



CO₂协同生物法处理铅锌选矿废水的应用

李 星¹, 杨有才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. 湖南中金岭南康盟环保科技有限公司, 湖南长沙 410221)

[摘要] 有色金属采选耗水量大,产生的废水量多,每年产生的废水量约占全国工业废水总量的1/10。随着国内对环保要求的日益提高,国家对新建造矿项目用新水单耗以及水循环利用率均提出了要求。目前国内许多大型选厂普遍将选矿废水输送至尾矿库自然降解后回用,随着近年来尾矿库建设批复的日渐收紧,上述方法无法持续。经济、高效地处理选矿废水并进行回用是有色金属采选企业需要解决的重要课题。介绍了CO₂协同生物法处理铅锌选矿废水的应用案例,其工程总规模30 000 m³/d。对CO₂调节pH的预处理系统及采用DAT-IAT工艺的生化处理系统进行重点介绍。工程运行数据显示,该处理工艺可将废水COD_{Cr}稳定处理至20 mg/L,铅、锌离子亦能达到《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)的相关要求。采用该系统对某铅锌选矿厂的选矿废水进行处理并回用于选矿工艺,与清水选矿品位基本一致,实现了废水的无害化与资源化利用。污水处理运行成本约为2.50元/m³,综合效益明显。

[关键词] 铅锌选矿废水;生物处理;CO₂调节;废水回用

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2022)08-0174-04

Application of CO₂ and biological synergistic treatment of lead-zinc mineral processing wastewater

LI Xing¹, YANG Youcai², LI Xuzhong¹, WANG Jie¹

(1. CINF Engineering Co., Ltd., Changsha 410019, China; 2. Hunan Nonfemet & Komeng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changsha 410221, China)

Abstract: Non-ferrous metal mining and beneficiation consumes a large amount of water and produces a lot of wastewater, which accounts for about 1/10 of the total amount of industrial wastewater in China every year. With the increasing requirements for environmental protection, China has put forward requirements for new mineral processing projects in terms of unit consumption of new water and water recycling rate. At present, many large concentration plants in China generally convey the beneficiation wastewater to tailing pond for natural degradation and then reuse. With the tightening of approval of tailing pond construction in recent years, the above method will not be sustainable. Economical and efficient treatment and reuse of mineral processing wastewater is an important issue that needs to be addressed by non-ferrous metal mining enterprises. The application case of CO₂ combined with biological treatment of lead-zinc beneficiation wastewater with a total project size of 30 000 m³/d was presented. The pretreatment system of CO₂ regulating pH and the biochemical treatment system with DAT-IAT process were highlighted. The project operation data showed that the treatment process could stabilize wastewater COD_{Cr} to 20 mg/L, the lead and zinc ions met the requirements of Emission Standard of Pollutant for Lead and Zinc Industrial (GB 25466—2010). The system was used to treat the mineral processing wastewater of a lead-zinc concentrator and reuse it in the beneficiation process. The grade was basically the same as the clear water beneficiation grade, realizing the harmless and resourceful utilization of the wastewater. The operating cost of wastewater treatment was about RMB 2.50/m³, with obvious comprehensive benefits.

Key words: lead-zinc mineral processing wastewater; biological treatment; CO₂ regulation; wastewater reuse

统计数据显示,我国每年产生的有色金属采选废水高达 $1.2 \times 10^9 \sim 1.5 \times 10^9 \text{ m}^3$, 占整个有色金属工业废水总量的 30% 左右,其排放总量约占全国工业废水总量的 $1/10^{[1-2]}$ 。为降低行业整体能耗,《铅锌行业规范条件》要求选矿废水的循环利用率应达到 85% 以上,选矿用新水单耗不高于 $1.5 \text{ m}^3/\text{t}$ 。然而随着尾矿充填技术的不断发展,国家对尾矿库建设的批复日渐收紧,现有选厂将选矿废水输送至尾矿库自然降解后回用的方法无法持续。经济高效地处理、资源化回用采选废水是有色金属采选企业亟待解决的重要课题。

选矿废水的处理目前多采用化学法,但各种化学药剂将影响处理后废水的回用,降低选矿回收率及品位。此外,化学法的处理成本较高,导致废水量极大的选矿厂无法承受。笔者对 CO₂ 协同生物法处理铅锌选矿废水进行介绍,整个处理过程不引入其他离子及药剂,处理后的水回用于选矿工艺而不影响选矿指标,可为选矿废水的生物处理及回用工程设计提供依据。

1 工程概况

南方某铅锌矿集采矿、选矿于一体,依托品位高、储量大的矿山资源,成为国内主要的铅锌矿种生产基地。该选矿厂产生的选矿废水水量约 $27\,911 \text{ m}^3/\text{d}$, 包含铅精矿工段、混精矿工段、锌精矿工段、锌尾矿工段及地沟废水。

1.1 设计水量与水质

根据选矿厂的实际运行水量并考虑一定余量,工程设计规模为 $30\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ 。该选矿废水为含重金属的难降解有机废水,主要重金属污染物为铅、锌,有机物主要为选矿过程添加的各种选矿药剂。自然状态下,该废水的可生化性较低(B/C 约 0.20)。因铅锌选矿废水处理回用指标尚无统一标准要求,根据前期试验结果结合生产实践,确定设计进、出水水质,如表 1 所示。

表 1 设计进、出水水质

Table 1 Design inlet and outlet water quality

项目	pH	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	Pb ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Zn ²⁺ / (mg·L ⁻¹)
设计进水	10~12	< 340	< 200	< 20	< 5
设计出水	7.5~8	< 40	< 50	< 0.2	< 1

注:其余项目均满足《铅锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)的相关要求。

1.2 废水有机成分分析

该选矿废水主要含有的有机物包括:黄药、乙硫氮、二号浮选油、腐殖酸钠等^[3]。其中,乙硫氮、黄药为小分子有机物,易生物降解,二号浮选油、腐殖酸钠为大分子有机物,难生物降解。此外,黄药、乙硫氮都是强碱条件下生产的药剂,在碱性条件下较稳定,在中性及酸性条件下自然分解,产生 CO₃²⁻、HCO₃⁻、HS⁻、CS₃⁻等产物。鉴于选矿废水中存在大量有机物,选矿废水的生物处理成为可能。

2 工程设计

2.1 工艺流程

因场地紧张,且采用现有水池改造而成的均质调节池容积有限,为减少水质波动对生化系统的影响,该工程采用抗冲击负荷更强的 DAT-IAT 生化反应池。该反应池容积利用率高,无需建设二沉池,且能在单格反应池连续进水,节省占地,同时提高了后续运行管理的便利性。系统产生的底泥以无机污泥为主,为降低前期工程投资,该工程暂不建设污泥处理系统,仅预留建设用地,前期底泥用选厂现有尾砂输送系统输送至尾矿库。

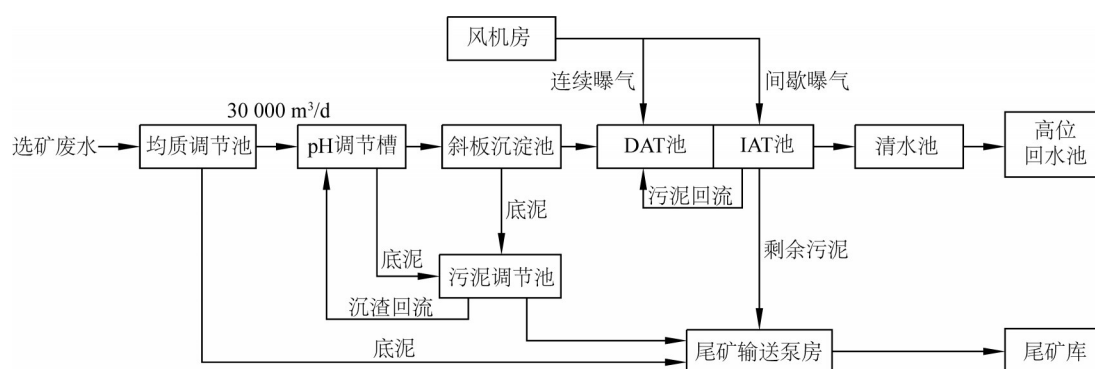
工艺流程见图 1。

2.2 主要建(构)筑物及工艺参数

(1)均质调节池。均质调节池为利旧水池,尺寸(L×B×H)为 35 m×45 m×4.2 m,有效容积约 6 200 m³,调节时间约 5 h。配进水泵 3 台,单泵性能:Q=625 m³/h, H=15 m, P=45 kW, n=1 450 r/min, 2 用 1 备,变频运行。

(2)pH 调节槽。pH 调节槽作为 DAT-IAT 池进水的预处理系统,是关键处理单元之一,其处理效果直接影响后续 DAT-IAT 池的运行情况。项目设计废水进水 pH 为 10~12,含有一定的铅、锌离子,用 CO₂ 调节废水 pH 至 9,使铅、锌离子进入最佳沉淀 pH 进而生成碳酸铅、氢氧化铅、氢氧化锌等沉淀;同时,黄药、乙硫氮自然分解,废水的可生化性得以提高。

pH 调节槽分 2 组并联运行,单组调节槽由 2 个 D 8 000 mm×10 000 mm 钢衬 FRP 搅拌槽串联而成,调节槽底部设 CO₂ 通气管,进出水均设置 pH 监测计,通过 pH 调节 CO₂ 通气量,控制调节槽出水 pH 为 9。调节槽设搅拌系统,单槽搅拌功率 30 kW。调节槽配套设置液态 CO₂ 储罐 2 个,单罐 D 3 300 mm×15 000 mm,有效容积 70 m³。



注:高位回水池、尾矿输送泵房及尾矿库为现有设施。

图1 工艺流程

Fig. 1 Technological process

(3)斜板沉淀池。废水调节pH后会产生碳酸铅、氢氧化锌等沉淀,此外还有随废水一同进入处理系统的矿渣,采用沉淀池进行渣水分离。因处理出水需回用去选矿,添加絮凝剂将影响选矿指标,故沉淀阶段不添加絮凝剂,通过降低沉淀池的负荷保证出水效果。斜板沉淀池分2组并联运行,单池尺寸($L \times B \times H$) $42 \text{ m} \times 12 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$,表面负荷 $1.60 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。沉淀池配刮吸泥机,跨度12 m,行驶速度 1.12 m/min ,用于排除池底沉淀。

(4)DAT-IAT池。DAT-IAT池是整个工艺的主体和核心,由连续曝气池(DAT池)和间歇曝气池(IAT池)串连而成。DAT池保持连续进水,并在整个反应周期连续曝气,其出水连续流入IAT池,IAT池在1个运行周期内分别完成曝气反应、沉淀、出水等工序。DAT池是生物反应系统的主反应池,绝大部分有机物在DAT池中被降解,池中水流呈完全混合态。IAT池连续进水,间断排水,且在反应工序进行曝气,强化处理效果。系统处理后出水和剩余活性污泥均由IAT池排出,从而保证稳定的处理效果。根据项目前期试验结果,预处理后废水总曝气时长 $\geq 8 \text{ h}$ 时,出水 COD_{Cr} 能稳定 $< 40 \text{ mg/L}$ 。

设DAT-IAT池1座,分4格运行,尺寸($L \times B \times H$)为 $50 \text{ m} \times 48 \text{ m} \times 6.5 \text{ m}$ 。单格DAT池有效容积 1875 m^3 ,单格IAT池有效容积 1580 m^3 ,总水力停留时间 11.5 h 。IAT池运行周期为曝气 1.5 h 、沉淀 1 h 、滗水 1.5 h 。池底设管式微孔曝气器进行充氧曝气,平均供气量 $8036 \text{ m}^3/\text{h}$ 。IAT设污泥回流泵,污泥回流比 100% 。

2.3 工程投资及运行成本

该工程总投资 5130.07 万元,其中建设工程费用

4859.58 万元。污水处理运行成本包含药剂费、电费、人工费及活性污泥送检费用。此外,为保证生化反应系统的污泥活性,每月需定期补充活性污泥。药剂费主要包括 CO_2 (0.70 元/ t)和石灰(0.09 元/ t),处理吨水电费为 0.72 元,人工费折合为 0.29 元/ t ,日常送检费折合为 0.22 元/ t ,活性污泥补充成本约 0.48 元/ t ,吨水处理总运行成本为 2.50 元。

3 运行效果及对比

3.1 运行效果

该工程于2020年9月清水试车,2021年1月同选厂同步联调,出水基本稳定达标。水处理系统2021年1—8月的进出水数据如图2所示。

由图2可见,出水 COD_{Cr} 基本稳定在 20 mg/L ,SS为 18 mg/L , Pb^{2+} 为 0.05 mg/L , Zn^{2+} 为 0.47 mg/L ,出水水质可满足原设计出水要求。处理后的出水回用于选厂选矿,能满足选矿浮选要求。

3.2 同类项目对比

将该工程的进出水水质均值与某采用混凝沉淀+活性炭吸附法处理铅锌选矿废水工程的年进出水水质均值进行对比,如图3所示。

由图3可知,该工程对 COD_{Cr} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的处理效果均优于采用普通物化法的对比工程。对比工程投加了絮凝剂且工艺后段用活性炭进行过滤,因此出水SS较优。鉴于SS并非影响处理后回用的关键因素,2种处理方法均能满足回用要求。对比工程采用活性炭吸附,运行过程有大量活性炭需要再生,处理成本高且不适于大规模水处理系统。

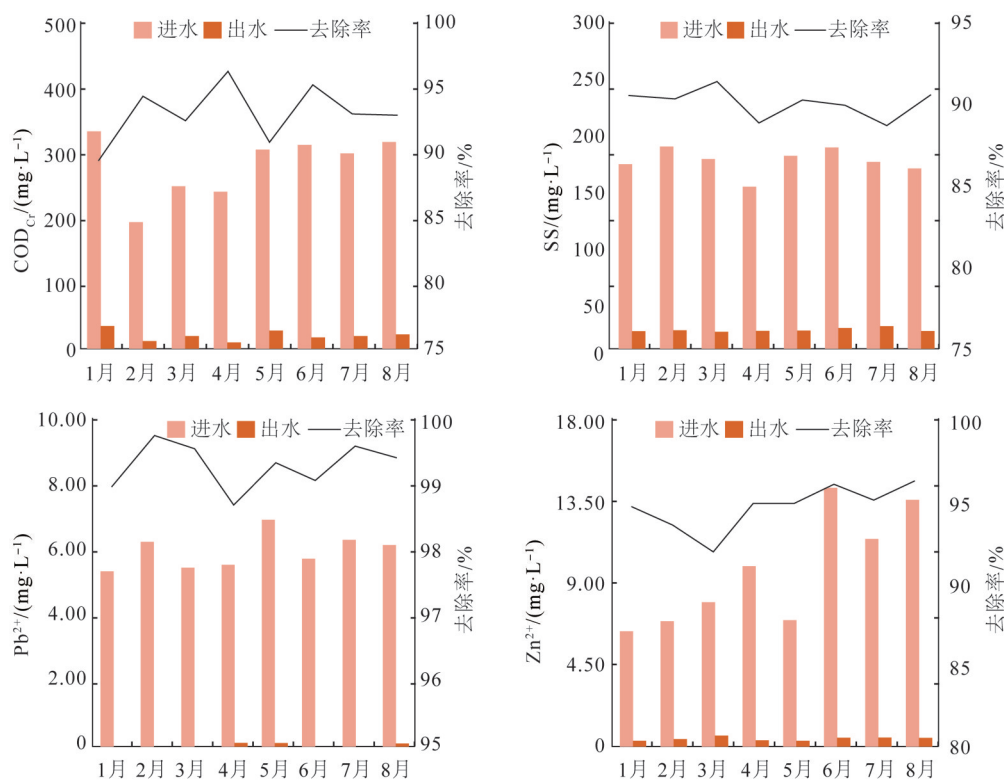


图2 水处理系统的进出水情况

Fig. 2 Inlet and outlet water of treatment system

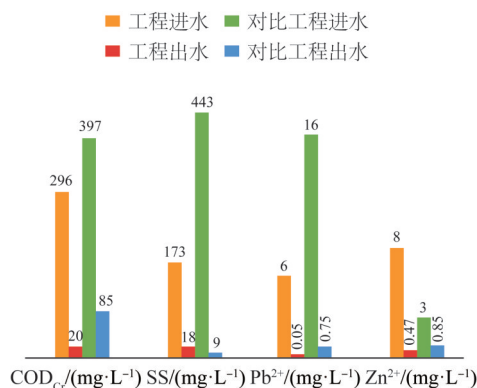


图3 同类项目进出水指标对比

Fig. 3 Comparison of inlet and outlet water quality with similar projects

4 结论

(1)采用生物法处理铅锌选矿废水切实可行,出水COD_{Cr}稳定在20 mg/L,SS稳定在18 mg/L。

(2)生物法处理铅锌选矿废水的预处理方法是生物法成功运行的关键。CO₂回调可在调节选矿废水pH的同时,有效去除废水中的铅锌离子,降低生物毒性,提高废水的可生化性,且不引入其他离子,避免循环过程中出现离子富集从而影响选矿。

(3)与化学法处理相比,CO₂协同生物法处理铅锌选矿废水的成本较低,经济效益明显。

参考文献

- [1] 李天国, 徐晓军, 聂蕊, 等. 有色金属采选废水的来源、特征、危害及净化技术研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(10): 3769-3778.
LI Tianguo, XU Xiaojun, NIE Rui, et al. Progress of the source, characteristic, damage and purification technique of non-ferrous metals mining and beneficiation wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(10): 3769-3778.
- [2] 沈怡, 彭新平, 欧阳坤, 等. 某钨铜多金属矿选矿废水处理及回用试验研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(1): 62-64.
SHEN Yi, PENG Xinping, OUYANG Kun, et al. Research on the treatment and reuse of the dressing wastewater from tungsten and molybdenum copper poly-metallic ore[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(1): 62-64.
- [3] 田静. 化学氧化法处理铅锌硫化矿浮选废水的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2014.
TIAN Jing. Research on the treatment of lead-zinc sulfide flotation wastewater by chemical oxidation[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2014.

[作者简介] 李星(1990—), 工程师, 硕士研究生。电话: 18711068115, E-mail: 471292627@qq.com。

[收稿日期] 2022-07-07(修改稿)