



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104986898 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201510451210. 7

C02F 101/20(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 07. 28

(71) 申请人 东北大学

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

(72) 发明人 王海旺 郑楠楠 郭壮志 孙中祥 姜贤涛 王欣 徐雪峰 林慧凤 温刘平 王柄筑 索彪 尹文超 朱碧珊

(74) 专利代理机构 北京联创佳为专利事务所 (普通合伙) 11362

代理人 刘美莲 郭防

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006. 01)

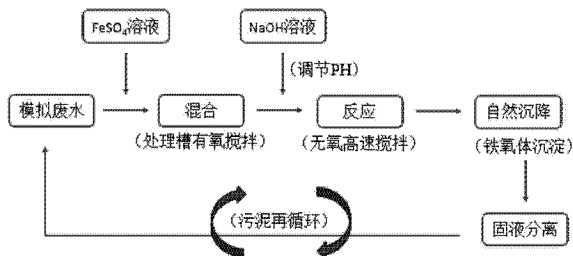
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法及装置

(57) 摘要

本发明公开了一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法及装置,所述方法包括以下步骤:S1,在污水中先加入七水合硫酸亚铁,常温下有氧搅拌均匀;再加入氢氧化钠,隔绝空气搅拌15~30min;S2,然后将污水进行自然沉降,沉降后,进行固液分离;S3,固液分离后,上层清液排出,下层污泥取出备用;S4,在所述的污泥中加入氢氧化钠,并在空气中搅拌15min,得磁性污泥;S5,将该磁性污泥与步骤S1中的七水合硫酸亚铁一同加入污水中。本发明在常温下即可一次性有效去除污水中的多种重金属离子,反应时间短,排水水质高,循环过程中的污泥存在磁性,且磁性污泥可回收利用。



1. 一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1,在污水中先加入七水合硫酸亚铁,常温下有氧搅拌均匀;再加入氢氧化钠,隔绝空气搅拌 15 ~ 30min;

S2,然后将污水进行自然沉降,沉降后,进行固液分离;

S3,固液分离后,上层清液排出,下层污泥取出备用;

S4,在所述的污泥中加入氢氧化钠,并在空气中搅拌 15min,得磁性污泥;

S5,将该磁性污泥与步骤 S1 中的七水合硫酸亚铁一同加入污水中。

2. 根据权利要求 1 所述的常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,其特征在于,步骤 S1 中,污水中总重金属质量:七水合硫酸亚铁质量=1:12 ~ 25。

3. 根据权利要求 2 所述的常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,其特征在于,步骤 S1 中,对污水进行第一次处理时,加入的氢氧化钠的质量是七水合硫酸亚铁质量的 6 ~ 7 倍。

4. 根据权利要求 3 所述的常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,其特征在于,步骤 S4 中加入的氢氧化钠的质量为步骤 S1 中加入的氢氧化钠质量的 70% ~ 80%。

5. 根据权利要求 4 所述的常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,其特征在于,当连续循环处理第 N 次时,步骤 S1 中加入的七水合硫酸亚铁的质量为第 N-1 次时的 80% ~ 90%,加入的氢氧化钠的质量为第 N-1 次时的 70% ~ 80%,其中, $N \geq 2$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,其特征在于,步骤 S2 中,将污水进行自然沉降 24h。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 任一项所述的常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,其特征在于,还包括:S0,常温条件下,在污水中加入消石灰进行中和预处理,使得污水的 PH 值为 5 ~ 8。

8. 根据权利要求 7 所述的常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,其特征在于,所述的污水为含有 Cu、Zn、Cr、Ni、Cd 或 Pb 中的一种或几种离子的污水。

9. 实现权利要求 1 ~ 8 任一项所述方法的常温铁氧体循环处理重金属污水的装置,其特征在于,包括:反应装置(1)、沉淀装置(2)、过滤装置(3)和脱水装置(4),所述的反应装置(1)中设有反应槽(5)和混合槽(6),沉淀装置(2)中设有沉淀槽(7),过滤装置(3)中设有过滤槽(8),所述的反应槽(5)分别与混合槽(6)和沉淀槽(7)连接,沉淀槽(7)分别与过滤槽(8)、混合槽(6)和脱水装置(4)连接。

10. 根据权利要求 9 所述的常温铁氧体循环处理重金属污水的装置,其特征在于,所述的反应装置(1)采用型号为 5000 的不锈钢反应釜,沉淀装置(2)采用型号为 LW-350 的卧式螺旋卸料沉降离心机,过滤装置(3)采用型号为 XZS-450 的过滤筛分机。

一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法及装置,属于重金属污水处理领域。

背景技术

[0002] 我国水体重金属污染问题十分突出,已经由环境问题发展为社会问题。随着环境要求提高,国家对于重金属污水排放标准越来越严格,电镀、半导体、矿山行业的排水要求也越来越高,因此需要开发新的工艺,满足日益提高的环保标准。

[0003] 目前常用的重金属污水处理方式有:化学沉淀法、反渗透法、离子交换法和吸附法等。其中,化学沉淀法最为简单成熟,但是沉淀去除效率容易受到多方面因素的影响,效果不稳定;传统的铁氧体循环处理法操作温度在 70℃,能耗比较高,同时出水标准较低,且产生大量的污泥,污泥需要深度处理。反渗透处理法需要进行严格的预处理,处理效果较好,但成本较高。离子交换法是重金属离子与离子交换剂进行交换,达到去除废水中重金属离子的方法,处理容量大,出水水质好,可回收重金属资源,对环境无二次污染,但离子交换剂易氧化失效,再生频繁,操作费用高。吸附法是利用多孔性固态物质吸附去除水中重金属离子的一种有效方法,工艺的关键是吸附剂,吸附剂的种类很多,常用的有活性炭,但活性炭价格高,使用寿命短,需再生,操作费用高。因此当前急需一种新的重金属污水处理技术来解决上述问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于,提供一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法及装置,它可以有效解决现有技术中存在的问题,尤其是传统的铁氧体循环处理法操作温度在 70℃,能耗比较高,同时出水标准较低,且产生大量的污泥需要进行深度处理的问题。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用如下的技术方案:一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,包括以下步骤:

[0006] S1,在污水中先加入七水合硫酸亚铁,常温下有氧搅拌均匀(时间不超过 2 分钟,搅拌均匀即可);再加入氢氧化钠,隔绝空气搅拌 15 ~ 30min;

[0007] S2,然后将污水进行自然沉降,沉降后,进行固液分离;

[0008] S3,固液分离后,上层清液排出,下层污泥取出备用;

[0009] S4,在所述的污泥中加入氢氧化钠,并在空气中搅拌 15min,得磁性污泥;

[0010] S5,将该磁性污泥与步骤 S1 中的七水合硫酸亚铁一同加入污水中。

[0011] 优选的,步骤 S1 中,加入氢氧化钠,隔绝空气搅拌 30min,从而可以更有效的去除污水中的重金属。

[0012] 优选的,步骤 S1 中,污水中总重金属质量:七水合硫酸亚铁质量 = 1:12 ~ 25,利用该配比并根据水中重金属离子总量来确定药品的添加量,不仅污水处理效果最好,而且生产成本较低。

[0013] 优选的,步骤 S1 中,对污水进行第一次处理时,加入的氢氧化钠的质量是七水合硫酸亚铁质量的 6~7 倍,按照该限定条件确定氢氧化钠的投药量,从而可以达到较好的污水处理效果,有效去除污水中的多种重金属离子,同时处理效率较高。

[0014] 更优选的,步骤 S1 中,对污水进行第一次处理时,加入的氢氧化钠的质量是七水合硫酸亚铁质量的 6.4 倍,从而可以达到更好的污水处理效果,有效去除污水中的多种重金属离子,同时处理效率更高。

[0015] 本发明的步骤 S4 中,加入的氢氧化钠的质量为步骤 S1 中加入的氢氧化钠质量的 70%~80%,按照该条件确定后期污水处理过程中氢氧化钠的投药量,从而可以达到较好的污水处理效果。

[0016] 优选的,当连续循环处理第 N 次时,步骤 S1 中加入的七水合硫酸亚铁的质量为第 N-1 次时的 80%~90%,加入的氢氧化钠的质量为第 N-1 次时的 70%~80%,其中, $N \geq 2$,从而可以一次性有效去除污水中的多种重金属离子,同时反应时间更短,处理效率更高,且成本更低。

[0017] 本发明的步骤 S2 中,将污水进行自然沉降 24h,在条件允许的情况下,自然沉降可以节省人工或机器分离的能源消耗;当然为了提高生产效率,也可以采用磁鼓分离机或其他离心设备进行处理。

[0018] 前述的常温铁氧体循环处理重金属污水的方法中,还包括:S0,常温条件下,在污水中加入消石灰进行中和预处理,使得污水的 PH 值为 5~8,从而可以减少处理后期氢氧化钠的添加量,采用价格相对较低的消石灰,能节省一部分开支;另外,还有一定的杀菌消毒作用;此外,还可以对废水的胶体微粒起到助凝的作用,并作为颗粒核增重剂,有助于不溶物的分离。

[0019] 上述方法中,所述的污水为含有 Cu、Zn、Cr、Ni、Cd 或 Pb 中的一种或几种离子的污水。

[0020] 实现前述方法的常温铁氧体循环处理重金属污水的装置,包括:反应装置、沉淀装置、过滤装置和脱水装置,所述的反应装置中设有反应槽和混合槽,沉淀装置中设有沉淀槽,过滤装置中设有过滤槽,所述的反应槽分别与混合槽和沉淀槽连接,沉淀槽分别与过滤槽、混合槽和脱水装置连接。

[0021] 优选的,所述的反应装置采用型号为 5000 的不锈钢反应釜,沉淀装置采用型号为 LW-350 的卧式螺旋卸料沉降离心机,过滤装置采用型号为 XZS-450 的过滤筛分机,不仅成本低,而且污水中重金属离子的脱除速率更高。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0023] 1、可对电镀、矿山等行业产生的重金属污水进行处理,常温下即可一次性有效去除污水中的多种重金属离子,有效克服了铁氧体氧化法处理过程中高能耗的问题,同时反应时间短,占地面积小;

[0024] 2、随着循环次数的增加,污泥的沉降速率逐渐加快,处理效率逐步提高;

[0025] 3、沉降率低,污泥产量低;

[0026] 4、能有效去除污水中的重金属,排水水质高,处理后的污水 PH、重金属含量均达标(参考污水综合排放标准 GB8978-1996),去除率达 94%以上;

[0027] 5、循环过程中的污泥存在磁性,且磁性污泥可回收利用,如用作催化剂等;

[0028] 6、本发明从污水处理过程中的 PH、重金属离子含量和沉降效果出发,通过调节氢氧化钠、七水合硫酸亚铁的用量以及调整搅拌时间,使磁性污泥的含水率、沉降速率、纯度、可利用性能得到最大优化,从而最大效率的去除了污水中的重金属离子;

[0029] 7、本发明中的磁性污泥可以循环使用和再次利用,从而降低了污水处理成本;

[0030] 8、污水处理成本较低,且处理药剂来源广泛;

[0031] 9、本发明采用二价铁离子和部分三价,在碱性条件下生成铁氧体,将污水中的重金属离子夹带脱除;采用沉降或磁性分离,将污泥再次用于污水处理,从而可以大大提高污泥的沉降速率,进而提高污水中重金属离子的脱除速率。

附图说明

[0032] 图 1 为废水处理实验流程图;

[0033] 图 2 为实施例 1 的污泥沉淀物的 X 射线衍射物相分析;

[0034] 图 3 为实施例 2 的多次循环处理沉降速率示意图;

[0035] 图 4 为实施例 2 的沉降率的测定结果示意图;

[0036] 图 5 为本发明的装置连接示意图。

[0037] 附图标记:1-反应装置,2-沉淀装置,3-过滤装置,4-脱水装置,5-反应槽,6-混合槽,7-沉淀槽,8-过滤槽。

[0038] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步的说明。

具体实施方式

[0039] 实施例 1:一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,如图 1 所示,包括以下步骤:

[0040] S1,将 0.75g 七水合硫酸亚铁加入 600mL、重金属总含量为 50mg/L 的污水(所述的污水为含有 Cu、Zn、Cr 和 Ni 离子的污水)中,常温下有氧搅拌均匀(不超过 2min);再加入 131.25ml、摩尔浓度为 1mol/L 的氢氧化钠溶液,隔绝空气搅拌 30min;

[0041] S2,然后将污水进行自然沉降 24h,沉降后,进行固液分离;

[0042] S3,固液分离后,上层清液(即污水)排出,将下层 100ml 的污泥取出备用;

[0043] S4,在所述的污泥中加入重金属离子含量为 50mg/L 的污水 600ml(污水的量由内含离子总量决定,但是,同样要求污水离子浓度不低于 50mg/L)和 91.88ml、摩尔浓度为 1mol/L 氢氧化钠溶液,并且有氧搅拌 15min,得磁性污泥;

[0044] S5,将该磁性污泥与步骤 S1 中的七水合硫酸亚铁一同加入污水中;(即开始第 2 个循环处理,此时,步骤 S1 中,需要在污水中加入 0.65g 七水合硫酸亚铁,常温下有氧搅拌均匀;再加入 105ml、摩尔浓度为 1mol/L 氢氧化钠溶液,隔绝空气搅拌 30min;然后将污水进行自然沉降 24h,沉降后,进行固液分离;上层清液(即污水)排出)此时的上层清液(即污水)浓度达标,如下表 1 所示(其中,第二个循环开始时,部分处理合格的污水已经排除,剩余的污水中(含污泥)重金属总含量已低于 50mg/L;但是第二个循环中步骤 S1 中的污水相关参数不需要改变,此处忽略离子量稍稍降低对实施例的影响)。

[0045] 实现上述方法的常温铁氧体循环处理重金属污水的装置,如图 5 所示,包括:反应装置 1、沉淀装置 2、过滤装置 3 和脱水装置 4,所述的反应装置 1 中设有反应槽 5 和混合槽

6, 沉淀装置 2 中设有沉淀槽 7, 过滤装置 3 中设有过滤槽 8, 所述的反应槽 5 分别与混合槽 6 和沉淀槽 7 连接, 沉淀槽 7 分别与过滤槽 8、混合槽 6 和脱水装置 4 连接。所述的反应装置 1 可采用型号为 5000 的不锈钢反应釜, 沉淀装置 2 可采用型号为 LW-350 的卧式螺旋卸料沉降离心机, 过滤装置 3 可采用型号为 XZS-450 的过滤筛分机。

[0046] 表 1

[0047]

重金属名称	自来水重金属含量 (ppm)	模拟废水重金属含量 (ppm)	第一次循环处理		第二次循环处理	
			离子含量 (ppm)	离子去除率	离子含量 (ppm)	离子去除率
Cr	N.D.	69	N.D.	100%	N.D.	100%
Cu	N.D.	22	0.1562	98.42%	0.0420	99.58%
Zn	0.0609	00	0.0779	94.19%	0.0175	98.77%
Ni	N.D.	72	N.D.	100%	N.D.	100%

[0048]

[0049] 此外, 循环过程中的污泥确实存在磁性, 其中, 磁性物质 Fe_3O_4 的物相分析如图 2 所示。

[0050] 实施例 2: 一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法, 如图 1 所示, 包括以下步骤:

[0051] S1, 将 0.75g 七水合硫酸亚铁加入 600ml、含重金属 Cu 为 50mg/L 的污水中, 常温下有氧搅拌均匀; 再加入 131.25ml、摩尔质量为 1mol/L 的氢氧化钠, 隔绝空气搅拌 30min;

[0052] S2, 然后将污水进行自然沉降 24h, 沉降后, 进行固液分离;

[0053] S3, 固液分离后, 上层清液 (即污水) 排出, 将下层 100ml 的污泥取出备用;

[0054] S4, 在所述的污泥中加入 500ml、含重金属 Cu 为 10mg/L 的污水和 91.88ml、摩尔质量为 1mol/L 的氢氧化钠溶液, 并且有氧搅拌 15min, 得磁性污泥;

[0055] S5, 将该磁性污泥与步骤 S1 中的七水合硫酸亚铁一同加入污水中; (即开始第 2 个循环处理, 此时, 步骤 S1 中, 需要在污水中加入 0.65g 七水合硫酸亚铁, 常温下有氧搅拌均匀; 再加入 105ml、摩尔质量为 1mol/L 的氢氧化钠溶液, 隔绝空气搅拌 30min; 然后将污水进行自然沉降 24h, 沉降后, 进行固液分离; 上层清液 (即污水) 排出, 将下层 100ml 的污泥取出备用, 再加入 500ml、含重金属 Cu 为 10mg/L 的污水和 6.4ml 的氢氧化钠溶液, 并且有氧搅拌 15min, 得磁性污泥; 将该磁性污泥与步骤 S1 中的七水合硫酸亚铁一同加入污水中; 如此循环 5 次, 其中, 步骤 S4 中加入的氢氧化钠的质量为此次循环中步骤 S1 中加入的氢氧化钠质量的 70%~80%; 且当连续循环处理第 N 次时, 步骤 S1 中加入的七水合硫酸亚铁的质量为第 N-1 次时的 80%~90%, 加入的氢氧化钠的质量为第 N-1 次时的 70%~80%, 其中, $N \geq 2$)

[0056] 实现上述方法的常温铁氧体循环处理重金属污水的装置,如图 5 所示,包括:反应装置 1、沉淀装置 2、过滤装置 3 和脱水装置 4,所述的反应装置 1 中设有反应槽 5 和混合槽 6,沉淀装置 2 中设有沉淀槽 7,过滤装置 3 中设有过滤槽 8,所述的反应槽 5 分别与混合槽 6 和沉淀槽 7 连接,沉淀槽 7 分别与过滤槽 8、混合槽 6 和脱水装置 4 连接。

[0057] 按照实施例 2 的方法循环连续处理污水 5 次,经测试,随着循环次数的增加,污泥的沉降速率逐渐上升,如图 3 所示,沉降率并没有叠加,只是小范围内的增加,如图 4 所示;同时,处理后的污水 PH 值和 Cu 含量均达标。

[0058] 从实验过程中的 PH、重金属离子含量和沉降效果出发,通过调节氢氧化钠、七水合硫酸亚铁的用量,调整搅拌时间及速率,使磁性污泥的含水率、沉降速率、纯度、可利用性能得到最大优化。

[0059] 实施例 3:一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,如图 1 所示,包括以下步骤:

[0060] S0,常温条件下,在污水(该污水为含有 Cu、Zn、Cr、Ni、Cd 或 Pb 中一种或几种物质的污水)中加入消石灰进行中和预处理,使得污水的 PH 值为 5~8;

[0061] S1,将 0.8g 七水合硫酸亚铁加入 833ml、重金属含量为 80mg/L 的污水中,常温下有氧搅拌均匀;再加入 120ml、摩尔质量为 1mol/L 的氢氧化钠溶液,隔绝空气搅拌 15min;

[0062] S2,然后将污水进行自然沉降 24h,沉降后,进行固液分离;

[0063] S3,固液分离后,上层清液(即污水)排出,下层污泥取出备用;

[0064] S4,在所述的污泥中加入 96ml、摩尔质量为 1mol/L 的氢氧化钠溶液,并在空气中搅拌 15min,得磁性污泥;

[0065] S5,将该磁性污泥与步骤 S1 中的七水合硫酸亚铁一同加入污水中,转到 S1,其中,当连续循环处理第 N 次时,步骤 S1 中加入的七水合硫酸亚铁的质量为第 N-1 次时的 80%,加入的氢氧化钠的质量为第 N-1 次时的 70%,其中, $N \geq 2$ 。

[0066] 实现上述方法的常温铁氧体循环处理重金属污水的装置,如图 5 所示,包括:反应装置 1、沉淀装置 2、过滤装置 3 和脱水装置 4,所述的反应装置 1 中设有反应槽 5 和混合槽 6,沉淀装置 2 中设有沉淀槽 7,过滤装置 3 中设有过滤槽 8,所述的反应槽 5 分别与混合槽 6 和沉淀槽 7 连接,沉淀槽 7 分别与过滤槽 8、混合槽 6 和脱水装置 4 连接。

[0067] 实施例 4:一种常温铁氧体循环处理重金属污水的方法,如图 1 所示,包括以下步骤:

[0068] S0,常温条件下,在污水(该污水为含有 Cu、Zn、Cr、Ni、Cd 或 Pb 中一种或几种物质的污水)中加入消石灰进行中和预处理,使得污水的 PH 值为 5~8;

[0069] S1,将 1.0g 七水合硫酸亚铁加入 500ml、重金属含量为 100mg/L 的污水中,常温下有氧搅拌均匀;再加入 160ml、摩尔质量为 1mol/L 的氢氧化钠溶液,隔绝空气搅拌 20min;

[0070] S2,然后将污水进行自然沉降 24h,沉降后,进行固液分离;

[0071] S3,固液分离后,上层清液(即污水)排出,下层污泥取出备用;

[0072] S4,在所述的污泥中加入 120ml、摩尔质量为 1mol/L 的氢氧化钠溶液,并在空气中搅拌 15min,得磁性污泥;

[0073] S5,将该磁性污泥与步骤 S1 中的七水合硫酸亚铁一同加入污水中,转到 S1,其中,当连续循环处理第 N 次时,步骤 S1 中加入的七水合硫酸亚铁的质量为第 N-1 次时的 90%,

加入的氢氧化钠的质量为第 N-1 次时的 75%，其中， $N \geq 2$ 。

[0074] 实现上述方法的常温铁氧体循环处理重金属污水的装置，如图 5 所示，包括：反应装置 1、沉淀装置 2、过滤装置 3 和脱水装置 4，所述的反应装置 1 中设有反应槽 5 和混合槽 6，沉淀装置 2 中设有沉淀槽 7，过滤装置 3 中设有过滤槽 8，所述的反应槽 5 分别与混合槽 6 和沉淀槽 7 连接，沉淀槽 7 分别与过滤槽 8、混合槽 6 和脱水装置 4 连接。

[0075] 本发明的一种实施例的工作原理：重金属污水与七水合硫酸亚铁加入反应装置 1 中的反应槽 5 中进行反应，同时在反应装置 1 中的混合槽 6 加入碱性药剂，再由混合槽 6 流入反应槽 5 进行反应；反应后，污水流至沉淀装置 2 中的沉淀槽 7 中进行自然沉降，固液分离后，上层清液经过滤装置 3 中的过滤槽 8 排出，下层污泥回收至混合槽 6 中，与加入的碱性药剂混合后，成为磁性污泥，再加入反应槽 5 中与污水、七水合硫酸亚铁进行反应，重复上述过程；若产生的下层污泥较多，则可以将一部分回收至混合槽 6 中，多余的经脱水装置 4 压榨后回收。

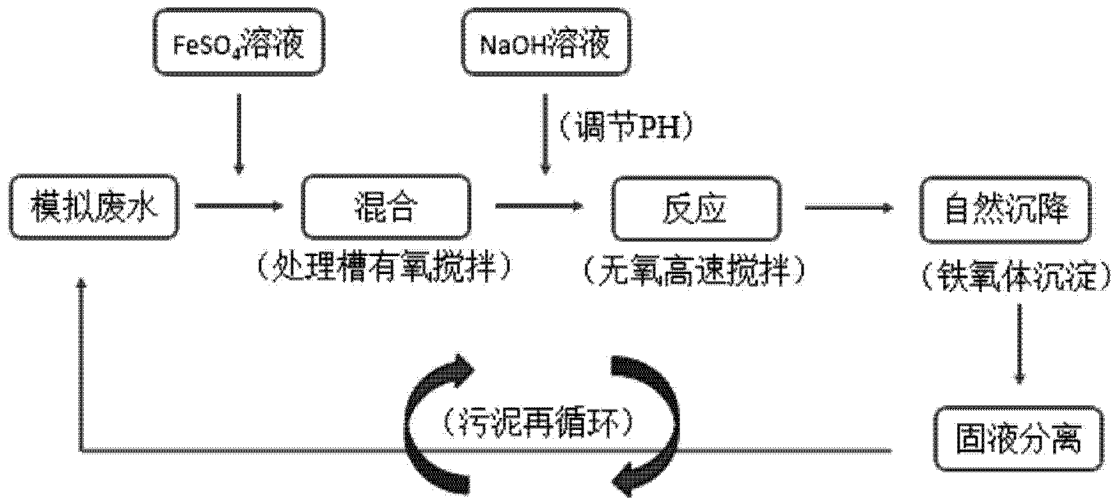


图 1

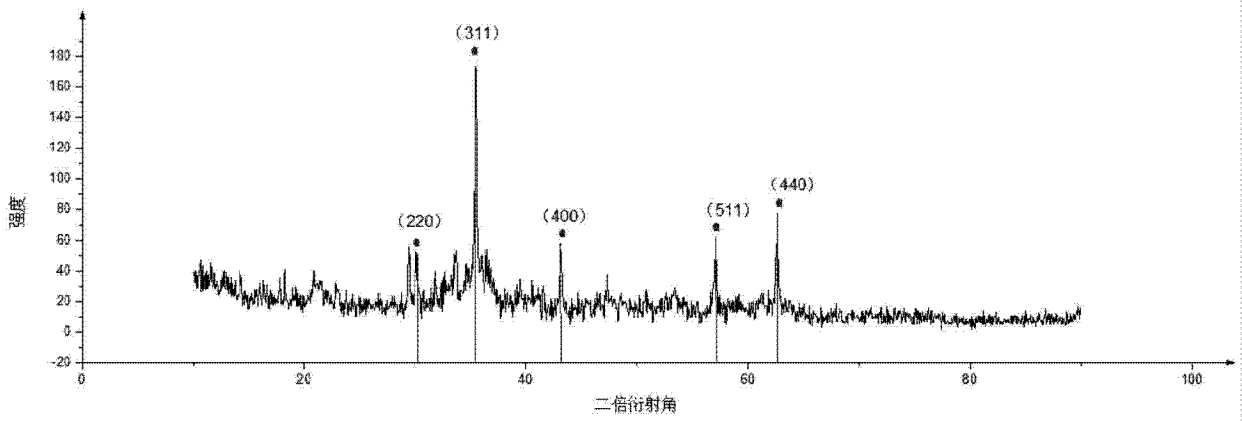


图 2

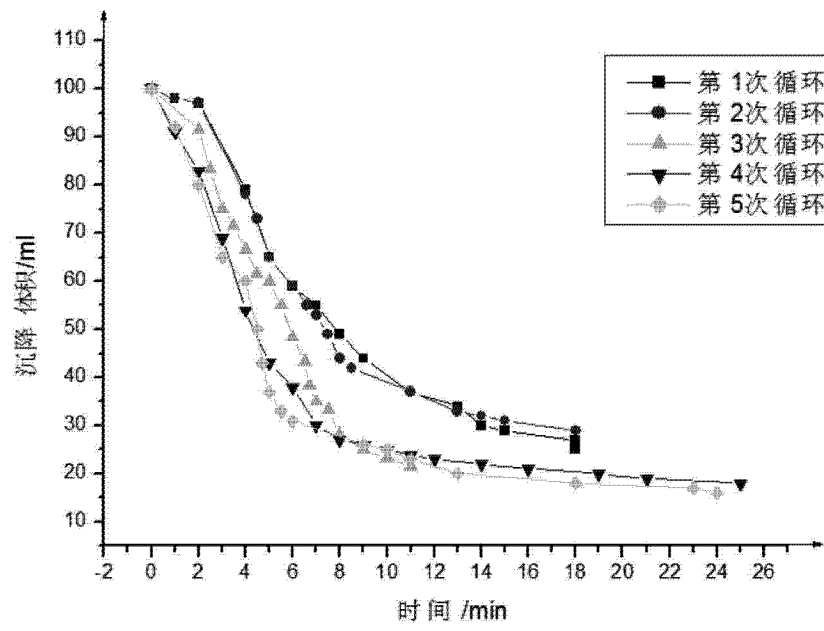


图 3

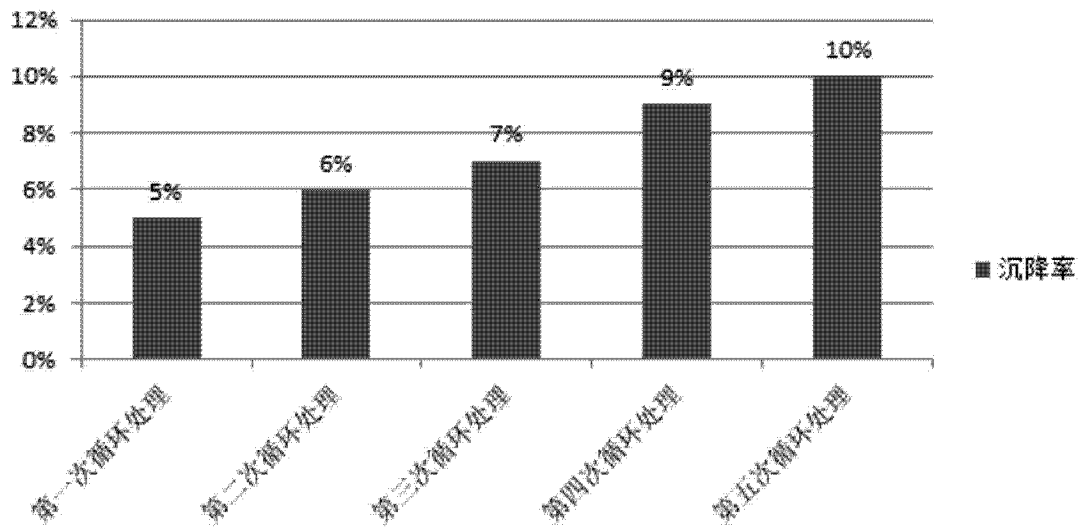


图 4

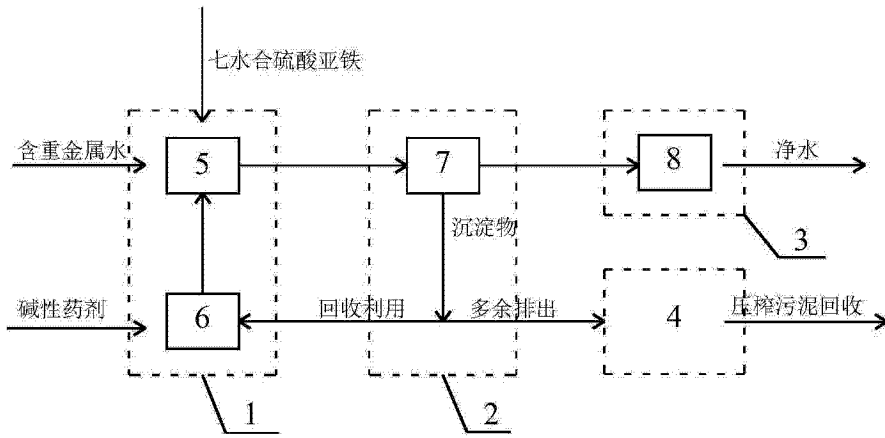


图 5