

# 矿山废水处理技术研究进展

胡博<sup>1,2</sup>, 黄凌云<sup>1,2</sup>, 孙鑫<sup>1,2</sup>, 杨思源<sup>3</sup>, 童雄<sup>2</sup>

1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院 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;  
2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;  
3. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070

中图分类号: X751 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0046-07

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.007

**摘要** 矿山废水主要产生于采矿作业以及选矿作业过程中, 废水中的污染物包括重金属离子、油类、酸、氰化物和氟化物等。本文介绍了矿山废水的来源、特点以及危害, 阐述了含难降解有机物和重金属离子等矿山废水最常用的处理方法, 如离子交换法、吸附法、膜技术、酸碱中和法、混凝沉降法、化学沉淀法、化学氧化法和电化学法等典型废水处理技术, 并概述各处理方法的基本原理和优缺点, 展望未来矿山废水处理技术的研究发展方向。

**关键词** 选矿废水; 污染; 离子交换法; 化学氧化法

## 引言

矿产资源是社会发展和经济运行过程中必不可少的基础原材料<sup>[1]</sup>, 矿产资源在开发利用过程中不可避免地会对矿山环境造成破坏, 污染空气、水体和土壤, 给生态自然和人体健康带来诸多不良影响。矿山在矿产资源开采加工过程中排出了大量的废水, 形成矿山环境的主要污染源。含有重金属离子的酸性废水若直接排出, 不仅导致附近的水质酸化, 而且会毒化土壤, 引起植被枯萎和死亡; 对于含有放射性物质的矿山, 其废水中甚至还含有放射性物质, 对环境的危害更大。矿山废水如果直接排入河流和湖泊等水体中, 将会引起水体 pH 值变化, 抑制水中微生物的生长, 从而影响水体自净。世界各国在矿山开采时非常重视矿山废水的危害性和治理问题, 因此, 开发节能、高效和实用的废水处理技术成为目前研究的主要热点和方向。

## 1 矿山废水的来源、特点及危害

### 1.1 矿山废水的来源

矿山废水是指在整个矿山系统内, 经采掘点、选矿厂、尾矿坝和排渣场等地点作用之后所排出废水的统

称。其主要来源有: 破碎筛分过程中的除尘水, 地面冲洗水; 洗矿废水; 碎矿和磨矿的冷却水; 药剂制备车间的设备和地面冲洗水; 选矿废水, 同时也是选矿厂废水的主要来源。

### 1.2 矿山废水的特点

(1) 水量大。如采用浮选—磁选联合工艺处理钨矿, 当选矿厂规模为 2 000 t/d, 废水利用率按照 70%, 1 t 钨矿用水按照 15 m<sup>3</sup> 计算<sup>[2]</sup>, 则每年产生的选矿废水高达 300 万 m<sup>3</sup>。

(2) 成分复杂。大部分废水中含有选矿药剂和多种金属离子, 且容易在排水口下游一定范围内的底泥中富集, 如 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 等。

(3) 危害性大。废水中的残留药剂(如黄药、氢氟酸和氰化物等)和重金属离子均具有一定的毒性, 会富集在一些生物体内, 不仅危害生物, 甚至通过食物链危害人体。

(4) 排水口分散不集中、流经时间长、水质和水量容易受到季节气候的影响。

### 1.3 矿山废水的危害

矿山废水的危害性, 主要指对环境的破坏, 生物体

收稿日期: 2021-01-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51964024); 引进人才科研启动基金项目项目(KKSY201952020)

作者简介: 胡博(1996-), 男, 湖北英山人, 硕士研究生, 主要从事废弃物处理, E-mail: 963460977@qq.com。

通信作者: 黄凌云(1978-), 女, 湖北钟祥人, 博士, 讲师, 主要从事矿物综合利用研究, E-mail: hly0510@126.com。

的毒害和对矿山设备的损坏。

(1) 选矿废水中残留的浮选药剂,排入水体后,通过改变水体的 pH,导致水体  $\text{CO}_2$  升高、富营养化,如磷矿选矿废水;多数金属矿和非金属矿都含有硫化物,如果该硫化物中有用元素含量很低,则当作脉石矿物堆放于废石堆或尾矿库,在外界自然条件作用下,含有该硫化物的尾矿快速氧化,形成高浓度的酸性废水,使得附近的水质和土壤酸化,影响农作物的生长,破坏生态环境。

(2) 矿山所产生的酸性废水如果大量排入湖泊和河流中,使水体的 pH 值减小,不仅影响水中微生物的生长繁殖,甚至会造成鱼虾等水生物的死亡;废水中的金属离子,进入水体后,经过沉淀、吸收、络合、螯合与氧化还原等一系列作用,在水体中迁移和变化,最终影响水体生物的生长和人类的健康<sup>[3]</sup>。

(3) 强酸性和强碱性废水还会对水泵配件、管材和坑道设备产生强烈的腐蚀破坏和结垢,造成设备的损坏和管道堵塞,直接影响选矿厂正常生产<sup>[4]</sup>。

## 2 矿山废水处理技术

目前,国内外矿山废水处理方法大体分为物理法、化学法、生物法以及多种工艺联合处理法。

### 2.1 物理法

#### 2.1.1 离子交换法

离子交换法是一种基于合成的离子交换剂(如沸石和离子交换树脂等)作为载体,以吸附、结合和交换等方式去除废水中有害离子的方法。离子交换法是固液相离子之间所进行的一种可逆性化学反应。当液相中某些离子较为离子交换固相所“喜好”时,便会被离子交换剂吸附,为维持溶液的电中性,离子交换剂以等价态释放离子,以此达到离子交换的目的。离子交换法处理废水过程中,载体结构不会发生改变,且离子交换树脂可再生,近年来被广泛应用于各类废水处理。

Wang 等<sup>[5]</sup>采用二茂铁改性 732 型阳离子交换树脂(FMCER)作为离子交换剂处理废水中的  $\text{Cu}^{2+}$ ,当 pH 值在 4~5 时,FMCER 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  容量可达 392.16 mg/g,对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除效果达到最佳。Zarrabi 等<sup>[6]</sup>采用离子交换法处理含磷重金属废水,结果显示,采用强碱阴离子交换树脂时,对磷的最大吸附量可达 66.22 mg/g,明显高于其它吸附剂对磷的吸附量,能有效去除废水中的磷。

邓慧东等<sup>[7]</sup>用离子交换法从某铀尾矿库废水中除锰,采用大孔螯合离子交换树脂、吸附接触时间 10 min,每克干树脂的锰吸附容量为 62.13 mg,试验结果

表明,采用质量分数为 5% 硫酸溶液淋洗 20 min,锰合格液平均质量浓度为 5.54 g/L,锰、钙和镁的淋洗率均超过 99%。经离子交换法处理后,废水中锰含量可以达到国家排放标准。

离子交换法具有操作简便、净化水质好、分离效率高、处理量大、对环境无二次污染、处理过程中可回收重金属资源、处理后的废水能达排放标准等优点,但同时也存在生产周期长,易受 pH 影响,对于稳定性较差的化合物分离效果不理想等弊端。总之,离子交换法对于矿山废水处理是一种行之有效的方法,在实际水体应用中应当考虑交换剂的选择和废水的稳定性问题。

#### 2.1.2 吸附法

吸附法的原理是借助多孔吸附材料,使水中的一种或多种重金属离子及有机药剂附着在材料表面和孔隙中,从而达到去除污染物的方法。根据吸附机理的不同,吸附法又可分为以范德华力为主的物理吸附和以化学键为作用方式的化学吸附。常见的吸附剂有膨润土、硅藻土、凹凸棒土、果壳和秸秆等,它们均具有良好的吸附性和可操作性,在废水处理中得到广泛应用。

肖利萍等<sup>[8]</sup>利用膨润土、碱性辅助材料、黏结剂合成高效矿物颗粒吸附剂。结果显示,当选用质量分数 5% 的碳酸钠作为黏结剂,合成的钢渣复合颗粒吸附剂对  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等重金属离子的吸附特性好,处理实际水体后能达到排放标准。Niu 等<sup>[9]</sup>利用负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的陶粒作为吸附剂处理含铬废水,在初始 pH 值为 4,  $\text{Cr}^{6+}$  浓度 2 mg/L、吸附剂用量 1 g/L、反应时间 2 h 的条件下,  $\text{Cr}^{6+}$  的去除率达到 93%。Ye 等<sup>[10]</sup>利用新型吸附材料 SiPyR-N4 处理废水中的重金属离子  $\text{Cr}^{6+}$ ,当废水 pH 值为 4、 $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度为 100 mg/L 时,  $\text{Cr}^{6+}$  的去除率可达 99.3%,经沉淀作用后可回收 98.6% 的高纯铬。

近年来,对新型吸附材料的研究,大部分是在实验室中进行的,运用于实际水体的较少。由于矿山废水成分复杂,且容易受外界因素影响,所以实验室研究的新型吸附材料能否应用于实际水体还需进一步研究。同时,使用后的吸附材料若处理不当就容易造成二次污染,引发新的环境问题,因此开发绿色新型吸附材料将是未来矿山利用吸附法处理废水的重要研究方向<sup>[11]</sup>。

#### 2.1.3 膜技术

膜是一种具有选择性功能的材料,它可以对废水中各种组分进行分离、纯化和浓缩。依据膜所截留分子量的多少,可将膜分成微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反

渗透膜<sup>[12]</sup>。膜技术的原理是以选择性透过膜为分离介质,以膜两侧所施加的推力为手段,使废水中各种组分选择性地透过膜,从而达到分离纯化浓缩的目的。

Hao等<sup>[13]</sup>在中试试验中研究了吸附超滤工艺和曝气系统处理含砷废水,在该工艺中选用超滤膜处理后,废水中的 $As^{3+}$ 氧化成 $As^{4+}$ ,不仅提高了去除率,而且降低了过程中的膜污染。此外,超滤膜还可利用膜表面的静电力来排斥砷。Hubadillah等<sup>[14]</sup>研究了高岭土中空纤维膜(KHFM)对砷废水分离性能的影响,试验结果显示,利用直接接触膜蒸馏(DCMD)系统,在60℃的给料条件下, $As^{3+}$ 的高渗透通量为 $28\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , $As^{4+}$ 的渗透通量为 $25\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,砷去除率达到100%。

膜技术虽具有低消耗、高效率和操作简便等优点,但处理费用昂贵,处理过程中易产生高盐度废水,且不适用处理低pH值的废水。因此,现阶段膜技术没有大规模应用到实际水体中,但是膜技术对于处理酸性矿山废水还是具有明显的经济效益,在改进膜技术的同时,需要研究处理和回用盐水的技术。

## 2.2 化学法

### 2.2.1 酸碱中和法

酸碱中和法是一种向废水中投入碱性中和材料,通过不同pH值作用,使废水中的重金属离子与碱性中和材料中的氢氧根离子反应,生成难溶于水的氢氧化物沉淀,从而使废水得到净化。目前,国内一般以石灰或石灰石作为碱性中和材料处理矿山废水,由于碱性材料来源广、成本低、操作简便、工作环境好和处理费用低,可处理任何浓度和性质的酸性废水,该方法已成为处理酸性矿山废水中最为普遍的方法。

郑雅杰等<sup>[15]</sup>利用二段中和法处理酸性矿山废水,结果显示,先用石灰调节废水pH等于5,其铁、锰和锌的去除率分别为14.14%、5.94%和13.91%;然后用氢氧化钠进行二段中和,调节pH等于10.2,此时废水中铁、锰和锌去除率均超过99.7%,废水中 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 总残留浓度均低于国家排放标准。Feng D等<sup>[16]</sup>利用铁渣和钢渣处理酸性矿山废水,通过废渣的碱性和吸附性去除铜和铅等重金属离子,该法应用于南非某金矿选矿废水的处理并取得了良好的去除效果。

酸碱中和法虽然工艺简单、操作简便、成本低廉,但也存在着脱水难、处理后生成的硫酸钙渣较多,二次处理易造成水系统流域的二次污染等弊端<sup>[17-18]</sup>。为了解决上述弊端带来的问题,何孝磊等<sup>[19]</sup>开发了高浓度泥浆法技术,该方法通过底泥回流,使沉淀底泥含固

率达到20%~30%,节省了污泥处理费用,并适当延长了设备的使用年限。

### 2.2.2 混凝沉降法

混凝沉淀法是应用混凝剂对废水进行深度净化的一种常见方法,基本原理是利用混凝剂在废水中的电离和水解等化学作用使废水中难以沉淀的胶体颗粒聚合成胶体,然后再通过胶体的吸附电性中和、吸附架桥和沉析物网捕等作用形成絮凝体,絮凝体通过吸附,体积增大而下沉,最终实现固液分离。

混凝沉降法的优点是沉降速率快且操作简便,缺点是去除低浓度悬浮物、胶体和残留药物的效果较差,且易引发二次污染。因此,混凝沉降法常与吸附法和氧化法联用,使其达到最佳去除效果。常用的混凝剂有硫酸铝、聚合硫酸铝、硫酸亚铁、聚合硫酸铁和聚合氯化铝等。

严群等<sup>[20]</sup>采用 $FeCl_3$ 作除砷混凝剂处理某钨矿高砷选矿废水,试验结果显示, $FeCl_3$ 用量为 $986.67\text{ mg}/\text{L}$ ,废水pH等于7.5,反应25min后,投放 $40\text{ mg}/\text{L}$ 的PAM(聚丙烯酰胺),砷去除率可达99.14%,处理后的废水达到排放标准。邱小敏等<sup>[21]</sup>利用聚合氯化铝替代硫酸铝作废水絮凝剂处理马坑铁矿废水,工业试验发现,在采用相同质量的聚合氯化铝作为絮凝剂处理后的废水中悬浮物量较低,且成本也较低。

### 2.2.3 化学沉淀法

化学沉淀法是通过向废水中投加某些化学物质,使其与废水中的溶解态物质发生化学反应,生成难溶于水的沉淀物,以降低水中溶解态物质含量的方法。化学沉淀法<sup>[22]</sup>主要包括氢氧化物沉淀法、铁氧体法、硫化物沉淀法和碳酸盐沉淀法。

化学沉淀法的优点是技术方法成熟,易于操作且具有良好的经济效益,已成为废水处理中的必要环节;缺点是经化学法处理后,产生的大量废渣易造成二次污染,需要对废渣进行二次处理,对于重金属离子浓度较低的废水需要与微生物法、电化学法和混凝沉降法等联合应用方能达到理想效果。

王明辉等<sup>[23]</sup>采用分步沉淀法处理矿山酸性废水,试验结果表明:以 $Ca(OH)_2$ 为沉淀剂,当废水pH值为4.0时,双氧水能够将 $Fe^{3+}$ 去除;当pH值为6~6.5时, $Na_2S$ 沉淀剂能够将 $Cu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 离子去除;当pH值为8.4时,可将微量的 $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 及其它重金属离子去除。窦若岸等<sup>[24]</sup>在处理含氟废水时,发现同时加入石灰、氯化钙和硫酸钙会使得生成的氟化钙溶解度降低,达到沉淀效果。Chen等<sup>[25]</sup>利用磷酸铵镁的热解产物处理氨氮废水,结果显示,热解产物对废水中

氨氮的吸附能力为 72.5 mg/g,氨氮去除率超过 95%。

## 2.2.4 化学氧化法

在选矿废水的处理中,COD 浓度与选矿药剂的选择有着直接关系。化学氧化法具有出水质量高和反应速度快等优点,通常情况下,是处理可降解有机物的优选方法。主要原理是将强氧化剂加入水中,从而对废水进行有效氧化,通过水质氧化将有害物质转化为无毒物质,从而降低废水中 COD 含量。化学氧化法常用的氧化剂有  $H_2O_2$ 、 $O_3$ 、 $KMnO_4$ 、 $NaClO$  和 Fenton 试剂等<sup>[26]</sup>。

章丽萍等<sup>[27]</sup>采用  $O_3$  对模拟选矿废水中的水杨羟肟酸进行氧化处理,结果显示,当水杨羟肟酸初始浓度为 50 mg/L、pH = 8、 $O_3$  浓度为 1.3 mg/L 时,反应 15 min 后,水杨羟肟酸去除率超过 90%。利用紫外光谱、红外光谱和高效液相色谱对水杨羟肟酸降解过程进行分析,其最终的降解产物为小分子有机酸、二氧化碳和水。

深度氧化技术<sup>[28]</sup>是近些年发展起来的高新技术,主要原理是在催化剂、高温高压、光、电、声、磁等反应条件下,利用具有强氧化能力的羟基自由基,将废水中的大分子难分解物质氧化成低毒或无毒的小分子物质。

Wang 等<sup>[29]</sup>研究了 Fenton 氧化技术处理矿山模拟废水的条件及效果,试验结果表明,其最佳降解胺类捕收剂的工艺条件为:废水 pH = 4、胺类捕收剂初始浓度 500 mg/L、 $m(Fe^{2+}) : m(H_2O_2) = 1 : 2$ 。金洁蓉等<sup>[30]</sup>利用铁粉还原—Fenton 氧化技术处理初始 pH 为 3 的含络合铜离子废水,结果表明,投入过量铁粉后,其最佳除  $Cu^{2+}$  和 COD 工艺条件为: $m(H_2O_2) : m(COD) = 1.5 : 1$ 、反应 30 min 后调节 pH 至 9.0,COD 和  $Cu^{2+}$  去除率分别达到 86.5% 和 99.9%。

## 2.2.5 电化学法

电化学法在处理各种难降解废水中应用较为广泛,该法可以将废水中的 COD 指标降下来,同时还能提高废水的生物降解性能。电化学法具有强氧化能力、操作简便、无二次污染、反应条件温和等特点,是处理难降解、有毒有害、高浓度、高色度和高 COD 有机废水的优选技术。目前,用于处理难降解废水的电化学方法有电催化氧化法、电絮凝法、电吸附法、电沉积法、电浮选法、电渗析法、微电解法、电芬顿法、磁电解法和三维电解法<sup>[31-32]</sup>。

侯筱凡等<sup>[33]</sup>采用电絮凝法处理初始 pH 值为 5.0 的含铜废水时发现,其最佳除  $Cu^{2+}$  的工艺条件为:电流密度 6 mA/cm<sup>2</sup>,电极间距 1 cm,反应时间 30 min,含

铜废水经该工艺处理后, $Cu^{2+}$  去除率达 98.5%。S. Aoudj 等<sup>[34]</sup>同样选用电絮凝法对含氟废水进行了研究,试验结果表明,阳极产生的絮凝剂可以除去 99% 以上的氟化物,且采用 Al-Al 阳电极可达到最佳处理效果。张少峰等<sup>[35]</sup>采用三维电极电沉积法处理含铅废水,结果显示,将泡沫铜作为阴极极板时,废水中的铅离子去除率接近 85%。张少峰等还进行了二维电极与三维电极的比较,研究表明,三维电极的处理效果比二维电极更佳,金属离子回收率更高。

## 2.3 生物法

### 2.3.1 湿地法

湿地是位于陆地和水生生态系统之间的过渡带,拥有独特的水文、土壤、植被和生物特征,是一种有多种功能和使用价值的生态系统。近年来,人工湿地法成为国内外环境工作者的研究热点,它的基本原理是利用土壤、植被和微生物三者之间的协调作用,通过土壤净化、植被吸收和微生物降解实现废水的高效净化。湿地法具有投资少、维护管理费用低、对有机物的去除能力强等优点,已广泛应用于各类废水处理,如造纸废水、矿山废水和生活污水等。

阳承胜等<sup>[36]</sup>对广东韶关凡口铅锌矿采矿废水进行研究时发现,经湿地法处理后 COD、SS、Pb、Zn、Cu 和 Cd 的去除率分别为 92%、99%、93%、97%、96% 和 96%,主要有害物质 TSS、Pb 和 Zn 含量等均达到国家标准。Türker Onur Can 等<sup>[37]</sup>借助宽叶香蒲和芦苇人工湿地分别处理含硼矿山废水,试验结果表明:宽叶香蒲对硼的积累量为 1 300 mg/kg,平均去除率为 40.7%;芦苇对硼的积累量为 839 mg/kg,平均去除率为 27.2%。Lian 等<sup>[38]</sup>利用芦苇和香蒲垂直流人工湿地对含钼废水进行了试验研究,结果表明,当钼浓度在 2~20 mg/L 时,香蒲的耐毒性比芦苇强,且对钼的去除率高于芦苇;当钼浓度为 2 mg/L 时,香蒲和芦苇的去除率分别为 87% 和 62%。

湿地法虽具有以上众多优点,但也存在着占地面积大,处理过程中容易受环境影响,未处理完全的  $H_2S$  从土壤中逸出进入大气、污染环境等一些不足之处。因此,湿地法仍需不断完善和研究,如加强湿地基质对污染物去除机理的研究,开发吸附量大、吸附效果好的新型基质材料,寻找重金属富集能力强的植物等。

### 2.3.2 微生物法

近年来,使用硫酸性还原菌的微生物法处理矿山酸性废水受到环境工作者的青睐。使用微生物法的优点是经济效果好、操作简便、无二次污染,而且可回收

硫单质。基本原理是借助硫酸盐还原菌(SRB)将硫酸盐还原成 $H_2S$ ,生成的硫化物再与废水中的金属离子发生反应生成金属硫化物沉淀<sup>[39]</sup>,与混凝沉降法和化学沉淀法相比,微生物法对金属离子处理的pH值范围较广。

Maree和Hill<sup>[40]</sup>的试验表明,经微生物处理后的废水pH值由6.5升至7.3, $SO_4^{2-}$ 浓度由1600 mg/L减至200 mg/L,同时生成700 mg/L可溶性硫化物、700 mg/L硫单质和少许硫化物,COD值由2800 mg/L减至1500 mg/L。Leandro等<sup>[41]</sup>通过向厌氧下流式固定反应器(DFSRB)里加入一定量酒糟和甘蔗作为SRB的碳源处理含铁废水,结果显示,铁离子的去除率达到95%,铁离子以金属沉淀形式沉降到DFSRB底部,清理后可实现金属铁的回收。董慧等<sup>[42]</sup>利用微生物法除去矿山废水中有害物质的研究表明,利用SRB与 $SO_4^{2-}$ 的生物还原反应,重金属去除率达到了90%。

微生物法是一种被动处理技术,完全去除重金属离子需花费较多时间,关于硫酸盐还原菌的代谢机理研究未完全成熟,使得重复利用微生物也成为一大难题,但此法将是未来矿山酸性废水治理的主流方向。

## 2.4 多种工艺联合处理法

近年来,多种工艺联合处理矿山废水受到了普遍欢迎。对于一些既包含固体悬浮物和重金属离子,又有一些残留药剂的矿山废水,用单一的处理技术局限性大,难以取得最佳效果。根据废水中杂质的种类可选择性地将几种处理方法结合起来,取长补短,使废水中的杂质去除完全。常用的联合处理技术有:酸碱中和—混凝沉淀法、化学沉淀—离子交换法、混凝沉淀—膜技术、酸碱中和—湿地法、混凝沉淀—吸附法、电化学—微生物法等。

边德军等<sup>[43]</sup>采用三段中和法+铁盐混凝沉淀法处理含砷酸性废水,第一段调节pH为2.5,除去大部分 $SO_4^{2-}$ ,第二段调节pH为10.5,除去大部分砷和铁离子,第三段调节pH为9.5,加入 $FeSO_4$ 并控制铁砷比等于15,除去85%~90%砷。经三段中和处理后,废水中砷去除率超过98%,且生成的 $CaSO_4$ 经过浓缩脱水后可获得性能优异的石膏。

贾彦松等<sup>[44]</sup>采用化学沉淀法和离子交换法联用处理废水中的 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 及其金属络合物,结果表明:当pH为12,在25℃下充分搅拌8 min后,静置40 min, $Cu^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 去除率均超过95%,重金属络合物去除率超过99.5%。

德国弗赖贝格矿冶技术大学地质研究所利用酸碱中和—湿地法处理某铀矿山废水,试验结果显示,该废水先通过中和法处理,再使其流过尾矿坝址处的湿地

后,铀和砷的含量均减少20%以上,去除效果显著<sup>[45]</sup>。

朱秋华等<sup>[46]</sup>利用混凝沉淀—膜技术联合工艺处理某金铜矿废水,结果显示, $Cu^{2+}$ 截留率超过99%, $Cu^{2+}$ 总回收率达到96.6%,处理后的废水中 $Cu^{2+}$ 浓度小于5 mg/L,可回用于浮选,最终实现减排和资源回收的目的。

## 3 结语

矿山废水的成分复杂,较难处理,已成为当今社会亟待解决的重大环境问题。应深入研究不同成分及性质的废水,对其分类处理,以实现废水的循环利用。废水处理要综合考虑其经济、环境和社会效益,应从以下两个方面解决矿山废水处理问题:(1)减少选矿过程中的废水量。①在选择高效低毒甚至无毒的选矿药剂时,应尽量使所选药剂有利于选矿废水的处理回用;②将选矿与信息自动化技术有机结合,开发药剂添加自动控制系统,解决人工加药过程中药剂用量大的问题;③优化药剂方案,提高废水综合利用率。(2)开发矿山废水处理新技术。①研究高效环保型絮凝剂或混凝剂,提升药剂使用效率,减少药剂使用量;②开发高效低耗的脱水设备;③研发新型联合技术;④开发高效率低成本的吸附材料和膜分离技术。

### 参考文献:

- [1] 牟力,何腾兵,黄会前,等.酸性矿山废水治理技术的研究进展[J].天津农业科学,2017,23(2):42-45.
- [2] 李香兰,李薏.某钨矿选矿废水处理研究[J].大众科技,2011(7):129-130.
- [3] 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(3):15-18.
- [4] 赵玲,王荣铎,李官,等.矿山酸性废水处理及源头控制技术展望[J].金属矿山,2009(7):131-135.
- [5] WANG Q, ZHANG D, TIAN S, et al. Simultaneous adsorptive removal of methylene blue and copper ions from aqueous solution by ferrocene-modified cation exchange resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 131(21): 8558-8572.
- [6] ZARRABI M, SOORI MM, SEPEHR MN, et al. Removal of phosphorus by ion-exchange resins: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Environmental Engineering & Management Journal, 2015, 13(2): 891-903
- [7] 邓慧东,舒祖骏,周志全,等.离子交换法从某铀尾矿库废水中除锰技术研究[J].铀矿冶,2017,36(4):115-118.
- [8] 肖利萍,裴格,魏芳,等.处理矿山废水的膨润土复合吸附剂材料筛选[J].水处理技术,2014,40(3):36-41.
- [9] NIU JR, DING PJ, JIA XX, et al. Study of the properties and mechanism of deep reduction and efficient adsorption of Cr(VI) by low-cost  $Fe_3O_4$ -modified ceramicsite [J]. Science of the Total Environment, 2019, 688: 994-1004.
- [10] YE ZX, YIN XB, CHEN LF, et al. An integrated process for removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastewater by ion exchange

- and reduction – precipitation based on a silica – supported pyridine resin[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 236: 168 – 180.
- [11] 张鑫,张焕祯. 金属矿山酸性废水处理技术研究进展[J]. *中国矿业*, 2012, 21(4): 45 – 48.
- [12] 赵丽芹. 超滤 – 反渗透应急饮用水处理试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [13] HAO LL, WANG N, WANG C, et al. Arsenic removal from water and river water by the combined adsorption – UF membrane process[J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 768 – 776.
- [14] SITI KHADIJAH HUBADILLAH, MOHD HAFIZ DZARFAN OTHMAN, A. F. ISMAIL, et al. A low cost hydrophobic kaolin hollow fiber membrane (h – KHFM) for arsenic removal from aqueous solution via direct contact membrane distillation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018(7): 1383 – 5866.
- [15] 郑雅杰,彭映林,李长虹. 二段中和法处理酸性矿山废水[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2011, 42(5): 1215 – 1219.
- [16] FENG D, J. VAN DEVENTER, ALDRICH C. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by – product slags. *Separation and purification technology*, 2004, 40(1): 61 – 67.
- [17] 杨小文,杜英豪. 污泥处理与资源化利用方案选择[J]. *中国给水排水*, 2002, 18(4): 31 – 33.
- [18] 李军,陈邦林,胡建斌,等. 高温跨越法处理城市污泥的研究[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(6): 751 – 754.
- [19] 何孝磊,程一松,何丽. HDS 工艺处理某矿山酸性废水试验研究[J]. *金属矿山*, 2010(1): 147 – 150.
- [20] 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.
- [21] 邱小敏,陈增民. 聚合氯化铝替代硫酸铝作废水絮凝剂工业试验[J]. *低碳世界*, 2018(8): 27 – 28.
- [22] 马健伟,任淑鹏,初阳,等. 化学沉淀法处理重金属废水的研究进展[J]. *化学工程师*, 2018(8): 57 – 59.
- [23] 王明辉,晏波,麦戈,等. 分步沉淀法处理酸性矿山废水[J]. *化工环保*, 2016, 36(1): 47 – 52.
- [24] 窦若岸,陈彬彬,罗生乔,等. 化学沉淀法处理高浓度含氟废水的研究[J]. *有机氟工业*, 2016(2): 9 – 11.
- [25] CHEN YQ, TANG JJ, LI WL, et al. Thermal decomposition of magnesium ammonium phosphate and adsorption properties of its pyrolysis products toward ammonia nitrogen[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(2): 497 – 503.
- [26] 李超,王丽萍. 选矿废水处理技术的研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(1): 72 – 78.
- [27] 章丽萍,项俊,严振宇,等. O<sub>3</sub> 降解水杨羟尿酸选矿废水机理研究[J]. *矿业科学学报*, 2019, 4(1): 79 – 85.
- [28] 林小凤,傅平丰,邹凤羽,等. 高级氧化技术降解有机选矿药剂的研究进展[J]. *金属矿山*, 2019(9): 1 – 7.
- [29] WANG X, LIU W, DUAN H, et al. Degradation mechanism study of amine collectors in Fenton process by quantitative structure – activity relationship analysis[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018(3): 713 – 721.
- [30] 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.
- [31] 林文鹏. 电化学法处理工业有机废水新技术研究进展[J]. *当代化工*, 2016, 45(11): 2638 – 2641, 2645.
- [32] 邱敬贤,刘君,梁凤仪. 电化学法处理电镀废水的研究进展[J]. *再生资源与循环经济*, 2019, 12(10): 37 – 40.
- [33] 侯筱凡. 电絮凝处理含铜废水的试验研究[J]. *资源节约与环保*, 2013(8): 128 – 129.
- [34] AOUDJ S, KHELIFA A, DROUCHE N, et al. HF waste – water remediation by electrocoagulation process[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(10): 1596 – 1602.
- [35] 张少峰,胡熙恩. 三维电极电解法处理含铅废水[J]. *工业水处理*, 2012, 32(4): 42 – 45.
- [36] 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*, 2000, 17(2 – 3): 51 – 57.
- [37] ONUR CAN T, CENGIZ T, HARUN B, et al. Constructed Wetlands as Green Tools for Management of Boron Mine Wastewater[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2014, 16(6): 537 – 553.
- [38] LIAN JJ, XU SG, ZHANG YM, et al. Molybdenum(VI) removal by using constructed wetlands with different filter media and plants[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 67(8): 1859.
- [39] 籍国东,孙铁珩,李顺. 人工湿地及其在工业废水处理中的应用[J]. *应用生态学报*, 2002(2): 224 – 228.
- [40] MAREE JP, HILL E. Biological Removal of Sulphate from Industrial Effluents and Concomitant Production of Sulphur[J]. *Sci. Tech*, 1989(21): 265 – 276.
- [41] LEANDRO AUGUSTO GOUVEA DE GODOI, EUGENIO FORESTI, MARCIA HELENA RISSATO ZAMARIOLLI DAMIANOVIC. Down – flow fixed – structured bed reactor: An innovative reactor configuration applied to acid mine drainage treatment and metal recovery[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017(197): 597 – 604.
- [42] 董慧,张瑞雪,吴攀,等. 利用硫酸盐还原菌去除矿山废水中污染物试验研究[J]. *水处理技术*, 2012, 38(5): 31 – 35.
- [43] 边德军,任庆凯,田曦,等. 有色金属冶炼含砷铁酸性废水处理工艺设计方案[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(5): 151 – 153.
- [44] 贾彦松,葛庆. 沉淀/吸附法处理电镀废水中的重金属[J]. *当代化工*, 2020, 49(10): 2133 – 2137.
- [45] 高尚雄,叶开发,李承,等. 德国轴尾矿库退役治理技术考察报告[J]. *铀矿冶*, 2003, 22(4): 208 – 211.
- [46] 朱秋华,方容茂,张玲文,等. 紫金山含铜酸性废水治理工业实践[J]. *现代矿业*, 2014(3): 92 – 95.

# Research Progress of Mine Wastewater Treatment Technology

HU Bo<sup>1,2</sup>, HUANG Lingyun<sup>1,2</sup>, SUN Xin<sup>1,2</sup>, YANG Siyuan<sup>3</sup>, TONG Xiong<sup>2</sup>

1. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

3. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

**Abstract:** Mine wastewater is mainly produced in the process of mining operation and mineral processing operation. The pollutants in wastewater include heavy metal ion, oil, acid, cyanide pollution, fluoride and so on. Based on the introduction to the source, characteristics and harm of mine wastewater, the most commonly used treatment methods of mine wastewater containing plant organic matter and heavy metal ions, such as ion exchange, adsorption, membrane technology, acid and alkali neutralization, coagulation sedimentation method, chemical precipitation, chemical oxidation, electrochemical method and many other typical wastewater treatment technology are introduced. The basic principle, advantages and disadvantages of each processing method are summarized. The research and development direction of mine wastewater treatment technology in the future is prospected.

**Key words:** mineral processing wastewater; pollution; ion exchange method; chemical oxidation method

引用格式:胡博,黄凌云,孙鑫,杨思源,童雄. 矿山废水处理技术研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(1):46-52.

Hu B, Huang LY, Sun X, Yang SY, and Tong X. Research progress of mine wastewater treatment technology[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 46-52.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn