



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103864247 B

(45) 授权公告日 2015.04.15

(21) 申请号 201410134380.8

CN 102627360 A, 2012.08.08, 说明书实施例

(22) 申请日 2014.04.03

1-5, 附图1.

(73) 专利权人 南京大学环境规划设计研究院有限公司

CN 103183421 A, 2013.07.03, 说明书第0071-0076段.

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区金陵街
16号南京大学科学楼7层

CN 101088936 A, 2007.12.19, 实施例4, 附图1.

(72) 发明人 陆朝阳 林锋 周辰 姚琪
江野立 王梦乔 董迎雯 张以飞

金洁蓉等. 铁粉还原-Fenton 氧化处理络合铜废水的研究. 《环境工程学报》. 2010, 第4卷(第6期), 第1353-1356页.

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 蒋海军

审查员 邹卫兵

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C22B 7/00(2006.01)

C22B 15/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101745197 A, 2010.06.23, 实施例1-6.

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

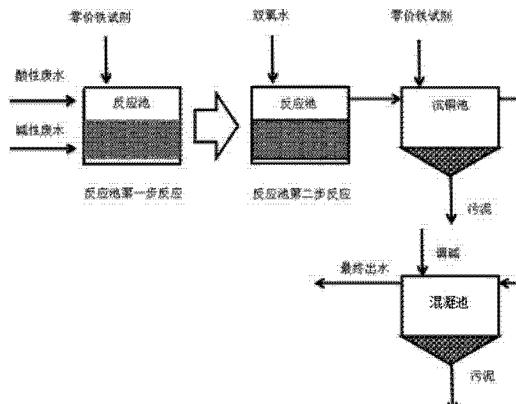
一种以自催化氧化为核心的PCB含铜废水处理方法

(57) 摘要

本发明公开一种以自催化氧化为核心的PCB含铜废水处理方法,该方法利用酸性含铜废水将碱性络合铜废水的pH调至近中性或中性,利用零价铁将废水中的铜离子部分还原为利于后续Fenton反应的新生单质铜,在二价铁、新生单质铜的协同催化作用下,在中性条件下实现高效Fenton反应从而破络,后接零价铁还原实现废水中铜离子的回收,出水通过调碱沉淀的方法去除二价铁和三价铁离子,同时利用铁氢氧化物的絮凝、吸附作用进一步去除水中的污染物,最终出水铜离子浓度低于0.5mg/L,铁离子浓度低于10mg/L,可生化性良好。本发明充分利用体系中存在的铜,在除铜的同时利用了铜的催化作用,显著减少了酸、碱的投加量,减少出水盐含量,具有工业应用价值。

B

CN 103864247 B



1. 一种以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其步骤包括:

(1) 提供酸性含铜废水和碱性络合铜废水, 将酸性含铜废水与碱性络合铜废水在反应池中混合, 其中酸性含铜废水在混合废水中的体积分数为 8%-66%, 混合后混合液 pH 为 2-7;

(2) 在混合液中投加零价铁试剂, 通过还原反应将废水中的 Cu^{2+} 转化为 Cu 单质, 转化率为 10%-60%, 新生单质铜负载于散装填料上, 零价铁试剂中的单质铁全部转化为 Fe^{2+} ; 所述在步骤 2 中, 零价铁试剂为铁粉、铸铁粉或者铁粉和炭粉的混合物;

(3) 在经过步骤 2 处理后包含 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中, 投加双氧水, 对络合态铜进行破络, 将其转化为 Cu^{2+} , 上清液作为出水;

(4) 步骤 3 中的出水进入沉铜池, 在水中投加零价铁试剂, 通过零价铁还原将 Cu^{2+} 转化为单质铜回收, 还原反应后静置, 上清液作为出水; 所述在步骤 4 中, 所用零价铁试剂为铁粉;

(5) 步骤 4 出水进入混凝池, 加入调碱所用试剂将 pH 调节为 8-9, 经混凝沉淀处理后排出, 作为最终出水。

2. 根据权利要求 1 中所述的以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其特征在于, 所述的步骤 1-3 中反应皆在同一个反应池内进行。

3. 根据权利要求 1 中所述的以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其特征在于, 所述的酸性含铜废水中的铜为离子态铜, 碱性络合铜废水中的络合铜为 EDTA-Cu。

4. 根据权利要求 1 中所述的以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其特征在于, 所述在步骤 1- 3 中, 所述反应池中的散装填料为拉西环、鲍尔环、阶梯环、弧鞍填料、矩鞍填料或球形填料, 填充比为 5%-50%。

5. 根据权利要求 1 中所述的以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其特征在于, 所述在步骤 2 中, 零价铁试剂为铁粉、铸铁粉或者铁粉和炭粉的混合物, 其中铸铁粉中含碳量为 2%-4%; 所述铁粉和炭粉的混合物, 其铁粉和炭粉的质量比为 1-4。

6. 根据权利要求 5 中所述的以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其特征在于, 所述在步骤 2 中, 投加铁粉, 则其投加量为 10mg/L-50g/L; 投加铸铁粉, 则其投加量为 10mg/L-50g/L; 投加铁粉与炭粉的混合物, 其中铁粉的投加量为 10mg/L-50g/L。

7. 根据权利要求 1、5 或 6 任意一项中所述的以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其特征在于, 所述在步骤 2 中, 还原反应的时间为 0. 5-4h。

8. 根据权利要求 1 中所述的以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其特征在于, 所述在步骤 3 中, 投加的双氧水中 H_2O_2 的体积分数为 30%, 投加量为 4-10mL/L。

9. 根据权利要求 1 或 8 中所述的以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其特征在于, 所述在步骤 3 中破络反应时间为 0. 5h-2h。

10. 根据权利要求 1 中所述的以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法, 其特征在于, 所述在步骤 4 中, 所用零价铁试剂为铁粉, 投加量为 90mg/L-40g/L; 还原反应时间为 0. 5-4h, 还原反应后静置时间为 0. 1h-1h; 所述步骤 5 中调碱所用试剂为氢氧化钙或氢氧化钠。

一种以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及印制线路板废水处理工艺,具体而言,特别涉及一种以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法。

背景技术

[0002] 近年来,电子产品生产行业有着迅猛的发展,印制线路板的产量和生产规模不断增加,生产厂的废水排放量也在迅速增加。根据中华人民共和国《污水综合排放标准》(DB44-26),出水铜离子浓度须小于 0.5mg/L。

[0003] 印制线路板行业不同工艺的废水以及废液水质有所不同,废液主要包括:酸性蚀刻产生的酸性含铜废液($Cu^{2+} > 500\text{mg/L}$,除铜外还含有 HCl 、 NH_4Cl 、 $NaCl$ 等),碱性蚀刻产生的含铜氨络合物的废液等(主要以 $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ 的形式存在),废水主要包括:电镀废水,各工序除油前处理以及化学沉铜工艺产生的含铜的 EDTA 络合物的废水,化学镀铜等工段清洗水等。非络合态铜的废水或废液通过碱沉淀可以直接除铜,铜离子浓度高的可以通过还原反应回收铜。而处理络合铜废水或废液可采取两种技术路线:(1)先破络,将铜从络合态中解离,再进行处理;(2)不破络,将铜离子和络合态铜同时去除。

[0004] 络合态铜分铜氨络合物和铜 EDTA 络合物两种,相比于铜氨络合物,铜 EDTA 络合物的破络难度更高,常用的先破络后除铜的方法主要有硫化物沉淀法、氧化法、硫酸亚铁法等。硫化物法的主要弊端是无法准确控制 S^{2-} 的投入量,一旦 S^{2-} 过量会产生恶臭,造成二次污染。氧化法通过 $NaClO$ 、Fenton 试剂等氧化剂将络合铜的配位体氧化分解。硫酸亚铁法通过三价铁置换铜,形成更加稳定的 $EDTA-Fe^{3+}$ (三价铁与 EDTA 的络合物),通过后续混凝作用实现除铜,该方法存在加药量大,产泥量多的缺陷。常用的不破络除铜的方法有吸附法等,吸附法需要频繁再生和更新吸附剂,使得运行费用提高,一般用于后续保障措施以确保出水稳定达标。

[0005] 中国发明专利 :CN103183421A 中提到一种处理 $EDTA-Cu$ 和铜氨废水的方法,通过调酸和投加硫酸亚铁,将铜转化为亚铜离子的形式,再通过调碱,将亚铜离子转化为氢氧化亚铜和氧化亚铜沉淀,该方法需要调节酸碱,会产生大量铁泥,并且未能实现铜的回收。类似专利皆以沉淀法除铜为主,未提及铜的回收及高效利用。

[0006] Fenton 氧化法是比较有效的破络方法,但是该方法对溶液 pH 要求较高,一般为 2-4,在实际应用中,表现为需要投加大量酸,如果后接混凝工艺,则还需要投加大量碱。传统 Fenton 对酸性环境的需求原因在于两点:(1)酸性环境有利于 Fe^{2+} 催化分解 H_2O_2 的反应发生;(2) Fe^{2+} 催化后变为 Fe^{3+} ,通过反应可再次转化为 Fe^{2+} ,而在 pH 较高的情况下, Fe^{3+} 会转化为沉淀($pH > 3.5$),从而影响 Fe^{2+} 的再生。

[0007] 近年来关于提高 Fenton 反应 pH 范围的研究较多,研究发现,过渡金属氧化物在中性条件下对 H_2O_2 都有较好的催化效果,原因在于这些非均相催化剂可以释放出具有催化性的金属离子,并且可以在固体表面形成微酸环境。中国专利公告号 CN101745197B 中提到,利用黄铁矿烧渣中 Fe 、 Mn 、 Co 、 Cu 等过渡金属,通过异相催化提高 Fenton 反应的 pH 范围,

初始 pH 在 1-11，都有较好的效果。中国专利公告号 101362098B 利用负载铜的分子筛催化剂催化 H_2O_2 氧化苯，初始 pH 为 7.5。电 Fenton 法则是通过电还原的方式促进 Fe^{2+} 的再生。
[0008] 提高 Fenton 反应 pH 范围的重要意义在于节省酸和碱的投加量，同时降低出水含盐量，提高可生化性，具有较好的应用前景。以上通过铜进行异相 Fenton 反应的方法都需要通过额外投加单质铜（或负载铜），本方法通过利用废水中已经存在的铜进行反应，能够节省药剂投加量。

[0009] 本发明的技术方案利用酸性含铜废水中的铜离子，将其部分转化为新生 Cu 单质，从而在包含零价铁以及单质 Cu 的体系中，实现近中性和中性条件下的 Fenton 反应，这样可以尽可能的减少药剂投加，并且在零价铁体系中实现 Cu 的回收。

发明内容：

[0010] 1、发明要解决的技术问题

[0011] 针对现有技术中存在的含铜废水处理的缺陷，本发明公开了一种以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法，建立一种同时处理酸性含铜废水和碱性含络合铜废水的工艺，并且充分利用酸性含铜废水中的铜离子，简化处理工艺，减少药剂的投加。

[0012] 2、技术方案

[0013] 一种以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法，其包括：

[0014] (1) 将酸性含铜废水与碱性络合铜废水混合，使混合液 pH=2-7；

[0015] (2) 在混合液中投加一定量零价铁试剂，通过还原反应将废水中的 Cu^{2+} 大部分转化为 Cu 单质，零价铁试剂中的单质铁全部转化为 Fe^{2+} ；

[0016] (3) 在包含 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中，投加一定量双氧水，对络合态铜进行破络，将其转化为 Cu^{2+} ，上清液作为出水；

[0017] (4) 步骤 3 的出水进入沉铜池，在废水中再次投加零价铁试剂，通过还原反应将 Cu^{2+} 转化为单质铜回收，上清液作为出水；

[0018] (5) 步骤 4 上清液进入混凝池，通过调碱的方式实现铁离子和亚铁离子的沉淀；

[0019] 其中步骤 1-3 中，废水混合、零价铁还原、中性 Fenton 反应在同一个反应池内进行；

[0020] 其中步骤 2 中的零价铁试剂为铁粉、铸铁粉或者铁粉和炭粉的混合物，其中铸铁粉中含碳量为 2%-4%；所述铁粉和炭粉的混合物，其铁粉和炭粉的质量比为 1-4。投加铁粉，则其投加量为 10mg/L-50g/L；投加铸铁粉，则其投加量为 10mg/L-50g/L；投加铁粉与炭粉的混合物，铁粉的投加量为 10mg/L-50g/L；

[0021] 其中步骤 2 中还原析出的单质铜一般负载于散装填料上，所述散装填料为拉西环、鲍尔环、阶梯环、弧鞍填料、矩鞍填料或球形填料，填充比为 5%-50%。新生单质铜具有很强的异相催化作用，显著促进还原反应和 Fenton 反应的进行；

[0022] 其中步骤 3 中，所用双氧水中 H_2O_2 的体积分数为 30%，投加量 4-10mL/L；

[0023] 其中步骤 4 中，所用零价铁试剂为铁粉，投加量为 90mg/L-40g/L；

[0024] 其中步骤 5 中，调碱所用试剂为氢氧化钙或氢氧化钠，混凝 pH 为 8-9。

[0025] 3、有益效果：

[0026] 本发明的方法相比于现有工艺，具有以下优点和积极效果：

[0027] (1) 通过酸性废水和碱性废水的混合，不仅可以同时处理两股废水，还利用酸性废

水取缔酸的投加,显著减少药剂费用;

[0028] (2) 通过将废水含有的铜离子部分还原为 Cu 单质,不仅可以加速本身的还原过程,也为后续的中性和近中性条件下的 Fenton 提供催化剂,还原生成的 Cu 单质相比于投加的 Cu 单质有更强的催化性能;

[0029] (3) 通过还原反应生成新生单质铜,扩大了 Fenton 反应的 pH 范围,使其在中性和近中性条件下仍有较高的氧化能力,解决了传统 Fenton 反应需要调酸的问题,在本方法中,原本作为限速步骤的 Fe²⁺再生过程得到了显著增强,主要的反应方程式为: $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$, Fe、Cu、C 形成的三元微电解体系可以进一步强化这个过程,这种三元微电解体系的原理为:a. Cu、Fe 形成了双金属还原体系,

[0030] 相比于单金属还原效率更高;b. Cu 是一种良性导体,可促进 Fe、C 微电极产生的电子快速分离,而 C 又具有物理吸附和化学吸附的双重特性,能选择性吸附污染物,使处理效果明显提高;

[0031] (4) 通过中性条件下的 Fenton 反应,破络率可以达到 95% 以上,废水中的 Cu 基本以离子形态存在,经还原反应可以得到较纯的铜晶体,解决废水资源化的问题。

附图说明

[0032] 图 1 为一种以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法的流程示意图。

具体实施方式:

[0033] 实施例 1

[0034] 如图 1 所示,一种以自催化氧化为核心的 PCB 含铜废水处理方法,其步骤为:

[0035] (1) 80mL 酸性含铜废水(总铜约为 250mg/L, pH 约为 2)与 920mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA 络合物(EDTA-Cu),总铜约为 120mg/L, pH 约为 11)混合,混合后 pH 为 6-7;

[0036] (2) 在混合液中投加铁粉和拉西环填料,铁粉投加量 10mg/L,拉西环填充比为 5%,不断搅拌,反应时间 30min,将溶液中的 Cu²⁺部分转化为单质铜,转化率约为 10%,新生单质铜负载于拉西环填料上,铁粉中的单质铁全部转化为 Fe²⁺;

[0037] (3) 在经过步骤 2 处理后包含 Fe²⁺、Cu²⁺、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中投加双氧水(体积百分比浓度 30%),投加量 4mL/L,不断搅拌,反应时间 60min,对络合态铜进行破络,将其转化为 Cu²⁺,上清液作为出水;

[0038] 在步骤 1- 步骤 3 中,反应皆在同一个反应池内进行;

[0039] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池,补充投加 90mg/L 铁粉,不断搅拌,反应时间 30min,将溶液中的 Cu²⁺尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量,否则污泥中会混有 Fe 单质),还原反应后静置时间 0.1h,沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0040] (5) 步骤 4 出水进入混凝池,用氢氧化钠调节 pH 至 8-9,经混凝沉淀处理后排出,出水 Fe²⁺浓度低于 10mg/L, Cu²⁺浓度低于 0.5mg/L,低于国家标准。

[0041] 实施例 2

[0042] 方法步骤与实施例 1 相同,不同之处在于步骤 2 中投加的铁粉改为铸铁粉(含碳量 3%),投加量为 10mg/L,最终出水 Fe²⁺浓度低于 10mg/L, Cu²⁺浓度低于 0.5mg/L,低于国家标准。

[0043] 实施例 3

[0044] 方法步骤与实施例 1 相同,不同之处在于步骤 2 中投加的铁粉改为铁粉和炭粉混合物,其中铁粉 10mg/L,炭粉 5mg/L,最终出水 Fe^{2+} 浓度低于 10mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.5mg/L,低于国家标准。

[0045] 实施例 4

[0046] (1) 80mL 酸性含铜废水(总铜约为 250mg/L, pH 约为 2)与 920mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA-Cu, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11)混合, 混合后 pH 为 6-7;

[0047] (2) 在混合液中投加铁粉和拉西环填料, 铁粉投加量 40mg/L, 拉西环填充比为 50%, 不断搅拌, 反应时间 30min, 将溶液中的 Cu^{2+} 部分转化为单质铜, 转化率约为 30%;

[0048] (3) 在经过步骤 2 处理后包含 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 4mL/L, 不断搅拌, 反应时间 60min;

[0049] 在步骤 1- 步骤 3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0050] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 90mg/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 30min, 将溶液中的 Cu^{2+} 尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 0.2h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0051] (5) 步骤 4 出水引入混凝池, 用氢氧化钠调节 pH 至 8-9, 经混凝沉淀处理后排出, 出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.3mg/L, 低于国家标准。

[0052] 实施例 5

[0053] (1) 80mL 酸性含铜废水(总铜约为 150g/L, pH 约为 2)与 920mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA 络合物, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11)混合, 混合后 pH 为 6-7;

[0054] (2) 在混合液中投加铁粉和鲍尔环填料, 铁粉投加量 8g/L, 鲍尔环填充比为 10%, 不断搅拌, 反应时间 30min, 将溶液中的 Cu^{2+} 部分转化为单质铜, 转化率约为 60%;

[0055] (3) 在经过步骤 2 处理后包含 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 10mL/L, 不断搅拌, 反应时间 60min;

[0056] 在步骤 1- 步骤 3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0057] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 4g/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 60min, 将溶液中的 Cu^{2+} 尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 0.5h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0058] (5) 步骤 4 出水进入混凝池, 用氢氧化钙调节 pH 至 8-9, 经混凝沉淀处理后排出, 出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.5mg/L, 低于国家标准。

[0059] 实施例 6

[0060] (1) 660mL 酸性含铜废水(总铜约为 150g/L, pH 约为 2)与 330mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA 络合物, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11)混合, 混合后 pH 约为 2-3;

[0061] (2) 在混合液中投加铁粉和鲍尔环填料, 铁粉投加量 50g/L, 鲍尔环填充比为 40%, 不断搅拌, 反应时间 240min, 将溶液中的 Cu^{2+} 部分转化为单质铜, 转化率约为 50%;

[0062] (3) 在经过步骤 2 处理后包含 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 10mL/L, 不断搅拌, 反应时间 120min;

[0063] 在步骤 1- 步骤 3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0064] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 40g/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 240min, 将

溶液中的 Cu^{2+} 尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 0.8h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0065] (5) 步骤 4 出水引入混凝池, 用氢氧化钙调节 pH 至 8-9, 经混凝沉淀处理后排出, 出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.3mg/L, 低于国家标准。

[0066] 实施例 7

[0067] 方法步骤与实施例 6 相同, 不同之处在于步骤 2 中投加的铁粉改为铸铁粉(含碳量 3%), 投加量为 50g/L, 最终出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.3mg/L, 低于国家标准。

[0068] 实施例 8

[0069] 方法步骤与实施例 6 相同, 不同之处在于步骤 2 中投加的铁粉改为铁粉和炭粉混合物, 其中铁粉 50g/L, 炭粉 15g/L, 最终出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.3mg/L, 低于国家标准。

[0070] 实施例 9

[0071] (1) 500mL 酸性含铜废水(总铜约为 150g/L, pH 约为 2) 与 500mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA 络合物, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11) 混合, 混合后 pH 为 2-3;

[0072] (2) 在混合液中投加铁粉和阶梯环境料, 铁粉投加量 30g/L, 阶梯环境填充比为 30%, 不断搅拌, 反应时间 60min, 将溶液中的 Cu^{2+} 部分转化为单质铜, 转化率约为 50%;

[0073] (3) 在经过步骤 2 处理后包含 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 8mL/L, 不断搅拌, 反应时间 60min;

[0074] 在步骤 1-3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0075] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 40g/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 120min, 将溶液中的 Cu^{2+} 尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 1h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0076] (5) 步骤 4 出水进入混凝池, 用氢氧化钙调节 pH 至 8-9, 经混凝沉淀处理后排出, 出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.4mg/L, 低于国家标准。

[0077] 实施例 10

[0078] (1) 100mL 酸性含铜废水(总铜约为 150g/L, pH 约为 2) 与 900mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA 络合物, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11) 混合, 混合后 pH 为 4-5;

[0079] (2) 在混合液中投加铁粉和弧鞍填料, 铁粉投加量 8g/L, 弧鞍填料填充比为 35%, 不断搅拌, 反应时间 30min, 将溶液中的 Cu^{2+} 部分转化为单质铜, 转化率约为 45%;

[0080] (3) 在经过步骤 2 处理后包含 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 6mL/L, 不断搅拌, 反应时间 60min;

[0081] 在步骤 1- 步骤 3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0082] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 5g/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 60min, 将溶液中的 Cu^{2+} 尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 0.5h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0083] (5) 步骤 4 出水进入混凝池, 用氢氧化钙调节 pH 至 8-9, 经混凝沉淀后排出, 出水 Fe^{2+} 浓度低于 10mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.5mg/L, 符合国家标准。

[0084] 实施例 11

[0085] (1) 100mL 酸性含铜废水(总铜约为 150g/L, pH 约为 2) 与 900mL 碱性络合铜废水

(基本为 EDTA 络合物, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11) 混合, 混合后 pH 为 4~5;

[0086] (2) 在混合液中投加铁粉、炭粉和球形填料, 铁粉投加量 8g/L, 炭粉投加量 3g/L, 球形填料填充比为 15%, 不断搅拌, 反应时间 60min, 将溶液中的 Cu²⁺部分转化为单质铜, 转化率约为 45%;

[0087] (3) 在经过步骤 2 处理后包含 Fe²⁺、Cu²⁺、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 6mL/L, 不断搅拌, 反应时间 120min;

[0088] 在步骤 1~步骤 3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0089] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 5g/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 120min, 将溶液中的 Cu²⁺尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 0.5h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0090] (5) 步骤 4 出水进入混凝池, 用氢氧化钙调节 pH 至 8~9, 经混凝沉淀处理后排出, 出水 Fe²⁺浓度低于 4mg/L, Cu²⁺浓度低于 0.2mg/L, 低于国家标准。

[0091] 实施例 12

[0092] (1) 100mL 酸性含铜废水(总铜约为 150g/L, pH 约为 2)与 900mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA 络合物, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11)混合, 混合后 pH 为 4~5;

[0093] (2) 在混合液中投加铁粉、炭粉和矩鞍填料, 铁粉投加量 8g/L, 炭粉投加量 2g/L, 矩鞍填料填充比为 35%, 不断搅拌, 反应时间 30min, 将溶液中的 Cu²⁺部分转化为单质铜, 转化率约为 45%;

[0094] (3) 在经过步骤 2 处理后包含 Fe²⁺、Cu²⁺、单质铜以及零价铁试剂的废水体系中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 6mL/L, 不断搅拌, Fenton 反应时间 30min;

[0095] 在步骤 1~步骤 3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0096] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 5g/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 30min, 将溶液中的 Cu²⁺尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 0.5h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0097] (5) 出水引入混凝池, 用氢氧化钙调节 pH 至 8~9, 经混凝沉淀处理后排出, 出水 Fe²⁺浓度低于 8mg/L, Cu²⁺浓度低于 0.5mg/L, 符合国家标准。

[0098] 实施例 13

[0099] (1) 100mL 酸性含铜废水(总铜约为 150g/L, pH 约为 2)与 900mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA 络合物, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11)混合, 混合后 pH 为 4~5;

[0100] (2) 在混合液中投加铁粉、炭粉和矩鞍填料, 铁粉投加量 8g/L, 炭粉投加量 8g/L, 矩鞍填料填充比为 35%, 不断搅拌, 反应时间 30min, 将溶液中的 Cu²⁺部分转化为单质铜, 转化率约为 45%;

[0101] (3) 在废水中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 6mL/L, 不断搅拌, 反应时间 30min;

[0102] 在步骤 1~步骤 3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0103] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 5g/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 30min, 将溶液中的 Cu²⁺尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 0.5h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0104] (5) 步骤 4 出水进入混凝池, 用氢氧化钙调节 pH 至 8~9, 经混凝沉淀处理后排出,

出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.4mg/L, 低于国家标准。

[0105] 实施例 14

[0106] (1) 100mL 酸性含铜废水(总铜约为 150g/L, pH 约为 2)与 900mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA 络合物, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11)混合, 混合后 pH 为 4~5;

[0107] (2) 在混合液中投加铸铁粉(含碳量 4%)和矩鞍填料, 铸铁粉投加量 8g/L, 矩鞍填料填充比为 45%, 不断搅拌, 反应时间 60min, 将溶液中的 Cu^{2+} 部分转化为单质铜, 转化率约为 45%;

[0108] (3) 在废水中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 6mL/L, 不断搅拌, 反应时间 60min;

[0109] 在步骤 1~步骤 3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0110] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 5g/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 60min, 将溶液中的 Cu^{2+} 尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 0.5h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0111] (5) 步骤 4 出水进入混凝池, 用氢氧化钙调节 pH 至 8~9, 经混凝沉淀后排出, 出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.5mg/L, 低于国家标准。

[0112] 实施例 15

[0113] (1) 100mL 酸性含铜废水(总铜约为 150g/L, pH 约为 2)与 900mL 碱性络合铜废水(基本为 EDTA 络合物, 总铜约为 120mg/L, pH 约为 11)混合, 混合后 pH 为 4~5;

[0114] (2) 在混合液中投加铸铁粉(含碳量 2%)和矩鞍填料, 铸铁粉投加量 8g/L, 矩鞍填料填充比为 45%, 不断搅拌, 反应时间 60min, 将溶液中的 Cu^{2+} 部分转化为单质铜, 转化率约为 45%;

[0115] (3) 在废水中投加双氧水(体积百分比浓度 30%), 投加量 6mL/L, 不断搅拌, 反应时间 60min;

[0116] 在步骤 1~步骤 3 中, 反应皆在同一个反应池内进行;

[0117] (4) 步骤 3 出水进入沉铜池, 补充投加 5g/L 铁粉, 不断搅拌, 反应时间 60min, 将溶液中的 Cu^{2+} 尽可能转化为单质铜(Fe 投加不能过量, 否则污泥中会混有 Fe 单质), 还原反应后静置时间 0.5h, 沉淀污泥中含铜量高于 95%;

[0118] (5) 步骤 4 出水进入混凝池, 用氢氧化钙调节 pH 至 8~9, 经混凝沉淀处理后排出, 出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.5mg/L, 低于国家标准。

[0119] 实施例 16

[0120] 方法步骤同实施例 11, 不同在于步骤 2 中在混合液中投加 8g/L 铸铁粉(含碳量 3%), 最终出水 Fe^{2+} 浓度低于 8mg/L, Cu^{2+} 浓度低于 0.5mg/L, 低于国家标准。

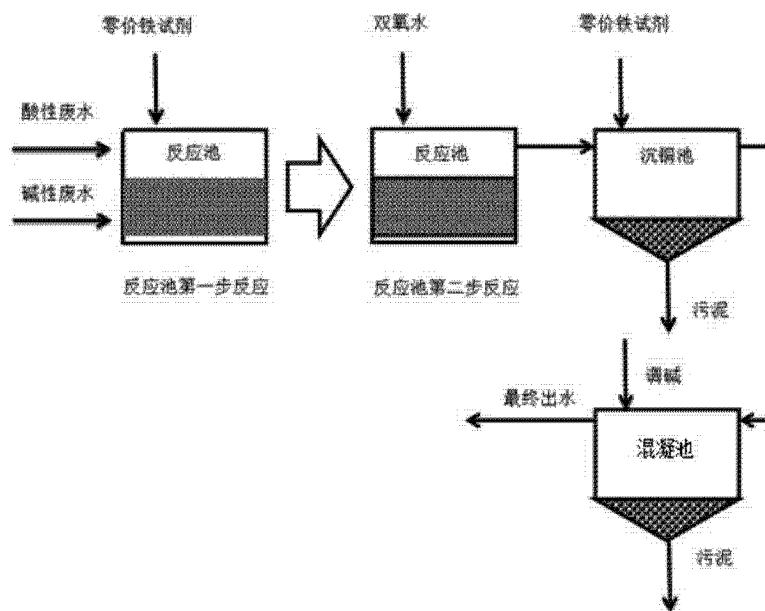


图 1