

臭氧氧化—生化法处理凡口铅锌矿废水及其循环利用

刘威¹, 王俊¹, 段连鑫², 蒋少军^{2*}

1. 深圳市中金岭南有色股份有限公司凡口铅锌矿, 广东 韶关 512300;
2. 华南师范大学 环境学院, 广东 广州 510006

中图分类号: TD926.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0028-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.003

摘要 基于凡口铅锌矿选矿废水特性的解析及技改需要,以“初期氧化+预处理+生化处理法”工艺处理选矿废水。通过研究不同 O₃ 浓度、催化氧化时间和不同水力停留时间(HRT)对废水处理效果的影响,考察处理后废水回用对选矿指标的影响,评估该工艺的可行性。结果表明,初期氧化阶段,利用 O₃ 直接或间接氧化废水中残留药剂;协同预处理去除废水中 Ca²⁺ 和重金属;后续的生化处理进一步提升出水质量。在 O₃ 浓度为 60 mg/L,催化氧化时间为 20 min,水力停留时间为 16.71 h,能够将废水 COD 浓度降至为 34.32 mg/L,去除率为 91.9%;HRT 和 O₃ 浓度的增加对废水处理效果显著;将处理后废水回用于选矿工艺,与清水的选矿指标接近。该工艺在运行稳定下不仅能够实现选矿废水高效处理和回用,处理成本较低为 2.65 元/m³,该工艺可为国内类似铅锌选厂废水的处理及回用提供借鉴。

关键词 选矿废水;臭氧氧化;生化法;水力停留时间;回用;凡口铅锌矿

1 引言

传统选矿过程包括磨矿分级、浮选选矿、精矿浓密及过滤等作业过程,每吨矿石一般需用水 4~6 m³,除去循环使用及精矿带走 10%~15% 的水量外,大部分水排放到尾矿库^[1-5]。选矿过程中加入的黄药类、黑药类等有机浮选药剂,硫酸锌、硫酸铜等重金属盐抑制活化剂,以及 2#油等高分子矿浆调节剂,导致选矿废水中常含有重金属元素及难分解有机物,直接排放将对环境造成危害^[4]。选矿废水回用这一“资源化”策略将有效降低环境风险,并解决选矿厂的用水困难^[6-8]。

选矿废水的回用是将废水处理,继续用于选矿作业中。废水中含有黄药、腐殖酸钠、2#油等药剂,传统工艺处理后的回用水中仍有杂环类有机物残留,直接回用这类水,会导致选矿冒槽现象,影响选矿指标^[8]。此外,废水处理过程中的药剂残留也会影响选矿指标,导致选矿回收率下降^[4]。因此,选矿废水的处理工艺需要在不改变固有选矿药剂制度和不影响选矿

指标前提下,实现废水回用。

目前国内外选矿厂对于选矿废水处理仍是以自然沉降净化法、混凝沉淀法和中和法为主。自然沉降和混凝沉淀法,可除去废水中的铜锌离子及悬浮物,但由于混凝处理对废水中残余的有机浮选药剂处理效果较差,处理后的水仍不能满足浮选要求。铅锌选矿废水处理及循环回用一直是亟待解决的问题^[9-12]。常规铅锌选矿废水处理工艺有酸碱中和—混凝沉淀—吸附工艺^[13]、混凝沉淀—氧化工艺^[14]、生物活性炭工艺^[7]、生物处理—人工湿地工艺^[15-16]等。针对废水中的有机物,采用光催化和高级氧化法等处理技术可实现较好的处理效果,但由于成本高,推广难度较大。臭氧氧化法是典型的高级氧化技术,臭氧催化氧化反应分为直接氧化和间接氧化两类。pH 值是臭氧催化氧化过程的主要调控因素,pH < 4 时,臭氧分子直接与水中有机物发生反应,转化为小分子有机物或无机组分,氧化过程选择性较高且反应较为温和;间接反应则在碱性环境(pH > 10)中发生,O₃ 分子在水环境中通过产生大量的自由基(·OH 和 ·O₂⁻)参与废水有机物的降解;其

收稿日期:2021-04-05

基金项目:广东省科技计划项目(2018SG00118);广东省科技计划(2015B020237003)

作者简介:刘威,男,广东韶关人,工程师,研究方向为矿山修复与资源可持续发展。E-mail: fklw2012@163.com。

通信作者:蒋少军,男,江西吉安人,博士生,研究方向为矿山可持续发展与资源化利用。E-mail: shaojunj93@163.com。

他环境下,直接反应和间接反应同时发生^[17]。微生物降解法具有高效降解有机污染物、无二次污染和费用低等优点,被广泛用于市政给水处理等众多领域^[16],但是在硫化铅锌选矿废水的处理中很少应用。微生物法通常借助活性污泥,通过好氧阶段,微生物利用废水中的碳组分,达到自身营养的供给同时处理有机污染^[16]。铅锌选矿废水回用的困难是废水中存在起泡性较好的杂环类有机物,而这部分有机物较难分离及消除,采用单一高级氧化处理及生化法处理不可能完全去除选矿废水中的有机物,出水起泡性仍较强,从而影响选矿指标。

凡口铅锌矿选矿过程中,使用含硫捕收剂和活化剂,2#油,黄药类、黑药类等多种有机浮选药剂提升选矿指标,然而,这些药剂除65%~80%随铅锌精矿被带走,其余的残留药剂在尾矿和废水中。多种浮选药剂的使用也导致废水成分复杂,使得选矿废水的全回收利用相对困难,且成本较高。为了解决铅锌选矿废水全回用率低的问题,去除废水中的杂环类物质,提升废水回用的选矿指标,本研究设想将臭氧氧化和微生物法结合用于选矿废水处理,以期能使处理后废水能够完全回用,并且不改变现有选矿药剂制度和选矿指标,为选矿厂清洁化生产提供依据。

2 试验部分

2.1 工艺设计

为践行绿色矿山的发展理念,在选矿废水处理的过程中,应尽量减少重金属离子、有机物、絮凝剂等化学药剂加入。提出“初期氧化+预处理+生化处理法”三级联合处理方案。第一级,通过初期臭氧氧化,利用直接氧化反应和间接氧化过程中产生的大量强氧化性羟基自由基($\cdot\text{OH}$)来氧化去除废水中还原性物质,提高水中有机物的可生化性;第二级,通过水质预处理过程去除水中的大量 Ca^{2+} 及其他杂质金属,同步调节pH;第三级,生化处理降低水中COD,利用废水中可生化性较强的总有机碳(TOC)为碳源,在高生化需氧量(BOD)负荷条件下,通过曝气生物滤池(BAF)有效去除废水中化学需氧量COD。使出水达到排放标准,并满足选矿要求。

2.2 试验方法

(1) 试验装置

试验工艺流程及“初期氧化+预处理+生化处理法”三级联合处理流程如图1所示。试验主要装置包括臭氧氧化处理装置、曝气除臭罐、厌氧反应器、好氧反应器等。曝气生物滤池(BAF)试验装置为10 L

有机玻璃柱,采用连续运行方式,通过高位水箱供水,阀门调节控制进水流量(图2),反应器底部设置3个微孔曝气头,采用海利ACO-318型空压机供气(图3)。

(2) 生物滤池挂膜及驯化

曝气生物滤池采用接种挂膜法,接种污泥取自附近生活污水处理厂的二沉池污泥回流井,接种时污泥浓度为7 000 mg/L,污泥取回后立即加入试验装置接种,接种污泥量为反应器有效容积的30%。挂膜初期曝气7 h,沉淀1 h,排出上清液,加入污水,再曝气,沉淀,依此循环。挂膜期间维持污水溶解氧在3 mg/L左右,pH值保持在6.5~8.0,水温27~33℃。在挂膜成功后期通过连续进水试验,采用20%和50%二号池废水进行活性污泥进行驯化,并监测出水水质直至系统稳定运行。

(3) 探究不同因素对废水处理的影响

基于生物滤池挂膜成功和整体工艺运行稳定后,探究不同臭氧浓度、催化氧化时间和不同水力停留时间(HRT)对废水处理效果的影响。①不同臭氧浓度对系统处理效果影响:臭氧氧化试验探究,探究不同臭氧浓度(20,60和180 mg/L)和不同催化氧化时间(10,20和60 min)对废水处理效果,试验以COD去除作为处理效果的评价指标。②水力停留时间对系统去除COD效果的影响:在反应器稳定运行期间,在水溶解氧在3 mg/L左右,pH值保持在6.5~8.0,水温27~33℃、进水COD浓度424.44~460.80 mg/L的条件下,考察不同水利停留时间(表1)对废水中COD去除效果。

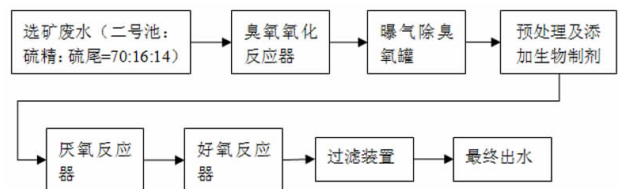


图1 试验工艺流程图

Fig. 1 Research process flow chart

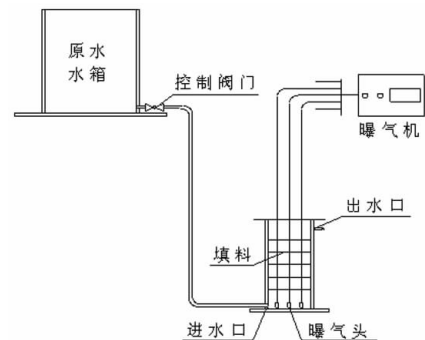


图2 BAF试验装置

Fig. 2 BAF laboratory test device

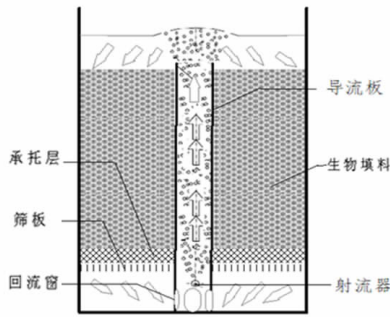


图3 BAF示意图

Fig. 3 The schematic diagram of BAF

表1 水力停留时间方案

Table 1 Hydraulic retention time scheme

| 工艺阶段 | HRT/h | | |
|------|-------|-----|------|
| | 方案1 | 方案2 | 方案3 |
| 进水 | 2.25 | 1.7 | 0.85 |
| 臭氧出水 | 1.13 | 0.8 | 0.42 |
| 厌氧出水 | 10 | 8 | 4 |
| 好氧出水 | 3.33 | 2.5 | 1.25 |

注:进水,指选矿废水进入臭氧催化反应器的阶段;臭氧出水,指水臭氧催化反应器阶段;厌氧出水,预处理阶段和厌氧反应阶段;好氧出水,水好氧反应阶段;HRT,水力停留时间。

2.3 出水回用试验

为研究“初期氧化+预处理+生化处理法”三级联合处理工艺对废水处理效果。将此工艺出水回用至选矿各工段中,通过全流程闭路循环试验进行测定。另外,为突出三级联合处理工艺的优势,选择两种对比工艺出水回用于选矿试验。

对比工艺流程1(对比1):调碱沉淀—臭氧氧化—活性污泥法处理—臭氧氧化—澄清—出水。臭氧加入

量为200 mg/L,活性污泥法采用SBR活性污泥法,水力停留时间为10 h,溶解氧浓度为4 mg/L。

对比工艺流程2(对比2):调碱沉淀—臭氧氧化—澄清—出水。臭氧加入量为200 mg/L。

2.4 分析方法

化学需氧量的测定方法为回流消解—氧化还原滴定法(HJ/T 399—2007),SS分析方法为重量法(GB 11901—89),溶解氧采用溶解氧仪测定,pH值采用玻璃电极法。

3 结果与讨论

3.1 废水性质

选矿废水主要来源于凡口选矿厂2号池废水、硫尾矿废水、硫精矿废水,因此试验用水按照二号池、硫精和硫尾水质量比为70:14:16配置而成。水质特征见表2。由表2可以看出,废水COD含量超标且碱度较高,同时水中也含有少量重金属元素;另外Ca²⁺含量较高。废水中的COD的贡献,2#池水和硫精水相对而言较小,硫精水中TOC含量较高,重金属主要源于硫尾矿废水。根据前人的研究^[4,8-11],并结合选矿废水水质情况分析,水中含有较多的还原性物质,如CS₂、2,4-二甲基苯乙烯、长叶烯等。此外,由试验用水来源和选矿的药剂制度可知,废水中TOC主要贡献为黄药、2#油等长分子链有机物,这些长链分子有机物的存在会影响选矿指标,因此本研究工艺的关键就是降低水中的COD。另一方面,重金属离子对铅锌浮选具有一定的抑制性,也需要加以去除。大量存在的Ca²⁺离子易造成水管堵塞,通过沉淀法去除。

表2 废水水质分析

Table 2 water quality analysis

| 成分 | 固含率/% | pH | COD | TOC | Fe ²⁺ | Pb | Zn | Cu | Cr |
|------|--------|-------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|
| 硫尾水 | 0 | 6.85 | 642.24 | 15.63 | 0.353 | 4.45 | 7.27 | nd | nd |
| 2#池水 | 0.0067 | 12.19 | 367.24 | 19.65 | 0.197 | 1.44 | nd | nd | nd |
| 硫精水 | 0.0116 | 8.04 | 314.65 | 35.98 | 0.119 | 0.86 | nd | nd | nd |
| 试验用水 | 0.0062 | 10.07 | 397.45 | 21.29 | 0.211 | 1.872 | 1.073 | nd | nd |
| 成分 | Cd | Mn | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | F ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ |
| 硫尾水 | nd | 2.17 | 122.98 | 32.17 | 809.4 | 0.46 | 13.23 | 84.70 | 30.80 |
| 2#池水 | nd | nd | 43.96 | 13.39 | 578.3 | 0.66 | 3.95 | 65.19 | 17.50 |
| 硫精水 | nd | 0.26 | 51.91 | 15.32 | 664.8 | nd | 2.51 | 54.56 | 13.75 |
| 试验用水 | nd | 0.352 | 57.19 | 16.83 | 628.46 | 0.52 | 5.19 | 65.39 | 19.107 |

/(mg·L⁻¹)

3.2 小试试验

3.2.1 生物滤池挂膜及驯化

BAF挂膜及污泥驯化期间,通过观察挂膜外观和显微镜对菌落分布进行观察。由图4可知,在经过最初的适应期形成的分散菌落逐渐覆盖载体填料表面,并在载体表面快速繁殖生长,填料表面覆盖有一层薄薄的黄棕色的生物膜,并且出水较清澈(图4 a,b)。对部分生物膜进行镜检分析证明,生物膜上存在大量丝状菌,同时有游泳型原生动动物出现(图4 c,d),与张东方等^[4]挂膜试验期间的生物膜镜检结果类似。另外,在后续的观察中发现填料上布满黄棕色的絮体,且结合较紧密,不易被水剪切力冲刷掉。综合上述现状,工艺流程生物滤池挂膜静态培养完成。在驯化初期,各阶段的出水COD含量较高(图5)。由于废水中高浓度COD含量,同时废水中存留的有机药剂对微生物

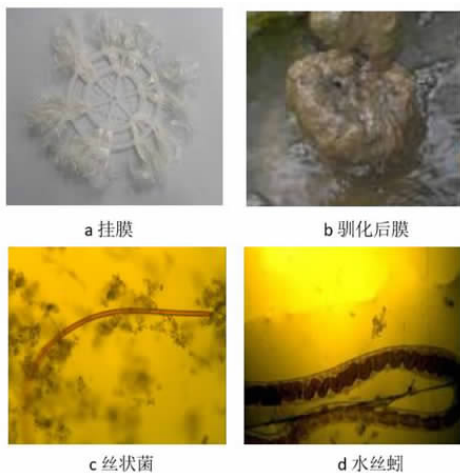


图4 生物滤池挂膜过程镜检结果
Fig. 4 Microscopic examination results of the BFA

可能具有一定的抑制作用,导致系统中微生物短期内很难适应废水,随着驯化时间和2号池废水含量的增加,系统中的出水COD含量逐渐开始下降,后期系统的匀性趋于平稳,出水COD含量开始稳定并低于50 mg/L,并且系统COD平均去除率达到80%以上(图6),整体工艺运行稳定。此外,通过“预处理”过程调控初期氧化阶段的出水pH(6.5~7.8),沉淀废水中部分Ca²⁺和重金属,同时添加生化制剂以供满足生物滤池的长期稳定。

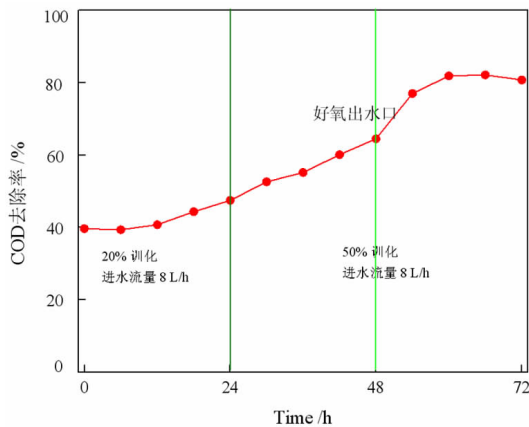


图6 驯化期间COD去除率
Fig. 6 COD removal rate during domestication

3.2.2 臭氧氧化对COD去除的影响

基于挂膜完成和工艺运行稳定,考察不同臭氧浓度、催化氧化时间和不同水力停留时间对废水处理效果的影响。不同臭氧浓度及催化氧化时间对COD去除的影响见图7。由图7可知,臭氧催化氧化对废水COD的降低效果明显,且臭氧浓度越高去除效果越好。同时,在臭氧加入量为60 mg/L、处理20 min时,氧化后COD降低至156 mg/L,已接近一般生化处理进水COD标准,另外系统中采用BAF(图1),可有效避免由于COD过低导致的微生物内源呼吸、生长过缓等问题,不必考虑臭氧氧化阶段对水中COD的过度处理。对于高浓度的臭氧,长时间的降解处理过程,COD的去除率接近高达90%,明显高于其他处理组(图7)。根据前人的研究,臭氧催化氧化阶段涉及两种反应路径:(1)直接反应:臭氧分子利用自身的强氧化性,将废水中有机物质氧化成小分子物质;(2)间接过程,在催化氧化过程中,通过产生强氧化性自由基($\cdot\text{OH}$),在存在黄药、腐殖酸钠、二号油等药剂等物质的选矿废水中,间接反应在COD去除过程中也占有相当的比重^[17-19]。结合多阶段处理工艺的多级效应,臭氧浓度可优选60 mg/L,催化氧化时间为20 min。

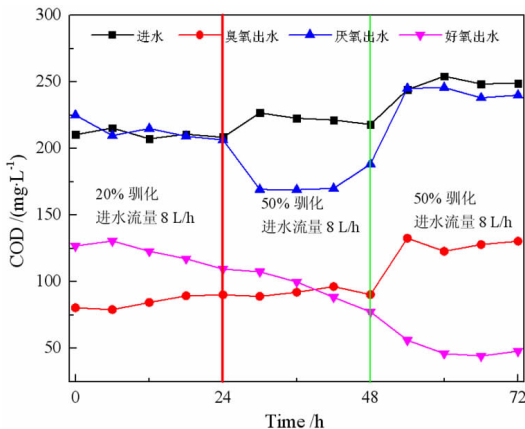


图5 驯化期间各节点COD含量
Fig. 5 COD content of each node during domestication

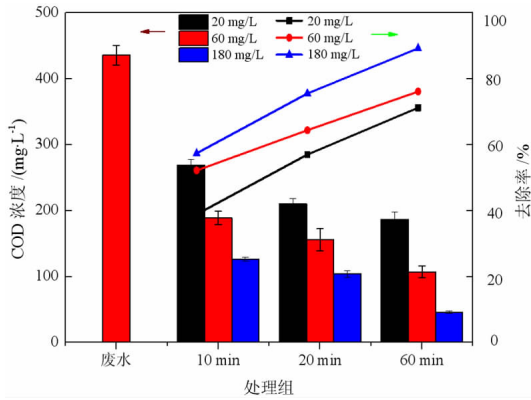


图7 不同臭氧浓度及氧化时间对COD去除的影响

Fig. 7 Effect of different ozone concentration and oxidation time on COD removal

3.2.3 不同水力停留时间对COD去除的影响

水力停留时间作为工艺的重要参数,很大程度决定了系统的整体处理效果,以往的经验可知,水力停留时间过短废水处理不完全,水力停留时间过长又不能充分发挥系统的处理能力从而导致系统处理成本过高,因此需要重点考虑小试阶段的水力停留时间^[16]。表3为不同水力停留时间下处理系统对COD去除的影响,相比方案2和方案3,方案1条件下16.71 h的水力停留时间对COD的去除效果最佳。方案1中,最终出水COD浓度为34.32 mg/L,去除率为91.9%。与初始COD相比,方案1中臭氧氧化阶段、厌氧阶段和好氧阶段COD去除率分别为64.2%、66.7%和91.9%。综合考虑,为了使出水效果最佳,确定系统处理废水的水力停留时间优选方案1,以此工艺参数条件下出水供进一步研究。

表3 不同水力停留时间对COD去除的影响

Table 3 Effect of different hydraulic retention time on COD removal

| 方案 | 名称 | COD/(mg·L ⁻¹) | 去除率/% | HRT/h |
|-----|------|---------------------------|-------|-------|
| 方案1 | 进水 | 424.44 | - | 2.25 |
| | 臭氧出水 | 151.96 | 64.2 | 1.13 |
| | 厌氧出水 | 141.48 | 66.7 | 10 |
| | 好氧出水 | 34.32 | 91.9 | 3.33 |
| | 进水 | 445.4 | | 1.7 |
| 方案2 | 臭氧出水 | 145.9 | 67.2 | 0.8 |
| | 厌氧出水 | 138.2 | 68.9 | 8 |
| | 好氧出水 | 62.16 | 86.1 | 2.5 |
| 方案3 | 进水 | 460.8 | | 0.85 |
| | 臭氧出水 | 253.44 | 45.0 | 0.42 |
| | 厌氧出水 | 207.2 | 55.0 | 4 |
| | 好氧出水 | 51.26 | 88.9 | 1.25 |

3.3 废水回用试验

采用上述工艺对废水进行连续处理试验,出水水

质如表4所示。由表4可知,本研究的工艺对废水的处理效果优于两个对比工艺。采用“初期氧化+预处理+生化处理法”工艺对废水进行处理,处理后的废水的COD降低至35.4 mg/L,重金属浓度、SS等影响选矿作业过程的稳定性因子均降低至国家标准之下。本研究工艺出水水质优于对比工艺,主要差别在于COD-Cr及Ca²⁺含量。通过采用“初期氧化+预处理+生化处理法”技术工艺出水进行铅锌选矿研究,以两个传统工艺处理水及清水为对照。各中水的选矿指标如表5所示,对比各项指标可知,本研究工艺出水选矿指标与清水选矿指标接近,基本达到矿山废水回用的标准。对比1和对比2出水在相同药剂制度下,均出现了冒槽现象,且选矿指标远差于清水试验指标,说明对比1和对比2工艺出水难满足选矿指标要求。结果表明,“初期氧化+预处理+生化处理法”技术工艺能够消除回用水对选矿不稳定性因素的影响。另外,本研究工艺处理后的水回用后,所得铅精矿含Pb 60.94%,Zn 2.31%,回收率分别是83.8%和1.6%;锌精矿含Pb 1.21%,Zn 58.16%,回收率分别是3.8%和95.5%。

表4 出水水质分析 / (mg·L⁻¹,除pH外)

Table 4 Analysis of effluent quality

| 出水 | pH | Ca | Fe | Cu | Zn | Pb | COD _{Cr} | NH ₃ -N | TP | SS |
|-----|------|-----|------|------|------|------|-------------------|--------------------|------|------|
| 本工艺 | 7.10 | 655 | 2.14 | 1.52 | 0.71 | 1.44 | 35.4 | 10.3 | 0.48 | 15.5 |
| 对比1 | 6.52 | 712 | 3.05 | 1.43 | 0.88 | 1.26 | 52.1 | 15.2 | 0.55 | 37.8 |
| 对比2 | 4.55 | 805 | 3.67 | 1.99 | 0.52 | 1.70 | 80.5 | 12.6 | 1.41 | 55.1 |

表5 废水处理回用选矿试验结果

Table 5 test results of wastewater treatment and reuse beneficiation

| | 产品 | Q/g | γ/% | 品位/% | | 金属量 | | 回收率/% | |
|-----|------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 清水 | K铅精矿 | 95.50 | 6.03 | 61.95 | 2.45 | 373.5 | 14.8 | 84.4 | 1.7 |
| | K锌精矿 | 226.00 | 14.27 | 1.01 | 58.47 | 14.4 | 834.3 | 3.3 | 95.3 |
| | 尾矿 | 1 262.40 | 79.70 | 0.68 | 0.33 | 54.5 | 26.0 | 12.3 | 3.0 |
| | 原矿 | 1 583.9 | | | | 442.4 | 875.1 | 100.0 | 100.0 |
| 本工艺 | K铅精矿 | 98.50 | 6.20 | 60.94 | 2.31 | 378.0 | 14.3 | 83.8 | 1.6 |
| | K锌精矿 | 227.00 | 14.30 | 1.21 | 58.16 | 17.4 | 831.4 | 3.8 | 95.5 |
| | 尾矿 | 1 262.40 | 79.50 | 0.70 | 0.32 | 55.6 | 25.2 | 12.3 | 2.9 |
| | 原矿 | 1 587.9 | | | | 450.9 | 870.9 | 100.0 | 100.0 |
| 对比1 | K铅精矿 | 115.00 | 7.34 | 54.31 | 3.58 | 398.8 | 26.3 | 87.7 | 3.0 |
| | K锌精矿 | 240.00 | 15.33 | 0.56 | 51.75 | 8.6 | 793.1 | 1.9 | 91.8 |
| | 尾矿 | 1 211.00 | 77.33 | 0.61 | 0.58 | 47.2 | 44.9 | 10.4 | 5.2 |
| | 原矿 | 1 566 | | | | 454.6 | 864.2 | 100.0 | 100.0 |
| 对比2 | K铅精矿 | 132.00 | 8.46 | 49.19 | 3.52 | 416.0 | 29.8 | 91.3 | 3.4 |
| | K锌精矿 | 269.00 | 17.23 | 0.37 | 47.02 | 6.4 | 810.3 | 1.4 | 93.8 |
| | 尾矿 | 1 160.00 | 74.31 | 0.45 | 0.32 | 33.4 | 23.6 | 7.3 | 2.7 |
| | 原矿 | 1 561 | | | | 455.8 | 863.6 | 100.0 | 100.0 |

3.4 经济成本核算

该工艺运行过程的直接成本分析如表6,主要包括臭氧成本、生化成本、活性炭成本、砂滤成本和药剂成本。经过上述工艺处理后的废水能够回用至选矿的各工艺过程并不会对选矿指标产生较大的影响,废水的处理成本较低为2.65元/m³,未来仍可以通过中试阶段不断优化试验参数并降低水处理成本。对比以往的研究,该选矿废水处理工艺的运行成本与传统选矿废水处理成本接近,能够满足市场需求^[20-21]。另外此工艺的引入,更能够从环境的角度降低环保压力,实现减排目标。

表6 小试试验经济成本核算

Table 6 economic cost accounting of pilot test

| 项目 | 臭氧成本 | 生化成本 | 活性炭成本 | 砂滤成本 | 药剂成本 | 总计 | 参考文献 |
|------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|
| 费用/(元·m ³) | 1.0 | 0.6 | 0.5 | 0.3 | 0.25 | 2.65 | 本研究 |
| | 统计结果 | | | | | 2.20 | [20] |
| | 调查结果 | | | | | 2~3 | [21] |

注:臭氧成本是基于经验成本。

4 总结

“初期氧化+预处理+生化处理法”技术工艺处理凡口选矿厂废水,在臭氧浓度为60 mg/L,催化氧化时间为20 min,水力停留时间为16.71 h,能够将废水COD浓度降至为34.32 mg/L,去除率为91.9%。水力停留时间和臭氧浓度是影响废水处理效果的主要因素。

在整体工艺运行稳定情况下,将处理后废水回用至选矿生产各作业流程中,所得铅精矿含Pb 60.94%, Zn 2.31%,回收率分别是83.8%和1.6%;锌精矿含Pb 1.21%, Zn 58.16%,回收率分别是3.8%和95.5%,相关选矿指标优于传统工艺处理水的选矿指标,与清水选矿指标接近。

经过经济成本核算,该工艺处理废水实现废水回用成本低至2.65元/m³,且废水处理工艺引入并不会提高选矿作业的生产成本,未来仍可以通过不断优化

工艺参数并降低废水处理成本。

参考文献:

- [1] 史宇驰,邹勤,陶镇,等. 湖南某多金属矿选矿废水处理回用试验研究[J]. 中国钨业,2015,30(5):34-38.
- [2] 顾泽平. 含苯胺黑药废水的物化净化特性研究[D]. 广州:广东工业大学,2006:41-42.
- [3] 张辉,周晓彤,邱显扬. 多金属硫化矿选矿废水处理的研究现状[J]. 材料研究与应用,2015,9(4):226-230.
- [4] 张东方,陈涛. 接触氧化法处理铅锌矿选矿废水试验研究[J]. 广东化工,2012,39(6):285-287.
- [5] 敖顺福. 典型铅锌选矿厂废水零排放工艺对比分析[J]. 矿产保护与利用,2021,41(1):38-45.
- [6] 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,2011,29(3):37-39.
- [7] 杨建文. 盘龙铅锌矿选矿废水处理及循环回用研究[J]. 有色金属工程,2018(2):133-138.
- [8] 华金铭,魏可镁,郑起,等. 物化-生化组合工艺处理提铜选矿药剂生产废水中试验研究[J]. 环境工程学报,2013,7(1):207-213.
- [9] 张辉,周晓彤,邱显扬. 多金属硫化矿选矿废水处理的研究现状[J]. 材料研究与应用,2015,9(4):226-230.
- [10] 严群,桂勇刚,周娜娜,等. 混凝沉淀法处理含砷选矿废水[J]. 环境工程学报,2014,8(9):3683-3688.
- [11] 张艳,戴晶平,张康生. 凡口矿选矿废水处理与利用试验研究[J]. 矿冶工程,2008,28(3):45-48.
- [12] 黄红军. 广东某铅锌矿选矿废水资源化处理[J]. 矿产综合利用,2012(2):37-42.
- [13] 冯秀娟,刘祖文,朱易春. 混凝剂处理选矿废水的研究[J]. 矿冶工程,2005,25(4):27-29.
- [14] 王自超,刘兴宇,宋永胜. 臭氧生物活性炭工艺处理某多金属硫化矿浮选废水的小试研究[J]. 环境工程学报,2013,7(5):1723-1728.
- [15] 阳承胜,蓝崇钰. 宽叶香蒲人工湿地对铅/锌矿废水净化效能的研究[J]. 深圳大学学报:理工版,2000(Z1):51-57.
- [16] 林伟雄,许娉婷,武纯. 采用浸没式膜生物反应器处理苯胺黑药浮选废水[J]. 中国有色金属学报,2016(11):2461-2468.
- [17] Gunten, U. V. (2003). Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467.
- [18] 王亮华,许伟航,傅平丰,等. 浮选废水中共存离子对臭氧氧化苯胺黑药的影响研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(1):1-8.
- [19] 姜智超,余侃萍,张玉凤. 臭氧氧化-循环喷淋法处理钨钼选废水[J]. 矿冶工程,2020,40(3):75-78.
- [20] 雷金勇,王利国,黄伟,等. 铅锌矿选矿废水的节水工艺与重金属的低成本处理技术[J]. 资源节约与环保,2016(6):64-65.
- [21] 潘菊芬. 铅锌矿选矿废水的节水工艺与重金属的低成本处理技术分析[J]. 世界有色金属,2018(5):24-25.

Ozone Oxidation – biochemical Method Combined Treatment of Fankou Lead – zinc Mine Wastewater and Recycling

LIU Wei¹, WANG Jun¹, DUAN Lianxin², JIANG Shaojun^{2*}

1. Fankou Lead Zinc Mine of Shenzhen Zhongjin Lingnan nonferrous Co., Ltd., Shaoguan 512300, Guangdong, China;

2. School of environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, Guangdong, China

Abstract: This study was analyzing the beneficiation wastewater of Fankou lead – zinc mine and meeting the technical upgrade requirements, the research on the treatment of wastewater with the technology of "initial oxidation + pretreatment + biochemical treatment" was carried out to explore the wastewater with different ozone, catalytic oxidation time and different hydraulic retention time. Moreover, the influence of wastewater reuse after treatment on mineral processing index was investigated, and the feasibility of the process was evaluated. The results show that O₃ was used to directly or indirectly oxidize the residual organic chemicals in the wastewater in the initial oxidation, ; the co – pretreatment removes Ca²⁺ and heavy metals in the wastewater; the subsequent biochemical treatment further improves the quality of the water. In addition, the ozone concentration is 60 mg/L, the catalytic oxidation time is 20 min, and the hydraulic retention time is 16.71 h, which can reduce the wastewater COD concentration to 34.32 mg/L, and the removal rate is 91.9%. Further research shows that the increase in hydraulic retention time and ozone concentration significantly improves the wastewater treatment effect. Reusing the treated wastewater for ore beneficiation can effectively eliminate the influence of reused water on the instability factors of ore beneficiation, and it is close to the beneficiation index of clean water. Under stable operation, this process can not only realize the efficient treatment and reuse of mineral processing wastewater, but also has a lower processing cost of 2.65 ¥/m³, which can provide usable technical experience for the reuse of wastewater from domestic lead – zinc processing plants.

Key words: beneficiation wastewater; ozone oxidation; biochemical method; hydraulic retention time; water recycling; fankou lead – zinc mine

引用格式:刘威,王俊,段连鑫,蒋少军. 臭氧氧化—生化法处理凡口铅锌矿废水及其循环利用[J]. 矿产保护与利用,2021,41(4):28 – 34.

Liu W, Wang J, Duan LX and Jiang SJ. Ozone oxidation – biochemical method combined treatment of Fankou lead – zinc mine wastewater and recycling[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 28 – 34.

投稿网址:<http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn