



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110563177 A

(43)申请公布日 2019.12.13

(21)申请号 201910882573.4

(22)申请日 2019.09.18

(71)申请人 重庆耐德环境技术有限公司  
地址 401135 重庆市渝北区两江新区龙兴镇堡云路5号

(72)发明人 陈志军 谢应权

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 冯瑛琪

(51)Int.Cl.

C02F 9/02(2006.01)

C02F 9/04(2006.01)

C02F 101/22(2006.01)

C02F 103/16(2006.01)

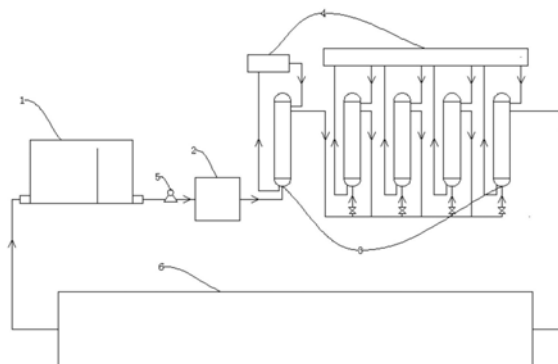
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种含铬废水在线循环处理装置及方法

(57)摘要

本发明提供了一种含铬废水在线循环处理装置,包括通过管路顺次连接的除渣装置、过滤装置和吸附装置,所述除渣装置用于除去含铬废水中的沉淀和悬浮物;所述过滤装置用于除去含铬废水中的颗粒物;所述吸附装置用于吸附铬金属离子。以及使用该装置进行含铬废水在线循环处理方法。该装置和方法处理效率高、成本低廉、操作简单,同时实现铬金属离子的分离与纯化,是目前最具应用前景的电镀铬废水处理方法。通过技术路线的设计与优化,可实现废水近零排放、金属资源的回收与循环利用。



1. 一种含铬废水在线循环处理装置,其特征在于,包括通过管路顺次连接的除渣装置(1)、过滤装置(2)和吸附装置(3),

所述除渣装置(1)用于除去含铬废水中的沉淀和悬浮物;

所述过滤装置(2)用于除去含铬废水中的颗粒物;

所述吸附装置(3)用于吸附铬金属离子。

2. 根据权利要求1所述的一种含铬废水在线循环处理装置,其特征在于:所述除渣装置(1)包括斜管沉淀池和清水池,所述斜管沉淀池侧壁下部设有与含铬废水排放管连通的进水口,所述斜管沉淀池底部设有漏斗状污泥斗,所述污泥斗上方设有斜管沉降层,所述斜管沉淀池侧壁上位于所述斜管沉降层上方的位置设有与所述清水池连通的出水口,所述清水池底部也设有漏斗状污泥斗,且所述清水池的出水口与所述过滤装置(2)连通。

3. 根据权利要求1所述的一种含铬废水在线循环处理装置,其特征在于:所述除渣装置(1)和所述过滤装置(2)之间的管路上还设有提升泵(5),所述提升泵(5)的进水口与所述清水池连通,所述提升泵(5)的出水口与所述过滤装置(2)的入水口连通,所述提升泵(5)的入水口处设有止回阀和纱网。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种含铬废水在线循环处理装置,其特征在于:所述吸附装置(3)包括通过管路顺次连接的三价铬吸附装置和六价铬吸附装置,所述三价铬吸附装置包括竖直设置的三价铬吸附柱,所述六价铬吸附装置包括竖直设置的六价铬吸附柱,所述三价铬吸附柱和六价铬吸附柱的内腔分别自下而上依次设有布水区、反应区和出水区,所述三价铬吸附柱和六价铬吸附柱上对应所述出水区的位置设有连通其的出水口,所述反应区内填充有螯合树脂,所述布水区内设有布水器,所述三价铬吸附柱和六价铬吸附柱上设有与所述布水器连通的进水口,所述三价铬吸附柱的进水口通过管路与所述过滤装置(2)的出水口连通,所述三价铬吸附柱的出水口通过管路与所述六价铬吸附柱的进水口连通,所述六价铬吸附柱的出水口通过管路与净化水收集装置连通。

5. 根据权利要求4所述的一种含铬废水在线循环处理装置,其特征在于:所述六价铬吸附柱中,所述螯合树脂为呈氯型湿润球状的强碱型阴离子交换树脂,其直径为0.4-0.7mm;所述三价铬吸附柱中,所述螯合树脂为呈氢型湿润球状的强酸型阳离子交换树脂,其直径为0.4-0.6mm。

6. 根据权利要求4所述的一种含铬废水在线循环处理装置,其特征在于:所述六价铬吸附装置包括多根所述六价铬吸附柱,所述六价铬吸附柱之间通过带阀门的管路依次连接,第一个所述六价铬吸附柱的进水口通过管路与所述三价铬吸附柱的出水口连通,最后一个所述六价铬吸附柱的出水口通过管路与净化水收集装置连通。

7. 根据权利要求6所述的一种含铬废水在线循环处理装置,其特征在于:还包括脱附装置(4),所述脱附装置包括第一脱附回路和第二脱附回路,所述第一脱附回路包括装有第一脱附液的第一脱附槽,所述三价铬吸附柱上部设有连通其内腔的第一脱附液入口,其下端设有连通其内腔的第一脱附液出口,所述第一脱附槽的出水口通过管路与所述第一脱附液入口连通,所述第一脱附槽的入水口通过管路与所述第一脱附液出口连通;所述第二脱附回路包括装有第二脱附液的第二脱附槽,每个所述六价铬吸附柱上部设有连通其内腔的第二脱附液入口,其下端设有连通其内腔的第二脱附液出口,所述第二脱附槽的出水口通过管路与所述第二脱附液入口连通,所述第二脱附槽的入水口通过管路与所述第二脱附

液出口连通。

8. 一种使用权利要求1至6任一项所述的含铬废水在线循环处理装置进行的含铬废水在线循环处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

- 1) 将含铬废水通入所述除渣装置(1)除去其中的沉淀和悬浮物;
- 2) 将步骤1)处理后的含铬废水通入所述过滤装置(2)除去含铬废水中的颗粒物;
- 3) 将步骤2)处理后的含铬废水通入所述吸附装置(3)吸附铬金属离子;

其中,步骤3)处理后的水中总铬含量在0.5mg/L以下,六价铬含量在0.1mg/L以下。

9. 一种使用权利要求7所述的含铬废水在线循环处理装置进行的含铬废水在线循环处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

- 1) 将含铬废水通入所述除渣装置(1)除去其中的沉淀和悬浮物;
- 2) 将步骤1)处理后的含铬废水通入所述过滤装置(2)除去含铬废水中的颗粒物;
- 3) 将步骤2)处理后的含铬废水通入所述吸附装置(3)吸附铬金属离子;

4) 脱附步骤,将质量分数为2-5%的盐酸溶液作为第一脱附液对所述三价铬吸附柱自上而下进行脱附,装有第一脱附液的所述第一脱附槽与所述三价铬吸附通过管路形成第一脱附回路;将质量分数为10-15%的工业盐溶液作为第二脱附液对所述六价铬吸附柱自上而下进行脱附,装有第二脱附液的所述第二脱附槽与所述二价铬吸附通过管路形成第二脱附回路;

其中,步骤3)处理后的水中总铬含量在0.5mg/L以下,六价铬含量在0.1mg/L以下。

10. 根据权利要求9所述的含铬废水在线循环处理方法,其特征在于,所述六价铬吸附柱中,所述螯合树脂为具有胺基官能团的交联聚苯乙烯;所述三价铬吸附柱中,所述螯合树脂为具有核子磺酸基官能团的苯乙烯共聚物。

## 一种含铬废水在线循环处理装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种含铬废水在线循环处理装置及方法。

### 背景技术

[0002] 当前含铬废水处理的主要技术有化学沉淀法、吸附法、电解法、膜分离法、生物降解法、溶剂萃取法等。

[0003] 化学沉淀法是最早发展的电镀铬废水处理方法。它主要利用化学沉淀剂使电镀铬废水中的Cr(VI)等重金属形成沉淀脱离水相而使剩余废水可排放。早期沉淀方法是在含Cr(VI)废水中加入BaCl<sub>2</sub>形成铬酸钡沉淀,经处理的废水直接排放;产生的含铬酸钡沉淀的淤泥经硅酸钠水泥或石灰粉煤灰固化后丢弃处置。该种处理方法容易使Cr(VI)进入水体而对人体健康、生态环境安全等造成威胁。进而发展了利用化学还原试剂使Cr(VI)还原为Cr(III)后再以Cr(OH)<sub>3</sub>沉淀形式离开水相的化学沉淀法,显著降低了对环境的危害。然而,这些化学沉淀处理方法仍然会产生淤泥等固废,且铬资源未能得到再利用。

[0004] 吸附法是利用吸附剂吸附电镀铬废水中的Cr(VI)离子而使Cr(VI)脱离水相,从而使经处理的废水可排放。常用吸附剂为活性炭,其吸附Cr(VI)的吸附容量可达101mg/g。新近发展的生物吸附剂由农业废弃物生产而得,其价格低廉、对Cr(VI)的吸附效率较高、再生时所产生的淤泥显著减少。然而,生物吸附剂由于其自身的溶解而使得处理后的废水的化学耗氧量(COD)、生物耗氧量(BOD)及总有机碳(TOC)等指标升高,限制了其进一步发展与应用。高炉渣、赤泥等工业废弃物也被用来作为吸附剂吸附废水中的Cr(VI),然后由于这些工业废弃物的吸附效率有限而未得到广泛应用。无论哪种吸附剂,在吸附废水中Cr(VI)后均需经再生处理使其可循环使用。吸附剂再生时会产生大量淤泥等固体废弃物待堆积、填埋,仍将污染环境;并且铬资源亦未得到再利用。

[0005] 电解法通过控制氧化还原电势使废水中可溶的Cr(VI)还原为Cr(OH)<sub>3</sub>等难溶物而去除废水中的Cr(VI),可细分为膜电解法和电化学沉淀法。该方法对Cr(VI)的脱除率可高达99%以上,适用于处理难以生物降解、物理化学处理成本较高的废水。虽然该方法可将降低废弃淤泥产生量、且可在电解槽中回收铬酸返回应用于电镀槽中,但其能耗高、工艺条件较难控制而未得到广泛应用。

[0006] 膜分离法利用滤膜通过物理吸附、离子交换、萃取溶解等原理分离出废水中的Cr(VI)离子。常用的分离膜可分为无机膜(如多孔陶瓷)、高分子膜和液体膜(如乳液膜、固定化液体膜)。这些膜分离法虽然具有高选择性,但由于其脱除效率相对较低而仅停留于中试阶段、未实现产业化应用。电渗析法是新近发展起来的一种膜分离方法,其利用电势差为驱动力实现水溶液中离子的分离。该方法可实现水的循环使用和重金属元素的回收。然而,电渗析法的核心部件是离子交换膜,该种膜价格昂贵、在高盐废水中使用寿命缩短,导致电渗析法的操作成本高、不利于推广应用。

[0007] 生物降解法是利用微生物或者植物吸收废水中的Cr(VI)并将其富集于生物组织中、或者将Cr(VI)还原为Cr(III)形成Cr(OH)<sub>3</sub>沉淀而实现废水脱Cr(VI)的处理。包括生物

吸附法、植物提取法等。虽然生物降解法早在上世纪90年代就已被广泛研究,但由于微生物对Cr(VI)的还原能力有限、能实现Cr(VI)提取的植物种类亦很少,导致了该方法未能推广应用。

[0008] 溶剂萃取法利用有机萃取剂与Cr(VI)络合形成疏水性的有机络合物,使Cr(VI)由水相进入有机相,从而实现废水中Cr(VI)的脱除。采取适宜水相可将Cr(VI)反萃进入新水相而实现铬资源的回收。然而,目前针对Cr(VI)的高效有机萃取剂种类较少,现有萃取剂的萃取率相对较低,导致该法未能广泛应用。此外,虽然有机溶剂与有机萃取剂可循环使用,但利用该法回收铬资源时引入更多废水,将增加废水排放量。

[0009] 目前国内外现有小型化的电镀含铬废水在线处理装置,均采用传统的化学沉淀法,污泥(固废)产量大、能耗高、仅能回收其中的铬资源,无法实现电镀铬废水的零排放与其中铬资源、水资源的循环利用,无法顺应电镀废水处理技术与设备的发展趋势及电镀企业的迫切需求。

## 发明内容

[0010] 本发明所要解决的技术问题是提供一种含铬废水在线循环处理装置及方法,该装置和方法针对现有电镀含铬废水处理中存在的副产物处理难度高,处理费用高,无法实现重金属离子的回用、较难实现废水在线循环处理的现状,提出一种全新的解决方法和思路。实现电镀含铬废水在线循环处理及重金属循环回收利用的目标;摒除传统工艺存在的污泥产量大、污泥处置费用高、无法有效实现重金属的回收与循环利用的问题。该装置和方法处理效率高、成本低廉、操作简单,同时实现铬金属离子的分离与纯化,是目前最具应用前景的电镀铬废水处理方法。通过技术路线的设计与优化,可实现废水近零排放、金属资源的回收与循环利用。

[0011] 为了实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:一种含铬废水在线循环处理装置,包括通过管路顺次连接的除渣装置、过滤装置和吸附装置,

[0012] 所述除渣装置用于除去含铬废水中的沉淀和悬浮物;

[0013] 所述过滤装置用于除去含铬废水中的颗粒物;

[0014] 所述吸附装置用于吸附铬金属离子。

[0015] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以有如下进一步的具体选择或优化选择。

[0016] 具体的,所述吸附装置包括通过管路顺次连接的三价铬吸附装置和六价铬吸附装置,所述三价铬吸附装置包括竖直设置的三价铬吸附柱,所述六价铬吸附装置包括竖直设置的六价铬吸附柱,所述三价铬吸附柱和六价铬吸附柱的内腔均自下而上依次设有布水区、反应区和出水区,所述三价铬吸附柱和六价铬吸附柱上对应所述出水区的位置设有连通其的出水口,所述反应区内填充有螯合树脂,所述布水区内设有布水器,所述三价铬吸附柱和六价铬吸附柱上设有与所述布水器连通的进水口,所述三价铬吸附柱的进水口通过管路与所述过滤装置的出水口连通,所述三价铬吸附柱的出水口通过管路与所述六价铬吸附柱的进水口连通,所述六价铬吸附柱的出水口通过管路与净化水收集装置连通。上述净化水收集装置收集达标的处理水可直接回用至电镀生产线中。

[0017] 具体的,所述六价铬吸附柱中,所述螯合树脂为呈氯型湿润球状的强碱型阴离子交换树脂,其直径为0.4-0.7mm。所述三价铬吸附柱中,所述螯合树脂为呈氢型湿润球状的

强酸型阳离子交换树脂,其直径为0.4-0.6mm。上述类型的螯合树脂有利于在吸附柱中与含铬废水形成流体状态,最大限度的增加接触面积,提高吸附效率。

[0018] 具体的,所述六价铬吸附装置包括多根所述六价铬吸附柱,所述六价铬吸附柱之间通过带阀门的管路相互连接,第一个所述六价铬吸附柱的进水口通过管路与所述三价铬吸附柱的出水口连通,最后一个所述六价铬吸附柱的出水口通过管路与净化水收集装置连通。

[0019] 具体的,所述除渣装置包括斜管沉淀池和清水池,所述斜管沉淀池侧壁下部设有与含铬废水排放管连通的进水口,所述斜管沉淀池底部设有漏斗状污泥斗,所述污泥斗上方设有斜管沉降层,所述斜管沉淀池侧壁上位于所述斜管沉降层上方的位置设有与所述清水池连通的出水口,所述清水池底部也设有漏斗状污泥斗,且所述清水池的出水口与所述过滤装置连通。

[0020] 具体的,所述除渣装置和所述过滤装置之间的管路上还设有提升泵,所述提升泵的进水口与所述清水池连通,所述提升泵的出水口与所述过滤装置的入水口连通,所述提升泵的入水口处设有止回阀和纱网。

[0021] 具体的,还包括脱附装置,所述脱附装置包括第一脱附回路和第二脱附回路,所述第一脱附回路包括装有第一脱附液的第一脱附槽,所述三价铬吸附柱上部设有连通其内腔的第一脱附液入口,其下端设有连通其内腔的第一脱附液出口,所述第一脱附槽的出水口通过管路与所述第一脱附液入口连通,所述第一脱附槽的入水口通过管路与所述第一脱附液出口连通;所述第二脱附回路包括装有第二脱附液的第二脱附槽,每个所述六价铬吸附柱上部设有连通其内腔的第二脱附液入口,其下端设有连通其内腔的第二脱附液出口,所述第二脱附槽的出水口通过管路与所述第二脱附液入口连通,所述第二脱附槽的入水口通过管路与所述第二脱附液出口连通。

[0022] 此外,本发明还提供了使用上述含铬废水在线循环处理装置进行的含铬废水在线循环处理方法,其包括如下步骤:

[0023] 1) 将含铬废水通入所述除渣装置除去其中的沉淀和悬浮物;

[0024] 2) 将步骤1) 处理后的含铬废水通入所述过滤装置除去含铬废水中的颗粒物;

[0025] 3) 将步骤2) 处理后的含铬废水通入所述吸附装置吸附铬金属离子;

[0026] 其中,步骤3) 处理后的水中总铬含量在0.5mg/L以下,六价铬含量在0.1mg/L以下。

[0027] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以有如下进一步的具体选择或优化选择。

[0028] 具体的,还包括脱附步骤,将质量分数为2-5%的盐酸溶液作为第一脱附液对所述三价铬吸附柱自上而下进行脱附,装有第一脱附液的所述第一脱附槽与所述三价铬吸附通过管路形成第一脱附回路;将质量分数为10-15%的工业盐溶液作为第二脱附液对所述六价铬吸附柱自上而下进行脱附,装有第二脱附液的所述第二脱附槽与所述二价铬吸附通过管路形成第二脱附回路。

[0029] 具体的,所述六价铬吸附柱中,所述螯合树脂为具有铵基官能团的交联聚苯乙烯;所述三价铬吸附柱中,所述螯合树脂为具有核子磺酸基官能团的苯乙烯共聚物。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0031] 1、由于上述装置直接设置于生产线旁边,作为单一金属离子的处理设备,针对性更高,吸附效率更强。因此,不存在不同重金属废水必须分管收集排放的问题。且固定生产

线产生的废水种类属于固定状态,不存在其他重金属的污染。

[0032] 2、该发明为在线循环处理,整体结构紧凑,置于生产线旁边,实现边生产边处理的在线循环处理模式,其出水可作为处理中水直接排放,脱附液通过多次富集浓缩后,进行后端处置,可直接回用至生产线活化工段。

[0033] 3、所述六价铬吸附柱采用多用一备的模式,可实现运行、脱附同时进行。

[0034] 4、整套系统除预处理阶段会产生少量的沉淀物,其余组成部分不会有二次污染物产生。较之传统方法,会产生大量含重金属污泥,该部分污泥处理费很高,且受到相关政策的限制。

[0035] 5、整套系统中的阀门可全部采用电动阀,通过线路接入PLC控制器,可实现编程控制、自动化程度更高。

## 附图说明

[0036] 图1是本发明提供的一种含铬废水在线循环处理装置的工艺流程图。

[0037] 图中:1-除渣装置,2-过滤装置,3-吸附装置,4-脱附装置,5-提升泵置,6-生产线。

## 具体实施方式

[0038] 为了更好地理解本发明,下面结合附图及具体实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0039] 实施例:

[0040] 如图1所示,本发明提供了一种含铬废水在线循环处理装置的工艺流程图,废水通过水泵提升至具有特殊结构除渣装置1中,所述除渣装置1包括斜管沉淀池和清水池,斜管沉淀池将废水中的杂质及悬浮颗粒物截留沉淀下来,以降低后续处理单元负荷。所述斜管沉淀池和清水池底部均设置有漏斗状泥斗;设备外部对应高度设置有UPVC排泥阀门。进入除渣装置1中的废水,通过设置于斜管沉淀池隔板底部的间隙自下而上的流入斜管沉淀区。废水中的杂质及絮体在斜管的作用下,沉积到位于斜管正下方的漏斗状泥斗中,通过外置阀门外排处置。通过斜管区的废水,从斜管的挡板顶部溢流进入设置于所述清水池。

[0041] 除渣装置1与过滤装置2通过外置自吸式耐腐蚀泵联通,泵的进水管设置于所述清水池;管口设置有止回阀及纱网。将所述清水池中的水高压泵入精密过滤器,该精滤过滤器内置5-10微米过滤滤芯。废水经过所述提升泵5的高压输送,超出上述粒径范围的颗粒物都被截流在滤芯表面,可去除90%的颗粒物。

[0042] 吸附装置3由两个部分组成,即六价铬和三价铬吸附装置。含铬废水通过精密过滤器后先进入到三价铬吸附装置,再进入到六价铬吸附装置,从而实现六价铬和三价铬的去除。

[0043] 所述过滤装置2与吸附柱之间通过UPVC管道连接。所述吸附柱为玻璃钢材质,整体呈圆柱体状竖直设置。所述吸附柱内部被分成三部分。分别是位于所述吸附柱下部的半球状布水区,中间部分的反应区,以及上部的半球状出水区。所述吸附柱的中间部分装填有螯合树脂。废水经过所述过滤装置2后,通过设置于所述吸附柱底部的进水口进入布水区。布水区设置有专用不锈钢布水器,可将废水均匀分布于所述吸附柱的反应区。在适当的压力区间,装填于所述反应塔中间部分的螯合树脂呈完全流化态,可与废水充分接触,形成一个

均相的反应状态。

[0044] 所述吸附柱为三价铬吸附柱和六价铬吸附柱串联,其中六价铬吸附塔为多用一备,即由多根吸附柱组成,各吸附柱之间通过UPVC管道及电动阀门连接成可随意组合多根吸附柱串联,一根吸附柱备用的模式。各电动阀通过信号线接入主控PLC程序,通过PLC程序的编程来实现各个阀门的启闭,以实现多根吸附柱串联运行。当串联的吸附柱在正常运行时,备用的吸附柱则同时反洗。即实现运行和脱附同时运行的效果。

[0045] 所述吸附六价铬的螯合树脂为强碱型阴离子交换树脂。该型树脂呈氯型湿润球状。主体结构为交联聚苯乙烯,其结构上组合有特殊的铵官能基。所述吸附三价铬的螯合树脂为强酸性阳离子交换树脂。该型树脂呈氢型湿润球状。主体结构为大孔型苯乙烯交联共聚物,其结构上组合有亚氨基二乙酸官能基。针对电镀废水中的六价铬及三价铬离子具有较高的吸附效率,交换吸附容量能达到40g/L。较常规树脂相区别,具有吸附容大,比表面积大,不易破碎、寿命长(5年左右的使用寿命)等优点。

[0046] 上述两种螯合树脂吸附饱和后,需要再生使其恢复吸附活性。针对六价铬吸附树脂,采用10-15%的工业盐溶液作为脱附剂,脱附剂存储于脱附槽内。通过泵将脱附剂从所述反应塔中间部分上部的UPVC管道至上而下的泵入所述反应塔。通过与所述反应塔中的螯合树脂充分接触反应,将所述螯合树脂基团上吸附的六价铬脱附下来。与脱附剂中的钠离子形成铬酸钠。脱附时间根据吸附量调整。配制一次脱附剂,最多可脱附四至五个反应柱。通过多次重复使用后,可较大限度的累积脱附剂中的六价铬含量。当脱附剂中的六价铬含量达到20g/L以上后,可回用至生产线6活化工序段。

[0047] 针对三价铬吸附树脂,采用2-5%的盐酸溶液作为脱附剂,脱附剂存储于脱附槽内。通过泵将脱附剂从所述反应塔中间部分上部的UPVC管道至上而下的泵入所述反应塔。通过与所述反应塔中的螯合树脂充分接触反应,将所述螯合树脂基团上吸附的三价铬脱附下来。与脱附剂中的氯离子形成氯化铬。脱附时间根据吸附量调整。配制一次脱附剂,最多可脱附二至三次反应柱。通过多次重复使用后,可较大限度的累积脱附剂中的三价铬含量。当脱附剂中的六价铬含量达到20g/L以上后,也可回用至生产线6。

[0048] 前述废水经过上述系统处理后,总铬含量可达到0.5mg/L以下,六价铬含量可达到0.1mg/L以下。

[0049] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。



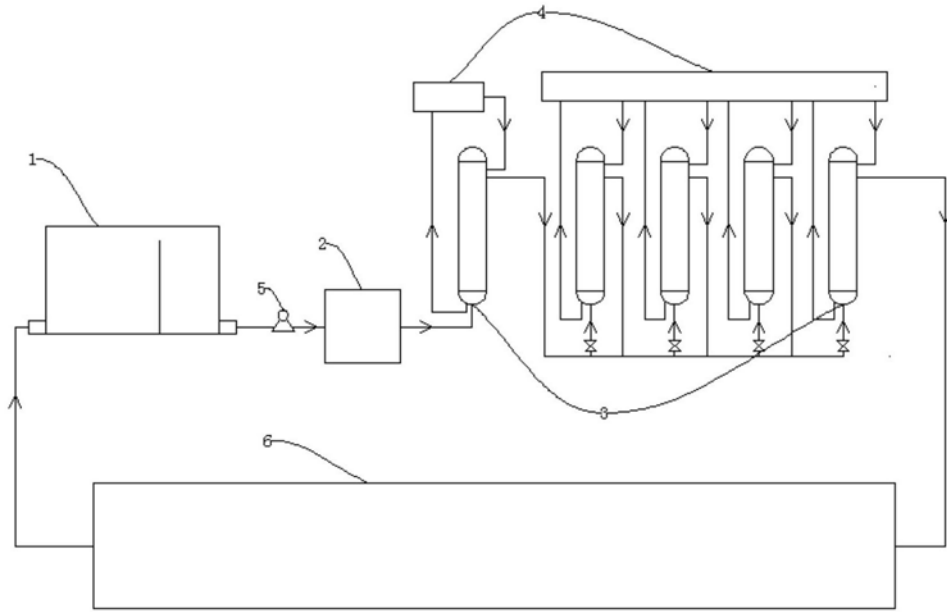


图1