



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115807159 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 17

(21) 申请号 202310055070.6

C02F 1/64 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.03

C02F 101/20 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72) 发明人 金鹏康 商亚博 金鑫 王亚东
许路 白雪 石烜

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

专利代理师 段俊涛

(51) Int.Cl.

C02B 3/02 (2006.01)

C02B 47/00 (2023.01)

C02B 7/00 (2006.01)

C02B 3/44 (2006.01)

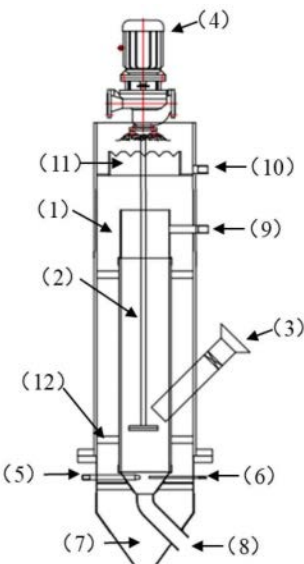
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置

(57) 摘要

本发明为一种用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,包括竖置的外筒和内筒,内筒位于外筒中,且二者的顶部之间、底部之间和侧面之间均有空间;内筒连接晶种添加料斗,内筒中布设中心搅拌系统;核晶造粒装置的进水口和进药口布置于内筒的底部;核晶造粒装置的出水口包括外筒顶部的外筒出水口和内筒顶部的内筒出水口;核晶造粒装置的晶种排出口包括外筒底部的外筒晶种排出口和内筒底部的内筒晶种排出口,且外筒晶种排出口与内筒晶种排出口在外部通过可拆卸的管路连接;可拆卸的管路,在装置运行时连接,在排晶种时拆卸。本发明克服了目前去除废水中锰离子的占地面积大、工艺流程冗长、投资大的缺点。



1. 一种用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,其特征在于,包括竖置的外筒(1)和内筒(2),所述内筒(2)位于所述外筒(1)中,且二者的顶部之间、底部之间和侧面之间均有空间;所述内筒(2)连接晶种添加料斗(3),所述内筒(2)中布设中心搅拌系统(4);

所述核晶造粒装置的进水口(5)和进药口(6)布置于所述内筒(2)的底部;所述核晶造粒装置的出水口包括外筒(1)顶部的外筒出水口(10)和内筒(2)顶部的内筒出水口(9);所述核晶造粒装置的晶种排出口包括外筒(1)底部的外筒晶种排出口(7)和内筒(2)底部的内筒晶种排出口(8),且所述外筒晶种排出口(7)与内筒晶种排出口(8)在外部通过可拆卸的管路连接;所述可拆卸的管路,在装置运行时连接,在排晶种时拆卸。

2. 根据权利要求1所述用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,其特征在于,所述外筒(1)的底部外侧设有进水管和进药管,所述进水管延伸至内筒,接所述进水口(5);所述进药管延伸至内筒,接所述进药口(6)。

3. 根据权利要求1所述用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,其特征在于,所述进水口(5)为一个或两个,所述进药口(6)为一个或两个,以适用于不同浓度含锰废水;所述进水口(5)与所述进药口(6)均匀分布于装置底部,沿周向均匀间隔分布,所述进水口(5)为切向进水,所述进药口(6)为切向进药。

4. 根据权利要求1所述用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,其特征在于,所述内筒(2)的顶部与外筒出水口(10)之间的澄清区高度为20-120cm。

5. 根据权利要求1所述用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,其特征在于,所述外筒(1)和内筒(2)之间由内外筒连接支架(12)固定连接,保证内筒(2)在运行过程中的稳定性,内外筒连接支架(12)的数量根据具体水质水量确定。

6. 根据权利要求1所述用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,其特征在于,所述晶种添加料斗(3)与水平方向的夹角为 45° - 60° ,由所述外筒(1)的侧面延伸至所述内筒(2)的侧面,并伸入所述内筒(2)中。

7. 根据权利要求1或6所述用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,其特征在于,所述晶种添加料斗(3)连接内筒(2)的出口装有电动阀门,防止晶种及水流溢出;所述晶种添加料斗(3)中装有压力传感系统,用来衡量晶种状态,评估是否需要更换晶种。

8. 根据权利要求1所述用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,其特征在于,所述外筒(1)的顶部设置有外筒溢流堰(11),所述外筒出水口(10)设置于所述外筒溢流堰(11)处。

9. 一种高效回收重金属锰的方法,利用权利要求1所述的核晶造粒装置实现,方法如下:

通过晶种添加料斗(3)向内筒(2)加入用于锰离子结晶的特征晶种;

由进水口(5)向内筒(2)送入含锰废水,由进药口(6)向内筒(2)送入碱性药剂;

启动中心搅拌系统(4),将含锰废水、碱性药剂和特征晶种混合均匀,并使特征晶种呈现良好的流化状态,增加反应速率;

含锰废水中的锰离子在碱性药剂的作用下结晶于特征晶种上,最终出水由内筒出水口(9)和/或外筒出水口(10)流出;反应过程中,一部分水流从外筒晶种排出口(7)流出外筒(1),从内筒晶种排出口(8)循环流入内筒(2);

当反应进行至特征晶种达到饱和状态,将所述可拆卸的管路拆卸,含锰的结晶体从内筒晶种排出口(8)排出,重新加入新的特征晶种,继续反应。

10. 根据权利要求1所述高效回收重金属锰的方法, 其特征在于, 对于高浓度含锰废水, 将N个所述核晶造粒装置串联使用, 外筒出水口 (10) 的出水直接进入下一级。

一种用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置

技术领域

[0001] 本发明属于水质净化技术领域,涉及含重金属的酸性废水中去除与回收重金属的水质处理装置,特别涉及一种用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置。

背景技术

[0002] 在电解锰金属锰生产过程中产生的“三废”(废气、废水和废渣)给生产地带来了环境污染。其中,废水所造成的环境危害最为严重,产生电解锰废水的来源节点主要来自于:a)电解液的制备和两次压滤过程所产生的含有大量 Mn^{2+} 、氨氮、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等超标污染物的废水;b)电解池中的金属锰制备、出槽和钝化、电极板和压滤布的反复冲洗等过程中产生的废水;c)电解锰渣和尾矿渣等固体废物的堆放点经过雨水等冲刷作用后所产生的大量渗滤液,也是废水来源的重要组成部分。这些电解锰废水中含有大量的可溶性锰(Mn^{2+}),如果不使用合理的方式处理这些电解锰废水,任其肆意排放至地表,则会对土壤、地表水、地下水造成严重污染,带来环境污染问题。

[0003] 目前,应用于电解锰废水传统处理方法主要有化学沉淀法、混凝沉淀法、铁氧体沉淀法、离子交换-电解法、生物法等。其中,化学沉淀法因为其工艺简单,操作步骤少而被广泛应用,该方法是通过在酸性含锰废水中投加碱性药剂(一般为氢氧化钠或者碳酸钠),将pH值调节至11~12生成相应锰沉淀,达到去除水中锰的目的。但是该方法会产生大量松散的含锰危废污泥,需再投入絮凝剂辅助改善沉降性能,以便后续处理。同时该方法处理后得到的沉淀物成分复杂、难以回收再利用,造成了锰资源的无故浪费。而且为了调节过高的出水pH需要消耗额外的酸以及大量混凝剂的使用导致运行成本的成倍增加。除此之外,目前几乎用于去除锰离子所需要的装备一般是构筑物式,占地面积大、工艺流程冗长、投资大、给企业的带来了巨大的环保压力。因此,针对现有的传统电解锰废水处理存在的种种缺陷,找到一种高效率去除方法的同时,还需开发研究一种短流程、高效率、可回收锰资源的废水处理装备。

发明内容

[0004] 针对目前去除废水中锰离子的占地面积大、工艺流程冗长、投资大的缺点,本发明提供了一种用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种用于高效回收重金属锰的核晶造粒装置,包括竖置的外筒和内筒,所述内筒位于所述外筒中,且二者的顶部之间、底部之间和侧面之间均有空间;所述内筒连接晶种添加料斗,所述内筒中布设中心搅拌系统;

[0007] 所述核晶造粒装置的进水口和进药口布置于所述内筒的底部;所述核晶造粒装置的出水口包括外筒顶部的外筒出水口和内筒顶部的内筒出水口;所述核晶造粒装置的晶种排出口包括外筒底部的外筒晶种排出口和内筒底部的内筒晶种排出口,且所述外筒晶种排出口与内筒晶种排出口在外部通过可拆卸的管路连接;所述可拆卸的管路,在装置运行时

连接,在排晶种时拆卸。

[0008] 在一个实施例中,所述外筒的底部外侧设有进水管和进药管,所述进水管延伸至内筒,接所述进水口;所述进药管延伸至内筒,接所述进药口。

[0009] 在一个实施例中,所述进水口为一个或两个,所述进药口为一个或两个,以适用于不同浓度含锰废水;所述进水口与所述进药口均匀分布于装置底部,沿周向均匀间隔分布,所述进水口为切向进水,所述进药口为切向进药。

[0010] 在一个实施例中,所述内筒的顶部与外筒出水口之间的澄清区高度为20-120cm。

[0011] 在一个实施例中,所述外筒和内筒之间由内外筒连接支架固定连接,保证内筒在运行过程中的稳定性,内外筒连接支架的数量根据具体水质水量确定。

[0012] 在一个实施例中,所述晶种添加料斗与水平方向的夹角为 45° - 60° ,由所述外筒的侧面延伸至所述内筒的侧面,并伸入所述内筒中。

[0013] 在一个实施例中,所述晶种添加料斗连接内筒的出口装有电动阀门,防止晶种及水流溢出;所述晶种添加料斗中装有压力传感系统,用来衡量晶种状态,评估是否需要更换晶种。

[0014] 在一个实施例中,所述外筒的顶部设置有外筒溢流堰,所述外筒出水口设置于所述外筒溢流堰处。

[0015] 本发明还提供了一种高效回收重金属锰的方法,利用所述的核晶造粒装置实现,方法如下:

[0016] 通过晶种添加料斗向内筒加入用于锰离子结晶的特征晶种;

[0017] 由进水口向内筒送入含锰废水,由进药口向内筒送入碱性药剂;

[0018] 启动中心搅拌系统,将含锰废水、碱性药剂和特征晶种混合均匀,并使特征晶种呈现良好的流化状态,增加反应速率;

[0019] 含锰废水中的锰离子在碱性药剂的作用下结晶于特征晶种上,最终出水由内筒出水口和/或外筒出水口流出;反应过程中,一部分水流从外筒晶种排出口流出外筒,从内筒晶种排出口循环流入内筒;

[0020] 当反应进行至特征晶种达到饱和状态,将所述可拆卸的管路拆卸,含锰的结晶体从内筒晶种排出口排出,重新加入新的特征晶种,继续反应。

[0021] 在一个实施例中,对于高浓度废水,将N个所述核晶造粒装置串联使用,外筒出水口的出水直接进入下一级。

[0022] 与现有处理酸性含锰废水的装置相比,本发明的有益效果为:

[0023] 1、工艺流程短:本发明所提供的用于去除和回收锰离子的装备为一体化装备,进水与进药同时进行,无需其他附属混凝沉淀的工艺,整体的工艺流程更加简单化、短程化。

[0024] 2、装备占地面积小、成本低:化学沉淀法是目前应用最多的处理工艺,该方法是通过在酸性含锰废水中投加碱性药剂(一般为氢氧化钠或者碳酸钠),将pH值调节至11~12生成相应锰沉淀,达到去除水中锰的目的。但是该方法去除锰离子所需要的装备一般是构筑物式,占地面积大、工艺流程冗长、投资大、给企业带来了巨大的环保压力。而与基于化学沉淀法的传统构筑物式的处理装置相比,本发明所提供的装备可节省约70%的占地面积,大大减少了装置的占地面积,同时装备的成本费用低。

[0025] 3、适应性高、可多级串联使用:本发明的装置可根据实际处理需求灵活选用,进行

放大或者缩小,或者采用多级串联使用,以适用于不同水量水质的含锰酸性废水,处理效果较好。

附图说明

[0026] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成本发明的说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0027] 图1是本发明的结构示意图;

[0028] 图2是本发明进水/加药/进循环水的工作原理图,内筒水流入外筒后,经循环泵由外筒流入内筒。

具体实施方式

[0029] 为了能够更清楚地理解本发明的上述目的、特征和优点,下面结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。需要说明的是,以下所描述的实施例仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明,而非对本发明的限定。基于所描述的本发明的实施例,本领域普通技术人员所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 本发明提供了一种核晶造粒装置,用于高效回收重金属锰。如图1所示,其主要包括外筒1和内筒2。外筒1和内筒2均为竖直设置的筒状结构,内筒2位于外筒1中,外筒1的顶部与内筒2的顶部之间具有一定间距,外筒1的内侧壁与内筒2的外侧壁之间具有一定间距,外筒1的底部与内筒2的底部之间也具有一定间距,即:内筒2是悬空设置于外筒1的。容易理解,二者最好是同轴设置。

[0031] 内筒2连接有晶种添加料斗3,晶种添加料斗3用于向内筒2中添加用于锰离子结晶的特征晶种。本发明在内筒2中布设中心搅拌系统4。

[0032] 本发明核晶造粒装置的进水口5和进药口6布置于内筒2的底部;所述核晶造粒装置的出水口有两处,分别为外筒1顶部的外筒出水口10和内筒2顶部的内筒出水口9。核晶造粒装置的晶种排出口有两处,分别为外筒1底部的外筒晶种排出口7和内筒2底部的内筒晶种排出口8,且外筒晶种排出口7与内筒晶种排出口8在外部通过可拆卸的管路连接,即内筒晶种排出口8作为循环进水口,外筒晶种排出口7作为循环出水口,二者在运行时为连通关系。本发明可拆卸的管路,是指在装置运行时(核晶造粒过程中)连接,以实现循环水回流,并在排晶种时拆卸,以从晶种排出口排出达到饱和状态的特征晶种。

[0033] 根据该结构,发生反应后,废水由内筒2的顶部流向外筒1,通过外筒循环泵等动力部件,再次进入内筒2反应,最后结晶体由内筒2和外筒1排出。利用该装置,能够使得水中的锰离子以结晶体的形式析出,与传统用于去除锰离子的化学沉淀的冗长的构筑物式的方式,该装置使得锰离子去除过程变短且高效,占地面积减少70%以上,同时能耗减少,降低了锰离子去除过程中的碳排放。

[0034] 在本发明的实施例中,核晶造粒装置的进水管和进药管从外筒1的底部外侧延伸至内筒2。其中进水管与进水口5连接,进药管与进药口6连接。对于高浓度废水,可以N个装备串联使用,外筒出水口10的水可以直接排掉,也可进入下一级。

[0035] 在本发明的实施例中,内外筒循环比例为(1-10):1。其中,“内外筒循环比例”指的

是由循环泵从外筒7循环进入循环进水口8的水量与进水口5的进水量的比值。循环比例的确定需要根据水中锰离子浓度的高低决定,理论上,进水中锰离子浓度越高,循环比越高。

[0036] 在本发明的实施例中,进水口5可以为一个或两个,进药口6可以为一个或两个,以适用于不同浓度含锰废水;进水口5与进药口6均匀分布于装置的底部,并沿周向均匀间隔分布。为优化内部流态,进水口5为切向进水,进药口6为切向进药。

[0037] 本实施例的目的是尽可能地优化内筒中的流态,一方面选择切向进水进药,一方面,将进水口5与进药口6均布。例如,进水口5与进药口6各为一个时,两者对立分布,即呈平角对立。进水口5与进药口6为总和为三个时,三者之间的角度为 120° ,进水口5与进药口6均为两个时,间隔分布,相邻两口之间的角度为 90° ,以此类推。

[0038] 在本发明的实施例中,内筒2和外筒1的高度差,也即内筒2的顶部与外筒出水口10之间的澄清区高度为20-120cm。

[0039] 理论上,澄清区越高,澄清效果越好,装备的出水越清澈。但是,为了优化其装备的高度,装备的澄清区会根据水中锰离子的浓度不同,做出调整,将其设置不同的澄清区高度,本实施例中选择的高度兼顾了出水要求和装备高度要求。

[0040] 在本发明的实施例中,外筒1和内筒2之间由内外筒连接支架12固定连接,保证内筒2在运行过程中的稳定性,内外筒连接支架12的数量根据具体水质水量确定。

[0041] 本实施例提供了外筒1和内筒2的连接结构,内外筒连接支架12一般可选用水平的连接板或连接梁。其作用仅在于将内筒2固定在外筒1的内侧壁上,保证其运行中不晃动,根据具体水质水量,其可为一层、两层或者三层分布,每层可布置2-4根。

[0042] 在本发明的实施例中,晶种添加料斗3与水平方向的夹角为 45° - 60° ,由所述外筒1的侧面延伸至所述内筒2的侧面,并伸入所述内筒2中。

[0043] 本实施例设置该夹角的原因在于,由于和内筒2相连接,便于晶种的投加,如果夹角过小,晶种难以直接流入内筒2,如果角度过大,则导致在添加晶种时,其角度过大,不能便于操作添加。

[0044] 在本发明的实施例中,中心搅拌系统4安装在装置顶部,搅拌部分伸入至内筒2中,目的是更好地将进水、进药和特征晶种混合均匀,增加反应速率。示例地,中心搅拌系统4的转速为20-200转/min。在一些实施例中,当内筒晶种的流化程度满足要求时,中心搅拌系统4也可以略去。

[0045] 在本发明的实施例中,出水从内筒出水口9排出,不涉及外筒1的使用,同时不使用循环进出水。本实施例主要适用于水中锰离子浓度较小(例如2g/L以下)时的工况。在实际应用中,由于不同企业含有不同浓度锰离子废水,基于“近零排放”的环保要求,不同企业会有自己行业要求,因此也会根据企业对出水中锰离子浓度的要求来调整出水口的选择。

[0046] 在本发明的实施例中,所述晶种添加料斗3连接内筒1的出口装有电动阀门,防止晶种及水流溢出;所述晶种添加料斗3中装有压力传感系统,用来衡量晶种状态,评估是否需要更换晶种。

[0047] 本实施例中,当每一次更换完成晶种后,电动阀门1关闭,不需要开启,等下一次的晶种更换再开启。通常当压力传感器的压力大于0.2MPa,并必须需要结合出水的浑浊程度判断更换晶种。

[0048] 在本发明的实施例中,外筒1的顶部设置有外筒溢流堰11,所述外筒出水口10设置

于所述外筒溢流堰11处。

[0049] 本发明利用该核晶造粒装置的高效回收重金属锰的方法,步骤如下:

[0050] 通过晶种添加料斗3向内筒2加入用于锰离子结晶的特征晶种。

[0051] 本发明中,之所以针对锰离子,是介于锰离子的沉淀特性(溶度积)做出了结构高度的调整,示例地,当锰离子浓度小于10g/L,进水流量小于5m³/h时,该装置的内筒直径为10-150cm,外筒直径为20-240cm。由于不同金属离子的溶度积不同,导致其沉淀所需要的pH不同。容易理解的是,针对不同的金属离子,可使用不同的晶种。

[0052] 由进水口5向内筒2送入含锰废水,由进药口6向内筒2送入碱性药剂。根据不同废水中锰离子的浓度,其碱性药剂的选择可以为碳酸钠或者氢氧化钠,或者是碳酸钠和氢氧化钠的不同比例的混合。

[0053] 启动中心搅拌系统4,将含锰废水、碱性药剂和特征晶种混合均匀,并使特征晶种呈现良好的流化状态,增加反应速率,水中的锰离子在碱性药剂的作用下结晶于特征晶种上。

[0054] 含锰废水中的锰离子在碱性药剂的作用下结晶于特征晶种上,最终出水由内筒出水口9和/或外筒出水口10流出,出水中的锰离子大幅度降低。反应过程中,一部分水流从外筒晶种排出口7流出外筒1,从内筒晶种排出口8循环流入内筒2。

[0055] 当反应进行一段时间后,特征晶种达到饱和状态,结晶锰离子的能力下降,此时将可拆卸的管路拆卸,将含锰的结晶体从内筒晶种排出口8排出,重新加入新的特征晶种,继续反应,含锰结晶体可用于前端作为电解锰的原材料继续使用。当长时间运行后,外筒难免会有通过内筒冲刷出来的晶种,此时可通过外筒晶种排出口7排出这部分结晶体。

[0056] 实验证明,本发明能够高效处理并回收高含锰废水中的锰离子,并使得锰离子结晶形成致密化的结晶体,结晶体中锰离子浸出率达到99%以上,品味大于45%(以矿石计),含水率小于5%,具体如下表所示。同时该结晶体能够直接回用于生产线,生产硫酸锰产品,进而增加企业效益。

[0057]		Mn ²⁺ (g/L)	晶种品位	碳酸锰浸出率
	进水	3.8	≥46.12%	≥99.9%
	出水	0.1		
	锰回收率	97.4%		

[0058] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

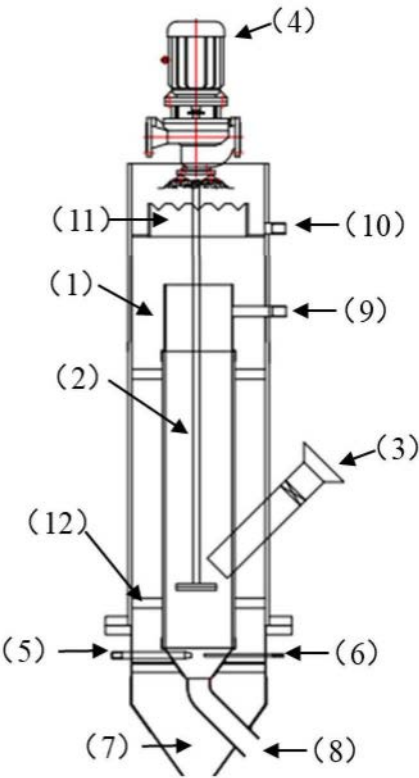


图1



图2