

电镀废水“零排放”的探索与建议

倪海亮, 吴昌春, 黄世丰, 周瑞健

(深圳市创飞格环保实业有限公司, 广东 深圳 518000)

摘要: 为解决电镀工业的重污染问题,我国环保政策日趋严厉,“零排放”成为涉重金属项目环保治理的高频词。文章介绍了电镀废水“零排放”的理念、处理技术、应用及存在的问题,并结合工程实际,提出电镀废水“零排放”管理方面的建议,供相关从业者参考。

关键词: 电镀废水;零排放;闭路循环

中图分类号: X703

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2019.04.003

Exploration and Suggestion on Zero Discharge of Electroplating Wastewater

NI Hailiang, WU Changchun, HUANG Shifeng, ZHOU Ruijian

(Shenzhen Transfigurer Environmental Industrial Co., Ltd, Shenzhen 518000, China)

Abstract: The environmental protection policy of China has become increasingly stringent in order to solve the problem of heavy pollution of electroplating industry and zero discharge has become a high frequent word of environmental protection related to heavy metal projects. The concept, treatment technology, application and existing problems of zero discharge of electroplating wastewater are introduced, and suggestions on management of zero discharge of electroplating wastewater based on engineering practice are provided to relevant practitioners.

Keywords: Electroplating Wastewater; Zero Discharge; Closed Circuit

CLC number: X703

近年来,我国电子、机械、汽车等行业发展迅速,大量的镀件需求带动了电镀产业的迅猛发展。我国大约2万多家电镀企业,每年排放大量的污染物,包括约4亿t含重金属的废水、5万t固体废物、3000亿m³酸性废气^[1]。为解决电镀工业的重污染问题,我国环保政策日趋严厉,很多电镀企业希望通过新建或改建的方式增加处理设施,达到废水“零排放”,专注产品生产,以期实现经济、环保、社会效益的统一。

文章从废水“零排放”的理念出发,从处理技术、工程应用、存在的问题3方面总结介绍,并提出实现废水“零排放”的建议,以期为相关从业者提供参考。

1 电镀废水“零排放”的概念

“零排放”即无排放,不向环境中排放任何污染物质,实现对资源的循环回用,其最早来源于1972年美国提出争取在1985年实现电镀废水“零排放”的计划,1978年美国电镀协会第40号计划中提出漂洗工艺“闭路循环工序化”就是具体落实“零排放”的^[2]。在实际生产过程中,物质会不可避免的进入到环境中,因此,理论上废水“零排放”是无法实现的,是一种理想化的污染治理目标,文中所讲的“零排放”,是一种近“零排放”^[3]。

2 电镀废水的处理技术

电镀废水按照其生产过程可分为前处理废

收稿日期: 2019-03-06

作者简介: 倪海亮(1987-),男,硕士、工程师。研究方向:电镀废水处理。E-mail:nhl1987@126.com

引用格式: 倪海亮,吴昌春,黄世丰,等. 电镀废水“零排放”的探索与建议[J]. 环境保护科学,2019,45(4):10-13.

水、镀件清洗废水、后处理废水以及废液^[4]。按照我国电镀废水处理规范,电镀废水通常要分流收集、处理后再进行综合处理^[5],所采用的处理技术目前主要有以下几种。

(1)化学法:目前全球有近80%的电镀废水采用化学法进行处理,主要工艺有酸碱中和、化学沉淀、氧化还原等,化学法简单、可靠,但产生污泥量大,若能实现准确投药,严格管理,也可实现废水的选择性回用^[6]。

(2)生物法:生物处理技术包括生物化学法、生物絮凝法、生物吸附法、植物修复法等,常用于去除有机物、氮磷、悬浮物等污染物质。由于电镀废水中重金属离子和某些有机化合物会抑制或扼杀微生物,目前尚无稳定有效的微生物菌种直接处理电镀废水,通常需经过物理、化学法等预处理后再进入生物处理系统。

(3)膜处理法:膜分离技术用于回收废水中的重金属和盐类,削减废水排放量,提高废水的回用率。不过,该技术产生的浓水仍需进一步处理^[7],目前,相当数量的企业采用的处理方式委外处置或蒸发浓缩等。

(4)离子交换法:离子交换技术已经成为有效处理电镀废水并且回收某些高价值金属的重要手段,也是电镀废水实现闭路循环的重要组成环节。

离子交换法在处理低浓度金属废水时,在处理效果和运行成本上较化学法更有优势^[8]。

(5)电渗析技术:在直流电场的作用下,离子透过选择性离子交换膜而迁移,从而使电解质离子自溶液中部分分离出来的过程称为电渗析^[9],常用于工业用初级纯水的制备、工业残液中有用成分的回收等^[10]。

(6)电吸附技术:电吸附是利用带电电极表面吸附水中离子及带电粒子,使水中溶解的盐类和其他带电物质在电极表面富集浓缩而实现水的净化和盐的去除,与电渗析技术相比,其对进水水质要求较低,具有产水量高、除盐程度适中、操作维护简便以及能耗低、稳定性好等特点^[11]。

(7)蒸馏浓缩法:蒸发技术的实质就是水蒸气的形成过程,根据所用能源、设备、流程不同可分为多效蒸发、多级闪急蒸发、蒸气压缩蒸发(MVR)等。蒸馏浓缩工艺通常用于膜处理后的浓液处置,通过将浓液中的水分蒸发,溶液中重金属及盐类最终结晶,再将蒸发结晶物销售或交由第三方安全处置。

除此以外,电絮凝^[12]、电解^[13]、EDI(电去离子)技术^[14]等也被用于电镀废水的处理。实际工程中通常会采用多种技术联合处理的工艺,做到电镀废水分阶段处理、回用,提高废水的回用率,见表1。

表1 电镀废水“零排放”处理工艺

废水种类	主要污染物	采用工艺	来源
高含盐废水	Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ag^+ 、COD、SS、电导率	EST + RO	[15]
含镍废水	Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 、SS、COD、电导率	化学法 + 生物法 + UF + NF + RO	[16]
工业园废水	CN^- 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Au^+ 、SS、COD、酸碱、石油类	化学法 + 生物法 + MBR + 反渗透	[17]

3 电镀废水“零排放”的应用

3.1 电镀清洗废水的“零排放”

我国大部分电镀清洗工艺为逆流漂洗工艺^[18],水量消耗大,镀件清洗废水为电镀废水中的主要来源,由于其污染物成分与镀槽溶液相同,杂质很少,经回收后可再次使用^[19]。这方面的专利很多,且相当部分在实际中得到了应用^[20-21]。如某企业在镀槽后的回收槽和数个清洗槽各槽口两侧安装自动微量雾化水喷射装置,可将回收槽

中的回收液适时补充到原镀槽中,再补充因蒸发引起的微量水,从而实现电镀清洗废水的“零排放”^[22]。

此外,将镀件清洗废水分类收集并采用膜技术、电化学等技术^[23]分离、浓缩后,产生的浓液与原镀槽溶液成分相同,可再次返回使用,净化水作为电镀清洗水循环使用,使水、镀液离子和药剂全部回收,达到电镀清洗废水“零排放”的目的。如美、日等国20世纪70年代采用的“逆流漂洗-离子交换-蒸发浓缩”组合工艺、我国20世纪70

年代中后期采用的“逆流漂洗 - 离子交换或逆流漂洗 - 薄膜蒸发”工艺^[24]以及近些年国外和台湾地区兴起的电渗析技术、国内开始流行的线边处理技术^[25],就可实现清洗废水的“零排放”,这种工艺的实质就是闭路循环工序化的无排放处理。采用这种工艺,大多数电镀清洗废水都可以做到“零排放”,尤其是含稀贵金属(如金、铈、钯)的电镀清洗废水^[26],回收利用价值高,企业也愿意进行资金投入。

3.2 电镀废水的“零排放”

我们通常所讲的电镀废水,一般指的是近年来,我国各地加快电镀产业园区的建设,有利于电镀企业的集中管理^[27],但由于电镀废水来源广、

成分复杂,当前普遍采用的膜处理技术仅能获得可回用的纯水,产生的浓缩液无法直接回用,目前主要采用外委处置或蒸发浓缩的方式进行处理,而这只是排放方式的改变,并不能称为“零排放”。

中德金属生态城是我国首个电镀园区废水“零排放”工程,总设计规模 30 000 t/d,采用了德国“机械负压蒸发”、美国陶氏组合膜浓缩及领先的预警与自动化控制系统等技术,废水回用率达到 99.6%^[28],处理后的金属固体废物可再次回用,园区内不设任何排污口,实现了废水的“零排放”,这对我国目前兴起的电镀园区建设有一定借鉴意义。该工程废水“零排放”及重金属再循环的解决方案,见图 1、图 2。

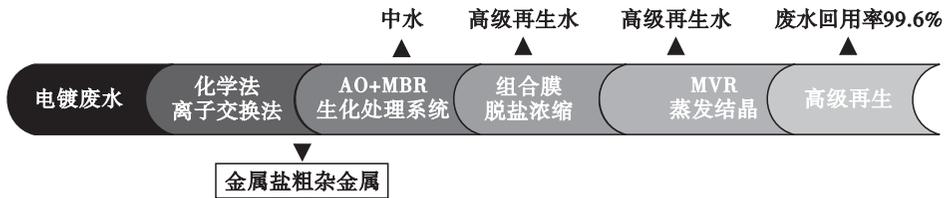


图 1 “零排放”解决方案

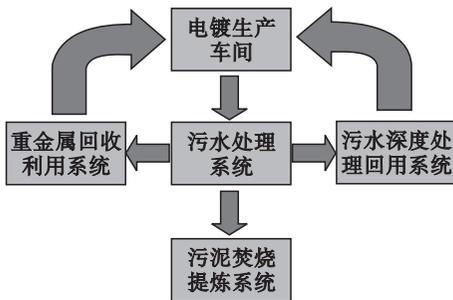


图 2 金属污染物资源化循环示意图

该项目一期 5 000 t/d 于 2015 年投入运营。

表 2 浓缩工艺成本对比分析

预处理工艺	软化	两级软化 + 超滤	两级软化澄清	两级软化	两级软化澄清 + 两级过滤 + 弱酸软化
浓缩工艺	RO	SWRO	DTRO	ED	FO
浓缩液盐度/%	2 ~ 2.5	~7	~10	15 ~ 17	~20
进水含盐量/mg·L ⁻¹	~10 000	~50 000	50 000 ~	20 000 ~	60 000 ~
产水含盐量/mg·L ⁻¹	~200	~500	~2 000	~5 000	~5 000
运行压力/MPa	~3.0	~6.0	~16	0.2 ~ 0.3	0.2 ~ 0.3
吨水投资	较低	低	中等	中等	很高
运行费用/元·t ⁻¹	0.8 ~ 2.5	3.4 ~ 6	10 ~ 12	6 ~ 9	暂无参考数据

注:RO - 反渗透,SWRO - 海水淡化膜,DTRO - 碟管式反渗透,ED - 电渗析,FO - 正渗透。

考虑到前端预处理及后段蒸发系统的投资,处理 1 m³ 水折旧及利息高达 20 元以上,废水日

运行过程中,由于废水电导过高,膜系统产能不足,导致 MVR 蒸发母液不能完全结晶。该项目后续又投入大量资金用于膜系统产能的提升,以期彻底实现废水的“零排放”。

4 电镀废水“零排放”存在的问题

4.1 投资和运行成本高

废水“零排放”项目往往投资大,运行成本高,浓缩系统的投资和运行成本分析,见表 2^[29]。

处理量 5 000 m³ 的企业,每年处理费用 3 500 万元。再加上蒸发结晶物成分复杂,无法再次利用,

危废处置费用3 000~4 000元/t^[30],更加阻碍“零排放”项目的推广。

4.2 集成化低,运行不稳定

实际上,国内建设的废水“零排放”项目(包括但不限于电镀废水)并不少。而大多数项目无法稳定运行,存在着持续改造的问题,如上面提到的中德金属生态城。大多数“零排放”项目运行中存在的问题集中于预处理、逐级浓缩、分盐、蒸发结晶,主要根源在于预处理,包括膜作为预处理的工艺段。预处理阶段电镀废水分类收集不彻底,管理不到位,阻碍后段精细分盐的实现,浓缩、蒸发产生的结晶物无法变成资源进行外销,且系统集成化低。

现有的除油、除浊、脱色等预处理工艺低效不稳定,生化处理也局限在有限的菌种、催化氧化等技术,运行成本高,浓缩工艺采用的特种反渗透膜、电渗析等普适性不高,多效蒸发、MVR等蒸发结晶设备的稳定、高效、低成本运行还有很大提升空间。

5 结论与建议

(1)对电镀等重污染行业,“零排放”应作为环保管理的最高目标。当前废水“零排放”处理技术尚不成熟,且运行成本较高,应以达标排放为主,分阶段、逐步提高电镀废水的回用率。

(2)应统筹处理清洁生产和末端治理的关系,推广和发展电镀废水的闭路循环无排放技术,从源头减少污染的排放量,降低环保投资和运行成本。

(3)电镀废水“零排放”项目应定位于资源化,尤其是区域资源化,在资源化的基础上逐步实现装备、系统集成化。

(4)加大对耐盐等特殊菌种的理论研究和应用,对引进新技术、新材料、新设备的给予政策和财政支持,鼓励企业创新。

参考文献

[1]周发庭.复配Na₂S-DDTC深度处理高浓度络合Ni电镀废水应用研究[D].广州:广东工业大学,2016.
[2]曾祥德.对电镀废水处理无排放之我见[J].电镀与精饰,1991,13(5):22-24.

[3]李信.化学及沉淀法处理五金电镀厂废水工程技术研究[D].南昌:南昌大学,2014.
[4]郭向阳.电镀废水处理技术与工艺研究[D].青岛:中国海洋大学,2013.
[5]国家环境保护部,国家标准化委员会.电镀废水治理工程技术规范:HJ 2002—2010[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
[6]张仲仪,张志达.对电镀废水零排放有关问题的探讨[J].电镀与精饰,2008,30(3):40-43.
[7]袁诗璞.反渗透在电镀工艺和废水处理应用上的局限性[J].电镀与涂饰,2010,29(12):48-52.
[8]高丽娟.离子交换工艺处理电镀镍废水的性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
[9]张维润.电渗析工程学[M].北京:科学出版社,1995.
[10]BENVENUTI T, RODRIGUES M A S, BERNARDES A M, et al. Closing the loop in the electroplating industry by electro dialysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 155: 130-138.
[11]韩寒,陈新春,尚海利.电吸附除盐技术的发展和应[J].工业水处理,2010,30(2):20-23.
[12]张洪亮,王棉棉,程洁红,等.基于电絮凝与TMF的电镀废水处理与回用工程[J].中国给水排水,2015,31(24):95-98.
[13]解维闵,何东升,黄文杰,等.电解法处理高质量浓度的含镍电镀废水[J].电镀与环保,2018,38(1):57-60.
[14]高俊松.电去离子技术净化电镀漂洗废水浓缩回收重金属[D].杭州:浙江大学,2010.
[15]刘晓艳. EST+RO组合工艺在电镀废水脱盐中的应用[J].电镀与涂饰,2017,36(3):165-168.
[16]夏仙兵,蔡邦肖,缪佳,等.膜工艺在电镀废水处理工程中的应用[J].环境工程学报,2016,10(1):495-502.
[17]吴志宇,黎建平,彭德,等.电镀废水资源化处理与“零排放”技术改进[C]//第十二届中国城镇水务发展国际研讨会与新技术设备博览会论文集[A].海口:2017:286-289.
[18]胡国强.膜法处理电镀清洗废水的零排放工艺设计与研究[J].宁波大学学报(理工版),2010,23(4):92-97.
[19]郭志刚.对电镀废水无排放生产线的一些看法[J].电镀与涂饰,1993,12(1):68-70.
[20]房军贤.电镀废水零排放处理装置:CN20775032U[P].2018-08-28.
[21]谢彬彬,蔡大牛,骆劲松,等.一种用于电镀漂洗废水在线回用零排放的方法及系统:CN108249604A[P].2018-07-06.
[22]王丽.浅论镀银工序中的废水处理[J].广西轻工业,2009,25(4):111-112.
[23]TUGTAŞ A E, ÇALLI B. Removal and recovery of metals by using bio-electrochemical system[M]// Microbial Fuel Cell. Springer, Cham, 2018.
[24]曾祥德.闭路循环技术的理论探讨与应用[J].电镀与涂饰,1994,13(3):46-50.
[25]李峰,吴欲,胡如南.我国电镀废水处理回用的现状与探讨[J].电镀与精饰,2011,33(10):17-20.
[26]AFKHAMI A, CONWAY B E. Investigation of removal of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and V(V) oxy-ions from industrial waste waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 251(2):248-255.
[27]张仲仪.电镀集中区电镀废水的处理[J].电镀与涂饰,2007,26(3):57-60.
[28]邬晓薇.中德金属生态城实现电镀废水“零排放”[J].表面工程与再制造,2015(6):37-38.
[29]万忠诚.燃煤电厂低成本脱硫废水零排放工艺研究[C]//中国环境科学学会.2017中国环境科学学会科学与技术年会论文集(第二卷)[A].厦门:中国环境科学学会,2017:2824-2830.
[30]黄华跃,尹建超.双低法(低投入、低成本)污水零排放技术介绍[J].氮肥技术,2016,37(2):51-54.