

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710301506.6

[51] Int. Cl.

*C02F 9/14 (2006.01)*  
*C02F 1/70 (2006.01)*  
*C02F 3/12 (2006.01)*  
*C02F 1/463 (2006.01)*  
*C02F 1/469 (2006.01)*  
*C02F 1/66 (2006.01)*

[43] 公开日 2008年5月28日

[11] 公开号 CN 101186419A

[51] Int. Cl. (续)

*C02F 1/28 (2006.01)*  
*C02F 1/52 (2006.01)*  
*C02F 103/16 (2006.01)*

[22] 申请日 2007.12.25

[21] 申请号 200710301506.6

[71] 申请人 赵青海

地址 132013 吉林省吉林市昌邑区通江路东  
江小区 302 栋 4 单元 59 号

共同申请人 陈 新

[72] 发明人 赵青海 陈 新

[74] 专利代理机构 吉林市达利专利事务所  
代理人 杨天休

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

电镀混合废水的处理方法

[57] 摘要

电镀混合废水的处理方法，特点是将电镀混合废水经分解还原反应、内电解还原反应、中和沉淀、复式吸附等处理，使电镀混合废水中的有机化合物多次降解：强化破乳、电场聚凝、氢氧自由基降解、分子吸附、离子交换；重金属多次还原：亚铁还原、氢还原，并中和析出沉淀。本发明方法所需处理设备简单易得，操作简便，占地面积小，建设投资少；处理剂由常规原材料及设备配制，处理费用比传统方法节省 30 - 50%；可以处理铜、镍、锌、铬和 COD<sub>Cr</sub> 等共存的电镀混合废水，去除率大都在 96% 以上。具有处理方法简单、流程短、投资少、运行费用低、去除率高、处理效果好等优点，具有广泛的推广价值，实施后必将产生显著的社会效益和经济效益。

1、一种电镀混合废水的处理方法，其特征在于步骤如下：

(1) 分解还原处理：

将分解还原剂充分混合在电镀混合废水中，在曝气条件下分解还原反应 25—45 分钟，使电镀混合废水的 pH 值为 2—3；

(2) 内电解还原处理：

将经过分解还原处理的 pH 为 2—3 的电镀混合废水，与电镀混合废水中污染物总量 5—10 倍重量的催化剂混合后，送入由铸铁屑和焦炭混合充填的内电解还原槽内，内电解还原反应 25—40 分钟，使电镀混合废水的 pH 值升为 5—6；

(3) 中和沉淀处理：

将经过内电解还原处理的电镀混合废水，与中和剂混合进行中和沉淀处理，使电镀混合废水的 pH 值升为 8—11 后沉淀，液固分离；

(4) 复式吸附处理：

在经过中和沉淀处理后的上清液水中，每升加入 0.7—1.5 g 酸型斜发沸石吸附剂，混合动态吸附 15—20 分钟后沉淀，液固分离，然后再将沉淀后的上清液水，送入由火山灰和石英砂混合充填的吸附过滤池中，边吸附边过滤 20—30 分钟，即得达标清水排出。

2、根据权利要求 1 所述的电镀混合废水的处理方法，其特征在于分解还原剂是在浓度以体积百分比计为 8—19 % 的硫酸和盐酸的混合酸中，溶解电镀混合废水中污染物总量 6—11 倍重量的硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 的酸溶液。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的电镀混合废水的处理方法，其特征在于硫酸和盐酸的混合酸，由浓度以体积百分比计为 60—75 % 的硫酸与浓度以体积百分比计为 37—38 % 的盐酸按体积比 6 : 4 配制而成。

4、根据权利要求 1 所述的电镀混合废水的处理方法，其特征在于分解还原剂是在浓度以体积百分比计为 8—19 % 的硫酸中，溶解电镀混合废水中污染物总量 6—11 倍重量的硫酸亚铁的酸溶液。

5、根据权利要求 1 所述的电镀混合废水的处理方法，其特征在于催化剂是

浓度以重量百分比计为 3 % 的过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )。

6、根据权利要求 1 所述的电镀混合废水的处理方法，其特征在于由铸铁屑和焦炭混合充填的内电解还原槽中，铸铁屑与焦炭的体积比为 1—3 : 1。

7、根据权利要求 1 所述的电镀混合废水的处理方法，其特征在于中和剂是用氧化钙含量不低于以重量百分比计为 75 % 的石灰石消解并配成浓度 100—150 g/L 的氢氧化钙乳液。

8、根据权利要求 1 所述的电镀混合废水的处理方法，其特征在于吸附剂是浓度 10 g/L 的 80 目酸型斜发沸石悬浮液。

9、根据权利要求 1 或 8 所述的电镀混合废水的处理方法，其特征在于酸型斜发沸石的制备方法是：将 1 Kg 含水量小于 8 % 的 80 目天然斜发沸石，与 0.2—0.5 L 浓度以体积百分比计为 30—50 % 的稀硫酸混合搅拌均匀，静止反应 24 小时，粉碎后过 80 目筛，即得。

10、根据权利要求 1 所述的电镀混合废水的处理方法，其特征在于由火山灰和石英砂混合充填的吸附过滤池中，火山灰与石英砂的体积比为 1 : 1。

## 电镀混合废水的处理方法

### 技术领域

本发明涉及电镀工业生产废水处理方法的改进，具体说是一种电镀混合废水的处理方法，属工业废水处理领域。

### 背景技术

改革开放以来，我国的基础工业、轻工业以及日用五金工业、电子工业得到了极大的发展，在国际上中国制造业的中心地位愈来愈明显。制造业的大发展，必然推动电镀业的发展。目前，我国电镀企业早已过万，特别是沿海地区尤为集中。

随着电镀业的发展，电镀废水治理已成为十分突出的问题，电镀废水是工业废水中毒性较强，危害很大，处理较难的废水。处理电镀废水传统的方法不少，但大多数是针对不同镀种产生的不同电镀废水的单一电镀废水的处理方法。如处理含铬废水的方法有亚硫酸钠法、离子交换法、电解法、铁氧体法、活性炭吸附法、反渗透法等；处理含氰废水的方法有碱性氧化法、次氯酸盐法、臭氧法、氯碱法等；处理含镍废水的方法有反渗透法、离子交换法等。

处理电镀废水的方法虽然不少，但是效果满意的不多，其不足之处主要在于：去除电镀废水中有机化合物的能力不高，处理后出水 COD<sub>Cr</sub> 偏高；处理方法大多都具有选择性，如用处理含氰电镀废水的方法处理含铬电镀废水，效果就不好，其它方法也如此；对多种重金属的去除能力不均衡，处理后出水中常有个别重金属（如 Cu）含量偏高；对多种重金属和有机化合物共存的电镀混合废水尚未见到经济、有效的处理方法。

当前电镀业的发展日益趋向集约化，大多数电镀企业排出的废水都不是一种。为使电镀废水达标排放，人们作了很多努力，一方面改进电镀工艺，减少废水排量，降低废水毒性。同时在电镀废水处理方法上也进行了大量研究，但是，多种电镀废水共存的状态，仍然使治理十分困难。集中处理最简单，但找不到效果好、费用低的处理方法。分别处理水量不多、方法多样、投资大、管

理复杂、费用很高，很难实现。因此，大多数电镀企业的废水处理现状是流于形式的多，能达标排放的少。

### 发明内容

本发明的目的是针对上述不足，根据电镀工业生产废水中铜、镍、锌、铬以及有机化合物共存的特点，提供一种即有效又经济的，可以把几种电镀废水混合到一起，集中用一个方法、一套设备处理的电镀混合废水的处理方法。

本发明所述的电镀混合废水，是指含有六价铬、铜、镍、锌以及有机化合物等组份的各种电镀废水混合在一起的电镀废水。

本发明的电镀混合废水的处理方法，其步骤如下：

#### (1) 分解还原处理：

将分解还原剂充分混合在电镀混合废水中，在曝气条件下分解还原反应 25—45 分钟，使电镀混合废水的 pH 值为 2—3。

所述的分解还原剂，是在浓度以体积百分比计为 8—19 % 的硫酸和盐酸的混合酸中，溶解电镀混合废水中污染物总量 6—11 倍重量的硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 的酸溶液。

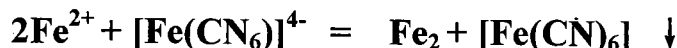
所述的硫酸和盐酸的混合酸，由浓度以体积百分比计为 60—75 % 的硫酸与浓度以体积百分比计为 37—38 % 的盐酸按体积比 6 : 4 配制而成。

所述的分解还原剂，也可以是在浓度以体积百分比计为 8—19 % 的硫酸中，溶解电镀混合废水中污染物总量 6—11 倍重量的硫酸亚铁的酸溶液。

在分解还原处理中，硫酸和盐酸可以破解乳化状态的有机化合物；硫酸亚铁既可以中和有机化合物，又可以在酸性条件下使废水中的六价铬还原成三价铬，其化学反应式为：



还可以与废水中的游离氰根离子反应生成亚铁氰化亚铁，破解氰与重金属的配合，使重金属呈离子态，为进一步中和分离作好准备，其化学反应式为：



#### (2) 内电解还原处理：

将经过分解还原处理的 pH 为 2—3 的电镀混合废水，与电镀混合废水中污

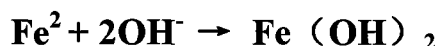
染物总量 5—10 倍重量的催化剂混合后，送入由铸铁屑和焦炭混合充填的内电解还原槽内，内电解还原反应 25—40 分钟，使电镀混合废水的 pH 值升为 5—6。

所述的催化剂，是浓度以重量百分比计为 3 % 的过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )。

所述的由铸铁屑和焦炭混合充填的内电解还原槽中，铸铁屑与焦炭的体积比为 1—3 : 1。

内电解还原槽内充填的铸铁屑和焦炭，由具有导电性的酸性电镀混合废水作为电解质，形成无数个原电池并发生电极反应，使电镀混合废水中的多种污染物质在电场作用、氢的还原作用、铁的还原作用以及铁离子的絮凝作用下，有机物被进一步絮凝降解，六价铬被进一步还原，氰化物被进一步解配，重金属还原的更彻底。

各种作用的原理比较复杂，仅简要叙述如下。电场作用是电镀混合废水中胶体颗粒、极性分子、细小污染物在微电场作用下形成电脉，向相反电荷的电极方向移动，聚集在电极上，形成大颗粒而沉淀。氢的还原作用是在电极反应中，同时产生大量的新生态的氢，新生态氢具有较大的活性，能与电镀混合废水中许多组份发生氧化还原作用。铁的还原作用，铁是活泼金属，在酸性条件下可使一些重金属离子和有机物被还原。使电镀混合废水中重金属离子转变为单质或沉淀物而被去除。铁离子的絮凝作用是阳极得到的  $\text{Fe}^{2+}$  在有氧条件下会生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，即



$\text{Fe}(\text{OH})_3$  能够水解成  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  和  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  等络离子，其很强的絮凝作用，可以吸附电镀混合废水中不溶性污染物质。

上述作用会不断的消耗电镀混合废水中的氢离子  $\text{H}^+$ ，使 pH 值上升。

步骤 (1) 和 (2) 中所述的电镀混合废水中污染物总量，是指被处理的电镀混合废水原水中，欲去除的各种污染物含量的重量之和。

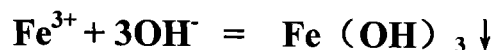
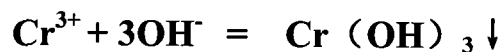
例如：处理前电镀混合废水原水中，含有 COD<sub>Cr</sub> 300 mg/L、铜 50 mg/L、锌 15 mg/L、镍 10 mg/L 和六价铬 5 mg/L，各种污染物含量的重量之和为 380 mg/L，即每升该电镀混合废水中的污染物总量为 380 mg。

### (3) 中和沉淀处理:

将经过内电解还原处理的电镀混合废水,与中和剂混合进行中和沉淀处理,使电镀混合废水的 pH 值升为 8—11 后沉淀,液固分离。

所述的中和剂,是用氧化钙含量不低于以重量百分比计为 75 % 的石灰石消解并配成浓度 100—150 g/L 的氢氧化钙乳液。

电镀混合废水经过分解还原处理、内电解还原处理,部分有机物,特别是胶体颗粒已被絮凝,重金属得到较彻底的还原。经过中和沉淀处理后可以使离子态的重金属从电镀混合废水中分离出来,三价铬生成氢氧化铬沉淀,有机物絮体也会沉降下来,使电镀混合废水得到净化。其中的化学反应有:



各种重金属离子的溶度积常数不同,其析出的 pH 值不同,本方法控制的 pH 值为 8—11。沉淀物为含有多种重金属离子的污泥,经收集、脱水后,单独处置。

### (4) 复式吸附处理:

在经过中和沉淀处理后的上清液水中,每升加入 0.7—1.5 g 酸型斜发沸石吸附剂,混合动态吸附 15—20 分钟后沉淀,液固分离,然后再将沉淀后的上清液水,送入由火山灰和石英砂混合充填的吸附过滤池中,边吸附边过滤 20—30 分钟,即得达标清水排出。

所述的吸附剂,可以是浓度 10 g/L 的 80 目酸型斜发沸石悬浮液。

所述的酸型斜发沸石,是将天然斜发沸石采用酸性法处理改型,使酸性离子与斜发沸石中的铝产生反应,从而将部份铝脱除,以改善斜发沸石的酸性功能和吸附性能,也称缺铝型斜发沸石。其制备方法是:

将 1 Kg 绝干(含水量小于 8 %)的 80 目天然斜发沸石,与 0.2—0.5 L 浓度以体积百分比计为 30—50 % 的稀硫酸混合搅拌均匀,静止反应 24 小时,粉碎后过 80 目筛,即得。

所述的由火山灰和石英砂混合充填的吸附过滤池中,火山灰与石英砂的体积比为 1:1。

经过中和沉淀处理后的电镀混合废水中，大部分重金属已被去除，部分有机物得到降解，水质已清澈透明。但是，水中仍然会有些细小的有机物和重金属残留，影响排放。采用复式吸附处理，利用酸型斜发沸石较强的吸附能力和离子交换能力吸附重金属及其化合物，处理有机物的细小分子，沉淀物为吸附后的酸型斜发沸石，经单独收集脱水作解吸处理，即将吸附后的酸型斜发沸石用浓度为 0.1—0.2 % 的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液浸泡 20—30 分钟冲洗后，可再重复使用。

本发明的方法，可以即经济又有效的处理铜、镍、锌、铬和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  等共存的电镀混合废水。其特点和有益效果在于：

1、本发明的方法是有选择的将五个单一的处理技术，有针对性的改进、强化并组合，连接成一个完整的合理而科学的处理方法。在这个处理方法中，电镀混合废水中的有机化合物可以被多次降解（强化破乳、电场聚凝、氢氧自由基降解、分子吸附、离子交换），重金属被多次还原（亚铁还原、氢还原），中和析出沉淀。

2、本发明的方法不是将现有处理方法简单的组合、叠加，而是将现有处理方法改进、强化后的有机组合，每个单一处理单元的处理能力均得到强化，各处理单元之间即不干扰，又能相互协同，是一种集中优势去除污染物的有效处理方法。

分解还原处理单元，是酸化破乳、亚铁还原。本发明改变了传统的硫酸破乳，改用硫酸与盐酸的混合酸破乳。硫酸是二元强酸，加上强酸——盐酸，提高了破乳力度，扩大了破乳范围。而强酸又为亚铁破坏氰的配合、六价铬的还原提供了更好的条件。

内电解还原处理单元，为强化内电解的电场效应，在电解质（酸性废水）中加入了一定量的过氧化氢作催化剂。过氧化氢与内电解过程中发生的  $\text{Fe}^{2+}$  混合可以产生氢氧自由基（ $\cdot\text{HO}$ ），它可以无选择的将废水中的污染物，特别是有机化合物降解为二氧化碳、水和无害盐。

这种将单一处理方法改进、强化后，组合处理电镀混合废水的方法去污能力非常突出，去除率大都在 96 % 以上。处理后出水可以作一般回用水使用。



3、本发明的方法，可在常温常压下进行，所需处理设备简单易得，操作简便，易于管理，建设投资少。

4、本发明方法中的处理剂，都是由一般常规原材料配制，常规设备均可生产。处理费用可比传统方法节省 30—50 %。

本发明电镀混合废水的处理方法，处理效果突出，即可以减化电镀废水多头处理的难度，又可以减轻电镀企业的经济负担，为电镀废水处理全面达标排放提供了可能。具有处理工艺方法简单、流程短、所需设备成本低、占地面积小、投资少、运行费用低、去除率高、处理效果好等优点，具有广泛的推广价值，实施后必将产生显著的社会效益和经济效益。

#### 附图说明

图 1 是本发明实施例 3 的电镀混合废水动态连续处理装置的结构示意图。

图中：1 电镀混合废水水箱，11 废水计量泵；

2 分解还原槽，21 分解还原剂桶，22 分解还原剂计量泵，23 分解还原管式混合器，24 溢流槽；

3 排气泵；

4 内电解还原槽，41 催化剂桶，42 催化剂计量泵，43 催化管式混合器，44 溢流槽；

5 中和沉淀槽，51 中和剂桶，52 中和剂计量泵，53 中和管式混合器，54 中和上清液水计量泵，55 溢流口，56 中间箱；

6 吸附反应槽，61 吸附剂桶，62 吸附剂计量泵，63 吸附管式混合器，64 溢流槽；

7 调速搅拌器；

8 吸附沉淀槽，81 吸附上清液水计量泵；

9 吸附过滤池，91 溢流槽；

10 处理水出水管。

#### 具体实施方式

下面结合给出的实施例对本发明作进一步描述，但本发明并不限于实施例，本专业普通技术人员所作的等效改变，均应在本发明保护范围之内。

#### 实施例 1：电镀混合废水的实验室处理

##### 1、电镀混合废水样品

由深圳市××环保科技有限公司，提供电镀混合废水小样 1520 ml，其中：含氰废水 400 ml，含铬废水 1100 ml，电镀前处理废水 20 ml。

经吉林市环境保护监测站检测，电镀混合废水小样中：含  $\text{Cr}^{6+}$  168.038 mg/L；含 Cu 0.77 mg/L；含 Ni 0.15 mg/L；因  $\text{Cr}^{6+}$  含量高干扰 COD<sub>Cr</sub> 检测，COD<sub>Cr</sub> 测不出。

## 2、试验前准备工作

器具：分解还原槽 2000 ml 玻璃杯；小型气泵；内电解还原槽 1000 ml 塑料杯，充填物：粒径 1—10 mm 的铸铁屑 0.5 L，粒径 3—5 mm 的冶金焦 0.5 L；中和沉淀槽 2000 ml 玻璃杯；调速搅拌器；吸附过滤池 1000 ml 塑料杯，充填吸附料：粒径 50—70 目的火山灰 0.5 L、粒径 50—70 目的石英砂 0.5 L。

处理剂：分解还原剂，是在 90 ml 的水中加入 6 ml 浓度 60 % 的硫酸和 4 ml 浓度 37 % 的盐酸配成的浓度 10 % 的混合酸中，加入 4 g 硫酸亚铁，配制成硫酸亚铁浓度 40 g/L 的酸溶液；催化剂，是浓度 3 % 的过氧化氢；中和剂，是用氧化钙含量不低于 75 % 的石灰石消解配成，浓度 100 g/L 的氢氧化钙乳液；吸附剂，是 80 目酸型斜发沸石。

## 3、处理步骤

(1) 分解还原处理：取电镀混合废水 1000 ml 到入 2000 ml 玻璃杯的分解还原槽中，加入 43 ml 的分解还原剂，用小型气泵曝气条件下，分解还原反应 25 分钟，使电镀混合废水的 pH 值为 3，电镀混合废水混浊绿逐渐透明。

(2) 内电解还原处理：在经过分解还原处理的 pH 为 3 的电镀混合废水中，加入 30 ml 催化剂混合后，送入 1000 ml 塑料杯的内电解还原槽内，内电解还原反应 30 分钟，由强渐弱使电镀混合废水的 pH 值升为 5.5。

(3) 中和沉淀处理：将经过内电解还原处理的电镀混合废水到入 2000 ml 玻璃杯的中和沉淀槽中，分次加入中和剂，调节电镀混合废水的 pH 值升为 9 后沉淀，液固分离。

(4) 复式吸附处理：取中和沉淀处理后的上清液水 800 ml，加入吸附剂 800 mg 混合，用调速搅拌器搅拌（20 转/分钟）15 分钟后沉淀，液固分离。然后再将沉淀的上清液水，送 1000 ml 塑料杯的吸附过滤池中边吸附边过滤，吸

附过滤后的水清澈透明，处理完毕。

#### 4、处理结果检测

2007年6月5日将经过处理的，深圳市××环保科技有限公司提供的电镀混合废水，再次送吉林市环境保护监测站，依据《水和废水监测分析方法（第四版）》，分别采用重铬酸钾法、原子吸收法、二苯碳酰二肼分光光度法检测，监测报告编号：JLHJ/2007/S046，检测结果及主要相关记录见表1。

表1

样品	污染物浓度值 (mg/L)			
	COD <sub>Cr</sub>	Cu	Ni	Cr <sup>6+</sup>
处理前电镀废水	—	0.77	0.15	168.038
处理后电镀废水	2.3	未检出	未检出	0.005
最低检出限	—	0.03	0.04	0.004
广东省地方标准一级	≤90	≤0.5	≤1.0	≤60
分析记录编号	WT0712001	WT0712002	WT0712002	WT0712003

※受 Cr<sup>6+</sup> 干扰，原水中 COD<sub>Cr</sub> 测不出

从表1的处理结果可以看出：

- 1、处理后的水中有机物残留极少，COD<sub>Cr</sub> 低于 GB3838—88 标准中对地面水环境 COD<sub>Cr</sub> 小于 15 mg/L 的要求；
- 2、铜、镍的去除率已接近 100 %；
- 3、处理后的水已明显超出当地政府规定的排放标准。

#### 实施例 2：电镀混合废水的模拟处理

本实施例是对电镀混合废水连续处理工艺流程，进行的模拟处理试验。

##### 1、电镀混合废水样品

由深圳市×××金属制品厂污水站，取出该厂 14 个电镀生产线的，日产电镀混合废水样品约 500 M<sup>3</sup>。其中：综合废水 300 M<sup>3</sup>（含铜、镍、锌、铬），含氰废水 50 M<sup>3</sup>，含铬废水 80 M<sup>3</sup>，铝氧化废水 70 M<sup>3</sup>。

经深圳市××环科检测技术有限公司检测，电镀混合废水样品中：含 Cu 59.5 mg/L；含 Ni 13.5 mg/L；含 Zn 17.0 mg/L；COD<sub>Cr</sub> 318 mg/L；含 Cr<sup>6+</sup> 0.264 mg/L。

## 2、试验前准备工作

器具：分解还原槽 2000 ml 量筒；气泵；内电解还原槽 1.5 L 塑料杯，充填物：粒径 1—10 mm 的铸铁屑 1.0 L、粒径 3—5 mm 的冶金焦 0.5 L；中和沉淀槽 2000 ml 烧杯；调速搅拌器；吸附过滤池 1.5 L 塑料杯改制，吸滤料：粒径 50—70 目的火山灰 0.75 L、粒径 50—70 目的石英砂 0.75 L。

处理剂：分解还原剂，是在 100 ml 浓度 10 % 的稀硫酸中，加入 10 g 硫酸亚铁 (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)，配制成硫酸亚铁浓度 100 g/L 的稀硫酸溶液；催化剂，是浓度 3 % 的过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)；中和剂，是用氧化钙含量不低于 75 % 的石灰石消解配成，浓度 150 g/L 的氢氧化钙乳液；吸附剂，是 80 目酸型斜发沸石。

## 3、处理步骤

(1) 分解还原处理：取电镀混合废水 1000 ml 到入 2000 ml 量筒的分解还原槽中，加入 34 ml 的分解还原剂，用气泵曝气条件下，分解还原反应 35 分钟，使电镀混合废水的 pH 值为 2，电镀混合废水透明度提高。

(2) 内电解还原处理：将经过分解还原处理的 pH 为 2 的电镀混合废水，与 70 ml 催化剂混合后，送入 1.5 L 塑料杯的内电解还原槽内，内电解还原反应 25 分钟，使电镀混合废水的 pH 值升为 5。

(3) 中和沉淀处理：将经过内电解还原处理的电镀混合废水到入 2000 ml 玻璃杯的中和沉淀槽中，加入中和剂，将电镀混合废水的 pH 值调至 9 后沉淀 40 分钟，液固分离。

(4) 复式吸附处理：取中和沉淀处理后的上清液水 800 ml，加入吸附剂 1000 mg 混合，用调速搅拌器搅拌 (20 转/分钟) 15 分钟后沉淀，液固分离。然后再将沉淀的上清液水，送 1000 ml 塑料杯的吸附过滤池中边吸附边过滤，吸附过滤后的水清澈透明，处理完毕。

## 4、处理结果检测

2007 年 7 月 16 日将经过处理的，深圳市×××金属制品厂污水站提供的电

镀混合废水，再次送深圳市××环科检测技术有限公司（公司资质号：CMA2006190021U）检测，检测结果和参考标准见表2。

表2

样品名称	检测项目及结果 (mg/L)				
	Cu	Ni	Zn	COD <sub>Cr</sub>	Cr <sup>6+</sup>
处理前电镀废水原水	59.5	13.5	17.0	318	0.264
处理后电镀废水	0.30	0.10	0.09	12	0.007
广东省地方标准一级	≤ 0.5	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 90	≤ 60
去除率 %	99.4	99.2	99.4	96.2	97.3

从表2的处理结果可以看出，模拟处理试验中Cu、Ni、Zn、COD<sub>Cr</sub>、Cr<sup>6+</sup>等的去除率，也都超出地方政府规定的排放标准，表明该处理方法是成熟可行的。

### 实施例3：电镀混合废水的动态连续处理

#### 1、电镀混合废水样品来源：

电镀混合废水样品由深圳市×××制品厂废水站提供，其中：综合废水：每天排放量300 M<sup>3</sup>，占排放废水总量的60%，抽取120 L样品；含铬废水：每天排放量80 M<sup>3</sup>，占排放废水总量的16%，抽取32 L；含氰废水：每天排放量50 M<sup>3</sup>，占排放废水总量的10%，抽取20 L；铝氧化废水：每天排放量70 M<sup>3</sup>，占排放废水总量的14%，抽取28 L。共200 L，分别装桶，配货运至吉林市后，再按原排放废水比例，配成180 L电镀混合废水样品。

经吉林市环境保护监测站检测，电镀混合废水样品中：COD<sub>Cr</sub> 302.8 mg/L；含Cu 57 mg/L；含Ni 14.6 mg/L；含Zn 19.0 mg/L；含Cr<sup>6+</sup> 0.4 mg/L。

#### 2、电镀混合废水的处理装置：

电镀混合废水的动态连续处理装置如图1所示，由电镀混合废水水箱1、分解还原槽2、内电解还原槽4、中和沉淀槽5、吸附反应槽6、吸附沉淀槽8和吸附过滤池9以及排气泵3、调速搅拌器7等几部分设备，经废水计量泵11、

分解还原剂计量泵 22、催化剂计量泵 42、中和剂计量泵 52、中和上清液水计量泵 54、吸附剂计量泵 62、吸附上清液水计量泵 81 及其相应的管路等连接组成。

### 3、试验前准备：

动态连续处理试验前，根据电镀混合废水样品中的污染物总量、各处理过程的试验室小试结果，以及本次动态连续处理试验的处理规模为：20 L/小时等因素，确定其主要工艺条件如下：

(1) 废水计量泵、中和上清液水计量泵、吸附上清液水计量泵输出量为：20 L/小时；

(2) 分解还原剂：在 36 L 的水中加入 2.4 L 浓度 75 % 的硫酸和 1.6 L 浓度 38 % 的盐酸配成的混合酸中，加入 800 g 硫酸亚铁，配制成硫酸亚铁浓度 20 g/L 的酸溶液 40 L，装入分解还原剂桶 21 中备用；并根据电镀混合废水样品中的污染物总量，确定分解还原剂计量泵 22 的输出量为：4 L/小时。

(3) 内电解还原槽 10 L：将粒径 1—8 mm 的铸铁屑 7 L、粒径 3—5 mm 的冶金焦 3 L，清洗除杂后混合均匀装填槽中；催化剂：浓度 3 % 的过氧化氢 14 L，装入催化剂桶 41 中备用；并根据电镀混合废水样品中的污染物总量，确定催化剂计量泵 42 的输出量为：1.4 L/小时。

(4) 中和剂：浓度 100 g/L 的氢氧化钙乳液 12 L，装入中和剂桶 51 中备用；并根据试验室小试时，将 pH 值为 3 的 100 ml 电解还原出水，用中和剂调至 pH 值升至 9 时的中和剂用量，确定中和剂计量泵 52 的输出量为：1.2 L/小时。

(5) 吸附剂：浓度 10 g/L 的 80 目酸型斜发沸石悬浮液 20 L，装入吸附剂桶 61 中备用；并根据试验室小试时吸附剂用量，确定吸附剂计量泵 62 输出量为：2 L/小时。

(6) 吸附过滤池 16 L：将粒径 50—70 目的火山灰 8 L、粒径 50—70 目的石英砂 8 L，清洗除杂后混合均匀装填槽中。

### 4、处理步骤

处理时间：2007 年 9 月 18 日。

处理地点：吉林市环境保护科学研究院试验室。

处理步骤：

(1) 取按废水排放比例配制的电镀混合废水 160 L, 装入电镀混合废水水箱 1, 并留存电镀混合废水原水样 500 ml。

(2) 分解还原处理: 启动分解还原剂计量泵 21 向分解还原管式混合器 23 输送分解还原剂, 上料后开动废水计量泵 11 向分解还原管式混合器输送电镀混合废水; 二者在分解还原管式混合器中混合后流入分解还原槽 2 的底部, 由底部向上升起的同时, 用排气泵 3 曝气条件下, 经 45 分钟左右上升到分解还原槽顶部的溢流槽 24 中, 分解还原反应后电镀混合废水的 pH 值为 3。

(3) 内电解还原处理: 经过分解还原处理 pH 为 3 的电镀混合废水, 由溢流槽 24 流向催化管式混合器 43 的混合口时, 开启催化剂计量泵 42 向催化管式混合器送入催化剂, 催化剂与分解还原处理后的电镀混合废水充分混合后, 流入内电解还原槽 4 的底部, 并由内电解还原槽的底部上升流入内电解还原槽顶部的溢流槽 44 中, 电镀混合废水在内电解还原槽由底部至上升到顶部的过程中进行微电解反应, 反应强度逐渐变弱, 上升至槽顶的时间大约 25 分钟, 此时反应已很弱, pH 上升至 5。

(4) 中和沉淀处理: 经过内电解还原处理的电镀混合废水, 由溢流槽 44 流向中和管式混合器 53 的混合口时, 启动中和剂计量泵 52 向中和管式混合器送入中和剂, 中和剂与内电解还原处理后的电镀混合废水充分混合后, 流入中和沉淀槽 5, 在中和沉淀槽中进行液固分离, 沉淀后的上清液水由溢流口 55 流入中和沉淀槽另一端的中间箱 56 中, 大约 60 分钟完成中和沉淀处理, 电镀混合废水的 pH 值升为 9。

(5) 复式吸附处理: 开启吸附剂计量泵 62 将吸附剂送至吸附管式混合器 63, 上料后开启中和上清液水计量泵 54 将沉淀后的上清液水送至吸附管式混合器, 使二者混合后送入吸附反应槽 6 中, 并启动调速搅拌器 7, 在 20 转/分钟搅拌下动态吸附反应 20 分钟, 动态吸附反应后的混合废水流入吸附沉淀槽 8, 进行沉淀约 40 分钟液固分离。

吸附沉淀后的上清液水用吸附上清液水计量泵 81 送入吸附过滤池 9, 由吸附过滤池底部上升经过火山灰、石英砂再次吸附与过滤, 经 25 分钟后由溢流槽 91 流出的水已清澈透明, 达到排放标准, 完成处理全过程, 出水可作一般回

用水使用。

自投料开始，处理 3 个半小时后吸附过滤池开始出水，再连续处理 6 个小时后结束，共处理电镀混合废水 120 L。每间隔 2 小时从处理后出水中取小样 500 ml，共取小样 3 次，混合。在混合后的 1500 ml 中取 500 ml，送吉林市环境保护监测站与处理前留存的电镀混合废水原水样 500 ml，同时依据《水和废水监测分析方法（第四版）》，分别采用酸性高锰酸钾法、原子吸收法、二苯碳酰二肼分光光度法检测，监测报告编号：JLHJ/2007/S067，检测结果及主要相关记录见表 3。

表 3

样品	污染物浓度值 (mg/L)				
	COD <sub>Cr</sub>	Cu	Ni	Zn	Cr <sup>6+</sup>
处理前电镀废水	302	57	14.6	19.0	0.4
处理后电镀废水	11.4	0.34	0.21	0.12	0.01
最低检出限	—	0.03	0.04		0.004
分析记录编号	WT0711602	WT0711603	WT0712002		WT0711601

从表 3 的处理结果可以看出，电镀混合废水动态连续处理的结果，与实施例 1 和实施例 2 的处理结果基本一致，COD<sub>Cr</sub> 的去除率 96.2 %、Cu 的去除率 99.4 %、Ni 的去除率 98.5 %、Zn 的去除率 99.5 %、Cr<sup>6+</sup> 的去除率 97.5 %。进一步证明，本发明的处理方法稳定性较好，可以实现电镀混合废水的工业化连续处理，具有极大的推广应用价值。

结论：经实施例 1—3 的电镀混合废水的实验室处理、模拟处理以及动态连续处理试验，充分证明：本发明的电镀混合废水的处理方法，工艺简单、流程短、所需设备成本低、投资少、运行费用低、去除率高、处理效果明显，特别是对有机物的去除，有较大的突破。

例如，国内上海某公司（对比 1）采用铁还原、碱中和工艺处理电镀混合废



水，金属离子去除率为 97—99 %，有机物去除率未见报道；某高校研究用酸化破乳—铁炭微电解—中和沉淀组合工艺处理电镀废水，有机物去除率已由单一的酸化破乳的 40—50 %，提高到 87 %；某设计研究院（对比 2）用铁、炭分层内电解装置处理单一或混合电镀废水，金属离子去除率为 97—99 %，有机物去除率为 70 %。各电镀混合废水的处理结果的比较，详见表 4。

表 4（单位：mg/L，去除率%）

污染物	对比 1			对比 2			本发明方法实施例 3		
	原水	处理后水	去除率	原水	处理后水	去除率	原水	处理后水	去除率
COD <sub>Cr</sub>				214.49	63.15	70	302	11.4	96.2
Cu	<200	1	99.5	22.34	0.46	97.9	57	0.34	99.4
Ni	<200	1	99.5	16.04	0.02	99.7	14.6	0.21	98.5
Zn	<200	5	97.5	8.89	0.01	99.8	19.0	0.12	99.5
Cr <sup>6+</sup>	<200	2	99	50	0.009	99.9	0.4	0.01	97.5

而本发明的电镀混合废水的处理方法，金属离子去除率达到 97—99 %，特别是有机物去除率可达到 96 %。确实是电镀企业特别需要的一种即有效、又经济的处理方法。

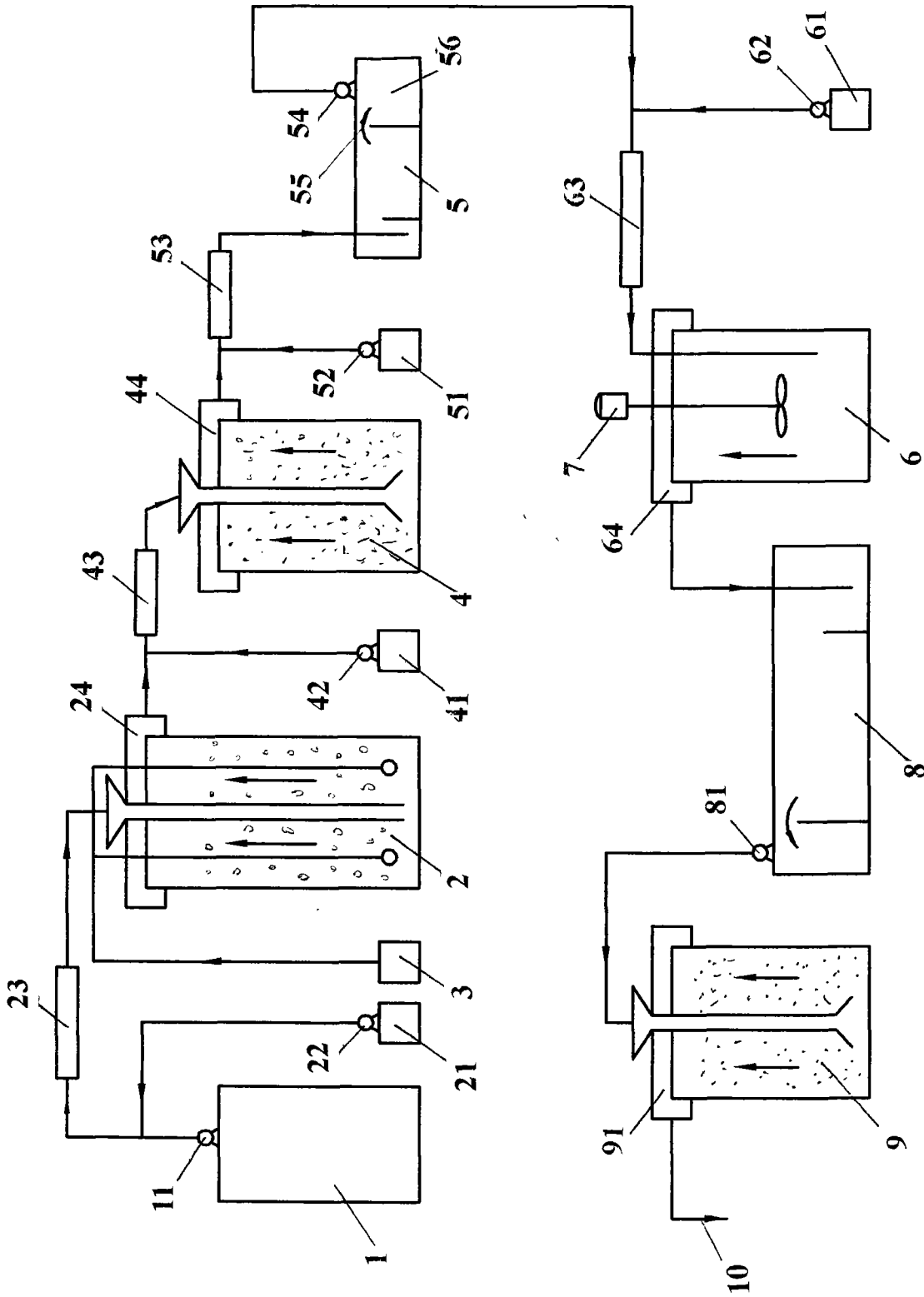


图1