

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.12.024

# 液体CO<sub>2</sub>软化/电化学氧化/UF处理铅锌选矿废水

张博<sup>1</sup>, 黄辉<sup>2</sup>, 钱佳<sup>3</sup>, 王来春<sup>3</sup>, 张金锋<sup>1</sup>

(1. 江苏卓博环保科技有限公司, 江苏 宜兴 214205; 2. 南京大学 环境学院, 江苏 南京 210023; 3. 南京大学 宜兴环保研究院, 江苏 宜兴 214200)

**摘要:** 铅锌选矿废水具有高pH、高钙、高悬浮物、高COD,并含有大量残余选矿药剂与重金属离子的特点,采用常规碳酸钠软化技术处理时存在加药量大、运行费用高等不足。采用液体CO<sub>2</sub>软化/电化学氧化/超滤(UF)组合工艺,可以实现对钙离子、COD与悬浮物的高效去除。实际废水处理工程(7 500 m<sup>3</sup>/d)运行结果表明,处理出水水质优于《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010),可直接回用至铅锌选矿生产工序,处理成本为2.53元/m<sup>3</sup>。

**关键词:** 铅锌选矿废水; 液体二氧化碳; 电化学; 超滤; 回用

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)12-0145-04

## Lead-zinc Beneficiation Wastewater Treatment by Liquid Carbon Dioxide Softening/Electrochemical Oxidation/Ultrafiltration Process

ZHANG Bo<sup>1</sup>, HUANG Hui<sup>2</sup>, QIAN Jia<sup>3</sup>, WANG Lai-chun<sup>3</sup>, ZHANG Jin-feng<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Zhuobo Environmental Protection Technology Co. Ltd., Yixing 214205, China;  
2. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 3. Yixing  
Environmental Research Institute of Nanjing University, Yixing 214200, China)

**Abstract:** Lead-zinc beneficiation wastewater has the characteristics of high pH, high calcium, high suspended solids, high COD, and contains a large number of residual beneficiation reagents and heavy metal ions. The conventional sodium carbonate softening technology has the deficiency of large dosage and high operating cost. The combined process of liquid carbon dioxide softening/electrochemical oxidation/ultrafiltration is adopted to realize the efficient removal of calcium ions, COD and suspended solids. The actual operation results of a project with capacity of 7 500 m<sup>3</sup>/d show that the effluent is superior to the *Emission Standard of Pollutants for Lead and Zinc Industry* (GB 25466-2010), which can be directly reused in lead-zinc beneficiation production process, with operating cost of 2.53 yuan/m<sup>3</sup>.

**Key words:** lead-zinc beneficiation wastewater; liquid carbon dioxide; electrochemistry; ultrafiltration; reuse

铅锌选矿过程中要添加大量的石灰、碳酸钠、硫酸锌、硫酸铜、黄药、黑药等药剂,由此产生的铅锌选矿废水成分复杂,具有高pH、高钙、高悬浮物、高COD,并含有大量残余选矿药剂与重金属离子的特点,如果直接排放会造成土壤和水环境的严重污染,而仅简单处理回用,不仅会影响铅锌矿选矿的指标,

长期运行由于大量的硫酸钙垢还会严重堵塞工艺管道,影响铅锌矿选矿的生产。

铅锌选矿废水处理回用方法主要有自然沉降法、化学氧化法、混凝沉淀法、生物处理法、吸附法等<sup>[1-2]</sup>。目前最常用的铅锌矿选矿废水处理回用方法为稀硫酸调pH、混凝沉淀、二氧化氯催化氧化、活

性炭吸附、出水回用<sup>[3]</sup>,通过大量投加硫酸调节pH,氧化吸附降低COD,但未能从根本上解决硬度问题;还有“一种铅锌硫多金属选矿复杂废水快速处理系统”专利技术(专利号:201610650335.7),其工艺为:碳酸钠除硬沉淀、硫酸调pH、混凝沉淀、活性炭吸附、氢氧化钠调pH、二沉池、出水回用,需要大量投加硫酸,并利用碳酸钠去除硬度。由于碳酸钠较昂贵,运行费用高,实际运行中会尽量少投碳酸钠,致使处理效果不佳。

针对目前铅锌选矿废水处理的问题,采用铅锌选矿废水处理回用装置及其方法专利技术(专利号:201821945715.4、201811411588.4),以某铅锌选矿厂废水为研究对象,利用原废旧的锅炉房改建成一座铅锌选矿废水处理站,采用液体二氧化碳除钙软化、空化与电化学氧化有机物、膜过滤工艺,考察实际工程运行效果。

表1 铅锌选矿废水水质指标

Tab.1 Quality indexes of lead-zinc beneficiation wastewater

项目	pH	SS/ (mg·L <sup>-1</sup> )	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Ca/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Cu/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Pb/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Zn/ (mg·L <sup>-1</sup> )	硫化物/ (mg·L <sup>-1</sup> )
废水水质	11.0~12.0	50~150	100~500	110~570	0.5~1.0	0.1~1.0	0.3~1.0	10~50
排放标准	6.0~9.0	≤50	≤60		≤0.5	≤0.5	≤1.5	≤1.0
回用水质	7.0~8.0	≤5	≤60	≤40	≤0.15	≤0.15	≤0.15	≤0.15

## 2 废水处理回用技术

针对铅锌选矿废水具有高钙、高pH的特点,常规的处理方法是投加硫酸降低pH,投加碳酸钠与钙离子反应,生成碳酸钙沉淀,同时增加水的总溶解固体与pH,造成降pH时要投加的硫酸更多,而碳酸钠又较昂贵,导致运行费用居高不下。本项目采用的创新技术是:针对铅锌选矿废水具有高钙、高pH的特点,首先直接投加液体二氧化碳与废水中的氢氧化钙反应,生成碳酸钙与水,实现同时沉淀除钙离子、降低pH,并降低废水的总溶解固体;其次,针对铅锌选矿废水含有较多的有机选矿药剂、高COD的特点,利用空化与电化学氧化有机污染物,降解COD;最后,针对铅锌选矿废水中氧化、混凝、沉淀后剩下的细小碳酸钙颗粒、悬浮物与部分有机物絮体,利用膜过滤最终完成系统除钙、除重金属、降COD、降悬浮物的目的,最终处理出水可以回用到铅锌选矿生产工序,从而形成了铅锌选矿废水处理的液体二氧化碳软化/电化学氧化/浸没式超滤膜

## 1 工程概况

该铅锌矿选厂的铅锌矿处理能力为2 000 t/d,选矿生产工艺采用铅优先浮选/选铅尾矿再选锌/锌粗精矿再磨后精选,产生铅锌选矿废水7 500 m<sup>3</sup>/d。由于选矿处理时投加了大量石灰、硫酸铜、黄药、乙硫氮、2号油等选矿药剂,导致选矿废水水质复杂,具有高pH、高钙、高COD、高悬浮物的特点。由于高pH下除铜离子外,其他重金属超标不多,存在COD,即剩余选矿药剂影响选矿效果,更为严重的是在钙过量与高pH情况下,长期运行生产管道大量结垢,甚至堵塞,不得不停产更换管道,会对生产造成较大的影响。

铅锌选矿废水处理后全部回用于选矿生产,主要出水排放指标要达到《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)的限值。

铅锌选矿废水的主要水质指标、排放标准和回用水质要求如表1所示。

过滤组合工艺。

## 3 工艺流程与设计参数

### 3.1 工艺流程

铅锌选矿废水处理回用流程见图1。

铅锌选矿废水首先进入管道混合器,通过测量废水中的钙离子浓度控制储罐中的液体二氧化碳经减压、泵送、空化器释放头进行定量投加,与废水中的钙离子反应形成碳酸钙,并利用水力空化形成·H、·OH等游离基,氧化有机污染物。经过两级反应池与高效沉淀池进行絮凝反应与沉淀,回流部分污泥到反应池,以节省药剂投加量,剩余污泥排至尾矿浓密池。沉淀池出水再经过电解氧化、粉末活性炭消解,有效降低COD,最后经过浸没式超滤进行抽吸过滤,进一步去除硬度、重金属离子、有机污染物,超滤装置全自动运行,每隔30~60 min进行一次反洗,每3~6个月利用次氯酸钠与氢氧化钠进行一次化学清洗,以维持超滤膜的长期稳定运行。超滤产水完全回用于铅锌选矿生产工序。

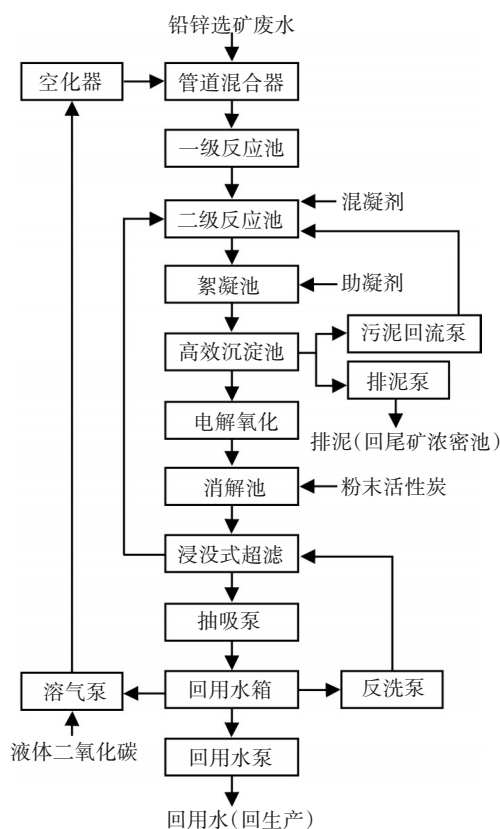


图1 铅锌选矿废水处理回用流程

Fig.1 Flow chart of treatment and reuse of lead-zinc beneficiation wastewater

### 3.2 废水处理单元设计

铅锌选矿废水处理站利用原有锅炉房改造,车间尺寸为30 m×21 m×12 m,电控与加药间尺寸为30 m×7 m×6 m。原有1座1 000 m<sup>3</sup>的废水调节池与废水提升泵,1座1 000 m<sup>3</sup>的回用水池与回用水泵。

新的废水处理单元设计如下:

① 设2座反应池(二级反应池),二氧化碳在反应池1充分反应,形成碳酸钙结晶;混凝剂投加在反应池2,与回流污泥充分混合反应。单座反应池有效容积为6.75 m<sup>3</sup>,HRT为60.3 s。每座反应池设搅拌机,桨板外缘线速度2.5 m/s。

② 设2座絮凝池,单座有效容积31.9 m<sup>3</sup>,HRT为12.2 min。絮凝池内设置反应筒、提升搅拌机,提升叶轮外缘线速度1.5 m/s,回流比为10%。

③ 设2座高效沉淀池,单座有效容积为152 m<sup>3</sup>,HRT为0.5 h,外形尺寸为Ø5.3 m×7.8 m,表面负荷为10 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)。沉淀池内设置中心筒、刮泥机、污泥斗、斜管等,并配置污泥回流泵与排泥泵。

助凝剂投加在絮凝池的反应筒下部。

④ 设3台电解装置,单台功率60 kW,采用镀钎、钎与钎的钛板阳极、不锈钢阴极构成小间距、低电压、高电流的电解装置,直接与间接氧化COD、重金属等污染物。

⑤ 设2台消解池,单台有效容积为34.5 m<sup>3</sup>,外形尺寸为6 m×2.5 m×2.5 m,HRT为10 min。

⑥ 设3套浸没式超滤装置,单套净产水量115 m<sup>3</sup>/h,每套超滤装置选用128片35 m<sup>2</sup>膜组件,分为4个膜架,运行水通量为29 L/(m<sup>2</sup>·h)。设6台超滤产水泵,3用3备,每2台对应一个膜池,每台泵流量130 m<sup>3</sup>/h、扬程100 kPa。设6台罗茨风机(3用3备),用于超滤膜的气擦洗,每台风机的风量为7.5 m<sup>3</sup>/min,风压为34.3 kPa。配套2台反洗泵(1用1备),每台泵流量为260 m<sup>3</sup>/h、扬程为150 kPa。

⑦ 设1套液体二氧化碳贮存投加装置,包括1台50 m<sup>3</sup>液体二氧化碳贮罐、1套空温式气化装置、1套减压装置、5台溶气泵、5台空化器等。

⑧ 设1套混凝剂投加装置,采用2箱2泵式,设2台溶解计量箱(配搅拌机)、2台计量泵(1用1备)。混凝剂采用聚合硫酸铁。

⑨ 设1套助凝剂投加装置,助凝剂为PAM,采用一体化干粉溶解计量设备投加,溶液浓度为0.1%~0.5%。干粉配制装置由溶药箱、熟化箱、溶液箱、搅拌机、进水单元、料斗、螺旋进料器等组成。PAM计量泵采用机械隔膜泵,1用1备。

⑩ 设1套粉末活性炭投加装置,包括1台10 m<sup>3</sup>粉仓,碳钢防腐,配除尘器、振动料斗、星形给料机;1台一体化粉末活性炭溶解计量装置,溶液制备量为1 000 L/h;2台粉末活性炭计量泵(1用1备),流量1 m<sup>3</sup>/h,扬程300 kPa。

## 4 运行效果与成本分析

### 4.1 运行效果

该工程于2019年2月20日开始设备安装,4月30日开始试运行。通过20个月的连续运行,铅锌选矿废水处理效果良好,出水水质稳定。2019年10月9日和2020年7月24日对废水处理站进、出水水质进行了监测,结果如表2所示。

由表2可见,出水水质完全满足铅锌选矿生产回用水的水质指标要求,更远优于《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)。

表2 铅锌选矿废水处理效果

Tab.2 Treatment effect of lead-zinc beneficiation wastewater

项 目		pH	SS/ (mg·L <sup>-1</sup> )	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Ca/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Cu/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Pb/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Zn/ (mg·L <sup>-1</sup> )	硫化物/ (mg·L <sup>-1</sup> )
2019年10月9日	进水	11.8	120.2	478.4	180.4	0.59	0.26	0.58	35.50
	出水	7.3	2.0	45.5	38.8	0.11	0.09	0.10	0.10
2020年7月24日	进水	11.3	110.5	370.3	235.9	0.64	0.22	0.49	40.10
	出水	7.2	1.5	44.1	39.5	0.12	0.08	0.09	0.11

## 4.2 运行成本

该工程总投资费用为1 889万元,其中废水处理站厂房改建、站外管道与高压电源接入费用共计180万元,设备费用1 259万元,安装及其他费用共计450万元。运行总功率为342 kW(其中抽吸泵每天工作22 h),电价按0.5元/(kW·h)计,功率因数0.9,电费为0.55元/m<sup>3</sup>;35 m<sup>2</sup>/片的超滤膜组件共计384片,膜片使用周期为3年,年运行时间为330 d,膜元件价格按5 250元/片计,膜更换成本为0.27元/m<sup>3</sup>;液体二氧化碳投加量440 mg/L,价格按1 120元/t计,费用为0.49元/m<sup>3</sup>;19%的混凝剂投加量112 mg/L,价格按1 500元/t计,87%的助凝剂投加量0.5 mg/L,价格按5 500元/t计,混凝剂与助凝剂费用为0.17元/m<sup>3</sup>;粉末活性炭投加量100 mg/L,价格按8 300元/t计,费用为0.83元/m<sup>3</sup>;供暖费用为0.02元/m<sup>3</sup>;操作与技术人员5人,人均费用按10万元/a计,人工费用为0.20元/m<sup>3</sup>。铅锌选矿废水处理运行费用合计为2.53元/m<sup>3</sup>。本工程通常直接回用时,一般不投加粉末活性炭,COD值略有波动也不影响选矿效果。不投加粉末活性炭时的运行费用可降至1.70元/m<sup>3</sup>。

## 5 结论

采用液体二氧化碳软化/电化学氧化/浸没式超滤膜过滤组合工艺处理铅锌选矿废水,工程运行监测数据表明,出水水质远优于《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)。同时完全满足铅锌选矿生产回用水的水质指标要求,回用于铅锌选矿生产工序,取得了较好的环境效益与经济效益。

液体二氧化碳软化/电化学氧化/浸没式超滤膜

过滤组合工艺利用液体二氧化碳进行软化同时降低pH,较碳酸钠软化更经济,利用电解氧化和膜过滤有效降低COD、重金属与悬浮物,解决了铅锌选矿废水高pH、高钙、高COD的管道结垢与污染问题。该系统运行稳定,回用水质好,有望得到更广泛的工程推广应用。

## 参考文献:

- [1] 吴献江. 铅锌选矿废水处理及回用研究[J]. 世界有色金属, 2017(17):23-24.  
WU Xianjiang. Study on treatment and reuse of lead-zinc ore dressing wastewater[J]. World Nonferrous Metals, 2017(17):23-24(in Chinese).
- [2] 谷艳玲, 邓云武, 冯寅. 铅锌选矿废水处理工艺研究概述[J]. 有色金属设计, 2015, 42(1):11-14.  
GU Yanling, DENG Yunwu, FENG Yin. Introduction on wastewater treatment technology in lead-zinc ore processing[J]. Nonferrous Metals Design, 2015, 42(1):11-14(in Chinese).
- [3] 陈伟, 彭新平, 陈代雄. 某铅锌矿选矿废水处理复用与零排放试验研究[J]. 环境工程, 2011, 9(3):37-39.  
CHEN Wei, PENG Xinping, CHEN Daixiong. Treatment and reuse of a lead-zinc ore dressing wastewater [J]. Environmental Engineering, 2011, 9(3):37-39(in Chinese).

**作者简介:**张博(1985—),男,江苏南京人,硕士,高级工程师,主要从事工业废水处理回用及零排放技术研究。

**E-mail:**13776683773@163.com

**收稿日期:**2021-03-10

**修回日期:**2021-04-15

(编辑:衣春敏)