# 重金属污染防治技术汇编

科学技术部

二〇一二年

## 前言

当前我国重金属污染问题日益突出,已引起了广泛的社会关注,党中央、国务院高度重视。2011年以来,国务院相继出台了《重金属污染综合防治十二五规划》、《湘江流域重金属污染治理实施方案》。各省市地区也纷纷采取措施,加快推进重金属污染防治工作。

自"七五"以来,科技部会同相关部门,逐步加大对重金属污染防治技术研发的支持,形成了一批重金属污染防治技术成果,进一步加快先进成熟技术成果的转化应用,有效支撑了重金属污染防治工程措施的实施。

2011年3月,科技部社会发展科技司印发了《关于商请推荐重金属污染防治技术的函》,在全国范围内广泛征集相关技术。委托湖南省科学技术厅、中国21世纪议程管理中心、中华环保联合会环保技术标准研究专业委员会和中南大学等共同组织开展技术评估与编制工作。根据技术水平、经济成本、环境效益以及需求情况,编制组对征集到的技术进行了全面评估,组织召开了多次专家咨询会议,经科学严谨的编制,形成了《重金属污染防治先进技术汇编》(以下简称《技术汇编》)。入选技术分为研发类、示范类及推广类。

《技术汇编》涵盖了重金属清洁生产与气型污染控制技术(9 项)、重金属废水处理及回用技术(12 项)、重金属固体废物处理处置技术(3 项)、重金属污染土壤/底泥处理与生态修复技术(3 项)及重金属污染监测与评价(9 项)等五个技术应用领域,共 36 项技术。《技术汇编》分为技术目录和技术简介两部分。第一部分技术目录中,每项技术的内容由技术名称、技术内容、适用范围和技术发展阶段四部分组成。技术发展阶段按成熟程度分为研发类技术、示范类技术和推广类技术,概要表述了技术的主要情况。第二部分技术简介中详细阐述了各项技术的具体内容、应用工程与案例、联系单位信息等。以期为有关政府部门、企业和重金属污染防治工程建设单位在技术筛选和管理决策中提供帮助。

由于所征集的技术介绍内容有限,编写时间较紧,出现不够全面和不妥之处,敬请批评指正。

《技术汇编》由科技部社会发展科技司组织编写,湖南省科学技术厅、中国 21 世纪议程管理中心、中华环保联合会环保技术标准研究委员会、中南大学等参加。

## 目 录

| 第- | 一部分    | 技术目录错误! 未定义书                | 签。 |
|----|--------|-----------------------------|----|
|    | 、重金属   | 清洁生产与气型污染物控制技术              | 2  |
| 1  | 金属矿山   | 」无尾废排放生产工艺技术                | 2  |
| 2  | 铅富氧闪   | ]速熔炼技术                      | 2  |
| 3  | 氧气底吹   | 、熔炼一液态高铅渣直接还原炼铅技术           | 2  |
| 4  | 氧气底吹   | x 造锍捕金多金属捕集技术               | 3  |
| 5  | 新型侧吹   | て                           | 3  |
| 6  | 铬盐清洁   | 5生产工艺技术                     | 3  |
| 7  | 熔盐法钛   | x白清洁生产集成技术                  | 4  |
| 8  | 红土镍矿   | 一碱法活化提取铬铝技术                 | 4  |
| 9  | 废杂铜回   | ]转炉精炼生产阳极铜技术                | 4  |
| 二、 | 重金属源   | 爱水处理及回用技术                   | 4  |
| 10 | )重金属   | 废水生物制剂法处理与资源化技术             | 4  |
|    |        | 泥浆法(HDS)处理重金属废水技术           |    |
| 12 | 2海水脱矿  | 筑废水中汞的改性沸石处理技术及装置           | 5  |
|    |        | 山重金属废水硫酸盐还原菌处理技术            |    |
| 14 | 1重金属   | <b>废水固定化微生物处理技术</b>         | 5  |
| 15 | 5 电解锰质 | 废水处理的离子交换技术                 | 6  |
|    |        | 废水膜法处理工艺技术                  |    |
| 17 | 7复杂铜、  | 、铅锌多金属矿选矿废水处理与回用技术          | 6  |
| 18 | 高盐高%   | 浓重金属废水的新型疏水膜蒸馏浓缩技术          | 6  |
| 19 | 镍钴废剂   | 水溶液雾化氧化法处理技术                | 7  |
| 20 | 7 石煤提银 | 钒高盐度富重金属废水的资源化处理技术          | 7  |
| 21 | 高碱性组   | 纺织印染废水的逆流漂洗循环及反相胶束增溶富集重金属技术 | 7  |
| 三、 | 重金属    | 固体废物处理处置技术                  | 8  |
| 22 | 2 砷碱渣  | 无害化处理技术                     | 8  |
| 23 | 3 含汞废物 | 物改性沸石稳定化技术                  | 8  |
|    |        | 废渣硫化回收技术                    |    |
|    | ,, •   | 亏染土壤/底泥处理与生态修复技术            |    |
|    |        | 、酵素与抗氧化水组合修复重金属污染土壤技术       |    |
| 26 | 5重金属注  | 污染土壤的超富集植物修复技术              | 9  |

| 27 铬渣及其污染堆场土壤微生物治理与修复技术                | 9  |
|--|----|
| 五、重金属污染监测与评价                           | 9  |
| 28 重金属(Cu、Zn、Mn、Cr <sup>6+</sup> )监测技术 | 9  |
| 29 重金属废水在线监测技术                         | 10 |
| 30基于顺序注射分析的重金属在线监测技术                   | 10 |
| 31 载流 X 荧光矿浆品位检测技术                     | 10 |
| 32 重金属污染场地环境风险及生态风险评估技术                | 10 |
| 33 烟气中汞的监测技术                           | 11 |
| 34 便携式土壤重金属快速测量技术                      | 11 |
| 35 用于重金属污染监测的激光击穿光谱技术                  | 11 |
| 36 基于 X 射线荧光 (XRF) 方法的烟气中重金属在线监测技术     | 11 |
|  |    |
| 第二部分 技术简介                              | 13 |
| 一、重金属清洁生产与气型污染物控制技术                    | 14 |
| 1 金属矿山无尾废排放生产工艺技术                      |    |
| 2 铅富氧闪速熔炼技术                            | 17 |
| 3氧气底吹熔炼一液态高铅渣直接还原炼铅技术                  | 20 |
| 4氧气底吹造锍捕金多金属捕集技术                       | 24 |
| 5 新型侧吹铜熔池熔炼技术                          | 26 |
| 6 铬盐清洁生产工艺技术                           | 28 |
| 7 熔盐法钛白清洁生产集成技术                        | 31 |
| 8 红土镍矿碱法活化提取铬铝技术                       | 33 |
| 9 废杂铜回转炉精炼生产阳极铜技术                      | 35 |
| 二、重金属废水处理及回用技术                         | 37 |
| 10 重金属废水生物制剂法处理与资源化技术                  | 38 |
| 11 高浓度泥浆法(HDS)处理重金属废水技术                | 41 |
| 12 海水脱硫废水中汞的改性沸石处理技术及装置                | 44 |
| 13 酸性矿山重金属废水硫酸盐还原菌处理技术                 | 47 |
| 14 重金属废水固定化微生物处理技术、                    | 49 |
| 15 电解锰废水处理的离子交换技术                      | 51 |
| 16 重金属废水膜法处理工艺技术                       | 54 |
| 17 复杂铜、铅锌多金属矿选矿废水处理与回用技术               | 57 |
| 18 高盐高浓度重金属废水的新型疏水膜蒸馏浓缩技术              | 59 |
| 19 镍钴废水溶液雾化氧化法处理技术                     | 62 |

| 20 石煤提钒高盐度富重金属废水的资源化处理技术               | 64    |
|--|-------|
| 21 高碱性纺织印染废水的逆流漂洗循环及反相胶束增溶富集重金属        | 技术 69 |
| 三、重金属固体废物处理处置技术                        | 72    |
| 22 砷碱渣无害化处理技术                          | 73    |
| 23 含汞废物改性沸石稳定化技术                       | 75    |
| 24 重金属废渣硫化回收技术                         | 77    |
| 四、重金属污染土壤/底泥处理与生态修复技术                  | 80    |
| 25 微生物、酵素与抗氧化水组合修复重金属污染土壤技术            | 81    |
| 26 重金属污染土壤的超富集植物修复技术                   | 85    |
| 27 铬渣及其污染堆场土壤微生物治理与修复技术                | 89    |
| 五、重金属污染监测与评价                           | 92    |
| 28 重金属(Cu、Zn、Mn、Cr <sup>6+</sup> )监测技术 | 93    |
| 29 重金属废水在线监测技术                         | 95    |
| 30基于顺序注射分析的重金属在线监测技术                   | 98    |
| 31 载流 X 荧光矿浆品位检测技术                     | 101   |
| 32 重金属污染场地环境风险及生态风险评估技术                | 104   |
| 33 烟气中汞的监测技术                           | 107   |
| 34 便携式土壤重金属快速测量技术                      | 109   |
| 35 用于重金属污染监测的激光击穿光谱技术                  | 111   |
| 36 基于 X 射线荧光(XRF)方法的烟气中重金属在线监测技术       | 114   |

## 第一部分 技术目录

## 重金属污染防治技术目录

| 编号        | 技术名称                             | 技术内容  | 适用范围   | 技术发展<br>阶段 |  |  |
|-----------|----------------------------------|---|--|------------|--|--|
| <b>—,</b> | 一、重金属清洁生产与气型污染物控制技术              |   |  |            |  |  |
| 1         | 金属矿山无尾废排放生产工艺技术                  | 将含重金属的矿山废石不出窿直接胶结充填于井下空区形成胶结充填体,并将含有重金属的选厂尾砂料浆不分级和不排放,拌制成结构流全尾砂胶结充填料充填至井下采空区形成胶结充填体,此外,对井下废水沉淀处理后利用,对选矿废水处理和分质回用,实现全部废水循环回用,从而实现采矿废石、选矿尾矿和废水的零排放。   | 金属矿山   | 推广类技术      |  |  |
| 2         | 铅富氧闪速 熔炼技术                       | 借鉴铜闪速熔炼并充分吸纳基夫赛特炼铝工艺优点基础上研发的新型闪速炼铅技术,主体设备由一座闪速炉和一座矿热贫化电炉组成。该工艺物料适应性强,不仅适用于铅精矿的处理,还可以处理湿法炼锌渣、湿法炼铜渣和铅贵金属系统以及废弃电子玻璃;炉体结构简单,投资省;铅及伴生有价金属铜锌和贵金属的回收率更高,渣含铅、锌、铜分别可降至2%、3%、0.1%以下,约99.5%的金银在粗铅中得到富集。  | 铅精可以锌炼法、系铅玻璃、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁、铁 | 示范类技术      |  |  |
| 3         | 氧气底吹熔<br>炼一液态高<br>铅渣直接还<br>原炼铅技术 | 有效地解决了传统的烧结-鼓风炉还原工艺存在的低 SO <sub>2</sub> 污染、能耗高等问题,该技术能耗低,粗铅单位产品能耗可由原来的 680kg/t(标煤)降至 426 kg/t(标煤);环境条件好,SO <sub>2</sub> 浓度高达 15%,可回收制酸,硫的综合回收率>93%,而且除尘效率高,达 99.5%;原料适应性强;自动化水平高;投资少。并针对底吹-鼓风炉还原炼铅能耗较高,且高铅渣不易控制,终渣含铅偏高的问题,研发液态高铅渣直接还原工艺,可充分利用液态高铅渣的潜热,大幅度降低产品综合 | 铅冶炼,可<br>用于烧结机<br>工艺技术改<br>造及代替铅<br>冶炼鼓风炉<br>还原工艺  | 推广类技术      |  |  |

|   |                         | 能耗,粗铅综合能耗可达到 280 公斤/吨,而且可以提高金属回收率,进一步改善作业环境,降低无组织排放铅尘量。  |  |       |
|---|-------------------------|--|--|-------|
| 4 | 氧气底吹造<br>锍捕金多金<br>属捕集技术 | 对原料适应性很强,可使绝大多数贵金属溶解到铜锍中,完成造锍捕金过程,比闪速炉、顶吹炉、诺兰达等工艺具有更高的贵金属回收率。采用本工艺处理,可以大规模降低金属提取成本,贵金属回收率可提高 5%,并可彻底消除剧毒物质排放。如年处理 25 万吨多金属复杂矿生产线,可年产铜 6.5 万吨、黄金 6.38吨、白银 100吨,可增加年销售收入 100亿元,利税 3.5亿元。与引进国外的技术工艺设备相比,基建投资降低10-20%。   | 铜以风工造建术转工炼<br>病用艺行者该用合等的<br>以为此后,采配炉艺厂<br>有金铜  | 推广类技术 |
| 5 | 新型侧吹铜熔池熔炼技术             | 对原料适应性强,精矿直接入炉不需要干燥。含水 8-12%的铜精矿、熔剂混合后送入侧吹熔炼炉,从炉体侧部风眼鼓入一定压力的富氧空气,硫化物在高温和氧的作用下被氧化脱硫后产出冰铜和熔炼渣,熔炼渣通过贫化电炉进一步澄清后,渣含铜可降低至 0.40%以下,与其它熔炼工艺相比,可直接得到弃渣,无需选矿。熔炼过程在密闭环境中进行,高浓度 SO <sub>2</sub> 制酸后达标排放,操作环境好,对外界污染小。绝大部分稀贵金属分别进入烟气和冰铜中进一步回收,金、银、硒、碲、铋、铼、铂、钯、砷等金属回收率高。 | 铜冶炼,新建 10 或风灯艺以对外艺 30 人名 10 人名 | 推广类技术 |
| 6 | 铬 盐 清 洁 生<br>产工艺技术      | 应用该技术,铬铁矿中铬的转化率由传统技术的 75%提高到 97%以上,且反应过程无需添加钙镁辅料,资源总体利用率由传统技术的 15%提高到 90%以上,生产每吨氧化铬绿产品仅产生 1.0~1.2吨含铬废渣,生产过程不产生其它含铬废气、废水和废渣,操作条件温和。与传统工艺相比,生产能耗下降 20.5%,生产成本下降约 17%。  | 铬盐、铬化<br>合物生产与<br>铬铁矿冶金<br>行业  | 推广类技术 |

| 7  | 熔盐法钛白清洁生产集成技术           | 通过钛渣与碱熔盐反应生成钛酸钠,经离子交换、水解、盐处理、煅烧等工序得到钛白产品。该技术从生产源头大幅度消减废物排放,实现矿中多组分全利用及产品高值化。2009年在建成千吨级中试生产线,生产出的钛白产品质量优于硫酸法,接近氯化法,钛转化率提高10%,完成酸/碱循环,废酸排放量较硫酸法减少80%以上。钛渣中重金属如铬、锰、钴、镍、钒等在酸碱循环中富集分离后,形成金属盐类产品。 | 钛白行业及<br>其它两性金<br>属冶金行业                            | 示范类技术 |  |
|----|-------------------------|--|--|-------|--|
| 8  | 红土镍矿碱<br>法活化提取<br>铬铝技术  | 采用碱法焙烧一熟料溶出一液相沉铝一还原提铬一碱液循环的工艺处理复杂低品位镍红土矿,可综合回收矿中的镍、钴、铬、铝、铁等多种有价金属。万吨级试验线,铬回收率达到90%以上,铝达到70%以上,提高后续酸浸工艺镍、钴浸出率15%以上,铁精粉品位提高5%。   | 褐铁型红土<br>镍矿的综合<br>开发利用                             | 示范类技术 |  |
| 9  | 废杂铜回转<br>炉精炼生产<br>阳极铜技术 | 结合国内常用的精炼熔融粗铜的回转式阳极炉和国外倾动炉这两种炉型的优点,在氧化还原过程中利用炉体的倾转自动使氧化还原管埋入熔体中,避免人工持管,降低劳动强度;在出渣过程中,同样是利用炉体的倾转,使浮在上面的炉渣从出渣口自动流出,避免人工扒渣,从而降低工人劳动强度。在后续烟气处理工序上增加二次燃烧室及余热锅炉,将还原期产生的黑烟燃烧干净,余热锅炉回收烟气余热。          | 大中型杂铜冶炼厂   | 推广类技术 |  |
| =, | 二、重金属废水处理及回用技术          |  |  |       |  |
| 10 | 重金属废水 生物制剂法 处理与资源 化技术   | 利用硫杆菌复合功能菌群,通过组分设计,制备得到含有-OH、-COOH、-SH、-NH <sub>2</sub> 等大量功能基团的生物制剂,可与重金属离子进行配合反应,通过调节 pH 值使重金属离子高效沉淀,实现废水的深度处理。处理含有多种重金属的废水  | 有色重金属<br>冶炼废水、<br>矿山酸性重<br>金属废水、<br>电镀废水等<br>重金属废水 | 推广类技术 |  |

|    |                     | (600m³/h), 处理后出水汞、镉、砷、                          | 的处理。          |            |
|----|---------------------|---|---------------|------------|
|    |                     | 铅等重金属浓度接近《生活饮用水水源                               |               |            |
|    |                     | 水质标准》(CJ3020-93),钙离子可控,                         |               |            |
|    |                     | 实现重金属冶炼废水零排放。应用该技                               |               |            |
|    |                     | 术处理含汞烟气洗涤废水(100m³/h):                           |               |            |
|    |                     | 汞从 4.6-151 毫克/升降至<0.043 毫克/                     |               |            |
|    |                     | 升,其他重金属浓度远低于《污水综合                               |               |            |
|    |                     | 排放标准》(GB8978-1996)规定的限值。                        |               |            |
|    |                     | 通过向重金属废水中加入石灰浆调整                                |               |            |
|    |                     | pH值,然后加入絮凝剂,在浓密池中进                              | 有色金属废         |            |
|    | 高浓度泥浆               | 行固液分离,清水回用或排放,部分底                               | 水的处理,         |            |
|    | 法 (HDS) 处           | 浆返回反应池,污泥不需浓缩直接压滤。                              | 特别适用现         | <br> 推广类技术 |
| 11 | 理重金属废               | 与常规石灰法相比,该技术处理能力提                               | 有石灰法处         | 1年) 人以外    |
|    | 水技术                 | 高1-2倍,排泥体积减小,运行费用减少                             |               |            |
|    |                     | 10%以上,管道结垢现象明显改善。吨                              | 理工艺的改         |            |
|    |                     | 水投资约1000元,运行费用约1~2元/立                           | 造             |            |
|    |                     | 方米。   |               |            |
|    |                     | 天然沸石孔道易被其它杂质阻塞,相互                               |               |            |
|    | 海水脱硫废               | 连通程度差,造成其吸附能力和离子交                               |               |            |
|    | 水中汞的改               | 换能力较差。采用 NaC1 改性后,废石的                           | 海水脱硫工         |            |
| 12 | 性沸石处理               | 吸附能力和阳离子交换能力得以提高。                               | 世             | 推广类技术      |
|    | 技术及装置               | 应用改性沸石处理海水脱硫废水,可以                               |               |            |
|    |                     | 有效去除废水中的汞等重金属离子,出                               |               |            |
|    |                     | 水基本达到相关水质标准。                                    |               |            |
|    |                     | 采用厌氧的硫酸盐还原菌对矿山酸性废                               |               |            |
|    |                     | 水进行处理。利用硫酸盐还原菌通过异                               |               |            |
|    | 龄处心儿丢               | 化硫酸盐的生物还原反应,将硫酸盐还                               |               |            |
|    | 酸性矿山重               | 原为 H <sub>2</sub> S。H <sub>2</sub> S 易于与大多数金属离子 | <b>会番</b> 人居定 |            |
| 12 | 金属废水硫酸盐还原菌          | 形成不溶性沉淀,在不同的 pH 条件下,                            | 含重金属矿         | 研发类技术      |
| 13 | 酸 益 迩 原 困<br>  处理技术 | 不同种类的金属可以以稳定的形式从溶                               | 山酸性废水         |            |
|    | 处在1火小               | 液中去除。硫酸盐还原菌(SRB)还能                              |               |            |
|    |                     | 产生碱性物质,用以中和矿山酸性废水。                              |               |            |
|    |                     | 在进水 pH 2-3 的情况下,铜去除率大于                          |               |            |
|    |                     | 95%,铁去除率大于90%,出水达标。                             |               |            |
|    | 重金属废水               | 采用大孔网状载体将生物分子固定化,                               | 有机废水、         |            |
| 14 | 固定化微生               | 使其生物负载量 20-60g/L, 提高反应速                         | 氨氮废水和         | 示范类技术      |
|    | 物处理技术               | 度; 微生物可按污染降解的次序分级排                              | 重金属废水         |            |

|    |        | 列,有利于增殖速度缓慢的微生物的生       | 共存下的二   |             |
|----|--------|-------------------------|---|-------------|
|    |        | 长,降低毒性物质对生物的影响,利用       | 级处理   |             |
|    |        | 微生物降解与重金属共存的有机物、氨       | 次人生   |             |
|    |        | 氮, 将重金属离子释放出来, 进而与微     |   |             |
|    |        | 生物、磷酸根、碳酸根等生成沉淀而加       |   |             |
|    |        | 以去除。温州洞桥皮革废水三级处理工       |   |             |
|    |        | 程,3000吨/天,采用固定化微生物处理    |   |             |
|    |        | 技术,处理后出水指标 COD100 毫克/   |   |             |
|    |        | 升、                      |   |             |
|    |        |                         |   |             |
|    |        | 离子交换树脂具有交换、选择、吸附和       |   |             |
|    |        | 催化等功能,目前已合成了交换速度快、      |   |             |
|    | 电解锰废水  | 机械强度大、抗污染能力强和化学稳定       | 电解锰工业   |             |
| 15 | 处理的离子  | 性好的大孔离子树脂,可广泛应用于废       | 的生产废水   | 示范类技术       |
|    | 交换技术   | 水处理领域。应用离子交换树脂进行电       | 处理  |             |
|    |        | 解锰废水的处理,树脂可以再生,而且       |   |             |
|    |        | 操作简单、工艺条件成熟、流程短。        |   |             |
|    |        | 该技术通过混凝—砂滤—纳滤—反渗透       |   |             |
|    |        | ——膜分离,实现废水达标排放或者回用,     |   |             |
|    | 重金属废水  | 该技术不受废液浓度变化的影响,不消       | 含重金属离   |             |
| 16 | 膜法处理工  | 耗酸、碱化工原料,无二次污染,工艺       | 子废液的处   | 推广类技术       |
|    | 艺技术    | 路线简单。应用膜技术再选择适当的预       | 理   | 7-7 2 430 1 |
|    |        | 处理方法,可将水体或淤泥中的重金属       |   |             |
|    |        | 离子处理到 0.1 毫克/升以下。       |   |             |
|    |        | 复杂铜、铅、锌多金属矿选矿废水中含       |   |             |
|    |        | 有多种选矿药剂,且呈高碱度,水质复       |   |             |
|    |        | 杂。该矿石选矿工艺对水质要求较高,       |   |             |
|    |        | 通过投加特种药剂去除重金属和残留选       | , <u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , </u> |             |
|    | 复杂铜、铅锌 | 矿药剂,对水质调整, pH 值控制在 7.5  | 有色金属矿   |             |
| 17 | 多金属矿选  | 左右。处理后的净化水无色、无味,符       | 山多金属矿   | 示范类技术       |
|    | 矿废水处理  | 合国家污水综合排放标准             | 选矿废水处   | > **** )    |
|    | 与回用技术  | (GB8978-1996) 一级,满足选矿工艺 | 理   |             |
|    |        | 用水水质要求,通过选矿工艺与选矿药       |   |             |
|    |        | 剂的调整,废水处理与选矿工艺的协同       |   |             |
|    |        | 技术研究,做到选矿废水零排放。         |   |             |
|    | 高盐高浓度  | 利用膜的疏水性将高盐高浓度重金属废       | 高盐高浓度   |             |
| 18 | 重金属废水  | 水进行浓缩,通过疏水膜蒸馏在低温侧       | 重金属废水   | 研发类技术       |
|    | 的新型疏水  | 得到高纯水;而留在高温侧则是浓水。       | 的回用净化   |             |

|    | 膜蒸馏浓缩<br>技术                   | 对甘肃金川集团有限公司电解镍生产过程产生的高浓度重污染工业废水进行低温疏水膜蒸馏浓缩回用处理,可得到90%以上的高纯水,浓盐水进一步浓缩10~15倍,可直接回用生产过程中。此外,疏水膜蒸馏法对高砷地下水 As(III)的去除率达到100%。   | 处理,以及 神 氟 劣 质 水、苦咸水<br>等脱盐回用<br>处理              |       |
|----|-------------------------------|--|---|-------|
| 19 | 镍钴废水溶<br>液雾化氧化<br>法处理技术       | 该技术对含镍钴溶液(废水)进行雾化氧化处理,在高温环境中金属离子与空气中的氧充分接触反应,由此获得质量均一的单一及复合镍钴氧化物粉末。过程中实现重金属镍钴离子减排与回收有机结合,工艺简单,处理成本低;过程中环境友好,不会带来新的污染。通过控制参数条件可实现废水中多种金属离子选择性分离回收。  | 镍钴矿山、<br>冶金生产及<br>镍钴使用与<br>加工企业等<br>的生产废水<br>处理 | 研发类技术 |
| 20 | 石盐属液化银重的理机                    | 利用饱和石灰乳调节高含盐富重金属废水的 pH 值使大部分重金属离子形成氢氧化物,以去除重金属。通过投加纯碱,降低废水硬度,还可进一步降低重金属离子的含量。最后通过加入絮凝剂,加速沉淀物的沉降。预处理后的废水利用多级逆流电渗析进行处理。废水脱盐率可达90%以上,淡水的回收率可达75%。电渗析产生的淡水直接回用于工艺,浓水在低温多效蒸发器中逐级蒸发,得到冷凝淡水和工业盐。天气状况良好时,浓水可用太阳能蒸发器进行处理,大大降低处理能耗。多效低温板式蒸发和太阳能蒸馏产生的淡水和工业盐也可回用于提钒工艺。 | 石煤提钒工 业果 一                                      | 推广类技术 |
| 21 | 高碱性纺织 印染废水的 逆流漂洗循 环及反相胶 束增溶富集 | 逆流漂洗、反相胶束共沉淀技术利用物<br>理或化学方法将高碱性的纺织、印染废<br>水通过表面活性剂增溶剂作用,将重金<br>属限定于反相胶束中,并利用膜分离胶<br>束将重金属富集分离对重金属的去除率  | 纺织印染废<br>水、染整厂<br>碱性废水、<br>特别是重金<br>属、表面活       | 研发类技术 |

|    |                   |   | I               | ı     |
|----|-------------------|---|-----------------|-------|
|    | 重金属技术             | 可达 99%,浓度可控制在 0.5ppm 以下。  | 性剂含量较高的纺织、印染废水共 |       |
|    |                   |   | 存下的二级<br>处理     |       |
|    |                   |   | 处垤              |       |
| 三、 | 重金属固体废物           | <b>加处理处置技术</b>  |                 |       |
| 22 | 砷碱渣无害化处理技术        | 砷碱渣无污染处理技术通过高温水浸实现砷碱渣的锑砷分离,得到锑酸钠,并通过加入硫化钠和硫酸溶液,沉淀出砷的硫化物,过滤处理分离得到七水砷酸钠和碱液。在脱砷过程中产生的少量硫化氢废气采用碱液吸收,吸收液可返回脱砷系统使用。砷碱渣处理技术整个工艺流程中水溶液闭路循环,且无"三废"产生。                          | 砷碱渣无害 化处理       | 示范类技术 |
| 23 | 含汞废物改性沸石稳定<br>化技术 | 采用天然斜发沸石作稳定化剂的水泥固化/稳定化含汞危险废弃物的方法。应用该技术处理含汞量104 mg·kg-1的固体废物,天然沸石、巯基改性沸石、巯基功能化沸石的稳定化效率分别为:98.80%、98.94%和99.10%。浸出液汞含量符合(GB 5085.3-2007)要求。采用天然沸石和巯基改性沸石处理,吨成本450-600元。 | 含汞废物的固化处理       | 研发类技术 |
| 24 | 重金属废渣硫化回收技术       | 利用重金属硫化物易于浮选回收,对重金属废渣进行硫化处理,促使废渣中重金属生成金属硫化物以浮选方式回收,同时对重金属废渣进行解毒处理,残渣制备高性能的硫磺建材。该技术对锌的硫化率达94.83%,铅的硫化率达85.98%;残渣硫固定后浸出毒性满足国家危险废物浸出毒性 标准(GB5085.3-2007)。                | 重金属废渣的处理与处置     | 研发类技术 |
| 四、 | 重金属污染土壤           | 襲/底泥处理与生态修复技术   |                 |       |
| 25 | 微生物、酵素<br>与抗氧化水   | 系由微生物利用酵素、抗氧化水、微量<br>元素等有机质,大量繁殖作用时,溶解  | 受重金属轻、中度、       | 推广类技术 |

|    | 组合修复重           | 氧化还原重金属,降解污染及化学物,                  | 高度污染的<br>各场地,以                                 |          |
|----|-----------------|------------------------------------|--|----------|
|    | 金属污染土 壤技术       | 以达到稳定安全化,且恢复土壤生态功能,污染物不再溶出,完成土壤修复目 | 及河川、湖  |          |
|    |                 | 标。该技术使用生物材质,可调整土壤                  | 泊底泥与水<br>质严重污染                                 |          |
|    |                 | 中pH、导电度、有机质、磷、钾、钙、                 | 水体水质。  |          |
|    |                 | 镁等,消除铜、锌、镉、镍、铬、铅等                  |  |          |
|    |                 | 重金属污染。                             |  |          |
|    |                 | 在污染土壤上种植对重金属有超富集能                  |  |          |
|    |                 | 力的植物如蜈蚣草,通过超富集植物迅                  |  |          |
|    |                 | 速萃取、浓缩和富集土壤中的重金属,                  |  |          |
|    |                 | 收割超富集植物即可去除土壤中的重金                  |  |          |
|    |                 | 属污染。收割的植物进行安全焚烧处理,                 |  |          |
|    | <b>-</b>        | 焚烧后剩下的少量灰渣采用安全填埋方                  |  |          |
|    | 重金属污染           | 式进行处置。如应用蜈蚣草修复尾矿复                  |  |          |
| 26 | 土壤的超富           | 垦区 (含 Pb 250.17 mg/kg, Zn          | 重金属污染  | 示范类技术    |
|    | 集植物修复           | 155.42mg/kg, Cu 49.07mg/kg), 修复一年  | 土壤   | 10000    |
|    | 技术              | 后,土壤中砷含量下降 18%,铅下降                 |  |          |
|    |                 | 14%。借鉴植物-微生物共生作用原理,                |  |          |
|    |                 | 通过超富集植物-微生物联合修复技术                  |  |          |
|    |                 | 可提高砷污染土壤的修复效率。应用该                  |  |          |
|    |                 | 技术处理砷污染土壤(23.9-192.1mg/kg),        |  |          |
|    |                 | 砷的年去除效率 10-15%,达到《土壤环              |  |          |
|    |                 | 境质量标准》(GB 15618-1995)。             |  |          |
|    |                 | 利用铬还原菌 CH-1 将铬渣及其堆场土               |  |          |
|    |                 | 壤中六价铬还原为三价铬,得以解毒。                  |  |          |
|    |                 | 解毒后的铬渣达到《国家危险废物浸出                  | 幼木品加   |          |
|    | 铬渣及其污           | 毒性鉴别标准》(GB 5085.3-2007), 铬         | 铬渣处理,<br>铬渣堆场重                                 |          |
| 27 | 染堆场土壤           | 土壤采用"破碎-筑堆-细菌解毒-铬回收"               | 语<br>母<br>理<br>场<br>里<br>表<br>染<br>土<br>壤<br>及 | 示范类技术    |
| 21 | 微生物治理           | 生化回灌进修复,7-10 天后,Cr(VI)浸            | 其他铬污染  | 小池矢汉不    |
|    | 与修复技术           | 出毒性浓度低于 0.5 毫克/升                   | 场地的修复  |          |
|    |                 | (HJ/T299-2007),达到《铬渣污染治理           | 勿地们廖文  |          |
|    |                 | 环境技术规范》(HJ/T301-2007) 中用作          |  |          |
|    |                 | 路基材料和混凝土骨料的标准限值。                   |  |          |
| 五、 | 重金属污染监测         |                                    |  |          |
|    | 重金属(Cu、         | 利用重金属离子对特定波长选择性吸收                  | 地表水、工  | 推广类技术    |
| 28 | $Zn Mn Cr^{6+}$ | 特点,采用缓冲液屏蔽相似属性离子对                  | 业废水、生  | 1E, 2000 |
|    |                 |                                    |  |          |

|    | 监测技术                             | 干扰,并在表面活性剂增敏作用下,水样中被测重金属离子与显色剂反应生成有色络合物,通过检测吸收度峰值变化量,得到水样中重金属浓度。具有操作方便,准确度高、稳定性好,监测灵敏度高,可实时跟踪分析水样中重金属含量。  | 活污水等水<br>体中重金属<br>污染指标的<br>在线监测           |       |
|----|----------------------------------|---|---|-------|
| 29 | 重金属废水<br>在线监测技<br>术              | 包含试样采集定量、检测分析、自动控制等关键技术,自动控制系统驱动高性能蠕动泵自动采集水样、试剂进入到定量系统进行精确定量后输送到检测系统,悬汞电极作为测量电极进行电解测量,以特殊底液产生催化极谱波,并屏蔽杂质因子干扰,电流检测器检测产生的极谱电流,经数据处理系统数据处理,在液晶显示器显示测量数据。废液自动流入废液桶密闭保存,废液中的汞处理后可循环利用。 | 废 水 污 染 源、河流地 表水、饮用 水水质的在 线监测             | 推广类技术 |
| 30 | 基于顺序注 射分析的重 金属在线监 测技术            | 由注射泵、储液环、选向阀和检测单元<br>等模块构成分析平台,根据具体监测项<br>目,采用分光光度、离子选择电极、伏<br>安溶出等检测技术与顺序注射平台相融<br>合,实现铬、汞、铅、砷、镉、铜、锌、<br>锰、镍、铁等重金属的在线监测。   | 水环境重金<br>属监测和工<br>业过程用水<br>重金属监测          | 推广类技术 |
| 31 | 载流 X 荧光<br>矿浆品位检<br>测技术          | X射线管发射的源级 X 射线打到矿浆样<br>品盒里的矿浆上时激发出特征 X 射线。<br>每种元素所被激发出的特征 X 射线具有<br>波长唯一性,载流 X 荧光品位分析技术<br>通过计量特征 X 射线的计量来实现对矿<br>浆中元素含量的测量。并采用波长色散<br>和能量色散相结合的分析技术,使分析<br>仪取得良好的分析精度和分辨率       | 矿浆品位在<br>线检测分析                            | 推广类技术 |
| 32 | 重金属污染<br>场地环境风<br>险及生态风<br>险评估技术 | 本技术集重金属现场原位监测、全球定位系统(GPS)和地理信息系统(GIS)、空间制图和风险评价系统于一体,实现污染场地的现场原位快速监测和环境风险评价。整个系统包括原位监测模块、   | 重金属污染<br>场地的风险<br>评价和预<br>警,尤其是<br>矿山、冶炼、 | 研发类技术 |

|    |                                  | 辅助信息监测模块、监测数据校正模块和污染评价模块等 4 部分,模块间可实现数据交换传输。可快速监测重金属浓度和甄别高污染风险区域。针对生态风险,通过研究农作物种类在不同土壤条件下对重金属(Cd、As、Pb等)的毒性敏感性,建立基于生态毒理机制的陆地生物配体模型(tBLM),应用该模型预测出不同土壤类型的重金属临界值。           | 化工、等行<br>业中环境污<br>染事故监测                                |       |
|----|----------------------------------|---|--|-------|
| 33 | 烟气中汞的 监测技术                       | 烟气中的重金属汞经高温探头采样后使用高温管线传输到汞价态转换器,将不同价态的汞(如 Hg <sup>2+</sup> )转换成元素汞(Hg <sup>0</sup> )后再冷凝除水获得干燥的气体,经过金汞齐富集并消除 SO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> 等干扰背景气体,最后由汞分析仪器测量得到烟气中汞浓度。 | 燃煤电厂烟<br>气排放监<br>测;生活/<br>医疗垃圾/<br>危险物品焚<br>烧炉烟气监<br>测 | 研发类技术 |
| 34 | 便携式土壤<br>重金属快速<br>测量技术           | X射线管发出的X光打到土壤上后产生<br>荧光,将荧光收集到X射线探测器上并<br>转换成电信号,经过峰高甄别等电子电<br>路处理得到X荧光谱图;使用内标法/<br>基本参数法等算法算得土壤中的As、<br>Cu、Pb、Cr、Hg等重金属含量。   | 土壤重金属污染快速监测  | 研发类技术 |
| 35 | 用于重金属 污染监测的 激光击穿光谱技术             | 利用短脉冲激光聚焦后作用在样品(土壤、水体)表面产生高温等离子体,在等离子体冷却前,被激发的原子、离子将产生元素成分特征的等离子体发射谱线,通过接收测量样品的等离子体光谱并对特定元素谱线强度及形状进行分析以进行元素含量的定量测量。从基础上发展了重金属污染物的快速、原位监测方法,并实现多元素同时测量。                    | 重金属污染<br>快速、原位<br>监测                                   | 研发类技术 |
| 36 | 基于 X 射线 荧光 (XRF) 方法的烟气中重金属在线监测技术 | 利用等动力采样系统抽取烟道中的烟气,并将烟气颗粒物中的重金属污染物过滤、富集到滤膜上。采用 XRF 技术快速、无损分析滤膜中过滤的重金属污染物。将 XRF 检测到的金属元素质量 M与通过滤膜的烟气采集量 V 相除(C=M/V),即可同时监测出烟气颗粒   | 煤电厂、水<br>泥厂、工业<br>锅炉、废物<br>焚烧炉和各<br>类金属熔炼<br>炉等烟气排     | 示范类技术 |

| 物中的 Pb、Cr、Hg、Cd、As 等二十多种重金属污染物的含量。 | 放的重金属<br>污染物在线 |
|------------------------------------|----------------|
|                                    | 监测             |

## 第二部分 技术简介

## 一、 重金属清洁生产与气型污染物控制技术

清洁生产思想源于上世纪 70 年代产生的"污染预防"、"废物最小化"、"减废技术"、"零排放"等解决环境问题的新策略、新思路。随着当前环境问题的日益突出以及矿产资源的日渐匮乏,自上世纪 90 年代末,推行清洁生产、实施污染预防在我国逐渐得到重视。2002 年,我国《中国清洁生产促进法》颁布,明确给指出:"清洁生产是指不断采取改进设计、使用清洁的能源和原料、采用先进的工艺技术与设备、改善管理、综合利用等措施,从源头削减污染,提高资源利用效率,减少或者避免生产、服务和产品使用过程中污染物的产生和排放,以减轻或者消除对人类健康和环境的危害。"

有色冶金工业是我国重要支柱产业。本世纪以来,我国有色金属冶炼产量一直稳居世界第一。但由于长期粗放发展,我国有色金属工业生产呈现明显的"高物耗、高能耗及高污染"的特征,生产过程中污染物的无组织排放现象明显,冶炼过程中含锌、砷、镉、铅等重金属烟气的污染控制技术水平落后,金属资源利用率低,工业"三废"末端治理水平及程度与国外先进水平差距较大,严重制约了我国有色金属行业的健康发展,而且影响操作工人及周边居民的身体健康,造成严重的环境生态污染。

自"七五"以来,我国开展了一系列以有色冶炼清洁生产为基础的重大课题项目的研究,取得了突破性进展,极大地推动了我国有色金属工业的发展。如具有我国自主知识产权的氧气底吹-鼓风炉还原炼铅技术(SKS 法),成功地解决了传统的烧结-鼓风炉还原问题,打破了长期以来由国外垄断的直接炼铅技术应用壁垒等。我国有色冶炼工业应立足于当前行业发展现状及特点,重点着力于铅、铜、锌、铬、锡、氧化铝等金属的清洁冶金过程、资源高效利用及回收技术以及气型污染控制技术,研究新型金属冶炼工艺及资源利用技术,推动以氧气底吹熔炼一鼓风炉还原炼铅技术为代表的具有自主知识产权的一大批先进技术的推广应用,强化源头减污,控制生产过程三废无组织排放,消除冶炼过程中的气型重金属污染物,以构建符合我国国情的有色冶炼清洁生产和气型污染物控制技术体系。

## 技术名称

## 金属矿山无尾废排放生产工艺技术

## 技术依托单位

长沙矿山研究院、北京矿冶研究总院、南京栖霞山锌阳矿业有限责任公司、 国家金属采矿工程技术研究中心、国家金属矿产资源综合利用工程技术研究中心 (北京)、矿物加工科学与技术国家重点实验室

## 技术发展阶段

推广类技术

## 适用范围

金属矿山

## 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

将井下开采的矿山废石不出窿直接胶结充填于井下空区形成胶结充填体,并将经过选矿综合回收有价成份后的的选厂尾砂料浆不分级和不排放,拌制成结构流全尾砂胶结充填料充填至井下采空区形成胶结充填体,此外,对井下废水沉淀处理后利用,对选矿废水适度处理后分质回用,实现全部废水循环利用,从而实现采矿废石、选矿尾矿和废水的全部零排放,彻底消除了废石、尾矿的堆放和选矿废水的排放对环境的污染。

#### 二、工艺流程

生产掘进过程中产生的废石不出窿,直接运至附近空区进行胶结充填;将金属矿山选厂尾砂浆通过脱水、贮存、造浆集中制备成高浓度全尾砂料浆,通过添加胶凝材料进行活化搅拌制备成不产生离析分级的结构流全尾砂胶结充填料,采用自流或泵送方式输送全尾砂充填料至井下充填采空区;建立选矿废水处理系统,对选矿废水分质回用、剩余废水适度净化处理再回用,实现全部选矿废水循环利用。

## 三、关键技术

- 1、上向分层连续回采充填采矿方法与工艺技术;
- 2、全尾砂胶结充填技术;
- 3、井下废石短流程胶结充填技术:
- 4、上覆岩层岩移规律及其监测预警技术;
- 5、复杂多金属矿伴生有价元素的综合回收技术;

6、选矿废水循环回用技术。

四、技术来源及知识产权概况

自主开发,具有完全知识产权,成果已通过行业鉴定。已授权发明专利 3 项,1 项已公示。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

南京栖霞山锌阳矿业有限责任公司

江苏省南京市栖霞区栖霞街 89# 邮编: 410012

二、实际应用案例介绍

南京栖霞山锌阳矿业有限责任公司所属的南京铅锌银矿地处南京市栖霞区,为典型的三下矿山,地表无处建尾砂库,研究成果的成功应用使该矿生产的废石和选矿尾砂全部充填于井下,选矿废水经适度处理分质回用技术得到全部循环利用,建成了保护性开采示范工程和首座无尾矿库和废石堆场的金属矿山,实现了严格意义上的全尾砂充填及尾砂、废石和废水"零排放",有效地保护了矿区生态环境。

三、推广前景与相关建议

将生产废石、尾砂充填于井下,既可减少甚至完全避免尾废排放污染环境,还可为采矿作业提供良好的条件以最大限度的回收地下矿石资源。高质量的胶结充填还可有效控制地压,使矿床岩层不产生冒落及塌陷,进而有效地保护矿区地表及周边生态环境。废水的有效适度处理和循环回用,既节约了水资源和供水费用,又避免了废水中的重金属、药剂等污染水源。该项目在南京铅锌矿实施并取得成功,达到了真正意义上的废石、尾砂、废水零排放,为国内建起了一个示范性矿山,具有典型的示范带头作用。目前国内已经有二十座金属矿山推广应用该技术。

## 联系方式

联系单位:长沙矿山研究院,北京矿冶研究总院

联系人: 刘淑英, 刘全民

电 话: 0731-88670017, 010-63299842

E-mail: liushuying@vip.163.com, liuquanmin@bgrimm.com.cn

地 址:湖南长沙市麓山南路 343 号,北京市南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼

邮 编: 410012, 100070

## 技术名称

## 铅富氧闪速熔炼技术

## 技术依托单位

北京矿冶研究总院

## 技术发展阶段

示范类技术

## 适用范围

铅精矿的处理,以及湿法炼锌渣、湿法炼铜渣、铅贵金属系统渣、含铅废弃 电子玻璃的处理

## 主要技术指标和参数

## 一、基本原理

铅富氧闪速炼法的主体设备由闪速炉和还原贫化电炉构成,设备配置更类似于铜的闪速熔炼,铅的熔炼和炉渣贫化还原分别在二台装置中联合完成。主体的闪速熔炼炉由三部分组成:带氧焰喷嘴的反应塔、设有热焦虑层的沉淀池、带膜氏壁的上升烟道。

反应塔为圆形,塔顶中央设有一个中央扩散型精矿喷咀。含铅物料引入并经喇叭口分散成雾状送入反应塔。含水约 5%、粒径 5~25mm 的焦粉(兰碳)从均布在塔顶的二个加料管单独加入,约 5~10%的兰碳参与燃烧反应补充反应热。反应后的融熔物料先降落到焦炭层,超过 80%的 PbO 与焦炭层产生的 CO 及 C 发生反应被还原成金属 Pb,铅与渣在沉淀池分离后从沉淀池放铅口虹吸放出;少部分铅呈 PbO 和硫酸铅进入炉渣,经流槽自流至贫化电炉进行深度还原。为使烟气携带的烟尘下沉,上升烟道烟气速度<7m/s,为减轻融熔烟尘粘结,上升烟道垂直向上,直接与余热锅炉辐射冷却段相连。

还原贫化电炉控制在约 1200℃的还原温度,还原剂为 5~30mm 碎焦炭(兰碳)和粉煤,兰碳由电炉进料口加入。为保证炉渣中铅、锌的还原效果,用压缩空气喷吹适量粉煤,以增强熔体搅动,保证渣含铅小于 2%,锌小于 2%。挥发进入电炉烟气的锌蒸气和部分铅蒸气经二次吸风燃烧、冷却降温后,进入布袋收尘系统回收铅、锌。电炉粗铅从放铅口虹吸放出浇铸成铅锭。

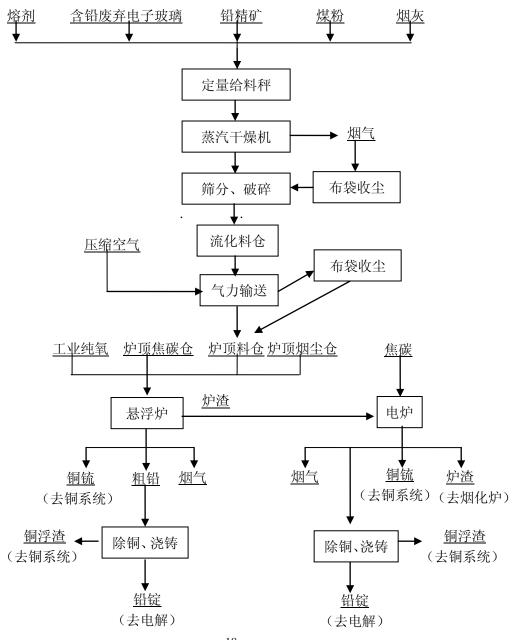
废弃电子玻璃主要是指在拆解废弃的以阴极射线管为显示器的电视机和计算机所产生的各类玻璃类物质。按 CRT 结构和成分划分,CRT 电子玻璃分为屏玻璃、锥玻璃和管颈玻璃,它们通过低熔点的玻璃焊料熔接为一体。CRT 电子

玻璃除含大量 Si 外,还含 Pb、Al、Na、K、Ba、Sr 等元素。彩色 CRT 屏玻璃中以 PbO 计含量约  $0\sim4\%$ ,管锥、管颈中的 PbO 含量约为  $15\sim35\%$ ;焊缝焊料中 PbO 含量高达  $70\sim85\%$ 以上。

铅富氧闪速熔炼法是由北京矿冶研究总院与河南省灵宝市华宝产业有限责任公司合作开发的炼铅新技术,2009年9月投产。该工艺物料适应性强,不仅适用于铅精矿的处理,还可以处理湿法炼锌渣、湿法炼铜渣和铅贵金属系统渣。由于废弃电子玻璃不同程度地含有铅,可以作为配料搭配进行处理。

在铅的闪速熔炼过程中,产生大量的富余热量,可供废弃 CRT 电子玻璃处理所需的热量,如铅富氧闪速熔炼法熔炼温度可达到 1450℃,铅富氧闪速熔炼法用于处理废弃 CRT 电子玻璃更有优势。

## 二、工艺流程



## 三、关键技术

- 1、铅富氧闪速熔炼技术;
- 2、物料中有价元素的综合回收技术;
- 3、富氧熔炼渣贫化技术;

四、技术来源及知识产权概况 自主研发技术,具有自主知识产权。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

灵宝市华宝产业有限责任公司,河南灵宝市函谷路中段工业路 1 号,邮政编码: 472500

二、实际应用案例介绍

铅富氧闪速熔炼法目前生产规模达到粗铅 10 万吨/年,铅冶炼弃渣含铅约 2%、含锌小于 3%、含银 4~6 g/t、含金 0.1 g/t、含铜约 0.1%,粗铅品位大于 98%,闪速熔炼烟尘含铅大于 65%、含锌小于 3%,烟尘率小于 6%且全部闭路返回熔炼,铅回收率大于 97%、金银回收率大于 99.5%、铜锌回收率大于 85%,总硫利用率大于 98%,综合能耗小于 300 kg 标煤/吨粗铅,表明该铅冶炼技术进入了世界先进水平行列。

三、推广前景与相关建议

该技术具有节能低碳、投资小、伴生金属的综合回收好、环境保护好等优势。除了处理铅精矿外,还可以处理目前国内对当地环境造成了严重污染的湿法炼锌厂均堆存了大量锌浸出渣(含铅 8~10%、含锌 5~8%、含银~300g/t)和废弃CRT 电子玻璃。铅闪速熔炼新技术可以搭配处理该类含铅物料,在保护环境的同时,实现有价金属的综合回收利用。

## 联系方式

联系单位:北京矿冶研究总院

联系人: 王成彦

电 话: 010-63299551, 88399551

传 真: 010-88377374

E-mail: wchy3207@sina.com

地 址: 北京市南四环西路 188 号总部基地 18 区 23 号楼 1307 室

技术名称

## 氧气底吹熔炼一液态高铅渣直接还原炼铅技术

## 技术依托单位

中国恩菲工程技术有限公司 河南豫光金铅集团有限责任公司

## 技术发展阶段

推广类技术

#### 适用范围

铅冶炼,可用于烧结工艺技术改造及代替铅冶炼鼓风炉还原工艺。

## 主要技术指标和参数

## 一、基本原理

将硫化铅精矿、熔剂、少量煤粉混合制粒后加入氧气底吹炉,在氧气的作用下完成熔化、氧化脱硫和造渣反应,生成一次粗铅和含铅达 40%的氧化渣。一次粗铅经圆盘铸锭机铸锭后送铅电解车间进一步精炼,产出的高铅渣经直线型铸渣机铸块后送鼓风炉还原熔炼,产出二次粗铅和炉渣,二次粗铅送铅电解进一步精炼,炉渣含铅小于 4%,根据渣中含锌量高低可送烟化炉回收锌或直接水碎丢弃。

并针对底吹-鼓风炉还原炼铅能耗较高,且高铅渣不易控制,终渣含铅偏高的问题,研发液态高铅渣直接还原工艺,即将经底吹炉氧化熔炼放出的高温高铅渣熔体,直接注入还原炉中进行直接还原熔炼,在 CH<sub>4</sub> 和碳粒(煤粒)等热还原剂的作用下,完成液态高铅渣的直接还原。该技术充分利用液态高铅渣的潜热,提高金属回收率,进一步改善作业环境。

#### 二、工艺流程

将硫化铅精矿、熔剂混合制粒后加入氧气底吹炉,在氧气的作用下熔化、脱硫并生成一次粗铅和含铅达±40%的氧化铅渣;氧化铅渣经铸渣机铸锭后加入铅鼓风炉在焦炭的作用下还原产出二次粗铅和炉渣;氧气底吹熔炼过程产出的烟气经余热锅炉和电收尘器回收烟气中的余热和铅尘后送硫酸厂生产硫酸。

在液态高铅渣直接还原工艺过程中,将各种含铅物料和所需熔剂经配料、制粒后送入氧气底吹炉中进行氧化熔炼,产出部分铅液、SO<sub>2</sub>烟气和高铅渣熔体。其中铅液送去精炼,高浓度 SO<sub>2</sub>烟气经降温除尘后进行两转两吸制酸,高铅渣熔体(即液态高铅渣)直接流入还原炉中。还原过程中产生的铅液送去精炼;产出的熔融终渣送去烟化提锌系统;产生的烟气经余热锅炉降温、布袋除尘后排空。余热锅炉及布袋除尘所得烟尘返回熔炼系统;余热锅炉产生的蒸汽进行余热发

电。

- 三、关键技术
- 1、氧气底吹熔炼工艺及装置;
- 2、喷枪的结构材料、保护冷却技术;
- 3、高铅渣铸渣、还原技术及装置:
- 4、高铅渣还原技术及装置:
- 5、防熔融烟尘粘结余热锅炉;
- 6、过程的测量与控制以及铅尘运输系统;
- 7、液态渣直接还原炼铅工艺:
- 8、卧式底吹还原炉装置;
- 9、"氧气+天然气+碳粒"相结合的热还原工艺;
- 10、氧气底吹氧化、液态渣底吹还原集成的两段式双底吹全熔池直接炼铅系统。

四、技术来源及知识产权概况

技术来源: 自主研发。

该技术已获得国家发明专利授权:

采用氧气底吹熔炼—鼓风炉还原的炼铅法及实现它的系统,专利号: 200310113789.3,归中国有色工程设计研究总院以及水口山有色金属有限公司所有。

底吹炉高铅渣液态直接还原炼铅的方法 发明专利 03126234.1

用于液态高铅渣还原的底吹熔池还原炉 实用新型专利 200720152994.4

熔池熔炼直接炼铅的方法及其装置 发明专利 200710127659.3

还原炉出渣口装置 实用新型专利 200820189904.3

还原炉的还原喷枪 实用新型专利 200920088362.5

用于出烟口进料的水套 实用新型专利 200820189903.9

以上知识产权归河南豫光金铅集团有限责任公司所有。

## 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
- 1、水口山有色金属公司, 联系人: 夏青松 电话: 13786489119
- 2、河南金利有色金属有限公司, 联系人: 杨华峰 电话: 13903891310
- 3、河南豫光金铅集团有限责任公司,联系人: 孔祥征 电话: 0391—6665912 13838939915

## 二、实际应用案例介绍

1、水口山有色金属公司, 关停原有烧结锅——鼓风炉炼铅生产线, 异地新建 10 万吨/a 规模底吹炼铅厂,设计产能 10 万吨粗铅/a,实际产能 14 万 t/a。

投资额: 3.14 亿元

建设期: 18个月

节能量: 烧结工艺综合能耗 650kgbm/t, 氧气底吹工艺综合能耗 340kgbm/t, 节能 310kgbm/t, 年节能 4.34 万吨标煤。

经济效益: 年节能 4.34 万吨标煤,按 1000 元/吨计,约 4340 万元,增产硫酸 2.8 万吨,按 350 元,约 980 万元,合计节能增效 5320 万元。

投资回收期: 7-8年(老企业负担较重)

2、河南金利有色金属有限公司,在原有 5 万吨/a 烧结机鼓风炉生产线改造,建设规模 8 万吨/a 电铅。

投资额: 1.28 亿元

建设期: 14个月

节能量: 200kgbm/t 铅, 年节标煤 1.6 万吨。

经济效益: 2000 万元

投资回收期:一年回收投资(正赶上铅价高峰期)。

3、河南豫光金铅股份有限公司,8万吨熔池熔炼直接炼铅环保治理工程,设计产能8万吨/年,实际产能10万吨/年。

投资额: 3.18 亿元

建设期: 2年

节能量:烧结工艺综合能耗 650kgbm/t,氧气底吹工艺综合能耗 340 kgbm/t,液态高铅渣直接还原工艺综合能耗 230kgbm/t。与烧结工艺相比节能 420kgbm/t,年节能 4.2 万吨标煤;与氧气底吹工艺相比节能 110kgbm/t,年节能 1.1 万吨标煤。

经济效益:与氧气底吹工艺相比成本降低 170 元/吨粗铅,每年可节约 1700 万元。

投资回收期: 6—7年

三、推广前景与相关建议

自 2002 年开始,氧气底吹熔炼——鼓风炉还原炼铅工艺技术开始进入大规模技术推广工作,目前为止,国内已有 11 条生产线投产,产能达 80 万吨粗铅/a; 在建的有 7 家,产能 58 万吨粗铅/a; 正在设计的还有 8 家,产能 76 万吨粗铅/a(包括印度),共 26 家,总产能达 204 万吨/a,占国内总产能的 50%以上。

## 联系方式

联系单位:中国恩菲工程技术有限公司

联系人: 杨力

电 话: 010-63936626

传 真: 010-63936833

E-mail: yangl@enfi.com.cn

地 址: 北京市复兴路 12号

邮 编: 100038

联系单位:河南豫光金铅集团有限责任公司

联系人: 孔祥征

电 话: 0391-6665912

传 真: 0391-6693547

E-mail : <u>kxz1967@126.com</u>

地 址:河南省济源市荆梁南街1号

## 技术名称

## 氧气底吹造锍捕金多金属捕集技术

## 技术依托单位

中国恩菲工程技术有限公司

## 技术发展阶段

推广类技术

## 适用范围

铜冶炼,可以对采用鼓风炉工艺的工厂进行改造,或者新建采用该技术配合 PS 转炉等全套工艺的铜冶炼厂。

## 主要技术指标和参数

## 一、基本原理

氧气底吹熔炼工艺对原料适应性很强,对于复杂多金属矿,可以将含铜量高的铜精矿与含铜量低的金精矿混合,保证铜含量在适度范围,经过氧气底吹炉熔炼,生成铜锍,锍对贵金属的溶解能力很强,在氧气底吹炉底部高速氧气搅动下,铜锍不断反复冲洗精矿,从而使绝大多数贵金属溶解到铜锍中,完成造锍捕金过程,比闪速炉、顶吹炉、诺兰达等工艺具有更高的贵金属回收率。随后,铜锍经过吹炼、精炼、电解后,从阳极泥中回收贵金属。

## 二、工艺流程

将铜(金)精矿、熔剂混合后加入氧气底吹炉,熔炼成铜锍和高铁渣,高铁 渣通过旋转电炉贫化生成铜锍返熔炼或吹炼,水碎渣出售。铜锍进入吹炼炉吹炼 成粗铜。熔炼产生的烟气经余热回收、净化后制酸。

## 三、关键技术

- 1、氧气底吹熔炼工艺及装置:
- 2、长寿命、高能力喷枪技术;
- 3、过程的测量与控制。

四、技术来源及知识产权概况

技术来源: 自主研发。

1992年与水口山有色金属公司合作在水口山进行 3000吨/a 的氧气底吹炼铜半工业化试验,取得了一定成果。2008年初,恩菲公司设计采用氧气底吹熔炼工艺的越南 10000吨/a 的大龙冶炼厂铜冶炼生产线的顺利投产运行,为建设 10万吨铜/a 规模的氧气底吹多金属捕集工程技术开发打下了基础。2009年底,采

用该工艺的山东东营方圆有色金属有限公司年处理 25 万吨多金属矿底吹熔炼装置,已连续稳定运行一年。

本项目核心技术是氧气底吹熔炼技术,该技术是中国有色工程设计研究总院与湖南水口山有色金属有限公司经过多年开发,在国家大力支持下获得的重要技术成果,主要专利: 底吹熔池炼铜法及其装置(92106990.1)。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

东营方圆有色金属有限公司, 联系人: 王智 电话: 13356618731

二、实际应用案例介绍

东营方圆有色金属有限公司,年处理 25 万吨多金属复杂矿生产线,实际产能已经接近 50 万 t/a,相当于 10 万吨粗铜/a 的能力。

总投资概算 2.2 亿元,达产后,可年产铜 6.5 万吨、黄金 6.38 吨、白银 100 吨、硫酸 40 万吨,可增加年销售收入 100 亿元,利税 3.5 亿元。与引进国外的技术工艺设备相比,节约基建投资降低 10-20%,尤其可省去引进国外同类技术和设备许可证费和设计费约 2500 万美元。

三、推广前景与相关建议

本工艺适用于落后铜熔炼工艺改造,也可替代国外技术进行铜冶炼工厂的新建。同时,适用于多金属复杂矿。

#### 联系方式

联系单位:中国恩菲工程技术有限公司

联系人: 杨力

电 话: 010-63936626

传 真: 010-63936833

E-mail : yangl@enfi.com.cn

地 址: 北京市复兴路 12号

## 技术名称

## 新型侧吹铜熔池熔炼技术

## 技术依托单位

北京矿冶研究总院、北京华盛金峰技术发展有限公司

## 技术发展阶段

推广类技术

## 适用范围

铜冶炼,新建10万吨以上冶炼厂,或对现有鼓风炉等落后工艺进行技术改造升级。

## 主要技术指标和参数

## 一、基本原理

本技术可适用各种品级的铜精矿,对原料适应性强,精矿直接入炉不需要干燥,节能环保。含水 8-12%的铜精矿、熔剂混合后送入侧吹熔炼炉,从炉体侧部风眼鼓入一定压力的富氧空气,硫化物在高温和氧的作用下被氧化脱硫后产出冰铜和熔炼渣,熔炼渣自流入一台贫化电炉进一步澄清后,渣含铜可降低至 0.40%以下,与其它熔炼工艺相比,可直接得到弃渣,无需选矿。熔炼过程在密闭环境中进行,高浓度 SO<sub>2</sub> 经过余热锅炉、制酸后达标排放,操作环境好,对外界污染小。绝大部分稀贵金属分别进入烟气和冰铜中进一步回收,金、银、硒、碲、铋、铼、铂、钯、砷等金属回收率高。

## 二、工艺流程

铜精矿、熔剂等经过混料仓混合后送入侧吹熔炼炉,在熔池中通过氧气搅动发生氧化反应后脱硫,反应后的熔体经过澄清后产出冰铜和熔炼渣,冰铜送转炉进行吹炼生成粗铜,粗铜再经过火法和湿法精炼后产出最终产品阴极铜。熔炼渣自流到一台贫化电炉进一步澄清分离后,渣含铜降至0.40%以下后水淬。水淬渣外售给水泥厂作为辅料。烟气经过余热锅炉、收尘、洗涤后制酸,产出浓硫酸外售。其它稀贵金属分别可从铜阳极泥、白烟尘、转炉烟尘等物料中进一步回收。

#### 三、关键技术

- 1、新型侧吹熔池熔炼炉;
- 2、新型贫化电炉;
- 3、长寿命侧吹喷嘴;
- 3、高富氧浓度熔池熔炼技术。

四、技术来源及知识产权概况

本技术为国内自主研发,并已在赤峰金峰铜业有限公司进行了小规模工业生产运行,生产能力8万吨左右。杭州富春江冶炼有限公司通过技术转让并和北京矿冶研究总院合作,进行新型侧吹铜熔池熔炼技术的开发、完善和再创新,并使之产业化,达到单系列10万吨的规模。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

富春江冶炼有限公司, 联系人: 徐焰 电话: 13868142298

二、实际应用案例介绍

富春江冶炼有限公司,现有生产能力 10 万吨电铜,采用密闭鼓风炉工艺。 自 2009 年开始启动厂址搬迁项目,采用国内自主研发的新型侧吹铜熔池熔炼技术,建设规模为:熔炼 10 万吨,铜电解 25 万吨。

总投资概算 13.3 亿元, 达产后, 可年产粗铜 10 万吨、电铜 25 万吨, 副产硫酸 40 万吨, 金、银、硒、碲、铋、铼、铂、钯约 2000 吨, 年销售收入约 180 亿元。与引进国外的技术工艺设备相比, 建设投资降低 30-35%。

三、推广前景与相关建议

本技术在国内已经得到工业化验证和产业化推广应用,各项技术经济指标均达到国际先进水平。与其它工艺相比,具有投资省、环保好、渣含铜低等优势。

#### 联系方式

联系单位:北京矿冶研究总院

联系人: 王海北

电 话: 010-63299528

传 真: 010-88370779

E-mail: whaibei\_01@163.com/whaibei\_3231@yahoo.com.cn

地 址:北京市南四环西路 188 号总部基地 18区 23号楼

## 技术编号: 6 **技术名称**

## 铬盐清洁生产工艺技术

## 技术依托单位

中国科学院过程工程研究所

## 技术发展阶段

推广类技术

## 适用范围

铬盐、铬化合物生产与铬铁矿冶金行业。

## 主要技术指标和参数

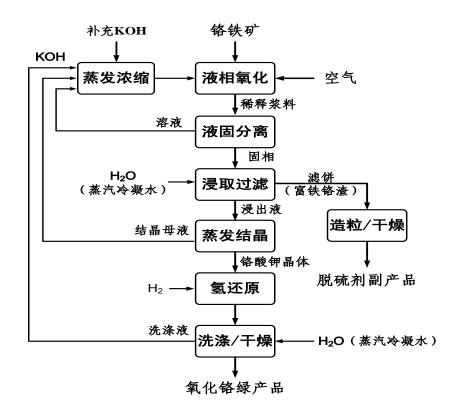
一、基本原理

该技术为铬铁矿湿法冶金过程。铬铁矿与一定浓度和温度的氢氧化钾溶液在 三相反应器中与空气反应,矿中主元素铬以铬酸钾中间产品的形式得到分离,富 铁铬渣用于生产脱硫剂,反应介质氢氧化钾溶液经分离除杂后循环使用。铬酸钾 中间产品用氢气还原生产氧化铬,副产物氢氧化钾循环回用。工艺过程理论上仅 消耗铬铁矿、空气和氢气,实现了高毒性铬渣及其它含铬污染物的近零排放,属 氧化铬短流程清洁生产新技术。工艺过程主要化学反应式为:

$$8KOH + 2Cr_2O_3 + 3O_2 \rightarrow 4K_2CrO_4 + 4H_2O$$
  
 $2K_2CrO_4 + 3H_2 \rightarrow 4KOH + Cr_2O_3 + H_2O$ 

## 二、工艺流程

铬铁矿在一定浓度和温度的氢氧化钾溶液中,与空气在多相反应器中反应, 铬铁矿中三价铬被氧化成六价铬,以铬酸钾形式结晶析出。经液固分离,液相除 杂后返回反应系统,固相用水溶解后过滤分离,滤液经蒸发结晶得到铬酸钾中间 体,结晶母液返回反应系统,滤饼富铁铬渣经简单物理加工成为脱硫剂副产品。 铬酸钾中间体用氢气在高温下还原,并将还原产物洗涤、干燥后即为氧化铬产品, 副产物氢氧化钾经浓缩后返回反应器继续与铬铁矿反应。



## 三、关键技术

- 1、高效清洁转化铬铁矿的亚熔盐液相氧化反应系统与工业化技术;
- 2、盐析结晶相分离与介质循环方法和细微粒子离心-絮凝组合分离技术:
- 3、铬酸盐低温氡还原制备氧化铬产品工业化集成技术;
- 4、富铁铬渣制备铁系脱硫剂技术。
- 四、技术来源及知识产权概况

该技术为我国自主研发并具有自主知识产权。在研发阶段,先后得到国家自然科学基金、中科院、十·五 863 计划、十一·五国家科技支撑计划、973 计划、合作企业自筹等多个渠道的经费支持;在产业化实施阶段,先后得到国家发展改革委铬渣治理专项国债资金、河南省自主创新资金和合作企业自筹等渠道的经费支持。

该技术具有我国自主知识产权,归中国科学院过程工程研究所所有,目前已取得10项中国发明专利授权,并获得2005年度国家技术发明二等奖。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

应用单位:中蓝义马铬化学有限公司,为中国化工集团公司、中国蓝星(集

团)股份有限公司下属企业。

联系地址:河南省义马市西工区中蓝义马铬化学有限公司

联系人: 徐诚(常务副总经理); 联系电话: 0398-5626878;

传真: 0398-5625590; 邮政编码: 472300

二、实际应用案例介绍

目前应用此项技术的中蓝义马铬化学有限公司现已建成了年产 1 万吨铬酸钾、2000吨氧化铬绿的液相氧化法铬盐清洁生产示范工程,并于 2007年7月一次性试车成功,实现了连续稳定经济运行。在反应温度由传统技术的 1200℃下降到 320℃的条件下,铬铁矿中主元素铬的转化率由传统技术的 75%提高到 97%以上。新技术反应过程无需添加钙镁辅料,资源总体利用率由传统技术的 15%提高到 90%以上。新技术生产每吨氧化铬绿产品仅产生 1.0~ 1.2 吨含铬废渣,且因废渣中的主要成份为活性较强的三氧化二铁,被全部用来生产铁系脱硫剂副产品,在铬盐行业首次实现了含铬废渣的零排放。新技术生产过程不产生其它含铬废气、废水和废渣,操作条件温和。与传统工艺相比,氧化铬绿产品生产能耗下降 20.5%,生产成本下降约 17%。

该公司年产10万吨铬盐产品项目(一期3万吨铬盐产品)扩建工程已经启动。

## 联系方式

联系单位:中国科学院过程工程研究所

联系人: 刘庆芬

电 话: 010 6255 1417, 13260189546

传 真: 010 8262 1022

E-mail: yizh@home.ipe.ac.cn

地 址:北京市海淀区中关村北二条1号

# 技术编号: 7 **技术名称**

## 熔盐法钛白清洁生产集成技术

#### 技术依托单位

中国科学院过程工程研究所

#### 技术发展阶段

示范类技术

## 适用范围

钛白行业及其它两性金属冶金行业中伴生的重金属的无害化处理及资源化 利用

## 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

通过氢氧化钠熔盐与钛渣反应,矿中的两性金属生成金属钠盐,经过离子交换及碱洗,除钛以外的其它碱溶性金属进入碱液,在碱液蒸发浓缩过程中,这部分碱溶性金属以盐类形式析出,再经分离提纯形成相应的产品,浓缩后的碱液返回反应工序,实现碱液循环;离子交换后,钛为偏钛酸形式,再经过酸溶、水解,产生一定粒度分布的偏钛酸,再经盐处理煅烧和后处理,生产出钛白产品;水解后的废酸经酸循环、除杂、提浓后再返回酸溶工序,实现酸循环;除杂过程使用膜分离技术浓缩酸溶性杂质经沉淀分离出相应的盐类产品。清洁工艺从生产源头大幅度消减废物排放,实现矿中多组分全利用及产品高值化。

## 二、工艺流程

钛渣与碱熔盐反应生成钛酸钠,再经固态离子交换脱去大部分钠生成偏钛酸。同时除去大部分碱溶性杂质去碱液循环工序,碱循环过程中实现碱液除杂及碱液浓缩循环利用。再经酸溶形成钛液,水解后形成一定粒径范围的偏钛酸,再经盐处理、煅烧和后处理工序,生产出钛白产品,其中,水解产生的废酸去酸循环工序,酸循环过程实现除杂及酸的浓缩。

#### 三、关键技术

熔盐反应控制及反应器放大技术;

酸碱循环技术及矿中重金属盐类的提取及无害化处理技术:

二氧化钛表面处理技术。

四、技术来源及知识产权概况

自主研发原创性技术,得到国家科技部"十一五"科技支撑项目、国家973

计划项目、中科院院方向性项目和企业横向项目等支持。 具有完整自主知识产权,已申请发明专利8项。

## 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
- 1、山东东佳集团有限公司
- 2、山东省淄博市博山区秋谷横里河 55 号
- 二、实际应用案例介绍

于 2009 年在山东东佳集团建成千吨级中试生产线,生产出的钛白产品质量优于硫酸法,接近氯化法。中试线的成功解决了碱溶反应器的大规模产业化放大,钛转化率提高 10%,完成酸/碱循环,废酸排放量较硫酸法减少 80%以上。钛渣中重金属如铬、锰、钴、镍、钒等在酸碱循环中富集分离后,形成金属盐类产品。

#### 三、推广前景与相关建议

2009年国内钛白需求量和产量均达 100万吨,并每年以 10%以上速度增长。 国内 98%钛白为硫酸法工艺,钛资源利用率约 80%,每生产一吨钛白,产生 20%的废酸 7~8吨,废稀酸 100吨,排放大量红石膏渣,矿中重金属随废酸液和矿渣直接外排,这些资源难以回收利用,行业对清洁生产技术需求迫切。熔盐法钛白清洁工艺从源头上消减了废物的排放,提高了钛资源利用率,产品质量接近氯化法。

#### 联系方式

联系单位: 中国科学院过程工程研究所

联系人: 刘庆芬

电 话: 010-62551417, 13260189546

传 真: 010-62631710

E-mail : tqi@home.ipe.ac.cn

地 址:北京中关村北二条1号,中国科学院过程工程研究所

# 技术编号: 8 **技术名称**

## 红土镍矿碱法活化提取铬铝技术

## 技术依托单位

中国科学院过程工程研究所 北京矿冶研究总院

#### 技术发展阶段

示范类技术

#### 适用范围

褐铁型红土镍矿的综合开发利用。

## 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

红土镍矿与氢氧化钠或碳酸钠混合,在一定温度下焙烧,破坏矿相晶格结构,使矿中的铬、铝、硅等金属氧化物生成水溶性铬酸盐、铝酸盐和硅酸盐,并释放出部分共生的镍钴氧化物;熟料经溶磨、分离后的液相分别经碳分、还原方法提取铝和铬;渣相去酸浸提取镍钴。

#### 二、工艺流程

采用碱法焙烧一熟料溶出一液相沉铝一还原提铬一碱液循环的工艺处理复杂低品位镍红土矿的新冶炼方法,即先将原料镍红土矿与氢氧化钠或碳酸钠混合,在一定温度下焙烧,使矿中铬、铝、硅等金属氧化物生成水溶性铬酸盐、铝酸盐和硅酸盐,熟料经稀碱液溶出并经液固分离后,渣经洗涤后去低压酸浸提取镍、钴产品;溶液通过碳分沉铝,然后加入还原剂将六价铬还原成氢氧化铬,再经煅烧得到氧化铬产品。

#### 三、关键技术

- 1、褐铁型红土镍矿的碱法活化技术:
- 2、多金属离子复杂溶液体系的净化除杂技术:
- 3、含铬碱性溶液的液相还原。
- 四、技术来源及知识产权概况

自筹资金进行的自主研发项目。

#### 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

应用单位:河南永通镍业有限公司

联系人: 赵平

联系方式: 15937118819

二、实际应用案例介绍

2009年10月建成万吨级试验线,11月份投料试车,整体流程运行顺畅,工艺指标合格,达到设计要求。铬回收率达到90%以上,铝达到70%以上,提高后续酸浸工艺镍、钴浸出率15%以上,铁精粉品位提高5%。该技术于2010年1月通过有色金属工业协会成果鉴定。

三、推广前景与相关建议

碱法活化处理低镍褐铁型红土镍矿提取铬铝新技术与常规酸浸工艺相结合, 定位于难处理复杂镍红土矿资源,开发形成的清洁生产技术可从源头消除环境污染,并提高资源、能源利用效率,增强我国对国内外红土镍矿资源的开发利用能力。

## 联系方式

联系单位:中国科学院过程工程研究所 北京矿冶研究总院

联 系 人: 刘庆芬 王成彦

电 话: 010-62551417, 010-63299551

传 真: 010-62631710

E-mail : <u>ikqu@home.ipe.ac.cn</u> wchy3207@sina.com

地 址:北京市海淀区中关村北二条1号

## 技术名称

## 废杂铜回转炉精炼生产阳极铜技术

#### 技术依托单位

中国瑞林工程技术有限公司

#### 技术发展阶段

推广类技术

## 适用范围

大中型杂铜冶炼厂

## 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

这种新型的高品位废杂铜精炼工艺和设备,是结合了国内常用的精炼熔融粗铜的回转式阳极炉和国外倾动炉这两种炉型的优点,在氧化还原过程中利用炉体的倾转自动使氧化还原管埋入熔体中,避免人工持管,降低劳动强度;在出渣过程中,同样是利用炉体的倾转,使浮在上面的炉渣从出渣口自动流出,避免人工扒渣,从而降低工人劳动强度。在后续烟气处理工序上增加二次燃烧室及余热锅炉,将还原期产生的黑烟燃烧干净,余热锅炉回收烟气余热。

#### 二、工艺流程

将待处理的废杂铜打好包后运至炉前,由加料车加入炉内,在加料过程中一直采用天然气或其它燃料供热,直至将杂铜料熔化。杂铜料熔化后进入精炼阶段,向熔体中加入熔剂并从氧化还原口通入压缩空气进行氧化造渣,将杂质除去。氧化过程结束后从渣口排出炉渣,然后再通过氧化还原口通入天然气或其它还原剂对铜液进行还原,还原完毕后即可进行浇铸得到合格阳极板送下一工序。在整个工艺过程中产生的热烟气通过烟道导入余热锅炉回收余热。

#### 三、关键技术

- 1、如何获得更高的熔化速度,缩短整个精炼周期从而提高产能:
- 2、如何在氧化还原过程中实现自动化操作及控制;
- 3、如何消除还原过程中产生的黑烟污染;
- 4、如何回收整个工艺过程中产生的烟气余热:
- 5、如何解决自动出渣而不需人工扒渣。
- 四、技术来源及知识产权概况

自主研发,列入江西省科技计划。

已申报国家实用新型专利, 公示中。

#### 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
- 1、广西有色金色集团梧州发展有限公司,黄斌,13878128811
- 2、西部矿业(投资)天津有限公司,王金祥,13920822805
- 3、山东金升有色集团有限公司,王春雨,13853953366
- 二、实际应用案例介绍
- 1、广西有色金色集团梧州发展有限公司,30万吨杂铜
- 2、西部矿业(投资)天津有限公司,20万吨杂铜
- 3、山东金升有色集团有限公司,20万吨杂铜

以上均采用回转炉精炼废杂铜生产阳极铜工艺技术,处于项目工程设计阶段。

三、推广前景与相关建议

目前我国废杂铜冶炼采用的基本上都是反射炉,存在着劳动强度大,操作安全性差,环保无法达标等诸多问题。在国家节能减排的政策背景下,反射炉面临着严重的生存危机。回转炉精炼废杂铜生产阳极铜工艺技术自动化程度高,操作安全,环保达标,可回收烟气余热,而且投资比国外的倾动炉低,可提升我国废杂铜冶炼的技术水平。

#### 联系方式

联系单位: 中国瑞林工程技术有限公司

联系人: 袁剑平

电 话: 0791-8858472

传 真: 0791-6252562

E-mail: Yuanjianping1@nerin.com

地 址:南昌市八一大道一号中国瑞林工程技术有限公司冶金所

#### 二、 重金属废水处理与回用技术

重金属废水主要来源于有色金属冶炼、化工、电镀等工业生产过程,由于其成份复杂,含有大量的铅、锌、镉、汞等重金属离子,氟、氯、硫酸根等阴离子,以及添加的有机助剂等,导致其处理难度较高。重金属废水处理方法大体可归纳为物理法、化学法、物理化学法、生物法等。其中化学法有中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体沉淀法、钡盐沉淀法、氧化还原法、铁粉法、气浮法、电解法等,物理化学法有离子交换法、吸附法、溶剂萃取法、液膜法、反渗透法和电渗析法等,生物法则主要包括生物吸附和生物沉淀两类。目前我国重金属废水处理最常用的方法是石灰中和沉淀法,通过金属离子在碱性条件下形成氢氧化物沉淀,而达到脱除目的。该法能快速去除废水中的重金属离子,工艺过程简单,成本低,在我国众多有色金属冶炼、化工生产企业应用极为广泛。但存在出水金属浓度偏高、易产生二次污染等缺点,已经无法满足我国日益严格的工业废水排放标准要求,而且废水处理后的净化水中pH值高、钙离子含量高,容易引起严重结垢,难以实现水回收利用。

有色金属工业是典型的高耗水行业之一,每年有色金属冶炼及压延加工业重金属废水排放总量高达数亿吨。近年来,我国有色行业有色金属冶炼吨产品用水量有所降低,但工业水复用率仅为 60%左右。发达国家的冶炼过程水回用水平较高,如加拿大铜精炼厂收尘污水经回收硒后循环使用基本无外排;雪利哥顿矿业公司浸出洗涤水经局部回收处理,循环使用,全厂无外排水;在日本,90 年代工业水复用率达到 85%。当前废水回用已经成为我国相关工业企业保障可持续发展的重要措施。

由于重金属废水量大、成分复杂,我国应强化重金属废水的深度处理与回用,要求高效脱除废水中重金属离子,同时实现净化水的循环利用。重金属废水处理领域将进一步加快生物法深度净化与回用等技术的推广应用;研究重金属离子电化学处理过程机制及技术工艺,推动高效膜处理系统研究及应用;针对不同重金属水质要求,研发新型高效无机或有机高分子吸附材料,以及相应水质稳定剂;积极拓展氧化、膜蒸馏等新型重金属废水处理技术,研发处理装置;开发氨氮重金属复合废水、有机重金属复合废水处理技术;大力推动多种技术联合处理的复合处理工艺体系的研究,以适应重金属废水复杂多变的特点等。

# 技术编号: 10 **技术名称**

## 重金属废水生物制剂法处理与资源化技术

#### 技术依托单位

中南大学

## 技术发展阶段

推广类技术

#### 适用范围

有色重金属冶炼废水、矿山酸性重金属废水、电镀废水及其它重金属废水的 处理。

## 主要技术指标和参数

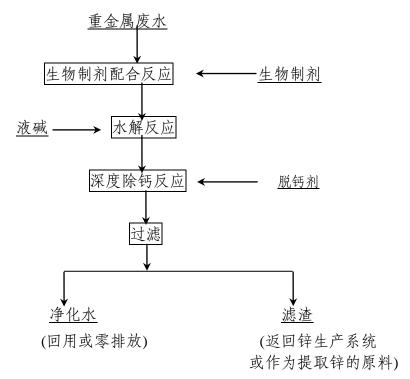
#### 一、基本原理

利用硫杆菌复合功能菌群培养产生的代谢产物与无机化合物通过组分设计,制备得到含有-OH、-COOH、-SH、-NH<sub>2</sub>等大量功能基团的生物制剂,可与重金属离子进行配合反应,调节 pH 值使重金属离子通过高效沉淀得以深度净化,沉淀底泥脱水后返回冶炼工艺回收其中有价金属,实现废水的深度处理和资源化。

## 二、工艺流程

合成用于处理重金属废水生物制剂,将生物制剂加入到重金属废水中进行配合反应,通过加入液碱调节 pH 值,使废水中的重金属配合离子水解形成共沉淀产物,对于高钙废水适当添加碱渣进行深度脱钙,然后斜板沉淀分离,上清液回用;反应废渣脱水后返回冶炼工艺回收其中有价重金属。

工艺流程图如下:



## 三、关键技术

- 1、针对不同种类重金属废水处理的生物制剂的配方;
- 2、重金属废水生物制剂法深度处理与回用的工艺。
- 四、技术来源及知识产权概况

国家十一五科技支撑计划、国家自然科学基金重点项目、国家水体污染控制与治理科技重大专项、教育部科技重大项目、湖南省科技重大专项等项目资助下自主研发的技术。

推荐单位具有完整自主知识产权,拥有 10 项国家授权发明专利,获国家技术发明二等奖。

#### 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
  - 1、株洲冶炼集团股份有限公司,湖南省株洲市清水塘;
  - 2、株洲霞湾工业废水处理厂,湖南省株洲市清水塘;
  - 3、水口山有色金属有限责任公司,湖南省常宁市松柏镇;
  - 4、郴州丰越环保科技有限公司,湖南省郴州市;
  - 5、中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂,广东省韶关市:
  - 6、河南豫光金铅股份有限公司,湖南省济源市;
- 7、河南岷山有色金属有限公司,河南省安阳市;等。

#### 二、实际应用案例介绍

1、该技术已于 2007 年 6 月、2008 年 4-5 月在株洲治炼集团股份有限公司 完成了为期 3 个月 200m³/h 的连续化工业试验,2009 年 7 月已投入了 600m³/h 的工业运行,处理后出水中汞、锌、镉、砷、铅、铜及氟化物、氯化物等均达到《铅锌工业污染物排放标准》(GB25466-2010); 钙离子可控脱除到 50mg/L 以下,实现废水的全面回用。每年减少 5 吨铅、0.5 吨镉、20 吨锌的排放,节省排污费20 万元;处理后返回生产系统使用,大大减少了工业用新水量,估计每年可节约用新水费用 624 万元。生物制剂中金属回收可创效 20 万元。年创效总计约 664 万元。

2、技术成功应用于株洲冶炼集团股份有限公司铅锌冶炼烟气洗涤含汞污酸 (100m³/h)的处理工程:污酸中各重金属离子的波动范围分别为汞 4.59-551.06 毫克/升、锌 41.28-373.13 毫克/升、镉 3.17-54.54 毫克/升、砷 8.0-80.0 毫克/升、铅 12.66-134.83 毫克/升、铜 0.03-112.0 毫克/升。由生物制剂配合一水解新工艺处理后出水中各重金属离子浓度远低于《铅锌工业污染物排放标准》(GB25466-2010)规定的限值。

## 三、推广前景与相关建议

我国有色重金属冶炼企业达 1000 多家,工业废水排放数量巨大。该技术通过在亚洲最大的铍冶炼基地水口山有色金属有限公司、我国最大的铅锌冶炼企业株洲冶炼集团和河南豫光金铅股份有限公司等的工业化生产应用,示范作用非常明显。该技术适用范围广,可望逐步在全国的有色矿山、冶炼、电解、电镀及其它重金属相关领域推广应用。

#### 联系方式

联系单位:中南大学

联系人: 闵小波

电 话: 0731-88830577; 13908457977

传 真: 0731-8710171

E-mail : lychai@mail.csu.edu.cn

地 址:湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号

## 技术名称

#### 高浓度泥浆法 (HDS) 处理重金属废水技术

#### 技术依托单位

北京矿冶研究总院

#### 技术发展阶段

推广类技术

#### 适用范围

有色金属(矿山、冶炼、加工等)废水的处理,特别适用现有石灰法处理工 艺的改造

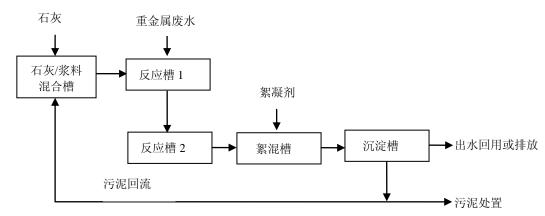
## 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

针对传统的石灰中和法存在的问题,合理的控制底泥回流,改变了沉淀底泥的表面特性和电荷特性,通过酸碱中和、金属离子沉淀及共沉淀、污泥回流使沉淀底泥晶体化、粗颗粒化等综合作用提高了重金属的处理效率和处理效果,延缓设备和管路的结垢。

## 二、工艺流程

在反应槽 1 中,重金属废水与石灰/底泥混合物(自流来自石灰/底泥混合槽)进行中和反应,反应后经过反应槽 2,自流至絮混槽,投加 PAM,充分混合后自流至沉淀槽。沉淀槽出水回用或者排放;沉淀槽的部分污泥用泵打返到石灰/底泥混合槽,多余污泥进入压滤机脱水后外运。



## 三、关键技术

1、回流底泥粗颗粒化、诱导结晶技术;

- 2、配套高浓度、高粘度污泥刮泥机和高粘度、易潮解药剂自动配置投加设 备。
  - 四、技术来源及知识产权概况

自主研发技术,具有自主知识产权,已申请国家专利2项。

## 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
- 1、江西铜业集团公司德兴铜矿,江西省德兴市泗洲镇,邮政编码: 334224
- 2、铜陵化工集团新桥矿业有限公司,中国安徽省铜陵市东郊,邮政编码: 244132
- 3、葫芦岛锌业股份有限公司,辽宁省葫芦岛市龙港区锌厂路 24 号,邮编: 125003
  - 二、实际应用案例介绍
- 1、德兴铜矿 HDS 法废水处理站改造工程,2005 年 11 月完工并投入试运行,至今运行正常,设计处理能力  $40000 \text{m}^3/\text{d}$ ,总投资 1583 万元,运行费用 1.10 元  $/\text{m}^3$ 。

处理前进水水质: Cu 104 毫克/升、Pd 0.7 毫克/升、Cr 3.5 毫克/升、As 0.56 毫克/升

处理后出水水质: Cu 0.05 毫克/升、Pd 0.08 毫克/升、Cr ≤ 0.01 毫克/升、As ≤ 0.01 毫克/升。

2、铜陵新桥矿业有限公司 HDS 法废水处理站改造工程,2007 年 5 月完工并投入试运行,至今运行正常,设计处理能力  $45000 \mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ ,总投资 2000 万元,运行费用 0.90 元/ $\mathrm{m}^3$ 。

处理前进水水质: Cu 19 毫克/升、Pd 2 毫克/升、Cd 0.5 毫克/升、As 4 毫克/升、

处理后出水水质: Cu 0.11 毫克/升、Pd 0.08 毫克/升、Cd 0.02 毫克/升、As 0.3 毫克/升。

3、葫芦岛锌业股份有限公司新建 HDS 法污酸废水站工程,2007 年 12 月完工并投入试运行,至今运行正常,设计处理污酸废水 2000m³/d,总投资 1200 万元,运行费用 3.96 元/m³。

处理前进水水质: Cu 1.72 毫克/升、Pd 16.89 毫克/升、Cd 19.26 毫克/升、

As 22.2 毫克/升、Hg 2.12 毫克/升。

HDS 处理后出水水质: Cu<0.05 毫克/升、Pd 0.56 毫克/升、Cd  $\leq$  0.05 毫克/升、As  $\leq$  5.62 毫克/升、Hg 0.0033 毫克/升。

除砷处理后出水水质: Cu<0.05 毫克/升、Pd<0.20 毫克/升、Cd  $\leq$  0.05 毫克/升、As  $\leq$  0.14 毫克/升、Hg 0.0019 毫克/升。

三、推广前景与相关建议

该技术广泛适用于有色金属(矿山、冶炼、加工等)废水的处理回用和达标排放,特别适用现有石灰法处理工艺的改造。

## 联系方式

联系单位:北京矿冶研究总院

联系人: 杨晓松

电 话: 010-63299502

传 真: 010-68324912

E-mail: yangxs@bgrimm.com

地址: 北京市南四环西路 188 号总部基地 18 区 23 号楼 1211 室

## 技术名称

#### 海水脱硫废水中汞的改性沸石处理技术及装置

## 技术依托单位

河北工业大学

#### 技术发展阶段

推广类技术

#### 适用范围

含汞海水脱硫工艺废水

#### 主要技术指标和参数

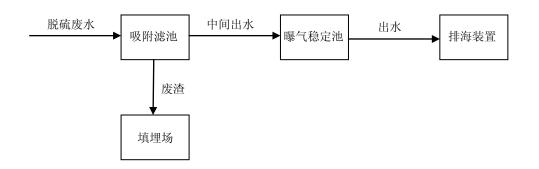
## 一、基本原理

海水脱硫是一种烟气脱硫的新工艺,该方法利用海水自身具有的碱度吸收 SO<sub>2</sub>,不消耗水资源和其他脱硫剂,脱硫后的海水直接或处理后可以重新排放入海,副产品和废弃物少,因而具有工艺相对简单、资源和能源消耗低、投资和运行成本低、建设周期短等优势。不过这种方法也有一定的局限性,如不能有效去除烟气中重金属等其他污染物。一种改进方法是增建深度处理的配套工程,如采用氧化法将烟气中的 Hg 单质转化为 Hg²+离子,洗脱到脱硫废水中。这个过程会增大脱硫废水中 Hg²+的浓度,废水需要进一步处理达到排放标准才能排海(GB8978-1996、GB18486-2001)。由于这种脱硫废水具有重金属浓度低、干扰离子多、弱酸性、高盐、高负荷的特点,物理吸附法是比较可行的处理方法。沸石是一族晶体结构特殊的含水铝硅酸盐矿物,具有连通孔道,呈架状构造,拥有离子交换、高效选择性吸附、催化、耐酸、耐辐射等优异的性能和环境属性。

天然沸石的孔道易被其它杂质阻塞,相互连通程度差,造成其吸附能力较差,处于交换位上的交换离子不统一,其结合性有强有弱,导致其交换能力较差。天然沸石经改性可增强离子交换和吸附性能,作为重金属离子的吸附剂。天热沸石的改性方法主要包括活化、表面改性和结构改性。

#### 二、工艺流程

提出如下处理工艺方案: 废水——吸附过滤——曝气稳定——废水排放。 项目实施的具体工艺流程如下:



## 三、关键技术

- 1、沸石的 NaCl 改性,提高沸石对阳离子交换能力,这种方法可以有效降低治理成本,交换出的 Na<sup>+</sup>离子无毒、二次污染小的优点;
  - 2、数值模拟计算对吸附滤池的设计和运行参数的系统优化;
  - 3、吸附饱和沸石(废渣)的处置。

四、技术来源及知识产权概况

自主研发,横向项目支持。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

太原市河西北中部污水处理有限公司 0351-6084141

安庆市曙光化工股份有限公司

0556-5375706

二、实际应用案例介绍

可以有效去除废水中的汞等重金属离子,出水基本达到相关水质标准。

三、推广前景与相关建议

目前,我国已成世界上海水烟气脱硫技术应用经验最为丰富的国家之一,在我国东部沿海地区燃用低硫煤的电厂已有不少成功应用实例。但是这些电厂的烟气和废水处理过程中都没有考虑重金属的去除,本项技术可以解决该领域发展的共性问题,具有较好的推广前景和示范作用。同时,该项技术的核心在于探索海水中重金属的有效去除工艺,为海水、海水淡化浓海水、临海电厂海水脱硫废水和临海钢铁厂烧结烟气海水脱硫废水中重金属的去除提供经验,为高效和环保利用海水资源提供技术支持。该项技术现拟应用于首钢京唐钢铁联合有限责任公司钢铁厂自备电厂烟气脱硫的配套工程。

## 联系方式

联系单位:河北工业大学海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心

联系人: 齐树亭

电 话: 022-60204274

传 真: 022-60204274

E-mail : hysw2002@126.com

地 址: 天津市红桥区光荣道8号河北工业大学

## 技术名称

#### 酸性矿山重金属废水硫酸盐还原菌处理技术

## 技术依托单位

北京有色金属研究总院

#### 技术发展阶段

研发类技术

#### 适用范围

含重金属矿山酸性废水

## 主要技术指标和参数

## 一、基本原理

采用厌氧的硫酸盐还原菌(Sulfate-Redusing Bacteria,SRB)对矿山酸性废水进行处理。利用硫酸盐还原菌通过异化硫酸盐的生物还原反应,将硫酸盐还原为  $H_2S$ , $H_2S$  易于与大多数金属离子形成不溶性沉淀,在不同的 pH 条件下,不同种类的金属可以以稳定的形式从溶液中去除。硫酸盐还原菌(SRB)还能产生碱性物质,用以中和矿山酸性废水。

## 二、工艺流程

生化除铁沉铜降酸单元由含有 SRB 的上流式厌氧污泥床反应器(UASB)、除铁单元和沉铜单元构成。UASB 反应器主要用来产生 H<sub>2</sub>S,而 Cu 离子和 Fe 离子的沉淀则采用另外两个柱式反应器进行,这样可以使得进入 UASB 反应器内的废水酸度较高,微生物能生存于适合的酸度下,而 Cu 等金属离子又不至于因为酸度的变化而导致损失过大,采用反应器硫酸盐还原过程中产生的碱度来平衡废水中的酸度,减少石灰用量。采用专门的塔式反应器来沉淀金属离子,提高沉淀效率。同时,将 Cu 和 Fe 分别沉淀,沉淀下来的 CuS 则可以铜精矿形式回收,沉淀下来的铁硫化物也可以进一步回收利用。

## 三、关键技术

- 1、选择性回收铜金属和去除铁离子;
- 2、主生物反应器产生的  $S^2$  实时回流,减少  $S^2$  对微生物的毒性;
- 3、减少金属离子对主生物反应器中微生物抑制:
- 4、主生物反应器维持在适宜的 pH (pH6-7), 硫酸盐还原效率高。

四、技术来源及知识产权概况

通过 863 课题"生物冶金关键技术研究"支持的自主研发技术,已申请 3

项专利。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

紫金矿业集团股份有限公司

电话: 0597-3833996

二、实际应用案例介绍

在紫金山建成日处理 1m<sup>3</sup> 酸性矿山废水的中试反应器,在进水 pH 2-3 的情况下,铜去除率大于 95%,铁去除率大于 90%,出水达标。

三、推广前景与相关建议

无。

## 联系方式

联系单位:北京有色金属研究总院

电 话: 010-62014488

传 真: 010-62015019

E-mail: webmaster@grinm.com

地 址:北京市新街口外大街2号

## 技术名称

#### 重金属废水固定化微生物处理技术`

## 技术依托单位

北京大学

#### 技术发展阶段

示范类技术

## 适用范围

有机废水、氨氮废水和重金属废水共存下的二级处理。

## 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

固定化微生物技术利用物理或化学方法将游离微生物活性限定于一定的空间区域,并使其保持活性、反复利用的方法。其原理是采用大孔网状载体上的化学键将生物分子固定化,使其生物负载量 20-60g/L,大大提高了反应速度;微生物可按污染降解的次序分级排列,有利于增殖速度缓慢的微生物的生长,可降低毒性物质对生物的影响,能高效处理高浓度、难降解、高毒性有机废水、高氨氮废水和重金属废水,尤其适合于有机物、氨氮与重金属共存废水的处理。

#### 二、工艺流程

预处理+固定化微生物-曝气生物滤池+深度处理

- (1) 预处理:主要是混凝沉淀,投加碱或硫化物与重金属离子反应生成沉淀。该工序可以将重金属离子控制在几个 ppm。
- (2)固定化微生物-曝气生物滤池:通过降解与重金属共存的有机物、氨氮,将重金属离子释放出来,进而与微生物、磷酸盐、碳酸盐等反应而得以去除。该工序对重金属的去除率可达 99%,可将重金属离子控制在 0.05ppm 以下。
  - (3) 深度处理: 重要采用螯合树脂、膜处理进一步降低废水中的重金属。

#### 三、关键技术

- 1、高效微生物:可降解一系列对于天然细菌有毒性的难降解化合物,并复合了杂环物质降解酶等酶制剂;
- 2、生物活性高分子载体: 比表面大, 生物量大, 细菌结合牢固, 该载体具有强极性基团可吸附重金属离子, 从而使重金属离子与微生物形成螯合物、与磷酸盐形成不溶物而去除废水中的重金属;
  - 3、高效生物滤池: 固定化微生物+曝气生物滤池

#### 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
- 1、兵器工业集团国营第 375 厂, 联系人: 焦宏春, 0419-3170811。
- 2、中国石化天津分公司, 联系人: 孙炳科, 022-63801515。
- 3、北京丰泽绿源环境技术有限公司,联系人:陈键,010-62982031。
- 4、山西省环境保护厅, 联系人: 宋抚军, 13803498222。
- 二、实际应用案例介绍
- 1、温州洞桥皮革废水三级处理工程,3000 吨/天,该工程采用活性污泥法, 出水指标 COD 300 毫克/升、氨氮 150 毫克/升和铬 2.0 毫克/升,后采用固定化 微生物作为三级处理,处理后出水指标 COD 100 毫克/升、氨氮 10 毫克/升和铬 0.02 毫克/升。
- 2、湖南水口山铅锌选矿废水中试(24吨/天),该项目采用石灰混凝沉淀法,处理后出水指标:铅 3毫克/升、锌 5毫克/升、COD 120毫克/升;后在现工艺后采用固定化微生物-曝气生物滤池工艺作为二级处理,处理后主要指标:铅 0.01毫克/升、锌 0.02毫克/升、COD 20毫克/升;在经过螯合树脂处理后重金属检测不出。
- 3、湖南水口山含铍废水中试(24吨/天),该项目采用固定化微生物-曝气生物滤池工艺作为二级处理,处理后主要指标:铍 0.2 微克/L、氨氮 5毫克/升。
  - 三、推广前景与相关建议

本技术可应用于有机废水、氨氮废水和重金属废水共存强况下的二级处理, 也可用于江河湖泊中重金属的处理。

#### 联系方式

联系单位: 北京大学

联系人:叶正芳

电 话: 010-62755914-85

传 真: 010-62756526

E-mail: yezhengfang@iee.pku.edu.cn

地 址:北京海淀区北京大学环境科学与工程学院

## 技术名称

## 电解锰废水处理的离子交换技术

## 技术依托单位

武汉景弘环保科技股份有限公司

#### 技术发展阶段

示范类技术

#### 适用范围

电解锰工业的生产废水,其主要污染物是总锰、六价铬和氨氮等。总锰包括四价锰和二价锰,以二价锰为主;铬通常以铬酸盐和重铬酸盐的形式存在;此外,还含有一定量的有机物、NH3—N等,悬浮物较多,色度较高。

#### 主要技术指标和参数

一、基本原理

离子交换是指水通过离子交换柱时,水中的阳离子和阴离子与交换柱中的阳树脂  $H^+$ 离子和阴树脂的  $OH^-$ 离子进行交换,从而达到脱盐的目的。阳、阴混柱的不同组合可使水质达到更高的要求。

离子交换树脂是一种含有活性基团的合成功能高分子材料,它是由交联的高分子共聚物引入不同性质的离子交换基团而成。离子交换树脂具有交换、选择、吸附和催化等功能。近年来,随着离子交换技术的不断发展,在树脂合成方面,除凝胶型树脂性能有很大改进外,还合成了交换速度快、机械强度大、抗污染能力强和化学稳定性好的大孔离子树脂,使离子交换树脂在废水处理领域的应用不断扩大,越来越显示出优越性。高价离子通常被优先吸附,而低价离子的吸附较弱。在同价的同类离子中,直径较大的离子的被吸附较强。

- (1) 阳离子被吸附的顺序为:  $Fe^{3+} > Al^{3+} > Pb^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > H^+$ :
- (2) 对阴离子的吸附的顺序为: 强碱性阴离子树脂对无机酸根的吸附的一般顺序为:  $SO_4^{2-}>NO_3^->Cl^->HCO_3^->OH^-$  弱碱性阴离子树脂对阴离子的吸附的一般顺序如下:  $OH^->$ 柠檬酸根 $>SO_4^{2-}>$ 酒石酸根>草酸根 $>PO_4^{3-}>NO_2^->Cl^->$ 醋酸根 $>HCO_3^-$ 。

应用离子交换树脂进行工业废水处理,不仅树脂可以再生,而且操作简单、工艺条件成熟、 流程短。

二、工艺流程

#### 1、树脂的选型

为了发挥离子交换技术的优势,在选择树脂时, 应采用具有选择性好、交换容量大、 抗氧化性和有机污染能力高等特点的树脂 。一般通过静态吸附和解吸实验,从备选树脂中筛选出对锰离子的吸附率和解吸率均高的树脂。

#### 2、离子交换树脂的预处理

离子交换树脂在制造过程中,含有溶剂、未参加聚合反应的物质和少量低聚合物,还可能吸附铁、铝、铜等重金属离子,当新树脂与水、酸、碱或其它溶液相接触时,上述可溶性杂质就会转入溶液中,影响使用,所以新树脂在使用前要进行预处理。预处理时,采用乙醇溶液浸泡 12 h 以上,然后倒出,再用水浸泡 6~8 h 待处理。为了降低成本,可使用饱和食盐水,取其量约等于被处理树脂体积的 2 倍,将树脂置于盐溶液中浸泡 18—20 h,再逐渐稀释,用清水反复清洗至溶液不带黄褐色、泡沫很少为止,并浸泡过夜,待处理。

#### 3、处理过程

首先将废水中吸附能力较强的阴离子在通过离子交换树脂时,与树脂上的可交换的阴离子进行离子交换,最终使废水中的杂质吸附在树脂上,而树脂上的阴离子被取代进入处理后废水中,保证了废水循环利用,吸附了杂质的饱和树脂经过解吸得以再生。

## 三、关键技术

#### 1. pH 值的控制

强酸、强碱树脂活性基团的电离能力很强,交换能力基本上与 p H 值无关 , 而弱酸(弱碱)树脂在低 pH 值(高 pH 值)时不电离或部分电离, 因此弱酸(弱碱)树脂在碱性(酸性)条件下才能得到较大的交换能力, 故在选用弱酸型树脂时, 要注意控制溶液的 pH 值。电解锰工业废水属重金属工业废水, 重金属工业废水一般在酸性条件下的去除效果比在碱性条件下好。

#### 2.树脂用量的确定

一般在最佳树脂用量范围内, 废水中重金属离子的去除率随树脂用量的增加而升高,这是因为较多的树脂能提供较大的表面积,从而使其吸附更多的离子。对特定浓度的废水来说,处理后的平衡浓度,随树脂用量的增加而减少。而树脂的吸附容量也会随树脂用量的增加而减少,这是因为树脂用量增大后,在吸附过程中树脂有较多的未饱和部位。当所加树脂超过最佳树脂用量时,再增加树脂用量,去除率变化不大,故确定合理的树脂用量有着重要意义。

#### 3. 运行条件

离子交换法处理重金属工业废水时,去除率与运行条件有关,主要包括流速、 树脂再生液浓度和再生流速等。在再生液一定浓度范围内,再生效率随浓度的增 加而提高。但再生液浓度增大后,树脂会收缩脱水,使树脂层紧缩,而在反洗阶段又重新溶胀,使树脂破裂,影响离子交换的进行。为了保证再生剂与树脂充分接触,使再生剂获得有效利用,一般再生流速比运行流速慢。不同的离子交换树脂,在去除率较高时运行参数不相同,需通过大量试验来确定。

四、技术来源及知识产权概况

自主研发,具有完整自主知识产权

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

联系单位:广西天鸿鑫锰业科技有限公司

联系人: 周瑜军

联系电话: 13114343550

二、推广前景与相关建议

随着各种新型树脂的研制成功,离子交换技术在重金属工业废水处理方面有较好的应用前景。同时,离子交换技术还可实现锰的回收利用,具有较高的经济性。

## 联系方式

联系单位: 武汉景弘环保科技股份有限公司

联系人: 黄勇刚

电 话: 13886038456

传 真: 027-88916953

E-mail: hyg@kinghome.com.cn

地 址: 武汉市武昌区友谊大道 2号 2008 新长江广场 A座

# 技术编号: 16 **技术名称**

## 重金属废水膜法处理工艺技术

#### 技术依托单位

中南大学

#### 技术发展阶段

推广类技术

#### 适用范围

含重金属离子废液的处理

## 主要技术指标和参数

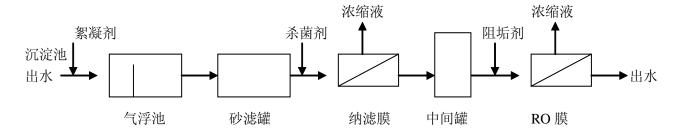
#### 一、基本原理

重金属在水体中不能被生物降解,只能在各种形态之间相互转化、分散和富集,在水中以化合物或离子形态存在。重金属离子由于带正电荷,在水中易被带负电荷的胶体粒子所吸附。传统化学处理含重金属离子废液需要添加药品,产生大量的二次污染。膜分离是物理筛分的过程,不受废液浓度变化的影响,不消耗酸、碱化工原料,无二次污染,工艺路线简单。应用膜技术再选择适当的预处理方法,可将水体或淤泥中的重金属离子处理到 0.1 mg/L以下。

## 二、工艺流程

提出如下处理工艺方案: 废水——混凝——砂滤——纳滤——反渗透——膜 分离后的料液实现废水排放或者回用。

项目实施的具体工艺流程如下:



## 三、关键技术

纳滤是介于反渗透和超滤之间的一种膜分离技术,它可以除去直径为 1 nm 左右的颗粒,截留相对分子质量界限为 200~1000,纳滤膜大多为荷电膜,所以对一价盐的脱除率低于 90%,对二价盐的脱除率高于 90%。

反渗透处理适用于无机离子、低分子有机物等溶质的分离。反渗透膜对无机

离子,特别是对于镀层的二价和高价金属离子的分离率,一般可达 95%甚至更高。不过反渗透对进水水样条件要求比较高,所以要和纳滤膜进行组合应用。

四、技术来源及知识产权概况

地方科技计划自主研发。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

湖南维胜科技有限公司; 0731-82879960

| 日操作成本(处理量 1101L/min) | 石灰沉淀法          | 纳滤膜法          |
|----------------------|----------------|---------------|
| 石灰(130 美元/t)/US      | 2536           | 78            |
| 其他消耗(动力,絮凝剂          | (13g 石灰/L)     | (0.4 g 石灰/L)  |
| 滤袋等)/US              | 320            | 190           |
| 劳动力/US               | 浓密机操作工         | 324           |
| 膜更换费/US              | _              | 202           |
| 铜损失/US               | 372(0.155g/L铜) | 24(0.01g/L 铜) |
| 净节约操作成本/US           | _              | 2410          |
| 投资/US                | _              | 1500000       |
| 投资回收期/a              | _              | 1.7           |

## 二、实际应用案例介绍

本技术目前在湖南维胜科技有限公司进行应用,应用分为两大部分:

- (一)是以厂里达标排放的废水为料液,进行深度处理。由于废水中金属离子含量比较少,所以简单过滤后可直接进行反渗透处理。渗透水可以达到自来水的标准从而回用到车间,浓缩水可以再回到镀槽,实现对废水的零排放和循环使用。
- (二)是以厂里未经化学处理的废液为料液。由于废水中金属离子含量很高, 所以采用多级膜处理方式:将预过滤、超滤、纳滤、反渗透进行组合,达到简化 了原始的废水处理方式。

#### 三、推广前景与相关建议

膜分离过程集废液溶质分离、纯化、浓缩为一体,不发生相变,能量转化率 高而能耗少,生产成本低;膜分离设备占地面积小,可定型设计且结构紧凑,配 套设备少,操作自动化程度高,生产管理方便。

但是目前膜的强度与寿命有待提高,膜易被废水中的污染物质和有机质堵塞等问题有待解决。

# 联系方式

联系单位: 中南大学

联系人: 刘久清

电 话: 13787049868

传 真: 0731-88836633

E-mail : Jiuqing\_liu@163.com

地 址:湖南长沙中南大学

## 技术名称

## 复杂铜、铅锌多金属矿选矿废水处理与回用技术

#### 技术依托单位

湖南有色金属研究院

#### 技术发展阶段

示范类技术

## 适用范围

有色金属矿山多金属矿选矿废水处理

## 主要技术指标和参数

一、基本原理

复杂铜、铅、锌多金属矿选矿废水含有多种选矿药剂,且呈高碱度,水质复杂。该矿石选矿工艺对水质要求较高,通过投加特种药剂去除重金属和残留选矿药剂,对水质调整,pH 值控制在 7.5 左右。处理后的净化水无色、无味,符合国家污水综合排放标准(GB8978-1996)一级,满足选矿工艺用水水质要求,通过选矿工艺与选矿药剂的调整,废水处理与选矿工艺的协同技术研究,做到选矿废水零排放。

二、工艺流程

尾砂库溢流水—混凝沉淀—氧化—pH 调整—沉淀—回用

三、关键技术

特种水处理药剂和协同组合工艺技术

四、技术来源及知识产权概况

自主研发, 自筹资金。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

西藏中凯矿业有限公司

二、实际应用案例介绍

西藏中凯矿业有限公司墨竹工卡铜铅锌矿 5000 吨/天废水处理及回用工程于 2009 年投入使用,废水重复利用量为 150 万吨/年。

三、推广前景与相关建议

目前有色金属多金属矿选矿废水总体回用率不高,该成果实施后,可做到选

矿废水的回用。企业在除强调水质达标的同时,拟强化废水循环复用程度。

# 联系方式

联系单位:湖南有色金属研究院

联系人: 陈伟

电 话: 0731-85239299

传 真: 0731-85239428

E-mail:

地 址:长沙市芙蓉南路 281号

## 技术名称

#### 高盐高浓度重金属废水的新型疏水膜蒸馏浓缩技术

#### 技术依托单位

中国科学院生态环境研究中心

#### 技术发展阶段

研发类技术

#### 适用范围

高盐高浓度重金属废水的回用净化处理,以及砷氟劣质水、苦咸水等脱盐回 用处理。

## 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

疏水膜蒸馏浓缩(MD membrane distillation)技术是近年发展的一种以疏水微孔膜两侧蒸汽压力差为驱动力的新型膜分离净化过程。利用膜的疏水性可将高盐高浓度重金属废水进行浓缩,这种通过疏水膜蒸馏在低温侧得到的出水是高纯水;而留在高温侧侧是浓水。膜蒸馏浓缩过程无须将溶液加热到沸点温度,只要膜两侧存在一定的温差就能进行(热侧温度 50~70℃、冷侧温度 20~30℃,膜通量可达 20L/m2h 以上,出水水质电导率<10μ S/cm),因此又称低温膜蒸馏浓缩技术(LMD)。

#### 二、工艺流程

该装置工艺流程由以下三个单元组成:

- 1、预处理过滤澄清系统:由高效漩流反应器、保安过滤器等组成,以满足膜蒸馏器对进水的要求:
- 2、膜蒸馏浓缩系统:主要由热侧盐水循环和冷侧水循环组成,过滤后的高盐重金属废水泵入膜蒸馏器的热侧,不断循环浓缩的高浓度含盐重金属废水。水蒸气则通过疏水微孔膜,在冷侧水循环中凝结成纯水;
- 3、清洗系统:由化学清洗液储槽、水喷射真空干燥机和微波超声器组成, 对膜组件进行负压干燥处理。

#### 三、关键技术

新型中空疏水微孔膜及膜组件制备技术:

膜侧最佳浓差、温差等技术特征参数及装置;

前置预处理和预结晶处理技术:

热效能综合利用技术,以及利用太阳能、工业余热等绿色热源与膜蒸馏浓缩 技术的耦合性、适用性。

四、技术来源及知识产权概况

自主研发(环保部公益行业项目),已申请发明专利多项。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

目前正进行太阳能中试示范装置设计

二、实际应用案例介绍

对甘肃金川集团有限公司电解镍生产过程产生的高浓度硫酸钠钙重金属废水、酸性重金属电镀废水等高浓度重污染工业废水进行低温疏水膜蒸馏浓缩回用处理试验研究结果表明:采用 LMD 技术,不仅可得到 90%以上的高纯水,而且可将这些浓盐水进一步浓缩 10~15 倍,浓缩后浓盐液固含量高达 50~60%,可直接回用生产过程中,或通过喷雾干燥快速固化,实现高浓度工业废水的"零"排放。

采用低温疏水膜蒸馏法进行高砷地下水处理结果表明:在热侧温度 50℃,冷侧温度 25℃,进水 As(III)和 As(V)分别为 50μg/L;处理出水中均未检测出 As(III)和 As(V),电导率则一直保持在 3.0~3.5μs/cm 的超纯水水质状态。传统物化法和纳滤膜对 As(III)的去除率只有 20%~30%,反渗透膜可达到 50%~85%,而疏水膜蒸馏法对 As(III)的去除率则达到 100%。另外,采用太阳能低温疏水膜蒸馏对地下源水 As(III)以及高浓度 As(V)净化处理具有十分突出的技术经济效能。

上述大量前期试验研究结果表明,低温疏水膜蒸馏浓缩技术用于"四高"工业废水的回用处理,以及高砷地下水净化处理,不仅具有显著的技术经济可行性,而且具有巨大的社会环境效益。

三、推广前景与相关建议

新型低温膜蒸馏浓缩技术适用于高盐高浓度工业废水回用处理,实现"零"排放,减少环境污染负荷,尤其该装置可充分利用工业生产过程产生的大量废余热(50~80℃),以及太阳能、地热等绿色热源作为驱动力,显示了其优越的技术经济性能。目前关键技术问题在于尽快开展"产业化孵化"和工业废水的现场工程化应用运行示范研究,进一步取得工业化应用示范数据,实现产业化和工程化应用。

#### 联系方式

联系单位:中国科学院生态环境研究中心

联系人: 王军

电 话: 010-62849198

传 真: 010-62849198

E-mail : luanzk@rcees.ac.cn

xjpeng@rcees.ac.cn

地 址:北京海淀区双清路 18号

## 技术名称

#### 镍钴废水溶液雾化氧化法处理技术

#### 技术依托单位

中南大学

#### 技术发展阶段

研发类技术

#### 适用范围

镍钴矿山、冶金生产及镍钴使用与加工企业等的生产废水处理

## 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

溶液雾化氧化法处理含镍钴废水,以含镍钴离子溶液为对象,以压缩空气为载体对溶液进行高效雾化,在高温环境中金属离子与空气中的氧充分接触反应,由此获得质量均一的单一及复合镍钴氧化物粉末。溶液雾化氧化法是高温状态下进行的气液固三相复杂物理化学反应,溶液态金属盐在高温密闭反应器内雾化成气溶胶,进而干燥、快速传热传质、化合物离解和金属离子氧化,晶粒结晶、成核、生长瞬间快速进行,得到产物为微细粒子。

#### 二、工艺流程

- 1、溶液制备处理:将低浓度镍钴废水碱性沉淀得到尾渣,尾渣废酸浸出得到高浓度金属盐溶液用于处理过程,或者对高浓度废水直接采用溶液雾化氧化法处理:
  - 2、雾化氧化反应:将溶液进行雾化,高温条件下进行快速氧化反应;
  - 3、气固分离:将氧化反应生成的金属氧化物与载气进行分离;
- 4、尾气洗涤吸收:防止尾气中酸雾造成新的污染,对尾气进行两级水洗吸收,获得酸回用到浸出工序:
  - 5、产物后处理:通过后处理获得高品质产品。

#### 三、关键技术

对含镍钴溶液(废水)进行雾化氧化处理,直接得到有价工业产品。过程中实现重金属镍钴离子减排与回收有机结合,工艺简单,处理成本低;过程中环境友好,不会带来新的污染。通过控制参数条件可实现废水中多种金属离子选择性分离回收。

四、技术来源及知识产权概况

自主研发: 地方科技计划支持——湖南省科技厅科技计划重点项目 (2009GK2010)。

申请专利两项:

- 1、郭学益,等,一种溶液雾化氧化的专用装置,实用新型专利,申请号 200920063526.9;
- 2、郭学益,等,溶液雾化氧化制备单一或复合金属氧化物的方法及专用装置,国家发明专利,申请号 200910042853.0。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

湖南开天新材料有限公司 0731-88806808

二、实际应用案例介绍

中南大学依托湖南开天新材料有限公司开展了溶液雾化氧化法处理镍钴废水及制备镍钴氧化物材料的初步探索。

三、推广前景与相关建议

该方法处理含镍钴废水,可实现废水处理达标排放与资源循环利用,运行成本低廉。

## 联系方式

联系单位:中南大学

联系人: 田庆华

电 话: 0731-88877863

传 真: 0731-88836207

E-mail: qinghua@mail.csu.edu.cn

地 址:湖南省长沙市中南大学冶金馆 226 室

## 技术编号: 20 **技术名称**

## 石煤提钒高盐度富重金属废水的资源化处理技术

#### 技术依托单位

武汉科技大学、武汉理工大学

#### 技术发展阶段

推广类技术

#### 适用范围

石煤提钒工业中或有色金属行业中产生的高含盐、富重金属废水的处理。

#### 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

利用饱和石灰乳将高含盐(0-35000 毫克/升)、富重金属废水的 pH 值调节到 10。在 pH 为 10 左右时,废水中的大部分重金属离子会形成难溶的氢氧化物,达到除去废水中重金属的目的。然后投加一定量的纯碱(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),使得废水中的 Ca、Mg 离子等形成 CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub> 沉淀,降低废水的硬度,另外,纯碱的加入也有助于进一步降低某些重金属离子的含量。最后再往废水中分别加入聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM),加速沉淀物的沉降。

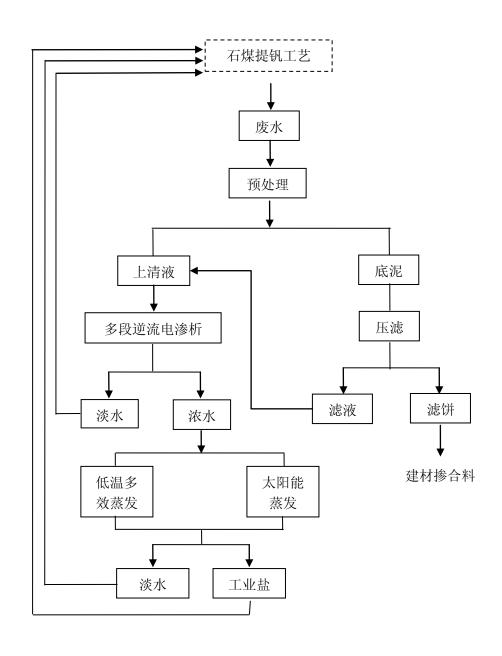
预处理后的废水首先利用多级逆流电渗析进行处理。电渗析处理过程中,废水中的盐类离子在电场作用下选择性透过离子交换膜,达到脱盐的目的。多段逆流电渗析可经济、有效地降低废水的盐度,废水脱盐率可达 90%以上,淡水的回收率可达 75%。电渗析产生的淡水直接回用于工艺,浓水利用多效低温板式蒸发器和太阳能蒸馏器进行处理。浓水在低温多效蒸发器中逐级蒸发,最后得到冷凝淡水和工业盐。天气状况良好时,电渗析产生的浓水则用太阳能蒸发器进行处理,可大大降低处理能耗。多效低温板式蒸发和太阳能蒸馏产生的淡水和工业盐也可回用于提钒工艺。

#### 二、工艺流程

首先对石煤提钒工艺高含盐、富重金属废水进行预处理,往废水中添加饱和石灰乳将其 pH 值调节到 10,再往废水中投加一定量的纯碱( $Na_2CO_3$ ),然后分

别加入聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM),自由沉降 15-20min;自由沉降后的底泥经压滤后的滤饼可用作建材掺合料,压滤得到的上清液与自由沉降后的上清液合并后利用多级逆流电渗析进行处理,得到淡水和盐度较高的浓水。淡水直接回用于工艺,浓水在天气状况不佳的时候利用多效低温板式蒸发器进行处理,在天气状况良好的时候利用太阳能蒸发进行处理,多效低温板式蒸发器和太阳能蒸发器处理产生的淡水和工业盐也可直接回用于工艺;废水经上述处理后可全部回用与生产工艺,实现了废水的零排放。

工艺流程图如下:



#### 三、关键技术

- 1、高盐度富重金属废水的重金属除去工艺及装置;
- 2、絮凝剂和助凝剂的配制工艺及投加装置:
- 3、多级逆流电渗析处理技术及设备:
- 4、多效低温板式蒸发器处理技术及装备:
- 4、多效低温板式蒸发器的结垢控制及垢层清理技术;
- 5、电渗析及低温板式蒸发器处理过程中阻垢剂的配制及投加方式;
- 6、高浓度盐水的太阳能处理技术及装置:
- 7、废水处理过程在线监测与控制系统。
- 四、技术来源及知识产权概况

技术来源: 自主研发。

该技术已获得国家授权发明专利 4 项,实用新型专利 1 项;获 2010 年国家科技进步奖二等奖,2009 年湖北省科技进步一等奖。

2010 年国家科技进步二等奖,含钒页岩高效提取在线循环资源化新技术及工业应用,2010-J-239-2-01-R01

2009 年湖北省科技进步一等奖,碳质页岩石煤双循环高效氧化清洁提钒新技术及工业应用,2009J-208-1-030-007-R01

一种石煤提钒高盐度富重金属废水的资源化处理方法 发明专利,专利号:

#### ZL200910273138.8

- 一种太阳能脱盐装置 发明专利,专利号: ZL200910273251.6
- 一种浸出设备 发明专利, 专利号: ZL200910273457.9

用于含钒页岩提钒废水脱盐的复合阻垢剂及使用方法 发明专利,专利号: ZL200910273140.5

一种用于盐水脱盐的装置 实用新型专利,专利号: ZL200920289257.8

#### 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
- 1、通山腾达矿冶有限公司,湖北通山县闯王镇,邮编: 437625
- 2、江西仁天矿业有限公司,修水县坑口乡北岸,邮编: 332423

### 二、实际应用案例介绍

1、湖北通山腾达矿冶有限公司尾水处理工程。2008 年 8 月完工并投入试运行,至今运行正常,设计处理能力  $1000 \text{ m}^3/\text{d}$ ,总投资 1200 万元,综合运行费用  $8.5\sim13.5$  元/ $\text{m}^3$ 。

处理前进水水质: Na 11000 毫克/升、Cl 17000 毫克/升、Ca 560 毫克/升、Mg 133 毫克/升、SO<sub>4</sub> 6800 毫克/升、Zn 72 毫克/升、Cu 26 毫克/升、Fe 47 毫克/升、Mn 3.2 毫克/升。

处理后出水水质: Na 280 毫克/升、Cl 440 毫克/升、Ca 12 毫克/升、Mg 4.8 毫克/升、SO<sub>4</sub> 260 毫克/升、Zn 0.1 毫克/升、Cu 0.005 毫克/升、Fe 0.23 毫克/升、Mn 0.1 毫克/升。

2、江西修水仁天矿业有限公司尾水处理工程,2009年2月完工并投入试运行,至今运行正常,设计处理能力1000m³/d,总投资1000万元,综合运行费用8~12.5元/m³。

处理前进水水质: Na 9000 毫克/升、Cl 15000 毫克/升、Ca 800 毫克/升、Mg 118 毫克/升、SO $_4$  5400 毫克/升、Zn 52 毫克/升、Cu 28 毫克/升、Fe 56 毫克/升、Mn 2.6 毫克/升。

处理后出水水质: Na 260 毫克/升、Cl 410 毫克/升、Ca 15 毫克/升、Mg 3.1 毫克/升、SO<sub>4</sub> 210 毫克/升、Zn 0.08 毫克/升、Cu 0.004 毫克/升、Fe 0.18 毫克/升、Mn 0.07 毫克/升。

# 三、推广前景与相关建议

该技术广泛适用于石煤提钒工业及有色金属行业(矿山、冶炼、加工等)中产生的高盐度、富重金属废水的处理回用和达标排放。相比于现有的工艺,该技术具有处理成本较低、处理效率高、适应性广、能实现废水的零排放等特点。

#### 联系方式

联系单位: 武汉科技大学、武汉理工大学

联系人:包申旭,张一敏

电 话: 13163235643, 13907158287

传 真: 027-87212127

E-mail: Dr. BAO Shenxu soar0001@163.com, zym126135@126.com

地 址:武汉市青山区建设一路,武汉科技大学资源与环境工程学院

# 技术编号: 21

### 技术名称

### 高碱性纺织印染废水的逆流漂洗循环及反相胶束增溶富集重金属技术

### 技术依托单位

北京服装学院

# 技术发展阶段

研发类技术

# 适用范围

纺织印染废水、染整厂碱性废水、特别是重金属、表面活性剂含量较高的纺织、印染废水共存下的二级处理。

### 主要技术指标和参数

### 一、基本原理

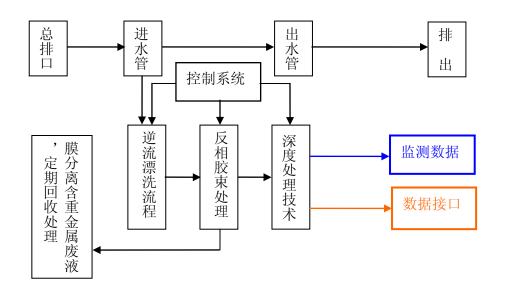
逆流漂洗、反相胶束共沉淀技术利用物理或化学方法将高碱性的纺织、印染废水通过表面活性剂增溶剂作用,将重金属限定于反相胶束中,并利用膜分离胶束将重金属富集分离。大孔胶束颗粒载体上的化学键将重金属分子固定化,使其负载量达到10-60g/L,大大提高了重金属的富集浓度;能高效处理高浓度、难降解、高毒性纺织印染废水和高碱性含重金属废水,尤其适合于大量表面活性剂与重金属共存废水的处理。

### 二、工艺流程

循环逆流漂洗水池+预处理+固定化胶束分离膜+深度处理

- (1)循环逆流漂洗水池:主要是通过逆流漂洗的工艺改进,达到纺织、印染行业整理过程中,节约用水 60%-80%的目标,同时富集了重金属浓度;
- (2) 预处理: 主要是投加少量的表面活性剂与重金属离子反应生成反相胶束。 该工序可以将重金属离子进入到反相胶束中;
- (3)固定化胶束分离膜:通过表面胶束将重金属包裹作用,可以达到微米级的胶束包裹胶束颗粒,再用普通膜技术分离,该工序对重金属的去除率可达 99%,可将重金属离子控制在 0.5ppm 以下;
- (4)深度处理:采用螯合树脂、其他电极微滤膜处理,进一步降低废水中的重 金属。

具体工艺流程图:



# 三、关键技术

- 1、循环逆流漂洗水池:通过工艺改进,达到纺织、印染行业整理过程中,节约用水 60%-80%的目标;
- 2、反相胶束增溶技术:扩大胶束体积、比表面,该载体具有强极性基团可吸附重金属离子,从而使重金属离子与胶束团形成螯合物,成不溶物而去除废水中的重金属;
- 3、深度处理: 采用膜分离处理进一步降低废水中的重金属。

#### 四、实际应用案例

1、北京纺织控股公司 清河毛纺厂 (平谷区)

联系电话: 010-65129865 传真号码: 010-65257145

技术咨询: 010-64288045

2、合作指导应用单位北京日光集团、北京轻工环保所 010-68456047 与日光集团洗衣厂合作,采用逆流漂洗循环及反相胶束增溶富集重金属技术,节约洗衣用水 60%以上,排放废水的重金属得到回收再利用。

# 五、推广前景与相关建议

该技术可以应用于纺织印染厂、漂洗厂、洗衣厂等纺织印染废水的处理。

#### 联系方式

联系单位: 北京服装学院

联系人: 龚研成 王柏华

电 话: 010-64288045、13601389783

传 真: 010-64288045

E-mail: clygy@bift.edu.cn

地 址:北京朝阳区北京服装学院 材料科学与工程学院

### 三、 重金属固体废物处理处置技术

重金属矿物多为伴生多金属复杂矿,在铅、锌、铜等重金属冶炼过程中,伴生金属随精矿进入冶炼工艺,富集于渣、烟尘、电解阳极泥等固体排放物。我国有价金属的综合利用率平均仅50%左右,资源浪费严重。此外我国冶炼工艺相对落后,含重金属固体废物排放量大。据统计,每吨粗铅平均排放0.95吨炉渣,每吨锌平均排放0.77吨渣,2008年我国铅锌行业产生的废渣估计就达到600多万吨,历年堆存量近亿吨。冶金工业固体废物的露天存放或置于处置场,不仅占用大量宝贵的土地资源,破坏地貌和植被,而且会由于长期受风吹、日晒、雨淋,有害成分不断渗出,进入地下并向周围扩散,严重污染土壤和水体。

重金属固体废物,尤其是治炼固体废物大多属于危险废物,其化学反应性和毒性较强。但由于长期缺乏科学的管理体系和配套的处置技术,大部分治炼固体废物未经处理堆存或直接排入环境。重金属固体废物的安全处理处置成为环保领域的重大研究课题。另一方面,重金属固体废物日益成为一种具有开发利用价值的二次资源。我国矿产资源丰富,但富矿多数已开发利用,资源匮乏与经济发展的矛盾日益突出。但同时许多固体废弃物中含有回收利用价值的金属组分,其品位常常大于相应的原生矿。如重金属飞灰中金属含量一般为 Zn 0.27-42.5%、Pb 0.13-9.2%、Cu 0.11-1.6%,已达到和超过天然矿中的含量 Zn 1-10%、Pb 1-5%、Cu 0.5-1%。回收这些有价金属对充分利用资源、延缓矿物资源的枯竭具有重要意义。

针对重金属固体废物,我国必须大力推动复杂伴生多金属资源高效综合利用,提高有价金属的综合回收率,降低渣中金属的含量;通过开发重金属残渣清洁回收重金属等多种有价成分的共性技术,最大限度地实现重金属的回收并减少污染排放;同时积极研发新型重金属废渣的无害化处理及安全处置技术,保障重金属固体废物处理处置的安全性及合理性,全面削减其对环境的污染,最终形成完备的重金属固体废物处理处置技术体系。

### 技术名称

# 砷碱渣无害化处理技术

# 技术依托单位

湖南有色金属研究院、湖南有色锡矿山闪星锑业有限责任公司

# 技术发展阶段

示范类技术

### 适用范围

砷碱渣无害化处理

# 主要技术指标和参数

### 一、基本原理

砷碱渣无污染处理技术通过高温水浸实现砷碱渣的锑砷分离,得到锑酸钠,并通过加入硫化钠和硫酸溶液,沉淀出砷的硫化物,过滤处理分离得到七水砷酸钠和碱液。在脱砷过程中产生的少量硫化氢废气采用碱液吸收,吸收液可返回脱砷系统使用。砷碱渣处理整个工艺流程中水溶液闭路循环,且无"三废"产生。

#### 二、工艺流程

工艺流程为"渣磨细一水浸分离锑一深度除锑一砷碱分离"。具体如下:

- 1、首先将砷碱渣物料破碎磨细至 3mm;
- 2、高温搅拌水浸,经水浸过滤后进入洗涤系统洗涤,得到锑渣和滤液。锑 渣返回锑冶炼,滤液进入下步工序;
- 3、对滤液中残余锑进行深度去除处理,使其中的锑变成锑酸钠沉淀,分离沉淀后,得到锑酸钠:
- 4、将过滤锑酸钠后的滤液脱砷处理,向滤液中加入硫化钠和硫酸溶液,在 60℃和酸性 pH 值条件下搅拌脱砷,沉淀出砷的硫化物,过滤处理分离得到七水 砷酸钠和碱液:
- 5、七水砷酸钠可作为产品出售,也可用热风干燥成无水砷酸钠之后再出售或作为生产砷的原料。碱液可用于二次砷碱渣处理流程中  $H_2S$  的吸收剂,或经浓缩后得固碱,固碱返回锑系统用于精炼除砷。

#### 三、关键技术

- 1、水浸锑分离技术;
- 2、锑酸钠滤液脱砷处理技术。

四、技术来源及知识产权概况

自主研发。

# 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

湖南省锡矿山矿务局

二、实际应用案例介绍

锡矿山砷碱渣无害化处理,资源综合回收,使外排废水废渣达到行业要求。

# 联系方式

联系单位:湖南有色金属研究院

联系人: 吴海国

电 话: 0731-85239478

传 真: 0731-85239498

E-mail: Wuhaiguo2002@163.com

地 址:湖南省长沙市芙蓉南路 281 号湖南有色金属研究院

技术编号: 23

# 技术名称

# 含汞废物改性沸石稳定化技术

# 技术依托单位

中国科学院东北地理与农业生态研究所

# 技术发展阶段

研发类技术

# 适用范围

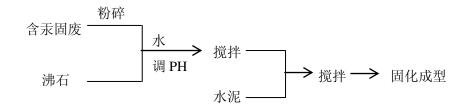
含汞废物的固化处理

### 主要技术指标和参数

### 一、基本原理

采用天然斜发沸石作稳定化剂的水泥固化/稳定化含汞危险废弃物的方法。 在一定质量的含汞危险废弃物中加入一定体积的去离子水和一定质量的天然斜 发沸石(或巯基功能化沸石或巯基改性沸石),调整 pH,在室温下振荡。干燥后 加入水泥,用水搅拌均匀,浇注到模子中在室温下进行养护。

# 二、工艺流程



#### 三、关键技术

- 1、在天然沸石表面引入巯基,获得了对汞吸附能力显著增强的巯基功能化 沸石;
- 2、利用三种沸石样品对汞的吸附性,将沸石样品作为稳定化剂掺入水泥进行含汞危险废弃物固化/稳定化试验:
  - 3、在确定的工作条件下,达到我国国家标准(GB 5085.3-2007)的要求。 四、技术来源及知识产权概况

自主研发, 院项目支持, 具有自主知识产权。

# 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

葫芦岛锌厂

二、实际应用案例介绍

葫芦岛锌厂废渣稳定化、固定化处理

时间: 2008年10月

规模: 中试, 固废含汞量 104 mg • kg-1

天然沸石、巯基改性沸石、巯基功能化沸石的稳定化效率分别为: 98.80%、98.94%和 99.10%。浸出液汞含量均符合(GB 5085.3-2007)要求。

三、推广前景与相关建议

按照日处理 10 吨规模,投资成本 160 万元,包括 150m<sup>2</sup>厂房和机械设备。处理每吨含汞固废运行成本为:水耗:2吨,电耗:25 度,沸石耗量 0.05-0.4 吨,水泥耗量 0.1-1.0 吨。采用天然沸石和巯基改性沸石处理时,吨成本 450-600 元。,。

# 联系方式

联系单位:中国科学院东北地理与农业生态研究所

联系人: 姜明

电 话: 0431-85542269

传 真: 0431-85542298

E-mail: jiangm@neigae.ac.cn

地 址: 吉林省长春市高新区蔚山路 3195 号

技术编号: 24 **技术名称:** 

# 重金属废渣硫化回收技术

### 技术依托单位

中南大学

### 技术发展阶段

研发类技术

### 适用范围

重金属废弃物的稳定化和资源化的梯级处理;废弃物中各复杂组分重金属的高效分离与资源化利用;低含量重金属废弃物的无害化处理。

# 主要技术指标和参数

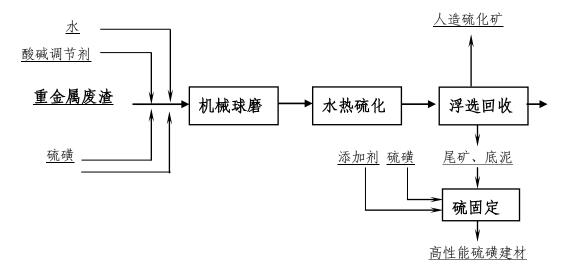
### 一、基本原理

利用重金属硫化物易于浮选回收,化学性质稳定的特点,对重金属废渣进行硫化处理,通过机械活化,高温水热的强化,促使废渣中各重金属组分与单质硫发生高效硫化反应,生成金属硫化物从而得以浮选回收,同时利用金属硫化物化学性质稳定的特点对重金属废渣进行解毒处理,残渣进一步制备高性能的硫磺建材。以金属的氢氧化物为例,重金属 Me 硫化过程可用表示为:

#### 二、工艺流程

首先利用机械球磨进行硫化剂与重金属固废的充分混合,同时利用机械力作用,使部分重金属预先硫化,再将球磨后的物料置于反应釜内进一步硫化。从反应产物中浮选回收其中金属硫化物,剩余残渣,可以进一步硫化固定,通过添加硫磺及添加料后加热制备高性能硫磺建材。经检测,该技术对锌的硫化率达94.83%,铅的硫化率达85.98%;二次污染小,残渣硫固定后浸出毒性达到国家标准。

工艺流程图如下所示:



# 三、关键技术

- 1、重金属冶炼废渣中金属与硫磺反应的强化与促进技术;
- 2、重金属冶炼废渣硫化反应后的合成硫化物高效分离技术;
- 3、含重金属残渣解毒及制备硫磺建材技术。
- 四、技术来源及知识产权概况

湖南省科技重大专项,具有完整自主知识产权,正申请国家发明专利2项。

#### 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

株洲冶炼集团股份有限公司

湖南省株洲市清水路 邮编 412007

二、实际应用案例介绍

重金属废渣硫化回收技术对株洲冶炼集团产生的石灰中和渣,含硫矿渣进行硫化处理,两种废渣中主要重金属的硫化率分别达到88.74%和89.50%。硫化浮选后,废弃物浸出毒性低于国家危险废物浸出毒性标准(GB5085.3-2007)。

#### 三、推广前景与相关建议

重金属废渣硫化技术在实现重金属废弃物资源化的同时,又兼顾了稳定化和 无害化处理。该技术成本低廉,硫化反应完全,生成硫化物结晶度高,粒径小, 具有很高的表面活性,具备良好的疏水性和可浮性;同时反应无废气、废水污染。 可应用于我国现有重金属废渣的回收利用和无害化处理。

#### 联系方式

联系单位:中南大学

联系人: 闵小波

电 话: 0731-88830577; 13908457977

传 真: 0731-88710171

E-mail : mxb@mail.csu.edu.cn

地 址:湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号

# 四、 重金属污染土壤/底泥处理与生态修复技术

土壤/底泥重金属污染具有隐蔽性、长期性和不可逆性的特点,而且还受到多种因素的制约,使其成为一个难以解决的全球性棘手问题。有害重金属积累到一定程度,不仅会导致土壤退化,农作物产量和品质下降,而且还可以通过径流、淋失作用污染地表水和地下水,恶化水文环境,并可能直接毒害植物或通过食物链途径危害人体健康。目前,我国对土壤/底泥重金属污染治理及生态修复技术已进行了广泛的研究,取得了明显的进展,主要可分为物理修复、化学修复、电动修复、热修复、生物修复和联合修复技术。其中生物修复技术,包括植物修复、微生物修复、生物联合修复等技术,近年来得到了快速发展,成为绿色环境修复技术之一。污染底泥的治理主要分为原地和异地处理方法。但原地处理污染底泥的效率一般比异地处理污染底泥的效率低,工艺过程控制困难,实际应用较少。按照控制方法原理的不同,底泥异地处理大致可分为物理、化学和生物修复。其中生物方法指利用微生物及其他生物将水体或土壤中的有毒有害污染物质降解为CO2和水,或转化为无毒无害物质。

自"七五"以来,国家科技部一直积极组织项目研发,相关科研单位已经广泛开展了重金属污染土壤污染/底泥处理关键技术研究,研发成功一系列化学固化、土壤淋洗、动电修复及植物修复等技术及工艺,取得较大突破。其中物理化学修复技术处理效率高,但费用高昂,而且存在破坏土壤结构、降低生物活性等不足。因此今后我国重金属污染土壤/底泥治理将重点围绕微生物、植物等生物治理及生态修复技术,积极推动微生物驯化、培养,以及超累积植物筛选与培育,提升富集专一性,同时加强分子生物学和基因工程技术的应用研究,利用分子生物技术提高微生物、植物修复的实用性;积极开发新型无机、有机及生物类型的重金属处理材料,拓展土壤/底泥污染的治理思路,改进现有技术存在的不足;支持针对现有物理化学法的改进,以降低处理成本,改善处理效果;大力开展生物修复综合技术工艺的研究,发展以微生物、植物修复为主,辅以化学、农业生态措施,增加重金属的生物有效性,促进植物的生长和吸收,提高处理综合效率;支持分子键合技术,将不稳定重金属转化为稳定的键合晶状体化合物,实现重金属污染土壤及底泥的无害化,恢复我国重点金属矿区的生态。

技术编号: 25

# 技术名称

# 微生物、酵素与抗氧化水组合修复重金属污染土壤技术

# 技术依托单位

骐泰生物科技有限公司, 杭州华夏环保技术工程有限公司

### 技术发展阶段

推广类技术

### 适用范围

受重金属轻、中度、高度污染的各场地(如农田金属矿开发区及农药化肥污染区),以及河川、湖泊底泥与水质严重污染水体水质。

### 主要技术指标和参数

### 一、基本原理

藉由有微生物、酵素等共生作用与有机物如饲料、有机质肥料的相互繁殖微生物,再与土壤中的污染物接触,将污染重金属溶化,组合成稳定化合物(不溶于水或土壤中),不再成为污染土壤的活性物质,不被作物及地下水含酵素溶解,并补以液态培养活化的含酵素微生物,加强其活菌浓度,广泛施加在污染土壤中,提高接触点、面,促进污染土壤全面稳定、全面作用,而达到重金属污染土壤的修复效率。对河川、湖泊水体污染及农药污染的土壤,亦经由相类似处理修复方式,修复污染土壤、水质及农地。

#### 二、工艺流程

- 1.抗氧化水组合成强大活化动力将重金属反应重组至稳定化以去除污染并 改变 pH, 直到土壤修复为透水化、透气化、团粒化\适于种植的生态土壤。
- 2.河川、湖泊等水体受重金属、有机物、农药与肥料等污染,以致发臭,无 法再利用。其修复方式为将底泥抽出,混合微生物及胺基酸载体、抗氧化水去除 臭味,去除病原菌、氧化污染物、并使重金属污染、农药与化学化合物均由微生 物,胺基酸、抗氧化水之联合作用,同时由活化的微生物共同净化污泥,使河川、 湖泊水体得以修复至清净状况。
  - 3.重金属污染、农药及化肥污染土壤, 先在农地翻土及耕种时将含丰富的活

菌发酵有机肥料,散洒于土壤中混合均匀,再喷入浸泡抗氧化水的微生物群,让微生物群与抗氧化加强作用,微生物繁殖时,同步促进土壤抗氧化去病虫害作用,氧化污染重金属成稳定安全化合物,以修复土壤。安全除去土壤中的重金属,降解土壤中的农药与化合物。

4.本项工艺流程,系由微生物利用、酵素、抗氧化水、微量元素等有机质, 大量繁殖作用时,溶解氧化还原重金属,降解污染及化学物,以达到稳定安全化, 且恢复生态功能,污染物不再溶出,完成土壤修复目标。

### 三、关键技术

- 1.微生物、抗氧化水、富殖微生物、胺基酸三者快速组合繁殖,使用材料全部为有机物;
  - 2.有效转换场地、田间土壤、河川水体中的微生物生态;
- 3.微生物、胺基酸、厌氧发酵等联合改变污染土壤生态、水体微生物状况使 农地适合种植化,修复重金属污染场地,而达稳定安全化;
  - 4.技术已在国内生根,已为环保用微生物;
  - 5.酵素亦早为人类健康食品;
  - 6.组合应用具有机养殖、种植与农地复育知识及产权。

#### 四、技术来源

自主研发技术,具有自主知识产权。

#### 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
- (一)、Reclamation of saline-sodic and heavy metal Pallant soil(2000, Pekstan 巴基斯坦)
- (二)、2008年11月台湾新竹新丰高尔夫球场(约1200m²)成为环保有机球场初步成果。
  - 二、实际应用案例介绍

新竹新丰高尔夫球场成为环保生态球场之初步修复成果如下表所示。

| 项目              | 参考值(最<br>适值) | 未使用生物<br>资材 | 使用生物资材后   |           |                  |
|-----------------|--------------|-------------|-----------|-----------|------------------|
|                 |              | 2008.4.8    | 2008.5.27 | 2008.8.13 |                  |
| 酸碱值 pH(1:<br>1) | 5.5~6.8      | 7.5         | 7.4       | 7         | pH 渐趋向草皮<br>最适范围 |

| 导电度 (1: 5)<br>(ds/cm) | <0.6      | 0.06 | 0.08 | 0.1  | 提升导电度,显<br>示土壤可在一年<br>内活化           |
|-----------------------|-----------|------|------|------|-------------------------------------|
| 有机质(%)                | >3.0      | 0.7  | 0.6  | 1.4  | 活菌会溶出土壤 中的有机质,增 加土壤中肥分              |
| 磷 酐(公斤/<br>公顷)        | 60~290    | 22   | 25   | 100  | 土壤中磷酐已调 整至草皮生长最 适值                  |
| 氧化钾(公斤/<br>公頃)        | 90~300    | 354  | 454  | 341  | 土中钾肥亦受活<br>菌作用调整由原<br>来的多量渐至最<br>适值 |
| 氧化钙(公斤/<br>公頃)        | 2000~4000 | 1917 | 1826 | 1956 | 同上                                  |
| 氧化镁(公斤/<br>公頃)        | 200~400   | 584  | 468  | 415  | 同上                                  |
| 铜 (ppm)               | <20       | 1    | 3    | 3    | 活菌溶出土壤中                             |
| 锌 (ppm)               | <25       | 3    | 5    | 5    | 重金属的量在最                             |
| 镉 (ppm)               | < 0.39    | 0.04 | 0.04 | 0.07 | 适值安全范围以  <br>  内                    |
| 镍 (ppm)               | <10       | 0.7  | 1.2  | 1.2  |                                     |
| 铬 (ppm)               | <10       | 0.1  | 0.3  | 0.2  |                                     |
| 铅 (ppm)               | <15       | 2.3  | 3.5  | 2.7  |                                     |

# 初步结论:

使用生物资材,可调整土壤中 pH、导电度、有机质、磷、钾、钙、镁及铜、锌、镉、镍、铬、铅等,达到最适值,如能配合其他保护草皮之专业作业,估计一年内可使施作区域(果岭、T台等)的保养,达到表列最适值之范围内,并辅合环保生态高尔夫球园区境界。

# 三、推广前景与相关建议

1. 对土壤盐化污染修复,约需两年。以微生物、胺基酸、发酵有机肥料、 抗氧化水修复成本低,时间快速,具极强竞争力。

实用案例(一)成果

| 项目 | 单位    | 原土壤  | 生物修复四个月结果 |
|----|-------|------|-----------|
| pН |       | 9.6  | 6.8       |
| Na | 毫克/升  | 485  | 25        |
| Ca | 毫克/升  | 75   | 11        |
| N  | %     | 0.02 | 0.45      |
| En | mg/kg | 0.65 | 30.6      |
| Cu | mg/kg | 0.3  | 158       |
| Fe | mg/kg | 6.4  | 22.5      |

| Mn                          | mg/kg | 9.3  | 12.5 |  |
|-----------------------------|-------|------|------|--|
| SAR                         | %     | 79.1 | 10.7 |  |
| SAR:Sodium Adsorption Ratio |       |      |      |  |

- 2.对农业污染耕地或高尔夫球场生态化修复约需一年。
- 3.使用该技术同时可修复硬化即使用5年以上化肥的农地。
- 4.使用该技术可修复湖泊及河川水体污染的水体水质。

# 联系方式

联系单位: 骐泰生物科技有限公司 杭州华夏环保技术工程有限公司

联系人: 钟瑞源博士 杜文华(董事长)

电话: 18951532113 (中国大陆) 13906500238 (中国大陆)

: 0985262626 (台湾) (0571) 88984962 (中国大陆)

传真 : 02-26194165 (台湾)

E:mail: rychuang@seed.net.tw hangzhuaxlabb@163.com

地址:台湾桃园县杨梅市秀才路 175 巷 26 号,杭州市文三西路 297 号文化新村 7 号。

邮编: 310012

#### 技术编号: 26

# 技术名称

# 重金属污染土壤的超富集植物修复技术

### 技术依托单位

中国科学院地理科学与资源研究所

### 技术发展阶段

示范类技术

#### 适用范围

重金属污染土壤修复

# 主要技术指标和参数

# 一、基本原理

在污染土壤上种植对重金属有超富集能力的超富集植物如蜈蚣草,通过超富集植物迅速萃取、浓缩和富集土壤中的重金属,收割超富集植物即可去除土壤中的重金属污染。收割的植物进行安全焚烧处理,焚烧后剩下的少量灰渣采用安全填埋方式进行处置。

还可借鉴植物-微生物共生作用原理,制备高效重金属特性微生物复合菌剂,接种到种植超富集植物的砷污染土壤中,并辅以农艺改良措施等手段,促进超富集植物的根系生长发育,提高砷污染土壤的修复效率。

# 二、工艺流程

调查土壤重金属污染程度和污染物的空间分布,分析植物修复技术的可行性,进行重金属超富集植物的快速繁育、移栽,采用田间辅助措施提高超富集植物对土壤中重金属的去除能力,评价植物修复效率,并评估污染土壤再利用的安全性。

#### 三、关键技术

超富集植物的快速繁育技术和高富集能力植物生态型的筛选;

植物对污染土壤中重金属的活化和植物将吸收的重金属富集到地上部分的促进技术等;

高效砷特性微生物复合菌剂的制备及应用;

蜈蚣草中含砷物质的安全焚烧方法。

四、技术来源及知识产权概况

科技部 863 计划重点项目"金属矿区及周边重金属污染土壤联合修复技术与示范"、863 项目"重金属污染土壤的植物修复技术与示范"、973 前期专项"植

物对几种重要金属元素的超富集机理与植物冶炼"、863 课题"重金属污染土壤的植物修复技术"、中科院创新工程重点项目"典型地区土壤污染风险评价与生物修复"、国家杰出青年科学基金"污染土壤的植物修复"、云南省院省校合作项目"云锡矿区污染土地植物修复与植物采矿技术示范"等。

申请发明专利12项,已授权4项,发表论文80余篇。

### 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
- (1) 云南锡业集团有限责任公司尾砂复垦区土壤重金属污染修复联系人: 黄迎红科长 电话: 13808770420
- (2) 湖南省郴州市苏仙区邓家塘乡人人民政府

联系人: 黄兰凤

联系方式: 0735-2775388

二、实际应用案例介绍

# 案例1

矿业是云南省主要支柱产业。由于特殊的自然地理和优越的成矿地质,云南矿产资源种类多、分布广、开发潜力大,资源配套组合良好,在中国及西南部地区具有明显的资源优势。云南省矿山6019个,其中大中型矿山48个,云南34种主要矿产人均占有量为全国人均占有量的4.86倍。矿业开采过程中使云南重金属污染问题十分突出。在降水多且强度大的我国南方地区,尾矿库中的重金属也可能随水土流失进入周围环境。因此,尾矿库重金属污染整治技术可以从源头降低重金属污染风险。开展矿区生态环境治理,是云南省乃至全国矿产企业经济持续发展的必然方向。

项目选择云南个旧云锡集团尾砂库复垦区开展污染土地整治工程。因尾矿库重金属含量较高,基本处于抛荒状态。复垦区内土壤重金属污染严重,其中以砷、铅污染最严重,土壤平均含量为分别为1180 和8780 mg/kg,分别是土壤环境质量二级旱地标准的39.3倍和29.3倍。土壤砷水溶态含量为33~68 μg/kg。污染地区的蔬菜食用部位的重金属含量超标严重,其最高含量(以干重计)分别达856 mgAs/kg及506 mgPb/kg,超过国家标准17120倍和1687倍。尾矿复垦区总面积月500亩。

技术选择: 欧美国家对高浓度重金属污染多采用物理或者化学技术进行修复治理, 然而云锡集团尾矿复垦区面积达500亩, 传统的物理化学修复技术工程量较大, 且治理成本预算远远超过企业的承担能力。因此, 成本低、易于操作的植物修复技术成为云锡尾矿复垦区土地整治的首选方案。

植物修复是当今环境科学的研究热点和国际前沿。其基本原理是:利用超富集植物对金属能够超量富集的特殊功能,从环境中大量吸收、富集重金属,从而达到治理环境污染或富集金属元素的目的。与治理土壤重金属污染的传统物理或化学方法相比,采用植物修复技术具有4大优点:(1)投资和维护成本低,可以获得一定的经济效益;(2)不破坏原土壤环境,无需进行二次处理即可恢复植被,能美化景观;(3)二次污染风险小;(4)是自然生态过程,易为公众接受。发达国家的植物修复技术已开始进入产业化初期阶段,北美已有200家企业涉足植物修复领域。

另一方面,由于世界上冶炼技术在一些方面还有待改进,尾矿中经常含有大量有价金属,因此,提取尾矿中的重金属,提高资源回收率,也是降低矿产资源的开采成本的有效措施。由于植物修复技术具有经济、简便和无二次污染等优点,而且有些用于修复的植物还可超富集金、钴、镍等经济价值较高的金属,能从品位较低的矿区环境中富集有价值的金属,降低矿产资源开采和冶炼对环境的危害(如目前提炼黄金所使用的氰化物对人体和环境的毒性极强)。在美国、意大利、新西兰等国,已开始在含镍的矿区土壤上种植镍超富集植物进行植物采矿,每年获得净利润大约300元/亩。欧美一些地区已将重金属污染土壤的植物修复技术与植物采矿联系起来,达到环境治理与资源高效利用相统一的目的。

工程实施: 2005年开始进行尾矿复垦区重金属污染土地整治工程。春季平整土地之后随即布设修复效率监控样点。由于尾矿复垦区重金属污染主要为砷和铅等重金属,项目实施之前根据云南个旧自然植被分布特征,筛选出对砷和铅都具有较强富集能力的修复材料蜈蚣草,并优选生态型。云锡集团尾矿复垦区总面积500亩,其中100亩种植蜈蚣草进行植物提取修复,400亩种植甘蔗,并间作蜈蚣草,进行植物阻隔修复。结合施用有机肥和化肥等措施,提高蜈蚣草对重金属的提取修复效率。蜈蚣草每年收割1-2次,收获的蜈蚣草通过焚烧进行植物冶炼。

修复效果和社会效益:经过2年的植物修复,蜈蚣草每年至少收割2次,每次收割的生物量平均为5809kg/ha,每年通过蜈蚣草吸收去除的砷最高可达32.72kg/ha,去除铅29.78kg/ha,去除铜2.64kg/ha,去除锌9.24kg/ha。种植蜈蚣草之前尾矿复垦区污染土壤中有效态重金属的含量分别为Pb 250.17 mg/kg,Zn 155.42mg/kg,Cu 49.07mg/kg,蜈蚣草种植一年后有效态重金属的含量分别降低至Pb 176.15 mg/kg,Zn 102.55 mg/kg,Cu 28.76 mg/kg,因此种植蜈蚣草修复一年后,土壤中重金属砷含量下降18%,铅下降14%,三年后土壤重金属有效态的降低幅度分别达到:Pb 29.59%,Cu 34.02%,Zn 41.39%。修复前土壤中水溶态砷67.59 ug/kg计算,蜈蚣草每年从0~20cm土壤中提取的砷总量超过土壤中水溶态砷总量的200倍,表明蜈蚣草能够有效去除土壤中植物可利用的砷。

对比污染土地上单作甘蔗和与蜈蚣草间作的甘蔗,试验结果表明,间作蜈蚣草之后,甘蔗的蔗茎亩产量能够提高22%,同时蔗茎中重金属含量也显著降低。

#### 案例2

依托 863 计划和国家自然基金项目,于 2006-2010 年在湖南郴州施用该技术,工程占地 15 亩,土壤砷污染浓度范围 23.9-192.1mg/kg,土壤中砷的年去除效率 10-15%,能达到《土壤环境质量标准》(GB 156181995);初始浓度(9-60mg/kg)和中等程度砷浓度(60-90mg/kg)的土壤经过修复已下降到能达到《土壤环境质量标准》(GB 156181995) III级标准(40 mg/kg 以下),在对高等程度砷浓度土壤(170 mg/kg)的修复中发现,土壤总砷已有大幅度下降,根据现有数据初步估算,尚需数年亦能达到土壤安全标准下。使用该项技术的同时,可在污染土壤中间套种植砷低吸收农作物,以蔬菜为例,可创收 3750 元/公顷.年;按上述修复实际,1公顷含砷 80mg/kg 的砷污染土壤需历时 5 年,总投资为 42500 元。

### 三、推广前景与相关建议

开展矿区生态环境治理,进行"绿色"采矿是我国矿产企业经济持续发展的必然方向。植物修复技术是一个非常适合我国现状的重要发展方向。从矿产资源角度考虑,随着国内外矿产资源的日益匮乏,价格将呈不断上涨,研究利用超富集植物开发植物采矿技术,可以降低矿产资源的开采成本,提高我国矿产资源的可开采量和开采能力。

# 联系方式

联系单位:中国科学院地理科学与资源研究所

联系人: 雷梅

电 话: 010-64888087

传 真: 010-64851844

E-mail : chentb@igsnrr.ac.cn

地 址:北京市朝阳区大屯路甲11号

技术编号: 27

### 技术名称

# 铬渣及其污染堆场土壤微生物治理与修复技术

# 技术依托单位

中南大学

### 技术发展阶段

示范类技术

### 适用范围

铬渣堆场重污染土壤、渣土共存的土壤以及其他铬污染场地的修复

# 主要技术指标和参数

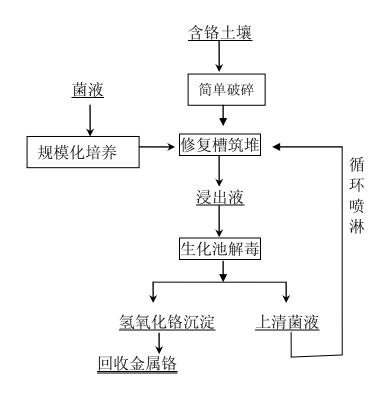
一、基本原理

通过采集、分离、驯化得到一株高效还原 Cr(VI)的土著微生物(Pannonibacter phragmitetus BB)。铬污染土壤及其淋滤液中 Cr(VI) 在细菌生长代谢过程中被细菌体内还原酶还原成三价铬,得以修复。Cr(VI) 还原过程可用下式表示:

采用细菌堆浸工艺,将铬污染土壤简单破碎、筑堆,用高效 Cr (VI) 还原菌 Pannonibacter phragmitetus 菌液喷淋土堆,土壤中一部分 Cr(VI)随菌液淋洗带出土体进入溶液并在细菌作用下被还原成三价铬沉淀,沉渣脱水后回收铬;剩余的菌液重新回灌淋洗土壤,土壤中残余的 Cr (VI) 转化成 Cr (III) 得以修复。

经监测, 铬污染土壤经 7-10 天修复, Cr(VI)浸出毒性浓度低于 0.5 毫克/升 (HJ/T299-2007), 达到《铬渣污染治理环境技术规范》(HJ/T301-2007)中用作路基材料和混凝土骨料的标准限值。

工艺流程图如下:



# 三、关键技术

- 1、高效六价铬还原菌的分离、驯化以及大规模快速培养;
- 2、铬污染土壤渗透性能改善;
- 3、微生物对土壤中适应性及迁移过程强化。
- 四、技术来源及知识产权概况

湖南省科技重大专项、湖南省科技计划重点项目资助下自主研发。具有完整自主知识产权:国家授权发明专利3项。

### 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

五矿(湖南)铁合金有限责任公司,湖南湘乡市新湘西路 邮编 411400

二、实际应用案例介绍

铬渣堆场污染土壤微生物修复技术在五矿(湖南)铁合金有限责任公司建立50吨/批的示范工程,修复后土壤Cr(VI)浸出毒性浓度低于0.5毫克/升(HJ/T299-2007),达到《铬渣污染治理环境技术规范》(HJ/T301-2007)中用作路基材料和混凝土骨料的标准限值。已通过了科技成果鉴定。

三、推广前景与相关建议

我国曾有63个企业生产铬盐,各铬盐厂均有铬渣堆存场地,受铬污染的土壤数量达1250~1500万吨,污染十分严重。尽管各地对堆存的铬渣正在进行处理,

但污染土壤修复由于缺乏技术没有得到实施。国外已有铬渣污染场地化学修复和物理修复的工程实例,但成本昂贵,技术引进存在的问题也较多。铬渣重污染土壤微生物修复技术利用不仅可以应用于我国现有 63 个铬渣堆场土壤的修复,还可以应用于全国铬面源污染土壤修复。

# 联系方式

联系单位: 中南大学

联系人: 杨志辉

电 话: 0731-88830875; 13873129737

传 真: 0731-88710171

E-mail: yangzhihui65@yahoo.com

地 址:湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号

### 五、重金属污染监测与评价

重金属污染表现形式多样,而且毒性大,易于在环境积累,具有隐蔽性和潜伏性。随着我国经济的迅速发展,重金属污染程度及范围都日趋增强,因此重金属污染监测及评价成为我国重金属污染防治工作的重要内容,是为污染源环境保护管理提供系统的基础数据和决策依据的重要手段及基础。近年来国内关于重金属污染监测及评价工作发展较快,能力建设也日新月异。我国研发人员利用扫描电镜、荧光分析、原子吸收等分析仪器分析了污泥中的重金属形态,为污泥的处理处置提供了依据;应用改进的电感耦合等离子体发射光谱仪、无机传感器对烟气、水体中重金属的浓度进行在线测量,以全面跟踪工业生产过程中排放重金属的释放过程;采用苔藓、钉螺、水溞等生物作为指示剂监测水体、土壤中重金属污染的程度。在评价方面,国内研发人员也积极采用了多种方法对重金属污染进行评价,如单因子指数评价法、内梅罗综合污染指数法、几何均值综合评价模式、污染负荷指数法、地积累指数法(Mull 指数)、沉积物富集系数法、潜在生态危害指数法,模糊数学法、灰色聚类法、基于 GIS 的地统计学评价法、健康风险评价模型、环境风险指数法等,各种评价方法都有其适用范围、评价目的、优点及不足。

但总体上由于工作起步较晚,我国重金属污染监测仍然存在许多的不足,主要表现在,没有形成完善的重金属监测网络,欠缺足够监测硬件支撑,分析技术及仪器设备研发滞后,区域环境重金属风险评价技术薄弱等问题。针对我国重金属污染监测评价现状,本领域工作将重点围绕水体、土壤及烟气的典型重金属在线监测,研发并突破核心关键技术,研制成套仪器设备,重点推进水体重金属污染在线监测设备的推广应用,大力开发工业现场、污染场地快速检测及应急检测技术,发展气型重金属污染物在线监测系统;加强突发污染事故预警监测技术的研发;开展基于特定流域或区域的重金属污染风险评估及健康风险评价技术体系,全面保障涉重金属工业企业发展的可持续及公众生活安全。

#### 技术编号: 28

# 技术名称

# 重金属(Cu、Zn、Mn、Cr<sup>6+</sup>)监测技术

### 技术依托单位

字星科技发展(深圳)有限公司

### 技术发展阶段

推广类技术

#### 适用范围

地表水、工业废水、生活污水等水体中重金属污染指标的在线监测

# 主要技术指标和参数

一、基本原理

YX 系列重金属(Cu、Zn、Mn、Cr<sup>6+</sup>)污染监测系统基于比色法原理,利用重金属离子对特定波长的光选择性吸收的特点,采用缓冲液屏蔽相似属性离子对吸光度的干扰,并在表面活性剂的增敏作用下,水样中被测重金属离子与显色剂反应生成有色络合物,通过检测络合物在 1cm、2cm 及 3cm 或其它特制光程比色皿中对特征波长光的吸收度峰值变化量,计算水样中重金属浓度。

#### 二、工艺流程

YX 系列重金属(Cu、Zn、Mn、Cr<sup>6+</sup>)污染监测系统工艺流程如下:

- 1. 用新的水样冲洗测量水样、试剂体积的容器和消解试管:
- 2. 开启蠕动泵讲样:
- 3. 开启蠕动泵投加试剂 (缓冲液、显色剂);
- 4. 通过鼓泡混合水样和试剂;
- 5. 拧紧检测管盖后反应,反应时间可设定,通常为3分钟最佳;
- 6. 反应完毕后, 反应液由蠕动泵排出溶液;
- 7. 启动在线检测系统,进行分析测量,输出数据。

### 三、关键技术

- 1、两次比色色差补偿技术:克服了传统单次光学检测弊端,提出了两次测量法,并运用此方法扣除水样空白值,克服了高色度、高悬浮物水质,测量误差大的现象;
- 2、防腐蚀负压吸入技术:蠕动泵负压吸入,在试剂与泵管之间总是存在一个空气缓冲区,避免了泵管的腐蚀;
  - 3、缓冲液屏蔽剂和定比例添加技术:采用该技术设计出可控比例试剂添加

器,该装置可根据实际水样需求设定加入特定比例屏蔽剂用量,对干扰离子进行等量屏蔽:

- 4、可控微量化学反应技术:采用微量化学反应技术设计,试剂用量少,对环境污染小:
- 5、高容纳性取样放堵塞技术:采用进口改型聚四氟乙烯透明软管,减少了 水样颗粒堵塞几率;
- 6、增敏抗干扰技术:加入缓冲液及增敏剂,有效避免水样色度和浊度的干扰。

四、技术来源及知识产权概况

自主研发 (自筹资金),该技术全部知识产权归公司所有。

### 实际应用案例

- 一、应用单位及联系方式
- 1、洛阳市环境监测站 洛阳市陆浑水库上游水质自动监测系统 贺伟民 0379-63483152
- 2、威海世一电子有限公司 金大逸
- 二、实际应用案例介绍
- 1、2008年10月,公司与洛阳市环境监测站签订了购买1套铜、铅、锌、镉在线分析系统的购买合同,由公司提供产品,并进行仪器设备安装及调试。目前该项目已正式完成建设,并获得竣工验收,仪器设备稳定运行。
- 2、2009年5月,威海世一电子有限公司向公司购买了一套铜离子在线监测系统,并由公司负责仪器的安装及调试工作。目前该项目已经获得竣工验收,仪器稳定运行。
  - 三、推广前景与相关建议

YX 系列重金属(Cu、Zn、Mn、Cd、Cr)污染监测系统采用分光光度比色法,操作方便,准确度高、稳定性好,监测灵敏度高,可实时跟踪分析水样中重金属含量。

### 联系方式

联系单位: 字星科技发展(深圳)有限公司

联系人:杨恋

电 话: 0755-26030926-811/13717116516

传 真: 0755-26030929

E-mail: yanglian@163.com

地 址:深圳市南山区高新园北区清华信息港 B 座 3 楼

# 重金属废水在线监测技术

# 技术依托单位

长沙华时捷环保科技发展有限公司

### 技术发展阶段

推广类技术

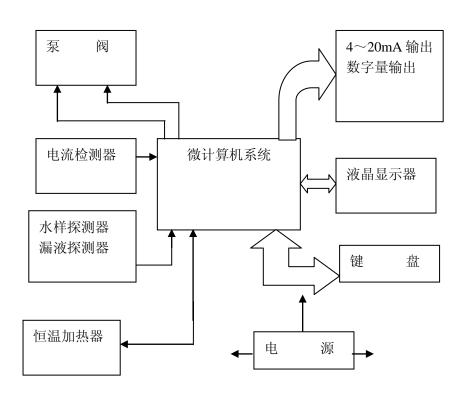
# 适用范围

废水污染源、河流地表水、饮用水水质的在线监测

# 主要技术指标和参数

### 一、基本原理

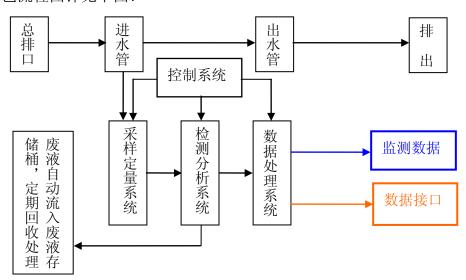
重金属在线监测技术包含试样采集定量、检测分析、自动控制等关键技术。 自动控制系统驱动高性能蠕动泵自动采集水样、试剂进入到定量系统进行精确定 量后输送到检测系统,悬汞电极作为测量电极进行电解测量,以特殊底液产生催 化极谱波,并屏蔽杂质因子干扰,电流检测器检测产生的极谱电流,经数据处理 系统数据处理,在液晶显示器显示测量数据。废液自动流入废液桶密闭保存,废 液中的汞处理后可循环利用。原理图详见下图



# 二、工艺流程

系统主要由化学流路、电路和试剂箱体三大部分组成。电路系统负责各部件工作控制、测量信号采集、处理及测量结果计算、显示、存储。待测试样由取样泵吸入仪器并精确定量,然后启动计量泵注入试剂,试剂与试样混合后进入恒温反应器,发生化学反应,由三电极传感器将产生的催化极谱波形信号送至前置放大器放大,由 A/D 转换器转换成数字信号,通过运算后转换为待测试样的浓度值,显示在显示屏上。

# 工艺流程图详见下图:



#### 三、关键技术

- 1、单扫描示波导数技术;
- 2、恒温控制技术;
- 3、滴汞电极速度控制技术;
- 4、特殊底液抗干扰掩蔽技术;
- 5、恒定体积精确定量技术;
- 6、催化极谱法在线实现提高灵敏度和检出限技术。
- 四、技术来源及知识产权概况

自主研发,获得了国家火炬计划等支持,已完成了镉、砷等在线技术标准的 制订,已于正式颁布实施。

#### 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

该技术已在全国 15 个省市承建了第一套重金属在线监测系统,目前有 500 余套重金属在线监测系统应用在有色冶炼、电镀电子等行业。 1、株洲冶炼集团 何煌辉 13707333519

2、水口山有色金属集团公司 李伍荣 13908456445

3、中金岭南韶关冶炼厂 付孝清 13297312008

二、实际应用案例介绍

1、株洲冶炼集团废水重金属在线监测系统工程

2006年6月,华时捷承建了株洲冶炼集团废水总排口重金属在线监测系统工程,安装了HSJ-Cd总镉、HSJ-Pb总铅、HSJ-Zn总锌等重金属在线监测仪器,仪器以稳定性、准确性获得了该公司的一致好评,为该公司环境管理和重金属污染减排提供了重要技术支撑。

2、水口山有色金属集团重废水金属在线监测系统工程

2006年10月,华时捷公司先后在水口山有色金属集团第四、第六、第八治炼厂安装了HSJ-Cd总镉、HSJ-As总砷共6台重金属在线监测仪,为各厂的重金属污染减排和环境信息化管理发挥了重要作用,获得了湖南省环保局的高度评价。2008年,我公司还承建了水口山有色集团第四冶炼厂重金属废水电化学处理工程,该工程规模为4200吨/日,是湘江综合整治首个示范工程。

3、中金岭南韶关冶炼厂废水重金属在线监测系统工程

2007 年 8 月,华时捷承建了中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂废水重金属在线监测系统工程,安装了 HSJ-Cd 总镉、HSJ-Pb 总铅、HSJ-Zn 总锌及 HSJ-CY 自动采样器等在线监测仪器,为韶冶的重金属污染减排及环保管理提供了高效经济的解决方案。

三、推广前景与相关建议

国内有色冶炼企业 15000 余家, 电镀企业 5000 余家, 都要安装重金属在线监测。全国河流断面水质监测点有 2500 余点, 城市自来水厂 6000 余家, 市场潜力大。

### 联系方式

联系单位:长沙华时捷环保科技发展有限公司

联系人: 唐浪

电 话: 0731-88854278, 13317485408

传 真: 0731-84140180

E-mail: cshsi@263.net

地 址:长沙高新技术产业开发区留学生博士创业园

### 技术编号: 30

# 技术名称

# 基于顺序注射分析的重金属在线监测技术

### 技术依托单位

聚光科技(杭州)股份有限公司

### 技术发展阶段

推广类技术

# 适用范围

水环境重金属监测和工业过程用水重金属监测

# 主要技术指标和参数

### 一、基本原理

由注射泵、储液环、选向阀和检测单元等模块构成分析平台,其中储液环的一端与注射泵连通,另外一端与选向阀的公共通道连通。选向阀的其余通道分别与待分析样品、化学试剂、空气、检测室以及废液通道连通。选向阀作为试剂和样品流路的切换控制器件。注射泵作为样品和试剂的输送和定量器件。根据具体监测项目,采用分光光度、离子选择电极、伏安溶出等检测技术与顺序注射平台相融合,实现铬、汞、铅、砷、镉、铜、锌、锰、镍、铁等重金属的在线监测。

#### 二、工艺流程

监测时,首先选向阀切换至水样通道,注射泵将水样吸入储液环,然后选向阀按顺序切换至分析所需各试剂通道,由泵将试剂依次吸入储液环,选向阀切换至检测室通道,泵反转,将储液环内的水样和试剂送至检测室,待反应完,采用光度、离子选择电极或伏安溶出等方法进行检测,从而计算得到水样中重金属污染物的浓度。

#### 三、关键技术

自润滑、抗磨损微通道多流路切换;微反应室的气泡搅拌;热致对流快速混合滴定;铋膜电极形成方式;电极表面抗污染及修复;新型多孔电极制作;顺序注射分析平台和阳极溶出检测技术融合等多项关键技术。

四、技术来源及知识产权概况

本项技术在国家水专项 "水环境监测现代装备研发与技术突破"项目 (2008ZX07527-007) 的支撑下,结合企业自筹资金自主研发完成。

#### 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

| 序号 | 应用客户                   | 测量参数         | 联系人 | 联系电话        |
|----|------------------------|--------------|-----|-------------|
| 1  | 河北迁安化肥                 | 总铜、氨氮        | 郝光耀 | 15175491956 |
| 2  | 唐山百顺工贸                 | 六价铬、COD      | 廖征  | 18603158659 |
| 3  | 萧县锦福利兴皮革               | 总铬、COD       | 王迎喜 | 18603802992 |
| 4  | 萧县污水处理                 | 铅镉铜锌         | 陈进果 | 18603808308 |
| 5  | 玉田绿源污水处理               | 镍、COD        | 张伟  | 15203252807 |
| 6  | 苏州远正松江新桥五金厂            | 镍            | 姚帅  | 15801373396 |
| 7  | 碧水电子淮北                 | 六价铬          | 朱志峰 | 13809030566 |
| 8  | 苏州科铭环境工程公司             | 总镍,COD       | 杨金荣 | 13407930391 |
| 9  | 唐山钢铁股份有限公司             | 六价铬          | 康海朋 | 15032419258 |
| 10 | 天津太钢天管不锈钢有限<br>公司      | 六价铬          | 卫维  | 13752363595 |
| 11 | 临沂润泽水务有限公司             | 总氰、总铬、总<br>镍 | 陈允明 | 13953947844 |
| 12 | 沂水县华琪服装有限公司            | 总铬           | 郭淑扬 | 13563930853 |
| 13 | 沂南县华龙经贸有限公司            | 总铬           | 郭廷增 | 13869989362 |
| 14 | 临沂金锣水务有限公司沂<br>南分公司进水口 | 总铬、总镍        | 赵宗明 | 13953907718 |
| 15 | 蒙阴盛科污水处理有限公<br>司进水口    | 总铬           | 孙殿丽 | 15020341476 |
| 16 | 费县富翔污水处理有限公<br>司进水口    | 总铬、总汞        | 邱总  | 13515399776 |

# 二、实际应用案例介绍

玉田绿源污水处理有限责任公司选用型号为 SIA-2000 连续在线监测水中的

重金属含量,自运行安装一年以来,运行稳定,可靠性好。系统界面设计先进,各项数据一目了然,操作简便,该系统的功能较为齐备,并具有良好的实时性。

# 三、推广前景与相关建议

本项技术在水环境重金属监测和工业过程用水重金属监测领域均有相应应用,并具有良好效果。结合当前我国重金属污染的现状,建议环境管理部门进一步重视对污染源排放废水中重金属的监管,排放含重金属污染物的企业必须安装重金属在线分析仪,通过在线监测,监督企业对废水中重金属污染出的处理,以实现对重金属排放的有效控制。

# 联系方式

联系单位:聚光科技(杭州)股份有限公司

联系人: 韩双来

电 话: 13588703746

传 真: 0571-85012188

E-mail: shuanglai\_han@fpi-inc.com

地 址: 浙江省杭州市滨江区滨安路 760 号

# 载流 X 荧光矿浆品位检测技术

#### 技术依托单位

北京矿冶研究总院

# 技术发展阶段

推广类技术

### 适用范围

矿浆品位在线检测分析

### 主要技术指标和参数

#### 一、基本原理

X 射线管发射的源级 X 射线打到矿浆样品盒里的矿浆上时激发出特征 X 射线。每种元素所被激发出的特征 X 射线具有波长唯一性,载流 X 荧光品位分析技术通过计量特征 X 射线的计量来实现对矿浆中元素含量的测量。

载流 X 荧光品位分析技术按原理可分为波长色散和能量色散两种。一般说,其主要区别在于有无分光晶体。波长色散型分析仪引入了分光晶体组件,其作用是将能量相近的能谱峰分开,以此来达到更高的分辨率和检测精度。因此波长色散型分析元素较少,但分析精度高。北京矿冶研究总院研制的 X 荧光分析仪采用波长色散和能量色散相结合的分析技术,使分析仪取得了良好的分析精度和分辨率。

# 二、工艺流程

载流 X 荧光品位分析系统包括一次取样器、多路器、分析仪控制单元、分析仪探头和分析仪管理站 5 部分组成。一个品位分析系统最多可配置 15 个一次取样器,分属于 3 个多路器,一次取样器和多路器均由分析仪控制单元控制,根据测量需要完成取样和冲洗等工作。分析仪控制单元包括人机交互界面和模块化的控制器,各模块之间统一调度,协同工作。其工艺流程如下图所示,一次取样器从选矿工艺过程中取得具有代表性的矿浆样品,多个一次取样器的矿浆样品经过多路器的多路缩分后,需要被测量的矿浆样品进入分析仪探头的样品盒进行测量,测量完毕的样品返回工艺流程。

#### 三、关键技术

- 1、分光晶体加工制造技术;
- 2、多模型技术;
- 3、参比定位与漂移自动校正技术。

四、技术来源及知识产权概况

载流 X 荧光品位分析系统是依托国家 863 计划支持研发的大型在线矿浆品位检测系统, 完整自主知识产权。

### 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

江铜集团永平铜矿选矿厂 赵主任: 13767321203

江铜集团德兴铜矿泗洲选矿厂 谢主任: 13576327796

江铜集团银山选厂 李燚: 0793-7503073

凡口铅锌矿选矿厂 廖厂长: 13827912668

二、实际应用案例介绍

北京矿冶研究总院研发的 BOXA-I 型载流 X 荧光分析仪于 2010 年 11 月份 在选矿厂安装并进行工业试用。该分析仪于 2011 年 1 月完成试用前的安装、调试工作,投入试运行设备运行正常、稳定。

实现凡口铅锌矿选硫作业在线测硫需求,分析仪配置了一个多路器和 4 个测量通道,分别对 5 个流道进行 S、Fe、Pb、Zn 含量及矿浆浓度分析。系统提供一次取样点的取样、冲洗控制。

实际应用证明:

- 1. 分析仪各项功能满足应用要求。
- 2. 分析仪的短期稳定性优于 0.3%, 长期稳定性优于 0.8%, 长期稳定性可通过 参比测量进行校正。
- 3. 分析仪对 Fe、Zn、Pb 的测量稳定,在含量很低的情况下,测量  $1\sigma$  精度优于 6%。
- 4. 通过 Fe、Zn、Pb 浓度的脉冲来间接测量 S 含量的方案是可行的;实际证明,间接测量硫的精度与直接测量 Fe 的精度相当。
- 5. 对于硫品位, 硫尾矿测量的 1σ 精度优于 10%, 其它流道的 1σ 精度优于 5%。 三、推广前景与相关建议

矿浆金属品位在线分析技术是提升选矿流程工业生产水平的核心技术之一,对于稳定和提高选矿指标、降低污染和成本消耗起着重要作用。上世纪 70 年代成功应用于生产实践后,推动了国际选矿自动化技术的发展,并垄断国际市场40 余年。我国矿山企业采购 30 余台,耗资近 2 亿元。

BOXA 型载流 X 荧光品位分析仪打破了国外在关键技术上的封锁,特别是

关键检测元件——分光晶体,实现了自主研制生产,具有很高的分辨率,在含量为 100,000ppm 的 Ni 中可以检测出来含量 8ppm 的 Cu,很好地克服了在线分析 仪器的技术瓶颈。BOXA 最多可以测量 15 个矿浆流道,5 个金属元素,测量精度: 高品位矿浆 2~4%,低品位矿浆 4~6%。

# 联系方式

联系单位: 北京矿冶研究总院

联系人: 徐宁

电 话: 18601097930

传 真: 010-68360101

E-mail : xv\_n@bgrimm.com

地 址:北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼

## 技术名称

# 重金属污染场地环境风险及生态风险评估技术

### 技术依托单位

中国科学院地理科学与资源研究所、中国科学院生态环境研究中心

### 技术发展阶段

研发类技术

# 适用范围

重金属污染的快速现场监测与风险评价和预警,尤其是矿山、冶炼、化工、等行业中环境污染事故监测。

## 主要技术指标和参数

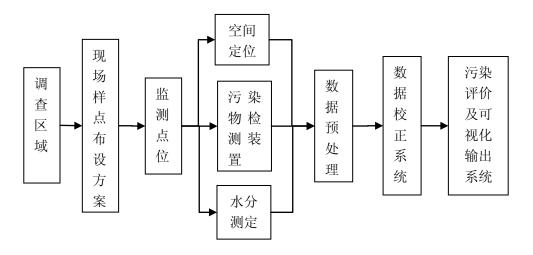
#### 一、基本原理

本技术集重金属现场原位监测、全球定位系统(GPS)和地理信息系统(GIS)、空间制图和风险评价系统于一体,实现污染场地的现场原位快速监测和环境风险评价。整个系统包括原位监测模块、辅助信息(GPS坐标,水分,土壤类型)监测模块、监测数据校正模块和污染评价模块等4部分。不同模块间通过蓝牙设备实现数据交换传输。在现场应用时,可快速监测重金属浓度和甄别高污染风险区域,并实时生成可视化的土壤重金属浓度空间分布图。

针对生态风险,通过研究农作物种类在不同土壤条件下对重金属(Cd、As、Pb等)的毒性敏感性,建立基于生态毒理机制的陆地生物配体模型(tBLM),应用该模型预测出不同土壤类型的重金属临界值,为国家环境质量标准制定和风险评价提供新技术。

# 二、工艺流程

调查区域内进行布点、监测,获得监测数据之后进行校准,将数据转化后,利用 GIS 手段实现污染现状分布图。工艺流程见下图:



### 三、关键技术

- 1、原位监测的数据校准技术;
- 2、数据集成与可视化输出技术;
- 3、不同重金属胁迫下的微生物毒性指标(SIN、SIR 和 PICT)研究;
- 4、基于生态毒理机制的陆地生物配体模型(tBLM)的建立。
- 四、技术来源及知识产权概况

通过承担国家科技计划,如国家 863 计划重点项目"金属矿区及周边重金属污染土壤联合修复技术与示范"等。

已经申请专利,具有完整的自主知识产权。

#### 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

四川省彭州市环保局 谢静副局长, 电话 13518206399

- 二、实际应用案例介绍
- (1) 2008年,四川省彭州市地震灾区铜矿尾砂库污染现场监测,现场评估重金属的污染风险及对下游饮用水安全的影响。根据重金属污染的空间分布指导灾区临时安置点的选取和布局。
- (2) 2008年,陕西略阳金矿尾砂库溃坝重金属污染现场监测,现场确定主要污染物及其分布格局和扩散方式,对污染控制提出相关的建议。
- (3) 2008 年,山西铁矿溃坝污染快速监测,现场绘制土壤污染物的空间分布图,评价土壤污染风险。
  - (4) 2008年,云南阳宗海砷污染事件的污染现场快速监测。
  - 三、推广前景与相关建议

针对突发污染事件能够及时为相关决策提供数据支撑,把污染危害降低到最低程度。在场地污染监测方面,通过提高分析监测效率,缩短场地修复整理周期,

把因污染而废弃使用导致的损失降到最低,使相关企业获得更佳的时间和经济效率。建议尽快形成技术规范,推广应用于我国重金属污染事件。

# 联系方式

联系单位:中国科学院地理科学与资源研究所

联系人: 雷梅

电 话: 010-64888087

传 真: 010-64851844

E-mail : chentb@igsnrr.ac.cn

地 址:北京市朝阳区大屯路甲11号

邮 编: 100101

联系单位:中国科学院生态环境研究中心

联系人: 黄益宗

电 话: 13718821363

传 真: 010-62923563

E-mail : hyz@rcees.ac.cn

地 址:北京市海淀区双清路 18号

## 技术名称

### 烟气中汞的监测技术

# 技术依托单位

聚光科技(杭州)股份有限公司

#### 技术发展阶段

研发类技术

### 适用范围

燃煤电厂烟气排放监测:生活/医疗垃圾/危险物品焚烧炉烟气监测

# 主要技术指标和参数

一、基本原理

烟气中的重金属汞经高温探头采样后使用高温管线传输到汞价态转换器,将不同价态的汞(如  $Hg^{2+}$ )转换成元素汞( $Hg^{0}$ )后再冷凝除水获得干燥的气体,经过金汞齐富集并消除  $SO_2/NO_x$ 等干扰背景气体,最后由汞分析仪器测量得到烟气中汞浓度。

- 二、工艺流程
- 一般安装在烟气排放口处,即现有的 CEMS 安装处。
- 三、关键技术
- 1、高稳定性、长寿命的光源系统:
- 2、低噪声的紫外线探测系统:
- 3、高效、稳定、长寿命的汞价态转换器;
- 4、富集率高、重复性好、长寿命的金汞齐。
- 四、技术来源及知识产权概况

自主研发(自筹资金)

#### 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

同类产品在欧美的燃煤电厂、垃圾焚烧厂、科研机构已经得到了广泛使用, 在我国还属于应用示范阶段。

二、实际应用案例介绍

如英国 P S Analytical 公司的产品安装于燃煤电厂的烟气排放口对重金属汞进行监测,每2.5分钟出一个测量值,统计可得烟气中汞的总排放量。

# 三、推广前景与相关建议

汞具有剧毒性,而且在大气中停留时间较长,所以汞对人类健康的危害及对 环境的破坏越来越受到关注。

发达国家对烟气排放汞的监测十分重视,美国已于 2005 年 3 月 29 日正式颁布了燃煤电站锅炉汞排放法规,如果完全执行,可以将燃煤电厂的汞排放量从1999 年的 48 吨减少至 2005 年的 15 吨。法律规定 2007 年底前电厂锅炉都必须执行汞排放标准。

煤炭燃烧排放是大气中汞的主要来源,我国是世界产煤大国,能源结构中煤的比例高达 75%,燃煤释放的汞对环境生态系统的污染尤为严重。

因此对烟气中的汞排放进行测量非常重要。

# 联系方式

联系单位: 聚光科技(杭州)股份有限公司

联系人: 韩双来

电 话: 13588703746

传 真: 0571-85012188

E-mail: shuanglai\_han@fpi-inc.com

地 址:浙江省杭州市滨江区滨安路 760 号

#### 技术编号: 34

## 技术名称

# 便携式土壤重金属快速测量技术

### 技术依托单位

聚光科技(杭州)股份有限公司

### 技术发展阶段

研发类技术

#### 适用范围

土壤重金属污染快速监测

# 主要技术指标和参数

一、基本原理

X 射线管发出的 X 光打到土壤上后产生荧光,将荧光收集到 X 射线探测器上并转换成电信号,经过峰高甄别等电子电路处理得到 X 荧光谱图;使用内标法/基本参数法等算法算得土壤中的 As、Cu、Pb、Cr、Hg 等重金属含量。

二、工艺流程

该装置为手持便携装置,操作人员携带装置对准土壤按一下按钮即可得到数据。

- 三、关键技术
- 1、高稳定性、长寿命的 X 光源系统:
- 2、高分辨率、低噪声的 X 荧光探测系统;
- 3、适用范围广、准确度高的算法。
- 四、技术来源及知识产权概况

自主研发(自筹资金),完整自主知识产权。

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

同类产品在美国等发达国家的环保机构、科研机构已经得到广泛使用,在我国还属于应用示范阶段。

二、实际应用案例介绍

如美国某地方环保局使用美国 niton 公司的手持式 X 荧光分析仪对辖区的土壤污染状况进行快速普查。

三、推广前景与相关建议

据我国农业部进行的全国污灌区调查,在约 140 万公顷的污水灌区中,遭受重金属污染的土地面积占污水灌区面积的 64.8%,其中轻度污染的占 46.7%,中度污染的占 9.7%,严重污染的占 8.4%。据估算,全国每年遭受重金属污染的粮食达 1200 万吨,造成的直接经济损失超过 200 亿元。土壤污染直接影响土壤生态系统的结构和功能,最终将对生态安全和人们的健康构成威胁。

重金属的检测是对环境土壤污染评估,调查的重要部分。世界各国的环保部门都高度重视。在我国进行全国性的土壤快速普查非常必要。

# 联系方式

联系单位:聚光科技(杭州)股份有限公司

联系人: 韩双来

电 话: 13588703746

传 真: 0571-85012188

E-mail: shuanglai\_han@fpi-inc.com

地 址:浙江省杭州市滨江区滨安路 760 号

## 技术名称

## 用于重金属污染监测的激光击穿光谱技术

### 技术依托单位

中国科学院合肥物质科学研究院安徽光机所

### 技术发展阶段

研发类技术

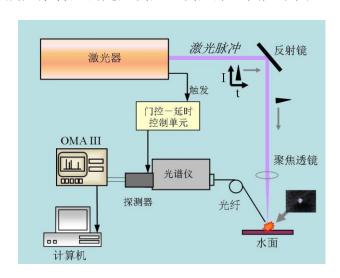
# 适用范围

土壤/水体重金属污染物快速、现场/原位监测

# 主要技术指标和参数

### 一、基本原理

利用短脉冲激光聚焦后作用在样品(土壤、水体)表面产生高温等离子体,在等离子体冷却前,被激发的原子、离子将产生元素成分特征的等离子体发射谱线,通过接收测量样品的等离子体光谱并对特定元素谱线强度及形状进行分析,实现不同重金属元素含量的定量测量(测量原理图见下图)。



测量原理示意图

## 二、工艺流程

- (1) 实验室分析(水体、土壤): 现场取样→样品池→仪器开启→光谱测量 →数据处理→结果显示;
- (2) 在线原位测量(水体): 自动进样→样品池→仪器开启→光谱测量→数据处理→结果显示;

(3) 便携手持式现场测量(土壤): 无需取样,现场直接测量; 仪器开启→ 光谱测量→数据处理→结果显示。

### 三、关键技术

- (1) 高灵敏、高分辨率重金属元素特征谱线获取技术;
- (2) 激光等离子体背景辐射光谱消除与弱信号提取技术;
- (3) 元素间交叉干扰与自吸收效应消除技术;
- (4) 多元素同时测量浓度定量反演算法与标定技术。

四、技术来源及知识产权概况

技术来源:通过国家自然科学基金、国家科技重大专项和中科院知识创新工程项目支持自主研发。

具有自主知识产权,水体金属污染物激光击穿光谱探测方法与系统,授权发明专利: ZL200610098153.X; 一种激光诱导击穿光谱元素谱线逆向提取方法,受理发明专利: ZL200910145004.8

### 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

中国科学院合肥智能机械研究所,鲁翠萍,0551-5595025;

河北先河环保科技股份有限公司,卢艳青,0311-85323920;

聚光科技(杭州)有限公司, 王静, 0571-85012188。

二、实际应用案例介绍

利用本项技术实现了合肥电厂周边区域土壤重金属元素含量的快速测量,结果如下表所示。

合肥电厂周边土壤重金属元素含量(单位:mg/kg)

| (10 B) / 4 C B (1 B C B) |       |       |       |      |      |       |      |
|--------------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|
| 元素                       | 测量    | 测量    | 测量    | 测量   | 测量   | 测量    | 测量   |
|                          | 点 1   | 点 2   | 点 3   | 点 4  | 点 5  | 点 6   | 点 7  |
| Cr                       | 103.7 | 86.6  | 209.7 | 155  | 95   | 131.3 | 174  |
| Cu                       | 124.1 | 50.7  | 113.3 | 53.1 | 51.7 | 33.6  | 30.2 |
| Ni                       | 68.3  | 33.7  | 53.1  | 54.5 | 62   | 46    | 60.8 |
| Pb                       | 60.2  | 91.7  | 158.6 | 46.2 | 38.9 | 46.9  | 27.2 |
| Zn                       | 152.9 | 147.5 | 94.3  | 86.4 | 76.7 | 197.9 | 68.2 |
| As                       | 13.5  | 12.8  | 11.8  | _    | _    | 11.9  | _    |

通过与国家环境土壤污染标准值比较,合肥电厂周边土壤中 As 元素含量接近背景值, Cr、Pb、Cu、Zn 这四种元素出现部分超标, 而 Ni 元素的含量全部超过背景值。

# 三、推广前景与相关建议

我国拥有矿山、冶金、电镀、化工、印染、石化等工矿企业大大小小几十万户,其周边水体、土壤重金属污染已经达到相当严重的程度。在重金属污染物快速、原位/现场监测技术设备方面,基本上被国外仪器厂家垄断,若要依靠进口,由于投资和运行费用过高,难以满足我国重金属污染物监测的需求。

# 联系方式

联系单位:中国科学院合肥物质科学研究院安徽光机所

联系人: 赵南京

电 话: 0551-5591040 传 真: 0551-5591530

E-mail : njzhao@aiofm.ac.cn

地 址: 合肥市 1125 信箱, 合肥市蜀山湖路 350 号中科院安徽光机所

#### 技术编号: 36

## 技术名称

### 基于 X 射线荧光 (XRF) 方法的烟气中重金属在线监测技术

### 技术依托单位

聚光科技(杭州)股份有限公司

### 技术发展阶段

示范类技术

#### 适用范围

煤电厂、水泥厂、工业锅炉、废物焚烧炉和各类金属熔炼炉等烟气排放的重金属污染物在线监测

## 主要技术指标和参数

一、基本原理

利用等动力采样系统抽取烟道中的烟气,并将烟气颗粒物中的重金属污染物过滤、富集到滤膜上。采用 XRF 技术快速、无损分析滤膜中过滤的重金属污染物。将 XRF 检测到的金属元素质量 M 与通过滤膜的烟气采集量 V 相除(C=M/V),即可同时监测出烟气颗粒物中的 Pb、Cr、Hg、Cd、As 等二十多种重金属污染物的含量。

二、工艺流程

系统工艺流程如下:

- 1、烟气经过等动力采样探头进入取样管道;
- 2、取样管道有伴热功能,防止烟气冷凝及被部分金属污染物被管道吸附;
- 3、取样管道中少量烟气进入分析系统,多余的烟气通过流量计经旁路回流 管,返回烟道:
- 4、少量进入分析系统的烟气经过滤膜过滤后,烟气中的金属元素会被过滤、 富集在滤膜上,然后用 XRF 系统监测重金属污染物的含量;
- 5、滤膜过滤后的烟气,再经过清洗罐去污、冷凝器干燥后,利用 MFC(质量流量计)测量烟气体积,之后经回流管返回烟囱。
  - 三、关键技术
  - 1、.烟气污染物等动力采样技术;
  - 2、烟气滤膜 XRF 分析算法;
  - 3、高稳定性、长寿命的 X 射线发生装置;
  - 4、高分辨率、低噪声的 X 射线探测系统。

四、技术来源及知识产权概况 自主研发(自筹经费),目前有2项发明专利正在申请

## 实际应用案例

一、应用单位及联系方式

已成功安装在苏州某垃圾发电厂。

二、实际应用案例介绍

CEMS-2000 B XRF 系统在垃圾发厂已稳定运行半年以上,可同时监测出烟气中的 Hg、Cd、As、Pb、Cr等二十多种重金属污染物的含量。

三、推广前景与相关建议

近年来,随着经济的快速发展,煤电厂、水泥厂、工业锅炉、垃圾焚烧厂等 排放了大量含有高浓度的重金属污染物的烟气,这些烟气飘散在大气中,被人体 吸入后会严重威胁人类的健康和生命安全,目前国内已发生了多起气体中重金属 污染物中毒事件。

2011年2月18日,《重金属污染综合防治"十二五"规划》已被国务院正式批复,成为第一个"十二五"国家专项规划。《规划》要求:到2015年,重点区域铅、汞、铬、镉和类金属砷等重金属污染物的排放,比2007年削减15%;非重点区域的重点重金属污染排放量不超过2007年的水平。

#### 联系方式

联系单位:聚光科技(杭州)股份有限公司

联系人: 叶华俊

电 话: 13777495859

传 真: 0571-85012188

E-mail: huajun\_ye@fpi-inc.com

地 址:浙江省杭州市滨江区滨安路 760 号