



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101875520 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010249027. 6

C02F 103/16(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 10

审查员 张佳

(73) 专利权人 南京师范大学

地址 210046 江苏省南京市栖霞区文苑路 1 号

(72) 发明人 张显球 杜明霞 杨柳 张勇

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006. 01)

C02F 1/66(2006. 01)

C02F 1/78(2006. 01)

C02F 1/44(2006. 01)

C02F 101/18(2006. 01)

C02F 101/22(2006. 01)

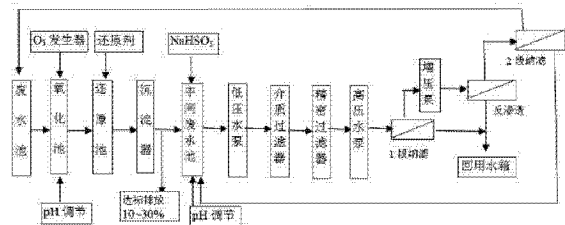
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含氰含铬电镀废水的处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种含氰含铬电镀废水的处理方法,包括以下步骤:调节含氰含铬混合电镀废水的 pH 值;通入 O₃ 进入氧化池;向还原水池中投加水合肼,废水还原后送入沉淀器;沉淀后清液的 10%~30% 达标排放,70%~90% 流入中间废水池;调节中间废水池内废水的 pH 值,并加入 NaHSO₃;将中间废水池内的废水送入介质过滤器和精密过滤器;精密过滤器的出水送入 1 段纳滤处理;1 段纳滤的浓水进入反渗透段处理;反渗透段的浓水最后进入 2 段纳滤,2 段纳滤的透过液返回至中间废水池进行循环处理;将 2 段纳滤透浓水返回原水箱循环处理。本发明的方法可以用于处理含氰含铬以及其它重金属等混合电镀废水,不仅可实现较高的回用率,降低成本,而且能减少能耗。



1. 含氰含铬电镀废水的处理方法，其特征在于包括以下工艺步骤：
 - 1) 将破氰池中的含氰含铬电镀废水的 pH 值调节在 8.5~9.5；
 - 2) 启动 O₃ 发生器，按 O₃:CN⁻ 的质量比 4:1~6:1 通入 O₃，搅拌，控制氧化时间为 45~60 分钟后进入还原池；
 - 3) 按水合肼(N₂H₂·H₂O) 与六价铬的质量比为 0.75:1~1:1 向还原水池中投加还原剂水合肼，搅拌，废水在还原池中还原时间为 30~60 分钟后送入沉淀器进行固液分离；
 - 4) 沉淀后清液的 10%~30% 达标排放，70%~90% 流入中间废水池进行后续处理；
 - 5) 将中间废水池内废水的 pH 值调节到 6~7，并加入 NaHSO₃，控制氧化还原电位 250~400mV；
 - 6) 利用低压水泵将中间废水池内的废水送入介质过滤器和精密过滤器，去除悬浮物及胶体，使污染指数 SDI<3；
 - 7) 精密过滤器的出水用高压泵送入 1 段纳滤处理，1 段纳滤的回收率为 40~60%，透过液收集在回用水箱中；
 - 8) 1 段纳滤的浓水通过增压泵进入反渗透段处理，回收率为 40~60%，反渗透透过液收集在回用水箱中；
 - 9) 反渗透段的浓水最后进入 2 段纳滤，2 段纳滤的回收率 20~40%，2 段纳滤的透过液返回至反渗透段进口进行循环处理；
 - 10) 将 2 段纳滤透浓水，占原水量的 10%~30%，返回原水箱循环处理。
2. 根据权利要求 1 所述的含氰含铬电镀废水的处理方法，其特征在于步骤 6) 中，所述的介质过滤器为多介质过滤器、纤维球过滤器、纤维过滤器中的一种。
3. 根据权利要求 2 所述的含氰含铬电镀废水的处理方法，其特征在于步骤 7) 中，所述的 1 段纳滤所用的纳滤膜为荷负电纳滤膜，截留分子量为 100~150，其分离性能的要求为：在 NaCl 浓度为 2000mg/L，温度为 25℃，运行压力 0.48Mpa 和回收率为 15% 的条件下，NaCl 的透过率 <5~15%。
4. 根据权利要求 2 所述的含氰含铬电镀废水的处理方法，其特征在于步骤 8) 中，所述的反渗透所用的反渗透膜为抗污染反渗透膜，其分离性能的要求为：在 NaCl 浓度为 2000mg/L，温度为 25℃，运行压力 1.0Mpa 和回收率为 15% 的条件下，NaCl 的透过率 <1%。
5. 根据权利要求 1 至 4 之一所述的含氰含铬电镀废水的处理方法，其特征在于步骤 9) 中，所述的 2 段纳滤所用的纳滤膜为荷负电纳滤膜，截留分子量为 300~600，其分离性能的要求为：在 MgSO₄ 浓度为 2000mg/L，温度为 25℃，运行压力 0.48Mpa 和回收率为 15% 的条件下，MgSO₄ 的透过率 <3%。

含氰含铬电镀废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含氰含铬电镀废水的处理方法,属于电镀废水处理的技术领域。

背景技术

[0002] 氰化电镀和镀铬是应用非常普遍的电镀种类。其中氰化电镀具有工艺成熟、易于管理,镀层结晶细致、色泽美观,覆盖能力和分散能力好等诸多优点,是应用最广泛的电镀工艺。但氰化电镀过程中产生大量含氰废水,具有致癌、致畸或致突变的剧毒物质,对人类和环境危害极大;镀铬产生的含六价铬废水也对环境构成较大的威胁。若能对这类废水进行再生回用,对于环境保护和电镀行业的可持续发展具有重要意义。

[0003] 中国专利 CN100413791C 公开了一种电镀废水集成膜分离循环利用工艺, CN101481157A 公开了一种集成膜深度处理电镀废水工艺, CN1590322A 公开了一种电镀废水处理零排放的膜分离方法,这些方法是针对单一电镀品种的漂洗水处理,不适于含氰含铬混合电镀废水的处理。

[0004] 中国专利 CN101234828A 公布了一种综合电镀废水处理办法,特别是将综合排放的电镀废水处理循环回用及回收贵重金属资源的工艺。该废水处理工艺的一个关键是含铬废水和含氰废水需先分别处理,然后再混合处理,适用范围有限,不适合很多中小电镀企业的含铬废水和含氰废水没有单独收集系统的场合。

[0005] 中国专利 CN101318732B 公开一种回收电镀废水生产纯水的工艺,含重金属离子的电镀废水依次经过预处理、纳滤以及反渗透分离后得生产用纯水,该工艺虽然产水水质较好,但投资较大,能耗高,未公布浓水的处理方法。

发明内容

[0006] 针对现有技术的缺点,本发明要解决的技术问题是提供含氰含铬电镀废水的处理方法,该方法可以处理含氰含铬以及其它重金属等混合电镀废水,而且可实现较高的回用率并减少能耗。

[0007] 本发明解决其技术问题的技术方案是:含氰含铬电镀废水的处理方法,其特征在于包括以下工艺步骤:

[0008] 1) 将破氰池中的含氰含铬混合电镀废水的 pH 值调节在 8.5~9.5;

[0009] 2) 启动 O₃ 发生器,按 O₃:CN⁻ 的质量比 4:1~6:1 通入 O₃,搅拌,控制氧化时间为 45~60 分钟后进入还原池;

[0010] 3) 按水合肼(N₂H₂·H₂O)与六价铬的质量比为 0.75:1~1:1 向还原水池中投加还原剂水合肼,搅拌,废水在还原池中还原时间为 30~60 分钟后送入沉淀器进行固液分离;

[0011] 4) 沉淀后清液的 10%~30% 达标排放,70%~90% 流入中间废水池进行后续处理;

[0012] 5) 将中间废水池内废水的 pH 值调节到 6~7,并加入 NaHSO₃,控制氧化还原电位 250~400mV;

[0013] 6) 利用低压水泵将中间废水池内的废水送入介质过滤器和精密过滤器,去除悬浮

物及胶体,使污染指数 $SDI < 3$;

[0014] 7)精密过滤器的出水用高压泵送入 1 段纳滤处理,1 段纳滤的回收率为 40~60%,透过液收集在回用水箱中;

[0015] 8)1 段纳滤的浓水通过增压泵进入反渗透段处理,回收率为 40~60%,反渗透透过液收集在回用水箱中;

[0016] 9)反渗透段的浓水最后进入 2 段纳滤,2 段纳滤的回收率 20~40%,2 段纳滤的透过液返回至反渗透段进口进行循环处理;

[0017] 10)将 2 段纳滤透浓水,约占原水量的 10~30%,返回原水箱循环处理。

[0018] 其中,步骤 6)中的介质过滤器为多介质过滤器(过滤介质为无烟煤和石英砂)、纤维球过滤器(过滤介质为纤维球)、纤维过滤器(过滤介质为纤维)中的任意一种。

[0019] 步骤 7)中 1 段纳滤所用的纳滤膜为荷负电纳滤膜,截留分子量为 100~150;其分离性能的要求为:在 NaCl 浓度为 2000mg/L,温度为 25℃,运行压力 0.48Mpa 和回收率为 15%的条件下,NaCl 的透过率 $< 5 \sim 15\%$ 。

[0020] 步骤 8)中反渗透所用的反渗透膜为抗污染反渗透膜,其分离性能的要求为:在 NaCl 浓度为 2000mg/L,温度为 25℃,运行压力 1.0Mpa 和回收率为 15%的条件下,NaCl 的透过率 $< 1\%$ 。

[0021] 步骤 9)中 2 段纳滤所用的纳滤膜为荷负电纳滤膜,截留分子量为 300~600;其分离性能的要求为:在 $MgSO_4$ 浓度为 2000mg/L,温度为 25℃,运行压力 0.48Mpa 和回收率为 15%的条件下, $MgSO_4$ 的透过率 $< 3\%$ 。

[0022] 本发明含氰含铬电镀废水的处理方法具有以下有益效果:(1)可用于处理含氰含铬以及其它重金属等混合电镀废水,而且可实现较高的回用率 70~90%,最高可达 90%;(2)2 段纳滤浓水最终返回废水池循环处理,并从介质过滤器处排放一部分处理达标的废水,既简化了浓水处理工艺,又解决了盐分在系统中的累积问题,保证了纳滤反渗透运行的稳定性,也降低了处理成本;(3)通过纳滤和反渗透的合理设计,使得 1 段纳滤的透过液和反渗透的透过液均能直接回用,反渗透所需的操作压力充分利用了 1 段纳滤浓水的余压,使得增压泵功率较小,而且 2 段纳滤完全利用反渗透浓水的余压,不需增设水泵,具有较显著的节能效果。

附图说明

[0023] 图 1 是本发明含氰含铬电镀废水的处理方法的工艺过程。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和具体实施例,对本发明做进一步详细说明。

[0025] 实施例 1

[0026] 一种含氰含铬混合电镀废水,pH 值为 7.5,其中总氰化物含量为 21.8mg/L,六价铬含量为 27.5mg/L,铜、锌等总重金属离子含量小于 100mg/L。采用如图 1 所示的方法:

[0027] (1)将电镀废水的 pH 值用 20% 的 NaOH 溶液调节到 8.5;

[0028] (2)启动 O_3 发生器,按 $O_3:CN^-$ 的质量比为 4:1 通入 O_3 ,搅拌,控制氧化时间为 45 分钟(min)后进入还原池;

[0029] (3) 按水合肼($N_2H_2 \cdot H_2O$)与六价铬的质量比为 0.75:1 向还原水池中投加还原剂水合肼,搅拌,废水在还原池中还原时间为 30min 后送入沉淀器进行固液分离;

[0030] (4) 沉淀后清液达到污水综合排放标准(GB8978-1996),其中 10% 排放,90% 流入中间废水池进行后续处理;

[0031] (5) 将中间废水池内废水的 pH 值调节到 6~6.5, $NaHSO_3$ 投加量为 2mg/L,使废水的氧化还原电位在 400mV 左右;

[0032] (6) 利用低压水泵将中间废水池内的废水送入多介质过滤器,多介质过滤器的

[0033] 出水进入精密过滤器,精密过滤器的滤芯孔径为 5 微米,去除悬浮物及胶体,使污染指数 $SDI < 3$;

[0034] (7) 精密过滤器出水用高压泵送入 1 段纳滤处理,纳滤膜可采用 DOW 公司的 NF90 型纳滤膜,控制 1 段纳滤的回收率 60%,透过液收集在回用水箱中;

[0035] (8) 1 段纳滤的浓水通过增压泵进入反渗透段处理,反渗透膜可采用 BW30-365FR 抗污染膜,控制反渗透回收率为 60%,反渗透透过液也收集在回用水箱中;

[0036] (9) 反渗透段的浓水进入 2 段纳滤,2 段纳滤的纳滤膜可选用 DOW 公司的 NF270 纳滤膜,2 段纳滤的回收率控制 40% 左右,透过液返回至中间废水池;

[0037] (10) 2 段纳滤透浓水(占原水量的 10% 左右)返回废水池循环处理。

[0038] 实施例 2

[0039] 一种含氰含铬混合电镀废水, pH 值为 8.8, 其中总氰化物含量为 31.5mg/L, 六价铬含量为 37.8 mg/L, 铜、锌等总重金属离子含量为 100 ~200 mg/L。因电镀废水的 pH 值为 8.8, 无需调节 pH 值, 具体处理步骤如下:

[0040] (1) 启动 O_3 发生器,按 $O_3:CN^-$ (质量比) 5:1 通入 O_3 , 搅拌,控制氧化时间为 60min 后进入还原池;

[0041] (3) 按水合肼($N_2H_2 \cdot H_2O$)与六价铬的质量比为 1:1 向还原水池中投加还原剂水合肼,搅拌,废水在还原池中还原时间为 60min 后送入沉淀器进行固液分离;

[0042] (4) 沉淀后清液达到污水综合排放标准(GB8978-1996),其中 25% 排放,75% 流入中间废水池进行后续处理;

[0043] (5) 将中间废水池内废水的 pH 值调节到 6~6.5, $NaHSO_3$ 投加量为 3mg/L,使废水的氧化还原电位在 350mV 左右;

[0044] (6) 利用低压水泵将中间废水池内的废水送入纤维球过滤器;

[0045] (7) 纤维球过滤器的出水进入精密过滤器,精密过滤器的滤芯孔径为 5 微米,

[0046] 使污染指数 $SDI < 3$;

[0047] (8) 精密过滤器出水用高压泵送入 1 段纳滤处理,纳滤膜可采用 DOW 公司的 NF90 纳滤膜,控制 1 段纳滤的回收率 50%,透过液收集在回用水箱中;

[0048] (9) 1 段纳滤的浓水通过增压泵进入反渗透段处理,反渗透膜可采用 BW30-400FR 抗污染膜,控制反渗透回收率为 50%,反渗透透过液也收集在回用水箱中;

[0049] (10) 反渗透段的浓水进入 2 段纳滤,2 段纳滤的纳滤膜可选用 DOW 公司的 NF270 纳滤膜,2 段纳滤的回收率控制 30%,透过液返回至中间废水池,浓水(占原水量的 18% 左右)返回废水池循环处理。

[0050] 实施例 3

[0051] 一种含氰含铬混合电镀废水, pH值为 9.2, 其中总氰化物含量为 51.3mg/L, 六价铬含量为 62.8 mg/L, 总铜、总锌、总铬等总重金属离子含量为大于 200mg/L。因电镀废水的 pH 值为 9.2, 无需调节 pH 值, 具体处理步骤如下:

[0052] (1) 启动 O_3 发生器, 按 $O_3:CN^-$ (质量比) 6:1 通入 O_3 , 搅拌, 控制氧化时间为 60min 后进入还原池;

[0053] (3) 按水合肼 ($N_2H_2 \cdot H_2O$) 与六价铬的质量比为 1:1 向还原水池中投加还原剂水合肼, 搅拌, 废水在还原池中还原时间为 60min 后送入沉淀器进行固液分离;

[0054] (4) 沉淀后清液达到污水综合排放标准 (GB8978-1996), 其中 35% 排放, 65% 流入中间废水池进行后续处理;

[0055] (5) 将中间废水池内废水的 pH 值调节到 6~6.5, $NaHSO_3$ 投加量为 4mg/L, 使废水的氧化还原电位在 250mV 左右;

[0056] (6) 利用低压水泵将中间废水池内的废水送入纤维过滤器;

[0057] (7) 纤维过滤器的出水进入精密过滤器, 精密过滤器的滤芯孔径为 5 微米, 使

[0058] 污染指数 $SDI < 3$;

[0059] (8) 精密过滤器出水用高压泵送入 1 段纳滤处理, 纳滤膜可采用 DOW 公司的 NF90 纳滤膜, 控制 1 段纳滤的回收率 40%, 透过液收集在回用水箱中;

[0060] (9) 1 段纳滤的浓水通过增压泵进入反渗透段处理, 反渗透膜可采用 BW30-4040FR 抗污染膜, 控制反渗透回收率为 40%, 反渗透透过液也收集在回用水箱中;

[0061] (10) 反渗透段的浓水进入 2 段纳滤, 2 段纳滤的纳滤膜可选用 DOW 公司的 NF270 纳滤膜, 2 段纳滤的回收率控制 20%, 透过液返回至中间废水池, 浓水 (占原水量的 29%) 返回废水池循环处理。

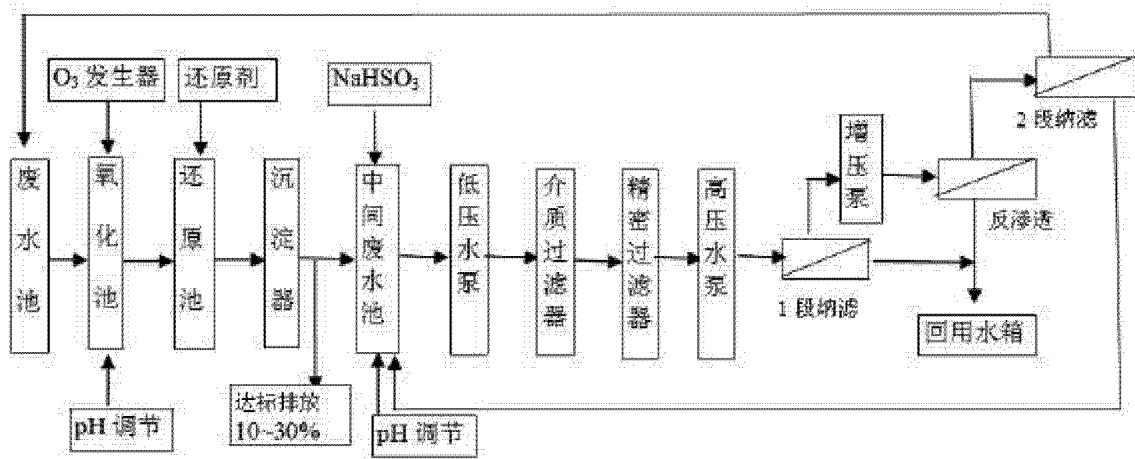


图 1