

## 我国选矿废水回用处理方法研究进展\*

张胜东<sup>1,2,3</sup>, 童雄<sup>1,2,3</sup>, 谢贤<sup>1,2,3</sup>, 黎继永<sup>1,2,3</sup>, 杨子轩<sup>1,2,3</sup>

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093; 3. 云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 由于选矿废水排放量大, 且其中含有大量重金属离子、选矿药剂和悬浮物, 任意排放不仅对环境严重, 而且会造成水资源大量浪费。因此, 选矿废水的综合处理与回用具有巨大的研究价值和实践需求。概述了选矿废水可能对选矿过程造成的影响, 比较了国内外选矿废水回用处理的差距, 总结了国内选矿废水回用前常用的处理方法, 分析了选矿废水处理回用在选矿废水综合治理方面的巨大优势, 并提出了发展选矿废水综合回收利用的几点建议。

**关键词:** 选矿废水; 处理回用; 建议

中图分类号: X751 文献标志码: A 文章编号: 1001-0076(2016)03-0066-07

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.03.014

### A Review of Reuse Treatment Methods of Ore Dressing Wastewater in China

ZHANG Shengdong<sup>1,2,3</sup>, TONG Xiong<sup>1,2,3</sup>, XIE Xian<sup>1,2,3</sup>, LI Jiyong<sup>1,2,3</sup>, YANG Zixuan<sup>1,2,3</sup>

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China; 3. Yunnan Province Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Large dressing wastewater discharging could cause serious environmental pollution because it contains a variety of heavy metal ions, suspended solids and reagents, and also huge water resources waste. Thus, the comprehensive treatment and recycling of mineral processing wastewater have great research value and practical demand. The main effects of ore dressing wastewater on dressing process were summarized in this paper. Furthermore, the summary and comparison of reuse treatment about ore dressing wastewater at home and abroad were also represented. Based on the huge advantages of comprehensive reuse treatment of wastewater, a few suggestions were proposed for its development.

**Key words:** dressing wastewater; reuse treatment; suggestion

我国选矿废水排放量巨大, 据估计, 每年我国排放的工业废水总量的约十分之一为矿山选矿废水, 而这部分废水的处理率仅为 4.23%, 其他绝大部分选矿废水被直接外排<sup>[1-2]</sup>。选矿废水的随意排放不

仅给环境带来严重污染, 而且还会造成大量水资源浪费, 因此, 从珍惜水资源和保护环境的角度出发, 实现选矿废水无害化和资源化将产生重大的社会效益和经济效益。近几年来, 国内专家学者和矿山企

\* 收稿日期: 2015-11-22

基金项目: 云南省高新技术产业发展项目(云发改高技[2013]1524号)

作者简介: 张胜东(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物加工工艺理论与技术研究。

通讯作者: 童雄(1965-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为矿物加工工艺理论与技术及尾矿资源清洁高效利用。

业在这方面进行了大量研究工作和实践探索,并取得了很大的进展,但是与国外相比,国内在这方面还有所欠缺。目前,国内选厂实现选矿废水处理回用的并不多,选矿废水处理回用普及率和废水的处理回用率都有待提高,而提高的关键除了观念转变外,更重要的在于选矿废水处理回用技术的提高和工业实践成本的降低。目前,国内选厂常采用一些常规的废水处理方法,由于处理效果的限制,废水回用率相对较低,而国外企业常采用电渗析、离子交换、离子浮选等新方法处理选矿废水,处理后选矿废水循环回用率可保证在95%以上<sup>[3-4]</sup>。

## 1 选矿废水回用对选矿过程的影响

选矿废水不处理或处理效果不佳时,废水中的污染物会对选矿过程造成较大的影响。废水中污染物主要通过以下几个方面来影响矿物分选过程:一是影响矿粒的充分分散;二是改变矿粒表面亲水性或电性;三是与选矿药剂发生作用,从而消耗大量选矿药剂;四是改变矿浆的酸碱度,进而改变矿物表面电性或离子型药剂在矿浆中各种存在形式的比例,进而对选别过程造成影响。废水中对选矿过程影响显著的污染物主要是悬浮物、残余选矿药剂、各种离子,下面主要叙述这三种污染物对选矿过程的影响。

### 1.1 悬浮物对选矿过程的影响

当含有悬浮物的选矿废水回用于磨矿过程时,会对磨矿效果产生影响,相同条件下,其磨矿细度与使用清水时有所不同。其原因可能是由于悬浮物在颗粒表面上吸附形成包裹,改变了矿浆的流变学性质,增加了浆体的粘度,促进了颗粒之间的团聚和粘壁,降低了矿浆的流动性,改变了磨矿产品的粒度特性,使矿粒与钢球,矿粒与矿粒之间的碰撞机会减少,磨矿作减弱,从而降低了磨矿效果<sup>[5]</sup>。在浮选过程中,悬浮物所产生的影响主要表现为:悬浮物吸附在矿物表面,影响矿物颗粒与选矿药剂的作用,使得矿物对药剂的吸附量发生变化;当悬浮物中含有胶体物质,这些胶体物质可使矿浆黏度变大,阻碍选矿药剂的扩散和吸附,影响浮选效果;当悬浮物含量较高时,可能会吸附消耗选矿药剂,使得选矿药剂用量增大或浮选指标恶化<sup>[6]</sup>。

胡立嵩<sup>[5]</sup>等对大冶铁矿回用选矿废水中悬浮物对磨矿和浮选的影响进行了研究,研究结果表明,回用废水中悬浮物含量增加导致磨矿产品中-0.074 mm粒级的含量下降,且随着浮选回用废水

中悬浮物含量升高,铜精矿品位降低,回收率上升,硫精矿的品位和回收率均出现下降趋势。

除了对选别过程造成影响外,悬浮物还会对后续的精矿浓缩脱水过程产生不利影响。胡伟武<sup>[7]</sup>等对大冶铁矿回用选矿废水中的悬浮物对铜、硫精矿的浓缩脱水效果进行了探索,试验数据显示,随着回用水中悬浮物含量的增加,铜精矿和硫精矿矿浆的沉降速度下降,上清液透光率下降,滤饼含水率增加,只有当控制回用水中SS < 30 mg/L时,其影响才可忽略不计。

### 1.2 残余药剂对选矿过程的影响

选矿废水中的残余药剂对浮选会产生一定影响,其影响程度和方式随着残余药剂种类成分、浓度高低以及所处理矿石性质等的差异而有所不同。起泡剂在浮选时主要聚集在泡沫中,因此从精矿泡沫中脱除的水作为回水再用时,浮选矿浆中就有可能积聚较多的起泡剂,使得起泡剂的用量波动变大,不易控制,容易出现起泡剂用量过多泡沫发粘溢槽的现象,从而难以维持正常稳定的生产<sup>[8]</sup>。残余的捕收剂也会对浮选过程产生不利影响,当选矿废水在同一浮选工艺内循环利用,容易出现捕收剂积累而使其用量过大、浮选选择性降低、指标恶化等情况,因此,一般废水回用后浮选流程的药剂制度要做适当调整才能获得良好稳定的浮选指标。浮选调整剂中主要是活化剂和抑制剂容易导致浮选指标恶化,特别是在有色多金属矿的分选过程中,若将不同浮选流程的废水混合回用,可能出现不该上浮的矿物被活化或需要上浮的矿物被抑制的情况,因此在有色多金属矿分选过程中进行废水回用时,对于不同矿物的分离工艺的废水,进行混合回用时要谨慎。

南京栖霞山锌阳矿业有限公司浮选废水未经净化处理直接回用对铅、锌、硫的选别指标都有影响,主要表现为降低了铅精矿质量和增加了铅精矿中Zn和S的含量,造成这些不利影响的主要原因是由于回水中累积了一定量的松醇油和丁基黄药<sup>[9]</sup>。

回用废水中的残余药剂对重选和磁选也会产生一定的影响,如有些具有絮凝作用的药剂会使矿粒产生凝聚,导致有用矿物颗粒和脉石矿物颗粒分散不佳,发生夹杂包裹,从而降低重选和磁选过程选择性。

### 1.3 废水中离子对选矿过程的影响

矿物在磨矿和浮选等加工过程中,由于氧化、溶

解等作用,常使废水中含有与该矿物组成有关的阳离子或阴离子,这些离子与硬水中钙、镁离子以及添加的药剂所产生的离子等会存留于选矿废水中,从而对浮选过程常产生多方面的影响。选矿废水中常见的离子有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}^+$ ,从矿物中溶解出的各种金属离子如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  会与脂肪酸类捕收剂反应生成难溶沉淀,消耗大量的脂肪酸类捕收剂; $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  可能与暴露在矿粒表面的金属离子产生相应的金属碳酸盐和硫酸盐沉淀,使得其表面亲水和难以与捕收剂发生作用; $\text{H}^+$  会改变矿浆酸碱度,改变离子捕收剂的存在状态或矿粒表面电性;金属离子如常见的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等与黄药类捕收剂作用则会形成相应的沉淀,消耗大量的捕收剂,金属离子可能吸附在矿物表面,改变其表面与药剂的作用情况,产生抑制或活化作用,金属离子还可能形成氢氧化物胶体覆盖于矿物表面,使其表面亲水,减少某些种类捕收剂在矿粒表面的吸附量<sup>[10]</sup>。

李冬莲等<sup>[11]</sup>研究了  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  这4种离子对磷矿正浮选过程的影响,研究结果表明, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  对磷矿正浮选效果影响较大,当回水中钙镁离子含量超过 100 mg/L 时,浮选指标恶化严重,需去除钙镁离子后选矿废水方能回用。

宋振国<sup>[12]</sup>通过浮选试验和动电位测试,对油酸钠浮选体系中五种金属阳离子( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )对常见碳酸盐矿物方解石和菱镁矿浮选行为的影响进行了深入研究,研究发现,五种金属离子都在方解石和菱镁矿表面发生了吸附,金属阳离子通过在矿物表面的吸附对方解石和菱镁矿的浮选产生活化或抑制作用,具体效果为  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  对方解石和菱镁矿具有明显抑制作用, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  对菱镁矿有一定活化作用。

总之,选矿废水未经净化处理直接回用对选别指标有很大影响,若要对废水进行回用,保持生产的正常稳定运行,则必须进行适当有效的处理。

## 2 我国选矿废水回用处理

### 2.1 两类选矿废水净化处理比较

对于选矿废水的处理,按照其处理目的可分为两类:回用前处理和排放前达标处理,很显然这两类废水处理有明显的区别,前者的特点是:只需对某几种关键的有害杂质进行净化,无需全面净化,允许剩余的杂质浓度较高,以不影响选矿技术指标为标准。

而后者则需要根据国家有关标准对废水中各种有害组分的含量要求,对废水进行比较全面彻底的处理,以保证其不污染环境,其处理过程就复杂很多。

选矿废水的处理方法可分为物理处理法、化学处理法、物理化学处理法、生物处理法。物理处理法主要是针对废水中的悬浮颗粒采用物理的方法将其分离去除,处理程度较低,如重力沉降、离心沉降、过滤等方法。化学处理法包括沉淀法、混凝法、中和法、氧化法、还原法、铁氧体法等,其对选矿废水中的悬浮物、重金属离子、残余选矿药剂都有一定去除作用。物理化学处理法是利用物质从一相转移至另一相的传质过程来分离污水中溶解性物质的处理方法,主要包括离子浮选法、吸附法、萃取法、电解法和膜分离法等。生物处理法主要处理对象是废水中的有机污染物,其原理是利用微生物的代谢作用来分解废水中的有机杂质,常见的有活性污泥法和生物膜法等<sup>[13]</sup>。

上述这些方法在两类选矿废水净化处理中的应用情况有所不同。在选矿废水回用前的处理中,因为涉及到实际生产,一般废水回用前净化所用的处理方法都与废水性质以及所要回用到的选矿工艺对水质的要求密切相关且考虑到处理成本会尽量简化。一般选矿废水回用于浮选流程时,其水质只要对矿物的浮选没有坏的影响即可。对于涉及到有用矿物分离的多矿物浮选过程而言,进入浮选槽的回水水质应满足:回用水的起泡性较弱,回用水中的捕收剂浓度不高,重金属和悬浮物的含量较低,回水中抑制剂的残余量不能过高。磁选和重选的要求则相对较低,一般只要求废水的悬浮物含量不能过高以及不能残留大量有絮凝作用的药剂成分<sup>[14]</sup>;因此,在该类处理会集中针对对选别过程影响大的污染物,多采用一些工业上易于实现,处理效果和成本相兼顾的方法。而在选矿废水达标排放水中,其使用方法就相对较广泛,以上所述的每一种方法都可能用到。

### 2.2 国内选矿废水处理回用现状概况

目前,国内矿山选厂实现选矿废水处理回用的并不多,如四川会东铅锌矿<sup>[15]</sup>、黄沙坪铅锌矿<sup>[16]</sup>、凡口铅锌矿<sup>[17]</sup>、厂坝铅锌矿<sup>[18]</sup>、南京铅锌银矿<sup>[19]</sup>、大冶铜绿山矿<sup>[20]</sup>、湖南瑶岗仙裕新多金属白钨矿<sup>[21]</sup>等。国内实现选矿废水处理的选厂多为技术先进、规模较大的国企矿山选厂,且集中在重金属污染严重的铅锌类矿山企业,个体或私营的中小型的

选厂的选矿废水基本上直接外排,谈不上处理回用。

与国外相比,国内选厂在这方面主要存在两点不足之处:一是目前国内矿山选厂在选矿废水回用时,多采用传统的处理方法,如自然降解法、混凝沉淀法、吸附法、化学氧化法、化学沉淀法等,有时这些方法处理能力有限,处理效果不佳;而国外选厂,除这些方法外还经常采用像离子浮选、离子交换、电渗析等先进的处理方法,其处理效果好,选矿废水处理回用率高,有时还可综合回收利用废水中的一些有用组分。如日本的宫古工厂,采用离子(泡沫)浮选法处理含镉废水,通过将戊基黄原酸钾溶液与MIBC起泡剂加入废水中搅拌,进行离子浮选处理,处理后,废水中含Cd 0.01~0.05 mg/L、Cu 0.4~0.8 mg/L、Zn 4~6 mg/L,将其与一般废水混合沉淀后回用<sup>[3]</sup>。二是国内在环保意识和管理方面还有待提高。美国、加拿大、日本等国在新建选厂和改造现有选厂时,明确规定必须实行厂内循环供水和干尾矿的局部堆置;而在国内,对矿山企业没有这样的要求,在选厂的设计和改造过程中,选矿废水的处理回用还远远没有受到应有的重视。因此,国内选厂需要进一步努力革新废水处理技术、强化废水处理效果、提高选矿废水的回用率,与此同时,还要提升环保意识,在生产中不断向绿色矿山目标靠近,把选厂废水处理回用提升为选厂的一个基本的功能。

## 2.3 国内选矿废水主要回用处理方法

### 2.3.1 混凝沉淀法

混凝沉淀法是目前应用最多的选矿废水处理方法,其处理的对象主要为选矿废水中呈胶体或微小悬浮状态存在的矿物颗粒,残余有机选矿药剂等,有时还可处理水中某些溶解性物质如重金属离子。在混凝沉淀过程中,需要加入混凝剂和助凝剂,常见的混凝剂有无机类的三硫酸铝、聚合氯化铝、氯化铁、硫酸亚铁以及有机类的高分子等,常见的助凝剂有聚丙烯酰胺(PAM)等。采用混凝沉淀工艺处理选矿废水时,要通过试验确定混凝剂、助凝剂种类和用量、混凝最佳pH值、沉淀时间等参数,以保证投入药剂量适宜和获得最佳的处理效果。

严群<sup>[22]</sup>等研究了某钨矿高砷选矿废水采用混凝沉淀法处理的条件及效果,试验结果表明,三氯化铁为最佳除砷混凝剂,其最佳除砷工艺条件为:pH=7.5、三氯化铁用量986.67 mg/L、混凝反应时间

25 min、PAM用量为40 mg/L、静沉60 min。含砷选矿废水经该工艺处理后,砷去除率可达99.14%,出水砷浓度降至0.361 mg/L,达到国家污水综合排放标准。

混凝沉淀法处理选矿废水,工艺简单,效果稳定,由于其能够去除选矿废水中大量悬浮物、部分残余选矿药剂以及某些离子,其在实践中的应用较多。如西藏唐加铅锌选矿厂,精矿过滤废水和尾矿过滤废水混合后加入硫酸铝和PAM进行混凝沉淀处理,溢流再次加入硫酸铝进行吸附处理,得到溢流回用于选矿过程中,处理废水回用配合药剂制度的调整,使得在不影响精矿品级前提下,铅、锌、银的回收率分别提高了2.53%、7.62%、7.23%<sup>[23]</sup>。河南某萤石选厂,选矿废水主要在精矿浓缩脱水和尾矿澄清过程中产生,选厂采用以聚丙烯酰胺和聚合氯化铝为主要成分的高效混凝剂混凝沉淀处理尾矿库澄清水后回用于选矿,该方法能够获得较好较稳定的选矿指标,为企业节约用水409 200 t/a,产生经济效益30余万元/年,减排SS 818.64 t/a、氟化物5.73 t/a,石油类污染物3.40 t/a<sup>[24]</sup>。

混凝沉淀法也存在一些缺点,如残余的有机絮凝剂和助凝剂会带来有机污染,对于不同性质的选矿废水采用混凝沉淀法时,需要经过较为繁琐的试验过程确定具体混凝工艺和条件,有时该方法对废水中的残余选矿药剂和重金属离子去除效果不理想等。

### 2.3.2 吸附法

废水处理中的吸附处理法,主要是利用固体吸附剂的物理吸附和化学吸附性能,去除废水中多种污染物的过程。吸附剂可分为材料吸附剂和生物吸附剂,材料吸附剂包括无机类的活性炭、沸石、膨润土、羟基磷灰石等和有机类的天然有机吸附剂和合成有机吸附剂<sup>[25-26]</sup>。

近年来研究者在寻求更为廉价高效的新型吸附材料来处理废水方面进行了大量研究,并取得了一系列的成果。杨震<sup>[27]</sup>等提出并研究了采用粉煤灰做吸附剂处理废水的可行性,用粉煤灰处理含Hg废水,Hg的去除率高达95%,比常规活性炭吸附效果还要好。在特定条件下,粉煤灰对Cu<sup>2+</sup>也有很好的吸附去除效果,用粉煤灰吸附处理某含铜矿山废水,加入粉煤灰量为0.05 g/mL,在25℃的温度下,作用30 min,Cu<sup>2+</sup>的去除率达98.2%。粉煤灰作为一种工业固体废弃物,廉价易得,如果可以大规模应

用于废水的吸附法处理,实现以废治废,将产生巨大的经济和环保效益。还有研究者对传统的吸附材料进行改性之后,获得新型高效的吸附剂来处理废水。Qiu J Y<sup>[28]</sup>等通过照射诱导接枝技术合成了叔胺基类的硅基吸附剂,克服了传统的硅吸附剂稳定性差、吸附过程复杂、处理费用高以及吸附效率低等缺陷,其吸附能力大大增强,吸附处理效果大为改善。罗道成<sup>[29]</sup>、郝鹏飞<sup>[30]</sup>等,利用盐酸溶液对吸附材料进行酸改性处理,处理之后的吸附材料对废水中的  $Pb^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  吸附去除能力增强,铅的去除率可达到 95% 以上,最大去除率达到 99.4%,最大吸附容量为 19.88 mg/g。

由于吸附法对有机污染物和金属离子的去除效果较好,这一方法在选矿废水的处理回用工艺中经常使用。混凝沉淀法对废水中有机物和离子的去除能力不足,因此,混凝沉淀法经常和吸附法组成联合处理工艺来处理选矿废水,且其效果一般都较单一工艺好。董栋<sup>[31]</sup>等选用混凝沉降法和活性炭吸附法对实际选矿废水进行了净化处理研究,试验结果表明,混凝沉降处理后的废水中铅离子浓度大幅降低,而对废水中的浮选药剂处理效果较差,继续进行活性炭吸附处理后废水中 COD 浓度明显降低,铅离子浓度进一步降低,表明混凝沉降法和活性炭吸附法联合处理工艺对此实际选矿废水处理效果更好。严群<sup>[32]</sup>等针对四川会理锌矿选矿废水,采用自然降解沉淀—明矾和 PAM 混凝沉淀—活性炭吸附工艺处理,用处理后废水进行小型闭路试验,结果表明,用该工艺处理可有效去除废水中 COD,回用后不会影响选矿指标,可实现选矿厂废水的零排放。

吸附法处理废水中 COD 和金属离子具有效果好、工艺简单的优点,但目前仍然存在吸附剂吸附量小用量大、再生困难、处理成本高的缺陷。因此,寻找新型高效低成本的吸附剂,是该方面一个主要的发展和突破方向。

### 2.3.3 化学氧化法

化学氧化法处理选矿废水的原理主要是通过氧化剂氧化分解废水中的有机污染物,将其氧化为容易分解的物质,最后生成  $CO_2$ ,从而降低废水中 COD 含量。化学氧化法常用的氧化剂有  $H_2O_2$ 、 $O_3$ 、 $KMnO_4$ 、 $NaClO$ 、Fenton 试剂等,该方法是去除选矿废水中残余有机药剂的有效方法。

顾泽平<sup>[33]</sup>等采用次氯酸钠法处理铅锌硫化矿选矿废水,在废水 pH 为 4、 $NaClO$  加入量为 100

g/L、反应时间为 30 min 的条件下处理选矿废水,废水中的 COD 去除率可达到 98.3%。在特定条件下,化学氧化法还能够氧化分解或氧化沉淀去除水中的某些离子,如氧化分解  $CN^-$  和氧化沉淀  $Cu^{2+}$ ,典型的有 Inco 公司研制开发的  $SO_2$ —空气法氧化分解氰离子即利用空气和  $SO_2$  的混合物在 pH 值 8~10 的条件下氧化分解氰化物,该方法不仅适用于从贫液中除去氰化物,还能氧化去除铁氰络合物<sup>[34]</sup>。金洁蓉<sup>[35]</sup>等采用铁粉还原—Fenton 氧化处理含络合铜废水,在初始 pH = 3 的体系中,加入过量的铁粉,并控制  $m(H_2O_2) : m(COD) = 1.5 : 1$ ,反应 30 min 后加碱调节 pH = 9 进行沉淀处理,废水的 COD 去除率为 86.5%, $Cu(II)$  去除率 99.9%。

由于化学氧化法在去除废水中 COD 方面的优势,其在选矿废水处理的工业实践中发挥着重要作用。唐灿富<sup>[36]</sup>针对西藏某铜铅锌选矿废水,采用混凝沉淀— $ClO_2$  氧化—曝气—吸附工艺处理,混凝沉淀去除部分重金属离子和选矿药剂,采用  $ClO_2$  对废水进行氧化处理,进一步去除废水中的 COD 和硫化物,曝气去除余氯,吸附强化处理效果,处理后的选矿废水无色无味,全部回用于选厂生产。

### 2.3.4 化学沉淀法

化学沉淀法的基本原理是通过向废水中投加某些化学物质,使它和废水中欲去除的污染物直接发生化学反应,生成难溶于水的沉淀物而使污染物分离去除。化学沉淀法经常用于处理含有汞、铅、铜、锌、铬、硫、氟、砷等有毒化合物的废水。利用向废水中投加氢氧化物、硫化物、碳酸盐、卤化物等生成金属盐沉淀可以去除废水中的金属离子,向废水中投加钡盐可用于处理含六价铬的工业废水生成铬酸盐沉淀,向废水中投加石灰生成氟化钙沉淀可以去除水中的氟化物。化学沉淀法可以用于处理含氰废水,最主要的是加入硫酸亚铁,使氰化物转化为亚铁氰络合物,并与废液中的重金属离子形成亚铁氰酸 ( $Me_2Fe(CN)_6 \cdot 6H_2O$ ) 沉淀<sup>[37]</sup>。王斌喜<sup>[38]</sup>进行了利用化学沉淀法处理含氰废水的试验,当原水  $CN^-$  浓度为 3.258 mg/L 时,加入  $FeSO_4$  150 mg/L、 $FeCl_3$  100 mg/L,出水  $CN^-$  浓度为 0.459 mg/L,达到国家排放标准。

黄原酸根与不少金属离子所组成盐的溶度积都很小,易于沉淀,因此,还可以通过化学沉淀法沉淀去除选矿废水中残余的黄药。赵永红<sup>[39]</sup>等通过在配制的 10 mg/L 的丁基黄药溶液中加入不同量的硫

酸亚铁,利用黄药与亚铁离子形成沉淀的方法来去除黄药,调节 pH 值至 4.5 后,搅拌反应 90 min,检测各自剩余黄药浓度,结果表明,随着硫酸亚铁添加量的增加,剩余的黄药浓度降低,当硫酸亚铁添加量达到 600 mg 时可使得黄药的去除率达到 100%。

化学沉淀法的突出优点是过程简单、设备投资少、操作方便安全等,缺点是不仅需要大量的沉淀剂,还必须对产生的废浆作进一步固液分离处理,综合处理成本较高。

在选矿废水的净化处理中,上述的几种方法有各自的优势和缺陷,选矿废水要达到好的处理效果回用于生产,有时经常需要使用这几种方法相结合的联合处理工艺。

### 3 结语

比较选矿废水的两种处理方式:处理达标后排放和处理后回用于生产,可知选矿废水处理回用具有诸多的优点:一是能够降低处理要求,简化处理工艺,降低处理成本;二是能够充分利用废水中可能利用的残余药剂,减少药剂浪费和消耗,降低生产成本;三是能够更彻底地消除废水外排带来环境污染的问题,同时能够节约大量水资源。随着绿色矿山理念的不断深入发展和选矿废水综合回收利用技术的不断进步,未来选矿废水的处理回用必定会被更加广泛地应用。针对选矿废水的处理回用技术的发展,提出以下几点建议。

(1) 推行选矿废水的适度处理、分质回用的处理方式,以提高处理回用效果。工业实践中所采用的废水处理回用方式主要有:废水统一合并处理,适度处理、分质回用和不同作业废水处理按一定比例混合回用等。对于选矿工艺复杂,废水性质差别较大的情况如有色多金属矿的选矿废水处理,适度处理、分质回用的处理方式具有更强的适应性。

(2) 实现废水处理回用与选矿工艺的设计和改进步的综合考量。如在选矿药剂开发和选择时,尽量使所用药剂能够有利于选矿废水的处理回用;在选矿工艺设计时,就将选矿废水的处理回用纳入到设计范围,尽量使选矿工艺与选矿废水处理回用相兼顾;在选矿废水处理回用时,尽量与选矿工艺的改进相结合。

(3) 使用联合处理工艺,实现更好的处理回用效果。单一的处理方法存在各自的长处也存在缺陷,将各种单一方法恰当地组合实现联合处理工艺,

就能够取长补短,达到很好的效果。

(4) 对各种处理方法不断进行改进,寻找新型高效低廉的处理药剂和处理方案。选矿废水处理回用的处理量大,只有通过技术的进步大幅度降低处理成本,才能够使得工业实践中选矿废水的综合处理回用不断的普及和推广。

虽然近年来我国在选矿废水处理回用方面有了很大的发展,但是还没有达到令人满意的水平,与实现绿色矿山的要求还有很大差距。因此,我国矿山选厂在这方面还需做出进一步的努力和探索。

### 参考文献:

- [1] 张帆,李晔,张一敏. 混凝沉淀法处理蓝晶石选矿废水的实验研究[J]. 环境科学与技术,2011,34(1):159-162.
- [2] 祁强,王秀艳,赵文辉,等. 选矿废水处理技术研究进展[J]. 山西化工,2014,149(1):42-47.
- [3] 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.
- [4] 宋宝旭,刘四清. 国内选矿厂废水处理现状与研究进展[J]. 矿冶,2012,21(2):97-103.
- [5] 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,2005,34(3):17-19.
- [6] 李洪帅,刘殿文,宋凯伟,等. 选矿废水对浮选的影响[J]. 矿冶,2012,21(2):94-97.
- [7] 胡伟武,罗廉明,胡立嵩. 选矿废水中悬浮物对铜、硫精矿脱水的影响[J]. 武汉化工学院学报,2003,25(2):27-29.
- [8] 李荣庭. 铅锌选矿废水处理及回用研究[D]. 长沙:中南大学,2009:8-9.
- [9] 张帆. 高磷赤铁矿选矿废水分质处理与回用分析研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2010:3-4.
- [10] CHEN Jian-ming, LIU Run-qing, SUN Wei. Effect of mineral processing wastewater on flotation of sulfide minerals[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2009,19:454-457.
- [11] 李冬莲,秦芳,张亚东.  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  对晋宁磷矿浮选的影响[J]. 非金属矿,2013(1):27-29.
- [12] 宋振国. 几种金属阳离子对方解石与菱镁矿浮选的影响[J]. 矿产保护与利用,2014(6):15-18.
- [13] 童雄. 尾矿资源二次利用的研究与实践[M]. 北京:科学出版社,2013:267-271.
- [14] 谢光炎,孙水裕,宁寻安,等. 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,2011,3(2):67-70.
- [15] 严群,罗仙平,赖兰萍. 会东铅锌矿选矿废水净化回用工艺的试验研究[J]. 工业水处理,2008(3):57-60.
- [16] 李晓君,张慧智. 黄沙坪铅锌矿选矿废水治理研究[J]. 湖南有色金属,2008(6):49-52.
- [17] 张艳,戴晶平,张康生. 凡口矿选矿废水处理与利用试验研究[J]. 矿冶工程,2008(3):45-48.
- [18] 王生镛,龙道湖. 厂坝铅锌矿选矿废水综合治理[J]. 西部探矿工程,2001(6):40-43.
- [19] 缪建成,王方汉,胡继华. 南京铅锌银矿废水零排放的研究与实践[J]. 金属矿山,2003(8):56-58.

[20] 梅明,胡桂周,魏阳,等.大冶铜绿山矿给排水方案的优化设计[J].武汉工程大学学报,2012,34(9):44-53.

[21] 陈典助.瑶岗仙裕新多金属白钨矿选矿厂设计实践[J].湖南有色金属,2012,28(5):10-13.

[22] 严群,桂勇刚,周娜娜,等.混凝沉淀法处理含砷选矿废水[J].环境工程学报,2014(9):3683-3688.

[23] 刘亚龙,缪建成,范寻,等.西藏唐加选矿厂尾矿脱水干堆和选矿废水回用研究[J].有色金属,2013(6):52-55.

[24] 赵玮,刘小飞,宋红春.河南某萤石矿废水处理及回用措施分析[J].资源节约与环保,2014(12):76-77.

[25] 李琛.天然有机吸附剂在重金属废水处理中的应用[J].化工技术与开发,2013(9):53-58.

[26] 李琛.无机吸附剂在重金属废水处理中的应用[J].安徽化工,2013,39(6):9-12.

[27] 杨震,金立忠.粉煤灰在废水处理中的应用[J].科技创新导报,2012(32):114-114.

[28] Qiu J Y, Wang Z Y. Adsorption of Cr(VI) using silicabased adsorbent prepared by radiation-induced grafting[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,166:270-276.

[29] 罗道成,易平贵,陈安国,等.改性海泡石对废水中  $Pb^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的吸附性能的研究[J].水处理技术,2003,29(2):89-91.

[30] 郝鹏飞,梁靖.改性沸石对含铅废水的处理研究[J].环境科学与管理,2009,34(6):106-108.

[31] 董栋,郭保万,孙伟,等.铅锌选矿废水净化处理试验[J].现代矿业,2013(9):143-145,152.

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

[33] 顾泽平,孙水裕,肖华花.用次氯酸钠法处理选矿废水[J].化工环保,2006,26(1):35-37.

[34] 李亚峰,顾涛.金矿含氰废水处理技术[J].当代化工,2003,32(1):1-4.

[35] 金洁蓉,陈赛松,杨岳平,等.铁粉还原-Fenton 氧化处理络合铜废水的研究[J].环境工程学报,2010(6):1353-1356.

[36] 唐灿富.西藏某铜铅锌选矿废水处理及回用探析[J].湖南有色金属,2012,28(4):55-57.

[37] 郑明东.含氰废水处理技术评述[J].有色矿冶,199(5):41-43.

[38] 王斌喜.凝聚沉淀法处理焦化废水中氰化物试验研究[D].西安:西安建筑科技大学,2000.

[39] 赵永红,谢明辉,罗仙平,等.去除水中黄药的试验研究[J].金属矿山,2006(6):75-77.

(上接第 65 页)

[8] 李亮,陈慧,李成秀,等.几种阳离子捕收剂浮选胶磷矿性能比较[J].武汉工程大学学报,2014,36(1):42-46.

[9] 刘养春,宋文义,徐会会,等.某胶磷矿双反浮选试验研究[J].化工矿物与加工,2014(9):1-3.

[10] 葛英勇,曾小波,甘顺鹏,等.中、低品位胶磷矿双反浮选研究[J].矿产保护与利用,2006(3):34-36.

[11] 葛英勇,甘顺鹏,曾小波.胶磷矿双反浮选工艺研究[J].化工矿物与加工,2006,35(8):8-10.

[12] 葛英勇,季荣,袁武谱.远安低品位胶磷矿双反浮选试验研究[J].矿产综合利用,2008(6):7-10.

[13] 曾小波,葛英勇.胶磷矿阳离子反浮选泡沫行为调控研究[J].化工矿物与加工,2008(1):1-3.

[14] 余媛元.酰胺类脱硅药剂的合成及在胶磷矿反浮选工艺中的应用[D].武汉:武汉工程大学,2008.

[15] 赵凤婷.双反浮选工艺在胶磷矿选别中的应用[J].磷肥与复肥,2010,25(2):70-72.

[16] 王灿霞,杨稳权,庞建涛.云南某中低品位胶磷矿双反浮选试验研究[J].化工矿物与加工,2015(1):5-8.

[17] 杨勇,刘云涛,李丰.磷矿反浮选脱硅分批加药优化研究[J].化工矿物与加工,2015(1):1-4,8.

[18] 杨松,兰丰,宋宝安,等.沉积型硅钙质胶磷矿脱硅捕收剂及其制备方法和使用方法:102205276 [P],2011-10-05.

[19] 兰丰,陈跃,解田.沉积型胶磷矿脱硅新型捕收剂 OTPH 的合成及应用[J].化工矿物与加工,2012(8):1-2,8.

[20] 任爱军,魏明安,郑桂兵,等.贵州某沉积型磷块岩矿选矿试验研究[J].化工矿物与加工,2013(11):1-3,34.

[21] 李松清,魏明安,任爱军.某高硅胶磷矿反浮选脱硅研究[J].矿冶,2014,23(2):1-4,10.

[22] 冯春晖,马晓青.某中低品位硅钙质磷块岩双反浮选试验研究[J].化工矿物与加工,2013(2):13-15.

[23] 苏迪,解田,邱树毅,等.某硅钙质胶磷矿双反浮选工艺的研究[J].化工矿物与加工,2010(1):7-9.

[24] 谢春妹,刘志红.瓮福 A 层磷矿石的双反浮选试验研究[J].矿业研究与开发,2010(5):38-40,80.

[25] 曾理,姜小明,杨远敏.贵州某硅钙质磷矿的浮选试验研究[J].矿产保护与利用,2011(5-6):79-82.

[26] 孙伟,陈臣,刘令.某硅钙质胶磷矿双反浮选试验研究[J].化工矿物与加工,2011(9):1-2,12.

[27] 钟晋,郭永杰,杜令攀,等.云南风化胶磷矿浮选脱硅试验研究[J].化工矿物与加工,2014(5):7-8,25.

[28] 杨丽珍.湖北省宜昌硅钙质磷块岩选矿工艺研究[J].化工矿产地质,2009(1):35-38.

[29] 罗惠华,陈婷婷,陈慧.宜昌中品位胶磷矿双反浮选试验研究[J].化工矿物与加工,2010(1):4-6,9.

[30] 刘丽芬,赵凤婷,张路丽.浅谈反浮选脱硅增效剂在磷矿选别中的作用[J].化工矿物与加工,2009(9):9-11.

[31] 张万峰,王德强.某中低品位钙硅质胶磷矿双反浮选工艺研究[J].化工矿物与加工,2014(5):5-6,11.

[32] Guo Fang, Li Jun. Selective separation of silica from a siliceous-calcareous phosphate rock [J]. Mining Science and Technology (China), 21(2011):135-139.

[33] Ge Yingyong, Gan Shunpeng, Zeng Xiaobo, Yu Yongfu. Double reverse flotation process of collophanite and regulating froth action [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2008(18):449-453.

[34] 张富青,王巍,潘志权,等.一种新型磷矿反浮选硅酸盐捕收剂机理研究[J].中国矿业,2013(8):108-111.

[35] 周坤,张覃,唐云.  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  对石英浮选的影响研究[J].化工矿物与加工,2014(5):12-15.

[36] 曾李明.胶磷矿双反浮选工艺优化试验研究[D].武汉:武汉理工大学,2013.