

高密度泥浆法处理铅锌冶炼综合废水

杨晓松^{1,2}, 刘峰彪²

(1. 中国矿业大学 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 研究高密度泥浆法 (HDS) 处理工艺和最佳运行参数。结果表明, 在控制 pH 值为 10.0、PAM 投加量为 3mg/L 左右、反应时间为 30min、沉淀时间为 25min、底泥回流比 10~20、除氟剂 $Al_2(SO_4)_3$ 的投加量为 0.66g/L 时, 出水水质满足广东省地方标准 (DB44/26-2001) 中的一级标准的要求。运行费用约为 0.45 元/t, 较石灰中和法降低 10%~15%, 处理能力提高 50% 以上, 是传统石灰中和法的先进适用替代工艺。

关键词: 环境工程; 高密度泥浆法 (HDS); 铅锌冶炼; 综合废水

中图分类号: X758 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0211(2009)04-0166-04

铅锌冶炼, 工艺复杂, 排放重金属种类多, 特别是含有 Pb, As, Hg, Cd 等一类有毒重金属, 废水直接排放将对生态环境构成严重威胁, 国家修订了有色金属排放标准, 对铅锌冶炼废水排放制定了更加严格的标准, 国家也将铅锌冶炼废水治理技术研究列入“十一五”科技攻关计划进行重点研究。铅锌冶炼废水的处理一般采用石灰中和法。该方法工艺简单, 成本低, 但存在结垢严重, 易堵塞管道及沉淀污泥量大, 处理效果不稳定等弊端^[1-6]。针对石灰中和法存在的缺点, 应用高密度泥浆法 (HDS) 处理铅锌冶炼综合废水, 在试验研究的基础上, 确定处理铅锌冶炼综合废水的优化工艺和最佳工艺运行参数, 为工程实践提供设计依据。

1 实验方法

1.1 原水水质及排放水质指标

试验原水为由韶关冶炼厂生产系统工艺污水 (包括烧结厂浓密池出水、熔炼厂烟气洗涤水澄清池出水、动力分厂煤气发生炉循环排水、烧结厂制酸、压滤等生产工艺产生的废水)、初期收集雨水和循环冷却水组成的综合废水经初沉调节池的均化和沉淀后的出水。

排放水质指标要求满足广东省地方标准 (DB44/26-2001) 中的一级标准, 原水水质及排放水质指标如表 1 所示。

表 1 原水水质及排放水质指标

Table1 Raw water quality and discharge water indexes

项目	pH	水质 / (mg · L ⁻¹)						
		SS	Pb	Zn	Cd	As	Hg	F
原水水质	6~9	30~60	3~35	10~38	0.5~5.5	0.02~0.4	0.025~0.112	10~15
排放水质指标	6~9	70	1.0	2.0	0.05	0.5	0.05	10

1.2 试验装置

现场 HDS 工业试验工艺流程见图 1, 试验装置主要包括 1 个石灰、底泥混合槽 (5L)、2 个反应器 (每个反应器 20L)、1 个絮凝槽 (4L)、1 个沉淀器

(35L) 及 1 台空压机、多台计量泵和 1 套自动化电气控制设备等。

1.3 试验过程

试验的水质监测分析按国家《水和废水监测分析方法》进行, 监测分析项目有 Pb, Zn, Cd, As, Hg, F, 由于 SS 不超标, 试验中未对该项进行监测。

2 试验结果与讨论

2.1 石灰中和法和 HDS 法处理铅锌冶炼综合废水效果对比

收稿日期: 2009-08-05

基金项目: 国家科技支撑项目 (2006BAB04B06)

作者简介: 杨晓松 (1965-), 男, 黑龙江齐齐哈尔市人, 教授级高级工程师, 博士生, 主要从事环境工程等方面的研究和工程设计工作。

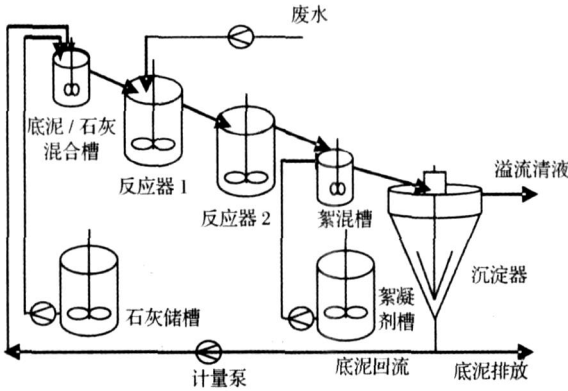


图 1 HDS 试验工艺流程

Fig. 1 HDS experiment process

HDS法的准备阶段是传统的石灰中和过程,在废水流量为 1000mL/m in, pH 为 11 条件下,对石灰中

和法与 HDS法运行稳定阶段的处理效果,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,石灰中和法和 HDS法对铅锌冶炼综合废水中的 Pb, Zn, Hg, As 均有良好的处理效果,对 F 的处理效果一般,即使在 pH = 11 的情况下,利用石灰中和法,出水的 Cd 的浓度仍超标,而利用 HDS法,出水的 Cd 的浓度非常低,完全满足达标排放的要求。由此可见,HDS法可以获得比石灰中和法更好的处理效果。

2.2 pH 对铅锌冶炼综合废水处理效果的影响

保持处理废水量为 1000mL/m in,控制反应槽 pH 值分别为 12, 11.5, 11, 10.5, 10.0, 9.5, 9.0 和 8.5,进行了 HDS工艺在不同 pH 值条件下的处理试验,结果如表 3 所示。

表 2 石灰中和法和 HDS法处理铅锌冶炼综合废水效果对比

Table 2 Removal effect comparison between HDS and lime neutralization method

处理方法	反应槽 pH	沉淀槽 pH	出水水质 / (mg · L ⁻¹)					
			Pb	Zn	Cd	As	Hg	F
石灰中和法	10.67	10.76	0.075	2.00	0.75	<0.2	<0.0005	12
HDS法	11.00	11.03	0.056	0.18	0.0036	<0.2	<0.0001	12.6

从表 3 可以看出,当控制 pH 值在 9.0 时,出水重金属 Cd 能够达标,而在 pH 值为 8.5 时,Cd 已经超标。当控制 pH 值为较高值 (11.5 或 12) 时,Cd 含量降到了很低的值,而 Pb 却接近或超过了排放标

准值 (高 pH 值时 Pb 可能反溶超标)。因此,控制 pH 值在 10.0 的条件下可使原水中的重金属 (除 F 外) 含量达到排放的标准。

表 3 pH 对铅锌冶炼综合废水处理效果的影响

Table 3 Effect of pH on lead and zinc smelting comprehensive waste water treatment

序号	底泥回流 / (mL · min ⁻¹)	反应槽 pH	沉淀槽 pH	出水水质 / (mg · L ⁻¹)					
				Pb	Zn	Cd	As	Hg	F
1	70	12.1	12.1	1.06	0.02	0.007	<0.2	0.0002	13.4
2	100	11.5	11.6	0.86	0.52	<0.002	<0.2	0.0015	12.6
3	70	10.9	11.0	0.24	0.52	<0.002	<0.2	0.0009	14.0
4	62	10.5	10.5	<0.03	0.10	<0.002	<0.2	0.0008	13.7
5	75	9.90	9.85	<0.03	0.048	<0.002	<0.2	0.0004	14.6
6	80	9.55	9.55	<0.03	0.11	0.006	<0.2	0.0009	13.7
7	90	9.3	9.0	<0.03	0.077	0.027	<0.2	0.00015	10.9
8	80	8.63	8.60	<0.03	0.21	0.053	<0.2	0.0004	10.9

2.3 絮凝剂投加量对铅锌冶炼综合废水处理效果的影响

根据以往的实践,试验中选用了 1500 万分量的 PAM 作为絮凝剂。在控制 pH 值为 10.0、处理水量为 1000mL/m in 的条件下,进行了 HDS 工艺在不同絮凝剂投加量的处理试验,PAM (0.1%) 投加量

从 2mg/L 到 4mg/L,不同絮凝剂投加量的废水处理结果见表 4。

从表 4 可以看出,当 PAM 投加量控制在 3mg/L 时,出水水质非常清澈,出水中的重金属 (除 F 外) 含量达到排放的标准。

表 4 絮凝剂投加量对铅锌冶炼综合废水处理效果的影响

Table 4 Effect of flocculants adding on lead and zinc smelting comprehensive waste water treatment

序号	PAM用量 /(mg·L ⁻¹)	沉淀槽清 澈度	出水水质/(mg·L ⁻¹)					
			Pb	Zn	Cd	As	Hg	F
1	2.0	勉强见底	0.03	0.05	<0.02	<0.2	<0.00003	13.6
2	3.0	清澈见底	<0.03	0.04	<0.02	<0.2	0.0003	13.3
3	4.0	清澈	0.12	0.12	0.015	0.21	0.0003	14.3

2.4 反应时间和沉淀时间对铅锌冶炼综合废水处理效果的影响

控制 pH 值为 10.0, PAM 投加量为 3mg/L 左右, 底泥回流为 80mL/m in 的条件下进行了不同处理反应时间和沉淀时间试验。试验反应时间分别为 37, 30, 27, 24 到 20min, 相对应的沉淀时间分别为 30, 25, 21, 19 到 17min。不同反应时间和沉淀时间

的试验结果见表 5。

从表 5 可以看出, 所有试验条件下的出水水质, 重金属 (除 F 外) 含量都达到排放标准, 但在沉淀时间缩短为 19min 时, 由于在沉淀器中停留时间太短, 出水已显浑浊。因此该实验确定的最佳反应时间为 30min, 最佳沉淀时间为 25min。

表 5 反应时间和沉淀时间对铅锌冶炼综合废水处理效果的影响

Table 5 Effect of reaction time and sedimentation time on lead and zinc smelting comprehensive waste water treatment

序号	反应时间 /min	沉淀时间 /min	沉淀槽清 澈度	出水水质/(mg·L ⁻¹)					
				Pb	Zn	Cd	As	Hg	F
1	37	30		0.15	0.11	0.017	<0.2	0.0003	13.3
2	30	25	清澈见底	0.059	0.11	<0.01	0.008	0.4	13.0
3	27	21		0.18	0.081	0.012	-	0.0003	12.4
4	24	19	略混浊	0.21	0.086	<0.01	0.014	0.0004	13.3
5	20	17	混浊	0.12	0.14	<0.01	0.031	0.0004	12.4

2.5 底泥回流率对铅锌冶炼综合废水处理效果的影响

通常高的底泥回流率有助于提高底泥浓度, 但底泥浓度的提高也要受底泥在沉淀器中的停留时间和沉淀器中刮渣器刮渣速度的影响, 同样也要受排渣的影响。试验过程中, 底泥回流主要是使底泥维持较高的浓度, 这有助于提高处理效果和处理能力, 通过实验确定, 底泥浓度 20% ~ 30%, 底泥回流比应保持在 10 ~ 20 1。

2.6 除氟剂投加量对铅锌冶炼综合废水中氟处理效果的影响

上述的处理方法不能使 F 降到 10mg/L 以下, 达到排放标准, 为此, 将除氟剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (5%) 加入到 HDS 试验设备中第二个反应器中。在处理水

量为 1200mL/m in, 控制 pH 值为 10.0 的条件下, 用投加不同量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行了试验, 试验结果见表 6。

从表 6 可以看出, 控制 pH 值为 10.0, 合适的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量 (0.66g/L) 可使 F 基本达标, 同时重金属 Cd 也能达标, 而过多或过少的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 用量, 都不能使 Cd 和 F 同时达标, 这是因为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 用量增加, pH 值降低, 不利于 Cd 的去除, 而减少 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 用量, 又不能使氟达标, 所以确定的最佳除氟剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加量为 0.66g/L。

按照上述确定的工艺参数, 利用 HDS 法处理铅锌冶炼综合废水, 运行费用 0.45 /t (药剂费约为 0.35 /t, 电费为 0.10 /t), 经济上可行。

表 6 除氟剂投加量对铅锌冶炼综合废水中氟的处理效果影响

Table 6 Effect of defluorinating agent adding on lead and zinc smelting comprehensive waste water treatment

序号	除氟剂用量 /(mL·min ⁻¹)	出水水质/(mg·L ⁻¹)					
		Pb	Zn	Cd	As	Hg	F
1	24	0.13	0.17	0.054	0.028	0.00070	8.07
2	16	0.08	0.05	0.028	0.062	0.0003	8.01
3	8	0.08	0.19	0.063	0.050	0.002	10.9

3 结论

(1)通过石灰中和法和 HDS法处理铅锌冶炼综合废水的对比试验可知, HDS法可以获得比石灰中和法更好的处理效果,出水完全满足广东省地方标准(DB44/26-2001)中的一级标准要求。

(2)通过不同 pH、絮凝剂投加量、反应时间和沉淀时间、底泥回流率和除氟剂投加量对铅锌冶炼综合废水处理效果的影响试验,得出最佳工艺参数

为: pH值为 10.0、PAM 投加量为 3mg/L 左右、反应时间为 30min、最佳沉淀时间为 25min、底泥浓度 20% ~ 30%、底泥回流比保持在 10 ~ 20 1 和除氟剂 $Al_2(SO_4)_3$ 的投加量为 0.66g/L。

(3)利用 HDS法处理铅锌冶炼综合废水,运行费用 0.45 /t(药剂费约为 0.35 /t,电费为 0.10 /t),经济上可行。

(4)处理冶炼废水的 HDS方法技术经济指标好,是传统石灰中和法的先进适用替代工艺。

参考文献:

- [1] 杨晓松, 刘峰彪, 宋文涛, 等. 高密度泥浆法处理矿山酸性废水 [J]. 有色金属, 2005, 57(4): 97 - 100.
- [2] 杨晓松, 吴义千, 宋文涛, 等. 有色金属矿山酸性废水处理技术及其比较优化 [J]. 湖南有色金属, 2005, 21(5): 24 - 27.
- [3] 刘峰彪. 高密度泥浆法处理硫铁矿废水试验研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2008, (6): 28 - 32.
- [4] 陈 谦, 杨晓松, 吴义千, 等. 有色金属矿山酸性废水成因及系统控制技术 [J]. 矿冶, 2005, 14(4): 71 - 74.
- [5] Pepe Herrera S, Hiroyuki Uchiyama, Toshifumi Igarashi, et al. Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-formation process in northern Japan: Physical and chemical characterization of the sludge [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 1309 - 1314.
- [6] Mathe M M k, Howerton B S, Atwood D A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage [J]. Water Research, 2002, 36(12): 4757 - 4764.

Treatment of Comprehensive Waste Water from Lead and Zinc Smelting with High Density Sludge

YANG Xiao-song^{1,2}, LIU Feng-biao²

(1. School of Chemical and Environment Engineering, CUMT, Beijing 100083, China;

2. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract

The technology and optical technical parameters of lead and zinc smelting comprehensive waste water treatment with high density sludge (HDS) method are investigated. The results show that under optimal condition of pH = 10, PAM dosage 3mg/L, reaction time 30min, sedimentation time 25min, sludge reflux ratio 10 ~ 20: 1 and $Al_2(SO_4)_3$ dosage 0.66g/L, the effluent quality meets the first class requirements of DB44/26-2001. Operating cost is 0.45 /m³ that are 10% ~ 15% lower than that the lime neutralization method. The treatment capacities of HDS process are higher than that lime neutralization method by 50%, and HDS process is a very good alternative technology for lime neutralization method.

Keywords: environment engineering; high density sludge (HDS) method; lead and zinc smelting; comprehensive waste water