

文章编号:1673-9981(2015)04-0226-05

多金属硫化矿选矿废水处理的研究现状*

张 辉^{1,2},周晓彤¹,邱显扬¹

1. 广东省科学院稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,广东 广州 510650;
2. 昆明理工大学国土资源工程学院,云南 昆明 650093

摘 要:介绍了多金属硫化矿选矿废水处理的现状,详细阐述了自然降解法、酸碱中和法、混凝沉降法等处理方法,以及各种方法的适应性和优缺点.多种方法的联合使用,实现各个方法之间的优势互补,是未来选矿废水处理的方向.
关键词:多金属硫化矿;选矿废水处理;回水
中图分类号:X751 **文献标识码:**A

多金属硫化矿开发利用过程中会产生大量的选矿废水,我国选矿厂每年排放的废水多达2亿吨,排放量约占我国工业废水的10%以上,是我国工业废水排放量最多的行业之一^[1-3].选矿废水直接排放不仅造成生态环境的破坏和污染,还极大地浪费了水资源,带来一系列的负面影响.加强选矿废水处理,实现选矿废水循环利用是未来发展的必然趋势.

1 选矿回水的利用研究

选矿厂在碎矿和选矿过程中所排放的废水称为选矿废水.选矿废水包括冲洗水、洗矿废水、冷却水、药剂制备废水和选矿工艺废水.选矿废水是选厂废水的主要来源,占选矿厂废水总量的95%以上^[4],本文主要介绍这类废水的处理方法和一些应用实例.

浮选是多金属硫化矿最主要的选矿方法,在浮选过程中,为了有效地将有用组分选出来,需要在不同的作业加入大量的浮选药剂,主要有捕收剂、起泡剂、活化剂、抑制剂和分散剂等.这样部分金属离子、悬浮物及有机和无机药剂的分解物质等^[5],都会残存在选矿废水中.本文结合多金属硫化矿选矿废水

的特点,分析国内外选矿废水的治理方法.

目前,国内外处理多金属硫化矿选矿废水的主要方法大致为化学沉淀法、离子交换法、气浮法、酸碱中和法、吸附法、混凝沉降法、化学氧化法及生物法等,但在选矿厂生产实践中最常用的处理方法为自然降解法、酸碱中和法、混凝沉降法、化学氧化法、人工湿地法和生物法等^[6-7].

1.1 自然降解法

自然降解法是将选矿废水直接由选矿厂排至尾矿库.尾矿库一般是由围地或筑坝拦截山谷口构成的,用以堆存选矿厂排出的尾矿.尾矿库的面积较大,选矿废水中大量的固体悬浮物在尾矿库内经过堆积、沉淀后,可减小废水中固体悬浮物的浓度,且废水中某些选矿药剂因性质不稳定而分解,如:黄药、乙硫氮等在水中容易分解,且废水的pH值越低,曝晒时间越长,其分解效率越高.同时,一部分重金属离子在不同的温度、光照及酸碱度等外界条件下与矿浆中的阴离子形成沉淀,会大大降低废水中COD、选矿药剂及重金属离子的浓度.

自然降解法具有工艺简单、操作方便、运行费用低等优点,但存在反应时间长、去除效率低、去除效

收稿日期:2015-11-16
* 基金项目:广东省省级科技计划项目(2014B070706024)
作者简介:张辉(1990-),男,陕西渭南人,硕士研究生.

果不太理想等缺点. 所以自然降解法通常与其他方法联合使用, 以提高废水的处理效率和效果. 严群等^[8]采用自然降解法处理闭路试验产生的选矿废水, 废水放置 15 天后, 废水中 COD_{Cr} 的浓度由 176.42 mg/L 降到 38.80 mg/L, 废水中的 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和部分有机选矿药剂去除效果较好, 但对 Pb^{2+} 的去除效果不明显, 需要进一步处理, 以达到可供选矿生产利用、节约新鲜用水量的目的.

1.2 酸碱中和法

根据选矿废水的 pH 值可分为酸性废水和碱性废水两大类, 而多金属硫化矿选矿废水多为酸性废水. 处理这类选矿废水时, 酸碱中和法是最简单且最常用的方法之一. 酸碱中和法是向废水中加入某种中和剂, 利用酸碱中和反应调节废水 pH 值, 同时也可去除废水中其它有毒有害的污染物质. 对于酸性选矿废水, 可向废水中加入一定量的碱性中和剂, 既可将废水的 pH 值调至中性, 又可除去废水中的重金属离子. 因为重金属离子与碱性中和剂可形成溶解度较小的碳酸盐或氢氧化物沉淀而从废水中分离出来. 处理酸性废水时通常用的中和剂有石灰、石灰石、消石灰、碱性废液或废渣等, 石灰以原料易得、价格低廉等优势, 成为最常用的中和剂.

酸碱中和法具有工艺简单、适应性强、操作方便、运行费用低等优点, 但存在沉淀污泥量大、结垢严重、容易堵塞管道、易造成二次污染等缺点. 因此, 酸碱中和法通常与其它方法联合使用, 以提高废水

的处理效果. D. Feng 等^[9]利用炼铁渣和炼钢渣的碱性和吸附性, 中和酸性矿山废水, 并去除废水中的铜、铅等重金属离子, 得到了较好的处理效果. 用此法已成功处理南非金矿选矿废水.

1.3 混凝沉降法

向废水中加入一定量的混凝剂, 破坏废水胶体的稳定性, 使胶体颗粒与细微悬浮颗粒聚集成较大的颗粒, 通过重力沉降得以与水分离, 最终使废水得到净化. 其主要作用机理是通过吸咐架桥、压缩双电层、沉淀物网捕作用使胶体脱稳并凝结成较大颗粒的絮体而沉淀. 常用的混凝剂有聚合氯化铝(PAC)、氯化铝、明矾、聚合硫酸铁(PFS)、聚丙烯酰胺(PAM)等.

混凝沉降法被广泛应用于各种污水处理厂, 是一种最基本的废水净化处理方法. 针对不同的选矿废水, 混凝沉降法通常与其它方法联合使用, 可获得更好的处理效果. 严群等^[10]采用混凝沉降-活性炭吸附方法处理四川省攀西地区某铅锌矿的选矿废水, 不仅可降低废水中重金属离子浓度, 还可解决废水中 COD_{Cr} 偏高等问题. 经过处理后的废水回用于选矿工艺中, 得到的选矿指标与用新鲜水的选矿指标相当, 真正实现了选矿废水的零排放. 国内有些选厂采用自然降解和混凝沉降相结合的方法. 例如李香兰等人^[11]将废水在尾矿库自然沉淀后, 再进入预沉池、中和沉淀池和二沉池, 最后经过清水池处理后回用, 流程如图 1 所示.

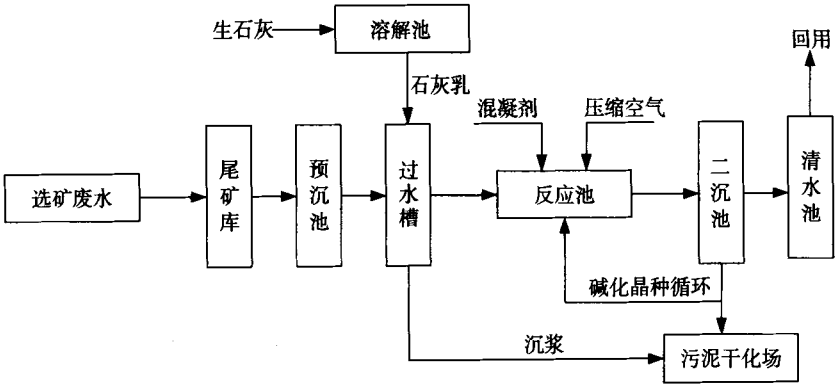


图 1 选矿废水处理流程

Fig. 1 Flowsheet of wastewater from beneficiation recycling

多金属硫化矿选矿废水经尾矿库沉淀后进入预沉池, 可进一步去除较大可沉降颗粒, 然后加入

石灰乳调节废水 pH 值, 使金属离子与 OH^- 反应, 生成难溶的金属氢氧化物沉淀. 接着进入反应池加

入混凝剂(铝盐和铁盐),在碱性溶液中铝盐和铁盐等生成吸附能力很强的胶团,它们不仅能吸附废水中的重金属离子,而且还能捕捉悬浮液中的重金属一起沉淀,增加沉淀速度,同时向反应池内充氧来最大限度满足废水中的化学需氧量;废水与药剂充分反应后进入二沉池实现固液分离,此时澄清水一般呈碱性,需加酸调节 pH 值,达到排放标准要求后,再进入清水池沉淀后回用。预沉池和二沉池的污泥通过污泥泵抽至干化场,经板框压滤机压滤后,干泥运送至尾矿库堆存,而滤液用泵抽入预沉池。二沉池部分污泥经过碱化后加入反应池做晶种,可加速絮凝体的形成。

1.4 化学氧化法

化学氧化法是处理各种难降解的有机污染物和无机污染物最有效的方法之一。通过加入强氧化剂,将液态的有机物和无机物氧化为毒性小或无毒性的物质,最终转化为 CO_2 和 H_2O 等小分子物质,达到降低废水 COD 及毒性的目的,改善废水的可生化性。处理废水常用的化学氧化剂有过氧化氢、臭氧、次氯酸钠、漂白粉和 Fenton 试剂等。

化学氧化法具有处理效率高、效果好等优点,但是处理成本较高,一般用于处理含难降解的有机污染物质的废水,具有一定的局限性。赵永红等^[12]利用漂白粉氧化废水中的黄药,当 pH 值为 3,漂白粉的加入量为 15 mg/L 时,可完全降解废水中的黄药。吉鸿安^[13]采用臭氧氧化法处理选矿废水中超标的黄药和二号油,在氧化时间为 5 min 时,二号油和黄药的去除率都高达 99%,所以臭氧能有效地去除选矿废水中的黄药和二号油。J. R. Parga 等^[14]利用二氧化氯和臭氧等氧化剂去除氰化物,发现氰根离子能被氧化成 NH_3 和 HCO_3^- ,以减少氰根离子对环境的危害。翁建浩等^[15]采用酸碱中和-空气氧化法降解选矿废水中的二号油和黄药,处理后的废水达到国家污染综合排放标准和农业水的灌溉要求。

1.5 人工湿地法

自 1972 年 Kickuth 提出“根区理论”以来,人工湿地就以一种独特的、新型的污水处理技术广泛应用于水污染控制领域。1974 年在西德的 Othfrensen 建成了世界上第一座用于污水处理的人工湿地系统。近年来,由于其优越的性能,人工湿地工艺正慢慢地取代传统的污水处理技术,已被广泛应用于工业废水和生活污水的处理。

人工湿地法具有投资低、工艺简单、运行费用低、抗冲击能力强和处理效果好等优点,但是由于其占地面积大、对一些难处理的废水效果不理想,具有一定的局限性。人工湿地系统的核心是由基质-微生物-植物组成的复合生态系统,而复合生态系统中的化学、物理及生物三重协同作用,经过吸附、过滤、溶解、沉淀、络合反应、离子交换、微生物分解及植物吸收等多种途径达到污水净化的目的。选矿废水中的有机污染物质和悬浮物等的去除,可通过植物的拦截及过滤作用、植物根系的吸附作用、湿地生物的摄食和微生物的降解作用;而大量重金属离子的去除可通过湿地系统中填料的吸附作用及化学反应。废水中大量的重金属离子可与湿地系统中的基质发生络合反应,将重金属转化为低毒状态,也可通过湿地系统中填料的吸附作用得以去除。阳承胜等^[16]用宽叶香蒲人工湿地生态系统处理广东韶光凡口铅锌矿选矿废水,经过人工湿地处理后的废水水质有明显的改善,废水中固体悬浮物、Cu、Pb、Zn 和 Cd 的去除率均达 90% 以上。

1.6 生物法

生物法是利用生物有机体或其代谢产物与污染物质之间的相互作用,最终达到净化污水的目的。生物法是一种新型的水处理方法,已成为环保领域研究的重点,它包括生物吸附法、硫酸盐还原菌法等多种方法。硫酸还原菌法是利用硫酸盐还原菌将硫酸根离子还原为硫化氢,再通过微生物的氧化作用将硫化氢氧化为单质硫的过程。该过程起到两方面的作用,一是可以去除废水中的硫酸根离子,提高废水的 pH 值,减轻酸性废水对环境的危害。二是产生的硫离子可与废水中的重金属离子发生化学反应,将重金属离子转化为硫化物沉淀,从废水中分离出来,有效地去除废水中的重金属离子。

硫酸盐还原菌法处理酸性矿山废水具有适用性强、费用低、无二次污染,同时还可以回收单质硫等优点,但该法对微生物的生存环境及特种微生物的培养有较严格的要求。总体来说,硫酸盐还原菌法作为一种新型、高效的处理方法在水处理领域有很大的发展潜力。肖利萍^[17]等用鸡粪和锯屑混合物的发酵产物作为硫酸盐还原菌的碳源,利用被动处理技术处理酸性矿山废水,在实验装置内反应一天时间后,废水中 SO_4^{2-} 浓度大幅度降低,pH 由酸性

变为中性,对 Fe 和 Cu 的去除效也非常好,去除率均大于 90%。

1.7 吸附法

吸附法是一种物质附着在另一种物质表面上的过程,在水处理中一般用于深度处理。通常认为吸附剂与吸附质之间的作用力为分子引力、化学键力、静电力,常用的吸附剂主要包括活性炭、焦炭、硅藻土、吸附树脂、浮石和泥煤等,其中活性炭以其强大的吸附能力而被广泛应用于废水处理中。

李门楼^[18]等利用改性硅藻土处理含锌选矿废水,结果表明,在废水 pH 值 4~7、锌浓度 0~100 mg/L 范围内,按锌与改性硅藻土的质量比为 1:30 进行水处理,锌去除率可达 98% 以上,且处理后废水近中性。谢光炎等^[19]利用混凝沉淀和活性炭吸附联合的方法处理某含有大量有机物的选矿废水,试验结果表明该法可有效除去废水中的悬浮物以及绝大部分重金属离子。

对于铜铅锌多金属硫化矿选矿废水的处理,通常是几种方法的组合使用,使处理后的选矿废水达到排放标准或能够循环利用,减少选矿厂废水对环境造成的污染。大部分选矿废水经过处理后在不影响选矿指标的情况下可循环回用于选矿流程中,不仅节约新鲜用水量及药剂的用量,还可以减小对环境的污染,最终实现技术可行性、安全环保可靠性和经济合理性的统一。

2 结 语

(1) 选矿废水的成分复杂,不仅有大量的有机、无机浮选药剂,同时废水中还有重金属离子、悬浮物等多种有害物质,处理这类选矿废水时需要多种方法的联合使用。

(2) 研发易于在自然环境中降解的选矿药剂,不仅能够降低选矿废水的处理成本,而且有利于提高选矿废水的循环利用率和利用广度,这是目前和未来选矿和环保工作者的重要使命。

参考文献:

[1] 罗仙平. 金属矿山选矿废水净化与资源化利用现状与

研究发展方向[J]. 中国矿业,2006,15(10):51-56.

[2] 孙水裕,谢光炎,宁寻安,等. 硫化矿浮选废水净化与回用的研究[J]. 有色金属·选矿部分,2001(4):33-41.

[3] 杨克. 选矿废水的治理与利用[J]. 湖南有色金属,1992,8(4):246-250.

[4] 黄益宗,王毅力. 选矿废水的污染治理及其循环利用对策[J]. 科技创新导报,2008(4):183-185.

[5] 胡为柏. 浮选[M]. 北京:冶金工业出版社,1989:19-35.

[6] 黄俊文. 铜铅锌硫化矿选矿废水中捕收剂降解及机理研究[D]. 赣州:江西理工大学,2012:8-9.

[7] 胡波. 复杂多金属硫化矿选矿废水处理与回用工艺研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2012:6-10.

[8] 严群,谢明辉,罗仙平. 会理锌矿选矿废水循环利用的研究[J]. 给水排水,2006,32(4):54-56.

[9] FENG D, VAN DEVENTER J S J, ALDRICH C. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags [J]. Separation Purification Technology,2004,40:61-67.

[10] 严群,韩磊,罗仙平,等. 铅锌选矿废水净化回用工艺的实验研究[J]. 中国矿业,2007,16(9):57-61.

[11] 李香兰,李蘅. 某钨矿选矿废水处理研究[J]. 大众科技,2011(7):129-130.

[12] 赵永红,谢明辉,罗仙平. 去除水中黄药实验研究[J]. 金属矿山,2006,360(6):75-77.

[13] 吉鸿安. 利用臭氧分解选矿废水中黄药和二号油[J]. 甘肃冶金,2008,30(3):70-72.

[14] Parga J R, Shukla S S, Carrillo-Pedroza F R. Destructure of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol[J]. Waste Management,2002,23:183-191.

[15] 翁建浩,盛金华,朱秋耿. 硫铁矿选矿废水处理试验研究[J]. 化工矿物与加工,2001(7):6-8.

[16] 阳承胜,蓝崇钰,束文圣. 宽叶香蒲人工湿地对铅锌矿废水净化效能的研究[J]. 深圳大学学报:理工版,2000,17(2):51-57.

[17] 肖利萍,刘文颖,褚玉芬. 被动处理技术 SAPS 处理酸性矿山废水实验研究[J]. 水资源与水工程学报,2008,19(2):12-15.

[18] 李门楼. 改性硅藻土处理含锌电镀废水的研究[J]. 湖南科技大学学报:自然科学版,2004,19(3):81-84.

[19] 谢光炎,孙水裕,宁寻安. 选矿废水的回用处理研究与实践[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(2):67-70.

Research status of wastewater from polymetallic sulfide ore processing treatment

ZHANG Hui^{1,2}, ZHOU Xiaotong¹, QIU Xianyang¹

1. Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China; 2. Faculty of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: This paper introduces the research status of wastewater from polymetallic sulfide ore processing treatment. Several methods are reviewed, for example, natural degradation, acid and alkali neutralization, coagulation sedimentation, as well as the advantages and disadvantages and applicability of various methods. The combination of various methods so as to play a main role in the advantage and disadvantage side, becomes the hotspot of the wastewater treatment.

Key words: polymetallic sulfide ore; wastewater from mineral processing treatment; return water

(上接第 225 页)

Moulding International, 2011, 5(4): 55-57.

2012, 34(2): 164-168.

[17] 路新, 王述超, 朱郎平, 等. 射频等离子体球化 TiAl 合金粉末特性研究[J]. 航空材料学报, 2011, 31(4): 1-6.

[19] 曲选辉, 盛艳伟, 郭志猛, 等. 等离子合成与雾化制粉技术及其应用[J]. 中国材料进展, 2011, 30(7): 10-15.

[18] 盛艳伟, 郭志猛, 郝俊杰, 等. 射频等离子体制备球形 Ti-6Al-4V 粉末性能表征[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(2): 164-168.

[20] 古忠涛, 叶高英, 金玉萍. 射频感应等离子体制备球形钛粉的工艺研究[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(12): 3353-3357.

Research and application progress for preparation of Ti and its alloy powder

ZOU Liming, XIE Huanwen, LIU Xin, Wang Lei, CAI Yixiang

Guangdong Academy of Sciences, Material and Processing Research Institute, Guangzhou 510650, China

Abstract: The preparation method of Ti and its alloy powder is reviewed in this paper including hydrogenation and dehydrogenation method, metal reduction method, Armstrong method, gas atomization method, plasma atomization method and so on. The feature of each preparation method was introduced. Finally, outlook of the preparation method were pointed out.

Key words: Ti and its alloy; powder metallurgy; metal powder; spheroidization