



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104261526 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201410475548. 1

(22) 申请日 2014. 09. 17

(71) 申请人 哈尔滨工业大学深圳研究生院  
地址 518000 广东省深圳市南山区西丽镇深圳大学城哈工大校区

(72) 发明人 李继 宫秀臣 维康

(74) 专利代理机构 深圳市科吉华烽知识产权事务所(普通合伙) 44248  
代理人 韩英杰

(51) Int. Cl.  
C02F 1/52(2006. 01)  
C02F 1/62(2006. 01)

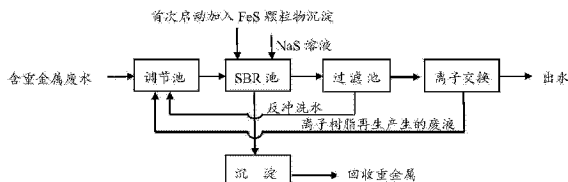
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

重金属废水的处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种重金属废水的处理方法,特别是沉淀法处理重金属废水的处理方法,包括处理重金属废水时加入硫化钠,硫离子与废水中的重金属离子反应生成颗粒物,进一步加入重金属的硫化物沉淀,搅拌、静置,用已生成的颗粒物沉淀加速微小颗粒物及其他物质的沉降。本发明进一步优选加入石英砂,在其裹挟作用下加速颗粒物及其他物质的快速沉淀。沉淀后的上清液经过进一步后续工艺处理,包括砂滤和离子交换,可达标排放;定期排走和收集部分沉淀物,并回其中的重金属。由于该处理方法工序简单、成本低,效率高,该方法可广泛用于工业废水特别是重金属废水的处理。



1. 一种重金属废水的处理方法,其特征在于,包括:处理重金属废水时加入硫化钠,硫化钠中的硫与重金属形成颗粒物,进一步加入重金属的硫化物沉淀,所加入重金属的硫化物沉淀体积为处理废水的体积的5—50%,然后搅拌,然后静置,用已生成的沉淀带动新生成的颗粒物迅速沉淀。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,搅拌1—5分钟,然后静置0.5—2.0小时。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,重金属废水中的重金属以二价重金属计算,硫化物按照二价重金属阳离子:硫(S<sup>2-</sup>)的摩尔比是1:1.0—1.5加入。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述重金属硫化物沉淀为硫化镍、硫化铜、硫化汞、硫化铬、硫化镉、硫化砷、硫化铝、硫化锌、硫化铅或者硫化铁,或者两种以上任意比例的混合物。

5. 根据权利要求1—4任一权利要求所述的方法,其特征在于,加入石英砂代替所加入的重金属的硫化物沉淀,所加入石英砂体积为处理废水的体积的5—50%。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述石英砂粒径为150—400目。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,重金属废水中的重金属包括镍、铜、汞、铬、镉、砷、铝、锌或者铅。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,静置后,颗粒物沉淀后的上清液经过进一步后续工艺处理,包括砂滤和离子交换。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,砂滤反冲洗水和离子交换再生废水均排入废水处理调节池,再经过权利要求1所述的方法进行废水处理。

10. 一种重金属废水的处理方法,其特征在于,包括:经过权利要求1—6任一权利要求所述的方法进行废水处理,排走上清液,在剩余的沉淀中加入未处理的重金属废水,其中重金属的硫化物沉淀体积为处理废水的体积的5—50%,加入硫化钠,硫化钠中的硫与重金属形成新的颗粒物,然后搅拌,然后静置,用已有的沉淀带动新生成的颗粒物迅速沉淀。

## 重金属废水的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于一种工业污水处理方法,特别涉及一种处理化学镀行业所排放的重金属废水,并实现资源回收利用的方法。

### 背景技术

[0002] 电镀是利用化学的方法对金属和非金属表面进行装饰、防护及获取某些新的性能的一种工艺过程。为保证电镀产品的质量,使金属镀层具有平整光滑的良好外观并与基体牢固结合,必须在电镀前把镀件(基体)表面上的污物(油、锈、氧化皮等)彻底清洗干净,并在电镀后把镀件表面的附着液清洗干净。因此,电镀生产过程中必然排出大量废水。电镀废水成分复杂。其所造成的污染大致为:化学毒物的污染,有机需氧物质的污染,无机固体悬浮物的以及酸,碱,热等污染和有色,泡沫,油类等污染,但主要是重金属离子、酸、碱和部分有机污染物。现有化学镀镍液的主要组成份为还原剂次亚磷酸钠以及多种有机酸络合剂如柠檬酸、乳酸、苹果酸、pH 值调节剂等,尤于其稳定性较电镀镍差,通常使用 5 个周期(M. T. O)左右即老化,报废。故而化学镀镍废槽液和水洗水的特性为含有高磷和大量有机络合剂,镍离子被络合剂强力络合,处理达标困难,是公认难治理的废水。目前常用的处理含镍废水方法是化学沉淀法,即用石灰调节含镍废水 pH 值值,并加金属补集剂等中和、混凝、絮凝、沉淀。此外还有离子交换法、吸附法、电渗析法、蒸发浓缩法及反渗透法等。

[0003] (1) 化学沉淀法化学沉淀法是传统而实用的电镀废水处理技术,通过向废水中投加如氢氧化钠、碳酸盐、硫化物、氨基甲酸盐、苯甲酸盐等沉淀剂,使重金属被沉淀而除去。该法处理成本低,管理方便,加上砂滤能使出水水质澄清,达标排放,不失为既经济又有效的一种方法。但是它也有其不足之处,沉淀速度较慢,需要额外投加混凝剂和絮凝剂。这就造成了产泥量增大,且重金属不易回收的弊端。

[0004] (2) 微生物法生物法处理电镀废水技术是依靠人工培养一种功能菌,这种功能菌具有静电吸附作用,酶的催化转化作用,络合作用,絮凝作用,包藏共沉淀作用和对 pH 值的缓冲作用。在废水处理中,通过功能菌的作用,使废水中的铬、铜、锌、镉、镍、铅等金属离子被菌体吸附和络合,经固液分离,出水达标排放或回用;重金属离子沉淀成污泥。但是目前,生物法处理电镀废水技术还存在以下一些问题:功能菌反应效率有待提高;功能菌繁殖速度较慢;处理水难以回用。

[0005] (3) 电解还原法电解法是利用废水中的有害物质通过电解过程在阳、阴两极上分别发生氧化和还原反应,转化成无害物质;或利用电极氧化和还原产物与废水中的有害物质发生化学反应,生成不溶于水的沉淀物,然后分离除去,或通过电解反应回收金属。但是电解法处理电镀废水,国内外都存在耗电量高、电极板消耗大、处理成本高的问题。

[0006] (4) 离子交换法离子交换法是利用离子交换树脂中交换离子同电镀废水中的某些离子进行交换而将其除去,使废水得到净化的方法。离子交换法适用于浓度低,水量大的废水处理,不适于处理含重金属浓度高的废水,因为交换柱易饱和。在处理电镀废水时,该法宜与蒸发浓缩、反渗透、电渗析等法联合使用。

[0007] (5) 反渗透法

[0008] 反渗透法是一种膜分离技术,但是反渗透膜寿命只有 3-5 年,且价格昂贵,使处理成本提高;对进水的预处理要求高;膜在较大的外压下工作,膜组件易堵塞。

[0009] (6) 电渗析法

[0010] 电渗析也是一种薄膜技术。利用对废水通以低压直流电时,阴阳离子定向运动并选择性地透过阴、阳薄膜的性质而将电解质浓缩在一定的区域内,另一些区域内则得到较纯的水。电渗析处理的电镀废水,要求金属离子浓度较高,而且存在浓差极化的问题,造成膜的结垢,影响膜的寿命。

[0011] 现有技术 CN101239761A 虽公开了采用硫化钠与盐酸镍沉淀从废水中回收硫酸镍沉淀物的方法,但该方法难以使废水中的其他颗粒物迅速沉降,难以实现快速处理重金属废水的目的。

[0012] 在现有的处理电镀废水的各种方法中,应用最广泛的是沉淀法,它具有操作简单、原料易得、处理成本低、管理方便、去除化学镀镍废液有害成分全面等优点;但是它也有其不足之处,沉淀速度较慢,需要额外投加混凝剂和絮凝剂。这就造成了产泥量增大,且重金属不易回收的弊端。

## 发明内容

[0013] 针对目前沉淀法应用中的一些缺点,本发明提供了一种不借助混凝剂和助凝剂来加速沉淀的方法。该方法利用沉淀物本身或者一些其他的惰性物质(如石英砂等)来加速硫化物的沉淀速度,来解决硫化物沉淀难以被沉淀掉的缺点,同时为后面的重金属回收创造好的条件。

[0014] 本发明通过以下技术方案来解决现有技术存在的技术问题:

[0015] 一种重金属废水的处理方法,其特征在于,包括:

[0016] 处理重金属废水时加入硫化钠,硫化钠中的硫与重金属形成颗粒物沉淀,进一步加入重金属的硫化物沉淀,所加入重金属的硫化物沉淀体积为处理废水的体积的 5—50%,然后搅拌,然后静置,用已生成的沉淀带动新生成的颗粒物迅速沉淀。

[0017] 所述搅拌时间优选为 1-5 分钟,静置时间优选为 0.5—2.0 小时。

[0018] 前述方法重金属废水中的重金属以二价重金属计算,优选硫化物按照二价重金属阳离子:硫(S<sup>2-</sup>)的摩尔比是 1:1.0—1.5 加入。

[0019] 重金属废水中的重金属包括镍、铜、汞、铬、镉、砷、铝、锌或者铅等,如为其他价位的重金属,如一价、三价等,按照前述比例进行换算。

[0020] 前述方法在反应器或反应池等容器中进行,当反应器或反应池内没有或者只有少量颗粒物形成时,优选外加金属硫化物沉淀或石英砂等物质,加速颗粒物及其他物质的沉淀;当硫与重金属形成颗粒物后,可以利用反应器或反应池内池内的颗粒物,从而加速微小粒径的颗粒物及其他物质的沉淀。

[0021] 前述方法加入硫化钠后,硫化钠中的硫与重金属形成颗粒物,加入的重金属的硫化物沉淀加速颗粒物及其他物质的沉淀。颗粒物及其他物质在重金属的硫化物沉淀裹挟作用下快速沉淀。

[0022] 所述重金属的硫化物沉淀包括硫化镍,硫化铜、硫化汞、硫化铬、硫化镉、硫化砷、

硫化铝、硫化锌、硫化铅或者硫化铁,或者两种以上任意比例的混合物。

[0023] 所述重金属废水如果以一种重金属为主,所述重金属的硫化物沉淀应该为废水中所含重金属的同种重金属硫化物沉淀。

[0024] 本发明的另外一种优选强化方法包括,加入硫化钠形成颗粒物后,进一步加入石英砂,投入到加了硫化物的废水中,石英砂是一种很好的辅助沉淀的材料,效果要好于仅使用沉淀颗粒物。

[0025] 而且石英砂为惰性物质,不与强酸强碱发生反应,可以反复使用,不会对已生成的沉淀造成污染,利于最终金属镍的回收,且石英砂原料易得价格适中,是一种在过程中可以采用的较为合适的材料。

[0026] 所述,石英砂粒径优选为 150—400 目,可以使沉降效果最好。

[0027] 采用该方法,加入硫化钠生成的颗粒物和 / 或重金属的硫化物沉淀和 / 或石英砂可以使溶液中颗粒物及其他物质沉降,且使沉降速度显著增大,大的颗粒物可以加快小颗粒物的沉降速度,在反应器或者反应池底部形成底泥。

[0028] 通过沉淀颗粒物的反复沉降后,不断监测水质,过滤沉淀颗粒物,可以得到基本不含镍化物的水。

[0029] 当底泥体积大于颗粒物和 / 或重金属的硫化物沉淀和 / 或石英砂 10 倍,即可实现此目的。

[0030] 为了除掉沉淀后的水中其他离子化合物及杂质,此沉淀反应需要后续处理工艺,其中处理工艺之一如下:

[0031] 过滤沉淀颗粒物后的水再经过砂滤柱的过滤,进一步再经过离子交换树脂等深度处理的工序。

[0032] 砂滤柱过滤后采用水反向冲洗,所得砂滤柱的反冲洗水可经过前端的沉淀反应器或者沉淀池进行沉淀,进一步采用前述废水处理方法进行处理,解决了反冲洗水的处理问题。

[0033] 除此之外,可选择其它后续处理工艺。

[0034] 本发明进一步提供一种重金属废水的处理方法,包括:经过前述的方法进行废水处理,排走上清液,在剩余的沉淀中注入未处理的重金属废水,其中重金属的硫化物沉淀体积为处理废水的体积的 5—50%,加入硫化钠,硫化钠中的硫与重金属形成颗粒物沉淀,然后搅拌,然后静置,用已有的沉淀带动新生成的颗粒物迅速沉淀。重金属沉淀物因组成单一,不含其他絮凝剂,可进行重金属的回收利用,减少污染和后续处理的费用。

[0035] 本发明重金属废水的处理方法相对于现有技术的有益效果在于:

[0036] (1)、本发明在重金属废水中,硫化物按照二价重金属阳离子:硫(S<sup>2-</sup>)的摩尔比是 1:1.0—1.5 加入,生成颗粒物,搅拌后静置,可以采用颗粒物使废水中微小颗粒物及其他物质沉降,沉淀后实现净化废水的目的。

[0037] (2)、本发明优选方法进一步加入重金属的硫化物沉淀或石英砂,沉淀和石英砂的粒径大,沉降速度快,新生成的颗粒物粒径小,颗粒沉降速度慢,沉降速度快的颗粒在下降的过程中裹挟小颗粒,进而一起沉降下来,在此过程中大颗粒不断变得更大,还可以继续裹挟其它的小颗粒。大颗粒越多沉淀效果越好,因为颗粒越多所裹挟的小颗粒也就越多,上清液中所剩余的小颗粒也就越少。

[0038] (3)、本发明优选方法所述重金属废水如果以一种重金属为主,所述重金属的硫化物沉淀应该为废水中所含重金属的同种重金属硫化物沉淀,有利于重金属的回收利用。

[0039] (4)、本发明用石英砂等惰性物质加入沉淀颗粒物,由于其为惰性物质,不与强酸强碱发生反应,可以反复使用,不会对已生成的沉淀造成污染,利于最终金属的回收。

[0040] (5)、本发明砂滤柱的反冲洗水可排至沉淀池之前,水中的大部分颗粒物通过沉淀被去除,解决了反冲洗水的处理问题,该方法不仅可以高效的处理重金属废水,而且成本低,易于产业化应用。

#### 附图说明:

[0041] 图 1:本发明一种序批式重金属废水处理流程图

[0042] 图 2:本发明一种序批式重金属废水处理流程图

[0043] 图 3:本发明一种连续流重金属废水处理流程图

[0044] 图 4:本发明一种含多种重金属废水的处理流程图

#### 具体实施方式:

[0045] 以下实施例和附图是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。本领域普通技术人员均可由说明书及本申请的权利要求所公开的内容,根据需要加以适当的变化或者替代方式,而这些变化和替代方式均含于本发明的范畴。

[0046] 实施例 1:一种重金属废水的处理方法

[0047] 进水含镍浓度为 600mg/L 的含镍废水,加入硫化钠溶液,将含镍废水和硫化钠溶液在 SBR 反应器或者反应池中发生反应,生成颗粒物,所述镍和硫的采用摩尔比是 1:1.2,搅拌 5 分钟,静置 2h。

[0048] 在颗粒物的裹挟作用下加速小颗粒物及其他物质的快速沉淀,静置后实现废水的进化处理。

[0049] 实施例 2:一种序批式重金属废水的处理方法

[0050] 进水含镍浓度为 600mg/L 的含镍废水,加入硫化钠溶液,将含镍废水和硫化钠溶液在 SBR 反应器或者反应池中发生反应,生成颗粒物,所述镍和硫的采用摩尔比是 1:1.2,系统流程图如下图 1 所示。

[0051] 系统启动阶段,外加硫化镍沉淀颗粒物,投加比率为溶液体积的 10%,系统启动后,利用底泥重新混合,采用该方法,沉淀颗粒物可以使溶液中的其他颗粒物的沉降速度显著增大,大的颗粒物可以加快小颗粒物的沉降速度。沉淀 30min,得到的上清液,测得其含镍浓度为 30~40mg/L。沉淀的颗粒物有利于镍的回收利用。上清液再经过砂滤柱的过滤,进一步再经过离子交换树脂等深度处理的工序。砂滤柱的反冲洗水和离子交换树脂再生过程的废液排放至调节池,经过前端的沉淀池进行沉淀。系统出水镍浓度在 0.1mg/L 以下,镍的回收率 >99.9%。

[0052] 实施例 3:一种序批式重金属废水的处理方法

[0053] 进水含镍浓度为 600mg/L 的含镍废水,加入硫化钠溶液,将含镍废水和硫化钠溶液在 SBR 反应器或者反应池中发生反应,生成颗粒物,所述镍和硫的采用摩尔比是 1:1.0,系统流程图如下图 2 所示。

[0054] 系统启动阶段,外加石英砂,投加比率为溶液体积的 30%,系统启动后,利用底泥重新混合,采用该方法,沉淀颗粒物可以使溶液中的其他颗粒物的沉降速度显著增大,大的颗粒物可以加快小颗粒物的沉降速度。沉淀 30min,得到的上清液,测得其含镍浓度为 30~40mg/L。沉淀的颗粒物有利于镍的回收利用。上清液再经过砂滤柱的过滤,进一步再经过离子交换树脂等深度处理的工序。砂滤柱的反冲洗水和离子交换树脂再生过程的废液排放至调节池,经过前端的沉淀池进行沉淀。系统出水镍浓度在 0.1mg/L 以下,镍的回收率 >99.9%。

[0055] 实施例 4:一种连续流重金属废水的处理方法

[0056] 进水含镍浓度为 600mg/L 的含镍废水,加入硫化钠溶液,将含镍废水和硫化钠溶液在连续流的反应池中发生反应,生成颗粒物,所述镍和硫的采用摩尔比是 1:1.1,系统流程图如下图 3 所示。

[0057] 系统启动阶段,外加硫化镍沉淀颗粒物,投加比率为溶液体积的 20%,系统启动后,将沉淀颗粒物回流至反应池,与反应溶液重新混合,采用该方法,沉淀颗粒物可以使溶液中的其他颗粒物的沉降速度显著增大,大的颗粒物可以加快小颗粒物的沉降速度。沉淀 30min,得到的上清液,测得其含镍浓度为 40mg/L。沉淀的颗粒物有利于镍的回收利用。上清液再经过砂滤柱的过滤,进一步再经过离子交换树脂等深度处理的工序。其中,砂滤柱的反冲洗水和离子交换树脂再生过程的废液排放至调节池,经过前端的沉淀池进行沉淀。系统出水镍浓度在 0.1mg/L 以下,镍的回收率 >99.9%。

[0058] 实施例 5:一种含多种重金属废水的处理方法

[0059] 进水含锌浓度为 100mg/L、含铜浓度为 120mg/L、含铅浓度为 150mg/L 的含重金属废水,加入硫化钠溶液,将含重金属废水和硫化钠溶液在 SBR 反应器或者反应池中发生反应,生成颗粒物,所述重金属和硫的采用摩尔比是 1:1.5,系统流程图如下图 4 所示。

[0060] 系统启动阶段,外加 FeS 颗粒物沉淀,投加比率为投加比率为溶液体积的 40%,系统启动后,利用底泥重新混合,采用该方法,沉淀颗粒物可以使溶液中的其他颗粒物的沉降速度显著增大,大的颗粒物可以加快小颗粒物的沉降速度。沉淀的颗粒物有利于重金属的回收利用。上清液再经过砂滤柱的过滤,进一步再经过离子交换树脂等深度处理的工序。其中,砂滤柱的反冲洗水和离子交换树脂再生过程的废液排放至调节池,经过前端的沉淀池进行沉淀。系统出水含锌浓度在 0.1mg/L 以下、含铜浓度为 0.1mg/L 以下、含铅浓度为 0.1mg/L 以下,锌、铜、铅的回收率 >99.9%。

[0061] 前述实施例 1—5 中,SBR 是指在同一反应池(器)中,按时间顺序由进水、曝气、沉淀、排水和待机五个基本工序组成的水处理方法。

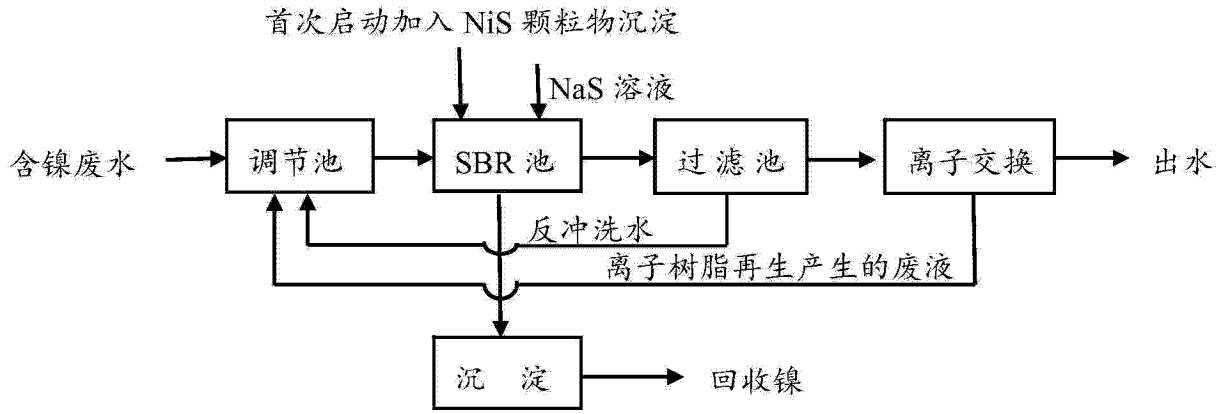


图 1

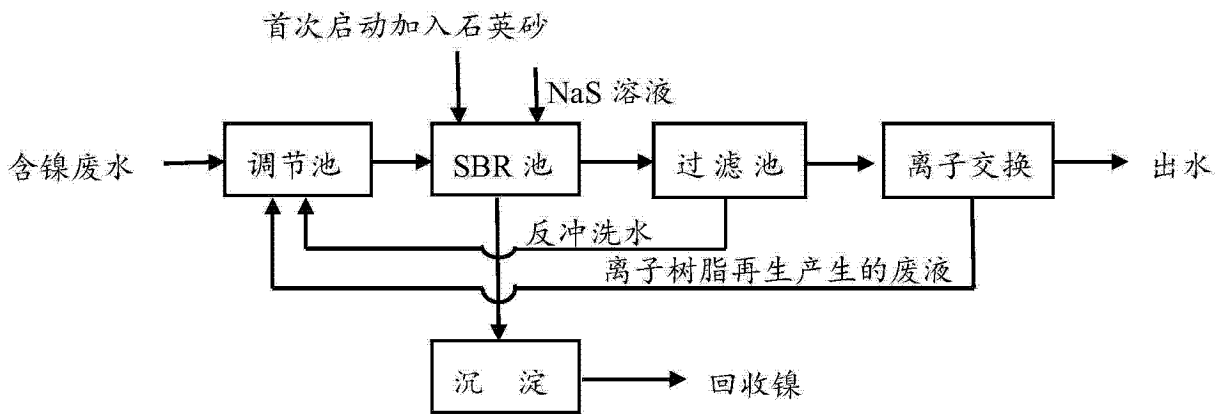


图 2

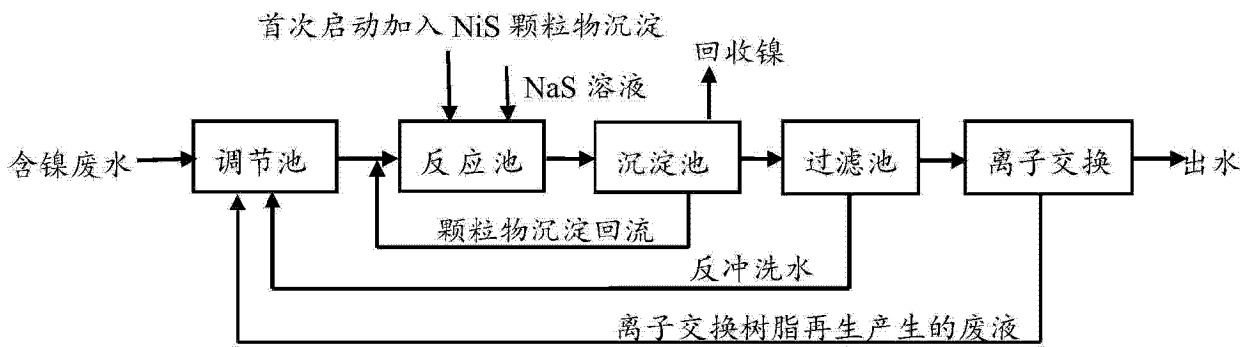


图 3



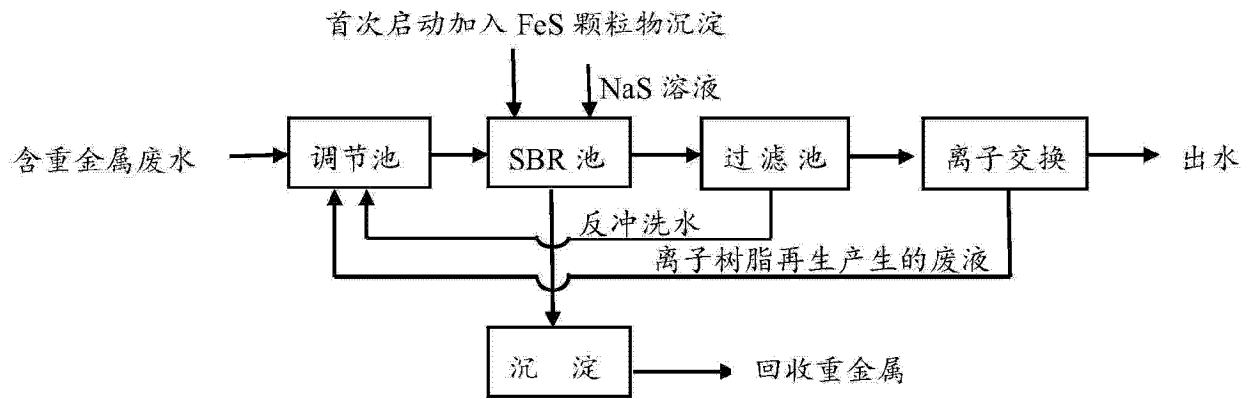


图 4