



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104176857 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 01

(21) 申请号 201410464568. 9

审查员 狄华娟

(22) 申请日 2014. 09. 12

(73) 专利权人 上海三夫工程技术有限公司

地址 200127 上海市浦东新区峨山路 613 号
6 幢 13615 室

(72) 发明人 张国兴 刘景霞 李俊 殷继园
傅立德

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限
公司 31225

代理人 杨元焱

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006. 01)

C02F 9/02(2006. 01)

C02F 9/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 202558715 U, 2012. 11. 28,

CN 103172194 A, 2013. 06. 26,

CN 1778720 A, 2006. 05. 31,

JP H03242288 A, 1991. 10. 29,

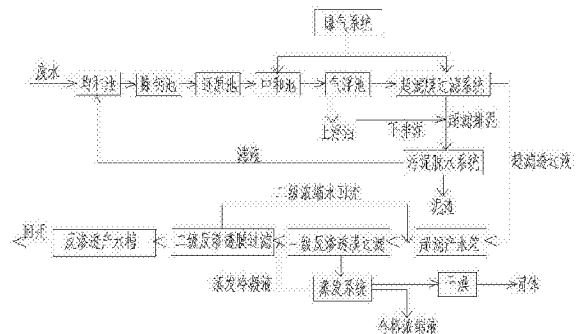
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺

(57) 摘要

一种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,包括均和、除钙、还原、中和、气浮、超滤膜过滤、反渗透膜过滤等步骤。本发明的工艺克服了现有技术中处理含锰废水的缺陷,工艺先进可靠、对废水水质波动的宽容度大、出水水质稳定、回收了铵、锰等有价值物质,同时实现了环境的可持续发展和资源的循环利用。



1. 一种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其特征在于,包括以下步骤:

A1、均和

将不同工序的废水收集到均和池混合,进行水质、水量的均衡;

B1、除钙

将均和后的废水引入除钙池,加入除钙剂,去除废水中的钙离子;

C1、还原

将去除钙离子后的废水引入还原池,加入还原剂,使废水中的六价铬还原成三价铬离子;

D1、中和

将还原处理后的废水引入中和池,加入中和剂调节废水的pH值至碱性,使三价铬离子水解形成氢氧化铬沉淀,同时形成钙盐沉淀物;

E1、气浮

将中和处理后的废水引入气浮池,采用气浮的方法将废水中所含的油类物质和部分固体悬浮物去除;

F1、超滤膜过滤

将气浮处理后的废水引入超滤膜过滤系统,进行固液分离,固体悬浮物被截留,透过液进入后续的反渗透膜过滤系统进行分离和浓缩;

G1、反渗透膜过滤

将超滤膜过滤系统的透过液引入反渗透膜过滤系统,含铵、锰物质的浓缩液直接回用或进一步经过蒸发系统浓缩至合适浓度再回用,或蒸发至固体干燥处理后作为副产品;反渗透膜的透过液作为纯水回用;

所述反渗透膜过滤系统采用两级反渗透膜串联,反渗透膜的脱盐率为90%~99.7%;其中,一级反渗透膜的透过液进入二级反渗透继续分离净化,二级反渗透膜的透过液达到纯水指标回用;二级反渗透膜的浓缩液回流至一级反渗透膜的进水,一级反渗透膜的浓缩液作为系统浓缩液直接回用或进一步经过蒸发系统浓缩至合适浓度再回用,或蒸发至固体干燥处理后作为副产品;蒸发冷凝液回流作为超滤膜过滤系统进水或反渗透膜过滤系统进水,循环处理后回用。

2. 如权利要求1所述的湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其特征在于:所述除钙剂选自草酸、EDTA、碳酸钠、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸、磷酸铵、磷酸钠,氟化钠、氟化铵、硼酸、硼酸钠或硼酸铵中的一种。

3. 如权利要求1所述的湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其特征在于:所述还原剂选自硫酸亚铁或亚硫酸氢钠中的一种,还原池的pH控制在2~6,还原剂的添加量与废水中的六价铬的摩尔比为3~20:1;还原反应的时间为0.5~3h。

4. 如权利要求1所述的湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其特征在于:所述中和剂选自氨水、NaOH、Ca(OH)₂或KOH中的一种,中和池的pH控制在7~10,中和反应时间为0.5~2h。

5. 如权利要求1所述的湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其特征在于:所述气浮采用加压溶气方式的气浮池,气浮池设置了上、下两个排口,上排口主要排放上浮油,下排口主要排放沉降到底部的固体污染物。

6. 如权利要求1所述的湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其特征在于:所述超滤膜过滤系统采用压力式超滤膜或浸没式超滤膜,超滤膜的材质选自PVDF、PVC、PSF、PES或PTFE;超滤膜的孔径为 $0.002\sim 0.1\mu\text{m}$;超滤膜的过滤形式采用外压式过滤或内压式过滤,过滤压力为 $0.01\text{MPaG}\sim 0.3\text{MPaG}$ 。

7. 如权利要求1所述的湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其特征在于:还包括曝气系统,该曝气系统连接超滤膜过滤系统或中和池,实现对超滤膜过滤系统的间歇式曝气清洗,对中和池的曝气搅拌。

湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理领域,尤其涉及一种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺。

背景技术

[0002] 近年来,我国已逐渐发展成为世界上最大的电解锰生产、出口和消费大国。在湿法电解锰生产过程中,会大量产生极板冲洗废水、清槽清洗隔膜布废水、电解车间洗板废水、地面冲洗水、压滤车间冲洗废水、洗滤布废水、渣库渗滤液等废水,其中 Mn^{2+} 浓度为700~2000mg/L, NH_4^+ 浓度为500~2300mg/L, Ca^{2+} 浓度100~700mg/L, Cr^{6+} 浓度为0~10mg/L,SS浓度为20~100mg/L。这些废水具有水质复杂、废水pH较低,含铵、锰、铬、镁,硫酸根浓度高,并有少量油类,处理难度大等特点,尤其是铬、锰等重金属分别属于一类和二类污染物,直接排放不仅对环境造成恶劣影响,而且从资源利用的角度也是极大的浪费。

[0003] 目前,对湿法电解锰生产含锰废水的处理技术主要有絮凝法、化学沉淀-混凝沉淀法、微电解法、离子交换树脂吸附法等。

[0004] 中国专利CN201410001857.5公开了一种高浓度含锰废水的处理方法,调节pH值后,根据水体中的 Mn^{2+} 含量计算出 $KMnO_4$ 的加药量,多加入 $KMnO_4$ 用来破络合锰,然后加絮凝剂PAC搅拌,最后加阴离子搅拌、沉淀。这种方法属于絮凝法,虽然对各种形态的Mn均有很好的处理效果,Mn去除率高达99.9%,但对于电解锰生产过程中的 Mn^{2+} 含量高达数千mg/L的含锰废水处理存在药剂消耗巨大、成本高的缺点,且没有涉及对水体其它污染物(氨氮、SS、钙、镁硬度等)的处理,最终影响废水处理后的水质达标。

[0005] 中国专利CN201110024250.5公开了一种电解锰加工的含锰废水处理方法,首先调节水体pH值至9.3左右,然后加入碳酸盐与水体中的Mn离子形成碳酸锰沉淀,絮凝沉降后将碳酸锰固体分离;然后再次调节水体pH至9.7左右,加入双氧水和絮凝剂,形成 $Mn(OH)_2$ 沉淀;最后加酸将pH回调至排放标准范围。中国专利CN201010232576.2发布了一种无铬钝化电解锰的废水处理再利用工艺,也是采用大量加入石灰调节 $pH > 13$ 形成 $Mn(OH)_2$ 沉淀,从而达到净化水质的目的。上述两种方法均属于化学沉淀-絮凝沉淀的传统工艺范围,虽然可以在一定程度上去除含锰废水中的 Mn^{2+} 等,但为了将水体中的各指标做到达标排放,在酸碱调节、中和沉淀、絮凝沉淀等过程中必须加入多品种、大剂量的化学药剂,因此药剂成本高,操作繁杂,劳动强度高、自动化程度低、存在二次污染。另外,上述两种工艺方法对原水水质波动的宽容度低,常常因此导致出水水质不能稳定达标。

[0006] 中国专利CN201010101644.1和中国专利CN201310411464.7均公开了利用特殊离子交换树脂回收电解锰生产废水中锰离子的方法,将含有较高 Mn^{2+} 浓度的离子交换树脂再生液回用至电解锰生产,避免了常规树脂法再生液二次污染的问题,同时达到处理含锰废水和资源的回收利用的目的。但采用此方法,除了树脂再生频繁,操作繁复,再生药剂消耗量大等缺点之外,仅对水体中的重金属 Mn^{2+} 进行了有效处理,而未考虑 NH_4^+ 处理。而事实上,对于湿法电解锰生产产生的含锰废水,其主要成分除了 Mn^{2+} ,还含有上千mg/L NH_4^+ ,而我国

对于综合污水排放的相应标准中有明确规定氨氮的排放指标,要求 $<10\text{mg/L}$ 。

[0007] 近年来,由于膜技术的迅速发展和广泛工业应用,采用超滤膜和反渗透膜的双膜法结合传统生化、物化等组合工艺正逐渐成为含锰废水处理和回用领域的应用趋势。在膜法处理含锰废水的工艺过程中,为了保障双膜的长期稳定运行,进膜水质必须严格控制。因此,对进膜前的预处理提出了更高的要求,特别是水体SS和硬度等对膜性能有严重影响的水质参数,必须严格控制。

[0008] 中国专利CN201220356341.9和CN201210254520.6公开了一种含锰废水资源回收及零排放膜系统及其处理方法与应用,这两篇专利为同一内容,其发明内容为:含锰废水经原水罐——微滤过滤装置——纳滤膜过滤装置A——海水淡化过滤装置进行处理。采用一级微滤、一级纳滤A、一级海水淡化膜来浓缩和回收锰离子,海水淡化的浓水即为整个处理装置的含锰浓缩液返回生产装置回收锰利用;另一个回路一级纳滤的产水即淡水C进二级纳滤B,纳滤B的产水即淡水B作为处理的产水返回生产系统作为工业水利用。其技术方案没有注意到含锰综合废水和渣场渗滤液水质非常复杂,废水中除含大量锰离子、铵根离子、硫酸根离子外,还含有钙离子、镁离子、电解过程或设备地坪冲洗还会带出油脂有机物,渣场渗滤液中还带有腐殖酸有机物,如果采用有铬钝化,含锰废水中还将带有一定量的六价铬离子等情况。在硫酸盐的含锰废水体系中,钙、镁离子的存在会对纳滤和海水淡化膜过滤浓缩产生结垢和堵膜风险,有机物和腐殖酸均会对微滤、纳滤、海水淡化膜产生污染堵膜;废水中六价铬具有极强的氧化性,对纳滤膜和海水淡化膜会产生氧化性破坏,上述系统和处理方法中,含锰废水直接进入微滤、纳滤、海水淡化膜系统,均没有关于对氧化性六价铬破坏、有机物堵膜、钙镁硬度影响膜运行的任何有效措施和手段,实际上很难在实际生产中运行使用。

发明内容

[0009] 本发明的目的,就是为了解决上述问题,提供几种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺。

[0010] 为了达到上述目的,本发明采用了以下技术方案:

[0011] 第一种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,包括以下步骤:

[0012] A1、均和

[0013] 将不同工序的废水收集到均和池混合,进行水质、水量的均衡;

[0014] B1、除钙

[0015] 将均和后的废水引入除钙池,加入除钙剂,去除废水中的钙离子;

[0016] C1、还原

[0017] 将去除钙离子后的废水引入还原池,加入还原剂,使废水中的六价铬还原成三价铬离子;

[0018] D1、中和

[0019] 将还原处理后的废水引入中和池,加入中和剂调节废水的pH值至碱性,使三价铬离子水解形成氢氧化铬沉淀,同时形成钙盐沉淀物;

[0020] E1、气浮

[0021] 将中和处理后的废水引入气浮池,采用气浮的方法将废水中所含的油类物质和部

分固体悬浮物去除；

[0022] F1、超滤膜过滤

[0023] 将气浮处理后的废水引入超滤膜过滤系统,进行固液分离,固体悬浮物被截留,透过液进入后续的反渗透膜过滤系统进行分离和浓缩;

[0024] G1、反渗透膜过滤

[0025] 将超滤膜过滤系统的透过液引入反渗透膜过滤系统,含铵、锰物质的浓缩液直接回用或进一步经过蒸发系统浓缩至合适浓度再回用,或蒸发至固体干燥处理后作为副产品;反渗透膜的透过液作为纯水回用。

[0026] 第二种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,包括以下步骤:

[0027] A2、均和

[0028] 将不同工序的废水收集到均和池混合,进行水质、水量的均衡;

[0029] C2、还原

[0030] 将均和后的废水引入还原池,加入还原剂,使废水中的六价铬还原成三价铬离子;

[0031] D2、中和

[0032] 将还原处理后的废水引入中和池,加入中和剂调节废水的pH值至碱性,使三价铬离子水解形成氢氧化铬沉淀;

[0033] E2、气浮

[0034] 将中和处理后的废水引入气浮池,采用气浮的方法将废水中所含的油类物质和部分固体悬浮物去除;

[0035] F2、超滤膜过滤

[0036] 将气浮处理后的废水引入超滤膜过滤系统,进行固液分离,固体悬浮物被截留,透过液进入后续的反渗透膜过滤系统进行分离和浓缩;

[0037] G2、反渗透膜过滤

[0038] 将超滤膜过滤系统的透过液引入反渗透膜过滤系统,含铵、锰物质的浓缩液直接回用;反渗透膜的透过液作为纯水回用。

[0039] 第三种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,包括以下步骤:

[0040] A3、均和

[0041] 将不同工序的废水收集到均和池混合,进行水质、水量的均衡;

[0042] B3、除钙

[0043] 将均和后的废水引入除钙池,加入除钙剂,去除废水中的钙离子;

[0044] D3、中和

[0045] 将除钙后的废水引入中和池,加入中和剂调节废水的pH至碱性,形成钙盐沉淀物;

[0046] E3、气浮

[0047] 将中和处理后的废水引入气浮池,采用气浮的方法将废水中所含的油类物质和部分固体悬浮物去除;

[0048] F3、超滤膜过滤

[0049] 将气浮处理后的废水引入超滤膜过滤系统,进行固液分离,固体悬浮物被截留,透过液进入后续的反渗透膜过滤系统进行分离和浓缩;

[0050] G3、反渗透膜过滤

[0051] 将超滤膜过滤系统的透过液引入反渗透膜过滤系统,含铵、锰物质的浓缩液直接回用或进一步经过蒸发系统浓缩至合适浓度再回用;反渗透膜的透过液作为纯水回用。

[0052] 第四种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,包括以下步骤:

[0053] A4、均和

[0054] 将不同工序的废水收集到均和池混合,进行水质、水量的均衡;

[0055] E4、气浮

[0056] 将均和后的废水引入气浮池,采用气浮的方法将废水中所含的油类物质和部分固体悬浮物去除;

[0057] F4、超滤膜过滤

[0058] 将气浮处理后的废水引入超滤膜过滤系统,进行固液分离,固体悬浮物被截留,透过液进入后续的反渗透膜过滤系统进行分离和浓缩;

[0059] G4、反渗透膜过滤

[0060] 将超滤膜过滤系统的透过液引入反渗透膜过滤系统,含铵、锰物质的浓缩液直接回用或进一步经过蒸发系统浓缩至合适浓度再回用,或蒸发至固体干燥处理后作为副产品;反渗透膜的透过液作为纯水回用。

[0061] 上述第一种和第三种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其中,所述除钙剂选自草酸、EDTA、碳酸钠、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸、磷酸铵、磷酸钠,氟化钠、氟化铵、硼酸、硼酸钠或硼酸铵中的一种,优选采用草酸。

[0062] 上述第一种和第二种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其中,所述还原剂选自硫酸亚铁或亚硫酸氢钠中的一种,还原池的pH控制在2~6,还原剂的添加量与废水中的六价铬的摩尔比为3~20:1;还原反应的时间为0.5~3h。

[0063] 上述第一种、第二种和第三种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其中,所述中和剂选自氨水、NaOH、Ca(OH)₂或KOH中的一种,中和池的pH控制在7~10,中和反应时间为0.5~2h。

[0064] 上述的各湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其中,所述气浮采用加压溶气方式的气浮池,气浮池设置了上、下两个排口,上排口主要排放上浮油,下排口主要排放沉降到底部的固体污染物。

[0065] 上述各湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其中,所述超滤膜过滤系统采用压力式超滤膜或浸没式超滤膜,超滤膜的材质选自PVDF、PVC、PSf、PES或PTFE;超滤膜的孔径为0.002~0.1 μ m;超滤膜的过滤形式采用外压式过滤或内压式过滤,过滤压力为0.01MPaG~0.3MPaG。

[0066] 上述各湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其中,所述反渗透膜过滤系统采用一级反渗透膜或多级反渗透膜串联,反渗透膜的脱盐率为90%~99.7%。

[0067] 上述各湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其中,所述反渗透膜过滤系统采用两级反渗透膜串联,其中,一级反渗透膜的透过液进入二级反渗透继续分离净化,二级反渗透膜的透过液达到纯水指标回用;二级反渗透膜的浓缩液回流至一级反渗透膜的进水,一级反渗透膜的浓缩液作为系统浓缩液直接回用至生产工序或进一步经过蒸发系统浓缩至合适浓度再回用,或蒸发至固体干燥处理后作为副产品。蒸发冷凝液回流至超滤膜系统进水或反渗透系统进水,循环处理后回用。

[0068] 上述各湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺,其中,还包括曝气系统,该曝气系统连接超滤膜过滤系统或和中和池,实现对超滤膜过滤系统的间歇式曝气清洗,对中和池的曝气搅拌。

[0069] 本发明中设有污泥脱水系统,收集超滤膜过滤系统和气浮池产生的污泥采用板框压滤机、带式过滤机、螺旋挤压脱水机或离心脱水机进行脱水处理。

[0070] 本发明中的蒸发系统可采用单效蒸发或多效蒸发,蒸发系统的热源可采用蒸汽、热水、电等。

[0071] 本发明由于采用了以上技术方案,使其与现有技术相比,具有以下优点和特点:

[0072] (1)与传统含锰废水处理工艺方法相比,本发明工艺先进、成熟可靠、自动化程度高、运行费用较低、无二次污染,可以有效治理电解锰生产废水,消除废水中的重金属离子和氨氮等对环境的破坏。

[0073] (2)相对现有的双膜法处理电解锰生产含锰废水工艺,本发明提供了完善的预处理系统和操作参数,可以解决废水中的SS,硬度,油类、有机物和六价铬等对超滤膜和反渗透膜运行的影响,极大地提高了双膜法在电解锰生产含锰废水处理和回收领域实现工业化推广的可能性。

[0074] (3)本发明提供的工艺方法可以最大比例地制取高品质纯水进行回用,满足并优于环保要求;同时,可将废水中含有的大量铵、锰等资源全部浓缩回用,实现循环经济。具有显著的经济效益和社会效益。

附图说明

[0075] 图1是本发明中的第一种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺的流程示意图。

[0076] 图2是本发明中的第二种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺的流程示意图。

[0077] 图3是本发明中的第三种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺的流程示意图。

[0078] 图4是本发明中的第四种湿法电解锰生产过程中含锰废水的处理工艺的流程示意图。

具体实施方式

[0079] 实施例1

[0080] 取电解锰生产过程中的含铵、锰废水作为待处理原料水,原水水质见表1,系统工艺如图1所示。

[0081] 表1

[0082]

项目	单位	数值
pH		4~5
NH_4^+	mg/L	1400
Mn^{2+}	mg/L	1500

Ca ²⁺	mg/L	650
Cr ⁶⁺	mg/L	4.5
TDS	mg/L	14000
油类	mg/L	0.5
SS	mg/L	65

[0083]

项目	单位	数值
TOC	mg/L	<15

[0084] 废水原水首先进入均和池,进行水质水量均衡,控制废水流量为100m³/h,停留时间8h。

[0085] 利用提升泵将均和池出水输送至除钙池,加入除钙剂草酸,让废水中的钙离子与草酸反应形成草酸钙固体除去,并水体中钙离子浓度保持在~100mg/L。

[0086] 将除钙池的出水泵入还原池,加硫酸调节废水pH为3.5,然后加入还原剂亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钠与废水中Cr⁶⁺浓度之比为3:1,还原反应时间1h,使废水中Cr⁶⁺<0.1mg/L。经过充分还原反应的废水自流进入中和池,在此加入氨水调节废水的pH至8.5,反应时间1h。中和池设置射流曝气装置,加速Cr³⁺水解形成Cr(OH)₃固体。

[0087] 将中和池的出水泵入气浮池,废水中含有的少量油污在此被分离除去,同时废水中一部分轻质固体悬浮物也与油污一起通过上排口排放,这类含油污染物单独收集处理。而另一些较重的氢氧化物和其它固体悬浮物则沉降在气浮池下部,定期从下排口排放,与浸没式膜池底部排泥一并进入板框压滤机进行污泥压滤。

[0088] 气浮产水自流入超滤膜过滤系统,超滤膜采用浸没式,外压式过滤方式,通过抽吸泵将透过液收集在超滤产水箱内,产水量100m³/h,产水的主要水质指标达到:SS<1mg/L, Cr⁶⁺<0.05mg/L,总铬<0.5mg/L。而废水中的固体悬浮物被截留,即在膜分离池内富集浓缩,定期在膜池底部进行排泥,维持膜池内的固体悬浮物浓度为3%左右。

[0089] 进入反渗透膜过滤系统之前需要将超滤产水的pH调节至6,同时添加5mg/L的反渗透膜专用阻垢剂。

[0090] 超滤膜产水通过泵入反渗过滤系统,本案采用两级反渗透串联形式,一级反渗透的透过液进入二级反渗透继续分离净化,二级反渗透的透过液达到纯水指标回用并完全满足环保排放标准;二级反渗透的浓缩液回流至一级反渗透的进水,一级反渗透的浓缩液作为系统浓缩液。经过反渗过滤系统物料平衡计算,一级反渗透膜的回收率为80%,二级反渗透膜的回收率为90%,二级反渗透的浓缩液回流量为~8.7m³/h,R0浓缩液水量~21.7m³/h,经蒸发、干燥获得固体副产品约~1.4t/h,主要成分是硫酸锰、硫酸镁和硫酸铵,并在除钙部分回收草酸钙固体~0.12t/h,蒸发冷凝液~18m³/h返回一级反渗透进水,产水量~96.3m³/h。系统整体水回收率>96%。R0产水水质情况如表2所示。

[0091] 表2

[0092]

指标	单位	R0产水
水量	m ³ /h	96.3
pH		6~9

Mn ²⁺	mg/L	≤ 0.1
Cr ⁶⁺	mg/L	ND
总Cr	mg/L	ND
SS	mg/L	<1
NH ₃ -N	mg/L	<10
TDS	mg/L	<10
回用点		生产装置

[0093] 本案例处理工艺可将含锰生产废水中锰、铬、铵、钙、硫酸根等离子分阶段截留并回收,获得纯水及较为纯净的固体副产物硫酸锰、硫酸铵、硫酸钙、草酸钙。纯水作为电解锰生产用水,草酸钙副产品可作为陶瓷工艺原料,固体硫酸锰、硫酸铵、硫酸钙可进一步分离提纯硫酸锰、硫酸铵产品,整个处理装置近“零排放”。

[0094] 本案例装置年处理水量80万m³,装置投资~4500万元,减少废水排放80万m³/年,副产纯水77.04万m³/年,副产草酸钙固体970t/年,副产硫酸锰、硫酸铵、硫酸钙固体11200t/年;系统处理成本1167.2万元/年;副产品经济价值:(1)回收纯水385.2万元/年;(2)副产品草酸钙1261.0万元/年;(3)副产硫酸锰、硫酸铵、硫酸钙896.0万元/年,累计经济价值2542.2万元/年,除去处理成本后的经济效益1375.0万元/年。

[0095] 上述表明:本案例项目作为环保治理项目,既解决了湿法电解金属锰生产含锰废水的处理难题,又将有毒有害废水经本发明工艺系统处理全部转化为有一定价值的纯水和固体副产品,没有废水、废固体物排放,具有很好的环境、社会效益和一定的企业经济效益,实现了环境友好、节水减排和循环经济发展目标。

[0096] 实施例2

[0097] 待处理原料水规格见表3,工艺流程如图2所示,主要步骤同实施例1,只是减少了除钙步骤。另外,RO浓缩液回用到电解生产工序。

[0098] 表3

[0099]

项目	单位	数值
pH		6.5
NH ₄ ⁺	mg/L	1900
Mn ²⁺	mg/L	1800
Ca ²⁺	mg/L	150
Cr ⁶⁺	mg/L	1.5
TDS	mg/L	18000
油类	mg/L	0.5
SS	mg/L	80
TOC	mg/L	<15

[0100] 废水原水首先进入均和池,进行水质水量均衡,控制废水流量为100m³/h,停留时间8h。

[0101] 将均和池的出水泵入还原池,加硫酸调节废水pH为4,然后加入还原剂亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钠与废水中Cr⁶⁺浓度之比为5:1,还原反应时间1h,使废水中Cr⁶⁺<0.02mg/L。

经过充分还原反应的废水自流进入中和池,在此加入氨水调节废水的pH至8.2,反应时间1h。中和池设置射流曝气装置,加速 Cr^{3+} 水解形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 固体。

[0102] 将中和池的出水泵入气浮池,废水中含有的少量油污在此被分离除去,同时废水中一部分轻质固体悬浮物也与油污一起通过上排口排放,这类含油污染物单独收集处理。而另一些较重的氢氧化物和其它固体悬浮物则沉降在气浮池下部,定期从下排口排放,与浸没式膜池底部排泥一并进入板框压滤机进行污泥压滤。

[0103] 气浮产水自流入超滤膜过滤系统,超滤膜采用浸没式,外压式过滤方式,通过抽吸泵将透过液收集在超滤产水箱内,产水量 $100\text{m}^3/\text{h}$,产水的主要水质指标达到:SS $<0.5\text{mg}/\text{L}$, $\text{Cr}^{6+}<0.01\text{mg}/\text{L}$,总铬 $<0.3\text{mg}/\text{L}$ 。而废水中的固体悬浮物被截留,即在膜分离池内富集浓缩,定期在膜池底部进行排泥,维持膜池内的固体悬浮物浓度为5%左右。

[0104] 在进入反渗透膜过滤系统之前需要将超滤产水的pH调节至6.5,同时添加 $3\text{mg}/\text{L}$ 的反渗透膜专用阻垢剂。

[0105] 超滤膜产水通过泵入反渗过滤系统,本案采用两级反渗透串联形式,一级反渗透的透过液进入二级反渗透继续分离净化,二级反渗透的透过液达到纯水指标回用并完全满足环保排放标准;二级反渗透的浓缩液回流至一级反渗透的进水,一级反渗透的浓缩液作为系统浓缩液。经过反渗过滤系统物料平衡计算,一级反渗透膜的回收率为80%,二级反渗透膜的回收率为90%,二级反渗透的浓缩液回流量为 $\sim 8.7\text{m}^3/\text{h}$,一级RO产水水量 $\sim 78.3\text{m}^3/\text{h}$,一级RO浓缩液水量 $\sim 21.7\text{m}^3/\text{h}$,RO浓缩液和产水水质情况如表4所示。

[0106] 表4

[0107]

指标	单位	RO产水	RO浓缩液
水量	m^3/h	78.3	21.7
pH		6~9	6~9
Mn^{2+}	mg/L	≤ 0.1	7800
Cr^{6+}	mg/L	ND	-
总Cr	mg/L	ND	-
SS	mg/L	<1	<1
$\text{NH}_3\text{-N}$	mg/L	<10	8700
TDS	mg/L	<10	-
回用点		生产装置	生产装置

[0108] 本案例处理工艺可将含锰生产废水中锰、镁、铵、钙、硫酸根等离子分阶段截留并回收,获得纯水及含硫酸锰、硫酸铵、硫酸镁、硫酸钙的浓缩液。纯水供生产用水,浓缩液经进一步分离除去硫酸钙、硫酸镁后送电解生产工序,整个处理装置近“零排放”。

[0109] 本案例装置年处理水量 80万m^3 ,装置投资 ~ 3200 万元,减少废水排放 $80\text{万m}^3/\text{年}$,副产纯水 $62.64\text{万m}^3/\text{年}$;副产含硫酸锰、硫酸铵浓缩液 $17.36\text{万m}^3/\text{年}$,系统处理成本 386.4 万元/年;副产品经济价值:(1)回收纯水 313.2 万元/年;副产硫酸锰、硫酸铵浓缩液 520.8 万元/年,累计经济价值 834.0 万元/年。除去处理成本后的经济效益 447.6 万元/年。

[0110] 上述表明:本案例项目作为环保治理项目,既解决了湿法电解金属锰生产含锰废水的处理难题,又将有毒有害废水经本案例发明工艺系统处理全部转化为有一定价值的纯

水和液体副产品,没有废水排放,少量含硫酸钙、硫酸镁固体可与锰渣一并堆存或利用,本案例项目具有良好的环境、社会效益和一定的企业经济效益,可实现了环境友好、节水减排和循环经济发展目标。

[0111] 实施例3

[0112] 原料水规格见表5,工艺流程如图3所示,主要步骤同实施例1,因水体不含铬,因此减少了还原步骤。

[0113] 表5

[0114]

项目	单位	数值
pH		6.5
NH ₄ ⁺	mg/L	1700
Mn ²⁺	mg/L	1900
Ca ²⁺	mg/L	450
TDS	mg/L	17000
油类	mg/L	0.3
SS	mg/L	65
TOC	mg/l	<15

[0115] 废水原水首先进入均和池,进行水质水量均衡,控制废水流量为50m³/h,停留时间8h。

[0116] 利用提升泵将均和池出水输送至除钙池,加入除钙剂草酸,让废水中的钙离子与草酸反应形成草酸钙固体除去,并水体中钙离子浓度保持在~150mg/L。

[0117] 将除钙池出水泵入中和池,在此加入氨水调节废水的pH至7.5,反应时间1.5h。中和池设置射流曝气装置,加速草酸钙沉淀析出。

[0118] 将中和池出水泵入气浮池,废水中含有的少量油污在此被分离除去,同时废水中一部分轻质固体悬浮物也与油污一起通过上排口排放,这类含油污染物单独收集处理。而另一些较重的氢氧化物和草酸钙固体悬浮物则沉降在气浮池下部,定期从下排口排放,与浸没式膜池底部排泥一并进入板框压滤机进行污泥压滤。

[0119] 气浮产水自流入超滤膜过滤系统,超滤膜采用浸没式,外压式过滤方式,通过抽吸泵将透过液收集在超滤产水箱内,产水量~50m³/h,产水的主要水质指标达到:SS<1mg/L。而废水中的固体悬浮物被截留,即在膜分离池内富集浓缩,定期在膜池底部进行排泥,维持膜池内的固体悬浮物浓度为5%左右。

[0120] 进入反渗透膜过滤系统之前需要将超滤产水的pH调节至6,同时添加5mg/L的反渗透膜专用阻垢剂。

[0121] 超滤膜过滤产水通过泵入反渗透过滤系统,本案采用两级反渗透串联形式,一级反渗透的透过液进入二级反渗透继续分离净化,二级反渗透的透过液达到纯水指标回用并完全满足环保排放标准;二级反渗透的浓缩液回流至一级反渗透的进水,一级反渗透的浓缩液作为系统浓缩液。经过反渗透过滤系统物料平衡计算,一级反渗透膜的回收率为80%,二级反渗透膜的回收率为90%,二级反渗透的浓缩液回流量为~4.3m³/h,RO浓缩液水量~10.9m³/h,经进一步蒸发浓缩获得主要成分是硫酸锰、硫酸镁、硫酸铵的浓缩液~2.2m³/h,

蒸发冷凝液 $\sim 8.7\text{m}^3/\text{h}$ 返回一级反渗透进水,产水水量 $\sim 47.8\text{m}^3/\text{h}$ 。系统整体水回收率 $> 95\%$ 。RO产水和蒸发浓缩液水质情况如表6所示。

[0122] 表6

[0123]

指标	单位	RO产水	蒸发系统浓缩液
水量	m^3/h	47.8	2.2
pH		7	7
Mn^{2+}	mg/L	≤ 0.1	40500
SS	mg/L	< 1	
$\text{NH}_3\text{-N}$	mg/L	< 10	39100
TDS	mg/L	< 100	387400
回用点		生产装置	电解液

[0124] 本案例处理工艺可将含锰生产废水中锰、铵、钙、硫酸根等离子分阶段截留并回收,获得纯水、较为纯净的硫酸锰、硫酸铵浓缩液及固体副产物草酸钙。纯水作为电解锰生产用水,草酸钙副产品经进一步提纯可作为陶瓷工艺原料,浓缩液可直接回用作电解液,整个处理装置近“零排放”。

[0125] 本案例装置年处理水量 40万m^3 ,装置投资 ~ 2650 万元,减少废水排放 $40\text{万m}^3/\text{年}$,副产纯水 $38.24\text{万m}^3/\text{年}$,副产含硫酸锰、硫酸铵的电解液 $1.76\text{万m}^3/\text{年}$,副产草酸钙固体 $550\text{t}/\text{年}$;系统处理成本 465.2 万元/年;副产品经济价值:(1)回收纯水 191.2 万元/年;(2)副产品草酸钙 476.2 万元/年;(3)副产含硫酸锰、硫酸铵的电解液 427.7 万元/年,累计经济价值 1095.1 万元/年,除去处理成本后的经济效益 629.9 万元/年。

[0126] 上述表明:本案例项目作为环保治理项目,既解决了湿法电解金属锰生产含锰废水的处理难题,又将有毒有害废水经本发明工艺系统处理全部转化为有一定价值的纯水、含硫酸锰、硫酸铵的电解液和固体副产品草酸钙,没有废水、废固体排放,具有很好的环境、社会效益和一定的企业经济效益,可实现了环境友好、节水减排和循环经济发展目标。

[0127] 实施例4

[0128] 原料水规格见表7,工艺流程如图4所示,主要步骤同实施例1,因水体不含铬,钙离子浓度也在可接受范围,仅需要气浮除油预处理,因此系统减少了除钙步骤、还原步骤、中和步骤。

[0129] 表7

[0130]

项目	单位	数值
pH		7.5
NH_4^+	mg/L	1700
Mn^{2+}	mg/L	1900
Ca^{2+}	mg/L	120
TDS	mg/L	17000
油类	mg/L	0.3
SS	mg/L	65

TOC	mg/l	<15
-----	------	-----

[0131] 废水原水首先进入均和池,进行水质水量均衡,控制废水流量为200m³/h,停留时间8h。

[0132] 利用提升泵将均和池出水输送入气浮池,废水中含有的少量油污在此被分离除去,同时废水中一部分轻质固体悬浮物也与油污一起通过上排口排放,这类含油污染物单独收集处理。而另一些较重的固体悬浮物则沉降在气浮池下部,定期从下排口排放,与超滤膜浓缩液一并进入板框压滤机进行污泥压滤。

[0133] 气浮产水通过泵入超滤膜过滤系统,超滤膜采用压力式,外压式过滤方式,超滤膜透过液收集在超滤产水箱内,产水量~200m³/h,产水的主要水质指标达到:SS<1mg/L。而废水中的固体悬浮物被截留,经循环至一定含固量浓度后排出,去压滤系统。

[0134] 进入反渗透膜过滤系统之前需要将超滤产水的pH调节至6,同时添加3mg/L的反渗透膜专用阻垢剂。

[0135] 超滤膜产水通过泵入反渗过滤系统,本案采用一级反渗透形式,产水满足电解锰生产冲洗极板要求全部回用不排放,一级反渗透的浓缩液进入后续蒸发浓缩系统。经过系统物料平衡计算,一级反渗透膜的回收率为80%,RO产水水量~190.7m³/h RO浓缩液水量~40m³/h,经进一步蒸发浓缩获得主要成分是硫酸锰、硫酸镁、硫酸铵的浓缩液~9.3m³/h,蒸发冷凝液~30.7m³/h返回反渗透进水,系统整体水回收率>95%。RO产水和蒸发浓缩液水质情况如表8所示。

[0136] 表8

[0137]

指标	单位	RO产水	蒸发系统浓缩液
水量	m ³ /h	190.7	9.3
pH		7	7
Mn ²⁺	mg/L	≤60	40500
SS	mg/L	<1	
NH ₃ -N	mg/L	<100	35690
TDS	mg/L	<900	359100
回用点		生产装置	电解液

[0138] 本案例处理工艺可将含锰生产废水中锰、铵、硫酸根等离子分阶段截留并回收,获得RO产水、较为纯净的硫酸锰、硫酸铵浓缩液。RO产水作为电解锰生产用水,RO浓缩液经进一步蒸发浓缩达到电解锰生产含硫酸锰浓度要求后直接回用作电解液,整个处理装置近“零排放”。

[0139] 本案例装置年处理水量160万m³,装置投资~7260万元,减少废水排放160万m³/年,副产工业纯水152.56万m³/年,副产含硫酸锰、硫酸铵的电解液7.44万m³/年;系统处理成本1148.8万元/年;副产品经济价值:(1)回收工业纯水610.2万元/年;(2)副产含硫酸锰、硫酸铵的电解液1807.9万元/年,累计经济价值2418.1万元/年,除去处理成本后的经济效益1269.3万元/年。

[0140] 上述表明:本案例项目作为环保治理项目,既解决了湿法电解金属锰生产含锰废水的处理难题,又将有毒有害废水经本发明工艺系统处理全部转化为有一定价值的工业纯

水、含硫酸锰、硫酸铵的电解液,没有废水、废固体排放,具有很好的环境、社会效益和一定的企业经济效益,可实现了环境友好、节水减排和循环经济发展目标。

[0141] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质和原理下所做的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

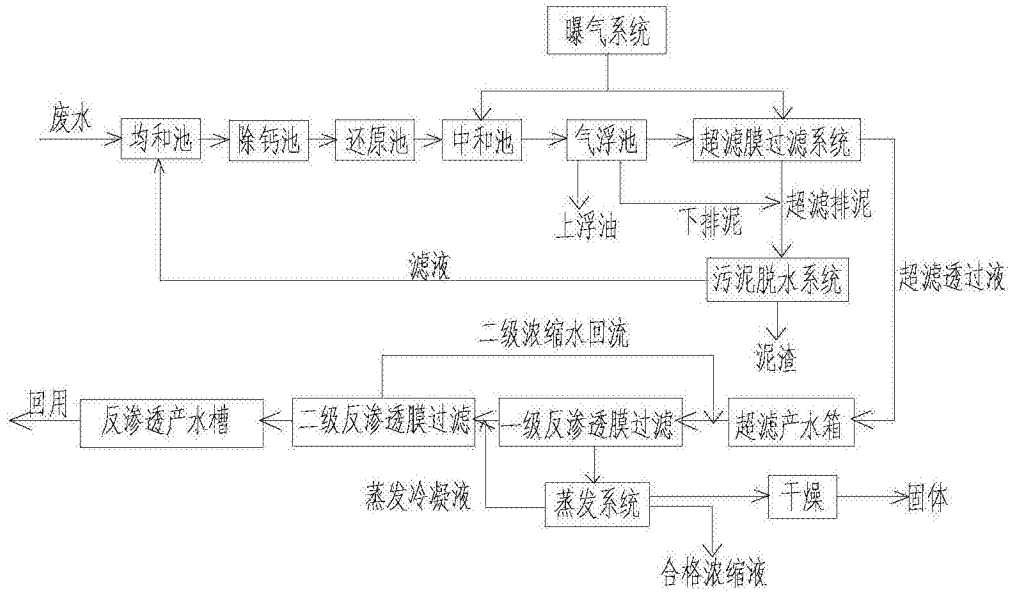


图1

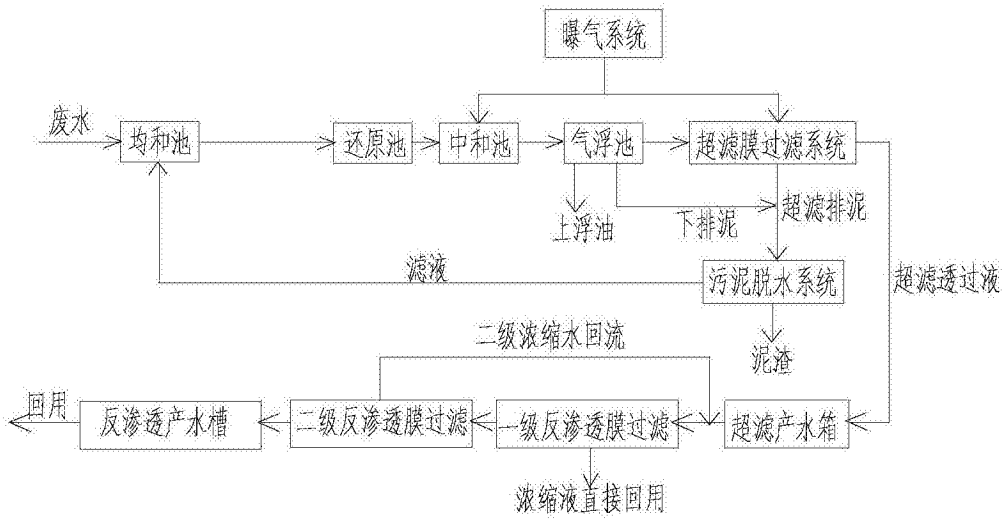


图2

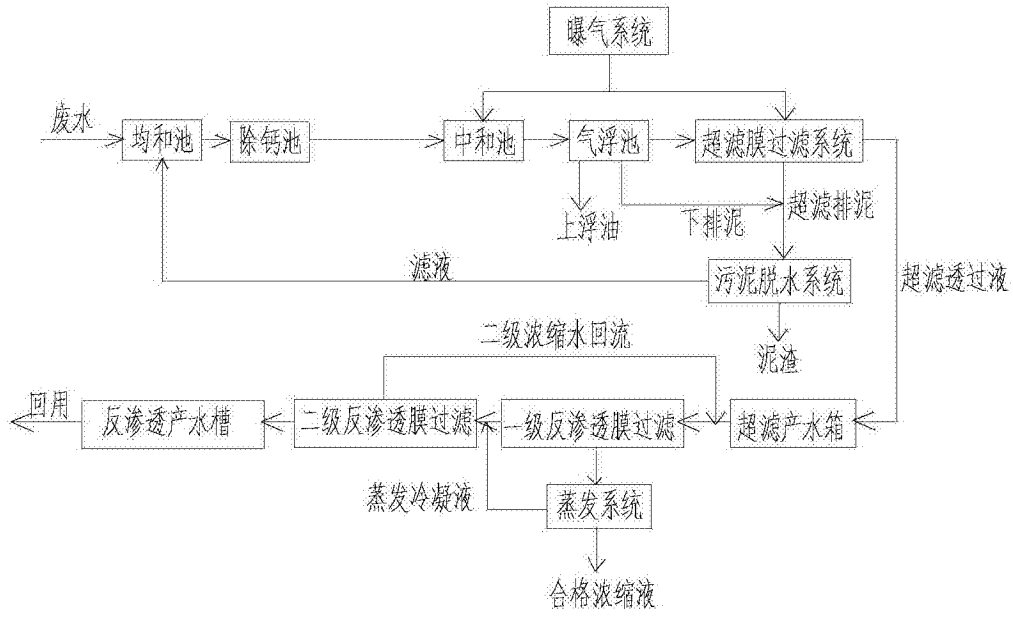


图3

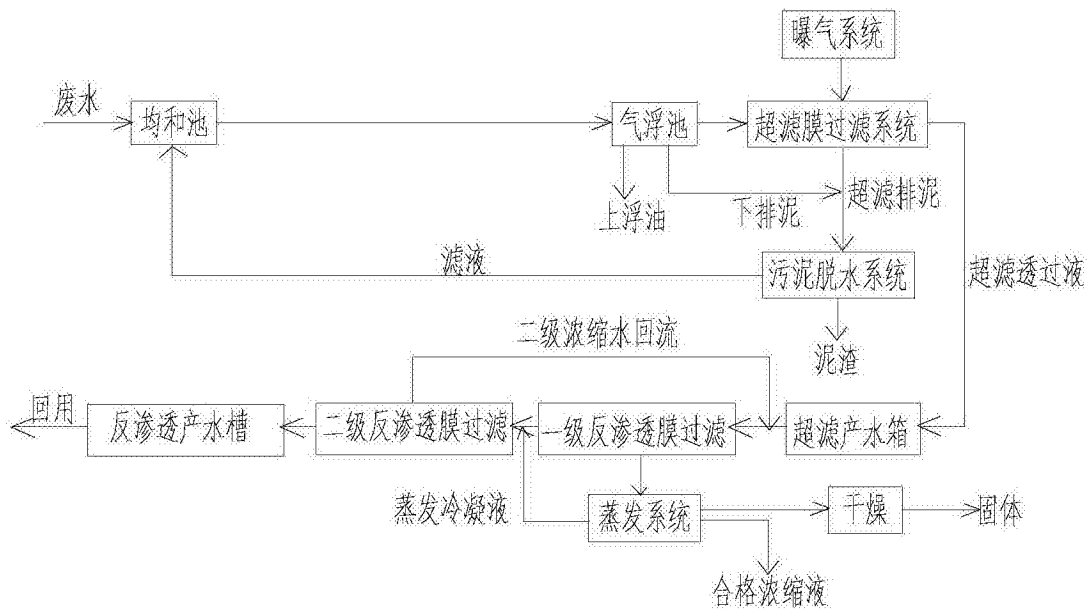


图4