

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.20.023

硫铁矿矿坑塌陷区及厂区积存废水应急处理

辛路, 杨尧, 徐祥, 宋荻

(南京大学环境规划设计研究院集团股份公司, 江苏 南京 210008)

摘要: 南京某硫铁矿因矿坑塌陷区及厂区积存废水造成外环境锰、氟、氨氮污染问题而被列为省级督办项目。为迅速切断污染源,保证下游水环境安全,实施了应急处理工程,处理规模为1 500 m³/d。采用“预曝气+一级混凝沉淀+二级混凝沉淀+深度除氟+尾水调整”处理工艺,出水锰、氟及氨氮浓度分别稳定达到2、1.5及1.5 mg/L以下,应用效果良好。该工程采用分组模块化设计,在施工时间及空间上具有很大的优越性,可为突发水环境污染应急处理提供参考。

关键词: 硫铁矿矿坑塌陷区; 高浓度铁、锰、氟废水; 特种除氟树脂; 尾水调整; 污泥分质处理

中图分类号: TU992 文献标识码: B 文章编号: 1000-4602(2023)20-0138-05

Emergency Treatment of Wastewater Stored in the Pyrite Mine Subsidence Area and the Factory

XIN Lu, YANG Yao, XU Xiang, SONG Di

(Academy of Environmental Planning & Design Co. Ltd. of Nanjing University, Nanjing 210008, China)

Abstract: A pyrite mine in Nanjing was listed as a provincial supervision project, due to the manganese, fluorine and ammonia nitrogen pollution caused by the wastewater accumulated in mine subsidence area and the factory. In order to cut off the pollution source and ensure the safety of the downstream water environment, an emergency treatment project was implemented with the treating capacity of 1 500 m³/d. Using a combined process of pre-aeration, primary coagulation sedimentation, secondary coagulation sedimentation, deep defluoridation, and tail water adjustment, the effluent concentrations of manganese, fluorine and ammonia nitrogen were always less than 2 mg/L, 1.5 mg/L and 1.5 mg/L, respectively, indicating a good removal performance. The project adopts group modular design, which has great advantages in the construction time and space, and can provide reference for emergency treatment of sudden water environmental pollution.

Key words: pyrite mine subsidence area; high concentration of iron, manganese and fluoride wastewater; special defluoridation resin; tail water adjustment; sludge separation treatment

2022年1月,江苏省生态环境专项督察组对南京市突出生态环境问题进行专项督查,发现某硫铁矿厂区积存数万方废水,矿坑塌陷区及其连通的巷道内积存数十万方废水,风井出口处可见多处渗漏点形成污水带排入外环境,并造成下游2 km范围内

水体的锰、氟、氨氮超标。其中风井出口处锰浓度为206 mg/L,超过《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准的102倍;厂区内积存废水氟最高浓度为94.2 mg/L,超过地表水Ⅳ类标准的62倍;氨氮最高浓度为10.4 mg/L,超过地表水Ⅳ类标准的6

倍,亟需进行处理。

硫铁矿矿坑废水酸度大、含盐量高并含多种重金属离子,一般采用沉淀法或原位修复法处理,但原位修复法时间较长,无法迅速切断污染源^[1-2]。本项目废水含有高浓度铁、锰、氟污染物,不同于一般地下水或矿山废水污染,处理难度及复杂性增加^[3-4]。为此采用了一套工艺针对性强、可快速启动、经济可靠、占地面积小的1 500 m³/d应急处理系统,实施后效果良好,杜绝了废水超标排放,保障了周边水环境安全。

1 设计进、出水水质

该应急处理工程需处理厂区积存废水和矿坑塌陷区废水,主要污染物为锰、氟、氨氮,同时存在铁的干扰。其中厂区积存废水具有污染点位多、水质偏弱酸性、铁锰浓度低、氟和氨氮浓度高的特点,而矿坑塌陷区废水具有污染点位单一、水质偏强酸性、铁锰浓度高、氟和氨氮浓度低的特点。经过现场多次取样发现,矿坑塌陷区废水中铁、锰浓度存在分层现象,风井涌出的矿坑下层废水铁、锰浓度逐渐升高。

该应急处理工程设计进、出水水质如表1所示。

表1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality

项 目	水量/ (m ³ ·d ⁻¹)	pH	锰/ (mg·L ⁻¹)	氟化物/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	铁/ (mg·L ⁻¹)
矿坑塌陷区 废水	1 000	2~3	750	20	6	3 000
厂区积存废水	500	4~5	150	100	10	30
综合废水	1 500	3~4	550	46.7	7.3	2 010
处理出水		6~9	2	1.5	1.5	

2 工艺设计

2.1 设计要点与工艺选择

① 合理选择药剂,分级控制pH,同步去除废水中的铁、锰、氟化物。一级混凝沉淀投加石灰,控制pH为7左右^[5],主要去除干扰锰沉淀的铁离子,减少液碱的投加成本,同时去除部分氟离子;二级混凝沉淀投加CaCl₂和液碱,控制pH为10左右^[6-7],主要去除锰离子,并进一步去除氟离子,降低出水浊度、硬度以及后续树脂的运行压力。

② 采用特种除氟树脂深度除氟,脱附液分质处理,占地面积小。特种除氟树脂较活性氧化铝吸附容量高,可节省大量占地,吸附效果良好^[8],低浓度脱附液返回中间水池继续处理,高浓度脱附液返回一级混凝沉淀系统进行处理,可降低脱附液处理费用。

③ 根据废水浓度高低情况,进行污泥分质处理。矿坑塌陷区废水中高浓度的铁、锰离子造成一级混凝沉淀产泥量巨大,泥水分离效果差。将矿坑塌陷区废水一级混凝沉淀产生的污泥直接送入板框压滤机,压滤液再进入二级混凝沉淀,而厂区积存废水一级混凝沉淀产生的污泥先进入污泥池浓缩后再进入板框压滤机,实现污泥分质处理,保证系统稳定运行。

④ 合理分组,缩短建设周期。主体设备采用钢制设备,并按500 m³/d的规模进行模块化设计,可根据废水浓度高低进行切换,操作灵活,同时采用3.5 m左右的池宽设计,便于加工运输组装。

2.2 工艺流程

根据现场废水水质特点,并结合实验室小试及中试,确定了工艺流程(见图1)。

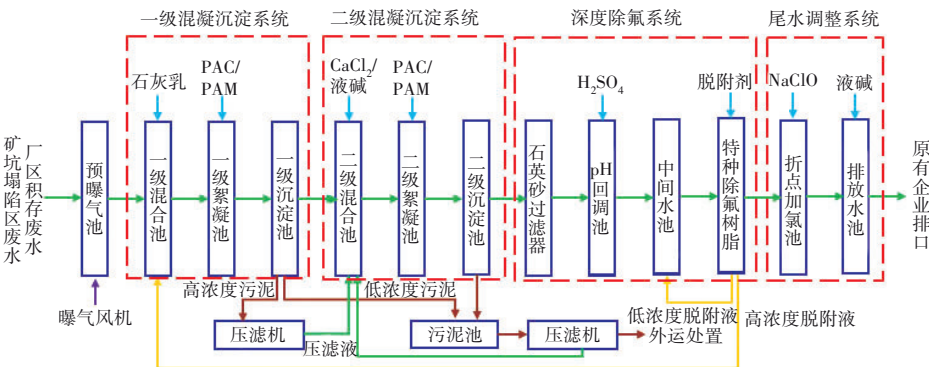


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

主体工艺采用“预曝气+一级混凝沉淀+二级混凝沉淀+深度除氟+尾水调整”系统。矿坑塌陷区废水及厂区积存废水经水泵提升至预曝气池。预曝气池内设置曝气装置,废水经曝气搅拌,充分调节水质,提高pH和溶解氧。曝气池出水通过泵提升至一级混凝沉淀系统,用石灰乳粗调pH为7左右,去除干扰锰沉淀的铁离子以及小部分氟离子,之后进入二级混凝沉淀系统,用 CaCl_2 及液碱精调pH为10左右,去除锰离子,并进一步降低氟离子含量至10 mg/L左右。二级混凝沉淀系统出水经过石英砂过滤器、pH回调池、中间水池等前处理单元后进入特种除氟树脂单元,进一步去除氟离子。最后废水经过尾水调整系统,采用折点加氯法去除氨氮及调整pH后,用泵提升至企业原有排污口后排放。

3 主要构筑物、设备及其设计参数

① 预曝气池

主要用于充分调节水质,提高pH和溶解氧。3座,单座尺寸为 $\varnothing 4.2\text{ m}\times H5.0\text{ m}$,有效水深4.5 m,水力停留时间3 h。钢制设备,池内采用五油三布玻璃钢(FRP)防腐/外环氧煤沥青防腐。

配套设备:曝气系统3套,旋混曝气器规格 $\varnothing 260\text{ mm}$,单套服务面积 14 m^2 ;曝气风机3台,2用1备,风量 $2.4\text{ m}^3/\text{min}$,风压49 kPa, $N=3.7\text{ kW}$;提升泵6台,3用3备, $Q=25\text{ m}^3/\text{h}$, $H=100\text{ kPa}$, $N=1.5\text{ kW}$;超声波液位计1台;电磁流量计1台;pH测定仪1套。

② 一级混凝沉淀系统

将pH调至7左右,主要用于去除铁离子,并去除部分锰离子及氟离子。3组,单组混合池及絮凝池尺寸($L\times B\times H$)为 $10.5\text{ m}\times 1.5\text{ m}\times 3.0\text{ m}$ (7格),钢制设备,部分FRP防腐,其余内外为环氧煤沥青防腐。单组沉淀池尺寸($L\times B\times H$)为 $4.2\text{ m}\times 3.8\text{ m}\times 6.1\text{ m}$ (2座),钢制设备,采用环氧煤沥青防腐。

单组配套设备:搅拌器5台,碳钢防腐,配套齿轮减速机 $N=2.2\text{ kW}$;曝气系统1套,旋混曝气器规格 $\varnothing 260\text{ mm}$,服务面积 4.5 m^2 ;曝气风机2台,1用1备,风量 $0.5\text{ m}^3/\text{min}$,风压29.4 kPa, $N=0.75\text{ kW}$;排泥泵3台,2用1备, $Q=25\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=2.2\text{ kW}$;pH测定仪2套。

③ 二级混凝沉淀系统

将pH调至10左右,主要用于去除锰离子及氟离子。3组,单组混合池及絮凝池尺寸($L\times B\times H$)为

$10.5\text{ m}\times 1.5\text{ m}\times 3.0\text{ m}$ (7格),钢制设备,部分FRP防腐,其余内外为环氧煤沥青防腐。单组沉淀池尺寸($L\times B\times H$)为 $4.2\text{ m}\times 3.8\text{ m}\times 5.3\text{ m}$ (2座),钢制设备,环氧煤沥青防腐。

单组配套设备:搅拌器5台,碳钢防腐,配套齿轮减速机 $N=2.2\text{ kW}$;曝气系统1套,旋混曝气器 $\varnothing 260\text{ mm}$,服务面积 4.5 m^2 ;曝气风机2台,1用1备,风量 $0.5\text{ m}^3/\text{min}$,风压294 kPa, $N=0.75\text{ kW}$;排泥泵3台,2用1备, $Q=25\text{ m}^3/\text{h}$, $H=150\text{ kPa}$, $N=2.2\text{ kW}$;pH测定仪2套。

④ 深度除氟系统

主要用于进一步去除废水中氟离子。石英砂过滤器3套,单套尺寸 $\varnothing 2.0\text{ m}\times H4.0\text{ m}$,成套设备,环氧煤沥青防腐,内部填充石英砂滤料。pH回调池1座,尺寸($L\times B\times H$)为 $6.0\text{ m}\times 2.0\text{ m}\times 3.5\text{ m}$ (3格),钢制设备,环氧煤沥青防腐。中间水池1座,尺寸($L\times B\times H$)为 $6.0\text{ m}\times 2.0\text{ m}\times 3.5\text{ m}$ (3格),钢制设备,环氧煤沥青防腐。树脂吸附柱6座,尺寸 $\varnothing 1.0\text{ m}\times H3.0\text{ m}$,成套设备,内部填充特种除氟树脂。

配套设备:曝气系统,旋混曝气器规格 $\varnothing 260\text{ mm}$,服务面积 28 m^2 ;曝气风机1台, $Q=3.5\text{ m}^3/\text{min}$, $H=39.2\text{ kPa}$, $N=3.7\text{ kW}$;超声波液位计3套;pH测定仪3套;树脂提升泵6台,3用3备, $Q=25\text{ m}^3/\text{h}$, $H=300\text{ kPa}$, $N=3.7\text{ kW}$;树脂脱附装置1套,主要包括脱附泵、脱附组合槽、水洗酸化泵、高浓脱附液提升泵、液碱加药泵等。

⑤ 尾水调整系统

主要用于调节尾水pH及去除氨氮。折点加氯池1座,尺寸($L\times B\times H$)为 $4.0\text{ m}\times 3.0\text{ m}\times 4.0\text{ m}$,有效水深3.5 m,停留时间0.672 h,钢制设备,环氧煤沥青防腐。排放水池1座,半地下钢筋混凝土结构,尺寸($L\times B\times H$)为 $10.0\text{ m}\times 3.5\text{ m}\times 4.0\text{ m}$,有效水深3.5 m,停留时间1.96 h。

配套设备:曝气系统,旋混曝气器规格 $\varnothing 260\text{ mm}$,服务面积 47 m^2 ;曝气风机1台, $Q=3.5\text{ m}^3/\text{min}$, $H=39.2\text{ kPa}$, $N=3.7\text{ kW}$;排放泵3台,2用1备, $Q=50\text{ m}^3/\text{h}$, $H=200\text{ kPa}$, $N=5.5\text{ kW}$;超声波液位计1台;电磁流量计1台。

⑥ 污泥池

主要用于暂存及浓缩污泥。3座,单座尺寸($L\times B\times H$)为 $4.2\text{ m}\times 3.8\text{ m}\times 5.6\text{ m}$,钢制设备,环氧煤沥青防腐。配套设备:污泥螺杆泵4台,3用1备, $Q=$

30 m³/h, $H=600$ kPa, $N=11$ kW; 超声波液位计 3 台。

⑦ 罐区

主要用于贮存废水处理所需液体药剂及放置混凝沉淀系统所需加药泵。1 座, 尺寸($L \times B \times H$) = 20.2 m \times 11.2 m \times 1.2 m, 钢筋混凝土结构, 环氧煤沥青防腐。包括 1 座 30 m³ 石灰料仓(含投配装置, 碳钢材质, 环氧煤沥青防腐)、1 座 30 m³ 液碱储罐(PE 材质)、1 座 10 m³ 硫酸储罐(PE 材质)、1 座 30 m³ 次氯酸钠储罐(PE 材质)、1 座 10 m³ CaCl₂ 储罐(PE 材质)。

配套设备: 螺杆泵(石灰浆) 7 台, 变频, 干备 1 台, $Q=500$ L/h, $H=300$ kPa, $N=0.75$ kW; 液碱卸料泵 1 台, $Q=12.5$ t/h, $H=80$ kPa, $N=1.1$ kW; 液碱机械隔膜计量泵 10 台, 8 用 2 备, $Q=130$ L/h, $H=0.6$ MPa, $N=0.25$ kW; 硫酸卸料泵 1 台, $Q=12.5$ t/h, $H=80$ kPa, $N=1.1$ kW; 硫酸机械隔膜计量泵 4 台, 3 用 1 备, $Q=130$ L/h, $H=0.6$ MPa, $N=0.25$ kW; 次氯酸钠卸料泵 1 台, $Q=12.5$ t/h, $H=80$ kPa, $N=1.1$ kW; 次氯酸钠机械隔膜计量泵 3 台, 2 用 1 备, $Q=400$ L/h, $H=0.5$ MPa, $N=0.37$ kW; CaCl₂ 卸料泵 1 台, $Q=12.5$ t/h, $H=80$ kPa, $N=1.1$ kW; CaCl₂ 机械隔膜计量泵 4 台, 3 用 1 备, $Q=130$ L/h, $H=0.6$ MPa, $N=0.25$ kW。

⑧ 辅助用房

主要用于放置压滤机、废水处理所需固体药剂、配电设备及在线监测设备。1 座, 尺寸($L \times B \times H$) 为 22.0 m \times 6.0 m \times 5.5 m, 框架结构。

配套设备: PAM 自动泡药装置(阴离子) 1 套, 泡制能力 3 000 L/h; PAM(阴离子) 螺杆泵 7 台, 干备 1 台, $Q=500$ L/h, $H=300$ kPa, $N=0.75$ kW; PAC 自动泡药装置 1 套, 泡制能力 3 000 L/h; PAC 机械隔膜计量泵 7 台, 干备 1 台, $Q=400$ L/h, $H=300$ kPa, $N=0.37$ kW; 螺杆式空压机 1 台, $Q=1.1$ m³/min, $P=0.8$ MPa, $N=7.5$ kW; 板框压滤机 2 台, 过滤面积 200 m²; PAM 自动泡药装置(阳离子) 1 套, 泡制能力 2 000 L/h; PAM(阳离子) 螺杆泵, 2 用 1 备, $Q=500$ L/h, $H=300$ kPa, $N=0.75$ kW; 在线监测设备(COD、氨氮、锰、氟离子)各 2 套。

4 运行效果分析

该应急处理工程建成投产后, 经过近 3 个月的调试运行, 各处理单元均正常运行, 系统出水水质基本稳定。实际进、出水水质如表 2 所示。由表 2 可见, 该组合工艺对该矿坑塌陷区及厂区积存废水

处理效果明显, 出水氟化物、氨氮指标均优于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中 IV 类标准, 出水锰优于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 表 4 的一级标准。

表 2 实际进、出水水质

Tab.2 Actual influent and effluent quality

项目	pH	锰/ (mg·L ⁻¹)	氟化物/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)
矿坑塌陷区废水	2.73	527.96	18.20	5.32
厂区积存废水	4.52	97.61	80.70	8.19
总出水	7.67	0.12	1.21	0.56
注: 对矿坑塌陷区废水锰、氟化物和 NH ₃ -N 的去除率分别为 99.98%、93.35% 和 89.47%; 对厂区积存废水锰、氟化物和 NH ₃ -N 的去除率分别为 99.88%、98.50% 和 93.16%。				

5 结论

针对硫铁矿矿坑塌陷区及厂区积存废水含有锰、氟、氨氮等污染物及存在铁的干扰的特点, 采用“预曝气+一级混凝沉淀+二级混凝沉淀+深度除氟+尾水调整”处理工艺并结合分组模块化设计应急处理工程, 出水水质稳定达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中 IV 类标准及《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 表 4 的一级标准, 成功阻断了该区域污染物外排, 保证了下游水环境安全。同时该组合工艺可用于高浓度铁、锰、氟共存的废水处理, 应用效果良好, 可为类似突发水环境污染应急处理提供参考。

参考文献:

- [1] 卢璟莉, 鞠泽青. 硫铁矿矿坑废水的处理现状与进展[J]. 矿业工程, 2005 (5): 51-53.
LU Jingli, JU Zeqing. Analysis of the wastewater treatment from sulfur-iron mine tunnel present and advance[J]. Mining Engineering, 2005 (5): 51-53 (in Chinese).
- [2] 陈弹霓, 倪鹏. 硫铁矿酸性废水产生及治理浅析[J]. 广东化工, 2019, 46(7): 183-184.
CHEN Danni, NI Peng. Analysis on the acid mine drainage of pyrite[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(7): 183-184 (in Chinese).
- [3] 朱乐辉, 黄建, 孟祥超. 矿山高浓度酸性含锰废水处理的研究与工程实施[J]. 工业水处理, 2013, 33(4): 82-84.

- ZHU Lehui, HUANG Jian, MENG Xiangchao. Experimental research and engineering practice of the treatment of high-concentration acidic mining wastewater containing manganese [J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(4):82-84 (in Chinese).
- [4] 杨程, 王广成, 王绍平, 等. 化学中和法处理含锰酸性矿山废水的工艺优化[J]. *广州化工*, 2021, 49(7): 118-121.
- YANG Cheng, WANG Guangcheng, WANG Shaoping, *et al.* Optimization of chemical neutralization process for treating manganese containing acid mine wastewater [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(7): 118-121 (in Chinese).
- [5] 周争, 赵丽, 葛小鹏, 等. 酸性矿井水中和沉淀法除铁优化[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(6):2347-2352.
- ZHOU Zheng, ZHAO Li, GE Xiaopeng, *et al.* Optimizing iron removal of acidic mine draining water in neutralization and precipitation process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(6): 2347-2352 (in Chinese).
- [6] 王炯辉, 张成学, 李达. 大型废弃石墨矿坑酸性含氟废水污染治理研究:以山东省莱西市南墅镇岳石矿坑为例[J]. *环境工程*, 2022, 40(8): 164-170.
- WANG Jionghui, ZHANG Chengxue, LI Da. Pollution control of acid fluorine-containing wastewater from large abandoned graphite mines: a case study on Yueshi Mine Pit in Nanshu Town, Laixi in Shandong Province [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(8): 164-170 (in Chinese).
- [7] 金月清, 曾旭. 两级沉淀法处理液晶面板生产中含氟废水的研究[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(21): 109-112.
- JIN Yueqing, ZENG Xu. Treatment of fluoride wastewater in liquid crystal panel production by two-stage precipitation method [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(21):109-112 (in Chinese).
- [8] 谭周权. 工业园含氟废水/综合废水分步治理工程设计[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(14): 71-76.
- TAN Zhouquan. Design of a stepwise project for the treatment of fluorine containing wastewater/comprehensive wastewater in an industrial park [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(14): 71-76 (in Chinese).
-
- 作者简介:辛路(1990-),男,山东潍坊人,硕士,工程师,主要从事工业废水及市政污水处理技术研究、工程设计与应用工作。
- E-mail:lxin@njuae.cn
- 收稿日期:2022-12-15
- 修回日期:2023-01-06

(编辑:衣春敏)

依法划定河湖管理范围**严格水域岸线水生态空间管控**