



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105621758 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 01

(21) 申请号 201610001065. 7

(22) 申请日 2016. 01. 05

(71) 申请人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路 1239 号

(72) 发明人 潘碌亭 王九成 韩悦 董恒杰

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
31200

代理人 张磊

(51) Int. Cl.

C02F 9/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种催化内电解耦合铁氧体法处理重金属废水的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种催化内电解耦合铁氧体法处理重金属废水的方法,其中包括主要步骤:1) 催化内电解处理:调节废水的 pH 值,在酸性充氧的条件下通过铁碳内电解反应的氧化还原作用、化学沉淀作用和吸附絮凝作用去除重金属;2) 铁氧体处理:催化内电解出水经投加药剂,通过铁氧体的絮凝吸附作用进一步去除废水中的重金属。本发明处理效率高、运行成本低,能有效去除对人类健康和生态环境有毒害作用的重金属,处理后出水满足排放要求,为重金属废水提供了一条新的途径。



1. 一种催化内电解耦合铁氧体法处理重金属废水的方法,其特征在于具体步骤如下:

(1)制备铁碳复合填料

将钢铁加工厂的废铁屑研磨成粉末,控制其粒径为100目,按铁、碳、铜、稀土金属和粘结剂的质量比为0.95:0.04:0.002:0.003:0.005,混合成均匀粉末,经高压成型、高温无氧烧结和淬火工序制成鲍尔环状规整的铁碳复合填料,铁碳复合填料使用前用体积分数5%的稀盐酸浸泡0.5 h后备用;

(2)催化内电解处理

将重金属废水pH值调节为2~4,进入填充有步骤(1)所述的铁碳复合填料的催化内电解反应器,在酸性充氧的条件下反应2~2.5 h,溶解氧浓度为2~3 mg/L,铁碳复合填料的投加量为0.8 kg/L~1.2 kg/L;

(3)铁氧体处理

催化内电解处理后,废水进入吸附絮凝沉淀池,投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节废水pH值为9~10,并投加絮凝剂PAM搅拌混合,PAM投加量为1~3 mg/L;吸附絮凝沉淀池采用带有斜管的沉淀池,以实现泥水分离,控制水力停留时间30 min;出水经0.45 μm 微孔滤膜过滤后采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析测定重金属浓度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(3)中搅拌混合阶段控制参数如下:快速混合:200 rad/min,1 min;慢速混合:60 rad/min、45 rad/min、30 rad/min各5 min。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)中所述稀土金属包括铈、镧、镨或钕中一种以上,粘结剂采用硬脂酸锌。

一种催化内电解耦合铁氧体法处理重金属废水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化内电解耦合铁氧体法处理重金属废水的方法,重金属废水包括矿山开采、钢铁及有色金属冶炼、金属材料和制品的加工等行业产生和排放的含重金属废水。属于重金属废水处理技术领域。

背景技术

[0002] 重金属废水来源广、水量大,其中往往含有铜、锌、铅、镉、铬和砷等有毒有害物质,如果不加处理直接排放,则会对环境造成严重污染,同时造成资源的极大浪费。目前,重金属废水处理方法主要有:① 化学沉淀法:化学沉淀法是目前使用较为普遍的方法,是通过向废水中投加药剂,使重金属离子转变为不溶于水的沉淀物,通过沉淀或过滤的方法去除。化学沉淀法设备简单,操作方便,但产生的污泥若处理不当会造成二次污染;② 离子交换法:离子交换法是靠交换剂的自由移动离子与重金属离子通过交换来实现的。离子交换法虽占地面积小、可回收金属,但初期投资较大,对废水的预处理程度要求高,难以推广使用;③ 电解法:电解法是通过外加电源使得重金属离子在阴极表面得到电子被还原为金属。电解法虽可回收重金属单质,后处理简单,而能耗高、处理能力小限制了其在含重金属废水处理中的应用;④ 膜分离法:膜分离法是通过膜组件的选择透过性使重金属离子得到分离。但膜易堵塞、寿命短,投资及运行费用高,大大阻碍了其广泛应用;⑤ 吸附法:吸附法是利用吸附剂的独特结构去除重金属离子的一种有效方法。吸附法虽去除效率高,操作简单,但不适合高浓度废水处理,再生成本较高。

[0003] 铁氧体法是1973年日本电气公司首先提出用于处理含重金属废水的一种方法。它是向废水中投加铁盐,通过控制工艺条件,使废水中的重金属离子在铁氧体的包裹、夹带作用下进入铁氧体晶格中形成复合铁氧体,然后采取固液分离方式,一次能脱除多种重金属离子的方法。该技术能去除重金属废水中大部分重金属离子,但处理后仍达不到污水综合排放标准,还需进行后续处理,增加工艺流程和处理成本。另一方面,投加硫酸亚铁后还需投加氢氧化钠来调节pH值至10以上,同时系统温度要在70℃左右,对设备要求较高。

[0004]

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种处理效率高、运行费用低、操作简单的催化内电解耦合铁氧体法处理重金属废水工艺,该工艺能有效去除重金属,减轻重金属废水对生态环境的破坏和人类健康的危害。适用于矿山开采、钢铁及有色金属冶炼和金属材料加工企业产生的重金属废水的达标排放,处理后出水重金属浓度均满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。

[0006] 为了达到上述目的,本发明首先采用基于新型铁碳复合填料的催化内电解技术处理重金属废水,通过氧化还原作用、化学沉淀作用和吸附絮凝作用去除重金属离子。本发明

提出的新型铁碳复合填料是在传统铁碳填料的基础上,利用废铁屑和粉末活性炭并添加多元微量稀土金属粉末,经高压成型、高温无氧烧结和淬火工序制成规整化填料。

[0007] 铁氧体法是通过向内电解出水中投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和PAM,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀,以及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 水解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 等络离子,通过铁氧体、絮状沉淀和络离子的吸附絮凝作用,与重金属离子结合生成稳定的絮状物,达到去除重金属的作用。具体步骤如下:

(1)制备铁碳复合填料

将钢铁加工厂的废铁屑研磨成粉末,控制其粒径为100目,按铁、碳、铜、稀土金属和粘结剂的质量比为0.95:0.04:0.002:0.003:0.005,混合成均匀粉末,经高压成型、高温无氧烧结和淬火工序制成鲍尔环状规整的铁碳复合填料,铁碳复合填料使用前用体积分数5%的稀盐酸浸泡0.5 h后备用;

(2)催化内电解处理

将重金属废水pH值调节为2~4,进入填充有步骤(1)所述的铁碳复合填料的催化内电解反应器,在酸性充氧的条件下反应2~2.5 h,溶解氧浓度为2~3 mg/L,铁碳复合填料的投加量为0.8 kg/L~1.2 kg/L;

(3)铁氧体处理

催化内电解处理后,废水进入吸附絮凝沉淀池,投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节废水pH值为9~10,并投加絮凝剂PAM搅拌混合,PAM投加量为1~3 mg/L;吸附絮凝沉淀池采用带有斜管的沉淀池,以实现泥水分离,控制水力停留时间30 min。出水经0.45 μm 微孔滤膜过滤后采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析测定重金属浓度。

[0008] 本发明中,步骤(3)中搅拌混合阶段控制参数如下:快速混合:200 rad/min,1 min;慢速混合:60 rad/min、45 rad/min、30 rad/min各5 min。

[0009] 本发明中,步骤(1)中所述稀土金属包括铈、镧、镨、钕中任一种,粘结剂采用硬脂酸锌。

[0010] 与传统工艺相比本发明方法的突出特点:

1,本发明所用铁碳复合填料是在铁氧体的基础上,加入铜、碳、稀土金属和粘合剂,混合均匀,经高压成型、高温无氧烧结和淬火工序制成鲍尔环状规整填料。废铁屑来源于钢材加工厂,实现资源回收利用。

[0011] 2,催化内电解处理重金属废水综合发挥氧化还原、化学沉淀和吸附絮凝作用,去除效率高、操作简便、设备投资及运行费用低。

[0012] 3,催化内电解出水通过投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和PAM,形成铁氧体,进一步去除重金属离子。

[0013] 4,本发明产生污泥量少、沉降性能好、分离速度快,便于处理。

[0014] 5,本发明工艺流程和构筑物简单,便于推广。

附图说明

[0015] 图1为本发明工艺流程示意图。

具体实施方式

[0016] 下面通过实施例结合附图进一步说明本发明。

[0017] 实施例1

催化内电解耦合铁氧体法处理模拟含铜废水如表1。

[0018] 表1 试验进出水水质

进水Cu ²⁺ 浓度(mg/L)	50	100	200	500	1000
出水Cu ²⁺ 浓度(mg/L)	0.15	0.53	1.26	3.54	8.37

分别配置Cu²⁺质量浓度为50、100、200、500和1000 mg/L,配制方法为硫酸铜溶于超纯水,各取1L上述水样于1L烧杯中。

[0019] A,催化内电解处理

采用硫酸将废水pH值调节为3.0,铁碳复合填料投加量为1.0 kg/L,控制溶解氧浓度为2.5 mg/L,反应2.0 h。

[0020] 上述新型铁碳复合填料的制备方法是:将钢铁加工厂的废铁屑研磨成粉末(100目),按铁、碳、铜、稀土金属(包括铈、镧、镨、钕)和粘结剂(硬脂酸锌)的质量比为0.95:0.04:0.002:0.003:0.005,混合均匀,经高压成型、高温无氧烧结和淬火工序制成鲍尔环状规整填料。使用前用体积分数5%的稀盐酸浸泡0.5 h后备用。

[0021] B,铁氧体处理

投加Ca(OH)₂调节pH值为10.0,并投加絮凝剂PAM,投加量为2.0 mg/L。搅拌阶段控制参数如下:快速搅拌:200 rad/min,1 min;慢速搅拌:60 rad/min、45 rad/min、30 rad/min各5 min。采用斜管沉淀池实现泥水分离,水力停留时间30 min。出水经0.45 μm微孔滤膜过滤后采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析测定Cu²⁺浓度。

[0022] 实施例2

催化内电解耦合铁氧体法处理模拟含铅废水如表2。

[0023] 表2 试验进出水水质

进水Pb ²⁺ 浓度(mg/L)	20	50	100	200	500
出水Pb ²⁺ 浓度(mg/L)	0.02	0.11	0.34	0.65	2.52

分别配置Pb²⁺质量浓度为20、50、100、200和500mg/L,配制方法为硝酸铅溶于超纯水,各取1L上述水样于1L烧杯中。

[0024] A,催化内电解处理

采用硫酸将废水pH值调节为3.0,铁碳复合填料投加量为1.0 kg/L,控制溶解氧浓度为2.5 mg/L,反应2.0 h。

[0025] 上述新型铁碳复合填料的制备方法是:将钢铁加工厂的废铁屑研磨成粉末(100目),按铁、碳、铜、稀土金属(包括铈、镧、镨、钕)和粘结剂(硬脂酸锌)的质量比为0.95:0.04:0.002:0.003:0.005,混合均匀,经高压成型、高温无氧烧结和淬火工序制成鲍尔环状规整填料。使用前用体积分数5%的稀盐酸浸泡0.5 h后备用。

[0026] B,铁氧体处理

投加Ca(OH)₂调节pH值为10.0,并投加絮凝剂PAM,投加量为2.0 mg/L。搅拌阶段控制参数如下:快速搅拌:200 rad/min,1 min;慢速搅拌:60 rad/min、45 rad/min、30 rad/min各5 min。采用斜管沉淀池实现泥水分离,水力停留时间30 min。出水经0.45 μm微孔滤膜过滤后采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析测定Pb²⁺浓度。

[0027] 实施例3

催化内电解耦合铁氧体法处理江西某冶炼厂重金属废水如表3。

[0028] 表3 试验进出水水质

项目	Pb ²⁺ (mg/L)	Zn ²⁺ (mg/L)	Cu ²⁺ (mg/L)	Cd ²⁺ (mg/L)	总砷(mg/L)
进水	1.41	2.75	23.84	0.77	38.12
出水	0.004	0.008	0.072	0.002	0.114

A,催化内电解处理

采用硫酸将废水pH值调节为2.5,铁碳复合填料投加量为1.2 kg/L,控制溶解氧浓度为2.5 mg/L,反应时间2.0 h。

[0029] 上述新型铁碳复合填料的制备方法是:将钢铁加工厂的废铁屑研磨成粉末(100目),按铁、碳、铜、稀土金属(包括铈、镧、镨、钕)和粘结剂(硬脂酸锌)的质量比为0.95:0.04:0.002:0.003:0.005,混合均匀,经高压成型、高温无氧烧结和淬火工序制成鲍尔环状规整填料。使用前用体积分数5%的稀盐酸浸泡0.5 h后备用。

[0030] B,铁氧体处理

投加Ca(OH)₂调节pH值为10.0,并投加絮凝剂PAM,投加量为2.0 mg/L。搅拌阶段控制参数如下:快速搅拌:200 rad/min,1 min;慢速搅拌:60 rad/min、45 rad/min、30 rad/min各5 min。采用斜管沉淀池实现泥水分离,水力停留时间30 min。出水经0.45 μm微孔滤膜过滤后采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析测定重金属浓度。

[0031] 实施例4

催化内电解耦合铁氧体法处理云南某冶炼厂重金属废水如表4。

[0032] 表4 试验进出水水质

项目	Pb ²⁺ (mg/L)	Zn ²⁺ (mg/L)	Cu ²⁺ (mg/L)	Cd ²⁺ (mg/L)	Ni ²⁺	总砷(mg/L)
进水	0.48	26.65	2.57	1.12	1.87	0.72
出水	0.002	0.079	0.008	0.006	0.007	0.003

A,催化内电解处理

采用硫酸将废水pH值调节为2.5,铁碳复合填料投加量为1.2 kg/L,控制溶解氧浓度为2.5 mg/L,反应时间2.0 h。

[0033] 上述新型铁碳复合填料的制备方法是:将钢铁加工厂的废铁屑研磨成粉末(100目),按铁、碳、铜、稀土金属(包括铈、镧、镨、钕)和粘结剂(硬脂酸锌)的质量比为0.95:0.04:0.002:0.003:0.005,混合均匀,经高压成型、高温无氧烧结和淬火工序制成鲍尔环状规整填料。使用前用体积分数5%的稀盐酸浸泡0.5 h后备用。

[0034] B,铁氧体处理

投加Ca(OH)₂调节pH值为10.0,并投加絮凝剂PAM,投加量为2.0 mg/L。搅拌阶段控制参数如下:快速搅拌:200 rad/min,1 min;慢速搅拌:60 rad/min、45 rad/min、30 rad/min各5 min。采用斜管沉淀池实现泥水分离,水力停留时间30 min。出水经0.45 μm微孔滤膜过滤后采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析测定重金属浓度。

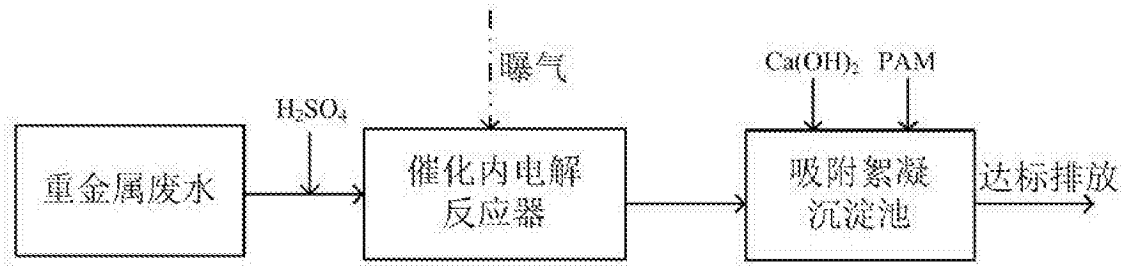


图1