二次资源与环保

某硫化矿选矿厂废水处理工艺研究*

邵坤，顾野，李志锋

（辽宁省地质矿产研究院，辽宁 沈阳 110032）

摘 要：某硫化矿选厂有机废水中SS为180 mg/L、硫化物含量2.09 mg/L、COD为200 mg/L、pH为12.4，未达到国家排放标准，试验采用“酸碱中和—混凝沉淀—活性炭吸附—ClO_2 氧化—澄清—回用/排放”工艺对废水进行处理，结果表明：混凝沉淀完以后的处理水SS、硫化物可以达到外排标准；活性炭适宜用量为150 mg/L，最佳吸附时间为30 min；采用 ClO_2 氧化剂可以降低废水中 Fe^{2+}、Mn^{2+} 含量，将黄药等残余有机物彻底氧化成 CO_2 和 H_2O。经过该工艺处理后废水CODcr去除率达到78.25%。

关 键 词：硫化矿；有机废水；废水处理；混凝；吸附；氧化

中图分类号：X751　**文献标识码**：B　**文章编号**：1001－0076(2014)05－0046－04

DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2014.05.012

Research on Treatment of Organic Wastewater from a Concentrator

SHAO Kun, *GU Ye*, *LI Zhi－feng*

(Liaoning Institute of Geology and Mineral Resources, Shenyang 110032, Liaoning, China)

Abstract: The organic wastewater of a dressing plant contains SS 180 mg/L, sulfur 2.09 mg/L, COD 200 mg/L, and the pH is 12.4 which did not reach the national discharge standard. So it was treated through the process of acid－base neutralization, coagulating sedimentation, activated carbon adsorption, ClO_2 oxidation, clarification, and then reuse or discharge treatment. The sulfide and water SS reached the emission standard after coagulation and sedimentation processes. The dosage of activated carbon was 150 mg/L and the best adsorption time was 30 minutes. ClO_2 oxidants can decreased the Fe^{2+} and Mn^{2+} contents at the same time. The residual organics like xanthate were completely oxidized to CO_2 and H_2O by ClO_2 oxidants. The CODcr removal rate by this method was 78.25%.

Key words: sulfide minerals; organic wastewater; treatment of wastewater; coagulating; adsorption; oxidation

目前，国内对于选矿废水的污染治理还主要集中在环境污染控制方面，即通过物理、化学、生物等方法将废水净化以达标排放。废水优先直接回用、废水适度处理后再回用的废水处理工艺，可以实现选矿废水有效回用，不仅节约水资源，消除废水对环境的污染，有利于减少生产成本。随着全球人口、资源与环境问题日趋严重，对选矿废水进行治理与资源化综合利用，实行矿山清洁生产，在国内外都已经

* **收稿日期**：2014－06－14；**修回日期**：2014－09－17

作者简介：邵坤(1980－)，女，环境科学硕士研究生，工程师，主要从事金属矿选矿与非金属矿加工技术研究，Email：sk4159@126.com。

引起相当高的重视。选矿废水中的污染物通常采用的处理方法有:物理方法,如沉淀、浮选、过滤、吹脱等;化学方法,如中和、氧化还原、吸附等;生物化学方法,如好氧生物化学处理、厌氧生物化学处理等。对于含有机物的复合污染废水的处理,常用方法有吸附法、强化混凝法、光化学催化法、生物法及膜法等[1-2]。混凝法是处理选矿废水的常用物理方法,它主要是通过向废水中添加混凝剂,通过中和脱稳、卷扫、吸附架桥、沉淀物网捕、压缩双电层等作用,使废水中的稳定胶体脱稳并聚结成大颗粒絮体而沉降。这个过程可以脱除废水中绝大部分 SS、大部分重金属离子和一部分 CODcr。

硫化矿选厂浮选工艺流程中一般采用的黄药、黑药等各种浮选药剂,经过复杂的化学物理反应转化成酚类等有机物,因此实际生产过程所排放的废水是有机物污染废水[3-7]。浮选药剂除一部分吸附在浮选精矿和尾矿颗粒之上外,其余都随选矿废水排出。浮选药剂在选厂废水中的含量,占选矿加药量的百分数如下:黄药为 2.5% ~3.5%,黑药小于 5%,松醇油为 50% ~90%。而这些药剂在选厂的添加量一般都有几十到几百克每吨,甚至达到几公斤每吨[3]。因此,选矿废水中含有大量的悬浮物和选矿药剂等化学成分,选矿废水直接排入水环境将造成水体严重污染,破坏生态环境。选矿废水的处理技术是实现选矿废水资源化利用的重要前提,关系到矿山持续发展。同时,选矿废水的 pH 值往往都高于国家规定的排放标准,如果将选矿废水直接排入自然水体中,不仅对水环境造成严重污染,同时也给人类带来愈来愈严重的危害。

本试验针对某硫化矿选矿厂废水的水质状况,采用"酸碱中和—混凝沉淀—活性炭吸附—ClO_2 氧化—澄清—回用/排放"的废水处理工艺,结果表明:混凝沉淀完以后的处理水 SS、硫化物可以达到外排标准、COD 含量、pH 值都符合国家排放标准。

1　选厂工艺及废水特性

1.1　某选厂选矿工艺

本选厂硫化铅锌矿采用浮选方法,选别工艺过程包括碎矿、磨矿、浮铅、锌硫混浮、锌硫分离、精矿浓缩、过滤,产品为铅精矿、锌精矿、硫精矿;加入的选矿药剂有黄药类、黑药类、乙硫氮、石灰、碳酸钠、硫酸锌、亚硫酸钠、硫化钠、硫酸铜、2 号油等,选矿原则工艺流程如图 1 所示。

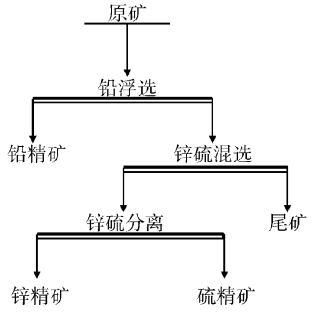

图 1　某选厂铅锌矿选矿工艺流程图

1.2　选矿废水特性

试验用废水是某选厂产生的选矿废水,选矿废水进行 24 h 自然沉清,对沉清后选矿废水进行水质分析,结果见表 1,废水中残余药剂浓度见表 2。

表 1　选厂废水水质状况　　mg/L

项目	pH	SS	COD	硫化物	石油类	总砷	总镉	总铜	总锌	总铅
原水	12.4	180	200	2.09	2.8	0.2	0.03	0.32	1.32	0.4
标准	6~9	50	60	1.0	10.0	0.3	0.05	0.5	1.5	0.5

表 2　选矿废水中残余药剂浓度分析结果　　mg/L

项目	黄药	乙硫氮	2#油	丁铵黑药
含量	11.5	3.2	3.6	2.5

由表 1、2 可知,该选厂废水固体悬浮物(SS)浓度高,因为选厂为了使矿石里的矿物单体解离通常都有破碎、磨矿工序,浮选厂也不例外,而且通常都需要细磨,这些工序都会产生大量的微细矿粒,与水混合为矿浆后成为悬浊液,长时间静置后会出现清水层和矿浆层,但是微细矿粒仍然不会下沉而成为悬浮状态,另一方面,矿物的溶解及矿物与浮选药剂的作用也会生成胶体沉淀物,而胶体沉淀物也是呈分散状态的,这些微细矿粒和胶体沉淀物会造成了浮选废水固体悬浮物(SS)浓度高。化学需氧量 COD 高,说明浮选废水受有机和无机还原性物质污染严重,主要原因是该选厂添加有机浮选药剂(捕收剂黄药、黑药、乙硫氮等和起泡剂松醇油),其次是添加无机的硫酸锌、硫酸铜等,这些有机和无机的还原性物质导致了浮选废水 COD 较高。

2　有机废水处理工艺

针对选厂废水悬浮物、废水起泡性较强等特点，通常采用混凝—氧化处理工艺使废水达到排放或回用要求；排放到尾矿库的废水主要通过自然澄清、尾砂吸附、自然净化、以及回调 pH 值，使废水达到回用要求或排放标准，本试验所用的处理工艺流程如图 2 所示。

本选厂以“酸碱中和—混凝沉淀—活性炭吸附—ClO_2 氧化—澄清—回用/排放”的废水处理工艺。经过该工艺处理后废水 SS、硫化物可以达到外排标准，CODcr 去除率达到 79.23%。

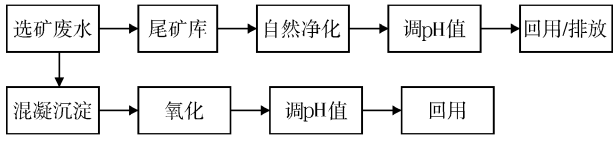

图 2　选矿废水处理工艺流程

2.1　混凝试验

试验选用聚合硫酸铁(PFS)、硫酸亚铁和自制混凝剂 JBC 作为混凝沉淀剂进行试验。

表 3　不同混凝剂对 SS、硫化物的去除效果　mg/L

混凝剂	0	自制混凝剂 JBC 用量				聚合硫酸铁用量				硫酸亚铁用量			
		20	40	60	80	20	40	60	80	20	40	60	80
SS	180	100	58	45	37	136	85	74	47	142	106	93	62
S^{2-}	2.09	1.63	1.25	0.85	0.60	1.76	1.30	1.04	0.75	1.90	1.54	1.20	1.10

由表 3 结果及试验现象可知，随着混凝剂用量的增加，混凝沉淀后上清液中 SS、硫化物浓度都有明显降低，经过混凝沉淀完以后的处理水 SS、硫化物可以达到外排标准。

2.2　吸附试验

混凝试验结果表明，废水经过混凝沉淀以后废水中的 SS、硫化物都已经达到排放标准，但是废水 CODcr 值仍然很高、废水的起泡性依然很高。废水的起泡性能直接影响浮选指标，废水的起泡性越强，回用后会精矿产率增加，精矿之间互含增加，精矿品位降低，回收率降低。吸附法是去除废水中残余有机药剂、SS、降低废水起泡性的常用方法。试验选取粉末活性炭作为吸附剂进行试验。吸附试验以经过混凝沉淀后的处理水为研究对象，混凝沉淀后废水的 CODcr 为 105 mg/L。

在六联搅拌器上搅拌 15 min，设定转速为 200 r/min，自然澄清 60 min，然后取上清液测定废水中 CODcr 和起泡性。起泡性测试：试验选取 0.5 L 的浮选槽，在相同的转速，相同的鼓气条件下，和新鲜水进行对比，比较水的起泡性强弱。粉末活性炭不同用量对 CODcr 和起泡性的影响如表 4。

表 4　粉末活性碳用量对废水起泡性的影响　mg/L

活性炭	0	100	150	200	250	300
起泡性	强	较强	弱	弱	无	无

废水的起泡性能，随活性炭用量的增加，起泡性逐渐由强变弱。当活性炭用量为 150 mg/L 时，泡沫高度少了 1/3，当活性炭的用量为 200 mg/L 时，已无稳定的泡沫，说明此时废水中起泡剂已基本被吸附。

随着粉末活性炭用量的增加，CODcr 含量随之下降。活性炭用量达到 150 mg/L 时，CODcr 由 105 mg/L 下降到 75 mg/L，CODcr 去除率达到 28.6%。当粉末活性炭用量超过 200 mg/L 时，废水中 CODcr 去除率基本不再增加。综合考虑试验选取活性炭适宜用量为 150 mg/L。随着吸附时间的增加，废水中的 CODcr 含量逐渐降低，当吸附时间达到 30 min 时，再增加吸附时间，废水中 CODcr 含量不在变化。因此活性炭最佳吸附时间为 30 min。

2.3　氧化试验

模拟选矿废水经过混凝沉淀和活性炭吸附以后，废水中的 CODcr 含量进一步降低。但是 CODcr 只是从 200 mg/L 下降到 75 mg/L 左右，CODcr 总体去除率只有 62.5%，废水中依然有少量极难降解的有机选矿药剂，如 2 号油，这类物质极难降解，排放到环境中易造成潜在的长期性污染，直接回用后影响导致精矿跑槽，产率增加，品位下降。因此混凝沉降后和活性炭吸附的废水仍需进一步脱除水中残留的有机难降解选矿药剂即降低 CODcr。在废水处理中，常采用氧化剂有 $Ca(ClO)_2$、ClO_2、H_2O_2 和 O_3。

本试验采用 ClO_2 氧化剂对废水进行处理。试验用水为经过混凝试验和活性炭吸附试验后出水,出水中 CODcr 约为 75 mg/L。

取选矿废水各 500 ml,分别加入不同量 ClO_2,上六联搅拌器进行搅拌,转速为 120 r/min,搅拌时间为 10 min,然后自然澄清 60 min,然后取上清液测定废水中 CODcr 浓度。通过试验结果,ClO_2 具有很强的氧化作用,对 CODcr 有很好的脱除效果。ClO_2 用量为 40 mg/L 时废水中 CODcr 只有 43.5 mg/L,达到外排标准。随着 ClO_2 用量的增加,废水 CODcr 值增加,原理是废水中残余氯离子消耗重络酸钾。废水的起泡性能测试结果表明: ClO_2 对于降低废水的起泡性有重要作用。

在 pH 值小于 8 范围内,ClO_2 的标准电极电势 E 均大于 1.0 表现出强氧化性,它遇水能够生成多种强氧化剂如:氯气、次氯酸、亚氯酸等。这些氧化剂通过协同作用对水体中有机污染物彻底去除。有资料研究表明 ClO_2 的氧化能力是氯气的 2.5 倍;它能够将黄药彻底氧化成 CO_2 和 H_2O;能去除废水中的酯类、醇类、硫化物、氰化物等并产生稳定的中间产物;同时在中性和或者碱性条件下它还能去除废水中的 Fe^{2+}、Mn^{2+} 具体反应式如下:

$$2ClO_2 + 5Mn^{2+} + 6H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 2Cl^- + 12H^+$$

$$ClO_2 + 5Fe(HCO_3)_2 + 3H_2O \rightarrow 5Fe(OH)_3 + 10CO_2 + Cl^- + H^+$$

通过氧化试验结果可知,处理同样量的废水,ClO_2 的氧化能力强,还可以降低废水中 Fe^{2+}、Mn^{2+} 含量;ClO_2 可以将黄药等残余有机物彻底氧化成 CO_2 和 H_2O,并且无二次污染产生。废水处理后的最终指标如表 5。

表 5　废水处理后的最终指标　　mg/L

项目	pH	SS	COD	硫化物
处理后的废水	7 ~ 8	45	43.5	0.85
标准	6 ~ 9	50	60	1.0

3　结 语

本选厂采用“酸碱中和—混凝沉淀—活性炭吸附—ClO_2 氧化—澄清—回用/排放”工艺进行废水处理,处理后废水 SS、硫化物可以达到外排标准,CODcr 去除率达到 78.25%,特别是在处理黄药类选矿药剂方面,某些工艺只是将黄药分解为双黄药、二硫化碳、醇等,其中二硫化碳有毒,对环境有一定的危害性,易形成二次污染,双黄药和醇类虽然对环境危害不大,但对水质仍有一定的影响,而本工艺采用的 ClO_2 氧化法在实际处理过程中尽可能地将黄药彻底分解为二氧化碳和水的化学氧化工艺,避免了二次污染。

参考文献:

[1] Bailey S E, Olin T J, Bricka R M, et al. A review of potentially low - cost sorbents for heavy metals [J]. Water Res, 1999, 33(11): 2469 - 2479.

[2] 朱利中,陈宝梁. 有机膨润土及其在污染控制中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.

[3] 王凤艳,徐秀梅. 矿山采选工程尾矿库选矿废水的水质特征合析[J]. 监测分析, 2001(3): 57 - 58.

[4] 雷兆武,孙颖,杨高英,等. 有色金属矿山废水管理与资源化研究[J]. 矿业安全与环保, 2006, 33 (4): 40 - 41.

[5] 丛志远,赵峰华. 酸性矿山废水研究的现状及展望[J]. 中国矿业, 2003, 12(3): 15 - 18. 131.

[6] 罗仙平,谢明辉. 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.

[7] 唐锦涛. 选矿废水的危害及防治[J]. 工程设计与研究, 1992(1): 41 - 45.