



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101798131 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200910105310.9

(22) 申请日 2009.02.09

(71) 申请人 深圳市蓝水晶环保有限公司

地址 518057 广东省深圳市南山区科技园汇
景豪苑海逸阁 20FE

(72) 发明人 林晓葱 李茜琳 孙斐 宫本涛

(51) Int. Cl.

C02F 1/469 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种高效电镀废水处理及资源化利用装置

(57) 摘要

本发明揭示了一种根据电解冶金和电渗析原理发展起来的高效金属和酸根负离子回收装置。它可以用于电镀废水的净化处理和金属离子及酸根离子的回收利用。为降低阴极表面电流密度、提高金属沉淀效率,本发明为该系统设计了一种外形独特、具有超大表面积 of 阴极。本项发明设计的强力阴极冲刷喷嘴可以有效地清除电极表面沉积的金属,以实现阴极的再生和沉淀于阴极之上的金属的回收。阳极室和阴极室间设置的阴离子交换隔膜可以使酸根离子选择性地富集于阳极室。它不仅有利于酸的再生和回收,而且可以避免高腐蚀性酸对阴极上新沉积金属的溶解作用。本发明设置的电极液迴流系统不仅可以提高回收处理效率,而且也可以用小型回收处理装置处理大量的电镀废水。

1. 本发明揭示了一种从电镀废水中高效回收金属和酸根负离子的装置。该装置由外形独特的超大表面积阴极、阴极强力冲刷喷嘴、阳极与阴极间设置的阴离子交换隔膜和电极液迴流系统以及金属离子和酸浓度在线检测仪器组成。

2. 根据权利要求 1 所述的外形独特的超大表面积阴极,其特征在于超大表面积的阴极是多维网状结构。它由细密的网状导电丝交织而成。

3. 根据权利要求 1 和 2 所述的超大表面积阴极,其特征在于组成网状阴极的导电丝可以是普通碳钢细丝,也可以是不锈钢细丝,也可以是碳纤维。

4. 根据权利要求 1 所述的阴极强力冲刷喷嘴,其特征安装于阴极周围,对阴极表面进行强力冲刷,以冲刷去除沉积在阴极表面的金属沉积物和使阴极再生。

5. 根据权利要求 1 和 4 所述的强力冲刷喷嘴,其特征在于高压水泵提供冲洗水流所需的动力。冲洗用水为阴极液。水泵的工作参数由阴极的面积决定。

6. 根据权利要求 1、4 和 5 所述的强力冲刷喷嘴,其特征在于喷嘴与水管的连接处设置有便于调节的万向接头,便于喷嘴在一定范围内转动,以冲洗阴极表面各个部位沉淀的金属。

7. 根据权利要求 1 所述的阳极与阴极间设置的阴离子交换隔膜,其特征在借助于电泳涂装用阴离子交换膜将阳极和阴极分隔形成阳极室和阴极室。

8. 根据权利要求 1 所述的电极液迴流系统,其特征在于,阴极液借助于为喷嘴提供动力的水泵冲刷阴极表面,去除沉积金属的同时,实现阴极液的迴流;阳极液通过安装再该电解回收装置外部的耐酸循环泵实现阳极液的迴流。

9. 根据权利要求 1 所述的金属离子和酸浓度在线检测仪器,其特征它们可以是简单的对金属离子特异的试纸和 pH 试纸,也可以是精度较高的快速检测仪器。

一种高效电镀废水处理及资源化利用装置

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理与资源化利用技术领域,它涉及到电镀废水的净化处理和金属离子及酸根离子的回收利用的方法,特别是涉及到一种利用电解冶金和电渗析原理来净化处理电镀废和回收利用金属离子及酸根离子的方法。

背景技术

[0002] 电镀废水一般是指:(1) 镀件清洗水;(2) 废电镀液;(3) 其它废水,包括冲刷车间地面、刷洗极板废水,通风设备冷凝水,以及镀槽渗漏或操作管理不当造成的跑冒滴漏的各种槽液及排水。电镀废水的水质复杂,其中含有的铬、镉、镍、锌、铜、金、银等重金属离子和氰化物等毒性较大,有些属于致癌、致畸、致突变的剧毒物质。另一方面,废水中的许多成分又是宝贵的工业原料。因此对电镀废水进行净化处理,不仅可以回收其中的重金属和有用的负离子,而且可以使废水成为可以重新使用的中水,以节约水资源。

[0003] 目前,在工业上常用的电镀废水处理方法包括:

[0004] 1. 化学法。该法是将含铬废水、含氰化物废水先分别收集、预处理后与其它废水一起进行氢氧化物共沉法来处理,电镀废水处理系统由调节池、加药箱、还原池、中和反应池、pH调节池、絮凝池、斜管沉淀池、PH回调池、厢式压滤机等组成。该方法特点是占地面积大,工艺较为复杂,污泥量大,回收价值低,有害固体废物处置费高,药剂费用高。很难达到国家规定一级排放标。

[0005] 2. 离子交换法。离子交换树脂乃是具有交联网络结构、带有可交换的离子交换基团、不溶于水的珠粒状高分子混合物。按照树脂所含离子交换基团各种类以及用途的不同,可以分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两大类,各自又分为若干小类。在溶液中当与各种无机或有机离子接触的时候,树脂上的离子交换基团将按照特定的选择性顺序与溶液中的各种离子依次进行交换,从而使溶液中的某种或某些目标离子被结合到不同种类和不同部位的树脂上,从而实现从溶液中彻底分离除去目标离子。达到离子交换平衡后,采用低浓度的酸、碱或盐溶液在适当条件下将目标离子从树脂上洗脱下来,从而实现离子的分离、浓缩和回收利用。含有较高浓度的目标金属离子或氰离子的解吸液可以直接或经过适当的处理以后再补充到电镀液中,从而实现废水中有价资源的回收利用及资源化。该方法特点是处理效果好,污泥量少,回收价值高,但投资大,运行复杂,费用较高,处理水量受限。

[0006] 3. 电解法。电镀废水首先经过格栅去除较大颗粒的悬浮物后自流至调节池,均衡水量水质,然后由泵提升至电解槽电解,在电解过程中阳极铁板溶解成亚铁离子,在酸性条件下亚铁离子将六价铬离子还原成三价铬离子,同时由于阴极板上析出氢气,使废水 pH 值逐步上升,最后呈中性。此时 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 及其它金属离子都以氢氧化物沉淀析出,电解后的出水经过沉池、过滤池。该处理技术虽然运行可靠,操作简单,但需要定期更换极板,在一定的酸性介质中,氢氧化铬有被重新溶解的可能,沉淀过滤池内的填料必须定期处理,焚烧彻底,否则会引起二次污染。

[0007] 4. 微电解法(又称无电电解法)。微电解技术是采用工业铸铁屑为原料,利用微电

池腐蚀原理所引起的电化学、化学反应和物理反应（包括氧化-还原、置换、絮凝、吸附、共沉、过滤等诸多原理）综合作用，去除水中重金属的一门技术。微元腐蚀电池是由于金属表面的电化学不均匀性，在金属表面出现许多微小的电极，从而形成微电池。微电池反应是一个短路原电池发生的过程，电子回路短接，电流不对外做功，电子自耗于微电池的阴极还原反应中。铸铁中碳质量分数为 2.0%~6.67%，并含有硅、锰、硫等杂质，铸铁实际上是铁、碳、硅的合金。微电解技术主要利用铸铁屑表面化学成分不均匀及金属组织不均匀性构成的微电池。当铸铁屑浸沫在电解质溶液（含 Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 废水）中时，由于不同相之间存在电位差，因而在铸铁表面形成了无数以铁为阳极，碳化铁，硅和其他杂质为阴极的微小腐蚀电池。在电解质即阴极去极化剂作用下（含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液），反应会大大加快，又由于铸铁屑疏松多孔、表面积大使反应迅速完成，氧化-还原主反应层是微电解技术的核心。整个微电解反应塔在处理含铬废水过程中，根据反应情况可分为氧化-还原反应层、絮凝层、过滤层三部分。该方法投资少、运行费用低、占地面积小，但是在应用方面还存在一些问题：由于内电解装置经一段时间的运行后，易出现沟流和偏流现象，大大降低了处理效果，必须开发新型的处理装置以弥补这一缺陷；在运行过程中表面沉积物易于使电极产生钝化，降低处理效果，因此，操作条件的优化和各种助剂、催化剂的研制、选用、配比是该领域研究的重点。

[0008] 5. 膜分离法。膜分离法以选择性透过膜为分离介质，当膜两侧存在某种推动力（如压力差、浓度差、电位差等）时，原料侧组分选择性透过膜，以达到分离、除去有害组分的目的。目前，工业上应用的较为成熟的工艺为电渗析、反渗透、超滤、液膜。别的方法如膜生物反应器、微滤等尚处于基础理论研究阶段，尚未进行工业应用。电渗析法是在直流电场作用下，以电位差为推动力，利用离子交换膜的选择透过性，从而使废水得到净化。反渗透法是在一定的外加压力下，通过溶剂的扩散，从而实现分离。超滤法也是在静压差推动下进行溶质分离的膜过程。液膜包括无载体液膜、有载体液膜、含浸型液膜等。液膜分散于电镀废水时，流动载体在膜外相界面有选择地络合重金属离子，然后在液膜内扩散，在膜内界面上解络，重金属离子进入膜内相得到富集，流动载体返回膜外相界面，如此过程不断进行，废水得到净化。膜分离法的优点：能量转化率高，装置简单，操作容易，易控制、分离效率高。但投资大，运行费用高，薄膜的寿命短。主要用于回收附加值高的物质，如金等。

[0009] 电镀工业漂洗水的回收是电渗析在废液处理方面的主要应用，水和金属离子可达到全部循环利用，整个过程可在高温和更广的 pH 值条件下运行，且回收液浓度可大大提高，缺点为仅能用于回收离子组分。液膜法处理含铬废水，离子载体为 TBP（磷酸三丁酯），Span 80 为膜稳定剂，工艺操作方便，设备简单，原料价廉易得。也有选用非离子载体，如中性胺，常用 Alanmine336（三辛胺），用 2% Span80 作表面活性剂，选用六氯代 1,3-丁二烯（19%）和聚丁二烯（74%）的混合物作溶剂，分离过程分为：萃取、反萃等步骤。近来，微滤也有用于处理含重金属废水，可去除金属电镀等工业废水中有毒的重金属如镉、铬等。

[0010] 6. 生物法。生物法处理电镀废水技术，是依靠人工培养的功能菌，它具有静电吸附作用、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。该法操作简单，能耗低，排放水用于培菌及其它使用，污泥量少，污泥中金属可以回收利用。但是存在占地面积较大，细菌驯化时间较长，系统一旦崩溃需要长时间的恢复的缺点。

[0011] 从电镀废水中回收金属，既是资源可持续发展的需求，也是改善现有水体污染状

况的有效措施之一。因此,寻求经济、高效、环境友好、易于实施的金属回收技术意义尤为重大。

发明内容

[0012] 本发明揭示了一种根据电解冶金和电渗析原理发展起来的高效金属和酸根负离子回收装置。它可以用于电镀废水的净化处理和金属离子及酸根离子的回收利用。本发明主要由阳极、阴极、离子交换膜、电解槽体、膜支架、金属离子和酸根检测仪表、直流电源组成。

[0013] 大量的研究表明,传统的板状电极表面积有限,电流密度大、电解效率低。为降低阴极表面电流密度、提高金属的沉淀效率,本发明为该装置设计了一种外形独特的、具有超大表面积的阴极。阴极是多维网状结构,它由细密的网状导电金属或非金属丝交织而成。导电丝可以是普通碳钢细丝,也可以是不锈钢细丝,也可以是碳纤维。它们可以使废水中的金属离子高效地沉淀出来,处理过的废水中的金属离子浓度比使用传统的板状电极低 2 ~ 3 个数量级。在处理浓度较低的废水时,处理后出水的金属离子浓度在 0.1ppm 左右有时甚至低于 0.01ppm。

[0014] 本项发明设计的强力阴极冲刷喷嘴可以有效地清除电极表面沉积的金属,以实现阴极的再生和沉淀于阴极之上的金属的回收。冲刷喷嘴安装在阴极周围,由高压水泵提供冲洗水流所需的动力,冲洗用水为阴极液。水泵的工作参数由阴极的表面积决定。喷嘴与水管的连接处设置有便于调节的万向接头,便于喷嘴在一定范围内转动,以冲洗阴极表面各个部位沉淀的金属。

[0015] 本发明在阳极室和阴极室之间设置阴离子交换膜可以使酸根离子选择性地富集于阳极室。它不仅有利于酸的再生和回收,而且也可以避免高腐蚀性酸对阴极上新沉积的金属的溶解作用。在用于含氰电镀废水的处理时,本装置可以有效地将氰根离子氧化成无害物质,消除氰化物的毒害。

[0016] 本发明设置的电极液迴流系统可以进一步降低电镀废水中有害物质的浓度。阴极液借助于为喷嘴提供动力的水泵冲刷阴极表面,去除沉积金属的同时,实现阴极液的迴流;阳极液通过安装在该电解回收装置外部的耐酸循环泵实现阳极液的迴流和酸的回收。通过迴流,废水可以重复处理直至废水中有害物质达到指定要求后再排放。

[0017] 本发明在阳极室和阴极室内分别设置酸浓度和金属离子在线检测装置,根据要求可以是简单的对金属离子特异的试纸和 pH 试纸,也可以是精度较高的快速检测仪器。

[0018] 实验证明,本发明可以去除回收电镀废水中大部分金属离子,包括铜、铁、锌、镉、金、银、铅、镍。其中镍的去除需要控制精确的 PH 值。

[0019] 本发明使用的电解槽可以是同心圆柱桶状的电解槽也可以是方形电解槽。

[0020] 从电解槽排出的金属颗粒经过滤脱水后,按金属组分通过控温感应电炉熔化相互分离。

附图说明

[0021] 附图 1 为本发明揭示的一种高效金属和酸根负离子回收装置的结构示意图。具体形状和尺寸可以根据要处理的水量来决定。它由大小 2 个同心圆柱桶状槽壁 A、B 组成,C 为阴极室锥形槽底,D 为阳极室槽底。A 为阴极槽,在液体有效高度内安装多维网状阴极 E, B

为阳极槽,其外测在液体有效高度内安装阴离子交换膜 G,多孔的 B 池壁作为离子交换膜的支架。在装置的中心位置安装石墨棒阳极 F,阳极和阴极分别接到直流电源的阳极和阴极。整个装置可分隔为阳极室(一)和阴极室(二)。阳极室阴极室分别设置出水口 H、I,出水分别进入阳极水槽和阴极水槽。两个水槽分别接两台水泵,阳极水泵将阳极液回流到阳极室,阴极水泵将阴极液输送到阴极冲刷水管 J 再输送到各个冲刷喷嘴 K,冲刷去除阴极表面沉积的金属的同时将阴极液迥流至阴极室。阳极室和阴极室可以分别安装酸浓度和金属离子在线检测仪器。从阴极表面冲刷下来的金属颗粒经阴极槽底锥形或棱台形收集装置 L 收集后,经蝶阀 M 排出。

[0022] 附图 2 为本发明揭示的一种方形高效金属和酸根负离子回收装置的结构示意图。其标注同附图 1。

具体实施方式

[0023] 通过下面的实施例对本发明做进一步说明,但它并不限制本发明的保护范围。

[0024] 实施例一

[0025] 某五金塑胶电镀厂镀种包括镍、铜、锌、铬、金、银。含金、银废水已由各车间单独回收,排放的废水主要包括含镍、铜、锌、铬、氰根等离子。由于六价铬不能直接进入本回收系统,需对其进行预处理,加入酸及还原剂控制一定的 PH 值及 ORP 值搅拌反应完全后方可与其它废水一同进入回收系统。另外含油、杂质的废水要先经过格栅、隔油隔渣池处理后才能进入回收系统。将预处理后废水排入调节池(装水量约 30m³)。调节废水的 PH 值调至有利于高效回收镍的范围。这种废水的污染物浓度如下:

[0026]

序号	污染物	含量 (mg/L)
1)	总铬	25
2)	总氰化物	20
3)	总铜	45
4)	总镍	40
5)	总锌	30

[0027] 开启进水泵,将废水泵入回收系统阴极室,待到一定水位时,开启迥流泵将自来水泵入阳极水槽。然后开启电源进行回收反应。阴极回收金属的同时,氰化物的氰根离子选择性地穿过阴离子交换膜进入阳极室,氰根离子在阳极室被氧化转变为二氧化碳及氮气。调节池中的废水不断地通过阴极槽泵经喷嘴注入阴极室,冲刷除去沉积在阴极上的金属,后者落入收集槽内。反应进行至锌离子浓度数值低于排放标准以及氰化物达标后废水处理完毕。此时,对废水中污染物浓度进行检测,数值如下:

[0028]

序号	污染物	含量 (mg/L)	排放标准 (mg/L)
1)	总铬	0.52	1.0
2)	总氰化物	0.19	0.3
3)	总铜	0.02	0.5
4)	总镍	0.34	0.5
5)	总锌	0.23	1.5

[0029] 以上结果说明,高效金属和酸根负离子回收系统可以对该种电镀废水进行处理,且出水浓度低于用化学方法处理的出水污染物浓度。

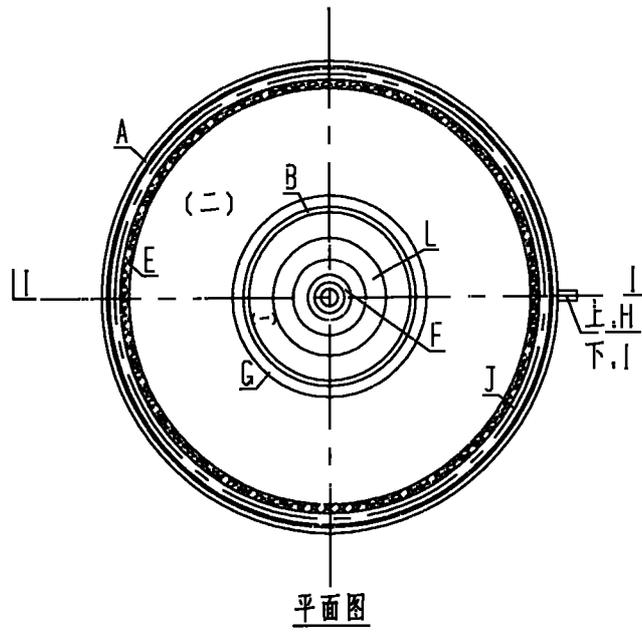
[0030] 借助于控温感应电炉处理方法和金属熔点的差异,可以从回收的金属混合物中获得纯净的金属单质。

[0031] 实施例二

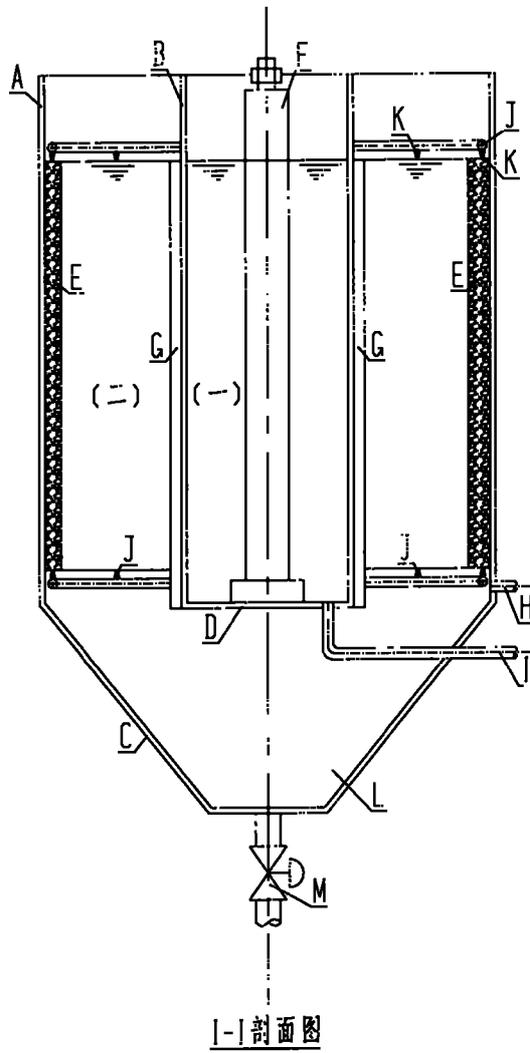
[0032] 某电镀厂镀铜槽产生电镀废液,主要为硫酸铜和硫酸,铜离子浓度 748mg/L。将约 2.6m³ 电镀废液用泵打入高效金属和酸根负离子回收装置内,进行电解回收。经回收后,阴极室收集槽收集到 1940g 铜粉。从阳极室内回收到 6L 浓度约为 50% 的硫酸。去除了金属离子的阴极水可以作漂洗水回用。

[0033] 实施例三

[0034] 某电镀厂做铝表面处理,处理液为硫酸、磷酸、硝酸。该处理液使用一段时间后,由于积累了过多的铝离子而影响表面处理效果。将约 3m³ 该种废液泵入高效金属和酸根负离子回收装置,进行回收处理。阳极室内回收的混合酸液约 7L,其中硫酸浓度约为 10%,硝酸浓度约为 15%,磷酸浓度约 60%。由于回收的混合酸与原始处理液的化学组成相近,所以稍加调整后即可送回到生产环节使用。铝在阴极室内转变为氢氧化铝絮状物。后者经絮凝、沉淀、过滤脱水成为泥饼,可以作为一般的无害工业垃圾交有关部门处理。滤液可以直接作为回用水使用或排放。回收酸的回用,不仅能大幅度地降低生产成本,而且也减少了废水处理费和废水对环境的污染。

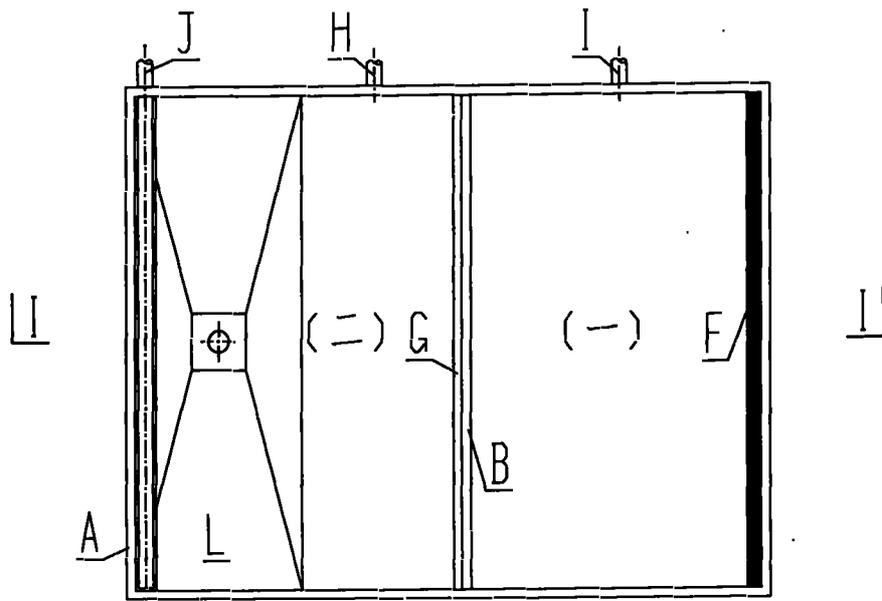


平面图

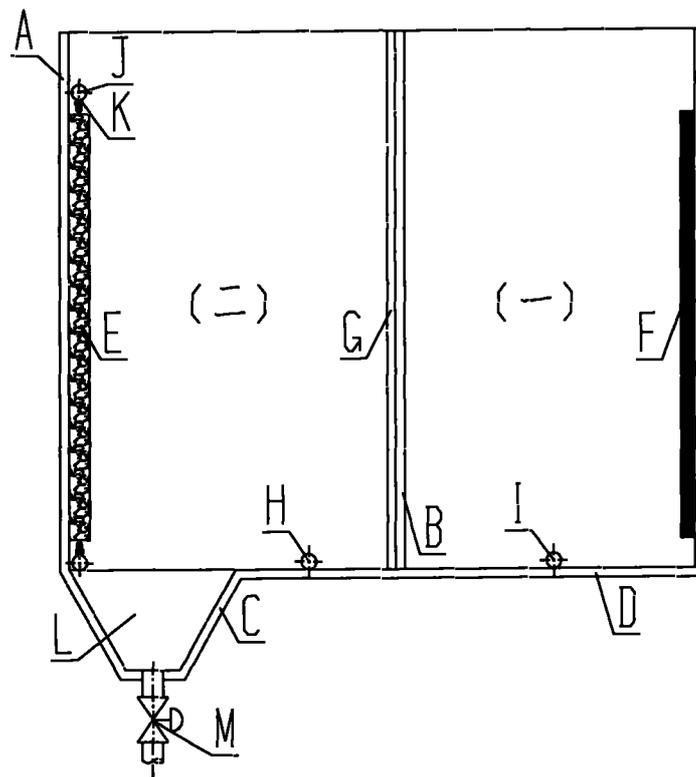


I-I剖面图

图 1



平面图



I-I剖面图

图 2