



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112299668 A

(43) 申请公布日 2021.02.02

(21) 申请号 202011346197.6

(22) 申请日 2020.11.26

(71) 申请人 桂润环境科技股份有限公司
地址 530200 广西壮族自治区南宁市良庆区英岭路35号

(72) 发明人 李俊寰 涂方祥 张小平 黄健
李航 朱昌雅 欧奕霏 黄光芪

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
代理人 赵晓琳

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 11/121 (2019.01)

C02F 103/10 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

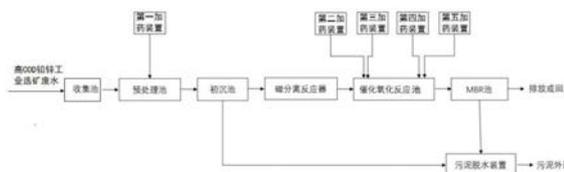
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种高COD铅锌工业选矿废水处理系统及方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高COD铅锌工业选矿废水处理系统,属于污水处理技术领域。本发明处理系统包括依次连通的收集池、预处理池、初沉池、磁分离反应器、催化氧化反应池、MBR池以及与初沉池污泥出口和MBR池污泥出口连通的污泥脱水装置。在本发明中,高COD铅锌工业选矿废水经收集池收集后进入预处理池与易溶硫化物混合,形成的硫化物沉淀在沉淀池中去;所得上层清液进入磁分离反应器深度去除重金属污染物,磁分离反应产水进入催化氧化反应池,在反应池前端发生催化氧化反应,去除残留有机试剂,在反应池尾端水中残留的铁离子发生絮凝,含絮凝污泥的催化氧化反应液进入MBR池中进行膜分离处理,所得最终出水能够满足排放标准。



CN 112299668 A

1. 一种高COD铅锌工业选矿废水处理系统,包括收集池;

入口与所述收集池出口连通的预处理池,所述预处理池还连通有第一加药装置,所述第一加药装置用于向所述预处理池中加易溶硫化物;

入口与所述预处理池出口连通的初沉池,所述初沉池设置有第一清液出口和第一污泥出口;

入口与所述第一清液出口连通的磁分离反应器,所述磁分离反应器内设有 Fe_3O_4 基填料;

入口与所述磁分离反应器出口连通的催化氧化反应池,所述催化氧化反应池的前端设置有第二加药装置和第三加药装置,所述催化氧化反应池的尾端依次设置有第四加药装置和第五加药装置,所述第二加药装置用于向所述催化氧化反应池中加氧化剂,第三加药装置用于向所述催化氧化反应池中加 Fe^{2+} 基催化剂,第四加药装置用于向所述催化氧化反应池中加有碱试剂,所述第五加药装置用于向所述催化氧化反应池中加助凝剂;

入口与所述催化氧化反应池出口连通的MBR池,所述MBR池内设有中空纤维膜;所述MBR池还设置有第二清液出口和第二污泥出口;

入口与所述第一污泥出口和第二污泥出口连通的污泥脱水装置,所述污泥脱水装置设有第三污泥出口。

2. 根据权利要求1所述的处理系统,其特征在于,所述易溶硫化物为 Na_2S 、 K_2S 和 Li_2S 中的一种;

所述 Fe_3O_4 基填料为 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料、 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料和石墨烯- Fe_3O_4 复合材料中的一种。

3. 根据权利要求1所述的处理系统,其特征在于,所述氧化剂为双氧水、过硫酸钾和过硫酸钠中的一种,所述双氧水的质量分数为25%~30%;

所述 Fe^{2+} 基催化剂为可溶性二价铁盐;

所述碱试剂为 CaO 、 NaOH 和 Ca(OH)_2 中的一种或几种;

所述助凝剂为聚丙烯酰胺。

4. 根据权利要求1所述的处理系统,其特征在于,所述中空纤维膜的材质为PTFE或PVDF,膜孔径为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

5. 基于权利要求1~4任意一项所述处理系统对高COD铅锌工业选矿废水进行处理的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 高COD铅锌工业选矿废水进入收集池进行收集;

(2) 将收集池内的选矿废水输入预处理池,与第一加药装置加入的易溶硫化物进行搅拌混合预处理,得到预处理水;

(3) 所述预处理水进入初沉池进行静置沉淀,得到上层清液和第一污泥,所述第一污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,得到脱水污泥;

(4) 所述上层清液进入磁分离反应器进行重金属吸附分离,得到磁分离反应器产水;

(5) 所述磁分离反应产水进入催化氧化反应池前端,与第二加药装置加入的氧化剂、第三加药装置加入的 Fe^{2+} 基催化剂混合,进行催化氧化反应,得到催化氧化反应液;

催化氧化反应液流至催化氧化反应池尾端,与第四加药装置加入的碱试剂混合,得到pH值为7~8的催化氧化反应液;

pH值为7~8的催化氧化反应液与第五加药装置加入的助凝剂混合,进行絮凝反应,得到含絮凝污泥的催化氧化反应液;

(6) 所述含絮凝污泥的催化氧化反应液进入MBR池进行膜分离处理,得到第二污泥和最终出水,所述第二污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,得到脱水污泥。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述高COD铅锌工业选矿废水中COD含量为200~1000mg/L。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述选矿废水收集液的出水流量为4000~6000m³/d。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述易溶硫化物的投加量为50~150mg/L;所述选矿废水在预处理池中的停留时间为10~30min;

所述步骤(3)中静置沉淀的时间为30~60min。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述步骤(4)中上层清液在磁分离反应器中的停留时间为30~60min。

10. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述氧化剂的投加量为100~200mg/L;所述Fe²⁺基催化剂的投加量为400~600mg/L;所述助凝剂的投加量为50~100mg/L;所述磁分离反应产水在催化氧化反应池中的停留时间为20~120min。

一种高COD铅锌工业选矿废水处理系统及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污水处理技术领域,特别涉及一种高COD铅锌工业选矿废水处理系统及方法。

背景技术

[0002] 铅锌工业选矿废水中的主要污染物为残留有机药剂、以及铜、锌、镉、铅等重金属污染物。铅锌工业选矿废水的COD高达200~1000mg/L,这主要是由于浮选过程中有机药剂残留导致的,其中有机药剂主要为丁基黄药和苯胺黑药,丁基黄药一类药剂具备良好的自然降解能力,而苯胺黑药一类药剂由于结构稳定,相比于黄药需要更长的时间才能自然降解。现如今,部分矿业由于未规划建设尾矿库,选矿产水未经尾矿库长期自然降解沉淀便直接进入污水处理系统,导致废水中浮选药剂、重金属含量均偏高。

[0003] 目前,针对此类高COD铅锌工业选矿废水处理工艺主要包括电催化氧化、臭氧催化氧化、离子交换等高级氧化工艺,此类工艺均对残留有机药剂具有良好的处理效果,但是对重金属污染物处理能力不佳。臭氧+紫外光催化氧化、离子交换+电化学+生化处理、两级RO膜等多级耦合氧化工艺对有机物及重金属均具有良好的处理效果,但是普遍存在着运行成本高,工艺复杂、现场运行难度高等问题,尤其使用NF、RO膜技术更是存在着浓缩液无法处理的问题。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明目的在于提供一种高COD铅锌工业选矿废水处理系统及方法。本发明提供的处理系统和方法能够有效去除废水中残留有机药剂和重金属污染物,且成本低廉。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种高COD铅锌工业选矿废水处理系统,包括收集池;

[0007] 入口与所述收集池出口连通的预处理池,所述预处理池还连通有第一加药装置,所述第一加药装置用于向所述预处理池中加易溶硫化物;

[0008] 入口与所述预处理池出口连通的初沉池,所述初沉池设置有第一清液出口和第一污泥出口;

[0009] 入口与所述第一清液出口连通的磁分离反应器,所述磁分离反应器内设有 Fe_3O_4 基填料;

[0010] 入口与所述磁分离反应器出口连通的催化氧化反应池,所述催化氧化反应池的前端设置有第二加药装置和第三加药装置,所述催化氧化反应池的尾端依次设置有第四加药装置和第五加药装置,所述第二加药装置用于向所述催化氧化反应池中加氧化剂,第三加药装置用于向所述催化氧化反应池中加 Fe^{2+} 基催化剂,第四加药装置用于向所述催化氧化反应池中加有碱试剂,所述第五加药装置用于向所述催化氧化反应池中加助凝剂;

[0011] 入口与所述催化氧化反应池出口连通的MBR池,所述MBR池内设有中空纤维膜;所

述MBR池还设置有第二清液出口和第二污泥出口；

[0012] 入口与所述第一污泥出口和第二污泥出口连通的污泥脱水装置,所述污泥脱水装置设有第三污泥出口。

[0013] 优选的,所述易溶硫化物为 Na_2S 、 K_2S 和 Li_2S 中的一种；

[0014] 所述 Fe_3O_4 基填料为 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料、 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料和石墨烯- Fe_3O_4 复合材料中的一种。

[0015] 优选的,所述氧化剂为双氧水、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种,所述双氧水的质量分数为25%~30%；

[0016] 所述 Fe^{2+} 基催化剂为可溶性二价铁盐；

[0017] 所述碱试剂为 CaO 、 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的一种或几种；

[0018] 所述助凝剂为聚丙烯酰胺。

[0019] 优选的,所述中空纤维膜的材质为PTFE或PVDF,膜孔径为0.1~0.5 μm 。

[0020] 本发明提供了一种基于上述处理系统对高COD铅锌工业选矿废水进行处理的方法,包括以下步骤：

[0021] (1) 高COD铅锌工业选矿废水进入收集池进行收集；

[0022] (2) 将收集池内的选矿废水输入预处理池,与第一加药装置加入的易溶硫化物进行搅拌混合预处理,得到预处理水；

[0023] (3) 所述预处理水进入初沉池进行静置沉淀,得到上层清液和第一污泥,所述第一污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,得到脱水污泥；

[0024] (4) 所述上层清液进入磁分离反应器进行重金属吸附分离,得到磁分离反应器产水；

[0025] (5) 所述磁分离反应产水进入催化氧化反应池前端,与第二加药装置加入的氧化剂、第三加药装置加入的 Fe^{2+} 基催化剂混合,进行催化氧化反应,得到催化氧化反应液；

[0026] 催化氧化反应液流至催化氧化反应池尾端,与第四加药装置加入的碱试剂混合,得到pH值为7~8的催化氧化反应液；

[0027] pH值为7~8的催化氧化反应液与第五加药装置加入的助凝剂混合,进行絮凝反应,得到含絮凝污泥的催化氧化反应液；

[0028] (6) 所述含絮凝污泥的催化氧化反应液进入MBR池进行膜分离处理,得到第二污泥和最终出水,所述第二污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,得到脱水污泥。

[0029] 优选的,所述高COD铅锌工业选矿废水中COD含量为200~1000mg/L。

[0030] 优选的,所述选矿废水收集液的出水流量为4000~6000 m^3/d 。

[0031] 优选的,所述易溶硫化物的投加量为50~150mg/L；所述选矿废水在预处理池中的停留时间为10~30min；

[0032] 所述静置沉淀的时间为30~60min。

[0033] 优选的,所述上层清液在磁分离反应器中的停留时间为30~60min。

[0034] 优选的,所述氧化剂的投加量为100~200mg/L；所述 Fe^{2+} 基催化剂的投加量为400~600mg/L；所述助凝剂的投加量为50~100mg/L；所述磁分离反应产水在催化氧化反应池中的停留时间为20~120min。

[0035] 本发明提供了一种高COD铅锌工业选矿废水处理系统,包括依次连通的收集池、预

处理池、初沉池、磁分离反应器、催化氧化反应池、MBR池以及与初沉池污泥出口和MBR池污泥出口连通的污泥脱水装置。在本发明中,高COD铅锌工业选矿废水进入收集池进行收集、之后进入预处理池与易溶硫化物混合,在混合的过程中 S^{2-} 与废水中的铜、锌、镉、铅等重金属污染物发生置换反应,使铜、锌、镉、铅等转化为微溶硫化物沉淀,并在沉淀池中通过静置沉淀的方式去除;静置沉淀后的上清液进入磁分离反应器,利用反应器内磁性填料的吸附能力,对上清液中剩余的重金属污染物进行深度去除,所得磁分离反应产水中携带一部分 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,其中 Fe^{2+} 能够作为 Fe^{2+} 基催化剂直接参与催化氧化反应,可降低含 Fe^{2+} 催化剂投加量,有利于降低成本;磁分离反应产水进入催化氧化反应池前端,磁分离反应产水中的有机药剂在 Fe^{2+} 基催化剂催化下与氧化剂发生催化氧化反应,使废水中的COD量降低至标准含量;催化氧化反应后,所得催化氧化反应液中含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,流至催化氧化反应池尾端后,先与碱试剂混合,pH值升至7~8,此时 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 转为 $Fe(OH)_n$ 沉淀,在助凝剂的絮凝作用下形成 $Fe(OH)_n$ 絮凝污泥分散于催化氧化反应液中;含絮凝污泥的催化氧化反应液进入MBR池中, $Fe(OH)_n$ 絮凝污泥能够与中空纤维膜表面的污泥形成共沉淀,对中空纤维膜有净化作用,能够有效缓解膜污堵问题,从而降低更换过滤膜产生的成本。经中空纤维膜过滤后,产生的最终出水能够达到《地表水环境质量标准》中III类排放标准,初沉池和MBR池产生的污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,得到的脱水污泥外运处理。

[0036] 同时,本发明提供的处理方法流程短、操作简单,工艺相关性高,处理过程仅需单次调节pH值,耐冲击负荷能力强,解决了高级氧化法处理高COD铅锌工业选矿废水工艺复杂、成本高、运行难度高等问题,随着不同废水COD的差异,当COD在200~1000mg/L的范围内,相比于现常用高级氧化法,本发明方法的运行费用仅为1~6元/吨水,运行成本至少降低了40%,对高COD选矿废水处理的提标改造具有极大参考价值。

附图说明

[0037] 图1是本发明高COD铅锌工业选矿废水处理系统的示意图。

具体实施方式

[0038] 本发明提供了一种高COD铅锌工业选矿废水处理系统,包括收集池;

[0039] 入口与所述收集池出口连通的预处理池,所述预处理池还连通有第一加药装置,所述第一加药装置用于向所述预处理池中加易溶硫化物;

[0040] 入口与所述预处理池出口连通的初沉池,所述初沉池设置有第一清液出口和第一污泥出口;

[0041] 入口与所述第一清液出口连通的磁分离反应器,所述磁分离反应器内设有 Fe_3O_4 基填料;

[0042] 入口与所述磁分离反应器出口连通的催化氧化反应池,所述催化氧化反应池的前端设置有第二加药装置和第三加药装置,所述催化氧化反应池的尾端依次设置有第四加药装置和第五加药装置,所述第二加药装置用于向所述催化氧化反应池中加氧化剂,第三加药装置用于向所述催化氧化反应池中加 Fe^{2+} 基催化剂,第四加药装置用于向所述催化氧化反应池中加有碱试剂,所述第五加药装置用于向所述催化氧化反应池中加助凝剂;

[0043] 入口与所述催化氧化反应池出口连通的MBR池,所述MBR池内设有中空纤维膜;所

述MBR池还设置有第二清液出口和第二污泥出口；

[0044] 入口与所述第一污泥出口和第二污泥出口连通的污泥脱水装置,所述污泥脱水装置设有第三污泥出口。

[0045] 本发明提供的高COD铅锌工业选矿废水处理系统包括收集池。本发明对所述收集池的种类、规格没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的收集池能够起到收集作用即可。

[0046] 本发明提供的高COD铅锌工业选矿废水处理系统包括入口与所述收集池出口连通的预处理池,所述预处理池还连通有第一加药装置,所述第一加药装置用于向所述预处理池中加易溶硫化物。本发明对所述预处理池的种类、规格没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的预处理池能够完成混合过程即可。本发明对所述第一加药装置没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的加药装置并能控制药物的投加量即可。在本发明中,所述易溶硫化物优选为 Na_2S 、 K_2S 和 Li_2S 中的一种。

[0047] 本发明提供的高COD铅锌工业选矿废水处理系统包括入口与所述预处理池出口连通的初沉池,所述初沉池设置有第一清液出口和第一污泥出口。本发明对所述初沉池的种类、规格没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的初沉池实现废水的沉淀即可。本发明对所述第一清液出口和第一污泥出口的设置位置没有特殊的要求,根据实际工况进行相应设计即可。

[0048] 本发明提供的高COD铅锌工业选矿废水处理系统包括入口与所述第一清液出口连通的磁分离反应器,所述磁分离反应器内设有 Fe_3O_4 基填料。本发明对所述磁分离反应器的种类没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的磁分离反应器即可。在本发明中,所述 Fe_3O_4 基填料优选为 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料、 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料和石墨烯- Fe_3O_4 复合材料中的一种;所述 Fe_3O_4 基填料中, Fe_3O_4 的质量百分含量优选为50~70%,更优选为60%。

[0049] 本发明提供的高COD铅锌工业选矿废水处理系统包括入口与所述磁分离反应器出口连通的催化氧化反应池。在本发明中,所述催化氧化反应池的形状优选为长方形,包括前端和尾端,所述催化氧化反应池的前端设置有第二加药装置和第三加药装置,所述催化氧化反应池的尾端依次设置有第四加药装置和第五加药装置。本发明对所述第二加药装置、第三加药装置、第四加药装置和第五加药装置的种类没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的加药装置并能控制药物的投加量即可。

[0050] 在本发明中,所述第二加药装置用于向所述催化氧化反应池中加入氧化剂,所述氧化剂优选为双氧水、过硫酸钾和过硫酸钠中的一种,所述双氧水的质量分数优选为25~30%。

[0051] 所述第三加药装置用于向所述催化氧化反应池中加入 Fe^{2+} 基催化剂,所述 Fe^{2+} 基催化剂优选为可溶性二价铁盐,进一步优选为 FeSO_4 、 FeCl_2 、 FeNO_3 中的一种。

[0052] 所述第四加药装置用于向所述催化氧化反应池中加入碱试剂,所述碱试剂优选为 CaO 、 NaOH 和 Ca(OH)_2 中的一种或几种。

[0053] 所述第五加药装置用于向所述催化氧化反应池中加入助凝剂,所述助凝剂优选为聚丙烯酰胺,所述聚丙烯酰胺的分子量优选为8000~10000。

[0054] 本发明提供的高COD铅锌工业选矿废水处理系统包括入口与所述催化氧化反应池出口连通的MBR池,所述MBR池内设有中空纤维膜。本发明对所述MBR池的种类和规格没有特

殊的要求,使用本领域技术人员熟知的MBR池即可。在本发明中,所述中空纤维膜的材质优选为PTFE或PVDF,膜孔径优选为0.1~0.5 μm ,更优选为0.1 μm 。

[0055] 在本发明中,所述MBR池包括第二清液出口和第二污泥出口。本发明对所述第二清液出口和第二污泥出口的位置没有特殊的要求,根据实际情况进行相应设计即可。

[0056] 本发明提供的高COD铅锌工业选矿废水处理系统包括入口与所述第一污泥出口和第二污泥出口连通的污泥脱水装置,所述污泥脱水装置设有第三污泥出口。本发明对所述污泥脱水装置没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的污泥脱水装置即可。

[0057] 本发明所述高COD铅锌工业选矿废水处理系统的示意图如图1所示。

[0058] 本发明提供了基于上述处理系统对高COD铅锌工业选矿废水进行处理的方法,包括以下步骤:

[0059] (1) 高COD铅锌工业选矿废水进入收集池进行收集;

[0060] (2) 将收集池内的选矿废水输入预处理池,与第一加药装置加入的易溶硫化物进行搅拌混合预处理,得到预处理水;

[0061] (3) 所述预处理水进入初沉池进行静置沉淀,得到上层清液和第一污泥,所述第一污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,得到脱水污泥;

[0062] (4) 所述上层清液进入磁分离反应器进行重金属吸附分离,得到磁分离反应器产水;

[0063] (5) 所述磁分离反应产水进入催化氧化反应池前端,与第二加药装置加入的氧化剂、第三加药装置加入的 Fe^{2+} 基催化剂混合,进行催化氧化反应,得到催化氧化反应液;

[0064] 催化氧化反应液流至催化氧化反应池尾端,与第四加药装置加入的碱试剂混合,得到pH值为7~8的催化氧化反应液;

[0065] pH值为7~8的催化氧化反应液与第五加药装置加入的助凝剂混合,进行絮凝反应,得到含絮凝污泥的催化氧化反应液;

[0066] (6) 所述含絮凝污泥的催化氧化反应液进入MBR池进行膜分离处理,得到第二污泥和最终出水,所述第二污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,得到脱水污泥。

[0067] 在本发明中,高COD铅锌工业选矿废水先进入收集池进行收集。所述高COD铅锌工业选矿废水内含有残留有机药剂、重金属污染物。在本发明中,所述残留有机药剂优选为丁基黄药、苯胺黑药和复核高级醇;所述重金属包括铜、锌、镉、铅。在本发明中,所述高COD铅锌工业选矿废水中COD含量优选为200~1000mg/L。本发明对所述重金属污染物的含量没有特殊的要求,含有任意含量重金属污染物的高COD铅锌工业选矿废水均能使用本发明提供的装置和方法进行处理。

[0068] 本发明将收集池内的选矿废水输入预处理池,与第一加药装置加入的易溶硫化物进行搅拌混合预处理,得到预处理水。在本发明中,所述选矿废水收集液的出水流量优选为4000~6000 m^3/d ;所述易溶硫化物的投加量优选为50~150mg/L,更优选为80~120mg/L;所述选矿废水收集液在预处理池中的停留时间优选为10~30min,更优选为20min。本发明通过所述搅拌混合,能够使 S^{2-} 与废水中的铜、锌、镉、铅等重金属污染物发生置换反应,使铜、锌、镉、铅转化为微溶硫化物沉淀,并分散于预处理水中。

[0069] 所述预处理水进入初沉池进行静置沉淀,得到上层清液和第一污泥。在本发明中,所述静置沉淀的时间优选为30~60min,更优选为40~50min。所述第一污泥进入污泥脱水

装置进行脱水处理,得到脱水污泥。本发明对所述脱水处理的具体操作方式没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的污泥脱水方式即可。本发明得到所述脱水污泥后,优选将其外运处理。

[0070] 所述上层清液进入磁分离反应器进行重金属吸附分离,得到磁分离反应器产水。在本发明中,所述上层清液在磁分离反应器中的停留时间优选为30~60min,更优选为40~50min。本发明利用反应器内磁性填料的吸附能力,能够对上清液中剩余的重金属污染物进行深度去除。

[0071] 所述磁分离反应产水进入催化氧化反应池前端,与第二加药装置加入的氧化剂、第三加药装置加入的 Fe^{2+} 基催化剂混合,进行催化氧化反应,得到催化氧化反应液。在本发明中,所述氧化剂的投加量优选为100~200mg/L,更优选为60~120mg/L;所述 Fe^{2+} 基催化剂的投加量优选为0.4~0.6g/L,更优选为0.45~0.55g/L。在本发明中,所述上层清液在经过磁分离反应器时会携带部分 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,其中 Fe^{2+} 能够作为 Fe^{2+} 基催化剂直接参与催化氧化反应,可将含 Fe^{2+} 催化剂投加量降低20%左右,有利于降低成本。

[0072] 所述催化氧化反应液流至催化氧化反应池尾端,与第四加药装置加入的碱试剂混合,得到pH值为7~8的催化氧化反应液;所述pH值为7~8的催化氧化反应液与第五加药装置加入的助凝剂混合,进行絮凝反应,得到含絮凝污泥的催化氧化反应液。在本发明中,所述助凝剂的投加量优选为50~100mg/L,更优选为60~80mg/L。在本发明中,所述上层清液在磁分离反应器中的停留时间优选为30~60min,更优选为40~50min。

[0073] 在本发明中,废水中的有机药剂在 Fe^{2+} 基催化剂催化下与氧化剂发生催化氧化反应,使废水中的COD量降低至标准含量;催化氧化反应后,所得催化氧化反应液中含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,流至催化氧化反应池尾端后,先与碱试剂混合,pH值升至7~8,此时 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 转为 $\text{Fe}(\text{OH})_n$ 沉淀,在助凝剂的絮凝作用下形成 $\text{Fe}(\text{OH})_n$ 絮凝污泥分散于催化氧化反应液中。

[0074] 所述含絮凝污泥的催化氧化反应液进入MBR池进行膜分离处理,得到第二污泥和最终出水,所述第二污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,得到脱水污泥。本发明优选在曝气的条件下进行所述膜分离处理,所述曝气量优选为30~60L/min。在本发明中,含絮凝污泥的催化氧化反应液进入MBR池中, $\text{Fe}(\text{OH})_n$ 絮凝污泥能够与空纤维过滤膜表面的污泥形成共沉淀,对中空纤维过滤膜有净化作用,能够有效缓解膜污堵问题,从而降低更换过滤膜产生的成本。

[0075] 本发明对所述脱水处理的具体操作方式没有特殊的要求,使用本领域技术人员熟知的污泥脱水方式即可。本发明得到所述脱水污泥后,优选将其外运处理。本发明得到最终出水后,可以直接外排或是回收使用。

[0076] 下面结合实施例对本发明提供的高COD铅锌工业选矿废水处理系统及方法进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0077] 实施例1

[0078] 使用本发明处理系统处理某铅锌选矿厂废水,其选矿废水水质如表1所示:

[0079] 表1某铅锌选矿厂废水水质(单位:mg/L,pH值无量纲)

[0080]

水质指标	COD	pH值	Cu	Zn	Cd	As	Pb
含量	236.8	5.41	11.84	31.63	8.10	20.45	35.28

[0081] 处理方法包括如下步骤:

- [0082] (1) 选矿废水通入收集池进行收集；
- [0083] (2) 选矿废水收集液以250m³/h的流量通入预处理池，通过第一加药装置向其中投加100mg/L的Na₂S，进行搅拌混合30min，得到预处理水；
- [0084] (3) 所述预处理水通入初沉池静置沉淀30min，得到上层清液和第一污泥，第一污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理，所得脱水污泥外运处理；
- [0085] (4) 上层清液进入填料为TiO₂-Fe₃O₄复合材料的磁分离反应器停留40min，得到磁分离反应器产水；
- [0086] (5) 磁分离反应器产水通入初通入催化氧化反应池，通过第二加药装置、第三加药装置向催化氧化反应池前端分别投加H₂O₂50mg/L及FeSO₄400mg/L，进行催化氧化反应；
- [0087] (6) 步骤(5)所得催化氧化反应液流至催化氧化反应池尾端，首先通过第四加药装置向反应区内投加NaOH并调节反应液pH值为7~8，再通过第五加药装置向其中投加PAM 50mg/L，得到含絮凝污泥的催化氧化反应液；
- [0088] (7) 含絮凝污泥的催化氧化反应液通入MBR池，经0.2μmPTFE中空纤维过滤膜分离深度处理后，得到第二污泥和最终产水，第二污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理，所得脱水污泥外运处理。
- [0089] 对上述步骤中的水质情况进行监测，所得结果记录于表2中。

[0090] 表2各阶段产水水质(单位:mg/L, pH无量纲)

水质指标	COD	pH 值	Cu	Zn	Cd	As	Pb
原水	236.8	5.41	11.84	31.63	8.1	20.45	35.28
[0091] 初沉池	211.5	5.86	5.61	10.89	2.96	6.44	12.37
磁分离反应器产水	180.77	6.01	0.98	1.74	0.055	1.36	2.41
催化氧化反应池产水	15.41	8.57	0.87	1.05	0.018	0.097	0.89
[0092] 最终产水	9.32	8.57	0.11	0.67	0.004	0.022	0.039

[0093] 由表2可以看出，本发明提供的预处理+磁分离+催化氧化+MBR多级处理方法，能够有效去除废水中残留有机药剂和重金属污染物，运行成本低至1元/吨水，所得最终产水各指标均低于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中III类标准限值。

[0094] 实施例2

[0095] 使用本发明处理系统处理广西河池某铅锌选矿厂废水，其选矿废水水质如表3所示：

[0096] 表3某铅锌选矿厂废水水质(单位:mg/L, pH值无量纲)

水质指标	COD	pH	Cu	Zn	Cd	As	Pb
[0097] 含量	584.2	6.58	0.841	21.634	0.100	1.449	5.277

[0098] 处理方法包括如下步骤：

[0099] (1) 选矿废水通入收集池进行收集；

[0100] (2) 选矿废水收集液以200m³/h的流量通入预处理池,通过第一加药装置向其中投加50mg/L的Na₂S,进行搅拌混合10min,得到预处理水;

[0101] (3) 所述预处理水通入初沉池静置沉淀30min,得到上层清液和第一污泥,第一污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,所得脱水污泥外运处理;

[0102] (4) 上层清液进入填料为SiO₂-Fe₃O₄复合材料的磁分离反应器停留20min,得到磁分离反应器产水;

[0103] (5) 磁分离反应器产水通入初通入催化氧化反应池,通过第二加药装置、第三加药装置向催化氧化反应池前端分别投加H₂O₂100mg/L及FeSO₄500mg/L,进行催化氧化反应;

[0104] (6) 步骤(5)所得催化氧化反应液流至催化氧化反应池尾端,首先通过第四加药装置向反应区内投加NaOH并调节反应液pH值为7~8,再通过第五加药装置向其中投加PAM 75mg/L,得到含絮凝污泥的催化氧化反应液;

[0105] (7) 含絮凝污泥的催化氧化反应液通入MBR池,经0.1μmPTFE中空纤维过滤膜分离深度处理后,得到第二污泥和最终产水,第二污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,所得脱水污泥外运处理。

[0106] 对上述步骤中的水质情况进行监测,所得结果记录于表4中。

[0107] 表4各阶段产水水质(单位:mg/L,pH无量纲)

水质指标	COD	pH	Cu	Zn	Cd	As	Pb
原水	584.2	6.58	0.841	21.634	0.100	1.449	5.277
初沉池	568.1	6.64	0.610	16.890	0.096	1.440	4.370
[0108] 磁分离反应器	509.4	6.37	0.530	12.770	0.054	0.210	4.080
催化氧化反应池 产水	13.57	7.69	0.180	0.740	0.004	0.026	0.041
最终产水	14.89	7.71	0.110	0.670	0.004	0.022	0.039

[0109] 由表4可以看出,此实施例废水具有较高浓度COD及低浓度重金属,通过对本发明中各参数的控制,能够有效去除废水中残留有机药剂和重金属污染物,运行成本为2元/吨水,所得最终产水各指标均低于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中III类标准限值。

[0110] 实施例3

[0111] 使用本发明处理系统处理梧州岑溪某铅锌选矿厂废水,其选矿废水水质如表5所示:

[0112] 表5某铅锌选矿厂废水水质(单位:mg/L,pH值无量纲)

水质指标	COD	pH值	Cu	Zn	Cd	As	Pb
[0113] 含量	896.4	4.63	15.77	29.39	13.45	36.2	50.11

[0114] 处理方法包括如下步骤:

[0115] (1) 选矿废水通入收集池进行收集;

[0116] (2) 选矿废水收集液以150m³/h的流量通入预处理池,通过第一加药装置向其中投

加150mg/L的Na₂S,进行搅拌混合30min,得到预处理水;

[0117] (3) 所述预处理水通入初沉池静置沉淀30min,得到上层清液和第一污泥,第一污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,所得脱水污泥外运处理;

[0118] (4) 上层清液进入填料为SiO₂-Fe₃O₄复合材料的磁分离反应器停留60min,得到磁分离反应器产水;

[0119] (5) 磁分离反应器产水通入初通入催化氧化反应池,通过第二加药装置、第三加药装置向催化氧化反应池前端分别投加H₂O₂200mg/L及FeSO₄600mg/L,进行催化氧化反应;

[0120] (6) 步骤(5)所得催化氧化反应液流至催化氧化反应池尾端,首先通过第四加药装置向反应区内投加NaOH并调节反应液pH值为7~8,再通过第五加药装置向其中投加PAM 100mg/L,得到含絮凝污泥的催化氧化反应液;

[0121] (7) 含絮凝污泥的催化氧化反应液通入MBR池,经0.1μmPTFE中空纤维过滤膜分离深度处理后,得到第二污泥和最终产水,第二污泥进入污泥脱水装置进行脱水处理,所得脱水污泥外运处理。

[0122] 对上述步骤中的水质情况进行监测,所得结果记录于表6中。

[0123] 表6各阶段产水水质(单位:mg/L,pH无量纲)

[0124]

水质指标	COD	pH值	Cu	Zn	Cd	As	Pb
原水	896.4	4.63	15.77	29.39	13.45	36.2	50.11
初沉池	855.2	4.62	10.24	15.82	12.89	32.4	38.94
磁分离反应器产水	807.9	4.87	0.61	0.74	0.01	0.27	0.58
催化氧化反应池产水	18.33	7.59	0.58	0.52	0.002	0.04	0.03
最终产水	9.32	7.6	0.46	0.51	0.002	0.031	0.03

[0125] 由表6可以看出,此实施例废水具有极高浓度COD及重金属污染物,通过对本发明中各参数的控制,能够有效去除废水中残留有机药剂和重金属污染物,运行成本为5.4元/吨水,所得最终产水各指标均低于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中III类标准限值。

[0126] 以上所述仅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。

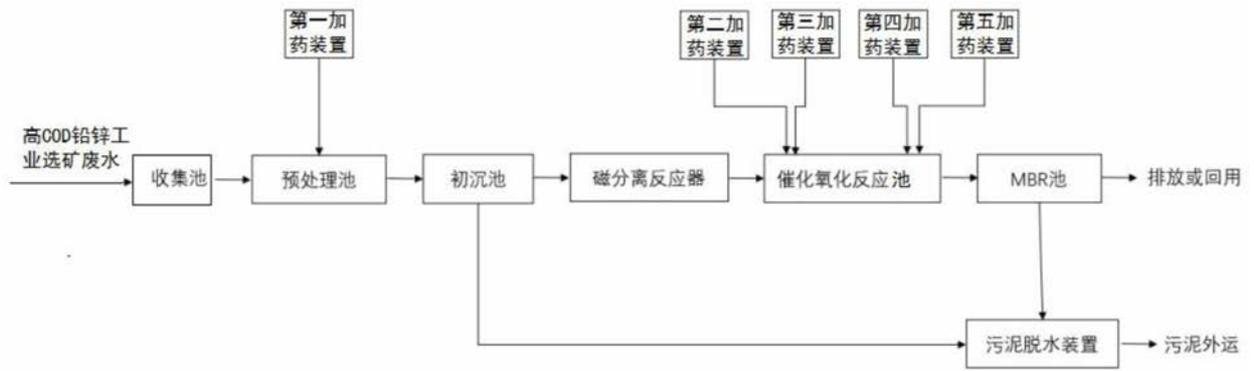


图1