文章编号: 1007- 8924(2008) 03- 0095- 05

反渗透处理金铜矿山酸性废水

陈 明[1,2], 倪 文[1], 黄万抚[2]

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;
2. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 赣州 341000)

摘 要: 用反渗透工艺处理某金铜矿山酸性废水, 试验研究了工艺条件, 结果表明, 通过两段反渗透处理, 水回收率可达 36.79%, 透过液可达标排放标准; 浓缩液用硫化沉淀浮选法处理, 得到含铜质量分数 26.3% 的铜渣, 铜回收率可达 74%, 研究结果为矿山酸性废水治理提供了一种新思路.

关键词: 反渗透; 矿山酸性废水; 硫化沉淀浮选
中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A

某金铜矿山地处武夷山脉和戴云山脉之间的玳瑁山西南部的余脉, 位于温湿多雨的福建沿海山区. 该矿山为陆相火山岩型金铜矿, 属硫化矿床, 矿岩石为早燕山花岗岩、晚燕山期英安玢岩及火山隐爆角砾岩等[1]. 矿物结构为"上金下铜", 矿石的金属矿物主要为黄铁矿, 其次为蓝辉铜矿、铜蓝、辉铜矿、块硫砷铜矿等[2]. 金矿初期主要采用平硐溜井开拓方式, 选矿采用堆浸提金工艺, 技改后开采方式逐步由地下转为露天, 选矿方式采用以堆浸为主、炭浸为辅的联合提金工艺; 铜矿采用的细菌堆浸- 萃取- 电积提铜工艺[3].

由于强烈的化学和生物氧化作用, 当降水或地下涌水流经采矿场及废石场后, 产生大量含 Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+} 及其它金属离子的酸性废水. 此外, 该金铜矿铜堆浸厂采用生物浸铜+ 萃取电积工艺进行生产, 萃取余液和堆浸场产生的废水 pH 低, 并含有大量的铜、铁离子. 这两种废水成为酸性废水的主要来源. 该金铜矿山排放的大量酸性废水对周围地区生态环境造成很大破坏, 目前尚未有较好的治理方法.

目前常用的矿山酸性废水治理方法有中和法、萃取法、人工湿地、微生物法以及膜处理方法等[4], 这些方法各有千秋. 随着世界环境的恶化和资源的日益紧缺, 废水治理及其中有用资源的回收越来越受到人们广泛的关注.

1 反渗透处理试验

1.1 处理原理及工艺流程

反渗透是在压力作用下将溶液中的溶剂透过一种对溶剂有选择透过性的半透膜进入膜的低压侧, 溶液中的其它成分被阻留在膜的高压侧而得到浓缩的过程.

反渗透具有无相变, 能耗低, 膜选择性高, 装置结构紧凑, 操作简便易维修和不污染环境等特点[5]. 从 20 世纪 80 年代开始, 国外就开始了矿山酸性废水的反渗透处理研究, 英国新布伦斯威克的酸性矿山废水使用 Osmonics 公司的乙酸纤维膜进行反渗透试验, 金属离子的分离效率达到 95% 以上, 透过水达到污水排放标准[6].

试验以该金矿铜山酸性废水为处理对象, 以达标排放为前提, 废水资源化为目的, 进行了反渗透处理试验研究. 试验采用一级一段连续式工艺流程(如图 1 所示), 以确定反渗透运行过程中的工艺参数和影响因素. 该工艺流程主要包括两部分: 前处理系统和膜分离系统.

收稿日期: 2006- 12- 25; 修改稿收到日期: 2007- 05- 22
基金项目: 福建省青年科技人才创新基金(2002J025)
作者简介: 陈 明(1976-), 男, 贵州省桐梓县人, 博士生, 从事水处理技术研究, 电话: 13979708320, E- mail: just168@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1) 前处理系统

主要由砂滤系统、活性炭柱和 5 μm 的保安过滤器(纤维滤芯)组成. 前处理系统用以除去泥沙等固体颗粒和胶体等悬浮物质及水中异味和微生物等.

2) 膜分离系统

目前已工业应用的膜组件主要有板框式、管式、卷式、中空纤维式, 常用于水处理的是卷式和中空纤维式[7, 8]. 本试验膜分离系统由增压泵和螺旋卷式反渗透膜组件组成.

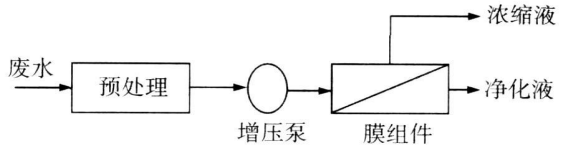


图 1 一级一段连续式反渗透工艺流程

Fig. 1 The schematic diagram of one- step continuous reverse osmosis

1.2 试验考察指标

反渗透试验过程主要考察在压力推动力作用下, 测定膜的脱盐性能, 即对铜离子的截留率(即脱盐率)、透水量及水回收率.

铜离子的截留率: $R = [(C_f - C_p)/C_f] \times 100\%$

透水量: $J_w = V_p/t$

水回收率: $Y = (V_p/V_f) \times 100\%$

式中 V_f、C_f、V_p、C_p 分别为进水和透过液的量及溶液中铜离子浓度; t 为运行时间. 考虑到试验所用膜组件固定(有效膜面积为 0.2 m^2), 所以计算透过液量公式中没有记入膜面积.

1.3 试验结果及讨论

本试验所用废水是直接取自某金矿二选场废水池排口, 废水含有大量 Cu^{2+}、Fe^{3+}, 及少量的 Pb^{2+}、Zn^{2+}、As 等离子, 酸度高, 其主要成分组成见表 1. 前期工作结果表明, 反渗透处理过程中, 当铜离子达到污水综合排放标准时, 其余微量金属离子均能达到相应排放标准, 因此试验均以铜离子为主要检测对象.

表 1 某金矿酸性废水组成及性质

Table 1 The composition and nature of a gold mine acid waste water (the unit: mg/ L, except pH which is in standard unit) mg/ L, pH 除外

组分	Cu^{2+}	TFe	Pb^{2+}	Zn^{2+}	As	pH
含量	41.64	390	1.87	3.6	0.28	4.0
排放标准	0.5	–	1.0	2.0	0.5	6~ 9

1.3.1 压力对反渗透处理性能的影响

进水流量为 20 L/ h, 温度保持室温, 启动加压水泵, 调整不同的进口压力, 待系统运行稳定后, 记录运行时间和相应的渗透液及浓缩液体积, 试验结果见表 2.

表 2 不同工作压力(ΔP)进水反渗透处理结果

Table 2 The results of wastewater treated by reverse osmosis on different working pressure

ΔP/ MPa	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
J_w/(L·h^{-1})	2.53	3.42	4.50	5.24	5.81	6.24
C_p/(mg·L^{-1})	0.65	0.58	0.46	0.25	0.22	0.20
R/%	98.43	98.60	98.89	99.38	99.47	99.51
Y/%	12.50	19.70	22.48	26.25	29.30	31.20

试验结果表明, 随操作压力的增加透水量呈线性增大, 说明透水量与压力成正比例关系, 另外, 随着操作压力的升高, 特别是在较高操作压力下, 每单位压力透水率($J_w/\Delta P$)下降不大, 说明膜污染、压密现象均不明显.

随压力增加, 回收水率和脱盐率都呈增加趋势. 由于盐通量与压力关系不大, 只是膜两侧浓度的函数, 因此随压力增大, 通过膜的水量增大而盐量变化不明显, 故脱盐率呈增加趋势. 另外, 由于透水量增大, 因此水回收率也随之增大.

综上所述, 在设备允许的情况下, 适当提高操作压力有利于提高水透过通量, 但是过高的压力会缩短膜的使用寿命, 在压力为 3.0 MPa 时, 水回收率为 22.48%, 铜离子的脱除率达到 98.89%, 在保证出水达标并有较高的水回收率的情况下, 应从设备承受能力及操作费用考虑为主, 因此确定本试验的适宜操作压力确定为 3 MPa.

1.3.2 温度对反渗透处理性能的影响

废水进水流量为 20 L/ h, 工作压力为 3.0 MPa, 调节不同的进水温度, 待系统稳定运行后测定透水量, 试验结果见表 3.

表 3 不同进水温度反渗透处理结果

Table 3 The results of wastewater treated by reverse osmosis on different temperature of feed

温度/ ℃	10	20	30	40	50	60
J_w/(L·h^{-1})	3.71	4.63	5.35	6.70	7.14	7.90
C_p/(mg·L^{-1})	0.4	0.47	0.50	0.58	0.67	0.69
R/%	99.04	98.87	98.7	98.61	98.39	98.34
Y/%	18.55	23.15	25.25	33.50	35.74	39.50

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

试验结果表明, 通过进料液温度的改变, 我们发现膜的透水速率呈线性增长, 但膜的脱盐率是呈线性下降趋势. 这是因为进水温度的升高, 改变了膜的结构, 导致膜的结构的不可逆变化, 影响了膜的使用寿命.

如果从出水水质来说, 进水水温低, 对膜的脱盐率有很好的保障, 但是针对矿山废水来说, 水量相当大, 对出水水质要求不是很高, 应尽量得到较高的回收水率, 所以, 保持合理的进料液温度, 可以对膜的性能进行优化. 一般推荐在室温 25 ℃左右的操作温度是合适的.

1.3.3　废水浓度对反渗透性能的影响

考虑到水质变化的多样性, 改变进料液的浓度, 进行反渗透试验, 以寻求反渗透膜对它们的处理效果. 为了使进料液更好的符合原水的水质, 采用的方法是: 将实验室低浓度的废水经过反渗透膜处理系统后, 浓水回流到水箱, 然后对浓水再进行过滤, 如此循环, 相当于一级一段循环式工艺流程.

初始进水中 Cu^{2+} 含量为 10.08 mg/L, pH= 4, 工作温度 25 ℃左右, 压力为 3 MPa, 试验结果见表 4.

表 4　不同铜离子浓度进水反渗透处理结果

Table 4　The results of wastewater treated by reverse osmosis on different feed concentration of Cu^{2+}

进水浓度/(mg·L^{-1})	10.08	27.3	76.0	220.9	611.2
J_w/(L·h^{-1})	5.53	4.85	4.09	2.73	2.44
C_p/(mg·L^{-1})	0.22	0.35	0.58	2.52	7.66
R/%	97.82	98.72	99.23	98.86	98.74
Y/%	27.40	23.6	20.5	13.3	11.9

由表 4 试验结果可以看出: 随着进料液浓度增高, 透水速率下降、回收水率呈下降趋势, 脱盐率先升高而后逐渐减小, 出水水质逐渐变差, 这是由于进水浓度提高, 使得膜表面的离子浓度增加, 引起浓差极化效应, 导致膜面污染、膜孔堵塞严重, 影响透水量和产水水质. 因此, 从透水量和产品水水质方面考虑, 料液浓度不宜过高, 进水 Cu^{2+} 含量在 100 mg/L 以下较合适.

采用这种循环式工艺流程, 回收水率得以大大提高. 如果按理想状态考虑, 循环的最终结果将使浓缩水浓缩到几十甚至几百倍, 产品水将不断的产生, 而在矿山存在大量这样低浓度的废水, 将这种废水进行多次循环处理后, 可得到相当高的回收水率和含较高浓度的重金属浓缩液, 这时再将浓缩液进行资源化处理, 会产生明显的经济价值.

1.3.4　进水流量对反渗透性能的影响

为了解进水流量对反渗透过程性能的影响, 进而研究膜面传质作用, 特进行了进水流量试验. 在工作压力 3.0 MPa, 室温条件下, 调节不同的进水流量(实际上进水流量包括两部分: 一部分是新水, 一部分是回流水), 待系统稳定运行后测定透水量. 分别建立流量与透水量、回收水率、截留率的关系曲线. 试验结果见表 5.

表 5　不同流量进水反渗透处理结果

Table 5　The results of wastewater treated by reverse osmosis on different feed fiux

进水流量/(L·h^{-1})	10	15	20	25	30
J_w/(L·h^{-1})	3.84	3.97	4.01	4.14	4.33
C_p/(mg·L^{-1})	0.55	0.51	0.44	0.35	0.30
R/%	98.67	98.77	98.94	99.16	99.28
Y/%	19.20	20.0	20.30	20.71	21.67

表 5 试验结果表明, 在流量 10~ 30 L/h 范围内, 反渗透过程中透水速率和脱盐率随流量上升都有所增大, 脱盐率也有所提高. 这主要是因为随着流量的增大, 膜表面的流动增强, 浓差极化以及由此引起的膜污染减少, 因而分离效果有所改善. 但由于流量在此范围内的流型仍属层流(Re= 29.1~ 89.3), 因此, 这种改善效果不是很明显, 只有从层流到湍流的过程中传质才会有较大提高, 从而更大程度的改善反渗透分离效果. 但从经济方面考虑, 得到大流量需要较大的动力消耗, 因此, 应根据实际的水质条件确定工作流量. 由于条件有限, 未能作大流量条件试验.

1.3.5　进水 pH 对反渗透处理性能的影响

矿山酸性废水水质不稳定, 为了解废水 pH 对反渗透处理性能的影响, 在工作压力 3.0 MPa, 流量为 20 L/h, 室温条件下进行反渗透试验. 调节不同的进水 pH, 待系统稳定运行后测定透水量. 建立 pH 与透水量、回收水率、截留率的关系曲线. 试验结果见表 6.

表 6　不同 pH 进水反渗透处理结果

Table 6　The results of wastewater treated by reverse osmosis on different feed pH

pH	1.8	3.2	4.0	5.2	7.0	8.4	11.0
J_w/(L·h^{-1})	6.82	5.70	4.33	4.54	4.96	5.91	6.75
C_p/(mg·L^{-1})	0.65	0.51	0.44	0.35	0.36	0.46	0.59
R/%	98.43	98.77	98.94	99.15	99.13	98.89	98.58
Y/%	34.10	28.5	21.65	22.50	24.58	29.15	35.50

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 6 试验结果表明, CA 反渗透膜在酸性或碱性条件下, 其分离性能会下降, 这主要是所用的反渗透膜材料为醋酸纤维素, 其分子结构中的 —COOR 基团在酸碱催化作用下更易水解, 从而造成膜的不可恢复性的损坏, 因此, 一般取 pH 在 4~ 7 之间为宜.

为了解反渗透运行过程中 pH 的变化情况, 对进水 pH 为 4.0 的出水水质 pH 进行定期测定. 图 2 结果表明, 在膜允许的 pH 范围内, 反渗透膜对出水 pH 值影响不是很大, 即基本上保持进水的 pH.

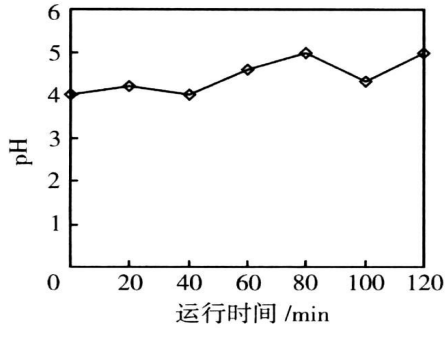


图 2 出水 pH 与运行时间的关系

Fig. 2 The change of pH of product water with the membrane go on

1.3.6 运行时间对反渗透处理性能的影响

在工作压力 3.0 MPa, 流量为 20 L/h, 室温条件下, 进行反渗透运行时间影响试验. 待系统稳定运行后, 间隔一定的时间测定透水量. 分别建立时间与透水量、回收水率、截留率的关系曲线. 试验结果见表 7.

表 7 运行时间对反渗透处理性能的影响

Table 7 The results of wastewater treated by reverse osmosis on different runtime

时间/ min	10	20	30	40	50	60
J_w/ (L• h^{-1})	5.4	4.8	4.5	4.1	3.8	3.3
C_p/ (mg• L^{-1})	0.4	0.47	0.50	0.58	0.67	0.69
R/ %	99.04	98.87	98.80	98.61	98.39	98.34
Y/ %	27.0	24.0	22.5	20.5	19.0	16.5

表 7 试验结果表明, 随着运行时间的延长, 透水量、回收水率和铜离子的截留率均呈明显的下降趋势, 这是由于在长时间的运行过程中, 由于浓差极化现象, 导致越来越多的杂质堵塞膜孔, 并粘附在膜表面, 从而产生膜污染, 同时使凝胶层增厚, 导致膜性能变差, 渗透水量下降, 回收水率降低. 因此, 在反渗透系统运行一定的时间后, 应采取一定的措施对膜进行清洗, 以提高透水量和脱盐率, 恢复膜的性能.

1.4 两段反渗透处理

由一级一段连续式工艺流程的探索性试验, 初步确定了反渗透处理矿山废水运行过程的工艺条件. 但是, 采用一段反渗透工艺流程回收水率相当低, 稍大于 20%, 因而浓缩后的废水量仍然很大, 而且铜离子浓度也不高, 为此进行了二段反渗透试验. 在工作压力 3.0 MPa, 进水流量 20 L/h, 室温条件下进行反渗透处理试验, 把一段反渗透的浓缩液作为二段反渗透的进水, 工艺流程如图 3 所示.

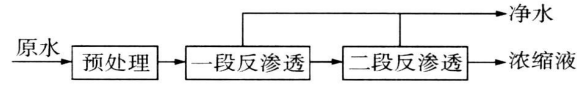


图 3 两段反渗透处理工艺流程图

Fig. 3 The schematic diagram of two- step reverse osmosis

表 8 两段段反渗透试验结果

Table 8 The results of wastewater treated by two- step reverse osmosis

项目	一段净化水	二段净化水	一段浓缩液	二段浓缩液
J_w/ (L• h^{-1})	4.15	3.87	—	—
C_p/ (mg• L^{-1})	0.4	0.46	103.22	376.81
R/ %	99.03	99.1	—	—
Y/ %	20.75	20.25	—	—

表 8 试验结果表明, 采用两段反渗透工艺, 总回收水率可以达到 36.79%, 出水水质达到污水综合排放标准. 通过两段反渗透处理, 废水中铜离子浓度可以浓缩到 376.81 mg/L 以上, 这为浓缩液的铜资源回收处理提供了便利.

2 反渗透浓缩液处理试验

取 200 mL 浓缩液(Cu^{2+} 376.81 mg/ L, 总 Fe 1.83 g/ L, pH= 4.2), 按 w (Na_2S) / w (Cu) = 2.5 比例加入 Na_2S, 磁力搅拌反应 5 min, 加入 20 mg 丁铵黑药, 搅拌反应 3 min, 加入半滴 2# 油, 浮选 5 min, 泡沫产品烘干称重, 余液加入 10% 石灰乳调节 pH 至 7.0, 搅拌反应 25 min, 静置分层后检测上清液 pH 及水中铜、铁离子含量, 试验结果见表 9.

表 9 反渗透浓缩液处理试验结果

Table 9 The results of concentrated solution treated

项目	Cu^{2+} 浓度 /(mg• L^{-1})	总 Fe 浓度 /(mg• L^{-1})	pH	浮选产品铜品位/ %	铜回收率/ %
数值	0.15	4.57	7.2	26.3	74

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3　结论

矿山酸性废水通过反渗透处理, 不仅可以实现废水达标排放, 还能有效富集废水中的金属资源, 浓缩液通过硫化沉淀浮选法加以有效回收, 为矿山酸性废水治理提供了一种新的思路, 对此进行有益的试验研究, 在资源日益短缺的今天尤为必要.

参　考　文　献

[1] 陈景河. 紫金山金铜矿勘查与开发的思考[J]. 金属矿山, 2000, (3): 1- 4.

[2] 张　江. 紫金山铜金矿床地质地球化学特征[J]. 地质与勘探, 2001, (3): 17- 20.

[3] 胡世丽, 王观石. 细菌浸铜技术在紫金山铜矿的应用[J]. 江苏地质, 2003, 27(1): 31- 33.

[4] 魏　榕, 黄　健. 酸性矿山废水的污染与处理研究[J]. 能源与环境, 2006, 2: 31- 33.

[5] Suzuki Y. Advanced wastewater treatment featuring reverse osmosis membrane[J]. Wat Sci Technol, 1991, 23 (Kyoto): 1629- 1638.

[6] 孟繁杓. 国外铜、铅、锌矿矿山废水的治理技术[J]. 冶金情报资料, 1985, (2): 13- 15.

[7] 许振良. 膜法水处理技术[M], 北京: 化学工业出版社, 2001: 22- 70.

[8] 陈一鸣, 蔡惠如, 刘玉荣. 膜分离技术的现状及其在染料化工中的应用[J]. 化工装备技术, 2001, 22(1): 6- 11.

An experimental study on using reverse osmosis to treat acid mine drainage of gold- copper mine

CHEN Ming[1,2], *NI Wen*[1], *HUANG Wanfu*[2]

(1. Civil and Environment Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083; 2. Resource and Environment Engineering School, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000)

Abstract: The acid mine drainage of gold- copper mine was treated by the method of reverse osmosis. The effects of technological condition on the reverse osmosis process were investigated experimentally. The results show that the permeate water can reach the discharge standard and the recovery of water is 36.79%. Using sulphuration precipitation floatation to treat enriched waste water, it can be produce the copper concentrate with a grade of 26.3%, the recovery of copper is 74%. An new method to treat acid mine drainage is brought forward by this experimental results.

Key words: reverse osmosis; acid mine drainage; sulphuration precipitation floatation

(上接第 **86** 页)

Application of nanofiltration technique in the production of silk fibroin active peptide

ZHOU Fengjuan[1], *XU Shiying*[2], *YANG Ruijin*[2], *WANG Zhang*[2]

(1. School of Agriculture and Bioengineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Nanofiltration technology was used in the dasalting from silk fibroin hydrolysate. The influence of operating parameters on experimentation was studied. The optimum operating parameters of NF(nanofiltration) were obtained as follows: operating pressure 1.0 MPa, temperature 35 ℃, mass concentration 45 g/L and runoff 90 L/h. After NF process the recovery rate of silk fibroin peptide was 92% and ash mass fraction of dried product was 2.34%. It was demonstrated that the desalting method was efficient.

Key words: silk fibroin peptide; nanofiltration; desalt

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net