



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109650601 A

(43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201910101506.4

C02F 103/16(2006.01)

(22)申请日 2019.01.31

(71)申请人 湖北金润德环保技术有限公司

地址 430074 湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道999号海外人才大楼A座18楼213室

申请人 中南民族大学

(72)发明人 杜颖 杜冬云 董金兵 陈松  
解佑贤

(74)专利代理机构 武汉宇晨专利事务所 42001

代理人 余晓雪 王敏锋

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C02F 101/10(2006.01)

C02F 101/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种铜冶炼硫酸污酸废水零排放处理方法

(57)摘要

本发明属于工业污水处理技术领域,具体公开了一种铜冶炼硫酸污酸废水零排放处理方法,它包括以下几个步骤:1、除钙:在硫酸污酸废水处理工艺中间段“加入石灰反应后的滤液”取水,通过射流器将CO<sub>2</sub>和废水进行混合调节pH至9.0~9.5,得到碳酸钙浓浆和滤液A。2、除砷氟:向滤液A加入铝盐,得到铝盐砷渣和滤液B。3、纳滤分盐浓缩:对滤液B进行纳滤分盐,得到硫酸钠浓水和氯化钠透析水。4、反渗透浓缩:对氯化钠透析水进行反渗透浓缩,得到氯化钠浓水和透析水,透析水可以作为循环冷却水补水。5、浓水除砷回用:对硫酸钠和氯化钠浓水进行除砷后回用。本发明方法将硫酸污酸废水进行零排放处理,其投资和处理成本低、避免了浓水的增发结晶。

1. 一种铜冶炼硫酸污酸废水零排放处理方法,包括如下步骤:

1) 除钙阶段:取硫酸污酸废水处理工艺中间段加入石灰反应后的滤液,通过射流器将二氧化碳气体和滤液进行混合,反应后测得pH为9.0~9.5,再进行沉淀、砂滤,得到碳酸钙浓浆和滤液A,滤液A中钙离子浓度在1~5mg/L;

2) 除砷氟阶段:向步骤1) 所得滤液A中加入硫酸铝溶液或氯化铝溶液,进行除砷氟反应,然后进行两级加酸调节pH,两级调节的pH值分别为7.0~8.0和6.0~7.0,反应至稳定后进行沉淀、砂滤,得到铝盐砷渣和滤液B;

3) 纳滤分盐浓缩阶段:滤液B经过芯式过滤器后,依次进行两段纳滤分盐,两段纳滤后的透析水混合后作为反渗透的膜进水,第一段纳滤后的浓水经过硫酸调节pH值为5.0~6.0,再加入5~10mg/L水解聚马来酸酐后作为第二段纳滤的进水,第二段纳滤所得浓水为硫酸钠浓水;

所述两段纳滤压力依次为2.1-2.6MPa以及3.6-4.2MPa;

4) 反渗透浓缩阶段:对步骤3) 纳滤分盐后的透析水依次进行三段反渗透,第一段反渗透的浓水作为第二段反渗透的进水,第二段反渗透浓水作为第三段反渗透的进水,第三段反渗透的透析水作为第一段反渗透的进水,第三段反渗透的浓水为氯化钠浓水,前两段反渗透的透析水混合后作为循环冷却水补水;

所述三段反渗透的压力依次为2.1-2.5MPa、3.6-4.1MPa以及6.9-8.0MPa;

5) 浓水除砷回用:分别对步骤3) 和步骤4) 产生的硫酸钠浓水、氯化钠浓水,采用铁盐进行间歇序列式除砷,除砷后分别进入各个回用点回用;

硫酸钠浓水除砷采用的药剂为硫酸铁和液碱,反应pH在8.0~9.0,铁砷摩尔比在10~13;

氯化钠浓水除砷采用的药剂为氯化铁和液碱,反应pH在8.0~9.0,铁砷摩尔比在10~13;

所述间歇序列式除砷的反应步骤依次为进水、测砷、加入铁盐药剂、加入液碱调节pH、沉淀过滤;

步骤2) 的铝盐砷渣和步骤5) 浓水除砷产生的铁盐砷渣做固化处理后再进行安全填埋。

2. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于:所述加入石灰反应后的滤液的pH值大于12,钙离子含量在600~800mg/L,砷元素含量在1~20mg/L,氟元素含量在10~80mg/L, TDS在10~20g/L。

3. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于:所述碳酸钙浓浆用作前端硫酸污酸废水处理药剂。

4. 根据权利要求2或3所述的处理方法,其特征在于:所述第一段纳滤浓缩倍数为4.5-5.5倍,第二段纳滤浓缩倍数为1.5-2.5倍。

5. 根据权利要求2或3所述的处理方法,其特征在于:所述第一段反渗透浓缩倍数为3.5-4.5倍,第二段反渗透浓缩倍数为2.5-3.5倍,第三段反渗透的浓缩倍数为2.5-3.5倍。

6. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于:所述步骤2) 中所加入铝的物质的量  $MA1^{3+}$ ,它与滤液A中氟的物质的量  $MF^-$  之间的关系是  $MA1^{3+} = MF^-$ 。

7. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于:所述硫酸钠浓水除砷后回用至精矿仓增湿。

8. 根据权利要求1所述的处理方法,其特征在于:所述氯化钠浓水除砷后回用至稀贵金属提纯。

## 一种铜冶炼硫酸污酸废水零排放处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于工业污水处理技术领域,尤其涉及一种铜冶炼硫酸污酸废水零排放处理方法。

### 背景技术

[0002] 我国是严重缺水国家,人均水资源占有率不足世界的三分之一水平,水资源短缺已经成为制约我国经济发展的重要原因。这种环境背景下,提高水资源利用率已成为人心所向,大趋势目标。近几年国内企业也积极探索零排放技术,低能耗、维护简单、高使用年限已成为企业不断追求的目标。目前国家制定相关的鼓励引导政策,确定试点,推广优秀技术,为工业废水零排放提供保障。工业废水零排放技术的推广力度不断加大。

[0003] 铜冶炼行业属于典型的三高行业(高污染、高能耗、高耗水),其零排放的需求也越来越大。其中硫酸污酸废水广泛地存在于有色行业,它是有色行业处理难度最大的一股废水。目前大多数铜冶炼企业采用污酸废水除砷技术,是石灰-铁盐法。虽然经过处理后其废水可以达标排放,但是其外排的废水因具有高硬度和盐分、含砷氟(低于国家外排水标准)的特点,导致它极难回用。随着水资源的紧缺,用水成本的上涨,国家和企业对环保的重视,这部分水的减排,甚至零排显得尤为重要。

[0004] 市面上零排放的处理技术均是采用浓水蒸发结晶,但蒸发结晶所需的投资费用和处理成本都非常昂贵,企业难以接受。因此,如何低成本、高效地实现这一股废水的零排放是十分有意义的。

### 发明内容

[0005] 为了解决背景技术中存在的上述技术问题,本发明提供了一种将硫酸污酸废水进行零排放处理、投资和成本低、分盐率好、产水率高以及可有效避免浓水增发结晶的铜冶炼硫酸污酸废水零排放处理方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种铜冶炼硫酸污酸废水零排放处理方法,包括如下步骤:

[0008] 1) 除钙阶段:取现有的硫酸污酸废水处理工艺中间段加入石灰反应后的滤液,通过射流器将二氧化碳气体和滤液进行混合,反应时间1h后测得pH为9.0~9.5,再进行沉淀、砂滤,得到碳酸钙浓浆和滤液A,滤液A中钙离子浓度在1~5mg/L;

[0009] 其中,所述加入石灰反应后的滤液是指只加了石灰药剂反应后的滤液;

[0010] 所述加入石灰反应后的滤液的pH值大于12,钙离子含量在600~800mg/L,砷元素含量在1~20mg/L,氟元素含量在10~80mg/L,TDS在10~20g/L;

[0011] 二氧化碳气体来自于液态二氧化碳的气化;射流器为一备一用,当二氧化碳气体分压大于或等于0.1MPa时,代表射流器存在堵塞情况,需要对射流器进行酸洗;二氧化碳的利用率在90%以上;

[0012] 所述碳酸钙浓浆可以用作前端硫酸污酸废水处理药剂;

[0013] 2) 除砷氟阶段:向步骤1) 所得滤液A中加入硫酸铝溶液或氯化铝溶液,进行除砷氟反应,然后进行两级加酸调节pH(两级指分两次加酸),两级调节的pH值分别为7.0~8.0和6.0~7.0。反应至稳定后进行沉淀、砂滤,得到铝盐砷渣和滤液B;

[0014] 硫酸铝或氯化铝溶液均为10wt%水溶液;

[0015] 所加入铝的物质的量 $MA1^{3+}$ ,它与滤液A中氟的物质的量 $MF^{-}$ 之间的关系是 $MA1^{3+} = MF^{-}$ ;

[0016] 两级加酸调节pH时所用的酸是质量分数为40~60%的硫酸,优选为50%;

[0017] 步骤2) 中砷的去除率大于50%,氟的去除率不低于80%。步骤2) 所得滤液B中氟含量在1~10mg/L,砷含量在1~10mg/L,TDS在8~17g/L;步骤2) 铝盐砷渣中砷的含量在1~4%之间,砷的浸出浓度小于1mg/L;

[0018] 3) 纳滤分盐浓缩阶段:滤液B经过芯式过滤器(以下实施例1-3中所用的型号为CFH7-10)后,依次进行两段纳滤分盐(压力分别为2.1-2.6MPa以及3.6-4.2MPa),两段纳滤后的透析水混合后作为反渗透的膜进水。第一段纳滤后的浓水经过50wt%硫酸调节pH值为5.0~6.0后,再加入水解聚马来酸酐(水解聚马来酸酐的加药剂量是5~10mg/L,即每升水中加入5~10mg水解聚马来酸酐)作为第二段纳滤的进水,第二段纳滤所得浓水为硫酸钠浓水。两段纳滤后,综合产水率在90%左右,硫酸根的脱盐率在96%以上,氯根的透过率在96%以上;

[0019] 所述第一段纳滤浓缩倍数为4.5-5.5倍,第二段纳滤浓缩倍数为1.5-2.5倍;

[0020] 4) 反渗透浓缩阶段:对步骤3) 纳滤分盐后的透析水依次进行三段反渗透(压力分别为2.1-2.5MPa、3.6-4.1MPa以及6.9-8.0MPa),第一段反渗透的浓水作为第二段反渗透的进水,第二段反渗透浓水作为第三段反渗透的进水。第三段反渗透的透析水作为第一段反渗透的进水,第三段反渗透的浓水为氯化钠浓水。前两段反渗透的透析水混合后作为循环冷却水补水。三段反渗透浓缩后,综合产水率在95%以上,脱盐率在97%以上;步骤4) 前两段反渗透透析水混合后满足《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T50050-017) 中循环冷却水补水标准;

[0021] 所述第一段反渗透浓缩倍数为3.5-4.5倍,第二段反渗透浓缩倍数为2.5-3.5倍,第三段反渗透的浓缩倍数为2.5-3.5倍;5) 浓水除砷回用:分别对步骤3) 和步骤4) 产生的硫酸钠浓水、氯化钠浓水,采用铁盐进行间歇序列式除砷,除砷后分别进入各个回用点回用;

[0022] 硫酸钠浓水除砷采用的药剂为硫酸铁和液碱,反应pH在8.0~9.0,铁砷摩尔比在10~13;

[0023] 氯化钠浓水除砷采用的药剂为氯化铁和液碱,反应pH在8.0~9.0,铁砷摩尔比在10~13;

[0024] 除砷后的硫酸钠浓水和氯化钠浓水TDS均在90g/L左右;

[0025] 所述间歇序列式除砷的反应步骤依次为进水、测砷、加入铁盐药剂、加入液碱调节pH、沉淀过滤;2-3个反应池依次交替进行。

[0026] 所述硫酸钠浓水除砷后回用至精矿仓增湿;

[0027] 所述氯化钠浓水除砷后回用至稀贵金属提纯;

[0028] 步骤5) 中两浓水除砷后滤液中砷的含量均小于0.5mg/L;步骤5) 中两浓水除砷过滤后铁盐砷渣中砷的含量在1~3%、且砷的浸出浓度小于1mg/L;

[0029] 步骤2)的铝盐砷渣和步骤5)浓水除砷产生的铁盐砷渣均需要做固化处理后再进行安全填埋。

[0030] 与现有技术相比,本发明的硫酸污酸废水零排放的处理方法具有如下优点:

[0031] 1、在硫酸污酸废水中间段取水,降低原有处理成本:

[0032] 硫酸污酸传统的处理方法是先用石灰将砷去除至20mg/L以下,再用铁盐对残留的砷进行去除,使砷的浓度降低至0.5mg/L以下。这部分铁盐的药剂费用占原有药剂运行费用1/3。通过本方法在“加入石灰反应后的滤液”取水,省去了铁盐的加入,降低除砷工艺1/3的处理费用,为硫酸污酸废水零排放提供较好的经济条件。同时现有技术中大量的铁盐药剂的加入,会增加废水中盐分,从而降低了膜的产水率。

[0033] 2、二氧化碳除钙处理成本低、处理效果好:本发明中,通过射流器将二氧化碳和废水进行混合,能够大幅提升二氧化碳的利用率,与碳酸钠除硬度相比,其处理成本为后者的1/4。同时二氧化碳不仅能够去除废水中的钙离子(钙离子去除率在99%以上),还能降低废水的pH值,减少第二步除砷氟中稀硫酸的加入,降低系统额外盐分的加入。

[0034] 3、产水率高、系统稳定、处理成本低:本发明方法的产水率高达85%以上,其主要原因如下:①通过二氧化碳除钙和铝盐除砷氟,不仅没有增加废水的盐分,反而降低废水10~20%盐分,为增加膜的产水率提供较好前提条件;②二氧化碳除硬度最低可将废水钙离子浓度降低至1mg/L,为废水的高倍浓缩提供坚实基础;③采用纳滤两段分盐浓缩和反渗透三段浓缩能够最大限度地降低处理费用和提高产水率。通过纳滤分盐和反渗透浓缩后,得到了硫酸钠浓水和氯化钠浓水,其浓水水量仅为原处理水量的15%左右,采用间歇式序列除砷能够增加系统除砷的稳定性。两股浓水的资源化利用,避免了蒸发结晶高额的投资和运行费用,也避免了结晶盐的存储和处置。与传统零排放工艺相比,本发明方法的处理废水额外支出费用仅为前者的60%。

## 附图说明

[0035] 图1为本发明的一种铜冶炼硫酸污酸废水零排放处理方法的基本流程示意图。

## 具体实施方式

[0036] 下面以具体实施方式为例,对本发明所提供的技术方案进行详细说明:

[0037] 参见图1,本发明提供了一种铜冶炼硫酸污酸废水零排放处理方法(实施例1-3均按照以下方法步骤所记载的实施),该方法包括如下步骤:

[0038] 1)除钙阶段:取原有的硫酸污酸废水处理工艺中间段加入石灰反应后的滤液,通过射流器将二氧化碳气体和滤液进行混合,反应时间1h后测得pH为9.0~9.5,再进行沉淀、砂滤,得到碳酸钙浓浆和滤液A,滤液A中钙离子浓度在1~5mg/L;

[0039] 其中,所述加入石灰反应后的滤液是指只加了石灰药剂反应后的滤液;

[0040] 所述加入石灰反应后的滤液的pH值大于12,钙离子含量在600~800mg/L,砷元素含量在1~20mg/L,氟元素含量在10~80mg/L,TDS在10~20g/L;

[0041] 二氧化碳气体来自于液态二氧化碳的气化;射流器为一备一用,当二氧化碳气体分压大于或等于0.1MPa时,代表射流器存在堵塞情况,需要对射流器进行酸洗;二氧化碳的利用率在90%以上;

- [0042] 所述碳酸钙浓浆可以用作前端硫酸污酸废水处理药剂；
- [0043] 2) 除砷氟阶段：向步骤1) 所得滤液A中加入硫酸铝溶液或氯化铝溶液，进行除砷氟反应，然后进行两级加酸调节pH(两级指分两次加酸)，两级调节的pH值分别为7.0~8.0和6.0~7.0。反应至稳定后进行沉淀、砂滤，得到铝盐砷渣和滤液B；
- [0044] 硫酸铝或氯化铝溶液均为10wt%水溶液；
- [0045] 所加入铝的物质的量 $MA1^{3+}$ ，它与滤液A中氟的物质的量 $MF^-$ 之间的关系是 $MA1^{3+} = MF^-$ ；
- [0046] 两级加酸调节pH时所用的酸是质量分数为50%的硫酸；
- [0047] 步骤2) 中砷的去除率大于50%，氟的去除率不低于80%。步骤2) 所得滤液B中氟含量在1~10mg/L，砷含量在1~10mg/L，TDS在8~17g/L；步骤2) 铝盐砷渣中砷的含量在1~4%之间，砷的浸出浓度小于1mg/L；
- [0048] 3) 纳滤分盐浓缩阶段：滤液B经过芯式过滤器(以下实施例1-3中所用的型号为CFH7-10)后，依次进行两段纳滤分盐(压力分别为2.1-2.6MPa以及3.6-4.2MPa)，两段纳滤后的透析水混合后作为反渗透的膜进水。第一段纳滤后的浓水经过50wt%硫酸调节pH值为5.0~6.0后，再加入水解聚马来酸酐(水解聚马来酸酐的加药剂量是5~10mg/L，即每升水中加入5~10mg水解聚马来酸酐，水解聚马来酸酐的相对分子量为400-800)作为第二段纳滤的进水，第二段纳滤所得浓水为硫酸钠浓水。两段纳滤后，综合产水率在90%左右，硫酸根的脱盐率在96%以上，氯根的透过率在96%以上；
- [0049] 所述第一段纳滤浓缩倍数为4.5-5.5倍，第二段纳滤浓缩倍数为1.5-2.5倍；
- [0050] 4) 反渗透浓缩阶段：对步骤3) 纳滤分盐后的透析水依次进行三段反渗透(压力分别为2.1-2.5MPa、3.6-4.1MPa以及6.9-8.0MPa)，第一段反渗透的浓水作为第二段反渗透的进水，第二段反渗透浓水作为第三段反渗透的进水。第三级反渗透的透析水作为第一段反渗透的进水，第三段反渗透的浓水为氯化钠浓水。前两段反渗透的透析水混合后作为循环冷却水补水。三段反渗透浓缩后，综合产水率在95%以上，脱盐率在97%以上；步骤4) 前两段反渗透透析水混合后满足《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T50050-017) 中循环冷却水补水标准；
- [0051] 所述第一段反渗透浓缩倍数为3.5-4.5倍，第二段反渗透浓缩倍数为2.5-3.5倍，第三段反渗透的浓缩倍数为2.5-3.5倍；5) 浓水除砷回用：分别对步骤3) 和步骤4) 产生的硫酸钠浓水、氯化钠浓水，采用铁盐进行间歇序列式除砷，除砷后分别进入各个回用点回用；
- [0052] 硫酸钠浓水除砷采用的药剂为硫酸铁和液碱，反应pH在8.0~9.0，铁砷摩尔比在10~13；
- [0053] 氯化钠浓水除砷采用的药剂为氯化铁和液碱，反应pH在8.0~9.0，铁砷摩尔比在10~13；
- [0054] 除砷后的硫酸钠浓水和氯化钠浓水TDS均在90g/L左右；
- [0055] 所述间歇序列式除砷的反应步骤依次为进水、测砷、加入铁盐药剂、加入液碱调节pH、沉淀过滤；2-3个反应池依次交替进行。
- [0056] 所述硫酸钠浓水除砷后回用至精矿仓增湿；
- [0057] 所述氯化钠浓水除砷后回用至稀贵金属提纯；
- [0058] 步骤5) 中两浓水除砷后滤液中砷的含量均小于0.5mg/L；步骤5) 中两浓水除砷过

滤后铁盐砷渣中砷的含量在1~3%、且砷的浸出浓度小于1mg/L;

[0059] 步骤2)的铝盐砷渣和步骤5)浓水除砷产生的铁盐砷渣均需要做固化处理后再进行安全填埋。

[0060] 下面以三个具体的实施例来说明以上具体实施方式的实施情况和技术效果。

[0061] 以下实施例中所用液碱质量分数为30%，纳滤膜和反渗透膜均为芳香族聚酰胺膜。

[0062] 实施例1

[0063] 本实施例以湖北某铜冶炼厂硫酸车间排出的硫酸污酸废水原有的硫酸污酸废水处理工艺中间段“加入石灰反应后的滤液”为处理对象，其pH值为12.5，钙离子浓度为680mg/L，砷含量为15mg/L，氟含量为20mg/L，TDS为16g/L。

[0064] 一种本实施例所述硫酸污酸废水零排放处理方法，其步骤如下：

[0065] 1) 除钙阶段：取加入石灰反应后的滤液0.5m<sup>3</sup>，二氧化碳气体流量为215L(1atm下)，反应1h后pH值为9.1，再进行沉淀、砂滤，得到滤液A；

[0066] 砂滤后的滤液中钙离子浓度为2mg/L，砷含量为15mg/L，氟含量为20mg/L，TDS为14g/L；

[0067] 2) 除砷氟阶段：往滤液A中加入0.9L硫酸铝溶液(10wt%)，在经过两级调节pH值后(pH分别为7.1和6.2)，进行沉淀、砂滤，得到滤液B和铝盐砷渣；滤液B中钙离子浓度为2mg/L，砷含量为5mg/L，氟含量为4mg/L，TDS为14g/L；

[0068] 铝盐砷渣中砷的含量在1.6%，砷的浸出浓度为0.3mg/L；

[0069] 3) 纳滤分盐阶段：滤液B经过芯式过滤器后，第一段纳滤压力为2.5MPa，用50wt%硫酸将第一段纳滤浓水调节pH至5.5，加入6mg/L(加药剂量，下同)的水解聚马来酸酐后进入第二段纳滤分盐，第二段纳滤压力为3.7Mpa；

[0070] 纳滤分盐总产水率为87.5%，硫酸根脱盐率为97.2%，氯根透过率为98.4%；第二段纳滤浓水中钙离子浓度为16mg/L，砷含量为30mg/L，氟含量为4mg/L，TDS为90g/L；第一段和第二段纳滤透析水混合后溶液中钙离子未检出，砷含量为1.4mg/L，氟含量为4mg/L，TDS为3.1g/L；

[0071] 持续运行半个月，膜未出现因膜堵塞导致产水率下降的现象，如果不加50wt%硫酸调节pH值和水解聚马来酸酐，则运行1天后出现膜堵塞现象；

[0072] 4) 反渗透浓缩：对纳滤透析水进行三段反渗透(压力分别是2.3MPa、3.8MPa、7.2MPa)；反渗透总产水率为96.6%，脱盐率为97.5%；第三段反渗透浓水中砷含量为42mg/L，氟含量为110mg/L，TDS为90g/L；第一段和第二段反渗透透析水混合后满足《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T50050-017)中循环冷却水补水标准；

[0073] 5) 浓水除砷：往纳滤浓水中加入硫酸铁溶液(10wt%)，铁砷摩尔比为10，用液碱调节pH值8.5后，沉淀、过滤，滤液中砷含量为0.1mg/L，滤液送至精矿仓增湿，铁盐砷渣中砷的含量在2.4%、且砷的浸出浓度为0.1mg/L；往反渗透浓水中加入氯化铁溶液(10wt%)，铁砷摩尔比为10，用液碱调节pH值8.5后，沉淀、过滤，滤液中砷含量为0.2mg/L，滤液用于稀贵金属提取，铁盐砷渣中砷的含量在2.5%、且砷的浸出浓度为0.1mg/L。

[0074] 实施例2

[0075] 本实施例以甘肃某铜冶炼厂硫酸车间排出的硫酸污酸废水原有的硫酸污酸废水



处理工艺中间段“加入石灰反应后的滤液”为处理对象,其pH值为12.2,钙离子浓度为600mg/L,砷含量为5mg/L,氟含量为40mg/L,TDS为11g/L。

[0076] 一种本实施例所述硫酸污酸中零排放处理方法,其步骤如下:

[0077] 1) 除钙阶段:取加入石灰反应后的滤液 $0.5\text{m}^3$ ,二氧化碳气体流量为180L(1atm下),反应1h后pH值为9.3,再进行沉淀、砂滤,得到滤液A;

[0078] 砂滤后的滤液中钙离子浓度为5mg/L,砷含量为5mg/L,氟含量为40mg/L,TDS为8.8g/L;

[0079] 2) 除砷氟阶段:往滤液A中加入1.8L硫酸铝溶液(10wt%),在经过两级调节pH值后(pH分别为7.5和6.5),进行沉淀、砂滤,得到滤液B和铝盐砷渣;滤液B中钙离子浓度为5mg/L,砷含量为2.5mg/L,氟含量为7mg/L,TDS为8.8g/L;

[0080] 铝盐砷渣中砷的含量在1.2%,砷的浸出浓度为0.1mg/L;

[0081] 3) 纳滤分盐阶段:滤液B经过芯式过滤器后,第一段纳滤压力为2.2MPa,用50wt%硫酸将第一段纳滤浓水调节pH至5.7,加入7mg/L的水解聚马来酸酐后进入第二段纳滤分盐,第二段纳滤压力为3.8Mpa;

[0082] 纳滤分盐总产水率为93%,硫酸根脱盐率为96.2%,氯根透过率为99.4%;第二段纳滤浓水中钙离子浓度为28mg/L,砷含量为8mg/L,氟含量为7mg/L,TDS为89g/L;第一段和第二段纳滤透析水混合后中钙离子未检出,砷含量为2.1mg/L,氟含量为7mg/L,TDS为2.5g/L;

[0083] 持续运行半个月膜未出现因膜堵塞导致产水率下降的现象,如果不加50wt%硫酸调节pH值和水解聚马来酸酐,则运行1天后出现膜堵塞现象;

[0084] 4) 反渗透浓缩:对纳滤透析水进行三段反渗透(压力分别是2.2MPa、3.7MPa、7.0MPa);反渗透总产水率为97.4%,脱盐率为97.4%;第三段反渗透浓水中砷含量为73mg/L,氟含量为230mg/L,TDS为85g/L;第一段和第二段反渗透透析水混合后满足《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T50050-017)中循环冷却水补水标准;

[0085] 5) 浓水除砷:往纳滤浓水中加入硫酸铁溶液(10wt%),铁砷摩尔比为11,用液碱调节pH值9.0后,沉淀、过滤,滤液中砷含量为0.1mg/L,滤液送至精矿仓增湿,铁盐砷渣中砷的含量在1.5%、且砷的浸出浓度为0.1mg/L;往反渗透浓水中加入氯化铁溶液(10wt%),铁砷摩尔比为11,用液碱调节pH值9.0后,沉淀、过滤,滤液中砷含量为0.3mg/L,滤液用于稀贵金属提取,铁盐砷渣中砷的含量在2.1%、且砷的浸出浓度为0.1mg/L。

[0086] 实施例3

[0087] 本实施例以安徽某铜冶炼厂硫酸车间排出的硫酸污酸废水原有的硫酸污酸废水处理工艺中间段“加入石灰反应后的滤液”为处理对象,其pH值为13.0,钙离子浓度为800mg/L,砷含量为20mg/L,氟含量为75mg/L,TDS为19g/L。

[0088] 一种本实施例所述硫酸污酸废水零排放处理方法,其步骤如下:

[0089] 1) 除钙阶段:取加入石灰反应后的滤液 $0.5\text{m}^3$ ,二氧化碳气体流量为250L(1atm下),反应1h后pH值为9.5,再进行沉淀、砂滤,得到滤液A;砂滤后的滤液中钙离子浓度为1mg/L,砷含量为20mg/L,氟含量为75mg/L,TDS为16g/L;

[0090] 2) 除砷氟阶段:往滤液A中加入3.3L硫酸铝溶液(10wt%),在经过两级调节pH值后(pH分别为7.7和6.8),进行沉淀、砂滤,得到滤液B和铝盐砷渣;滤液B中钙离子浓度为1mg/L

L, 砷含量为8mg/L, 氟含量为8mg/L, TDS为16g/L;

[0091] 铝盐砷渣中砷的含量在1.3%, 砷的浸出浓度为0.2mg/L;

[0092] 3) 纳滤分盐阶段: 滤液B经过芯式过滤器后, 第一段纳滤压力为2.5MPa, 用稀50wt%硫酸将第一段纳滤浓水调节pH至5.2, 加入9mg/L的水解聚马来酸酐后进入第二段纳滤分盐, 第二段纳滤压力为4.0Mpa; 纳滤产水率为87%, 硫酸根脱盐率为97.8%, 氯根透过率为97.9%; 第二段纳滤浓水中钙离子浓度为10mg/L, 砷含量为45mg/L, 氟含量为8mg/L, TDS为95g/L; 第一段和第二段纳滤透析水混合后中钙离子未检出, 砷含量为4.4mg/L, 氟含量为4mg/L, TDS为3.5g/L;

[0093] 持续运行半个月膜未出现因膜堵塞导致产水率下降的现象, 如果不加50wt%硫酸调节pH值和水解聚马来酸酐, 则运行1天后出现膜堵塞现象;

[0094] 4) 反渗透浓缩: 对纳滤透析水进行三段反渗透(压力分别是2.4MPa、4.0MPa、7.5MPa); 反渗透总产水率为97.1%, 脱盐率为97.2%; 第三段反渗透浓水中砷含量为73mg/L, 氟含量为130mg/L, TDS为90g/L; 第一段和第二段反渗透透析水混合后满足《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T50050-017)中循环冷却水补水标准;

[0095] 5) 浓水除砷: 往纳滤浓水中加入硫酸铁溶液(10wt%), 铁砷摩尔比为12, 用液碱调节pH值8.5后, 沉淀、过滤, 滤液中砷含量为0.3mg/L, 滤液送至精矿仓增湿, 铁盐砷渣中砷的含量在2.5%、且砷的浸出浓度为0.1mg/L; 往反渗透浓水中加入氯化铁溶液(10wt%), 铁砷摩尔比为12, 用液碱调节pH值8.5后, 沉淀、过滤, 滤液中砷含量为0.4mg/L, 滤液用于稀贵金属提取, 铁盐砷渣中砷的含量在2.1%、且砷的浸出浓度为0.1mg/L。

