



## (12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 208776480 U

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201821284076.1

(22)申请日 2018.08.09

(73)专利权人 中国电子系统工程第二建设有限公司

地址 214028 江苏省无锡市新吴区具区路88号

专利权人 江苏中电创新环境科技有限公司

(72)发明人 吴建华 熊江磊 蒋士龙

(74)专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237  
代理人 徐晓鹭

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

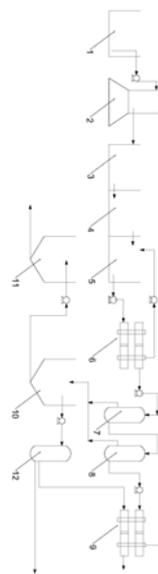
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

### (54)实用新型名称

一种强络合态重金属废水的成套处理装置

### (57)摘要

本实用新型公开了一种强络合态重金属废水的成套处理装置,包括通过管道依次连通的收集池、氧化塔、混凝反应池A、混凝反应池B、管式微滤浓缩池、管式微滤膜系统、阳离子交换树脂塔、阴离子交换树脂塔和反渗透膜系统;其中,阴离子交换树脂塔还和沉淀池连通,沉淀池分别和污泥浓缩池以及螯合树脂塔连通。本实用新型公开的强络合态重金属废水的成套处理装置,相比于传统处理方式,处理效果好,效率高,运行成本低,最终出水中铜、镍等重金属离子浓度均低于检测标准。



1. 一种强络合态重金属废水的成套处理装置,其特征是,包括通过管道依次连通的收集池(1)、氧化塔(2)、混凝反应池A(3)、混凝反应池B(4)、管式微滤浓缩池(5)、管式微滤膜系统(6)、阳离子交换树脂塔(7)、阴离子交换树脂塔(8)和反渗透膜系统(9);

其中,阴离子交换树脂塔(8)还和沉淀池(10)连通,沉淀池(10)分别和污泥浓缩池(11)以及螯合树脂塔(12)连通。

2. 根据权利要求1所述的一种强络合态重金属废水的成套处理装置,其特征是,所述管式微滤膜系统(6)和管式微滤浓缩池(5)之间设有回用管道。

3. 根据权利要求1所述的一种强络合态重金属废水的成套处理装置,其特征是,所述反渗透膜系统(9)和阳离子交换树脂塔(7)之间设有回用管道。

## 一种强络合态重金属废水的成套处理装置

### 技术领域

[0001] 本实用新型属于环境工程中的废水处理技术领域,具体涉及一种电子行业强络合态重金属废水处理装置。

### 背景技术

[0002] 电子行业印制电路板、半导体生产过程中,刻蚀、电镀、黑化等工艺单元会产生含有络合态与离子态的铜、镍、铅等重金属废水。常用络合剂有柠檬酸、酒石酸、乙二胺四乙酸(EDTA)和乙二胺四甲叉磷酸钠(EDTMPS)等;其中EDTA和EDTMPS对重金属的络合能力强,毒性大,且难降解,属于常见的强络合剂。常规预处理方式,如混凝过滤、传统Fenton、电化学等,对该类强络合态重金属去除存在诸多问题:破络不充分甚至无破络预处理、耗能高、污泥量大等。而在一些生态脆弱地区,电子电镀行业排水需执行《电镀污染物排放标准》中表三标准,出水指标要求极为严格,因此采用常规预处理方式时,出水中重金属指标难以达到该标准要求。

[0003] 此外,该废水进行回收再利用时常采用超滤/微滤+反渗透(RO)+树脂塔的组合方式。超滤/微滤工艺处理后,废水中仍存有较高浓度的重金属离子,此时废水直接进入RO装置,存在以下问题:产水率降低,RO膜组件易堵塞导致冲洗次数频繁,药剂消耗较多,以及最终排放浓水量增大等。

### 实用新型内容

[0004] 实用新型目的:针对现有技术不足,本实用新型旨在提供一种电子工业废水处理装置,以达到有效去除含强络合态重金属,提高废水回收率,节能降耗,并最终实现高标准排放与回用的目的。

[0005] 技术方案:本实用新型公开了一种强络合态重金属废水的成套处理装置,包括通过管道依次连通的收集池、氧化塔、混凝反应池A、混凝反应池B、管式微滤浓缩池、管式微滤膜系统、阳离子交换树脂塔、阴离子交换树脂塔和反渗透膜系统;

[0006] 其中,阴离子交换树脂塔还和沉淀池连通,沉淀池分别和污泥浓缩池以及螯合树脂塔连通。

[0007] 其中,所述管式微滤膜系统和管式微滤浓缩池之间设有回用管道。

[0008] 其中,所述反渗透膜系统和阳离子交换树脂塔之间设有回用管道。

[0009] 使用时,具体技术方案如下:

[0010] (1) 废水由收集池提升至pH调节池,池体一侧设有NaOH和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加药口,底部设有曝气管路。调节pH后,调节池提升泵将废水提升至氧化塔,塔内固定床填充物为Cu/AC催化剂,底部为O<sub>3</sub>曝气管路,塔一侧设有加药口,投加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和FeSO<sub>4</sub>。

[0011] (2) 经破络反应后的处理水先后自流至混凝反应池A与混凝反应池B,A池内设有聚合氯化铝(PAC)、NaOH与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加药口,B池内设有重金属离子捕捉剂加药口,在池体内部均设有搅拌机。

[0012] (3) 经混凝反应后的处理水自流至管式微滤浓缩池,池内设有搅拌机。管式微滤浓缩池出口设有管式微滤原水泵,将浓缩池出水输送至管式微滤膜系统。经管式微滤膜过滤后,浓水经管式微滤循环泵回流至管式微滤浓缩池,产水自流进入中间水池。

[0013] (4) 中间水池出水经提升泵先后输送至阳离子交换树脂塔与阴离子交换树脂塔。离子交换树脂塔出水自流至反渗透原水箱,并由反渗透水泵输送至反渗透膜系统。经反渗透膜过滤后,浓水经反渗透循环泵回流至阳离子交换树脂塔,产水回用至生产线。

[0014] (5) 离子交换树脂再生废液自流至沉淀池,池体一侧设有NaOH加药口,池内设有搅拌机,池底为锥形污泥斗,并设有污泥管路,经污泥泵输送至污泥浓缩池作进一步处理。沉淀池上清液经输送泵进入小型螯合树脂塔,最终出水可实现高标准排放要求,螯合树脂塔清洗废水回流至反渗透原水箱。

[0015] 有益效果:本实用新型公开的强络合态重金属废水的成套处理装置,相比于传统芬顿反应装置,通过向芬顿体系中加入催化剂与 $O_3$ ,提高破络效果约30%,对EDTA-Cu/EDTA-Ni的去除率增加15%;相比于电化学方法,该方法降低运行费用约40%,减少污泥产生量约30%,提高破络效果约12%,对EDTA-Cu/EDTA-Ni的去除率增加10%。相比于传统反渗透系统+树脂塔方式,采用阳型+阴型树脂塔作为反渗透系统的预处理方式,提高反渗透系统产水率约10%,减少反渗透系统清洗次数;树脂塔浓水加碱沉淀,进一步提高了整个处理系统的排放标准,上清液进入螯合树脂塔吸附,最终出水中铜、镍等重金属离子浓度均低于检测标准。

## 附图说明

[0016] 图1是强络合态重金属废水的成套处理装置的系统框图;

[0017] 图2是强络合态重金属废水的成套处理装置的废水处理流程图。

## 具体实施方式

[0018] 下面结合附图和实施例以及对比例对本实用新型作进一步的解释。

[0019] 第一实施例:

[0020] 某印制电路板厂化学镀铜清洗水水质:COD为300~380mg/L, $Cu^{2+}$ 为60~70mg/L,EDTA-Cu为7~10mg/L,废水流量为7.3t/h,每天运行8h。

[0021] Cu/AC催化剂的制备:将AC投入 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中( $Cu:AC=0.01\sim 0.05$ ),以 $5^\circ C/min$ 的速率升温,在300~450 $^\circ C$ 下烧制。

[0022] 本实施例提供的强络合态铜废水的处理方法,包括以下步骤:

[0023] (1) Cu/AC+ $O_3$ -Fenton破络:调节废水pH为4,并加10L/h的 $H_2O_2$ (30wt.%) 和15.5L/h的 $FeSO_4$ (10wt.%),同时加入Cu/AC催化剂并通入1.5g/L的 $O_3$ 曝气,反应时间为2h。

[0024] (2) 降低ORP值:将步骤(1)中得到的处理水调节pH为6,加入 $NaHSO_3$ 进行还原反应,并调节ORP值为250mV。

[0025] (3) 混凝反应:将步骤(2)中得到的处理水调节pH为11,先加入13L/h的PAC(10wt.%)进行混凝反应30min,再加入1.5L/h的重金属离子捕捉剂反应30min。

[0026] (4) DF过滤:将步骤(3)中得到的处理水进入DF系统进行过滤,进口压力为0.2MPa,平均进水流量为82t/h,去除混凝反应产生的沉淀物,平均产水量为11t/h,最终产泥量为

40kg/d。

[0027] (5) 离子交换树脂吸附:将DF出水以及后续RO产生的浓水混合后依次进入阳型树脂塔和阴型树脂塔,分别去除破络后产生的阳离子与阴离子。用 $H_2SO_4$ 和 $NaOH$ 对树脂进行再生,调节树脂再生的废液pH为10并排入沉淀池,使沉淀池中的重金属离子形成氢氧化物沉淀而去除,沉淀后的上清液进入小型螯合树脂塔进行重金属离子的吸附,进一步去除重金属离子。最终螯合树脂塔排水COD为80~110mg/L, $Cu^{2+}<0.04mg/L$ ,低于检测限。

[0028] (6) RO产水回用:将步骤(5)中得到的处理水的pH调至中性后进入RO系统,产水率为70%~72%,浓水回流至离子交换树脂塔。

[0029] (7) 污泥处理:将DF产生的污泥与沉淀池中的沉淀物导入压滤机进行脱水处理,压榨水返回工艺前端处理,产生的泥饼委外处理。

[0030] 第二实施例:

[0031] 某半导体厂含镍废水水质:COD为80~140mg/L, $Ni^{2+}$ 为6~10mg/L,EDTA-Ni为1.2~2.5mg/L,废水流量为50t/h,每天运行12h。

[0032] Cu/AC催化剂的制备:将AC投入 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中( $Cu:AC=0.01\sim 0.05$ ),以 $5^\circ C/min$ 的速率升温,在300~450 $^\circ C$ 下烧制。

[0033] 本实施例提供的强络合态镍废水的处理方法,包括以下步骤:

[0034] (1) Cu/AC+ $O_3$ -Fenton破络:调节废水pH为3,并加35L/h的 $H_2O_2$ (30wt.%) 和65L/h的 $FeSO_4$ (10wt.%),同时加入Cu/AC催化剂并通入4g/L的 $O_3$ 曝气,反应时间为2h。

[0035] (2) 降低ORP值:将步骤(1)中得到的处理水调节pH为7,加入 $NaHSO_3$ 进行还原反应,并调节ORP值为200mV。

[0036] (3) 混凝反应:将步骤(2)中得到的处理水调节pH为10,先加入25L/h的PAC(10wt.%)进行混凝反应30min,再加入1L/h的重金属离子捕捉剂反应30min。

[0037] (4) DF过滤:将步骤(3)中得到的处理水进入DF系统进行过滤,进口压力为0.25MPa,平均进水流量为750t/h,去除混凝反应产生的沉淀物,平均产水量为127t/h。

[0038] (5) 离子交换树脂吸附:将DF出水以及后续RO产生的浓水混合后依次进入阳型树脂塔和阴型树脂塔,分别去除破络后产生的阳离子与阴离子。用 $H_2SO_4$ 和 $NaOH$ 对树脂进行再生,调节树脂再生的废液pH为10并排入沉淀池,使沉淀池中的重金属离子形成氢氧化物沉淀而去除,沉淀后的上清液进入小型螯合树脂塔进行重金属离子的吸附,进一步去除重金属离子。最终螯合树脂塔排水COD为45~60mg/L, $Ni^{2+}<0.01mg/L$ ,低于检测限。

[0039] (6) RO产水回用:将步骤(5)中得到的处理水的pH调至中性后进入RO系统,产水率为74%~76%,浓水回流至离子交换树脂塔。

[0040] (7) 污泥处理:将DF产生的污泥与沉淀池中的沉淀物导入压滤机进行脱水处理,压榨水返回工艺前端处理,产生的泥饼委外处理。

[0041] 对比例:

[0042] 某印制电路板厂化学镀铜清洗水水质:COD为300~380mg/L, $Cu^{2+}$ 为60~70mg/L,其中EDTA-Cu为7~10mg/L,废水流量为7t/h,每天运行8h。本对比例包括以下步骤:

[0043] (1) 调节pH为3,采用电化学处理方法,外加电流密度为 $5A/m^2$ ,电压为150V, $H_2O_2$ (30%)投加量为20L/h,反应时间为1h。

[0044] (2) 调节pH为9,搅拌后沉淀,出水进入DF膜,进口压力为0.3MPa,平均进水流量为

85t/h,平均产水量为9t/h。

[0045] (3) 调节DF出水pH为6,进入RO系统,产水回用,浓水进入MVR蒸发器,产生的冷凝水回用,浓缩液委外处理。

[0046] 采用电解法+混凝+RO+MVR的工艺流程,小型螯合树脂塔出水(即最终排水)Cu<sup>2+</sup>为0.34mg/L,最终产泥量为62kg/d,平均产水率为65%,运行费用约为74.9元/吨水。

[0047] 与对比例采用的工艺相比,本实用新型提供的工艺最终排水Cu<sup>2+</sup><0.04mg/L,出水水质优于对比例;最终产泥量为40kg/d,污泥委外费用较低;平均产水率为71%,回收水量较大;运行费用约为25.5元/吨水,运行成本较低。

[0048] 综上所述,本实用新型提供的强络合态重金属废水处理通过以Cu/AC作为催化剂的O<sub>3</sub>-Fenton破络反应,采用阳型+阴型树脂塔作为RO的预处理方式,以及将树脂再生废液加碱沉淀,上清液由螯合树脂塔交换吸附的组合工艺,能有效去除强络合态重金属,有效保护RO膜,提高废水回收率,节能降耗,并使最终出水中重金属离子浓度符合高标准排放要求。

[0049] 本实用新型提供了一种强络合态重金属废水的成套处理装置的思路及使用方法,具体实现该技术方案的方法和途径很多,以上所述仅是本实用新型的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本实用新型原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本实用新型的保护范围,本实施例中未明确的各组成部分均可用现有技术加以实现。

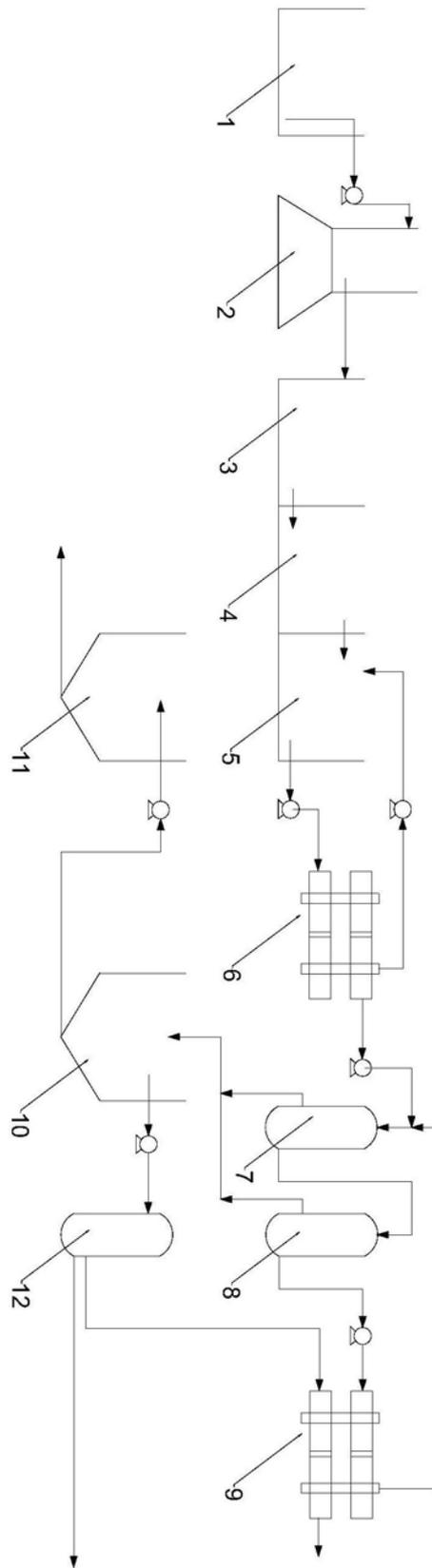


图1

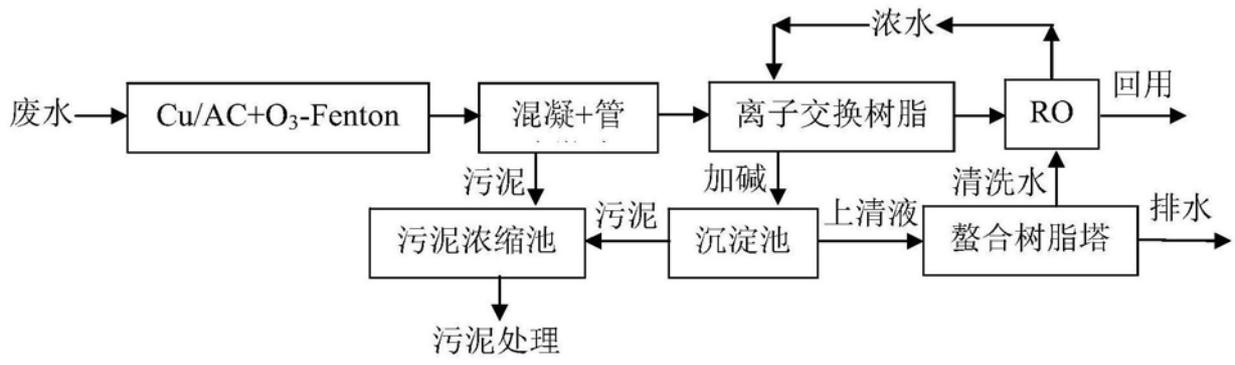


图2