

第**1**册



污染防治技术汇编

武汉市环境保护局
武汉市环境科学学会
武汉市环境保护科学研究所

· 技术资料 ·
注意保存

污 染 防 治 技 术 汇 编

第 1 册

武汉市环境保护局
武汉市环境科学学会
武汉市环境保护科学研究所

一九八二年八月

目 录

1. 焦炭—铁屑法处理含铬废水·····	(1)
2. 逆流漂洗蒸发浓缩法处理电镀废水的应用·····	(5)
3. 含铜、含镍废水分别使用离子交换封闭循环处理法·····	(9)
4. 化学法和离子交换联合处理含铜、含锌废水·····	(12)
5. 溶剂脱酚装置运转情况·····	(17)
6. 采用 N_2O_3 三次萃取法处理焦化厂含酚废水·····	(31)
7. 乳化液污水的初步处理·····	(36)
8. 45°斜板式除油池设计及运行情况·····	(40)
9. 臭氧法处理含菌污水初报·····	(43)
10. 射流曝气接触氧化法处理医院污水情况·····	(51)
11. 改造电解槽提高废水治理效果·····	(59)
12. QJH—02型含氰污水净化设备的研制·····	(66)

焦炭—铁屑法处理含铬废水

武汉市日用五金工业研究所

万仁荣

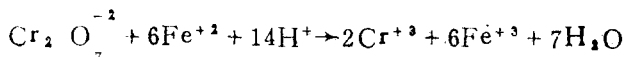
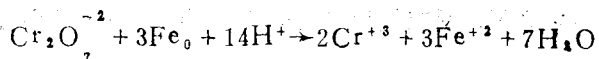
一、前言

使用铁屑法处理电镀含铬废水及重金属混合废水，目前国内外报导很多〔1—6〕。我们根据电化学腐蚀的原理，采用C—Ni、C—Cu、C—Fe等原电池组合，经过半年多的试验，研究成功焦炭—铁屑法处理电镀含铬废水新工艺，及一元化设备。处理量为1~1.5米³/小时。现由武汉市江新仪表厂生产，并且同类设备在武汉剪刀厂已运行一年多，实践证明，此种工艺改进和提高了铁屑处理法，加快了反应速度，减少了处理槽的体积、从而缩短处理工时，降低处理费用，适合于中、小型电镀车间使用。

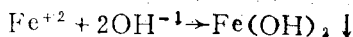
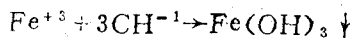
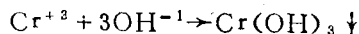
二、基本原理的探讨

焦炭—铁屑法处理电镀含铬废水，是利用铁的标准电极电位低〔 $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + 2e - 0.44$ 伏〕，化学活性强，在酸性溶液中，能释放出大量的电子，产生亚铁离子的特性，PH=2时含铬废水通过焦炭铁屑后，使六价铬还原成三价铬，在PH=7~9时，三价铬、三价铁、二价铁同时凝聚沉淀、分离除去。

反应式如下：



加碱调整PH值为7~9时，生成氢氧化铬、氢氧化铁和氢氧化亚铁沉淀。



三、铁屑中加入焦炭后，对焦炭的作用和反应机理的讨论

〈1〉形成C—Fe接触电池：

铁屑中加入焦炭后，就形成炭—铁接触电池。从以上反应可以看出，即使没有焦炭的加入，铁与酸性的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 一样会发生反应，很明显，这种局部电池的作用，是保证加快腐蚀速度的方法之一。

〈2〉炭为接触电池的阴极：

经过我们多次测定，可以看出，以石墨棒和薄板作为两极，置于含 Cr^{+6} 50毫克/升的溶液中时，只需用一般万用表测定一下，就发现两极间电压，随PH值不同，在0.5~1伏之间变动（见表一），其间石墨棒为阴极、薄铁板为阳极。表一使用石墨棒（表面积0.9分米²），厚1毫米钢板（表面积2.0分米²）在含六价铬50毫克/升溶液中，不同PH值下，使用一般万用表测得的两端电压、电流值：

表 1

PH 值	1.7	2.1	3	3.5	4	5.5
电 压 (伏)	1	1	0.85	0.8	0.75	0.55
电 流 (毫安)	14	52	4.2	3.9	1.7	0.75

可以看出， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 能在具有较低电位的炭上还原，所以能加速 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 的还原，这样也加速了铁的溶解。

〈3〉 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 还原是在阴极焦炭上进行的：

〈a〉阳极过程： $2\text{e} \leftarrow [\text{Fe}^0] \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{nH}_2\text{O} \leftarrow \text{nH}_2\text{O}$

即 Fe^0 在阳极发生溶解成 Fe^{+2} ，并产生2个电子。

〈b〉电子沿着金属从阳极铁屑流向阴极焦炭，以及阳离子和阴离子（包括水合离子）在溶液中作相应的迁移。

〈c〉阴极过程：电子与溶液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 水合离子作用，在这样的条件下，这些 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 水合离子能够在阴极还原，实际上 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 是作为一种去极化剂而起作用的。

从以上分析可以看出， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 是在阴极上被还原的，这一点是与一般电解法处理含铬废水不同的地方，当然阴极区的反应是相当复杂的，可能还有氧的去极化和氢的去极化现象发生。

〈4〉铁合金中的碳与加入焦炭的不同功用。

从各地使用铁屑法的经验来看，一般认为使用生铁屑的效果较好，无疑这是因为生铁的含碳量较高，石墨阴极在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 去极化反应方面有很高的效率。必须着重指出，这种合金中的碳，是不能显著增大铁的溶解速度的，因为在不很纯粹的金属中的阴极区（石墨），当它们有高的分散性和均匀性的分布时，为了同化整个金属表面上扩散的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ，这些阴极区是足够多的，在这种情况下，即使在固定的金属表面上增加阴极的总表面积（即增加阴极组份碳），由于扩散柱截面仍旧几乎不变，即整个金属表面上扩散的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 的量不变，所以不可能显著地增大铁的腐蚀速度。

如果在同样情况下，阴极表面的增大，不是发生在金属的自身表面上，而是在另外的地方，例如金属接触了个别阴极（例如焦炭），那么扩散柱的截面增大了，电极的总表面积增大了，这样电极表面扩散的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 的量也增加了，因而金属（铁）的腐蚀速度也增大了。

以上就是铁合金中的碳、与加入焦炭的作用不同之处。所以在实际采用焦炭—铁屑法时，含 Cr^{+6} 50毫克/升，流量1米³/小时，pH=2时，此废水只需在焦炭、铁屑中保持40秒

种、 Cr^{+6} 就能全部还原为 Cr^{+3} 、这样快的反应速度，是一般铁屑法无法达到的。见表2

进水PH=2 Cr^{+6} = 50 毫克/升 表 2

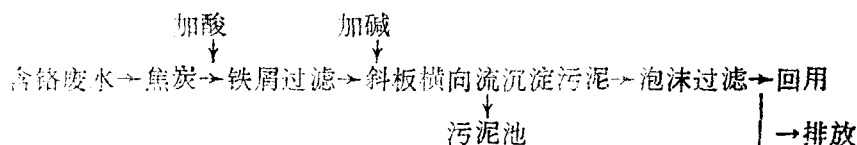
500厘米 ³ 焦炭 加	流 量 (升/小时)	90	120	150	180
500厘米 ³ 铁屑	出水水质Cr ⁺⁶ (毫克/升)	<0.5	<0.5	<0.5	>0.5
全 铁 屑	流 量 (升/小时)	1	2	3	4
1000 厘 米 ³	出水水质Cr ⁺⁶ (毫克/升)	<0.5	<0.5	<0.5	>0.5

此试验采用制钉过程中产生的铁屑（一般是低碳钢），其尺寸为：直径3~4毫米，长5~10毫米，目视比重4公斤/升。

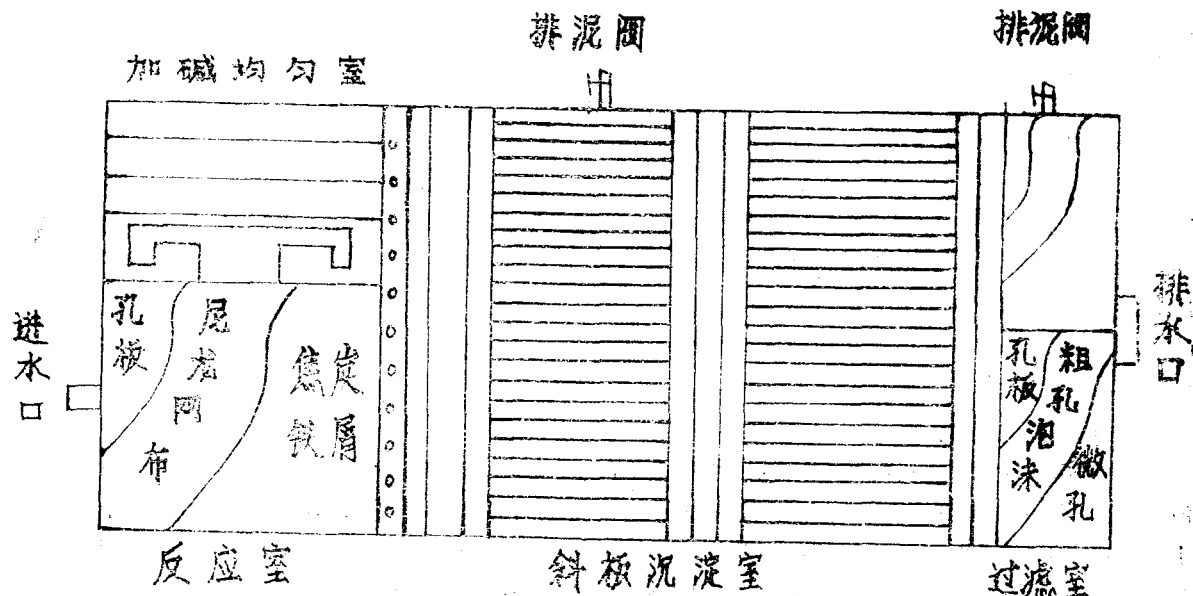
焦炭规格为：直径5毫米左右的碎焦炭，目视比重为0.5公斤/升。

在低PH值的情况下,明显看出焦炭—铁屑法的反应速度,比一般铁屑法几乎快几十倍,这与有关论文的报道是相近的^[10]。

在生产上运转时，我们采用的工艺流程：



一元化设备示意图:



四、几个问题的探讨

(1) 进水PH值的选定:

根据我们小试的经验看, 由于焦炭的电催化作用, 即使 $\text{PH}=6$ 时, Cr^{+6} 也能较快的还原成 Cr^{+3} (见表3)。

表3中焦炭、铁屑各500厘米³, 通过 $\text{Cr}^{+6}=50$ 毫克/升, 流量为3.2升/小时的污水时, PH值的影响:

表3

进 出 PH 值	2.5	3	3.5	4	5	6
出 PH 值	3.5	4.1~4.4	4.8~5.1	5.1~5.4	5.4~5.7	6
水 Cr^{+6} (毫克/升)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

但在实际运转时, 由于要产生部分 Fe^{+3} , 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出的PH值较低($\text{PH}=2.7$)^[8], 在进水PH值较高时, 处理后出水 $\text{PH}>3$, 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀析出, 并且吸附在焦炭、铁屑的表面, 阻碍了反应的继续进行, 时间延长, 就发生 Cr^{+6} 泄漏现象。因而我们建议进水控制 $\text{PH}=2.0\sim 2.5$ 为宜。

(2) 焦炭、铁屑粒径的影响:

理论上讲, 在C—Fe接触电池中, 影响腐蚀速度的因素很多, 其中阴、阳极真实表面积的大小, 也是极重要的因素。阴、阳极表面积越大, 反应速度一般较快。实际运转中, 当单位体积中处理剂粒数越多, 即粒径越小, 总表面积就越大, 在其它条件不变时, 反应速度也越快。我们一般采用的规格: 焦炭的粒径约为5—10毫米, 铁屑的直径在3毫米以下, 长度在4~8毫米左右, 如果铁屑太大, 反应速度就会减慢, 影响出水质量。

(3) Cr^{+6} 的浓度的影响:

在正常情况下, 一般电镀车间排放的含铬废水 Cr^{+6} 含量应在50毫克/升以下, 根据实验和生产运行经验, 摸索出对于处理流量1米³/小时的含铬废水, 仅需30~50升焦炭、铁屑的混合物, 这种情况下, 处理后出水口的 Cr^{+6} 含量可以稳定地保持在0.1毫克/升以下。

如果由于事故, 引起的车间排放水 Cr^{+6} 含量高达100毫克/升以上, 现有的焦炭—铁屑层无法将 Cr^{+6} 完全还原成 Cr^{+3} 时, 可先在污水池中, 加入一定量的, 含有亚铁离子的废硫酸、盐酸, 使之实际上是硫酸亚铁法与焦炭—铁屑法的联合运用, 根据几次测定, 出水口 Cr^{+6} 基本趋向零。

(4) 水的回用:

根据实验和生产运行, 处理后的出水PH值7~9时, 将在 Cr^{+3} 完全沉淀析出的PH值5.6之上^[8], 虽然 Fe^{+2} 完全沉淀析出的PH值较高是9.6^[8], 但由于共析的原因, 对于上清液, 我们多次采用铁氰化钾, 在酸性条件下定性检验, 均未发生蓝色沉淀, 说明 Fe^{+3} 在2PPM以下^[9]。经过斜板快速沉淀和塑料泡沫过滤后, 实际运转证明, 能基本上除去沉淀物, 排放水是无色透明的, 我们认为具有这样水质的排放水, 可以作为酸洗清洗水, 电镀铬后的清洗水, 以及其它不会带入镀槽的清洗水, 是完全可行的。

〈5〉电镀重金属混合废水的处理:

使用铁屑法处理电镀重金属混合废水,国内外都做了很多研究工作^[3,4],取得了很好的效果,处理后的排放水由于还原、置换、共析、吸附等原因,据报导^[5,6]各种重金属离子如:铜、铬、镍、锌、镉等,均能在 $\text{PH}=7\sim 9$ 时,在排放水中达到我国工业废水的排放标准。

〈6〉污泥的利用:

此种方法要产生一部分含 Cr^{+3} 及 Fe^{+2} 、 Fe^{+3} 的泥渣,此种泥渣由于主要含有 Fe^{+2} 、极易干化,并且只需在 450°C 加温 $0.5\sim 1$ 小时,尔后碾磨即成氧化铁红 $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$,哈尔滨已经进行工业生产,取得了明显的效果。

〈7〉经济估算:

根据已经投产的铁屑法运转^[4,5,6]和我们生产运转的情况,处理每立方米含铬污水的费用,如果使用本厂废酸、废碱加上少量液体烧碱,就可以在 0.10 元左右,如无废碱利用,全部使用液体烧碱,则药品费达 0.30 左右。

目前由武汉市江新仪表厂生产的,处理量 $1.5\text{米}^3/\text{小时}$ 的全套焦炭—铁屑法一元化设备(包括水泵、流量计),售价约在 $4,000$ 元以下。

以上是我们一年来,运用研究焦炭—铁屑法处理电镀废水的一点经验,谨供参考。

本试验,研究工作得到马世华、宋毓秀工程师指导、帮助、特表感谢。

本试验工作还得到东风电镀厂梁双喜武汉剪刀厂杨江城同志通力合作,特表感谢。

参考资料

1 Fr Pat 2270209

2 U.S. Pat 4108770

3 柱 铁雄 PPM—1976/9 P24~37

4 北京仪器厂 铁屑法处理含铬废水《环境保护》75年第一期

5 北京五金电镀厂 北京环保所

铁粉过滤法处理含铬污水生产性试验总结1977.12

6 上海电镀厂、上海环保所、上海市机电设计院 铁屑法处理混合废水 1979.12

7 托马晓夫 氧退极化引起的金属腐蚀

8 无机化学 1978年高等学校试用教材

9 分析化学 武汉大学编

10 托马晓夫 金属腐蚀及其保护的理論

11 哈尔滨市二轻局技术处电镀多种含铬废液废渣综合利用

逆流漂洗蒸发浓缩处理电镀废水的应用

武昌造船厂 陈光明执笔

一、 前 言

近十年来国内外电镀行业在保护环境治理电镀废水方面做了大量的研究和实践,极累了

丰富的经验和理论，采用了多种途径的治理方法：主要有1. 化学还原法。2. 离子交换法。3. 电解还原法。4. 活性碳吸附法。5. 蒸发浓缩法。6. 反渗透法。7. 电渗析法等。根据处理电镀废水的最新发展结合电镀工艺的具体情况，设计与应用了逆流漂洗，蒸发浓缩处理电镀废水的新技术。这种新技术的特点是：把废水控制在生产工艺过程中，节约压缩用水量，回收有用物质，实现了清洗水的闭路循环系统，达到了无排放、无污染的目的，改变了过去产生出废水后再处理的传统做法。而且设备简单，投资少，操作方便，经过几个月生产运行情况来看，效果良好，是电镀废水治理的一个重要途径和发展方向。

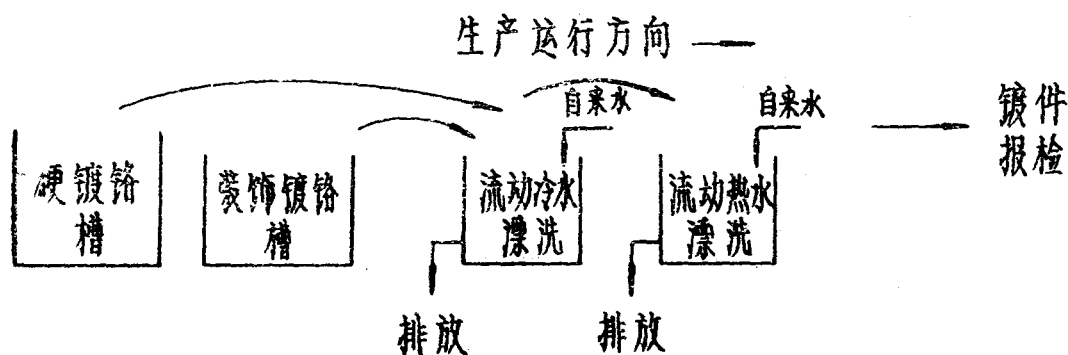
二、基本原理

在电镀生产工艺过程中，为了达到闭路循环，无排放，无污染的目的必须具备三个基本条件。1. 清洗水消耗量与蒸发量的平衡。2. 槽液损失量与浓缩回用量的平衡。3. 浓缩回用液中杂质在工艺要求允许范围的平衡。因此，我们采用多级逆流漂洗的办法保证清洗末级槽的浓度含量低于10mg/l，解决清洗水消耗量与蒸发量的平衡问题。利用蒸发浓缩设备解决槽液损失量与浓缩回用量的平衡问题。利用阳离子交换柱解决槽液中各种杂质，使它在工艺要求允许范围内达到平衡，具体的作法，一般采用三级逆流漂洗与蒸发浓缩设备组成强行封闭系统。浓缩液回镀槽，冷凝水回漂洗槽，实行了无排放，无污染新工艺。

三、实际应用

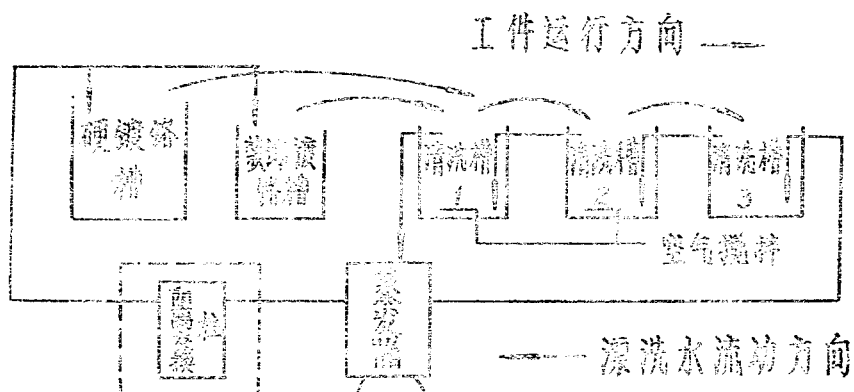
我们厂根据逆流漂洗、蒸发浓缩处理电镀废水的工艺在硬镀铬和装饰镀铬工艺中进行了实际应用。

1. 原生产工艺流程：



生产的品种规格大小不一，耗清洗水每天24吨，排放含 Cr^{+6} 浓度平均为16mg/L

2. 镀铬废水处理工艺流程图：



3. 设备清单

序 号	名 称	规 格	价 格	数 量	备 注
1	塑料冷水清洗槽	850L		2	自制
2	不锈钢衬里热水槽	1000L		1	自制
3	空气搅拌管			2	自制
4	钛质薄膜蒸发器	TiCFE—1V—5	1.7万元	1	外购
5	阳离子交换柱			1	原有
6	铬雾回收器	W ₂	180.00元	1	原有

4. 运行监测数据:

〈1〉各级清洗槽浓度: (Cr^{+6} 单位mg/L)

测 定 日 期	累计工作日	一级清洗槽	二级清洗槽	三级清洗槽
7月30日	13天	134	4.4	2.6
8月31日	38天	297.6	43.2	2.6
9月18日	52天	171.8	12.6	2

〈2〉蒸发器冷凝水水质浓度: (Cr^{+6} 单位mg/L)

次 数	1	2	3	4	5	平 均
浓 度	0.02	0.013	0.006	0.017	0.01	0.014

5. 操作管理

由于处理设备操作比较简便,由镀槽生产者兼管,并制订了操作管理规程:

〈1〉出槽工件均应从槽上方运行,依次进行三级清洗。

〈2〉把住出槽暂停时间，改革挂悬结构及装挂，绝缘方式两道关，尽量减少镀液带出量。

〈3〉硬镀铬工件出槽先用去离子水脱液，并停留至无液滴下落。方能吊运至清洗槽三级清洗。

〈4〉定期检查化验热水清洗槽 Cr^{+6} 浓度，维持在 9 mg/L 以下。

〈5〉严格遵守薄膜蒸发器使用操作规程。

〈6〉维护好各清洗槽的洁净，维护保养好镀铬槽及处理装置等，消除铬液跑、冒、滴、漏现象。

6. 经济效益：

全套装置投资费用为2万元。

耗能：用蒸汽 262.5 T/年 ，折价3530元，耗电 1680 度/年 ，折价134元/年，合计3664元/年。

节约原材料：铬酐回收量为 126 kg/年 ，折价730元/年，工业用水 7140 T/年 ，折价571元/年，合计1301元/年。

实际运转费用： $3664\text{ 元/年} - 1301\text{ 元/年} = 2363\text{ 元/年}$ 。

四、 结 论

1. 逆流漂洗，浓缩蒸发工艺，实行与闭路循环，做到了无排放，消除了污染，保护了环境。

2. 节约了大量工业用水与电镀原料，有利于生产与降低成本。

3. 工艺设备简单，操作方便，技术可靠，投资较省，容易上马和管理。

4. 此工艺需要消耗一定的能源（蒸气和电能）。

5. 具有显著的经济和环境效益。

五、 问题与讨论

1. 在运行过程中，浓缩回用液的杂质也容易增高，影响镀槽的质量，我们备用了一台阳离子交换柱来处理镀槽的杂质，同时在生产中，我们在镀槽和清洗槽上都装有盖板，尽量减少杂质的带入，运行近半年，还没用阳柱进行处理镀液，镀液杂质量较少还未影响质量。

2. 在镀槽及清洗槽上方都装有抽风设备及除铬雾装置，减少铬雾对环境的影响，同时目前正在试用F—53型铬雾抑制剂，准备进一步加强对铬雾的控制。

3. 不适应处理水量大（每小时处理量应小于 2 T/h ）浓度低（不能低于 500 mg/L ）和混合电镀废水（综合处理）。

4. 为了加强清洗效果，在清洗槽的底部，装有压缩空气管道，使清洗槽内水浪翻滚，提高清洗效果。

含铜、含镍废水分别使用离子交换封闭 循环处理法

四三八厂 伍大元执笔

一、镀镍、镀铜生产基本状况：

1. 光亮镀镍槽一个，槽液量1400L，镀液 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量280~300g/L，原清洗方式：一级长流水。废水中含 Ni^{+2} 平均浓度13mg/L，排放量20T/天。

2. 酸性光亮镀铜槽一个，槽液量1400L，镀液中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，含量220g/L，原清洗方式：一级长流水，废水中含 Cu^{+2} 平均浓度7mg/L排放量20T/天。

3. 多层电镀工艺：预镀镍10分钟→镀铜20分钟→镀镍20分钟→转套铬，平均每46分钟镀镍清洗槽工作2次，镀铜清洗槽工作一次。

二、处理原理：

采用羧酸型弱酸性钠型树脂中的 Na^+ 与废水中的 Ni^{+2} 或 Cu^{+2} 交换，交换后的清水回用漂洗槽；树脂饱和后进入再生柱，用 H_2SO_4 再生，再生液 NiSO_4 或 CuSO_4 回用镀槽。树脂再生后必须用 NaOH 转型，转成钠型后又回交换柱中重复使用，由此达到封闭循环。

羧酸型弱酸性阳离子树脂对水中阳离子的交换顺序为： $\text{H}^+ > \text{Fe}^{+3} > \text{Al}^{+3} > \text{Ca}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ，H型树脂对 Ni^{+2} 基本不吸附，为了有效地吸附 Ni^{+2} ，树脂必须由氢型转成钠型。

交换： $2\text{R}-\text{COONa} + \text{Ni}^{+2} = (\text{R}-\text{COO})_2\text{Ni} + 2\text{Na}^+$

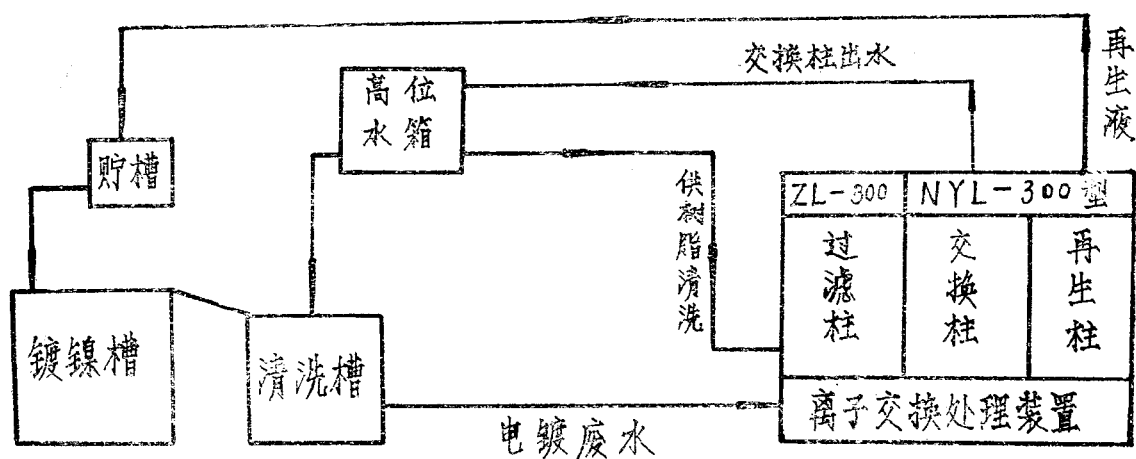
再生： $(\text{R}-\text{COO})_2\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{R}-\text{COOH} + \text{NiSO}_4$

转型： $\text{R}-\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{R}-\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

(Cu^{+2} 与 Ni^{+2} 相同) 使用的树脂型号：DK110

三、处理流程：

交换：含 Ni^{+2} (Cu^{+2}) 废水由清洗槽→过滤柱→交换柱→高位水箱<→清洗树脂
再生：再生剂 H_2SO_4 由贮酸槽→再生柱→贮槽→镀槽



四、主要技术参数和设备：

(一) 主要技术参数：

1. 处理水量：1.5~2 M³/时
2. 悬浮杂质去除率：70~80%
3. 待处理废水含Ni⁺⁺ (Cu⁺⁺) 浓度：50~100mg/L
4. 处理后出水含Ni⁺⁺ (Cu⁺⁺) 浓度：<0.5mg/L
5. 小白球过滤柱反冲周期：2~3天
6. 树脂再生周期：8~16小时
7. 再生剂浓度：3NH₂SO₄
8. 再生剂用量：树脂体积的2倍
9. 树脂转型剂：2%的NaOH溶液
10. 转型剂用量：H型树脂体积的2倍
11. 回收液NiSO₄·7H₂O浓度：>100g/L

(二) 主要设备 (见表一)

五、运行情况：

(一) 工作情况：

1. 交换流量：含Ni⁺⁺ 废水，1600L/H，含Cu⁺⁺ 废水，1200L/H，
2. 清洗槽清洗前Ni⁺⁺ (Cu⁺⁺) 浓度控制值<10mg/L。
3. 清洗槽漂洗水PH控制值：
 - ①Ni⁺⁺ 水解的PH值为6.6，控制清洗水PH<6.3
 - ②Cu⁺⁺ 水解的PH值为6.3，控制清洗水PH<6.3
4. 运行数据见表二

由表二中数字可见：①通过设备的运转，漂洗前清洗水Ni⁺⁺或Cu⁺⁺浓度完全可以控制在10mg/L以下，可以保证清洗质量。

②交换柱水含 Ni^{++} (Cu^{++}) 浓度在 0.5mg/L 以下, 说明交换效果好。

表一:

名 称	规 格	型 号	数 量
离 心 塑 料 泵	流量: $6\sim 14\text{M}^3/\text{H}$ 扬程: $20\sim 14\text{M}$	102—2型	2 台
电 机	功率: 2.2瓩 转速: 2880转/分	JO ₂ —9O ₂	2 台
小白球过滤柱	$\phi 300 \times 1000\%$	PVC质材	1 支
阳离子交换柱	$\phi 300 \times 1500\%$	"	1 支
再 生 柱	$\phi 200 \times 1500\%$	"	1 支
流 量 计	$250\sim 2500\text{升/时}$	LZB—10	1 支
流 量 计	$16\sim 1600\text{升/时}$	LZB—15	1 支
压 力 表		$\text{Y60.0}\sim 4\text{kg}/\text{Cm}^2$	2 只
电 源 开 关		HZ10组合开关	2 只
贮 槽	$350 \times 600 \times 600\%$	PVC质材	1 个

表二

单位: mg/L

序 号	清洗后浓度		清洗前浓度		交换柱出水浓度	
	Ni^{++}	Cu^{++}	Ni^{++}	Cu^{++}	Ni^{++}	Cu^{++}
1	8.4	3.6	5.8	1.4	0.374	0.43
2	7.6	7.1	5.9	2.8	0.5	0.42
3	9.6	8.3	7.3	5	0.48	0.48
4	10.64	15.8	8.6	6.5	0.18	0.58
均值	9.06	8.7	6.9	3.93	0.384	0.478

(二) 再生情况:

1. 再生: ①再生剂浓度: 3N 的 H_2SO_4 (化学纯, 自配)

②再生剂耗量: $50\sim 60\text{升/次}$ (前一次的再生液部分复用, 复用量不计在内)

③再生方式: 顺流

④再生流速: 105L/H

⑤自来水冲洗量: $20\sim 30\text{L}$ (必要时可增加)

⑥树脂冲洗水PH值: 控制在 $3\sim 4$ 之间

⑦再生时间: 1.5 小时左右

2. 树脂转型:

①转型剂浓度: 2.5% NaOH (化学纯、自配)

- ②转型剂耗量：40~60升/次
- ③转型方式：顺流或浸泡
- ④转型流速：105L/H
- ⑤树脂冲洗水量：200升/次（必要时可增加）。
- ⑥冲洗水PH值：控制在7~8之间（使用部分自来水，部分去离子水，最好全部用去离子水）。

注①再生与转型顺流式效果好，故未采用浸泡式。

②树脂再生后的酸性冲洗水和转型后的碱性冲洗水外排。

（三）操作与管理：

1. 必须配专人操作、管理。
2. 镀件出槽，在槽上方停留2~5秒钟，然后运行至清洗槽内仔细清洗。
3. 清洗槽工作前半小时交换柱开始运行，并在镀槽停止工作后10分钟才停止运行，以保证漂洗槽含 Ni^{++} （ Cu^{++} ）浓度 $<10\text{mg/L}$ 。
4. 严格遵守交换处理装置的操作规程，把好再生关，转型关及树脂清洗、排放关等。

六、经济与环境效果：

1. 环境效果：从根本上消除了 Ni^{++} 、 Cu^{++} 离子对环境的污染，保护了水源。
2. 经济效果：①据初步估算， $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 回收量为120kg/年； $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 回收量为60kg/年；节约99%的漂洗水，年节约水量约7500吨左右。扣除原材料，动力人工管理费，设备折旧维修费等，每周期约可盈利12~15元。
- ②设备简单，投资较少，占地面积小，上马快，易于推广。
3. 存在问题：我厂目前只用一个漂洗槽，以致于交换柱的废水进口浓度达不到工艺要求，用水量亦较大，经济上不合理，准备改用二级逆流漂洗。

化学法和离子交换联合处理含铜、含锌废水

武汉电线电缆总厂 技术科

消除污染，保护环境，是一件关系到广大群众健康的大事。为了贯彻执行环境保护法，根据市人民政府要求限期解决易家墩地区排放工业废水污染问题。而我厂又是易家墩地区工业废水污染比较严重的十三家重点厂之一。在上级和市环保局帮助下，一年多来，通过试验与应用，基本解决我厂工业废水污染问题，达到国家排放标准。

一、水质情况：

我厂有四条排水沟道连接厂排水泵房，其中有两排放沟的水质不符合国标GBJ—4—

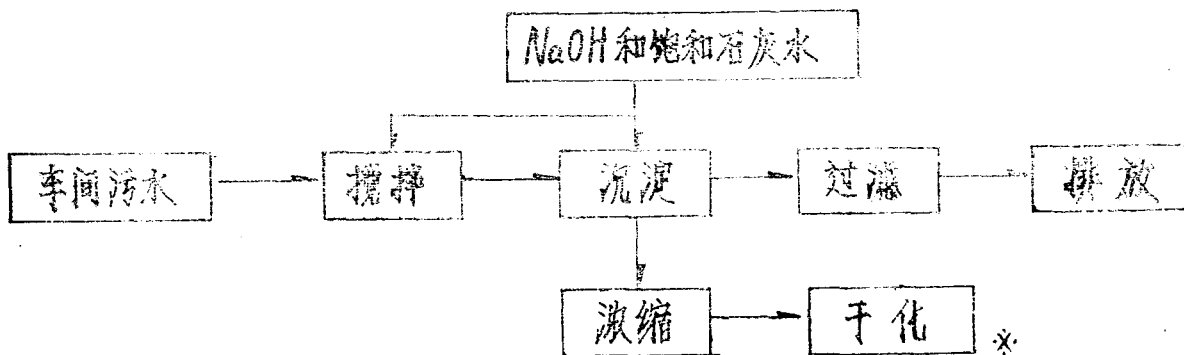
73规定。我厂废水来源，一是铜杆酸洗的冲洗液含铜量和PH值超过国家标准，二是铁丝镀锌的冷却冲洗废水，含锌量和PH值也超过国家标准。其排放量和水质情况如下表 I：

表 I

项 目	生产方式	排 放 量	P H 值	铜 含 量	锌 含 量
铜杆酸洗冲洗废水	间 歇 式	6 吨/日	生产时3.8	240mg/L	—
			未生产时6.9	1.24mg/L	
镀锌冷却废水	连 续 式	10吨/日	6.4	—	345mg/L

二、处理方案及其基本原理：

针对我厂工业排放废水的水质情况，我们设想处理废水方案，一次投资费用和处理效果以及时间等方面进行分析，认为采用化学沉淀法简单易行，而且处理效果能满足排放标准，故采用此种方案。此处理方案示意图如下：



※干化后的氢氧化铜泥渣出售，干化后的氢氧化锌泥渣加硫酸溶解，回收硫酸锌送镀锌车间用。

铜杆酸洗和镀锌冲洗废水采用化学法处理的实验数据和参考数据如表 II—VI。

表 II：铜杆酸洗废水化学沉淀法处理小样实验数据：

中 和 剂	投 加 量	P H	沉淀时间	含 铜 量
NaOH	500mg/L	13	30分钟	<1mg/L
饱和石灰水	600mg/L	8	30分钟	<1mg/L
饱和石灰水	600mg/L	8	60分钟	<1mg/L

表Ⅱ：镀锌冲洗废水化学沉淀法处理小样实验数据：

中和剂	投加量	PH	沉淀时间	含锌量
NaOH	1000mg/L	10	10分钟	<2mg/L
饱和石灰水	600mg/L	8	10分钟	<2mg/L
饱和石灰水	600mg/L	8	20分钟	<2mg/L

表Ⅲ：日本东预厂采用中和沉淀法处理废水的数据：

含 量	铜mg/L	锌mg/L	铅mg/L	备注
处 理 前	600	250	19	
处 理 后	0.2	<0.2	<0.05	

注：表Ⅲ数据摘自“冶金工业污染及其防治”书P.355

根据以上试验过程，我们修建了沉淀池、过滤池及中和池等。实际的操作过程中我们发现处理废水并不象在实验室中那么简单，中和池需要搅拌，处理铜、锌及其它化合物需调PH，特别因锌是两性物质，对PH值恐求更严。而在大型池中，就很难调到所需的PH值。从排出水质情况看，含铜一般还在10mg/L—40mg/L，含锌在10mg—50mg/L，而且管理和操作也较复杂，劳动强度大，仍达不到国家GBJ—4—73标准的规定。为此，我们又收集了国内外几种处理铜、锌、铅废水的方法和效果比较。见表V。

表V：

方 法	一次投资	处理效果	处理费用	存 在 的 问 题
化学沉淀法	小	可	低	采用苛性钠中和沉淀，处理费用较高。石灰水沉淀，泥渣多，铜难以回收。
离子交换法	大	好	较低	交换树脂再生复杂。
离子浮选法	小	好	高	属新技术，需大量的实验工作。
硫化法	大	较好	高	硫化氢气体来源问题。
还原法	小	较差	低	回收困难，处理效果较差，产生大量的铁锈水。

接表V分析：

我们决定在化学沉淀法基础上，再加离子交换法进处最后处理，把处理过的废水回流到车间，封闭循环使用，其目的是节约大量的自来水，减少环境污染。离子交换法的基本原理是：当废水流过装有离子交换树脂的交换柱时，废水中所含的离子被交换树脂所截留。其中，阳离子交换树脂（ $R-SO_3-H^+$ ）交换基中的 H^+ ，阴离子交换树脂（ $R\equiv N^+-OH^-$ ）交换基中的 OH^- 分别与 Cu^{++} 、 Zn^{++} 、 Co^{++} 、 Na^+ 或 Cl^- 、 SO_4^{--} 置换。被置换的 H^+ 与 OH^- 结合成为水（ H_2O ）。其化学反应式为：