



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103739118 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201410003995. 7

(22) 申请日 2014. 01. 06

(73) 专利权人 博天环境集团股份有限公司
地址 100082 北京市海淀区西直门北大街
60 号首钢国际大厦 12A
专利权人 博天环境规划设计研究院(北京)
有限公司

(72) 发明人 王春雨 乔瑞平 迟娟 陈广升
赵立军

(74) 专利代理机构 北京市维诗律师事务所
11393
代理人 杨安进

(51) Int. Cl.
C02F 9/04(2006. 01)
C04B 28/00(2006. 01)
C02F 1/66(2006. 01)
C02F 1/70(2006. 01)
C02F 1/52(2006. 01)
C02F 1/56(2006. 01)
C02F 101/20(2006. 01)
C02F 101/22(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101811133 A, 2010. 08. 25,
DE 10029146 A1, 2000. 12. 28,
CN 1448358 A, 2003. 10. 15,
CN 101612762 A, 2009. 12. 30,
CN 202415297 U, 2012. 09. 05,
CN 102807293 A, 2012. 12. 05,
李富祥等. “沉淀 - 中和 - 共沉淀处理
CODCr 测定废液”. 《辽东学院学报(自然科学
版)》. 2009, 第 16 卷(第 4 期),
颜家保等. “还原沉淀法处理含铬废水的
工艺研究”. 《武汉科技大学学报(自然科学
版)》. 2002, 第 25 卷(第 1 期),

审查员 黄山

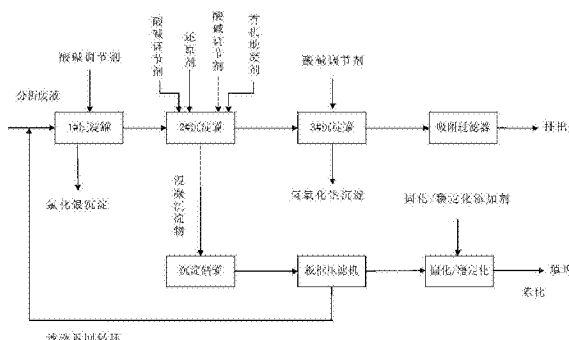
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

分析废液的处理方法

(57) 摘要

本发明是有关一种分析废液的处理方法, 其
所述废液含 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} , 其中所述方法包括如
下步骤: 步骤一, 向废液中加入酸碱调节剂调节
废液 pH 值为 2 ~ 4, 然后投加还原剂, 使 Cr^{6+} 转化
为 Cr^{3+} ; 步骤二, 加入酸碱调节剂调节还原反应后
的溶液 pH 值为 10 ~ 12, 使溶液中的 Fe^{3+} 转化
为 $Fe(OH)_3$ 混凝沉淀析出; 步骤三, 加入酸碱调节剂
调节沉淀后溶液 pH 值为 6 ~ 9, 使溶液中的 Cr^{3+}
转化为 $Cr(OH)_3$ 沉淀析出。本发明的分析废液
的处理方法, 使废液中的重金属得到有效分离。



CN 103739118 B

1. 一种分析废液的处理方法, 所述分析废液包含 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} , 其特征在于, 所述分析废液的处理方法包括如下步骤:

步骤一, 向废液中加入酸碱调节剂调节废液 pH 值为 2 ~ 4, 然后投加还原剂, 使 Cr^{6+} 转化为 Cr^{3+} ;

步骤二, 加入酸碱调节剂调节还原反应后的溶液 pH 值为 10 ~ 12, 使溶液中的 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 混凝沉淀析出;

步骤三, 加入酸碱调节剂调节混凝沉淀后溶液 pH 值为 6 ~ 9, 使溶液中的 Cr^{3+} 转化为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀析出。

2. 如权利要求 1 所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述废液为重铬酸钾法测定 COD 产生的废液、重铬酸钾测定铁矿石中的铁产生的废液或重铬酸钾法测定土壤的有机质产生的废液。

3. 如权利要求 1 所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述废液还包含 Hg^{2+} , 在所述步骤二中, Hg^{2+} 转化为 HgO 混凝沉淀析出。

4. 如权利要求 1 所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述废液还包含 Ag^+ , 在所述步骤一之前向所述废液中投加氯化物沉淀剂, 使 Ag^+ 转化为氯化银沉淀析出。

5. 如权利要求 4 所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述氯化物沉淀剂为氯化钠、氯化钾、氯化铁或氯化亚铁中的一种或几种, 每升废液所述氯化物沉淀剂的投加量为 2g ~ 5g。

6. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述废液中还包含有机污染物, 在所述加入酸碱调节剂调节还原反应后的溶液 pH 值为 10 ~ 12 的同时、之前或之后添加有机助凝剂, 发生混凝沉淀反应, 使溶液中的 Fe^{3+} 和 / 或 Hg^{2+} 分别转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 / 或 HgO 与有机污染物混凝沉淀析出混凝沉淀物。

7. 如权利要求 6 所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述有机助凝剂为阳离子聚丙烯酰胺、阴离子聚丙烯酰胺、改性木质素基絮凝剂或改性壳聚糖絮凝剂中的一种或几种, 每升废液所述有机助凝剂投加量为 5mg ~ 10mg。

8. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述还原剂为硫酸亚铁、氯化亚铁、铁屑、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或硫代硫酸钠中的一种或几种, 每升废液所述还原剂投加量为 20g ~ 50g。

9. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述酸碱调节剂为氢氧化钠、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钠、硫酸和硝酸中的一种或几种。

10. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述酸碱调节剂和 / 或所述还原剂采用管道添加或在静态反应器中完成。

11. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述混凝沉淀物集中储存在沉淀储罐中, 间歇采用离心过滤或板框压滤进行固液分离, 滤液返回分析废液再循环处理, 泥饼经添加固化 / 稳定化添加剂进行固化 / 稳定化处理。

12. 如权利要求 11 所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述固化 / 稳定化处理后还包括陈化处理步骤, 陈化时间为 48h ~ 96h。

13. 如权利要求 11 所述的分析废液的处理方法, 其特征在于, 所述固化 / 稳定化添加剂包括水泥、石灰和吸附剂; 所述吸附剂为膨润土、硅藻土、粉煤灰、沸石、改性木质素、改性壳

聚糖中的一种或几种。

14. 如权利要求 13 所述的分析废液的处理方法,其特征在于,所述水泥、石灰和吸附剂的质量比为 1.0 :0.3 ~ 0.8 :0.05 ~ 0.5,所述混凝沉淀物与固化 / 稳定化添加剂的质量比为 1.0:0.1 ~ 0.5。

分析废液的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种分析废液的处理方法,特别是涉及一种含 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 废液的处理方法,尤其适用于重铬酸钾法测定 COD 分析产生的废液。

背景技术

[0002] 实验室分析测试经常产生大量的废液,如重铬酸钾法测定化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)、重铬酸钾测定铁矿石中的铁、重铬酸钾法测定土壤的有机质等所产生的分析废液,含有 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子的废液,若直接排放不仅造成环境的污染,而且也会造成很大的资源浪费。

[0003] COD 是一个评价水体有机污染程度的综合性的指标。尤其是针对工业废水,实验室中经常采用重铬酸钾法测定废水的 COD,测定时需要消耗大量的硫酸、重铬酸钾,以及少量的硝酸银作催化剂和硫酸汞作掩蔽剂等。当测定高氯废水样品时,消耗的硝酸银和硫酸汞的量将会大量增加。重铬酸钾法测定废水的 COD 的优点是样品中有机污染物氧化比较完全,测定结果准确、重现性好。但是,在测定过程中,会产生大量的有毒有害液体,其中含有大量的硫酸、铬、汞、银、铁、钾等金属离子以及一些残留的难降解的有机污染物等。COD 测定废液因含有大量的硫酸而具有很强的腐蚀性,如果直接排放于下水管道中,会严重腐蚀管道;含有的六价铬毒物很强,进入环境中,对环境有持久危险性。例如六价铬很容易被人体吸收的,它可通过消化、呼吸道、皮肤及粘膜侵入人体,皮肤接触会产生皮炎和湿疹,长期或短期接触或吸入时有致癌危险;含有的无机汞毒性大,经微生物等的作用后有可能变成毒性更大的有机汞。

[0004] 因此, COD 测定废液腐蚀性强、毒性大,如果直接排放,将会造成严重的环境污染,危害人们的安全和健康。另一方面,也造成很大的资源浪费。所以,很有必要对实验室中测定水样 COD 时产生的废液进行资源化和无害化的处理。

[0005] 目前对含有 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子废液的处理方法主要有沉淀法、吸附法、离子交换法、还原法、置换法、电解法及铁氧体等。

[0006] 1、还原法

[0007] 六价铬在酸性条件下的还原反应速率较快,经还原后可以转化为毒性很低的三价铬。常用的还原剂包括焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、硫代硫酸钠、硫酸亚铁、二氧化硫、水合肼、铁屑铁粉、铜屑铜粉、锌粒、硼氢化钠等。

[0008] 如申请的发明专利 201210019667.7 描述了一种重铬酸钾法在线测定 COD 产生的废液的处理方法。主要采用还原法将六价铬 Cr^{6+} (一般酸性溶液中以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在) 转化为毒性很低的 Cr^{3+} , 然后采用加碱沉淀的方法分离除去重金属;如采用铝屑将 Ag^+ 与废液中剩余的 Cr^{6+} 离子发生氧化还原反应,生成单质 Ag 和 Cr^{3+} , 过滤可得到银粉。然后用氨水或者强碱氢氧化钠使 Al^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 产生沉淀,从而得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 HgO 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 等固体;如采用铜屑或硼氢化钠等,可以将汞离子置换为单质汞。

[0009] 2、沉淀法

[0010] 采用氯化物沉淀法可以使废液中的 Ag^+ 转化为 AgCl 沉淀,然后在分离后的上清液中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,以还原过量的 Cr^{6+} 为 Cr^{3+} 。然后,加碱调 pH 值,加硫化钠使 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 等共沉淀为硫化物。沉淀完全后,上清液直接排放,废渣做危险废物处理。

[0011] 3、吸附法

[0012] 采用添加吸附剂的方法也可以对废液中的重金属离子进行吸附去除,常用的吸附剂包括活性炭、硅藻土、膨润土、沸石等。如根据膨润土的吸附交换特性,利用壳聚糖在酸性溶液中带有正电荷的特性,将壳聚糖负载在膨润土上,制成改性膨润土吸附剂用于处理实验室含铬废液,效果较好。

[0013] 4、离子交换法

[0014] 离子交换法是利用一种高分子合成树脂进行离子交换的方法。应用离子交换法处理含铬废水是使用离子交换树脂对废水中六价铬等金属离子进行选择吸附,与水分离,然后再用试剂将这些金属离子洗脱下来,进行必要的分离净化,富集浓缩后回收利用。用这种方法可以回收废液中的金属离子。

[0015] 5、电解法

[0016] 电解还原处理分析废液是利用铁板作阳极,在电解过程中铁溶解生成亚铁离子,在酸性条件下,亚铁离子将六价铬离子还原成三价铬离子。同时由于阴极上析出氢气,使废水 pH 逐渐上升,最后呈中性,此时 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 都以氢氧化物沉淀析出,达到废液净化的目的。

[0017] 6、铁氧体法

[0018] 铁氧体法实质上是硫酸亚铁法的演变与发展,其特点是投加亚铁盐还原六价铬,调节 pH 值沉淀后,加热至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$,采用较长时间的曝气充氧。形成的铬铁氧体沉淀属尖晶石结构, Cr^{3+} 占据部分 Fe^{3+} 位置。其它二价金属阳离子如 Hg^{2+} 占据了部分 Fe^{2+} 的位置,即进入铁氧体的晶格中。进入晶格的三价铬离子极为稳定,在自然条件或酸性和碱性条件都不为水所浸出,因而不会造成二次污染。

[0019] 因为分析废液中组分复杂,单一的处理方法处理不彻底,很难将废液处理安全无害。首先由于 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 可以溶于强碱溶液,所以,在加碱沉淀 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 时,pH 值控制较难,pH 偏低时 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 沉淀不完全,而 pH 偏高时 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 因溶解而造成出水中含 Cr^{3+} ,在氧化环境中可以重新氧化为 Cr^{6+} ,造成解毒不彻底;废液中有用的组分不宜分离,造成资源浪费;废液中还含有残留的不宜降解的有机污染物,采用沉淀、还原等处理方法很难使其去除;其次还存在产生的沉淀或废渣含有的重金属离子容易溶出造成二次污染的问题。另外,处理的投资费用、运行成本以及操作管理难易程度等都是需要考虑的重要因素。

发明内容

[0020] 有鉴于上述现有技术所存在的缺陷,本发明的目的在于,提供一种废液的处理方法,使废液中各种金属分离更彻底,经过处理后对环境的影响更低。

[0021] 为了实现上述目的,依据本发明提出的一种分析废液的处理方法,所述废液包含 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} ,其包括以下步骤:步骤一,向废液中加入酸碱调节剂调节废液 pH 值为 $2 \sim 4$,然后投加还原剂,使 Cr^{6+} 转化为 Cr^{3+} ;步骤二,加入酸碱调节剂调节还原反应后的溶液 pH 值为 $10 \sim 12$,使溶液中的 Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 混凝沉淀析出;步骤三,加入酸碱调节剂调节沉

淀后溶液 pH 值为 6 ~ 9, 使溶液中的 Cr^{3+} 转化为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀析出。

[0022] 本发明还可采用以下技术措施进一步实现。

[0023] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的废液为重铬酸钾法测定 COD 产生的废液、重铬酸钾测定铁矿石中的铁产生的废液或重铬酸钾法测定土壤的有机质产生的废液。

[0024] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的废液还含有 Hg^{2+} , 在所述步骤二中, Hg^{2+} 转化为 HgO 混凝沉淀析出。

[0025] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的废液还含有 Ag^+ , 在所述步骤一之前向所述废液中投加氯化物沉淀剂, 使 Ag^+ 转化为氯化银沉淀析出。

[0026] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的氯化物沉淀剂包括氯化钠、氯化钾、氯化铁或氯化亚铁中的一种或几种, 优选为氯化钠、氯化亚铁, 每升废液投加量优选为 2g ~ 5g。

[0027] 前述的分析废液的处理方法, 其还包括在所述在步骤二加入酸碱调节剂调节还原反应后的溶液 pH 值为 10 ~ 12 的同时、之前或之后添加有机助凝剂, 使溶液中的 Fe^{3+} 和 / 或 Hg^{2+} 分别转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 / 或 HgO 而与有机污染物混凝沉淀析出混凝沉淀物。添加了有机助凝剂, 具有去除有机污染物的效果。

[0028] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的有机助凝剂包括阳离子聚丙烯酰胺、阴离子聚丙烯酰胺、改性木质素基絮凝剂或改性壳聚糖絮凝剂中的一种或几种, 每升废液投加量优选 5mg ~ 10mg。

[0029] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的还原剂为硫酸亚铁、氯化亚铁、铁屑、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或硫代硫酸钠中的一种或几种, 每升废液投加量优选为 20g ~ 50g。

[0030] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的酸碱调节剂为氢氧化钠、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钠或硫酸、硝酸中的一种或几种。

[0031] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的酸碱调节剂和 / 或所述还原剂采用管道添加或在静态反应器中完成。

[0032] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的混凝沉淀物集中储存在沉淀储罐中, 间歇采用离心过滤或板框压滤进行固液分离, 滤液返回分析废液再循环处理, 泥饼经添加固化 / 稳定化添加剂进行固化 / 稳定化处理。消除了沉淀或废渣的二次污染。

[0033] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的固化 / 稳定化处理后还包括陈化处理步骤, 优选陈化处理时间为 48h ~ 96h。

[0034] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的固化 / 稳定化添加剂包括水泥、石灰和吸附剂。

[0035] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的水泥、石灰及吸附剂的质量比为 1.0 : 0.3 ~ 0.8 : 0.05 ~ 0.5, 其中所述的废渣与固化 / 稳定化添加剂的质量比为 1.0 : 0.1 ~ 0.5。

[0036] 前述的分析废液的处理方法, 其中所述的吸附剂包括膨润土、硅藻土、粉煤灰、沸石、改性木质素、改性壳聚糖中的一种或几种。

[0037] 本发明与现有技术相比具有明显的优点和有益效果。借由上述技术方案, 本发明的分析废液的处理方法, 至少具有下列优点:

[0038] 1) 本发明的分析废液处理方法采用还原方法、混凝技术和逐级沉淀法强化了 COD

测试废液中金属离子和残留的有机污染物的去除,污染物去除效率高,操作简单、成本低廉,彻底消除了 COD 测试废液的环境污染。

[0039] 2) 本发明的分析废液处理方法采用逐级沉淀法回收了废液中的银和铬等有用组分,节约了资源,并降低了后续固化稳定化的负荷,大幅度减少了处理费用。

[0040] 3) 本发明的分析废液处理方法在废渣固化稳定化过程中,采用了廉价的吸附剂协同水泥固化技术,降低了增容率,并增强了废渣中重金属的固化稳定化效果。

附图说明

[0041] 图 1 是本发明分析废液的处理方法优选实施例的工艺流程图。

具体实施方式

[0042] 为进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,以下结合附图及较佳实施例,对依据本发明提出的一种分析废液的处理方法其具体实施方式、步骤、结构、特征及其功效详细说明。

[0043] 请参阅图 1 所示,是本发明分析废液的处理方法优选实施例的工艺流程图。本发明优选实施例的分析废液的处理方法,包括以下步骤:1) 投加氯化物沉淀剂,使 Ag^+ 转化为氯化银沉淀析出,沉淀得到的氯化银可以作为生产硫酸银的原料。2) 向废液中加入酸碱调节剂调节废液 pH 值为 2~4,然后投加还原剂,使毒性很强的 Cr^{6+} 转化为毒性很低的 Cr^{3+} 的而脱毒。3) 加入酸碱调节剂调节还原反应后的溶液 pH 值为 10~12,并添加有机助凝剂发生混凝沉淀反应,使溶液中 Fe^{3+} 和 / 或 Hg^{2+} 分别转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 / 或 HgO 而混凝沉淀析出,混凝沉淀过程强化了溶液中氢氧化物胶体、残留的有机污染物的去除效率以及废液的脱色效果。4) 加入酸碱调节剂调节混凝沉淀后溶液 pH 值为 6~9,使溶液中的 Cr^{3+} 转化为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀析出,清液经过吸附过滤后排出。5) 混凝沉淀物集中储存在沉淀储罐中,间歇采用离心过滤或板框压滤进行固液分离,滤液返回分析废液再循环处理,泥饼经添加固化 / 稳定化添加剂进行固化 / 稳定化处理后可安全填埋,消除了沉淀或废渣的二次污染。本发明的分析废液处理方法,可以应用于重铬酸钾法测定 COD、重铬酸钾测定铁矿石中的铁、重铬酸钾法测定土壤的有机质等所产生的分析废液的处理,废液中含有 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子。

[0044] 实施例 1:

[0045] 请参照图 1 所示,是本发明分析废液的处理方法优选实施例的工艺流程图。重铬酸钾法测定 COD 产生的分析废液 1000ml 置于 1# 沉淀罐中,向所述废液中添加氯化钠 3g,适当搅拌后静置, Ag^+ 转化为氯化银沉淀过滤分离,回收氯化银,废液转移至 2# 沉淀罐中;

[0046] 用氢氧化钠溶液调节 2# 沉淀罐中废液 pH 值为 2.5,添加 25g 六水合硫酸亚铁,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 30min;

[0047] 用氢氧化钠溶液调节上述废液 pH 值为 11,并添加聚丙烯酰胺 10mg,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 2min,再以 50 转 / 分的转速搅拌反应 30min,静置, Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Hg^{2+} 转化为 HgO 与有机污染物共同混凝沉淀形成混凝沉淀物,过滤分离,混凝沉淀物转移至沉淀储罐,废液转移至 3# 沉淀罐中;

[0048] 用硫酸溶液调节 3# 沉淀罐中废液 pH 值为 8.0,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应

5min, 静置, Cr^{3+} 转化为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀过滤分离, 回收 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 废液经吸附过滤器处理并检测合格后排出;

[0049] 上述沉淀储罐中的混凝沉淀物经板框压滤后的滤液返回分析废液再循环处理; 向固体中添加固化/稳定化添加剂进行固化/稳定化处理, 固化/稳定化添加剂中水泥、石灰、粉煤灰及改性木质素的质量比为 1.0:0.5:0.1:0.05, 混凝沉淀物与固化/稳定化添加剂的质量比为 1.0:0.2; 优选以 30 转/分的转速搅拌反应 30min, 陈化 48h 后填埋。

[0050] 经过处理后分析废液中的 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} 等重金属离子的含量大为减少, 处理前后废液中重金属离子含量如表 1 所示。

[0051] 表 1 废液处理前后的重金属离子含量

[0052]

类别 分析项目	原液 (mg/L)	处理后 (mg/L)	排放标准 (mg/L)
Ag^+	1308.5	0.015	0.5
Hg^{2+}	3198.6	0.029	0.05
Cr^{3+}	245.3	0.097	1.5
Cr^{6+}	10.6	0.055	0.5
Fe^{3+}	527.4	0.253	--
pH	--	8~9	6~9

[0053] 实施例 2:

[0054] 请参照图 1 所示, 是本发明分析废液的处理方法的工艺流程图。重铬酸钾法测定 COD 产生的分析废液 1000ml 置于 1# 沉淀罐中, 向所述废液中添加氯化钠 2g、氯化亚铁 1.5g, 适当搅拌后静置, Ag^+ 转化为氯化银沉淀过滤分离, 回收氯化银, 废液转移至 2# 沉淀罐中;

[0055] 用氢氧化钠溶液调节 2# 沉淀罐中废液 pH 值为 3.0, 添加 15g 六水合硫酸亚铁和 25g 亚硫酸钠, 优选以 150 转/分的转速搅拌反应 30min;

[0056] 用氢氧化钠溶液调节上述废液 pH 值为 11.5, 并添加聚丙烯酰胺 5mg, 优选以 150 转/分的转速搅拌反应 2min, 再以 50 转/分的转速搅拌反应 30min, 静置, Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Hg^{2+} 转化为 Hg_0 与有机污染物共同混凝沉淀形成混凝沉淀物, 过滤分离, 混凝沉淀物转移至沉淀储罐, 废液转移至 3# 沉淀罐中;

[0057] 用硫酸溶液调节 3# 沉淀罐中废液 pH 值为 7.0, 优选以 150 转/分的转速搅拌反应 5min, 静置, Cr^{3+} 转化为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀过滤分离, 回收 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 废液经吸附过滤器处理并检测合格后排出;

[0058] 上述沉淀储罐中的混凝沉淀物经板框压滤后的滤液返回分析废液再循环处理; 向固体中添加固化/稳定化添加剂进行固化/稳定化处理, 固化/稳定化添加剂中水泥、石灰、硅藻土及改性壳聚糖的质量比为 1.0:0.3:0.2:0.1, 混凝沉淀物与固化/稳定化添加剂的质量比为 1.0:0.3; 优选以 30 转/分的转速搅拌反应 30min, 陈化 72h 后填埋。

[0059] 经过处理后分析废液中的 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} 等重金属离子的含量大为减少,

处理前后的废液中重金属离子含量如表 2 所示。

[0060] 表 2 废液处理前后的重金属离子含量

[0061]

类别 分析项目	原液 (mg/L)	处理后 (mg/L)	排放标准 (mg/L)
Ag ⁺	1016.2	0.012	0.5
Hg ²⁺	1437.6	0.020	0.05
Cr ³⁺	210.1	0.084	1.5
Cr ⁶⁺	21.5	0.041	0.5
Fe ³⁺	568.4	0.283	—
pH	—	7~9	6~9

[0062] 实施例 3:

[0063] 请参照图 1 所示,是本发明分析废液的处理方法的工艺流程图。重铬酸钾法测定 COD 产生的分析废液 1000ml 置于 1# 沉淀罐中,向所述废液添加氯化钠 2.0g,适当搅拌后静置,Ag⁺转化为氯化银沉淀过滤分离,回收氯化银,废液转移至 2# 沉淀罐中;

[0064] 用氢氧化钠溶液调节 2# 沉淀罐中废液 pH 值为 2.85,添加 10g 焦亚硫酸钠和 30g 亚硫酸钠,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 30min;

[0065] 用氢氧化钠溶液调节所述废液 pH 值为 11.8,并添加聚丙烯酰胺 5mg,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 2min,再以 50 转 / 分的转速搅拌反应 30min,静置,Fe³⁺转化为 Fe(OH)₃,Hg²⁺转化为 Hg⁰与有机污染物共同混凝沉淀形成混凝沉淀物,过滤分离,混凝沉淀物转移至沉淀储罐,废液转移至 3# 沉淀罐中;

[0066] 用硫酸溶液调节 3# 沉淀罐中废液 pH 值为 7.86,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 5min,静置,Cr³⁺转化为 Cr(OH)₃沉淀过滤分离,回收 Cr(OH)₃沉淀,废液经吸附过滤器处理并检测合格后排出;

[0067] 上述沉淀储罐中的混凝沉淀物经板框压滤后的滤液返回分析废液再循环处理;向固体中添加固化 / 稳定化添加剂进行固化 / 稳定化处理,固化 / 稳定化添加剂中水泥、石灰、硅藻土及改性木质素的质量比为 1.0:0.5:0.1:0.3,混凝沉淀物与固化 / 稳定化添加剂的质量比为 1.0:0.5。优选以 30 转 / 分的转速搅拌反应 30min,陈化 96h 后填埋。

[0068] 经过处理后分析废液中的 Ag⁺、Hg²⁺、Cr³⁺、Cr⁶⁺、Fe³⁺等重金属离子的含量大为减少,处理前后的废液中重金属离子含量如表 3 所示。

[0069] 表 3 废液处理前后的重金属离子含量

[0070]

类别 分析项目	原液 (mg/L)	处理后 (mg/L)	排放标准 (mg/L)
Ag ⁺	1668.6	0.025	0.5
Hg ²⁺	2522.5	0.026	0.05
Cr ³⁺	267.9	0.089	1.5
Cr ⁶⁺	12.6	0.030	0.5
Fe ³⁺	488.8	0.200	--
pH	--	7~9	6~9

[0071] 实施例 4:

[0072] 请参照图 1 所示,是本发明分析废液的处理方法的工艺流程图。重铬酸钾法测定 COD 产生的分析废液 1000ml 置于 1# 沉淀罐中,向所述废液添加氯化铁 5.0g,适当搅拌后静置,Ag⁺转化为氯化银沉淀过滤分离,回收氯化银,废液转移至 2# 沉淀罐中;

[0073] 用碳酸钠溶液调节 2# 沉淀罐中废液 pH 值为 2,添加 50g 硫代硫酸钠,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 30min;

[0074] 用碳酸钠溶液调节上述废液 pH 值为 10,并添加改性木质素基絮凝剂 7mg,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 2min,再以 50 转 / 分的转速搅拌反应 30min,静置,Fe³⁺转化为 Fe(OH)₃,Hg²⁺转化为 HgO 与有机污染物共同混凝沉淀形成混凝沉淀物,过滤分离,混凝沉淀物转移至沉淀储罐,废液转移至 3# 沉淀罐中;

[0075] 用硝酸溶液调节 3# 沉淀罐中废液 pH 值为 6,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 5min,静置,Cr³⁺转化为 Cr(OH)₃沉淀过滤分离,回收 Cr(OH)₃沉淀,废液经吸附过滤器处理并检测合格后排出;

[0076] 上述沉淀储罐中的混凝沉淀物经离心过滤后的滤液返回分析废液再循环处理;向固体中添加固化 / 稳定化添加剂进行固化 / 稳定化处理,固化 / 稳定化添加剂中水泥、石灰、膨润土的质量比为 1.0 :0.8 :0.05,混凝沉淀物与固化 / 稳定化添加剂的质量比为 1.0:0.1;优选以 30 转 / 分的转速搅拌反应 30min,陈化 60h 后填埋。

[0077] 经过处理后分析废液中的 Ag⁺、Hg²⁺、Cr³⁺、Cr⁶⁺、Fe³⁺等重金属离子的含量大为减少,处理前后的废液中重金属离子含量如表 4 所示。

[0078] 表 4 废液处理前后的重金属离子含量

[0079]

类别 分析项目	原液 (mg/L)	处理后 (mg/L)	排放标准 (mg/L)
Ag ⁺	1010.0	0.018	0.5
Hg ²⁺	1896.1	0.029	0.05
Cr ³⁺	245.6	0.059	1.5
Cr ⁶⁺	6.6	0.020	0.5
Fe ³⁺	575.6	0.254	--
pH	--	7~9	6~9

[0080] 实施例 5:

[0081] 请参照图 1 所示,是本发明分析废液的处理方法的工艺流程图。重铬酸钾法测定铁矿石中的铁产生的分析废液 1000ml 置于 2# 沉淀罐中,用氢氧化钠溶液调节 2# 沉淀罐中废液 pH 值为 4,添加 20g 铁屑,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 30min ;

[0082] 用氢氧化钠溶液调节上述废液 pH 值为 12,并添加改性壳聚糖絮凝剂 5mg 和聚丙烯酰胺 3mg,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 2min,再以 50 转 / 分的转速搅拌反应 30min,静置,Fe³⁺转化为 Fe(OH)₃,Hg²⁺转化为 HgO 与有机污染物共同混凝沉淀形成混凝沉淀物,过滤分离,混凝沉淀物转移至沉淀储罐,废液转移至 3# 沉淀罐中 ;

[0083] 用硫酸溶液调节 3# 沉淀罐中废液 pH 值为 9,优选以 150 转 / 分的转速搅拌反应 5min,静置,Cr³⁺转化为 Cr(OH)₃沉淀过滤分离,回收 Cr(OH)₃沉淀,废液经吸附过滤器处理并检测合格后排出 ;

[0084] 上述沉淀储罐中的混凝沉淀物经板框压滤后的滤液返回分析废液再循环处理 ;向固体中添加固化 / 稳定化添加剂进行固化 / 稳定化处理,固化 / 稳定化添加剂中水泥、石灰、沸石及改性壳聚糖的质量比为 1.0 :0.5 :0.2 :0.3,混凝沉淀物与固化 / 稳定化添加剂的质量比为 1.0:0.4 ;优选以 30 转 / 分的转速搅拌反应 30min,陈化 80h 后填埋。

[0085] 经过处理后分析废液中的 Ag⁺、Hg²⁺、Cr³⁺、Cr⁶⁺、Fe³⁺等重金属离子的含量大为减少,处理前后的废液中重金属离子含量如表 5 所示。

[0086] 表 5 废液处理前后的重金属离子含量

[0087]

类别 分析项目	原液 (mg/L)	处理后 (mg/L)	排放标准 (mg/L)
Ag ⁺	0.0	0.0	0.5
Hg ²⁺	10.3	0.026	0.05
Cr ³⁺	84.3	0.075	1.5

[0088]

Cr ⁶⁺	5.1	0.030	0.5
Fe ³⁺	439.6	0.214	--
pH	--	7~9	6~9

[0089] 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然并非用以限定本发明实施的范围,依据本发明的权利要求书及说明内容所作的简单的等效变化与修饰,仍属于本发明技术方案的范围。

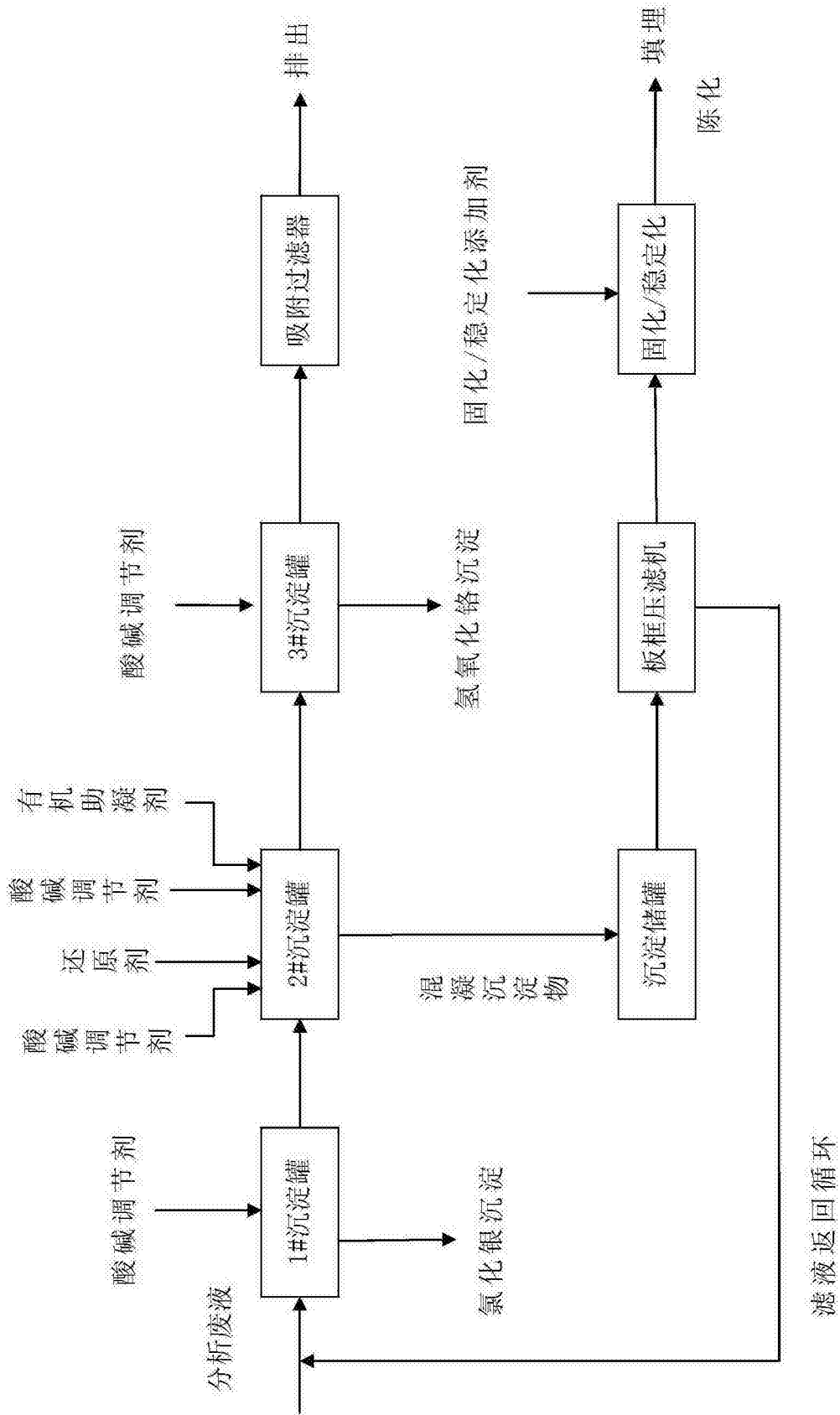


图 1