



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114772799 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 22

(21) 申请号 202210694750.8

(22) 申请日 2022.06.20

(71) 申请人 矿冶科技集团有限公司  
地址 100160 北京市丰台区南四环西路188号总部基地十八区23号楼

(72) 发明人 乔继扬 刘峰彪 郑曦 刘艳丽  
杨小明 张凯 王纪勇

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) 11463  
专利代理师 王闯

(51) Int. Cl.  
C02F 9/04 (2006.01)  
C02F 101/20 (2006.01)

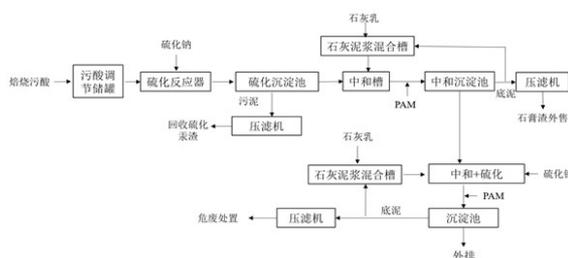
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

处理含汞、铊污酸废水的方法

(57) 摘要

本申请提供一种处理含汞、铊污酸废水的方法,涉及废水处理领域。处理含汞、铊污酸废水的方法,包括:将所述含汞、铊污酸废水和硫化钠混合,进行第一反应,然后加入聚丙烯酰胺进行第一絮凝沉淀,得到第一上清液和第一底泥;将第一上清液和石灰乳混合至体系pH值为2-3,进行第二反应,然后加入聚丙烯酰胺进行第二絮凝沉淀,得到第二上清液和第二底泥;将所述第二上清液和石灰乳混合至体系pH值为8~8.5,进行第三反应,然后加入硫化钠进行第四反应,再加入聚丙烯酰胺进行第三絮凝沉淀,得到第三上清液和第三底泥。本申请提供的处理含汞、铊污酸废水的方法,能够有效回收Hg,缩短处理流程,减少石灰消耗,降低处理成本和危废量。



1. 一种处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,包括:

将所述含汞、铊污酸废水和硫化钠混合,进行第一反应,然后加入聚丙烯酰胺进行第一絮凝沉淀,得到第一上清液和第一底泥;

将第一上清液和石灰乳混合至体系pH值为2-3,进行第二反应,然后加入聚丙烯酰胺进行第二絮凝沉淀,得到第二上清液和第二底泥;

将所述第二上清液和石灰乳混合至体系pH值为8~8.5,进行第三反应,然后直接加入硫化钠进行第四反应,再加入聚丙烯酰胺进行第三絮凝沉淀,得到第三上清液和第三底泥。

2. 根据权利要求1所述的处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,进行所述第一反应之前,硫化钠的加入量为所述含汞、铊污酸废水中Hg的摩尔含量的3~5倍,并且控制第一上清液OPR值为339.8~344.9。

3. 根据权利要求1所述的处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,聚丙烯酰胺以溶液形式加入,浓度为0.05~0.1wt%。

4. 根据权利要求3所述的处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,进行所述第一反应后,每升所述含汞、铊污酸废水加入1~1.5mL聚丙烯酰胺溶液;

进行所述第二反应后,每升所述第一上清液加入5~8mL聚丙烯酰胺溶液;

进行所述第四反应后,每升所述第二上清液加入1~2mL聚丙烯酰胺溶液。

5. 根据权利要求1所述的处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,所述第一反应的时间为20~30 min,搅拌速度为200~250 rpm;

所述第一絮凝沉淀过程中,先搅拌2~5min,搅拌速度为100~150rpm,然后静置1~2h。

6. 根据权利要求1所述的处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,所述第二反应的时间为30~60 min,搅拌速度为200~300 rpm;

所述第二絮凝沉淀过程中,先搅拌2~5min,搅拌速度为100~150rpm,然后静置1~2h。

7. 根据权利要求1所述的处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,所述第三反应的时间为20~30 min,搅拌速度为200 ~300rpm;

所述第四反应的时间为20~30 min,搅拌速度为200 ~300rpm;

所述第三絮凝沉淀过程中,先搅拌2~5min,搅拌速度为100~150rpm,然后静置1~2h。

8. 根据权利要求1所述的处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,进行所述第三反应之后,硫化钠的加入量为0.12~0.18g每升所述第二上清液,并且控制第二上清液OPR值为59.6~95。

9. 根据权利要求1所述的处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,所述第四反应后,汞含量小于等于0.01mg/L,铊含量小于等于0.005 mg/L。

10. 根据权利要求1-9任一项所述的处理含汞、铊污酸废水的方法,其特征在于,所述第一底泥压滤后用于回收;

所述第二底泥返回与所述第一上清液和石灰乳混合使用,回流比为2:1~5:1,剩余部分压滤后用于回收;

所述第三底泥返回与所述第二上清液和石灰乳混合使用,回流比为2:1~5:1,剩余部分压滤后作为危废处置。

## 处理含汞、铊污酸废水的方法

### 技术领域

[0001] 本申请涉及废水处理领域,尤其涉及一种处理含汞、铊污酸废水的方法。

### 背景技术

[0002] 铅锌冶炼烟气制酸工艺产生的污酸废水不仅量最大,同时也最难处理回用。主要含各种其含有大量的汞、铊、铅、锌、镉等重金属离子,并且酸度较高。具有污染物浓度高、成分复杂、性质各异的特点。采用单一处理方法常常难以达到预期处理效果。

[0003] 目前污酸处理技术主要为硫化-石灰中和法、石灰—铁盐法和石灰中和法等。硫化-石灰中和法:先硫化有利于汞等有价金属的回收,但在酸性条件下无法去除镉和铊等重金属,再中和可以去除大部分重金属,但镉和铊等重金属的氢氧化物沉淀pH较高,此时出水pH不能达到排放要求,需要回调酸,导致处理流程和费用增高,并且较高的pH和过量的硫化钠投加可能会导致汞的返溶,导致出水不达标。石灰—铁盐沉淀法多用于酸性废水除砷和除氟,但产渣量较大,并且对汞的去除效果不佳。石灰中和法:石灰消耗量较大,需要较高的pH,处理效果一般。危废量大。

[0004] 中国专利CN104445733A 公开了一种铅锌冶炼烟气洗涤污酸废水除铊工艺,先将污酸废水均化后,投加硫化剂进行硫化脱汞反应,去除大部分的汞,然后取沉淀后上清液投加中和药剂中和至pH9,再依次加入硫化物和絮凝剂,取沉淀后上清液加酸碱调至pH11,再依次加入硫化物和絮凝剂,上清液达到较好的处理效果。但由于其在硫化后直接将pH中和至9,产生的中和渣中含有大量重金属沉淀物,会产生大量的危废,增加危废处理费用。最后仍需回调pH才能排放,增加了处理流程和费用。

[0005] 中国专利CN105948314A 公开了一种脱出污酸废水中汞的工艺,向污酸中投加高锰酸钾,反应15~20min,再加入石灰乳反应10min,将pH调至3~4,再加入硫化钠反应30~40min,最后加入絮凝剂聚丙烯酰胺反应5min后压滤,滤渣中汞含量为0.264~20.33%,滤渣回收,滤液中汞<0.03 mg/L,滤液排放。达到了汞回收和危废减量的目标,但最终出水汞<0.03 mg/L,不能满足《铅、锌工业污染物排放标准》中的特排标准。

[0006] 目前有色金属冶炼厂污酸的处理工艺大多采用石灰中和沉淀法和硫化法,但在同时含有汞、铊等多种重金属的污酸中,要保证铊的去除需要保证高pH和硫化钠的过量投加,此时对汞去除效果不稳定,容易导致汞的返溶。并且由于过量的投加石灰和硫化钠不仅导致药剂的消耗增多,并且危废产生量大。

[0007] 为此,研发一种能够回收有价重金属、减少危废渣量并且能稳定达到排放标准的污酸废水处理工艺是非常必要的。

### 发明内容

[0008] 本申请的目的在于提供一种处理含汞、铊污酸废水的方法,以解决上述问题。

[0009] 为实现以上目的,本申请采用以下技术方案:

一种处理含汞、铊污酸废水的方法,包括:

将所述含汞、铊污酸废水和硫化钠混合,进行第一反应,然后加入聚丙烯酰胺进行第一絮凝沉淀,得到第一上清液和第一底泥;

将第一上清液和石灰乳混合至体系pH值为2-3,进行第二反应,然后加入聚丙烯酰胺进行第二絮凝沉淀,得到第二上清液和第二底泥;

将所述第二上清液和石灰乳混合至体系pH值为8~8.5,进行第三反应,然后直接加入硫化钠进行第四反应,再加入聚丙烯酰胺进行第三絮凝沉淀,得到第三上清液和第三底泥。

[0010] 优选地,进行所述第一反应之前,硫化钠的加入量为所述含汞、铊污酸废水中Hg的摩尔含量的3~5倍,并且控制第一上清液OPR值为339.8~344.9。

[0011] 优选地,聚丙烯酰胺以溶液形式加入,浓度为0.05~0.1wt%。

[0012] 优选地,进行所述第一反应后,每升所述含汞、铊污酸废水加入1~1.5mL聚丙烯酰胺溶液;

进行所述第二反应后,每升所述第一上清液加入5~8mL聚丙烯酰胺溶液;

进行所述第四反应后,每升所述第二上清液加入1~2mL聚丙烯酰胺溶液。

[0013] 优选地,所述第一反应的时间为20~30 min,搅拌速度为200 ~250rpm;  
所述第一絮凝沉淀过程中,先搅拌2~5min,搅拌速度为100~150rpm,然后静置1~2h。

[0014] 优选地,所述第二反应的时间为30~60 min,搅拌速度为200~300 rpm;  
所述第二絮凝沉淀过程中,先搅拌2~5min,搅拌速度为100~150rpm,然后静置2h。

[0015] 优选地,所述第三反应的时间为20~30min,搅拌速度为200~300 rpm;  
所述第四反应的时间为20~30min,搅拌速度为200~300 rpm;  
所述第三絮凝沉淀过程中,先搅拌2~5min,搅拌速度为100~150rpm,然后静置1~2h。

[0016] 优选地,进行所述第三反应之后,硫化钠的加入量为0.12~0.18g每升所述第二上清液,并且控制第二上清液OPR值为59.6~95。

[0017] 优选地,所述第四反应后,汞含量小于等于0.01mg/L,铊含量小于等于0.005 mg/L。

[0018] 优选地,所述第一底泥压滤后用于回收;

所述第二底泥返回与所述第一上清液和石灰乳混合使用,回流比为2:1~5:1(进水量:底泥回流量),剩余部分压滤后用于回收;

所述第三底泥返回与所述第二上清液和石灰乳混合使用,回流比为2:1~5:1(进水量:底泥回流量),剩余部分压滤后作为危废处置。

[0019] 与现有技术相比,本申请的有益效果包括:

本申请提供的处理含汞、铊污酸废水的方法,第一反应直接进行硫化大部分的Hg会被去除,并且对其他重金属几乎没有去除效果,因此沉淀物中Hg的品位会比较高,可回收汞渣,并且通过控制反应液ORP值在339.8~344.9来精确控制硫化钠投加量,应对存在的水质波动;第二反应取直接硫化后的上清液,加石灰乳和第二反应底泥的混合物调节至pH2-3左右,得到大量的中和石膏渣,这部分渣为一般固废,可用于出售,有利于提高经济价值;第三反应是取第二级的上清液,加石灰乳和第三反应底泥的混合物调节至pH8~8.5,此时并不

能达到所有重金属达标的要求,按照以往工艺,需要再进行絮凝沉淀之后对上清液在进行处理,这样延长了处理流程并会导致占地面积和成本的增加;因此,在调节至pH8~8.5后直接向反应液中加入硫化钠,同样,并且通过控制反应液ORP值在59.6~95来精确控制硫化钠投加量,可确保汞 $<0.01\text{mg/L}$ ,铊 $<0.005\text{mg/L}$ 同时,由于采用石灰乳和底泥混合的方式调节pH,利用了底泥中未完全反应的石灰,可减少20%的石灰消耗。该方法高效实现废水中汞的资源化回收、危废减量化和废水的达标排放。

### 附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对本申请范围的限定。

[0021] 图1为实施例提供的处理含汞、铊污酸废水的方法的流程示意图;  
图2为原料污酸污水以及各级处理后各元素浓度变化图。

### 具体实施方式

[0022] 如本文所用之术语:

“由……制备”与“包含”同义。本文中所用的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0023] 连接词“由……组成”排除任何未指出的要素、步骤或组分。如果用于权利要求中,此短语将使权利要求为封闭式,使其不包含除那些描述的材料以外的材料,但与其相关的常规杂质除外。当短语“由……组成”出现在权利要求主体的子句中而不是紧接在主题之后时,其仅限定在该子句中描述的要素;其它要素并不被排除在作为整体的所述权利要求之外。

[0024] 当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否单独公开了。例如,当公开了范围“1~5”时,所描述的范围应被解释为包括范围“1~4”、“1~3”、“1~2”、“1~2和4~5”、“1~3和5”等。当数值范围在本文中被描述时,除非另外说明,否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

[0025] 在这些实施例中,除非另有指明,所述的份和百分比均按质量计。

[0026] “质量份”指表示多个组分的质量比例关系的基本计量单位,1份可表示任意的单位质量,如可以表示为1g,也可表示2.689g等。假如我们说A组分的质量份为a份,B组分的质量份为b份,则表示A组分的质量和B组分的质量之比a:b。或者,表示A组分的质量为aK,B组分的质量为bK(K为任意数,表示倍数因子)。不可误解的是,与质量份数不同的是,所有组分的质量份之和并不受限于100份之限制。

[0027] “和/或”用于表示所说明的情况的一者或两者均可能发生,例如,A和/或B包括(A和B)和(A或B)。

[0028] 一种处理含汞、铊污酸废水的方法,包括:

将所述含汞、铊污酸废水和硫化钠混合,进行第一反应,然后加入聚丙烯酰胺进行第一絮凝沉淀,得到第一上清液和第一底泥;

将第一上清液和石灰乳混合至体系pH值为2-3(可以为2、2.5、3或者2-3之间的任一值),进行第二反应,然后加入聚丙烯酰胺进行第二絮凝沉淀,得到第二上清液和第二底泥;

将所述第二上清液和石灰乳混合至体系pH值为8~8.5(可以为8、8.1、8.2、8.3、8.4、8.5或者8-8.5之间的任一值),进行第三反应,然后加入硫化钠进行第四反应,再加入聚丙烯酰胺进行第三絮凝沉淀,得到第三上清液和第三底泥。

[0029] 在一个可选的实施方式中,进行所述第一反应之前,硫化钠的加入量为所述含汞、铊污酸废水中Hg的摩尔含量的3~5倍(可以为3倍、4倍、5倍或者3~5倍之间的任一值),并且控制第一上清液ORP值为339.8~344.9。

[0030] 通过控制反应液ORP值来控制硫化钠投加量,应对存在的水质波动,在这一反应条件下,可去除污酸中99%的Hg。

[0031] 在一个可选的实施方式中,聚丙烯酰胺以溶液形式加入,浓度为0.05~0.1wt%。

[0032] 可选的,聚丙烯酰胺溶液的浓度可以为0.05 wt%、0.06 wt%、0.07 wt%、0.08 wt%、0.09 wt%、0.1 wt%或者0.05~0.1wt%之间的任一值。

[0033] 在一个可选的实施方式中,进行所述第一反应后,每升所述含汞、铊污酸废水加入1~1.5mL(可以为1mL、1.1mL、1.2mL、1.3mL、1.4mL、1.5mL或者1~1.5mL之间的任一值)聚丙烯酰胺溶液;

进行所述第二反应后,每升所述第一上清液加入5~8mL(可以为5mL、6mL、7mL、8mL或者5~8mL之间的任一值)聚丙烯酰胺溶液;

进行所述第四反应后,每升所述第二上清液加入1~2mL(可以为1mL、1.5mL、2mL或者1~2mL之间的任一值)聚丙烯酰胺溶液。

[0034] 在一个可选的实施方式中,所述第一反应的时间为20~30 min(可以为20min、25 min、30 min或者20~30 min之间的任一值),搅拌速度为200 ~250rpm(可以为200 rpm、210 rpm、220 rpm、230 rpm、240rpm、250rpm或者200 ~250rpm之间的任一值);

所述第一絮凝沉淀过程中,先搅拌2~5min(可以为2min、3min、4min、5min或者2~5min之间的任一值),搅拌速度为100~150rpm(可以为100rpm、110rpm、120rpm、130rpm、140rpm、150rpm或者100~150rpm之间的任一值),然后静置1~2h(可以为1h、1.5h、2h或者1~2h之间的任一值)。

[0035] 在一个可选的实施方式中,所述第二反应的时间为30~60 min(可以为30min、40min、50min、60min或者30~60 min之间的任一值),搅拌速度为200~300 rpm(可以为200 rpm、210 rpm、220 rpm、230 rpm、240rpm、250rpm、260rpm、270rpm、280rpm、290rpm、300rpm或者200~300 rpm之间的任一值);

所述第二絮凝沉淀过程中,先搅拌2~5min(可以为2min、3min、4min、5min或者2~5min之间的任一值),搅拌速度为100~150rpm(可以为100rpm、110rpm、120rpm、130rpm、140rpm、150rpm或者100~150rpm之间的任一值),然后静置1~2h(可以为1h、1.5h、2h或者1~2h之间的任一值)。

[0036] 在一个可选的实施方式中,所述第三反应的时间为30~60 min(可以为30min、40min、50min、60min或者30~60 min之间的任一值),搅拌速度为200~300 rpm(可以为200 rpm、210 rpm、220 rpm、230 rpm、240rpm、250rpm、260rpm、270rpm、280rpm、290rpm、300rpm或者200~300 rpm之间的任一值);

所述第四反应的时间为20~30 min(可以为20min、25 min、30 min或者20~30 min之间的任一值),搅拌速度为200 ~300rpm(可以为200 rpm、210 rpm、220 rpm、230 rpm、240rpm、250rpm、260rpm、270rpm、280rpm、290rpm、300rpm或者200~300 rpm之间的任一值);

所述第三絮凝沉淀过程中,先搅拌2~5min(可以为2min、3min、4min、5min或者2~5min之间的任一值),搅拌速度为100~150rpm(可以为100rpm、110rpm、120rpm、130rpm、140rpm、150rpm或者100~150rpm之间的任一值),然后静置1~2h(可以为1h、1.5h、2h或者1~2h之间的任一值)。

[0037] 在一个可选的实施方式中,进行所述第三反应之后,硫化钠的加入量为0.12~0.18g每升所述第二上清液,由于HgS在碱性条件当硫化钠投加过量时会复溶,因此需控制第二清液OPR值为59.6~95来精确控制硫化钠投加量,并同样应对存在的水质波动。由于Tl和Cd的沉淀pH较高,而在高pH条件下Zn会存在返溶现象,并且反应体系中残留的HgS细微颗粒也会由于pH的升高复溶。因此为确保处理效果,在第三反应后不进行固液分离,而是直接进行第四反应,可在pH<9的情况下达到处理效果和缩短处理流程。

[0038] 在一个可选的实施方式中,所述第四反应后,汞含量小于等于0.01mg/L,铊含量小于等于0.005 mg/L。

[0039] 在一个可选的实施方式中,所述第一底泥压滤后用于回收;

所述第二底泥返回与所述第一上清液和石灰乳混合使用,底泥回流比为2:1~5:1(进水流量:底泥回流量,可以为2:1、3:1、4:1、5:1或者2:1~5:1之间的任一值),剩余部分压滤后用于回收;

所述第三底泥返回与所述第二上清液和石灰乳混合使用,底泥回流比为2:1~5:1(进水流量:底泥回流量,可以为2:1、3:1、4:1、5:1或者2:1~5:1之间的任一值),剩余部分压滤后作为危废处置。

[0040] 由于采用了部分底泥回流与石灰乳混合投加的方式,再次利用了底泥中未完全反应的石灰,可节约20%的石灰消耗,减少了处理成本和危废量。

[0041] 下面将结合具体实施例对本申请的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本申请,而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0042] 实施例1

如图1所示,本实施例提供一种处理含汞、铊污酸废水的方法,包括以下步骤:

第一级处理:将铅锌冶炼烟气制酸工艺产生的污酸废水(焙烧污酸)送入污酸调节储罐,然后输入硫化反应器,向污酸中投加硫化钠,投加量为污酸中Hg摩尔含量的3倍,搅拌反应半小时后(搅拌速度为200rpm/min),反应液ORP值为339.8,再加入0.05%的PAM溶液,投加量为1 mL/L,慢速搅拌5分钟(搅拌速度为100rpm/min)后,自流至浓密机硫化沉淀池,静置沉淀得到第一上清液和第一底泥,第一底泥经压滤机压滤后回收。

[0043] 第二级处理:取第一上清液,在中和槽内缓慢加入10%石灰乳和第二底泥,调节至pH2-3之间,搅拌反应反应半小时(搅拌速度为200rpm/min),再加入0.05%的PAM溶液,投加量为5 mL/L,慢速搅拌5分钟(搅拌速度为100rpm/min)后,自流至浓密机中和沉淀池,静置沉淀2小时后得到第二上清液和第二底泥,第二底泥部分回流与石灰乳混合,底泥回流比为2:1(进水流量:底泥回流量),剩余部分经压滤机压滤后回收。

[0044] 第三级处理:取第二上清液,缓慢加入10%石灰乳和第三级反应的底泥的混合物调节至pH8,搅拌反应半小时后(搅拌速度为200rpm/min),再加入硫化钠,硫化钠投加量为0.12 g/L,反应液ORP值为59.6。

[0045] ,搅拌反应半小时(搅拌速度为200rpm/min),再加入0.05%的PAM溶液,投加量为2 mL/L,慢速搅拌5分钟(搅拌速度为100rpm/min)后,自流至浓密机沉淀池,上清液排放,底泥部分回流与石灰乳混合,底泥回流比为2:1(进水流量:底泥回流量),剩余部分经压滤机压滤后作为危废处置。

#### [0046] 实施例2

本实施例提供一种处理含汞、铊污酸废水的方法,包括以下步骤:

第一级处理:将铅锌冶炼烟气制酸工艺产生的污酸废水(焙烧污酸)送入污酸调节储罐,然后输入硫化反应器,向污酸中投加硫化钠,投加量为污酸中Hg浓度的4.1倍,反应液ORP值为341.7,搅拌反应半小时后(搅拌速度为200rpm/min),加入0.05%的PAM溶液,投加量为1.2 mL/L,慢速搅拌5分钟(搅拌速度为100rpm/min)后,自流至浓密机硫化沉淀池,静置沉淀得到第一上清液和第一底泥,第一底泥经压滤机压滤后回收。

[0047] 第二级处理:取第一上清液,在中和槽内缓慢加入10%石灰乳和第二底泥,调节至pH2-3之间,搅拌反应反应半小时(搅拌速度为200rpm/min),再加入0.05%的PAM溶液,投加量为6 mL/L,慢速搅拌5分钟(搅拌速度为100rpm/min)后,自流至浓密机中和沉淀池,静置沉淀2小时后得到第二上清液和第二底泥,第二底泥部分回流与石灰乳混合,底泥回流比为3:1(进水流量:底泥回流量),剩余部分经压滤机压滤后回收。

[0048] 第三级处理:取第二上清液,缓慢加入10%石灰乳和第三级反应的底泥的混合物调节至pH8,搅拌反应半小时后(搅拌速度为200rpm/min),再加入硫化钠,硫化钠投加量为0.15 g/L,反应液ORP值为92.8,搅拌反应半小时(搅拌速度为200rpm/min),再加入0.05%的PAM溶液,投加量为2 mL/L,慢速搅拌5分钟(搅拌速度为100rpm/min)后,自流至浓密机沉淀池,上清液排放,底泥部分回流与石灰乳混合,底泥回流比为3:1(进水流量:底泥回流量),剩余部分经压滤机压滤后作为危废处置。

#### [0049] 实施例3

本实施例提供一种处理含汞、铊污酸废水的方法,包括以下步骤:

第一级处理:将铅锌冶炼烟气制酸工艺产生的污酸废水(焙烧污酸)送入污酸调节储罐,然后输入硫化反应器,向污酸中投加硫化钠,投加量为污酸中Hg浓度的5倍,反应液ORP值为344.9,搅拌反应半小时后(搅拌速度为200rpm/min),加入0.05%的PAM溶液,投加量为1.5 mL/L,慢速搅拌5分钟(搅拌速度为100rpm/min)后,自流至浓密机硫化沉淀池,静置沉淀得到第一上清液和第一底泥,第一底泥经压滤机压滤后回收。

[0050] 第二级处理:取第一上清液,在中和槽内缓慢加入10%石灰乳和第二底泥,调节至pH2-3之间,搅拌反应半小时(搅拌速度为200rpm/min),再加入0.05%的PAM溶液,投加量为8

mL/L,慢速搅拌5分钟(搅拌速度为100rpm/min)后,自流至浓密机中和沉淀池,静置沉淀2小时后得到第二上清液和第二底泥,第二底泥部分回流与石灰乳混合,底泥回流比为5:1(进水流量:底泥回流量),剩余部分经压滤机压滤后回收。

[0051] 第三级处理:取第二上清液,缓慢加入10%石灰乳和第三级反应的底泥的混合物调节至pH8,搅拌反应半小时后(搅拌速度为200rpm/min),再加入硫化钠,硫化钠投加量为0.18 g/L,反应液ORP值为95,搅拌反应半小时(搅拌速度为200rpm/min),再加入0.05%的PAM溶液,投加量为2 mL/L,慢速搅拌5分钟(搅拌速度为100rpm/min)后,自流至浓密机沉淀池,上清液排放,底泥部分回流与石灰乳混合,底泥回流比为5:1(进水流量:底泥回流量),剩余部分经压滤机压滤后作为危废处置。

[0052] 图2为原料污酸污水以及各级处理后各元素浓度变化图。由图2可知,经过第一级处理后,污酸中的Hg由131.71 mg/L降至0.08 mg/L,绝大部分的Hg都以硫化沉淀的形式被去除,而此时其他重金属的浓度基本没有变化,将沉淀过滤后自然风干,测得Hg的含量为79.34%,这部分汞渣具备回收价值;经第二级处理后,污酸中的重金属的浓度与第一级相比均没有明显变化。这级反应的主要目的是利用石灰中和污酸的酸度,在控制pH2-3之间,可确保大量的污泥主要为CaSO<sub>4</sub>,为一般固废,可出售或外运。第三级的主要目的是去除剩余重金属离子,确保达到排放标准,因此先将其中和至pH8左右,以去除大量的Zn,由于Tl和Cd的沉淀pH较高,而在高pH条件下Zn会存在返溶现象,并且反应体系中残留的HgS细微颗粒也会由于pH的升高复溶。因此为确保处理效果,在中和至pH8之后,直接向混合液中加入硫化钠进行反应,并保证混合液ORP59.6~95,可确保Hg<0.01mg/L,Tl<0.005 mg/L。

[0053] 对比例1

中国专利CN104445733A 公开了一种铅锌冶炼烟气洗涤污酸废水除铊工艺。

[0054] 先将污酸废水均化后,投加硫化剂进行硫化脱汞反应,去除大部分的汞,硫化剂投加量为污酸含汞量化学反应式计算量的5-10倍,这需要实时监测污酸中的汞含量,这在实际工业生产中是做不到的;而本申请通过控制硫化反应的ORP值339.8~344.9来实时控制硫化钠的投加量,可应对存在的水质波动。

[0055] 然后取沉淀后上清液投加中和药剂中和至pH9,再依次加入硫化物和絮凝剂,其中硫化剂投加量为污酸含铊量的1-20倍,将铊与其他重金属离子同时沉淀去除,这同样需要实时监测污酸中的铊含量,并且由于污酸中所有重金属都是同步沉淀的,因此底泥中含有大量的重金属,产生大量的危废;而本申请首先将硫化反应后的上清液中和至pH2~3,这步反应几乎没有重金属被去除,因此产生的污泥均为一般固废,减少了危废的产生量。

[0056] 最后取沉淀后上清液加酸碱调至pH11,再依次加入硫化物和絮凝剂,上清液达到较好的处理效果。这样会导致处理后的铅锌冶炼污酸废水pH较高,后续排放仍需要回调pH以满足排放要求,导致流程增加,并且会导致Zn(OH)<sub>2</sub>和HgS沉淀的返溶,不利于达标排放。而本申请通过投加中和剂将pH中和至8,再通过控制硫化反应的ORP值59.6~95来实时控制硫化钠的投加量,最终做到所有重金属达标排放,并且不需要回调pH,做到精确自动控制的同时缩短处理流程,同时,由于采用石灰乳和底泥混合的方式调节pH,利用了底泥中未完全反应的石灰,可减少20%的石灰消耗。

[0057] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明,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,或者对其中部分或者全部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申请各实施例技术方案的范围。

[0058] 此外,本领域的技术人员能够理解,尽管在此的一些实施例包括其它实施例中所包括的某些特征而不是其它特征,但是不同实施例的特征的组合意味着处于本申请的范围之内并且形成不同的实施例。例如,在上面的权利要求书中,所要求保护的实施例的任意之一都可以以任意的组合方式来使用。公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在加深对本申请的总体背景技术的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域技术人员所公知的现有技术。

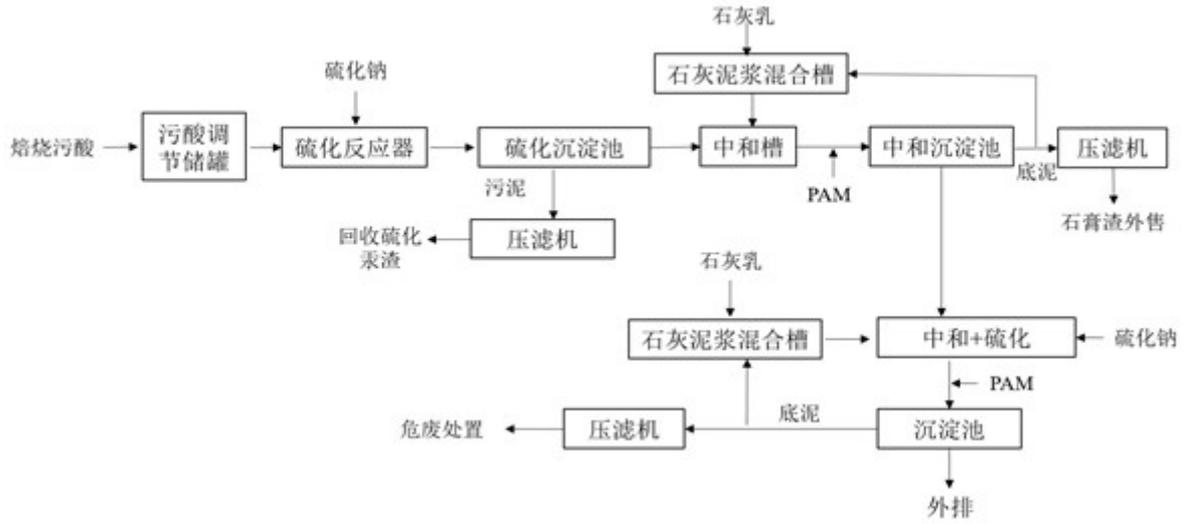


图1

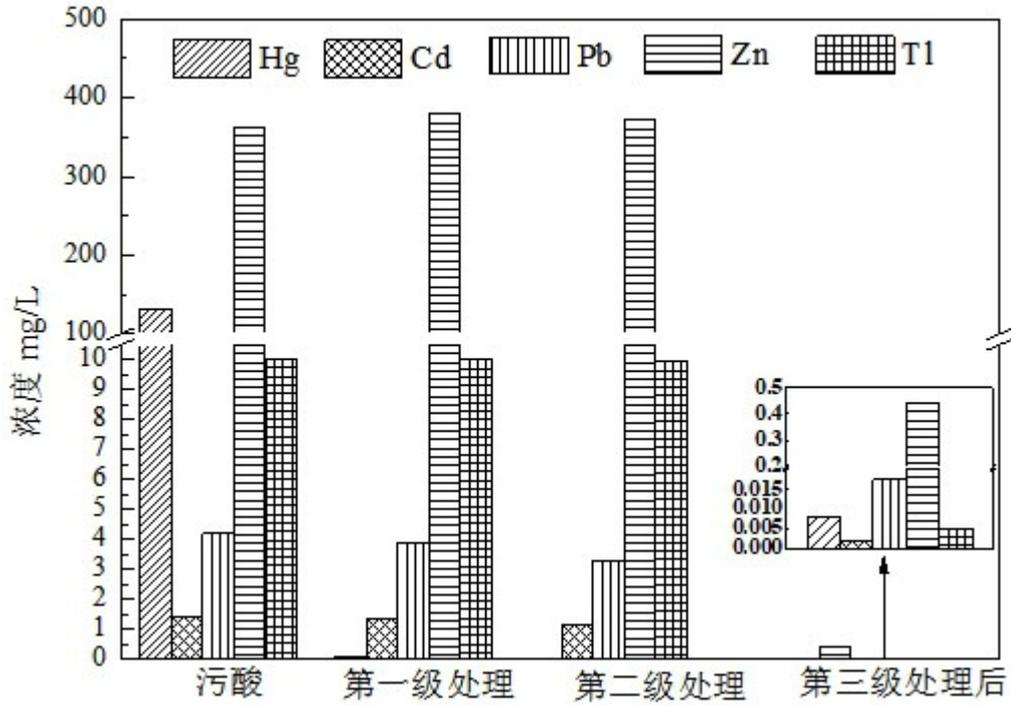


图2