



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109502900 A

(43)申请公布日 2019.03.22

(21)申请号 201811473014.X

(22)申请日 2018.12.04

(71)申请人 华南师范大学

地址 510006 广东省广州市番禺区外环西路378号华南师范大学环境研究院

(72)发明人 陈涛 晏波

(74)专利代理机构 广州新诺专利商标事务有限公司 44100

代理人 张玲春

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

C02F 103/10(2006.01)

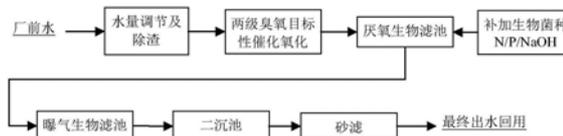
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种铅锌矿选矿废水处理回用工艺及设备

(57)摘要

本发明公开了一种铅锌矿选矿废水处理回用工艺方法及设备。本发明是对铅锌选矿废水的一种典型回用处理工艺,其工艺流程是:选矿废水中还原性物质的氧化及难降解有机物的破坏-搅拌曝气-调节碱度-补加菌种及N、P-厌氧滤池-好氧滤池-出水。本发明针对废水中起泡性有机物难以降解的特点,采用锐钛矿-钨金属催化臭氧氧化改变物质结构,将其部分碳末端氧化为羟基,并通过厌氧及好氧生物滤池,强化废水生物处理效果,降低出水COD。能解决目前铅锌选矿废水处理起后起泡性强的难题,实现不改变固定的选矿药剂制度、使用处理后水选矿,不影响选矿指标的目的。



1. 一种铅锌矿选矿废水处理回用工艺,其特征在於:用于铅锌矿选矿废水的处理,使处理后废水能够完全回用,该回用处理工艺为:厂前水采用管道收集后,经水量调节及初次沉淀,降低废水中的悬浮颗粒物;然后经两级臭氧目标性催化氧化去除废水中的起泡性物质,臭氧氧化出水经厌氧生物滤池及曝气生物滤池生化处理,生化出水经二沉池沉淀后,采用砂滤过滤得到最终出水,回用于选厂浮选工艺。

2. 根据权利要求1所述的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,其特征在於:具体包括以下处理方法和步骤:

1) 选矿废水中还原性物质的氧化及难降解有机物的破坏:

采用两段臭氧氧化的方式,去除废水中的还原性物质,并破坏废水中难降解有机物,使得处理后出水COD低于150mg/L,使出水中有机物的紫外吸收峰均集中于200nm,出水pH小于5;

2) 降解废水的生化处理:

氧化降解后废水经处理后,通过厌氧生物滤池及曝气生物滤池处理;厌氧处理后出水COD约为50-80mg/L,曝气生物滤池处理后出水COD约为30-50mg/L。

3. 根据权利要求1所述的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,其特征在於:步骤1)中,骤1)中,臭氧氧化处理前废水需经沉淀处理,使得进水悬浮物低于200mg/L。

4. 根据权利要求1所述的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,其特征在於:步骤1)中,臭氧氧化处理需分两段进行,第一段臭氧投加量为80mg/L,第二段臭氧投加量为60mg/L,两段臭氧反应停留时间均为20分钟,第二段臭氧的氧化装置中布置锐钛矿-钨催化剂板材,板材形状为波纹状。

5. 根据权利要求1所述的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,其特征在於:步骤1)中,废水经臭氧氧化处理后,需通过机械搅拌曝气,搅拌强度为150r/min,搅拌停留时间为1h,搅拌过程中需滴加氢氧化钠溶液调节pH至6-8,并补加少量生物菌种及少量N、P。

6. 根据权利要求1所述的铅锌矿选矿废水处理回用工艺方法,其特征在於:步骤2)中,厌氧生物滤池填料为柔性组合填料,厌氧停留时间为20h;曝气生物滤池填料为空心球填料,好氧停留时间为5h。

7. 权利要求1-6中任一项所述的铅锌矿选矿废水处理回用工艺所需的设备,其特征在於其包括:

包括:通过管道依次顺序连接的收集池、预沉池、臭氧反应器、搅拌池、厌氧生物滤池、曝气生物滤池;所述收集池分别连接有硫尾废水收集装置和硫精废水收集装置;所述预沉池旁边设有中间水池;所述臭氧反应器通过管道连接有臭氧发生器。

8. 根据权利要求7所述的设备,其特征在於:所述厌氧生物滤池与曝气生物滤池的连接管道上连接有一管道,其分别连接鼓风机和清水池;所述曝气生物滤池的旁边设置有二沉池(中间水池)。

9. 根据权利要求7所述的设备,其特征在於:所述清水池连接设有多个砂滤罐和多个取样点;其中一取样点的一端通过管道连接到二沉池侧边的中间水池;连接管路中设置分别有多个取样点和流量计。

10. 根据权利要求7所述的设备,其特征在於:所述臭氧发生器中设置有催化装置,所述催化装置中布置锐钛矿-钨催化剂板材,板材形状为波纹状。

一种铅锌矿选矿废水处理回用工艺及设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种选矿废水的回用,特别是涉及一种典型铅锌矿选矿废水的处理回用工艺方法。

背景技术

[0002] 铅锌矿的选矿过程主要有磨矿分级、浮选选矿、精矿浓密及过滤等作业,处理每吨矿石一般需用水 $4\sim 6\text{m}^3$,除去循环使用的水量,大部分水伴随尾矿以尾矿浆的形式排放到尾矿库,在尾矿库停留一定时间,通过自然降解后外排。由于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,二号油等高分子有机起泡剂,硫酸、碳酸钠、石灰等矿浆调节剂。废水中常含有重金属元素及难分解有机物,直接排放将带来一定的环境污染风险。选矿废水的循环回用可有效降低铅锌选矿作业的环境影响,并解决选矿厂特别是干旱地区选矿厂的用水困难。

[0003] 选矿废水的回用是指将废水处理回用于矿山成熟的选矿作业中,因此要求回用的废水能在不改变固定的选矿药剂制度前提下,不影响选矿指标。

[0004] 由于铅锌选矿药剂需用到黄药、腐殖酸钠、二号油等药剂,这些物质常含有杂环类有机物,杂环类有机物的残留将导致废水起泡性强,造成选矿冒槽现象,从而影响回用选矿指标。此外,处理废水过程中增加的药剂残留也会影响选矿指标,例如,加入的絮凝剂、活性炭将吸附选矿药剂,造成选矿空泡现象,导致选矿回收率下降。

[0005] 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的有机浮选药剂处理效果较差,使得处理后的水能不能满足浮选要求。

[0006] 针对废水中的有机物有研究采用光催化等高级氧化法处理废水,但由于处理成本较高,推广难度较大。微生物降解法由于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。但是在硫化铅锌选矿废水的处理中很少应用。铅锌选矿废水回用困难的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铅锌废水中的有机物,使得出水起泡性仍较强,从而影响选矿指标。

发明内容

[0007] 为了解决现有技术存在的问题,本发明的目的是提供一种铅锌矿选矿废水回用的厂前处理工艺,用于铅锌矿选矿废水的处理,使处理后废水能够完全回用,并且在不改变现有选矿药剂制度的前提下,不影响选矿指标。

[0008] 本发明是通过以下的技术方案来实现的。

[0009] 一种铅锌矿选矿废水处理回用工艺,包括以下步骤:

[0010] 1) 选矿废水中还原性物质的氧化及难降解有机物的破坏:

[0011] 采用两段臭氧氧化的方式,去除废水中的还原性物质,并破坏废水中难降解有机

物,使得处理后出水COD低于150mg/L,使出水中有机物的紫外吸收峰均集中于200nm,出水pH小于5;

[0012] 2) 降解废水的生化处理:

[0013] 氧化降解后废水经处理后,通过厌氧生物滤池及曝气生物滤池处理,厌氧生物滤池填料为柔性组合填料,厌氧停留时间为20h;曝气生物滤池填料为空心球填料,好氧停留时间为5h;厌氧处理后出水COD约为50-80mg/L,曝气生物滤池处理后出水COD约为30-50mg/L。

[0014] 本发明的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,臭氧氧化处理前废水需经沉淀处理,使得进水悬浮物低于200mg/L。

[0015] 本发明的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,臭氧氧化处理需分两段进行,第一段臭氧投加量为80mg/L,第二段臭氧投加量为60mg/L,两段臭氧反应停留时间均为20分钟,反应器中布置锐钛矿-钨催化剂板材,板材形状为波纹状。

[0016] 本发明的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,废水经臭氧处理后原来的特征峰都完全消失,出现的外吸收峰趋近于200nm,与醇羟基的紫外吸收峰相似,即经两段臭氧臭氧氧化处理后废水中原有紫外吸收官能团均被氧化,部分碳末端氧化为羟基。

[0017] 本发明的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,废水经臭氧氧化处理后,需通过机械搅拌曝气,搅拌强度为150r/min,搅拌停留时间为1h,搅拌过程中需滴加氢氧化钠溶液调节pH至6-8,并补加少量生物菌种及少量N、P。

[0018] 本发明的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,厌氧生物滤池对厌氧处理后COD的去除率需达到50-60%,好氧生物滤池对厌氧处理后COD的去除率为30-40%。

[0019] 本发明的铅锌矿选矿废水处理回用工艺,厌氧生物滤池及好氧生物滤池的进水COD较低,导致微生物内源呼吸现象的存在,使得生物滤池生物量增长较慢,因此,不需进行污泥回流及污泥排泥。

[0020] 本发明采用针对性的臭氧-催化氧化技术消除了起泡性物质,臭氧投加量仅为140mg/L,处理成本低。

[0021] 另外,本发明还提供一种用于上述铅锌矿选矿废水处理回用工艺的设备,包括:通过管道依次顺序连接的收集池、预沉池、臭氧反应器、搅拌池、厌氧生物滤池、曝气生物滤池;所述收集池分别连接有硫尾废水收集装置和硫精废水收集装置;所述预沉池旁边设有中间水池;所述臭氧反应器通过管道连接有臭氧发生器;所述厌氧生物滤池与曝气生物滤池的连接管道上连接有一管道分别连接鼓风设备和清水池。

[0022] 所述曝气生物滤池的旁边设置有二沉池(中间水池)。

[0023] 所述清水池连接设有多个砂滤罐和多个取样点;其中一取样点的一端通过管道连接到二沉池侧边的中间水池。管路中设有多个取样点和流量计。

[0024] 所述臭氧反应器中设置有氧化装置,所述氧化装置中布置锐钛矿-钨催化剂板材,板材形状为波纹状。

[0025] 本发明采用耐冲击负荷的厌氧-好氧生物滤池,构筑物结构简单,维护方便,利用矿山等非环保专业的企业运行。

[0026] 借由上述技术方案,本发明具有如下优点和有益技术效果:

[0027] 1) 本发明铅锌矿选矿废水回用的厂前处理工艺,用于铅锌矿选矿废水的处理,使

处理后废水能够完全回用,并且在不改变现有选矿药剂制度的前提下,不影响选矿指标。

[0028] 2) 本发明直接针对废水中的强起泡性有机物(COD贡献之一),采用锐钛矿-钨金属催化臭氧氧化,氧化处理消除废水中原有紫外吸收官能团(起泡性有机物),并将其部分碳末端氧化为羟基。

[0029] 3) 本发明针对臭氧氧化处理后的低COD工业废水,采用厌氧及好氧生物滤池,强化废水生物处理效果,并消除了工业废水水质波动较大对普通生物法处理带来的负面影响,保证系统的稳定运行。

[0030] 4) 本发明通过选矿废水中还原性物质的氧化及难降解有机物的破坏-生化处理的方式,简单的实现了铅锌矿选矿废水的回用,解决了矿山废水排放所带来的环境风险,为企业节约了大量水资源。

附图说明

[0031] 图1是本发明铅锌矿选矿废水回用的厂前处理工艺的流程图;

[0032] 图2是本发明铅锌矿选矿废水回用的厂前处理工艺的设备结构图。

[0033] 10:收集池11:硫尾废水收集装置12:硫精废水收集装置

[0034] 20:预沉池21:中间水池30:臭氧反应器

[0035] 31:臭氧发生器32:氧化装置33:搅拌池

[0036] 40:二沉池50:厌氧生物滤池60:曝气生物滤池

[0037] 70:鼓风设备80:清水池81:砂滤罐

具体实施方式

[0038] 本发明是对铅锌选矿废水的一种典型回用处理工艺,其公开了一种铅锌矿选矿废水处理回用工艺方法及设备。其工艺流程是:选矿废水中还原性物质的氧化及难降解有机物的破坏-搅拌曝气-调节碱度-补加菌种及N、P-厌氧滤池-好氧滤池-出水。

[0039] 本发明针对废水中起泡性有机物难以降解的特点,采用锐钛矿-钨金属催化臭氧氧化改变物质结构,将其部分碳末端氧化为羟基,并通过厌氧及好氧生物滤池,强化废水生物处理效果,降低出水COD。能解决目前铅锌选矿废水处理起后起泡性强的难题,实现不改变固定的选矿药剂制度、使用处理后水选矿,不影响选矿指标的目的。

[0040] 如图1所示,是本发明工艺流程图,其工艺具体为:

[0041] 厂前水采用管道收集后,经水量调节及初次沉淀,降低废水中的悬浮颗粒物;然后经两级臭氧目标性催化氧化去除废水中的起泡性物质,臭氧氧化出水经厌氧生物滤池及曝气生物滤池生化处理,生化出水经二沉池沉淀后,采用砂滤过滤得到最终出水,回用于选厂浮选工艺。

[0042] 另外,结合参考图2所示,是本发明厂前处理工艺的设备结构图。处理设备结构主要包括:收集池10、初沉池(调节池)20、包含两级臭氧反应器(配催化材料)30的臭氧反应器30、搅拌池33、二沉池40、厌氧生物滤池50及好氧生物滤池(曝气生物滤池)60、两级砂滤罐81、反冲洗设备(清水池80)。所需要的臭氧由臭氧发生器31产生,好氧生物滤池60中的氧气供气由鼓风设备70提供。

[0043] 该收集池10分别连接有硫尾废水收集装置11和硫精废水收集装置12。该预沉池20

旁边设有中间水池21。

[0044] 该臭氧反应器30通过管道连接有臭氧发生器31。

[0045] 该厌氧生物滤池50与曝气生物滤池60的连接管道上连接有一管道分别连接鼓风机70和清水池80。

[0046] 该曝气生物滤池60的旁边设置有二沉池(中间水池)40。

[0047] 该清水池80连接设有多个砂滤罐81和多个取样点;其中一取样点的一端通过管道连接到二沉池40侧边的中间水池。管路中设置有多个取样点和流量计。

[0048] 以下通过具体较佳实施例结合附图对本发明的典型回用处理工艺作进一步详细说明,但本发明并不仅限于以下的实施例及效果试验例。

[0049] 实施例1

[0050] 选取粤北地区某大型铅锌矿选矿废水,废水来源分为铅锌选矿废水(含精矿溢流)、硫精溢流水、硫尾水(含地沟水)等三种来源,废水比例为70:14:16,废水水质分析见表1,试验水量为60L/d,运行方式为连续式运行。

[0051] 表1废水水质分析(mg/L,除pH外)

[0052]

pH	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	CODcr	NH ₃ -N	TP	SS
12.3	820	3.85	2.04	0.85	1.73	418	23.4	1.50	371

[0053] 本发明实施例1的工艺流程,可具体表述如下:

[0054] 1) 废水经收集初沉处理后,经两级臭氧氧化,消除选矿废水中还原性物质并破坏废水中的难降解有机物,两段臭氧投加量分别为80mg/L及60mg/L,臭氧停留时间为20min,经臭氧处理使出水中有机物的紫外吸收峰均集中于200nm,;

[0055] 2) 臭氧氧化出水经搅拌曝气,消除残留的臭氧,搅拌强度为150r/min,搅拌停留时间为1h;

[0056] 3) 搅拌池通过滴加氢氧化钠溶液调节pH至6-8,并补加少量生物菌种及少量N、P;

[0057] 4) 出水经厌氧及好氧两级生物处理,使得厌氧处理后出水COD约为50-80mg/L,曝气生物滤池处理后出水COD约为30-50mg/L,厌氧反应停留时间控制为20h,好氧反应停留时间控制为5h;

[0058] 5) 好氧滤池出水经二沉池沉淀,并经砂滤过滤后出水。

[0059] 为突出本工艺的有效性,选择对比工艺流程两种,同时开展试验,并在运行稳定后,出水同时用于选矿试验。

[0060] 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200mg/L,活性污泥法采用SBR活性污泥法,水力停留时间为10h,溶解氧浓度为4mg/L。

[0061] 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200mg/L。

[0062] 按本工艺流程及对比1、对比2流程反应后出水水质见表2。

[0063] 表2出水水质分析(mg/L,除pH外)

[0064]

出水	pH	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	CODcr	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

[0065] 采用上述三种出水开展选矿试验,试验数据见表3。

[0066] 表3选矿试验

[0067]

	产品	Q(g)	$\gamma(\%)$	品位 (%)		金属量		回收率 (%)	
				Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
清水	K _{Pb}	95.50	6.03	61.95	2.45	373.5	14.8	84.4	1.7
	K _{Zn}	226.00	14.27	1.01	58.47	14.4	834.3	3.3	95.3
	x	1262.40	79.70	0.68	0.33	54.5	26.0	12.3	3.0
	原矿 ⁺	1583.9				442.4	875.1	100.0	100.0
本工艺	K _{Pb}	98.50	6.20	60.94	2.31	378.0	14.3	83.8	1.6
	K _{Zn}	227.00	14.30	1.21	58.16	17.4	831.4	3.8	95.5
	x	1262.40	79.50	0.70	0.32	55.6	25.2	12.3	2.9
	原矿 ⁺	1587.9				450.9	870.9	100.0	100.0
对比 1	K _{Pb}	115.00	7.34	54.31	3.58	398.8	26.3	87.7	3.0
	K _{Zn}	240.00	15.33	0.56	51.75	8.6	793.1	1.9	91.8
	x	1211.00	77.33	0.61	0.58	47.2	44.9	10.4	5.2
	原矿 ⁺	1566				454.6	864.2	100.0	100.0
对比 2	K _{Pb}	132.00	8.46	49.19	3.52	416.0	29.8	91.3	3.4
	K _{Zn}	269.00	17.23	0.37	47.02	6.4	810.3	1.4	93.8
	x	1160.00	74.31	0.45	0.32	33.4	23.6	7.3	2.7
	原矿 ⁺	1561				455.8	863.6	100.0	100.0

[0068] 由上表2可见,处理后出水水质优于对比工艺,主要差别在于COD_{Cr}及Ca离子含量。上3表可见,本工艺出水选矿指标与清水指标非常接近,达到了矿山废水回用的标准。对比1及对比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及对比2工艺出水均较难满足选矿指标要求。

[0069] 实施例2

[0070] 选取辽宁铁岭地区某大型铅锌矿选矿废水,废水来源分为铅锌选矿废水,废水水质分析见表4,试验水量为60L/d,运行方式为连续式运行。

[0071] 表4废水水质分析(mg/L,除pH外)

[0072]

pH	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	CODcr	NH ₃ -N	TP	SS
11.4	460	0.55	1.02	1.20	0.85	368	50.1	0.88	519

[0073] 按本工艺流程及对比1、对比2流程反应后出水水质见表5。

[0074] 表5出水水质分析 (mg/L, 除pH外)

[0075]

出水	pH	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb	CODcr	NH ₃ -N	TP	SS
本工艺	7.05	317	0.52	0.68	0.44	0.71	28.5	25.3	0.31	31.6
对比1	6.12	385	0.43	0.79	0.65	0.49	44.1	35.5	0.71	62.2
对比2	4.75	379	0.37	1.01	1.15	0.82	50.5	29.7	0.66	69.3

[0076] 采用本工艺处理后出水水质优于对比工艺。

[0077] 采用上述三种出水开展选矿试验, 试验数据见表6。

[0078] 表6选矿试验

[0079]

	产品	Q(g)	$\gamma(\%)$	品位 (%)		金属量		回收率 (%)	
				Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
清水	KPb	8.04	1.79	57.43	13.43	102.5	24.0	59.6	4.0
	KZn	42.22	9.38	3.82	53.63	35.8	502.9	20.8	84.9
	x	400	88.84	0.38	0.74	33.8	65.7	19.6	11.1
	原矿	450.26				172.1	592.6	100.0	100.0
本工艺	KPb	10.82	2.26	57.5	12.03	130.1	27.2	69.8	4.3
	KZn	47.26	9.89	2.42	52.51	23.9	519.1	12.8	82.2
	x	420	87.85	0.37	0.97	32.5	85.2	17.4	13.5
	原矿	478.08				186.6	631.5	100.0	100.0
对比 1	KPb	10.82	2.24	55.46	13.03	124.3	29.2	65.1	4.3
	KZn	51.76	10.73	3.3	51.74	35.4	554.9	18.5	81.1

[0080]

	x	420	87.03	0.36	1.15	31.3	100.1	16.4	14.6
	原矿	482.58				191.1	684.2	100.0	100.0
对比 2	KPb	9.96	2.13	49.74	17.17	105.9	36.5	58.6	5.3
	KZn	55.09	11.77	3.87	48.29	45.6	568.5	25.2	82.5
	x	402.92	86.10	0.34	0.98	29.3	84.4	16.2	12.2
	原矿	467.97				180.7	689.4	100.0	100.0

[0081] 由表6可见,本工艺出水选矿指标与清水指标非常接近,达到了矿山废水回用的标准。对比1及对比2出水在相同药剂制度下,选矿指标远差于清水试验指标,说明对比1及对比2工艺出水均较难满足选矿指标要求。

[0082] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,故凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

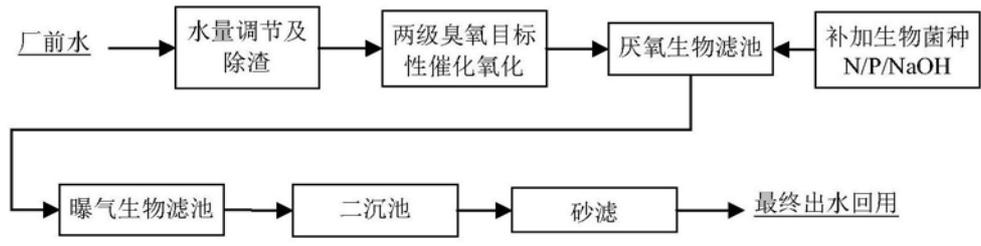


图1

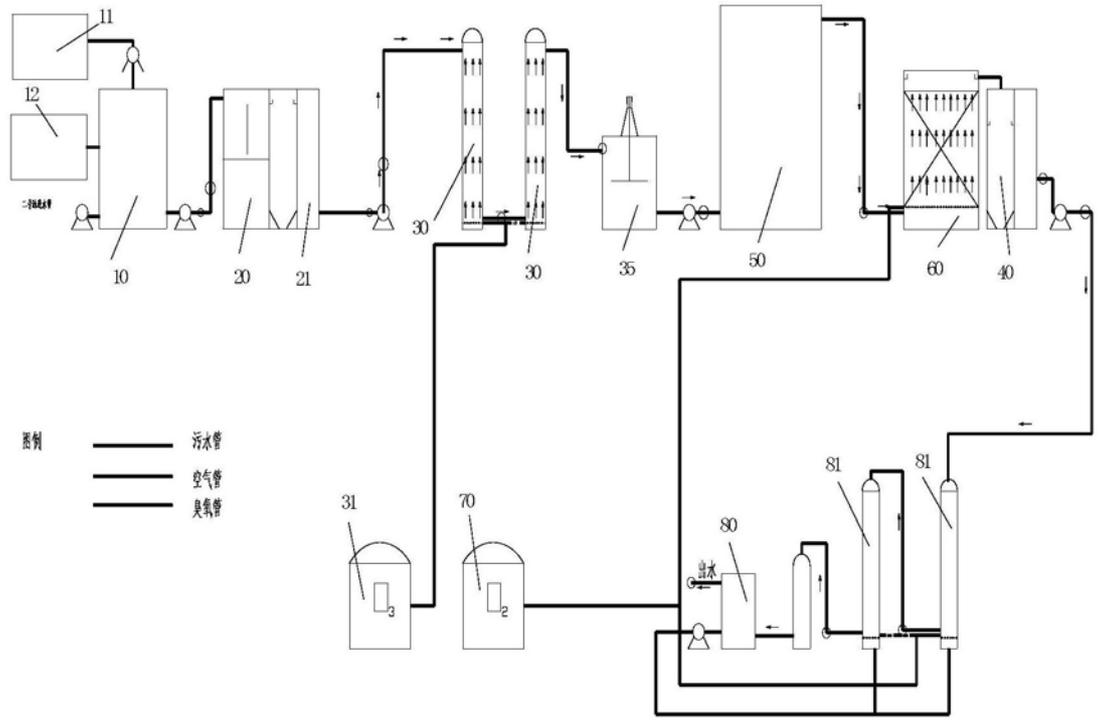


图2