



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106830449 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710020515.1

(22)申请日 2017.01.12

(71)申请人 深圳市世清环保科技有限公司

地址 518000 广东省深圳市宝安区沙井街
道南浦路531号汇景源科技创新园9楼
A座

(72)发明人 吴志宇 吴思国 黎建平 帅和平
陈福明

(74)专利代理机构 深圳市中知专利商标代理有
限公司 44101

代理人 景志轩

(51)Int. Cl.

C02F 9/06(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

C02F 103/16(2006.01)

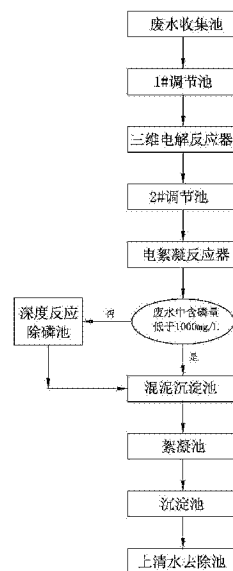
权利要求书3页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

有效降低化学镀镍废水污染物的方法及其
处理系统

(57)摘要

一种耗能低且无二次污染的能够有效降低
化学镀镍废水污染物的方法及其处理系统。其通
过三维电解技术,将化学度镍废水中的有机物氧
化,络合的镍离子被释放,次磷酸、亚磷酸被氧化
为正磷酸;通过电絮凝反应,有机物、次磷酸、亚
磷酸进一步被氧化,经过电絮凝的絮凝作用和气
浮作用,游离形态的镍离子和正磷酸根被沉淀;
最后通过混凝沉淀,废水中的镍离子、磷被去除,
完全形成沉淀颗粒,处理后的废水经过滤后,化
学镀镍废水污染物达到排放标准。其可使化学镀
镍废水中污染物全部得到控制,并且持续稳定的
达到国家排放标准,对处理后含镍、磷的泥再进
行后处理,可以有效回收镍、磷。其能够彻底解决
化学镀镍废水中污染物无法持续达标的难题。



1. 一种有效降低化学镀镍废水污染物的方法, 执行以下步骤:

步骤1, 将化学镀镍废水泵入1#调节池, 调节其pH值至4-6并泵入加有粒子电极和通有压缩空气的电解设备中, 采用三维电解方法生成高含量的活性羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 用以氧化该废水中以络合态存在的含镍、含磷有机物, 以使其中的镍离子释放为自由态镍离子、使其中的次磷酸、亚磷酸氧化为正磷酸;

步骤2, 将三维电解处理后的废水排入2#调节槽中, 采用电絮凝方法使大量的金属阳离子溶入该废水中, 经系列水解和聚合形成多种羟基络合物、多核羟基络合物, 使该废水中的自由态镍离子和正磷酸形成以胶态杂质和/或悬浮颗粒凝聚为主的沉淀质, 伴生的悬浮物在氢气和氧气的气浮作用下形成漂浮在水面上的浮渣层;

步骤3, 将电絮凝方法处理后的废水排入混泥沉淀池, 加入以硫酸亚铁、聚合氯化铝和硫酸铁为主的混凝剂中的一种或多种组合, 使所述胶态杂质和/或悬浮颗粒不断长大成大胶体颗粒;

步骤4, 将含有大胶体颗粒的废水排入絮凝池中, 加入以聚丙烯酰胺、聚合氯化铝和硫酸铁为主的絮凝剂中的一种或多种组合, 加快所述胶态杂质和/或悬浮颗粒形成包含氢氧化铁、氢氧化镍和/或磷酸盐在内的沉淀物的速度;

步骤5, 将含有所述沉淀物的废水排入沉淀池进行泥水分离, 回收沉淀物并将达标的废水正常排放。

2. 根据权利要求1所述的有效降低化学镀镍废水污染物的方法, 其特征在于: 对于含磷量高于1000mg/L的镀镍废水, 在所述步骤2与步骤3之间增添如下步骤, 以消除余量次磷酸和亚磷酸中的磷:

1) 将电絮凝方法处理后的废水排入深度反应除磷池;

2) 向该深度反应除磷池中加入除磷剂和氧化剂, 反应时间30-60min, 该除磷剂的加入量为该废水中余磷浓度的10-15倍, 所述氧化剂为过氧化氢, 其加入量为该废水中余磷浓度的10倍;

3) 将深度除磷后的废水排入所述的混泥沉淀池中继续所述步骤3的处理。

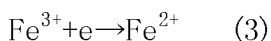
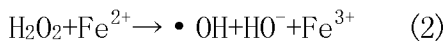
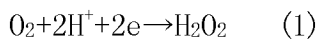
3. 根据权利要求1所述的有效降低化学镀镍废水污染物的方法, 其特征在于: 所述三维电解方法为:

1) 所述粒子电极为铁碳球颗粒或活性炭;

2) 向电解设备中通入压缩空气;

3) 采用电流密度为7-100mA/cm², 电解反应时间60-120min;

4) 产生所述的活性羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 生成式如下:



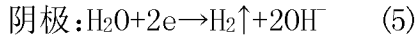
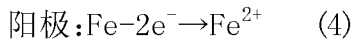
5) 生成所述的自由态镍离子和正磷酸。

4. 根据权利要求3所述的有效降低化学镀镍废水污染物的方法, 其特征在于: 所述电絮凝方法为:

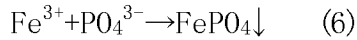
1) 在电絮凝反应器中进行, 其中的阴极和阳极均采用金属铁;

2) 采用脉冲电源, 电流密度为1-5mA/cm², 电解反应时间15-60min;

3) 生成包含多种羟基络合物、多核羟基络合物在内的氢氧化物,该氢氧化物为 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$ 及 $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{2+}$,生成式如下:



生成的 Fe^{3+} 溶液中的 PO_4^{3-} ,反应生成 FePO_4 沉淀,



4) 在pH不小于4的条件下, Fe^{3+} 会沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体。

5. 根据权利要求3所述的有效降低化学镀镍废水污染物的方法,其特征在于:每升废水中,所述的硫酸亚铁用量在0.25-1.1g/L,pH值不低于11,反应时间5-30min。

6. 根据权利要求3所述的有效降低化学镀镍废水污染物的方法,其特征在于:每升废水中,所述的聚丙烯酰胺用量在0.1-0.4g/L,pH值不低于11,反应时间10-30min。

7. 根据权利要求3所述的有效降低化学镀镍废水污染物的方法,其特征在于:所述化学镀镍废水中镍含量在50-5000mg/L;磷含量在200-30000mg/L;总COD在400-50000mg/L。

8. 一种有效降低化学镀镍废水污染物的处理系统,其特征在于:依次由废水收集池、1#调节池、三维电解反应器、2#调节池、电絮凝反应器、深度反应除磷池、混泥沉淀池、絮凝池、沉淀池和上清水去除池组成,其中,

废水收集池,用以收集镍含量在50-5000mg/L;磷含量在200-30000mg/L;总COD在400-50000mg/L的化学镀镍废水;

1#调节池,该调节池采用聚丙烯(pp)将泵入该池中的化学镀镍废水的pH值调节至4-6;

三维电解反应器,包括阳极、阴极、填充于阳极与阴极之间的粒子电极和压缩空气输送结构,其将泵入其中的化学镀镍废水采用三维电解方法生成高含量的活性羟基自由基($\cdot\text{OH}$),用以氧化该废水中以络合态存在的含镍、含磷有机物,使其中的镍离子释放为自由态镍离子、使其中的次磷酸、亚磷酸氧化为正磷酸;

2#调节池,该调节池采用聚丙烯,将泵入该池中经过三维电解处理后的化学镀镍废水充分混合均匀;

电絮凝反应器,采用电絮凝方法使大量的金属阳离子溶入该废水中,经系列水解和聚合形成多种羟基络合物、多核羟基络合物,使该废水中的自由态镍离子和正磷酸形成以胶态杂质和/或悬浮颗粒凝聚为主的沉淀质,伴生的悬浮物在氢气和氧气的气浮作用下形成漂浮在水面上的浮渣层;

深度反应除磷池,将三维电解与电絮凝处理后的废水,采用添加除磷剂和过氧化氢的方法,氧化极少量的次磷酸、亚磷酸,经过深度氧化后,废水中剩余的次磷酸、亚磷酸被氧化为正磷酸,通过沉淀法去除;

混泥沉淀池,将电絮凝方法处理后的废水排入混泥沉淀池,加入以硫酸亚铁为主的混凝剂,使所述胶态杂质和/或悬浮颗粒不断长大;

絮凝池,将含有大胶体颗粒的废水排入絮凝池中,加入以聚丙烯酰胺为主的絮凝剂,加快所述胶态杂质和/或悬浮颗粒形成包含氢氧化铁、氢氧化镍和/或磷酸盐在内的沉淀物的速度;

沉淀池、上清水去除池,将含有所述沉淀物的废水排入沉淀池进行泥水分离,回收沉淀物并将达标的废水正常排放。

9. 根据权利要求8所述的有效降低化学镀镍废水污染物的处理系统,其特征在于:所述三维电解反应器中,阴极置于电解槽中间位置,两端设置为阳极极板,极板之间填充粒子电极,水和压缩空气分别由电解槽的底部进入,采用溢流的方式出水。

有效降低化学镀镍废水污染物的方法及其处理系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学镀镍废水污染物控制方法及处理装置,特别涉及一种能有效降低所述污染物的方法及采用的处理系统。

背景技术

[0002] 化学镀镍是一种有效提高工件耐腐蚀性和耐磨性的表面处理技术,已被广泛的应用,然而化学镀镍产生大量的含络合形态镍、磷、有机物等污染物综合废水。镍是一种有毒的重金属,含镍废水排入水体后不仅会威胁水生生物生存,而且通过动植物吸附和食物链富集,最终危害人类健康。磷、有机物是水体的营养元素,引起水体富营养化,使水草和蓝藻等水生生物大量繁殖,消耗水中溶解的氧,迫使鱼类等生物因缺氧而死亡。因此,化学镀镍废水严重污染生态环境,简单有效地控制化学镀镍废水中污染物已经成为化学镀中的关键问题。

[0003] 目前,国内外对化学镀镍废水的处理主要方法有以下几种:化学沉淀法、吸附法、电渗析法、离子交换法、膜分离法和蒸发浓缩法等。

[0004] 化学沉淀法,主要是通过向水体中添加碱调节废水的pH值,然后在添加重金属捕捉剂的情况下,添加混凝剂和絮凝剂,通过沉淀实现初步固液分离,采用过滤等处理后排放。但是该方法只能处理水体中自由态的镍离子,对于络合形态的镍无法实现沉淀,利用率低,并且不能够彻底有效的去除有机物和磷,污染物控制不完全,从而不能满足达标排放的要求。

[0005] 吸附法,是溶质通过有选择性的物理化学作用优先在固体表面集中。常采用的吸附剂为活性炭等,该法只能吸附水体中离子态的镍,对于含有机络合态的镍不能吸附,从而不能够满足污染物达标排放要求。

[0006] 电渗析法,是通过牵引电场和半透膜的作用,使得水体中的阴、阳离子通过半透膜,向不同的电极方向迁移,从而达到净化水质的目的。电渗析处理必须产生一定量的浓水,不能实现废水各项污染物全部达标排放,产生的浓水必须进一步的处理,工艺复杂,成本高。

[0007] 离子交换法,是利用离子交换剂中的可交换基团与溶液中各种离子间的离子交换能力的不同来进行分离的一种方法。然而化学镀镍废水中的镍离子与络合剂络合之后,十分稳定,无法通过离子交换法将其去除,因此呈溶解性的络合态镍极易引起废水超标,同样对有机物和磷的去除效果不佳。

[0008] 膜分离技术,是利用一种特殊的半透膜将溶液隔开,以压力为驱动力,当废水流经膜面时,其中的污染物被截留,而水分子透过膜,废水得到净化。膜分离法不仅能够去除无机污染物质,而且对废水中的有机污染物质也有很好的去除效果。相比常规废水处理技术,膜技术具有节能、高效、无相变、设备简单、占地小、操作方便等优点:其无需添加化学试剂、不会造成二次污染、并能实现重金属的回收,因此,在污水处理中具有很大的应用潜力,发展前景十分广阔,但是该方法存在膜组件价格昂贵及膜污染、膜清洗等问题。

[0009] 蒸发浓缩法,是通过加热,使废水达到沸点,水体中的水分等易挥发组分通过蒸发和冷凝从而得到分离。采用该方法对设备要求高,需要用到热源,处理能耗高。

[0010] 综上所述,由于化学镀镍废水中镍以络合形态存在,处理难度高,次磷酸、亚磷酸需要氧化,还有大量的有机物络合剂,高COD值,需要氧化,因此化学镀镍废水的处理非常困难,采用常规的方法都不能达到很好的处理效果,无法达到国家一级排放标准($Ni^{2+} < 0.1\text{ppm}$, $P < 0.5\text{ppm}$, $COD < 50\text{ppm}$),因此,现有技术中常规的处理方法易对环境产生二次污染,同时消耗的资源也较高。

发明内容

[0011] 本发明要解决的技术问题是提供一种耗能低且无二次污染的能够有效降低化学镀镍废水污染物的方法及所采用的处理系统。

[0012] 为解决上述问题,本发明采用的技术方案为:

[0013] 本发明的有效降低化学镀镍废水污染物的方法,执行以下步骤:

[0014] 步骤1,将化学镀镍废水泵入1#调节池,调节其pH值至4-6并泵入加有粒子电极和通有压缩空气的电解设备中,采用三维电解方法生成高含量的活性羟基自由基($\cdot\text{OH}$),用以氧化该废水中以络合态存在的含镍、含磷有机物,使其中的镍离子释放为自由态镍离子、使其中的次磷酸、亚磷酸氧化为正磷酸;

[0015] 步骤2,将三维电解处理后的废水排入2#调节槽中,采用电絮凝方法使大量的金属阳离子溶入该废水中,经系列水解和聚合形成多种羟基络合物、多核羟基络合物,使该废水中的自由态镍离子和正磷酸形成以胶态杂质和/或悬浮颗粒凝聚为主的沉淀质,伴生的悬浮物在氢气和氧气的气浮作用下形成漂浮在水面上的浮渣层;

[0016] 步骤3,将电絮凝方法处理后的废水排入混泥沉淀池,加入以硫酸亚铁、聚合氯化铝和硫酸铁为主的混凝剂中的一种或多种组合,使所述胶态杂质和/或悬浮颗粒不断长大成大胶体颗粒;

[0017] 步骤4,将含有大胶体颗粒的废水排入絮凝池中,加入以聚丙烯酰胺、聚合氯化铝和硫酸铁为主的絮凝剂中的一种或多种组合,加快所述胶态杂质和/或悬浮颗粒形成包含氢氧化铁、氢氧化镍和/或磷酸盐在内的沉淀物的速度;

[0018] 步骤5,将含有所述沉淀物的废水排入沉淀池进行泥水分离,回收沉淀物并将达标的废水正常排放。

[0019] 对于含磷量高于 1000mg/L 的镀镍废水,在所述步骤2与步骤3之间增添如下步骤,以消除余量次磷酸和亚磷酸中的磷:

[0020] 1) 将电絮凝方法处理后的废水排入深度反应除磷池;

[0021] 2) 向该深度反应除磷池中加入除磷剂和氧化剂,反应时间30-60min,该除磷剂的加入量为该废水中余磷浓度的10-15倍,所述氧化剂为过氧化氢,其加入量为该废水中余磷浓度的10倍;

[0022] 3) 将深度除磷后的废水排入所述的混泥沉淀池中继续所述步骤3的处理。

[0023] 所述三维电解方法为:

[0024] 1) 所述粒子电极为铁碳球颗粒或活性炭;

[0025] 2) 向电解设备中通入压缩空气;

- [0026] 3) 采用电流密度为7-100mA/cm², 电解反应时间60—120min;
- [0027] 4) 产生所述的活性羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 生成式如下:
- [0028] $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (1)
- [0029] $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$ (2)
- [0030] $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (3)
- [0031] 5) 生成所述的自由态镍离子和正磷酸。
- [0032] 所述电絮凝方法为:
- [0033] 1) 在电絮凝反应器中进行, 其中的阴极和阳极均采用金属铁;
- [0034] 2) 采用脉冲电源, 电流密度为1-5mA/cm², 电解反应时间15—60min;
- [0035] 3) 生成包含多种羟基络合物、多核羟基络合物在内的氢氧化物, 该氢氧化物为 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$ 及 $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{2+}$, 生成式如下:
- [0036] 阳极: $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (4)
- [0037] 阴极: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ (5)
- [0038] 生成的 Fe^{3+} 溶液中的 PO_4^{3-} , 反应生成 FePO_4 沉淀,
- [0039] $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4\downarrow$ (6)
- [0040] 4) 在pH不小于4的条件下, Fe^{3+} 会沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体。
- [0041] 每升废水中, 所述的硫酸亚铁用量在0.25-1.1g/L, pH值不低于11, 反应时间5-30min。
- [0042] 每升废水中, 所述的聚丙烯酰胺用量在0.1-0.4g/L, pH值不低于11, 反应时间10-30min
- [0043] 所述化学镀镍废水中镍含量在50-5000mg/L; 磷含量在200-30000mg/L; 总COD在400-50000mg/L。
- [0044] 本发明的有效降低化学镀镍废水污染物的处理系统, 依次由废水收集池、1#调节池、三维电解反应器、2#调节池、电絮凝反应器、深度反应除磷池、混泥沉淀池、絮凝池、沉淀池和上清水去除池组成, 其中,
- [0045] 废水收集池, 用以收集镍含量在50-5000mg/L; 磷含量在200-30000mg/L; 总COD在400-50000mg/L的化学镀镍废水;
- [0046] 1#调节池, 该调节池采用聚丙烯(pp)将泵入该池中的化学镀镍废水的pH值调节至4-6;
- [0047] 三维电解反应器, 包括阳极、阴极、填充于阳极与阴极之间的粒子电极和压缩空气输送结构, 其将泵入其中的化学镀镍废水采用三维电解方法生成高含量的活性羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 用以氧化该废水中以络合态存在的含镍、含磷有机物, 使其中的镍离子释放为自由态镍离子、使其中的次磷酸、亚磷酸氧化为正磷酸;
- [0048] 2#调节池, 该调节池采用聚丙烯, 将泵入该池中经过三维电解处理后的化学镀镍废水充分混合均匀;
- [0049] 电絮凝反应器, 采用电絮凝方法使大量的金属阳离子溶入该废水中, 经系列水解和聚合形成多种羟基络合物、多核羟基络合物, 使该废水中的自由态镍离子和正磷酸形成以胶态杂质和/或悬浮颗粒凝聚为主的沉淀质, 伴生的悬浮物在氢气和氧气的气浮作用下形成漂浮在水面上的浮渣层;

[0050] 深度反应除磷池,将三维电解与电絮凝处理后的废水,采用添加除磷剂和过氧化氢的方法,氧化极少量的次磷酸、亚磷酸,经过深度氧化后,废水中剩余的次磷酸、亚磷酸被氧化为正磷酸,通过沉淀法去除;

[0051] 混泥沉淀池,将电絮凝方法处理后的废水排入混泥沉淀池,加入以硫酸亚铁为主的混凝剂,使所述胶态杂质和/或悬浮颗粒不断长大;

[0052] 絮凝池,将含有大胶体颗粒的废水排入絮凝池中,加入以聚丙烯酰胺为主的絮凝剂,加快所述胶态杂质和/或悬浮颗粒形成包含氢氧化铁、氢氧化镍和/或磷酸盐在内的沉淀物的速度;

[0053] 沉淀池、上清水去除池,将含有所述沉淀物的废水排入沉淀池进行泥水分离,回收沉淀物并将达标的废水正常排放。

[0054] 所述三维电解反应器中,阴极置于电解槽中间位置,两端设置为阳极极板,极板之间填充粒子电极,水和压缩空气分别由电解槽的底部进入,采用溢流的方式出水。

[0055] 与现有技术相比,本发明通过三维电解技术,将化学镀镍废水中的有机物氧化,络合的镍离子被释放,次磷酸、亚磷酸被氧化为正磷酸;通过电絮凝反应,有机物、次磷酸、亚磷酸进一步被氧化,经过电絮凝的絮凝作用和气浮作用,游离形态的镍离子和正磷酸根被沉淀;最后通过混凝沉淀,废水中的镍离子、磷被去除,完全形成沉淀颗粒,处理后的废水经过滤后,化学镀镍废水污染物达到排放标准。本发明可使化学镀镍废水中污染物全部得到控制,并且持续稳定的达到国家排放标准,对处理后含镍、磷的泥再进行后处理,可以有效回收镍、磷。本发明能够彻底解决化学镀镍废水中污染物无法持续达标的难题。

[0056] 本发明的特点是:

[0057] 1) 降解废水中的污染物主要采用的试剂是电子,不添加药剂无二次污染,绿色环保;

[0058] 2) 采用电催化氧化,污泥量少;

[0059] 3) 在常温常压条件下反应即可;

[0060] 4) 设备操作简单,占地面积少,成本低。

附图说明

[0061] 图1为本发明的处理系统处理流程方框图。

具体实施方式

[0062] 如图1所示,本发明的有效降低化学镀镍废水污染物的处理系统,由以下设备构成,分别为废水收集池、1#调节池、三维电解反应器、2#调节池、电絮凝反应器、深度反应除磷池、混泥沉淀池、絮凝池、沉淀池和上清水去除池,其中各设备所起作用如下:

[0063] 1、废水收集池,用以收集镍含量在50-5000mg/L;磷含量在200-30000mg/L;总COD在400-50000mg/L的化学镀镍废水。

[0064] 2、1#调节池,将上述化学镀镍废水泵入该池,加入聚丙烯(pp)将所述化学镀镍废水的pH值调节至4-6。

[0065] 3、三维电解反应器,其包括电解槽和置于该电解槽中的阴极板、阳极板及粒子电极。

[0066] 阴极板和阳极板均为石墨电极。阴极板置于电解槽的中间位置,在阴极板的两侧各设一块阳极板,所述粒子电极选用铁碳球颗粒或活性炭并填充在阳极板与阴极板之间。

[0067] 压缩空气和来自1#调节池的废水分别由电解槽的底部进入,采用溢流的方式出水。该结构可确保化学镀镍废水在三维电解反应器中的停留时间,使其具有处理能力大、处理效率高等优点。

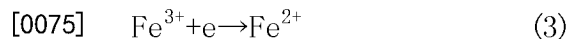
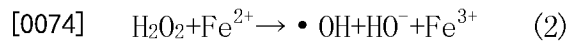
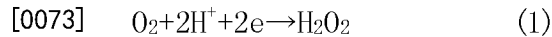
[0068] 在该三维电解反应器中采用三维电解技术对其中的废水进行一级处理,处理方法及原理如下:

[0069] 1) 采用电流密度为7-100mA/cm²,电解反应时间60—120min;通过三维电解方法生成高含量的活性羟基自由基(·OH),用以氧化该废水中以络合态存在的含镍、含磷有机物,使其中的镍离子释放为自由态镍离子、使其中的次磷酸、亚磷酸氧化为正磷酸。

[0070] 2) 原理:

[0071] 粒子电极作为一种高效、无毒和廉价的颗粒状专用材料,它们作为工作电极被填充在两个平板电极(阳极和阴极板)间形成三维电极。压缩空气通过反应器底部的多孔板向该反应器提供。

[0072] 在三维电极电化学反应器中,羟基自由基是按照以下电化学反应机理产生的:



[0076] 首先,氧在阴极上通过两电子还原产生过氧化氢,生成的过氧化氢迅速与废水溶液中存在的Fe²⁺反应产生·OH(羟基自由基)和Fe³⁺。由于Fe³⁺的还原电位较O₂的初始还原电位正,因此Fe³⁺可在阴极上于O₂的还原过程中还原再生为Fe²⁺。以上反应所需的氧由通入该反应器中的所述压缩空气提供。分子氧在电氧化过程中起了很大作用,一方面通过捕获电子产生过氧化氢,另一方面,增加了·OH和其它反应物的传质效应。·OH具有很强的氧化能力(2.8V),仅次于氟的氧化能力(2.87V),它能够直接将有机物氧化为CO₂和H₂O,次磷酸、亚磷酸氧化为正磷酸,从而达到镍离子被释放,降低COD和除磷的效果。

[0077] 4、2#调节池,将泵入该池中经过一级处理(即经过三维电解技术处理后的废水)后的废水泵入该池中再加入聚丙烯充分混合均匀,之后将混匀的废水泵入电絮凝反应器中。经2#调节池的混合之后,确保废水进入电絮凝反应器之前水质均匀稳定。

[0078] 5、电絮凝反应器:该反应器中的阴阳极材料均为铁,采用脉冲电源,废水经过反应器底部流入,顶部流出,同时暴汽,增加废水中含氧量。

[0079] 在该反应器中采用电絮凝技术对其中的废水进行二级处理,处理方法及原理如下:

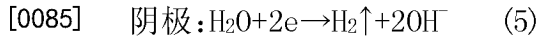
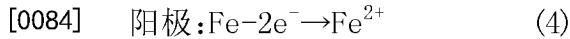
[0080] 1) 采用电流密度为1-5mA/cm²,电解反应时间15—60min和在该反应器中采用金属铁作电解设备的阳极;使大量的金属阳离子溶入该废水中,经系列水解和聚合形成多种羟基络合物、多核羟基络合物,使该废水中的自由态镍离子和正磷酸形成以胶态杂质和/或悬浮颗粒凝聚为主的沉淀质,伴生的悬浮物在氢气和氧气的气浮作用下形成漂浮在水面上的浮渣层。

[0081] 2) 原理

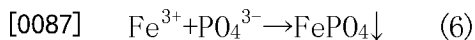
[0082] 电絮凝是以铁等金属为阳极,在外加电源的作用下,阳极被溶蚀,产生大量的金属

阳离子溶入水中,经一系列的水解、聚合和亚铁氧化过程,形成多种羟基络合物、多核羟基络合物以至氢氧化物,如铁离子可形成以下络合物: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$ 及 $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{2+}$ 等,从而使得废水中的胶态杂质、悬浮颗粒等凝聚沉淀而分离。在电解过程中,阴极和阳极源源不断的产生氢气和氧气的微小气泡,这些气泡在上浮过程中所起的作用类似于气浮作用,将悬浮物带到水面并在水面上形成浮渣层使污染物得以去除。

[0083] 电絮凝过程中,反应器内同时发生着三个方面的作用可去除废水中的污染物:(1)电解氧化还原作用;(2)电解絮凝作用;(3)电解气浮作用。其电极反应如下:



[0086] 生成的 Fe^{3+} 溶液中的 PO_4^{3-} 反应,生成 FePO_4 沉淀,达到很好的降磷效果。



[0088] 在pH大于4的条件下, Fe^{3+} 会沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体,对废水中沉淀物有絮凝作用,因此对污染物具有很好的去除效果。

[0089] 6、深度反应除磷池,是针对初始收集的化学镀镍废水中含磷量高于1000mg/L的镀镍废水才进行的深度除磷处理,其可以进一步消除余量次磷酸和亚磷酸中的磷。

[0090] 1) 采用添加除磷剂和过氧化氢的方法,继续氧化剩余的次磷酸和亚磷酸,经过深度氧化后,废水中剩余的次磷酸、亚磷酸被氧化为正磷酸,通过沉淀法去除。

[0091] 2) 深度除磷流程:

[0092] 1) 将二级处理后的废水(即经电絮凝技术处理后的废水)排入深度反应除磷池中;

[0093] 2) 向该深度反应除磷池中加入除磷剂和氧化剂,反应时间30-60min,该除磷剂的加入量为二级处理废水中余磷浓度的10-15倍,所述氧化剂为过氧化氢,其加入量为二级处理废水中含有大胶体颗粒的废水中余磷浓度的10倍;

[0094] 3) 将深度除磷后的废水排入混泥沉淀池。

[0095] 7、混泥沉淀池,该混泥沉淀池采用pp材质,设计为圆柱形,废水从底部流入,顶部流出。

[0096] 将二级处理后的废水或者深度除磷后的废水排入混泥沉淀池中进行三级处理。

[0097] 加入以硫酸亚铁、聚合氯化铝和硫酸铁为主的混凝剂中的一种或多种组合,每升废水中,优选硫酸亚铁用量在0.25-1.1g/L,该废水的pH值不低于11,反应时间5-30min。使所述胶态杂质和/或悬浮颗粒不断长大成大胶体颗粒。

[0098] 8、絮凝池,将三级处理后的废水(即含有所述大胶体颗粒的废水)排入絮凝池中进行四级处理。

[0099] 加入以聚丙烯酰胺、聚合氯化铝和硫酸铁为主的絮凝剂中的一种或多种组合,每升废水中,优选聚丙烯酰胺用量在0.1-0.4g/L,该废水的pH值不低于11,反应时间10-30min,加快所述胶态杂质和/或悬浮颗粒形成包含氢氧化铁、氢氧化镍和/或磷酸盐在内的沉淀物的速度。

[0100] 上述混泥沉淀池与絮凝池中的流程归纳为混凝沉淀技术,混凝沉淀技术处理的目的是,使废水在一、二级处理后(即三维电解反应和电絮凝反应)产生的铁离子生成氢氧化铁颗粒,镍离子形成氢氧化镍颗粒、正磷酸形成沉淀物,氢氧化铁本身是一种混凝剂,能够

捕捉氢氧化镍颗粒和磷酸盐沉淀,在加入混凝剂、絮凝剂的作用下,沉淀颗粒不断长大,最后泥水分离,出水达标。

[0101] 9、沉淀池、上清水去除池,将含有所述沉淀物(即包含氢氧化铁、氢氧化镍和/或磷酸盐在内的沉淀物)的废水(即四级处理后的废水)排入沉淀池进行泥水分离,沉淀时间在60-120min,将其中的上清液直接排入过滤系统,利用过滤系统去掉上清液中的少量悬浮物,废水中污染物得到控制,再将沉淀物回收,至此,废水达标正常排放。

[0102] 本发明的五个实施例中相关参数见下表:

[0103]

实例名称		1	2	3	4	5
化学镀 镍废水	总量 (L)	2	2	2	2	2
	含镍量 (mg/L)	50	106	208	1000	5000
	含磷量 (mg/L)	200	408	810	3938	21000
	总 COD (mg/L)	480	964	150	9650	48000
三维电 解	电 流 密 度 (mA/cm ²)	7.5	10.8	23.5	50.5	100.0

[0104]

	电解时间 (min)	120	120	120	120	120
电絮凝 技术	电 流 密 度 (mA/cm ²)	1.5	2.0	2.8	3.4	5
	电解时间 (min)	30	30	30	30	30
深度除 磷反应	除磷剂用量 (g)	0.2	0.5	1	3	5
	过氧化氢用量 (ml)	0.2	0.5	1	3	5
	反应时间 (min)	30	30	30	30	30
混凝反 应	复合碱用量 (g)	1.5	2	2.5	2.7	3.2
	硫酸亚铁用量 (g)	0.5	1.1	1.6	1.8	2.2
	pH	11	11	11	11	11
	反应时间 (min)	30	30	30	30	30
絮凝反 应	絮凝剂用量 (g)	0.2	0.3	0.5	0.6	0.8
	反应时间 (min)	30	30	30	30	30
沉淀反 应	pH	11	11	11	11	11
	反应时间 (min)	60	60	60	60	60
达标废 水	含镍 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.08	8.3
	含磷 (mg/L)	0.20	0.33	0.40	38	89
	总 COD (mg/L)	30	34	48	69	430

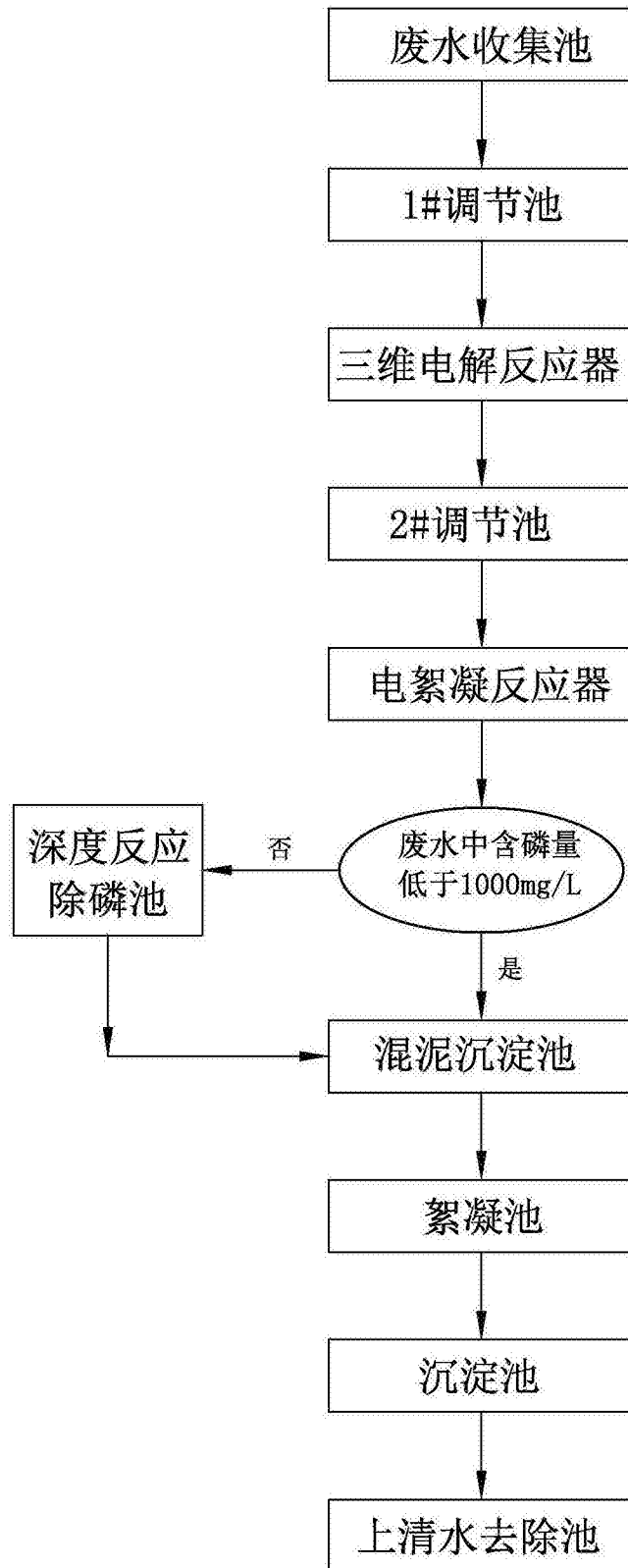


图1