



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 204079718 U

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201420566690. 2

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

(22) 申请日 2014. 09. 29

(73) 专利权人 中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司

地址 410014 湖南省长沙市雨花区香樟东路16号

专利权人 湖南中南水务环保科技有限公司

(72) 发明人 李勇 徐巍 陈湘斌 禹芝文 黎慧娟

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

代理人 卢宏 李发军

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006. 01)

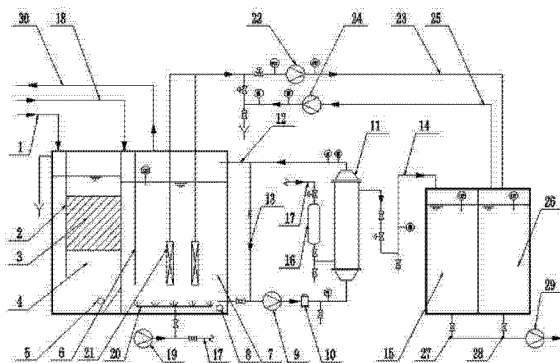
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 实用新型名称

一种重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置

(57) 摘要

本实用新型公开了一种重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置。所述一体化装置包括一沉淀池；一淋洗废液反应池；该淋洗废液反应池与所述沉淀池连通；一设置在淋洗废液反应池内的MBR膜组件，该MBR膜组件的出液口与一螯合剂收集池连通；一无机膜过滤器，该无机膜过滤器与淋洗废液反应池连通；所述无机膜过滤器的浓缩液出口与淋洗废液反应池连通，该无机膜过滤器的渗滤液出口与一酸液回收池连通。本实用新型在回收螯合剂的同时，还可以回收部分酸液，不但回收效率高，而且通过膜过滤得到的回收液杂质较化学沉淀法少，回收液质量较好，因此，采用本设备处理得到的回收液重复使用时，其淋洗效果要好于化学沉淀法得到的回收液。



1. 一种重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,包括
一沉淀池(4);淋洗废液通过进水管(1)与沉淀池(4)下部连通,该沉淀池(4)的上部侧壁上具有出液口;
一淋洗废液反应池(7);该淋洗废液反应池(7)的下部与所述沉淀池(4)的出液口连通;
一设置在淋洗废液反应池(7)内的MBR膜组件(21),该MBR膜组件(21)的出液口通过产水管与一螯合剂收集池(26)连通;
一无机膜过滤器(11),该无机膜过滤器(11)的进液口与淋洗废液反应池(7)的下部连通;
所述无机膜过滤器(11)的浓缩液出口通过回流管与淋洗废液反应池(7)连通,该无机膜过滤器(11)的渗滤液出口与一酸液回收池(15)连通。
2. 根据权利要求1所述的重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,所述沉淀池(4)为斜管沉淀池,该斜管沉淀池内设有斜管填料(2),沉淀池底部具有斜坡,坡底设有排渣孔(5)。
3. 根据权利要求1所述的重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,所述沉淀池(4)内设有沉淀池导流板(2),该沉淀池导流板(2)与沉淀池(4)池底具有一段距离,所述沉淀池导流板(2)与沉淀池(4)侧壁形成与进水管(1)出口连通的进液通道;
所述淋洗废液反应池(7)内设有反应池导流板(6),该反应池导流板(6)与淋洗废液反应池(7)池底具有一段距离,所述反应池导流板(6)与淋洗废液反应池(7)侧壁形成与沉淀池(4)出液口连通的过液通道。
4. 根据权利要求1所述的重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,所述无机膜过滤器(11)为无机陶瓷纳滤膜过滤器,过滤精度为1KD~20KD。
5. 根据权利要求1所述的重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,所述无机膜过滤器(11)的回流管(12)包括外回流管(12)和内回流管(13),所述外回流管(12)与淋洗废液反应池(7)的上部连通,所述内回流管(13)与所述无机膜过滤器(11)的进液口连通。
6. 根据权利要求1~5之一所述的重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,所述无机膜过滤器(11)的进液口设有预过滤器(10)。
7. 根据权利要求1~5之一所述的重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,所述淋洗废液反应池(7)池底设有曝气装置(20)。
8. 根据权利要求1~5之一所述的重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,所述MBR膜组件(21)为无机陶瓷平板超滤膜,膜孔径为50nm~200nm;所述MBR膜组件(21)和无机膜过滤器(11)均与相应的反冲洗系统相连。
9. 根据权利要求1~5之一所述的重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,所述淋洗废液反应池(7)为密闭池,池顶设有废弃收集管(30)。

一种重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置

技术领域

[0001] 本实用新型涉及土壤重金属化学淋洗废液处理领域，具体为一种重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置。

背景技术

[0002] 随着工业的高速发展和城市化进程的加快，我国的土壤重金属污染情况日趋严重，重金属污染土壤的修复和治理已变得刻不容缓。目前国内外已经提出一系列的重金属土壤修复技术，主要分为物理修复技术，植物修复技术，微生物修复技术和化学修复技术等。

[0003] 上述这几种修复技术中，属于化学修复技术的化学淋洗法主要是通过逆转土壤吸附重金属的反应机制，把重金属从土壤固相转移到液相中，最终达到清洁土壤的目的。由于化学淋洗法可将污染物从土壤中快速去除，能在短时间内治理高浓度的污染土壤，目前已成为重金属污染土壤快速修复的研究热点和发展方向之一。

[0004] 化学淋洗法运行费用相对较高，在美国处理一吨重金属污染的土壤成本为120~200美元。主要是由于该方法需要耗费大量的化学淋洗液，而且需要对淋洗废液进行处理。因此，在选择合适的淋洗液时，除了考虑用其对重金属的去除能力以及对土壤理化性质和土壤中微生物的影响外，其来源和成本以及废液是否容易处理也是主要考虑的因素。

[0005] 目前，对于重金属的化学淋洗，酸类淋洗剂及螯合剂是最常用的试剂，一般淋洗液的PH为4~5。在重金属淋洗液成分中， Na_2EDTA 具有很强的螯合能力，能和大部分的金属离子发生螯合作用，是迄今为止被认为最有效的人工螯合剂。但是 Na_2EDTA 价格昂贵，淋洗废液需要后续处理等特点妨碍了 Na_2EDTA 在野外的大规模应用。如果 Na_2EDTA 能被有效回收并重复使用，这些问题就都可以解决。

[0006] 目前处理 Na_2EDTA 洗出液的方法大致可以分为三类：(1) 是用零价金属置换 EDTA 络合物中的重金属，从而使重金属沉淀，EDTA 也重新释放。(2) 是在电解槽中电解分离重金属和 EDTA，两级之间用离子交换膜分隔，来阻止带负电的 EDTA 在阳极溶解。(3) 是添加合适的化学试剂使 EDTA 螯合物发生解离，从而沉淀重金属。因为化学沉淀法具有成本低、应用范围广等优点成为目前应用最普遍的方法。

[0007] 但是化学沉淀法一般是在碱性条件下，使重金属生成碱性沉淀物，或者硫化物沉淀。由于淋洗液是酸性，需要耗费大量的碱，如果需要对处理后的化学淋洗废液中的 Na_2EDTA 进行回用，则还需要加酸进行回调。因此，操作相对复杂，并且会浪费大量的酸和碱。目前国内外均未能解决这一技术难题。

[0008] 膜过滤也是物理分离的一种方法，但其在重金属淋洗废液处理的应用尚未见报道，主要原因是膜过滤虽然可以提高回收效率，但是如果不改变处理工艺，而是单纯的采用膜分离代替化学沉淀法，其投资和运行成本将会大大增加。另外，由于重金属淋洗废液成分复杂、酸/碱性较高，对膜的材质和结构都有一定的要求，在废水处理中应用最广泛的卷式有机膜对酸碱耐受性相对较差，而且容易污染，因此，膜过滤并不适合处理重金属淋洗废

液。

实用新型内容

[0009] 本实用新型旨在提供一种重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,该淋洗废液处理、回用一体化装置及处理方法在回收整合剂的同时,还可以回收部分酸液,不但回收效率高,而且通过膜过滤得到的回收液杂质较化学沉淀法少,回收液质量较好,因此,采用本设备处理得到的回收液重复使用时,其淋洗效果要好于化学沉淀法得到的回收液。

[0010] 为了实现上述目的,本实用新型所采用的技术方案是:

[0011] 一种重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,其特征在于,包括

[0012] 一沉淀池;淋洗废液通过进水管与沉淀池下部连通,该沉淀池的上部侧壁上具有出液口;

[0013] 一淋洗废液反应池;该淋洗废液反应池的下部与所述沉淀池的出液口连通;

[0014] 一设置在淋洗废液反应池内的 MBR 膜组件,该 MBR 膜组件的出液口通过产水管与一整合剂收集池连通;

[0015] 一无机膜过滤器,该无机膜过滤器的进液口与淋洗废液反应池的下部连通;

[0016] 所述无机膜过滤器的浓缩液出口通过回流管与淋洗废液反应池连通,该无机膜过滤器的渗滤液出口与一酸液回收池连通。

[0017] 以下为本实用新型的进一步改进的技术方案:

[0018] 为了更好地实现沉淀,所述沉淀池为斜管沉淀池,该斜管沉淀池内设有斜管填料,沉淀池底部具有斜坡,坡底设有排渣孔。

[0019] 作为一种较佳的实现淋洗废液通过进水管与沉淀池下部连通的实例,所述沉淀池内设有沉淀池导流板,该沉淀池导流板与沉淀池池底具有一段距离,所述沉淀池导流板与沉淀池侧壁形成与进水管出口连通的进液通道;作为一种较佳的实现淋洗废液反应池的下部与所述沉淀池的出液口连通的实例,所述淋洗废液反应池内设有反应池导流板,该反应池导流板与淋洗废液反应池池底具有一段距离,所述反应池导流板与淋洗废液反应池侧壁形成与沉淀池出液口连通的过液通道。

[0020] 为了保证较好的过滤效果,所述无机膜过滤器为无机陶瓷纳滤膜过滤器,过滤精度为 1KD~20KD,其作用是截留淋洗废液中的大部分重金属离子以及重金属与 EDTA 的螯合物,回收淋洗废液中大部分的酸液。

[0021] 在浓缩淋洗废液过程中,为了更好地把控浓缩进程,调节淋洗废液反应池池内的压力,所述无机膜过滤器的回流管包括外回流管和内回流管,所述外回流管与淋洗废液反应池的上部连通,所述内回流管与所述无机膜过滤器的进液口连通。

[0022] 为了提高过滤效率,所述无机膜过滤器的进液口设有预过滤器。

[0023] 在了保证浓缩液与碱(优选为 NaOH)和/或硫化物(优选为 Na_2S)反应更充分,所述淋洗废液反应池池底设有曝气装置。

[0024] 由于淋洗废液为酸性,不符合有机 MBR 膜的材质使用条件,因此优选地所述 MBR 膜组件为无机陶瓷平板超滤膜,膜孔径为 50nm~200nm;所述 MBR 膜组件和无机膜过滤器均与相应的反洗装置相连,可以保证过滤器的设计通量。

[0025] 为了保证浓缩液与硫化物(优选为 Na_2S)反应时产生的硫化氢气体外泄,所述淋洗

废液反应池为密闭池,池顶设有废弃收集管,收集后通入碱性溶液中处理。

[0026] 一种利用上述重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置对淋洗废液进行处理、回用的方法,包括如下步骤:

[0027] 1) 淋洗废液通过进水管进入沉淀池内 2h~3h,上清液进入淋洗废液反应池内;

[0028] 2) 启动无机膜过滤器对淋洗废液反应池内的淋洗废液进行过滤浓缩,过滤后的渗滤液通入酸液收集池内,当淋洗废液的浓缩倍数为 4~6 倍时,无机膜过滤器停止过滤;

[0029] 3) 向淋洗废液反应池内的浓缩液内加入碱和 / 或硫化物,同时开启设置在淋洗废液反应池池底的曝气装置,反应时间 20~30min;

[0030] 4) 启动 MBR 膜组件对反应后的浓缩液进行过滤,过滤后的渗滤液通入螯合剂收集池中。

[0031] 鉴于无机材料科学基础上的无机陶瓷膜具有聚合物分离膜所无法比拟的一些优点:陶瓷膜膜层光洁度高,并呈多层结构且薄;支撑层的孔径沿渗透液的流向逐渐增大,且逐级孔径分布窄,孔隙率高,因而具有分离性能好,极低的过滤阻力,过滤通量高;对料液有极好的抗污染性,可反复清洗再生,通量稳定性好,使用寿命长等优点。此外,陶瓷膜化学稳定性好,适用 pH 0~14,能抗微生物降解。对于有机溶剂、腐蚀气体和微生物侵蚀表现良好的稳定性。

[0032] 与现有技术相比,本实用新型的有益效果是:

[0033] (1) 在回收螯合剂的同时,还可以回收部分酸液,不但回收效率高,而且由于膜的过滤精度较高,通过膜过滤得到的回收液杂质较化学沉淀法少,回收液质量较好,因此,采用本设备处理得到的回收液重复使用时,其淋洗效果要好于化学沉淀法得到的回收液。

[0034] (2) 虽然无机陶瓷膜投资成本较高,但是使用寿命长,一般为 5~8 年,因此折算成每年投资成本与化学沉淀法相差不大。

[0035] (3) 本一体化设备操作简单,可以实现全自动运行;占地面积小,运输方便灵活。

[0036] (4) 由于相对化学沉淀法,不仅将螯合剂进行了回收,而且可以回收大部分的酸液;只有小于 20% 的废液需要加药,而且回收液不需要加酸回调,只需要补充部分损失的螯合剂和酸液即可。因此虽然其运行成本要高于化学沉淀法,但是其回收所产生的经济效益也高于化学沉淀法。

[0037] (5) 由于是采用物理过滤,因此,同一台设备只要根据实际情况进行简单调整即可适用于大部分的重金属化学淋洗废液,如铬、镉、铅、镍、砷等。

[0038] 以下结合附图和实施例对本实用新型作进一步阐述。

附图说明

[0039] 图 1 是本实用新型一个实施例的结构原理图。

[0040] 在图中

[0041] 1- 淋洗废液进水管;2- 斜管沉淀池导流板;3- 斜管填料;4- 斜管沉淀池;5- 斜管沉淀池排渣孔;6- 淋洗废液反应池导流板;7- 淋洗废液反应池;8- 淋洗废液反应池排渣孔;9- 循环泵;10- 预过滤器;11- 无机陶瓷膜过滤器;12- 外回流管;13- 内回流管;14- 渗透液管路;15- 酸液收集池;16- 反冲罐;17- 反冲罐气管;18- 加药管;19- 空压机;20- 曝气装置;21- MBR 膜组件;22- MBR 产水泵;23- MBR 产水管;24- MBR 反洗泵;25- MBR 反洗管;

26- 螯合剂收集池 ;27- 酸液回用管 ;28- 螯合剂回用管 ;29- 淋洗废液回用泵 ;30- 废气收集管。

具体实施方式

[0042] 一种重金属化学淋洗废液处理、回用一体化装置,如图 1 所示,主要包括以下几个部分:1)斜管沉淀池 4;2)淋洗废液反应池 7;3)无机陶瓷膜过滤器 11;4)回收液收集池 15, 26。

[0043] 所述斜管沉淀池前端设置导流板,化学淋洗废液首先由导流区进入斜管沉淀池底部,由底部上升经过斜管填料,在斜管填料的作用下,淋洗废液中的大颗粒杂质、颗粒沉淀至池底,清液上升自流进入淋洗废液反应池;斜管沉淀池底部有排泥孔,定期排放底部的污泥。斜管沉淀池停留时间 2~3h,内部有导流板以及斜管填料,底部一侧设置斜坡,有利于沉渣的排出,不会在池底留有死角。

[0044] 淋洗废液反应池前端也设置导流板,经斜管沉淀池处理后的废液先自流进入淋洗废液反应池的导流区,淋洗废液反应池设置液位传感器,当液面到达高液位时,斜管沉淀池前端停止进化学淋洗废液。此时,开启无机陶瓷膜过滤器。

[0045] 淋洗废液反应池的容积根据处理每批淋洗废液的量来确定。其作用有两个,一个是作为无机陶瓷纳滤膜的循环池,在酸液回收时可以实现废液在淋洗废液反应池和无机陶瓷膜之间循环;另一个作用是作为经过酸液回收的浓液处理及回用反应池,经过少量加药处理后,实现螯合剂的回用。

[0046] 淋洗废液反应池设置液位传感器,当废液到达高液位时,斜管沉淀池前端停止进水,开始无机陶瓷纳滤设备进行酸液回收。无机陶瓷纳滤膜采用进口膜,分离精度 1~20KD,材质为二氧化钛;除膜元件外,主题装置全部采用不锈钢或其他耐腐蚀材质。设计通量 20~50L/h. m²,采用在线气水联合反冲洗系统,缓解膜污染速率。浓缩倍数 4~6 倍,化学清洗周期 3~7 天。纳滤膜对于重金属的截留率不能达到 100%,如对镍和镉的截留率分别为 98 % 和 85 % 左右。因此,回收得到的酸液中还会有少量的重金属离子的残留,但是对于回用来说,影响较小。

[0047] 无机陶瓷膜装置过滤开启后,首先由循环泵将淋洗废液泵入无机陶瓷膜过滤器,为了防止有大颗粒杂质进入无机陶瓷膜过滤器中,在循环泵和无机陶瓷膜过滤器之间设置预过滤器;过滤过程为错流过滤,即淋洗废液由无机陶瓷膜过滤器底部进入,从顶部流出,在循环泵压力作用下,渗滤液从膜组件两侧流出经由渗滤液管路进入酸液收集池。而从顶部流出的浓液一部分由外回流管回流至淋洗废液反应池,另一部分由内回流管回流至循环泵前端管路中。化学淋洗废液在无机陶瓷膜及淋洗废液反应池之间不断循环浓缩,直至达到浓缩倍数。为了防止通量下降过快,采用由空压机、连接管路以及反冲罐等组成的在线气水联合反冲洗系统,缓解膜污染速率。

[0048] 将大部分酸液回收后,开始对淋洗废液反应池中的浓液进行处理和回用。首先,通过加药系统向淋洗废液反应池中加入少量的碱和硫化钠,通过空压机和池底的曝气系统使药剂和淋洗废液混合均匀,淋洗液 pH 增加,重金属与 EDTA 的螯合物会发生水解,使 EDTA 对重金属离子的活化能力降低,浓液中的重金属离子会生成硫化物沉淀和部分氢氧化物沉淀,从而产生 Na₂EDTA。对于有些重金属只采用硫化钠就可以达到很好的沉淀效果的情况

下,可以不加碱。

[0049] 用淋洗废液反应池底部的 MBR 超滤膜对弱碱性的 Na_2EDTA 溶液进行回收,在 MBR 产水泵的抽吸作用下,由回收的 Na_2EDTA 溶液由 MBR 产水管流入螯合剂收集池,为保证 MBR 超滤的通量稳定,定期采用反洗泵对其进行反洗。沉淀物由底部的排放口排出。

[0050] 酸液收集池和螯合剂收集池底部连接回收管路和回收泵,可以根据实际情况按照比例进行重新混合,补加部分新鲜酸液和螯合剂,使其达到使用要求后,即可进行回用。

[0051] 淋洗废液反应池顶部设置盖板,盖板上开 H_2S 收集管,收集管接向废气收集系统。主要是考虑硫化物在酸性条件下会产生有毒气体 H_2S ,需要将 H_2S 通到装有 NaOH 溶液废气收集系统中。

[0052] 本实用新型的整套设备主体为不锈钢或其他耐腐蚀材质,包括池体、管道、阀门、膜组件外壳等。无机陶瓷膜采用的纳滤和超滤膜皆为无机陶瓷膜。

[0053] 经过纳滤膜浓缩后的浓液量约为淋洗废液量的 20% 的浓液。此时,通过加药系统向淋洗废液反应池中加入少量的碱和硫化钠,并开启池底的曝气系统使药剂和淋洗废液混合均匀,最后由 MBR 膜螯合剂进行回收。对于有些重金属(如镉、砷)只采用硫化钠就可以达到很好的沉淀效果的情况下,可以不加碱。具体加药量根据浓液中重金属含量来确定。

[0054] 用淋洗废液反应池底部的 MBR 超滤膜对螯合剂进行回收,在 MBR 产水泵的抽吸作用下,螯合剂溶液由 MBR 产水管流入螯合剂收集池,为保证 MBR 超滤的通量稳定,定期采用反洗泵对其进行反洗。沉淀物由底部的排放口排出。MBR 膜采用无机陶瓷平板超滤膜,可以耐酸、碱、有机溶剂的侵蚀,膜孔径 $50\sim 200\text{nm}$ 。回收率 80% 以上,化学清洗周期 $1\sim 3$ 个月。

[0055] 酸液收集池和螯合剂收集池的总容积约为每批淋洗液处理体积的 $60\sim 90\%$,收集池分别设置液位传感器,当到达高液位时,回收液可以通过收集池底部的回收管路和回收泵,根据实际情况按照比例进行重新混合,在补加部分新鲜酸液和螯合剂后,即可进行回用。

[0056] 淋洗废液反应池顶部设置盖板,盖板上开 H_2S 收集管,收集管接向废气收集系统。主要是考虑硫化物在酸性条件下会产生有毒气体 H_2S ,需要将 H_2S 通到装有 NaOH 溶液废气收集系统中。

[0057] 整个工艺采用 PLC 自动控制系统,可以全自动运行。所有池体,膜装置可以根据液位、流量、压力、温度等指标自动判断其运行状态,保证整个系统能够稳定运行。

[0058] 处理效果比较:采用 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{EDTA}$ 对含 Pb、Cd 的污染土壤进行淋洗后得到一批化学淋洗废液。分别采用化学沉淀法和上述方法对其进行回收,两种回收方法中采用的回收药剂皆为 $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{S}$ 。化学淋洗废液的 PH 为 $4\sim 5$,需要将 PH 调至 10 左右,加入与一定量的 Na_2S 。

[0059] 在保证化学淋洗废液中的 Pb、Cd 去除率在 95% 以上的前提下,本实用新型方法与化学沉淀法比较结果如下:

[0060] (1) 采用上述方法,回收液中残留的 Pb、Cd 含量为原液的 $1\sim 2\%$;采用化学沉淀法,回收液中残留的 Pb、Cd 含量为原液的 $3\sim 5\%$ 。

[0061] (2) NaOH 投加量,采用上述方法较化学沉淀法少 75% 以上。

[0062] (3) Na_2S 投加量,采用上述方法较化学沉淀法少 20% 以上。

[0063] (4) 采用上述方法,可回收 75% 以上的酸液;而采用化学沉淀法,无法回收酸液。

[0064] (5) 采用上述方法,可回收 80% 以上的 Na_2EDTA ;而采用化学沉淀法,只能回收

60~75% 的 Na_2EDTA 。

[0065] 上述实施例阐明的内容应当理解为这些实施例仅用于更清楚地说明本实用新型，而并不用于限制本实用新型的范围，在阅读了本实用新型之后，本领域技术人员对本实用新型的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定的范围。

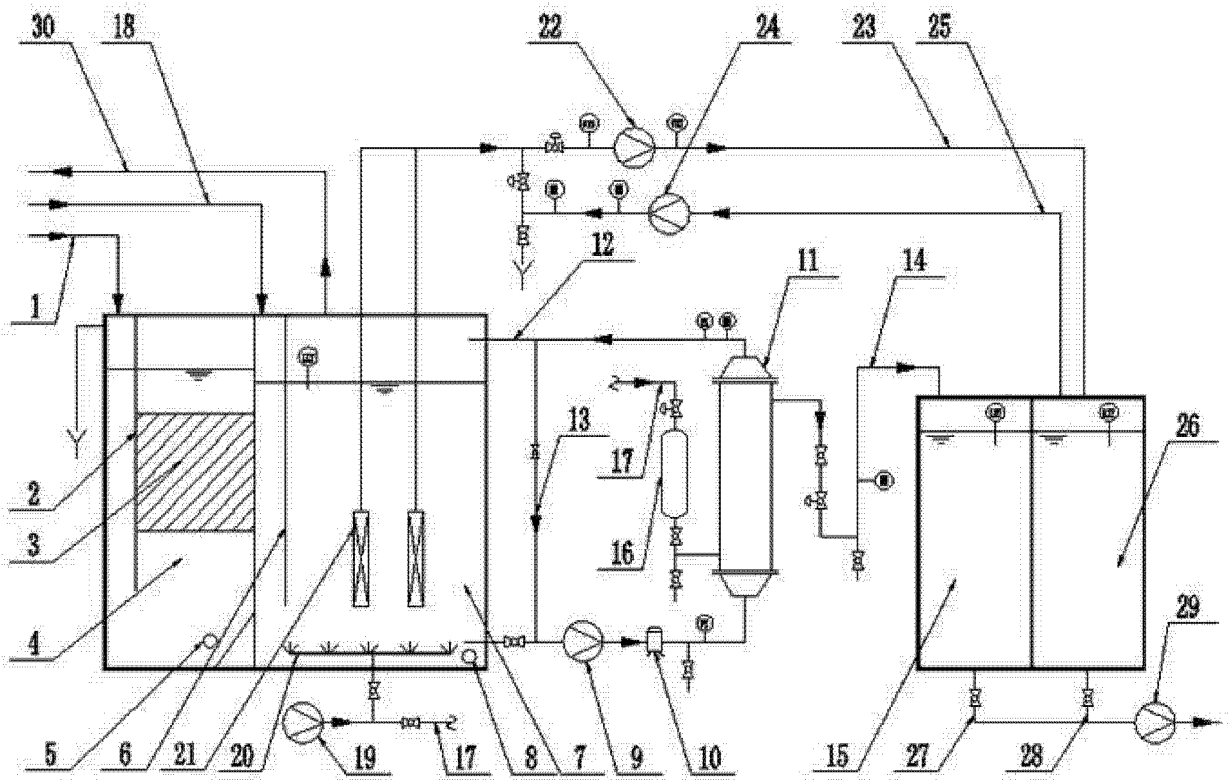


图 1