含铜酸性废水硫化沉淀高浓度调浆的试验研究

陈 明[1,2] 黄万抚[2] 倪 文[1]
(1. 北京科技大学; 2. 江西理工大学)

摘 要 针对含铜矿山酸性废水酸性强和铜、铁含量高的特点, 采用硫化沉淀结合高浓度调浆技术进行处理, 不仅使处理后的水可以达标排放或回用, 还可有效回收废水中的铜, 降低处理成本。

关键词 含铜矿山酸性废水 硫化沉淀 高浓度调浆

Research on Sulfidization-Precipitation-High Concentration Pulping Treatment of Copper-Containing Acid Mine Drainage

Chen Ming[1,2] Huang Wanfu[2] Ni Wen[1]
(1. *University of Science and Technology Beijing*; 2. *Jiangxi University of Science and Technology*)

Abstract In light of its features of strong acidity and high iron content, copper-containing acid mine drainage was treated by a technology combining sulfidization-precipitation with high concentration pulping, which has not only made the treated water dischargeable according to the standard or recyclable, but also effectively recovered the copper in the waste water, thus reducing the treatment cost.

Keywords Copper-containing acid mine drainage; Sulfidization and precipitation; High concentration pulping

黑色金属矿、有色金属矿和煤矿等矿石中含有一定量的硫或金属的硫化物, 在开采的过程中, 大量尾矿、剥离岩土堆放于露天, 在氧化铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等微生物的催化作用下, 尾矿及剥离岩土中的硫和金属硫化物被氧化, 经过雨水冲刷, 便形成了含有各种金属离子、硫酸和硫酸盐的矿山酸性废水。这种废水的特点就是酸性强、含有大量的金属离子, 如果不加以治理直接排入水体, 会导致水体 pH 值发生变化, 抑制或者阻止细菌及微生物的生长, 妨碍水体的自净。此外, 酸性废水中含有的重金属离子及其与水体中的矿物质相互作用生成的某些盐类, 对淡水生物产生不良影响, 甚至威胁动植物的生命[1]。天然水体长期受酸性废水污染, 会使水质逐渐酸化, 给生态环境造成难以恢复的破坏。因此必须对矿山酸性废水进行处理[2]。

1 硫化沉淀高浓度调浆技术的基本原理

硫化物沉淀法是加入硫化剂使废水中金属离子硫化沉淀的方法。常用的硫化剂有 Na_2S、NaHS、H_2S等[3]。该法的优点是硫化物的溶解度小、沉渣含水率低、不易返溶而造成二次污染。高浓度调浆技术也称为底渣回流技术, 废水在沉淀作业后加入适量絮凝剂, 经污泥浓缩池浓缩, 底渣部分返回沉淀工序。由于提供了一定量的沉淀晶种, 使得化学反应产生的微小固体颗粒得以快速聚合成大颗粒而沉降。采用此法不仅可以加快沉淀时间, 还能降低底渣的含水率。本研究把硫化沉淀和高浓度调浆技术结合, 解决了沉淀法中一直存在的沉淀物结构松散、含水率高、沉淀速度缓慢和沉渣脱水困难等难题。

2 试验方法和结果

2.1 试样情况

本试验研究的试样为直接取自紫金山金矿铜堆浸厂的酸性废水。该铜矿位于温湿多雨的福建沿海山区, 为硫化矿床。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, 产生大量含重金属离子的酸性废水。目前该铜矿采用堆浸 – 萃取 – 电积工艺生产铜, 由于堆浸液中铁的富积, 很难实现酸性水的闭路循环, 仍有部分酸性很

陈 明 (1976—), 北京科技大学博士研究生, 江西理工大学环境与建筑工程学院, 现通讯地址: 341000江西省赣州市红旗大道 108号。
黄万抚 (1962—), 男, 江西理工大学, 教授, 博士生导师, 341000江西省赣州市红旗大道 108号。
倪 文 (1961—), 男, 北京科技大学土木与环境工程学院, 教授, 博士生导师, 100083北京市海淀区学院路 30号。

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

强、含大量铜和铁的萃取余液排除。因此必须加以有效治理才能外排。该矿山酸性废水水质情况见表 1。

表 1　紫金山金矿酸性废水水质　mg/L

废水来源	pH 值	Cu^{2+}	TFe	SO_4^{2-}
露天采场	4－5	350	180	3000
废石场	2.5	450	1 500	15 000
萃取余液	1.5－2	480	5 000～10 000	35 000
综合废水水质	0.5～2.5	350～500	500～3 000	5 000～18 000
排放标准	6～9	1.0		

注: 以上数值为平均浓度, 实际上由于季节的不同, 废石性质也不同。

2.2　单因素及正交试验结果

取水样各 200 mL, 分别加入硫化钠溶液 (5%, 0.128 mol/L) 2 mL、5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、25 mL, 再加入 5 mL 0.5% 的絮凝剂, 絮凝沉降 3 min。采用磁力搅拌器搅拌 10 min, 过滤后测得滤液中的 Cu^{2+} 含量。滤渣清洗烘干后称重化验。

在硫化钠加入量为 5 mL/L左右进一步取点做试验, 并考察水样的 pH值变化及沉渣中铜的含量, 结果见表 2、表 3。从试验结果来看, 硫化钠的最佳投加量为 3.5 mL/L, 其摩尔比 S^{2-}/Cu^{2+} 为 = 4.6, 沉渣中铜的品位为 19.50%。

表 2　Na_2S用量条件试验 1

Na_2S/(mL·L^{-1})	2.5	5	7.5	10	12.5	15
废水 pH 值	3	4	5	6	6	7
Cu^{2+} /(mg·L^{-1})	14.26	0.328	0.118	0.039	0.071	0.205

表 3　Na_2S用量条件试验 2

5% Na_2S溶液 /(mL·L^{-1})	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5
pH 值	3	4	4	5	5
残余铜离子浓度 /(mg·L^{-1})	18.55	7.83	0.325	0.348	0.319
沉渣铜品位 /%	18.55	19.50	19.76	10.33	0.319

取 200 mL废水, 按 4 mL/L比例加入 5% Na_2S 溶液搅拌, 反应不同的时间, 然后加入 5 mL 0.5% 的絮凝剂, 絮凝时间为 3 min, 考察反应时间对沉淀效果的影响。试验结果见表 4, 选取反应时间 5 min。

表 4　反应时间条件试验

搅拌反应时间 /min	2	5	10	15	20	25
Cu^{2+} /(mg·L^{-1})	0.600	0.403	0.347	0.237	0.156	0.183

取 200 mL废水, 按 4 mL/L比例加入 5% Na_2S 溶液搅拌, 反应 5 min, 然后加入不同体积的 0.5% 的絮凝剂, 考察絮凝剂用量对沉淀效果的影响, 试验结果见表 5。

表 5　絮凝剂用量条件试验

絮凝剂加入量 /(mL·L^{-1})	15	25	35
废水 pH 值	4	4	4
剩余铜离子浓度 /(mg·L^{-1})	0.464	0.435	0.449

从表 5可见, 随着絮凝剂加入量的增加, 絮团由小到大, 沉淀物的量无明显差异。沉降速度由小到大, 加入絮凝剂 25 mL时剩余铜离子最少, 上清液最澄清, 因此确定絮凝剂用量为 25 mL。

为进一步优化试验, 设计了正交试验: 取水样 100 mL, Na_2S配成 5% 的溶液, 反应后加入 0.5% 絮凝剂, 絮凝后过滤, 测定处理后废水中铜离子的浓度, 正交试验结果见表 6、表 7。

表 6　正交试验的相关因素

水平	Na_2S用量 (A) /(mL·L^{-1})	反应时间 (B) /min	絮凝剂用量 (C) /(mL·L^{-1})
1	3	2	15
2	4	5	25
3	5	10	35

表 7　正交试验结果

试验号	各因素水平 A	B	C	空白	结　果
1	1	1	1	1	Y_1 = 1.020
2	1	2	2	2	Y_2 = 0.903
3	1	3	3	3	Y_3 = 0.839
4	2	1	2	3	Y_4 = 0.968
5	2	2	3	1	Y_5 = 0.344
6	2	3	1	2	Y_6 = 0.344
7	3	1	3	2	Y_7 = 0.326
8	3	2	1	3	Y_8 = 0.387
9	3	3	2	1	Y_9 = 0.237
K_{1j}	0.923	0.771	0.583	0.534	$T=\sum_{i=1}^{9}Y_i$ = 5.368
K_{2j}	0.552	0.545	0.703	0.524	
K_{3j}	0.316	0.473	0.503	0.731	$\bar{y}=\frac{T}{9}$ = 1.789
R_{ij}	0.607	0.298	0.200	0.207	
因素主次	$A \rightarrow B \rightarrow C$				
最优方案	$A_2B_3C_2$				

通过统计分析, 得出的最优方案为 $A_2B_3C_2$, 即加入 5% 硫化钠溶液 5 mL/L, 反应时间为 5 min, 加入 0.5% 絮凝剂 25 mL/L。

3　硫化沉淀高浓度调浆系统处理堆浸厂废水流程试验结果

在实验室试验的基础上, 设计了硫化沉淀－高浓度调浆工艺处理紫金山金矿铜堆浸厂废水的流程试验, 回流浓度为 25%, 调节池加入石灰调节外排

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

水的 pH值, 处理工艺流程如图 1所示, 试验结果如表 8所示。

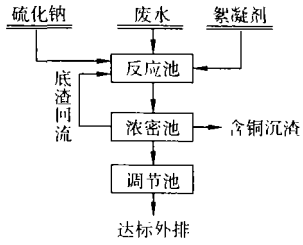


图 1　紫金山金矿铜堆浸厂废水硫化沉淀高浓度调浆处理工艺流程

表 8　紫金山金矿铜堆浸厂酸洗废水硫化沉淀高浓度调浆处理结果

监测点位	原　水	浓缩池处理后	出　水
Cu^{2+} 含量 /(mg·L^{-1})	473.9	0.03	0.029
pH值	2.0	6.0	7.3
渣品位 /%		27	
含水率 /%		58	

4　结　论

采用硫化沉淀 – 高浓度调浆技术处理含铜酸洗废水, 能有效回收废水中的铜 (作为铜精矿回收), 降低沉渣含水率, 加快反应和沉淀速度, 降低废水处理成本, 使废水达标排放。实践中, 需要注意反应池中硫化氢的泄露问题, 做好密闭工作。

参考文献

[1] 杨根祥, 沙日娜, 乌云高娃. 矿山酸性废水的污染与治理技术研究 [J]. 西部探矿工程, 2000(11): 5-6.

[2] 陶有胜, 朱联锡, 张克仁. 沉淀浮选法处理矿山含重金属废水初探 [J]. 四川环境, 1993(2): 36-38.

[3] Beitelshces C P. Precipitate flotation of copper as the sulfide using recyclable amphoteric surfactants[J]. International Journal ofMineral Processing, 1981(8): 97-110.

(收稿日期　2006-06-22)

(上接第 62页)

求。包括个性化门户设置、手写签名、修改留痕、电子印章及移动办公等。

(5)强大的系统整合能力。利用办公系统这一基本平台, 可将已存在 MIS系统中的经营管理业务数据紧密集成到 OA的工作流系统中, 为企业的各级领导提供及时、准确的决策依据。

5　结　论

通过实施基于知识管理的协同型 OA系统, 不仅改善了经营管理手段, 规范了管理, 提高了执行力和工作效率, 降低了管理费用, 而且通过系统的数据收集、处理、分析, 使决策科学迅速, 增强了企业的竞争力。

(收稿日期　2006-06-28)

(上接第 80页)

然锰矿从水中对 Cu^{2+} 等重金属离子的吸附能力。改性锰矿对 Cu^{2+} 的吸附 – pH曲线及 pH_{50}向低 pH方向偏移; 在不同条件下对 Cu^{2+} 的饱和吸附量可提高 0.5~ 5.5倍。当 pH = 5.0时, 草酸改性法锰矿对 Cu^{2+} 的吸附能力最强, 其饱和吸附量为 50.5 mg/g, 是天然锰矿的 5.5倍; 在 pH = 6.0时, 柠檬酸法改性锰矿对 Cu^{2+} 的吸附能力最强, 其饱和吸附量为 149 mg/g, 是天然锰矿的 6.5倍。吸附重金属离子后的改性锰矿可以方便地用稀酸溶液进行解吸再生。改性锰矿有望开发成为处理含重金属离子废水的新型吸附材料。

参　考　文　献

[1] 《中国矿床》编委会. 中国矿床: 中册 [M]. 北京: 地质出版社, 1994

[2] 高　翔, 鲁安怀, 郑　辙, 等. 锰的氧化物和氢氧化物在污染水体净化中的应用研究现状 [J]. 矿物岩石, 2002, 22(1): 77-82.

[3] 鲁安怀. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能 [J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 371-381.

[4] Algarra M, Jiménez M V, Rodriguez-Castellón E, et al. Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41[J]. Chemosphere, 2005, 59: 779-786.

[5] Njau K N, Woude M vd, Visser G J, et al. Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater[J]. Chemical Engineering J, 2000, 79: 187-195.

[6] Zhang F-S, Nriagu J O, Itoh H. Photocatalytic removal and recovery of mercury from water using TiO_2-modified sewage sludge carbon[J]. J Photochemistry and Photobiology A, 2004, 167: 223-228.

[7] Wong K K, Lee C K, Low K S, et al, Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk[J]. Process Biochemistry, 2003, 39: 437-445.

[8] Monser L, Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2002, 26: 137-146.

(收稿日期　2006-06-27)

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