

参 考 文 献

[1] 华东化工学院, 催化作用基础, 72—83, 华东化工学

院出版社, 上海, 1978.

[2] 中科院数学研究所数理统计组, 正交试验法, 4—38, 人民教育出版社, 北京, 1975.

氧化-凝聚法处理铵盐镀锌废水的条件研究

张仲燕 郑芳元 肖玉堂

(上海工业大学)

一、前 言

在我国排锌废水的行业中, 电镀行业排放含锌废水在数量和危害方面都是比较大的。铵盐镀锌具有光泽好, 质量稳定等特点, 但其废水中含有氨三乙酸和铵等这一类络合剂, 致使锌形成络离子给废水处理带来困难。至今国内对铵盐镀锌废水尚无较好的处理方法。

目前, 镀锌废水处理国内应用较多的是化学沉淀法, 离子交换法和萃取法等。这些方法一般存在条件控制严格, 设备投资和占地面积大, 沉渣处理困难等问题, 而且用来处理铵盐镀锌废水, 效果较差。本试验采用氧化-凝聚法处理铵盐镀锌废水取得良好效果, 经中试表明: 处理后的排放水含锌量达到排放标准(5 毫克/升)以下。

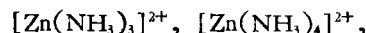
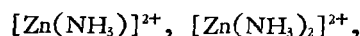
二、废水来源成份和特点

废水来自某厂铵盐镀锌漂洗废水, 经分析测定, 废水含 Zn 为 60—120 毫克/升, pH=2.5—3.5, 另外还含有络合剂氨三乙酸(NTA) 7—50 毫克/升, NH_4^+ 为 200—950 毫克/升。从废水成份可知, 锌在水溶液中可能有以下几种形态存在:

(一) 根据锌的 pH-ε 图, 锌是两性物质。锌既能溶于酸形成 Zn^{2+} 离子, 又能溶于

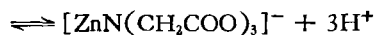
强碱形成络阴离子。因此, 在不同碱性条件下, 锌在水溶液中除可以生成溶解度小的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 外, 还可以与 OH^- 离子生成多种可溶络合物。同时, 它不仅能形成络阳离子 $\text{Zn}(\text{OH})^+$, 还能形成络阴离子 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 随着碱性增强, 络阴离子的作用更为显著。

(二) 氯化铵是一种络合剂, 它也能与废水中锌形成稳定的多级络合物:



其中 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 稳定性较高, 尤其在氯化铵含量较高时, 主要以 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子形态存在。

(三) 氨三乙酸 $\text{N}[\text{CH}_2\text{COOH}]_3$ 是一种强络合剂, 在碱性条件下它能与二价锌形成摩尔比为 1:1 的可溶性螯合物, 其络合反应可写为:



$K_{\text{不稳}} = 3.55 \times 10^{-11}$, 它与锌的络合能力比锌铵络合要强得多, 这样就形成了更稳定的可溶性螯合物。

由上可知, 该废水的特点是不仅含锌高, 而且锌存在的形态复杂, 即含有阳离子又有阴离子和络合离子, 这是铵盐镀锌废水处理困难所在。

三、试验方法与依据

凝聚沉降或气浮法处理镀锌废水的关键在于能否使锌生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 对于 $\text{Zn}-\text{NH}_4^+$ 和 $\text{NTA}-\text{Zn}$ 络离子来说, 要使锌转为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 是很困难的。本试验曾对铵盐镀锌废水和无 NH_4^+ 和 NTA 的氯化锌试液在搅拌五分钟下做过不同 pH 条件下的沉淀试验, 如图 1 所示。

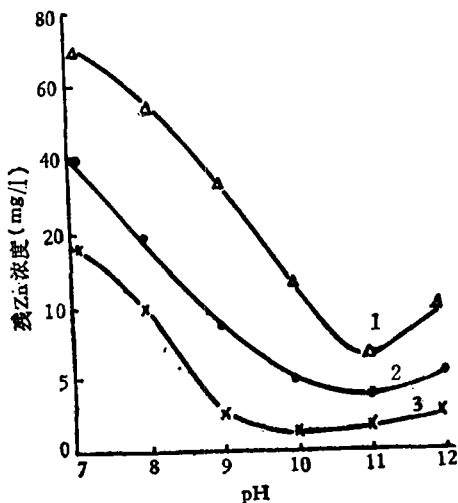
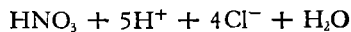
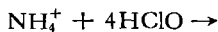
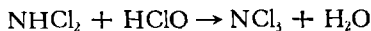
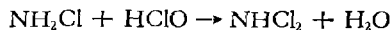


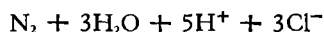
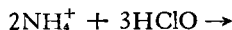
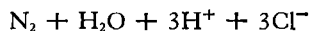
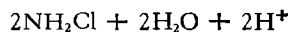
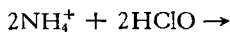
图 1 残锌浓度与 pH 值关系

1. 铵盐镀锌废水
2. 氯化锌废水(无 NH_4^+ 和 NTA)
3. 铵盐镀锌废水 + NaClO

从图 1 中可知, 无 NH_4^+ 和 NTA 的含锌废水可控制 pH 值为 10~11.5 是能够使排水锌含量达到排放标准的。铵盐镀锌废水仅用控制 pH 值的办法是不能使锌达到排放标准的。但曲线 3 是铵盐镀锌废水中加入次氯酸钠和凝聚剂硫酸亚铁所得到的沉淀曲线, 在 pH 值 9~11 范围内, 残锌浓度显著降低到 5 毫克/升以下, 其原因可认为加入次氯酸钠破坏了 $\text{NTA}-\text{Zn}$ 的络离子, 更重要的是发生铵的分解反应:



也可能发生以下反应:



由于发生上述反应, 使废水中锌主要以游离的 Zn^{2+} 离子形态存在。这样, 在一定 pH 值下, 加速了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的生成, 然后加入凝聚剂使与生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 吸附共沉, 从而降低了残锌浓度。

试验分小试和中试两个阶段进行。小试是采用氧化-凝聚沉降法对铵盐镀锌废水的处理条件进行了探讨与研究。其试验方法为每次试验取 250 毫升废水于 500 毫升烧杯中, 在磁力搅拌器搅拌条件下, 用 10% NaOH 调节 pH 值和加入 5% NaClO , 然后加入凝聚剂搅拌 3~5 分钟后, 沉清 10 分钟过滤, 取排放水用原子吸收光谱法分析残锌浓度。所有试液的 pH 值用 pH_s-3 型酸度计进行控制。

中试是采用氧化-凝聚气浮法在每小时处理二吨废水的气浮槽内进行。

四、条件试验与结果

本试验目的是处理铵盐镀锌废水后使排放水锌浓度达到排放标准。因此, 首先采用氧化-凝聚沉降法研究了次氯酸钠分解铵的各种条件, 同时对凝聚剂的选择以及化学凝聚条件的一般规律也进行了研究。

(一) 凝聚剂的筛选

目前常用的凝聚剂有铁盐和铝盐两大类。为了选择效果好又经济的凝聚剂, 本试验采用低 NH_4^+ 和 NTA 铵盐镀锌废水做为料液, 对凝聚剂在 pH 9、10 条件下进行了筛选试验, 其结果如图 2、图 3 所示。

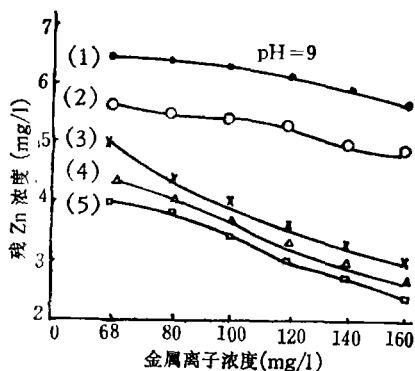


图 2 凝聚剂与残锌浓度关系 pH = 9
(1) FeCl_3 (2) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3) 明矾
(4) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

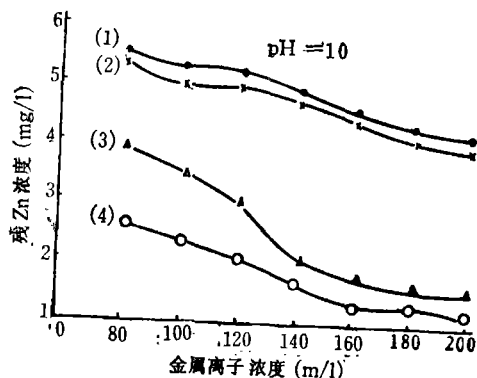


图 3 凝聚剂与残锌浓度关系 pH = 10
(1) FeCl_3 (2) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(3) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4) 明矾

从图 2、3 中可知:

1. 排放水残锌浓度随着凝聚剂添加量增多而逐渐减少,但单采用添加过多凝聚剂的办法来降低残锌浓度,导致了渣量多和不经济等问题。

2. 从凝聚效果而言,铝盐优于铁盐,但试验中发现铝盐产生沉淀物粒度要比用铁盐细得多,同时铝盐比铁盐昂贵。因此,本试验认为采用铁盐中的硫酸亚铁做为凝聚剂是适宜的。

(二) 硫酸亚铁添加量对残锌浓度的影响

为了探讨硫酸亚铁添加量和 pH 值的关系,本试验选用不同 pH 值进行硫酸亚铁添

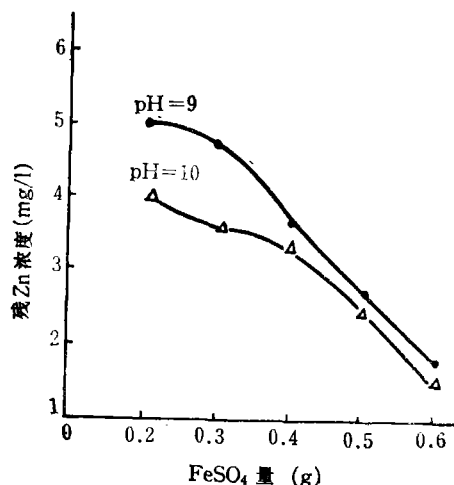


图 4 FeSO_4 量与残锌浓度关系

加量试验,如图 4 所示。

从图 4 中可知,在 pH9、10 条件下,硫酸亚铁添加量增大,残锌浓度降低。试验认为,在 250 毫升废水中添加硫酸亚铁 0.3~0.4 克,可以使残锌浓度小于 5 毫克/升。但是必须指出,上述结果是处理低 NH_4^+ 和 NTA 的铵盐镀锌废水所得到的,当废水中 NH_4^+ 和 NTA 含量较高时,仅用添加硫酸亚铁的办法是难以达到排放标准的。

(三) 次氯酸钠氧化分解铵条件试验

当铵盐镀锌废水中 NTA 和 NH_4^+ 含量较高时,在添加硫酸亚铁凝聚之前,首先加入次氯酸钠分解铵是完全必要的。

1. NaClO 添加量与残铵和残锌浓度的关系

取用 250 毫升废水于 500 毫升烧杯中,控制 pH 值为 8、9 和 10,在搅拌 5 分钟条件下进行了 5% NaClO 添加量试验,其结果如图 5 所示。

从图 5 中可知:

(1) 残铵浓度随着 NaClO 添加量增加而减少,而残锌浓度在 NaClO 添加量 1—5 毫升范围内,随着 NaClO 添加量增加而减少,当 NaClO 再增加时,残锌浓度反而增加。所以对每个 pH 值来说,都具有一个使残锌

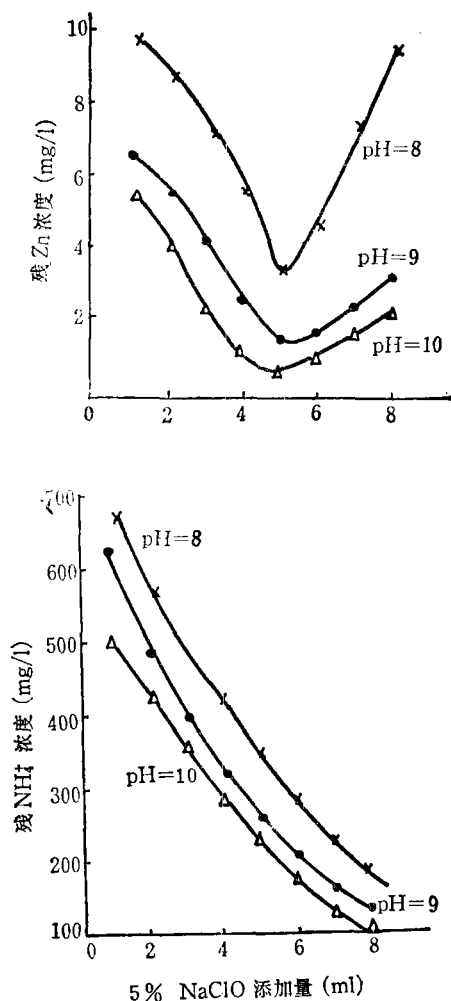


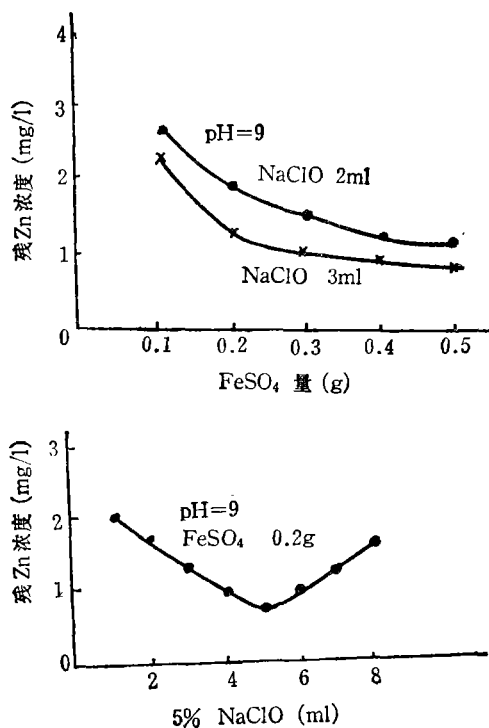
图 5 NaClO 添加量与残铵和残锌浓度的关系

浓度为最低值的 NaClO 添加量,过多的 NaClO 反而使残锌浓度增大。

(2) 在同样 NaClO 添加量情况下, pH 值越高,残铵和残锌浓度越低,为了考虑废水排放 pH 值,故采用 pH 值为 9 是适宜的。

2. NaClO 和 FeSO_4 添加量与残锌浓度的关系

本试验认为,在添加 NaClO 破 NH_4^+ 和控制 pH 值 9—10 条件下,可以使残锌浓度达到排放标准的。但是为了更进一步降低残锌浓度和有利于沉降或气浮,在分解铵之后再加入硫酸亚铁做凝聚剂获得了明显效果,其试验结果如图 6 所示。

图 6 NaClO 和 FeSO_4 添加量对残锌浓度的影响

试验表明: 在 250 毫升废水中, 添加 0.1~0.2 克 FeSO_4 和控制 pH 值为 9 条件下, 添加 5% NaClO 在 1—8 毫升范围内都可以使残锌浓度达到排放标准。与仅用 NaClO 比较, 它具有沉淀物颗粒粗易沉降和使排放水中残锌浓度更低的优点。

五、中试效果

(一) 试验设备与方法

采用小试获得的可行条件进行中试, 设备是采用 1 吨水箱和 2 吨气浮槽配套设备下进行的, 在 1 吨水箱内进行氧化破铵和在 2 吨气浮槽内气浮固液分离。属半连续操作, 即废水连续加入水箱, 然后用 30% NaOH 调 pH 值为 9 条件下加入 NaClO 进行氧化破铵 3—5 分钟, 最后计量加入 FeSO_4 进行凝聚, 并用泵输送到气浮槽内在溶气水作用下气浮。进废水量和溶气水量均用流量计控制, pH 值用精密试纸测定并用 PHS-3 型酸

表 1 氧化-凝聚气浮最佳条件选择中试效果

编 号	氧 化 凝 聚 条 件						气 浮 条 件				排 放 水 水 质	
	废水量 (kg)	含 Zn (mg/l)	30% NaOH (ml)	pH	5% NaClO (ml)	FeSO ₄ (kg)	进废 水量 (kg/h)	溶气 水量 (kg/h)	溶气 塔压力 (kg)	回流比 (%)	含 Zn (mg/l)	pH
1	900	60	1900	9	—	1.35	900	400	4	44.4	5.25	9
2	900	60	1890	9	200	1.35	900	405	4	45.0	2.8	8.8
3	900	60	1910	9	300	0.9	900	400	4	44.4	0.6	8.9
4	900	60	1900	9	300	1.62	900	410	4	45.5	0.4	8.9
5	900	120	2000	9	300	1.50	900	410	4	45.5	4.1	8.7
6	900	120	2080	9	600	1.35	900	405	4	45.0	3.7	8.8
7	900	120	2100	9	1000	1.35	900	405	4	45.0	3.5	8.8

表 2 氧化-凝聚气浮最佳条件稳定试验结果

编 号	氧 化 凝 聚 条 件						气 浮 条 件				排 放 水 水 质	
	废水量 (kg)	含 Zn (mg/l)	30% NaOH (ml)	pH	5% NaClO (ml)	FeSO ₄ (kg)	进废 水量 (kg/h)	溶气 水量 (kg/h)	溶气 塔压力 (kg)	回流比 (%)	含 Zn (mg/l)	pH
1	900	60	1890	9	300	0.9	900	400	4	44.4	0.41	8.8
2	900	60	1900	9	300	0.9	900	410	4	45.5	0.92	8.8
3	900	60	1800	9	300	0.9	900	410	4	45.5	1.0	8.9
4	900	60	1900	9	300	0.9	900	405	4	45.0	0.6	8.8
5	900	120	2100	9	600	1.35	900	400	4	44.4	4.0	8.8
6	900	120	2000	9	600	1.35	900	405	4	45.0	4.1	8.8
7	900	120	2080	9	600	1.35	900	410	4	45.5	3.5	8.9
8	900	120	2080	9	600	1.35	900	400	4	44.4	3.7	8.8

度计进行校正,在气浮槽排放口每半小时取水样用原子吸收光谱分析排放水残锌浓度。

(二) 试验效果

为了适应工厂废水中锌浓度的变化,试验所用料液主要为二种铵盐镀锌废水,即高浓度含锌废水(含 Zn100—120 毫克/升)和低浓度含锌废水(含 Zn60—85 毫克/升)。利用小试获得的最佳条件范围,在中试中又进行了最佳条件的选择试验,其试验结果如表1所示

从表 1 可知,处理含 Zn60—120 毫克/升的铵盐镀锌废水的最佳条件是控制 pH 值为 9 条件下,在 900 公斤废水中添加 5% NaClO 300—600 毫升进行氧化破铵,然后加入 0.9—1.35 公斤硫酸亚铁,在控制回流比 44—45% 情况下进行凝聚气浮,排放水中残锌浓

度为 0.6~3.7 毫克/升,符合国家排放标准。

为使工业规模设计取得可靠处理条件和基本参数,采用上述最佳条件,在 1 吨水箱和 2 吨气浮槽内连续进行凝聚气浮四天,共处理废水十八吨。每半小时取样分析一次,经检测分析排放水残锌浓度均符合国家排放标准,取得了稳定可靠的良好效果,其部分结果如表 2 所示。

除此之外,本试验对于低 NH_4^+ 和 NTA 的镀锌废水也进行了凝聚气浮中型试验,其结果如表 3 所示。

从表 3 中可以看出,对于低 NH_4^+ 和 NTA 的铵盐镀锌废水来说,只要严格控制条件和添加较多硫酸亚铁,不需添加次氯酸钠破铵进行气浮,同样获得良好效果。

表 3 低浓度 NH_4^+ 和 NTA 镀锌废水凝聚气浮结果

编号	氧化凝聚条件						气浮条件				排放水质	
	废水量 (kg)	含 Zn (mg/l)	30% NaOH (ml)	pH	5% NaClO (ml)	FeSO_4 (kg)	进废 水量 (kg/h)	溶气 水量 (kg/h)	溶气 塔压力 (kg)	回流比 (%)	含 Zn mg/l	pH
1	900	30	1800	9	—	1.50	900	405	4	45.0	2.8	8.8
2	900	30	1810	9	—	1.50	900	405	4	45.0	2.7	8.9
3	900	30	1840	9	200	1.50	900	400	4	44.4	0.4	8.9

六、结 语

经过小试与中试表明:

(一) 对于低浓度 NH_4^+ 、NTA 的铵盐镀锌废水,在控制 pH 值 9—10 条件下,可采用添加较多硫酸亚铁办法来进行凝聚气浮或沉降,可以使排放水残锌浓度达到排放标准。

(二) 处理 NH_4^+ 和 NTA 含量较高的铵盐镀锌废水,首先必须加入一定量的次氯酸钠氧化破铵,然后加入硫酸亚铁进行凝聚气浮,这样可以使排放水中残锌浓度降低到 5 毫克/升以下。但必须指出,次氯酸钠量要按废水中 NH_4^+ 和 NTA 的含量准确加入,既要满足破 NH_4^+ ,又不能使凝聚粒子变细而影响气浮效果。

(三) 经多次中试表明,氧化-凝聚气浮

法处理铵盐镀锌废水在技术工艺上是可行的,经济上是合理的。据初步估算每处理一吨废水大约为 0.30~0.33 元(主要为液碱消耗)。同时,由于次氯酸钠进行氧化和硫酸亚铁添加量减少,对减少渣量和改善水质也有一定的作用。

(四) 氧化-凝聚气浮法为铵盐镀锌废水的处理找到了一条新的途径,这对保护环境和推广铵盐镀锌工艺具有很大的现实意义。同时对其它含络合剂废水的处理也有一定参考价值。

参 考 文 献

- [1] 野村诚,实务表面技术, 29(2), 38(1982).
- [2] McIntyre, G. T. et al., *Separation Science and Technology*, 17(5), 683 (1982).
- [3] 李小平,电镀与环保, 3, 9(1982).

熏图炉尾气氨净化、回收装置研究

张庆祥 那婉芳

(北京市劳动保护科学研究所)

重氮型氨气法熏图工艺在工程图复制中普遍采用。熏图时由液氨钢瓶直接向炉内通入氨气,熏完后炉内残余氨气由风机直接排放。经测定熏图炉内残余氨气浓度在 1.26×10^4 — 1.82×10^5 毫克/米³,需采取净化措施才能达到国家允许的排放标准。

本研究应用喷射泵、波纹板填料塔串联二级水吸装置,对熏图炉内残余氨气的净化、回收进行了生产性实验。

一、实验装置

全套实验装置见图 1。

工艺流程:氨气由液氨钢瓶进入氨气缓