



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104671611 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201510083146.1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2015.02.16

CN 1686870 A, 2005.10.26, 说明书第1页第4段第4页第6段, 及附图1.

(73) 专利权人 浙江大学宁波理工学院

CN 103073123 A, 2013.05.01, 全文.

地址 315100 浙江省宁波市高教园区钱湖南路1号浙江大学宁波理工学院土建分院

US 2004188348 A1, 2004.09.30, 全文.

审查员 邹聪慧

(72) 发明人 董滨 张科锋 靳慧霞 沈丹妮 孟金凤

(74) 专利代理机构 宁波市天晟知识产权代理有限公司 33219

代理人 张文忠

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 103/16(2006.01)

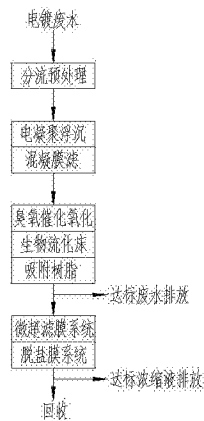
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法

(57) 摘要

本发明公开了一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法,包括分流预处理步骤,该方法还包括以下步骤:a):去除回收重金属:利用电凝聚浮沉法和混凝膜滤法去除分流预处理后电镀废水中的重金属,并对电镀废水中重金属反应产物回收;b):残留难降解有机物的去除:对步骤a)中已去除回收大量重金属的电镀废水依次采用氧化技术、生物流化技术以及吸附技术去除电镀废水中残留的难降解有机物和对低浓度电镀废水进一步进行富集,分离出能直接排放的达标废水并洗脱产出高浓度电镀废水;c):浓缩废水达标处理:采用极限集成膜系统对步骤b)中所富集的高浓度电镀废水进行脱盐处理,分离出能直接排放的达标浓缩液和能直接达标回收利用的标准回收液。



1. 一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法, 包括有对电镀废水的分流预处理步骤, 其特征是: 该方法还包括以下步骤:

a): 去除回收重金属: 利用电凝聚浮沉法和混凝膜滤法去除分流预处理后电镀废水中的重金属, 并对电镀废水中重金属反应产物回收; 所述的电凝聚浮沉法为将电镀废水中的重金属离子在电化学反应作用下从水中分离凝聚, 并在气泡作用下进行浮选沉淀, 去除水中比重较大的重金属; 所述的混凝膜滤法为将前述反应作用下已去除部分重金属的电镀废水经混凝后抽滤过膜, 对废水中的金属离子进一步进行去除;

b): 残留难降解有机物的去除: 对步骤a中已去除回收大量重金属的电镀废水依次采用氧化技术、生物流化技术以及吸附技术去除电镀废水中残留的难降解有机物和对低浓度电镀废水进一步进行富集, 分离出能直接排放的达标废水并洗脱产出高浓度电镀废水; 所述的氧化技术为利用臭氧具有的强氧化能力对步骤a处理后的电镀废水进行臭氧催化处理的臭氧催化氧化技术; 所述的生物流化技术为采用旋流式生物流化床将臭氧催化处理后的电镀废水以旋流方式进入旋流生物流化床高效生化处理进一步去除电镀废水中难降解有机物的旋流式生物流化床技术; 所述的吸附技术为采用吸附树脂将生化处理后的电镀废水经吸附树脂吸附反应进一步去除电镀废水中仍无法降解有机物的树脂吸附技术, 所述的吸附树脂为采用经过预处理的极性吸附树脂; 所述的吸附树脂进行预处理的方法为: 取80ml树脂置于树脂柱中, 以5BV/h的流速通入一定量的3-5% HCl溶液, 通入超纯水直至出水pH呈中性, 然后以5BV/h的流速通入一定量的3-5% NaOH溶液, 并浸泡2个小时, 通入超纯水直至出水pH呈中性; 所述电镀废水经吸附树脂吸附反应为动态吸附: 先用量筒量取80ml湿树脂装入吸附柱内, 固定好后, 在25℃温度下, 使含金属的电镀废水以一定的恒定流速流经吸附柱, 收集流出液测定其对应金属浓度, 直至树脂达到吸附平衡, 此时流出液中金属浓度接近进水中的金属浓度;

c): 浓缩废水达标处理: 采用极限集成膜系统对步骤b中所富集的高浓度电镀废水进行脱盐处理, 分离出能直接排放的达标浓缩液和能直接达标回收利用的标准回收液。

2. 根据权利要求1所述的一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法, 其特征是: 所述的步骤a中重金属反应产物回收包括以下步骤: d): 固液分离: 通过沉淀或离心方式将沉淀物或分离物回收; e): 高温煅烧: 将步骤d中的沉淀物或分离物采用高温煅烧工艺回收含有金属离子的物质。

3. 根据权利要求2所述的一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法, 其特征是: 所述的高温煅烧的工艺条件温度为700-900℃。

4. 根据权利要求3所述的一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法, 其特征是: 所述的极性吸附树脂为处理含有重金属电镀废水的极性Na型树脂。

5. 根据权利要求4所述的一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法, 其特征是: 所述的极限集成膜系统包括超微滤膜系统和脱盐膜系统; 该极限集成膜系统利用回用水预处理系统的极限设计, 使膜分离的浓缩液能直接达标排放。

6. 根据权利要求5所述的一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法, 其特征是: 所述的超微滤膜系统包含有超微滤膜, 该超微滤膜系统将步骤b中洗脱产出的高浓度电镀废水通过超微滤膜进一步分离处理, 去除高浓度电镀废水中的污染物质, 所述的脱盐膜系统通过分离膜对去除污染物质后的高浓度电镀废水进一步进行筛选, 使膜分离的浓缩

液达标排放。

一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电镀废水处理技术领域,特别是涉及一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法。

背景技术

[0002] 电镀工业是我国重要的加工行业,目前以镀锌、镀铜、镀铬和镀镍等分布在机器制造、轻工、电子、航空及仪器仪表制造业;据了解,全国电镀工艺废水的年排放量在4亿吨以上,造成了严重的环境污染。随着新《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)正式实施以来,电镀行业污染排放控制要求愈加严格。据初步统计,全国大约60%的电镀企业需要对治理设施进一步改造或增加处理设施才能达到新标准要求。

[0003] 电镀废水处理技术也是多种多样,总的来讲可分为四类:化学法,物理法,物理化学法,生化法等。20世纪80年代以多元组合技术为主,目前国外电镀废水治理90%以上使用化学法。国内各种废水处理工艺的应用比例从大到小依次为化学法、离子交换法、电解法。这些工艺在实际应用中都存在一定不足:

[0004] 1、通常电镀废水中重金属含量较低,水处理量大,导致药剂投加量大,易造成二次污染;

[0005] 2、工艺设备占地面积大,操作成本高、固定投资较大;

[0006] 3、工艺操作过程较复杂,操作难度较大;

[0007] 4、现有工艺对电镀废水的处理过程大多不能有效回收废水中的低浓度金属,同时也不能有效实现电镀废水的回用处理,造成较为严重的二次污染;

[0008] 5、新电镀污染物排放标准(GB21900-2008)的颁布实施,使得电镀行业污染物排放标准日益严格,国内现有电镀废水处理技术部分已无法满足新排放标准要求。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术的现状,而提供方法简单、高效、成本低,且能使废水中污染物稳定减排并资源化再利用的一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法。

[0010] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法,包括有对电镀废水的分流预处理步骤,该方法还包括以下步骤:

[0011] a):去除回收重金属:利用电凝聚浮沉法和混凝膜滤法去除分流预处理后电镀废水中的重金属,并对电镀废水中重金属反应产物回收;

[0012] b):残留难降解有机物的去除:对步骤a中已去除回收大量重金属的电镀废水依次采用氧化技术、生物流化技术以及吸附技术去除电镀废水中残留的难降解有机物和对低浓度电镀废水进一步进行富集,分离出能直接排放的达标废水并洗脱产出高浓度电镀废水;

[0013] c):浓缩废水达标处理:采用极限集成膜系统对步骤b中所富集的高浓度电镀废水进行脱盐处理,分离出能直接排放的达标浓缩液和能直接达标回收利用的标准回收液。

[0014] 为优化上述技术方案,采取的措施还包括:

[0015] 上述的步骤a中,电凝聚浮沉法为将电镀废水中的重金属离子在电化学反应作用下从水中分离凝聚,并在气泡作用下进行浮选沉淀,去除水中比重较大的重金属;混凝膜滤法为将前述反应作用下已去除部分重金属的电镀废水经混凝后抽滤过膜,对废水中的金属离子进一步进行去除。

[0016] 上述的步骤a中重金属反应产物回收包括以下步骤:

[0017] d):固液分离:通过沉淀或离心方式将沉淀物或分离物回收;

[0018] e):高温煅烧:将步骤d中的沉淀物或分离物采用高温煅烧工艺回收含有金属离子的物质。

[0019] 上述的高温煅烧的工艺条件温度为700-900℃。

[0020] 上述步骤b中的氧化技术为利用臭氧具有的强氧化能力对步骤a处理后的电镀废水进行臭氧催化处理的臭氧催化氧化技术;

[0021] 上述步骤b中的生物流化技术为采用旋流式生物流化床将臭氧催化处理后的电镀废水以旋流方式进入旋流生物流化床高效生化处理进一步去除电镀废水中难降解有机物的旋流式生物流化床技术;

[0022] 上述步骤b中的吸附技术为采用吸附树脂将高效生化处理后的电镀废水经吸附树脂吸附反应进一步去除电镀废水中仍无法降解有机物的树脂吸附技术,所述的吸附树脂为采用过预处理的极性吸附树脂。

[0023] 上述的极性吸附树脂为处理含有重金属电镀废水的极性Na型树脂。

[0024] 上述的吸附树脂进行预处理的方法为:取80ml树脂置于树脂柱中,以5BV/h的流速通入一定量的3-5%HC1溶液,通入超纯水直至出水pH呈中性,然后以5BV/h的流速通入一定量的3-5%NaOH溶液,并浸泡2个小时,通入超纯水直至出水pH呈中性。

[0025] 上述电镀废水经吸附树脂吸附反应为动态吸附:先用量筒量取80ml湿树脂装入吸附柱内,固定好后,在25℃温度下,使含金属的电镀废水以一定的恒定流速流经吸附柱,收集流出液测定其对应金属浓度,直至树脂达到吸附平衡,此时流出液中金属浓度接近进水中的金属浓度。

[0026] 上述的极限集成膜系统包括超微滤膜系统和脱盐膜系统;该极限集成膜系统利用回用水预处理系统的极限设计,使膜分离的浓缩液能直接达标排放。

[0027] 上述的超微滤膜系统包含有超微滤膜,该超微滤膜系统将步骤b中洗脱产出的高浓度电镀废水通过超微滤膜进一步分离处理,去除高浓度电镀废水中的污染物质,脱盐膜系统通过分离膜对去除污染物质后的高浓度电镀废水进一步进行筛选,使膜分离的浓缩液达标排放。

[0028] 与现有技术相比,本发明利用电凝聚-沉浮及混凝抽滤的作用对含有重金属的电镀废水进行处理,并对重金属加以回收利用,回收率高达80%,不仅避免了重金属和化学药剂带来的二次污染,而且还增加了生产的附加值。

[0029] 本发明通过臭氧-旋流流化床-吸附树脂的协同催化氧化及吸附作用,实现电镀废水的达标排放;采用集成膜系统对膜分离浓缩废水进行处理,使其可达标排放,而不需再深度处理,能使60%以上的电镀废水回用,实现了资源化再利用。

[0030] 本发明技术通用性强,成本低,效率高,能有效减少二次污染,适合在电镀、电子行

业广泛应用。

附图说明

[0031] 图1是本发明实例的工艺流程图。

具体实施方式

[0032] 以下结合附图对本发明的实施例作进一步详细描述。

[0033] 图1为本发明的工艺流程示意图。

[0034] 本发明的一种达标处理电镀废水并回收水中重金属的工艺方法,包括有前期对电镀废水的分流预处理步骤,该方法还包括以下步骤:

[0035] a):去除回收重金属:利用电凝聚浮沉法和混凝膜滤法去除分流预处理后电镀废水中的重金属,并对电镀废水中重金属反应产物回收;

[0036] b):残留难降解有机物的去除:对步骤a中已去除回收大量重金属的电镀废水依次采用氧化技术、生物流化技术以及吸附技术去除电镀废水中残留的难降解有机物和对低浓度电镀废水进一步进行富集,分离出能直接排放的达标废水并洗脱产出高浓度电镀废水;本发明将步骤a已去除回收大量重金属的电镀废水中残留的难降解有机物进一步氧化去除,对低浓度电镀废水进一步进行富集,实现废水的达标排放。

[0037] c):浓缩废水达标处理:采用极限集成膜系统对步骤b中所富集的高浓度电镀废水进行脱盐处理,分离出能直接排放的达标浓缩液和能直接达标回收利用的标准回收液。

[0038] 本发明的步骤a中,电凝聚浮沉法为将电镀废水中的重金属离子在电化学反应作用下从水中分离凝聚,并在气泡作用下进行浮选沉淀,去除水中比重较大的重金属;膜滤法为将前述反应作用下已去除部分重金属的电镀废水经混凝后抽滤过膜,对废水中的金属离子进一步进行去除。

[0039] 本发明利用电凝聚-浮沉及混凝抽滤的作用对含有重金属的电镀废水进行处理,并对重金属加以回收利用,回收率高达80%,不仅避免了重金属和化学药剂带来的二次污染,而且还增加了生产的附加值。

[0040] 上述的步骤a中重金属反应产物回收包括以下步骤:

[0041] d):固液分离:通过沉淀或离心方式将沉淀物或分离物回收;

[0042] e):高温煅烧:将步骤d中的沉淀物或分离物采用高温煅烧工艺回收含有金属离子的物质。

[0043] 本发明利用电凝聚-浮沉作用处理分流预处理后的含重金属的电镀废水,利用混凝膜滤回收重金属反应产物,并通过高温煅烧回收重金属物质。

[0044] 上述的高温煅烧的工艺条件温度为700-900℃。

[0045] 上述步骤b中的氧化技术为利用臭氧具有的强氧化能力对步骤a处理后的电镀废水进行臭氧催化处理的臭氧催化氧化技术;

[0046] 上述步骤b中的生物流化技术为采用旋流式生物流化床将臭氧催化处理后的电镀废水以旋流方式进入旋流生物流化床高效生化处理进一步去除电镀废水中难降解有机物的旋流式生物流化床技术;本发明采用旋流式生物流化床技术将臭氧氧化处理后的电镀废水以旋流进入生物流化床,实现快速高效生物降解,进一步去除废水中难降解的有机物。

[0047] 上述步骤b中的吸附技术为采用吸附树脂将高效生化处理后的电镀废水经吸附树脂吸附反应进一步去除电镀废水中仍无法降解有机物的树脂吸附技术,吸附树脂为采用过预处理的极性吸附树脂。本发明通过树脂吸附技术使臭氧催化-高效生化处理后,电镀废水中仍无法降解的残留有机物,经极性树脂吸附反应处理,确保最终出水满足排放要求。

[0048] 上述的极性吸附树脂为处理含有重金属电镀废水的极性Na型树脂。

[0049] 上述的吸附树脂进行预处理的方法为:取80ml树脂置于树脂柱中,以5BV/h的流速通入一定量的3-5%HCl溶液,通入超纯水直至出水pH呈中性,然后以5BV/h的流速通入一定量的3-5%NaOH溶液,并浸泡2个小时,通入超纯水直至出水pH呈中性。

[0050] 上述电镀废水经吸附树脂吸附反应为动态吸附:先用量筒量取80ml湿树脂装入吸附柱内,固定好后,在25℃温度下,使含金属的电镀废水以一定的恒定流速流经吸附柱,收集流出液测定其对应金属浓度,直至树脂达到吸附平衡,此时流出液中金属浓度接近进水中的金属浓度。

[0051] 上述的极限集成膜系统包括超微滤膜系统和脱盐膜系统;该极限集成膜系统利用回用水预处理系统的极限设计,使膜分离的浓缩液能直接达标排放,而无需再进行深度处理。

[0052] 上述的超微滤膜系统包含有超微滤膜,该超微滤膜系统将步骤b中洗脱产出的高浓度电镀废水通过超微滤膜进一步分离处理,去除高浓度电镀废水中的污染物质,上述的脱盐膜系统通过分离膜对去除污染物质后的高浓度电镀废水进一步进行筛选,使膜分离的浓缩液达标排放。

[0053] 本发明臭氧催化氧化技术中采用有提高臭氧的利用效率的臭氧二次循环利用技术,臭氧利用率在90%以上;并结合AOPs技术,加速O₃分解,以提高有机物催化反应速率。

[0054] 本发明的旋流式生物流化床利用活性炭载体的有效流化,及废水的旋流射流,提高了O₃和有机物接触均匀及反应机率,并且防止催化在运行中压实,增大运行阻力。

[0055] 本发明利用电凝聚-浮沉作用处理分流预处理后的含重金属的电镀废水,利用混凝膜滤回收重金属反应产物,并通过高温煅烧回收重金属物质;将已去除大量重金属的电镀废水中残留的难降解有机物利用臭氧-旋流流化床-吸附树脂的协同催化氧化及吸附作用进行处理,使吸附树脂出水可稳定达标排放;利用极限集成膜系统对吸附树脂洗脱富集的高浓度电镀废水进行脱盐处理,使其可直接达标排放或回收利用,无需再进行深度处理。本发明的工艺具有成本低、效率高和通用性强等特点,能高效回收电镀废水中的重金属,减少二次污染,适合在电镀、电子行业广泛应用。

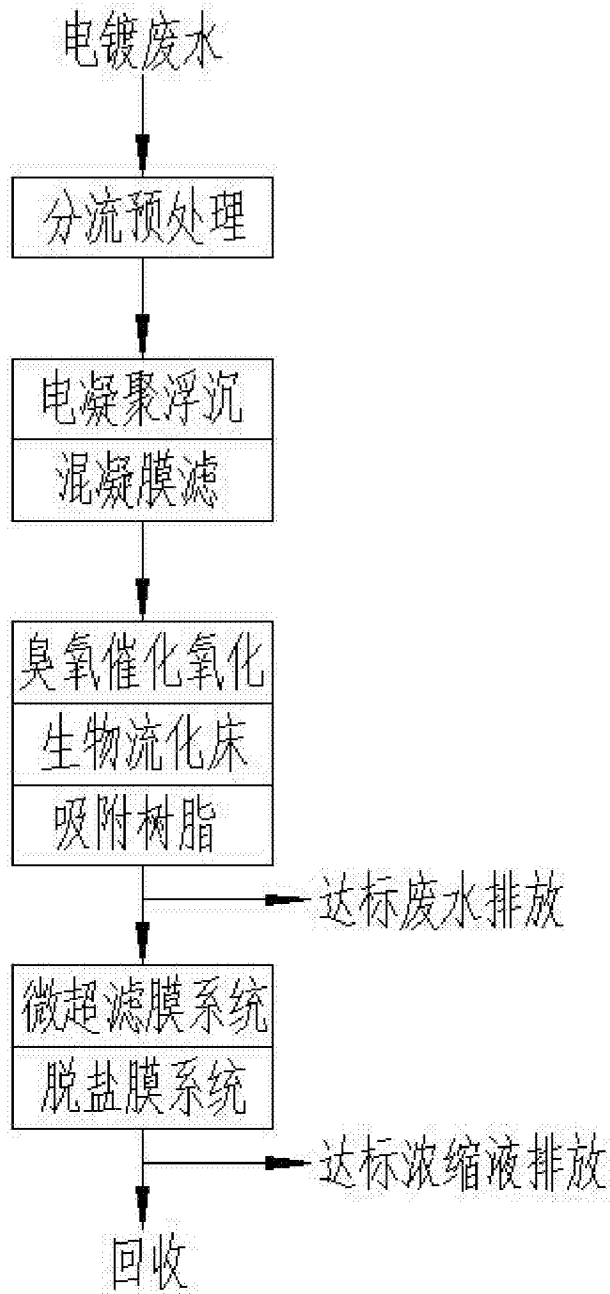


图 1