

中国有色金属工业废水污染特征分析

於方^{1,2}, 过孝民³, 张强¹

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 太原重型机械学院机电工程分院, 太原 030024; 3. 国家环境保护总局, 北京 100035)

摘要:根据 2000 年重点调查的工业企业污染数据, 从企业规模、行政区划、经济类型等程度和层次对有色金属工业的废水污染特征进行分析, 提出废水治理的重点和方向, 为宏观管理部门废水治理目标和总体规划方案的制订提供必要的决策依据。

关键词:环境工程; 有色金属工业; 污染特征; 废水

中图分类号: X758; X703; X322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0211(2003)03-0134-06

有色金属工业的重金属排放是我国环保规划和管理工作中值得关注的, 其对环境的影响不亚于造纸业的 COD 排放, 后者一直是环保部门的治理重点, 而前者长期以来未得到足够的重视。重金属对局部地区的土壤、农作物和人体造成的危害与人民生活更为息息相关^[1-3], 由此所带来的经济损失也相当可观, 必须引起高度重视。根据 2000 年重点调查工业企业污染数据的分析结果, 从企业规模、行政区划、经济类型等不同角度和层次对有色金属工业的废水污染特征进行分析, 提出废水治理的重点和方向, 为宏观管理部门废水治理目标和总体规划方案的制订提供必要的决策依据。

1 主要分析指标

反映用水和废水处理水平的指标^[4]有 8 个: (1) 重复利用率 $R_r = \text{重复用水量} / \text{工业用水总量}$, %; (2) 回用率 $R_c = \text{回用量} / \text{处理量}$, %; (3) 处理率 $R_t = \text{处理量} / \text{应处理量}$, %; (4) 处理达标率 $R_{te} = (\text{处理排放达标量} + \text{回用量}) / \text{处理量}$, %; (5) 排放达标率 $R_{ds} = \text{排放达标量} / \text{排放量}$, %; (6) 处理排放达标率 $R_{tds} = \text{处理排放达标量} / \text{排放达标量}$, %; (7) 零排放率 $R_{nd} = \text{实现零排放的企业样本数} / \text{总有效企业样本数}$, %; (8) 废水处理综合指数 $I_w = (SR_r + SR_{ds} + SR_t + SR_{te}) / 4$, 为综合评价各行业用水效率和废水处理水平的指标, 式中 $SR_r, SR_{ds}, SR_t, SR_{te}$ 分别为 R_r, R_{ds}, R_t, R_{te} 四指标的 10 分制得分。

反映用水和废水处理绩效的指标有 7 个: (1) 用

水消耗系数 $C_{wc} = \text{工业用水总量} / \text{工业总产值}$, t/万元; (2) 废水产生系数 $C_{wg} = \text{废水产生量} / \text{工业总产值}$, t/万元; (3) 废水排放系数 $C_{wd} = \text{废水排放量} / \text{工业总产值}$, t/万元; (4) COD 排放系数 $C_{cd} = \text{COD 排放量} / \text{工业总产值}$, kg/万元; (5) 废水处理运行单价 $P_{to} = \text{治理运行费用} / \text{废水处理量}$, 元/t; (6) 废水治理投资系数 $C_i = \text{废水治理设备原价} / \text{废水处理量}$, 元/t; (7) 环保投资比例 $R_{ei} = \text{环保固定资产} / \text{总固定资产}$, %。

在引用上述指标时均使用上述符号和单位。

2 有色金属工业废水排放概况

有色金属工业是国民经济的基础产业, 是化工、机械电子设备制造业、轻工、核工业等行业的主要原材料供应者, 属典型的劳动力密集、资源密集和污染物排放量大的传统行业。虽然采选、冶炼仅分别占全国工业生产总值的 0.45% 和 2.52%^[5], 但废水和污染物排放量占工业废水和污染物排放量的比例却相对较高^[6], 见表 1 (另据 2000 年重点调查工业企业污染数据, 冶炼和采选悬浮物排放量分别占总量的 1.77% 和 1.75%), 其中重金属绝对排放量惊人, 占排放总量的 66.33%, 排放强度也较大。

如表 2 所示, 有色金属采选和冶炼业的重复用水率均高于平均水平, 但排放达标率和处理达标率低于平均水平, 其中冶炼废水的处理水平稍高于采选, 废水治理综合指数分别位于所有工业行业的第 22 和 9 位, 分属中下游和中上游水平。

表 3 的数据表明采选用水消耗系数、废水产生和排放系数、COD 排放系数明显高于冶炼, 仅低于造纸和黑色金属矿采选业, 居各工业行业的第 3 位,

基金项目: 国家环境保护总局与世界银行合作项目

收稿日期: 2003-04-15

作者简介: 於方(1972-), 女, 太原人, 讲师, 博士生

表 1 有色金属工业废水和主要污染物的排放量与排放结构

Table 1 Wastewater and main pollutants flow and share of Chinese nonferrous metals industry

行业	重金属		氰化物		COD		石油类		废水	
	排放量/t	比例/%	排放量/t	比例/%	排放量/t	比例/%	排放量/t	比例/%	排放量/亿 t	比例/%
冶炼	529.545	47.60	20.18	2.42	47069.2	0.94	588.3	2.05	37451	2.02
采选	208.399	18.73	48.773	5.85	22443.4	0.45	350.9	1.22	29862	1.61

注:资料来源于中国环境统计年报 2001。

COD 排放系数列第 7 位,这和我国有色金属矿共生与伴生的有用组分较多、选矿工艺流程较复杂有关^[7]。由于各地原矿石成分的差异以及采选和冶炼工艺的多样性,有色金属工业污染物排放情况比较复杂,与其他采掘业相比,有色金属矿的废水处理费用、投资系数和环保投资比例都是最高的,而冶炼产生的废水成分更复杂,废水处理难度也大,废水处理运行单价和治理投资系数都高于采选,也高于平均水平。

从表 4 有色金属工业污染物平均排放浓度来

表 2 有色金属工业用水和废水处理水平

Table 2 Water consumption and wastewater treatment levels of Chinese nonferrous metals industry

行业类别	R_r	R_{ds}	R_{tds}	R_l	R_c	R_{te}	R_{nd}	I_w
冶炼	35.25	77.54	65.93	85.08	32.80	89.67	6.95	6.50
采选	34.22	69.11	94.75	85.70	40.64	84.13	11.91	5.25
平均 ¹⁾	21.95	78.52	60.23	79.91	22.09	91.37	4.94	5.50

1) 所有工业行业的加权平均值,下同。

表 4 有色金属工业污染物平均排放浓度/($mg \cdot L^{-1}$)

Table 4 Average discharge concentrations of pollutants of Chinese nonferrous metals industry/($mg \cdot L^{-1}$)

类别	汞	镉	六价铬	铅	砷	挥发酚	氰化物	COD	石油类	悬浮物	硫化物	
冶炼	最大	0.26	12.63	23.81	230.77	7.71	79.34	77.93	4720.28	80.00	5324.68	486.29
	平均	0.08	0.83	1.16	4.37	0.81	4.34	4.63	139.23	5.25	199.99	16.58
采选	最大	2.47	7.33	5.23	81.61	89.91	3.61	158.93	1360.79	9.42	5376.43	200.15
	平均	0.13	0.39	0.26	5.29	4.12	0.53	12.04	115.06	2.09	357.51	9.37
平均	0.03	0.17	0.79	0.66	0.46	1.42	1.57	354.08	9.09	241.78	5.52	

表 5 有色金属工业污染物平均去除率/%

Table 5 Average abatement rates of pollutants of Chinese nonferrous metals industry/%

类别	汞	镉	六价铬	铅	砷	挥发酚	氰化物	COD	石油类	悬浮物	硫化物
冶炼最大	41.47	52.26	61.96	55.70	55.46	63.71	70.37	49.76	49.52	56.29	31.13
采选最大	37.66	55.98	61.43	54.11	53.01	42.64	60.18	47.36	54.93	61.40	35.95
平均	20.74	30.06	57.73	56.15	37.49	47.98	49.64	46.55	48.06	52.23	44.14

3 有色金属工业废水污染特征

3.1 地理特征

中国经济具有东中西三个地带梯度发展的特征,因此生产水平和废水处理水平也表现出自东向西依次降低的特点,而整个工业行业的水重复利用率、回用率和零排放率却表现出自西向东依次降低的趋势,有色金属冶炼也不例外,但有色金属采选的

表 3 有色金属工业平均用水和废水处理绩效指标

Table 3 Average indexes of water consumption and wastewater treatment performance of Chinese nonferrous metals industry

类别	C_{wc}	C_{wg}	C_{wd}	C_{cd}	P_{td}	C_i	$R_{e,i}$
冶炼	81.40	47.37	31.99	1.56	6.32	38.75	7.12
采选	382.67	320.22	179.01	15.29	2.77	18.25	10.04
平均	227.42	115.26	84.50	17.35	5.44	38.72	5.55

看,重金属排放浓度基本全部超过最高允许排放标准^[8],有理由推测其他非监测重金属 Mn, Zn 和 Co 等肯定也存在不达标排放的情况,最大排放浓度更是令人震惊。此外,虽然冶炼系统排放物重金属含量更高,成分也更复杂,但由于治理力度大,重金属和挥发酚、氰化物等有毒有害物质的去除率高于采选,见表 5。虽然有色金属工业污染物去除率除硫化物外都高于平均水平,但污染物排放浓度仍很高,现有废水处理工艺仍有待改进。

用水效率却自东向西依次降低,见图 1。

如图 2 所示,有色金属冶炼的用水消耗系数、废水和 COD 排放系数基本随东中西依次升高,而有色金属采选的这几项指标却是中西部地区偏高,这和铜、锡等采选耗水量大的有色金属矿主要集中在中西部地区有关。处理运行费是东部最高,西部次之,中部最低,中部地区的治理投资系数也明显低于东西部地区。

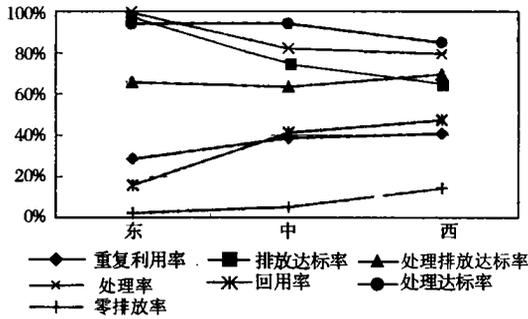


图 1 东中西地区的用水和废水处理水平

Fig. 1 Water consumption and wastewater treatment levels of eastern, central and western areas

3.2 规模特征

总体上讲,特大型、大型企业的生产水平远高于中小型企业,废水治理的规模效应也同样显著,即重复利用率、排放达标率等废水治理水平指标及污染物排放强度与企业规模呈正相关,而废水治理投资系数和废水处理运行单价基本与企业规模呈负相关,见图 2。

3.3 企业所有制特征

不同所有制工业企业的废水处理水平同样具有显著的差别,而不同隶属关系中乡镇企业是独具中国特色的一类企业,它的污染排放及处理状况也需要特别给予关注。

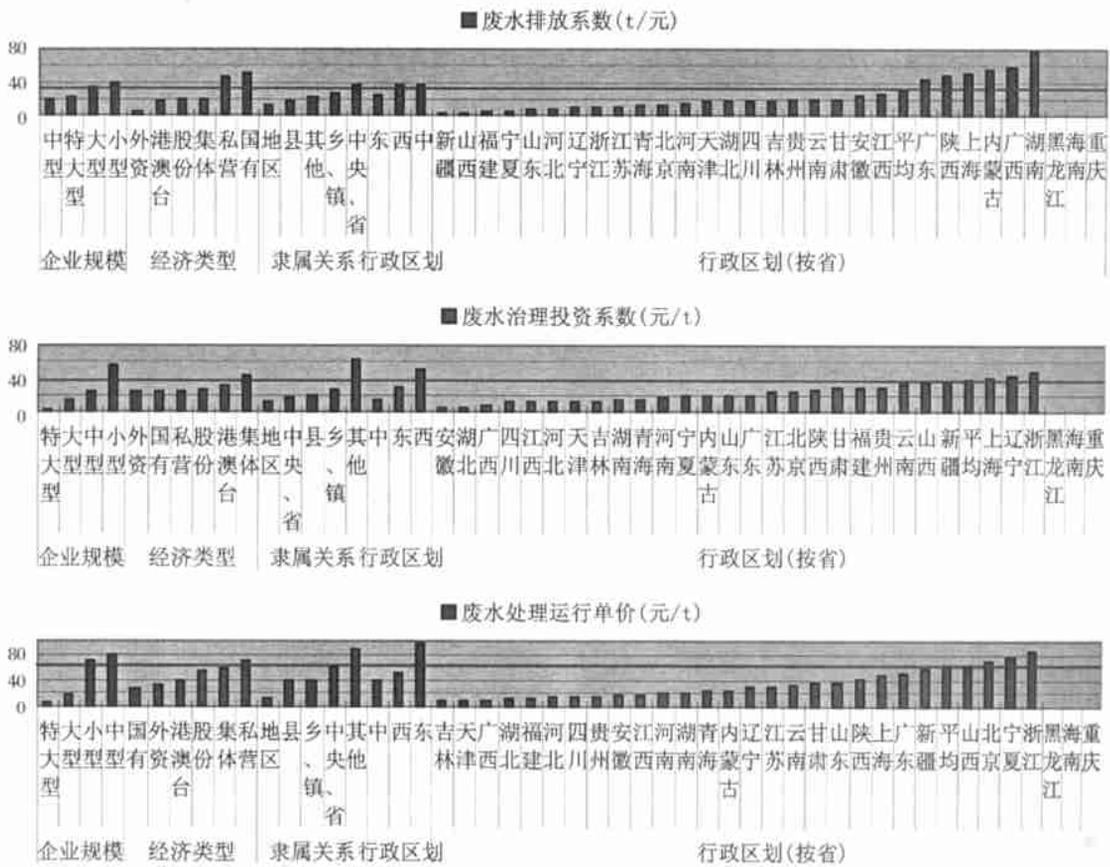


图 2 不同类型有色金属冶炼企业平均用水与废水处理绩效

Fig. 2 Average indexes of water consumption and wastewater treatment performance of various smelting enterprises

表 6 中的数据表明,按经济类型分,国有冶炼企业的综合废水治理水平最高,其次为股份和集体企业,私营企业的废水处理水平最低,其废水处理综合指数只有 5.25。按隶属关系分,随级别由高到低依次降低。采选企业也表现出类似的特征。

表 7 所示废水和主要污染物排放量表明,国有、中央(省)属冶炼企业占绝对主导地位,废水排放量

基本占总量的 4/5,重金属、COD、悬浮物等主要污染物排放量约占总量的 9/10。国有和股份制采选企业的废水和污染物排放量的贡献最大,分别占总量的 1/2 和 2/7 左右。中央(省)属企业和乡镇企业的废水排放量分别约占总量的 1/2 和 1/10,但两者的 COD 排放量却基本相等,而且乡镇企业的氰化物、悬浮物和重金属的排放量更是中央(省)属企业

的 2.5~4 倍,两者的污染物排放量与废水排放量极不成比例。

表 6 不同类型冶炼企业用水和废水处理水平

Table 6 Water consumption and wastewater treatment levels of various ownership and administration enterprises

分析类别	R_r	R_{ds}	R_{tds}	R_t	R_c	R_{te}	R_{nd}	I_w	
经济类型	国有	42.22	79.56	59.25	88.24	34.27	95.47	3.54	7.50
	集体	26.71	75.94	72.17	83.43	29.24	95.03	8.05	6.50
	股份	40.89	78.42	63.03	84.24	39.62	90.90	8.91	6.75
	私营	25.38	71.35	76.09	81.13	30.02	86.78	10.39	5.25
隶属	中央(省)	48.09	83.57	56.53	95.64	34.05	91.54	3.11	7.75
	县	41.01	79.33	48.22	81.15	35.02	95.84	4.49	7.25
	乡镇	25.77	78.46	79.62	87.58	26.56	95.80	8.81	6.75
	其他	27.77	71.59	73.49	79.93	32.80	95.53	10.53	6.00

表 7 不同类型的企业的废水和污染物排放量/万 t

Table 7 Wastewater and main pollutants flows of various ownership and administration enterprises/ 10^4 t

分析类别	工业废水排放总量	重金属/t	挥发酚/t	氰化物/t	COD/t	石油类/t	悬浮物/t	硫化物/t	
冶炼	国有	27440.35	569.44	294.60	5.03	19225.28	303.55	39867.28	85.59
	中央(省)	26659.99	545.79	294.42	0.67	19504.88	295.08	34295.41	46.70
	总量	35059.16	611.93	294.96	7.30	25085.49	370.15	46735.37	112.43
采选	国有	13313.79	75.13	0.41	24.82	9606.98	19.71	29442.88	147.25
	股份	6918.79	35.57	0.38	9.19	2026.96	1.36	6031.88	23.43
	中央(省)	11530.64	33.89	0.16	5.14	3939.07	18.15	9560.46	68.35
	乡镇	2553.27	80.74	0.42	20.18	3054.65	0.63	26309.53	8.99
总量	24583.59	186.26	1.31	64.12	15478.23	22.83	47082.81	153.07	

因此,有色金属工业的整体废水处理水平还是较高的,但乡镇企业,特别是乡镇采选企业的废水处理水平还亟待提高。同时,国有、中央(省)属企业的水消耗系数、废水和 COD 排放系数优于乡镇企业,因为前者大多是大中型企业。

4 有色金属冶炼废水排放特征

(1) 水重复利用率、回用率及零排放率高于平均水平,但低于钢铁冶炼和轧钢工业,这是因为有色金属冶炼废水中重金属浓度较高,需经过比较复杂的水处理工艺才能回用。

(2) 私营和国有企业的废水和 COD 排放系数明显高于其他类型企业。

(3) 小型企业和乡镇企业的数量多,废水排放系

数高,处理水平低,污染物排放浓度高。这两类企业的绝对排放量虽然远低于大型企业,但由表 8 可知,它们的污染物排放强度明显大于大型和中央(省)属企业,废水排放系数也较高。

(4) 地域特征:西部地区治理费高,但治理水平低;东部地区行业比重较大的广东、江苏、浙江、上海等省市的回用率低,广东和上海的废水排放系数高;中西部地区行业比重较大的湖南、山西、广西、云南、河南、四川、陕西和贵州的排放达标率和处理率都低于平均水平或与平均水平持平,其中湖南和广西两省的废水和 COD 排放系数是平均水平的 1.5~2 倍,废水治理投资系数只有平均水平的 1/3 和 1/6,见图 2。

表 8 有色冶金工业几种类型企业污染物的排放浓度/ (mg L^{-1})

Table 8 Average concentrations of pollutants of various enterprises of nonferrous metals smelting-pressing industry/ (mg L^{-1})

类别	汞	镉	六价铬	铅	砷	挥发酚	氰化物	COD	石油类	悬浮物	硫化物
大型	0.020	0.950	0.067	0.696	0.767	0.018	0.178	103.56	4.518	103.48	1.918
小型	0.148	0.268	2.962	6.570	0.811	0.420	6.343	163.44	7.069	251.89	34.480
中央	0.025	0.937	0.030	1.764	1.015	6.134	0.175	73.12	4.846	118.50	1.605
乡镇	0.136	1.003	1.141	9.069	0.739	3.090	10.280	168.76	3.086	201.31	28.832

5 有色金属矿山废水排放特征

有色金属矿山的总体废水排放和处理情况具有下面5个特点。

(1) 锡矿和金矿采选的总体重复用水率和废水处理水平高于其他有色金属采选业。

(2) 重金属矿的总体重复用水率和废水处理水平劣于贵金属矿和稀有金属矿。这主要是由于占重金属矿65%的铅锌矿采选生产用水回用率较低造成的。

(3) 各种有色金属矿物的用水消耗系数和废水排放系数按锡、铜、稀有稀土金属、金、铅锌依次降低,这是由其各自的工艺流程特点所决定的。

(4) 废水处理运行单价和废水治理投资系数基本分为四个档次,第一档次为金矿,其大、中、小型企业的这两项指标分别为1.66,1.57,6.01元/t和6.52,12.15,33.23元/t,废水治理的规模效应非常显著。其次为铅锌矿和稀有稀土金属矿,再次是铜矿,最容易治理的是锡矿。

(5) 铜、铅锌、金、锡矿在采选业中比重大、污染严重、地域分布较集中,其排污情况需要特别给予关注,以便于找到相应的治理重点。铜矿,云南省的五项污染物全部超标排放,其COD和SS去除率仅为平均水平的5/7和1/2。铅锌矿,各省的铅排放浓度全部超标,样本数列二、三位的甘肃和云南的排放达标率分别只有36.36%和24.09%。锡矿与铜和铅锌矿相比,采选的污染物排放强度要小得多,它的主要污染物是悬浮物,平均排放浓度达到了1132.36mg/L。金矿,各项主要污染物的排放浓度随企业规模的减小显著升高。主要超标污染物为硫化物、氰化物以及铅、砷等,新疆、辽宁、河南、陕西等省的氰化物严重超标,其中又尤以新疆的排放浓度76.21mg/L最为可观,与上述省区形成鲜明对照的是重复用水率高的山东、河南两省的排放浓度分别只有0.09和0.23mg/L。

6 建议

(1) 开发实用的低成本重金属回用新技术,提高水重复利用率,降低用水量。有色金属工业生产用水回用率低于钢铁工业的“瓶颈”在于废水回用中存在由于伴生金属离子浓度高抑制主成分浸出和伴生组分难以回收等问题,现有的水处理技术投资大、难以推广。

(2) 树立示范典型,推广先进地区的治理经验。

山东省有色金属工业的用水和废水治理水平明显高于其他地区,以采选企业为例,水重复利用率是平均水平的1.8倍,排放达标率是平均水平69.11%的1.45倍,零排放率达66.20%,高出平均水平5倍多,治理投资系数较高,为11.99元/t,但处理运行费用1.37元/t只有平均水平的1/2。废水回用设施的一次性投资虽然较高,而由此所带来的环境效益和经济效益却是显而易见的,该省的经验值得推广和借鉴。

(3) 提高排污收费标准,完善和推广排污许可证制度。现行较低的排污收费使企业宁肯交费排污,也不愿增加污水处理设施,环保部门需加强环境经济规划研究,制订合理而科学的排污收费标准。

(4) 推行清洁生产,严格执行标准。有色金属工业以老企业居多,普遍存在设备老化、工艺落后的问题,在目前资金有限的条件下,还得依靠企业自身挖潜,在厂内实行清洁生产审计。同时制订并实施严格的排放标准,对因技术经济等原因不能回收利用或经回收利用仍有高浓度金属残余物的废水必须进行无害化处理。

(5) 加强对中小企业的监管力度,维护公众环境权益。有色金属企业的地域性很强,尤其是小型企业,大多位于经济落后、民众环保意识淡薄或人烟稀疏的地区,或因无知或为短期利益而驱动,任由不经过任何处理的高浓度重金属污水直接排放,此种情况还要靠持续开展环境教育和环保部门的强制性措施来改善。

(6) 抓住西部大开发的有利时机,通过加大财政转移支付和地区对口支援的力度,缩小西部地区有色冶炼和采选这一优势产业与东部地区的差距。

(7) 提高整体有色金属工业用水效率和废水治理水平的关键在废水和污染物排放量大的国有大型企业。而解决局部地区重金属污染严重的关键在加强对小型乡镇企业的监管,能并转的必须制定出合理的治理方案,治理无望的坚决关闭。

(8) 西部地区的有色金属矿占全国总量的1/2,污染物去除率也表现为大部分东部省份高于四川、云南、甘肃等西部省份,因此提高有色金属采选废水处理水平的地域重点在西部,此外江西和湖北两有色金属工业较集中省份的废水治理力度也有待加强。

(9) 提高有色冶炼业重复用水率的重点在行业比重较大的广东、江苏、浙江、上海等东部省市。提高废水治理水平的重点在西部,湖南、山西、河南等中部冶炼企业较集中的省份也不可忽视。

参 考 文 献

- [1] 吕文广, 郑景宜, 赖宝春. 大余县钨矿镉污染对灌区人群的影响[J]. 有色金属矿产与勘查, 1997, 6(3): 180
- [2] 王庆仁, 刘秀梅, 崔岩山, 等. 我国几个工矿与污灌区土壤重金属污染状况及原因探讨[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 354
- [3] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M], 北京: 化学工业出版社, 2000
- [4] 国家环境保护总局规划与财务司. 环境统计报表填报指南[K]. 北京: 国家环境保护总局, 2001
- [5] 《中国统计年鉴》编委会. 中国统计年鉴 2001[M]. 北京: 中国统计出版社, 2002: 432
- [6] 国家环境保护总局规划与财务司, 中国环境监测总站. 中国环境统计年报 2001[M]. 北京: 国家环境保护总局, 2002: 65
- [7] 《矿产资源综合利用手册》编辑委员会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000
- [8] 污水综合排放标准[S]. GB8978 - 96

Wastewater Pollution Characteristics of Chinese Nonferrous Metals Industry

YU Fang^{1,2}, GUO Xiaomin³, ZHANG Qiang¹

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Electromechanical Engineering, Taiyuan Heavy Machinery Institute, Taiyuan 030024, China;

3. State Environmental Protection Administration, Beijing 100035, China)

ABSTRACT

Based on the pollution data of industrial enterprises emphatically inspected, the pollution characteristics of wastewater discharged from nonferrous metals industry are analyzed in the aspects of enterprises scale, regionalism, ownership and administration, etc. The key points and directions for wastewater disposal are proposed. The necessary basis can be provided to the sector manager of general target and program on wastewater treatment by this analytical result.

KEY WORDS: environment engineering; nonferrous metals industry; pollution characteristics; wastewater

(上接第 133 页 Continued from p. 133)

- [17] 闫浩. 利用铜矿尾砂研制微晶玻璃[J]. 中国陶瓷, 1999(6): 14
- [18] Davies M W, Hazeldean G S F, Robson M J. Nucleation and crystallization in Fe-S and Fe-Cr containing glass-ceramics based slag [J]. Science of Ceramics, 1970(5): 151
- [19] 许淑惠, 林宏飞, 彭国勋. 矿渣微晶玻璃产品的研究与开发[J]. 玻璃与搪瓷, 2000(2): 51
- [20] 陈禾, 梁开明, 李力军, 等. CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统结微晶玻璃的结晶过程[J]. 清华大学学报, 1999(10): 15

Preparation of Glass-ceramics from Metallurgical Slag

YANG Jiakuan, XIAO Bo, WANG Xiuping

(Department of Environmental Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT

The advance of research and application of glass-ceramics prepared from metallurgical slag are reviewed in the aspects of preparation process, heat treatment, nucleation and crystallization, etc. By application of this technology, not only the destroy of environment caused by mining process of the natural stone and clay is avoided by substitution with metallurgical slag, but also the pollution of the slag is eliminated. The essential technologies of glass-ceramic preparation from slag are design of composition, figuration process, heat treatment, nucleation additives. The glass-ceramic can be widely used in the fields of construction material, electronic, optic, chemical engineering, mechanic, etc, since it performances many excellent properties such as abrasion resistance, hardness, corrosion resistance, mechanic strength, etc.

KEY WORDS: environment engineering; metallurgical slag; review; glass-ceramics; crystallization; nucleation; recycling technology