



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111661963 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 202010430276.9

(22)申请日 2020.05.20

(71)申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 傅平丰 林小凤 马艳红 侯宗武

(74)专利代理机构 北京市广友专利事务所有限  
责任公司 11237

代理人 张仲波

(51)Int.Cl.

C02F 9/08(2006.01)

C02F 101/10(2006.01)

C02F 101/16(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

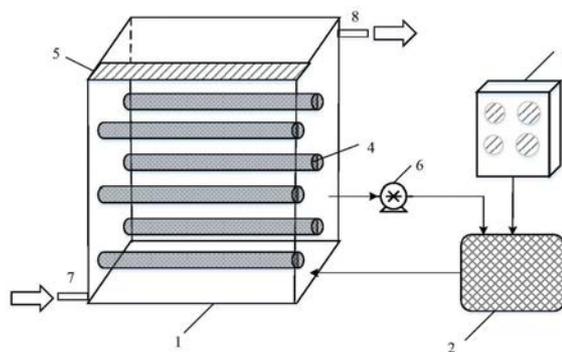
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54)发明名称

臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置及方法

## (57)摘要

本发明提供一种臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置及方法,属于选矿废水处理及回用技术领域。该装置包括臭氧/紫外联合反应器、纳微米气泡发生器、臭氧发生器和循环水泵,其中,臭氧/紫外联合反应器包括箱体、真空紫外灯、刮板、进水口和出水口,通过混凝沉淀、臭氧/紫外联合降解及活性炭吸附工艺,深度脱除有色金属选矿废水中的SS、重金属、COD、硫化物和氨氮,处理水可回用于选矿流程或达标排放。本发明有机选矿药剂降解效率高,硫化物和氨氮等污染物去除效果明显,无需额外投加颗粒催化剂或强氧化剂,降低了运行成本,实用性强。



1. 一种臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置,其特征在于:包括臭氧/紫外联合反应器(1)、纳微米气泡发生器(2)、臭氧发生器(3)和循环水泵(6),其中,臭氧/紫外联合反应器(1)包括箱体、真空紫外灯(4)、刮板(5)、进水口(7)和出水口(8),臭氧/紫外联合反应器(1)与纳微米气泡发生器(2)之间形成循环,臭氧/紫外联合反应器(1)与纳微米气泡发生器(2)之间设置循环水泵(6),纳微米气泡发生器(2)与臭氧发生器(3)相连,臭氧/紫外联合反应器(1)箱体内部设置真空紫外灯(4),箱体顶端设置刮板(5),箱体下端设置进水口(7),箱体上部侧面设置出水口(8)。

2. 根据权利要求1所述的臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置,其特征在于:所述真空紫外灯(4)产生波长为185nm的真空紫外线和254nm的短波长紫外线,其中,185nm的真空紫外线占总紫外辐射能量的7%-13%,真空紫外灯(4)长度为1.3-1.7m,功率为50-75W,真空紫外灯(4)插入石英套管后水平安装于臭氧/紫外联合反应器(1)中,每 $1\text{m}^3$ 废水安装5-8支真空紫外灯(4)。

3. 根据权利要求1所述的臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置,其特征在于:所述纳微米气泡发生器(2)产生直径为 $0.1-3\mu\text{m}$ 的纳微米臭氧气泡,气泡密度为 $10^7-10^9$ 个/mL。

4. 根据权利要求1所述的臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置,其特征在于:所述臭氧发生器(3)以空气为气源,无需配备制氧机。

5. 应用权利要求1所述的臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置的方法,其特征在于:包括步骤如下:

S1:将有色金属选矿废水引入混凝池,加入混凝剂,搅拌30-50min后引入到澄清池中沉淀,沉渣从澄清池底部排出;

S2:从澄清池上部排出的溢流进入臭氧/紫外联合反应器(1)中,在臭氧/紫外联合降解的强氧化体系中降解有机选矿药剂,上升纳微米气泡将固体颗粒及有机选矿药剂带到液面,经刮板(5)刮出形成浮渣;

S3:处理后废水由出水口(8)排出,进入活性炭吸附池,吸附去除重金属和残留有机选矿药剂,出水满足浮选回用或排放要求。

6. 根据权利要求5所述的臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水的方法,其特征在于:所述混凝剂为聚合氯化铁、聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝、聚合硫酸铝铁中的一种或几种,按废水提体积计,混凝剂用量为 $100-300\text{g}/\text{m}^3$ 。

7. 根据权利要求5所述的臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水的方法,其特征在于:所述S2中水力停留时间为25-45min,臭氧投加量为 $20-60\text{g}/\text{m}^3$ 。

## 臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及选矿废水处理及回用技术领域,特别是指一种臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置及方法。

### 背景技术

[0002] 有色金属矿浮选耗水量大,每浮选1吨矿石需要消耗6~8吨水,我国每年排放的有色金属选矿废水量达12~14亿吨,是有色金属行业的第一大废水来源。有色金属选矿废水一般碱度高,含有重金属、矿泥及大量有机选矿药剂,如黄药、乙硫氮、乙硫氨酯、黑药、二号油及有机抑制剂,成分复杂,毒性较高,不达标排放会造成严重环境污染,因此,有色金属选矿废水的处理与回用对有色矿山可持续发展具有重要意义。

[0003] 有色金属选矿废水中矿泥和重金属去除相对容易,技术成熟,但是,对于大量有机选矿药剂的高效净化遇到诸多技术问题,处理工艺复杂、成本高昂,部分处理技术可能引起二次污染。CN104016525A公布了一种紫外-芬顿氧化处理金属矿山选矿废水的方法,为满足芬顿氧化的酸性介质需求,需加酸将碱性选矿废水的pH值降到3~6,加酸调整pH值会增加酸的消耗量,且由于浓硫酸、浓盐酸等属于危化品,矿山企业在运输、储存和使用过程中存在很大的安全隐患;此外,黄药等含巯基的捕收剂遇酸易分解,会释放出CS<sub>2</sub>等有毒、强挥发性污染物,引起二次污染。微生物氧化法可降解黄药等有机选矿药剂,但国内外有学者报道如苯胺黑药、乙硫氨酯等难降解选矿药剂对微生物活性有抑制作用,部分微生物需专门驯化后,才能适当选矿废水的水质环境,导致微生物氧化法应用受到限制。CN107827221A公布了一种处理选矿废水中难降解捕收剂乙硫氨酯的方法,使用铁盐或亚铁盐为催化剂,过硫酸钠等过硫酸盐为氧化剂,于酸性介质中氧化乙硫氨酯,为了维持乙硫氨酯的降解效率,需维持较高的过硫酸盐浓度,达120mg/L~240mg/L,处理后显著增加出水硫酸根含量,返回浮选流程后易于矿浆中形成硫酸钙沉淀,影响矿浆输送和浮选过程。

[0004] 臭氧氧化法能有效去除多种有机选矿药剂,呈碱性的选矿废水水质能强化臭氧分解,生成更多羟基自由基,降解后出水pH值也会降低;臭氧可现场制备,无运输和存储氧化剂的安全隐患。但是,臭氧在水中溶解度低,单一臭氧氧化有机药剂降解效率低,臭氧投加量大。CN109896611A、CN105174527A均公布了以颗粒金属氧化物为催化剂的异相催化臭氧氧化方法,提高有机选矿药剂的降解效率,但颗粒催化剂回收困难,易随出水流失,催化剂含铜、锌等重金属,溶出会导致重金属的二次污染。CN110526447A公布采用臭氧接触氧化池氧化有机选矿药剂,臭氧投加量大,因臭氧难溶解于水,导致大量臭氧逸出,不仅浪费了臭氧,也导致二次污染。

[0005] 因此,针对有色金属选矿废水中残留有机选矿药剂种类多,降解效率低等问题,急需寻求一种经济合理、高效实用的废水处理方法,提高选矿废水的回用率。

### 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水

装置及方法,采用臭氧/紫外联合降解技术强化有机选矿药剂降解。

[0007] 该装置包括臭氧/紫外联合反应器、纳微米气泡发生器、臭氧发生器和循环水泵,其中,臭氧/紫外联合反应器包括箱体、真空紫外灯、刮板、进水口和出水口,臭氧/紫外联合反应器与纳微米气泡发生器之间形成循环,臭氧/紫外联合反应器与纳微米气泡发生器之间设置循环水泵,纳微米气泡发生器与臭氧发生器相连,臭氧/紫外联合反应器箱体内部设置真空紫外灯,箱体顶端设置刮板,箱体下端设置进水口,箱体上部侧面设置出水口。

[0008] 真空紫外灯产生波长为185nm的真空紫外线和254nm的短波长紫外线,其中,185nm的真空紫外线占总紫外辐射能量的7%-13%,真空紫外灯长度为1.3-1.7m,功率为50-75W,真空紫外灯插入石英套管后水平安装于臭氧/紫外联合反应器中,每1m<sup>3</sup>废水安装5-8支真空紫外灯。

[0009] 纳微米气泡发生器产生直径为0.1-3μm的纳微米臭氧气泡,气泡密度为10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup>个/mL。

[0010] 臭氧发生器以空气为气源,无需配备制氧机,提供较低浓度臭氧气体,可降低臭氧/紫外联合反应器中逸出的臭氧量。

[0011] 应用该装置的方法,包括步骤如下:

[0012] S1:将有色金属选矿废水引入混凝池,加入混凝剂,搅拌30-50min后引入到澄清池中沉淀,沉渣从澄清池底部排出;

[0013] S2:从澄清池上部排出的溢流进入臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置的臭氧/紫外联合反应器中,在臭氧/紫外联合降解的强氧化体系中降解有机选矿药剂,上升纳微米气泡将固体颗粒及有机选矿药剂带到液面,经刮板刮出形成浮渣;

[0014] S3:处理后废水由出水口排出,进入活性炭吸附池,吸附去除重金属和残留有机选矿药剂,出水满足浮选回用或排放要求。

[0015] 其中,混凝剂为聚合氯化铁、聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝、聚合硫酸铝铁中的一种或几种。

[0016] 装置中水力停留时间为25-45min,臭氧投加量为20-60g/m<sup>3</sup>。

[0017] 以上废水处理环节产生的沉渣和浮渣经收集后,泵送入输送尾矿的渣浆泵池或隔膜泵池中,与浓缩大井排出的高浓度尾矿一并送入尾矿库。

[0018] 本发明的上述技术方案的有益效果如下:

[0019] 1、采用纳微米气泡发生器向选矿废水输送臭氧,因臭氧气泡尺寸小,数量多,上升速度慢,能显著增加水中臭氧浓度,强化有机选矿药剂降解效率,提高臭氧利用率;

[0020] 2、有机选矿药剂可通过185nm真空紫外光化学降解、臭氧与254nm紫外线的耦合降解及臭氧氧化三种途径被分解,降解速率远高于单一臭氧氧化,此外,还可高效氧化含硫、含氮的污染物,能降低出水氨氮含量,消除硫化物污染;

[0021] 3、纳微米气泡上升过程会附带颗粒物和残留药剂,上浮到液面被刮出形成浮渣,通过物理气浮也可去除有机选矿药剂和固体颗粒;

[0022] 4、无需投加除臭氧外的氧化剂和酸碱药剂,简化了处理工艺,降低成本。

## 附图说明

[0023] 图1为本发明装置的结构示意图;

[0024] 图2为本发明处理有色金属选矿废水的工艺流程图。

[0025] 其中:1-臭氧/紫外联合反应器,2-纳微米气泡发生器,3-臭氧发生器,4-真空紫外灯,5-刮板,6-循环水泵,7-进水口,8-出水口。

### 具体实施方式

[0026] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具体实施例进行详细描述。

[0027] 本发明提供一种臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置及方法。

[0028] 如图1所示,该装置包括臭氧/紫外联合反应器1、纳微米气泡发生器2、臭氧发生器3和循环水泵6,其中,臭氧/紫外联合反应器1包括箱体、真空紫外灯4、刮板5、进水口7和出水口8,臭氧/紫外联合反应器1与纳微米气泡发生器2之间设置循环水泵6,纳微米气泡发生器2与臭氧发生器3相连,臭氧/紫外联合反应器1箱体内部设置真空紫外灯4,箱体顶端设置刮板5,箱体下端侧面设置进水口7,箱体上端侧面设置出水口8,在设计中,进水口7与出水口8呈体对角线分布。该装置中,臭氧发生器3向纳微米气泡发生器2提供臭氧气体,循环水泵6从臭氧/紫外联合反应器1中抽取部分选矿废水送入纳微米气泡发生器2中,选矿废水与臭氧气体在纳微米气泡发生器2中充分混合,产生大量纳微米臭氧气泡,再将气/液两相流送入到臭氧/紫外联合反应器1中,实现向臭氧/紫外联合反应器1内提供臭氧。

[0029] 其中,真空紫外灯4产生波长为185nm的真空紫外线和254nm的短波长紫外线,其中,185nm的真空紫外线占总紫外辐射能量的7%-13%,真空紫外灯4长度为1.3-1.7m,功率为50-75W,真空紫外灯4插入石英套管后水平安装于臭氧/紫外联合反应器1中,每1m<sup>3</sup>废水安装5-8支真空紫外灯4。

[0030] 纳微米气泡发生器2产生直径为0.1-3 $\mu$ m的纳微米臭氧气泡,气泡密度为10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup>个/mL。

[0031] 臭氧发生器3以空气为气源,无需配备制氧机。

[0032] 应用该装置的方法,如图2所示,包括步骤如下:

[0033] S1:将有色金属选矿废水引入混凝池,加入混凝剂,搅拌30-50min后引入到澄清池中沉淀,沉渣从澄清池底部排出;

[0034] S2:从澄清池上部排出的溢流进入臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置中,在臭氧/紫外联合降解的强氧化体系中降解有机选矿药剂,上升纳微米气泡将固体颗粒及有机选矿药剂带到液面,经刮板5刮出形成浮渣;

[0035] S3:处理后废水进入活性炭吸附池,吸附去除重金属和残留有机选矿药剂,出水满足浮选回用或排放要求。

[0036] 其中,混凝剂为聚合氯化铁、聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝、聚合硫酸铝铁中的一种或几种。

[0037] 装置中水力停留时间为25-45min,臭氧投加量为20-60g/m<sup>3</sup>。

[0038] 下面结合具体实施例予以说明。

[0039] 实施例1

[0040] 选取某硫化铅锌矿浮选废水,pH=10.35,SS:1078.2mg/L,COD:243.67mg/L,Pb:72.4mg/L,Zn:56.8mg/L。

[0041] 该铅锌矿浮选废水的处理步骤如下：

[0042] (1) 将铅锌矿浮选废水引入混凝池，加入聚合氯化铁 $68\text{g}/\text{m}^3$ 和聚合硫酸铝 $103\text{g}/\text{m}^3$ ，搅拌35min后，引入澄清池中沉淀，沉渣从澄清池底部排出；

[0043] (2) 将澄清池上部排出的溢流引入臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置中，臭氧投加量为 $50\text{g}/\text{m}^3$ ，水力停留时间40min，真空紫外灯功率为70W/支，每 $1\text{m}^3$ 废水安装真空紫外灯6支，上升的纳微米气泡于液面形成浮渣，用刮板刮出；

[0044] (3) 处理后的废水给入活性炭吸附池，吸附剂为煤质颗粒活性炭，投加量为 $3\text{kg}/\text{m}^3$ ，吸附池水力停留时间为40min，处理后的废水进入回水池中，可返回铅锌浮选作业；

[0045] (4) 产生的沉渣和浮渣经收集后，泵送入渣浆泵池中，与浓缩大井排出的尾矿浆一起排入尾矿库。

[0046] 该铅锌矿浮选废水经过此工艺处理后，pH降为8.35，COD： $68.5\text{mg}/\text{L}$ ，SS： $71.7\text{mg}/\text{L}$ ，Pb： $0.7\text{mg}/\text{L}$ ，Zn： $1.1\text{mg}/\text{L}$ ，回用于浮选流程不影响铅锌选别指标。

[0047] 实施例2

[0048] 选取某氧化铅锌矿浮选废水，pH=11.07，SS： $1678.2\text{mg}/\text{L}$ ，COD： $323.24\text{mg}/\text{L}$ ， $\text{S}^{2-}$ ： $47.2\text{mg}/\text{L}$ ， $\text{NH}_3\text{-N}$ ： $11.4\text{mg}/\text{L}$ ，Pb： $81.7\text{mg}/\text{L}$ ，Zn： $136.4\text{mg}/\text{L}$ 。

[0049] 该氧化铅锌矿浮选废水的处理步骤如下：

[0050] (1) 将氧化铅锌矿浮选废水引入混凝池，加入聚合硫酸铁 $82\text{g}/\text{m}^3$ 和聚合硫酸铝铁 $131\text{g}/\text{m}^3$ ，搅拌30min后，引入澄清池中沉淀，沉渣从澄清池底部排出；

[0051] (2) 将澄清池上部排出的溢流引入臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置中，臭氧投加量为 $60\text{g}/\text{m}^3$ ，水力停留时间45min，真空紫外灯功率为70W/支，每 $1\text{m}^3$ 废水安装真空紫外灯7支，上升的纳微米气泡于液面形成浮渣，用刮板刮出；

[0052] (3) 处理后的废水给入活性炭吸附池，吸附剂为煤质颗粒活性炭，投加量为 $2.5\text{kg}/\text{m}^3$ ，吸附池水力停留时间为30min，处理后的废水外排；

[0053] (4) 产生的沉渣和浮渣经收集后，泵送入渣浆泵池中，与浓缩大井排出的尾矿浆一起排入尾矿库。

[0054] 该氧化铅锌矿浮选废水经过此工艺处理后，pH降为8.61，COD： $42.7\text{mg}/\text{L}$ ，SS： $43.3\text{mg}/\text{L}$ ， $\text{S}^{2-}$ ： $0.8\text{mg}/\text{L}$ ， $\text{NH}_3\text{-N}$ ： $3.2\text{mg}/\text{L}$ ，Pb： $0.4\text{mg}/\text{L}$ ，Zn： $1.0\text{mg}/\text{L}$ ，满足《铅、锌工业污染物排放标准》(GB25466-2010)的排放要求。

[0055] 实施例3

[0056] 选取某铜铅锌多金属硫化矿浮选废水，pH=10.54，SS： $725.9\text{mg}/\text{L}$ ，COD： $201.93\text{mg}/\text{L}$ ， $\text{S}^{2-}$ ： $35.8\text{mg}/\text{L}$ ， $\text{NH}_3\text{-N}$ ： $9.9\text{mg}/\text{L}$ ，Cu： $48.6\text{mg}/\text{L}$ ，Pb： $69.4\text{mg}/\text{L}$ ，Zn： $102.2\text{mg}/\text{L}$ 。

[0057] 该铜铅锌多金属硫化矿浮选废水的处理步骤如下：

[0058] (1) 将铜铅锌多金属硫化矿浮选废水引入混凝池，加入聚合氯化铝 $58\text{g}/\text{m}^3$ 和聚合硫酸铁 $114\text{g}/\text{m}^3$ ，搅拌30min后，引入澄清池中沉淀，沉渣从澄清池底部排出；

[0059] (2) 将澄清池上部排出的溢流引入臭氧耦合紫外辐照处理有色金属选矿废水装置中，臭氧投加量为 $45\text{g}/\text{m}^3$ ，水力停留时间40min，真空紫外灯功率为60W/支，每 $1\text{m}^3$ 废水安装真空紫外灯7支，上升的纳微米气泡于液面形成浮渣，用刮板刮出；

[0060] (3) 处理后的废水给入活性炭吸附池，吸附剂为煤质颗粒活性炭，投加量为 $2\text{kg}/\text{m}^3$ ，吸附池水力停留时间为25min，处理后的废水外排；

[0061] (4)产生的沉渣和浮渣经收集后,泵送入渣浆泵池中,与浓缩大井排出的尾矿浆一起排入尾矿库。

[0062] 该铜铅锌多金属硫化矿浮选废水经过此工艺处理后,pH降为8.28,COD:50.4mg/L,SS:40.8mg/L, $S^{2-}$ :0.6mg/L, $NH_3-N$ :2.6mg/L,Cu:0.3mg/L,Pb:0.3mg/L,Zn:1.1mg/L,满足《铅、锌工业污染物排放标准》(GB25466-2010)的排放要求。

[0063] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

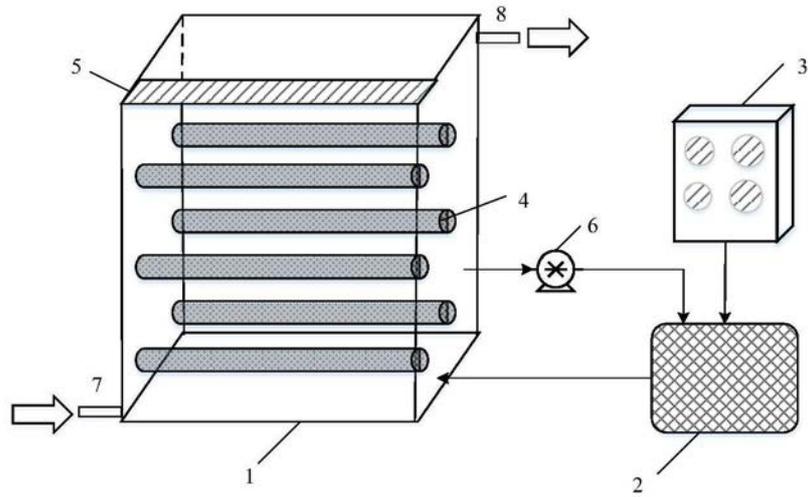


图1

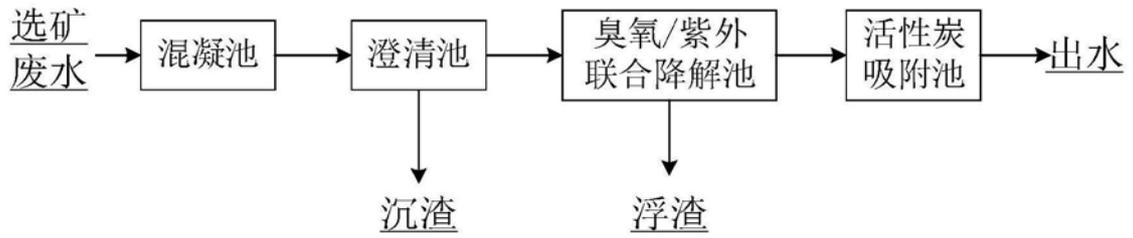


图2