

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2023.09.020

高密度泥浆法处理某硫铁矿酸性废水工艺优化

张凯¹, 刘宽², 刘峰彪¹, 乔继扬¹

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
2. 河北省张家口生态环境监测中心, 河北 张家口 075002)

摘要:采用高密度泥浆法处理某硫铁矿酸性废水,进行了工艺参数优化研究与经济性分析。试验得到最优工艺条件为:系统水力停留时间 30 min,气水比 5:1, pH=9.0~9.2,石灰投加量 0.83 kg/m³,PAM 投加量 15 g/m³,回调 pH 值的硫酸(浓度 98%)用量为 0.016 7 L/m³。结果表明,最优工艺条件下出水水质可以稳定达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)表 2、《铁矿采选行业废水污染物排放标准》(GB 28661—2012)表 2 和《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准中规定的污染物限值要求。HDS 工艺的运行成本约为 1.57 元/m³废水,具有较好的经济性,试验结果可作为废水处理站提升改造工程的设计依据。

关键词:高密度泥浆法;硫铁矿;酸性废水;重金属

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:2095-1744(2023)09-0170-07

Optimization of High Density Sludge Process for Acid Wastewater Treatment from a Mine

ZHANG Kai¹, LIU Kuan², LIU Fengbiao¹, QIAO Jiyang¹

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;
2. Zhangjiakou Ecological Environment Monitoring Center in Hebei Province, Zhangjiakou 075002, China)

Abstract: The high density sludge (HDS) process was used for acid wastewater treatment of a pyrite mine, the optimization of parameters and economic analysis were conducted. The optimal process conditions were obtained as follows: hydraulic retention time of 30 min, gas-water ratio of 5:1, pH value of 9.0—9.2, the lime dosage of 0.83 kg/m³, the PAM dosage of 15 g/m³, sulfuric acid dosage (98% concentration) of 0.016 7 L/m³. The results showed that under the optimal process conditions, the effluent quality could stably meet the pollutant limit requirements specified in table 2 of emission standard of pollutants for copper, nickel and cobalt industry (GB 25467—2010), table 2 of emission standard of pollutants for mining and mineral processing industry (GB 28661—2012), and the first level of integrated wastewater discharge standard (GB 8978—1996). The operating cost of HDS process was about 1.57 Yuan/m³, with good economic efficiency. The experimental results could be used as the design basis for the upgrading and reconstruction project of the wastewater treatment plant.

Key words: high density sludge process; pyrite mine; acid wastewater; heavy metal

矿产资源的开采和利用由来已久,对经济和社会的发展起着重要的推动作用。然而,大量矿山酸

性废水往往伴随采矿(地表或深部矿山、尾矿)而产生,即使闭矿后也会在相当一段时间内继续产生酸

收稿日期:2023-03-06

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1909603);矿冶科技集团重点科技创新基金资助项目(02-2006)

Fund: Supported by National Key Research and Development Project of China (2020YFC1909603); Key Technology Innovation Project of BGRIMM Technology Group (02-2006)

作者简介:张凯(1988—),男,博士,工程师,主要从事工业水处理相关的科研和设计工作。

引用格式:张凯,刘宽,刘峰彪,等. 高密度泥浆法处理某硫铁矿酸性废水工艺优化[J]. 有色金属工程,2023,13(9):170-176.

ZHANG Kai, LIU Kuan, LIU Fengbiao, et al. Optimization of High Density Sludge Process for Acid Wastewater Treatment from a Mine[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(9): 170-176.

性废水^[1-2]。矿山酸性废水主要是金属硫化矿物暴露在空气中与水接触后,在空气、水和微生物共同作用下氧化形成的,如未经严格处理,会严重影响周围的水环境和土壤,并对生态系统造成严重损害^[3-6]。

石灰中和法由于工艺简单,处理成本低,成为国内外处理重金属废水应用最广泛的一种方法,但存在结垢严重、石灰消耗量大、易堵塞管道及污泥密度低,操作环境恶劣等一系列问题^[5]。高密度泥浆法(HDS工艺)是在石灰中和法基础上的进一步发展,相较于常规石灰法,可有效延缓结垢、提高污泥密度和抗冲击负荷、减少石灰消耗、便于操作和自动化控制、出水水质更加稳定,成为其最佳的先进实用替代技术^[6-8],被列入 2012 年国家鼓励发展的环境保护技术目录^[9]及中央企业科技创新成果推荐目录(2020 年版)^[10],在德兴铜矿、云浮硫铁矿、紫金矿业等均有成功应用^[7,11]。

安徽省某硫铁矿原有污水处理站采用 HDS 工艺处理酸性重金属废水(部分选矿废水经处理后排入污水处理站混合处理),自建成投产以来总体运行稳定,外排水能满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准。然而,随着国家对环境保护的日益严格,环保部门要求外排水质由原来执行《污

水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准改为执行《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)表 2、《铁矿采选行业废水污染物排放标准》(GB 28661—2012)表 2 以及《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准中的限值要求,执行新标准后,铜、锰、锌、COD 等存在超标风险。

针对以上问题,结合该矿山酸性废水处理现状和实际情况,通过对 HDS 工艺进行相关中试参数优化研究,确定出水能稳定达到排放标准要求的最优工艺参数,为下一步工艺设计及工程实施提供参数依据。

1 试验材料与方 法

1.1 试验原水

本研究采用安徽省某硫铁矿酸性废水进行现场连续流动态试验,试验原水为采矿废水(包括排土场淋溶水、露采工区排水、地下水)和部分选矿废水在调节池均质后的混合废水,原水水质特性如表 1 所示。由表 1 可知,该酸性矿山废水中污染物主要以重金属为主,COD 和硫化物等浓度较低,具有悬浮物含量高、酸度高、重金属(铁、铜、锰、锌)含量高等特点。

表 1 试验原水水质特性

Table 1 Characteristics of raw water quality during experiment

Item	pH value ^①	COD	Sulfide	SS	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
Value	2.3—3.9	39—117	0.65—2.45	110—250	0.2—0.7	2.3—37.2	39—255	11.16—21.3	4.84—17.58

Note: ① doesn't have unit.

1.2 试验装置与工艺流程

HDS 工艺处理酸性废水的工艺流程如图 1 所示,整个系统由原水桶(1 m³)、底泥石灰混合槽(5 L)、2 个中和反应槽(23 L)、絮凝混合槽

(8 L)、沉淀池(30 L)、石灰乳储槽(30 L)、絮凝剂储槽(20 L)、原水泵(0~120 L/h)、计量泵(用于石灰乳和絮凝剂投加,0~120 L/h)、螺杆泵(用于底泥回流,0~120 L/h)、空气压缩机(用于反应槽曝气,

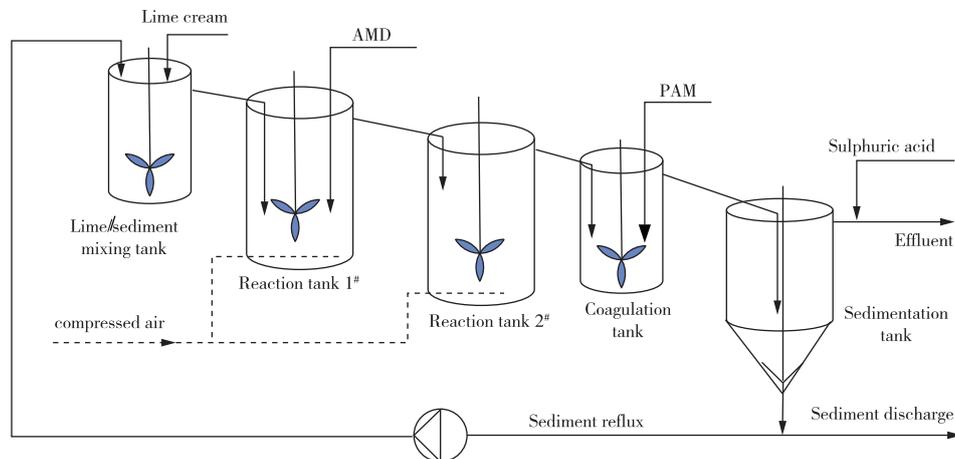


图 1 高密度泥浆法处理酸性废水中试工艺流程

Fig. 1 Schematic representation of the pilot-scale HDS process for acid wastewater treatment

100 L/min)、电磁流量计、管路等组成,其中,底泥石灰混合槽、反应槽、絮凝混合槽、药剂储槽均带调速搅拌机,沉淀槽带调速刮泥机,并配置有 pH 在线监测、流量自动监测、药剂自动投加系统,整个装置通过 PLC 自动化系统控制运行。

工艺流程如下:酸性废水首先进入中和反应槽,反应槽包括 1[#] 反应槽和 2[#] 反应槽 2 级,在反应槽中石灰与回流底泥和酸性废水进行中和反应,随着 pH 值升高,酸性废水中的重金属与石灰反应生成沉淀,控制反应槽 1 的 pH 值为设定值,经过 2 级反应后的泥水混合物进入絮凝混合槽进行混凝,之后进入辐流式沉淀池,实现泥水分离,上清液通过溢流出水,出水采用硫酸回调 pH 值至 6.5~8.5。沉淀池一部分底泥回流至底泥/石灰混合槽,剩余底泥排放压滤。

1.3 分析项目及方法

分析项目主要包括 pH 值、Cu、Fe、Zn、Mn、COD、SS 等,pH 值采用 pH/ORP—7500 系列工业在线 pH/ORP 计进行现场监测,其他指标采用国家《水和废水监测分析方法》(第四版)中的标准分析方法。

在试验过程中,HDS 设备平均每天连续运行

10 h,每天对原水和沉淀池出水取样,自测 pH 值和 COD,重金属指标送该矿业公司内部测试中心进行分析。

2 结果与讨论

2.1 HDS 工艺处理酸性废水启动试验

HDS 工艺启动阶段主要目的是积累 HDS 反应系统底泥,提高底泥浓度,为底泥回流创造条件,底泥浓度达到一定程度后再进行条件优化试验。启动阶段保持废水流量为 900~1 050 mL/min,底泥回流量为 450~550 mL/min,底泥回流量与进水量之比控制在 1:2 左右,pH 控制在 8.5~9,PAM(质量浓度 0.1%)投加量为 10 mL/L。本阶段试验历时 10 d,最终底泥浓度达到 10% 以上,沉淀池泥水分界面清晰,出水清澈。

2.2 反应 pH 值对 HDS 工艺处理效果的影响

保持 HDS 工艺的进水流量为 1 000 mL/min,底泥回流量 500 mL/min,曝气量 5 L/min,水力停留时间约 30 min,底泥浓度约为 11%,分别控制 1[#] 反应槽的 pH 值为 8.0、8.5、8.8、9.0 及 9.2 五个梯度进行试验,每组试验运行 10 h,取原水和沉淀池出水分析其 Cu、Fe、Mn、Zn 离子浓度,结果如图 2 所示。

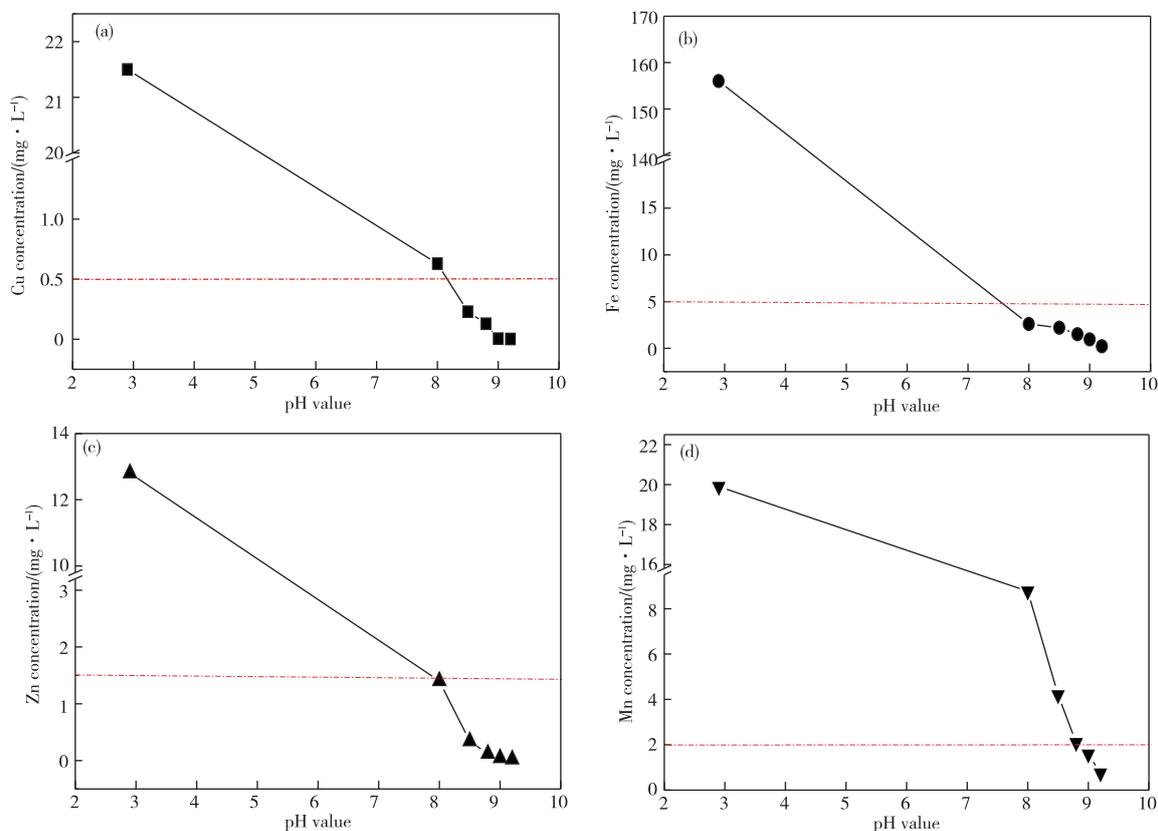


图 2 反应 pH 值对重金属去除效果的影响

Fig. 2 Effects of reaction pH value on heavy metals removal

由图2可以看出,在HDS工艺运行过程中,当进水流量、回流量、曝气强度、底泥浓度基本保持不变的情况下,改变反应pH值,出水水质发生了明显的变化,重金属离子浓度随着pH值增大而降低。当1[#]反应槽的pH值为8左右时,Fe和Zn可达到排放标准,而Cu和Mn不能达到排放标准;当1[#]反应池的pH值为8.5时,出水中Cu浓度降到0.3 mg/L左右,Mn浓度降到4.1 mg/L。显然,HDS工艺处理酸性废水时的反应pH值达到9以上时,出水中重金属浓度均可达到排放标准;反应pH值为8.8时,出水中Mn存在超标风险。因此,采用HDS工艺处理酸性废水时,反应pH值至少为9。

2.3 曝气强度对HDS工艺处理效果的影响

在本中试试验设备上安装有可以调节流量的曝气系统,分别向1[#]反应器、2[#]反应器曝气。控制进水流量1 000 mL/min,底泥回流量为500 mL/min,水力停留时间为30 min,底泥浓度在11%左右,1[#]反应槽pH值控制在9.0,分别控制曝气强度分别为0 L/min(气水比0:1)、5 L/min(气水比5:1)和10 L/min(气水比10:1)左右,每组试验进行约10 h,取沉淀池出水水样,测定水样中Mn、Fe、COD浓度,结果如图3所示。

由图3可以看出,保持HDS运行其它条件不变,出水中Mn、Fe离子和COD浓度随着曝气量的增加而降低。当曝气强度为0 L/min时,出水中Mn离子浓度为2.01 mg/L,Fe离子浓度为2.3 mg/L,COD浓度78 mg/L;当曝气强度为5 L/min(气水比5:1)时,出水中Mn离子浓度为1.43 mg/L,Fe离子浓度为1.32 mg/L,COD浓度47 mg/L;当曝气强度为10 L/min(气水比10:1)时,出水中Mn离子浓度为1.13 mg/L,Fe离子浓度为0.51 mg/L,COD浓度31 mg/L。HDS工艺处理酸性废水时,曝气强度对水中Mn、Fe和COD去除影响较大,原因是曝气可以将Mn²⁺氧化为Mn⁴⁺,使Mn更容易沉淀去除,而且可以将Fe²⁺氧化为Fe³⁺,Fe³⁺比Fe²⁺更易与碱反应生成沉淀,提高铁的去除效率,此外曝气氧化还可以去除一部分COD。本试验中HDS工艺处理酸性废水得到的最佳曝气量为10 L/min,气水比为10:1,但考虑到经济成本,可在尽可能保证处理效果达标的情况下控制曝气量大小,曝气量为5 L/min已有较好的Mn去除效果,后续研究采用5 L/min的曝气量。

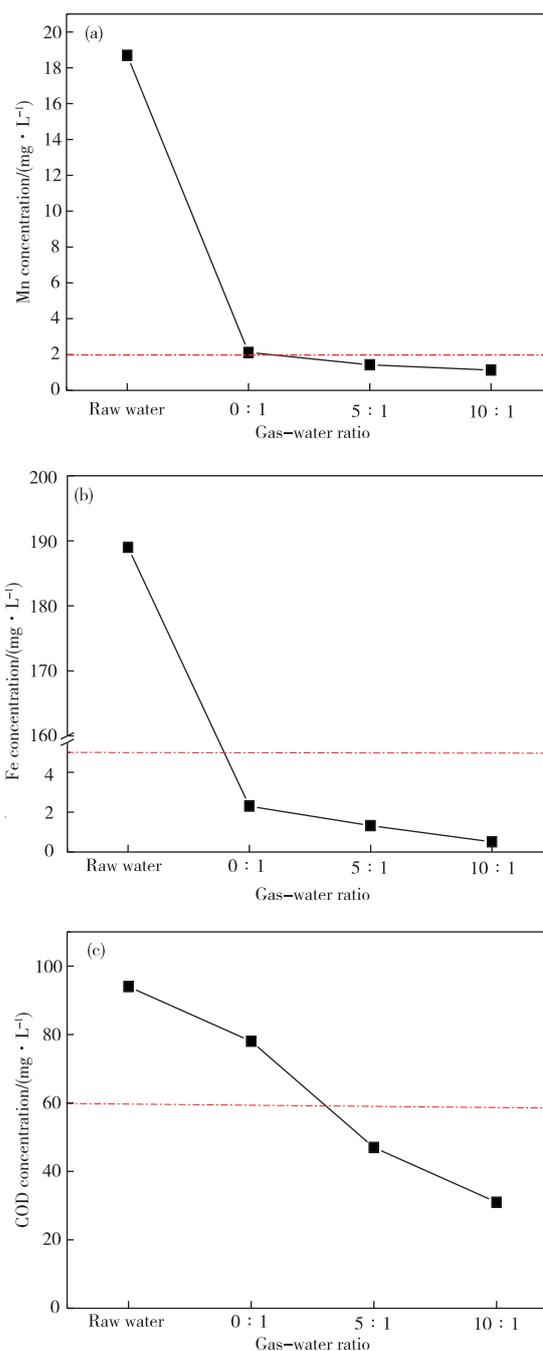


图3 曝气强度对污染物去除效果的影响

Fig. 3 Effects of aeration intensity on contaminants removal

2.4 水力停留时间对HDS工艺处理效果的影响

保持HDS工艺的1[#]反应池pH值为9.0,曝气强度为5 L/min,底泥浓度为12%左右,改变进水流量分别为1 000、750和500 mL/min,底泥回流量分别为500、350和250 mL/min,此时水力停留时间分别为30、55、80 min,每组试验进行约10 h,取沉淀池出水测Mn离子浓度,同时取水样于取样瓶中放置,观察是否有沉淀物析出,结果如图4所示。

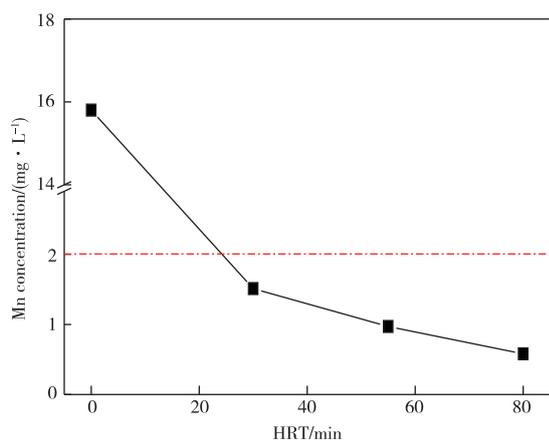


图4 水力停留时间对锰去除效果的影响

Fig. 4 Effects of hydraulic retention time on manganese removal

由图4可以看出,随着水力停留时间延长,沉淀池出水中Mn浓度变化较明显,当水力停留时间为30 min时,出水中Mn浓度为1.51 mg/L左右;当水力停留时间为55 min时,出水中Mn浓度为0.97 mg/L左右;当水力停留时间为80 min时,出

水中Mn浓度为0.52 mg/L左右。值得注意的是,当水力停留时间为30 min和55 min时,出水水样放置1 d后没有悬浮物析出,但pH值从9.02降低至8.22,说明放置1 d后出水前未反应完全的石灰被反应消耗掉,使得pH值降低。虽然水力停留时间越长,出水中的Mn含量越低,但停留时间延长意味着反应器容积需要更大,而反应时间控制在30 min已足够使出水的Mn含量降低到低于排放标准,可根据实际情况确定反应时间。

2.5 HDS优化工艺条件下对酸性废水处理效果

按照以上HDS优化工艺条件,控制HDS工艺进水流量为1 000 mL/min,底泥回流量为500 mL/min,曝气量为5 L/min(气水比为5:1),1[#]反应池pH值为9.0左右。连续运行10 d,每天取原水和沉淀池出水水样送样检测,按排放标准要求的主要指标进行分析,结果见表2。由于排放标准要求出水pH值为6~9,需对出水回调pH值,采用1+5硫酸(浓度16.6%)用量约0.1 mL/L即可将沉淀池出水的pH值从9.06调至7.10。

表2 HDS工艺在优化条件下连续运行的处理效果

Table 2 Treatment effect of HDS process under optimized conditions during continuous operation / (mg · L⁻¹)

Project	Raw water	HDS treated effluent	Emission standard
pH value	2.3—3.9	7.1±0.3	6—9
Fe	39—255	1.2±0.2	5
Cu	2.3—37.2	<0.005	0.5
Cd	0.2—0.7	<0.005	0.1
S ²⁻	0.65—1.45	0.24±0.09	0.5
Mn	11.16—21.3	0.71±0.23	2
Zn	4.84—17.58	<0.1	1.5
Ni	0.785—0.919	<0.05	0.1
Cr	0.87—1.69	<0.1	0.5
As	0.004—0.471	<0.01	0.5
SS	110—250	20±0.5	70
COD	49—117	45±4.5	60
Pb	0.01—0.06	<0.01	0.5
Fluoride	0.5—0.6	<0.5	10
Petroleum	0.1—1.1	<0.1	5

Note: The HDS process runs continuously for 10 days under optimized conditions, running for 10 hours per day.

从表2可以看出,采用HDS工艺处理该硫铁矿酸性废水,对水中重金属、COD和硫化物都有很好的处理效果,废水中的重金属通过石灰中和反应形成沉淀而被去除,同时HDS工艺的曝气系统对COD和硫化物有一定的氧化去除作用,出水中各项指标可达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)表2、《铁矿采选行业废水污染物排放

标准》(GB 28661—2012)表2以及《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准中的限值要求。

2.6 HDS优化工艺经济性分析

根据HDS工艺处理酸性废水中试试验确定的工艺流程及运行参数,进行HDS工艺的经济性分析。在本研究中,运行费用主要包含动力费和药剂费,具体费用见表3。

表3 HDS优化工艺运行成本估算

Table 3 Operation cost estimation of the optimized HDS process

Project	Details	Operation cost/(Yuan · m ⁻³)
Power cost	Power consumption of water pump, agitator and central control system	1.05
Reagent cost	Lime, PAM, sulfuric acid(98%)	0.52
Total		1.57

动力费为各用电设备产生的电耗,按处理每吨废水折算,单位动力费为1.05元/m³废水。药剂费用主要是石灰、PAM和硫酸等药剂的成本,最优工况条件下的药剂用量为:石灰投加量0.83 kg/m³废水;PAM投加量15 g/m³废水;硫酸(98%浓度)投加量0.0167 L/m³废水。按石灰价格400元/t、PAM价格12 000元/t、硫酸(98%)价格850元/t,药剂费折算为0.52元/m³废水。

因此,按HDS优化工艺确定的运行参数进行折算,包含动力费和药剂费的总运行成本为1.57元/m³废水,与常规石灰法2.5~3元/m³废水的运行成本相比,具有较好的经济性。

3 结论

1)采用HDS工艺处理某硫铁矿酸性废水,得到优化工艺参数为:系统水力停留时间约为30 min,气水比约为5:1, pH为9.0~9.2,石灰投加量为0.83 kg/m³, PAM投加量为15 g/m³,回调pH值的硫酸(浓度98%)用量为0.0167 L/m³。

2)采用HDS优化工艺处理该硫铁矿酸性废水,出水水质可以稳定达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)表2、《铁矿采选行业废水污染物排放标准》(GB 28661-2012)表2和《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准中规定的污染物限值要求。

3)HDS工艺处理该硫铁矿酸性废水的运行成本约为1.57元/m³废水,具有较好的经济性,本试验的结果可以作为酸性废水处理站提升改造工程的设计依据。

参考文献:

[1] 翟紫含,王立威,周妍,等.离子型稀土矿山生态保护修复思路与实践:以赣江流域为例[J].有色金属工程,2022,12(1):137-143.
ZHAI Zihan, WANG Liwei, ZHOU Yan, et al. Ideas and practice of the ecological protection and restoration of ionic-type rare earth mine: taking Ganjiang river basin as an example[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(1):137-143.

[2] 袁加巧,柏少军,毕云霄,等.国内外矿山酸性废水治理与综合利用研究进展[J].有色金属工程,2022,12(4):131-139.
YUAN Jiaqiao, BAI Shaojun, BI Yunxiao, et al. Research progress of acid mine drainage treatment and resource comprehensive utilization at domestic and overseas[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(4):131-139.

[3] SIMATE G S, NDLOVU S. Acid mine drainage: challenges and opportunities [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(3):1785-1803.

[4] CHEN G, YE Y, YAO N, et al. A critical review of prevention, treatment, reuse, and resource recovery from acid mine drainage [J]. Journal of cleaner production, 2021, 329:129666. DOI:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129666.

[5] SKOUSEN J G, ZIEMKIEWICZ P F, MCDONALD L M. Acid mine drainage formation, control and treatment: approaches and strategies [J]. The Extractive Industries and Society, 2019(6):241-249.

[6] 杨晓松,邵立南.有色金属矿山酸性废水处理技术发展趋势[J].有色金属,2011,63(1):114-117.
YANG Xiaosong, SHAO Li'nan. Development tendency of nonferrous metal mineral acidic wastewater treatment technology [J]. Nonferrous Metals, 2011, 63(1):114-117.

[7] 金尚勇,刘峰彪,许永,等.广东某硫铁矿矿山高含铁酸性废水处理[J].有色金属工程,2013,13(5):42-44.
JIN Shangyong, LIU Fengbiao, XU Yong, et al. Treatment of acid wastewater with high iron content from a pyrite mine in Guangdong province [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2013, 13(5):42-44.

[8] 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.
YANG Xiaosong, LIU Fengbiao, SONG Wentao, et al. Disposal of acid waste water from mines by HDS method[J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(4):97-100.

[9] 中华人民共和国环境保护部.关于发布2010年度《国家先进污染防治示范技术名录(重金属污染防治技术领域)》和《国家鼓励发展的环境保护技术目录(重金属污染防治技术领域)》的公告[EB/OL].(2023-02-08).

http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201006/t20100618_191072.htm.

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Announcement on the Issuance of the 2010 National Advanced Pollution Prevention and Control Demonstration Technology Directory (Heavy Metal Pollution Prevention and Control Technology Field) and the National Encouraged Development of Environmental Protection Technology Directory (Heavy Metal Pollution Prevention and Control Technology Field) [EB/OL]. (2023-02-08). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201006/t20100618_191072.htm.

- [10] 中华人民共和国国务院国有资产监督管理委员会. 关于发布《中央企业科技创新成果推荐目录(2020年版)》的通知 [EB/OL]. (2023-01-30). <http://www.sasac.gov.cn/n2588035/c18881142/content.html>.

[sasac.gov.cn/n2588035/c18881142/content.html](http://www.sasac.gov.cn/n2588035/c18881142/content.html).

State-owned Assets Supervision and Administration Commission of the State Council of the People's Republic of China. Notice on Issuing the "Recommended Catalogue of Scientific and Technological Innovation Achievements of Central Enterprises(2020 Edition)" [EB/OL]. (2023-01-30). <http://www.sasac.gov.cn/n2588035/c18881142/content.html>.

- [11] 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.
- LIU Fengbiao. Experimental study on the treatment of pyrite mine wastewater by HDS method [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2008(6):28-32.

(编辑 崔颖)