



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102491568 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 13

(21) 申请号 201110380598. 8

(22) 申请日 2011. 11. 25

(71) 申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号

(72) 发明人 刘晗 李振山 曹光亮 包立超
邱松

(74) 专利代理机构 北京金阙华进专利事务所
(普通合伙) 11224

代理人 曹正凤

(51) Int. Cl.

C02F 9/06 (2006. 01)

C25C 1/16 (2006. 01)

C02F 103/16 (2006. 01)

C02F 101/20 (2006. 01)

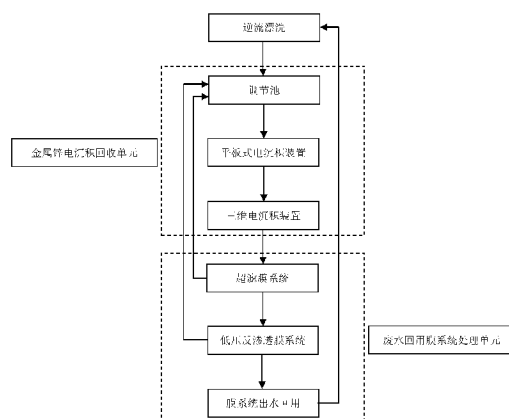
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

电解锌漂洗工艺废水处理方法

(57) 摘要

本发明公开电解锌漂洗工艺废水处理方法,方法是逆流漂洗、电沉积、膜分离的组合处理:逆流漂洗:电解锌生产中使用的阴极板进入逆流漂洗装置进行漂洗,包括:先进入第一级逆流漂洗槽,即浓水槽,极板清洗方向与水流方向相反,再进入最后一级槽,即清水槽,完成漂洗过程;电沉积:漂洗后的浓水进入平板式电沉积装置、三维电沉积装置,回收废水中金属锌;膜分离:电沉积后的废水,依次进入超滤膜系统、反渗透膜系统,膜系统产生的浓缩液回流到电沉积装置中,回收膜浓缩液中的金属锌,膜出水回流到逆流漂洗装置中。本发明的优点:利用逆流漂洗、电沉积和膜分离工艺结合,实现了废水的循环使用,重金属污染物基本实现完全回收和零排放。



1. 电解锌漂洗工艺废水处理方法,其特征在于该方法包括逆流漂洗、电沉积、膜分离的组合处理三个步骤:

第一步骤:逆流漂洗

逆流漂洗是由若干水槽串联组成,在最后一级槽(即,清水槽)内进水,从第一级槽(即,浓水槽)排水,水流方向和极板的清洗流程方向相反。电解锌生产工艺中使用的阴极板进入逆流漂洗装置中进行漂洗,先进入第一级逆流漂洗槽(即,浓水槽),最后进入逆流漂洗槽的最后一级槽(即,清水槽),完成极板的漂洗过程。

第二步骤:电沉积

漂洗后的浓水进入调节池,调节其水量和流速,再进入平板式电沉积装置、三维电沉积装置,回收废水中金属锌;

第三步骤:膜分离

电沉积后的废水,依次进入超滤膜系统、反渗透膜系统,废水经过两级膜分离系统所得浓缩液,回流到电沉积之前的调节池,然后经过平板式电沉积装置、三维电沉积装置,回收膜浓缩液中的金属锌,膜分离系统出水回流到逆流漂洗装置中;

膜分离指超滤膜系统和反渗透膜系统分离;

而废水回用出水只有1个口,来自反渗透系统;

金属锌的回收来源于两个部分,一部分是来源于逆流漂洗后废水的电沉积过程,回收的是逆流漂洗后废水中的金属锌;另外一部分来源于电沉积后的废水,经过超滤膜系统、反渗透膜系统后产生的浓缩液回流到电沉积装置后的电沉积过程,回收的是本组合处理方法中膜系统产生的浓缩液中的金属锌。

2. 如权利要求1所述的电解锌漂洗工艺废水处理方法,其特征在于:所说的三维电沉积的操作条件为:电极材料选用石墨阳极/不锈钢阴极配对电极,槽电压为4.0V-8.0V,电解时间为60min-90min。

3. 如权利要求1所述的电解锌漂洗工艺废水处理方法,其特征在于:所说的在反渗透分离过程中,使用的操作压力控制在0.7~1.0MPa,出水中 Zn^{2+} 浓度为0.1-0.5mg/L,锌离子的平均去除效率为90%。

电解锌漂洗工艺废水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业废水处理方法,具体地说,是涉及电解锌生产过程中使用的阴极板的逆流漂洗、对漂洗后废水进行电沉积和膜分离组合处理方法。

背景技术

[0002] 电解法生产锌工艺在金属剥离和极板清洗过程中,会产生大量的漂洗废水。漂洗废水中含有锌、铅、镉等多种重金属离子。由于其水量较大,重金属(尤其是锌离子)浓度较高,如果不经处理直接排放,将会对周围环境造成严重的影响,同时其中所含的重金属资源也将被浪费,如何有效处理电解锌漂洗工艺废水是当前采矿、电镀、电解法生产锌等行业所关注的焦点问题。高效、低耗地去除废水中重金属离子的同时,实现废水回用和重金属回收是今后重金属废水处理的发展方向。传统处理重金属的废水的方法包括:化学处理法、生物处理法、电化学处理法,但化学法处理含重金属废水时,由于受沉淀剂和环境条件的影响,沉淀法往往出水浓度达不到要求,需作进一步处理;生物处理法虽然具有成本低,处理方便的优点,一般的微生物对重金属离子的耐受浓度很小,很难大规模处理重金属废水;在以往应用电化学方法处理,当废水中重金属浓度降低时,存在能耗大,处理效果较差的问题。

[0003] 国内主要采用电解法来进行锌冶炼和电镀企业的工业废水;采用传统重金属沉淀工艺处理重金属废水很难达标,废水外排后严重污染环境,回收率低,回收水质差,重金属污染物无法回收,浪费资源,且容易造成二次污染的现状,本发明开发的新的处理方法重金属污染物基本可以实现完全回收和零排放,水资源完全循环使用的新工艺。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术中存在的不足之处,而提供一种投资少、效益高的电解锌漂洗工艺废水处理方法。

[0005] 本发明的技术方案为:电解锌漂洗工艺废水处理方法,该方法是逆流漂洗、电沉积、膜分离的组合处理三个步骤:

[0006] 第一步骤:逆流漂洗

[0007] 逆流清洗是由若干水槽串联组成,在最后一级槽(清水槽)内进水,从第一级槽(浓水槽)排水,水流方向和极板的清洗流程方向相反。电解锌生产中使用的阴极板进入逆流漂洗装置进行漂洗,先进入第一级逆流漂洗槽(浓水槽),最后进入最后一级槽(清水槽),完成漂洗过程;

[0008] 通过逆流漂洗,极板随着生产方向移动的电极板越洗越干净,而清洗水中的污染物浓度则越来越高,用水量少,清洗效率高。

[0009] 所使用的串联水槽数一般为4-10个,优选为4-8个,特别优选为6-8个,本领域技术人员可以根据相应的具体情况进行调整;

[0010] 第二步骤:电沉积

[0011] 漂洗后的浓水进入调节池,调节其水量和流速,再依次进入平板式电沉积装置、三

维电沉积装置,回收废水中金属锌;

[0012] 电沉积指平板式电沉积装置和三维电沉积装置;

[0013] 调节水量和流速要根据具体实验的要求来确定,本实验中,调节后的水量为 5m^3 ,流速为 $1\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0014] 第三步骤:膜分离

[0015] 电沉积后的废水,依次进入超滤膜系统、反渗透膜系统,废水经过两级膜分离系统,即超滤膜系统和反渗透膜系统所得浓缩液,回流到电沉积之前的调节池,然后经过平板式电沉积装置、三维电沉积装置,回收膜浓缩液中的金属锌。超滤膜系统的出水进入反渗透膜系统进一步处理,反渗透膜系统出水回流到逆流漂洗装置中的最后一级槽(清水槽);

[0016] 膜分离指超滤膜系统和反渗透膜系统分离;

[0017] 而经过电沉积和膜系统处理后的废水回用出水只有 1 个口,来自反渗透系统;

[0018] 金属锌的回收来源于两个部分,一部分是来源于逆流漂洗后废水的电沉积过程,回收的是逆流漂洗后废水的金属锌;另外一部分来源于电沉积后的废水,经过超滤膜系统、反渗透膜系统后产生的浓缩液回流到电沉积装置后的电沉积过程,回收的是本组合处理方法中膜系统产生的浓缩液中的金属锌。

[0019] 下面陈述各部件的工艺条件及功能:

[0020] 逆流漂洗通过清洗极板的次数控制逆流漂洗出水 Zn^{2+} 浓度在 3000mg/L 左右;

[0021] 调节池:用于蓄水,调节其水量和流速,稳定水流;调节水量和流速要根据具体实验的要求来确定,本实验中,调节后的水量为 5m^3 ,流速为 $1\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0022] 平板式电沉积装置的 Zn^{2+} 的最低浓度降低达到 800mg/L ;

[0023] 常用的平板式电沉积装置包括:如 CN1930325 公布的用于电化学工艺的电解槽, CN1995461 公布的隔膜法金属阳极电解槽。

[0024] 所说的三维电沉积处理含锌废水的条件为:电极材料选用石墨阳极/不锈钢阴极配对电极,槽电压和电解时间需根据废水中锌离子的浓度和水力停留时间确定,一般情况下槽电压为 $4.0\text{V}-8.0\text{V}$,电解时间为 $60\text{min}-90\text{min}$;三维电沉积,是在传统二维电解槽电极间装填粒状或其他碎屑状工作电极材料,并使装填粒状电极材料表面带电,成为新的一极(第三极),在工作电极材料表面能发生电化学反应;经三维电沉积装置处理后的 Zn^{2+} 的最低浓度低于 80mg/L ,锌离子的去除率达 90% 以上;

[0025] 常用的三维电沉积装置包括:如 CN101186361 公布的三维电极反应器及利用其处理氯苯废水的方法中的三维电极反应器, CN101514040 公布的一种三维电极反应器及其在难降解有机废水处理中的应用中的三维电极反应器。

[0026] 超滤膜系统是去除水中悬浮物、胶体等物质,水质达到反渗透进水要求(主要为 SDI (淤积指数) < 3.0 ,浊度小于 0.10),在超滤分离过程锌离子的平均去除效率为 60%~70%,加入 15mg/L 酒石酸钾钠 PST,锌离子的去除效率达到 99%;

[0027] 常用的超滤膜系统如美国密理博公司的 Millipore 超滤系统(labscale TFF 小型切向流超滤系统、Congent-M 超滤系统、Pellicon 超滤系统),GE 公司生产的 ZeeWeed® 1500 压力式超滤膜系统、SIEMENS 公司的 Memcor® CP 压力式超滤系统。

[0028] 所说的在反渗透分离过程中,使用的操作压力控制在 $0.7\sim 1.0\text{MPa}$,出水中 Zn^{2+} 浓度降低到 $0.1-0.5\text{mg/L}$,锌离子的平均去除效率为 90%,出水电导降低到 $50\mu\text{S}/\text{cm}$;废水工

作温度 25℃～35℃，反渗透膜工艺产水率为 60%～70%，平均截留率在 92%～95%，产水水质优于工业循环水水质标准，可回用于工业循环水系统或者水质要求高的用水点；

[0029] 常用的反渗透膜系统如东莞市益民水处理科技有限公司生产的 YMRO-0.25-500 反渗透水处理系统、北京开能立源环境工程技术有限公司生成的 2T/H 单级反渗透设备。

[0030] 上述处理后的废水，先进行超滤膜处理工艺，再进行反渗透膜分离，以保证反渗透的出水效果，并节约反渗透设备所需能源，充分浓缩废液中重金属，使浓缩液中的金属离子浓度得到较大提高，适用于电沉积回收重金属；

[0031] 两级膜分离工艺产生 30%～40% 的浓缩液，经过循环再进入调节池回用，回收金属锌，出水回用到逆流漂洗装置中的清水槽，而实现整个装置中重金属污染物基本可以实现完全回收和零排放。

[0032] 本发明与现有技术相比，具有如下的优点：

[0033] 第一，使用逆流漂洗装置对电解锌生产过程中使用的阴极板进行漂洗，随着生产方向移动的电极板越洗越干净，而清洗水中的污染物浓度则越来越高，用水量少，清洗效率高，并有利于废水的回用和重金属离子的回收。

[0034] 第二，利用电沉积先对锌离子含量较高的逆流漂洗出水进行金属锌的回收，然后废水经过膜的处理，可以充分浓缩废液中重金属，使浓缩液中的金属离子浓度得到较大提高，与电沉积技术结合，非常适用于电解回收重金属，易于实现废水的循环再利用。把电沉积技术和膜分离处理工艺结合起来，充分发挥电沉积和膜分离技术的优点，解决了以往电化学还原处理方式存在的问题。

[0035] 第三，重金属废水处理的废水净化回用和重金属回收同时完成，实现了生产和处理的良性循环。

[0036] 第四，针对不同浓度和组成的废水提出相应的处理工艺方式，为装置的合理设计和操作过程的优化提供理论指导。

[0037] 本发明该工艺处理后的废水全部回流到逆流漂洗装置中，补充逆流漂洗装置所需的水量，从废水产生到处理后废水回流，形成了一个水循环，运行成本低，整个工艺只有一个清水的排出回用出口，而重金属污染物基本可以实现完全回收和零排放。

[0038] 依据逆流漂洗、电沉积和膜分离技术的优点，可以达到最低的运行费用和最佳的分离效果，实现水的达标排放的同时，有效回收废水中重金属资源，在有效回收废水中重金属的同时，实现水的循环使用。

附图说明

[0039] 图 1 为本发明电解锌漂洗工艺废水“零排放”处理工艺方法流程图

具体实施方式

[0040] 下面列举 1 个实施例，结合附图，对本发明加以进一步说明，但本发明不只限于这个实施例。

[0041] 实施例 1

[0042] 本发明方法步骤采用逆流漂洗—平板式电沉积装置—三维电沉积装置—超滤膜系统—反渗透膜系统的工艺组合，具体工艺流程如下：

[0043] 第一步骤：逆流漂洗

[0044] 逆流清洗是由四个水槽串联组成，在最后一级槽（清水槽）内进水，从第一级槽（浓水槽）排水，水流方向和极板的清洗流程方向相反。电解锌生产中使用的阴极板进入逆流漂洗装置进行漂洗，先进入第一级逆流漂洗槽（浓水槽），最后进入最后一级槽（清水槽），完成漂洗过程，逆流漂洗出水 Zn^{2+} 浓度为 3000mg/L 左右；

[0045] 第二步骤：电沉积

[0046] 漂洗后的浓水进入调节池，调节其水量和流速，再进入平板式电沉积装置、三维电沉积装置，回收废水中金属锌，电沉积后废水中 Zn^{2+} 浓度为 100mg/L 左右；

[0047] 第三步骤：膜分离

[0048] 电沉积出来的废水，温度控制在 $20^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ ，进入超滤膜系统，加入 15mg/L 酒石酸钾钠 PST，去除水中的悬浮物、胶体等物质，锌离子的去除效率达到 99%，再进入反渗透膜系统，反渗透膜系统出水中 Zn^{2+} 浓度为 0.1-0.5mg/L，膜分离系统出水回流到逆流漂洗装置中，废水经过两级膜分离系统所得浓缩液，回流到电沉积之前的调节池，然后经过平板式电沉积装置、三维电沉积装置，回收膜浓缩液中的金属锌。

[0049] 而废水回用只有 1 个口，来自反渗透系统。重金属污染物基本可以实现完全回收和零排放，处理后的废水全部回流到逆流漂洗装置中，形成一个水循环。

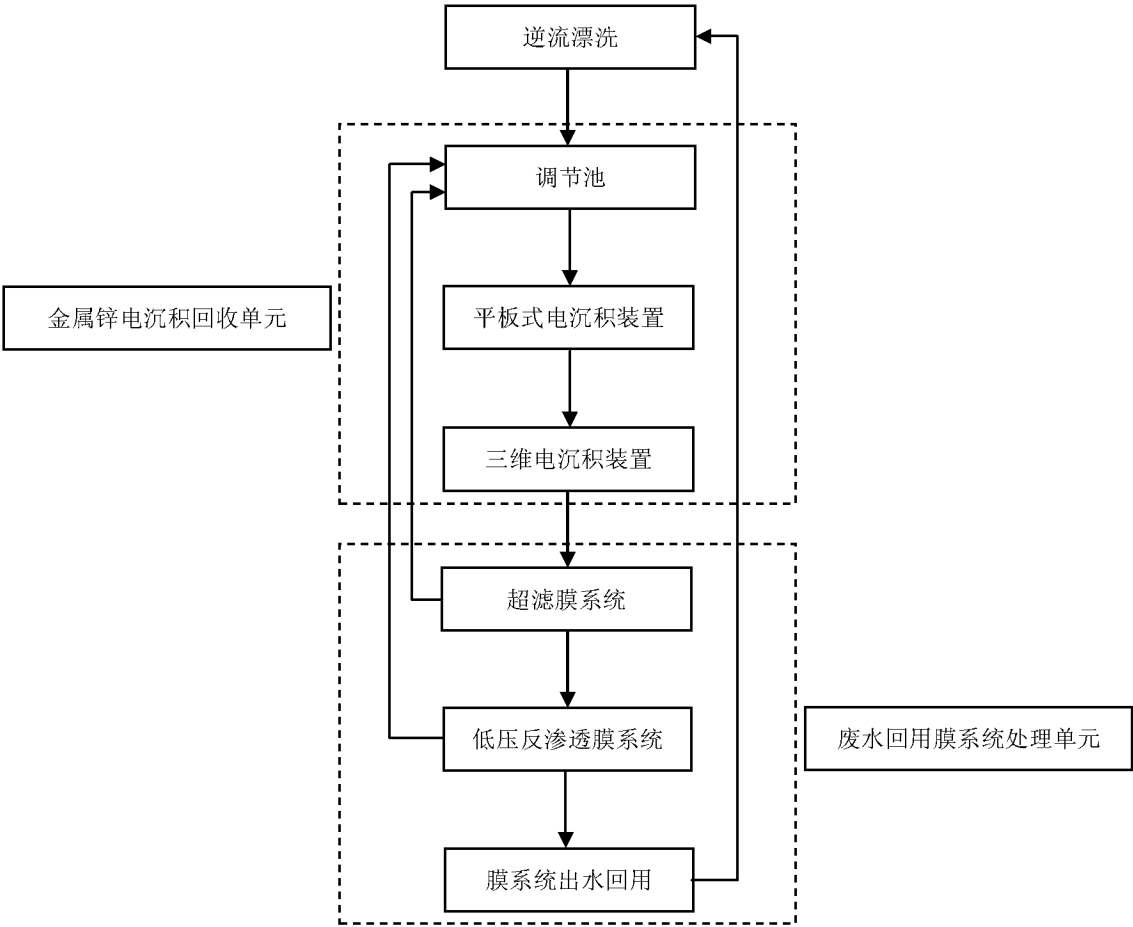


图 1