

铅锌冶炼废水脱钙软化工程设计

夏 传¹, 卢 丽², 李绪忠¹, 王 杰¹

(1. 长沙有色冶金设计研究院有限公司, 湖南长沙 410019;

2. 中铝环保节能科技(湖南)有限公司, 湖南长沙 410014)

[摘要] 以云南某铅锌冶炼厂废水脱钙软化工程为例, 分别从废水特点、工艺流程、设计参数及运行效果等方面阐述了 $\text{CO}_2 + \text{NaOH}$ 的脱钙软化工艺。高盐高硬度的铅锌冶炼废水经调节池均质均量后, 加压输送至溶气罐, 同时从顶部通入 CO_2 气体, 形成溶气水并进入反应槽降压释放, 同步投加 NaOH 溶液以维持反应 pH, 控制溶气压力为 0.3~0.5 MPa、反应槽 pH 为 10.5, 实现废水的脱钙软化。软化废水经絮凝沉淀、过滤澄清及硫酸回调 pH 后, 直接回用或深度处理后回用。加压溶气形成的 CO_2 饱和溶气水可提高溶气效率并节约 CO_2 用量, 生成的碳酸钙渣返回原废水处理站用作中和剂, 不产生固废。系统产水水质可达到设计要求, 进水总硬度为 993~1 062 mg/L 时, 出水总硬度为 40~100 mg/L, 去除率达到 90%~96%。该工程投入使用以来运行稳定, 扣减收益后运行费用为 4.89 元/ m^3 , 可为铅锌冶炼废水的脱钙软化提供一种有效方案, 解决废水浓缩结垢问题。

[关键词] 铅锌冶炼废水; 脱钙软化; 加压溶气

[中图分类号] X703; TU992.3

[文献标识码] B

[文章编号] 1005-829X(2022)08-0170-04

Design of decalcification and softening engineering for lead-zinc smelting wastewater

XIA Chuan¹, LU Li², LI Xuzhong¹, WANG Jie¹

(1. CINF Engineering Co., Ltd., Changsha 410019, China; 2. CHINALCO Environmental Protection and Energy Conservation Technology(Hunan) Co., Ltd., Changsha 410014, China)

Abstract: Taking a wastewater decalcification and softening project of a lead-zinc smelting plant in Yunnan as an example, the decalcification and softening process of $\text{CO}_2 + \text{NaOH}$ was described in terms of wastewater characteristics, process flow, design parameters and operation effect, respectively. The lead-zinc smelting wastewater with high salt and high hardness was homogenized in regulating tank, and then transported to the dissolving-air tank under pressure, while CO_2 gas was injected from the top to form dissolved water and released into reaction tank for release. NaOH solution was added synchronously to maintain the reaction pH. The dissolved gas pressure was controlled to be 0.3–0.5 MPa, pH of the reaction tank was 10.5 to realize the decalcification and softening of the wastewater. The softened wastewater was reused directly or deeply treated after flocculation and precipitation, filtration and clarification and pH adjustment by sulfuric acid. CO_2 saturated dissolved gas water formed by pressurized dissolved- CO_2 improved the efficiency of gas dissolution and save CO_2 dosage. The generated calcium carbonate slag was returned to original wastewater treatment station as neutralizer without generating solid waste. The water quality of the system met the design requirements. When the total hardness of influent water was 993–1 062 mg/L, the total hardness of effluent water was 40–100 mg/L, with a removal rate of 90%–96%. The project has been operating stably since it was put into operation. The operating cost was RMB 4.89/ m^3 after deducting the revenue, which could provide an effective solution for the decalcification and softening of lead and zinc smelting wastewater, and solve the problem of wastewater concentration and scaling.

Key words: lead-zinc smelting wastewater; decalcification & softening; pressurized dissolved air

[基金项目] 国家重点研发计划(2018YFC1901606); 中铝环保节能科技(湖南)有限公司科研(业务)建设项目

《有色金属工业发展规划(2016—2020)》指出,我国有色金属的市场需求仍将保持一定增长,铅锌冶炼废水的排放量高达6 400万 t/a。废水外排会造成严重的环境污染和水资源浪费^[1-2]。现行《铅锌行业清洁生产评价指标体系》要求相关企业提升工业用水的重复利用率,以提高清洁生产水平。

铅锌冶炼废水多采用石灰(石)中和、石灰铁盐除砷、硫化除重金属等常规处理方法,出水为高盐高硬度的废水^[3-4],仅能低水质回用,且极易造成管道和设备结垢,如重复使用会使盐分累积,引起设备腐蚀。因此铅锌冶炼废水需要脱盐回用。而废水脱盐多采用反渗透膜淡化,再辅以蒸发结晶等工艺实现零排放^[5-7]。为满足反渗透膜的进水要求,避免反渗透膜发生浓水侧结垢及污堵现象,延长膜的使用寿命^[8],需对进膜前的铅锌冶炼废水进行脱钙软化处理。笔者以某铅锌冶炼厂的废水脱钙软化工程为例,对原外排的高钙废水进行脱钙处理,旨在为废水软化回用或反渗透膜进水预处理提供一种基于化学沉淀法的脱钙软化解决方案。

1 工程概况

某铅锌冶炼厂采用沸腾焙烧+浸出净化+锌电积工艺处理硫化锌精矿得到电锌产品;采用富氧顶吹+侧吹还原熔炼+烟化炉挥发+电解工艺处理铅精矿及锌浸出渣生产铅锭。厂区内设有废水处理站,处理污酸、酸性废水及其他生产废水,处理工艺为石灰中和+石灰铁盐法,出水为高钙高盐废水,直接外排。提出采用膜浓缩+蒸发结晶^[5]工艺以达到废水零排放,而废水进反渗透膜前需软化处理,因此针对原废水处理站的高钙高盐出水进行脱钙软化。

工程设计规模为1 200 m³/d(330 d/a)。工程设计进水为原废水处理出水、循环冷却水系统排污水及膜浓缩工序排水,其中原废水处理站出水按《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)表1限值控制,水质情况如表1所示。

因原废水处理站采用石灰中和,则不计镁硬度,总硬度以碳酸钙计,以水量加权平均。主要设计进出水水质见表2。

表1 废水组成及水质

Table 1 Wastewater composition and quality						
水源	水量/ (m ³ ·d ⁻¹)	pH	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	总硬度/ (mg·L ⁻¹)	TDS/ (mg·L ⁻¹)	电导率/ (μS·cm ⁻¹)
废水处理站出水	400	11	700	1 750	16 709	26 735
循环水排污水	405	9	320	800	4 719	7 550
膜浓缩排水	235	8	8	20	8 311	13 298

表2 设计进出水水质

Table 2 Designed water quality of the influent and effluent					
项目	pH	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	总硬度/ (mg·L ⁻¹)	TDS/ (mg·L ⁻¹)	电导率/ (μS·cm ⁻¹)
进水	9	400	1 000	10 142	16 228
出水	6~9	40	100	—	—

2 工艺流程及说明

2.1 工艺流程

在水处理工艺中,脱钙软化常用的方法有离子交换、膜处理、化学沉淀、热力软化法等,其中离子交换、膜处理适合低硬度水的软化或深度脱钙软化,热力软化法用于去除碳酸盐硬度^[9]。该项目的高钙废水适合采用化学沉淀法,且去除永久性硬度多采用Na₂CO₃或CO₂+NaOH。相比于CO₂+NaOH,过量投加Na₂CO₃会增加后续脱盐工序的负荷,且Na₂CO₃溶液制备劳动强度高,而CO₂+NaOH的投加可实现自动化。因此,根据废水特点和处理要求,采用CO₂+NaOH脱除钙硬度^[9-10],产生的碳酸钙沉淀渣返回原废水处理站的污酸中和段作中和剂,不产生固废,并节约原废水处理站的药剂费用;液态CO₂来源于空气提氧氮的副产品。

废水脱钙软化处理工艺如图1所示。废水通过加压输送至压力溶气罐,同时二氧化碳气体从顶部进入溶气罐形成加压饱和溶气水,随后进入脱钙反应槽降压释放。控制溶气罐中的溶气压力为0.3~0.5 MPa、溶气效率0.9,反应槽中pH为10.5。综合反应式:Ca²⁺+CO₂+2OH⁻=CaCO₃↓+H₂O。

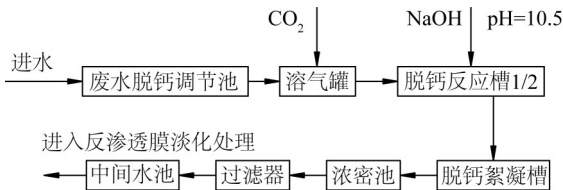


图1 工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram

2.2 工艺流程说明

废水首先进入废水脱钙调节池进行均质均量,由水泵加压提升至溶气罐,同时通入 CO_2 气体形成加压饱和溶气水。饱和溶气水进入脱钙反应槽1/2,并投加 NaOH 溶液调节反应pH至10.5,向脱钙絮凝槽中投加HPAM,形成碳酸钙混合液。混合液经浓密池固液分离,上清液自流至过滤器,过滤器出水经硫酸回调pH为6~9,存储在中间水池,由反渗透膜进行脱盐淡化处理。反应过程投加的药剂有: CO_2 (质量分数100%、投加量 $11.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、投加压力0.3~0.5 MPa)、 NaOH (质量分数10%、投加量 366 L/h)、硫酸(质量分数1%、投加量 42 L/h)、HPAM(质量分数0.1%、投加量 50 L/h),碳酸钙渣量约 $21.6 \text{ m}^3/\text{d}$ (含水率95%)。

HPAM为阴离子有机高分子,其线性分子链上的酰胺基和羧基易形成氢键,产生较强的吸附作用;另外分子链上基团之间的静电排斥力加强了聚合链的伸展程度,能发挥优异的吸附架桥和网捕卷扫作用^[11-12]。容器罐内带填料,水由填料层上部淋下, CO_2 气体由填料上部送入并与填料上的水膜接触,形成加压饱和溶气水, CO_2 溶气效率可达90%以上^[13],节约 CO_2 用量。常压下 CO_2 曝气脱钙去除率为80%~85%,该工程的去除率90%~96%,较常压下 CO_2 曝气脱钙的效率提高了约10%~15%^[14-15]。

3 主要构筑物及设备选型

该工程主要构筑物包括废水脱钙调节池、溶气罐、 CO_2 装置、脱钙反应槽、浓密池、过滤器、中间水池,设计进水量为 $1\,200 \text{ m}^3/\text{d}$,主要构筑物及设备见表3。

表3 主要构筑物及设备参数

项目	参数
废水脱钙调节池	1座,半地下式砼结构,尺寸 $18 \text{ m} \times 5.5 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$ (超高0.3 m),有效容积 420 m^3 ,HRT=8 h;设2台提升泵, $Q=50 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=20 \text{ m}$, $P=11 \text{ kW}$,1用1备
溶气罐	喷淋填料罐1座,碳钢防腐,尺寸 $D 1 \text{ m} \times 2.8 \text{ m}$,过流密度 $100 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,HRT=2 min
CO_2 装置	CO_2 储罐1座, 30 m^3 ,汽化器 500 m^2 ,含稳压装置
脱钙反应/絮凝槽	3座,碳钢防腐,尺寸 $D 3 \text{ m} \times 4 \text{ m}$,有效容积 25 m^3 ,HRT=30 min;3台搅拌机,功率 7.5 kW ,反应段转速 52 r/min 、絮凝转速 23 r/min
浓密池	1座,碳钢防腐,尺寸 $D 9 \text{ m} \times 4.65 \text{ m}$,表面负荷 $0.80 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,HRT=5 h;配套耙泥机,转速 $0.1 \sim 0.4 \text{ r/min}$ (可调),行程 450 mm ,扭矩输出 $4 \sim 20 \text{ mA}$ 电信号
过滤器	玻璃钢材质,2座,尺寸 $D 3.3 \text{ m} \times 6 \text{ m}$,配套反冲洗排水阀,带悬浮填料(聚合改性发泡轻质填料),粒径 $1 \sim 2 \text{ mm}$
中间水池	1座,半地下式砼结构,带盖板,尺寸 $12 \text{ m} \times 4 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$,有效容积 200 m^3 ,HRT=4 h;2台提升泵, $Q=50 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=42 \text{ m}$, $P=15 \text{ kW}$,1用1备

4 运行效果

该工程于2020年12月底投入使用,满负荷进水 $1\,200 \text{ m}^3/\text{d}$ 。测定2021年8—9月期间废水的脱钙软化效果,如图2所示。

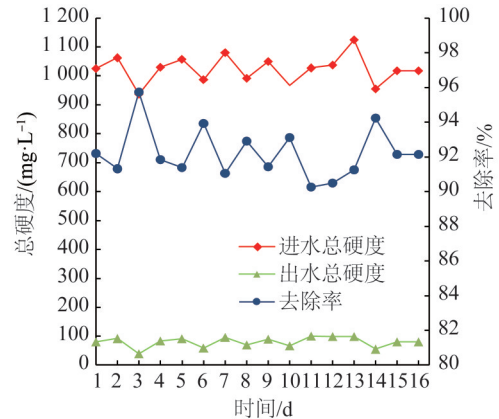


图2 废水脱钙软化效果

Fig. 2 Decalcification softening effect of wastewater

由图2可见,进水总硬度(以碳酸钙计)为 $993 \sim 1\,062 \text{ mg/L}$,出水总硬度在 $40 \sim 100 \text{ mg/L}$,去除率达到90%~96%。现场操作时发现出水总硬度与脱钙反应槽的pH有关,当pH接近11时总硬度可低于 50 mg/L 。因此,为保证脱钙软化效果,需保证反应槽 $\text{pH} \geq 10.5$ 。

5 工程投资及运行费用

该工程建设投资为567.35万元,其中工程费用482.33万元,工程建设其他费用50.4万元,预备费34.62万元。运行费用包括电耗、药剂费、职工薪酬。其中电耗为 $1.15 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,电价按 $0.4 \text{ 元}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 计,电费为 $0.46 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。药剂消耗:质量分数为32%的液碱 $2.29 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、 CO_2 $0.44 \text{ kg}/\text{m}^3$,HPAM $1 \times 10^{-3} \text{ kg}/\text{m}^3$,硫酸(自产)不计价,药剂单价分别为1 300、750、12 000元/t,则药剂费为 $3.32 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。职工薪酬 $130\,000 \text{ 元}/(\text{人} \cdot \text{a})$,共4人,则人工费 $1.31 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。运行费用合计 $5.09 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。

生成的碳酸钙渣可回用产生一定经济效益,碳酸钙干渣量 1.08 t/d ,计价 $220 \text{ 元}/\text{t}$,则收益 $0.20 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。扣减收益后,运行费用为 $4.89 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。该工程的综合效益体现在废水脱钙软化的后续膜处理,经反渗透膜淡化回用可节约水资源,实现废水零排放,环境效益明显。

6 结论

(1)采用 $\text{CO}_2 + \text{NaOH}$ 化学沉淀法可有效去除铅锌冶炼废水中的钙硬度,进水总硬度为 $993 \sim 1\,062 \text{ mg/L}$ 。

时,出水总硬度为40~100 mg/L,去除率达到90%~96%。

(2)采用溶气罐以形成CO₂饱和溶气水,溶气效率达90%以上,节约CO₂用量,产生的碳酸钙沉淀渣返回原废水处理站用作中和剂,不产生固废,并节约药剂费。

(3)废水脱钙软化运行费用合计5.09元/m³,吨水收益0.20元/m³,扣减收益后,运行费用为4.89元/m³,经后续膜处理可实现废水淡化回用,环境效益显著。

(4)该工程提供了一种铅锌冶炼废水软化处理解决方案,同时可作为废水脱盐的脱钙预处理,是实现铅锌冶炼废水高水质回用或零排放的重要工序。

参考文献

- [1] 卢然,王夏晖,伍思扬,等.我国铅锌冶炼工业废水砷污染状况与处理技术[J].环境工程技术学报,2021,11(4):763-768.
LU Ran, WANG Xiahui, WU Siyang, et al. Thallium pollution status and treatment technology of wastewater from lead-zinc smelting industry in China[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2021, 11(4): 763-768.
- [2] 张景来,王剑波,常冠钦,等.冶金工业污水处理技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2003:8-13.
ZHANG Jinglai, WANG Jianbo, CHANG Guanqin, et al. Wastewater treatment technology and engineering example in metallurgical industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 8-13.
- [3] 宋淑敏.云南某铅锌冶炼厂含重金属高盐废水高效处理应用研究[D].昆明:昆明理工大学,2019.
SONG Shumin. The application of efficient treatment for high-salt wastewater containing heavy metals from A lead and zinc smelter in Yunnan Province[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [4] 宋洋.铅锌冶炼废水处理技术研究[D].西安:西安建筑科技大学,2015.
SONG Yang. Lead-zinc smelting waste-water treatment technology research[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.
- [5] 夏传,刘双,李绪忠,等.铅锌冶炼废水脱盐零排放工程实例[J].工业水处理,2022,42(4):164-169.
XIA Chuan, LIU Shuang, LI Xuzhong, et al. Engineering example of desalination zero-discharge of lead and zinc smelting wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(4): 164-169.
- [6] 徐超,丁宁,栗文明. SWRO+MVR工艺处理净水厂浓盐水零排放工程设计[J].工业水处理,2020,40(9):112-115.
XU Chao, DING Ning, LI Wenming. A combined process of SWRO and MVR design for zero-discharge project for concentrated water of a water purification plant[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(9): 112-115.
- [7] 邵启运,蒋志辉,袁东日,等.不锈钢产品生产废水零排放工程实例[J].工业水处理,2021,41(7):152-156.
SHAO Qiyun, JIANG Zhihui, YUAN Dongri, et al. Project example of zero-discharge treatment of stainless-steel production wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(7): 152-156.
- [8] 丁宁,郭辉,王陆涛,等.高效反渗透工艺在浓盐水浓缩中的应用[J].工业水处理,2021,41(8):131-134.
DING Ning, GUO Hui, WANG Lutao, et al. Application of high-efficiency reverse osmosis process in concentrated brine concentration[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(8): 131-134.
- [9] 金熙,项成林,齐冬子.工业水处理技术问答[M].4版.北京:化学工业出版社,2010:138-139.
JIN Xi, XIANG Chengli, QI Dongzi. Q & A on Industrial Water Treatment Technology[M]. 4th. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:138-139.
- [10] 侯郊,高延粉.CO₂气体软化改善铅锌冶炼废水硬度[J].有色金属设计,2019,46(3):65-68.
HOU Jiao, GAO Yanfen. Improvement of lead-zinc smelting wastewater hardness by softening CO₂ gas[J]. Nonferrous Metals Design, 2019, 46(3): 65-68.
- [11] 常青.水处理絮凝学[M].2版.北京:化学工业出版社,2011:8-13.
CHANG Qing. Water treatment flocculation[M]. 2nd. Beijing: Chemical Industry Press, 2011:8-13.
- [12] 夏传,刘鹏宇,武福平,等.粉末吸附材料协同HPAM强化混凝消除微污染水中OCPs[J].环境工程学报,2015,9(10):4915-4920.
XIA Chuan, LIU Pengyu, WU Fuping, et al. Elimination of OCPs in micro-polluted water by coagulation with HPAM and helps of powder materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(10): 4915-4920.
- [13] 张自杰.排水工程-下册[M].4版.北京:中国建筑工业出版社,2000:532.
ZHANG Zijie. Drainage engineering[M]. 4th. Beijing: China Architecture Publishing and Media, 2000:532.
- [14] 史婧祎.CO₂矿化海水软化过程研究[D].天津:河北工业大学,2018.
SHI Jingyi. Study on the seawater softening process with CO₂ captured and mineralization[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2018.
- [15] 胡乃兵,张治军,王国良.气态二氧化碳脱钙反应的研究[J].石油地质与工程,2006,20(5):87-89.
HU Naibing, ZHANG Zhijun, WANG Guoliang. Study on decalcification reaction of gaseous carbon dioxide[J]. Petroleum Geology and Engineering, 2006, 20(5): 87-89.

[作者简介] 夏传(1989—),硕士,工程师。E-mail:xch1989@126.com。通讯作者:李绪忠,硕士,正高级工程师。E-mail:610235358@qq.com。

[收稿日期] 2022-06-22(修改稿)