard of original treatment process

序号	废水种类	pH	六价铬/ (mg·L ⁻¹)	总铬/ (mg·L ⁻¹)	总镍/ (mg·L ⁻¹)	总铜/ (mg·L ⁻¹)	总锌/ (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	总氰化物/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	总磷/ (mg·L ⁻¹)
1	含铬原水	2.5~5.0	20~250	50~300	0~2	1~20	5~200	≤200	—	—	—
2	含镍原水	5~10	0~0.2	0~1.0	10~300	0.5~100.0	0~1	≤200	0~2	—	50~200
3	综合原水	2.0~5.0	—	2.0~5.0	0~5.0	50~100	300~900	500~1000	—	20~200	5~50
4	含氰原水	9.5~12.0	0.001	1.0~2.0	1.0~2.0	600~1000	10~50	—	200~500	—	100~500
5	前处理原水	2~5	0~5	0~10	0~5	1.0~5.0	55~187	500~2000	—	20~200	5~50
6	混排原水	1.5~6.0	30~100	50~150	40~100	1~40	200~500	≤300	0~20	10~100	50~200
7	排放标准	6.0~9.0	0.2	1.0	0.5	0.5	1.5	80	0.3	15.0	1.0

2 废水处理工艺

电镀废水主要污染物是重金属、有机物及部分络合物等,由于电镀园区内企业产线众多,排放废水呈现如下特点:

- (1)各股废水间歇排放,来水水质和水量变化

快,水质波动大,冲击负荷较高;

(2)电镀生产线难以做到彻底的分类、分质排放,不可避免废水存在混排现象,导致水质状况复杂;

(3)综合废水和前处理废水有机物浓度高,生化系统影响因素多;

表2 提标改造工程进水水质及排放标准

Tab.2 Quality of influent water and discharge standard of standard upgrading and reconstruction project

序号	废水种类	pH	六价铬/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总铬/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总镍/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总铜/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总锌/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总氰化物/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总磷/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	含铬废水	8~9	0.1	2.0	0.5	1.0	1.5	150	—	—	—
2	含镍废水	10~11	0.3	2.0	2.0	0.5	1.0	200	0.5	—	5
3	综合废水	9~10	0.2	2.0	0.5	5.0	1.5	500	1.0	50	5
4	含氰废水	8.0~8.5	0.5	5.0	0.5	5.0	1.0	150	5.0	—	5
5	前处理废水	9~10	0.1	1.0	0.5	0.5	1.5	500	0.5	50	5
6	混排废水	8~9	0.1	1.0	2.0	0.5	1.5	500	0.5	20	5
7	排放标准	6~9	0.1	0.5	0.1	0.3	1.0	50	0.2	8	0.5

(4)各股废水普遍无机盐浓度高,可生化性偏低,生化处理负荷低;

(5)废水金属离子浓度高,并且存在一定量的络合物,废水处理系统污泥量大。

针对上述废水特点,提标改造工程项目首先在各股废水分类收集的基础上,强化每股废水的预处

理工艺,降低主要重金属污染物浓度的同时提高废水可生化性,再依靠生化系统微生物的吸附降解、吸收、絮凝等作用机制进一步去除残余的有机污染物及重金属,这种工艺组合在废水处理量较大的情况下是相对高效且经济的^[3],提标改造后整体工艺流程如图1所示。

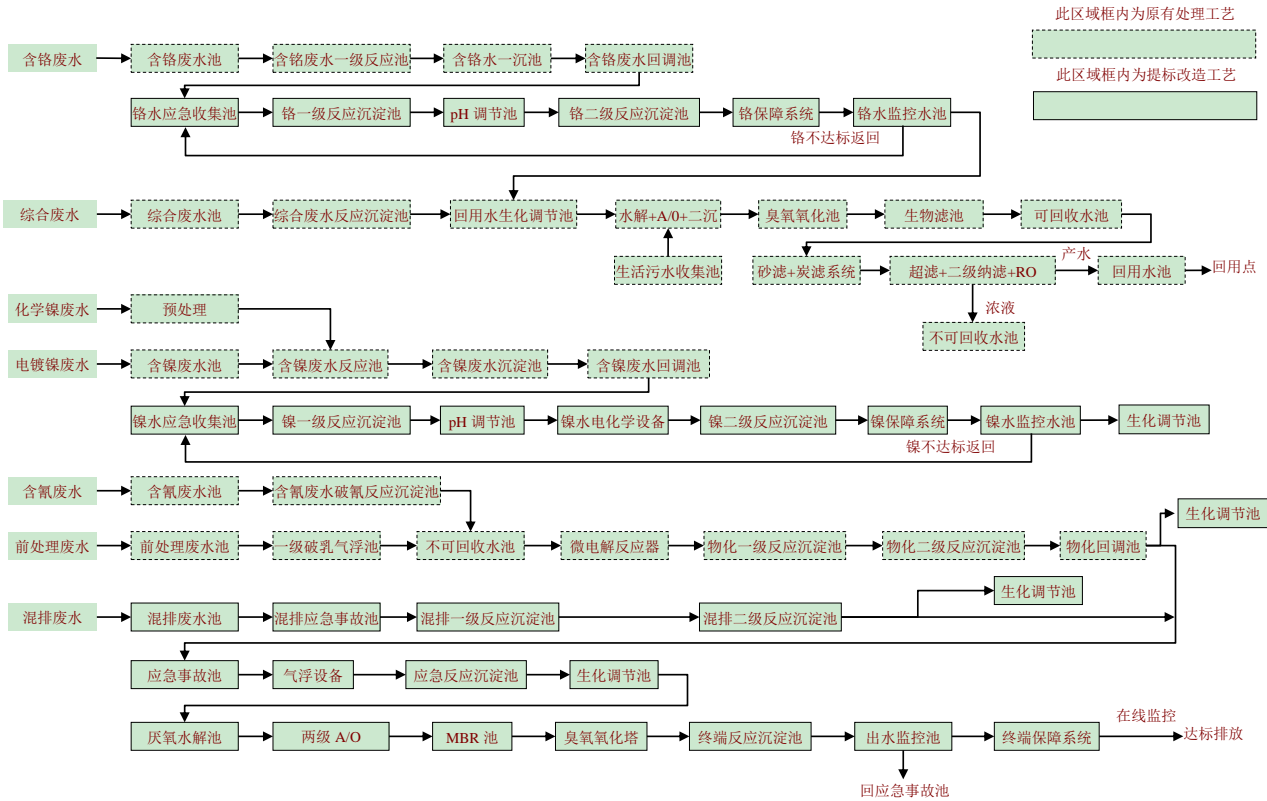


图1 提标改造后整体工艺流程图

Fig.1 The flow chart of overall process after standard upgrading and reconstruction

2.1 含铬废水预处理

原有处理工艺采用焦亚硫酸钠还原六价铬,工

艺成熟可靠,过程控制pH在2~3之间,控制ORP在250~300 mV之间,还原反应完成后,加碱提高废水

pH至8.0~8.5, Cr^{3+} 即生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,进入混凝沉淀池,进行固液分离。

由于GB21900—2008表3排放标准极为严格,提标改造工程中含铬废水经一级焦亚还原沉淀后的出水,二级采用微电解工艺,利用铁碳的高电位差,形成无数的原电池,继续对废水进行破络和氧化还原处理^[4],再加碱中和,利用铁盐二级混凝沉淀。最终出水采用预留浸没式平板超滤膜去除总铬,确保总铬指标在铬排口达标。

2.2 含镍废水预处理

化学镍废水主要含有次亚磷及络合态镍,一般须单独收集。原有处理工艺中预处理采用芬顿氧化破络,加碱混凝经压滤去除大部分总磷及部分总镍后汇入含镍废水系统。后续用次钠氧化破络,再加混凝剂和碱控制废水pH大于10,通过混凝沉淀去除大部分总镍以及其它重金属。

由于含镍废水络合物的存在,提标改造工程中采用电化学工艺是一种快速、经济的去除废水中金属和络合物的方法^[5]。一级反应采用酸性条件下芬顿氧化后中和混凝沉淀工艺,二级反应继续通过电化学高级氧化工艺进一步去除络合物。最终出水由预留镍树脂吸附保障系统把关,确保总镍指标在镍排口达标。

2.3 混排废水预处理

混排废水中含有铜、镍、铬、锌、氰化物等,废水成份复杂。提标改造工程中增加独立的混排废水处理系统,首先采用二段碱性次钠氧化法破氰、破络,经沉淀去除铜、镍、铬、锌等重金属,后续进行二级反应,采用微电解、焦亚硫酸钠还原后混凝沉淀工艺,继续去除残余铜、镍、铬、锌等金属,然后排入后续生化系统处理,去除有机物、氮磷等。

2.4 生化处理工艺

电镀废水整体含有的有机物浓度虽不高,但仍属于难降解的有机废水,提标改造工程生化主体工艺采用“厌氧水解—两级A/O工艺(PACT)-MBR工艺”,通过强化前端物化预处理和厌氧水解尽可能地提高废水的可生化性,降低废水有机物浓度,使后续的好氧生物处理运行稳定,降低生化指标实现废水的达标排放。

在好氧系统中投加粉末活性炭(PACT工艺),可以有效提高废水中难降解物质的去除效果,研究证明,投加粉末活性炭(100 mg/L),可以提升废水

A/O系统10%的COD去除率和15%的色度去除率^[6]。

两级A/O工艺通过缺氧→好氧→缺氧→好氧的布局设置及污泥回流,能够大大强化系统脱氮效率。

由于电镀废水中硝化细菌增殖缓慢,在A/O系统后增设MBR膜系统,保证了固液分离效果并延长了污泥停留时间,强化对有机物及氨氮的去除。

2.5 终端保障系统及工艺

臭氧氧化法具有经济性好、处理效率高、可明显降低重金属含量等优点^[7]。为确保外排废水达标,废水经生化系统处理后,采用臭氧催化、芬顿等高级氧化工艺进一步破除络合物,降解有机物;然后采用澄清池去除总磷、残余重金属,并预留砂碳滤及离子交换树脂作为保障系统把关措施,当重金属或者COD超标时启用,确保出水稳定达标排放。

2.6 应急处理系统及工艺

含铬、含镍、混排废水专门设置专用应急池,其它事故废水设置两大类收集应急池,并在进入生化处理系统前设置应急处理设施,应急处理主要分为加药反应气浮(降低进入生化的油类、悬浮物含量)及应急反应沉淀(采用芬顿氧化进一步去除重金属含量及悬浮物,同时提高废水可生化性),确保经应急处理后符合生化系统进水条件。

2.7 污泥处理工艺

污泥类别为含铬污泥和含镍物泥、综合污泥(含铜、含锌、生化剩余污泥及少量气浮浮渣),均采用污泥池浓缩+隔膜板框压滤,后续再分别采用空心桨叶干燥机进一步脱水后,暂存委托有相应资质单位集中处置。

3 提标改造主要装置及设计参数

3.1 含镍废水系统

(1)收集池。采用钢砼结构,5布7油环氧树脂防腐,规格尺寸11.0 m×9.2 m×4.7 m,设计停留时间20.2 h。

(2)一、二级反应池。采用钢砼结构,5布7油环氧树脂防腐,规格尺寸均为2.7 m×2.2 m×7.0 m(3座),1.625 m×1.500 m×2.500 m(4座)。

(3)电化学设备。对废水进行氧化破络合,去除废水中各种重金属,处理能力20 m³/h。

(4)一、二级沉淀池。采用钢砼结构,2布3油环氧树脂防腐,规格尺寸7.0 m×7.0 m×7.0 m,设计表

面水力负荷 $0.58 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

(5) 镍树脂保障系统。采用砂碳滤罐+树脂罐组合设备1套,装填螯合型镍离子交换树脂。

(6) 监控水池。采用钢砼结构,环氧树脂防腐,规格尺寸 $7.00 \text{ m} \times 3.45 \text{ m} \times 7.00 \text{ m}$,设计停留时间 7.2 h 。

3.2 含铬废水系统

(1) 收集池。采用钢砼结构,5布7油环氧树脂防腐,规格尺寸 $11.0 \text{ m} \times 9.2 \text{ m} \times 4.7 \text{ m}$,设计停留时间 13.5 h 。

(2) 一、二级反应池。采用钢砼结构,5布7油环氧树脂防腐,规格尺寸均为 $2.7 \text{ m} \times 2.2 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$ (3座), $1.625 \text{ m} \times 1.500 \text{ m} \times 2.500 \text{ m}$ (4座)。

(3) 一、二级沉淀池。采用钢砼结构,2布3油环氧树脂防腐,规格尺寸均为 $7.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,设计表面水力负荷 $0.85 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

(4) 旋转超滤膜分离设备。采用膜孔径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的 PTFE 超滤膜片,设计膜通量 $35 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,单台处理量 $15 \text{ m}^3/\text{h}$,共2套。

(5) 监控水池

采用钢砼结构,环氧树脂防腐,规格尺寸 $7.0 \text{ m} \times 3.45 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,设计停留时间 7.2 h 。

3.3 混排废水系统

(1) 收集池。采用钢砼结构,5布7油环氧树脂防腐,规格尺寸 $11.0 \text{ m} \times 9.2 \text{ m} \times 4.7 \text{ m}$,设计停留时间 13.5 h 。

(2) 一、二级反应池。采用钢砼结构,5布7油环氧树脂防腐,规格尺寸均为 $2.7 \text{ m} \times 2.2 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$ (3座), $1.625 \text{ m} \times 1.500 \text{ m} \times 2.500 \text{ m}$ (4座)。

(3) 一、二级沉淀池。采用钢砼结构,2布3油环氧树脂防腐,规格尺寸均为 $7.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,设计表面水力负荷 $0.85 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

3.4 生化系统

(1) 调节池。采用钢砼结构,规格尺寸 $10.8 \text{ m} \times 10 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$ (2座),配备进水蒸汽换热装置1套,设计停留时间 11.2 h 。

(2) 厌氧水解池。采用钢砼结构,规格尺寸 $10.0 \text{ m} \times 7.25 \text{ m} \times 9.5 \text{ m}$ (4座),配备脉冲布水器4套,设计停留时间 20.8 h 。

(3) 缺氧池。采用钢砼结构,规格尺寸 $10.0 \text{ m} \times 4.5 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$ (2座),配备潜水搅拌机2套,设计停留时间 4.68 h 。

(4) 好氧池。采用钢砼结构,规格尺寸 $10.0 \text{ m} \times 4.5 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$ (6座),配备鼓风机3台、硝化液回流泵4台,设计停留时间 14 h 。

(5) 二沉池。采用钢砼结构,规格尺寸 $10.0 \text{ m} \times 10.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,配备中心传动刮泥机1套、污泥泵2台,设计表面水力负荷 $1.25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

(6) MBR池。采用钢砼结构,规格尺寸 $10.0 \text{ m} \times 3.1 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,配备浸没式中空纤维超滤膜组件共计 9600 m^2 。

3.5 终端保障系统

(1) 臭氧催化氧化塔。采用 SUS316L 材质,设计停留时间 0.5 h ,配备臭氧发生器2台,单台产气量 $5 \text{ kg}/\text{h}$ 。

(2) 终端反应池。采用钢砼结构,玻璃钢防腐,规格尺寸 $11.0 \text{ m} \times 3.3 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,设计停留时间 1.88 h 。

(3) 澄清池。采用钢砼结构,玻璃钢防腐,规格尺寸 $12.0 \text{ m} \times 12 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,配备中心传动刮泥机1套,设计表面水力负荷 $1.05 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

(4) 终端保障系统。配备多介质过滤罐、重金属保障罐各4套。

3.6 应急处理系统

(1) 应急水池。采用钢砼结构,规格尺寸 $11.5 \text{ m} \times 13.8 \text{ m} \times 4.7 \text{ m}$ (2座)。

(2) 溶气气浮设备。成套涡凹气浮设备,处理能力 $100 \text{ m}^3/\text{h}$,池体碳钢,涂三布五油玻璃钢防腐。

(3) 应急反应池。采用钢砼结构,玻璃钢防腐,规格尺寸 $11.0 \text{ m} \times 3.3 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,设计停留时间 1.88 h 。

(4) 应急沉淀池。采用钢砼结构,玻璃钢防腐,规格尺寸 $12.0 \text{ m} \times 12 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,配备中心传动刮泥机1套,设计表面水力负荷 $1.05 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

3.7 污泥系统

(1) 综合污泥浓缩池。采用钢砼结构,玻璃钢防腐,规格尺寸 $6.0 \text{ m} \times 6.0 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,配备 300 m^2 隔膜压滤机2台、污泥泵4台。

(2) 镍污泥浓缩池。采用钢砼结构,玻璃钢防腐,规格尺寸 $6.0 \text{ m} \times 2.7 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,配备 150 m^2 隔膜压滤机1台、污泥泵2台。

(3) 铬污泥浓缩池。采用钢砼结构,玻璃钢防腐,规格尺寸 $6.0 \text{ m} \times 2.7 \text{ m} \times 7.0 \text{ m}$,配备 150 m^2 隔膜压滤机1台、污泥泵2台。

3.8 加药系统

加药系统设置有固体药剂溶解、投加区域及液体药剂储罐区域,对具有自动仪表控制加药的酸、碱、焦亚硫酸钠、次氯酸钠等药剂采用气动泵点对多的加药方式,亚铁、双氧水、PAC、PAM等需要定量投加的药剂采用计量泵点对点加药方式。

4 工程分析

4.1 运行效果

该电镀废水提标改造工程2019年8月竣工投入试生产,并于2020年7月通过自主环境保护验收。该系统经调试稳定以来,运行效果良好。处理后一类污染物总镍、总铬在相应处理设施排口达到《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)表3标准,其余控制指标在总排口达标。

4.2 运行成本

以平均排放水量1200 t/d计,电费6元/m³,人工费3元/m³,药剂费35元/m³,污泥烘干及处置费12元/m³,不计设备折旧维修费用,废水的综合处理成本约56元/m³。

4.3 工程技术特点

(1)通过对电镀企业实施源头控制,对废水收集分质分流,分类处理等综合措施,构建了一套电镀园区废水集中处理的先进模式。

(2)控制系统采用中控室集中控制、PLC自动控制、现场操作箱手动控制等多种控制方式,操作方便。处理系统采用PLC全自动控制系统,在实现精确投药效果的前提下极大地降低了操作强度,并保证了系统长期运行的稳定性。

(3)充分考虑了入驻企业生产的复杂性,提标改造设计设置了多种强化预处理及终端保障工艺,降

低了废水混排带来的不利影响,加强了废水处理的应急能力。

(4)提标改造工程废水处理工艺设备可靠,运行稳定,出水指标达到《电镀污染物排放标准》(GB21900—2008)表3标准。

5 结语

电镀园区的废水量大、成分复杂,极大增加了废水处理工艺设计及日常运维的难度。废水集中处置过程中除了积极研究和采用可靠实用的废水处理技术,更需要重点加强源头水管理的基础工作,做好企业生产排水检测及生产产线排水管路巡检,保证园区废水处理站稳定正常运行^[8],从而实现企业的可持续发展,推动电镀行业向前发展。

参考文献

- [1] 张仲仪. 电镀集中区电镀废水的处理[J]. 电镀与涂饰, 2007(3): 57-60.
- [2] 郭方峥, 涂勇, 徐军, 等. 太湖流域电镀园区污水处理厂提标改造工程设计[J]. 中国给水排水, 2017, 33(4): 59-62, 74.
- [3] 陈梅芹, 吴景雄. 某电镀工业园区废水案例分析及处理工艺设计[J]. 电镀与环保, 2015, 25(5): 59-62.
- [4] 黄燕, 黄苗. 铁屑微电解处理含铬废水的研究[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(9): 43-46.
- [5] 唐朝春, 许荣明. 电化学法除镍研究进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(12): 10-14, 19.
- [6] 蒋彬, 何涛, 陈桂顶, 等. 化工废水处理站的升级改造工程[J]. 水处理技术, 2018, 44(9): 135-13.
- [7] 王延梅. 臭氧法处理电镀含镍废水工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(1): 45-49.
- [8] 徐冬, 石勇. 新形势下集中式电镀园区的设计和管理研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(8): 65-68.