

铅锌冶炼重金属废水生物制剂深度处理 及协同脱铊工业实践

焦晓斌¹, 于建忠², 匡乐意³, 李文臣¹, 席利丽¹, 王德海²

(1. 白银有色集团股份有限公司, 甘肃 白银 730900;

2. 白银有色红鹭资源综合利用科技有限公司, 甘肃 白银 730900;

3. 赛恩斯环保股份有限公司, 湖南 长沙 410000)

[摘要] 某铅锌冶炼厂采用的冶炼原料杂质含量逐渐增加,原有的“石灰-铁盐”工艺处理重金属废水已不能满足回用要求,尤其铊含量超标严重。因此,公司对现有废水处理工艺进行了升级改造,引入重金属废水生物制剂深度处理及协同脱铊工艺。该工艺处理铅锌冶炼废水的较佳工艺条件为一段系统稳定剂 0.7 mL/L、生物制剂 0.7 mL/L,二段处理系统稳定剂 0.3 mL/L、生物制剂 0.3 mL/L,在此条件下,处理后的出水重金属及铊含量均稳定达标。该工艺已稳定运行两年,年节省废水处理费用 520 万元,实现了重金属废水的循环利用及减量化排放,降低了环境风险,为生态环境治理提供了技术保障,具有较大的应用价值。

[关键词] 重金属废水; 石灰-铁盐工艺; 生物制剂; 稳定剂; 铊; 深度处理; 资源利用; 减量排放

[中图分类号] TF813; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2022)01-0079-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.015

火法铅锌冶炼过程产生重金属废水,废水中含有重金属及铊,需要经过处理达标后才能循环使用^[1]。目前火法炼铅锌企业对含铊重金属废水的处理方法最常见的有化学沉淀法、电化学法、吸附法等。化学沉淀法需要加入大量药剂,还产生 H₂S 等有害气体,易造成二次污染;电化学法操作简单,但投资运行成本高;吸附法适合铊含量较低的废水处理,而且吸附剂再生工序繁琐。其他除铊方法还有超滤法、反渗透和电渗析等,皆因材料费用和维护费用高昂,很难在实际工业生产中推广应用。生物制剂深度处理技术可以同时实现对镉、砷、铅、锌、汞、铜等重金属离子的高效去除,并可协同脱除铊,而且处理成本较低,产生的渣量少,渣中金属含量高,利于资源化利用^[2]。

甘肃某铅锌冶炼厂建厂之初,采用“石灰-铁盐”工艺处理电铅、精锌、精镉等产品生产过程中产生的重金属废水,随着冶炼原料中的杂质含量逐渐增加,重金属废水中铅、锌、铜等元素的含量也显著增加,同时,还含有部分铊。“石灰-铁盐”工艺处理重金属废水不能满足回用要求,公司对现有废水处理工艺进行升级改造,引入重金属废水生物制剂深度处理及协同脱铊工艺^[3]。本文对生物制剂深度处理技术进行介绍,并对该技术在处理火法铅锌冶炼过程产生的重金属废水中的应用情况进行详细阐述,以为同类企业提供参考。

1 工艺原理及技术对比

1.1 工艺原理

该工艺在重金属废水处理过程中采用的生物制剂是以硫杆菌为主的复合特异功能菌群在非平衡生长(缺乏氮、氧、磷、硫)条件下大规模培养形成的代谢产物与某种无机化合物复配,形成的一种带有大量的羟基、巯基、羧基、氨基等功能基团组的聚合物,在使用过程中无需进行分离纯化,也不需外加营养

[收稿日期] 2021-08-12

[作者简介] 焦晓斌(1987—)男,甘肃秦安人,本科,冶炼高级工程师,主要从事有色冶金技术管理工作。

[引用格式] 焦晓斌,于建忠,匡乐意,等. 铅锌冶炼重金属废水生物制剂深度处理及协同脱铊工业实践[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 79-82, 101.

源。该生物制剂在 pH 值为 3~4 时开始水解,生物配位体呈胶体粒子状态存在,富含的多功能基团可与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子成键形成生物配合体,从而使重金属离子高效脱除^[4]。

协同脱铊工艺是在生物制剂深度处理的基础上添加稳定剂,使重金属离子脱除效果更好,净化后的水中各种重金属离子含量远低于相关标准要求^[5]。同时具有净化效率高、投资运行成本低、操作简便、

无二次污染等优势。

1.2 技术对比

生物制剂法相比于其他重金属废水处理方法,可以解决废水中多种重金属同时深度净化、外排水二次污染、净化水硬度高等问题,具有深度净化、协同除钙、稳定达标、出水回用、经济可靠等优势,与传统的化学沉淀法、电絮凝方法、混凝沉淀与吸附法在重金属废水处理方面的应用对比见表 1^[6-7]。

表 1 生物制剂深度处理及协同脱铊技术与化学沉淀、混凝沉淀等方法的对比

对比项	化学沉淀法	电絮凝方法	生物制剂深度处理及协同脱铊技术	混凝沉淀与吸附法
处理效果	无法将多种重金属同时深度净化,出水重金属含量难以稳定达标	镉、砷、铅、锌等金属离子净化效果较好,汞等离子不能脱除	镉、砷、铅、锌、汞、铜、铊等金属离子净化效果较好,出水重金属含量浓度远低于相关标准	生产实践难以达到实验室处理效果
处理成本	成本较低,2~3 元/ m^3	成本较高,约 5~6 元/ m^3	成本较低,约 3~4 元/ m^3	成本高昂,与污染物浓度关系较大
自动控制	自动化程度差	自动化程度高	自动化程度高	不能自动化控制
故障率	易结垢,需经常清理	极板易结垢,电絮凝系统需要停机检修	故障少、可连续运行	吸附容量有限,无法连续处理,操作难度大
占地面积与额外投资	占地面积大	土建与占地面积较大,需额外增加变压器等大额投资	占地面积较少,比电絮凝节省约 1/3,不需额外增加变压器等大额投资	占地面积小,投资大
渣量	渣量大,成分复杂,品位低	渣量大,渣含铁高	渣量小,渣中金属含量高,利于资源化	吸附饱和的炭难以继续使用,絮凝渣污染物含量高,容易发臭
适应性	适应性很差	需对系统设备进行调整	适应性强,只需调整药剂的投加量即可	适合处理低浓度重金属废水和有机废水,杂质浓度较高时易吸附饱和

2 工艺描述

冶炼厂废水处理量为 6 000~8 000 m^3/d ,其主要水质参数见表 2。由于原料杂质含量增加,原有石灰-铁盐工艺处理后的外排废水中 Cd、Zn 以及 As

浓度超出《铅、锌工业污染物排放标准》(GB25466—2010)规定的限值^[8]。此外,单独检测发现废酸中铊的浓度为 2 245 $\mu\text{g}/\text{L}$,经“石灰-铁盐”工艺处理后,出水水质难以保证达标($\leq 5 \mu\text{g}/\text{L}$)排放。

表 2 石灰-铁盐工艺处理的废水各金属含量及最终指标

分析样	pH 值	TDS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Cd/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Hg/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Pb/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Zn/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	As/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Tl/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
重金属废水原液	4~6	50 000~53 000	1 200~1 500	11~20	10~50	3 000~6 000	220~280	2 000~3 000
石灰-铁盐工艺处理后液	6~9	8 100	0.05~0.1	0.1~0.3	≤ 0.03	1~2	0.01~0.5	1 000~2 000

在原“石灰-铁盐”装置基础上进行改造,引入生物制剂工艺,深度处理含铊的重金属废水,具体工艺流程见图 1。

采用“石灰-铁盐”工艺时,废水处理为两段。一段处理包括四级反应池和一段浓密机。在一级反

应池调节 pH,经提升泵进入二级反应池,投加铁盐;在三级反应池中投加石灰乳调节 pH 值;在四级反应池中投加絮凝剂进行絮凝反应;再经一段浓密机实现固液分离,上清液进入二段反应池。二段处理工艺与一段相同。

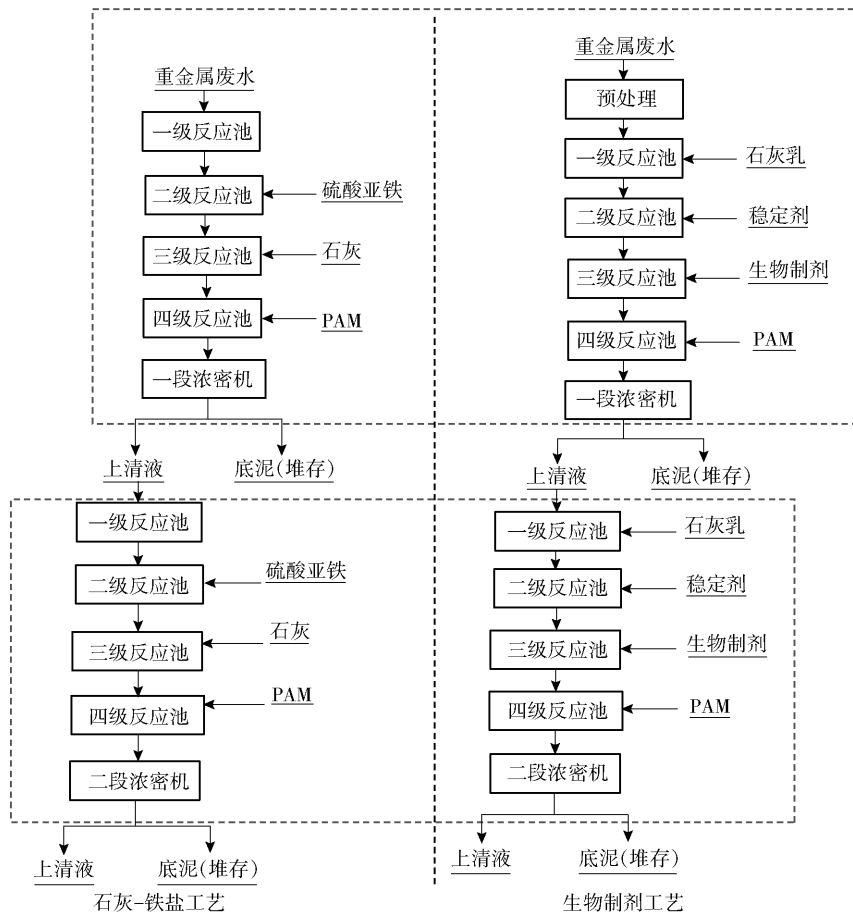


图 1 石灰-铁盐工艺流程和生物制剂深度处理协同脱铊工艺流程

生物制剂深度处理协同脱铊工艺仍为两段处理,并在两段处理前增加预处理。废水先进入预处理的初沉池进行初沉,去除大颗粒杂质;经提升泵进入一级反应池,投加石灰乳调节 pH 值;在二级反应池中投加稳定剂,主要目的是使高浓度重金属废水中铊离子与稳定剂结合形成稳定的化合物沉淀;在

三级反应池中投加生物制剂沉淀重金属;在四级反应池中投加絮凝剂进行絮凝反应,沉降水中微小颗粒产物;再经一段浓密机实现固液分离,上清液进入二段反应池。二段处理工艺与一段相同。

生物制剂深度处理协同脱铊处理过程水质检测结果如表 3 所示。

表 3 生物制剂深度处理协同脱铊处理过程水质检测结果及标准限值

检测水样及标准限值	pH	$H^{+}/mol \cdot L^{-1}$	$TDS/mg \cdot L^{-1}$	$Cd/mg \cdot L^{-1}$	$Hg/mg \cdot L^{-1}$	$Pb/mg \cdot L^{-1}$	$Zn/mg \cdot L^{-1}$	$As/mg \cdot L^{-1}$	$Tl/\mu g \cdot L^{-1}$
废水	—	0.39	51 200	1 310	11.50	10.44	3 285	277.9	6 200
一段出水	9.8	—	7 060	0.46	0.03	0.33	10.2	0.91	20
二段出水	11.3	—	6 450	0.02	0.02	0.21	0.6	0.15	0.3
标准限值	6~9	—	—	0.05	0.03	0.5	1.5	0.3	0.5

注:TDS 表示溶解性固体总量

3 工艺运行结果

生物制剂深度处理及协同脱铊工艺处理铅锌冶炼重金属废水的较佳工艺条件为:一段系统稳定剂

0.7 mL/L、生物制剂 0.7 mL/L;二段处理系统稳定剂 0.3 mL/L、生物制剂 0.3 mL/L。该工艺已稳定运行两年,年节省废水处理费用达 520 万元。

值得注意的是,在实际生产中,重金属废水 pH

值的变化对重金属的去除和药剂投加量有很大影响,一段出水 pH 值应控制在 9.0 以上,若 pH 值小于 9.0,需要及时投加石灰乳调整 pH 值在 9.0 以上,二段生物制剂和稳定剂的投加量按照较佳工艺参数执行。

该生物制剂对绝大多数重金属污染物离子具有非常强的脱除能力,在一段处理过程中,生物制剂对绝大多数重金属离子有明显的脱除效果,但是不能稳定达到外排水水质要求。因此,在一段处理的基础上,增加了二段处理,并适当控制操作条件和控制生物制剂和稳定剂的加入量,以实现重金属离子稳定达标及协同脱铊的目的,使出水所有重金属离子均能稳定达到排放限值标准,满足出水回用要求。

在运行过程中应监控工艺运行参数和出水指标,一方面确保改造设备的正常运行,另一方面可通过分析历史数据寻找规律,确定较佳工艺参数。

4 结论

甘肃某铅锌冶炼厂针对原有的“石灰-铁盐”工艺处理重金属废水不能满足回用要求的问题,对现有废水处理工艺进行了升级改造,引入重金属废水生物制剂深度处理及协同脱铊工艺。

1)生物制剂深度处理及协同脱铊工艺可将铅锌冶炼重金属废水直接进行深度处理,并实现协同脱铊,出水重金属及铊含量均稳定达标,可满足《铅、锌工业污染物排放标准》(GB25466—2010)要求。较佳工艺条件为:一段系统稳定剂 0.7 mL/L、

生物制剂 0.7 mL/L;二段处理系统稳定剂 0.3 mL/L、生物制剂 0.3 mL/L。

2)实际生产中,重金属废水 pH 值的变化对重金属去除和药剂的投加量有很大影响,一段出水 pH 值应控制在 9.0 以上,若 pH 值小于 9.0,需要及时投加石灰乳调整 pH 值在 9.0 以上。

该工艺已稳定运行两年,年节省废水处理费用 520 万元,实现了重金属废水的循环利用及减量化排放,降低了环境风险,为生态环境治理提供了技术保障,具有较大的应用价值。

[参考文献]

- [1] 刘志宏,李鸿飞,李启厚,等.铊在有色冶炼过程中的行为、危害及防治[J].四川有色金属,2007(4):2-7,22.
- [2] 陈永亨,谢文彪,吴颖娟,等.铊的环境生态迁移与扩散[J].广州大学学报(自然科学版),2002(3):62-66.
- [3] 陈桂兰.生物制剂在铊水冶废水中深度除铊的应用[J].中国资源综合利用,2017,35(5):115-117,119.
- [4] 柴立元,王云燕,王庆伟,等.铅锌冶炼重金属废水生物制剂处理与回用技术[C]//国家科技重大专项“水体污染控制与治理”河流主题“流域行业点源水污染控制技术”研讨会.2009.
- [5] 邵立南,杨晓松.我国含铊废水处理的研究现状和发展趋势[J].中国矿业,2018,27(S1):87-89.
- [6] 仇少静,胡凤杰,李晶.铅锌冶炼废水铊污染治理技术探讨[J].硫酸工业,2020,307(4):17-20,26.
- [7] 赵兴伟.ISP 铅锌冶炼中工业废水零排放的改造实践[J].有色冶金节能,2017,33(2):47-50.
- [8] 巫瑞中.石灰-铁盐法处理含重金属及砷工业废水[J].江西理工大学学报,2006(3):58-61.

Removal of heavy metals and Tl in the wastewater from Pb-Zn smelting by biologicals

JIAO Xiao-bin¹, YU Jian-zhong², KUANG Le-yi³, LI Wen-chen¹, XI Li-li¹, WANG De-hai²

(1. Baiyin Non-Ferrous Metals Co. Ltd., Baiyin 730900, China;

2. Baiyin Honglu Resources Comprehensive Utilization Technology Co. Ltd., Baiyin 730900, China;

3. Science Environmental Protection Co. Ltd., Changsha 410000, China)

Abstract: The impurity content of smelting raw material in a Pb-Zn smelter gradually increased, the former “lime - iron salt” process to treat heavy metal wastewater no longer meets the reuse requirements, especially with the thallium content going far beyond the limit. Therefore, the existing wastewater treatment process was upgraded and re-constructed, the process of heavy metal wastewater biologicals for advanced treatment and coordinated thallium removal were introduced into the plant. When using this process to treat Pb-Zn wastewater, the better process conditions are stabilizer 0.7 mL/L and biologicals 0.7 mL/L for the primary treatment system, and stabilizer 0.3 mL/L and biologicals 0.3 mL/L for the secondary treatment system; after treatment under these conditions, the content of

(下转第 101 页)

Effect of Al_2O_3 on properties and crystallization kinetics of calcium-silicon-magnesium glass-ceramics

DAI Wen-bin, MA Ming-sheng

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: The metallurgical slag is modified and reduced to recover iron metal, and then directly prepared into high-value building materials like glass-ceramics, which is one of the effective ways to realize high efficiency and low carbon recycling of metallurgical slag. The slag after metal extraction is mainly the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ system (CSM), and it is usually necessary to supplement an appropriate amount of Al_2O_3 to improve the related properties of glass-ceramics. In this paper, by controlling the Al_2O_3 content of the CSM ternary glass system, the effects of corresponding parent glass on the flexural strength and crystallization kinetics of glass-ceramics were studied. The results show that the flexural strength of glass-ceramics is mainly affected by the sintering shrinkage. When Al_2O_3 is 15%, the flexural strength of glass-ceramics with anorthite as the main crystal phase reaches the maximum. With the increase of Al_2O_3 content, the T_s and T_l decrease, the T_c and E_c gradually increase, while the $k(T_c)$ and n value do not change significantly. It shows that the sintering resistance of glass is decreasing, but the crystallization resistance is increasing. The original dominant crystal structure is affected while $\text{Al}_2\text{O}_3 > 12\%$, with the anorthite crystal phase appearing consequently. When the weight content of Al_2O_3 is 15%, both the flexural strength and the shrinkage rate reached the maximum, and dense microstructure as well as higher values of T_c , E_c and $k(T_c)$ were obtained. The research results show that with the increase of Al_2O_3 content, the glass sintering resistance decreases and the crystallization resistance increases.

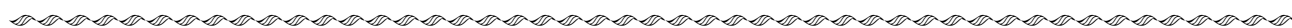
Key words: Al_2O_3 ; metallurgical slag; glass-ceramics; flexural strength; sintering shrinkage; crystallization kinetics; sintering resistance; crystallization resistance



(上接第 82 页)

heavy metals and thallium in the effluent is all stable and in compliance with the discharge standards. This process has been stably operated for two years, saving wastewater treatment cost by 5.2 million CNY each year, the goal of resource utilization and reduced discharge has been reached; it has also reduced the environmental risks and provided technical support for bio-environmental governance, and has larger application value.

Key words: heavy metal wastewater; lime-iron salt process; biologicals; stabilizer; thallium; advanced treatment; resource utilization; reduced discharge



(上接第 95 页)

1:10 g/mL, sodium chlorate being used as oxidizing agent at a dosage of 30% and the initial acid concentration being 3 mol/L, and reaction time lasting 4 h. Under such conditions, the relatively high leaching rate of Co, Cu and Fe can be obtained, which are respectively as 95.47%, 96.62% and 96.01%. A unreacted core model is used to characterize the excellent imitative effect of the two-stage Cu-Co alloy leaching process, internal diffusion is the restriction factor of the reaction, the apparent activation energy during the leaching process is within the distribution range of 5 ~ 20 kJ/mol. In the secondary leaching, the activation energy of Co and Cu is increased by 1.721 kJ/mol and 8.888 kJ/mol respectively while that of Fe is decreased by 10.186 kJ/mol.

Key words: copper-cobalt alloy; direct acid leaching; oxidizing acid leaching; Co leaching rate; Cu leaching rate; Fe leaching rate; internal diffusion; activation energy