

绿色冶金

有色金属行业含油高盐废水的资源化处理研究

黄松宇¹ 于淼²

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 某有色金属冶炼企业硫酸铜生产中的萃余液为含油高盐废水,其石油类浓度为92.5 mg/L,TOC浓度为89.5 mg/L,主要盐类为硫酸钠。本文选择气浮除油法作为预处理工艺,并利用固定床活性炭吸附法对该废水进行除油处理。试验结果表明,气浮法除油效果有限,石油类污染物的去除率为30.9%,TOC去除率为33.1%,仍有大部分油类残留;在固定床活性炭吸附法中,升流式进水方式有着更高的除油率,石油类去除率可达到80%左右,设置进水流速选择为500~1000 mL/h时可以获得较优的处理效果和较高的处理效率,且从吸附开始2 h后至吸附结束其出水效果稳定;对除油后废水进行分离提取,可得到无水硫酸钠(元明粉),经分析其品质接近于国标I类一等品。

[关键词] 高盐废水;气浮除油;活性炭吸附;含油废水;低温热法浓缩;元明粉

[中图分类号] X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2024)06-0035-06

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.06.005

0 前言

高盐废水以含有大量的无机盐而得名。我国有色金属冶炼行业高盐废水的主要特点有:总溶解性固体(TDS) > 3.5%,含有 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等离子,重金属含量高、硬度大,是典型的难处理废水^[1-2]。随着行业环保要求的日益严苛,厂区废水“零排放”逐渐成为每个企业的共识。而因可生化性较差,高盐废水中污染物如COD、重金属等无法采用生物法处理,故行业中能够深度处理TDS > 100 g/L的高盐废水的工艺主要为物理法。热浓缩法是其中的一种物理法,传统的热浓缩法包括多效蒸发(MED)和机械式蒸汽再压缩法(MVR)^[3]。

目前,降低处理成本成为有色行业的重点发展

方向,中国恩菲工程技术有限公司经过多年自主研发的低温热法浓缩(ENFI-LTE)处理高盐废水技术已经在我国多座有色冶炼厂实现了工业化应用^[4]。该技术利用有色冶炼企业厂内的低温热源,对废水进行浓缩处理,从而实现废水的减量化,达到“以废热治废水”的效果,大大节省了废水处理成本。因实际生产条件的影响,废水中易混入油类等有机物质,油类因密度低会漂浮于废水表面,从而影响废水的蒸发效果,同时无法有效排出,油类会随着水处理工艺的运行在蒸发器中逐渐积累。因此,在进入蒸发器前,需要对废水进行预处理除油至进水中的石油类浓度 ≤ 50 mg/L。

本文针对我国某有色冶炼生产企业生产工序产生的含油高盐废水,选择业内常用的气浮除油和活性炭吸附手段进行处理,比较了不同固定床活性炭吸附参数下的除油效率,然后采用先浓缩再冷冻蒸发结晶的手段进行资源化处理,得到有价产品无水硫酸钠(元明粉)。

1 含油废水处理技术进展

有色金属行业废水中的油类组分复杂。根据工艺的特点,废水中的油类主要来自残留的有机萃取剂及其水解产物、湿法冶金稀释剂及金属萃合物等。

[收稿日期] 2024-10-24

[作者简介] 黄松宇(1982—),男,硕士,高级工程师,主要从事工业废水处理工作。

[引用格式] 黄松宇,于淼.有色金属行业含油高盐废水的资源化处理研究[J].绿色矿冶,2024,40(6):35-40.

HUANG Songyu, YU Miao. Research on resource treatment of oily and high-salt wastewater in non-ferrous metal industry [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(6): 35-40.

按照颗粒大小,这些油类物质在废水中的状态可以分成悬浮态($>100\ \mu\text{m}$)、分散态($10\sim 100\ \mu\text{m}$)、乳化态($<10\ \mu\text{m}$)和溶解态($0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$)等形式分布^[5-6]。不同存在形态的油去除方法不同,且油类颗粒越小,其于废水中的稳定性越强,采用单一方法很难达到深度除油的效果。

目前有色行业冶金废水中油类去除方法主要包括化学法和物理法^[7]。化学法主要由以高级氧化法^[8]、催化氧化法、湿式氧化法为代表的氧化法和药剂凝聚法构成。氧化法是通过加入芬顿试剂等反应产生活性极强的自由基(如 $\cdot\text{OH}$),使废水中的大分子油类氧化降解成小分子物质,并最终矿化为二氧化碳和水的过程;药剂凝聚法是将混凝剂加入含油废水中,混凝剂经水解后产生胶体,通过压缩双电层、吸附架桥、网捕电中等作用破坏油水界面膜,并使油珠凝聚并去除的过程。目前,因湿法工艺选型的萃取剂比较稳定,化学法氧化的效果具有一定的波动性,有时候并不能完全分解油类,同时因投加氧化药剂等,废水后续处理变得复杂;而药剂凝聚法中因加入药剂产生大量的泥渣,后续仍需处理。

根据文献报道^[5-7],利用物理法对湿法冶金废水除油的工业应用案例较多,物理法包括药剂凝聚、重力分离、气浮法、活性炭吸附法、树脂吸附法等。重力分离法是根据水相、油相的密度不同,通过设置油水分离器、隔油池等设施达到分离效果,其缺点是除油效果有限,且设备因水力停留时间较长造成设备占地面积大;气浮法是向水体系中通入大量的微气泡,水溶液中的油相颗粒粘附在微气泡上形成絮凝体,上浮至水面,该技术最早起源于选矿行业,后逐渐应用在工业废水处理领域,处理效果好,但也存在容易堵塞、液面飞沫等问题;吸附法是目前常用的深度除油处理方法,其通过填料吸附的方式对水中的分散态、溶解态、乳化态的油类具有良好的处理效果。目前主要的吸附填料为活性炭和树脂,填料具有比表面积大、表面具有亲油活性等特点,除油效率高,能够达到深度除油的效果,但也具有价格昂贵、寿命有限、需要反洗等问题。

表1总结了湿法冶金含油废水各种物理处理方法的优缺点。根据表1,并结合实际生产需要,本文选择气浮法和活性炭吸附法作为废水除油处理手段,并考察不同参数条件下的除油试验效果。

表1 几种主要物理除油法处理技术的优缺点对比

物理除油方法	适用范围	主要优点	主要缺点
重力分离法	悬浮态、分散态	工艺成熟、费用低	占地面积大
气浮法	分散态、乳化态	效果较好、工艺稳定	占地面积较大,具有针对性
活性炭吸附法	分散态、乳化态	工艺成熟	吸附不稳定,具有针对性
树脂吸附法	乳化态、溶解态	处理效果较好	投资较高

2 试验

2.1 试验原料

高盐废水为我国某有色冶金企业硫酸铜生产萃取过程产生的硫酸钠萃余液。针对该废水,目前采用的处理主工艺流程为“除重+除砷”,萃取过程产

生的废水为硫酸钠液,硫酸钠液经过纯碱沉淀后为沉镍上清液,沉镍上清液加入聚合硫酸铁、聚合氯化铝以及聚丙烯酰胺除砷后外排。该外排废水因含有萃取剂及其水解产物,是典型的含油高盐废水,同时废水中有较高浓度的硫酸钠具有一定的资源化价值。废水主要成分见表2。

表2 含油高盐废水主要成分

成分	pH	TDS/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	石油类/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TOC/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na^+ / ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} / ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ca^{2+} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
含量	5.8	145	92.5	89.5	52.67	85.7	1.54	3.03
成分	Cu/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cd	Cr/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ni/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Pb/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Zn/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Hg	Mn
含量	0.12	未检出	0.02	2.27	0.04	0.08	未检出	未检出

2.2 试验仪器

电子天平(± 0.001 g);电动调速搅拌器;水环真空抽滤机;旋转蒸发仪(3 L);抽滤瓶及布氏漏斗(2 L);500 mL 烧杯;500 mL 量筒;电子计时器;冷水机;平板式离心机;溶气气浮机,主要用于产出气浮试验所需的溶气。

2.3 测试方法

废水中金属离子浓度采用 Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICPOES, 美国 PerkinElmer 公司)检测;废水 pH 值采用 pH 酸度计测定;TDS 采用重量法测定; Cl^- 采用硝酸银滴定法(GB 11896—1989)测定;硫酸钠白度采用白度仪进行测定; SO_4^{2-} 采用铬酸钡分光光度法(HJ/T 342—2007)测定;废水中石油类浓度利用 LS 2600 型红外光谱仪,参考《水质 石油类和动植物油类的测定红外分光光度法》(HJ 637—2018)进行测定。

2.4 试验方案

1) 气浮除油方法:利用气浮试验机通过曝气头向装有 500 mL 高盐废水的烧杯中通入空气,设置气浮时间为 1 h,撇去表面浮油后完成气浮预处理过程。

2) 固定床活性炭柱吸附法:选择颗粒大小为 2 ~ 4 mm 工业煤制活性炭颗粒,在超纯水中浸泡 12 h 后装填入玻璃层析柱中。玻璃层析柱规格为内径 40 mm、柱高 500 mm,颗粒活性炭装填体积控制在 500 mL 左右,为防止活性炭颗粒随着水流流失,在活性炭柱上方装填玻璃纤维棉以固定。根据进水方向的不同,设置升流式和降流式固定床活性炭吸附柱,废水通过蠕动泵泵入吸附柱中,并通过蠕动泵转速调节进水流速。吸附试验开始第 30 min、1 h 取样后,每隔 1 h 取样,直至实验结束。

3) 废水蒸发结晶方案:根据以往工业化制备元明粉方案,采用“LTE 低温热法浓缩 + 冷冻结晶 + 蒸发结晶”工艺。取经过气浮预处理及活性炭吸附除油后的废水 8 L,使用旋转蒸发器进行蒸发浓缩,逐次加入废水连续蒸浓,根据前期测定的废水 TDS 浓度,设置最终剩余 2 ~ 3 L 浓水母液时停止蒸发操作,以不析出硫酸钠固体为准。

利用冷水机对上一步得到的浓水母液进行冷冻结晶,冷冻过程中对母液连续搅拌(60 r/min)均匀,控制浓水母液温度最终冷却至 5 °C 后取出,离心分离得到芒硝。取不少于 500 g 质量的结晶芒硝,加入适量去离子水溶解后,移入旋转蒸发器进行加热

蒸发,直至产出一定量晶体,然后进行离心分离得到无水硫酸钠。

本研究技术路线如图 1 所示。

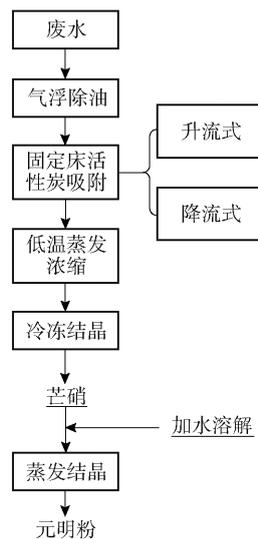


图 1 含油高盐废水资源化处理技术路线

3 试验结果与讨论

3.1 气浮除油预处理效果分析

根据表 2 可知,废水含有一定的油类物质,其 TOC 浓度为 89.5 mg/L,水中石油类浓度为 92.5 mg/L,且废水 TDS 浓度为 145 g/L,是典型的含油高盐废水。经过“除重 + 除砷”工艺后,水中重金属离子浓度均小于 0.5 mg/L,废水中主要阴离子和阳离子分别为钠离子和硫酸根,为废水后续提取分离无水硫酸钠(元明粉)提供了条件。

气浮除油法是向水中通入大量密集的微小气泡,气泡与废水中分散态的油类颗粒相互碰撞黏附,形成总体密度小于水的气泡聚集体,在浮力的作用下,气泡聚集体上浮到水面形成浮渣层从而去除水中油类的方法^[9]。气浮除油试验效果见表 3。

表 3 气浮除油效果对比

指标	原水/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	气浮处理后/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	去除率/%
石油类浓度	92.5	63.9	30.9
TOC 浓度	89.5	59.9	33.1

由表 3 可知,以废水中石油类浓度和 TOC 浓度表征废水中含油污染物的量,经过 2 h 气浮除油处理后,废水中油类物质有一定的降低,石油类污染物的去除率为 30.9%,TOC 去除率为 33.1%,这说明

气浮除油虽然取得了一定的处理效果,但仍有大部分油类残留,这将会影响后续元明粉产品的品质。根据以往工程设计经验,进水石油类浓度需要控制在不高于 50 mg/L,故废水仍需进一步处理。同时由于废水中 TOC 浓度和石油类浓度变化趋势接近,为了简化试验操作,后续使用水中石油类浓度作为废水中含油量的评价指标。

3.2 活性炭吸附除油效果

3.2.1 不同进水形式下的除油效果对比

在不同的进水方式即升流式和降流式条件下,固定床活性炭吸附柱出水中石油类的去除效果如图 2 所示。试验中固定进水流速为 500 mL/h,由图 2 可知,虽然进水形式不同,但两组试验都呈现出水石油类浓度逐渐降低的趋势。吸附 2 h 后,出水浓度逐渐稳定,升流式进水处理后石油类浓度最低可达 17.9 mg/L,降流式进水处理后石油类最低为 26.9 mg/L。由以上数据可知,固定床活性炭吸附柱除油效果较为稳定,从吸附 2 h 至试验结束,两种处理方式的出水石油类浓度均较低,这 4 h 内升流式和降流式平均出水石油类浓度分别为 18.5 mg/L 和 27.9 mg/L,去除率分别达到 80.0% 和 69.8%。

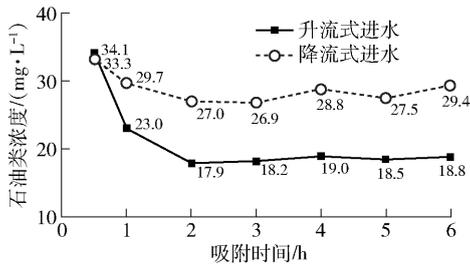


图 2 固定床活性炭吸附柱在不同的进水方式下对石油类污染物的去除效果

对比升流式进水组和降流式进水组两组数据可以发现,升流式进水的石油类去除率较高,分析其原因,可能是不同的进水方式下固定床活性炭柱中颗粒表面与废水溶液的接触面积及有效过滤时间存在差异^[10-11]。在升流式进水中,废水下进上出,受水流推力及浮力影响,活性炭柱颗粒的间隙增加,废水中油类颗粒与其接触充分,有效过滤时间增加,最终石油类去除率更高。反之,在降流式进水组中,废水上进下出,因受到水流的压缩作用,活性炭颗粒之间更加紧实,部分孔隙与油类颗粒相隔绝,未能起到吸附作用,最终接触面积和有效过滤时间减少,除油率降低。

3.2.2 不同进水流速对升流式固定床活性炭吸附除油效果的影响

采用上述经过气浮除油的废水,设置固定床活性炭吸附柱试验进水形式为升流式进水,吸附时间为 2 h,比较进水流速分别为 250 mL/h、500 mL/h、1 000 mL/h、1 500 mL/h、2 000 mL/h 条件下的吸附除油效果^[11]。结果如图 3 所示。

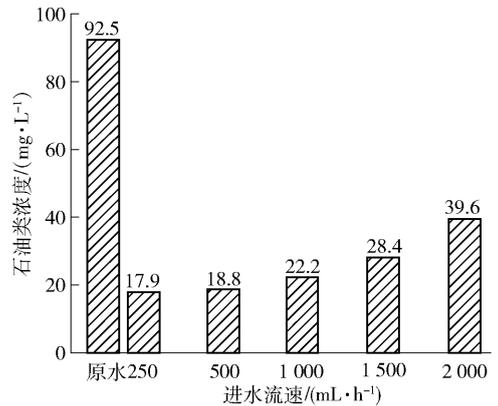


图 3 不同进水流速下的升流式固定床活性炭柱吸附除油效果

由图 3 可知,随着进水流速的增加,吸附出水的石油类浓度呈现逐渐升高的趋势。当流速为 250 mL/h、500 mL/h、1 000 mL/h 时,出水中石油类浓度为 17.9 ~ 22.2 mg/L,差异不大,此时废水中石油类浓度的去除率在 76.0% 以上;当进水流速超过 1 500 mL/h,出水中的石油类浓度明显增加;在流速为 2 000 mL/h 时,石油类浓度为 39.6 mg/L,此时石油类去除率仅为 57.2%。分析其原因,可能为虽然升流式进水中活性炭柱中颗粒受水流推力及浮力影响,颗粒间隙增加,吸附接触充分,但流速升高也会减少水中油类颗粒与活性炭吸附颗粒的接触时间,导致最终出水石油类去除率降低。虽然试验出水石油类浓度低于 50 mg/L,但此仅为吸附 2 h 的结果,在实际吸附试验中,因活性炭吸附住吸附总量有限,出水浓度会随处理时间而升高,故为了保证出水石油类去除效果稳定,进水流速不宜大于 1 500 mL/h。综上所述,在固定床活性炭吸附柱填充体积 500 mL、进水方式为升流式进水、进水流速为 500 ~ 1 000 mL/h 条件下,可获得较好的除油效果。按照以上参数对气浮除油预处理后的废水进行活性炭吸附,系统出水颜色由原水的淡黄色变为澄清透明,出水效果如图 4 所示。

3.3 高盐废水蒸发结晶试验

经过上一节的除油试验后,废水中石油类浓度



图4 废水除油前后颜色对比

降低至 17.9 ~ 22.2 mg/L, 水中石油类去除率最高可达 80%。根据废水成分分析, 水中硫酸钠的浓度

表4 元明粉产品品质分析

指标	硫酸钠纯度/%	白度(R457)	钙和镁含量/%	氯化物/%
元明粉产品	99.2	84	0.16	0.43
《工业无水硫酸钠》GB/T 6009—2014 (I类一等品)	≥99	≥82	≤0.15	≤0.35

4 结论

针对有色冶炼企业硫酸铜生产的萃余液硫酸钠废水, 利用气浮除油法去除该废水中的石油类物质, 去除效果有限, 以石油类浓度计其去除率为 30.9%, 以 TOC 浓度计其去除率为 33.1%, 出水中石油类浓度仍高于 50 mg/L。以气浮除油法作为预处理手段, 并结合固定床活性炭吸附柱对废水进行吸附除油处理, 发现升流式进水法的石油类去除率更高, 从吸附开始 2 h 后至吸附结束其出水浓度稳定。分析不同进水流速下的吸附效果, 发现对于填充体积 500 mL 的升流式固定床活性炭吸附柱, 进水流速选择为 500 ~ 1 000 mL/h 时, 可以获得较优的处理效果和较高的处理效率。针对除油处理后的废水采用“LTE 低温热法浓缩 + 冷冻结晶 + 蒸发结晶”法获得元明粉成品, 其硫酸钠浓度可达 99.2%, 产品品质接近于国标 I 类一等品。

[参考文献]

[1] 陈宋璇, 于森, 黄龙, 等. 基于“以废热治废水”理念的高盐废水减排降碳处理技术的工业化应用[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(4): 7-11.

[2] 郭红兵, 李瑞基, 李瑞杰, 等. 低温热法浓缩工艺(LTE)处理高盐废水工业化试验研究[J]. 有色冶金节能,

为 120 ~ 130 g/L, 吸附除油后的废水可以用于分离提取得到元明粉以实现废水的资源化利用。根据以往工程应用案例^[3,12], 采用“LTE 低温热法浓缩 + 冷冻结晶 + 蒸发结晶”技术, 即废水低温浓缩后先制备芒硝(十水硫酸钠), 再蒸发结晶获得元明粉, 硫酸钠回收率达到 89%。对元明粉产品品质进行分析, 结果见表 4。由表 4 可知, 参考国家标准《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009—2014), 本次试验所得元明粉除了钙、镁和氯化物含量稍高外, 品质接近于国标 I 类一等品。

2021, 37(4): 49-53.

[3] 王飞, 王伟, 熊新国. 冷冻脱硝和 MVR 技术生产元明粉[J]. 氯碱工业, 2023, 59(3): 1-3.

[4] 孙文亮, 钱宁, 郭红兵. 低温热法短流程浓缩技术(LTE)处理污酸中和后液工业化生产实践[J]. 中国有色冶金, 2020, 49(2): 61-65.

[5] 宫晓丹, 张伟, 张登凯, 等. 萃取冶金过程中除油回收萃取有机相的生产实践[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(2): 11-15.

[6] 张婷, 张荣荣, 刘勇奇, 等. 萃余液与反萃液中油的去除或回收[J]. 广东化工, 2022, 49(18): 137-139.

[7] 毛迦勒. 萃取后液溶气气浮除油过程流场仿真与实验研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.

[8] 曹敏, 曹迪, 李诺, 等. 电催化氧化处理高盐废水[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(2): 68-71.

[9] 赵彤, 马航, 薛河南, 等. 湿法磷酸微气浮除油技术研究[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(8): 35-38, 59.

[10] 王菟, 包一翔, 钟金魁, 等. 活性炭和树脂吸附去除水中 PFAS 的研究进展[J]. 现代化工, 2024, 44(S1): 21-25, 29.

[11] 向轶, 宋超, 乌阳嘎, 等. 活性炭吸附工艺在工业废盐综合利用中的性能实验研究[J]. 环境科学与管理, 2024, 49(8): 64-69.

[12] 黄和风. 废盐蒸发分质结晶工艺改造研究[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(9): 58-60.

Research on Resource Treatment of Oily and High-salt Wastewater in Non-ferrous Metal Industry

HUANG Songyu¹, YU Miao²

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: The raffinate in the production of copper sulfate in a non-ferrous metal smelting enterprise is a kind of oily high-salt wastewater. The concentration of petroleum is 92.5 mg/L, the concentration of TOC is 89.5 mg/L, and the main salt is sodium sulfate. In this paper, the air flotation oil removal method was selected as the pretreatment process, and the fixed bed activated carbon adsorption method was used to remove the oil from the wastewater. The results show that the oil removal effect of air flotation method is limited, the removal rate of petroleum pollutants is 30.9%, the removal rate of TOC is 33.1%, and there are still most of the oil residues. In the fixed bed activated carbon adsorption method, the up-flow water inlet method has a higher oil removal rate, which can reach about 80%. When the water flow rate is set to 500 ~ 1 000 mL/h, the better treatment effect and higher treatment efficiency can be obtained, and the effluent effect is stable from 2 h after the adsorption to the end of the adsorption. Anhydrous sodium sulfate (sodium sulfate) can be obtained by separating and extracting the wastewater after oil removal, and its quality is close to the first-class product of national standard I by analysis.

Key words: high salt wastewater; dissolved air flotation; activated carbon adsorption; oily wastewater; low-temperature thermal concentration; sodium sulfate

(上接第 27 页)

mechanisms remain poorly understood. In order to deeply understand the effect of mixing shear on the properties of paste slurry, the meso-structure of paste slurry was tested by the Focused Beam Reflectometry (FBRM) technique to analyze the effect of shear rate on the meso-structure of full tailings paste. The results indicate that the mixing shear has a significant effect on the pastemeso-structure. As the shear rate increases, the aggregated particles in the paste are dispersed, the average chord length decreases, and the number of real-time particles increases; However, beyond a certain threshold the average chord length of the particles in the paste increases, and the measured number of real-time particles decreases, which suggests that the high-speed shear may alter the physicochemical characteristics of particle surfaces, thereby enhancing inter-particle interaction forces, and these changes further influence the rheological behavior and post-curing mechanical properties of the paste.

Key words: full tailings paste; mixing shear; meso-structure; particle