



(21) 申请号 201310157992.4

(22) 申请日 2013.05.02

(73) 专利权人 中国科学院生态环境研究中心
地址 100085 北京市海淀区双清路 18 号

(72) 发明人 曲久辉 杨中超 刘锐平 朱利军
胡承志 武利园

(74) 专利代理机构 北京鼎佳达知识产权代理事
务所(普通合伙) 11348
代理人 王伟锋

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

审查员 刘静宇

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高浓度含砷酸性废水处理方法及装置

(57) 摘要

本发明公开了一种高浓度含砷酸性废水处理方法及装置,属于重金属工业废水处理技术领域,所述废水处理采用两步硫化法除砷,原水经调配稳定后先经过装载有 FeS 的填料床,然后在充分搅拌条件下向原水中泵入 Na_2S 溶液,最后将固体沉降物与净水分离;所述废水处理装置由调配装置、硫化亚铁反应装置、硫化钠反应装置、板式膜固液分离装置组成;本发明处理方法及装置简单实用,操作方便,成本低,可根据废水含砷量及砷形态的不同,控制在 FeS 填料床的停留时间及 Na_2S 投加量,实现对不同含量含砷废水的处理,废水中砷含量可从 500-10000mg/L 降至 2-20mg/L,处理后砷的形态性质稳定,避免了二次污染,实现永久达标排放。

1. 一种高浓度含砷酸性废水处理方法,由以下步骤组成:

(1) 调配稳定:高浓度含砷酸性废水经管道泵入调配装置,如果废水酸度以硫酸浓度计小于 0.5mol/L ,加酸调节,酸度以硫酸浓度计为 $0.5\text{--}5\text{mol/L}$,充分混合、稳定 $20\text{--}40\text{min}$;如果废水酸度以硫酸浓度计大于 0.5mol/L ,直接混合、稳定 $20\text{--}40\text{min}$;

(2) 硫化亚铁处理:经调配装置处理后的废水泵入硫化亚铁反应装置,所述反应装置设置装载有硫化亚铁的填料床,废水自下而上充分与硫化亚铁接触,处理 $10\text{--}30\text{min}$,使废水中砷含量下降为 $20\text{--}1000\text{mg/L}$,酸度以硫酸浓度计下降为 $0.05\text{--}0.5\text{mol/L}$;

(3) 硫化钠处理:经填料床处理的废水进入硫化钠反应装置,边搅拌边泵入硫化钠溶液,使之与废水进行充分混合、反应 $10\text{--}40\text{min}$,使废水中砷含量进一步下降为 $2\text{--}20\text{mg/L}$;

(4) 固液分离:经硫化钠处理后的废水通过管道泵入板式膜固液分离装置,分离沉降 $10\text{--}20\text{min}$,板式膜上面抽真空加负压,真空度为 $-0.04\text{--}-0.02\text{MPa}$,使净水通过板式膜从上方净水出口处流出,同时,固体沉积物就沉降到板式膜固液分离装置的底部,经排泥口排出;

步骤(1)中所述高浓度含砷酸性废水砷含量为 $3000\text{--}10000\text{mg/L}$;

步骤(3)中所述硫化钠溶液的质量百分比浓度为 $10\%\text{--}20\%$;所述泵入硫化钠溶液中的硫化钠与废水中砷的摩尔比为 $1:1\text{--}4:1$ 。

2. 如权利要求1所述的一种高浓度含砷酸性废水处理方法,其特征在于,步骤(1)中调节酸度的酸为硫酸、盐酸或其它无机酸中的任意一种。

一种高浓度含砷酸性废水处理方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用硫化物及铁盐等对不同水质条件下的高浓度含砷酸性废水进行处理的方法及装置。属于重金属工业废水处理技术领域，

背景技术

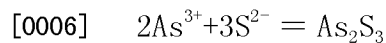
[0002] 砷是一种毒性极强的致癌性物质，在自然界中，砷大多存在于各种金属矿物中。因此，常常在矿山的冶炼、化工等行业的生产过程中产生高浓度的含砷废水，尤其在硫铁矿制酸生产时，产生的含砷废水具有酸性强、砷含量高及水质复杂等特点，很难高效稳定地处理且容易产生二次污染。

[0003] 目前，治理此类含砷废水，工业中多采用石灰中和沉淀法。应用该方法，首先，向废水中添加大量的石灰提高废水的 pH 值；然后加入铁盐，使得废水中的砷与添加的铁、钙等生成难溶性的砷酸铁（亚砷酸铁）、砷酸钙（亚砷酸钙）等沉淀，从而有效降低水中的砷含量；最后，通过调节池调节废水的 pH，使废水的 pH 调节到适宜排放或下一步处理的范围内。处理此类废水，这种方法是国内使用最为普遍的。但是，此方法也存在诸多问题，如添加石灰产生的渣量大、处理后的废水硬度过高、处理效果不稳定且存在二次污染。

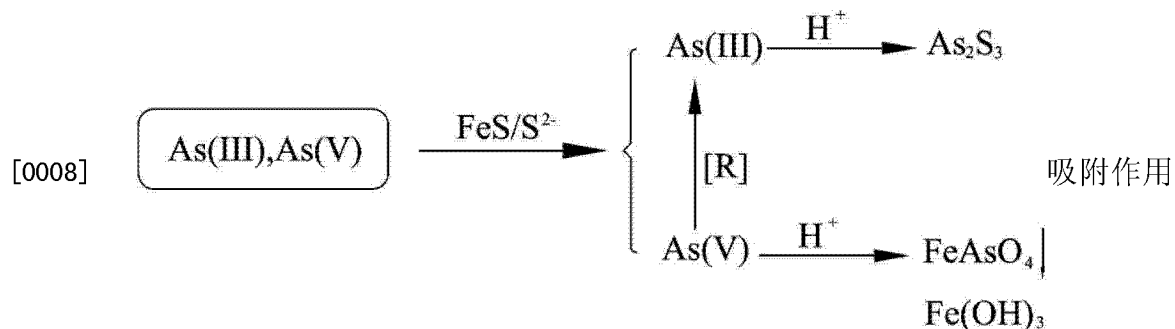
[0004] 目前，硫化法处理含砷废水多使用硫化钠，该方法可有效减少废渣的产生，且不会带来硬度过高的问题，但由于其成本较高，多见于实验室研究很少应用于工业废水的处理。

发明内容

[0005] 本发明所解决的技术问题是针对高浓度含砷废水中的砷，尤其是制酸工程中的强酸性高浓度含砷废水，采用两步硫化法除砷，原水先经过装载有 FeS 的填料床，然后在充分搅拌条件下向原水中泵入 Na₂S 进一步反应，采用该方法及装置，砷去除率高、去除效果稳定、不产生二次污染并可实现砷的资源化再生。具体作用原理是利用硫化亚铁 (FeS) 在酸性环境下的还原作用及与砷发生共沉淀的性质，对废水中的高浓度砷进行初步去除。其中，砷去除的主要反应方式可以用以下形式表示：



[0007] 涉及的反应过程可概括如下：



[0009] 和 FeS 一样，Na₂S 中的 S²⁻ 与废水中的砷发生还原及沉淀反应，因为 Na₂S 本身有比 FeS 更好的水解性能，可更有效地去除水体中的砷，且对水体的酸度要求也较低，故在废水

经过 Na_2S 处理后可进一步降低废水中的砷含量。

[0010] 从上述反应可以看出,硫化法去除废水中的砷时,由于 As(V) 去除时存在还原反应,且该反应过程中有硫化物的消耗,因此,硫化物处理含砷废水对 As(III) 的去除效果要好于 As(V)。

[0011] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0012] 一种高浓度含砷酸性废水处理办法,包括如下步骤:

[0013] (1) 调配稳定:高浓度含砷酸性废水经管道泵入调配装置,如果废水酸度以硫酸浓度计小于 0.5mol/L ,加酸调节,酸度以硫酸浓度计为 $0.5\text{--}5\text{mol/L}$,充分混合、稳定 $20\text{--}40\text{min}$;如果废水酸度以硫酸浓度计大于 0.5mol/L ,直接混合、稳定 $20\text{--}40\text{min}$ 。

[0014] 所述用于调节酸度的酸为硫酸、盐酸或其它无机酸中的任意一种;

[0015] 所述废水砷含量为 $500\text{--}10000\text{mg/L}$;

[0016] (2) 硫化亚铁处理:经调配装置处理后的废水泵入硫化亚铁反应装置,所述反应装置设置装载有硫化亚铁的填料床,废水自下而上充分与硫化亚铁接触,处理 $10\text{--}30\text{min}$,使废水中砷含量下降为 $20\text{--}1000\text{mg/L}$,酸度以硫酸计下降为 $0.05\text{--}0.5\text{mol/L}$ 。

[0017] (3) 硫化钠处理:经硫化亚铁填料床处理的废水进入硫化钠反应装置,边搅拌边泵入硫化钠 (Na_2S) 溶液,使之与废水进行充分混合、反应 $10\text{--}40\text{min}$,使废水中砷含量进一步下降为 $2\text{--}20\text{mg/L}$ 。

[0018] 所述硫化钠溶液的质量百分比浓度为 $10\%\text{--}20\%$;

[0019] 所述泵入硫化钠溶液中的硫化钠与废水中砷的摩尔比为 $1:1\text{--}4:1$ 。

[0020] (4) 固液分离:经硫化钠处理后的废水通过管道泵入板式膜固液分离装置,分离沉降 $10\text{--}20\text{min}$,板式膜上面抽真空加负压,真空度为 $-0.04\text{--}0.02\text{MPa}$,可使净水通过板式膜从上方净水出口处流出,同时,固体沉积物就沉降到装置的底部,经排泥口排出。

[0021] 一种高浓度含砷酸性废水处理装置由调配装置、硫化亚铁反应装置、硫化钠反应装置、板式膜固液分离装置组成并通过管道连接,所述管道上设置管道泵和阀门;

[0022] 所述调配装置设置废水进口和废水出口;

[0023] 所述硫化亚铁反应装置设置废水进口、废水出口和填料床,所述填料床装载有硫化亚铁;

[0024] 所述硫化钠反应装置设置废水进口、废水出口、搅拌器和暂存箱、硫化钠溶液进口,所述暂存箱与硫化钠反应装置通过管道连接,所述管道上设置管道泵,所述暂存箱内装有硫化钠溶液;

[0025] 所述板式膜固液分离装置设置废水进口、净水出口、排泥口、板式膜和真空泵;通过真空泵在板式膜上抽真空可实现反应固体沉降物与净水分离。

[0026] 有益效果:

[0027] 1、能根据废水含砷量及砷形态的不同,控制在 FeS 填料床的停留时间及 Na_2S 投加量,实现对不同水质含砷废水的处理,废水中的砷含量可从 $500\text{--}10000\text{mg/L}$ 降至 $2\text{--}20\text{mg/L}$,具有比较好的适应性。

[0028] 2、和传统硫化物(主要应用 Na_2S) 除砷方法相比,本发明中 FeS 的引入使得 Na_2S 的使用量大量减少,有效地降低了成本;且该方法无需复杂的再生过程及昂贵的再生设备,运行成本也较低。

[0029] 3、通过硫化物沉淀的方法除砷，处理后砷的形态性质稳定，且沉淀物中砷含量较高，可有效实现对砷的资源化。

[0030] 4、处理工艺及装置简单，操作方便。

附图说明

[0031] 图 1 是本发明处理装置的结构示意图。

[0032] 图中 1- 调配装置 11- 废水进口 12- 废水出口 ;2- 硫化亚铁反应装置 21- 废水进口 22- 废水出口 23- 填料床 ;3- 硫化钠反应装置 31- 废水进口 32- 废水出口 33- 搅拌器 34- 暂存箱 35- 硫化钠溶液进口 ;4- 板式膜固液分离装置 41- 废水进口 42- 排泥口 43- 净水出口 44- 真空泵 45- 板式膜 ;5- 管道泵 ;6- 阀门。

具体实施方式

[0033] 实施例 1 :

[0034] 一种高浓度含砷酸性废水处理方法，包括如下步骤：

[0035] (1) 调配稳定：原水砷含量为 5000mg/L，且水中的砷形态以三价砷为主，废水酸度以硫酸浓度计为 2mol/L，无需调节酸度，直接经管道泵入调配装置，充分混合、稳定 20min。

[0036] (2) 硫化亚铁处理：经调配装置处理后的废水泵入硫化亚铁反应装置，废水自下而上充分与填料床中的硫化亚铁接触，处理 10min，使废水中砷含量下降为 450mg/L，酸度以硫酸浓度计下降为 0.1mol/L。

[0037] (3) 硫化钠处理：经填料床处理的废水进入硫化钠反应装置，边搅拌边泵入质量百分比浓度为 15% 的硫化钠 (Na_2S) 溶液，使之与废水进行充分混合、反应 10min，使废水中砷含量进一步下降为 10mg/L。

[0038] 所述泵入硫化钠溶液中的硫化钠与废水中砷的摩尔比为 1 : 1。

[0039] (4) 固液分离：经硫化钠处理后的废水通过管道泵入板式膜固液分离装置，分离沉降 10min，板式膜上面抽真空加负压，真空度为 -0.02MPa，可使净水通过板式膜从上方净水出口处流出；同时，固体沉积物就沉降到装置的底部，经排泥口排出。

[0040] 实施例 2 :

[0041] 一种高浓度含砷酸性废水处理方法，包括如下步骤：

[0042] (1) 调配稳定：原水砷含量为 3000mg/L，且水中的砷形态以五价砷为主，废水酸度以硫酸浓度计为 1mol/L，无需调节酸度，直接经管道泵入调配装置，充分混合、稳定 20min。

[0043] (2) 硫化亚铁处理：经调配装置处理后的废水泵入硫化亚铁反应装置，废水自下而上充分与填料床中的硫化亚铁接触，处理 20min，使废水中砷含量下降为 500mg/L，酸度以硫酸浓度计下降为 0.05mol/L。

[0044] (3) 硫化钠处理：经填料床处理的废水进入硫化钠反应装置，边搅拌边泵入质量百分比浓度为 15% 的硫化钠 (Na_2S) 溶液，使之与废水进行充分混合、反应 10min，使废水中砷含量进一步下降为 10mg/L。

[0045] 所述泵入硫化钠溶液中的硫化钠与废水中砷的摩尔比为 1 : 1。

[0046] (4) 固液分离：经硫化钠处理后的废水通过管道泵入板式膜固液分离装置，分离沉降 10min，板式膜上面抽真空加负压，真空度为 -0.02MPa，可使净水通过板式膜从上方净

水出口处流出；同时，固体沉积物就沉降到装置的底部，经排泥口排出。

[0047] 实施例 3：

[0048] 本实施例中，原水砷含量为 3000mg/L 且水中的砷形态以三价砷为主，废水酸度以硫酸浓度计为 0.5mol/L。

[0049] 此实施例中，废水的酸度进一步降低，但废水中砷的形态为三价砷，可采取与实施例 2 中相同的处理方式对此废水进行处理，去除效果也可以稳定在剩余砷浓度在 10mg/L。

[0050] 实施例 4：

[0051] 一种高浓度含砷酸性废水处理方法，包括如下步骤：

[0052] (1) 调配稳定：原水砷含量为 3000mg/L，且水中的砷形态以五价砷为主，废水酸度以硫酸浓度计为 0.5mol/L，无需调节酸度，直接经管道泵入调配装置，充分混合、稳定 20min。

[0053] (2) 硫化亚铁处理：经调配装置处理后的废水泵入硫化亚铁反应装置，废水自下而上充分与填料床中的硫化亚铁接触，处理 30min，使废水中砷含量下降为 400mg/L，酸度以硫酸浓度计下降为 0.05mol/L。

[0054] (3) 硫化钠处理：经填料床处理的废水进入硫化钠反应装置，边搅拌边泵入质量百分比浓度为 15% 的硫化钠 (Na_2S) 溶液，使之与废水进行充分混合、反应 10min，使废水中砷含量进一步下降为 10mg/L。

[0055] 所述泵入硫化钠溶液中的硫化钠与废水中砷的摩尔比为 1.8 : 1。

[0056] (4) 固液分离：经硫化钠处理后的废水通过管道泵入板式膜固液分离装置，分离沉降 20min，板式膜上面抽真空加负压，真空度为 -0.03MPa，可使净水通过板式膜从上方净水出口处流出；同时，固体沉积物就沉降到装置的底部，经排泥口排出。

[0057] 实施例 5：

[0058] 一种高浓度含砷酸性废水处理方法，包括如下步骤：

[0059] (1) 调配稳定：原水砷含量为 3000mg/L，且水中的砷形态以三价砷为主，废水酸度以硫酸浓度计小于 0.5mol/L，加盐酸调节酸度至以硫酸计为 0.5mol/L，充分混合、稳定 40min。

[0060] (2) 硫化亚铁处理：经调配装置处理后的废水泵入硫化亚铁反应装置，废水自下而上充分与填料床中的硫化亚铁接触，处理 30min，使废水中砷含量下降为 450mg/L，酸度以硫酸浓度计下降为 0.05mol/L。

[0061] (3) 硫化钠处理：经填料床处理的废水进入硫化钠反应装置，边搅拌边泵入质量百分比浓度为 15% 的硫化钠 (Na_2S) 溶液，使之与废水进行充分混合、反应 40min，使废水中砷含量进一步下降为 10mg/L。

[0062] 所述泵入硫化钠溶液中的硫化钠与废水中砷的摩尔比为 2 : 1。

[0063] (4) 固液分离：经硫化钠处理后的废水通过管道泵入板式膜固液分离装置，分离沉降 20min，板式膜上面抽真空加负压，真空度为 -0.03MPa，可使净水通过板式膜从上方净水出口处流出；同时，固体沉积物就沉降到装置的底部，经排泥口排出。

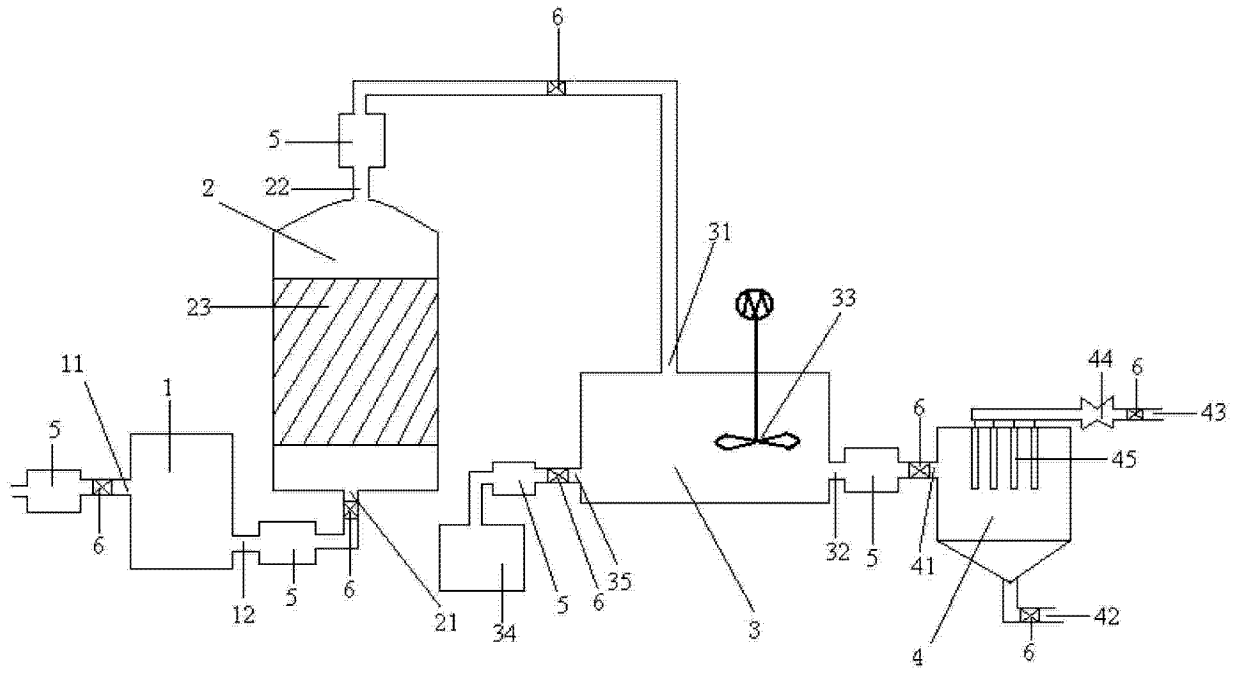


图 1