

电池生产废水治理的研究

余家平

(广州有色金属研究院)

摘要 电池生产的废水中含有大量的 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} 等重金属离子, 如果不加治理排放, 则将对环境造成污染. 以 $FeCl_3$ 为混凝剂, $NaOH$ 为离子沉淀剂和 pH 调整剂, 采用斜管进行沉降, 对废水进行治理. 治理后的排放水含 Zn^{2+} 为 $1.0\sim 1.5\text{mg/L}$, 含 Mn^{2+} 为 $1.2\sim 1.4\text{mg/L}$, 含 Hg^{2+} 为 $0.003\sim 0.010\text{mg/L}$, pH 值为 $8.5\sim 8.7$, 达到广东省广州废水治理排放的 DB44 37-90 一级排放标准.

关键词 电池生产废水, 治理, 混凝剂

电池生产中的废水含有大量的 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} 等重金属离子, 不加治理排放, 将对环境造成污染. 广州某电池厂是一个生产各种电池的大型企业, 每天排出大量超标的废水. 为了解决这一污染问题, 该厂委托广州有色金属研究院, 对电池生产过程中排放的废水进行治理研究, 获得了良好的效果. 本文叙述了该厂产生废水的治理工艺.

1 治理的工艺流程

1.1 废水量及水质概况

该厂电池生产中的废水主要来源有电池生产线清洗浆料的废水; 调配浆料中洒漏的药剂废水; 清洗生产地面的废水. 废水量每天约 $250\sim 300\text{t}$, 废水中重金属离子超过了允许排放标准几倍乃至几十倍.

1.2 废水治理工艺

1.2.1 治理基本要求

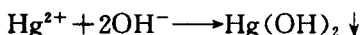
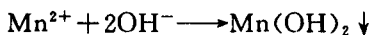
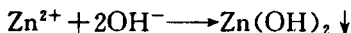
(1) 经治理后的水质要求达到广东省广州废水治理排放的 DB44 37-90 标准中一级排放标准.

(2) 处理过程中所产生的污泥用来制砖, 对环境不会造成污染.

1.2.2 治理工艺基本原理

根据废水中含重金属离子的种类, 采用生成硫化物或氢氧化物沉淀的方法进行处理. 考虑到生成氢氧化物容易控制, 且废渣便于利用, 故选择生成氢氧化物的工艺.

几种主要金属离子与常用的碱性物质 Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH 的化学反应式如下:



生成的这些氢氧化物通常都是难溶的物质, 在水中的溶度积^[1]如表 1 所列. 上述化学反应式及溶度积表明, 用添加碱性物质来降低重金属离子浓度的方法是可行的.

表 1 几种重金属离子氢氧化物溶度积

Table 1 Solubility products of hydroxides of several heavy metal ions

氢氧化物	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
溶度积	1.4×10^{-17}	1.9×10^{-13}	3×10^{-26}	4×10^{-38}

1.2.3 废水治理工艺流程及主要设备

废水治理工艺采用混凝法, 混凝剂为 FeCl_3 , pH 调整剂为 NaOH . 主要设备为搅拌混凝槽, 斜管沉淀池, 箱式压滤机以及相应的配药和加药系统. 工艺流程如图 1 所示.

搅拌混凝槽及沉降池是影响混凝絮团粒径及其沉降效率的关键设备, 经试验确定了主要设计参数: 搅拌混凝槽的搅拌时间为 25min, 搅拌桨末端线速度为 1.2m/s, 颗粒全部被截留最小沉淀速度为 $2.9 \times 10^{-5}\text{m/s}$, 混凝后最大含渣量为 600mg/L, 最大废水处理量为 $400\text{m}^3/\text{d}$. 根据上述参数计算出搅拌混凝槽的有效体积为 7m^3 , 搅拌叶轮直径为 1m, 搅拌转速为 23r/min, 沉淀池的平面面积为 30m^2 , 其尺寸为 $7.15\text{m} \times 4.20\text{m}$.

1.2.4 工艺操作过程

控制条件: 水量为 $14 \sim 16\text{m}^3/\text{h}$, FeCl_3 为 $0.3 \sim 0.4\text{kg}/(\text{m}^3 \text{水})$, pH 为 $8.5 \sim 8.7$.

先在集中池将废水除渣, 除渣后的废水用泵抽入流量计槽, 经计量的废水自动流入搅拌槽, 加 FeCl_3 . 搅匀后自动流入混凝槽, 在混凝槽内加碱液, 重金属离子生成氢氧化物析出, 并混凝成较大的颗粒. 然后自动流

入斜管沉淀池进行固液分离, 清水从斜管上部流出排放, 经治理后的废水达到排放标准 (表 2). 沉降的颗粒进入贮泥斗, 间歇地用泵抽入箱式压滤机, 经压滤后的滤液可直接排放. 如发现含泥, 则可返回污水集中池, 再次进行治理. 污泥与锅炉煤渣混合后制砖.

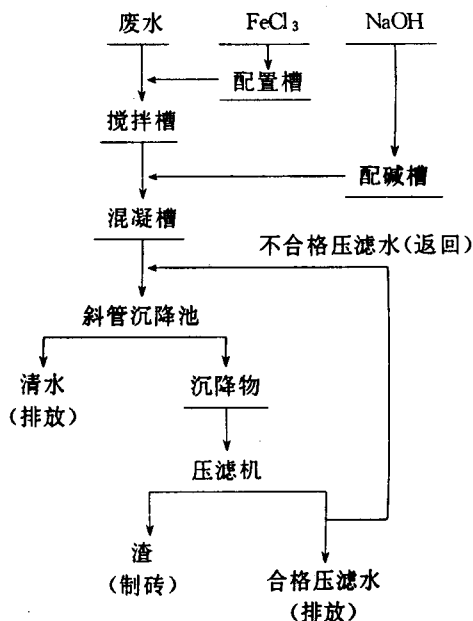


图 1 废水治理工艺流程图

Fig. 1 Technological flowsheet for wastewater treatment

表2 废水治理前后效果比较

Table 2 Comparison between the effects before and after wastewater treatment

项目指标	pH	Zn ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Mn ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Hg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)
治理前废水指标	6.5~7.0	20.0~80.0	4.0~8.0	0.050~0.100
治理后排放水指标	8.5~8.7	1.0~1.5	1.2~1.4	0.003~0.010
排放标准 (DB44 37-90 一级标准)	6.0~9.0	2.0	2.0	0.020

2 结果与讨论

上述工艺经过3年多的运行, 工艺过程稳定, 调控方便, 排放水的水质达到了广东省广州废水治理排放的DB44 37-90一级排放标准。

电池废水治理工艺能正常高效的运行主要与混凝pH值、混凝剂用量、混凝搅拌的强度等因素有关, 现分别讨论如下。

2.1 pH值与水中重金属离子含量的关系

上述重金属离子与OH⁻的化学反应式及其化合物的溶度积表明, 废水中的重金属离子能否最大限度的除去, 取决于这些金属离子能否最大限度的生成难溶的氢氧化物及这些氢氧化物能否稳定的析出, 而这些都与废水的pH值密切相关。为了确定最佳pH值, 进行了不同pH值与废水中Zn²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺离子含量关系的试验, 如pH为6.8时, Zn²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺含量分别为65.0, 4.5, 0.056mg/L, 结果如图2所示。

由图2可知, 在pH为8.0时, Zn²⁺, Mn²⁺在水中的含量较高。随着pH值的增大, 其含量逐渐变低, 在pH为9.0时, Zn²⁺, Mn²⁺含量分别为0.10, 0.15mg/L。pH值继续增大, Zn²⁺, Mn²⁺离子反而逐渐增高, 当pH为11.0时, Zn²⁺, Mn²⁺离子含量增加到5.0, 3.0mg/L。产生这种情况的原因是由于Zn²⁺, Mn²⁺离子的氢氧化物能在OH⁻离子浓度较大的情况下生成相应的配位阴离子Zn(OH)₃⁻和Mn(OH)₃⁻。这些离子的溶度积分别为 3×10^{-3} 及 1×10^{-5} , 说明溶解度增大, 使水液中的Zn²⁺, Mn²⁺含量增加, 而Hg²⁺离子不具有这种性质, 因此其含量较为稳定。

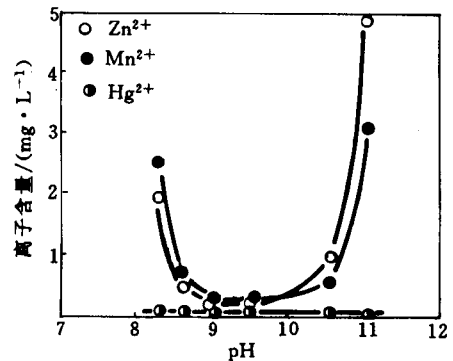


图2 pH值对Zn²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺溶解量的影响
Fig.2 Influence of pH value on dissolution amount of Zn²⁺, Mn²⁺ and Hg²⁺

试验结果表明, pH值控制在8.5~8.7较为适宜, 一方面保证了废水中金属离子含量达到排放标准, 同时pH值也符合排放要求。

2.2 混凝剂用量的影响

以NaOH作沉淀剂, 当重金属离子含量较低时, 生成的氢氧化物呈胶凝状物, 在搅动及物料流动过程中这些胶状物易破碎成微细的颗粒, 使沉降极为困难。试验表明, 加入适量的混凝剂可明显地改善这种状况。当废水中Zn²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺离子总量在20.0~80.0mg/L时, 每m³废水添加300~400g FeCl₃, 能明显的降低细颗粒的含量。

2.3 混凝搅拌速度的影响

在混凝过程中进行适当搅拌, 不仅使添加的 NaOH 迅速分散, 重金属离子与 OH^- 离子反应生成氢氧化物沉淀, 而且增加了颗粒间的碰撞机会, 使微粒凝聚和分散同时发生. 如果搅拌速度过快, 搅拌桨叶和激烈旋转的水流可能将凝结不牢固的颗粒击碎成细微颗粒, 使颗粒的沉降变得很困难. 混凝搅拌速度的影响见表 3, 由表 3 看出, 搅拌叶末端线速度为 1.2m/s 时, Zn^{2+} 含量最低. 因此, 适宜的搅拌强度能增大颗粒粒径, 提高沉淀池的效率.

表 3 搅拌速度对废水中 Zn^{2+} 含量的影响

Table 3 Influence of agitation speed on the content of Zn^{2+} in the wastewater

搅拌叶末端线速度/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.5	0.9	1.2	1.5	1.7
Zn^{2+} 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.0	1.6	1.0	2.5	2.7

3 结 论

(1) 含 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} 离子的电池生产废水可以采用以 NaOH 为离子沉淀剂及 pH 调整剂, FeCl_3 为混凝剂, 降低上述离子的含量而达到排放标准.

(2) 由于用 NaOH 作沉淀剂所形成的微细颗粒沉降速度慢, 因此采用斜管沉淀池可显著地提高废水处理能力, 减少处理场地.

(3) 本文论述的废水治理工艺过程稳定, 便于操作, 环境卫生, 是电池厂废水治理的适宜方法.

参 考 文 献

- 1 崔玉川, 袁果. 水处理工艺计算. 北京: 北京水利工业出版社, 1988. 95

STUDY ON IMPROVEMENT TREATMENT OF WASTEWATER FROM BATTERY PRODUCTION

YU Jiaping (Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals)

(Manuscript received 14 July, 1997)

ABSTRACT There exist a large amount of heavy metal ions such as Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , etc. in the wastewater from battery production. If the wastewater is not treated and discharged, it will pollute environment. FeCl_3 is taken as coagulant, NaOH as ion precipitant and pH regulator and the inclined tube is applied for settling in waste water treatment. After disposal, the discharged water contains 1.0~1.5mg/L Zn^{2+} , 1.2~1.4mg/L Mn^{2+} , 0.003~0.010mg/L Hg^{2+} and the pH value is 8.5~8.7, which is up to DB44 37-90 first-class standard of discharge stipulated by Guangdong Provincial Wastewater Treatment and Discharge Standard.

KEY WORDS wastewater from battery production, improvement treatment, coagulant