

某重金属废水处理厂改造工程设计及实验

杨 彬, 肖学权, 常 亮

杰瑞环境工程技术有限公司, 湖南 长沙
Email: 272046954@qq.com

收稿日期: 2021年3月20日; 录用日期: 2021年4月20日; 发布日期: 2021年4月29日

摘 要

湖南某园区周边遗留的尾矿库汇集大量重金属废水, 不满足现有重金属废水处理厂进水水质要求, 需要增设一套预处理设施。该预处理设施采用芬顿氧化 + 重金属捕集处理工艺对尾矿重金属废水进行预处理, 并进行了实验验证和工程应用。试验结果表明: 芬顿氧化 + 重金属捕集工艺可实现对尾矿重金属废水的预处理, COD_{Cr}的去除率为60%~70%, 镉的去除率可达99%, 出水满足重金属废水处理厂进水标准。

关键词

重金属废水, 芬顿氧化, 重金属捕集

Design and Experiment of Modification Project of a Heavy Metal Wastewater Treatment Plant

Bin Yang, Xuequan Xiao, Liang Chang

Jereh Environmental Engineering Technology Co., Ltd., Changsha Hunan
Email: 272046954@qq.com

Received: Mar. 20th, 2021; accepted: Apr. 20th, 2021; published: Apr. 29th, 2021

Abstract

A large amount of heavy metal wastewater is collected from the remaining tailings ponds around an industrial park in Hunan, which cannot meet the inlet water quality requirements of the existing heavy metal wastewater treatment plant, and a set of pretreatment facilities is needed. In this pretreatment facility, Fenton oxidation + heavy metal trapping treatment process was used to pre-treat the heavy metal wastewater from tailings, and the experimental verification and engineering

application were carried out. The test results show that the process of Fenton oxidation + heavy metal capture can realize the pretreatment of heavy metal tailings wastewater, the removal rate of COD_{Cr} is 60%~70%, the removal rate of Cd is up to 99%, and the effluent meets the inlet standard of heavy metal wastewater treatment plant.

Keywords

Heavy Metal Wastewater, Fenton Oxidation, Heavy Metal Capture

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

湖南某园区重金属废水处理厂主要处理园区企业排放的含重金属废水及厂区初期雨水，废水经处理达标后就近排入河流。现有处理工艺为电化学絮凝法处理含重金属工业废水。

该园区周边遗留多个尾矿库，地势低洼，汇集了大量重金属废水，这些废水通过管网收集后排入重金属废水处理厂管网。新增废水含有大量重金属离子，各污染因子浓度高，不满足现有重金属废水处理厂进水水质要求，直接通过现有处理工艺无法达标，因此需要新增一套预处理设施，将该重金属废水进行预处理后，再进入现有废水处理系统处理达标排放。

2. 项目情况

2.1. 重金属废水处理厂情况

某园区重金属废水处理厂主要处理技术为电化学絮凝法，现有工艺如图 1 所示。

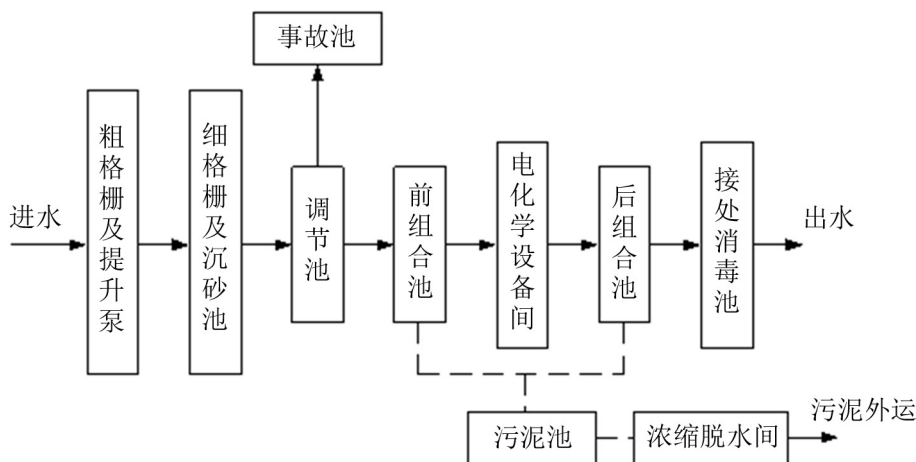


Figure 1. Current process flow chart of heavy metal wastewater treatment

图 1. 重金属废水处理现有工艺流程图

重金属废水处理厂进水和出水水质标准如表 1 所示，该重金属废水处理厂出口中铅、砷、镉、锌等重金属污染因子达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)表 1 III 类水质标准，其他污染因子达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中一级 B 标准。

Table 1. Water quality standard for inlet and outlet of heavy metal wastewater treatment plant
表 1. 重金属废水处理厂进水、出水水质标准

水质指标	进水水质(mg/L)	出水水质(mg/L)
pH	6~9	6~9
COD _{cr}	120	60
总铅	1.0	0.05
总锌	5.0	1.0
总砷	0.5	0.05
总镉	0.1	0.005

2.2. 尾矿重金属废水情况

园区周边遗留多个尾矿库，汇集了大量重金属废水，经现场取样检测，尾矿重金属废水水质参数如下表 2 所示。

Table 2. Water quality parameters of heavy metal tailings wastewater
表 2. 尾矿重金属废水水质参数

序号	污染因子(mg/L)				
	PH	铅	锌	镉	COD _{cr}
1	3	0.02	0.12	22.4	570
2	4	0.02	0.19	80.4	308
3	4	0.012	0.76	24.2	223
4	4	0.02	0.44	42.5	162

从表 2 可以看出，尾矿废水中的镉浓度 20 mg/L~80 mg/L、COD_{cr} 160 mg/L~600 mg/L，超过了重金属废水处理厂的进水标准(镉 ≤ 0.1 mg/L, COD_{cr} ≤ 120 mg/L)。该股重金属废水如果直接进入现有重金属废水处理系统进行处理，会对该重金属废水处理系统产生很大的冲击，从而影响出水水质，出水无法达到排放要求。因此需要先进行预处理，满足重金属废水处理厂进水要求后，再排入现有重金属废水处理系统进行进一步处理。

2.3. 尾矿重金属废水预处理系统进出水水质

从表 2 可以看出，尾矿废水水质变化较大，故选取检测数据最大值作为进水水质，进行尾矿废水预处理系统设计。尾矿重金属废水预处理系统设计进出水水质如表 3 所示。

Table 3. Inlet and outlet water quality of tailings wastewater pretreatment system
表 3. 尾矿废水预处理系统设计进出水水质

项目	污染因子(mg/L)	
	镉	COD _{cr}
进水水质	80.4	570
出水水质	0.1	120

3. 实验验证

3.1. 预处理工艺选择

常用重金属废水处理技术有重金属捕集剂处理法、化学沉淀法、活性炭吸附法、氧化还原法、膜分离法和微电解法等。重金属捕集剂相比于其他处理方法，去除率高，絮凝效果佳，污泥量少且螯合物易脱水，处理费用相对较低[1]-[10]。

该重金属废水中有机物成分复杂，除了含有重金属外，还含有有机物，很多都是难降解物质，可生化性差。对于这类废水一般生物法很难处理，且普通的氧化剂的氧化能力也难以满足要求。芬顿氧化产生具有强氧化性的羟基自由基，能氧化分解有机物，羟基自由基可以同时氧化多种有机物的混合物、容易控制、反应速率快等特点。

因此本项目拟将芬顿氧化与重金属捕集剂法两种方法相结合，充分发挥各自的特点与优势，使其能够更好的去除废水中重金属、 COD_{cr} 和其他污染物，满足重金属废水处理厂进水要求。

为了验证芬顿氧化 + 重金属捕集剂工艺的可行性，进行了芬顿氧化试验和重金属捕集试验。

3.2. 芬顿氧化试验

取废水置于烧杯中，用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 到 5，芬顿氧化加药量入：质量比(H_2O_2 :原水 COD_{cr}) = 2:1，摩尔比(H_2O_2 : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) = 3:1，搅拌反应 2 h 后，用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 到 7，加入 PAM 混凝沉淀，然后静置 0.5 h 后，取样分析 COD_{cr} 。

Table 4. Fenton oxidation test results

表 4. 芬顿氧化试验结果

序号	原水 COD_{cr} (mg/L)	芬顿出水 COD_{cr} (mg/L)	COD_{cr} 去除率
1	570	109	69.8%
2	308	110	64.2%

从表 4 可以看出芬顿氧化对尾矿废水 COD_{cr} 的去除率可达 64%~70%，出水满足重金属废水处理厂进水标准。

3.3. 重金属捕集试验

取芬顿氧化后出水置于另一个烧杯中，加入重金属捕集剂搅拌反应 15 min 后，再加入 PAC、PAM 絮凝沉淀，然后静置 0.5 h 后，本次实验主要对镉进行了取样分析。

Table 5. Heavy metal trapping test results

表 5. 重金属捕集试验结果

序号	进水镉(mg/L)	出水镉(mg/L)	镉去除率
1	22.4	0.095	99.5%
2	80.4	0.084	99.8%

从表 5 可以看出，重金属捕集剂对尾矿废水中镉的去除率可到 99%，经重金属捕集剂处理后，出水镉的浓度小于 0.1 mg/L，满足重金属废水处理厂进水标准。

4. 预处理工艺设计

根据上述分析和实验验证，本项目整体工艺采用芬顿氧化 + 重金属捕剂工艺，工艺流程如图 2 所示，

主要包括调节池、芬顿氧化池、重金属反应器和清水池。

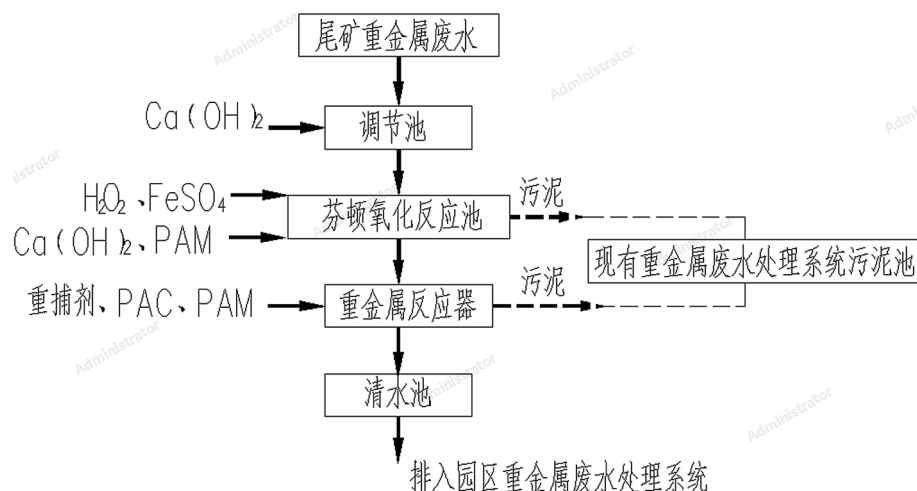


Figure 2. Tailings wastewater pretreatment process flow chart

图 2. 尾矿废水预处理工艺流程图

工艺描述:

1) PH 调节池

PH 调节池调节 PH 的作用。通过管网，将重金属废水送入 PH 调节池，加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，调节 pH 为 4.5~5。

2) 芬顿氧化池

将 PH 调节池出水泵送入芬顿氧化池，向芬顿氧化池中加入 $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 和 FeSO_4 ，在空气曝气的协同作用下，废水经过强氧化反应后，大部分重金属络合物经破络，有机污染物被降解成小分子化合物，重金属离子游离出来。芬顿反应 2 h 后，加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，调节 pH 为 7~8，然后加入 PAM，加速废水中的有机悬浮物和游离重金属态产生絮凝体进行沉降去除。

3) 重金属反应器

重金属反应器内部设置有反应区、沉淀区和出水区，反应区内设置有竖直挡板，重金属反应器下部设置曝气装置。

沉淀池出水进入重金属反应器，首先加入重金属捕集剂，重金属捕集剂能够结合重金属离子，生成稳定且难溶于水的金属螯合物。然后加入 PAC、PAM 加速废水中的游离重金属态产生絮凝体。在反应区，液体上流时推动重捕剂和絮凝剂上流使得竖直挡板两侧存在密度差，从而液体流向另一侧，使得固液在重金属反应器内循环流动，通过控制进水阀门，使得废水在重金属反应器内的停留时间为 0.5~1 h，当反应区的液面达到一定高度时，废水进入上方的沉淀区，废水中悬浮的重金属螯合物在沉淀区斜板处沉淀，分离出的重金属螯合物在重力的作用下沿着斜板向下滑至重金属反应器底部，废水经沉淀区处理后进入出水区，经抽样检测后进入清水池。

4) 清水池

经重金属捕集剂处理后的废水进入清水池，最后进入园区重金属废水处理系统进一步处理。

5. 结论

1) 根据上述分析和实验验证，芬顿氧化 + 重金属捕集的组合工艺可实现对尾矿重金属废水的预处理， COD_{Cr} 的去除率为 60%~70%，镉的去除率可达 99%，出水 COD_{Cr} 浓度小于 120 mg/L，镉的浓度小于

0.1 mg/L, 出水满足重金属废水处理厂进水标准。

2) 重金属捕集剂可高效去除重金属离子, 且产泥量少, 不存在二次污染。对于重金属废水来说, COD、重金属离子都是废水达标排放的重要指标, 在高级氧化 + 重金属捕集剂的组合工艺的前提下, 可有效实现高浓度重金属废水处理和达标排放, 降低能源消耗。

3) 芬顿反应过程中产生大量污泥, 同时考虑到污泥压滤效率, 添加无机物料增加脱水效果, 最终导致污泥产量较多。为减少污泥处理费用, 建议充分利用厂内空闲地对污泥进行摊铺晾晒, 尽可能的减少污泥含水率, 以降低污泥重量, 减少处理费用。

4) 采用芬顿氧化 + 重金属捕集剂的组合工艺处理重金属废水时, 需要考虑芬顿药剂和重金属捕集剂的投加量, 选择合适的加药量达到处理要求, 减少不必要的药剂成本, 同时减少污泥量, 降低污泥处置费用。

5) 重金属捕集剂作为本工艺的重要药剂, 在实际运行过程中, 需要根据重金属废水的变化情况、特点及处理要求等, 选择合适的重金属捕集剂, 从而满足重金属废水的处理要求。

基金项目

长沙市科技计划项目经费资助(项目编号: kn2001127)。

参考文献

- [1] 马前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 10-14.
- [2] 王胜凡, 梅立永, 王磊, 等. 重金属废水处理方法与比较[J]. 广东化工, 2017, 44(22): 99-100.
- [3] 曾毅夫, 刘君, 邱敬贤, 等. 电化学法处理含重金属电镀废水研究[J]. 再生资源与循环经济, 2018, 11(6): 42-44.
- [4] 马健伟, 任淑鹏, 初阳, 等. 化学沉淀法处理重金属废水的研究进展[J]. 化学工程师, 2018, 32(8): 57-59.
- [5] 汪海燕. 离子交换技术在处理废水中重金属的应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(16): 160-161.
- [6] 杨倩. 生物吸附法处理水体中重金属离子的研究进展[J]. 云南工, 2018, 45(7): 76-78.
- [7] 林海, 张叶, 等. 重金属捕集剂在废水处理中的研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(4): 6-11.
- [8] 樊俊丽. 巯基重金属捕集剂的应用及市场展望[J]. 河南化工, 2019(36): 8-10.
- [9] 张旭健, 王廖沙, 等. 一种新型重金属螯合剂处理垃圾焚烧飞灰的中试研究[J]. 环境卫生工程, 2015, 23(6): 5-8.
- [10] 孙秀萍, 高朝勇. 有机高分子重金属捕集剂研究进展[J]. 环境生态学, 2020, 7(2): 85-88.