序

中国金属学会组织编写了“冶金继续工程教育丛书”，为大家办了一件好事。积极开展继续教育，对于提高冶金科技人员水平，促进冶金工业的发展具有重要意义。希望冶金战线各级领导重视这项工作，努力创造条件，为科技人员在职学习提供方便；同时也殷切希望广大冶金科技工作者坚持学习，不断吸收新知识，学习新技术，为实现四化、振兴中华做出更大贡献。

中国继续工程教育协会理事
冶金工业部副部长 

一九八八年十二月

M1961.01

内 容 简 介

本书是“冶金继续工程教育丛书”之一。书中着重阐述了选矿厂废水及尾矿对环境污染的危害以及具体的防治方法。

本书可作为从事选矿工作的广大科技人员和专业管理干部继续工程教育用书，也可供专职环保人员和大专院校师生参考。

前　言

近年来，我国选矿厂的环境状况有了较大的改善，但是许多选矿企业还远远未能达到国家保护环境的要求，与国外先进企业的差距也不小。更为严重的是，这一问题还没有引起人们的普遍关注。因此，中国金属学会制订的选矿专业工程师继续工程教育方案将“选矿厂环境保护”列为公共课程是完全必要的。

鉴于篇幅有限，本书仅涉及选矿厂对环境和生态平衡造成污染和危害较大的两个方面——废水及尾矿。因而在采用本书进行教学时，请适当增加与选矿厂环境保护有关的其他内容。

由于水平有限，本书难免有不妥之处，恳请读者指正。

编　者

1990年 1 月

目　录

序

前言

1　选矿厂废水的重复利用……（ 1 ）

1.1　选矿厂废水的特性及危害……（ 1 ）

1.2　选矿厂废水的重复利用……（ 7 ）

2　水质及废水处理的基本方法……（ 15 ）

2.1　水质及水质标准……（ 15 ）

2.2　废水处理的基本方法……（ 24 ）

3　选矿厂废水的处理……（ 28 ）

3.1　含悬浮物废水的处理……（ 28 ）

3.1.1　自然净化法……（ 28 ）

3.1.2　混凝沉淀法……（ 31 ）

3.2　酸、碱废水的中和处理……（ 34 ）

3.3　含氰废水的处理……（ 40 ）

3.3.1　含氰废水的危害及处理方法……（ 40 ）

3.3.2　碱氯化法……（ 43 ）

3.3.3　酸化挥发法……（ 48 ）

3.4　含重金属离子废水的处理……（ 52 ）

3.4.1　中和沉淀法……（ 52 ）

3.4.2　硫化物沉淀法……（ 59 ）

3.4.3　离子交换法……（ 62 ）

3.4.4　萃取法……（ 66 ）

3.5　选矿厂废水的其它处理方法……（ 72 ）

3.5.1 吸附法……（72）
3.5.2 铁氧体法……（76）
3.5.3 膜分离法……（78）
4 选矿厂尾矿的再资源化……（86）
4.1 选矿厂尾矿的再选……（88）
4.1.1 铁矿选厂尾矿的再选……（88）
4.1.2 锡尾矿的再选……（92）
4.1.3 铅锌尾矿的再选……（94）
4.1.4 铜尾矿的再选……（96）
4.2 选矿厂尾矿作建筑材料……（97）
4.3 选矿厂尾矿生产玻璃及耐火材料……（102）
4.4 选矿厂尾矿作微量元素肥料……（106）
4.5 选矿厂尾矿作采空区充填料及复土造田……（108）
4.5.1 用作采空区的充填料……（108）
4.5.2 用于复土造田和种植农林作物……（110）
参考文献……（113）

1

选矿厂废水的重复利用

1.1 选矿厂废水的特性及危害

据估计[1]，地球水圈中水的总储藏量大约为1.3—1.4×$10^{18}m^3$；其中淡水储藏量大约为3.5×$10^{16}m^3$，占总储量的2.6%。但是，淡水中能够被人类利用的江河湖泊里的水及地壳上层的地下水，只有大约1.05×$10^{14}m^3$，仅占淡水总量的0.3%；其余大部分是不容易被人类利用的冰川。

我国水资源的总量为2.8×$10^{12}m^3$，只比巴西、苏联、加拿大、美国和印度尼西亚等国家少，排在世界的第六位。但是，由于我国人口多，按人口平均的水资源，只有2700m^3，仅为世界人口平均水量的四分之一，排到世界的第88位。而且，我国水资源的地理分布与人口、耕地的分布极不适应，时空分布也很不平衡。因此，我国是一个严重缺水的国家。

根据1983年的统计，我国的废水排放量为3.09×$10^{10}t$，是世界上废水排放量最多的国家之一；其中工业废水的排放量是2.39×$10^{10}t$，而这些工业废水中，经过处理达到排放标准的仅有4.78×10^9t，只占工业废水排放总量的20%。据估计，全国矿山的选矿厂，每年排放的废水总量约占全国工业废水总量的十分之一，是我国工业废水排放量最多的行业之一；其中有三分之二以上是重选和磁选厂排放的，约有三

分之一是浮选厂排放的。选矿厂废水包括选矿工艺排水、尾矿池溢流水和车间地面冲洗水等。

因此，废水排放量大，是我国选矿厂废水的特点之一。我国选矿厂处理矿石的耗水量比国外高，以铁矿选矿厂为例，我国每处理1t铁矿石平均比苏联多耗水1.35m³；其比较结果见表1-1[2][3]。

表1-1 我国和苏联14个大型铁矿选厂耗水状况对比（m³/t原矿）

编号 / 国别	1	2	3	4	5	6	7	8
中国	5.00	5.75	8.54	12.71	10.87	12.67	15.25	5.98
苏联	8.90	9.10	10.01	12.67	10.70	13.30	12.70	10.50

编号 / 国别	9	10	11	12	13	14	平均
中国	17.92	13.10	17.31	32.87	14.73	11.94	13.19
苏联	13.50	14.80	14.20	8.10	15.90	11.40	11.84

我国选矿厂废水的特点之二，是废水成分较复杂，有毒有害成分较多，但浓度较低[4]。选矿厂废水的性质，随入选矿石的组成，分选工艺及药剂制度的不同而异。由于我国矿石资源“贫、细、杂”的趋势越来越大，矿石在入选之前都要进行粉碎或细磨，其粒度在－200目以下者，有的高达80%以上。所以选矿厂废水中，往往含有大量有毒的重金属及其它有害杂质（见表1-2），而且固体悬浮物的含量也大大超过国家规定的排放标准（见表1-3）。

含重金属的废水在排入自然水体后，除部分为水生生物、鱼类吸收外，其余大部分都沉积在水体的底泥中。因为重金属不能被生物降解为无毒的物质，而且某些重金属及其

表1-2 某些选矿厂废水中重金属等杂质的含量（mg/L）

编号＼元素	Cu	Pb	Zn	Cd
1#	<0.02	4.4—6.01	1.95—2.92	<0.02
2#	0.13	0.01	0.14	0.026
3#	<0.1	0.01—0.2	0.06—6.00	<0.01
4#	<0.025	<0.01	0.02	<0.02

编号＼元素	As	S^{2-}	CN^-	酚
1#	—	9.23—14.23	—	1.60—2.23
2#	—	576.96	0.48	—
3#	0.01—0.1	7—15	—	—
4#	0.05	160	—	—

表1-3 我国某些选矿厂废水中固体悬浮物的含量（mg/L）

编号	1	2	3	4	5	6	7	国标
含量	2000	5000	5000	250—1680	2100	32176	100—20000	500

注：国标——指我国《工业"三废"排放试行标准》（GBJ_4—73）.

化合物，能在鱼类及其它水生生物、农作物的组织机体内富集，并通过食物链的作用而使人体中毒，严重时甚至可使人致残致死。因此，不能认为废水中含重金属离子的浓度没有超过国家规定的排放标准，就可以安全排放；还应该考虑受纳的自然水体中重金属离子的浓度以及自然水体的稀释、净化能力。

从表1-3可以看出，选矿厂废水中的固体悬浮物的含量，一般超过国家规定标准的4—10倍，最高的达80倍以上。废水

中固体悬浮物的危害是多方面的，如有的铁矿选矿厂排出的废水呈红色，影响自然景观。在通常情况下，废水中的固体悬浮物会使管道和排水设备堵塞、磨损；会使受纳水体淤积，使土壤孔隙堵塞；会影响鱼类及水生动物的正常呼吸；还会影响藻类及植物的正常生长；干扰废水的处理或循环回用。因此，对于选矿废水中的固体悬浮物必须进行处理加以去除。

选矿厂废水的特点之三，是浮选厂的废水中所含药剂的品种多而浓度高。因为，当采用浮选工艺时，添加的各种捕收剂、抑制剂、起泡剂、调节剂等，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。一般浮选药剂在选矿废水中的含量，占选矿加药量的百分数如下：黄药为2.5—3.5%，黑药小于5%，氰化物为20—30%，酚类为70—95%，松根油为50—90%。

目前，我国浮选厂废水中所含的大量药剂一般都没有回收。而且各选矿厂废水中残存的有害药剂的含量波动较大，一般在几mg/L至十几mg/L左右，高的可达几十mg/L。以黄药为例，不同选矿厂废水中的含量相差很大（表1-4）。

表1-4　我国某些选矿厂废水中黄药的含量（mg/L）

编　号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
废水种类	铁精矿水	硫精矿水	总排水	总排水	混合精矿水	尾矿水	尾矿水	硫精矿水	尾矿水
含　量	13.20	4.50	0.30	<0.01	1.95	2.19	3.04	4.90	0.65

浮选药剂一般都是有毒的。含浮选药剂的选矿厂废水排入自然水体后，首先是鱼类及浮游生物受害。有关浮选药剂对鱼类及水蚤类的毒性试验结果见表1-5[5]。

表1-5 部分浮选药剂对鱼及水蚤的毒性临界值(mg/L)

药剂 \ 类别	鲈鱼	鲫鱼	水蚤	小溪水蚤
塔尔油	10—20	20—40	40	40
25#黑药	50	60	<50	100
乙基钾黄药	2	6		>10
溴化C_8烷基吡啶	160	200	<5	5
溴化C_{18}烷基吡啶	0.75	0.73	<0.1	0.1
油酸	>2000	>2000		

注：毒性临界值表示在3—4天内养鱼缸中第一次可以观察到明显中毒症状的药剂浓度.

根据浮选药剂毒性临界值的大小，我们可以将浮选药剂大致划分为五类，见表1-6。

表1-6 浮选药剂按毒性临界值的分类（mg/L）

毒性类别	极毒	强毒	中等毒性	弱毒	无毒
临界值	<1	1—10	10—100	100—1000	>1000

有关鱼类对浮选药剂的毒性试验结果见表1-7。

表1-7 浮选药剂对鱼类TLM值试验结果（mg/L）

药剂名称	试验鱼种	TLM值	安全浓度	试验单位
2#油	鱼类	7.477	0.7477	株洲市卫生防疫站等
新松醇油	鱼类	8.740	0.874	株洲市环保研究所
甘苄油	鱼类	102.1	10.21	株洲市卫生防疫站 株洲市药品检验所
苄基肿酸	鲢鱼	510.5	50.05	株洲市环保研究所
混合甲苯肿酸	鲢鱼	497.5	49.75	株洲市环保研究所

注：TLM值——表示鱼类在48h时能有一半存活(即死去一半)的药剂浓度.

此外，选矿厂废水的pH值往往高于或低于国家规定的排放标准，同样会对环境造成危害。如浮选厂的废水多呈碱性，其pH值一般都在9—12之间。

英国C.G.Down和J.Stocks在1977年出版的《矿业与环境保护》（Environmental Impact of Mining）一书中指出：世界上第一本矿业教科书，即Georgius Agricola于1556年所著的《论金属》（De Re Metallica），曾对德国矿业造成的破坏做了绝好的论述："……在洗选矿石时，用过的水会污染溪水河流，或将鱼毒死，或将鱼驱散……"[6]。

400多年前G.Agricola所曾描述的选矿废水对环境污染所造成的危害，到现在不仅没有得到有效控制，而且在某些地区还有增无减。

例如，美国由于选矿厂尾矿池及废石堆所产生的废水污染，使一万多km的河流水质恶化。日本排入渡良濑川的足尾矿山废水，曾因洪水泛滥，致使数万公顷的农田受害，废水流经之处，鱼类窒息、田园荒芜。

我国某铅锌矿选矿厂，过去曾采用氰化钠作铅锌分离的抑制剂，选矿废水中含氰浓度大大超过国家排放标准，致使该厂附近数千亩农田被污染，并导致数以万计的牲畜和家禽中毒死亡。

我国冶金工业部1983年对9个重点选矿厂的初步调查表明：在这9个选矿厂附近有14条大小河流受到污染，并危害附近农田，造成绝产田3511亩，减产田4029亩。

综上所述，控制选矿厂废水的排放，提高废水的循环复用率，治理废水对环境的污染和对生态平衡的破坏，是当前世界各国共同关心的问题。由于我国的人口占世界总人口的五分之一，而耕地面积每人平均不到1.5亩，仅为世界人均耕

地面积的27%。特别是我国的水资源又严重不足，因此，选矿厂的废水治理就具有更加重大的意义。

1.2 选矿厂废水的重复利用

选矿厂废水（包括厂内循环水和尾矿库的回水）的重复利用，是节约用水、合理利用水资源、防治环境污染、保护生态平衡的最有效途径；是节约选矿厂需用新水的根本措施。因此，工业发达国家都很重视工业废水的重复利用，都在不断提高工业废水的复用率。1983年以前，美国、日本的工业废水复用率变化情况见表1-8及表1-9[7]。

表1-8 美国工业废水复用率历年的变化表（%）

年 份	1954	1959	1964	1968	1973	1978	1983
复用率	45.0	53.8	54.1	56.7	65.4	72.5	70.3

表1-9 日本工业废水复用率历年变化表（%）

年 份	1965	1970	1975	1980	1981	1982	1983
复用率	36.7	51.7	67.0	73.6	73.9	73.8	73.8

美国36个铁矿选矿厂的考察资料表明，选矿厂废水的复用率平均在90%以上。如Hibbing铁矿选矿厂废水的复用率在92%以上，Tilden铁矿选矿厂的废水复用率达95—97%，据加拿大70个矿山的统计，80%以上的铜矿选矿厂已使用循环水，采用磁选或重选的铁矿石选矿厂，废水的复用率达90—95%，如安大略省的选矿厂废水复用率达95%以上。苏联从1970年起，所制订和设计的选矿厂工艺流程都规定要全

部利用尾矿库的回水。

我国选矿厂废水的复用率，自80年代以来有了显著的提高。根据1984年对全国20个铁矿选矿厂的调查资料统计，废水的复用率平均为80%，见表1-10。

表1-10 我国铁矿选厂废水复用率统计表（%）

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
复用率	56.80	41.90	82.96	52.34	79.31	73.68	88.50	74.10	90.50	85.28
编号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	平均
复用率	94.74	58.82	95.48	85.60	94.60	95.17	71.00	98.24	71.60	76.72	80.40

从表1-10可以看出，与发达国家相比，我国铁矿选矿厂的废水复用率还有很大的差距。废水复用率接近或达到世界水平(90%以上)的仅有6个厂，其中最高的为98.24%。同时，也可以看出我国铁矿选矿厂提高废水复用率的潜力很大。

我国有色金属矿山选矿厂废水的复用率普遍低于铁矿选矿厂，一般为70%左右，高的可达90%。见表1-11[9, 10]。

表1-11 我国有色金属矿选矿厂废水复用率统计表（%）

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
复用率	60	65	60—70	80	70	85	80	85	80	85
编号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	平均
复用率	60	80	60	60	70	70.92	90	70	76	72.8	74.24

表1-11所列20个有色金属矿选矿厂废水复用率的平均值为74.24%。而许多未列入表1-10的中、小型选矿厂废水的复用率就更低，有的选矿厂甚至完全没有重复利用废水。

据1983年我国某省统计资料表明，有色金属企业的废水复用率平均仅为40.35%，黑色金属企业废水的复用率平均仅为36.11%。这说明我国地方中小企业的废水复用率与国外工业发达国家相比较，差距就更大了。

据有人估算，我国选矿厂每年排放的废水量约为3.6×10^9t。若将废水的复用率提高到80%，则全国选矿厂每年就可节约新水2.88×10^9t。按灌溉一亩地需40t水计算，每年就可多灌溉近7200万亩地。

提高选矿厂废水的复用率，除了可以节约新水、防治环境污染、增加农田灌溉面积外，还可以节约选矿药剂、减少动力消耗、提高有用矿物的回收率、降低生产成本、增加选矿厂的经济效益。例如，湖南省锡矿山矿务局的南选厂[11]，1984年选矿厂废水的复用率为49.9%时，全年耗新水达76万t，水费达23万元，占直接选矿费用的13.22%，因水费超支影响企业利润8万多元。当复用率提高到70.92%以后，全年可节约新水24万t，节约电60万kWh，节约水费7万余元。并从废水中回收金属锑达21t，增加利润3万余元。全年可增加经济效益10万余元。又如，寿王坟铜矿选矿厂，每天用水15000m^3，废水排放量为每天7000m^3。当废水的复用率提高到76%以上时，每年可节约新水达391万余m^3，节约电力136万kWh。每年可以增加综合经济效益34万余元。

黄沙坪铅锌矿选矿厂采用废水循环利用后降低浮选药剂的扩大试验结果，见表1-12。

从表1-12可以看出，采用废水循环以后，捕收剂和起泡剂的用量大幅度地下降了，其它药剂的消耗也都普遍下降。

表1-12 降低药耗的扩大试验结果（g/t）

项目 \ 药剂	25#黑药	黄药	2#油	石灰	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	乙硫氮
新　水	40.54	310.0	146.8	19800	890	750	75.00
循环用水	22.40	205.0	80.4	12500	710	700	45.00
药剂增减	−18.14	−105.0	−66.4	−7300	−180	−50	−35.00
药费增减（元/t）	−0.06	−0.21	−0.15	−0.17	−0.11	−0.09	−0.14

注：表中"−"表示减少。

处理每吨原矿的药剂消耗费用合计可减少0.925元，全年可节省药剂费用达27.75—30.53万元。

实践证明，选矿厂废水的循环利用、不断地提高废水的复用率、实现闭路循环、减少或不用新水，是可以做到的。如芬兰Outokumpu公司的Wamala选矿厂，其废水循环的复用率达到100%，选矿厂生产过程根本不补充新水。

实现选矿厂废水闭路循环必须满足以下的基本条件[12]：

1）废水量$Q_{废}$应小于或等于用水量$Q_{用}$，即$Q_{废} \leqslant Q_{用}$。

要满足上述条件，必须把生产用水与非生产用水严格分开；对于自然降水或水体进入循环水系统要控制、调节好。

2）循环用水必须满足选矿厂生产工艺的要求，要保证产品的质量并且保证生产能正常进行。

选矿厂排出的废水，因矿石的性质、产品的种类、选矿方法、药剂制度等不同而差别很大。目前，国外对重选、磁选尾矿水的循环利用效果较好，单一金属或混合精矿的简单浮选生产工艺中，废水循环利用的技术也日趋成熟，而多金属复杂砂石的浮选工艺中废水的循环利用技术，则尚在研究和发展之中。

如果选矿厂废水中污染物的种类或浓度，超过某一限度

时，则要先进行适当处理才能实现闭路循环。

若以Q表示循环水量，q表示处理水量，C_1表示循环水允许的污染物浓度，C_2表示循环一次后污染物的浓度，C_3表示循环水经处理后污染物的浓度。则循环一次所增加的污染物量C为：

$$C=(C_2-C_1)Q \qquad (1-1)$$

每次处理所除去的污染物量C'为：

$$C'=(C_2-C_3)q \qquad (1-2)$$

经过处理所除去的污染物量只有等于每循环一次后水中污染物的增加量，才能保持水质的稳定，所以

$$q=\frac{C_2-C_1}{C_2-C_3}Q \qquad (1-3)$$

由上式可知：处理的深度越高，处理的水量就越小。但处理深度越高，处理的技术就越复杂，药剂费用越高，而处理费用也就越高。故对循环废水的处理，应该通过试验，进

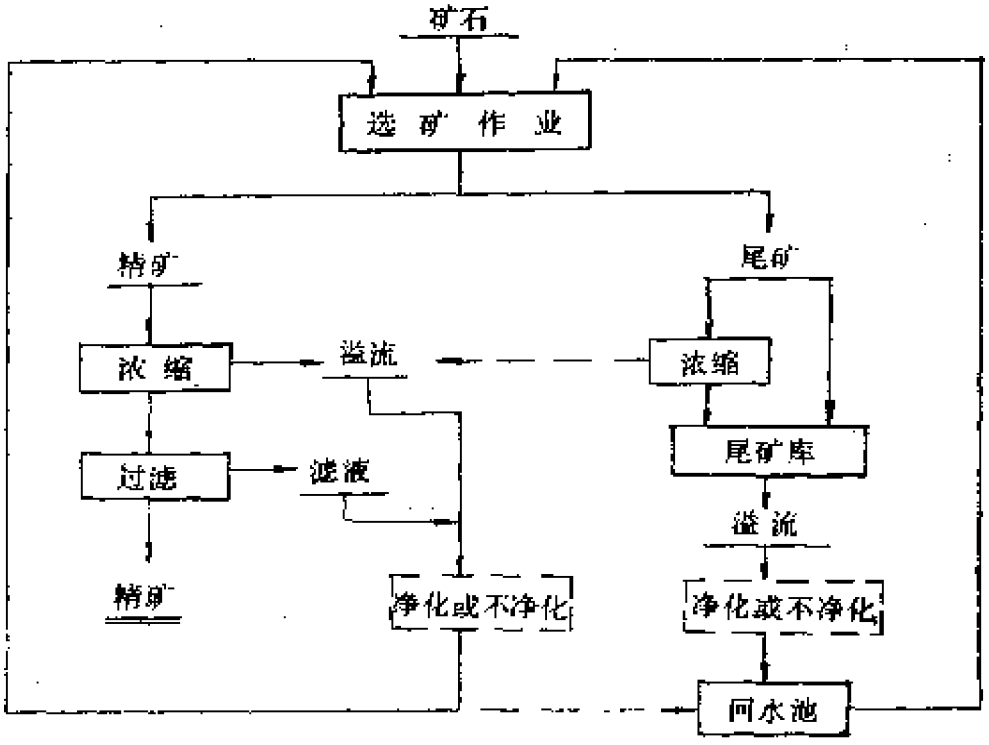


图1-1　选矿厂废水循环利用原则流程图

行技术经济比较，确定最佳方案。

选矿厂废水循环利用的方案，虽因各厂条件而异。但是，选矿厂废水循环利用的模式可用下述原则流程表示。图中虚线箭头表示可能采用的方案。

我国某汞矿选矿厂利用尾矿库的自然净化作用，将尾矿库的溢流水返回选厂，其流程如下：

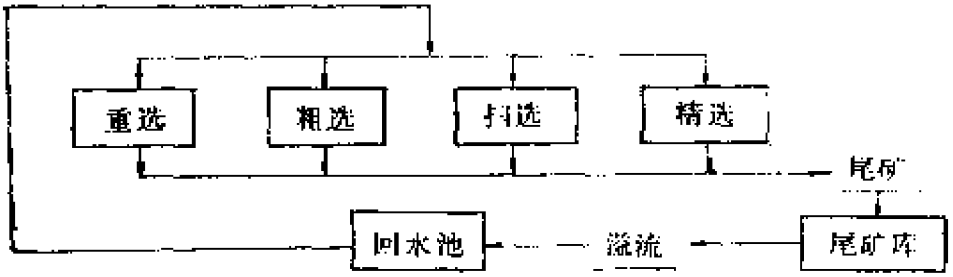


图1-2 某汞矿选矿厂废水循环利用流程图

我国某铜矿，其主要产品是铜精矿、硫精矿和铁精矿。在采矿、选矿生产中排出两种废水，一是井下的酸性废水，最高排放量为8316t/d，最低为3237t/d，全年平均为4744t/d。二是选厂排出的碱性废水，排放量为1200t/d。1981年对废水进行综合治理和循环利用，将大部分酸性废水用于选硫精矿，用量为3500—4500t/d。其余的酸性废水送尾矿库与选厂尾矿水中和，尾矿库溢流水循环利用。该矿废水闭路循环流程见图1-3。

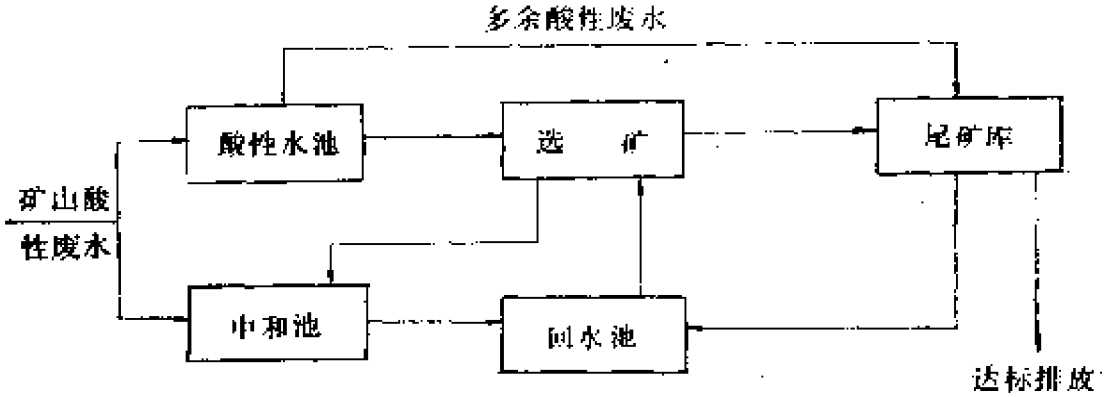


图1-3 某铜矿选矿厂废水闭路循环原则流程图

该矿实现废水闭路循环的投资费用为21万元。使硫精矿回收率提高18—20%，每年增加产值85万元，利润72万元；同时每年减少农业赔款2万元，免交排污费10.8万元。每年循环用水501万t，节约水费25万元。

黄金矿山选厂采用氰化法处理矿石时，其废水的循环利用和净化处理，有以下流程可供选择[13]：

1）贫液返回磨矿回路（见图1-4）。

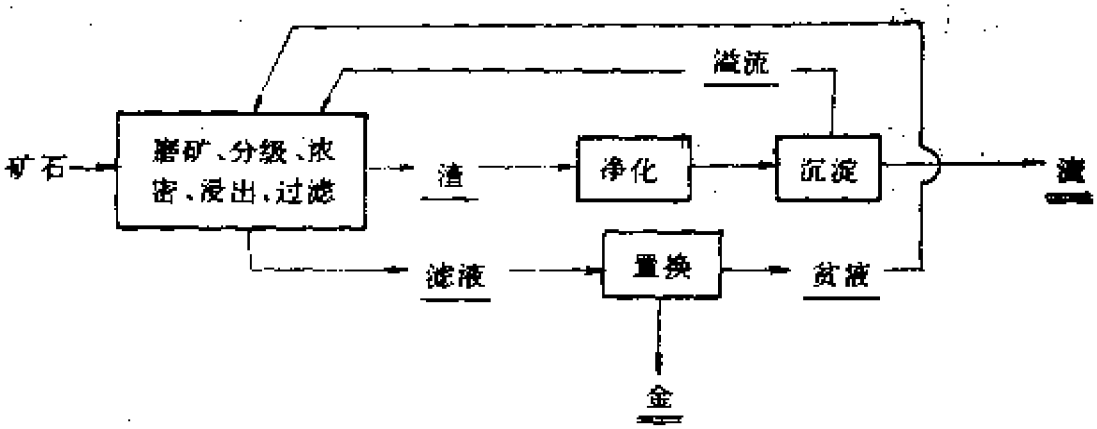


图1-4　金矿选矿厂（氰化法）贫液返回磨矿回路流程图

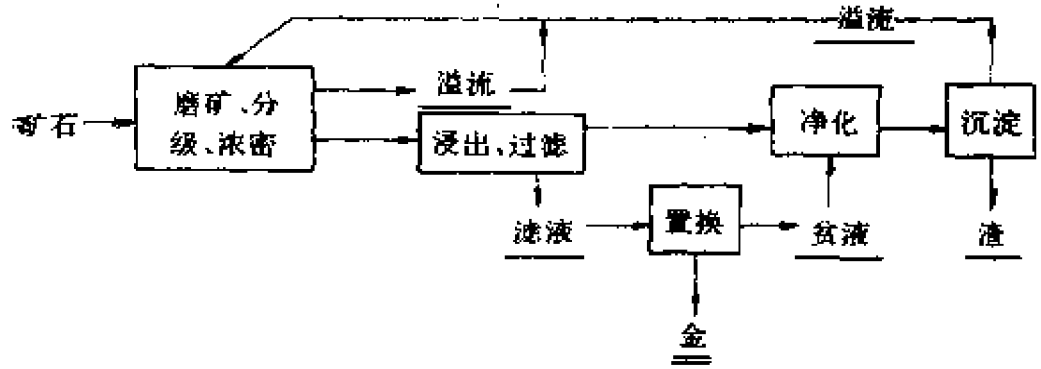


图1-5　金矿选矿厂（氰化法）渣和贫液净化流程图

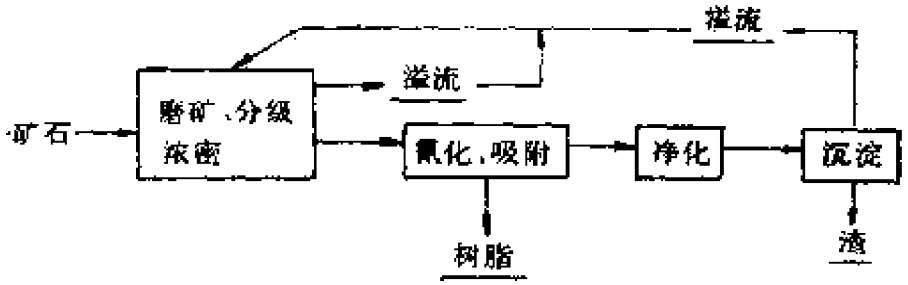


图1-6　金矿选矿厂树脂吸附液净化返回流程图

2）渣和贫液净化处理后返回磨矿回路（见图1-5）。

3）树脂吸附后净化处理废水返回流程（见图1-6）。

按图1-4流程循环利用废水，可以减少氰化物和药剂的用量，只有沉淀渣需要处理，即净化处理的对象只有浸出、过滤后的沉淀渣，贫液直接返回磨矿，所以废水（贫液）中的氰化物可以循环利用；而图1-5和图1-6则是全部废水都需净化处理再循环利用的流程，故氰化物的损耗与净化药剂的用量都比图1-4流程要高，但净化后循环水的质量也更有保证。

各选矿厂废水循环利用的流程选择，应该通过试验，进行技术经济指标的比较然后确定。

2

水质及废水处理的基本方法

2.1 水质及水质标准

水质是对水的物理、化学及生物特性进行综合评价的描述。它既包括有定量参数（如温度、pH值和浓度等），也包括有定性的参数（如臭、味、颜色等）。水的用途不同，对水质的要求也不同。如生活饮用水的水质就比工业用水和农业灌溉用水的水质要求高。在水质分析中常采用以下水质指标表示。

1）悬浮物（或称悬浮固体） 它是水体中呈固体状态的不溶解物质，是水体污染的基本指标之一。

2）有毒污染物 废水中的有毒污染物主要有三类：无机化学毒物、有机化学毒物和放射性物质。

无机化学毒物主要包括重金属离子、氰化物、氟化物和亚硝酸盐等。

有机化学毒物的种类繁多，常见的有酚、醛、苯、硝基化合物、多氯联苯和有机农药等。

放射性物质主要来自含有铀、镭、钍、钚等放射性金属的生产和使用过程。

3）有机污染物 绝大多数有机污染物在水体中具有可被微生物逐渐分解转化的特性——生物可降解性。在分解转

化时要消耗水中的溶解氧，而当溶解氧耗尽时，水质就腐败。

由于分别测定各种有机物比较困难，故一般采用生化需氧量（BOD）、化学需氧量（COD）、总有机碳（TOC）和总需氧量（TOD）来表示有机物的浓度。

生化需氧量（BOD）是表示水中的有机污染物经微生物分解所需的氧量。生化需氧量越高，表示水中需氧的有机物质越多。

化学需氧量（COD）是表示用化学氧化剂氧化水中有机污染物时所需的氧量。COD越高表示水中有机物质越多。

将有机物转化成二氧化碳、水和氨的第一阶段的生物化学反应，需要20天才能基本完成，其测定值用BOD_{20}表示。由于这一测定废水中BOD值的时间太长，目前都以五天作为测定的标准时间，用BOD_5表示。而测定化学需氧量(COD)值虽然能在2—3小时完成，但又不能得出被微生物氧化分解的全部有机物量，只能氧化一部分有机物。因此，为了迅速而全面地掌握废水中有机碳、有机氮、有机硫等在水体中消耗溶解氧的量，目前又发展了测定总有机碳（TOC）和总需氧量（TOD）的方法。

4）pH值　这是测定废水水质的重要指标之一。因为各种动物、植物和微生物都有其适应的pH值范围，甚至铁路、桥梁、建筑物、排水管道等受水体pH值的影响也都很大。

5）细菌　废水中有时含有对人体和牲畜有危害的致病细菌，如霍乱、伤寒、痢疾等病菌。测定废水被细菌污染的程度，是用每毫升水中细菌的总数和大肠菌的数目两个指标来表示的。水体若含有大肠菌，就说明已被污染。

除以上五个表示水体污染情况的重要指标外，还有温度、颜色等也是反映水体污染情况的指标。

我国对各类水质已制订了统一的标准，现分别介绍如下：

表2-1 工业废水最高容许排放浓度

有害物质名称	最高容许排放浓度(mg/L)
汞及其无机化合物	0.05（按Hg计）
镉及其无机化合物	0.1（按Cd计）
六价铬化合物	0.5（按Cr^{6+}计）
砷及其无机化合物	0.5（按As计）
铅及其无机化合物	1.0（按Pb计

注：本表摘自《工业"三废"排放试行标准》（GBJ_4—73）表2.

表2-2 工业废水最高容许排放浓度

有害物质或项目名称	最高容许排放浓度(mg/L)
pH值	6—9
悬浮物(水力排灰、洗煤水、水力冲渣、尾矿水)	500
生化需氧量（5天20℃）	60
化学耗氧量（重铬酸钾法）	100[1)]
硫化物	1
挥发性酚	0.5
氰化物（以游离氰根计）	0.5
有机磷	0.5
石油类	10
铜及其化合物	1（按Cu计）
锌及其化合物	5（按Zn计）
氟的无机化合物	10（按F计）
硝基苯类	5
苯胺类	3

注：本表摘自《工业"三废"排放试行标准》（GBJ_4—73）表3.

1） 造纸、制革、脱脂棉<300mg/L.

1）工业废水最高容许排放浓度应符合表2-1和表2-2的规定。

工业废水中有害物质的最高容许排放浓度，分为两类：

第一类，能在环境或动植物体内蓄积，对人体健康产生长远影响的物质。含此类物质的废水，在车间或车间处理设备排出口应符合表2-1规定的标准，但不得用稀释的方法代替必要的处理。

第二类，其长远影响小于第一类的有害物质，在工厂排出口的水质应符合表2-2的规定。

2）地面水水质卫生要求和水中有害物质最高容许浓度应符合表2-3和表2-4的规定。

表2-3 地面水水质卫生要求

指　　标	卫　　生　　要　　求
悬浮物质色、臭、味	含有大量悬浮物质的工业废水，不得直接排入地面水体，不得呈现工业废水和生活污水所特有的颜色、异臭或异味
漂浮物质	水面上不得出现较明显的油膜和浮沫
pH值	6.5—8.5
生化需氧量(5天20℃)	不超过3—4mg/L
溶解氧	不低于4mg/L
有害物质	不超过表2-4规定的最高容许浓度
病原体	含有病原体的工业废水和医院污水，必须经过处理和严格消毒，彻底消灭病原体后方准排入地面水体

注：本表摘自《工业企业设计卫生标准》（TJ36—79）表2.

3）生活饮用水水质应符合表2-5的规定。

4）渔业水域水质应符合表2-6的规定。

5）农田灌溉用水的水质应符合表2-7的规定。

6）海水水质要求应符合表2-8的规定。海水中有害物质

表2-4 地面水中有害物质的最高容许浓度

物质名称	最高容许浓度（mg/L）	物质名称	最高容许浓度（mg/L）
乙腈	5.0	钒	0.1
乙醛	0.05	松节油	0.2
二硫化碳	2.0	苯	2.5
二硝基苯	0.5	苯乙烯	0.3
二硝基氯苯	0.5	苯胺	0.1
二氯苯	0.02	苦味酸	0.5
丁基黄原酸盐	0.005	氟化物	1.0
三氯苯	0.02	活性氯	不得检出（按地面水需氯量计算）
三硝基甲苯	0.5	挥发酚类	0.01
马拉硫磷（4049）	0.25	砷	0.04
己内酰胺	按地面水中生化需氧量计算	钼	0.5
六六六	0.02	铅	0.1
六氯苯	0.05	钴	1.0
内吸磷（E059）	0.03	铍	0.0002
水合肼	0.01	硒	0.01
四乙基铅	不得检出	铬：三价铬	0.5
四氯苯	0.02	六价铬	0.05
石油（包括煤油、汽油）	0.3	铜	0.1
		锌	1.0
甲基对硫磷（甲基E605）	0.02	硫化物	不得检出（按地面水溶解氧计算）
甲醛	0.5	氰化物	0.05
丙烯腈	2.0	氯苯	0.02
丙烯醛	0.1	硝基氯苯	0.05
对硫磷（E605）	0.003	锑	0.05
乐戈（乐果）	0.08	滴滴涕	0.2
异丙苯	0.25	镍	0.5
汞	0.001	镉	0.01
吡啶	0.2		

注：1．表2-3、表2-4所列各项指标和有害物质的检验方法，应按现行的《地面水水质监测检验方法》执行。

2．本表摘自《工业企业设计卫生标准》（TJ36—79）表3。

表2-5 生活饮用水水质标准

项　　目	标　　准
感官性状指标：	
色	色度不超过15度，并不得呈现其它异色
浑浊度	不超过5度
臭和味	不得有异臭、异味
肉眼可见物	不得含有
化学指标：	
pH值	6.5—8.5
总硬度(以CaO计)	不超过250mg/L
铁	不超过0.3mg/L
锰	不超过0.1mg/L
铜	不超过1.0mg/L
锌	不超过1.0mg/L
挥发酚类	不超过0.002mg/L
阴离子合成洗涤剂	不超过0.3mg/L
毒理学指标：	
氟化物	不超过1.0mg/L，适宜浓度0.5—1.0mg/L
氰化物	不超过0.05mg/L
砷	不超过0.04mg/L
硒	不超过0.01mg/L
汞	不超过0.001mg/L
镉	不超过0.01mg/L
铬（六价）	不超过0.05mg/L
铅	不超过0.1mg/L
细菌学指标：	
细菌总数	每mL水中不超过100个
大肠菌群数	每L水中不超过3个
游离性余氯	在接触30min后应不低于0.3mg/L，集中式给水除出厂水应符合上述要求外，管网末梢水不低于0.05mg/L

注：本表摘自《生活饮用水卫生标准》（TJ20—76）。

表2-6 渔业水域水质标准

项　　目	标　　准
色、臭、味	不得使鱼虾贝藻类带有异色、异臭、异味
漂浮物质	水面不得出现明显油膜或浮沫
悬浮物质	人为增加的量不得超过10mg/L，而且悬浮物质沉积于底部后，不得对鱼虾贝藻类产生有害的影响
pH值	淡水6.5—8.5，海水7.5—8.5
生化需氧量（5天20℃）	不超过5mg/L；冰封期不超过3mg/L
溶解氧	24h中，16h以上必须大于5mg/L，其余任何时候不得低于3mg/L，对于鲑科鱼类栖息水域冰封期，其余任何时候不得低于4mg/L
汞	不超过0.0005mg/L
镉	不超过0.005mg/L
铅	不超过0.1mg/L
铬	不超过1.0mg/L
铜	不超过0.01mg/L
锌	不超过0.1mg/L
镍	不超过0.1mg/L
砷	不超过0.1mg/L
氰化物	不超过0.02mg/L
硫化物	不超过0.2mg/L
氟化物	不超过1.0mg/L
挥发性酚	不超过0.005mg/L
黄　　磷	不超过0.002mg/L
石油类	不超过0.05mg/L
丙烯腈	不超过0.7mg/L
丙烯醛	不超过0.02mg/L
六六六	不超过0.02mg/L
滴滴涕	不超过0.001mg/L
马拉硫磷	不超过0.005mg/L
五氯酚钠	不超过0.01mg/L
苯　　胺	不超过0.4mg/L
对硝基氯苯	不超过0.1mg/L
对氨基苯酚	不超过0.1mg/L
水合肼	不超过0.01mg/L

续表2-6

项　　目	标　　准
邻苯二甲酸二丁脂	不超过0.06mg/L
松 节 油	不超过0.3mg/L
1，2，3-三氯苯	不超过0.06mg/L
1,2,3,4,5-四氯苯	不超过0.02mg/L

注：1. 放射性物质的标准，应按现行的《放射防护规定》（GBJ 8—74）中关于露天水源中放射性物质限制浓度的规定执行.

2. 本表摘自《渔业水质标准（试行）》（TJ35—79）.

表2-7　农田灌溉用水水质标准

项　　目	标　　准
水　　温	不超过35℃
pH　值	5.5—8.5
全 盐 量	非盐碱土农田不超过1500mg/L
氯化物（按Cl计）	非盐碱土农田不超过300mg/L
硫化物（按S计）	不超过1mg/L
汞及其化合物（按Hg计）	不超过0.001mg/L
镉及其化合物（按Cd计）	不超过0.005mg/L
砷及其化合物（按As计）	不超过0.05mg/L
六价铬化合物（按Cr^{+6}计）	不超过0.1mg/L
铅及其化合物（按Pb计）	不超过0.1mg/L
铜及其化合物（按Cu计）	不超过1.0mg/L
锌及其化合物（按Zn计）	不超过3mg/L
硒及其化合物（按Se计）	不超过0.01mg/L
氟化物（按F计）	不超过3mg/L
氰化物（按游离氰根计）	不超过0.5mg/L
石 油 类	不超过10mg/L
挥发性酚	不超过1mg/L
苯	不超过2.5mg/L
三氯乙醛	不超过0.5mg/L
丙 烯 醛	不超过0.5mg/L

注：1. 同表2-6注1.

2. 本表摘自《农田灌溉水质标准（试行）》（TJ24—79）.

最高容许浓度应符合表2-9的规定。

按海水的用途，海水水质分为三类：

第一类适用于保护海洋生物资源和人类的安全利用（包括盐场、食品加工、海水淡化、渔业和海水养殖等用水）以及海上自然保护区。

第二类适用于海水浴场及风景游览区。

第三类适用于一般工业用水、港口水域和海洋开发作业区等。

表2-8 海水水质要求

污染物名称	第一类	第二类	第三类
悬浮物质	人为造成增加的量不得超过10mg/L	人为造成增加的量不得超过50mg/L	人为造成增加的量不得超过150mg/L
色、臭、味	海水及海产品无异色异臭异味		海水无异色异臭异味
漂浮物质	水面不得出现油膜、浮沫和其它杂质		水面不得出现明显的油膜、浮沫和其他杂质
pH	7.5—8.4	7.3—8.8	6.5—0.0
化学耗氧量	<3mg/L	<4mg/L	<5mg/L
溶解氧	任何时候不低于5mg/L	任何时候不低于4mg/L	任何时候不低于3mg/L
水温	不超过当地、当时水温4℃		
大肠菌群数	不超过10000个/L（供人生食的贝类养殖水质不超过700个/L）		
病原体	含有病原体的工业废水、生活污水须经过严格消毒处理，消灭病原体后，方可排放		
底质	砂石等表面的淤积物不得妨碍种苗的附着生长		
	溶出的成分应保证海水水质符合表2—8、表2—9的要求		
有害物质	应符合表2—9规定的最高容许浓度要求		

注：本表摘自《海水水质标准》（GB3097—82）。

表2-9 海水中有害物质最高容许浓度

名称	最高容许浓度(mg/L)		
	第一类	第二类	第三类
汞	0.0005	0.001	0.001
镉	0.005	0.01	0.01
铅	0.05	0.1	0.1
总铬	0.1	0.5	0.5
砷	0.05	0.1	0.1
铜	0.01	0.1	0.1
锌	0.1	1.0	1.0
硒	0.01	0.02	0.03
油类	0.05	0.1	0.5
氰化物	0.02	0.1	0.5
硫化物	按溶解氧计		
挥发性酚	0.005	0.01	0.05
有机氯农药	0.001	0.02	0.04
无机氮	0.1	0.2	0.3
无机磷	0.015	0.03	0.045

注：1. 无机氮和无机磷为防止暖流内湾海域产生"赤潮"的限制值；海水中放射性物质应符合《放射防护规定》(GBI8—74)中露天水源的限制浓度.

2. 本表摘自《海水水质标准》(GB3097—82).

2.2 废水处理的基本方法

废水处理的方法很多，随着科学技术的发展和进步，必将还有新的处理方法不断出现。目前，一般将废水处理方法归纳为物理法、化学法、生物法等。

物理法是利用物理作用处理废水的方法。例如，采用重

力沉降法和混凝沉淀法可以去除选矿厂废水中的悬浮固体颗粒；采用蒸馏—冷却法和酸化挥发（吹脱）法可以处理高浓度含氰废水并回收氰化物。

化学法是利用化学反应的作用处理废水。例如，采用中和法处理矿山和选矿厂的酸、碱废水；采用化学沉淀法处理选矿厂废水中的重金属离子等。

生物法是利用微生物作用处理废水。例如，我国某选矿厂的废水在尾矿库进行自然净化，取得了较好的效果。

关于废水处理的基本方法及其分类见表2-10。

必须指出，表2-10中所列的各种处理方法和适用范围，是仅供选用者参考的。由于废水的性质不同，处理后废水的用途或排放废水的受纳水体的水文、地理环境不同，各种方法的选用或联合应用，其适用范围是可以变化的。例如，若将选矿厂废水作循环用水时，只需进行预处理。但若排入饮用水源就必须进行最终处理。

根据处理的程度，废水的处理一般分为三级。

一级处理（亦称预处理）是采用物理处理方法中的各种处理单元，从废水中去除悬浮固体污染物，使废水初步得到净化。经过一级处理后，悬浮固体物的去除率一般为70—80%，生化需氧量（BOD）的去除率为25—40%左右。

二级处理（亦称生化处理）是通过微生物的代谢作用，将废水中呈溶液、胶体或微细悬浮状态的有机污染物转化为稳定的无害物质。经过二级处理后，废水中可生物降解的有机污染物的去除率达90%左右，固体悬浮物的去除率为90—95%。使水质大大改善，且大部分可以达到排放标准。但是，若废水中含有重金属离子或含有不易被生物降解的有机污染物时，就不容易去除。同时，在处理过程中，常使处理水出现磷、氮富营养化的现象，有时还可能含有病原微生物等。

表2-10 废水处理的基本方法

分类	处理和利用的方法		处理对象	适用范围
	调节		使水质、水量均衡	预处理
物理法	重力分离法	沉淀	可沉物质	预处理
		隔油	颗粒较大的油珠	预处理
		气浮	乳状油，比重近于1的悬浮物	中间处理
	离心分离法	水力旋流器	比重大的悬浮物，如铁皮、砂等	预处理
		离心机	乳状油、纤维、纸浆等	预处理或中间处理
	过滤	格栅	粗大悬浮物	预处理
		筛网	较小的悬浮物	预处理
		砂滤	细小的悬浮物及乳状油等	中间或最终处理
		布滤	细小悬浮物，沉淀脱水	中间或最终处理
		微孔管	极细小的悬浮物	最终处理
		反渗透	某些分子和离子	中间或最终处理
化学及物理化学法	热处理	蒸发	高浓度酸、碱、盐废液	中间处理
		结晶	可结晶的盐类，如亚硫酸铁，黄血盐等	最终处理
	投药法	混凝	胶体，乳状油，细微颗粒	中间处理
		中和	酸或碱、重有色金属离子	中间或最终处理
		氧化还原	溶解有害物，如CN、Cr、Hg等	最终处理
	传质法	蒸馏	溶解性挥发物，如单元分子	中间处理
		吹脱	溶解性气体，如H_2S、CO_2	中间处理
		萃取	溶液性物质，如酚	中间处理
		吸附	溶解性物质，如酚、Hg	中间或最终处理
		离子交换	可离解物质，如盐类	中间或最终处理
		电渗析	可离解物质，如盐类	中间或最终处理
生化法	天然生化法	农田灌溉	胶体状或可溶性有机物	最终处理
		养鱼塘	胶体状或可溶性有机物	最终处理
	人工生化法	生物滤池	胶体状或可溶性有机物	中间或最终处理
		生活污泥法	胶体状或可溶性有机物	中间或最终处理

三级处理（亦称深度处理）是采用化学或物理化学的处理方法，进一步去除二级处理后尚未去除的污染物，其中包括重金属毒物，微生物难以降解的有机污染物、磷、氮以及其它可溶性的无机毒物等，使水质达到用水要求。

3

选矿厂废水的处理

3.1 含悬浮物废水的处理

3.1.1 自然净化法

选矿厂废水在尾矿池自然净化后循环利用或达标排放，是废水净化处理方法中成本最低、操作管理最简单的方法。因此，目前国内外都普遍采用。据报道，美国铜业废水的处理以尾矿池法为主，约占废水处理总量的70%（表3-1）。

表3-1 美国铜业废水处理方法比较

处理方法	尾矿池法	其它沉淀法	稀释法	中和法	未处理
废水量(%)	69.2	3.7	3.7	0.1	23.3

我国平桂矿务局、贵州汞矿、杨家杖子矿务局、大河铜矿等选矿厂利用尾矿池的自然净化作用，取得了较好的效果。如平桂矿务局利用尾矿池的自然净化作用，可使尾矿水中的硫从5402.7ppm降低到30.10ppm，砷从29.1ppm降低到0.218ppm，净化后的水循环利用，20多年来，从不外排，达到了零排放标准。

杨家杖子矿务局利用尾矿池自然净化后的废水中，有毒有害物质的含量大幅度下降，其中剧毒的氰化物去除率高达78%左右（表3-2）。

表3-2 杨家杖子选矿废水自然净化效果

项 目	pH值	铁	铜	锌	氰化物	砷
尾矿水	9.1	2.32	0.13	0.14	0.48	0.02
自净水	7.65	0.15	0.098	未检出	0.103	0.03

项 目	汞	镉	钼	硫酸盐	镁	钙
尾矿水	0.0063	0.0026	25.62	576.96	20.18	52.10
自净水	0.001	未检出	0.74	587.52	12.16	71.34

注：表中单位除pH值外均为mg/L。

浮选废水在尾矿库中自然净化时，黄药可按下式水解净化：

$$ROCSSNa+H_2O=ROCSSH+Na^++OH^-$$

$$ROCSSH=ROH+CS_2$$

对黄药水解自净试验是将黄药配成浓度为0.5mg/L的溶液，然后将溶液倒进数个500mL的烧杯内，逐日按时取样检验杯中溶液含黄药的浓度，其试验结果如表3-3所示。

从表3-3的数据可以看出，黄药在静置条件下的水解净化速度是相当快的，经过11d之后，净化效率高达95%以上。同时可以看出，在试验条件下，黄药的递减量随时间的增加而增加，浓度越高递减量越大。

国外某选厂含氰废水的自净试验结果见表3-4。

尾矿池自然净化选矿废水的作用机理，是相当复杂的，可看作是各种化学的、物理的、生物的净化作用的综合结

表3-3 黄药自净试验结果表

时间(d)	1	2	3	4	5
温度(℃)		12	15	11.8	10.8
含量(mg/L)	0.5	0.4	0.3	0.25	0.2
递减量(mg/L)		0.1	0.1	0.05	0.05

时间(d)	6	7	8	9	10	11
温度(℃)	14.3	11.5	12.8	13	11	12
含量(mg/L)	0.12	0.10	0.08	0.07	0.06	<0.05
递减量(mg/L)	0.08	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01

表3-4 含氰废水的自净试验结果

时间(d)	1	2	3	4	5	6	7	8
KCN(mg/L)	12.35	9.45	8.35	5.20	2.53	1.20	0.23	0.03

果。由于各选矿厂废水中所含组分的物理性质和化学性质不同，各种尾矿池所处的环境地质及气象条件和水生生物等因素的差异，净化作用也有所不同。因此，关于选矿厂尾矿池自然净化废水的作用机理，目前尚无统一理论。但可以概括为以下几方面的净化作用：

1）物理净化作用　如废水中悬浮固体物在重力作用下的自然沉降作用；由于降雨或补充新水的稀释净化作用；废水中微细颗粒之间发生的凝聚沉降作用；废水中存在FeS_2、FeS等的吸附净化作用等。

2）化学净化作用　如生成氢氧化物和碱式盐沉淀的中和水解作用；生成难溶硫化物的沉淀作用；生成溶度积较小

的金属盐类沉淀作用以及某些选矿药剂的氧化分解作用等。

3）生物净化作用　选矿厂的尾矿池，随着使用年限的增加，就逐渐形成适合某些水生生物生活的环境，并构成一个自然生态系统。如杨家杖子矿务局的尾矿池，是1953年交付使用的。现在用眼睛观察就可以见到其中有藻类、水草、昆虫、幼虫、鱼类等水生动植物。因此，尾矿池不仅是一座大型沉淀池，也是一座大型的自然曝气氧化池。生物净化作用不仅可以通过细菌的作用降解废水中的有机污染物，还可以通过某些特殊的微生物类群吸收并浓缩废水中的汞、锌、镉等重金属元素，把它们通过生物作用固定在底部的沉积物中，使废水逐步得到净化。

3.1.2　混凝沉淀法[14]

混凝沉淀法已广泛地应用于选矿厂废水的处理，因为它能有效地使废水中沉降速度小于1cm/min的悬浮固体颗粒、胶体、可溶性重金属盐类和有机物等加速沉降。

混凝过程是凝聚和絮凝两个过程的统称。混凝沉淀法将无机凝聚剂的电性中和作用和压缩双电层作用以及高分子絮凝剂的吸附作用、桥连作用、卷带作用结合起来，故沉淀效果显著。

凝聚和絮凝除上述的作用不同之外，还表现在凝聚过程既包括胶体溶液的脱稳，又包括颗粒的迁移和聚集；而絮凝只包括颗粒的迁移和聚结。

选矿厂废水处理的混凝沉淀法，就是向废水中加入化学混凝剂(凝聚剂和絮凝剂)，使废水中的某些溶解态和胶体态的污染物，转变为凝聚状态的絮体而沉降分离，故又称为化学混凝沉淀法。在实际废水处理中，根据废水及悬浮固体污染物的特性不同，可采用不同的混凝剂，既可单独使用无机

凝聚剂或有机高分子絮凝剂进行沉淀分离，也可将二者联合使用进行混凝沉淀。

我国选矿厂废水处理中经常使用的混凝剂有：硫酸铝［$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$］、明矾［$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$］、硫酸亚铁（又称绿矾）［$FeSO_4 \cdot 7H_2O$］、三氯化铁［$FeCl_3 \cdot 6H_2O$］等无机凝聚剂以及高分子絮凝剂，如聚丙烯酰胺（非离子型）等。

我国某铅锌矿选矿厂针对废水中悬浮固体颗粒细、沉降速度慢的特点，在尾矿池中投加硫酸铝以后，使尾矿水中的悬浮固体物加速沉降，净化水达到排放标准。

该矿选厂废水中悬浮固体物的化学成分复杂，粒度极细，大部分是10—20μm的细小微粒，所以沉降得很慢。其静态沉降速度仅为1.2mm/d。在投加无机凝聚剂精制硫酸铝［$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$］以后，使废水中的悬浮固体微粒凝聚而加速沉降。其主要作用机理如下。

硫酸铝配成水溶液时，会按下式发生水解：

$$Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

把硫酸铝溶液加入废水后，当$Al_2(SO_4)_3$稀释到50—150mg/L以下时，部分Al^{3+}对水中带负电的胶体可能产生压缩双电层的作用。但Al^{3+}存在的时间极为短暂，且只有在pH≤4的条件下才有可能存在。与此同时，Al^{3+}继续发生水解反应：

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$$

$$Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + 2H^+$$

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+$$

$$Al^{3+} + 4H_4O \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 4H^+$$

由于水是极性分子，所以Al^{3+}在水中是以水合络离子［$Al(H_2O)_6^{3+}$］的形态存在的。中心离子Al^{3+}带有很高的正

电荷，使包围它的水中的O—H键极化，产生使氢离解的倾向：

$$Al(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$$

当废水中具有一定的碱度时，平衡向右移；在碱度足够时，上述离解产物进一步按下式发生离解反应：

$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} \rightleftharpoons [Al(OH)_2(H_2O)_4]^{+} + H^+$$

$$[Al(OH)_2(H_2O)_4]^{+} \rightleftharpoons [Al(OH)_3(H_2O)_3]\downarrow + H^+$$

若废水的pH值提高到碱性范围时，则生成的$Al(OH)_3$溶胶发生溶解，生成可溶性的铝酸离子：

$$[Al(OH)_3(H_2O)_3] + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + 3H_2O$$

上述一系列水解反应，使其产物的有效电荷不断地降低。但当金属配位体H_2O被OH^-所代替后，其表面吸附能力却大为增强，故羟基水合络离子的混凝效果反而比Al^{3+}离子更好。

此外，在水解过程中还发生羟基水合铝离子的羟基架桥絮凝反应，生成多核络合物。其多核络离子具有多羟基和高电荷，吸附能力和电性中和作用都很强，所以硫酸铝是特别有效的混凝剂之一。

根据该选厂1983年对采用硫酸铝混凝剂净化水质取样测定的结果：废水中含铅量由原来的2.58mg/L降到0.25mg/L，锌由2.03mg/L降为0.35mg/L，铜由1.8mg/L降为小于0.03mg/L，其它成分也都全部符合排放标准。

又如某银矿的选矿厂废水，其悬浮固体物的含量高达2100mg/L，超过国家排放标准的四倍多。由于选矿厂矿石的磨矿粒度较细，一200目达97%，故废水中10—20μm细粒分散多，胶体分散多，离子分散多，使废水具有明显的胶体溶液特性，很难沉降。对这种废水进行混凝沉降的试验结果表明：若用石灰乳（10%）调节废水的pH值至8.5—9时，投

加$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$或$FeCl_3 \cdot 6H_2O$三种凝聚剂中的任何一种，而且投加的药量为200—300mg/L，都可以使净化后的水达到排放标准。

无机混凝剂的铁盐水解过程和作用机理与铝盐相类似，它们都能够在水解过程中以不同的形态发挥三种作用：Al^{3+}或Fe^{3+}与低聚合度高电荷的多核络离子的脱稳凝聚作用；高聚合度络离子的桥连絮凝作用和以氢氧化物沉淀形态存在的网捕絮凝作用。这三种作用可能同时存在，但在不同的条件下，可能以某一种作用为主。一般在pH值偏低、胶体和悬浮微粒含量高，混凝剂用量尚不足的反应开始阶段，脱稳凝聚是主要形式；当pH值较高、污染物浓度较低、混凝剂用量充分时，网捕絮凝是主要形式；而在pH值和混凝剂的用量适中时，则桥连絮凝是主要的作用形式。

该选矿厂还加硫酸铝150—200mg/L，3#絮凝剂1—1.5mg/L净化废水，可使废水中悬浮固体物降为46.3—89.5mg/L。

我国北京矿冶研究总院研制的新型混凝剂——SG型田菁胶，可使选矿废水的悬浮物从1966ppm降为48ppm，混凝效果显著。

3.2 酸、碱废水的中和处理[15]

在自然环境中所有正常生活的动植物，都有一个适宜的pH值允许范围。任何有生命的生物体，其健康不仅取决于pH的绝对值，同样也取决于pH值的变化频率。例如，通常人眼分泌的泪液pH值为7.4，即使其变化小于0.1时就会刺激眼睛。

各种建筑物和金属材料、构件等也都有一定的耐酸、碱腐蚀的范围。

我国对工业废水排放及各类水质pH值的要求，可参见本书第二章中表2-2至表2-9的有关规定。

选矿厂排出的废水，其pH值往往超过国家规定的允许范围。特别是浮选厂废水的pH值，一般都在9—12之间。表3-5为我国部分选矿厂浮选废水的pH值。而大多数含硫化矿物的矿山，其采场排出的废水多呈酸性，表3-6为我国部分矿山酸性废水的pH值。

表3-5 我国部分选矿厂浮选废水的pH值

编号	1	2	3	4	5	6	7
pH值	9.1	8.9—9.3	11.47—11.52	10.4	11.6[1)]	10	10

1)铁精矿浓密机溢流水。

表3-6 我国部分矿山酸性废水pH值表

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
pH值	2.5—3	2.3—2.8	2—5.2	2—4.5	5	2.55	4—6	3.3

中和法处理酸、碱废水，其确切的含义应该是调节废水中氢离子（H^+）或氢氧根离子（OH^-），使两者保持平衡，即浓度相等。一般水溶液中氢离子（H^+）的浓度或活度用pH值表示，即：

$$pH=-\lg[H^+] \text{ 或 } pH=-\lg a_{H^+} \qquad (3-1)$$

式中 $[H^+]$——表示氢离子的浓度，mol/L；

a_{H^+}——表示氢离子的活度。

强酸的稀溶液可以认为是完全离解的，即水溶液中的酸分子全部离子化，故有：

$$a_{H^+}=[H^+] \qquad (3-2)$$

若水溶液处于中性时，则氢离子[H^+]和氢氧根离子[OH^-]的浓度相等。在温度为25℃时生成的离子浓度积（K_P）为：

$$(-\lg[H^+])(-\lg[OH^-])=-\lg K_P \qquad (3-3)$$

$$K_P=1.008\times10^{-14}$$

因此，当水溶液处于中性时的pH值为：

$$pH=\frac{-\lg K_P}{2}=7=pOH \qquad (3-4)$$

在工业生产和废水处理实践中，通常将酸、碱溶液或废水调整pH值使其达到或接近中性，或者达到国家规定的排放标准，此类处理方法统称为中和法。

处理酸性废水常用的碱性中和剂是：石灰（CaO）、石灰石（$CaCO_3$）、白云石（$CaCO_3\cdot MgCO_3$）、苛性钠（NaOH）、碳酸钠（Na_2CO_3）等。但是，若在工厂附近有碱性废水和碱性废渣，如化学软水站的白垩渣（主要含$CaCO_3$），乙炔站的电石渣（主要含$Ca(OH)_2$），热电厂的硼泥渣（含$Ca(OH)_2$）等，应优先考虑利用这些废水和废渣来中和处理酸性废水。

处理碱性废水的酸性中和剂，可以使用各种无机酸，如H_2SO_4，HCl，HNO_3。但是HCl和HNO_3的价格较贵，腐蚀性强。故一般常用H_2SO_4，也可以用SO_2和CO_2作中和剂。如能利用烟道气中的SO_2和CO_2作中和剂则更经济。若选矿厂附近有酸性矿山废水或废电解液可用作碱性废水的中和剂，则应优先考虑采用以废治废的中和处理方案。

中和剂的用量，可以通过试验确定，也可按中和反应的化学计量关系进行计算。例如，碱性中和剂的用量（以G_c表示，单位为kg/d），可以按下式进行计算：

$$G_c=(K/P)(Qc_1a_1+Qc_2a_2) \qquad (3-5)$$

式中 Q——表示废水流量，m^3/d；

c_1——表示废水含酸量，kg/m^3；

a_1——表示中和1kg酸所消耗的碱量，kg；

c_2——表示废水中需中和的酸性盐量，kg/m^3；

a_2——表示中和1kg酸性盐类所需碱性药剂量，kg；

K——表示过量系数；

P——表示碱性中和剂的有效成分含量，%。

若用碱性药剂与废水中的酸按等当量的关系进行中和反应时，则c_1和c_2即为废水中酸（或盐）的浓度，可由水质分析确定。当用石灰中和硫酸时，过量系数K值为1.05—1.10（湿投）或为1.4—1.5（干投）；若中和盐酸和硝酸时，过量系数K值取1.05。碱性药剂的比耗量a（即中和1公斤酸或盐时所需要的碱性药剂公斤数），可由等当量反应的化学计算关系求得。常用的碱性药剂比耗量a值见表3-7。酸性中和剂的比耗量值见表3-8。

酸、碱废水的中和反应，可以分为以下三种类型，即：

1）废水与液体中和剂（包括药剂、废水、废液）之间的反应，如：

$$2NaOH+H_2SO_4=Na_2SO_4+2H_2O \quad (3-6)$$

$$NaOH+HCl=NaCl+H_2O \quad (3-7)$$

$$NaOH+HNO_3=NaNO_3+H_2O \quad (3-8)$$

$$Ca(OH)_2+H_2SO_4=CaSO_4\downarrow+2H_2O \quad (3-9)$$

2）废水与固体中和剂（包括石灰、石灰石及各种废渣）之间的中和反应，如：

$$CaO+H_2SO_4=CaSO_4\downarrow+H_2O \quad (3-10)$$

$$CaCO_3+H_2SO_4+H_2O=CaSO_4\cdot 2H_2O+CO_2 \quad (3-11)$$

$$Ca(OH)_2+H_2SO_4=CaSO_4\downarrow+2H_2O \quad (3-12)$$

$$Ca(OH)_2+2HCl=CaCl_2+2H_2O \quad (3-13)$$

表3-7 碱性药剂比耗量（理论）

酸类 \ 碱类	CaO	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	Na_2CO_3	NaOH	$CaMg(CO_3)_2$
H_2SO_4	0.57	0.755	1.02	1.08	0.816	0.94
H_2SO_3	0.68	0.9	1.22	1.292	0.975	1.122
HNO_3	0.445	0.59	0.795	0.84	0.635	0.732
HCl	0.77	1.01	1.37	1.45	1.1	1.29
CO_2	1.27	1.68	2.27	2.41	1.82	2.09
H_3PO_4	0.86	1.13	1.53	1.62	1.22	1.41
CH_3COOH	0.466	0.616	0.83	0.88	0.666	1.53
H_2SiF_6	0.38	0.51	0.69	0.73	0.556	0.63
$FeSO_4$	0.37	0.487	0.658	0.7	0.526	0.605
$CuSO_4$	0.376	0.463	0.626	0.664	0.551	0.576
$FeCl_2$	0.44	0.58	0.79	0.835	0.63	0.725

表3-8 酸性中和剂的比耗量

碱类 \ 酸类	H_2SO_4		HCl		HNO_3		CO_2	SO_2
	100%	98%	100%	36%	100%	65%		
NaOH	1.22	1.24	0.91	2.53	1.57	2.42	0.55	0.80
KOH	0.88	0.90	0.65	1.80	1.13	1.74	0.39	0.57
$Ca(OH)_2$	1.32	1.35	0.99	2.74	1.70	2.62	0.59	0.86
NH_3	2.88	2.94	2.14	5.95	3.71	5.71	1.29	1.88

3）废水与气体（包括压缩气体和各种烟道废气）之间的中和反应，如：

$$SO_2+Ca(OH)_2=CaSO_3\downarrow+H_2O \quad (3-14)$$

$$CO_2+2NaOH=Na_2CO_3+H_2O \quad (3-15)$$

$$CO_2+Ca(OH)_2=CaCO_3\downarrow+H_2O \quad (3-16)$$

$$SO_3+2NaOH=Na_2SO_4+H_2O \quad (3-17)$$

$$H_2S+2NH_4OH=(NH_4)_2S+2H_2O \quad (3-18)$$

在废水中和处理工艺中，采用中和药剂（包括酸、碱中和剂）进行处理的方法，称为药剂中和法；将废水通过滤料层（固体中和剂）而中和的方法，称为过滤中和法；还有一种用废水、废气和废渣相互中和的方法。

以废治废的中和方法，在我国矿山和选矿厂废水处理中得到了成功的应用。例如，某矿山将采场排出的酸性废水与选矿厂的碱性废水按1∶5的比例混合后，用于浮选硫精矿。多余的酸性废水送尾矿库，与选矿厂的尾矿水进行中和处理，取得了较好的效果。原矿山酸性废水中，pH值，CN，Zn的含量都超过排放标准。选厂的碱性废水除pH值外，S^{2-}离子也超过排放标准。而中和处理后的尾矿库溢流水中，所有的指标都符合国家的排放标准，见表3-9。

表3-9 选矿碱性水与采矿酸性水中和处理结果

项　目	pH值	Cu	Pb	Zn	S^{2-}	悬浮固体
碱性水	11.4	0.07	痕量	—	2.57	—
酸性水	4.4	9.05	0.172	7.13	0.097	449.8
尾矿库溢流水	7.4	0.08	0.035	0.085	0.26	7.4

注：表中单位除pH值以外均为mg/L。

3.3 含氰废水的处理[16—18]

3.3.1 含氰废水的危害及处理方法

选矿厂废水中毒性最大、危害最严重的是含氰化物的废水。氰化物是剧毒物质，对人的致死剂量KCN为0.12g，NaCN为0.1g，HCN仅为0.05g。氰化物对鱼的致死浓度为0.04—0.1mg/L。故国内外对含氰废水的处理都很重视。

我国某铜矿曾将含氰化物超过国家规定排放标准的选矿厂废水，未经处理而直接排放到附近的河水中，先后两次造成8头骡马和27头羊饮了河水死亡的氰化物中毒事件，该矿赔偿经济损失三万多元。某铅锌矿过去曾因用氰化钠作铅锌分选的抑制剂，致使选矿厂废水中含氰化物浓度大大超过排放标准，污染附近农田数千亩。

我国从70年代以来，在实现无氰或少氰浮选工艺改革方面已取得了显著的成效，含氰废水的排放量已大大减少。但是，我国黄金矿山采用氰化法的选矿厂，仍然产生着大量含氰选矿废水，而且废水中含氰浓度都大大超过国家规定的排放标准（见表3-10）。某些国家对含氰废水的排放标准见表3-11。

含氰废水的处理方法很多，按其性质和目的可以分为两

表3-10 我国某些金矿选厂废水含氰浓度（%）

选厂编号	1	2	3	4	5	6	7
CN含量	2000—2400	650—670	800—1000	1500—2000	520	510	30
CNS含量	400—500	370—400		800	800		

表3-11 几个国家对含氰废水的排放标准（mg/L）

国　名	中国	美　国	英　国	日　本	苏联
排放标准	0.5	0.2—0.4	0.1—0.2	0.02—1.0	0.1

大类：一类是将有毒的氰根或氰化物转化为无毒的物质的净化法，如SO_2-空气法、臭氧法、碱氯化法、电解法等。这类方法适合于处理低浓度含氰废水。另一类是以回收废水中氰化物为目的的回收法，如酸化挥发法、蒸馏法、离子交换法等。这类方法适合于处理高浓度的含氰废水。根据需要也可以将上述两类方法中的处理工艺组成联合流程，如果以酸化挥发法回收处理后的废水，其含氰浓度仍然超过排放标准，就可采用碱氯化法或其它方法处理后再排放。

SO_2-空气法是净化含氰废水的新工艺。此法是在pH＝7—10的条件下，用SO_2、石灰、空气等作原料，用$CuSO_4$作催化剂处理含氰废水。使大部分CN^-被氧化成为无毒的CNO^-而去除。当废水中存在铁氰络离子时，铁被还原成Fe^{++}并生成$Me_2Fe(CN)_6 \cdot xH_2O$的沉淀物，也可去除部分CN^-。铜离子对氰离子和含氰络离子的氧化反应起催化作用。当铜离子使氰化物氧化时，自身被还原成亚铜离子，而SO_2和空气又把亚铜离子氧化成铜离子。

当pH＝9—10时，废水中的Cu^{++}，Zn^{++}，Ni^{++}，Ag^+，Au^{+++}等金属离子，可生成氢氧化物的沉淀而析出。试验结果表明，用此法处理后的废水中，含氰化物的总量在1mg/L以下。游离氰化物含量低于0.5mg/L，经常在0.2mg/L以下。

二氧化硫的理论消耗量为每克氰根（CN^-）需要2.46g二氧化硫。但生产中每克氰根所需SO_2的实际消耗量在2.5

—8g的范围内波动[21]。

此法的优点是净化效率高，不仅可以去除氰化物，而且可以去除废水中的铁、铜、镍、锌等重金属离子，反应速度快，处理成本低。

臭氧法净化含氰废水是较有效的方法之一。臭氧(O_3)是一种强氧化剂，废水中的简单氰化物、复合氰化物、硫代氰酸盐等都能被它有效地氧化分解。氧化反应分解的速度非常快，通常只需要15—20min，故净化效率高。此外，臭氧法还有操作管理方便，自动化程度较高、臭氧可就地制取无需运输和贮存设施等优点。

试验证明，当臭氧发生器每小时制取臭氧2.3kg，废水中含氰化物浓度为450mg/L，废水流速为$3m^3/h$时。净化水中含氰化物的浓度可降低为0.16mg/L。而且废水中的铜离子浓度也从11.5mg/L降为0.05mg/L，镍离子浓度则从12.1mg/L降为0.06mg/L。但硫酸盐离子的浓度则相反，从原来的62.6mg/L提高到189mg/L。

臭氧法的一个缺点是耗电量大，成本较高。例如用干燥好的空气由臭氧发生器制取臭氧时，其电耗为13—29kWh/kg，如果空气干燥得不好，则电耗更高，可达到43—57kWh/kg。另一缺点是废水中的有价组分不能回收利用。

目前臭氧发生器的生产能力还较小。故臭氧法处理含氰废水，还只适用于供电条件较好而废水流量不大的场合。为了深度净化废水，可以采用臭氧法与其它净化法联合处理的工艺。这样既可减少臭氧的用量，还可考虑综合回收废水中的有价组分。

离子交换法处理含氰废水的净化效果好，废水中的有价组分可以回收利用。并且离子交换剂还可以再生，净化水可以循环利用。如苏联Зыряновский选矿厂用浓密机溢流作了

试验。将溢流进行碳吸附后用AB-17X10阴离子交换剂处理。阴离子化以后的溶液中含铜0.8mg/L，含锌为2mg/L，含游离氰化物为40mg/L，仍返回选矿厂使用。结果金的回收率达100%，铜为95%，锌为93%，氰化物为83%。我国某金矿采用硫化钠、绿矾沉淀—离子交换工艺作了处理含氰废水的试验，取得了较好的结果。含氰废水经硫化钠、绿矾沉淀后，废水中氰的去除率可达98%左右。然后采用国产强碱性阴离子树脂201X7进行固定床吸附，其出水中含氰浓度降至0.5mg/L以下。

含氰废水的处理方法还有很多，如蒸馏法、电解法、液膜法、辐射法等。但大都还处于试验阶段。目前，国内外对于含氰废水的处理方法仍然主要是碱氯化法和酸化挥发法。

3.3.2 碱氯化法

氯化法净化含氰废水，就是用氯气或漂白粉等作氧化剂，将废水中的氰化物氧化分解为无毒的二氧化碳和氮气的净化方法。

根据采用的氧化剂不同，如漂白粉[$CaCl_2 \cdot Ca(OCl)_2 \cdot H_2O$]、次氯酸钠（NaClO）、液体氯、氯气等，而有漂白粉氯化法、次氯酸盐氯化法、液氯法和氯化法之称，也可统称为氯化法。因为氯化法处理含氰废水必须在碱性介质中进行，故又有碱氯化法或碱式氯化法之称。

（1）反应机理　次氯酸钠、漂白粉及氯气在水溶液中水解产生次氯酸（强氧化剂）：

$$NaClO + H_2O \rightleftharpoons HClO + NaOH \qquad (3-19)$$

$$Ca(OCl)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2HClO + Ca(OH)_2 \qquad (3-20)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl \qquad (3-21)$$

氯气和次氯酸都是强氧化剂，它们对废水中氰化物的氧

化分解反应按以下两步进行。

第一步，将CN^-氧化为CNO^-：

$$CN^- + ClO^- + H_2O \rightleftharpoons CNCl + 2OH^- \quad (3-22)$$

$$CNCl + 2OH^- \xrightleftharpoons{pH \geqslant 10} CNO^- + Cl^- + H_2O \quad (3-23)$$

$$CN^- + Cl_2 + 2OH^- = CNO^- + 2Cl^- + H_2O \quad (3-24)$$

第二步，CNO^-可以在不同pH值的条件下，进一步氧化降解或水解：

$$2CNO^- + 3ClO^- + H_2O \xrightleftharpoons{pH=7.5-9} N_2\uparrow + 3Cl^- + 2HCO_3^- \quad (3-25)$$

$$CNO^- + 2H^+ + H_2O \xrightleftharpoons{pH<2.5} NH_4^+ + CO_2\uparrow \quad (3-26)$$

或

$$2CNO^- + 3Cl_2 + 4OH = 2CO_2\uparrow + 6Cl^- + N_2\uparrow + 2H_2O \quad (3-27)$$

上述第一步反应生成的CNCl有剧毒，在碱性条件下可转变为毒性极微的CNO^-。而在酸性条件下CNCl是稳定的，且易挥发致毒。故若用氯气作氧化剂时，为了维持废水的pH值≥10就要不断地向废水中投加碱性药剂。若用次氯酸盐作氧化剂，由于水解反应生成碱性产物，故只需在反应开始时调整好pH值，以后可不再加碱性药剂。

从上述第二步水解反应可以看出：在酸性条件下(即pH<2.5)，水解产物有NH_4^+，这种氨态氮在水中仍然是污染物。而且将废水的pH值从第一步反应时的大于10降到小于2.5，需要消耗大量的酸，经济上是不合算的(废酸液例外)。因此，第二步反应一般是加过量的氧化剂，使CNO^-氧化降解的反应进行到底，称为完全氧化。而第一步的氧化反应则称为局部氧化。

（2）工艺流程　碱氯化法净化处理含氰废水的工艺流程如图3-1所示。

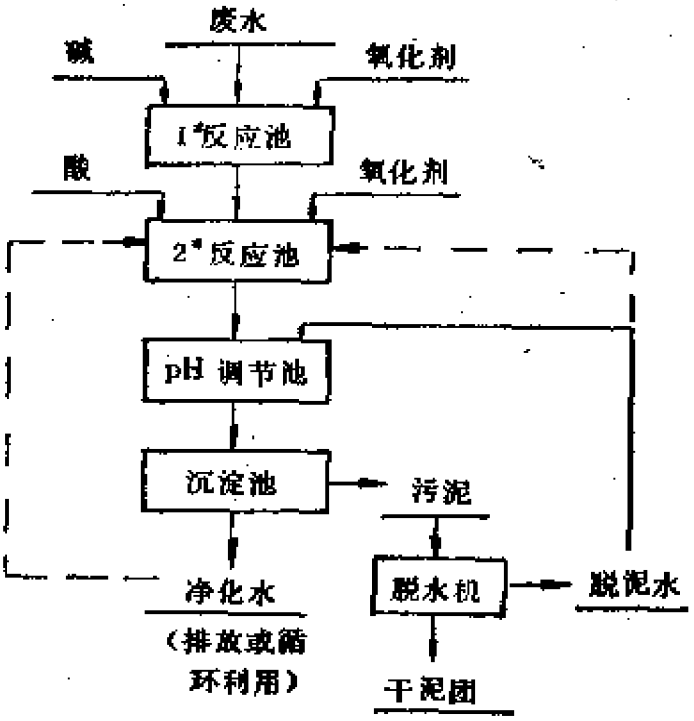


图3-1　碱氯化法净化含氰废水的原则流程图

上述工艺流程的虚线表示当净化水中的残氰浓度超过排放标准时，就应该返回沉淀池再进行氧化降解反应，直到净化水完全符合排放标准时为止。

在1*反应池中应先加碱，使pH值达到10以上，然后加氧化剂——氯气或次氯酸盐。在2*反应池中应先加酸，使pH值调整到7.5—9时，再继续加氧化剂进行第二步完全氧化反应，使废水的含氰浓度降到排放标准以后，再将废水放入pH值调节池控制pH值，并使其它杂质水解沉淀，然后进行固液分离。

（3）影响因素

1）pH值的影响　用碱氯化法净化含氰废水，严格控制pH值是实现氰化物氧化降解反应的关键因素。因为在第一步氧化反应时，必须保证pH值≥10，否则CNCl将不生成

CNO^-，而是以剧毒的气体状逸出。在进行第二步氧化反应时，应将pH值控制在7.5—9的范围内。若 pH＞10 时，则 CNO^-氧化分解的反应速度会大大降低，当pH＞12 时，则反应会完全终止。

2）氧化剂用量的影响　氧化剂用量的多少要根据废水含氰化物的浓度及其它还原性污染物(如H_2S,Fe^{++}，Mn^{++}等)的含量而定。一般用量为理论计算量的2—3倍，实际用量应通过试验确定。因为氧化剂的用量不够时，氰化物的氧化分解反应不能进行到底，而只能将氰转化为CNO^-。若氧化剂的用量过多，则增加了废水处理的成本，不仅增加氧化剂的消耗，而且净化后的水中余氯含量可能超过排放标准，必须增加余氯处理设施。为了既能保证完全氧化，又不致使净化后出水中余氯含量过高。一般要求净化后出水中氯离子的含量为3—5mg/L，这样可以保证把净化水中CN^-的含量降到0.1mg/L以下。

3）温度的影响　氯气在水溶液中的溶解度随温度的升高而降低。在常温下氯在水中溶解生成次氯酸和盐酸。当温度升高的时候，由于次氯酸不稳定，所以可能发生歧化反应 $3HClO \xrightarrow{\Delta} 2HCl + HClO_3$。故温度一般应控制在15—20℃，最高不得超过50℃。若用液氯作氧化剂，温度最低不得低于10℃，因为温度太低时，液氯的汽化速度将大大地减慢，氯与水会生成水化氯（$Cl \cdot 8H_2O$）或称氯冰，可能阻碍加氯设备的正常运行。

（4）我国某黄金选矿厂碱氯化法净化含氰废水的实践

该选矿厂采用浮选—氰化浸出工艺流程，生产规模为650t/d，氰化浸出矿量为20—25t/d。每天排放含氰浓度为200mg/L的尾矿池溢流废水80m^3和含氰浓度为500mg/L的贫液40m^3。处理含氰废水所采用的液氯法净化流程如图

3-2所示。

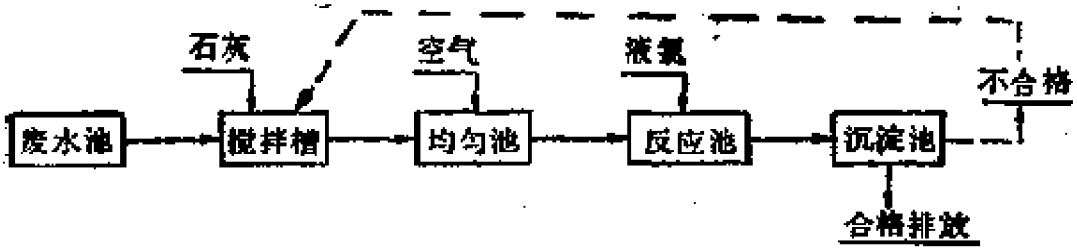


图3-2 某金矿含氰废水碱氯化法净化流程图

该选厂采用液氯净化贫液的效果见表3-12。

表3-12 净化前后废水中含氰的浓度（mg/L）

编　号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
废　水	510	515	505	520	530	525	525	530	515
净化水	0.50	0.22	0.28	0.27	0.21	0.40	0.20	0.38	0.34

从表3-12可以看出，采用液氯法净化该厂含氰废水，完全可以达到排放标准的要求。废水净化车间为间断生产，处理量为12.5m^3/h，处理1m^3的废水消耗6—8kg的液氯，25—29kg石灰，耗电3—5kWh。处理成本为3.2—3.5元/m^3。

实践证明，碱氯化法处理含氰废水，具有工艺成熟，设备简单，操作容易，处理成本较低，除氰效果较好等优点；但存在着不能充分利用资源（即不能综合回收），处理铁氰络合物的效果较差，处理后废水中的余氯含量较高，药剂消耗较多等缺点。

因此，碱氯化法只适于处理含氰化物浓度较低、组成又比较简单的含氰废水。

3.3.3 酸化挥发法

该法是将含氰废水用H_2SO_4进行酸化，当pH值达到1.5—3以后，鼓入空气，使CN^-转化为氰氢酸（HCN）挥发出来，再用碱液捕集而加以回收的方法。为使酸化挥发法处理后的废水中含氰浓度降低到4—6mg/L，处理时间一般为1.5—2h。若通入废水的空气不是压缩空气，而是通过真空吸入的，则处理时间可以缩短为15—20min。

（1）基本化学反应　废水中残碱的中和：

$$2NaOH+H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4+2H_2O \quad (3-28)$$

或

$$Ca(OH)_2+H_2SO_4 \rightleftharpoons CaSO_4+2H_2O \quad (3-29)$$

简单氰化物的分解：

$$2NaCN+H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4+2HCN\uparrow \quad (3-30)$$

或

$$2KCN+H_2SO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4+2HCN\uparrow \quad (3-31)$$

络合氰化物的分解：

$$Na_2Zn(CN)_4+2H_2SO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4+Na_2SO_4+4HCN\uparrow \quad (3-32)$$

$$2Na_2Cu(CN)_3+2H_2SO_4 \rightleftharpoons Cu_2(CN)_2\downarrow+2Na_2SO_4+4HCN\uparrow \quad (3-33)$$

硫代氰酸盐的分解：

$$2Na_3Cu(CNS)(CN)_3+3H_2SO_4 \rightleftharpoons Cu_2(CNS)_2\downarrow+3Na_2SO_4+6HCN\uparrow \quad (3-34)$$

$$Na_2Ag(CNS)(CN)_2+H_2SO_4 \rightleftharpoons AgCNS\downarrow+Na_2SO_4+2HCN\uparrow \quad (3-35)$$

$$Cu_2(CN)_2+Na_2(CNS)_2 \rightleftharpoons Cu_2(CNS)_2\downarrow+2NaCN \quad (3-36)$$

（2）酸化挥发法的工艺流程如图3-3所示。

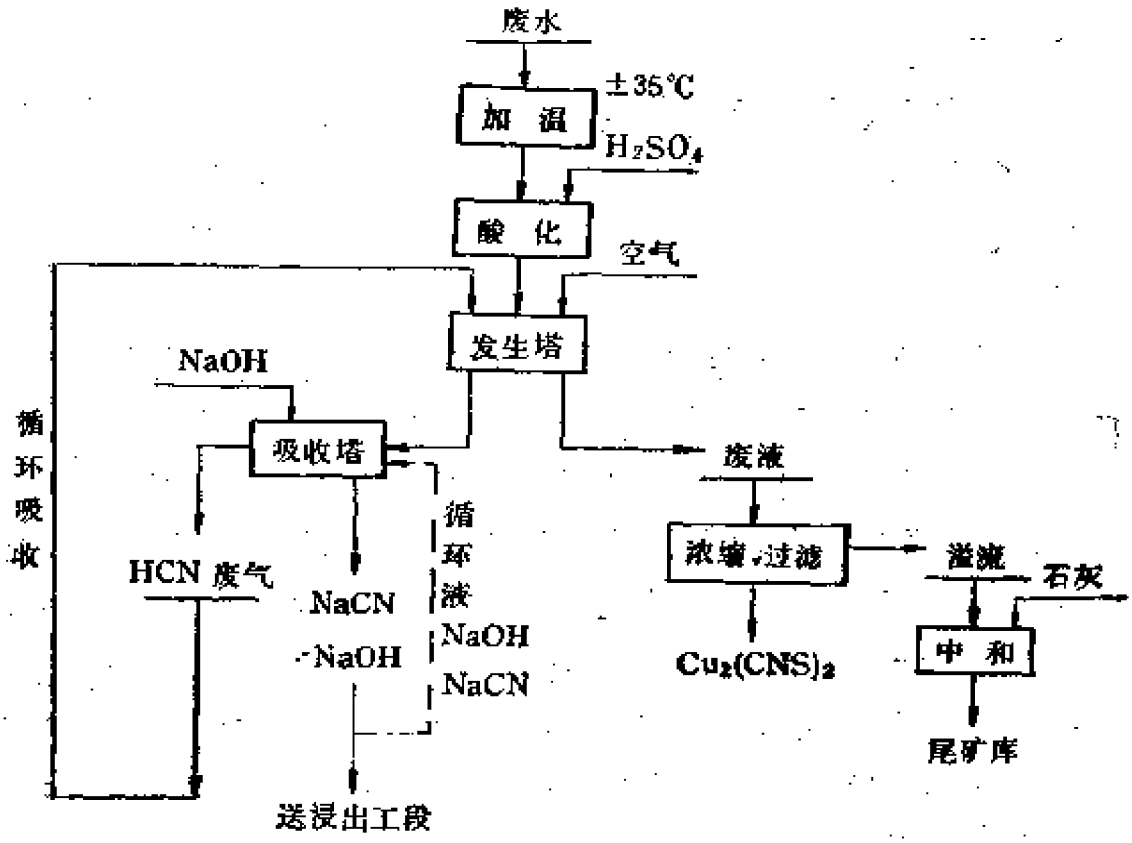


图3-3 酸化挥发法处理含氰废水的工艺流程图

酸化挥发法处理含氰废水最适宜的温度是接近或大于氰氢酸（HCN）的沸点（26.5℃）。因此，应根据季节的变化对废水进行加温，一般控制在25—30℃。然后按一定的比例加入硫酸进行酸化混合，实现氰化物的分解，产生HCN气体。在发生塔内鼓入空气，使酸化后的溶液充分地暴露于空气中，并借助气流的作用使HCN气体随气流带入吸收塔。在吸收塔内用高浓度的NaOH溶液吸收HCN气体，生成NaCN回收利用。由于吸收塔内NaOH的浓度较高（>15%），而瞬时吸收反应生成的氰化钠浓度较低。故需要较长时间的多次循环吸收反应，才能提高NaCN的浓度，送浸出车间再利用。吸收塔排出的废气，因含有部分的残余HCN气体，再返回发生塔而形成闭路循环，这样既提高了氰化物的回收效

率，又保证了车间空气中氰氢酸气体的含量不会超过国家规定的标准。

经酸化、吹脱后从发生塔排出的废水，含有$Cu_2(CNS)_2$、$Cu_2(CN)_2$及少量的AgCNS等化合物的白色沉淀，可采用浓缩、过滤的方法回收。溢流和滤液经中和处理后排放到尾矿库。

（3）我国某金矿选矿厂用酸化挥发法处理含氰废水的实践　该厂每天有含氰废水约200t左右，采用酸化挥发法处理。由于氰化浸出工序排出的废水（即贫液）组成比较复杂，各种氰的络合物含量波动较大。例如，锌粉置换后的贫液中含游离氰只有500mg/L，而全氰的含量有时高达2000mg/L。废水中的硫氰根在600—1000mg/L的范围内波动。由于酸化挥发法处理这种组成较复杂的高浓度含氰废水适应性较强，故氰化物的净化率可达到95%以上。该选厂处理含氰废水的技术指标见表3-13。

表3-13　某选厂酸化法处理含氰废水指标

项目 / 数据	贫液组成(mg/L)			废液组成(mg/L)			理论回收率(%)	实际回收率(%)
	NaCN	Cu	CNS^-	NaCN	Cu	H_2SO_4[1)]		
1	1341.8	398.0	490.00	55.77	22	0.299	95.84	89.00
2	960.01	379.36	446.79	35.76	9.27	0.270	96.27	88.55
3	866.69	210.34	428.52	24.47	5.52	0.250	97.18	95.65
4	1294.43	385.32	597.52	48.67	3.61	0.245	96.24	96.11
平均	1083	333.45	497.48	38.74	7.38	0.258	96.42	93.40

1)百分比含量

由发生塔排出的废液经浓密机沉降，再对溢流进行中和处理后排入尾矿库进行自然净化，以除去废水中的部分残氰。

该厂历年累计平均处理每m^3的含氰贫液，需消耗NaOH 0.89kg，H_2SO_4 4.21kg，耗电3kWh。处理每m^3贫液的成本为2.64元，可盈利1.41元。如果按每年处理35000m^3的贫液计算，则每年可盈利近5万元左右。

生产实践表明，影响酸化挥发法氰化物回收效率的主要因素是：pH值、吹脱风量、喷淋强度、碱液浓度以及CNS^-和Cu^{++}的含量。

在加硫酸进行酸化时，pH值若太高则不能满足游离氰化物和络合氰化物分解反应的要求。但pH值太低则耗酸量增加，并使整个处理系统的生产成本升高。故一般将pH值控制在2.5左右（即废水中含酸为0.2—0.3%）。

吹脱时风量的大小，应根据废水的性质、工艺设备的性能等因素由试验确定。若风量太小，HCN气体不能被空气全部带走，则吹脱效果不好。如风量太大，又会阻碍废水在发生塔中下降的速度，增加填料上粘附沉淀物的可能性，导致对气流阻力的增加，同样会影响吹脱的效果。

喷淋强度的大小，决定着废水在塔内分散程度的高低。分散程度愈高，则净化效果愈好，氰化物的回收率也就愈高。但喷淋强度太大，则废水中氰的去除率和氰化钠的回收率都将下降。喷淋强度太小，又会影响处理能力。半工业试验结果表明，当喷淋强度为2.584$m^3/m^2 \cdot h$时，废水中残氰浓度可降到13mg/L，氰化钠的回收率为99.27%。当喷淋强度增加到6.369$m^3/m^2 \cdot h$时，废水中残氰浓度上升为179mg/L，回收率则下降为89.77%。

如果吸收塔内碱液的浓度太低，则吸收HCN气体的效果不好。若碱液浓度太高又造成药剂的浪费。一般在开始时碱液浓度控制为15%左右，吸收终了时残碱的浓度控制为1—1.5%比较合适。

废水中CNS^-的含量应满足与Cu^+生成$Cu_2(CNS)_2$沉淀的要求。否则，将生成Cu_2CN_2及部分铜氰络合物[$Cu_2(CN)^-$，$Cu(CN)_3^{2-}$]。而Cu_2CN_2容易分解成剧毒的CN^-，同时还会导致处理后的净化水中残氰浓度和含铜都高。因此，废水在处理之前若测定CNS^-的含量低于Cu^+的含量时，就应向废水中添加硫氰酸盐，以增加CNS^-的浓度，并使其含量略高于Cu^+的含量。

生产实践证明，对于组成比较复杂并且含氰浓度高的选矿废水，采用酸化挥发法处理是比较适宜的。采用此法，设备运行可靠，操作简便，容易控制，劳动强度低，工作环境好，工艺流程合理，技术经济指标较好，废水中的氰化物、铜、金都可回收利用。该厂氰化物的实际回收率为95%，占氰化钠总消耗量的35%以上。

但此法也存在缺点，就是处理后的废水中残氰浓度较高，一般都超过国家规定的排放标准。如夏季气温较高，废水中残氰浓度可降至20mg/L以下。冬季气温低，如不连续加温，瞬时处理的废水中残氰浓度可高达100mg/L以上。因此，采用酸化挥发法处理高浓度含氰废水时，必须与其它净化方法联合使用，才能使处理后的净化水中含氰浓度低于0.5mg/L的排放标准。

3.4 含重金属离子废水的处理

3.4.1 中和沉淀法（或称水解净化法）

在湿法冶金中，为了从浸出溶液中提取较纯的金属产品，而将溶液中各种杂质（或组分）去除的工艺过程称为净化。金属在水溶液中以氢氧化物析出的过程叫做水解。利用

生成金属氢氧化物沉淀而去除（或回收）金属的方法称为水解净化。因此，对于含重金属离子的废水，采用氢氧化物沉淀析出而去除重金属离子污染物的方法，叫做水解净化法，亦称化学沉淀法或中和水解法，简称沉淀法，在选矿厂废水的处理中，也常称为中和沉淀法。

重金属离子容易从废水中以氢氧化物沉淀而去除，这是因为重金属氢氧化物的溶度积（K_{SP}）一般都很小，见表3-14。

表3-14 某些重金属氢氧化物的溶度积

化学式	$Cu(OH)_2$	$Ni(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Pb(OH)_2$	$Zn(OH)_2$
K_{SP}	5.0×10^{-20}	2.0×10^{-15}	1.6×10^{-18}	1.2×10^{-15}	7.1×10^{-18}
化学式	$Sn(OH)_2$	$Hg(OH)_2$	$Cd(OH)_2$	$Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_3$
K_{SP}	6.3×10^{-27}	4.8×10^{-26}	2.2×10^{-14}	2×10^{-16}	6.3×10^{-31}
化学式	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	$Mn(OH)_2$	$Ti(OH)_3$	
K_{SP}	1.0×10^{-15}	3.2×10^{-38}	1.1×10^{-13}	1×10^{-40}	

注：表中所注溶度积均为活度积，但应用时一般与溶度积不加区别。

水解净化法处理含重金属离子的废水时，所生成的难溶氢氧化物沉淀几乎都是电解质。在废水处理体系中，沉淀与溶解这两个相反的化学反应达到平衡状态时，废水中重金属离子的浓度保持不变。重金属离子与羟基离子能否生成难溶的氢氧化物沉淀，取决于两种离子的浓度。即对一定浓度的重金属废水而言，溶液的pH值是生成重金属氢氧化物沉淀的最主要的条件。根据Me(OH)的沉淀—水解平衡以及水的离子积$K_w=[H^+][OH^-]$，可以计算出氢氧化物沉淀的pH值。$Me(OH)_2$沉淀的通式如下：

$$Me^{n+}+nOH^- \rightleftharpoons Me(OH)_n \quad (3\text{-}37)$$

反应平衡时，由溶度积的定义知

$$K_{sp}=a_{M^{n+}}\cdot a^{n}_{OH^-} \qquad (3-38)$$

又

$$a_{OH^-}=K_w/a_{H^+} \qquad (3-39)$$

将（3-39）式代入（3-38）式，消去a_{OH^-}项并取对数，则有：

$$pH=\frac{1}{n}\lg K_{sp}-\lg K_w-\frac{1}{n}\lg a^{n+}_{Me} \qquad (3-40)$$

式中 Me——表示金属；

K_w——表示水的离子积；

K_{sp}——表示$Me(OH)_n$的浓度积。

式（3-40）表示在废水处理系统中与氢氧化物沉淀平衡共存的重金属离子浓度和废水pH值的关系。可以看出：

1）重金属离子浓度[Me^{n+}]相同时，溶度积K_{sp}愈小，则开始析出氢氧化物沉淀时的pH值愈低。

2）同一种金属离子，浓度愈大，则开始析出氢氧化物沉淀时的pH值愈低。

在各种含重金属离子的废水中，各种共存离子体系十分复杂，影响氢氧化物沉淀的因素很多。如某些重金属离子在水解时，可能生成各种可溶性的羟基络合物，而影响重金属氢氧化物的沉淀—溶解平衡。又如，废水中存在CN^-，NH_3及Cl^-，S^{2-}等配位体时，它们能与重金属离子结合生成可溶性的络合物，而增大氢氧化物的溶解度，对采用氢氧化物沉淀法去除废水中的重金属离子是不利的。这时，可以考虑通过预先处理的方法将它们先去除。因此，各厂对含重金属离子的废水采用氢氧化物沉淀法处理时，其最佳的pH值范围必须通过试验确定。某些金属氢氧化物沉淀析出的最佳pH值列于表3-15可供参考。

表3-15 某些金属氢氧化物沉淀的pH值范围

金属离子	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}
pH值	>8	>9.5	9—9.5	9—10	5—8	>10.5	8—9
溶解pH值			>9.5	>10.5			

金属离子	Al^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
pH值	5.5—8	10—14	5—12	6—12
溶解pH值	>8.5		>12.5	

从表3-15可以看出，由于各种金属氢氧化物沉淀的pH值范围不同，我们处理各种含重金属离子废水时，就可以通过控制废水的pH值达到去除某种重金属离子的目的。在此应该指出，调节控制废水的pH值，使废水中的某些重金属离子生成氢氧化物沉淀而去除的水解净化法，与酸、碱废水的中和处理以使废水的pH值达到排放标准是有区别的，不能统称为中和法。例如，从表3-15可知，Pb，Zn，Ni，Cd等金属氢氧化物沉淀的pH值都大于9。向含有这些重金属离子的酸性废水投加碱性药剂，调节pH值使上述金属离子生成氢氧化物沉淀而去除的方法，就不应称为中和法。

水解净化法处理含重金属离子的酸性废水，其工艺流程可以采用“一步沉淀”法（即一段法），也可以采用“分步沉淀”法（即二段法）。当废水中含重金属离子浓度不高，无回收价值时，可采用一步沉淀法，将沉淀渣弃去。处理后的水可循环利用或达标后排放。若废水中含重金属离子浓度较高，有回收价值时，应采用分步沉淀法，以便从金属氢氧化物沉淀中回收有价金属。

实例1 我国某铜矿是一座大型铜硫矿，其采矿场排出的酸性废水pH值为2.8—3.1。废水的流量平均为103.2万m^3/a，废水中含Cu，Cd，Zn，F等元素均超过国家规定的排放标准。对矿山附近的农田、水系造成污染。该矿采用“分步沉淀”法净化处理的试验表明，不仅可以分别回收利用废水中的Fe和Cu，而且处理后的水质完全符合工业废水排放标准[19]。

该矿试验所用的废水成分为：Cu 101.4mg/L，Zn 13.5 mg/L，Cd 0.5mg/L，F 12mg/L，Fe 100.9mg/L，SO_4^{2-} 1860 mg/L，Al_2O_3 197.2mg/L，pH=2.75。其处理工艺流程如图3-4所示。

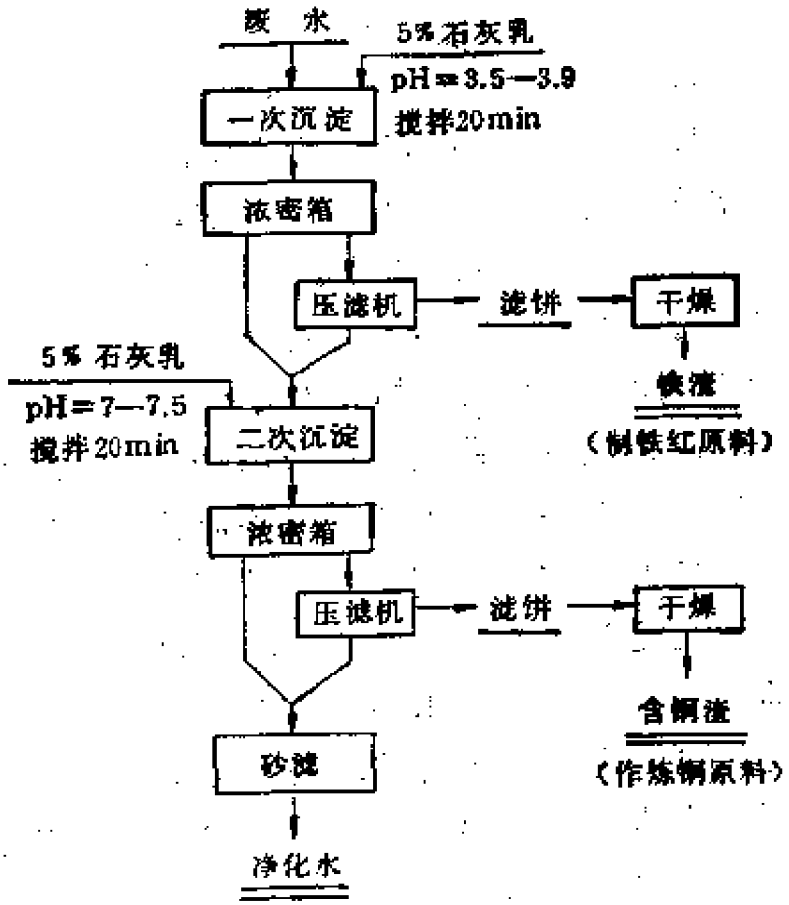


图3-4 某铜矿 酸性废水二段净化处理流程图

按上述工艺流程进行试验的技术经济指标如下：

一段沉铁：pH＝3.5—3.9，搅拌时间为20min，澄清时间为60mim。

二段沉铜：pH＝7—7.5，搅拌时间为20min，澄清时间为60min。

铁渣品位（干）：含铁＞35%，铁的回收率为70%。

铜渣品位（干）：含铜＞6%，铜的回收率为85%。

石灰消耗（按有效CaO计）：一段沉铁为0.685g/t废水；
二段沉铜为1.3g/t废水；
合　　计为1.985g/t废水。

目前，国内外都广泛采用石灰作为水解净化处理含重金属的酸性废水的pH值调节剂。因为用石灰作调节剂经济、操作简便，来源也广泛。但其缺点是生成的$CaSO_4$容易结垢而堵塞管道，沉淀渣体积庞大，脱水较困难。重金属氢氧化物沉淀多呈胶体状态，含水率高达95—98%，给固液分离造成较大的困难。从上述指标可以看出，铁、铜沉淀渣的澄清时间都需要60min。为了改善氢氧化物沉淀渣的沉降性能，加速固液分离，我国某铅锌矿在用石灰水解净化含重金属酸性废水时，添加S-3*絮凝剂，对沉淀渣的沉降性能有明显的改善(见下例2)。

实例2　我国某铅锌矿的酸性废水，在枯水期时，废水含Zn625mg/L，Pb4.13mg/L，Cd27.5mg/L，pH值为3.4。

该矿含重金属废水的处理工艺流程见图3-5。

试验条件如下：

水解净化反应时间：20min；

搅拌速度：500r/min；

pH　值：10—11.5；

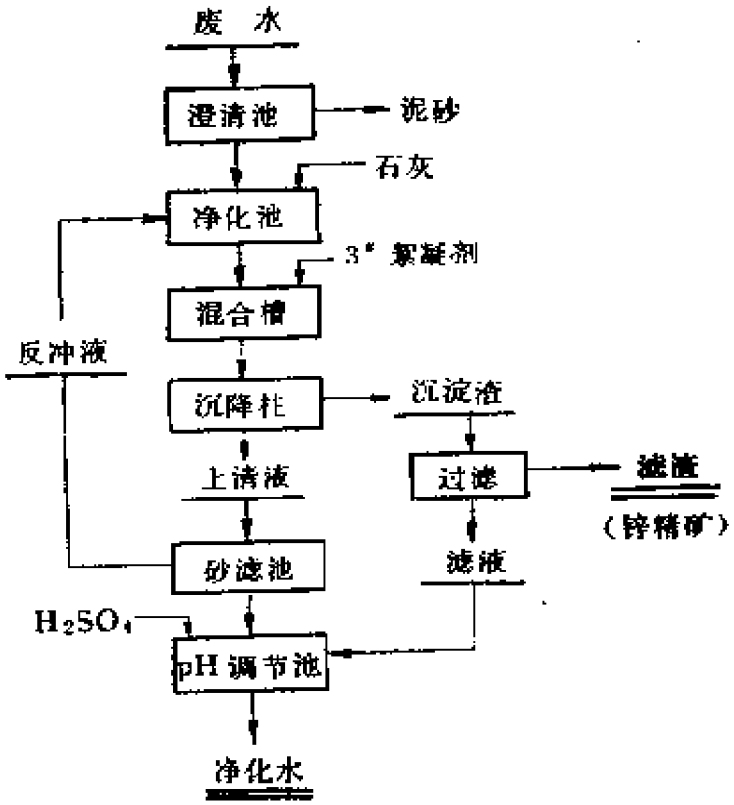


图3-5 某铅锌矿酸性废水处理工艺流程图

石灰（含活性CaO）：69%；

粒度：－100目；

温度：室温；

絮凝剂：工业品级、非离子型S-3#絮凝剂；

混合反应时间：7min；

搅拌速度：250r/min；

沉降柱沉降速度：1.97m/s；

砂滤池滤速：6m/s；

净化水的pH值：6—9。

该矿添加S-3#絮凝剂前后沉淀渣性能的情况见表3-16；废水处理的结果见表3-17。

表3-16 S-3#絮凝剂对沉渣性能的影响

添加剂	石灰乳	石灰乳+S-3#	石灰粉	石灰粉+S-3#
沉降速度(m/S)	2.44	0.53	0.59	0.80
沉渣体积(ml/L)	235	170	190	140
沉渣容重(g/cm³)	1.005	1.005	1.007	1.010
含水率(%)	99.4	99.2	99.2	99.0

表3-17 某矿酸性废水处理结果

项目	pH值	Zn	Cd	Pb	Cu
废水	3.4	640	27.50	4.00	0.62
净化水[1)]	6—9	0.16	0.04	0.10	0.025
净化水[2)]	6—9	0.18	0.02	0.15	0.012

注：表中单位除pH值以外均为mg/L.

1)用石灰乳作净化剂;

2)用石灰粉作净化剂.

从表3-16可以看出：就沉淀渣的性能来看，用石灰粉作pH值的调节剂比用石灰乳作调节剂好。当加入S-3#絮凝剂后，渣的体积减小，含水率降低、沉降速度增大，容重也有所增加。这都有利于固液分离。

表3-17中的数据说明：采用石灰乳或石灰粉作净化剂，去除废水中Zn，Cd，Pb，Cu的效果基本相同，都可达到国家排放标准以下。

3.4.2 硫化物沉淀法

大多数的金属硫化物都是难溶于水的，故可用硫化物沉淀法将重金属离子从废水中去除。硫化物沉淀法是仅次

表3-18 某些金属硫化物的溶度积

化学式	K_{sp}	化学式	K_{sp}	化学式	K_{sp}
Ag_2S	6.3×10^{-50}	Cu_2S	2.5×10^{-48}	MnS	2.5×10^{-13}
BiS_2	1×10^{-97}	CuS	6.3×10^{-36}	NiS	3.2×10^{-19}
CdS	8×10^{-27}	FeS	6.3×10^{-18}	PbS	8×10^{-28}
CoS	4×10^{-21}	Hg_2S	1×10^{-45}	SnS	1×10^{-25}
Al_2S_3	2×10^{-7}	HgS	4×10^{-53}	ZnS	1.6×10^{-24}

于水解净化法处理含重金属离子废水的重要方法。尽管重金属硫化物的溶度积都很小，但是，各种重金属硫化物溶度积之间数值相差较大（见表3-18）。因此，我们可以控制不同的沉淀条件，来实现金属与废水的分离或者回收有价组分。

硫化物沉淀法可用 Na_2S, H_2S, NaHS, $(NH_4)_2S$, MnS, FeS等作沉淀剂（或称硫化剂）。但常用的沉淀剂为 Na_2S和H_2S。

金属硫化物溶解反应的通式为：

$$Me_2S_n \rightleftharpoons 2Me^{n+} + nS^{2-} \qquad (3-41)$$

其溶度积为：

$$K_{sp} = [Mn^{n+}]^2 \cdot [S^{2-}]^n \qquad (3-42)$$

若用H_2S作沉淀剂，H_2S在溶液中是分步离解的，在298K时，其离解平衡常数为：

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_1 = 1.32\times10^{-7} \qquad (3-43)$$

$$HS \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 7.10\times10^{-15} \qquad (3-44)$$

其总反应为：

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \qquad (3-45)$$

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 9.23\times10^{-21} \qquad (3-46)$$

在饱和的H_2S溶液中，H_2S的平衡浓度为0.1mol/L。因此

$$[H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = K[H_2S]$$
$$= 0.1 \times 9.23 \times 10^{-21} \approx 10^{-22} \quad (3\text{-}47)$$

在同一废水中，$[S^{2-}]$是一确定值，故金属硫化物的溶解度就受H_2S离解的制约，对（3-42）式与（3-47）式取对数并消去$[S^{2-}]$项，则硫化物沉淀的平衡pH值为：

$$pH = 11 + \frac{1}{2n}\lg K_{sp} - \frac{1}{n}\lg[Me^{n+}] \quad (3\text{-}48)$$

对于一价的金属离子，$n=1$，其沉淀物为Me_2S，上式为：

$$pH = 11 + \frac{1}{2}\lg K_{sp} - \lg[Me^{+}] \quad (3\text{-}49)$$

当$n=2$及$n=3$时，则分别有

$$pH = 11 + \frac{1}{4}\lg K_{sp} - \frac{1}{2}\lg[Me^{2+}] \quad (3\text{-}50)$$

$$pH = 11 + \frac{1}{6}\lg K_{sp} - \frac{1}{3}\lg[Me^{3+}] \quad (3\text{-}51)$$

从以上关系式可以看出：金属硫化物沉淀形成的平衡pH值，不仅与硫化物浓度积的大小有关，还与溶液中金属离子的浓度及价态有关。

硫化物沉淀法与中和水解法相比较，具有沉淀剂用量少，金属的去除率高、沉淀渣量较少，渣含金属品位高而有利于金属回收利用等许多优点。特别是中和水解法较难去除的Hg，As，Pb重金属离子，也可以用硫化物沉淀法去除。但是，硫化物沉淀法所用的沉淀剂如Na_2S和H_2S等价格都比石灰或石灰石贵，故处理成本比中和水解法高。在废水处理时还可能产生对人体有害的H_2S气体。另外，处理以后的净化水中若含S^{2-}离子高时，会增高化学需氧量（COD），

造成二次污染。因此，硫化物沉淀法处理含重金属离子的废水，在实际应用上受到一定的限制。

我国某矿山排放的酸性废水量为130m^3/d，pH=2.6，含Cu^{2+}为50mg/L，Fe^{2+}为340mg/L，Fe^{3+}为380mg/L；采用石灰石—硫化钠—石灰处理工艺流程（见图3-6）。该工艺用石灰石作pH值的调节剂，硫化钠作沉淀剂，石灰为中和剂。按此流程处理废水，既回收了废水中的金属铜，又使净化水达到排放标准。沉淀渣含硫化铜的品位为50%，铜的回收率达85%。

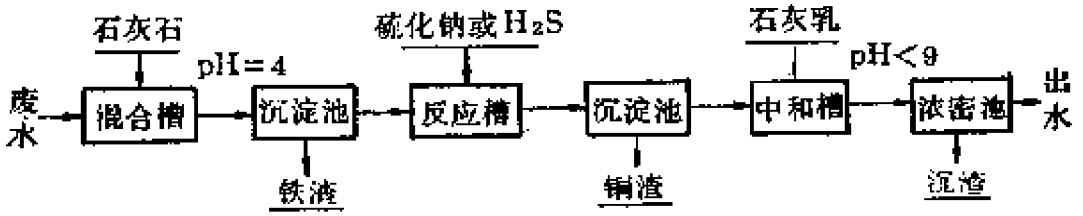


图3-6 某矿山采用硫化沉淀法净化废水工艺的流程图

我国某铜矿利用选矿厂铜钼精矿分选时产生的含S^{2-}离子的废水作硫化剂，处理该矿采矿场排出的酸性废水。其工艺流程是石灰中和沉淀除铁—S^{2-}沉淀铜—石灰调节pH值。此工艺流程的特点是以废治废，具有一定的优越性。

3.4.3 离子交换法[20, 21]

离子交换法处理含重金属离子的废水，在我国已经得到了较广泛的应用。例如，某些木材厂、皮革厂以及电镀厂的含铬废水，某些化工厂的含汞废水，某些染料厂和机械厂的含镉废水等，都是采用离子交换法处理的。但是，在矿山及选矿废水处理中，目前还只有某铜矿采用离子交换法对井下及选冶厂的含铀废水进行工业规模的生产处理。

离子交换是水溶液中某些阴离子或阳离子在通过离子交换层时被其他离子取代的工艺。也可说离子交换是“液体和固体间离子的可逆交换，但不涉及固体结构中原子团的变化”。

凡能交换阳（阴）离子的材料称为阳（阴）离子交换材料或称交换剂。使用最广泛的离子交换剂是离子交换树脂。

离子交换法就是利用离子交换剂等当量地交换废水中离子态污染物的方法。

离子交换具有选择性和可逆性，并且容易掌握，具有多方面的分离效果，不但可以交换、去除水中的有害杂质，而且可以富集、回收废水中的有价组分。因此，离子交换技术在工业用水和废水处理以及其它各种元素的分离提取领域中得到了广泛的应用。从含铀矿石中提取铀的第一座离子交换的工业装置是1952年在南非的West Rand联合矿业有限公司建立的。

离子交换法处理含铀废水的基础是：在稀硫酸或碳酸钠溶液中存在着铀的阴离子络合物；这种络合物在适宜的条件下，可用离子交换树脂从废水中选择性地吸附出来，然后用淋洗剂使交换反应逆向进行。所得到的纯化而浓缩的含铀溶液，再经过沉淀可得到铀的最终产品。

离子交换树脂的交换容量表示树脂所能吸附的交换离子数量，可用来衡量树脂交换能力的大小。一般常用全交换容量（或称总交换容量）、平衡交换容量（或称静力学交换容量）和工作交换容量（或称动力学交换容量）三种方法表示。全交换容量是指树脂内全部可交换的活性基团的数量。它仅取决于树脂的内部组成，而与外界溶液条件无关。平衡交换容量是指交换树脂与一定浓度的溶液进行交换达到平衡时，树脂所吸附的某种离子的数量。它不仅与树脂的活性基

团有关，而且与交换条件也密切相关。工作交换容量是指树脂在进行交换的过程中，当出水中开始出现需要脱除的离子时，树脂所吸附的某种离子的数量。此容量亦称漏穿容量；当出水中需要脱除的离子浓度与原液中该离子的浓度相等时，则称为操作容量（即动力学平衡容量）。由此可知，全交换容量最大，工作交换容量最小，平衡交换容量在两者之间。交换容量的单位可用单位重量干树脂所含交换离子数量（如mmol/g）表示，也可用湿树脂的单位体积中所含的交换离子数量（如mmol/mol）表示。

离子交换法的优点之一是选择性好。离子交换的选择性一般具有以下规律：1）在稀溶液与常温时，随溶液中离子价数的增加而增加；2）在上述条件下，当价数相同时，随原子序数的增加而增加；3）对于H^+和OH^-离子，取决于它们与固定离子所形成的酸或碱的强度，强度越大，则交换势越小，即选择性越小；4）金属在溶液中呈阴离子络合物时，选择性降低。

离子交换平衡的规律，可用质量作用定律来解释。若以R表示固定在树脂上的离子基团，X表示活动（流动）离子，当用阳离子交换树脂（以R^-X^+表示）与溶液中的阳离子（以Y^{n+}表示）进行交换时，则离子交换反应为：

$$nR^-X^+ + Y^{n+} \rightleftharpoons R_n^-Y^{n+} + nX^+$$

若该溶液为稀溶液，各种离子的活度系数接近于1；假定离子交换树脂中离子活度系数的比值为常数，则交换反应的平衡关系可用下式表示：

$$K = \frac{[Y^+]^n\ [R_n^-X^{n+}]}{[X^{n+}]\ [R^-Y^+]^n}$$

上式右边各项都以离子浓度表示，由于在活度系数上作了前述假定，故K值不应看作一个固定的常数，因而称为平衡系

数。但在稀溶液条件下，可近似地看作常数。

根据K值的大小，可以判断离子交换树脂对溶液中某种离子选择性吸附的强弱，所以K值又称为离子交换平衡选择系数。当K值越大时，离子交换树脂的吸附量就越大，说明溶液中被交换的Y^{n+}离子的去除率越高。

我国某铜矿是个小型铜铀共生矿，采用选冶联合流程处理。废水所含放射性元素及铜、铅、锌、砷等都超过排放标准，曾对该矿附近的江水造成了严重污染。1971年和1979年分别建成选冶废水及井下废水处理系统。前者采用固定床处理，后者采用移动床处理。树脂型号为717型（201X7）强碱性阴离子交换树脂。

采用离子交换工艺处理选冶废水，不仅处理后的出水质量达到排放标准，而且投产14年后已经回收27.9t铀，价值650余万元，上交利润达360万元。含铀废水处理前后的水质变化情况见表3-19。

表3-19 含铀废水处理前后的水质变化表（mg/L）

元素	铀	镭	锌	铜	铅	砷	悬浮物	pH
处理前	1—5	2×10^{-10} Ci/L	2.20	37.50	2.22	1.5—5	1—7	10
处理后	≤0.05—0.1	1.2×10^{-11} Ci/L	0.16	0.44	0.286	1—0.048	微	6.5
国　标	0.10	3×10^{-11} Ci/L	5.00	1.00	1.00	0.05	500	6—9

注：$1Ci=3.7\times10^{10}Bq$。

强碱性阴离子交换树脂，既可从稀硫酸溶液又可从碳酸盐溶液中吸附交换铀离子。在稀硫酸溶液中，铀主要以四价和二价硫酸盐铬阴离子（即$[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$和$[UO_2$

$(SO_4)_2]^{2-}$）形态存在，在酸度较弱时，$[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$所占的比例更大。在碳酸盐溶液中，四价的三碳酸铀酰铬阴离子$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$占优势。因此，吸附在离子交换树脂上的活动离子与溶液中铀离子之间的典型交换反应可用下式表示：

$$4RX+[UO_2(SO_4)_3]^{4-}=R_4UO_2(SO_4)_3+4X^-$$

$$4RX+[UO_2(CO_3)_3]^{4-}=R_4UO_2(CO_3)_3+4X^-$$

式中　R——表示固定官能团；

　　X——表示活动离子。

该厂离子交换处理含铀选冶废水的流程如图3-7所示。

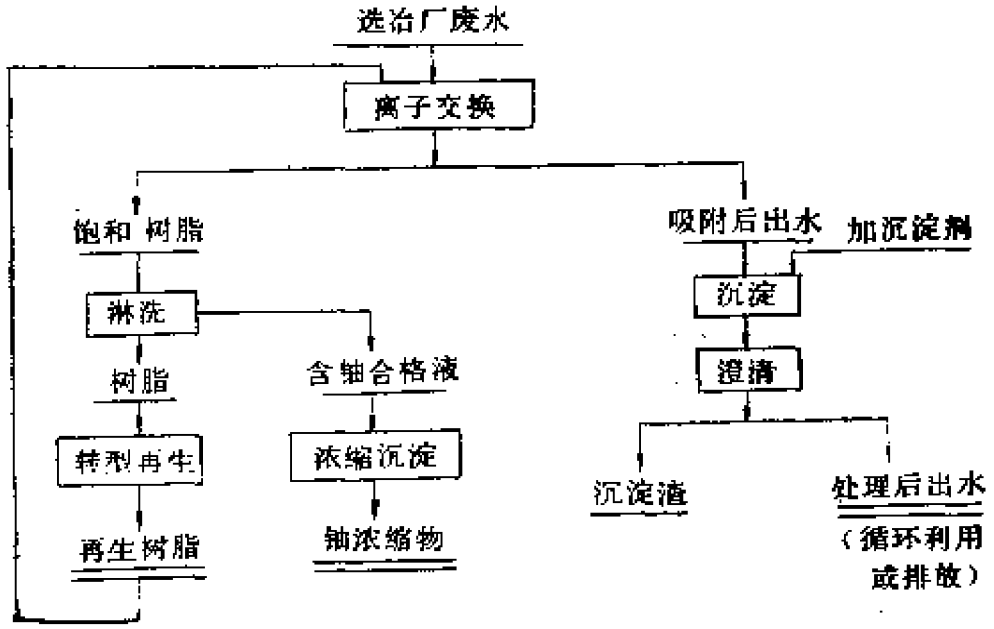


图3-7　选冶厂含铀废水离子交换法处理工艺流程图

3.4.4 萃取法[22—24]

萃取——通常是指溶于水相中的被萃取物（一般是无机物）与有机相接触后，通过物理或化学的过程，部分地或几乎全部地进入有机相，以实现被萃取物的富集。分离的过

程。我们把它称为溶剂萃取或液-液萃取。

下面介绍几个名词：

分配系数——指金属元素A在有机相中的总量和水相中的总量之比值（亦称分配比或分配率），以D表示。即：

$$D=\frac{\sum[A]_{有}}{\sum[A]_{水}} \qquad (3-52)$$

萃取率——指金属元素A在有机相中的总量与原始溶液中总量之百分比。以η_A表示，则η_A与D有如下的关系：

$$\eta_A=\frac{\sum[A]_{有}}{\sum[A]_{水}+\sum[A]_{有}}\times 100\%$$

$$=\frac{[A]_{有}V_{有}}{[A]_{水}V_{水}+[A]_{有}V_{有}}\times 100\%$$

$$=\frac{D}{D+\frac{V_{水}}{V_{有}}}\times 100\% \qquad (3-53)$$

式中 $[A]_{水}$、$[A]_{有}$——分别表示金属元素A在水相和有机相中的浓度；

$V_{水}$、$V_{有}$——分别表示水相和有机相的体积。

由式（3-53）可知，η_A的大小取决于分配系数D和两相的体积比（$V_{水}/V_{有}$）这两个因素。因此，在生产实践中要提高萃取率，只有增大分配系数D值，降低两相体积比（$V_{水}/V_{有}$）值。当$V_{水}=V_{有}$时，则：

$$\eta_A=\frac{D}{D+1}+100\% \qquad (3-54)$$

即当水相体积$V_{水}$与有机相体积$V_{有}$相等时，萃取率的大小完全取决于分配系数D值。

分离系数——指两种金属元素A和B在同一萃取体系中分配系数的比值，以α表示。即：

$$\alpha=\frac{D_A}{D_B}=\frac{[A]_{有}/[A]_{水}}{[B]_{有}/[B]_{水}}=\frac{[A]_{有}\cdot[B]_{水}}{[A]_{水}\cdot[B]_{有}} \qquad (3-55)$$

分离系数α表示两种金属元素A和B在溶剂萃取时的分离效率。一般地说，容易被萃取金属的分配系数与不容易被萃取金属的分配系数相差越大，则这两种金属的分离效率就越高，即越容易被萃取分离。反之，则难以分离。根据式（3-55）可以判断存在下述三种情况：

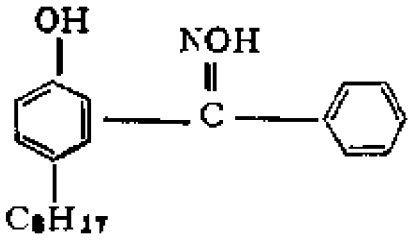
$\alpha=1$，即$D_A=D_B$，表明两种金属不能用萃取的方法互相分离；$\alpha>1$，即$D_A>D_B$，表明这两种金属可以用萃取的方法互相分离。并且α值越大，其分离的效果就越好；当$\alpha<1$，即$D_A<D_B$时，表明这两种金属也可以萃取分离，并且α值越小，则萃取分离的效果也就越好。

实践证明，对于分离系数α大于1但小于2的两种金属，用萃取工艺进行分离的效果较差。若要萃取分离，就要增加许多萃取的级数。这样就应该考虑在经济上是否合理。

自从1965年报道美国General Mill公司研究从贫铜溶液中，用羟基肟作为铜的“液态离子交换剂”选择性萃取铜以后，相继生产了Lix63，Lix64，Lix65，Lix64N、Lix70，Lix71及Lix73等铜的萃取剂。Asland化学公司合成了Kelex（阳离子液体交换剂）型萃取剂，名为Kelex100及Kelex120，它们是8-羟基喹啉的衍生物，其性能较Lix64优良。

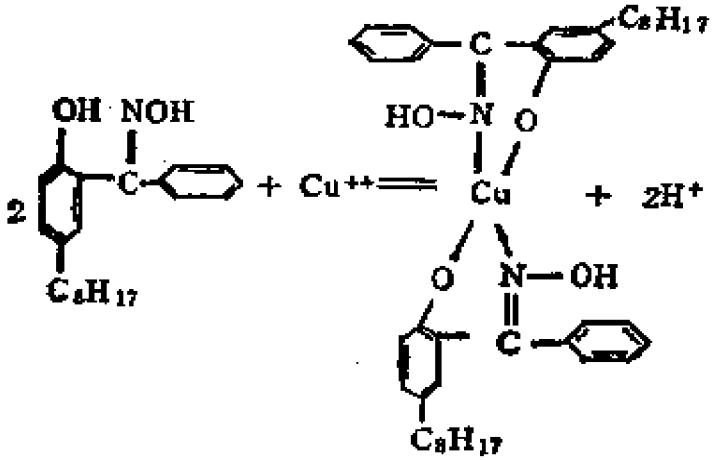
世界上第一个溶剂萃取提取铜的生产厂，于1968年4月在美国亚利桑那州迈阿密市的Bluebird矿正式投产。萃取剂为Lix64，铜的产量为18200kg/d。

我国生产的N510萃取剂，其主要成分为2-羟基-5-辛基二苯甲酮肟的芳香族羟肟类萃取剂，其性能类似于Lix64。N510的分子量为324，其结构式为：



N_{510}为浅棕色粘状液体，流动性差，必须稀释后才能使用。当用200*煤油作稀释剂时，溶解度可达25%，但实际使用时浓度一般为3—7%。N_{510}在25°C，pH＝4的水溶液中，溶解度为1.3—2.2ppm。用4NH_2SO_4反萃取时，溶解度为3.2—4.7ppm。

N_{510}对金属萃取的选择性较好，在适宜的条件下，只有Cu，Ag被萃取，而其它金属如Ni，Co，Zn，Fe^{2+}，Mo，W，V，…等均不被萃取。金属铜离子被萃取时，其Cu^{2+}与N_{510}的羟基进行置换反应，形成可被萃取的中性金属螯合物。并析出H^+，其反应可用下式表示：



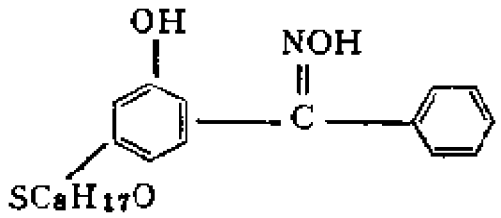
N_{510}萃取剂的萃取效率与下列因素有关：

1）溶液的酸度　酸度越高则上述反应越向左进行，对萃取不利。故需要注意调整溶液的pH值，萃取铜时pH值应在2以上。

2）金属铜离子的浓度　浓度越高则反应生成的H^+就越多。因N_{510}的萃取容量偏低，故只适于处理含铜低的废水。

3）反萃取铜溶液的酸度　当反萃取溶液的酸度增加时，有利于有机相的再生。

由于N_{510}萃取剂的萃取容量不高，故只适于处理含铜浓度不高的酸性废水。而对于含铜和含酸浓度较高的废水，可采用国产N_{530}萃取剂处理。N_{530}的主要成份为2-羟基-5-仲辛氧基二苯甲酮肟的芳香族羟肟类萃取剂。其结构式如下：



我国某铜矿平均每日排出的含铜酸性废水达150—200m^3。据测定，每天流失的金属铜达500kg，铁1000kg。采用萃取—电积工艺处理的试验结果表明，铜的回收率可达90%。该试验用的萃取剂为N_{510}，萃取后的负载有机相用稀硫酸（废电解液）溶液进行反萃取，得到富含铜的溶液，再通过不溶阳极电积生产出金属铜。而萃余液则采用黄铵铁矾[$(NH_4)_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_2$]沉淀—煅烧工艺生产铁红以回收铁，铁的回收率可达90%以上。铁红是重要的化工原料及生产各种磁性材料的原料。除铁后的废水用石灰中和水解，其pH值为3—4。再用石灰乳中和，使pH值达到7—8，以符合废水排放标准。中和沉淀渣可作为生产水泥的原料。萃取剂可再生重复使用。该矿废水处理的工艺流程如图3-8所示。

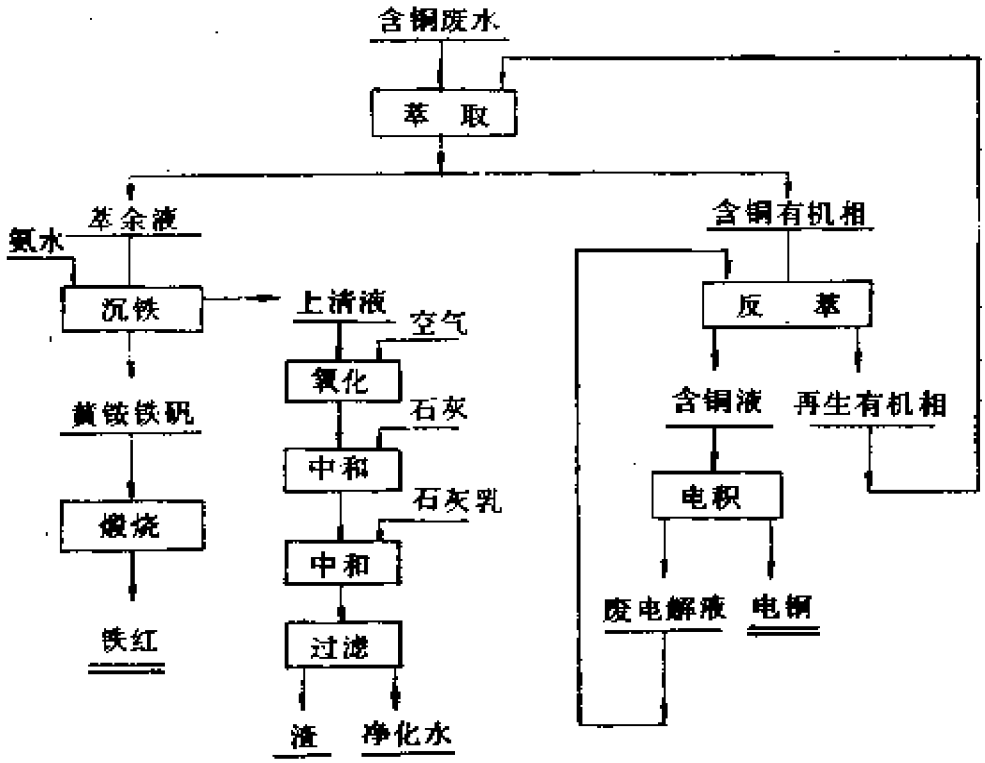


图3-8 某铜矿含铜酸性废水萃取处理工艺原则流程图

按上述工艺流程，用萃取—电积法提取铜的半工业试验条件及结果如下：

废水原液含铜0.9—3.5g/L，铁2.5—14g/L，pH=2。

有机相是N-510用磺化煤油稀释的溶剂，浓度约为10%（体积）。反萃剂是废电解液，含硫酸100—140g/L，铁5—15g/L，铜25—35g/L。

萃取条件是：四级萃取，相比A/O=1—1.5/1（水相流量20—21L/min，有机相流量14—20L/min）；三级反萃，相比O/A=2—2.5/1（有机相流量与萃取相同，反萃剂流量7—8L/min）；混合室停留时间萃取为7min，反萃取为10min；最终澄清室的比流量是，萃取时有机相为22.2L/m²·min，水相为9.26L/m²·min，反萃时有机相为7.94L/m²·min，水相为3.70L/m²·min；叶轮搅拌速度为450—

500r/min。

按处理1000m³含铜1.5g/L的原液计算的消耗量：萃取剂N-510为9.25kg，磺化煤油为292kg，硫酸（98%）为4000kg，动力电耗为2084kWh，电积电耗3300kWh（1000m³原液可产铜1.3t，每吨铜耗电按2660kWh计算）。

试验结果，铜的萃取率为95%，电解阴极铜的品位为99.96%，电流效率为80—84%。

萃余液中含铁5—15g/L，用蒸汽直接加热至80—90℃，按$NH_3/Fe=0.5$左右的比例加入氨水，使Fe^{3+}生成黄铵铁矾沉淀，经3—5h后，除铁率可达84—88%。若在加温前向萃余液中加入氧化剂（如H_2O_2等）或充空气搅拌，使Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，并加入黄铵铁矾作晶种。不仅可缩短反应时间，而且可提高除铁效率达90%以上。将黄铵铁矾在800℃温度下煅烧2h即得化工原料氧化铁红。

回收铁以后的萃余液中，仍含有一定数量的铜、铁、锌、汞、镉、铍、砷等有害元素和硫酸（pH=4.5）。采用石灰和石灰乳二次中和沉淀处理后，净化水可达到排放标准。处理1t废水消耗氨水16kg，石灰5kg，石灰石20kg。

3.5 选矿厂废水的其它处理方法[25—27]

3.5.1 吸附法

在固相和气相或固相和液相组成的两相体系中，在相界面上出现的气相组分或液相中的溶质组分浓度升高（常称为浓缩）的现象，称为固体吸附。对溶质有吸附能力的固体称为吸附剂，而被固体吸附的物质称为吸附质。用固体吸附剂去除废水中污染物质的方法，称为废水处理的吸附法。

（1）吸附剂　固体吸附剂的种类繁多、如活性炭、硅藻土、沸石、焦炭、木屑、炉渣、吸附树脂、腐植酸类吸附剂等。在废水处理中，应用最广的是活性炭。对含重金属离子的废水用腐质酸类吸附剂处理的研究，已有很大的发展。故仅对这两种吸附剂作一介绍。

活性炭属无定形碳，是由石墨层状结晶体无规则集结而成。其比表面积高达800—2000m^2/g，故吸附能力很强。活性炭的吸附中心有两类：一种是物理吸附活性点，它没有极性，数量很多，是构成活性炭吸附能力的主体部分；另一种是化学吸附活性点，它对活性炭的吸附特性有一定的影响。

活性炭有粉末状和颗粒状两种。粉末状的活性炭吸附能力强，制备容易、成本低。但是再生困难、不易重复使用；颗粒状的活性炭吸附能力比粉末状的低些，生产成本较高。但再生后可重复使用、并且使用时劳动条件较好、操作管理方便。因此，在废水处理中大多采用颗粒状的活性炭。

腐植酸是一组芳香结构的，性质与酸性物质相似的复杂混合物。腐植酸所含的活性基团有酚羟基、羧基、醇羟基、羰基、磺酸基等。它们决定了腐植酸的阳离子吸附性能。

腐植酸对阳离子的吸附，包括离子交换、螯合、表面吸附、凝聚等作用。当金属离子浓度低时，以螯合为主；当金属离子浓度高时，离子交换占主导地位。

用作吸附剂的腐植酸类的物质有两大类：一类是天然的富含腐植酸的风化煤、泥煤、褐煤等，它们可直接或者经简单处理后作吸附剂使用；另一类是把富含腐植酸的物质用适当的粘合剂制备成腐植酸类树脂，造粒成型后即可使用。

腐植酸类物质在吸附重金属离子后。容易解吸再生，重复使用。常用的解吸剂有H_2SO_4，HCl，NaCl，$CaCl_2$等。

（2）吸附工艺　吸附工艺可以分为静态间歇式和动态连续式两种。静态间歇式多用于试验研究或小规模的废水处理，而生产中一般采用动态连续式。

废水在流动状态下进行的吸附操作，叫做动态连续吸附，简称为动态吸附。处理废水的动态吸附有固定床、移动床和流态化床三种方式。

固定床吸附是废水处理工艺中最常用的一种方式。它将吸附剂固定填充在吸附柱（或塔）中，所以称固定床。当废水连续流过吸附剂层时，废水中的污染物质便不断地被吸附。若吸附剂数量足够时，出水中污染物（吸附质）的浓度可降低到接近于零。但随着吸附时间的延长，出水中污染物的浓度会逐渐增加，当达到某一规定的数值时，就必须停止吸附，对吸附剂进行再生处理。

根据废水流动的方向不同，固定床吸附又分为降流式和升流式两种。降流式是废水由上而下穿过吸附剂层的，用于处理含悬浮物较少的废水，可以获得较好的效果。升流式固定床是废水由下而上穿过吸附剂层的，可处理含悬浮物浓度稍高的废水，对预处理的要求较低，但滤速较小。

移动床吸附将废水从吸附塔底部进入，处理后的净水由吸附塔的顶部排出。一部分接近饱和的吸附剂定期从吸附塔的底部排出，送到再生塔进行再生，而等量的新鲜吸附剂同时由吸附塔顶加入，故称为移动床。它与固定床相比较，可以更充分地利用吸附剂的吸附能力，水头损失小。但塔内上下层吸附剂不能相混，故对操作管理的要求比较严格。

流态化床吸附是使吸附剂在塔内处于膨胀状态，并悬浮于由下而上的流动废水中，故亦称为膨胀床吸附。它的吸附效率高，适于处理悬浮物含量较高的废水。

（3）活性炭的再生　吸附剂的再生就是用某种方法将

吸附质从吸附剂的微孔中除去，而吸附剂的结构不发生变化或极少发生变化，从而恢复吸附剂的吸附能力，以供重复使用的处理过程。活性炭的再生主要有加热再生法、化学再生法和生物再生法等。

加热再生法是广泛应用的活性炭再生方法。它是在高温下使吸附质从吸附剂的活性中心点脱离；同时，吸附的有机物在高温下氧化分解或以气态分子逸出，或断裂成短键而降低了吸附能力。加热再生过程包括脱水、干燥、碳化、活化和冷却等五步骤。其中干燥、碳化、活化都是在一个多段再生炉中完成的，温度从干燥段的100—150℃分步加热到活化段的700—1000℃。活化后的活性炭用水急剧冷却，来防止氧化。

化学再生法是通过化学反应，使吸附质转化为易溶于某种溶剂的物质而解吸下来。例如，用活性炭处理含铬废水时，用硫酸浸泡吸附饱和的活性炭，可使吸附在活性炭上的六价铬还原转化成三价铬而溶解出来；也可用氢氧化钠使六价铬转化成Na_2CrO_4溶解下来。

生物再生法是利用微生物的作用，将被活性炭吸附的有机物氧化分解，从而使活性炭得到再生的。

上述几种活性炭再生法中，加热再生法应用最广泛。但吸附质不能回收利用，且应注意气体净化，防止污染大气。化学再生法应用范围受到一定的限制，但可以回收某些吸附质。生物再生法的解吸率还不高，尚处于试验研究阶段。

（4）吸附法处理废水的实例

例1 某厂用活性炭处理含汞废水，该废水经硫化钠沉淀（同时加石灰调节pH值，加硫酸亚铁作混凝剂）处理后，废水中汞含量仍然高达约1mg/L，最高时达2—3mg/L，故须采用活性炭吸附法进一步处理。由于该厂废水流量较小（每天为10—20m^3），因此，采用静态间歇式吸附工艺，

两个池子交替工作，每个池子容积为40m³，内装1m厚的活性炭，用压缩空气（压力为3—4kg/cm²）搅拌30min，静置沉淀2h，处理后的废水含汞量符合国家排放标准。

当采用次品活性炭时，其吸附能力（吸附容量）为正品的90%，活性炭的用量为废水量的5%，另外加三分之一的余量。活性炭的再生周期为一年，采用加热再生法。

例2 用活性炭吸附法处理含铬浓度为5—60mg/L的废水，出水水质可达到国家规定的排放标准。其处理装置为升流式双柱串联固定床，柱径30cm，高1.2m，装活性炭85kg，活性炭的饱和容量为13g/L·炭。处理废水流量为300L/h，工作pH值为3—4，水流速度7—15m/h。用浓度为5%的硫酸溶液对活性炭进行再生。用两倍于活性炭体积的硫酸液，分两次浸泡吸附柱中的活性炭，并回收洗脱液，再生后的活性炭即可恢复吸附能力，重新投入使用。吸附结果，除铬率为99%，回收的铬酸可用于该厂的钝化工序。

例3 用腐植酸类吸附剂处理含Cr^{6+}为105.5mg/L的红矾废液的小型试验，取得较好的效果。试验用红矾废渣浸取液20mL，处理时间30min，当用风化烟煤腐植酸吸附时，用量为0.6g，净化率为95.7%；用风化褐煤腐植酸0.2g吸附处理时，净化率为97%；用0.2g草炭处理时，净化率达99.6%；而用风化长焰煤1.5g吸附处理60min，净化率高达100%。

3.5.2 铁氧体法

将废水中的各种金属离子转变成不溶性的铁氧体晶粒而从废水中分离除去的方法称为铁氧体沉淀法。

铁氧体是一种具有一定晶体结构的复合氧化物。它具有高的导磁率和高的电阻率（其电阻为铜的10^{13}—10^{14}倍），

是一种重要的磁性介质。铁氧体的晶格类型很多，在工业废水处理中常用的是尖晶石型铁氧体，其化学组成一般可用通式$BO \cdot A_2O_3$表示。该式中的B代表二价金属，如Fe，Mg，Zn，Mn，Co，Ni，Ca，Cu，Hg，Bi，Sn等；A代表三价金属，如Fe，Mn，Al，Cr，V，As等。许多铁氧体中的A或B不是由一种金属组成，而是一种以上金属组成的更为复杂的铁氧体，可用通式$(B'_xB''_{1-x})O \cdot (A'_yA''_{1-y})_2O_3$表示。

为了在废水中生成铁氧体，通常要向废水中投加硫酸亚铁或氯化亚铁，以保证废水中有足够的Fe^{2+}和Fe^{3+}。投加亚铁离子的作用是：补充Fe^{2+}；通过氧化补充Fe^{3+}；当废水中有Cr^{6+}时，Fe^{2+}可将其还原为Cr^{3+}（铁氧体组成元素之一），同时Fe^{2+}被氧化为Fe^{3+}。

当pH值调整为8—9时，大多数难溶的金属氢氧化物可同时沉淀析出。当在常温和缺氧的条件下进行沉淀时，Zn^{2+}，Fe^{2+}，Fe^{3+}，Cr^{3+}等的氢氧化物沉淀是以胶体状态存在的。故铁氧体沉淀法要向废水中通入空气并加温到60—80℃，其作用是使部分Fe^{2+}转变为Fe^{3+}；破坏氢氧化物胶体和脱水分解，使其转化为尖晶石结构的铁氧体：

$$Fe(OH)_3 \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} FeOOH + H_2O$$

$$FeOOH + Fe(OH)_2 \rightleftharpoons FeOOH \cdot Fe(OH)_2$$

$$FeOOH \cdot Fe(OH)_2 + FeOOH \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} FeO \cdot Fe_2O_3 + 2H_2O$$

废水中其它金属离子的反应大致与此相同，二价金属离子占据部分Fe^{2+}的位置，三价金属离子占据部分Fe^{3+}的位置。

生成的尖晶石型铁氧体，可用沉降过滤、离心分离和磁力分选机分离，使废水得以净化。铁氧体可作铁淦氧磁体和耐蚀瓷器的原料。

铁氧体法是70年代中期发展起来的一种废水处理方法。它的优点是：能一次脱除废水中的多种金属离子，净化效果好；设备简单，操作方便；硫酸亚铁的投量范围大，对水质的适应性强；沉淀物（铁氧体）容易分离、回收利用或处置。它的缺点是：不能分别回收有价金属；需要消耗较多的硫酸亚铁和一定数量的pH值调整剂及热能；净化后水中硫酸盐的含量较高。

由于选矿厂的废水量大，且成分较复杂。因此，通入空气充氧和加热在经济上不合算，故目前用铁氧体法处理选矿厂废水还受到一定的限制。

3.5.3 膜分离法

膜分离技术是近二十多年发展起来的一种新型的分离方法。它包括反渗透、电渗析、超滤和液膜分离法。膜分离技术与蒸馏、结晶、萃取等分离方法相比较，具有高效、快速、省能、经济等优点；它与各种化学沉淀分离法相比较，又具有工艺设备简单、操作管理方便、不消耗大量药剂、不产生污染等优点。因此，膜分离法不仅在化工、冶金、食品、医药等领域发展迅速，而且在工业废水的净化处理方面，也得到了广泛的应用。

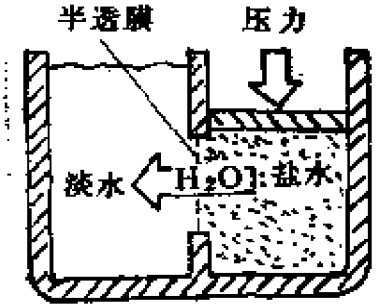


图3-9 反渗透作用原理示意图

（1）反渗透法 若将纯水和某种溶液用半透膜隔开，而在溶液的一侧施加大于渗透压的压力，则溶液中的水就会透过半透膜，流向纯水一侧。而溶液中的溶质被截留在溶液一侧，这种作用称为反渗透。图3-9为其作用原理示意图。

反渗透法的作用机理，现在主要有两种理论。一种是溶

解扩散理论，另一种是选择吸附和毛细流理论。前者是把反渗透膜看作一种均质无孔的固体溶剂，各种化合物在膜中的溶解度各不相同。例如对于醋酸纤维素而言，有人认为是氢键结合，溶液中的水分子能与醋酸纤维素膜上的羰基形成氢键而结合。在反渗透压力的作用下，水分子由一个氢键位置断裂而转移到另一个氢键位置，通过一连串氢键的形成和断裂转移而透过膜去。而后一种理论则把反渗透膜看作是一种微细多孔结构的物质，它有选择吸附水分子而排斥溶质分子的化学特性。当水溶液与膜接触时，膜表面优先吸附水分子，在界面上形成水的分子层。在反渗透压作用下，界面水层在膜的孔内产生毛细流动，连续地透过膜层而流出。溶质则被截留在溶液一侧。

上述机理目前尚不够完善，有待进一步的研究和充实。

反渗透膜的种类很多，目前应用较广的是醋酸纤维素膜和芳香族聚酰胺膜。醋酸纤维素膜(简称CA膜)是以醋酸纤维素为成膜材料，丙酮为溶剂，加入过氯酸镁［$Mg(ClO_4)_2$］或甲酰胺［$HCONH_2$］为添加剂（发乳剂或溶胀剂），按一定比例配制而成的。芳香族聚酰胺膜的主要成膜材料是芳香聚酰胺，是以甲基乙酰胺为溶剂，硝酸锂或氯化锂为添加剂而制成的。这是一种非对称结构的膜。为了提高膜的选择功能和稳定性，寻求膜分离技术的高效、高选择性和扩大其应用范围，国内外对分离物质用的高分子膜的研究工作都很重视，许多新型的具有优良性能的合成高分子膜正在不断出现。

反渗透装置（或称组件）主要有管式、板框式、螺旋卷式和中空纤维式。它们的主要性能比较见表3-20。

表3-20 各种反渗透膜的性能比较

项目 / 型式	膜的装填密度（m^2/m^3）	操作压力（kg/cm^2）	透水量（$m^3/m^2 \cdot d$）	单位产水量（$m^3/m^3 \cdot d$）	投资费用	流动控制	膜的清洗
板框式	493	56	1.02	500	高	较好	难
管式	330	56	1.02	336	高	好	容易
螺旋卷式	660	56	1.02	673	很低	不好	难
中空纤维式	9200	28	0.075	690	低	不好	难

反渗透法净化酸性尾矿水是将废水过滤以后，用高压泵送入反渗透装置，净化的出水经调节pH值后可作循环水利用。浓缩水有一部分循环处理，另一部分用石灰中和沉淀。沉淀池的上清液与废水混合，进入处理系统，其污泥排走。废水中的$CaSO_4$等容易沉淀堵塞反渗透膜，故反渗透装置的进水应控制废水与清水之比为10：1。为防止边界层沉淀，水流应是湍流状态。操作压力为43kg/cm²，水的回收率75%。处理结果见表3-21。

表3-21 反渗透法处理酸性尾矿水的结果

项目	pH值	酸	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	SO_4^{2-}	TDS
尾矿废水	2.7	644	115	38	38.5	150	936	1280
混合废水	2.6	1090	184	66	74	277	1890	2491
浓水	2.4	2330	400	146	153	568	2810	4075
净化水	4.4	6.0	2.4	0.9	3.1	0	4.2	10
溶质去除率(%)		99.8	99.3	99.2	97.3	100.0	99.8	

注：TDS为总溶解固体量，除pH值和溶质去除率外，其他单位均为ppm.

（2）超滤法　它与反渗透相似，也是靠压力和膜完成物质分离的。但超滤作用的实质与反渗透不同，是一种机械筛滤过程，膜表面孔隙的大小是主要的控制因素。此外，超滤的阻力主要来自膜孔的几何尺寸，而反渗透的阻力主要来自溶液的渗透压。超滤膜的孔径比反渗透膜大，最小的约为2—3nm，大的可达1μm以上。超滤膜能够分离的物质分子量较大，约为500—500000之间，而反渗透能分离十分之几nm的无机离子和有机低分子。超滤膜截留的污染物粒子较大，约为2—10000nm，而反渗透截留的较小，约为0.4—600nm，超滤所施加的外压较低，一般为0.7—7kg/cm²，而反渗透需施加的压力较高，一般为20—100kg/cm²等。

（3）电渗析法　电渗析法是利用阳膜和阴膜在电渗析器中交替排列，组成许多小水室，如图3-10所示。

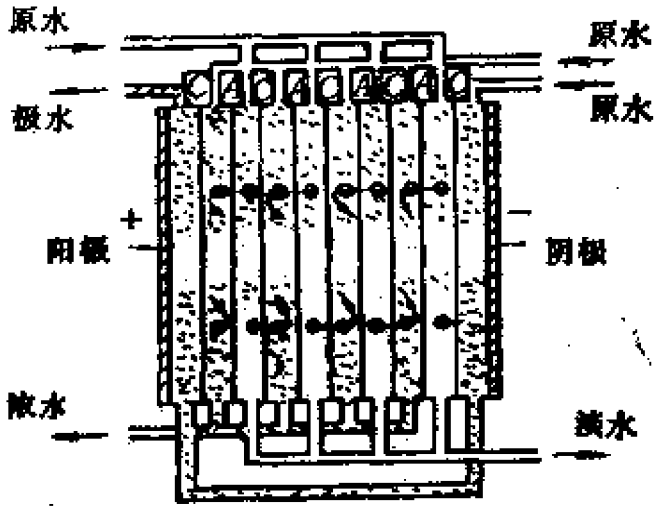


图3-10　电渗析器工作原理

A——阴膜；*C*——阳膜；○——阳离子；●——阴离子

由于阳膜只允许阳离子通过，阴膜只允许阴离子通过，当原水进入这些小室时，在直流电场的作用下，溶液中的离子就作定向迁移。结果这些小室的一部分变成含离子很少的淡水室，其出水称为淡水。而与淡水室相邻的另一部分小室则变成集聚大量离子的浓水室，其出水称为浓水。这样就使离子

得到了分离和浓缩，水便得到了净化。

电渗析法所用的膜，其主要制膜材料是离子交换树脂，故称为电渗析膜（或离子交换膜），根据不同的用途，这种膜可以由离子交换树脂直接制得，但也可与粘合剂混合加工成型或者与粘合剂一起溶于溶剂中再加工成膜等。

电渗析膜虽由离子交换树脂制成，但电渗析与离子交换是有显著区别的。如电渗析膜呈片状，而离子交换树脂为球状颗粒；电渗析膜的作用是对离子起选择透过和截阻作用。而离子交换树脂则是离子交换反应作用；电渗析膜不需要再生，工作时要消耗电能，而离子交换树脂工作后必须再生，但工作时不消耗电能。

电渗析膜的分类，可按膜体结构不同分为异相膜、均相膜和半均相膜；也可按活性基团分为阳离子交换膜（含酸性活性基团），阴离子交换膜（含碱性活性基团）和特殊离子交换膜(复合膜)。几种常见的离子交换膜的性能见表3-22。

电渗析法在废水处理的应用方面有：碱法造纸废液的处

表3-22 几种离子交换膜的性能

性能	异相离子交换膜		半均相离子交换膜		聚乙烯均相离子交换膜	
	磺酸型	季铵型	磺酸型	季铵型	磺酸型	季铵型
含水率（%）	40—50	40—50	38—40	32—35	30—40	~25
交换容量(mmol/g)	2.5—3	2.5—3	~2.5	~2.4	1.6—2.5	1.6—2.7
面电阻($\Omega \cdot cm$)[1]	5—6	5—6	5—6	8—10	2—3	5—6
选择透过率(%)[2]	>90	>90	>95	>95	>95	>95
厚度(kg/cm²)]	0.5	0.5	0.45	0.4	0.35	0.32
最大孔径(μm)	~1.5	~1.5	0.8	0.8	~1	~1
爆破强度(kg/cm²)	>5	>5	>5	>5		

1) 在0.1N NaCl溶液中的测定值；

2) 在0.1/0.2 KCl溶液中的测定值.

理；含重金属离子废水的分离和浓缩处理；含放射性元素废水的分离、浓缩处理以及酸洗、电镀废水的处理等。

（4）液膜法　液膜就是悬浮在液体中很薄一层乳液微粒，乳液通常是由溶剂（水或有机溶剂）、表面活性剂（乳化剂）和添加剂制成的。溶剂构成膜的基体，表面活性剂含有亲水基和疏水基，可以定向排列用以固定油水界面和稳定膜形。通常膜的内向试剂和膜的外向溶液与膜相是不互溶的，而膜的内相（分散相）与膜的外相（连续相）是互溶的，将乳液分散在处理溶液（连续相）中就形成了液膜。

液膜虽是一层很薄的液体膜，但它可以把两个不同组成的溶液隔开，并可以通过渗透作用迁移分离一种或一类物质。当被隔开的两种溶液是水相时，液膜应是油型（油是泛指与水不相混溶的有机相）的；当被隔开的两种溶液是有机相时，则液膜应是水型的。油膜与水膜的结构是不相同的。以油膜为例，其乳状液型油膜的结构（如图3-11）是一个

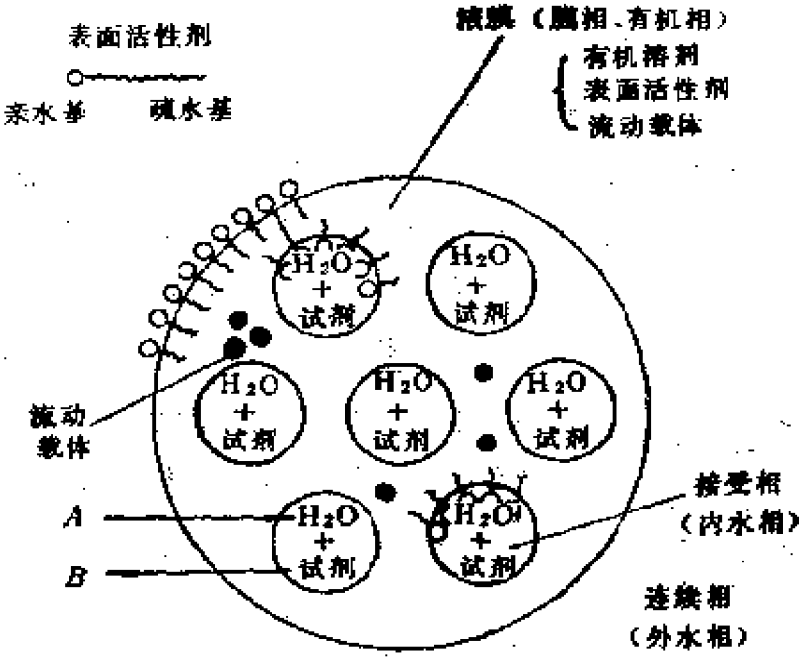


图3-11　油膜结构与液膜分离体系示意图

A—废水中要分离去除的溶质；

B—可与*A*和流动载体的络合物产生解络反应的试剂

呈球形的液珠，它由有机溶剂、表面活性剂和流动载体三部分组成，构成一个与水互不相溶的混合相。

根据液膜促进迁移的分离机理，模拟促进迁移的途径有两种类型，即Ⅰ型促进迁移和Ⅱ型促进迁移（亦称活性迁移）。不含载体的液膜分离属于Ⅰ型促进迁移；而含载体的液膜分离属于Ⅱ型促进分离。

无载体的液膜分离机理是：外水相中需要分离的物质，在外水相与膜相的界面处通过选择性渗透而进入膜相。在膜相内由于浓差作用而扩散到膜相与内水相的界面处，在此处与内水相中的试剂发生不可逆化学反应，其生成物被截留于内水相中。上述过程不断进行的结果，就使外水相中需要分离的物质，源源不断地迁移到内水相，从而达到分离或浓缩的目的。

有载体液膜分离的机理是：当外水相中要分离的物质A，在外水相与膜相界面处，A与流动载体R产生选择性络合反应，生成络合物AR。在浓差作用下AR于膜相内扩散至膜相与内水相界面处，在此处AR与内水相中的试剂产生解络反应，A与试剂B的生成物AB留存于内水相，而载体R在浓差作用下又扩散返回膜相与外水相界面，重复完成运载物质A的任务，如图3-12所示。其结果，是使外水相中要分离的物质不断地迁移到内水相，从而达到分离或浓缩的目的。由于载体在膜中起着运载、传递溶质的作用，故称为流动载体。又因它运载的是溶质离子，故称它起了“离子泵”的作用。

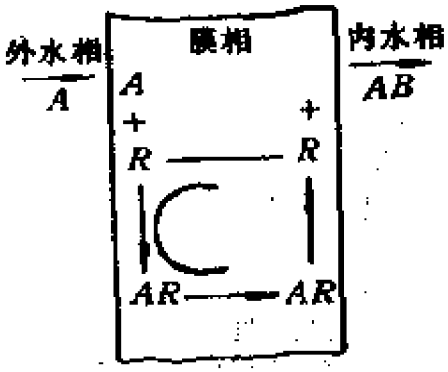


图3-12 载体促进迁移机理
A—被迁移的物质；R—流动载体

流动载体有离子型（带电的）和非离子型（不带电的）

两种类型。常用的离子型载体有念珠菌素（阳离子型载体）和胆烷酸（阴离子型载体）等；非离子型载体（中性载体）有王冠化合物——冠醚。

液膜法是先进的新型膜分离技术。它不仅具有膜分离技术的某些基本特点，如能耗低、不加热、工艺简单等。而且具有固体膜所没有的许多优点，如具有更高的渗透性，不需要膜的孔隙结构，成膜工艺简单，灵活性大；不存在膜的支撑、清洗、维修、更换等问题，液膜可在使用过程中不断更新；使用过的液膜乳液易于再生，可全部返回使用，不存在膜的寿命问题。液膜具有很高的浓缩效率，据计算，可以使酚浓缩一万倍。

液膜法分离物质的工艺过程，类似溶剂萃取法。但溶剂萃取法是由萃取和反萃取两步组成的，而液膜法是一步完成的。与萃取法相比较，液膜法适用的浓度范围广，有机试剂消耗少，不需要考虑控制平衡等。

液膜分离技术作为提取元素的新工艺，可以浓缩钾、钠、铜、锌、铅、铁、钴、镍、铬、镉、汞、铀、稀土等阳离子，以及氟、氯、溴、SO_4^{2-}、NO_3^-、PO_4^{3-}、HCl_2^-等阴离子。故液膜法在化学分离、湿法冶金、海水淡化、医药卫生、分析化学等方面都开辟了新途径。在环境保护方面的用途也很广泛，它为工业废水的处理，提供了一种既先进又经济的新技术。自从1968年美国Exxon研究和工程公司黎念之（N. N. Li）博士发明具有实用价值的液膜后，液膜技术在国外已经进入生产实际应用阶段。我国的液膜技术研究工作大约从70年代中期开始，在液膜载体和有效的液膜体系方面进行研究，与国外相比较还有一定的差距。但可以预期，膜分离技术，特别是液膜分离技术在我国选矿厂废水处理方面的研究与应用，为期不会很长了。

4

选矿厂尾矿的再资源化

矿产是不可再生的宝贵资源。据不完全统计，全世界每年开采的金属和非金属矿约90亿t。而排弃的废石和尾矿达300亿t。估计到本世纪末，矿石的开采量至少要增加三倍。排弃的废石和尾矿量也将相应地增加三倍或更多。我国金属矿山每年排弃的选矿厂尾矿在1亿t以上。随着矿石开采品位的不断下降，选矿厂尾矿的排放量还将不断地增加。

我国有色金属统配矿山的主金属生产，有近三分之二的矿山已进入中晚期生产阶段。不少矿山已转向深部开采，其品位不断下降。以钨为例，我国某些地区钨矿品位不断下降的情况见表4-1[28]。据专家们提供的资料表明，我国矿产资源探明量严重不足，一批矿山的生产能力正迅速衰减。第七个五年计划期间，将有12个有色金属矿山的21个坑口要关闭。到2000年我国有色金属矿山的现有总生产能力将消失一

表4-1 我国某些地区历年钨矿品位表（%）

地区 \ 年份	1954—1960	1961—1970	1971—1980	1981—1983
A地区	0.8—0.5	0.43—0.28	0.28—0.25	0.25
B地区	0.87—0.7	0.6 —0.37	0.35—0.32	0.28
C地区	1.10—0.57	0.48—0.28	0.25—0.23	0.23

半。但是据预测，到21世纪的前十年，仅我国农业发展所需要的矿产资源大约为1949年到现在四十年需要量的总和。因此，如何充分利用矿产资源是极为重要的课题。

我国是世界上矿产资源种类比较齐全、配套程度比较高、主要矿产资源探明储量比较丰富的少数国家之一。我国是一个十一亿人口的大国，人均占有的矿产储量还是比较低的。而且我国矿产资源的特点是贫矿多、复合共生矿和难选冶矿产多，地理分布上也很不平衡。因此，对我国矿产资源实行综合开发和利用具有重要意义，是大有可为的。我国近年来比较重视矿产资源的利用和开发，已取得很大的成绩。例如，白银有色金属公司对矿石中十七种有用元素，已能回收利用的有金、银、铟、铊、钯等十四种；金川镍矿以镍为主，同时综合回收铜、钴、金、铂族金属等十四种产品；对攀枝花、包头等共生矿的开发和综合利用，解决了我国对钛、钒、稀土元素的需求，有的还达到自给有余，可供出口的水平等。这说明我国矿产资源的开发和利用总的趋势在不断提高。但据有关专家估计，我国矿产综合回收率仅50%左右。据报道，对全国246个含有伴生或共生矿产的大中型矿山企业调查，其中32.1%的矿山没有综合回收伴生或共生的有价组分。从对1845个重要矿山的统计，综合利用有价组分达50%的矿山还不到15%。

据统计，我国某省综合评价和规划搞得好的矿区，只占该省矿区总数的19%。如该省某铜矿中伴生的钨、铋、铅、锌、金、银等元素都没有回收而进入了选矿厂的尾矿中。该省统配钨矿的资料表明：综合利用的铜、锡回收率为25—35%，钼为30—40%，铋为20—30%，银为3—5%，铅和锌基本上未回收。据估算，某矿山由于没有综合回收铜、铅、锌、金、银等，共计损失达6000万元左右。

因此，为满足我国工农业发展所需要的矿产资源，除了大力开展地质勘探、尽快寻找新的矿产资源外。积极开展对选矿厂尾矿的综合利用，实现尾矿的再资源化具有重大的意义。

此外，综合利用，实现尾矿的再资源化，还可以减少堆存尾矿所占用的土地；防止由于雨水的冲洗而对江河、农田土地造成的污染；减少风沙的危害与对大气的污染以及由于尾矿坝倒坍造成的重大人员伤亡和财产损失事故。

例如，1970年9月25日赞比亚的Mufulira铜矿，在矿体上盘崩落区岩层上的尾矿池，由于地下崩落法的开采，使71万m^3的尾矿涌入矿区坑内，死亡89人，矿内淹没的水平距离达600m。1962年我国某锡矿尾矿坝被冲坍，死亡近200人，该矿所在地有半个县的农田被毁。1986年4月30日我国某铁矿尾矿坝坍陷，冲毁民房20多户，覆盖良田200余亩，19人死亡，97人受伤，直接经济损失达200—300万元。

上述事例充分说明，开展对选矿厂尾矿综合利用的研究，实现尾矿的再资源化，对保护和合理利作矿产资源、防治环境污染、保持生态平衡等，都具有非常重要的意义。近三十年来，国内外对选矿厂尾矿进行再选，利用尾矿制作建筑材料、耐火材料、玻璃制品以及用尾矿作采场采空区的充填材料，利用尾矿复田种植农作物等都取得了明显的成效。

4.1 选矿厂尾矿的再选[29—33]

4.1.1 铁矿选厂尾矿的再选

我国东鞍山铁矿石浮选厂的尾矿，含TFe18.55%，SiO_2 70.90%，Al_2O_3 1.63%，Fe_2O_3 22.73%，FeO 2.48%，CaO 0.28%，烧失量1.16%。该厂采用强磁—反浮选工艺流

程（见图4-1），可获得合格铁精矿和硅石粉两种产品。按年处理尾矿320万t计算，每年可回收铁精矿51.4万t，硅石粉47.3万t。两项合计每年可盈利664.4万元。尾矿堆放量可减少30%。

采用图4-1的工艺流程，进行试验的技术指标列于表4-2。

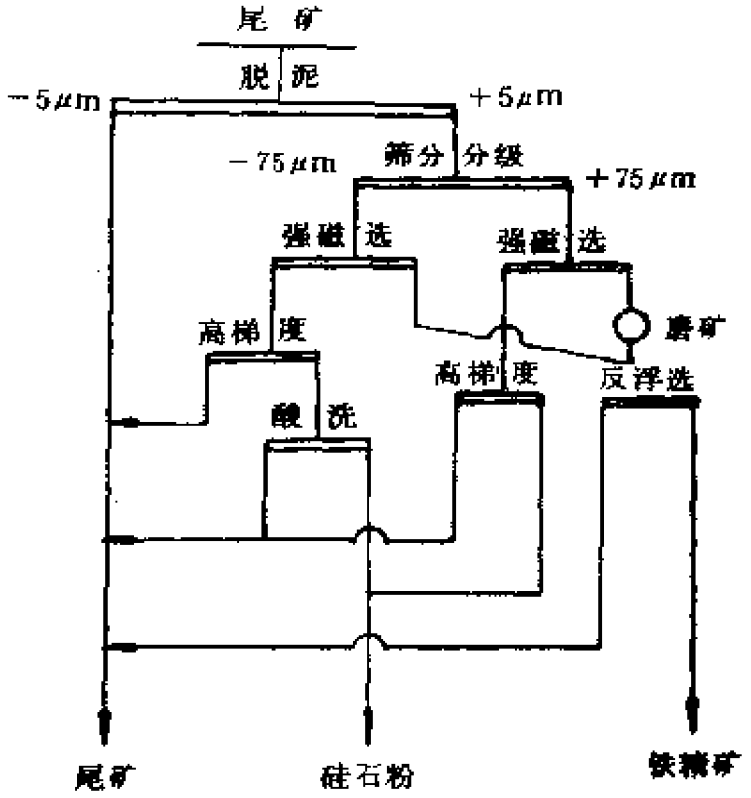


图4-1 东鞍山浮选尾矿再选工艺流程图

表4-2 东鞍山铁矿浮选尾矿再选试验结果（%）

产品名称	产率	TFe品位	SiO_2品位	回收率
铁精矿	16.06	61.29	—	53.05
硅石粉	14.78	0.40	98.10	0.48
再选尾矿	69.16	12.46	—	46.49
原浮选尾矿	100.00	18.55	70.95	100.00

大冶铁矿选矿厂每年排出尾矿约50万t，截止到1984年约有1000万t尾矿堆积在尾矿池中。

该矿对堆积在尾矿池的尾矿采用泥砂分选的方案。尾矿中微细粒矿泥约有370万t，对这种磁铁矿—赤褐铁矿—菱铁矿型的微细粒矿泥，采用弱磁—高梯度磁选工艺流程进行分选试验，效果较好，其试验流程见图4-2。按试验结果估算，可从尾矿中获得含铁66.7%的弱磁选铁精矿89.4万t。强磁和高梯度磁选铁精矿达186.3万t，含硫为0.65%，铁品位为86.31%。同时可回收含铜11.83%的铜精矿2万t，其中含金12.46g/t，含银14.01g/t。并回收含硫42.03%，含钴0.267%的硫钴精矿16.4万t。

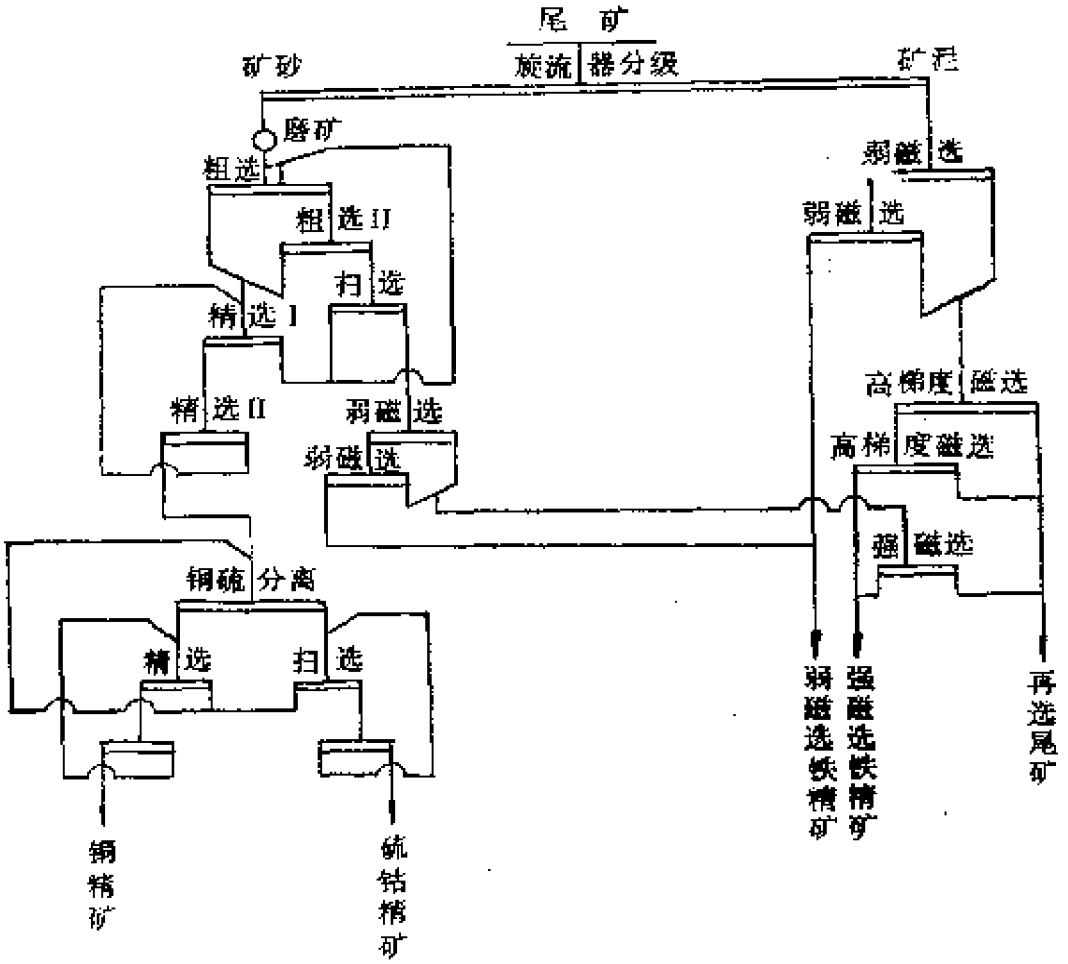


图4-2 大冶铁矿尾矿再选试验流程

矿泥分选试验采用武汉钢铁学院研制的高梯度磁选机，其规格为ϕ46×300mm。试验条件如下：给矿速度为6.9cm/s，充填介质为2#钢毛，充填高度为100mm，背景磁场(Oe)[1]为：

编　号	I_{100}	II_{100}	III_{100}	I_{300}	II_{300}	III_{300}
粗　选	4400	3300	4400	1650	1100	1650
精　选	1650	1100	165	825	550	825

我国南芬选矿厂试验用重选法（螺旋选矿机）从尾矿中回收铁精矿。该厂生产采用单一湿式弱磁选工艺流程，从原矿石中选出强磁性矿物，而弱磁性矿物则流失于尾矿中。

重选法试验从尾矿中选出的铁精矿，含铁为62%以上，产率为5%（对原矿为3.35%）。若按每年处理70万t尾矿计算，可回收铁精矿达2.4万t左右。按每吨精矿获利15元计算，则每年可获利36万元。

该厂尾矿化学成分见表4-3。重选法试验结果见表4-4。

表4-3　尾矿化学成分表（%）

成分	TFe	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	Al_2O_3	S	P	CaO	MgO
含量	9.89	12.18	2.56	71.53	1.36	0.383	0.093	1.73	3.83

表4-4　重选法各方案的试验结果比较表（%）

名称 \ 项目	给矿品位	产率	铁精矿品位	回收率
摇　　床	9.89	5.95	62.64	38.45
螺旋选矿机	9.89	5.25	63.59	33.67
旋流器—螺旋选矿机	9.89	3.54	65.94	23.00

1) 1 Oe（奥斯特）=79.5775A/m.

从表4-4可以看出，采用螺旋选矿机处理南芬选厂的尾矿比较合理。它具有流程简单，处理量大，占地面积小，选别指标较高等优点。

我国西石门铁矿选矿厂采用大筒径磁选机，对该厂的磁选尾矿进行再选回收铁精矿，取得了较好的经济效益。

该厂对尾矿的再选，采用马鞍山矿山研究院研制的XCTB105×2100稀土永磁筒式磁选机。可使尾矿含铁从5.21%降到3.3%，铁精矿产率为4.73%，品位为50%，回收率为47%。

该厂于1988年4月安装两台设备试生产，设备投资22.325万元。根据试生产指标计算，尾矿再选后，每年可回收铁精矿（含铁50%）2.4—3万t，按每吨铁精矿60元估算，则每年可盈利150万元左右。

实践证明：该机对尾矿进行再选，选别粒度范围宽（为1—0mm），操作简单，生产稳定，是一种分选效率较高的湿式磁选设备。

这种磁选机为半逆流型，磁场强度大于2200Oe，与φ400×300mm磁选机（磁场强度为1200Oe）的再选指标相比较，精矿品位虽然下降5.43%，但回收率提高15.6%，产率增加1.22%，再选后尾矿品位下降1.09%。事实说明采用大筒径磁选机对该厂磁选尾矿进行再选是合理的。

4.1.2 锡尾矿的再选

我国云南锡业公司现存尾矿1亿多t，其中含锡达20多万t，还伴生有铅、锌、铟、铋、铜、铁等多种金属。

该公司从1971年至1985年，对尾矿进行再选，共处理尾矿达112万多t。回收锡1286多t，铜精矿中含铟达443t。

下面介绍该公司的两个专门处理尾矿的试验、生产车间。

（1）老厂选厂一工段　这个工段原来主要是处理原生砂锡矿的。因原生砂锡矿的资源消失，1980年改为处理五级尾矿库的老尾矿，1981年11月13日正式投入生产。其工艺流程见图4-3，历年处理技术指标见表4-5。

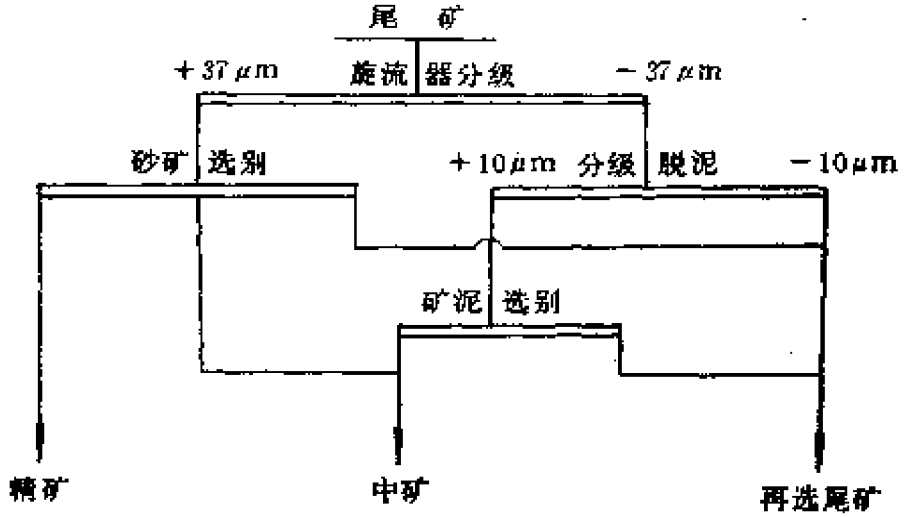


图4-3　云锡老厂尾矿再选工艺原则流程图

表4-5　老厂选厂处理尾矿技术指标

指标 / 年份	处理量（t/d）	入选品位（%）	产品品位（%）		实际回收率（%）		
			精矿	富中矿	精矿	富中矿	合　计
1982	821	0.458	40.98	3.77	19.81	6.28	26.09
1983	1150	0.339	41.14	4.00	29.78	7.90	37.67
1984	1070	0.413	40.08	3.62	16.01	12.54	28.55
1985	869	0.374	38.81	3.61	16.81	12.81	29.62

（2）该公司二冶选矿车间　该车间从1981年开始采用泥砂分选工艺处理尾矿，其选别技术指标见表4-6。该车间在1971年至1980年曾经采用还原焙烧—氨浸工艺处理尾矿，在技术上已基本过关，但由于成本高、经济效益低而停止试生产。

表4-6　二冶选矿车间尾矿再选技术指标（%）

项目 \ 时间	1981	1982	1983	1984	1985	1986 I 季
给矿品位	0.245	0.311	0.333	0.370	0.429	0.741
富中矿品位	4.103	4.126	4.048	4.054	4.057	4.078
富矿比	16.75	13.27	12.17	10.93	9.44	5.50
尾矿品位	0.226	0.227	0.224	0.252	0.314	0.629
理论回收率	8.21	28.58	34.65	34.02	29.06	17.87
实际回收率	8.10	29.64	34.32	34.72	28.20	15.87

4.1.3　铅锌尾矿的再选

我国八家子铅锌矿从1969年投产以来，已堆存尾矿260万t。尾矿含银69.94g/t，硫2.335%，铅0.19%，锌0.187%，铜0.0265%，含银矿物主要为自然银、辉银矿、金银矿及黑硫锡银矿。银矿物在原矿中嵌布粒度细，均为0.038mm以下，其中0.0114mm以下的银矿物占31.56%，银单体解离度只有10.75%，绝大部分与黄铁矿、脉石矿物连生。因此，尾矿在选别之前必须进行再磨，其工艺流程见图4-4。

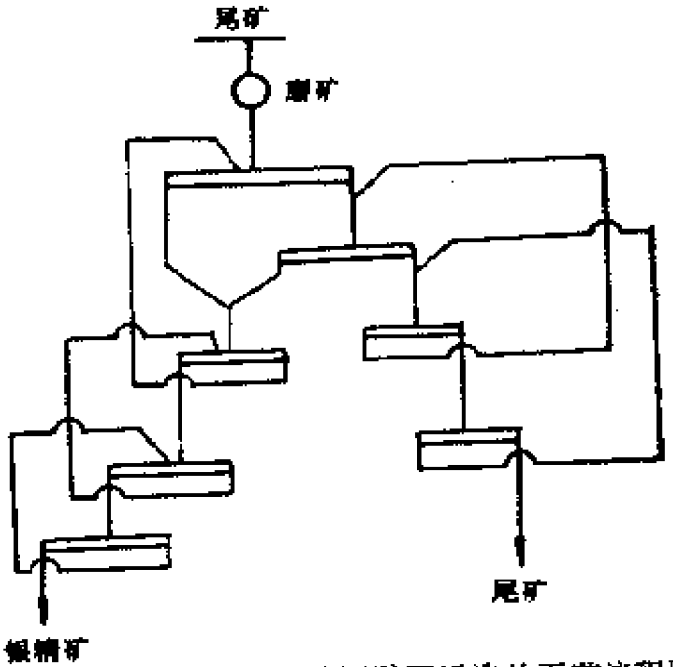


图4-4　八家子铅锌矿浮选尾矿再浮选的工艺流程图

将尾矿磨到－0.053mm的占91.60%，然后用碳酸钠3000g/t调浆，以丁基铵黑药53g/t和丁基黄药63g/t为捕收剂，2*油8g/t为起泡剂，栲胶100g/t为抑制剂。小型试验结果为银精矿的品位可达1193.85g/t，银的回收率为63.74%。

我国柴河铅锌矿选矿厂自投产以来，已在尾矿库中堆存尾矿363万吨。该厂采用螺旋溜槽对尾矿进行预先富集，产出粗砂作为再浮选的入选原料，品位很低的泥质最终尾砂则丢弃，细砂浮选的试验没有得到合格产品，且回收率很低。

据筛析结果，粗砂中有60—70%的铅锌存在于＋200目的粒级中，且大部分以连生体存在。故浮选前必须磨矿，使细度为－200目的占85%。经铅硫混合浮选，其尾矿采用硫化锌、氧化锌依次优浮选得到两者的精矿。而混合浮选所得的铅硫混合精矿，由于铅矿物与黄铁矿共生密切，结构复杂，为保证得到合格的铅精矿，必须对铅硫混合精矿进行再磨，使磨矿细度达到－320目占93%后，再进行浮选分离，可得到合格的铅精矿和硫化铁精矿。

浮选试验采用的药剂制度如下：

磨矿机加入硫化钠3000g/t，丁基铵黑药20g/t。

铅硫混选（包括扫选）加丁基黄药200g/t。

铅硫分离（包括分离扫选）加硫化钠400g/t，氰化物25g/t，石灰325g/t。

硫化锌浮选（包括扫选）加石灰1000g/t，硫酸铜1000g/t，丁基黄药170g/t。

氧化锌浮选（包括扫选）加六聚偏磷酸钠100g/t，水玻璃1000g/t，硫化钠4500g/t，混合胺450g/t。

根据可行性评估，采用螺旋溜槽预先富集的粗砂矿量约18万t。可产铅精矿约1890t（含铅40%），硫化锌精矿约5840t（含锌45%），氧化锌精矿约18991t（含锌35%），硫

化铁精矿约10542t（含硫35%）。此外，铅锌精矿中富集白银约3797kg。

苏联Белоусовский选矿厂的锌浮选尾矿进行再选后，得到含硫39—40%的黄铁矿，回收率为84.7—87.7%；含$BaSO_4$为88—90%的重晶石以及含锌6.2—7.9%，铅0.9—1.0%，铜0.7—0.9%的硫化物精矿。

4.1.4 铜尾矿的再选

我国大屯选矿厂采用浮选法从铜尾矿中回收萤石，观山铜矿采用浮选法从铜铅混合浮选尾矿中回收黄铁矿均取得较好的效果。

大屯选矿厂处理的尾矿，一部分来自矿泥摇床，物料的粒度较细，0.037—0.019mm的占90%左右，其中含CaF_2为19.65%，$CaCO_3$为12.53%，Fe为16.25%，S为3.44%；另一部分来自矿砂摇床，物料的粒度较粗，+0.074mm的占85%左右，且多为连生体，其中含CaF_2为16.29%，$CaCO_3$为16.56%，Fe为12.57%，S为3.33%。这部分尾矿需磨至0.15mm（−0.074mm占80—75%）才能入选。

该厂工业试验采用一粗一扫，五至七次精选可得95—97%CaF_2的萤石精矿，回收率为33—35%。

观山铜矿采用浮选法处理铜铅混合浮选尾矿，获得合格的硫铁矿精矿。该厂实行二段选硫工艺，第一段控制pH值为8—9之间，可得到含硫为37.14%，回收率为49.26%的硫铁矿精矿；第二段控制pH值为7，可得到含硫为34%，回收率为80.64%的硫铁矿精矿。该厂1982年生产硫精矿4300t，获利达12.15万元。

我国铜官山铜矿的尾矿再选工程，从1973年投资建设，现已形成年处理尾矿50万t的生产能力。投产十年来，共计已

处理尾矿400多万t，生产硫铁矿精矿56万t，铁精矿80万 t，共获利达2600多万元。

4.2 选矿厂尾矿作建筑材料

（1）尾矿烧制水泥 选矿厂的尾矿一般粒度较细，有的化学成分又类似或接近水泥生料。因此，选定适宜的选矿厂尾矿烧制水泥，不仅可以减少尾矿堆存所占用的土地，而且可以消除尾矿对环境的污染，将废弃的尾矿转变成二次资源。用尾矿生产水泥还可以减少生产水泥所需矿石开采和粉碎工程的投资以及生产水泥对生态环境造成的破坏或污染。

以石英、方解石为主的选矿厂尾矿，可以烧制采矿井下胶结充填用的低标号水泥，但其化学组成应达到如下要求：CaO/SiO_2 大于0.5—0.7%，其中CaO大于18—25%，Al_2O_3大于5%，MgO小于3%，S小于1.5—3%。

当采用尾矿烧制普通硅酸盐水泥（400号以上）时，无论是以方解石为主或者以石英为主的尾矿，都必须保证烧制的熟料中达到下述要求：

石灰饱和系数

$$KH=\frac{CaO-(1.65Al_2O_3+0.35Fe_2O_3+0.7SO_3)}{2.80SiO_2}$$

$$=0.8—0.95 \qquad (4-1)$$

硅 率 $$n=\frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3+\%Fe_2O_3}=1.7—3.5 \qquad (4-2)$$

铁 率 $$p=\frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}=1.0—2.5 \qquad (4-3)$$

有害杂质MgO小于4.5%，SO_3 小于1.5%，K_2O+N_2O 小于1.0—1.2%。

用尾矿作配料烧制标号在600号以上硅酸盐水泥的熟料

时，其熟料的化学组成为：63.98—65.49%CaO，3.25—5.46%Al_2O_3，21.81—22.79%SiO_2，4.13—4.86%Fe_2O_3，1.45—3.28%MgO。此外，还含少量的ZnO和PbO等。

我国北京建材研究院等单位，利用凡口矿的选厂尾矿，不仅烧制成井下胶结充填用的低标号水泥，而且还烧制出标号可达600号的硅酸盐水泥。但是，实践表明，选矿厂尾矿只能作生产水泥原料的部分掺配料，不能作为生产水泥的全部原料。一般掺配量为30—50%。因此，对于适合用尾矿胶结充填的矿山，比较合理的方案是将粗粒级尾矿作充填料，而用细粒级的尾矿烧制低标号水泥作胶结充填料。

（2）利用尾矿制砖　根据计算，生产一亿块普通粘土砖，需要毁掉近100亩的土地。随着我国工业和民用建筑的迅速发展，每年用于烧制粘土砖就要损失几万亩的土地。并且随之而造成水土流失、植被破坏，影响生态平衡。因而利用适宜的尾矿烧制灰砂砖（硅砂砖）具有重要的意义。

我国栗木锡矿钽铌选矿的尾矿，其中SiO_2的含量在70%以上，是制灰砂砖较理想的原料。该矿在广东灰砂砖厂用尾矿制砖的扩大试验结果表明，各项技术指标均超过粘土砖。其抗压强度平均为118kg/cm²，抗折强度为38kg/cm²，而且外形规整、尺寸标准，砌筑时所用的灰浆比粘土砖少。生产成本稍低于粘土砖，每百块砖只有6元左右。由于灰砂砖呈浅灰黄色，且强度大，用于一般建筑可以省去外部抹灰工序，降低建筑成本。该选矿尾矿的化学组成与国内某些灰砂砖厂所用原料化学组成的对照见表4-7。

北京铁矿尾矿砖厂采用88—92%的尾矿，8—12%的生石灰和7—8%的成型水分（湿基），制成蒸压硅酸盐尾矿砖。其技术性能与灰砂砖、矿渣砖、烟灰砖相似。与粘土砖比较，除了容重较大和吸水性较强外，其它性能都比粘土砖好。只

是在当建筑物经常接触地下水及流动水的基础和勒脚以下等处不宜采用。另外，长期处于400℃以上的部位也不宜采用。因温度达到500℃时，$Ca(OH)_2$和含水硅酸钙即分解，到600℃时尾砖中的SiO_2即发生体积膨胀而引起砖的破坏。北京铁矿尾矿的化学组成见表4-8。尾矿与粘土砖的性能比较见表4-9。

表4-7　我国某些灰砂砖厂原料的化学组成（%）

厂名＼成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
栗木尾矿	78.91	15.34	1.25	0.24	0.17	3.92	3.42
北京硅酸盐制品厂	69.50	17	5.00	4.18	1.90		
资中灰砂砖厂	78.86	10.80	3.93	4.70	1.28		
重庆灰砂砖厂	62.34	9.47	5.59	8.18	3.96	0.15	0.802

表4-8　北京铁矿尾矿化学组成（%）

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3[1)]	CaO	MgO	烧失量
含量	58.64—64.04	10.23—13.58	13.38—18.85	3.60—5.01	2.76—3.16	1.40—1.57

1)正常生产时尾矿中含铁可降到10%以下

表4-9　尾矿砖与粘土砖性能比较表

指标	抗压强度 (kg/cm^2)	抗折强度 (kg/cm^2)	容重 (kg/m^3)	吸水率 (%)	软化系数	导热系数[1)] (kcal/m·h·K)	收缩率 (mm/m)
尾矿砖	150—200	40—50	1950—2000	13—16	0.75—0.90	0.67—0.77	0.4—0.5
粘土砖	100—150	20—28	1400—1600	8—16	>0.8	0.5—0.6	—

1）1kcal/（m·h·K）=1.163W/（m·K）.

冶金部建筑研究总院等单位用南芬铁矿的尾矿试制成蒸养硅酸盐尾矿砖。尾矿成分为：72.16%SiO_2，14.82%Al_2O_3，1.63%CaO，3.25%MgO，0.95%MnO，0.74%Fe，0.27%S。采用的原料配比为：65—76%的尾矿粉，15—20%的粉煤灰，8—12%的生石灰，3%的石膏。所生产的尾矿砖性能与机制红砖相比较，除容重与吸水率两项指标稍差外，其它指标都超过或相似，详见表4-10。

表4-10 尾矿砖与机制红砖性能比较表

项目	容重 (kg/m³)	吸水率 (%)	软化系数	导热系数 (kcal/m·h·K)	抗压强度 (kg/cm²)
尾矿砖	1600—1700	10—19	>0.8	0.49—0.52	150—250
机制红砖	1400—1600	8—16	>0.8	0.5—0.6	100—150

项目	抗折强度 (kg/cm²)	冻融强度损失(%)	后期强度 (%)	炭化强度损失(%)
尾矿砖	24—45	<25	增长	<25
机制红砖	20—28	>25	稳定	—

（3）用尾矿生产加气混凝土　加气混凝土是一种轻质多孔建筑材料，它具有容重轻、保温、吸音效果好等优点。它可以制作墙板、楼板、砌块、保温块、管等配筋构件或无筋构件。在工业和民用建筑中有广泛的应用。

生产加气混凝土的主要原料是水泥、矿渣和砂。其中对砂的技术要求为：SiO_2 70—80%，NaO小于2%，K_2O 小于3%，Cl^-小于0.02%，烧失量小于5%，有机酸小于3%，不含石子、粘土杂质。在加气混凝土中砂的用量约占全部原材料用量的45%。凡化学组成符合上述要求的尾矿，就可以作为加气混凝土的配料。辽宁工业建筑设计院、鞍山矿渣砖

厂用大孤山铁矿尾矿试制的加气混凝土砌块、楼板、屋面板制品，于1972年建成一座1284m²试验建筑物。结果表明：加气混凝土试验建筑物的总重量（包括基础、墙身、板材等）仅为普通混合结构建筑物的25%，粗略计算的工程造价约为普通混合结构建筑物的62.6%。

大孤山铁矿尾矿的化学成分见表4-11。原材料配比用量（浇注一模1.88m³）见表4-12。

表4-11 大孤山尾矿的化学成分表（%）

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
含　量	69.52	1.32	18.05	2.80
化学成分	MgO	K_2O	Na_2O	烧失量
含　量	微量	0.25	0.20	4.16

表4-12 尾矿生产加气混凝土用原材料配比表

产品	尾矿(kg)	水泥(kg)	矿渣(kg)	废浆料(L)	水(L)	碱液(L)	可溶油(L)	铝粉(g)	水玻璃(mL)	菱苦土(kg)
甲	473	210	315	105	494	20—22	1.25	760—800	15—50	—
乙	473	210	315	105	494	20—22	1.25	760	15—50	19

注：产品甲为容重500kg/m³的混凝土块；产品乙为容重600kg/m³的混凝土板。

（4）利用尾矿烧制陶粒　陶粒是一种质量较轻而强度较高的球状轻集料，可掺合于水泥中制成轻质混凝土。

1973年沈阳第一建筑工程公司和辽宁工业设计院，利用

尾矿粉掺配煤矸石烧制成容重为600—1000kg/m³，松散容重为420—700kg/m³的陶粒。其外壳坚硬、内部有均匀细小而互不连通的蜂窝状孔洞，可用作配制各种用途的轻质混凝土。所用尾矿的化学成分见表4-13，煤矸石化学成分见表4-14。

表4-13 立新铁矿尾矿化学成分表（%）

元素	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO
含量	76.83	18.33	0.23	0.45	0.59	1.40
元素	K_2O	Na_2O	MnO	P_2O_5	SO_3	烧失量
含量	0.20	0.05	0.05	0.11	0.02	1.40

表4-14 煤矸石化学成分表（%）

成分	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	含碳量	烧失量
含量	46.99	6.21	0.66	0.44	29.79	0.89	1.49

4.3 选矿厂尾矿生产玻璃及耐火材料

（1）利用尾矿生产玻璃 玻璃的化学成分主要是SiO_2，其次为Na_2O，K_2O，CaO，MgO和Al_2O_3等。生产玻璃的主要原料是石英砂或石英砂岩，其次为长石、石灰石、白云石、萤石、纯碱、芒硝、硼酸、重晶石、钾碱、红丹、锌白等。某些尾矿的化学成分基本符合上述原料的组成，可作为生产玻璃的原料。株洲玻璃厂用中南03矿的尾矿生产平板玻璃，其配料组成见表4-15。尾矿的化学组成见表4-16。

表4-15　生产100kg玻璃所需各种原料及其化学组成（%）

配料	重量（kg）	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
海　砂	30.16	29.86	0.36	0.20				
砂　岩	30.12	29.73	0.14	0.02	0.02	0.02		
尾　矿	15.36	12.41	1.71	0.02	0.02	0.02	1.17	
白云石	20.36	0.38	0.07	0.01	6.23	4.16		
石灰石	0.31				0.17			
纯　碱	20.32						11.71	
芒　硝	3.92				0.01		1.62	
焦　炭	0.25							
合　计	120.80	72.20	2.28	0.25	6.45	4.20	14.50	

表4-16　中南03矿尾矿化学组成（%）

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
含量	80.00—80.26	11.28—11.54	0.09—0.12	4.03—4.44	2.99—3.50

鞍山焦化耐火材料设计研究院已利用铁矿选矿厂的尾矿烧制玻璃器皿。尾矿的化学组成为：含SiO_2 62%，CaO 1.89%，Fe_2O_3 17.5%，FeO 6.87%，MgO 0.72%，Al_2O_3 1.019%，S 0.031%，烧碱1.27%。

栗木锡矿的钽铌选矿尾矿，基本符合制作玻璃的主要化学成分（见表4-17）。1977年该矿与上海化工学院在桂林玻璃厂用尾矿烧制瓶缸玻璃的试验取得成功。每年供给湖南、广东等地玻璃厂使用的尾矿约1万t左右。这种尾矿含有较多的钾长石和钠长石等碱性矿物，试验证明用这种尾矿生产瓶缸玻璃，一般可节约纯碱30%以上，甚至可达50%。此种尾矿的粒度较细，全部在40目以下，且较均匀，40—120目占89%，

表4-17 栗木尾矿与玻璃化学成分对照表（%）

成分 / 品种	SiO_2	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
平板玻璃	71—73	0.1—0.3	0.5—1.5	8—10	1.5—3.5	12—15	
瓶缸玻璃	70—74	0.3—0.5	1.5—2.5	10—13		13—16	
栗木尾矿	68.2—75.3	0.54—1.25	15.34—16.6	0.24—0.41	0.17—0.39	3.92	3.42

不需要粉碎加工，可直接配料入炉，节约了能源和劳力。因此，用尾矿生产瓶缸玻璃可以降低产品的成本达11.5%以上。

湖南郴东铅锌矿的浮选尾矿，其矿物组成较简单，主要为石英、板岩屑、萤石及少量方解石、长石、重晶石、白云母等。其主要元素的含量见表4-18[35]。

表4-18 郴东铅锌矿浮选尾矿主要元素含量表（%）

元素	SiO_2	CaF_2	Al_2O_3	$BaSO_4$	K_2O	TFe
含量	70.09	13.92	3.74	2.86	1.09	0.63
元素	P	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	Pb	Zn
含量	0.69	2.72	0.12	0.17	0.43	0.18

该矿对上述尾矿先用浮选法回收萤石，所得萤石精矿达到国家化工用萤石一级品的要求。萤石粗选的尾矿，采用两段水力旋流器脱泥。旋流器沉砂中SiO_2的含量达90%以上，Fe_2O_3含量小于0.08%。沉砂粒级中+100目的占66.36%，-200目以上的占97.62%，达到了熔制玻璃所需的粒度要求。沉砂中所含的Al_2O_3，CaO，CaF，K_2O，Na_2O等都是熔制玻璃时必须添加的成分。用这种尾矿熔制玻璃，先后在三家玻璃厂分别进行工业试验均获得成功。产品经检测各项指标均达到国家规定的相应玻璃产品的质量标准。而且成本

比用硅砂原料生产玻璃时下降32元/t。该矿每年可提供生产玻璃用的尾矿3万多t。产值可达1300万元以上。

综上所述，选矿厂的尾矿用于生产玻璃时，含铁、硫、钛、铬等有害杂质必须很低。可考虑选用的是以下类型的尾矿：含二氧化硅高的石英脉金矿和钨矿；含石英、长石为主的伟晶岩型的钽铌矿；含石英、萤石较富的萤石—石英脉型的铅锌多金属矿；含方解石、白云石或萤石较富的碳酸盐矿等。不同的尾矿，可根据质量要求不同而生产不同用途的玻璃。

（2）利用尾矿烧制耐火材料　湖南郴东铅锌矿的浮选尾矿，经再选获得萤石后的粗选尾矿，含SiO_2在85%左右，含Fe_2O_3在0.1%以上。将再选后的尾矿采用水力旋流器分级，其沉砂如上节所述可用于生产玻璃，而主要成分为SiO_2和Al_2O_3的部分溢流，其耐火度为1680℃。将这种尾矿与粒度为8目的粘土熟料和夹泥按一定比例混合成型后，可在重烧炉中烧制成符合国家标准规定的高炉用耐火砖。

江苏某瓷土矿利用选矿厂的尾矿，配以适量的焦宝石、4号瓷土、自烧熟料等原料烧制成耐火砖。该尾矿的化学成分

表4-19　尾矿烧制耐火砖的配料方案及产品性能表

编号	原料配比（%）				
	尾矿	焦宝石	自烧熟料	4号瓷土	自烧废耐火砖
Ⅰ	30	20	20	30	—
Ⅱ	15	—	15	35	15

编号	气孔率（%）	耐火度（℃）	荷重软化温度（℃）	抗压强度（kg/cm²）
Ⅰ	29.7	1690	1350	160
Ⅱ	26—28	1700—1710	1380—1440	200—220

为：含$SiO_2$69—70%，Al_2O_3 19—21%，Fe_2O_3 1.5—2%，SO_2 1%，烧失量为6—8%。其最大颗粒为0.5mm；细粒为0.2—0.3mm，最细颗粒小于10μm。用0.25mm筛孔过筛，筛上量为37%，筛下量为63%。尾矿的耐火度为1690—1710℃，软化温度为1469℃，体积缩小率为20%。利用该尾矿烧制成合格耐火制品的配料及产品性能见表4-19。

4.4 选矿厂尾矿作微量元素肥料

选矿厂尾矿中常含有钾和各种微量元素，钾肥是农作物的三大营养素之一，而微量元素肥料也是化肥的重要品种。

过去，人们曾认为农作物只要有常量元素C，O，H，N，P，K，Ca，Mg，Fe和S就足够维持正常的生长和发育。但后来的研究证明：植物生长除需要上述元素外，尚需要如B，Mn，Cu，Zn，Mo，V，Cl，Na等微量元素。农作物缺少微量元素时，正常发育会受影响，甚至会出现病害和枯萎的现象。而利用选矿厂的尾矿作微量元素化肥就可解决这方面的问题。

广西平桂等地的一些企业，已用选矿厂尾矿作原料，经电炉冶炼制取钾肥。

实践证明：针对农作物和土壤等特点，施用某些微量元素肥料后，增产的效果是很明显的，增产幅度一般为8—30%，个别的甚至成倍地增产。

关于铜、铅、锌、铁（硫酸盐）、砷酸钠对水稻生产过程的影响见表4-20。从表中数据可知，水稻产量是随着金属离子浓度的增加而增加的。但是，当金属离子浓度增加到一定数值时，稻谷产量即下降，有的金属离子浓度超过某数值时，就会导致水稻枯死。

表4-20 铜、铅、锌、铁（硫酸盐）、砷酸盐对水稻产量的影响

金属离子浓度 (ppm)	Cu	Pb	Zn	Fe	As
0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1.0	109.9	97.5	101.2	98.6	104.1
10.0	104.7	101.6	107.2	97.1	*106.4
25.0	*117.2	101.9	*112.3	*109.0	79.3
50.0	96.1	98.6	103.5	103.3	55.2
75.0	99.0	*103.7	106.0	99.2	21.6
100.0	80.5	99.6	94.7	95.7	18.3
250.0	32.7	78.7	89.6	92.0	枯 死
500.0	枯 死	62.4	73.1	47.3	枯 死
1000.0	枯 死	55.2	58.9	36.2	枯 死

注：1. 表中的金属离子是以硫酸盐形式，砷以砷酸钠形式存在于土壤中的试验结果。

2. 表中有＊号者是指对水稻生长最有利的金属离子在灌溉水中的含量。

土壤极度缺钼，对农作物和人体是很不利的。据有关单位对河南某些食道癌高发病区环境地质调查表明，土壤中极度缺钼是引起食道癌的主要原因。若能将某些钼矿选矿厂的尾矿作为微量元素肥料，施于极度缺钼的土壤中，不仅有助于农业增产，而且还有利于降低食道癌的发病率。

锰矿的尾矿也是一种综合肥料，因为除了锰之外还可能含有磷酐、氯离子、硫酸盐离子以及氧化镁、氧化钙等。尤其是尾矿中的锰以MnO_2状态存在时，它进入土壤后可使土壤中的有机体迅速氧化，使有机体所含的营养物质迅速析出而容易被农作物吸收。

据报道，苏联Малнеульский和Джезказганский矿冶公司铜选矿厂的尾矿，都未作预先处理就用作微量元素肥料。Лениногорский，Зыряновский，Текелийский等选

矿厂的尾矿，可作生产微量元素肥料的原料。

4.5 选矿厂尾矿作采空区充填料及复土造田[36]

4.5.1 用作采空区的充填料

在采矿过程中，对于需要保护地表的矿床，稀、贵金属或有色金属的高品位矿床，有自燃危险的金属矿床，地表水体（如河流）下或强含水层下的富矿，赋存条件复杂的富矿以及深部矿体等，往往采用充填法开采，即将开采矿石后的采空区，用充填料加以充填。这样做的目的就是为了减少采矿的损失和贫化，限制围岩的移动，防止坑内火灾和水灾。

我国已有20多个冶金矿山采用充填法开采。在有色金属矿山中充填法开采的矿石产量，占全国有色金属矿山采矿量的11.2%左右。每开采1t矿石要回填0.25—0.4m^3（或0.4—0.6t）的充填料。充填料可以用废石、围岩、分级尾矿和水泥加尾矿胶结充填料等。如凤凰山铜矿、招远金矿和麻阳铜矿等用分级尾矿作充填材料。凡口铅锌矿和托里铬矿等用水泥加尾矿胶结充填材料。

我国湖南锡矿山矿务局，为了减少残留矿柱的损失，提高矿石的回收率，及时地把在河床和重要建筑物下的矿体开采出来，从1964年以来，逐步推广了胶结充填采矿法[37]。胶结充填采矿法与原来的房柱采矿法相结合后，既保存了该局房柱采矿法的优点，又发挥了充填采矿法的长处。

该局采用充填采矿法的特点是实行两个步骤回采：第一步回采矿壁。采后进行胶结充填；第二步回采矿房，采后以尾砂充填。

胶结充填材料是以选矿厂的手选尾矿经破碎后作混凝土

骨料，选矿厂全尾砂经旋流器分级、浓缩作细集料，再加自产矿渣硅酸盐水泥。水泥：尾砂：骨料＝1：3：6，水灰比为1.5以下，养护28天的试验抗压强度为78kg/cm²。但实际生产中，由于种种原因，实测抗压强度一般为20—40kg/cm²。

回采矿房时的尾砂充填材料，除采用全尾砂外，有时还利用一部分经旋流器分级后的溢流细砂。

该矿务局采用胶结充填法后，与原来单独采用房柱法相比，回采率可提高12—13%，多产锑达1669t。扣除充填费用后，盈利约290多万元。

选矿厂的尾矿作采空区的充填料，在化学成分和物理性质方面应考虑符合以下要求：

1）有用矿物的含量很低，预计在很长的时期以内选矿技术上难以经济地回收。

2）尾矿中绝大多数矿物的性质稳定，不易被风化或水解，不会析出大量有毒或有害的气体，不易氧化自燃。

3）尾矿的粒度组成有利于迅速脱水和形成致密的充填体。

目前，利用选矿厂的尾矿作采空区的充填料，一般都要经过水力旋流器进行分级，只能使用其中沉淀速度较快和渗透性较好的粗粒级尾砂。其利用率仅为选矿厂尾矿总量的50%左右。而且旋流器分级排出的细稀泥砂，仍需排放到尾矿坝，并且较难沉降。为了解决这个问题，国内外已经开展了全尾矿充填的试验研究工作，并取得了较大的进展。例如，应用电解质和絮凝剂来加速全尾砂的凝聚沉降，或利用电动固结机加速尾矿的脱水固结，以满足充填工艺所要求的充填材料脱水快、凝结好等特点。

4.5.2 用于复土造田和种植农林作物

前面介绍的选厂尾矿综合利用，二次资源化的途径和方法虽然很多，但各种途径和方法都有其相应要求和处理限度，不可能将选矿厂排弃的尾矿全部利用。即使选矿厂今后加强矿产资源的综合利用，无尾矿排放的目标也不是大多数选矿厂都能实现的。因此，利用选矿厂的尾矿复土造田，种植农林作物和绿化植被，是防治尾矿污染环境、保护和恢复生态平衡的根本措施。

我国板潭锡矿于1957年建矿，在生产初期没有考虑利用选厂尾矿复田。1962年有11.6万m^3的黄泥浆流入河中，污染河床29km，使沿河附近三个公社的2850多亩农田受害。不仅赔偿农业损失，而且引起与农民的土地纠纷被迫部分停产。该矿从1963年起开始复田，到1975年共复田1800多亩，为该矿征用土地的75%。矿山在复田前从1958—1963年的五年内，因赔偿农业损失就亏损380多万元。而从1964年复田后到1978年，除购买复田机械外，还增加一大批采矿和选矿设备，盈利达180多万元。

该矿的矿石开采和选厂尾矿复田的步骤大致如下：剥离耕植土约0.2m厚集中保存；剥离黄土约1m厚集中保存；采场剥离和采矿；尾矿回填采空区；疏水晒干和挤压疏水；平整基底，覆盖黄土和耕植土。

复田后一般是第一年种花生或旱粮，第二年可以种水稻。花生亩产可达100多kg，第二、三年种植的水稻，亩产可达150—200kg。四、五年以后水稻产量可以达到开采前的水平。该矿复田成本中，工资占60—70%，机械费用占10—20%，材料及管理费约占10—15%。

云锡公司古山选厂的广街、红土坡、白沙塘和老厂、大

屯等地尾矿坝，在坝上栽种芦苇、夹竹桃、铁线草、龙须草等覆盖坝坡，取得了较好的环境效益、经济效益和社会效益。如古山尾矿坝1973年以前，一遇大风就将尾矿刮得满天飞扬。因尾矿中不仅含有锡、铅等重金属，还含有砷、硫等有毒有害元素，尾矿粉尘飞扬散落在附近蔬菜、牧草上，会使蔬菜变色，牲畜吃了被污染的牧草也受到毒害。经过十年的绿化植被，现在古山选矿厂的几个尾矿坝，在全长3.2km，坝坡总面积8.7万m^2的范围内，除去各台阶的道路面积1.5万m^2外，其余7.2万m^2面积上都已栽种了芦苇、夹竹桃、柳树等，绿化植被面积占全部坝坡面积的83%。

过去被风刮起的“黄龙”之害消失了，坝体的安全增强了，还避免了雨水和风浪对坝体冲刷以及搅浑尾矿池中循环回水的现象，改善了循环水的质量，提高了选矿效率。不仅如此，而且芦苇杆还可每年为造纸厂提供上百吨的造纸原料。同时芦苇根茎又是清胃火、除肺热的良药。

60年代，我国选矿厂尾矿种植农作物和蔬菜的试验已获得成功。如三九公司选矿厂将浮选尾矿在戈壁滩上铺厚约500mm，用污水浇灌、种植的白菜长势良好，棵重达1.5kg。在1967年种0.7厘地的“白大头”小麦，折合亩产达375—400kg。同时，种水稻、土豆、向日葵、豆角、香菜、萝卜等均获成功。据鞍山黑色冶金矿山设计研究院对国内12个矿山的调查，在尾矿粉上种水稻达200亩，每亩产量为250—400kg。其中有的是种在早年淤填的尾矿上，如西柳屯尾矿田；有的是种在全尾矿上的，如东鞍山尾矿坝上的水稻试验田；有的是种植在当年堆积的尾矿上，如鞍钢烧结总厂的西侧地；也有的是种在掺拌有10—20%泥土的尾矿上，如弓长岭尾矿坝（1964年种的水稻，亩产达150kg）。另外，还有在尾矿上种植高粱、玉米、土豆、青椒、红薯、大豆、小麦等作物的，

都生长良好。

芙蓉铜矿和桓仁铅锌矿利用尾矿池复土造田180亩。只需铺盖15—25mm厚的土层，就可种植高粱、玉米、大豆、白薯、土豆等。不但作物长势良好，而且很少病虫害。高粱、玉米亩产达100—150kg，白薯、土豆的亩产超过500kg。

云锡公司老厂和黄茅山的两个已结束的尾矿库，经堆存六年后，没有铺土而直接在尾矿上种土豆，白菜、玉米等，采取施肥略高于普通耕地的措施后，产量逐年得到提高。

盘古山钨矿的老尾矿库建于1954年，到1976年已达原设计期限，堆积尾矿达378万m^3，每到秋冬季节，随风卷起大量尾矿而污染环境。该矿1982年在尾矿上按每平方米挖一个深0.6m，宽0.5m，长0.6m的坑，填土种草进行绿化覆盖试验。一年后长势良好，原有的间隙已盖满绿被、再难卷起风砂，起到了固砂、防砂、绿化环境、调节空气的良好效果。

在此值得指出的是，凡利用选矿厂尾矿复田或直接在尾矿上种植的农作物、蔬菜及经济作物等，能否食用或作为家畜家禽的饲料，都必须进行严格的检验。若产品受到污染，特别是含重金属等有毒元素超过允许剂量时，就应禁止食用。据有关资料报道[38]，日本的镉中毒事件（即痛痛病），其受害者患病的原因，就是因为饮用了含镉的废水，吃了含镉的大米和蔬菜等食物。因此，日本对被污染地区的大米，每年都要进行化验。如果含镉的浓度大于1ppm时，则定为污染米，禁止食用。如果含镉为1—0.4ppm的大米，则定为准污染米。而食用米的含镉量规定为小于0.4ppm。凡超过这一标准的大米一律禁止食用。又如日本人的头发含汞量平均高达6.02ppm，汞中毒的水俣病患者的头发含汞量竟高达615ppm。而其他国家人的头发中含汞量仅为1.89ppm。其原因是日本人吃的大米中含汞量高，因为投放到稻田里的农药中含有机汞。

参 考 文 献

[1] 曲格平，“防治水污染与现代化建设”警惕水污染，海洋出版社，1985.10.

[2] 杨莉茵等，“苏联选矿厂介绍”（一），（二），（三），冶金矿山，1987（2），1988（1），（2）.

[3] 谢龙水，“湖南有色金属矿山废水综合治理”，湖南有色金属，1986（1）13.

[4] 第一届矿山环境保护学术会议文集，1986.10，184—282.

[5] 朱建光，“从浮选药剂的毒性谈用药”，湖南有色金属，1987（3），9—13

[6] [英]道恩·斯托克斯著，矿业与环境保护，中国建筑工业出版社，1982.2.

[7] 孙玉修，“辽宁省工业废水治理的历史、现状与展望”，环境科技，1988（2），1—3.

[8] 杨荫，“我国铁尾矿输送工程的现状与发展”，冶金矿山，1986（总9），76—83.

[9] 尾矿设施设计参考资料，冶金工业出版社，1980.

[10] ①何曼炎，“节水回用是保护水资源、防治水污染的重要政策”，湖南有色金属，1986（3）.

②刘宏煜，“发展选矿生产增加经济效益”，湖南有色金属，1986，（5）.

③何才强，“提高选矿回水利用率，增加经济效益”，湖南有色金属，1986（6）.

[11] 李智能，“提高回水利用率，增加经济效益”，湖南有色金属，1986（5）.

[12] 曲格平等，环境科学基础知识，中国环境科学出版社，1984.12.

[13] 徐乃娟编译，含氰废水的处理，北京矿冶研究总院情报室、中国选矿情报网，1985.1.

[14] 许孙曲、黄仕强，“国内外选矿厂废水处理现状”，有色矿冶，1988（3）

[15] 李华封等，化学选矿，武汉钢铁学院印刷厂，1981.

[16] 徐天允、徐正春，金的氰化与冶炼，沈阳黄金专科学校印刷，1985.11.

[17] 赵清泉，“浅谈金矿含氰污水的处理”，冶金矿山，1986（7）.

[18] 选矿及提取冶金国际会议文集，（综合、选矿部分）中国金属学会选矿学委会编，1984.11，79—87.

[19] 倪朝东、赵结斌，“铜山铜矿工业废水的综合治理”，江西铜业工程，1988（1）.

[20] R. C. 梅里特著，铀的提取冶金，科学出版社，1978.6.
[21] 张希衡主编，废水治理工程，冶金工业出版社，1986.6.
[22] 马荣骏，溶剂萃取在湿法冶金中的应用，冶金工业出版社，1979.3.
[23] 徐光宪、袁承业等，稀土的溶剂萃取，科学出版社，1987.9.
[24] 杨磊楠，"选矿厂三废处理概论"，昆明工学院环境工程系讲义，1982.11.
[25] 彭天杰等，工业污染治理技术手册，四川科学技术出版社，1985.
[26] 邵刚，"液膜"，冶金环境情报资料，1982（3）.
[27] 刘双进编著，污水处理新技术，海洋出版社，1985.3.
[28] 李绥远、魏弘毅，"我国有色金属矿山综合开发与综合利用的现状及其前景"，矿产综合利用，1987（4）.
[29] 关明久，"谈谈尾矿再选"，矿产综合利用，1987（4）.
[30] 朱惠娟，"大冶铁矿尾矿再选合理工艺流程研究"，武钢矿山科技，1988（1）.
[31] 孟令科、刘红梅，"从尾矿中回收铁精矿的研究"，本钢科技，1988（1）.
[32] 魏虹，"某些选矿厂尾矿的综合利用"，矿产综合利用，1987（1）.
[33] 顾效宏，"尾矿中磁性铁的回收"，黑色金属矿山通讯，1988（4）.
[34] 长沙有色冶金设计院编，金属矿山尾矿综合利用，冶金工业出版社，1979.12.
[35] 陈述明、王雅文，"铅锌矿浮选尾矿综合利用研究"，有色金属（选矿部分），1988（4）.
[36] 第一届矿山环境保护学术会议文集，1986.10，306—348.
[37] 刘国藻，"用胶结充填法回采河床和重要建筑物下矿体的实践"，有色金属，1981（4）
[38] 工业污水公害防治技术，中南矿冶学院矿山系，1982.12.