电镀行业含铬废水零排放工艺探讨*[1]

赵钰韬，薛志宏

（中冶西北工程技术有限公司，内蒙古 包头 014010）

摘 要： 镀锌含铬废水是电镀行业里废水排放量较大的一种废水，废水中含有重金属铬，随意排放将对环境造成严重污染。文章对含铬废水采用化学沉淀法＋生物活性炭＋超滤＋反渗透＋蒸发结晶处理工艺，该工艺技术成熟、处理效果稳定可靠，能满足含铬废水零排放的处理要求，可为同行借鉴。

关键词： 电镀；铬；废水零排放

中图分类号： X703 **文献标识码：** B **文章编号：** 1009－5438(2019)03－0084－04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.03.025

Discussions on Zero Discharge Process of Chromium－containing Wastewater in Electroplating Industry

Zhao Yu－tao, Xue Zhi－hong

(*MCC Northwest Engineering & Technology Corp., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The chromium－containing wastewater in galvanization is a kind of wastewater with larger discharge amount in the electroplating industry. It contains the heavy metal chromium, which can cause serious pollution to the environment if discharged arbitrarily. In this paper, the treatment process of chemical precipitation method + biological active carbon + ultrafiltration + reverse osmosis + evaporation crystallization is adopted for chromium－containing wastewater. It is mature as well as the treatment effect is stable and reliable, which could meet the requirements for zero discharge of chromium－containing wastewater and be as the reference for fraternities.

Key words: electroplating; chromium; zero discharge of wastewater

包头市某基地内主要进行毛坯稀土永磁（钕铁硼）的表面电镀处理，电镀工艺产生的废水排入基地内的污水处理厂。其中含铬废水中含有重金属铬，对环境影响极大。本文以该基地的污水处理厂为例，探讨含铬废水实施零排放的处理工艺及其可行性。

1 含铬废水情况

电镀工艺主要有镀镍铜镍、镀锌、电泳、磷化等，镀锌线采用三价铬钝化。根据分类收集、分类处理的原则，该基地生产废水按工艺特性分为综合漂洗废水处理系统、含铬废水处理系统、含镍废水处理系统、倒角废水处理系统、电泳磷化废水处理系统、含锌废水处理系统、含铜废水处理系统和特种废水处理系统等进行分类收集处理。

含铬废水主要来自镀锌生产线的钝化工序清洗水，镀锌使用的钝化液含有三价铬盐。含铬废水中主要污染物为pH、总铬（文中电镀废水中的铬为三

* 收稿日期：2019－04－24

作者简介：赵钰韬（1984－），男，内蒙古包头市人，工程师，主要从事环境影响评价工作。

价铬)，根据《污水综合排放标准》，总铬为第一类污染物，按照《水污染防治行动计划》、《内蒙古自治区人民政府关于水污染防治行动计划的实施意见》的相关要求，废水中的重金属应自行处理，不允许外排。所以含铬废水需要单独收集处理，实施零排放。

该污水处理厂含铬废水水质见表 1。

表 1　废水水质指标

系统名称	水量/($m^3 \cdot d^{-1}$)	pH	总铬/($mg \cdot L^{-1}$)	COD/($mg \cdot L^{-1}$)
含铬废水处理系统	100	4.0 ~ 5.0	100(三价铬)	200

2　废水处理工艺选择

根据项目特征，要求废水零排放，所以处理水需要回用，处理思路是先对含铬废水采取化学沉淀法处理，去除三价铬[1]，再采用生物活性碳滤池处理，降低废水中 COD，对碳滤池出水脱盐处理，脱盐后的处理水回用，浓盐水采用蒸发浓缩结晶处理，冷凝水回收利用，结晶盐由有资质的单位按环保要求处置，实现零排放。

脱盐处理工艺采用主流的双膜法即超滤、反渗透。脱盐预处理采用砂滤，为保证反渗透进水水质，超滤后加保安过滤器；蒸发结晶处理工艺考虑采用 MVR 蒸发器。主要处理单元选择如下。

2.1　含铬废水处理工艺

镀锌含铬废水常用处理工艺有化学沉淀法、生物法、电解法、膜分离法等[2]。电解法虽然运行可靠，操作简单，但是需要定期更换电极，沉淀池内的滤料需要定期处理，容易造成二次污染。生物法需要购买人工培养的菌群，需要保证菌群的成活度，成本较高。化学沉淀法是目前最常用的方法[3]，该方法设备投资和运行费用低，处理效果好，也是很稳妥的办法。

所以确定使用化学沉淀法来处理含铬废水。在处理池内加入硫酸亚铁(硫酸亚铁当混凝剂使用)，具体反应方程式如下：

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3FeSO_4 + 12NaOH = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3Fe(OH)_2 + 6Na_2SO_4$$

形成 $Cr(OH)_3$ 沉淀同时在 PAM 絮凝剂的作用下形成沉淀从而达到去除的目的[4]。

2.2　生物活性炭滤池

废水在进入膜处理脱盐工序前，要求尽可能减少废水中的 COD 和其它有机物质含量，以避免造成设备结垢；双膜浓缩进水一般要求 COD 在 50 mg/L 以下。含铬废水经前序化学沉淀法预处理后，一般进水 140 ~ 150 mg/L，用泵打入生物反应器(生物活性碳技术)，去除废水中的有机污染物，确保出水 COD 在 50 mg/L 以下，去除效率 70% ~ 80%，避免后序处理单元堵塞，影响设备正常运行。生物活性碳技术是通过微生物接种，在活性炭填料内形成生物床，通过鼓风充氧，对废水中的有机物进行生物降解。出水悬浮物通过砂滤和自清洗过滤器进行去除。

2.3　膜处理脱盐

在蒸发结晶之前，一般通过双膜浓缩处理以减少废水蒸发量。脱盐一般采用膜处理，常用膜处理工艺有超滤、纳滤、反渗透。根据项目特点，膜处理脱盐选择超滤 + 反渗透。

超滤是一种采用低压操作的膜过滤方式，用于截留进料流体中的细菌、病毒及其它高分子量的胶体和固体颗粒。超滤膜分离技术应具有占地面积小、出水水质好(出水 SDI 小于 1)、自动化程度高等特点。在设定的时间内，依次进行顺序反洗，在生产出高质量的预处理产水的同时，也对超滤膜本身进行有效地自身冲洗和清洗。超滤装置安装在一个支架上，每一组超滤装置除配备必要的阀门、管件以外，还配备单独的流量计如产水流量计、浓水流量计、反冲洗流量计，以能准确地判断超滤装置的安全运行。超滤装置进水管设有高压保护开关，经过超滤装置处理的水浊度几乎等于零，有机物、胶体的含量也非常地低，能充分地保护反渗透长期稳定运行。

超滤处理后的出水经保安过滤器去除粒度大于 5 μm 的颗粒，由高压泵增压送入反渗透装置。反渗透元件选用美国海德能公司的 LFC 抗污染膜，其具有透水量大、脱盐率高、化学稳定性好、机械强度好等优点。其元件脱盐率达 99.7%。整套装置脱盐率大于 97%，水利用率大于 75%。进入各个元件的水在压力的作用下，透过反渗透膜，汇集后进入回用水池。被分离、浓缩的盐份、机械杂质和胶体随小部分未透过膜的水流入集水池。

由于反渗透膜脱盐装置为溶解固形物浓缩排放

和淡水的利用，根据原水水质情况，为了防止浓水端，特别是RO压力容器中最后一根膜元件的浓水侧出现诸如$CaCO_3$、$CaSO_4$浓度积大于其平衡溶解度指数而结晶析出，从而损坏膜元件的应用特性，因此在进入膜元件之前设置了阻垢剂投加装置。阻垢剂是一种有机化合物质，除了能在朗格利尔指数(LSI)为2.5情况下运行之外，还能阻止SO_4^{2-}的结垢，它的主要作用是相对增加水中结垢物质的溶解性，以防止碳酸钙、硫酸钙等物质对膜的阻碍，同时它也可以降低铁离子堵塞膜的微孔。阻垢剂采用进口复合有机阻垢剂(Argo MDC220)。

经UF+RO处理单元进行深度处理后，可分离废水中残留的SS、胶体、细菌、病原体等颗粒物和90%以上的无机盐类，特别是对Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}的去除率可达98%，其出水水质可满足基地内电镀清洗及一般工业用水要求。

2.4 蒸发结晶

蒸发结晶处理采用MVR蒸发器，MVR蒸发器是国际上20世纪90年代末开发出来的一种新型高效节能蒸发设备。MVR蒸发器是采用低温和低压汽蒸技术和清洁能源(电能)，产生蒸汽，将媒介中的水分分离出来。目前MVR是国际上最先进的蒸发技术，是替代传统蒸发器的升级换代产品。

2.4.1 MVR蒸发器的基本原理

在MVR蒸发器系统内，在一定的压力下，利用蒸汽压缩机对换热器中的不凝气(开始预热时)和水蒸汽(开始蒸发时)进行压缩，从而产生蒸汽，同时释放出热能。产生的二次蒸汽经机械式热能压缩机(类似于鼓风机)作用后，并在蒸发器系统内多次重复利用所产生的二次蒸汽的热量，使系统内的温度提升5~20 ℃，热量可以连续多次的被利用，新鲜蒸汽仅用于补充热损失和补充进出料热焓，大幅度减低蒸发器对外来新鲜蒸汽的消耗。提高了热效率，降低了能耗，避免使用外部蒸汽和锅炉(蒸汽再压缩式节能蒸发器的主要运行费用仅仅是驱动压缩机的电能)。由于电能是清洁能源，因此，MVR蒸发器真正达到了“零”污染的排放。在中国各级政府大力提倡节能减排的今天，MVR技术的应用具有特别重要的现实意义。

2.4.2 MVR技术的特点

(1) 节能：没有废热蒸汽排放，节能效果十分显著，相当于10效蒸发器。

(2) 环保：设备启动阶段使用蒸汽预热，长期运行过程中可以用二次蒸汽循环压缩加热物料，也可以少量辅助使用蒸汽，以降低电能消耗。从而大幅减少CO_2、SO_2的排放，减少了粉尘和固体废渣的排放，减少污染，改善我们的居住环境。

(3) 低运行成本：由于节能效果好，使整个蒸发器的运行成本也大大降低，只要传统蒸发器的三分之一到二分之一。

(4) 自动化程度高：MVR蒸发器配置自动控制系统，技术先进，质量可靠。整个蒸发器实现在从原液加注、预热、蒸发、清洗、保养等步骤的自动化控制。避免了人为失误，降低了人力成本，提高了产品质量。

(5) 占地面积小：MVR蒸发器由于采用了压缩机来循环使用二次蒸汽，提高了能效，因此比传统蒸发器紧凑。

MVR技术与常规蒸发技术的对比情况见表2，处理工艺见图1。

表2 MVR技术与常规蒸发技术的对比情况

项目/类型	反应釜	单效蒸发器	多效蒸发器	MVR蒸发器
能耗	能耗极高，蒸发1 t水大约需要1.5~2.0 t的鲜蒸汽	能耗较高，蒸发1 t水大约需要1.2 t的鲜蒸汽	能耗较低，三效蒸发器蒸发1 t水大约需要0.5 t鲜蒸汽	能耗低，蒸发1 t水大约需要80 kW/h的电耗
能源	鲜蒸汽	鲜蒸汽	鲜蒸汽	工业用电，启动蒸汽使用电加热产生
运行成本	极高	高	较低	较低
产品质量	产品停留时间长，质量不稳定，对产品质量影响大	产品停留时间短，温差大，对产品质量影响小	产品停留时间较长，温差较大，对产品质量影响小	产品停留时间短，低温蒸发，对产品质量影响小
控制方式	人工操作	半自动	半自动	全自动
出料方式	间断	间断	间断	连续/间断
占地面积	小	小	大	小

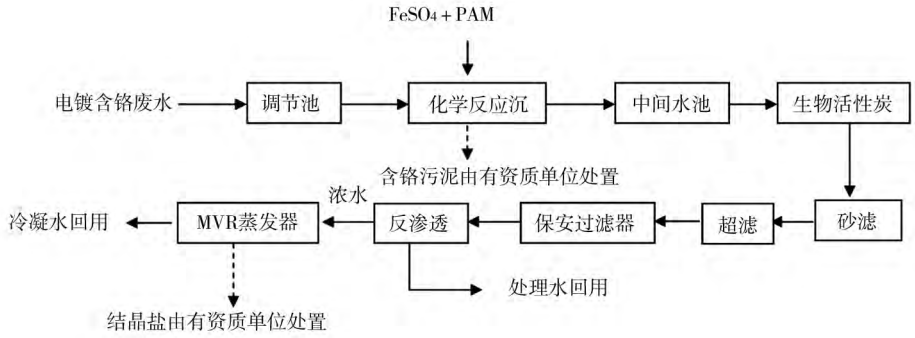


图 1　电镀含铬废水处理工艺流程图

图 1 可见，废水经调节池后，进入化学反应池，加入硫酸亚铁及 PAM，形成 $Cr(OH)_3$ 沉淀，出水进入生物活性炭滤池对废水中的有机物进行生物降解，生物活性炭滤池出水进入砂滤池进一步去除悬浮物，出水进入超滤装置。超滤出水排入 UF 水池，超滤浓缩水回生物反应器进行循环处理。生物碳、砂滤反冲水进入含铬废水调节池进行循环处理。超滤出水经增压泵、保安过滤器、高压泵打入反渗透装置，反渗透出水作为回用水供生产回用，反渗透浓水经 MVR 蒸发结晶，实现含铬废水零排放，冷凝液回用，含铬污泥及蒸发结晶盐由有资质的单位处理，最终实现含铬废水的零排放。

3　结束语

针对电镀含铬废水的相关要求，确定采用化学沉淀法 + 生物活性碳滤池 + 超滤 + 反渗透 + MVR 蒸发结晶的处理工艺技术，可实现对电镀含铬废水的零排放。该处理工艺设备投资和运行费用均较低，而且处理效果良好。蒸发结晶产生的冷凝水返回基地作为生产用水使用，产生的固废合理处置，该工艺可为同行借鉴。

参　考　文　献

[1] 李峰，吴欲，胡如南. 我国电镀废水处理回用的现状及探讨 [J]. 电镀与精饰，2011，(10)：17 – 20.
[2] 贾明畅，王海超. 含 Cr(VI) 废水处理技术研究进展 [J]. 中国高新技术企业，2016，(34)：114 – 115.
[3] 杨志泉，刘国林，周少奇. 电镀废水处理工程应用 [J]. 工业水处理，2010，(7)：75 – 78.
[4] 王谦，李廷. 含铬废水处理技术及研究进展 [J]. 环境科学与技术，2013，38(12)：150 – 155.

(上接第 83 页)

参　考　文　献

[1] GB 8978—1996，污水综合排放标准 [S].
[2] GB 18918—2002，城镇污水处理厂污染物排放标准 [S].
[3] GB 50335—2016，污水再生利用工程设计规范 [S].
[4] 生态环境部环境工程评估中心. 环境影响评价技术方法 [M]. 北京：中国环境出版集团，2019.
[5] 江城. 工业园区污水处理厂工艺优选研究 [J]. 工艺管理，2017，(24)：86.
[6] 张君来，张煜，张志豪，等. A^2/O 法处理 10 000 m^3/d生活污水工艺设计 [J]. 价值工程，2019，38(06)：174 – 177.
[7] 范军. 中国新技术新产品 [J]. 中国新技术新产品，2017，(16)，102 – 103.
[8] 丁晓静. 污水处理厂除臭技术比较 [J]. 环境保护与循环经济，2014，34(04)：36 – 38.
[9] 蒋立荣，王伯铎，熊宇，等. 污水处理厂几种除臭技术的综合比较 [J]. 地下水，2010，32(01)：105 – 107.
[10] 许新灵，李珊珊. 高能离子除臭工程在城镇污水处理厂的设计与应用 [J]. 价值工程，2015，34(30)：165 – 166.