

中和渣浆絮凝剂选型优化

沈青峰^{1,2}, 林国钦^{1,2}, 庄荣传^{1,2}, 廖汉祥³, 钟炳辉³, 林秀培³

(1. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101; 2. 紫金矿业集团股份有限公司低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 上杭 364200; 3. 紫金山金铜矿, 福建 上杭 364200)

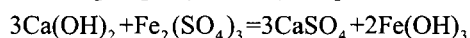
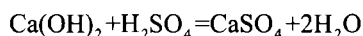
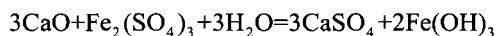
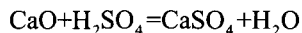
摘要: 本文研究了絮凝剂类型、絮凝剂用量和渣浆浓度等对中和渣浆沉降性的影响。结果表明: 选用 PAM-3、用量在 7.5 mg/L, 其絮凝沉降效果相当于现场使用的 PAM-1 10 mg/L, 每年可节省药剂成本约 13.87 万元; 中和渣浆的絮凝沉降过程符合 Hill1 方程, 沉降速率呈先增后减的趋势。

关键词: 中和渣浆; 絮凝剂选型; Hill1 方程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.03.024

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 03-0108-05

某铜矿环保系统主要处理萃余液、防洪池二期和收集池来水, 处理量为 1.5~2.6 万 m³/d, 中和处理酸约 150 t/d、铁 90 t/d。从 2016 年十月份开始, 系统改用氧化钙代替氢氧化钙作为酸性废水的中和药剂。酸性废水在中和处理过程中发生的主要化学反应如下:



从化学反应式可知, 中和 1 mol 的硫酸需要 1 mol 氧化钙 (生石灰) 或 1 mol 熟石灰 (氢氧化钙), 中和 1 mol 的硫酸铁需要 3 mol 氧化钙 (生石灰) 或 3 mol 熟石灰 (氢氧化钙)。熟石灰 mol 分子量 74 大于氧化钙 mol 分子量 56, 中和等量的酸和铁, 需要生石灰量少于熟石灰量。将熟石灰更换为生石灰, 处理每方酸性废水的药剂费用、运输费用和仓储费用都降低, 环保处理成本显著降低。

在氧化钙中和酸性废水过程中, 发现絮凝剂 PAM-1 用量从 10 mg/L 提高到 26 mg/L、2# 浓密机也经常出现跑浑问题。生石灰氧化钙配成石灰乳

时, 其水化过程及中和过程均会释放大热量, 导致体系温度急剧升高。水温实测结果显示, 石灰乳搅拌罐出口温度达到 53℃, 中和搅拌槽的渣浆温度约 50℃, 浓密机的进料口渣浆温度约 43℃。温度高导致絮凝剂对中和渣浆的絮凝效果下降, 一方面原因是絮凝剂的主要化学结构是酰胺基 C=O (-NH₂), 因酰胺基在温度升高时易水解, 导致絮凝作用减弱; 另一方面, 温度过高, 渣浆颗粒的热运动过于强烈, 絮体中已被吸附连接的颗粒易于脱附, 不利于絮体的聚集长大^[1-3]。以氢氧化钙为中和药剂选型的絮凝剂是 PAM-1, 但目前中和后渣浆温度达到 53℃, 絮凝剂 PAM-1 不再适用。故需要通过选择新的絮凝剂来改善渣浆的沉降性能、浓密机上清液跑混问题。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验用酸性废水和氧化钙取自该铜矿环保车间, 其成分及含量见表 1、2。从表 1 可以看出, 废水成分复杂, 离子浓度较高, 其中 Fe 和 Al 浓度分别达到 6.71 g/L 和 0.82 g/L。该酸性废水理论

收稿日期: 2017-12-26

作者简介: 沈青峰 (1984-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事“三废”治理及资源综合利用研究工作。

上需消耗氧化钙 18.41 g/L。

表 1 酸性废水的水质成分分析 /(mg·L⁻¹)

Table 1 Analysis of water quality composition of acidic wastewater

pH	H ₂ SO ₄	Cu	Fe	Al	Zn	Mn	Ca	SO ₄ ²⁻
1.23	9.15	0.10	6.71	0.82	0.14	0.03	0.29	28.84

表 2 氧化钙成分分析结果 /%

Table 2 Analysis results of calcium oxide composition

有效 CaO	Ca	Mg
70.01	54.49	0.97

选择三种阴离子絮凝剂进行试验，分别为 PAM-1（现场使用）、PAM-2 和 PAM-3，来自法国爱森公司，分子量 1200~1500 万，离子度 3%~5%。

1.2 试验仪器

JJ3000 型电子天平；pHS-3D 型 pH 计；HACH2100Q 便携式浊度计；电热恒温鼓风干燥箱；JJ-1 精密增力电动搅拌器；SHZ-D(III) 循环水式真空泵。

1.3 试验方法

从石灰乳搅拌槽出口称取一定量的石灰乳，在搅拌条件下加入酸性废水中，转速 400 转/min，反应 1 h；用量筒取 2 L 中和后渣浆，加入一定体积的絮凝剂（质量浓度 1‰），用搅拌桨上下搅动五次后，记录絮体的沉降过程。

2 结果及讨论

2.1 絮凝剂用量试验

2.1.1 絮凝剂 PAM-1

絮凝剂 PAM-1 用量对中和渣浆絮凝沉降的影响见表 3。

表 3 渣层体积和浊度数据

Table 3 Slag volume and turbidity data

絮凝剂用量 /(mg·L ⁻¹)	0	7.5	10	15	20
渣层体积 /mL·L ⁻¹ (渣浆)	409	513	470	520	609
浊度 /(NTU)	5.31	2.76	2.64	1.87	1.73
沉降速度 /(m·h ⁻¹)	0.21	0.79	0.62	1.29	1.48

从表 3 可以看出，未添加絮凝剂，沉降速度较慢，在沉降约 60 min 后曲线下降速度趋缓，渣层体积变化逐渐减小，120 min 后渣层体积 409 mL/L(渣浆)，340 min 后渣层体积 404 mL/L(渣浆)，浊度为 5.31 NTU。

加入絮凝剂后，沉降速度明显加快，沉降 30~40 min 后渣层体积变化很小。随着絮凝剂用量的增加，初始沉降速度逐渐增加，渣层体积先升后降，分别是 (513、470、520、609) mL/L(渣浆)。絮凝剂的絮凝效果与用量之间有一极值：当用量较少时，随用量的增加絮凝效果越好；当用量过多时，絮凝剂分子会包覆整个颗粒表面，提高絮体的 ζ 电位，重新形成稳定的胶体，反而降低了絮凝沉降效果^[4-5]。絮凝剂用量 7.5 mg/L 和 10 mg/L 的初始沉降速度相近，但用量 10 mg/L 的渣层体积最小。

五组上清液浊度都很低。除了未添加絮凝剂的上清液可以看到颜色明显偏黄外，其余上清液均较透明，而浊度的上升主要是在抽取上清液检测时，表层漂浮的少许悬浮物随乳胶管的振动开始沉降，被吸入取样瓶后导致检测时浊度上升。

2.1.2 絮凝剂 PAM-2

絮凝剂 PAM-2 用量对中和渣浆絮凝沉降的影响见表 4。

表 4 渣层体积和浊度数据

Table 4 Slag volume and turbidity data

絮凝剂用量 /(mg·L ⁻¹)	0	7.5	10	15	20
渣层体积 /mL·L ⁻¹ (渣浆)	409	457	485	575	591
浊度 /(NTU)	5.31	0.58	0.51	0.53	0.92
沉降速度 /(m·h ⁻¹)	0.21	0.81	0.84	0.51	0.69

从表 4 可以看出，在加入絮凝剂后，沉降速度明显加快，沉降均在 20~30 min 内。用量 (7.5、10、20) mg/L 的初始沉降速度相差不大，但用量 7.5 mg/L 渣层体积最小。

2.1.3 絮凝剂 PAM-3

絮凝剂 PAM-3 用量对中和渣浆絮凝沉降的影响见表 5。

表 5 渣层体积和浊度数据

Table 5 Slag volume and turbidity data

絮凝剂用量 /(mg·L ⁻¹)	0	7.5	10	15	20
渣层体积 /mL·L ⁻¹ (渣浆)	409	394	454	451	519
浊度 /(NTU)	5.31	0.98	1.48	0.85	0.57
沉降速度 /(m·h ⁻¹)	0.21	0.73	0.53	0.60	1.26

从表 5 可以看出，加入絮凝剂后，初始沉降速度明显加快。其中，用量 20 mg/L 的初始沉降速度最快，其余三者相差不大；用量 7.5 mg/L 具有最小的渣层体积。

2.1.4 絮凝剂对比

抽取前文三种絮凝剂用量 7.5 mg/L 和 10 mg/L 的沉降曲线进行对比, 结果见表 6。

表 6 三种絮凝剂的沉降结果
Table 6 Settlement results of three flocculants

絮凝剂种类	用量 /(mg·L ⁻¹)	渣层体积 /(mL·L ⁻¹)	浊度 /NTU	沉降速度 /(m·h ⁻¹)
PAM-1	7.5	513	2.76	0.79
	10	470	2.64	0.62
PAM-2	7.5	457	0.58	0.81
	10	485	0.51	0.84
PAM-3	7.5	394	0.98	0.73
		454	1.48	0.53

目前环保车间的絮凝剂 PAM-1 用量为 10 mg/L, 当用量降低到 7.5 mg/L 时, 沉降速度虽然有所提高, 但渣层体积和浊度都略有升高。PAM-2 在用量 7.5 mg/L 时, 其渣层体积、浊度、沉降速度均优于 PAM-1; PAM-3 在用量 7.5 mg/L 时, 除沉降速度略低于 PAM-1 外, 渣层体积和浊度均优于 PAM-1。因此, 在 PAM-1 用量 10 mg/L 条件下, PAM-2 和 PAM-3 用量可取 7.5 mg/L。

2.2 渣浆浓度试验

条件: 将中和渣浆加水稀释成浓度分别为 3.5%、4.7%、5.3%、7% 后, 各添加 10 mg/L 浓度 1% 的絮凝剂, 搅拌后絮凝沉降 2 h。

表 7 絮凝沉降结果分析数据
Table 7 Flocculation settlement result analysis data

絮凝剂种类	渣浆 浓度 /%	沉 降 2 h 渣层体积 /(mL·L ⁻¹)	浊度 /NTU	沉降速度 /(m·h ⁻¹)
PAM-1	3.5	270	0.71	7.57
	4.7	395	1.30	3.90
	5.3	421	0.72	1.86
	7.0	470	2.64	0.62
	3.5	271	0.74	7.03
PAM-2	4.7	380	0.58	1.64
	5.3	431	0.79	0.96
	7.0	485	0.51	0.84
	3.5	220	3.37	12.27
PAM-3	4.7	361	1.61	1.05
	5.3	410	1.30	0.81
	7.0	454	1.48	0.53

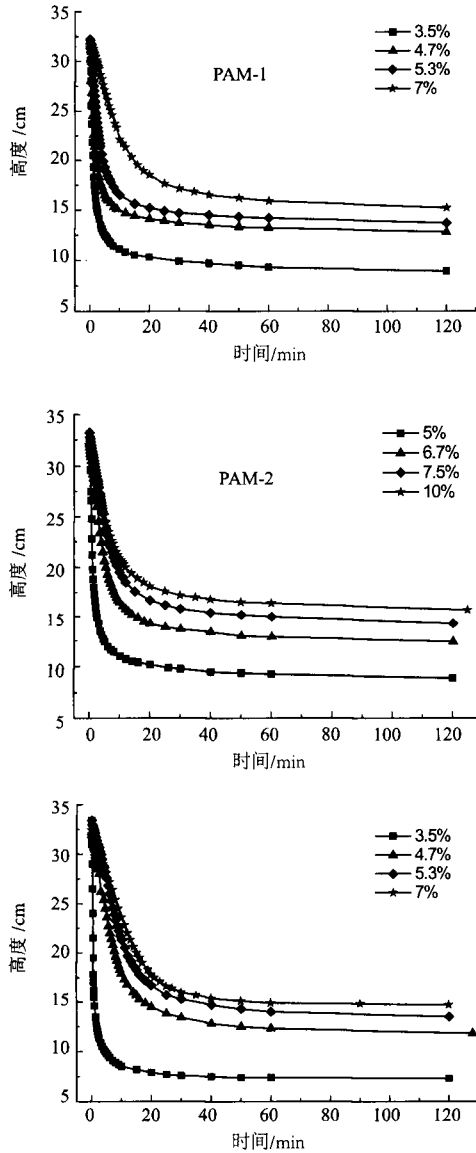


图 1 不同渣浆浓度对絮凝沉降的影响

Fig .1 Influence of different slurry concentration on flocculation settlement

从表 7 和图 1 可以看出, 三种絮凝剂的沉降过程随浓度变化基本相同, 渣浆浓度越高, 初始沉降速度越慢, 沉降 2 h 后渣层体积越大。渣浆浓度越高、体系粘度越大、颗粒之间运动的阻力越大、絮凝剂分子分散越困难、絮凝剂分子在渣浆中难以充分伸展、其网捕、卷扫渣浆颗粒的作用被削弱, 导致渣浆整体的沉降性变差 [1]。

通过对比不同渣浆浓度条件下的絮凝沉降数据发现：

(1) 当渣浆浓度为 3.5% 时，三种絮凝剂的初始沉降速度基本一样。PAM-1 和 PAM-2 各结果相差不大；PAM-3 沉降 2 h 后具有最小的渣层体积，沉降性最优。(2) 当渣浆浓度为 4.7% 和 5.3% 时，初始沉降速度从快到慢均为 PAM-1 > PAM-2 > PAM-3，沉降后渣层体积相差不大。(3) 当渣浆浓度为 7% 时，初始沉降速度从快到慢均为 PAM-2 > PAM-1 > PAM-3。(4) 总体上看，在各个渣浆浓度范围内，PAM-3 的初始沉降速度不是最快，但渣层体积最小。

3 絮凝剂成本分析

参照环保系统运行正常时絮凝剂 PAM-1 用量 10 mg/L 所得的沉降曲线，PAM-2 和 PAM-3 所需用量均为 7.5 mg/L，沉降 30 ~ 40 min 后渣层高度基本不随时间变化，满足 18 m 浓密机的水力停留时间 45 ~ 60 min 要求。

表 8 不同絮凝剂成本分析

Table 8 Cost analysis of different flocculants

絮凝剂种类	单价/(元·t ⁻¹)	用量/(g·m ⁻³)	药剂成本/(元·m ⁻³)
PAM-1	17300	10	0.173
PAM-2	23300	7.5	0.175
PAM-3	20300	7.5	0.152

表 8 是处理每方水的药剂成本分析结果。PAM-1 和 PAM-2 药剂成本相差很小，可忽略不计，而采用 PAM-3 每方水药剂成本可比 PAM-1 降低 0.019 元。按环保车间现有处理量 2 万 m³/天计算，每年可节省药剂费用 13.87 万元。

4 絮凝沉降过程的函数表达式

选取絮凝剂 PAM-1(用量 10 mg/L)和 PAM-3(用量 7.5 mg/L) 的试验结果进行数学函数拟合。因沉降曲线近似呈现头小尾大的“S”型，使用 Origin 8.0 进行数据拟合时，发现采用 Growth/Sigmoidal 类的 Hill1 函数拟合结果最优^[6]，见表 9 和图 2。

表 9 Hill1 方程拟合结果

Table 9 Hill1 equation fitting results

曲线	A	B	k	n	R2
PAM-1	31.64	15.17	8.76	1.66	0.9992
PAM-3	32.71	12.56	9.92	1.67	0.9998

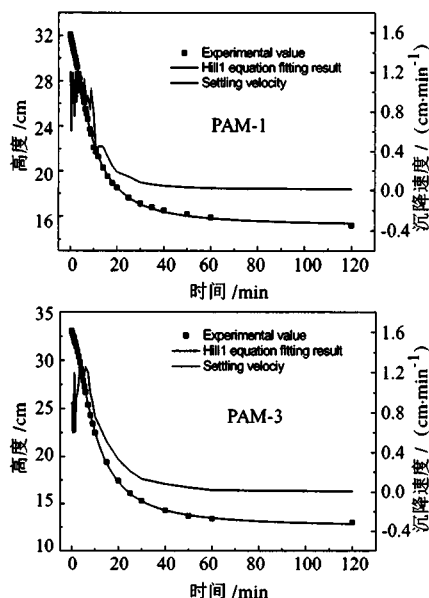


图 2 絮凝沉降的数学函数拟合结果

Fig. 2 The fitting result of mathematical function of flocculation sedimentation

另外，通过对沉降曲线求微分，得到沉降的瞬时速率，因其微分结果为负值，为方便讨论，在图中以速率的绝对值显示。

从拟合结果可以看出，中和渣浆的絮凝沉降过程中，渣层高度和时间的关系符合 Hill1 函数，其表达式为：

$$y = A + (B - A) \frac{x^n}{k^n + x^n}$$

Hill1 方程表现出沉降的渣层高度与时间呈 S 形变化关系。n 越大，曲线越呈 S 形。

从沉降速率曲线上看，虽然初始沉降速率变化大，但总体呈现凸曲线形态，即先增加后减小的趋势。据文献^[7-8]指出，絮凝沉降过程分为诱导、速度恒定、速度减缓和絮体压缩四个阶段。当渣浆颗粒与絮凝剂混合后，渣浆运动剧烈，澄清液面受湍流影响，沉降速率呈波动状态；因初始渣浆浓度较低，絮凝剂网捕的颗粒较少，导致絮团较小、质量轻、沉降较慢；随着渣浆浓度变大，絮团在下降过程中和其他颗粒碰撞几率增加，絮团逐渐长大，质量逐渐增加，沉降速率逐渐增大；随着量筒下部的絮团越来越多，出现干涉沉降，体系粘度增大，阻力增大，沉降速率达到极值点，

然后减速下沉；最终颗粒全沉降后，靠颗粒自身重量压缩下层颗粒，挤出间隙水，此时速度逐渐减小到接近为零，沉降结束。

5 结 论

(1) 随着絮凝剂用量的增加，渣浆的初始沉降速度逐渐增加，而渣层体积呈先升后降的趋势。对比现有的 PAM-1 用量 10 mg/L 的沉降效果，得出 PAM-2 和 PAM-3 的较佳用量为 7.5 mg/L。

(2) 不同絮凝剂对渣浆沉降特性的影响不同。PAM-1 对提高初始沉降速度有利，而 PAM-3 对减小渣层体积有利。将 PAM-1 或 PAM-2 与 PAM-3 复配使用，可以改善单一类型絮凝剂的不足之处。

(3) 渣浆浓度对絮凝沉降的影响较明显，随着浓度的减小，初始沉降速度显著提高。

(4) 絮凝剂成本分析结果表明，采用 PAM-3 替换 PAM-1，能降低中和药剂成本，年可节省环保费用 13.87 万元。

(5) 函数拟合结果表明，絮凝沉降过程满足 Hill1 方程（其相关系数 $R^2 > 0.999$ ），即絮体在沉降过程中呈现出速率先增加后减小的趋势。

参考文献：

- [1] 赵秀芳, 司亚梅. 煤泥水处理中高分子絮凝剂的影响因素分析 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2010(2): 38-40.
- [2] 王星, 瞿圆媛, 胡伟伟, 等. 尾矿浆絮凝沉降影响因素的试验研究 [J]. 金属矿山, 2008(5): 149-152.
- [3] 李志华. 影响絮凝沉降过程的主要因素 [J]. 矿冶工程, 1991, 11(1): 32-36.
- [4] 郑幼松. 聚丙烯酰胺类絮凝剂的现状与进展 [J]. 山东化工, 2009, 38(7): 24-27.
- [5] 张华, 曾艳, 张明青. 煤泥水絮凝沉降性能影响因素试验研究 [J]. 能源环境保护, 2009, 23(4): 29-31.
- [6] 赖庆柯, 张永奎. 氧化亚铁硫杆菌氧化亚硫酸盐的动力学研究 [J]. 工业微生物, 2006, 36(3): 32-36.
- [7] 林倩, 曾祥钦, 刘定富, 等. 絮凝沉降的温度效应 [J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2006, 23(3): 272-274.
- [8] 焦华喆, 王洪江, 吴爱祥, 等. 全尾砂絮凝沉降规律及其机理 [J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(6): 702-707.

Flocculant Optimization for the Neutralization Sludge

Shen Qingfeng^{1,2}, Lin Guoqin^{1,2}, Zhuang Rongchuan^{1,2}, Liao Hanxiang³, Zhong Binhui³, Lin Xiupei³

(1.Xiamen Zijin Mining and Metallurgy Technology Co.,Ltd.,Xiamen, Fujian ,China;2.State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-Grade Refractory Gold Ores,Zijin Mining Group Co.,Ltd.,Shanghang,Fujian, China3.Zijinshan Gold and Copper Mine,Shanghang,Fujian,China)

Abstract: The effects of flocculant type, flocculant dosage and slurry concentration on the settling performance of neutralization sludge were investigated. The results show that when the dosage of PAM-3 is 7.5mg/L, the settling performance is similar to the PAM-1 with 10mg/L, which was used in plant, and the cost of agent would be reduced about 138.7 thousand RMB annually. The settling process of slurry conforms to the form of Hill1 equation, the settling velocity increases firstly, and then decrease.

Keywords: Neutratisation sludge; Flocculant selection; Hill1 equation