

文章编号:1673-9981(2016)01-0005-05

铜硫矿选矿废水对浮选的影响及处理现状^{*}

杨 飞^{1,2}, 汤玉和¹, 周晓彤¹

1. 广东省资源综合利用研究所 稀有金属分离和综合利用国家重点实验室 广东 广州 510650
2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

摘 要:针对铜硫矿选矿废水的特点,介绍了废水回用对铜硫浮选产生的影响,并对铜硫矿选矿废水的处理方法进行了综述.

关键词:铜硫矿;浮选;影响;废水处理;回用

中图分类号:TD91

文献标识码:A

由于对矿山废水处理不够重视,随着矿产不断开发矿山环境的污染越来越严重.据资料统计^[1-2],每年因采矿、选矿所排放的废水量达 12~15 亿 t,占有色金属工业废水总量的 30%左右.从国内外矿山废水的净化与资源化利用现状来看,采用单一方法对废水进行处理使之达标排放,不仅处理难度大,而且处理成本非常高.根据废水的特点,对废水进行相应的处理后回用于选矿生产中,不仅可以减少废水的处理费用,节约新水和药剂的用量,而且还可以减轻对环境的污染,从而实现技术可行性、经济合理性和安全环保可靠性的合理统一,而这也正是今后矿山废水净化与资源化利用的发展方向.

1 铜硫矿选矿废水的来源及特点

铜硫矿选矿厂产生的废水,不单指浮选工艺排出的废水,还包括车间地面冲洗水、设备冷却水等.依据废水产生的途径,铜硫矿矿山废水大致可分为 4 类^[3],详见表 1.

铜硫矿选矿产生的废水,若不经处理直接排入水体,将会对水环境造成严重的危害.而简单地回用会因废水酸碱度以及各类残留药剂等对浮选指标产生不利影响.

表 1 铜硫矿矿山废水的主要来源及特点
Table 1 Main source and characteristics of copper-sulfur ore wastewater

废水来源	废水特点
选铜废水	该废水呈碱性,含有选铜药剂、Cu ²⁺ 等金属离子及少量固体颗粒
选硫废水	该废水略显酸性,含有选硫药剂、S ²⁻ 、HS ⁻ 等酸根离子及少量固体颗粒
冲洗废水	包括车间地面、设备冲洗水,性质不稳定,含有少量浮选药剂和固体颗粒
选矿设备废水	设备冷却水、砂泵水封水等,较清澈、含固体颗粒相对较少

2 铜硫矿选矿废水回用对浮选的影响

选矿废水的直接回用会给浮选过程带来很多问题.对此,很多选矿工作者进行了相关研究.铜硫矿选矿废水影响浮选作业的因素主要有矿浆酸化、金属离子残留、固体悬浮物以及选矿药剂的残留这四类^[4-5].

收稿日期:2015-11-18

^{*} 基金项目:广东省省级科技计划项目(2014B070706024)

作者简介:杨飞(1991-),男,新疆省塔城市人,硕士研究生,研究方向为矿物加工工程.

2.1 矿浆酸化对浮选的影响

铜硫矿矿石自身的物理化学特性决定了矿浆必定酸化. 相伴共生的硫铁矿和黄铜矿在成矿、各种蚀变及选矿过程(如磨矿、添加硫酸铜作活化剂)中都会存在解离、部分微溶、部分氧化等现象, 这些都会造成矿浆中出现大量的难免离子. 硫化铁矿和黄铜矿氧化过程中会积累 SO_4^{2-} , H^+ , S^{2-} 和 HS^- 等酸根离子, 它们的存在, 导致矿浆酸化^[6].

铜硫矿选别的关键是铜矿物与硫化铁矿物的分离, 生产实践中多使用高碱抑硫选铜, 加酸活化硫铁矿选硫的工艺, 导致排放废水呈酸性. 酸性废水直接回用, 使得浮选 pH 调整过程消耗大量的石灰等抑制剂, 一方面增加成本, 另一方面泡沫发粘对铜浮选产生不利影响. 此外, 在酸化矿浆环境中存在大量的 S^{2-} 和 HS^- 离子, 同离子效应使得黄铜矿溶解度大幅降低, 矿物表面暴露的 Cu^{2+} 大幅减少, 而 Cu^{2+} 是黄铜矿与捕收剂作用的活性位点, 活性位点的减少, 使黄铜矿的浮选受到抑制.

2.2 金属离子对浮选的影响

朱德庆、陈建华等^[7]对高碱高钙介质中黄铁矿活化浮选机理的研究发现, 高碱高钙介质中石灰会在黄铁矿表面形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等亲水性膜, 抑制黄铁矿的浮选. 同时在碱性 pH 范围内, 由于钙离子产生竞争吸附, 以双黄药形式吸附在黄铁矿表面的黄药可能被解吸, 导致黄铁矿浮选受到抑制.

魏明安、孙传尧^[8]对矿浆中难免离子对方铅矿和黄铜矿浮选影响的研究发现, Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 这些金属离子对黄铜矿浮选效果的影响不明显, 仅有 Fe^{3+} 对黄铜矿氧化有轻微的促进作用; 而这些离子对硫铁矿浮选的影响较大, 其中 Cu^{2+} 对硫铁矿具有活化作用, Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 对硫铁矿具有抑制作用, 这些离子对硫铁矿在浮选中的影响均不可忽略.

张亚辉、季婷婷等^[9]对 Cu^{2+} 活化黄铁矿与黄铜矿的浮选分离研究发现, 在选矿过程中存在铜离子向黄铁矿扩散、迁移的现象, 导致黄铁矿被 Cu^{2+} 活化而与黄铜矿的表面浮选特性相近. 由于黄铁矿的大量上浮, 造成浮选回路恶性循环, 致使铜精矿品位下降.

马先峰、邱显扬等^[10]对黄铜矿与磁黄铁矿选别性质差异的研究发现, 黄铜矿受金属离子的影响较小, 但在 Fe^{3+} 浓度较高且矿浆呈强碱性时其可浮性

变差. 矿浆中常见金属离子 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 对磁黄铁矿有活化作用, 被 Cu^{2+} 活化的磁黄铁矿的可浮性显著增大.

金属离子对铜硫矿浮选行为的影响机理可归纳为以下几个方面^[11]: (1) 金属离子吸附在矿物表面, 使矿物表面的疏水性发生变化, 阻碍或加强药剂的吸附, 进而影响浮选效果; (2) 生成氢氧化物胶体包裹在目的矿物表面, 使矿物表面疏水性减弱, 从而使捕收剂的吸附量减少, 形成了对矿物的抑制; (3) 金属离子与药剂生成沉淀或金属络合物, 使药剂失去其在浮选中应有的作用.

2.3 固体悬浮物对浮选的影响

一般选矿废水中都含有大量的固体悬浮物, 研究表明, 若将含有大量固体悬浮物的废水直接回用, 可能会影响磨矿和浮选指标. 固体悬浮物在浮选工艺中, 主要的影响方式有^[12]: (1) 包裹在矿物表面, 使矿物对药剂的吸附量发生变化, 进而影响精矿的品位和回收率; (2) 脉石矿物吸附在目的矿物表面一起进入精矿, 使精矿品位降低; (3) 若这些固体悬浮物中含有胶体物质, 会使矿浆黏度变大, 影响浮选效果, 尤其是在氧化矿的浮选工艺中.

胡立嵩等^[13]对选矿废水中固体悬浮物对磨矿和浮选影响的研究表明, 随着水中悬浮物含量增加, 铜精矿品位下降, 回收率呈先升后降的趋势, 但铜精矿在废水中的回收率始终高于清水的回收率; 黄铁矿精矿的品位和回收率均有所下降.

2.4 药剂残留对浮选的影响

在选矿厂浮选生产中, 为了有效地将有用金属分选出来, 需要在不同的作业加入大量的浮选药剂, 而这些药剂并不能完全与矿物作用, 导致排出的废水中含有大量的选矿药剂. 一些典型的硫化矿选矿厂中, 一般浮选药剂在选矿废水中的含量, 占选矿加药量的比例^[14]: 黄药为 2.5%~3.5%, 松醇油为 50%~90%, 酚类为 70%~95%. 这些含有残留药剂的废水直接回用, 可能给浮选带来许多不利的影响. (1) 废水中的抑制剂(例如石灰、硫化钠、亚硫酸钠等)可能对有用矿物产生抑制作用, 使目的矿物的可浮性受到抑制, 浮选精矿的品位和回收率降低; (2) 废水中含有的活化剂(硫酸铜、硫化钠、碳酸钠等)可能将非目的矿物加以活化, 使浮选精矿的品位大大降低, 同时在浮选时还会需要更大量的抑制剂来抵消其负面效果; (3) 废水中含有的捕收剂(黄

药、黑药、硫氨脂等)对脉石矿物加以捕收,使浮选的分选性降低,影响精矿品位。

3 铜硫矿选厂废水处理现状

选矿废水中含有大量的有害成分,直接排放会对环境产生污染,而直接回用又会对浮选产生不利影响。张慧芳^[15]研究发现,不同比例的回水及环保回水的使用,都会降低铜精矿的品位及回收率,同时伴生元素的回收率也有所降低。王家全等^[16]在实验中也发现,回水的加入使铜精矿品位下降 0.5%,回收率下降 0.95%。因此,要实现废水达标排放和循环利用,必须进行进一步的物理化学处理。

针对铜硫矿选矿废水的处理,传统上以自然沉淀法、絮凝沉淀法、中和沉淀法为主^[17],而氧化法、膜分离技术、生物法等一系列的新方法、新工艺也正逐渐从实验室走向实际应用。

3.1 铜硫矿选厂废水处理新工艺研究现状

3.1.1 氧化法处理选矿废水

氧化法包括生物氧化法和化学氧化法。这类方法主要用于消除浮选尾矿水中的残余药剂,现在处理浮选尾水时多使用化学氧化法。例如,英国的一些选矿厂应用生物氧化法从尾矿池溢流水中消除残余选矿药剂,使有机碳含量降至 11~13 mg/L^[18]。日本采用细菌氧化法处理矿坑酸性废水^[19]。国内通常用活性氯或臭氧使黄药中的硫氧化成硫酸盐;用高锰酸钾氧化黑药,使二硫化磷酸氧化成磷酸根离子^[20]。

3.1.2 膜分离技术处理选矿废水

膜分离技术^[21-23]作为新的分离净化和浓缩方法,与传统的分离操作相比,具有能耗低、分离效率高、无二次污染、工艺简单等特点。因此在水处理、生物化工、食品工业、造纸工业、制药工业等领域得到了广泛应用。

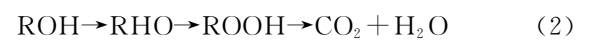
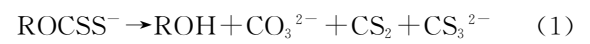
李小生等^[22]为了改善德兴铜矿精尾厂废水中 COD 及部分金属离子含量超标情况,对废水进行了纳滤处理。研究表明:纳滤处理后,酸性废水和综合废水中的 SS、COD、S²⁻、Zn、Pb 含量均大幅下降,达到了现有企业排放标准,实现了深度处理精尾厂废水的目的。

姜彬慧等^[23]利用膜生物反应器(MBR)技术对丁基黄药含量较高的模拟废水进行处理。结果表明,

在最佳试验条件下,MBR 运行至稳定状态后,出水中 COD 和黄药的去除率分别大于 94.0%和99.7%;出水中 COD 的平均质量浓度为 91.89 mg/L,出水中黄药质量浓度介于 1.048~2.101 mg/L 之间,达到较好的处理效果。

3.1.3 生物法处理选矿废水

生物法是通过生物有机体或其代谢产物与金属离子之间的相互作用达到净化污水的目的,具有成本低、环境友好等优点。利用加入选矿废水中的微生物将黄药分解为 CO₂、CS₂ 和双黄药等物质。降解机理如下^[24]:



铜绿假单胞菌在 pH=8.0 的条件下,处理 1500 mg/L 黄药废水的效率可达 95.7%^[25]。生物法处理黄药的优点是成本较低,缺点是只对低浓度的黄药废水处理效果较好,且铜绿假单胞菌降解黄药的最佳 pH=8.0。如果选矿废水为酸性或 pH 高达 11.0,处理效果不理想。

3.2 铜硫矿选厂废水回用现状

3.2.1 自然沉淀处理后回用

自然沉淀法是将选矿废水打入尾矿坝中,借助尾矿库容量大面积大、的自然条件,将其存放较长时间,使废水中的悬浮物自然沉降,易分解的物质自然氧化,达到废水净化的效果。

德兴铜矿三期废水处理系统^[26-28]于 1996 年 4 月建成投入使用,该系统选择自然沉淀法处理废水,取得较为理想的效果。三期工程将选矿产生的碱性废水与西源废石场产生的酸性废水一起打入 4 号库,充分利用尾矿中的碱性成分 Ca(OH)₂进行酸碱中和,在库内完成混合、扩散、中和、吸附和沉淀,将反应 pH 值控制在 9.0 左右,此时出库水水质达到排放标准并回用于选矿生产。浮选实践表明:在回水复用率为 80%的条件下,选别指标稳定,对生产指标和药剂用量方面均无不利影响。该工程的主要优点是充分利用矿山酸、碱废水的特点,以废治废,降低了处理成本,且工艺简单,不需另建反应、澄清设施和渣库。

3.2.2 絮凝沉淀处理后回用

絮凝沉淀法主要针对含有大量悬浮颗粒又难以

自然沉降的选矿废水,为改善其沉淀效果,加入适量的无机混凝剂或者高分子絮凝剂,使其中的分散颗粒在分子力的相互作用下生成絮状体并且在沉降过程中互相碰撞凝聚,尺寸和质量不断变大,进而加速沉降过程。

江西某铜矿^[29]为了废水的污染治理和综合利用,考察了废水对浮选的影响。实验表明 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等重金属离子对浮选指标影响不大, pH 在 6~9 范围内,铜、硫回收率达到较佳水平,而 pH 过高或者过低均会影响生产指标。根据铜硫矿废水的特点,该厂采用废水浓缩絮凝后直接回用的工艺,取得良好的效果。该处理方法是采用聚丙烯酰胺作硫精矿的絮凝剂,用深锥浓密机进行絮凝浓缩处理,铜精矿、铜尾矿、硫精矿的浓缩溢流水返回铜粗选,井下废水直接用于选硫。在保证选铜指标的同时,又使废水直接用于选矿,提高了硫的回收率。该方案不仅降低了药耗,还减少了废水排放量。

3.2.3 中和沉淀处理后回用

铜硫矿选矿废水处理的诸多方法中应用最为广泛的是石灰中和沉淀法,铜官山铜矿以及德兴铜矿一、二期废水处理均采用此方法^[30-31]。该法的流程是一段投加石灰乳中和除铁、二段投加含硫废水或硫化钠沉铜、三段为酸、碱废水中和的三段处理工艺。处理后的达标溢流返回用于生产,沉淀的底流渣扬送至尾矿流槽与尾矿一同进入尾矿库堆存。德兴铜矿二期废水处理工程^[31]于 1988 年 5 月建成并投入使用,处理矿山酸性废水 12370 t/d,处理选矿碱性废水 2~3 万 t/d,能实现除铁率 >97%,铜回收率 >90%,出水 $\rho(\text{Fe}^{3+}) < 50 \text{ mg/L}$ 的良好指标。但在生产实践中,该工艺存在管道结钙, pH 值难以控制及 H_2S 气体污染环境等问题,同时还存在废水处理与选矿生产争用石灰乳的矛盾。

HDS 技术即高浓度矿浆技术,是在传统的酸碱中和沉淀处理工艺的基础上,引入底渣回流技术,以解决石灰结垢的难题。德兴铜矿通过对现有传统的酸碱废水处理工艺进行局部改造,使高浓度矿浆技术(HDS)成功应用于矿山废水处理中^[32],解决了传统石灰中和法处理能力低,沉淀时间长,管道易结垢,石灰利用率低的问题,提升了矿山废水处理的技术水平。

HDS 技术的关键是沉淀池底部的部分中和渣返回到主循环的起点,也就是污水的注入池。该技术在德兴铜矿的应用使底渣的浓度得到大幅度提高,

干渣含量从原来的不足 1% 提高到 10% 以上,大大节省了用于堆存中和渣的库容;同时中和渣沉降速率提升 2~3 倍,对于相同规模的处理设施,酸性水处理能力大幅提高。此外,底渣回流技术使部分没有完全反应的物质得到充分反应,提高了石灰的利用率,同时中和渣也更稳定,堆存时不会对环境造成二次污染。

4 结 语

在铜硫矿选矿废水的处理中,沉淀法以其工艺简单、操作方便、运行费用低等优点在选矿厂得到普遍使用,但需进一步利用新技术、新工艺解决沉淀法存在的结垢、二次污染等问题。膜分离技术、生物法等新方法、新工艺又因其技术不成熟、生产成本高等原因难以大规模推广应用。

根据废水的理化性质,选择合适的处理工艺、合理的调配选矿废水,以废制废,实现废水的内部循环,达到经济效益与环境保护的双赢,是我们选矿工作者努力的方向。

参考文献:

- [1] RAO S R, INCH J A. Review of water reuse in flotation [J]. Minerals Engineering, 1989, 2(1): 65-85.
- [2] 马立奎. 选矿废水水质分析与评估报告[R]. 韶关:核工业部韶关 290 研究所, 2003.
- [3] 胡熙庚, 黄和慰, 毛锯凡. 浮选理论与工艺[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1991: 56-64.
- [4] 坎德尼 S, 王皓, 肖力子. 硫化矿物浮选理论基础[J]. 国外金属矿选矿, 2001(1): 10-15.
- [5] 顾国华. 电位调控浮选的研究与应用[J]. 矿冶工程, 1998(2): 16-19.
- [6] 马先峰. 黄铜矿与磁黄铁矿分选行为及机理研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [7] 朱德庆, 陈建华, 冯其明, 等. 高碱高钙介质中黄铁矿活化浮选机理研究[J]. 矿产保护与利用, 1995(5): 34-36, 54.
- [8] 魏明安, 孙传尧. 矿浆中的难免离子对黄铜矿和方铅矿浮选的影响[J]. 有色金属, 2008(2): 92-95.
- [9] 张亚辉, 季婷婷, 李妍, 等. Cu^{2+} 活化黄铁矿与黄铜矿的浮选分离[J]. 金属矿山, 2010(12): 46-49.
- [10] 马先峰, 邱显扬, 何晓娟, 等. 黄铜矿与磁黄铁矿选别性质差异研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(6): 35-38.
- [11] 王淀佐. 资源加工学[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 2003: 180-182.

- [12] 李洪帅,刘殿文,宋凯伟,等. 选矿废水对浮选的影响[J]. 矿冶,2012(2): 94-96,103.
- [13] 胡立嵩,罗廉明. 选矿废水中悬浮物对磨矿和浮选影响的研究[J]. 云南冶金,2005(3): 17-19.
- [14] 戴晶平. 凡口选矿回水中铅锌硫化矿浮选基础研究与工业实践[D]. 长沙:中南大学,2006.
- [15] 张慧芳. 选矿厂回水对选矿指标影响的试验研究[J]. 铜业工程,2015(3): 65-67,88.
- [16] 王全家,李志红,柴垣民. 浅谈水质对浮选指标的影响[J]. 中国矿山工程,2008(2):11-13.
- [17] 马荣骏. 工业废水的治理[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1989:169-213.
- [18] AHMADI ANTEHRANI M. Hypochlorite pretreatment in heap leaching of a low grade carbonaceous gold ore[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2007(2): 27-31.
- [19] WEBLEY PAUL A. Oxidation kinetics of model compounds of metabolic waste in supercritical water[J]. SAE Technical Paper Series,1990(2):19-23.
- [20] 翁建浩,王睿,黄道玉. 选矿废水中残余黄药降解规律的试验研究[J]. 化工矿物与加工,2001(5):18-21.
- [21] 沈悦啸,王利政,莫颖慧,等. 微滤,超滤,纳滤和反渗透技术的最新进展[J]. 中国给水排水,2010,26(22): 1-5.
- [22] 李小生,刘久清,周钦,等. 德兴铜矿精尾厂废水纳滤法浓缩和分离[J]. 有色金属科学与工程,2014(5): 130-134.
- [23] 姜彬慧,黄娅琼,王宇佳,等. 采用膜生物反应器处理丁基黄药废水[J]. 中南大学学报:自然科学版,2013(7): 3072-3079.
- [24] 温康文. 高 pH 下黄原酸盐高效降解菌的选育及其降解特性的研究[D]. 广州:广东工业大学,2007.
- [25] 张萍,孙水裕,徐劲. 一株有机浮选药剂—黄原酸盐降解菌的特性研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2005,7(2): 53-55.
- [26] 占幼鸿. 废水资源化利用在德兴铜矿的实践[J]. 有色金属工程,2015(4): 90-93.
- [27] 张诚. 德兴铜矿工业废水处理站废水达标排放技术研究[D]. 上海:东华大学,2011.
- [28] 吴飞,熊报国. 德兴铜矿废水治理进展[J]. 江西铜业工程,1997(4): 5-10.
- [29] 王巧玲. 铜矿工业废水回用研究[J]. 企业技术开发,2007(3): 32-34.
- [30] 吴飞. 德兴铜矿工业废水处理站改造方案选择[J]. 矿业快报,2000(8): 11-14.
- [31] 熊报国. 矿山废水处理的研究与应用[J]. 环境与开发,1999(4): 37-40.
- [32] 蒋伯良. 高浓度浆料技术在德兴铜矿废水处理中的应用[J]. 铜业工程,2005(1): 63-65.

Influence to flotation and current status of treatment for copper-sulfur ore wastewater

YANG Fei^{1,2}, TANG Yuhe¹, ZHOU Xiaotong¹

1. State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China; 2. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

Abstract: According to the characteristics of copper sulfur ore processing wastewater, this paper introduced the main influence of the copper-sulfur mineral processing of wastewater reuse, and reviewed treatment method of wastewater to copper-sulfur ore processing.

Key words: copper-sulfur mineral; flotation; influence; wastewater treatment; reuse