北京有色金属研究总院

博士后学位论文

金铜矿山含重金属离子酸性废水处理工艺技术研究

姓名：黄万抚

申请学位级别：博士后

专业：冶金工程

指导教师：王淀佐;陈景河

20040901

摘　要

随着矿产资源的大规模开发，矿山开采过程产生的含重金属离子酸性废水，已成为危害生态环境的重要问题，寻找一种经济合理的处理方法已经势在必行。

本文首先通过矿山酸性废水溶液化学研究，分析了沉降过程的特点，确定了两种研究方案，一是采用新型的反渗透技术处理酸性废水，另一是采用中和沉淀——底渣回流——高浓度调浆工艺处理。

反渗透技术处理酸性废水试验表明，该技术对废水中的铜离子的截留率达到 95%以上，回收水率达到 36.79%，处理后的净化水中铜离子的含量低于 0.5mg/l，能够达标排放。对反渗透的浓缩液采用硫化沉淀——底渣回流工艺可实现 Cu^{2+}回收，沉渣铜品位为 24.3%，处理后溶液也可达标排放，表明反渗透技术能够有效处理矿山酸性废水。

采用中和沉淀——底渣回流——高浓度调浆工艺能够有效的去除废水中重金属离子，实现废水净化。该工艺具有沉淀剂用量少，沉淀速度块，成本低等优点。沉淀剂可以是石灰或 Na_2S，采用 Na_2S 时可以实现 Cu^{2+}回收，此时沉渣铜品位高，含水率低，具有经济价值。

设计和建立了紫金山金铜矿铜堆浸试验厂废水处理系统，该系统将铜萃取工艺和中和沉淀——底渣回流——高浓度调浆工艺结合在一起，有效的处理矿山酸性废水，使废水处理后达标排放，并显著提高 Cu^{2+}回收率。

关键词：矿山酸性废水、铜离子、反渗透、中和、沉淀、底渣回流

Study on the Treatment Technology of the Acid Mine Drainage of Gold And Copper Mine

Abstract

With the big scale exploitation of mineral resources, the emission of the acid mine drainage, which is produced in the course of exploitation and containing a lot of heavy metal ion, has become an important problem that is dangerous to ecological environment. Therefore, finding an effectual method to deal with the acid mine drainage has become imperative.

By studying the chemistry character of the acid mine drainage, this report firstly analysed the character of deposition. Based on this studying, we decided to adopt two research projects, one is reverse osmosis membrane separate technology, the other is neutralization deposition - bottom dreg backset current- high density to adjust slurry technology.

The test result by reverse osmosis membrane separate technology indicates, this technology can achieve more than 95% rejection rate of copper ion in the waste water. At the same time, the rate of recovery of water reaches 36.79%. The content of the copper ion is lower than 0.5mg/l in the purified water , which satisfys the national waste water discharge standard. So, reverse osmosis membrane separate technology can effectively deal with the acid mine drainage.

The neutralization deposition - bottom dreg backset current- high density to adjust slurry technology can effectively get rid of the heavy

metal ion of waste water, realize cleaning of waste water. This technic has many advantages: little consumption of precipitating agent , faster precipitating speed and lower cost,ect. Precipitating agent is lime or Na2S. Using Na2S can recover Cu^{2+},and the sediment obtaining high grade of copper and lower water, which has high economic value.

We design and build waste water treatment system of ZiJin mine copper test factory. This system combines copper extraction technology to neutralization deposition - bottom dreg backset current- high density to adjust slurry technology , which can effectively deal with the acid mine drainage, realize waste water up to standard and notably improve the recovery of Cu^{2+}.

Key Words: acid mine drainage, copper ion, Reverse Osmosis, neutralization , precipitate, bottom dreg backset current

1、前　　言

随着社会经济的迅速发展，人类对矿产资源的需求量日益增长，在矿产资源的开采和加工过程中所产生的工业废水的排放量也随之增加，其中以含重金属离子的酸性废水的污染范围最广、危害最大。对该废水采用一般工业废水处理方法，往往投资大、成本高，处理效果不够理想，而且适用性受限，寻找一种经济有效的矿山酸性废水处理方法势在必行。

紫金山金铜矿为特大型金铜矿床，呈上金下铜分布，金采用大型露天开采，选矿方法为堆浸，金年产量已超过 10 吨。目前正在着手建设万吨级铜堆浸厂，铜矿采用井下开采，为探索铜堆浸工艺，该矿已建立年产 500 吨电解铜的试验厂。就矿山废水而言，包括采矿厂井下废水，露天菜场废水，金堆浸废水，铜堆浸厂废水等，废水种类多，成分复杂，流量大。虽然，矿山已投入大量资金开展废水处理工作，但治理效果不理想，难于全面达到国家规定的废水处理排放标准。

本文在广泛查阅国内外文献资料和赴各铜矿山现场调研基础上，对紫金山金铜矿的各种废水水质特性进行研究，并采用反渗透工艺、中和沉淀工艺、底渣回流——高浓度调浆工艺等，对紫金山金铜矿酸性废水进行了处理试验研究，对紫金山金铜矿铜堆浸试验厂酸性含 Cu^{2+}废水，设计建立了中和沉淀——底渣回流——高浓度调浆矿山酸性废水处理工艺，该工艺将铜萃取工艺与底渣回流工艺结合在一起，有效的提高了 Cu^{2+}回收率，并使处理废水达标排放，取得良好效果。

2、紫金山矿废水水样分析结果

紫金山矿废水水量大，Cu^{2+}含量波动较大，含量从每升几毫克到几百毫克不等。针对废水的特点，我们采用清污分流，分点处理的方案，对高浓度废水实行金属回收利用，实现废水资源化。为此，对整个矿山的废水分别取样，取样点分布如图 1，各取样点废水分析化验结果如表 1。其中下田寮废水已经过处理系统处理，故该点废水中铜含量达标。

表 1 水样部分元素化验结果

水样编号	Cu(mg/L)	pH 值	其它(mg/L)
3#	0.517	4.0	/
4#	3.14	4.0	/
5#	10.05	2.9	/
7#	43.08	2.9	TFe280
8#	41.64	3.9	/
9#	36.62	10.2	/
10#	0.014	6.7	Pb 1.02, Zn 0.322 As 0.161, Cd<0.005
12#	473.9	2.2	TFe480
13#	250	1.65	TFe323

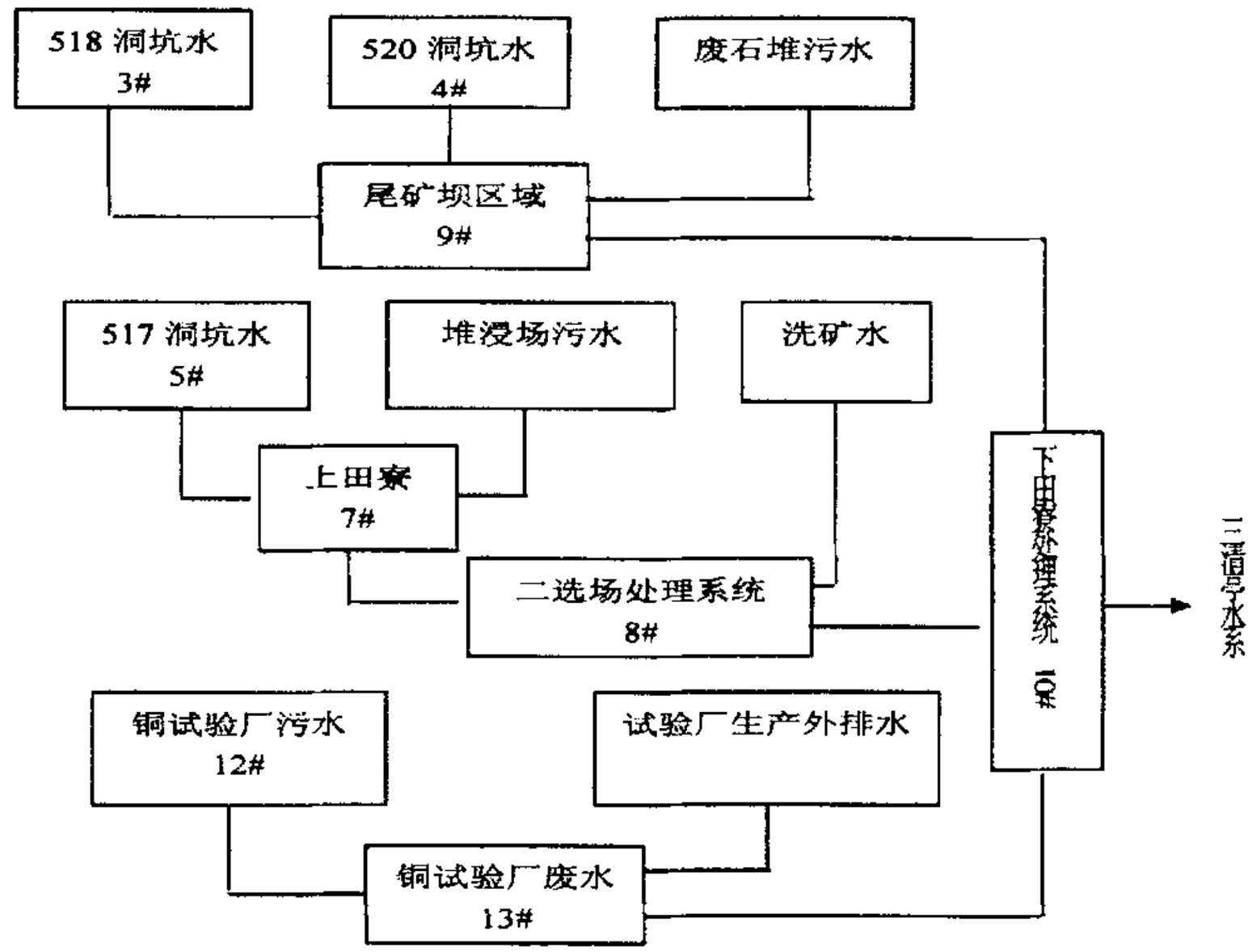

518 洞坑水
3#
520 洞坑水
4#
废石堆污水
尾矿坝区域
9#
517 洞坑水
5#
堆浸场污水
洗矿水
上田寮
7#
二选场处理系统
8#
下田寮处理系统 10#
三清导水系
铜试验厂污水
12#
试验厂生产外排水
铜试验厂废水
13#

图 1 废水取样点分布图

3、矿山酸性废水的形成机理

全世界每年约有 21 亿吨金属矿石和 12 亿吨非金属矿石采用露天开采，分别占金属矿石总产量的 57%和非金属矿石总产量的 80%，并且，随着机械化程度的不断提高和完善，富矿资源的枯竭和扩大开采贫矿范围，使露天开采的剥采比日趋增大，从而废石、尾矿的排弃量也不断增加。

我国黑色金属矿山每年排弃废石约 3.2 亿吨；尾矿石约 5000 万吨；有色金属矿山每年排弃废石约 4000 万吨；尾矿约 5000 万吨；煤矸石每年排弃 1 亿吨；历年累计排弃黑色、有色金属矿山废石约 100 亿吨；煤矸石约 8 亿吨，这些废弃物中含有的各种组分通过大气、水及细菌等的作用产生大量的含各种金属离子酸性矿山废水（Acid Mine Drainage 简称 AMD），其危害非常严重，不容忽视。

矿山酸性废水的危害已成为社会问题，各国的环保工作者多年来为根治矿山酸性废水的污染做了大量的工作，取得了一定的进展，但由于矿山酸性废水的产生量大，成分复杂，水质波动大等特点，仍未找到很好的解决途径。目前，解决矿山酸性废水问题仍然是世界各国环保工作者研究的一个重要课题。

福建紫金矿是以生产金、铜为主的矿山，矿山开采和生产过程也产生大量含铜酸性废水，特别是铜堆浸厂排出的含铜酸性废水，酸性高，含 Cu^{2+}浓度高，这些酸性废水对周围地区造成危害，一直以来找不到很好的治理方法，成为困扰紫金矿山的一个难题。

金属矿物种类很多，有硫化矿、氧化矿、混合矿等，其中冶金

矿山的硫化物主要以黄铁矿、黄铜矿等形式存在[1]。氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌以及其他铁氧化细菌氧化黄铁矿的主要过程可用化学反应方程式描述如下[2]：

1）在干燥的环境中，黄铁矿被空气中的氧氧化生成硫酸亚铁和二氧化硫。经雨水冲刷即形成含有硫酸盐的矿山酸性废水。

$$FeS_2 + 3O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} FeSO_4 + SO_2 \uparrow \quad (1)$$

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3 \quad (2)$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3 \quad (3)$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad (4)$$

2）在潮湿的环境中，黄铁矿被空气中的氧及水中的溶解氧氧化生成硫酸亚铁和硫酸，及矿山酸性废水。

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \quad (5)$$

矿山酸性废水中的硫酸亚铁进一步氧化为硫酸铁。

$$4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (6)$$

黄铁矿还可以被矿山酸性废水中的三价铁离子氧化生成硫酸亚铁和硫酸，同时，矿物中以单质状态存在的硫在氧化硫硫杆菌的催化作用下，也可以被氧化为硫酸。根据硫的形态分析结果，硫首先被氧化为四价的硫，随着矿山酸性废水的迁移以及大气氧的作用，四价硫进一步被氧化为六价硫[3]。

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (7)$$

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2H_2SO_4 \quad (8)$$

随着矿山酸性废水的形成，水的酸度的降低，pH 值降低，反过来又使矿山酸性水接触到的其它金属矿物的溶解度升高。因此，矿山酸性废水可能含有各种重金属离子，形成含重金属离子的矿山酸性废水。

黄铁矿的氧化和随后的迁移只需要很少的水和空气，矿坑里或者剥土堆、尾矿堆上的气氛足以使反应进行下去。然后，水将反应产物——酸、盐等汇集并且输送出矿坑或者剥土、尾矿堆。在矿山酸性废水的形成过程中，反应（1）、（5）是缓慢的，反应（6）是很快的，因此，反应过程中起决定作用的是反应（1）和（5），在微生物的催化作用下，反应（1）和（5）可以大大加快，从而使整个反应加快[4]。

微生物在矿山酸性废水的形成过程中起着非常重要的作用，由于微生物的参与，使得硫化矿的氧化速度大大加快，微生物在其中起着催化剂的作用。硫细菌是使硫化矿物质氧化的最主要的微生物，硫细菌的类型不同，氧化的含硫物质和氧化程度以及要求的氧化环境各异，最主要的自养细菌是硫杆菌（Thiobacillus），常见的有氧硫硫杆菌（Thiobacillus thiooxidans）[5]，其最适合的 pH 值约为 2～3.5，氧化亚铁硫杆菌（Thiobacillus ferrooxidans），其最适合的 pH 约为 2.5～5.8，这时能分别将硫化矿氧化为硫酸及硫酸盐，将亚铁氧化为高铁。硫化矿物质在硫化细菌的作用下进行氧化，最后生成硫酸和硫酸盐的过程，被称为硫化作用（Sulphurication），这也是矿山酸性废水的自然形成过程[6]。

4、矿山酸性废水的主要成分

金属矿山特别是有色金属矿山大多为硫化物金属矿床，这类矿床的矿体和围岩中存在相当数量的黄铁矿，在水中溶解氧和某些细菌的作用下，黄铁矿被氧化水解生成硫酸、硫酸亚铁、硫酸铁，富含这些物质的废水在其迁移和流动的过程中侵蚀其他金属矿物，从而形成含多种金属离子的矿山酸性废水，这种酸性废水中富含的金属离子有 Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}等，其含量根据不同情况而区别很大[7]。

矿山酸性废水在形成过程中由于产生了硫酸致使废水呈酸性，同时 SO_4^{2+}浓度也很高，通常达到每升数百至数千毫克，硬度也高，废水中的 Fe^{3+}水解生成氢氧化铁而使得废水呈红褐色，常被称为“红龙之灾”[8]。

5、矿山酸性废水的危害

1）矿山酸性废水大量排入河流、湖泊，使水体的 pH 发生变化，破坏了水体的自然缓冲作用，抑制细菌和微生物的生长，妨碍水体自净，影响水生物的生长，严重的导致鱼虾的死亡、水草停止生长甚至死亡，天然水体长期受酸的污染，将使水质及附近的土壤酸化，影响农作物的生长，破坏生态环境[9]。

2）矿山废水含重金属离子，通过渗透、渗流和径流等途径进入环境，污染水体。经过沉淀、吸收、络合、螯合与氧化还原等作用在水体中迁移、变化，最终影响人体的健康和水生物的生长。如铜对人体造血、细胞生长、人体某些酶的活动及内分泌腺功能均有影响。如摄入铜过量，会刺激消化系统，引起腹痛、呕吐，甚至肝硬化。铜对水体自净作用有较大的影响，浓度为 0.1mg/L 时，使水体耗氧过程明显的受到抑制。锌是人体必须的微量元素之一，它有助于人体的生长发育和骨骼生长，有助于避免动脉硬化和皮肤病。但锌摄入过量时，会引起发育不良，新陈代谢失调、腹泻等。铁的毒性数据尚无报道，国家规定饮用水标准为 0.3mg/L，国外对外排水中 Fe^{3+}的参考限度为 3mg/l[10],温水鱼的安全标准为 1.5mg/L[11]。研究表明，当水中铁离子浓度为 1mg/l 时水即有金属味。铝离子是废水中常见的离子之一，它的毒性报道不少，主要针对鱼类的危害进行了研究，当水体中铝的浓度超标（1.5mg/L）时会使温水鱼类中毒和产生畸变效应，铝浓度在 0.15mg/L 时能减少鱼的种群。锰的毒性数据缺乏，在海洋鱼类方面，推荐了可接受浓度为 0.77mg/L，

而饮用水标准为 0.1～1.0mg/L。在我国的各种硫化矿床的酸性废水大多未经处理就直接就地排放，由此造成的环境污染非常严重，带来的经济损失也极大[12]。

矿山酸性废水排放于地表之后，污染了土壤，造成了土壤理化性质的破坏，土壤的团粒结构遭到破坏，酸度增加，硫酸盐含量的增加，导致土壤微生物特别是硝化细菌和固氮细菌的活度降低，从而造成农产品欠收。另外，一些重金属离子还能通过粮食、蔬菜、水果等作物蓄积，被人畜食用而危害人畜健康。矿山酸性废水中的汞盐、镉盐、铅盐等毒性较大的重金属离子会大量杀死土壤中的微生物，使土壤失去腐解能力，土壤变得贫瘠[18]。由于土壤中微生物的自然生态平衡受到破坏，病菌也能乘机繁殖和传播，引起疾病的传染与蔓延。

矿山酸性废水进入土壤或河流后，由于渗透作用会进一步污染地下水，使地下、地表均形成一个酸性环境，严重地危害了人类及各种生物的生存环境，另外，除了水资源的浪费以外，水中溶解的锰、铁、铜、铝、锌等资源亦被浪费。同时，酸性废水腐蚀机器设备。

矿山酸性废水影响范围广，所涉及的地区大，人口多，接触污染的对象不仅是人，而且还有动、植物、土壤、水体等，而又相互影响，甚至形成污染的恶性循环，矿山酸性废水水量大，作用时间长，危害非常深远。

6、国内外含重金属离子矿山酸性废水的治理现状

1）中和沉淀法　该方法是投加碱中和剂，使废水中的金属离子形成溶解度小的氢氧化物或碳酸盐沉淀而除去的方法。常用的中和剂有碱石灰（CaO）、消石灰($Ca(OH)_2$)、飞灰（石灰粉、CaO）、碳酸钙、高炉渣、白云石、 Na_2CO_3、 NaOH 等[13]，此类中和剂可除汞以外的重金属离子，工艺简单，处理成本低。但经过此种方法处理后所产生的中和渣，渣量大、难于利用、易造成二次污染，含水率高。在沉淀的过程中添加絮凝剂，可加快沉降速度，降低了渣的含水率。为了回收某些有用物质，根据金属离子在不同 pH 值沉淀完全的差异，采用分段中和沉淀可在废水处理的同时回收有用金属。如银山铜锌矿废水处理，采用两段石灰中和法，先用液氯作氧化剂将 Fe^{2+}全部氧化为 Fe^{3+}，调 pH 值为 8.0～8.5 时沉锌，得到了含锌量达 40%的锌渣，从而回收锌。真宫三男[14]在处理栅原矿山酸性废水时，采用分段中和沉淀法，获得了铁红和石膏两样副产品。林巨源[15]采用分段中和沉淀法处理平水铜矿矿坑废水，有效地回收了有价金属铜和锌。

2）硫化沉淀法　金属硫化物是比氢氧化物的溶解度更小的一类难溶化合物，一些金属离子，当用氢氧化物沉淀法不能将它们降到要求的含量以下时，常采用硫化沉淀法。

硫化物沉淀法是加入硫化剂使废水中金属离子生成为硫化物沉淀的方法。常用的硫化剂有 Na_2S、NaHS 、H_2S 等，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。由

于硫化物沉淀的优越性，在一些矿山废水的处理中得到应用。在文献[16]研究了用硫化物处理矿山酸性废水，为了使处理后的水达到排放标准，并使硫化渣中的含铜量提高，在工艺中，首先加石灰中和使 pH 值达到 4，此时，三价铁以氢氧化铁的形式沉淀除去，再往溢流出来的水中鼓入硫化氢气体，铜转化为硫化铜沉淀，所得硫化渣含硫化铜可高达 50%，水进一步用石灰处理之后达标排放。但硫化剂本身有毒、价贵，硫化剂过量，也会造成污染，因而限制了硫化物沉淀法的应用[17]，利用资源丰富的硫铁矿(Fe_2S)制备硫化剂 FeS，可以避免硫化沉淀过程中产生 H_2S，排水可再处理，使硫化法得到改进。

3）氧化还原法　氧化还原法在废水处理中，主要用作废水的前处理，如矿山废水处理中，为了使铁在 pH 为 4 时以 $Fe(OH)_3$ 沉淀除尽，先用氧化剂一氧化氮、液氯或空气中的氧将废水中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}。还原法还用在将水中的金属离子同还原剂接触反应，将重金属离子变为价数较低的离子加以去除。如在矿山酸性废水的处理中，常采用的是铁屑置换废水中的 Cu^{2+}，使 Cu^{2+} 还原为金属或价数较低的离子加以去除。此法的优点是可以以废制废，操作简单易行，但存在废水处理量小，渣量大的缺点。

4）电解法　电解法是利用电极与重金属离子发生电化学反应而消除其毒性的方法，按照阳极类型，分为电解沉淀法和回收重金属电解法两类。电解沉淀法使用铁板做阳极，在酸性含铬废水中，阳极铁溶解，Fe^{2+} 立即将六价铬还原为三价铬，阴极是 H^+ 还原为 H_2。

随着电解反应的进行，废水的 pH 值不断上升，Cr^{3+}和 Fe^{3+}形成氢氧化物沉淀，为了减少操作费用，阳极的铁板用废铁屑填充层代替能得到同等的效果[18]。

回收重金属电解法主要是处理不含铬的废水，由于废水中的重金属含量不高，往往先通过其他技术富集处理后进行回收，例如：工业废水经化学处理后形成含重金属的氢氧化物难溶物质，将沉淀泥浆投入带隔膜电解槽的阳极室，向阴极室放入适当的电解液，用不溶性阳极进行电解，在阳极反应中游离的酸用于溶解泥浆，使电解液的 pH 值不变，泥浆溶解产生的重金属(如铜)通过隔膜转移到阴极室，在阴极还原成金属而析出，此法回收金属的效率比较高，如工业废水经溶剂萃取之后，在有机溶剂相中重金属离子含量提高，再经过反萃之后，所得到的反萃液进行电解得到金属[19]。

电解法应用于废水处理具有设备简单，占地小，操作方便，有效的回收有价金属等优点。但耗电量大，废水处理量小等缺点限制了它得应用范围。

5）蒸发法　蒸发法是利用热能加热重金属离子废水，使水分子汽化逸出，以达到如下的目的：①制备纯水；②浓缩重金属加以回收或进一步处理。该法需要消耗大量的热能，从这一点来看，用以处理矿山废水是不现实的。

6)离子交换法　离子交换法是重金属与离子交换树脂发生离子交换过程以达到富集重金属离子，消除或降低废水中重金属离子的目的。废水中重金属离子基本上是以离子状态存在，用离子交换

法处理能有效地除去和回收废水中的重金属离子，具有处理容量大，出水水质好，能回收水等特点而得以应用，此法用于含锌、铜、镍、铬等重金属阳离子废水的治理，获得了一定的效果，在处理含放射性的碱性物质中取得了较好的效果。但离子交换中所用的交换树脂要频繁的再生，使操作费用很高，因此，在选择此法时要充分考虑。

7） 溶剂萃取法　溶剂萃取是利用重金属离子在有机相和水相中溶解度的不同，使重金属浓缩于有机相的分离方法，从而达到除去或降低水中重金属的含量，同时，回收了有价金属。但处理后废水往往不能达到排放标准，需要进一步处理。

8）微生物法[20]　自然界中，硫以三种形态存在：单质硫、硫化物和硫酸盐，三者在化学和生物作用下相互转化，构成硫的循环。微生物法处理酸性矿山废水就是利用自然界中的硫循环原理，分三个阶段将硫酸根还原成单质硫。第一阶段在厌氧条件下，通过异化硫酸盐生物还原反应，利用硫酸盐还原菌（SRB）将硫酸还原为硫化物；第二阶段利用光合硫细菌或无色硫细菌（CSB）将硫化物氧化成硫单质；第三阶段为出水中硫单质的分离及回收问题。

7、矿山酸性废水治理的新技术

随着科学技术的进步，矿山酸性废水的处理技术不断得到新的发展，如湿地处理技术(Sobek,1987)、生物膜吸附处理技术（Blenkinsop,1991）等。近年来，又有一些新的处理技术得到了发展，如含铁细菌结核除砷法等[22] 。

1)工程覆盖技术　由于尾矿坝、废石场等是产生酸性废水的主要来源之一，工程覆盖技术是利用工程覆盖物（包括尾矿坝基底处理）来降低废石堆中氧的浓度，以减缓硫化矿氧化速度（Nichlon,1991)。A.V 贝尔和 M.D 赖利等[23]在加拿大西思斯蒂尔铅锌矿含黄铁矿的酸性废石堆上覆盖复合土并处理了废石堆基底，以降低酸水排出，其复合土包括 150mm 砂底层、0.15mm 聚乙烯、300mm 上辅砂底、300mm 砂和砾石层,100mm 防冲刷层。两年内，使得废石堆中氧含量从处理前的 20%下降到不足 1%，而且废石堆的温度也明显下降。对浸出液的监测表明 pH 有明显的增高（2.1～3.2)。

2)利用杀菌剂控制矿山酸性废水的产生　酸性废水的产生往往与硫化矿暴露于水和空气中有关,其中氧化铁硫杆菌对硫化物的氧化有促进作用,对这些细菌进行有效的控制可以使得部分酸性废水中含酸量减少 98%以上,但选择杀菌剂还应考虑到其本身的环境效应,美国颁布的 FIFRA(联邦杀菌剂、杀虫剂、杀鼠剂法令)对此就有限制。对于一些无害型的杀菌剂显然是可以使用的，如 ProMal 产品就没有毒性。事实上，该杀菌剂有助于所期望的厌氧菌的生长，而天然生长的氧化铁硫杆菌可保护自身免受其产生的酸对细胞质

细胞壁的破坏，使表面活性剂冲走了这层保护膜，酸就能渗人细胞内部而达到杀菌的目的。

对于尾矿堆，由于不断扰动，因而必须定期喷洒，对于已经复垦的矿山，可使用缓释型杀菌剂，在几年内逐步释放，从而达到长期控制的目的。事实上，由于厌氧菌的不断繁殖，使得药丸用完后仍能有效控制酸性废水的产生。如美国宾州巴特勒县阿多比采矿公司的布兰齐顿矸石场，矸石场中黄铁矿含量达 14.2%，用石灰中和每吨矸石需 $CaCO_3$444kg，该矿采用杀菌处理技术对尾矿进行综合治理，在构筑上覆盖层之前施用特殊缓释药丸（含 16.4～ 27.9）的活性成分)，用量为68g/m^2，对聚水系统的水质分析表明，使用杀菌剂后含酸量下降了 80%[24]。当然，杀菌剂控制技术并不能从根本上完全阻止废矿渗出液的产生，但缓释渗出液的环境危害已大大降低，而且还可以通过自然净化作用予以净化，不会对环境造成危害，可见杀菌剂处理技术具有廉价、高效的特点，是很有发展前途的酸性废水净化技术。

3)利用电化学技术控制矿山酸性废水 电化学技术应用于防腐蚀已十分普遍，但用于酸性废水的研究还很少，Shelp 等目前正在开展利用电化学技术控制酸性废水的研究，并取得了阶段性的成果，加拿大 Sherman 铁矿存在富含硫化物的基岩，矿井中的酸性废水对环境十分有害。他们将含铁建造中的硫化物作为化学电池的阴极，以一个插入附近矿坑酸性废水中的废钢铁作为电池阳极，然后以地下水构成电池回路。模拟试验表明酸性废水的 pH 从 3 升到 5.6

伴随着 pH 的升高，溶液中的金属离子的浓度大大降低，他们还开展了另外一些试验，即用 Al 和 Zn 作为消耗阳极，主要是为了阻止或显著抑制酸的产生，并在硫化物、水、细菌之间形成还原环境。此外，还通过将 H^+转化成 H_2来提高酸性废水的 pH，尽管这种电化学处理技术还有待于进一步完善，但有较好的前景[25]。

4)建立磷灰石排放系统来处理矿山酸性废水 磷灰石排放系统（The apatite drain system）是一种正在研究的新型酸性废水处理技术,Choi 和 West 等[26]根据室内试验发现磷石灰能在低 pH 值条件下以磷酸盐的形式将酸性废水中的铁、铝除去,他们在靠近 Terre Haute 附近的绿谷废矿（The Green Valley Abandoned Mine）附近建立了一个磷灰石排放系统，主要目的是评价磷灰石排放系统实地控制酸性废水的长期功效，该系统能有效地除去酸性废水中高达 42000mg/L 的 Fe，830mg/L 的 Al 和 13430mg/L 的 SO_4^{2-}。最后铁、铝以磷酸盐的形式沉淀下来，但该系统的设计还有待改进，目前还处于完善之中。

5) 其他方法 在处理含重金属例子的废水的方法中,还有液膜法,反渗透法,和电渗析法,液膜法用于废水量小的含 Cr、Zn 废水的处理得到了一定的成效,国外对含 Cu 废水的处理也有报道[21]。反渗透法和电渗析法也用于含 Zn、Ni、Cr 等废水的处理,这些方法在应用中,又回用水资源,不产生废渣,分离速度快,选择性高等方面的优点，但这些方法都处于研究阶段。

在实际矿山酸性废水的工业化处理中,应用最广泛的是石灰中

和沉淀法，还有采用硫化沉淀法。本课题针对紫金山金铜矿含铜废水的实际特点，在传统处理方法的基础上研究了具有实际意义的矿山酸性废水处理工艺，并已在该矿铜堆浸试验厂设计建立了废水处理厂，该处理工艺将铜萃取工艺和底渣回流工艺结合在一起，于2003年12月投入工业应用，处理效果良好，既处理了酸性废水，又回收了废水中 Cu^{2+}。

8、 紫金山铜矿酸性废水性质及治理现状

（1） 废水性质

紫金山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，废水的水量及水质如下：

1)废水水量　露天采矿场达到 200 米标高境界时，雨季(3 月～9 月）正常水量 7158m^3/d,旱季 3600m^3/d,年废水量为 208 万 m^3 /a。废石场最终汇水面积 3.28km^2，根据年平均雨量及径流系数计算，年水量为 263 万 m^3/a，平均 7207m^3/d。堆浸铜试验厂排出萃取余液量为 1500m^3/d，约 50 万 m^3/a。以上含铜酸性废水年平均水量总计 512 万 m^3。

2)各废水点水质情况见表 2。这些数值为平均浓度，实际上由于季节的不同，废石性质的不同，水质波动很大。比较国家污水综合排放标准表 3 可知 pH 和 Cu 超标，国家污水综合排放一级标准中 pH 为 6～9，Cu 为 0.5mg/L。

表 2 酸性废水水质

废水来源	pH	Cu(mg/l)	TFe(mg/l)	SO_4^{2-}(mg/l)
露天采场	4－5	30	180	3000
废石场	2.5	50	1500	15000
萃取余液	1.0－2	450	5000－10000	35000
标准排放*	6－9	0.5	/	/

*注：GB8978－96

表 3 国家污水综合排放标准（GB8978-96）[27]

	一级标准	二级标准	三级标准
pH 值	6～9	6～9	6～9
色度	80	100	/
悬浮物	100	250	400
铜	0.5	1.0	2.0
锌	2.0	5.0	5.0

（2）治理现状

紫金山矿酸性废水目前的处理工艺主要有两种，一种是加入石灰中和处理，另一种是加入硫化剂沉淀重金属离子，再用石灰调节 pH 值。

1）石灰中和　紫金山为处理酸性废水，在采场和废石场的下游建酸性水调节水库，用泵提升送到废水处理站处理。萃取余液通过管道自流到废水处理站。废水处理站建在酸性水库坝址附近，萃取余液酸度及重金属浓度高，先采用石灰中和，去除部分酸和高铁，然后再与其它酸性废水混合，进行石灰中和处理。中和处理设备为一搅拌桶，人工加入石灰，搅拌后的水连同渣一起排入沉淀池，经充分沉淀后，上清液就近排入汀江。中和渣让其沉淀在池底，没有进一步处理，目前沉淀池的容量足够大，但长此以往，沉淀池容积会大幅度减小，影响沉淀效果，而且沉淀渣没有打捞出来进行处理，已经沉淀的重金属离子是否会重新溶解出来造成二次污染是值得思考得问题。

2）硫化沉淀　在废水贮槽中加入硫化钠溶液，反应产生的沉淀物经过几个沉淀池沉淀，为改善出水水质，利用再生的活性炭吸

附上清液中的悬浮物以及过量的硫离子，再用石灰调节 pH 之后可达标排放。

3）存在问题　由于酸度高，废水量大，各工序采用人工作业，工人劳动强度大，石灰用量大，成本高，共沉淀渣量大，含水高，难于回收利用。

9、处理矿山酸性废水的溶液化学研究

9.1、沉淀生成的基本过程

中和沉淀法实现废水净化是通过添加碱使废水中 Cu^{2+}生成氢氧化物沉淀。沉淀生成的基本过程是首先使其形成沉淀物的结晶核，然后晶核生长而形成沉淀物。沉淀结晶核的形成与溶液中离子浓度、诱导时间及温度等有关。溶液的离子浓度与沉淀物的结晶大小有关，即在生成沉淀的条件下，低浓度生成结晶粗的沉淀，而在高浓度时生成结晶细的沉淀。因此，课题组为了增大沉淀粒径，根据沉淀生成特点，研究开发了处理矿山酸性废水的底渣回流——高浓度调浆系统，将已经沉淀的底渣回流到反应池里，作为晶核，使得沉淀更快速彻底，结晶的颗粒更大，易于沉淀脱水。

9.2、沉淀生成的过程

生成沉淀的必要条件是溶液中相关离子浓度必须满足溶度积原理，因此，溶液的 pH 影响很重要，开始沉淀时随着 pH 值的增大，溶液中残留的金属离子会越来越少，但超过某一界限时，沉淀下来的金属离子可能重新溶解出来。

9.2.1、Cu^{2+}氢氧化物沉淀过程分析

Cu^{2+}在水中能与 OH^-发生羟基配合反应，其反应方程式可以用式(9)表示 。

$$Cu^{2+}+nOH^- \rightleftharpoons Cu(OH)n^{-(n-2)} \qquad (9)$$

其平衡常数可以表示如下：

$$\beta_{nOH}=\frac{\left[Cu()H)_n^{-(n-2)}\right]}{\left[Cu^{2+}\right]\left[OH^-\right]^n} \qquad (10)$$

(n=1、2、3、4)

根据溶度积的概念：

$$K'sp=[Cu^{2+}][OH]^2=Kspa_{(Cu,OH)}\ a_{(M,OH)} \qquad (11)$$

式中中[Cu]、[OH]为溶液中可溶性铜、羟基的总浓度，M 为溶液中共存的其他金属离子，$a_{(Cu,OH)}$ 是可溶性 Cu 与 OH^-羟基配合反应的副反应系数。$a_{(M,OH)}$为共沉可溶性金属离子 M 与 OH^-的配合副反应系数，副反应系数的计算式为：

$$a_{(Cu,OH)}=1+\ \beta_{1OH}\ [OH^-]+\cdots\ \cdots\ +\ \beta_{4OH}[OH^-]^4 \qquad (12)$$

近似认为$a_{(M,OH)}=1$（因为其他金属离子含量少，而铁在较低 pH 值下认为不沉淀）所以得到的 $Cu(OH)_2$ 难溶物的溶解度即铜的残留浓度可由式(13)表示：

$$[Cu]=\frac{K_{spa}(Cu,OH)}{\left[OH^-\right]^2} \qquad (13)$$

根据 Cu^{2+}—OH 体系中有关常数。

$-lgKsp=19.66$，$lg\beta_{1OH}=7.0$，$lg\beta_{2OH}=13.68$，$lg\beta_{3OH}=17.00$，$lg\beta_{4OH}=18.5$。可以计算出残留在水中 Cu^{2+}的浓度 C_{Cu}随 pH 值变化规律，其结果见表 4。

表 4 pH 与 Cu^{2+}关系

pH	5	5.5	5.6	5.7	5.8	6	6.2
C_{Cu}(mg/L)	1411	144	92	58	37	15	7
pH	7	8	9	10	11	12	13
C_{Cu}(mg/L)	0.35	0.07	0.07	0.07	0.21	119	

由表中数据可以看出 Cu^{2+}浓度最小的 pH 值为 8～10，而在 pH 值为 7～11 时溶液中 Cu^{2+}残留浓度低于 0.5mg/l，pH 值低于 7 和高于

11 时，溶液中可溶性铜迅速增加，如 pH 值在 5.5 时溶解铜达 144mg/L。

根据溶度积原理，当$[Cu^{2+}]\cdot[OH^-]<Ksp(Ksp=2.2\times10-20)$时，$Cu^{2+}$在溶液中未饱和而不能产生沉淀，$Cu^{2+}$在溶液中存在下列平衡：

$$[Cu]=[Cu^{2+}]+[Cu(OH)^+]+[Cu(OH)_{2(aq)}]+[Cu(OH)_3^-]+[Cu(OH)_4^{2-}]$$

由表 4 可以看出不同 Cu^{2+} 浓度时开始产生沉淀的临界 pH 值——pHm，如[Cu]为 144 mg/L 时产生沉淀的临界 pHm=5.5，即：[Cu]为 144 mg/L 时 pH 值小于 5.5 时溶液未饱和，不能产生氢氧化物沉淀；而 pH 大于等于 5.5 时，则 Cu^{2+}在溶液中饱和而产生 $Cu(OH)_2$沉淀。

当 pH≥pHm 时，Cu^{2+}在溶液中存在下列平衡关系式：

(1) $Cu(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Cu^{2+}+2OH^-$

$$Ksp=[Cu^{2+}][OH^-]^2 \qquad (14)$$

两边取对数，得

$$\lg Ksp=\lg[Cu^{2+}]+2\lg[OH^-] \qquad (15)$$

又由水的离子积常数：

$$Kw=[H^+][OH^-]=10^{-14}$$

即 $\lg[H^+]+\lg[OH^-]=-14$

又 $-\lg[H^+]=pH$

得 $\lg[OH^-]=pH-14$

而 $\lg Ksp=-19.66 \qquad (16)$

由 15、16 式得

$$\lg[Cu^{2+}]=8.34-2pH \qquad (17)$$

(2) $Cu^{2+}+OH- \rightleftharpoons Cu(OH)^+$

$$ß_{1OH}=[Cu(OH)^+]/[Cu^{2+}][OH^-]$$
$$=[Cu(OH)^+][OH]/[Cu^{2+}][OH^-]^2$$

$=[Cu(OH)^+][OH]/ Ksp$

两边取对数，得

$lg\beta_{1OH}= lg[Cu(OH)^+]+ lg[OH^-]- lgKsp$
$= lg[Cu(OH)^+]+ pH-14- lgKsp$

即 $lg[Cu(OH)^+]= lg\beta_{1OH}+14-pH+ lgKsp$

又 $lg\beta_{1OH}=7.0$； $lgKsp=-19.66$ 得：

$lg[Cu(OH)^+]=1.34-pH$ (18)

(3) $Cu^{2+}+2OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_{2(aq)}$

$\beta_{2OH}=[Cu(OH)_{2(aq)}]/[Cu^{2+}][OH^-]^2$

两边取对数得

$lg\beta_{2OH}= lg[Cu(OH)_{2(aq)}]- lgKsp$
$lg[Cu(OH)_{2(aq)}]= lg\beta_{2OH}+ lgKsp$

又 $lg\beta_{2OH}=13.68$； $lgKsp=-19.66$

$lg[Cu(OH)_{2(aq)}]=-5.98$ (19)

(4) $Cu^{2+}+3OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_3^-$

$\beta_{3OH}=[Cu(OH)_3^-]/[Cu^{2+}][OH]^3$
$=[Cu(OH)_3^-]/[Cu^{2+}][OH]^2[OH^-]$
$=[Cu(OH)_3^-]/ Ksp[OH^-]$

两边取对数，得

$lg\beta_{3OH}= lg[Cu(OH)_3^-]- lg[OH^-]-lgKsp$
$= lg[Cu(OH)3-]-pH+14-lgKsp$

又 $lg\beta_{3OH}=17.00$； $lgKsp=-19.66$ 得：

$lg[Cu(OH)_3^-]=-16.66+pH$ (20)

(5) $Cu^{2+}+4OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_4^{2-}$

$\beta_{4OH}=[Cu(OH)_4^{2-}]/[Cu][OH]^4$
$=[Cu(OH)_4^{2-}]/[Cu^{2+}][OH]^2[OH]^2$
$=[Cu(OH)_4^{2-}]/ Ksp[OH^-]^2$

两边取对数，得

$lg\beta_{4OH}= lg[Cu(OH)_4^{2-}]-lgKsp-2lg[OH^-]$
$= lg[Cu(OH)_4^{2-}]-lgKsp-2(pH-14)$

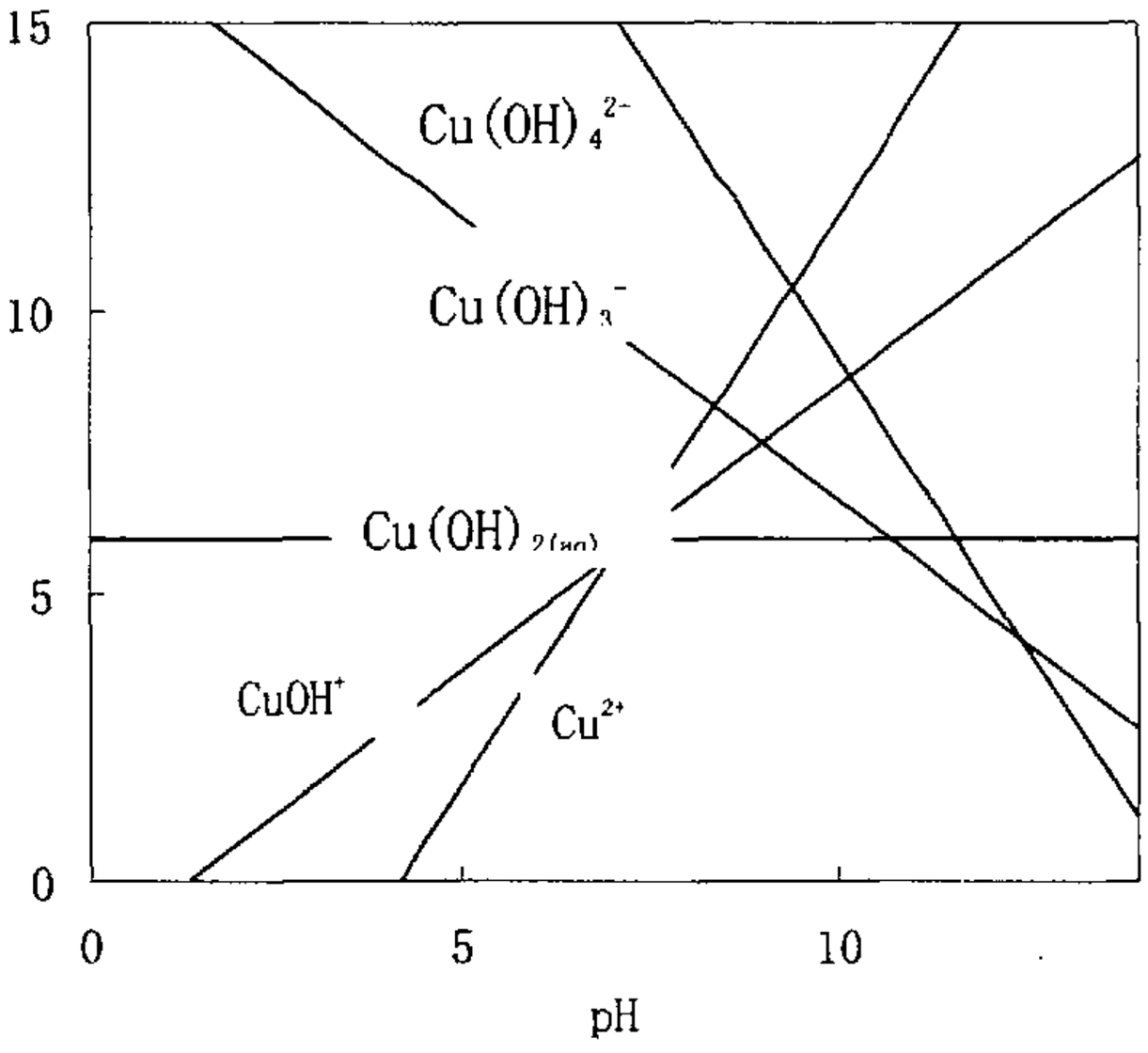
即 $lg[Cu(OH)_4^{2-}]=lg\beta_{4OH}+lgKsp-2pH+28$

又 $lg\beta_{4OH}=18.5$； $lgKsp=-19.66$ 得：

$lg[Cu(OH)_4^{2-}]=-29.16+2pH$ (21)

根据(17)、(18)、(19)、(20)、(21) 这个 5 方程作图得到了铜物种在水中分布的 pC-pH 图（见图 2)。由图不难看出，当 pH 较低时，溶液中的 Cu^{2+} 和 $Cu(OH)^{+}$的 pC 值较小即浓度较高，这时溶液中的铜主要以这两种形式存在，在一定 pH 范围内即 7～11 内，Cu^{2+}主要以 $Cu(OH)_2$的形式沉淀下来，随着 pH 值的升高，沉淀的 $Cu(OH)_2$又会溶出以 $Cu(OH)_3^-$ 和 $Cu(OH)_4^{2-}$的形式存在于水溶液中。

图2 水中铜物种的pC-pH图



9.2.2、Fe^{3+}的氢氧化物沉淀过程分析

Fe^{3+}与 OH 作用生成 $Fe(OH)_3$沉淀，其沉淀溶解反应平衡方程式可表示如下：

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+}+3OH^- \qquad (22)$$

溶液中的 Fe^{3+}与 OH^-发生羟基配合反应，其反应方程式可用下面的方程式表示：

$Fe^{3+}+nOH^- \rightleftharpoons Fe(OH)n^{-(n-3)}$ （23）

$ß_{OHn}=[Fe(OH)n^{-(n-3)}]/[Fe^{3+}][OH^-]^n$ （24）

(n=1、2、3、… ….m)

根据溶度积的概念：

$K'sp=[Fe^{3+}][OH^-]^3=Ksp\alpha_{(Fe,OH)}$ （25）

式中

$\alpha_{(Fe,OH)}=1+\beta_{OH1}[OH^-]+\beta_{OH2}[OH^-]^2+\beta_{OH3}[OH^-]^3$ （26）

由此可得出残留在水溶液中的 Fe^{3+}的浓度计算公式：

$[Fe^{3+}]=Ksp\alpha_{(Fe,OH)}/[OH^-]^3$ （27）

$Ksp=3.01\times10^{-39}$

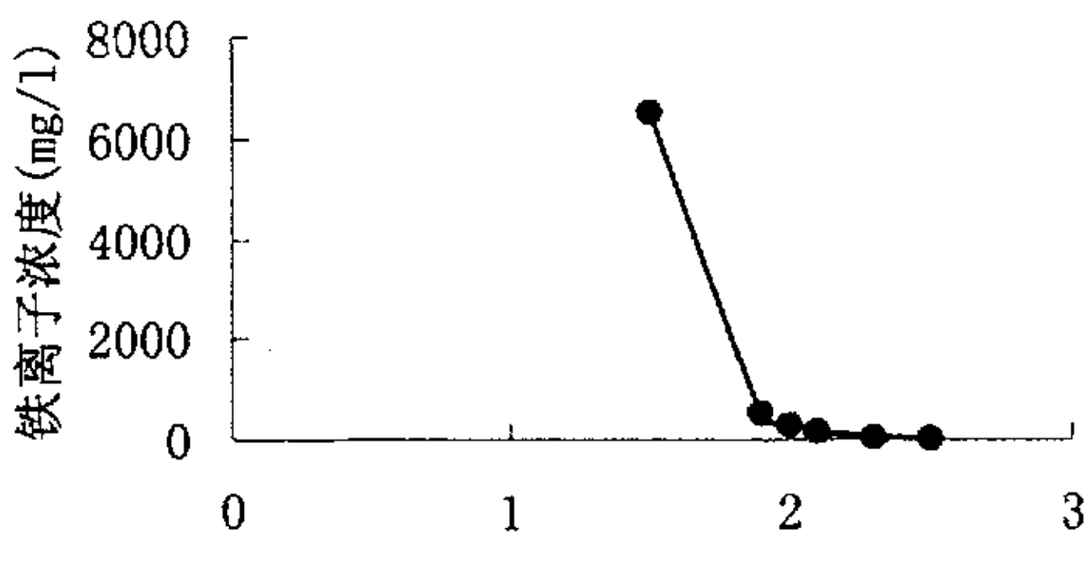
$\beta_{OH1}[OH^-]=1011.87$， $\beta_{OH2}[OH^-]=1021.17$， $\beta_{OH3}[OH^-]=1029.67$。

根据上式可以计算出残留在溶液中的 Fe^{3+}的浓度随溶液的 pH 值的变化情况，计算结果见表 5。根据表中数据作图（图 3）。从表 5 和图 3 中看出，溶液中 Fe^{3+}随着 pH 升高逐渐下降，pH 等于 4 时，溶液中 Fe^{3+}浓度只有 0.015mg/l。

表 5 不同 pH 值下溶液中残留 Fe^{3+}浓度

pH	1.5	1.9	2	2.1	2.3	2.5	3	4
Fe^{3+}(mg/L)	6518	530	291	160	52	18	1.4	0.015

图3 铁离子浓度与pH关系



9.2.3、金属离子共存时共沉淀现象分析

共沉淀是指溶液中一种难溶化合物在形成沉淀过程中，将溶液中共存的某些痕量组分一起载带沉淀的现象。共沉淀的原理基于表面吸附、形成混晶、异电核胶态物质相互作用及包藏等[28,29]。吸附作用的共沉淀是由于溶液中存在 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$、$Mn(OH)_2$及硫化物等。由于它们是表面积大、吸附力强的非晶形胶体沉淀，故吸附力强。

矿山废水中一般都含有多种金属离子，这些离子的共存使加入石灰中和沉淀时产生相互影响，由紫金山铜矿废水的分析可知，废水中含有高浓度的铁。又由对 Fe^{3+}氢氧化物沉淀过程的溶液化学分析可知，Fe^{3+}离子生成氢氧化物沉淀的 pH 值很低 ，pH=2.0 时就开始生成氢氧化铁沉淀，到 pH=4.0 几乎全部生成氢氧化物沉淀，又查文献知 $Fe(OH)_{3(s)}$的等电点为 pH=7.3，即 pH<7.3 时 $Fe(OH)_3$沉淀颗粒的表面荷正电，易吸引 OH^-，使颗粒表面与溶液中的界面区域上的 OH^-浓度高于溶液本体的 OH^-浓度，根据沉淀生成的溶度积 Ksp，对于相同浓度的 Cu^{2+}，在氢氧化铁沉淀颗粒的界面区域更易生成 $Cu(OH)_2$的沉淀，即在含有 Fe^{3+}的溶液中，Cu^{2+}可在更低的 pH 值下生成沉淀。

9.2.4、硫化物分步沉淀分析

矿山废水中成分复杂，含有多种金属离子，紫金山含铜酸性废水中 Cu^{2+}、 Fe^{3+}、 SO_4^{2-}离子含量高，其他离子还有 Zn^{2+}、Mn^{2+}等，以 M 表示 Cu^{2+}、 Fe^{3+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}等金属离子，有如下溶解——沉淀平衡：

$$MS(s) \rightleftharpoons M^{2+}+S^{2-} \quad (28)$$

$$Ks_{(MS)}=[M^{2+}][S^{2-}] \quad (29)$$

取对数 $\lg[M^{2+}]+\lg[S^{2-}]=\lg Ks_{(MS)}$

即 $\lg[S^{2-}]=\lg Ks_{(MS)}-\lg[M^{2+}]$ (30)

而 $\lg Ks_{(MS)}=-pKs_{(MS)}$

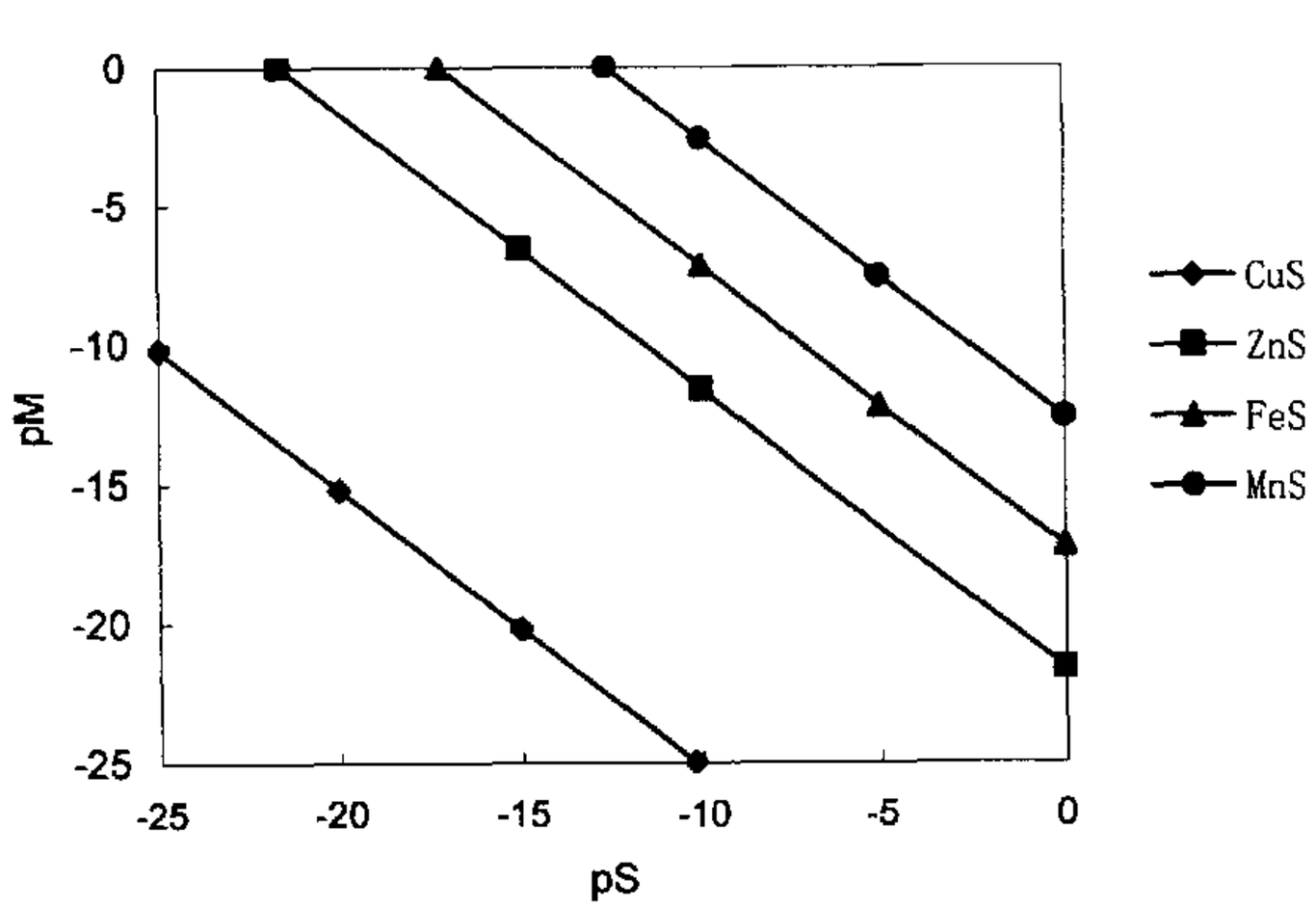
令 $\lg[S^{2-}]=-pS$； $\lg[M^{2+}]=-pM$

得 $pS=pKs_{(MS)}-pM$ (31)

查文献可知 25°C 时： $-pKs_{(MnS)}=13.5$， $-pKs_{(FeS)}=17.2$，$-pKs_{(ZnS)}=24.7$， $-pKs_{(CuS)}=35.2$。

由以上数据可近似计算出沉淀 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}等离子所需的 S^{2-}浓度，作 pS 与 pM 关系如图 4。由图可知，在 S^{2-}浓度很低的条件下，Cu^{2+}最先被沉淀，然后 Zn^{2+}会生成 ZnS 沉淀，而 Fe^{2+}、Mn^{2+}等离子不会沉淀，表明条件限制适当可实现选择性沉铜。

图4 pS-----pM图



9.2.5、Cu^{2+}在硫介质中的残留浓度计算分析

实际上硫化物与金属离子的反应更复杂，除反应（27）外，溶液中游离 Cu^{2+}、S^{2-} 又发生下列副反应：

$$Cu^{2+}+nOH^- \rightleftharpoons Cu(OH)n^{-(n-2)}$$

$$\beta_{H1}=\frac{\left[Cu(OH)_n^{-(n-2)}\right]}{\left[Cu^{2+}\right]\left[OH^-\right]^n} \quad (32)$$

（n=1、2、3、… …M）

$$S^{2-}+H^+ \rightleftharpoons HS^-$$

$$ß_{H1}=1/Ka_2 \quad (33)$$

$$HS^-+H^+ \rightleftharpoons H_2S$$

$$ß_{H2}=1/Ka_1Ka_2 \quad (34)$$

根据溶度积的概念：

$$K'sp=[Cu^{2+}][S^{2-}]=Ksp \cdot a_{(Cu,OH)} \cdot a_{(S,H)} \quad (35)$$

$$a_{(Cu,OH)}= 1+ß_{1OH} \cdot [OH^-]+\cdots \cdots + ß_{4OH}[OH^-]^4$$

$$a_{(S,H)}=1+ß_{1H} \cdot [H^+]+ß_{2H} \cdot [H^+]^2$$

用 Cs 表示 S^{2-}浓度，用 C_{Cu}表示 Cu^{2+}浓度，则存在以下三种情况：

当 $Cs=C_{Cu}$ 时，Na_2S 以化学计量比加入到含 Cu^{2+} 废水中，Cu^{2+} 残余浓度由下式计算：

$$C=Ksp \cdot a_{(Cu,OH)} \cdot a_{(S,H)}1/2 \quad (36)$$

当 $Cs>C_{Cu}$ 时，即硫化钠加入过量，铜残余浓度由下式计算：

$$C=Ksp \cdot a_{(Cu,OH)}a_{(S,H)} /(Cs-C_{Cu}) \quad (37)$$

当 $Cs<C_{Cu}$ 时，即 Cu^{2+}过量，铜残余浓度由下式计算：

$$C=C_{Cu}-Cs \quad (38)$$

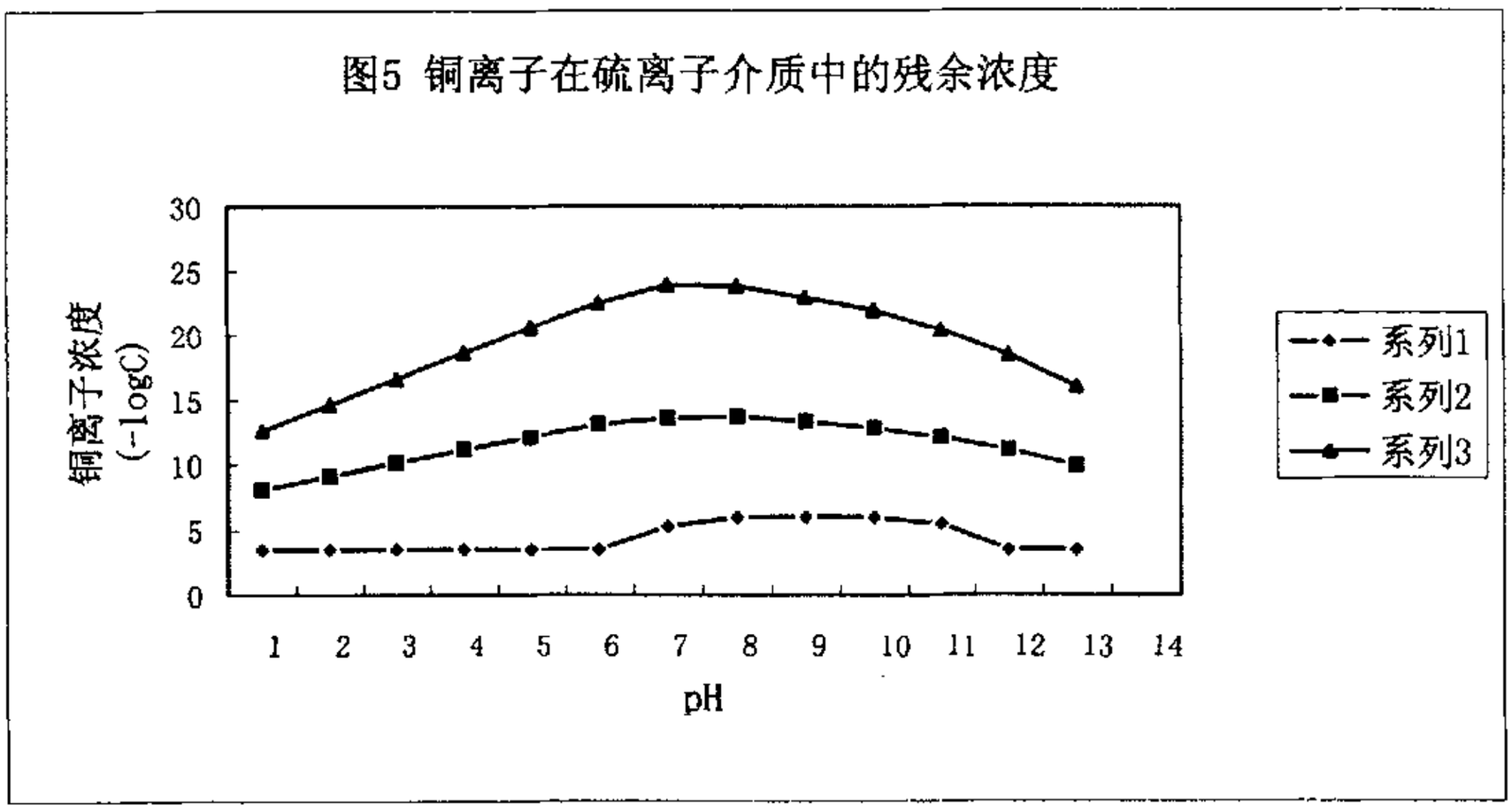
由 35,36,37 计算出对于 Cu^{2+}含量为 1.26×10^{-3}mol/l 的溶液中加入不同 Na_2S 时，Cu^{2+}残余浓度 C_{Cu} 与 pH 的关系，计算结果见表 6。

由表 6 中的数据作图，得图 5，从表 6 和图 5 可以看出，若 Na_2S 以少于化学计量加入，Cu^{2+}硫化沉淀不完全，而在 pH7 至 pH8 时的 Cu^{2+}浓度低于 5×10^{-6} mol/l，是由于生成了氢氧化铜的结果。若 Na_2S 以等化学计量加入时，Cu^{2+}硫化沉淀后，溶液中残余 Cu^{2+}都小于 7.0×10^{-9} mol/l,如果过量的 Na_2S，则残余在溶液中的 Cu^{2+}浓度更低。结果说明，只要加入足量的 Na_2S，在广泛的 pH 范围内，都能很好地将溶液中的 Cu^{2+}降低到 0.5mg/l 以下。

表 6 铜残留浓度与 pH 值关系

$-lg[Cu^{2+}]$ / pH \ Na_2S	1×10^{-3} mol/l	1.3×10^{-3} mol/l	1.5×10^{-3} mol/l
1	3.5	8.1	12.6
2	3.5	9.1	14.6
3	3.5	10.1	16.6
4	3.5	11.1	18.6
5	3.5	12.1	20.6
6	3.5	13.1	22.5
7	5.3	13.6	23.9
8	6	13.7	23.8
9	6	13.3	22.9
10	6	12.8	21.9
11	5.5	12.1	20.4
12	3.5	11.1	18.5
13	3.5	9.9	16

注：原溶液中 Cu^{2+}含量为 1.26×10^{-3}mol/l



系列 1　$Cs=1\times10^{-3}$mol/L,　　$Ccu^{2+}=1.26\times10^{-3}$mol/L

系列 2　$Cs=1.3\times10^{-3}$mol/L,　$Ccu^{2+}=1.26\times10^{-3}$mol/L

系列 3　$Cs=1.5\times10^{-3}$mol/L,　$Ccu^{2+}=1.26\times10^{-3}$mol/L

9.2.6、Fe^{3+}在含硫介质中的残留浓度的计算分析

Fe^{3+}与 S^{2-}在一起时，首先会被 S^{2-}还原成为 Fe^{2+}，并生成 FeS 沉淀和单质硫，其反应方程式如下：

$$2Fe^{3+}+3S^{2-}=S\downarrow+2FeS\downarrow$$

FeS 在含 S^{2-}介质中的溶解度与 pH 值有关，Fe^{2+}与 S^{2-}生成沉淀 FeS，其沉淀溶解反应平衡方程式为：

$$Fe^{2+}+S^{2-}\rightleftharpoons FeS\downarrow$$

$$Ksp=[Fe^{2+}][S^{2-}]=6.3\times10^{-18} \quad (39)$$

溶解的 Fe^{2+}与 OH^-发生羟基配合反应，S^{2-}与 H^+发生质子化反应，它们的反应方程式由下面的式子表示：

$$Fe^{2+}+nOH^-\rightleftharpoons Fe(OH)n^{-(n-2)} \quad (40)$$

$$\beta_{OHn}=[Fe(OH)n^{-(n-2)}]/[Fe^{2+}][OH^-]^n \quad (41)$$

(n=1、2、3、… ….m)

$$S^{2-}+H^+\rightleftharpoons HS^- \qquad \beta_{H1}=1/Ka_2 \quad (42)$$

$$HS^-+H^+\rightleftharpoons H_2S \qquad \beta_{H2}=1/Ka_1Ka_2 \quad (43)$$

根据溶度积的概念：

$$K'sp=[Fe][S]=Ksp\cdot\alpha_{(Cu,OH)}\cdot\alpha_{(S,H)}$$

$$\alpha_{(Fe2+,OH)}=1+\beta_{1OH}\cdot[OH^-]+\cdots\cdots+\beta_{4OH}\cdot[OH^-]^4$$

$$\alpha_{(S,H)}=1+\beta_{1H}\cdot[H^+]+\beta_{2H}\cdot[H^+]^2$$

用 Cs 表示硫离子浓度；C_{Fe}表示原溶液中二价铁离子浓度；C 表示加入硫化物后溶液中残留的二价铁离子浓度，则有以下关系：

当 $Cs=C_{Fe}$时，即 Na_2S 以化学计量比加入 Fe^{2+}废水中，铁残余浓度由下式计算：

$$C=Ksp\cdot\alpha_{(Fe,OH)}\cdot\alpha_{(S,H)}1/2 \quad (44)$$

当 $Cs>C_{Fe}$ 时，即硫化钠加人过量，铁残余浓度由下式计算：

$$C=Ksp\cdot\alpha_{(Fe,OH)}\alpha_{(S,H)}\ /(Cs-C_{Cu}) \quad (45)$$

当 $Cs<C_{Fe}$ 时，即 Fe^{2+}过量，铁残余浓度由下式计算：

$$C=CFe-Cs \quad (46)$$

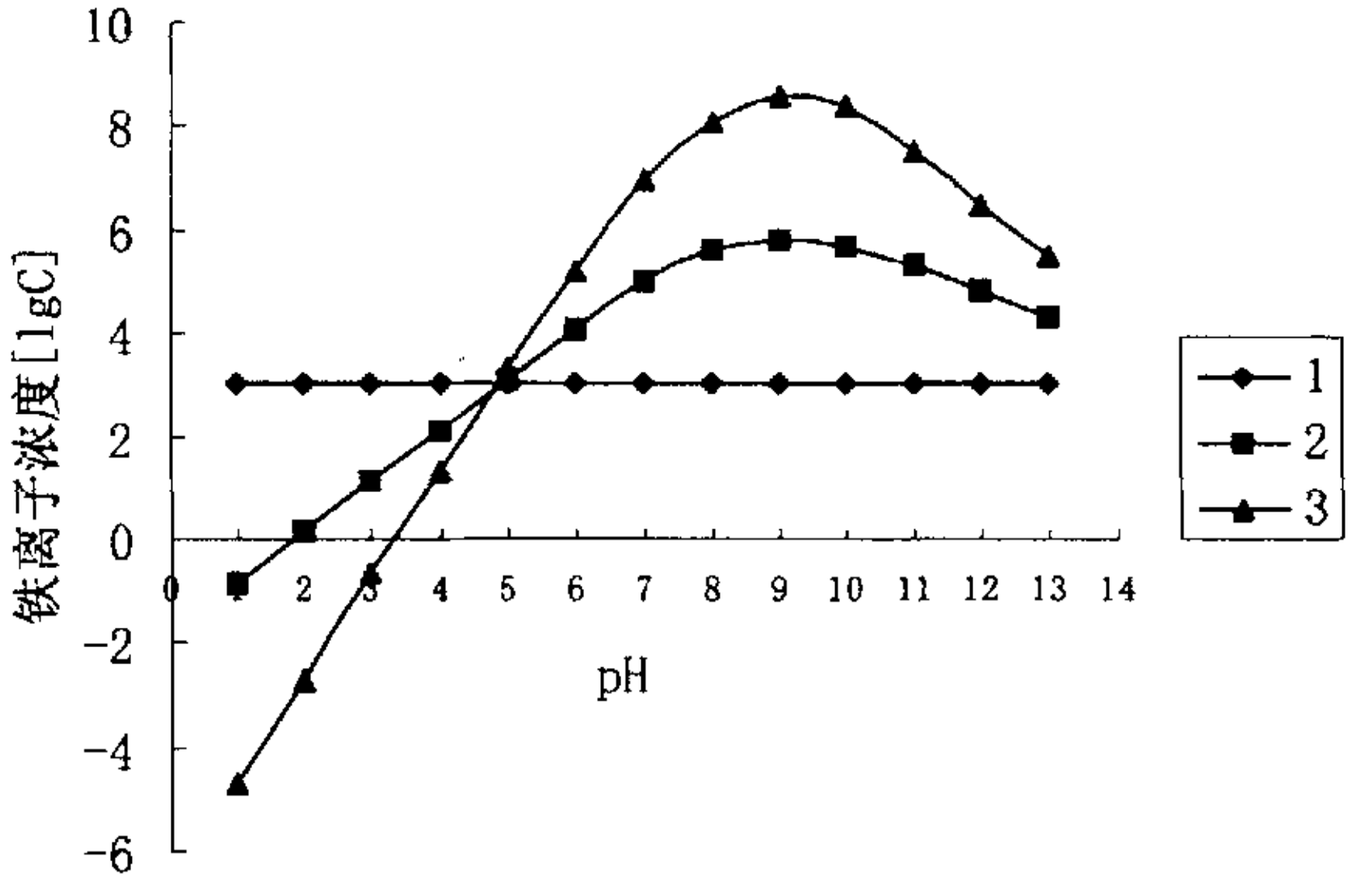
由式 43，44，45 计算出不同 Na_2S 用量时，Fe^{2+}浓度为 $5\times10^{-}$

^{3}mol/l 的原溶液中残留在溶液中的铁离子浓度 C 与 pH 值的关系，计算结果列于表 7 中，根据表中的数据作图得图 6。从表 7 和图 6 可以看出，当硫离子过量，在 pH 为 4 时，溶液中的 Fe^{2+}达到 400mg/l 以上，说明此时没有生成 FeS，当 pH=5 时，溶液中的 Fe^{2+}为 40mg/l，说明此时已经生成了大量的 FeS，所以只有当溶液的 pH 值大于 4 时，才能生成 FeS 沉淀，要使 Fe^{2+}沉淀完全，就要将溶液的 pH 值提高到 7 至 10。

表 7 铁离子浓度与 pH 值关系

Na_2S / $-lg[Fe^{2+}]$ / pH	4×10^{-3}mol/L	5×10^{-3}mol/L	6×10^{-3}mol/L
1	3	-0.9	-4.7
2	3	0.1	-2.7
3	3	1.1	-0.7
4	3	2.1	1.3
5	3	3.1	3.3
6	3	4.1	5.2
7	3	5.0	7.0
8	3	5.6	8.1
9	3	5.8	8.6
10	3	5.7	8.4
11	3	5.3	7.5
12	3	4.8	6.5
13	3	4.3	5.5

图6　铁离子在硫介质中残留浓度与pH值的关系



(1) $Cs=4\times10^{-3}mol/l$, $C_{Fe}=5\times10^{-3}mol/l$
(2) $Cs=5\times10^{-3}mol/l$, $C_{Fe}=5\times10^{-3}mol/l$
(3) $Cs=6\times10^{-3}mol/l$, $C_{Fe}=5\times10^{-3}mol/l$

10、反渗透技术处理试验研究

10.1、反渗透技术处理矿山废水的意义

目前多数矿山采用传统的石灰中和法处理矿山酸性废水，尽管取得了一定的效果，但是也存在一定的问题，首先由于矿山废水排放量很大，其中大都含有有用的金属离子，采用石灰法，由于共沉作用，难以回收其中的金属离子，造成资源浪费；其次，沉淀废渣含水量大，难以处置；此外，废渣中的重金属离子可能形成二次污染。因此，寻找更有效、更经济的方法来处理矿山酸性废水意义重大。膜技术正是顺应这一思想的先进处理技术。与常规处理方法相比，膜技术具有高效节能的优点，针对矿山生产过程需要大量清水同时又排出大量废水，并且废水中含有可观的贵重金属的特点，采用膜技术可以使被净化的废水重新返回使用，同时对废水中的重金属离子进行浓缩回收，形成封闭循环，环境效益和经济效益都非常显著。

10.2、实验研究

针对紫金废水的取样分析结果，我们进行了一系列反渗透实验。实验仪器为一小型反渗透水处理设备，膜组件为卷式反渗透膜。实验取用 8#废水即二选厂处理系统的废水(含铜 41.64mg/l，pH 为 3.8)和 5#废水即 517 硐坑水（含铜 10.05mg/l,pH 为 2.8）作为实验水样。反渗透工艺流程见图 7。

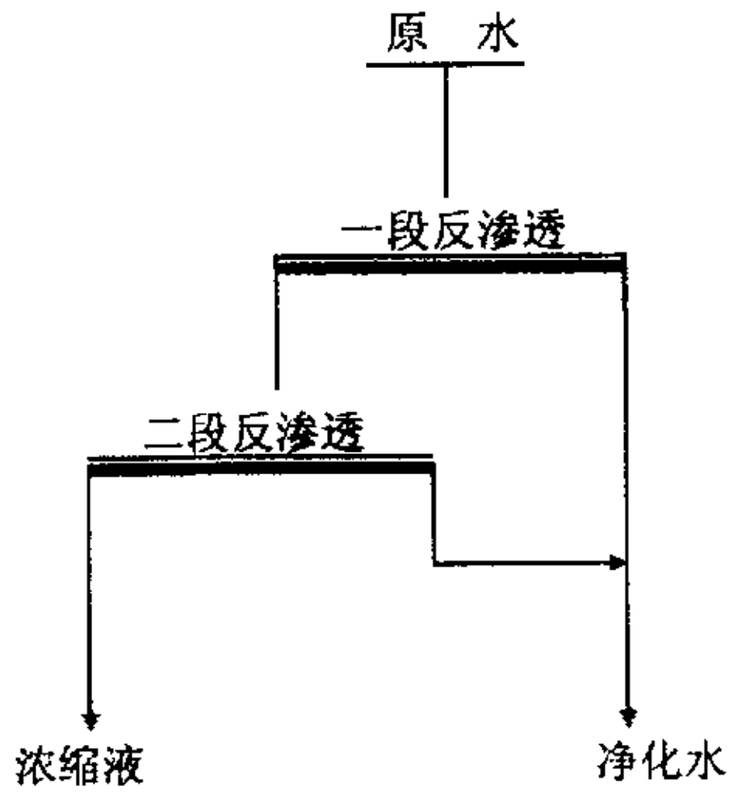


图 7 反渗透工艺流程

10.3、实验结果及讨论

反渗透膜系统在运行过程中受到很多因素的影响，这些影响因素主要有：操作压力 ΔP，进料液性质，操作温度，pH 值，运行时间等。而衡量膜运行效果的主要指标有透水量，截留率，回收水率等几项指标。为此，本课题针对这些影响因素和性能指标进行了逐一分析研究。

10.3.1、压力对反渗透处理性能的影响

以 Cu^{2+}含量为 41.64mg/l，pH 值为 4.0 的废水作为原水，温度为常温，进水流量 20 l/h。启动加压水泵，调整不同的进口压力，待系统运行稳定后，用量筒量取一定体积的渗透液，并用秒表记时，记录相应体积和运行时间，计算透水量、回收水率和截留率。试验结果如表 8 和图 8、9 所示。

表 8 压力对反渗透处理性能的影响

ΔP(Mpa)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Jw(l/h)	2.53	3.42	4.50	5.24	5.81	6.24
Cp(mg/l)	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

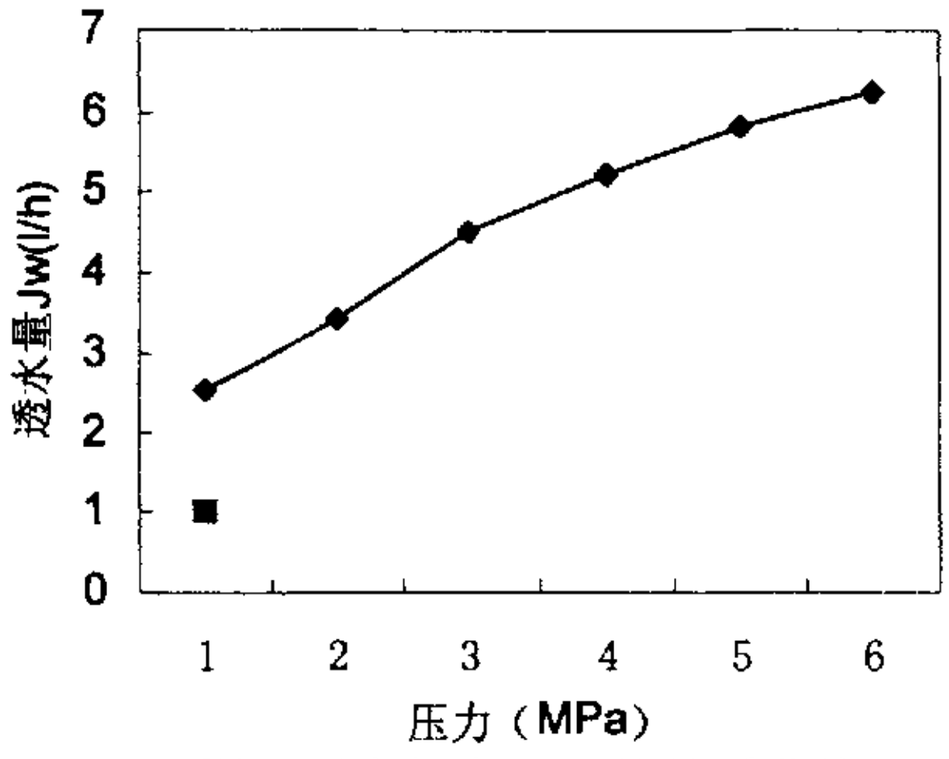


图 8 压力与水通量的关系曲线

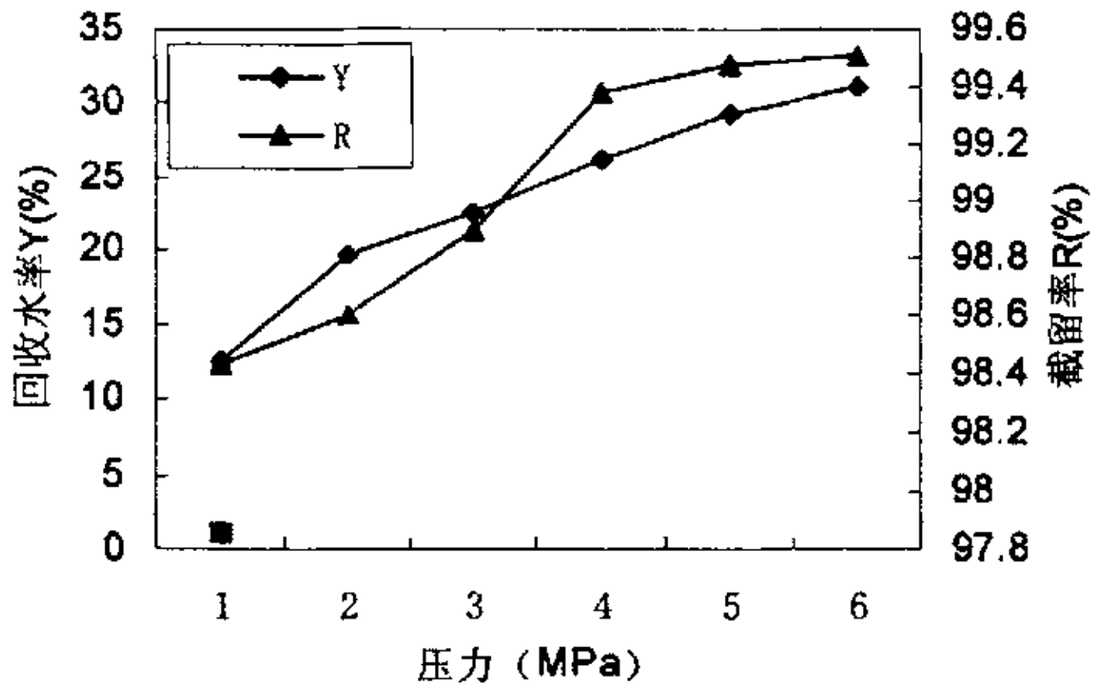


图 9 压力与回收水率和截留率的关系曲线

由图可见，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，每单位压力透水率（$J_w/\Delta P$）下降不多，说明膜污染、压密均不明显。随压力增加，回收水率和脱盐率都呈增加趋势。在压力为 3Mpa 以后，透过水中

的 Cu^{2+}含量均小于 0.5mg/L，符合国家污水一级排放标准。另外，由于透水量增大，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 3.0MPa 时，水回收率为 22.48%，Cu^{2+}的脱除率达到 98.89%，在保证出水达标并有较高的回收水率的情况下，应从设备承受能力及操作费用考虑为主。

10.3.2、温度对反渗透处理性能的影响

以 Cu^{2+}含量为 41.64mg/l， pH 值为 4.0 的废水作为原水，压力为 3.0MPa，进水流量 20 l/h。调节不同的进水温度，待系统稳定运行后测定并计算透水量、回收水率和截留率。实验结果如表 9 和图 10、11 所示。

表 9 温度对反渗透处理性能的影响

温度(℃)	室温	30	40	50	60
Jw (l/h)	4.63	5.35	6.70	7.14	7.90
Cp (mg/l)	0.47	0.50	0.58	0.67	0.69
R(%)	98.87	98.7	98.61	98.39	98.34
Y(%)	23.15	25.25	33.50	35.74	39.50

以上结果表明，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，使膜的水解速度加快，结果导致膜的结构的不可逆变化，影响膜的使用寿命。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。所以，保持合理的进料液

温度，可以对膜的性能进行优化。一般推荐在常温下进行。

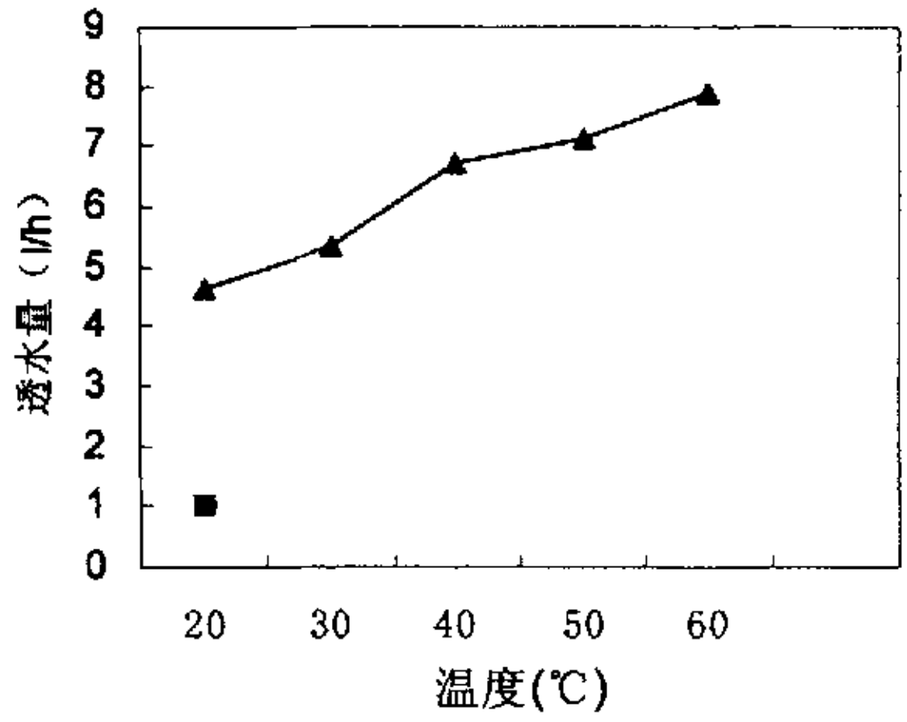


图 10 温度与透水量的关系曲线

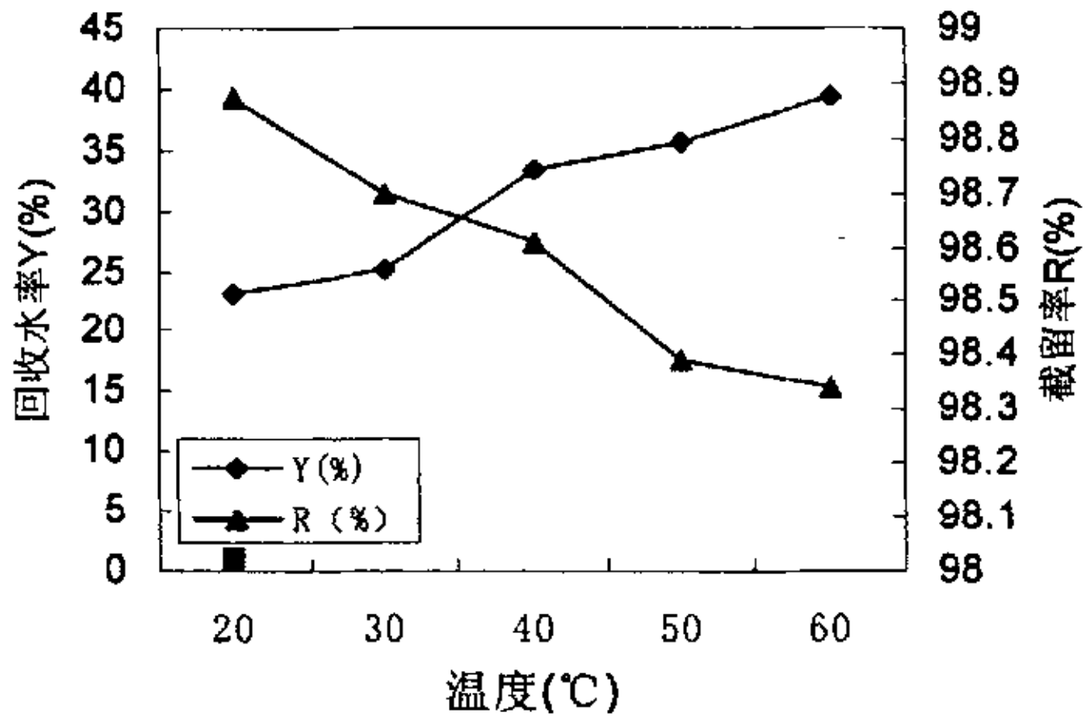


图 11 温度与回收水率和截留率的关系曲线

10.3.3、废水浓度对反渗透处理性能的影响

考虑到水质变化的多样性，改变进料液的浓度，进行反渗透实验，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过滤系统后，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。

由于要进行多次循环，故选用浓度较低的水样进行实验。进水

Cu^{2+}含量：10.08mg/l，温度：室温 25℃左右，压力：3Mpa。系统稳定运行后测定并计算透水量、回收水率和截留率。试验结果如表 10 和图 12、13 所示。

表 10 进水浓度对反渗透处理性能的影响

进水浓度(mg/l)	10.08	27.3	76.0	220.9	611.2
Jw(l/h)	5.53	4.85	4.09	2.73	2.44
Cp(mg/l)	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

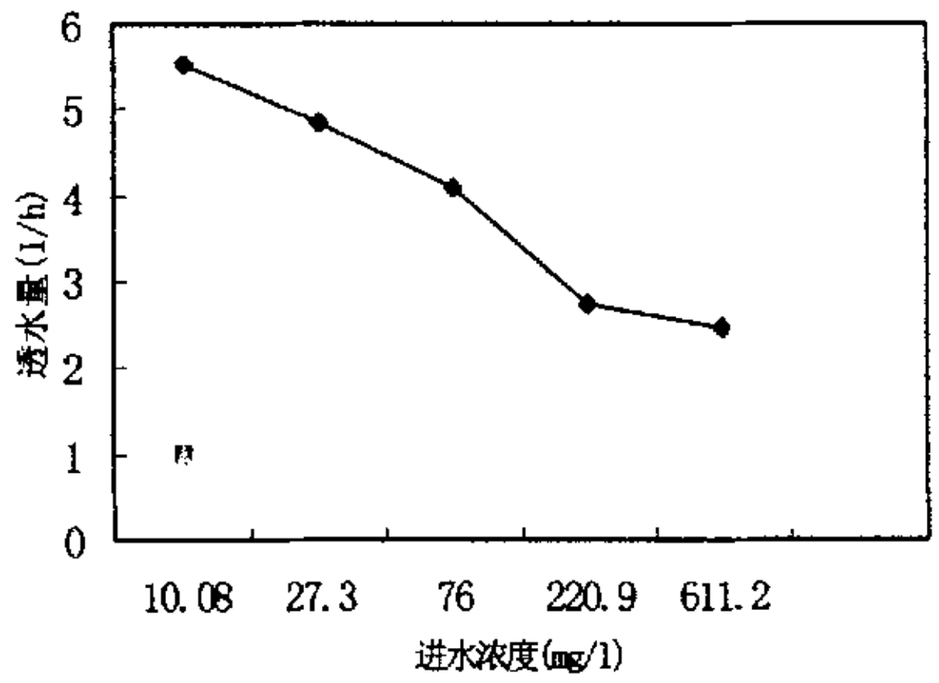


图 12 进水浓度与水通量的关系曲线

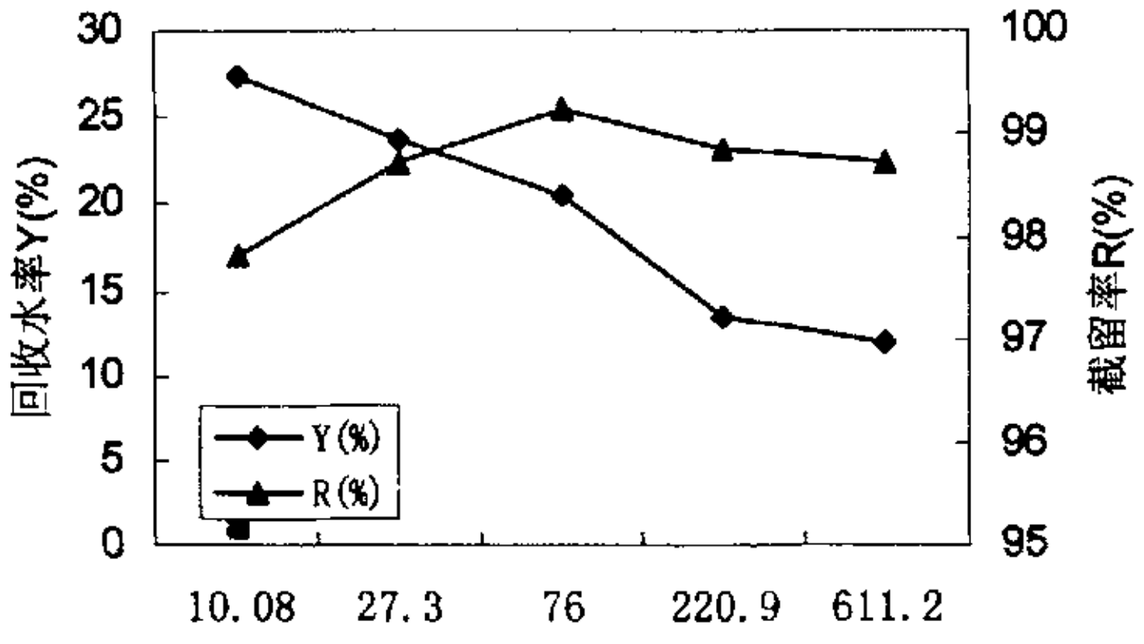


图 13 进水浓度与回收率和截留率的关系曲线

由此可以看出：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下降，出水水质逐渐变差，这是由于进水浓度提高，膜面污染、膜孔可能堵塞，使得膜表面的离子浓度增加，引起浓差极化，在膜表面的极化层，会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，Cu^{2+}含量在 100mg/l 以下较合适。

另一方面，我们可以看出，采用这种循环式工艺流程，实际上带来回收水率的大大提高，每一次循环相当于经过了一段反渗透，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百倍，产品水将不断的产生。因此，可以设想将这种方式用于处理浓度较低的废水，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。但这对膜材料提出了较高的要求。

10.3.4、进料流量对反渗透性能的影响

为了解进料流量对反渗透过程性能的影响，进而研究膜面传质作用，特进行了进料流量实验。

以 Cu^{2+}含量为 41.64mg/l， pH 值为 4.0 的废水作为原水，压力为 3.0MPa，室温条件下。调节不同的进水流量，待系统稳定运行后测定并计算透水量、回收水率和截留率。实验结果如表 11、图 14 和图 15 所示。

表 11 流量对反渗透处理性能的影响

进水流量(1/h)	10	15	20	25	30
Jw(1/h)	3.84	3.97	4.01	4.14	4.33
Cp(mg/l)	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

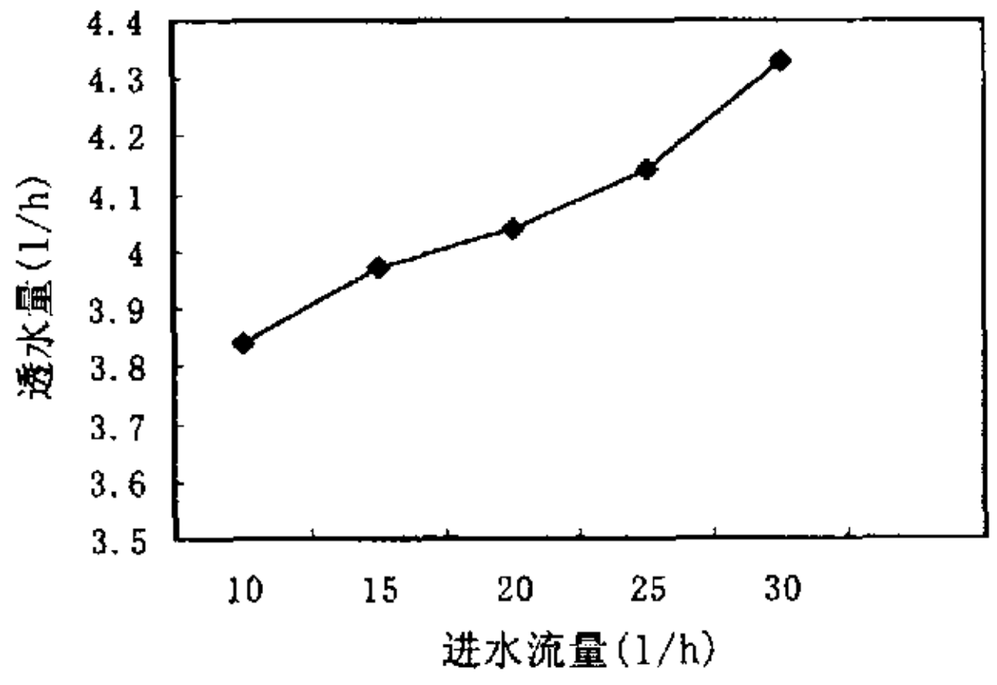


图 14 进水流量与水通量的关系曲线

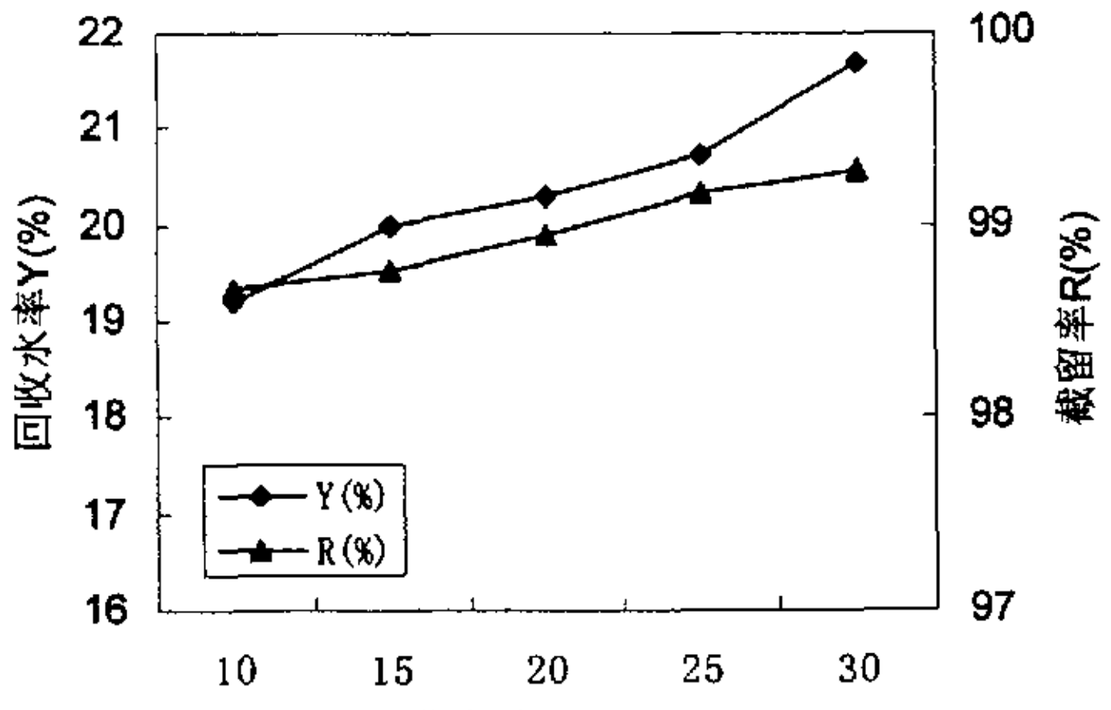


图 15 进水流量与回收水率和截留率的关系曲线

以上结果表明，在流量 5～30 1/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，未能作大流量条件实验。

10.3.5、废水 pH 值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 值对反渗透处理性能的影响，调节不同 pH 值的废水进行反渗透处理。

以 Cu^{2+}含量为 41.64mg/l 的废水作为原水，压力为 3.0MPa，流量为 201/h,室温条件下。调节不同的进水 pH 值，待系统稳定运行后测定并计算透水量、回收水率和截留率。实验结果如表 12 和图 16、17 所示。由此可见，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。

表 12 pH 值对反渗透处理性能的影响

pH 值	1.8	3.2	4.0	5.2	7.0	8.4	11.0
Jw	6.82	5.70	4.33	4.54	4.96	5.91	6.75
Cp(mg)	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

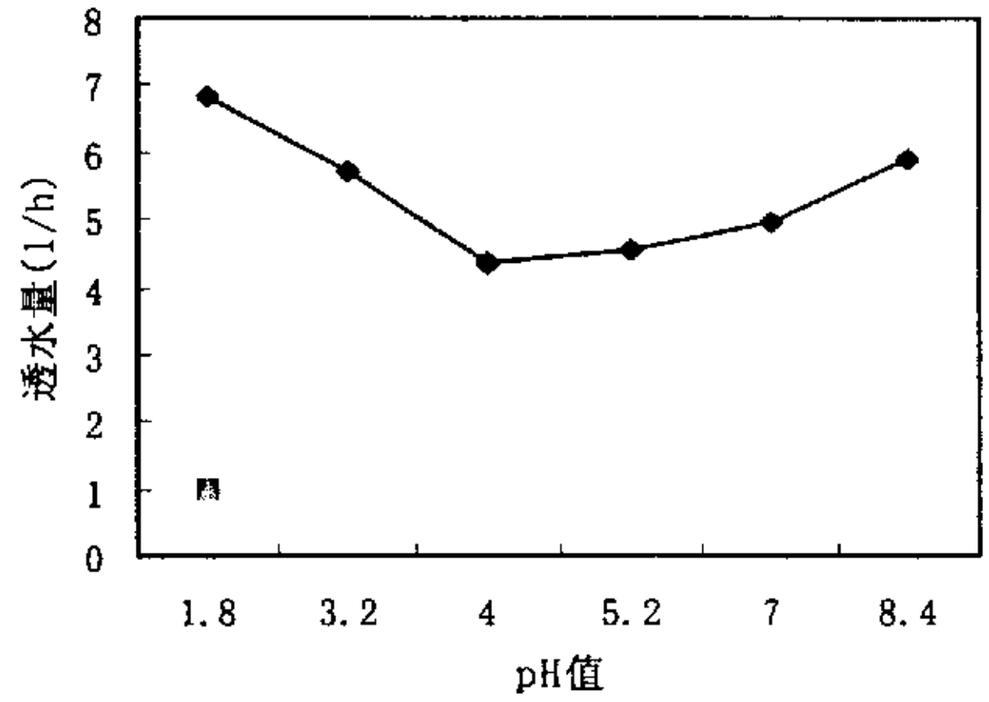


图 16pH 值与水通量的关系曲线

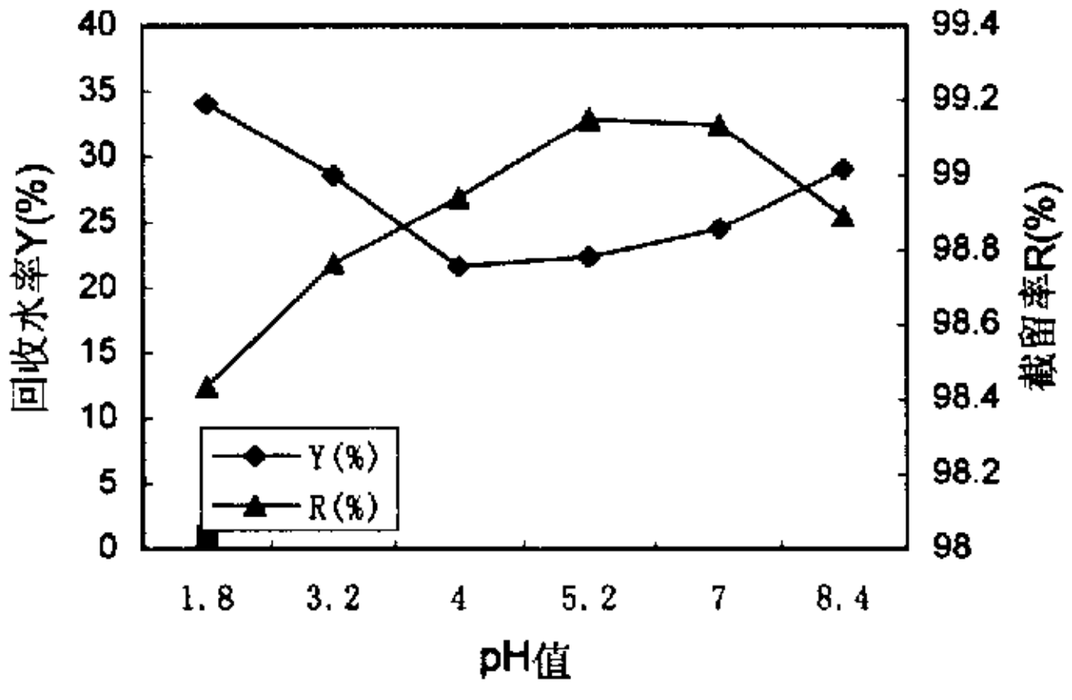


图 17 pH 值与回收水率和截留率的关系曲线

此外，为了解反渗透运行过程中 pH 的变化情况，对出水水质的 pH 进行定期测定，结果如图 18 所示。

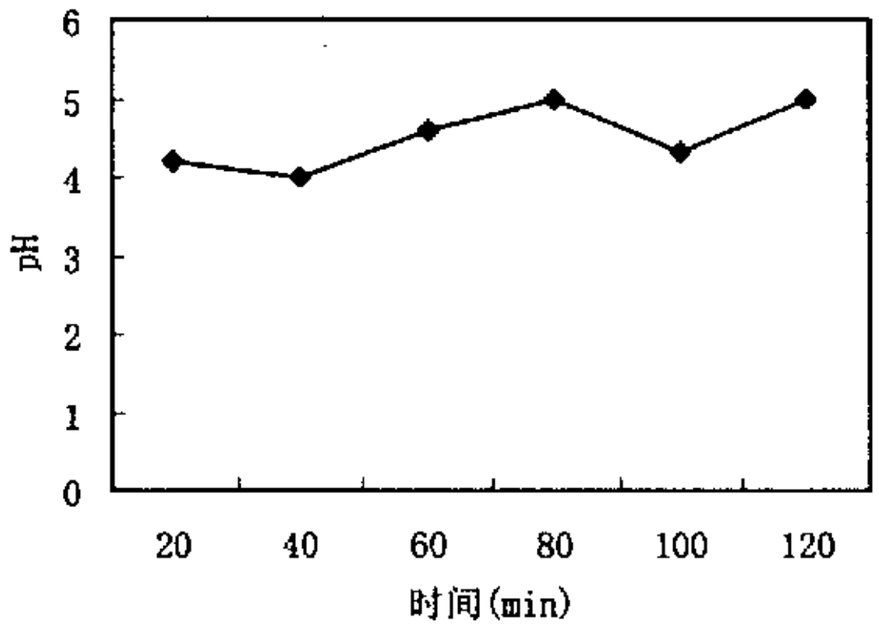


图 18 运行过程 pH 值的变化曲线

由图可见，反渗透法处理废水的过程中，pH 值变化幅度不大，表明在膜允许的 pH 范围内，反渗透膜对进水 pH 值影响不是很大，即基本上保持进水的 pH 值。

10.3.6、运行时间对反渗透处理性能的影响

以 Cu^{2+}含量为 41.64mg/l 的废水作为原水，压力为 3.0MPa，流量为 20l/h,室温条件下。待系统稳定运行后，间隔一定的时间测定并计算透水量、回收水率和截留率。实验结果如表 13 和图 19、20 所示。

表 13 运行时间对反渗透处理性能的影响

时间(min)	10	20	30	40	50	60
Jw (l/h)	5.4	4.8	4.5	4.1	3.8	3.3
Cp(mg/l)	0.4	0.47	0.50	0.58	0.67	0.69
R(%)	99.4	99.1	98.7	98.0	97.5	96.0
Y(%)	27.0	24.0	22.5	20.5	19.0	16.5

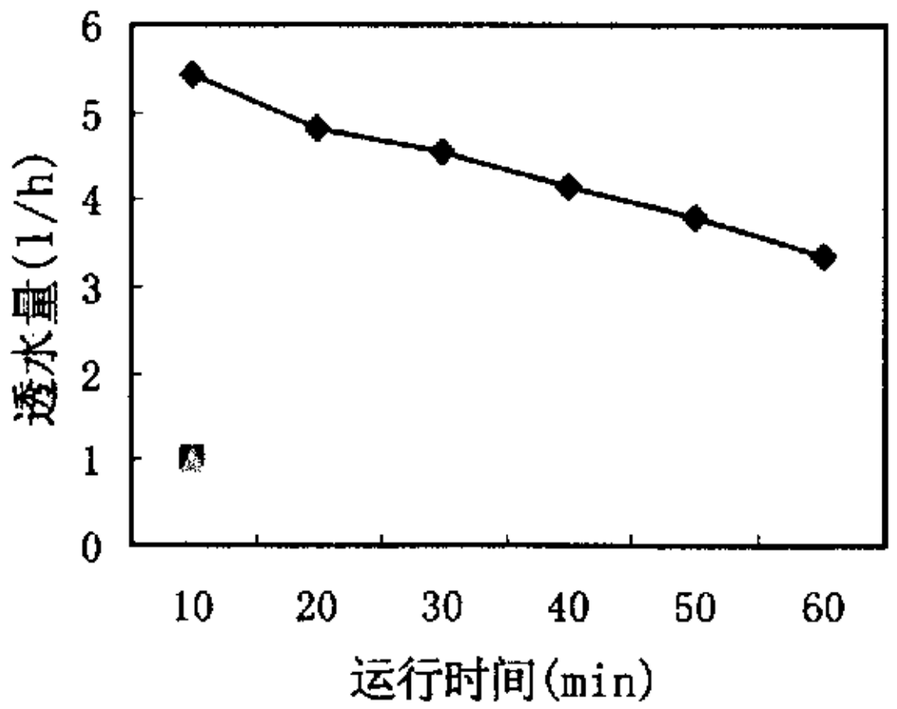


图 19 运行时间与水通量的关系曲线

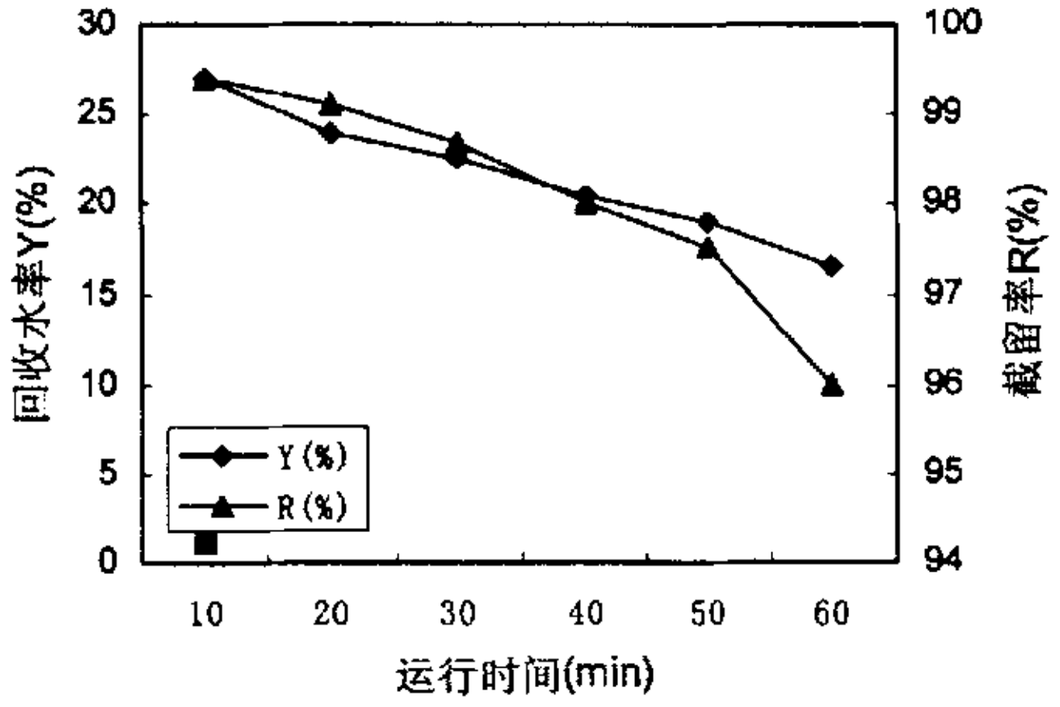


图 20 运行时间与回收水率和截留率的关系曲线

由以上图表看出，随着运行时间的延长，透水量、回收水率和Cu^{2+}的截留率均呈下降趋势，这是由于长时间的运行过程中，越来越多的杂质堵塞膜孔，并粘附在膜表面，从而产生浓差极化和膜污染，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。

10.3.7、一级二段反渗透工艺流程

在一级一段连续式反渗透工艺流程试验基础上，进行了一级二段反渗透实验，即把一段反渗透的浓缩液作为二段反渗透的进水，在压力为 3.0MPa，室温，进水 Cu^{2+}浓度为 41.64mg/l，进水流量 20l/h 的实验条件下操作，实验结果如表 14。

实验结果表明，采用二段反渗透工艺，可以达到的回收水率为 36.79%。可见，系统回收水率大大提高，同时，出水水质完全达到国家排放标准。因此，采用一级二段反渗透，可以有效的提高回收水率。

表 14 二段反渗透实验结果

	一段净化水	二段净化水
Jw (l/h)	4.15	3.87
Cp(mg/l)	0.4	0.46
R(%)	99.03	99.1
Y(%)	20.75	20.25

10.3.8、浓缩液中铜的回收试验

废水经过反渗透处理后分成两部分，一部分是达标排放净化水，一部分是富集了 Cu^{2+}的浓缩液。为实现废水资源化的目的，需对浓缩液进行后处理。因此，我们采用硫化钠沉淀法进行处理。

本试验采用硫化沉淀-沉渣回流工艺对浓缩液进行回收。所谓硫化沉淀-沉渣回流是指用硫化沉淀法处理废水时将部分沉淀渣回流。硫化沉淀法处理含铜废水的基本原理是使废水中的 Cu^{2+}与硫离子生成难溶的硫化铜沉淀。在没有沉渣回流的情况下，由于微晶的形成功小，反应会同时析出许多金属硫化物微晶，微晶的半径 r<r 临界，因此不稳定。采用沉渣回流技术，回流沉渣中的固体作为晶种，晶种的半径 r<r 临界，晶体的生长是自由能降低的自发过程，它可以防止新的晶种产生，晶种的增大又有利于固体物的沉淀和脱水。这就使在同一 pH 值条件下，废水处理的效果提高，也意味着同一处理效果可以减少石灰用量。

试验所用浓缩液中 Cu^{2+}浓度为 210mg/l，试验装置为自制的沉渣回流系统，沉淀反应槽的容量约为 1L。试验工艺流程如图 22。

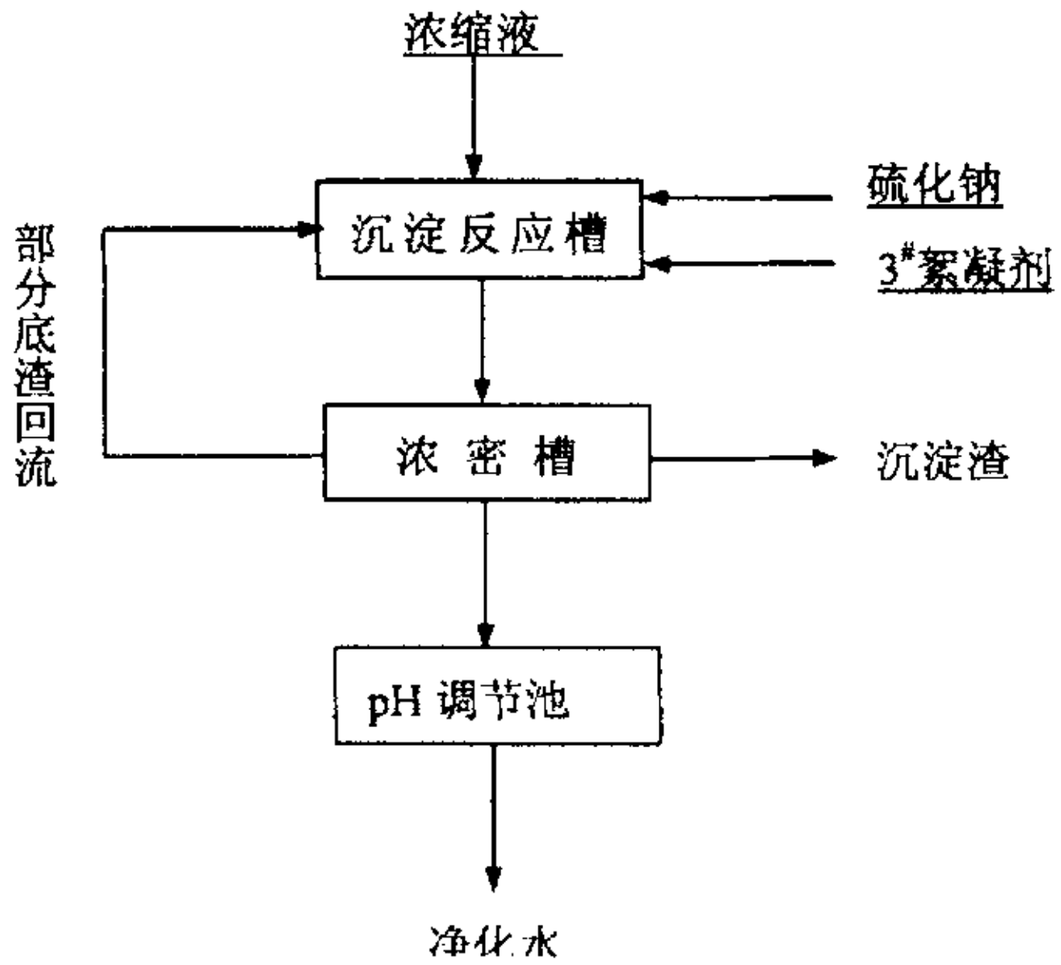


图 21 硫化沉淀底渣回流工艺流程

Na_2S 用量是决定沉淀效果的关键因素，Na_2S 用量太低，沉淀不完全，金属离子的去除率不高；Na_2S 用量过高，不仅浪费了药剂，而且处理后的水含有过量的 S^{2-}、HS^-等离子，出水的 CODCr 高，形成“二次污染”。根据以往的研究结果和初步的探索试验，我们将 Na_2S 配制成 5%的溶液，将 3#絮凝剂(PAM)配制成 0.5%的溶液。由于沉淀反应时间很短，我们初步确定反应时间为 5 分钟，根据反应槽的最大容量设为 1L，絮凝剂加入量为 25ml/l(浓缩液)，底渣回流量为渣量的 1/3。投加不同量的 Na_2S 溶液，以确定最佳投加量。Na_2S 溶液用量与溶液中残余 Cu^{2+}浓度关系见下图 22。

由图可见，Na_2S 用量大于 80ml 时，溶液中残余 Cu^{2+}的浓度已经小于 0.5 mg/l，沉淀完全。排出的渣含水率 74.4%，脱水性能好，过滤强度大大提高。干燥后沉淀渣含铜品位达到 24.3%，可作为铜精矿出售。

由此表明，硫化沉淀——底渣回流工艺不仅能实现浓缩液中铜的回收，而且可使处理后的浓缩液达标排放。

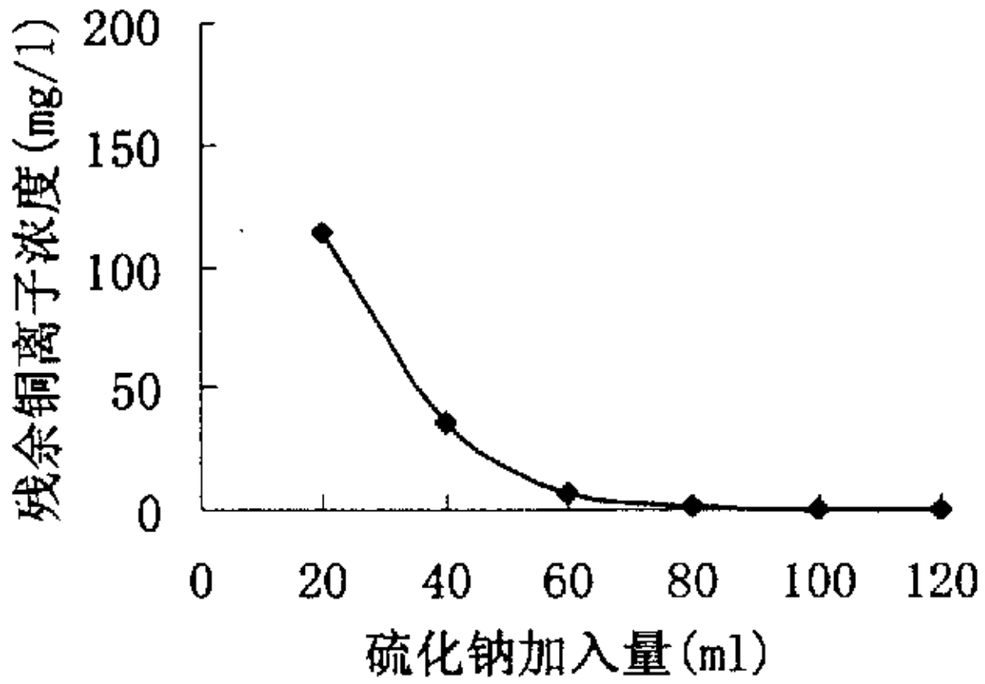


图 22　Na_2S 用量与残余 Cu^{2+}浓度的关系

11、底渣回流——高浓度调浆试验研究

11.1、实验方法和设备

实验在常温下进行,用量筒取废水 200ml 于 1000ml 的烧杯中,在磁力搅拌机的搅拌下,按照实验要求加入适量药剂,搅拌一定的时间,用快速定性滤纸在漏斗中过滤,滤液和滤渣用于化验分析。在采用高浓度调浆系统的连续处理实验中,处理后的水取样化验,渣采用真空抽滤后烘干取样化验。高浓度调浆系统和设备如图 23 所示。

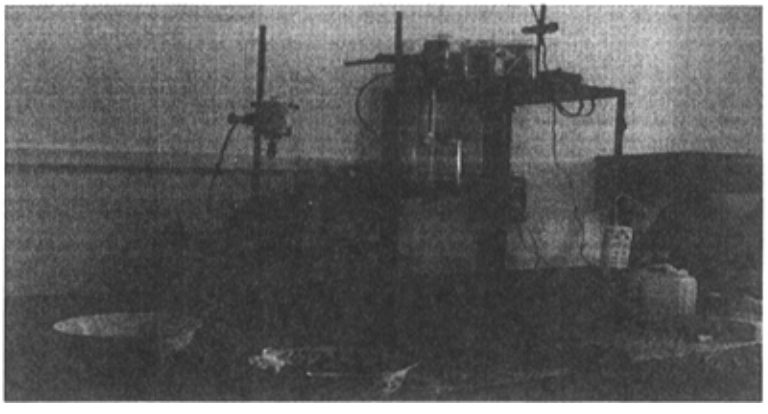


图 23 高浓度调浆系统

11.2、石灰中和沉淀处理试验

(1) 不同 pH 值下的沉淀试验

不同 pH 值下废水中残留的 Cu^{2+}浓度试验,试验水样的组分见表 15。用石灰分别将试样中和到 pH=3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 左右,过滤后测溶液中 Cu^{2+}, Fe^{3+}和 Fe^{2+} 的浓度,试验结果见表 16。

表 15 13#水样主要成分表

水样	Cu^{2+} (g/L)	Fe^{2+} (g/L)	Fe^{3+} (g/L)	pH
13#	0.25	0.39	2.84	1.65

表 16 石灰分步沉淀试验结果

编号	CaO g/L	pH	渣			处理后溶液离子浓度	
			重(g)	Cu(%)	沉铜率(%)	$[Cu^{2+}]$(mg/L)	TFe(mg/L)
A0	2.5	2.0	/	/	/	/	/
A1	6.7	3.0	38.8	0.10	7.76	231.40	214.00
A2	8.0	3.95	45.1	0.61	55.02	110.80	168.00
A3	8.75	5.20	51.7	1.01	98.79	3.02	68.40
A4	9.0	6.05	57.2	0.99	100	0.02	4.92
A5	9.5	7.0	49.2	0.99	97.42	0.32	9.15
A6	9.75	8.0	49.7	0.98	97.41	0.02	4.51
A7	10.0	9.0	53.0	0.96	100	0.01	1.58

注:CaO 加入量为每升废水中加入的克数

由表 16 可见,当 pH 值为 6.05 时，废水中的 Cu^{2+}含量低于 0.5mg/l,Cu^{2+}几乎完全沉淀，铁离子大部分沉淀下来。

（2）石灰用量试验

把石灰添加到试样中,充分搅拌反应 30 分钟，所得试验结果见表 17。从表中可以看出,当以 30g/l，即 30kg/m^3的石灰用量加入时，可以使废水达到国家污水综合排放标准。

表 17 石灰用量试验结果

编号	石灰 g/l	处理后的溶液组分			
		Cu^{2+}(mg/L)	Fe^{3+}(g/L)	Fe^{2+}(g/L)	pH
B-1	15	343.5	5.31	408.36	2.19
B-2	17	334.1	6.14	389.80	2.19
B-3	18	325.4	5.34	380.52	2.22
B-4	20	315.4	3.82	382.38	3.30
B-5	30	0.18	1.83	2.97	6.82
B-6	50	0.22	1.94	1.48	11.14
B-7	26	6.5	16.97	204.18	5.25
B-8	35	0.02	4.52	2.23	8.40

（3）中和渣的沉降速率及沉降曲线

石灰中和沉淀处理矿山酸性废水的一个难题是中和渣沉淀困难，现对比不同石灰用量时中和沉淀物的沉淀速度，其沉降曲线分别见图 24、25、26、27。由图 24 看出 30kg/m^3沉降时间达到 20 分钟中和渣几乎全部沉 50kg/m^3时沉降时间为 50 分钟。26kg/m^3时沉降时间为 20 分钟。35kg/m^3沉降时间为 40 分钟。由以上曲线可见，要使 Cu^{2+}充分沉淀，又要沉淀迅速彻底，石灰用量为 30kg/m^3合适。

（4）石灰反应时间试验

采用石灰调 pH 值，测定溶液中的 Cu^{2+}浓度，中和反应时间～[Cu^{2+}]关系见表 18。由表中可见反应时间达到 30 分钟，溶液中的 Cu^{2+}浓度降至 0.13mg/L。采用直接加石灰进行反应的试验显示，石灰反应的时间很长，反应后的沉淀时间很长，不利于大规模的工业化处理。改变石灰的投加形式，将石灰配制成石灰乳，为了加快沉淀速

度，加入适量絮凝剂。

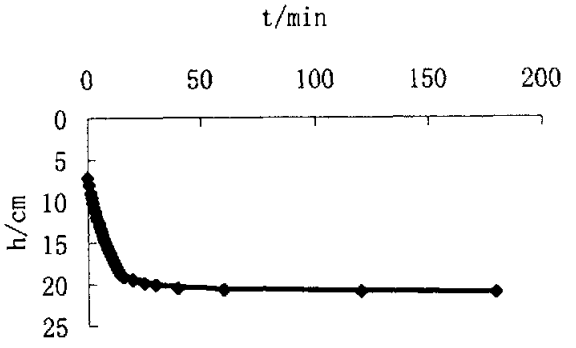


图24石灰用量26kg/m3时沉淀物沉降曲线

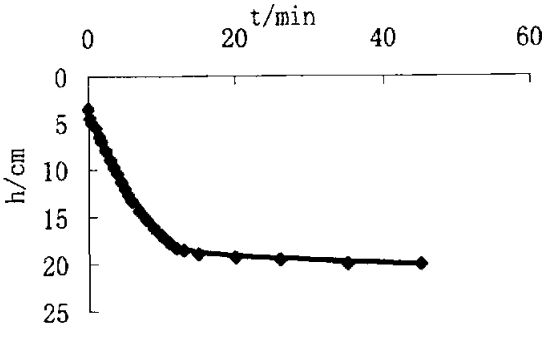


图25石灰用量30kg/m3时沉淀物沉降曲线

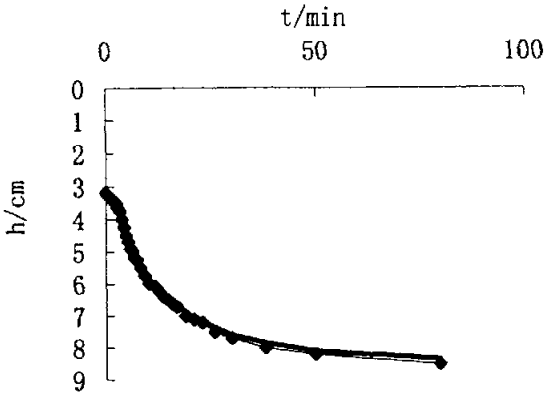


图26石灰用量35kg/m3时沉淀物沉降曲线

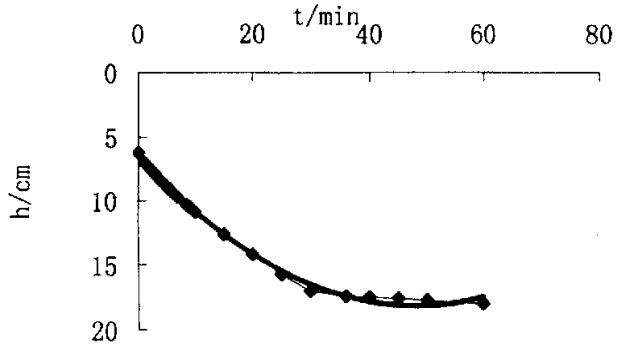


图27石灰用量50kg/m3时沉淀物沉降曲线

表 18 石灰反应时间试验

编号	石灰用量 g/l	反应时间 min	处理后的溶液组分（mg/L）		
			Cu^{2+}	TFe	pH
C-1	30	8	179.69	450	2.87
C-2	30	10	181.56	340	3.44
C-3	30	12	59.0	150	4.73
C-4	30	15	9.32	49.75	4.46
C-5	30	30	0.13	0.78	6.71
C-6	30	60	0.15	0.92	11.24

（5）石灰乳和石灰用量比较试验

取 13#废水 200ml，将石灰配制成 5%的石灰乳，按照试验要求的石灰量加入，搅拌 10 分钟，再加入 0.1%的 3#絮凝剂溶液 10ml，过滤，测得清液中的 Cu^{2+}浓度如表 19。

表 19 石灰乳用量试验数据表

试验编号	石灰（g/l）	清液 Cu^{2+}浓度（mg/l）	pH 值	试验现象	渣含水率（%）
D-1	5	241	2.4	无明显沉淀	99.98
D-2	10	148	3.5	沉淀很少	99.87
D-3	15	0.9	5.5	沉淀物沉淀较难	99.64
D-4	20	0.1	6.5	沉淀物沉淀迅速上清液清澈	99.56
D-5	25	0.09	8.3	沉淀物沉淀迅速上清液清澈	99.41

由表 19 知，加入石灰乳 20g/L 时 Cu^{2+}几乎完全沉淀，而且可使水质达标排放，对于 13#水样石灰投加量选择 20g/L，与直接投加石灰比较，将石灰配制成石灰乳在取得同样效果的同时节约了 50%的石灰。对沉淀渣计算其含水率可知，中和沉淀渣的含水率很高，达 99%以上。

对 Cu^{2+}含量较少的 7#水样进行试验，取 7#水样（所含成分见表 1）200ml 加入 5%石灰乳搅拌 10 分钟，0.1%的絮凝剂 5ml，分析清液结果如表 20。从表中可以看出，对于 7#水样按照 20ml/l 的量加入 5%的石灰乳就能使废水达标排放。

（6）石灰中和沉淀反应时间试验

200ml7#废水加 4mL5%石灰乳，搅拌反应不同的时间，0.5%的絮凝剂 5mL，絮凝时间均为 3min，测试溶液中 Cu^{2+}的浓度，考察反应时间对沉淀效果的影响。由表 21 可以看出，5 分钟可使得废水达标排放，加长时间对反应没有明显的效果。时间越短对工业化应用越有利，因此选择反应时间为 5 分钟。

表 20　7#水样石灰加入量试验

试验编号	5%石灰乳，mL	清液 Cu2+浓度，mg/L	pH 值
E-1	3	1.3	5.3
E-2	4	0.315	6.5
E-3	5	0.446	7.9
E-4	6	0.354	8.25
E-5	7	0.669	8.36
E-6	8	0.929	10.07
E-7	9	0.557	11.5

表 21　石灰乳搅拌反应时间结果

搅拌反应时间（min）	4	5	10	15	20	25
Cu^{2+}(mg/L)	2.1	0.46	0.464	0.366	0.303	0.26

（7）絮凝剂用量试验

200ml7#废水加 4ml5%石灰乳，搅拌反应 5 分钟，加入不同量的 0.1%的絮凝剂，絮凝时间均为 3 分钟，测试溶液中 Cu^{2+}的浓度，观察试验沉淀物絮团的大小，沉淀的快慢，决定絮凝剂的用量。从表 22 来看，絮凝剂用量对 Cu2+的去除率没有影响，但使沉淀物的沉淀效果有明显的不同，絮凝剂用量过少沉淀效果不好，絮凝剂用量过大，过多的絮凝剂使溶液混浊，因此这里适当的絮凝剂用量为 25mL/L。即每升废水中加入 25mL 的 0.1%絮凝剂。

表 22　絮凝剂用量试验结果

试验编号	絮凝剂，ml/l	Cu^{2+}，mg/l	试验现象	沉淀速度
F-1	5	0.446	上清液混浊，沉淀物界面不明显	沉淀物沉淀迅速
F-2	25	0.432	沉淀物界面明显，上清液清澈	沉淀物沉淀迅速
F-3	50	0.453	沉淀物界面明显，上清液清澈	沉淀物沉淀迅速

（8）石灰中和沉淀正交实验

为更好的对各种因素进行优化，采用了正交试验 ，取 7#水样 100 毫升，石灰配成 5%的石灰乳加入，反应不同时间后加入 0.1%的絮凝剂，上清液过滤，测剩余 Cu^{2+}的浓度。用于正交试验的相关因素和试验结果及统计分析见表 23、24。通过统计分析，选择的最优方案为 A3B2C1，即按照 20mL/L 的量加入 5%的石灰乳溶液，搅拌反应 5 分钟，加入 5ml/l 的 0.1%的絮凝剂，选择该加药量和反应时间

作为高浓度调浆处理系统的参数。

表 23 用于正交试验的相关因素

因素 水平	A 5%石灰乳用量（mL）	B 搅拌反应时间（min）	C 絮凝剂用量（mL）
1	1.5	2	1
2	2.0	5	5
3	2.5	10	10

表 24 正交实验

因素 列号 试验号	A	B	C	空白	因子分析
	1	2	3	4	
1	1	1	1	1	Y1=7.10 Y2=6.24 Y3=8.71
2	1	2	2	2	
3	1	3	3	3	
4	2	1	2	3	Y4=0.452 Y5=0.258 Y6=0.258
5	2	2	3	1	
6	2	3	1	2	
7	3	1	3	2	Y7=0.462 Y8=0.258 Y9=0.258
8	3	2	1	3	
9	3	3	2	1	
K1j	7.35	2.671	2.610	2.539	
K2j	0.394	2.255	2.610	2.392	
K3j	0.326	3.147	3.143	3.14	
Rij	7.024	0.892	0.533	0.748	
因素主次	A ⟶ B ⟶ C				
最优方案	A3B2C1				

（9）石灰法高浓度调浆处理紫金矿山实际废水试验

为解决石灰中和法沉淀困难的难题，结合沉淀生成的基本原

理，形成了底渣回流的思路，即将一部分沉淀渣返回到反应池中作为新的沉淀生成的凝聚核心，从而有利于沉淀的生成和充分利用原料，其工艺流程图见图 28，废水流量为 0.6 升/分，石灰乳的流速为 12 毫升/分，絮凝剂的流速为 3 毫升/分。

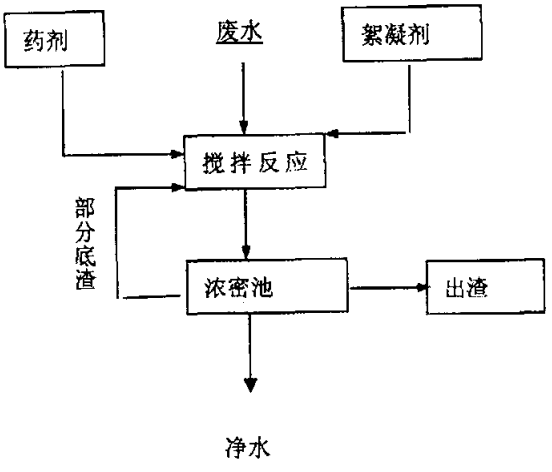


图 28 废水处理流程

取净水化验其 Cu^{2+}浓度，将渣收集，先称其湿重，烘干后称渣的干重，计算其固液比。试验结果如表 25。可见，石灰沉淀——高浓度调浆工艺能够有效的去除溶液中的 Cu^{2+}，调节 pH，最重要的是渣的含水率很低，解决了石灰中和沉淀法一直存在的难题，对于渣的后续处理带来了极大的便利。

表 25 高浓度调浆处理系统处理结果

试验编号	Cu^{2+}（mg/l）	pH	渣含水率%
G-1	0.334	7.04	54

11.3、硫化沉淀法高浓度调浆处理试验

硫化沉淀具有分步沉淀的效果，如果将废水控制在某一 pH 值范围内，就能使得 Cu^{2+}优先沉淀并且沉淀物中铜的品位较高，可以回收利用。

（1） 7# 水样硫化沉淀试验

1） Na_2S 加入量试验

取 7# 水样 200ml，将 Na_2S 配制成 5%的溶液，按照摩尔比 Na_2S/Cu^{2+}=1、2、3、4、5、加入，搅拌反应 10 分钟，0.1%絮凝剂 5ml，絮凝时间约 3 分钟，取上清液测 Cu^{2+}浓度，结果见表 26。从试验来看，加入硫化钠 Na_2S/Cu^{2+}＝3，即硫化钠加入量 158.75mg/l 为最佳，Cu^{2+}能沉淀彻底，处理后水能达到规定的排放标准，而且沉淀渣中铜品位较高，达到 19.76%。

表 26 Na_2S 用量试验

Na_2S(mg/l)	52.92	105.83	158.75	211.67	264.59
pH	3	4	4	5	5
残余 Cu^{2+}（mg/l）	18.55	7.83	0.325	0.348	0.319
沉淀渣铜品位（%）	16.55	18.50	19.76	10.33	0.319

2） Na_2S 反应时间的试验

按照 Na_2S/Cu^{2+}=3 加入 Na_2S 溶液在磁力搅拌器上搅拌，反应不同的时间，然后加入絮凝剂，絮凝时间为 3 分钟，考察反应时间对沉淀效果的影响。从表 27 可以看出，反应时间 5 分钟最合适。

表 27 不同反应时间试验

反应时间(min)	1	3	5	10	15	20	25
Cu^{2+}(mg/L)	14.015	3.022	0.203	0.194	0.197	0.183	0.156

3）絮凝剂用量试验

仍然按照 Na_2S/Cu^{2+}=3 加入，反应时间为 5min，然后加入不同量的 0.1%絮凝剂，考察絮凝剂用量。观察不同絮凝剂加入量时的试验现象，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，沉降速度加快，加入絮凝剂 10ml 时悬浮的小颗粒最少，上清液最澄清，加入 15 毫升则反而显浑浊。即加入 10ml 为最佳，即每升废水中加入 0.01g 絮凝剂。

表 28 絮凝剂用量

3#絮凝剂（ml/l）	5	10	15
pH	4	4	4
剩余 Cu^{2+}（mg/l）	0.464	0.435	0.449
试验现象	絮团小，上清液清澈	絮团大，上清液清澈	絮团大，上清液浑浊
渣含水率（%）	99.87	97.70	96.47

4）正交试验

为进一步优化试验，设计了正交试验：取 7#水样 100 毫升，Na_2S 配成 5%的溶液，反应后加入 0.1%的絮凝剂，反应后上清液过滤，测剩余 Cu^{2+}的浓度。各元素安排见表 29，试验结果见表 30。通过统计分析，得出的最优方案为 A2B2C2，即加入硫化钠量为 Cu^{2+}的 3 倍摩尔当量，反应时间为 5 分钟，加入絮凝剂 0.01g/l。

表 29　正交反应的相关因素

因素 / 水平	A (Na_2S/Cu^{2+})	B 反应时间(min)	C 絮凝剂(ml/l)
1	1	2	5
2	3	5	10
3	5	10	15

表 30 正交反应数据及分析表

因素 列号 / 实验号	A	B	C	空白	结果
	1	2	3	4	
1	1	1	1	1	Y1=1.02
2	1	2	2	2	Y2=0.903
3	1	3	3	3	Y3=0.839
4	2	1	2	3	Y4=0.968
5	2	2	3	1	Y5=0.344
6	2	3	1	2	Y6=0.344
7	3	1	3	2	Y7=0.326
8	3	2	1	3	Y8=0.387
9	3	3	2	1	Y9=0.237
K1j	0.923	0.771	0.583	0.534	
K2j	0.552	0.545	0.703	0.524	
K3j	0.316	0.473	0.503	0.731	
Rij	0.607	0.298	0.207	0.200	
因素主次	A → B → C				
最优方案	A2B2C2				

5）硫化沉淀——高浓度调浆处理试验

采用硫化沉淀——高浓度调浆系统对 7#废水进行处理试验，按照正交试验得出的最佳方案投加药剂，试验结果如表 31。

表 31 7#水样硫化钠沉淀——高浓度调浆处理结果

	处理前	处理后
Cu^{2+}（mg/L）	43.08	0.03
pH	2.0	3.98
渣重（g）	/	0.215
渣品位（%）	/	21
渣含水率（%）	/	75.02

从表 31 可看出硫化钠沉淀——高浓度调浆能使废水达标，所得的硫化沉淀渣中铜品位超过 20%，渣含水率显著下降。

（2）12#水样硫化沉淀试验

1）硫化钠用量试验

12#水样取样 200ml,加入 5%的硫化钠溶液各 2ml、5ml、10ml、15ml、20ml、25ml，再加入 0.1%的絮凝剂 10ml。采用磁力搅拌器搅拌 10min，絮凝时间约 3 分钟,试验结果见表 32。

表 32 5%Na_2S 加入量

Na_2S/Cu^{2+}	1	2	3	3.5	4	5
pH	2.20	2.33	2.56	2.85	3.24	3.98
Cu^{2+}(mg/L)	409.5	196.0	6.0	3.0	0.08	0.03
TFe(mg/L)	479	476	475	478	477	478
渣品位(%)	0.24	4.37	8.04	22.15	26.32	22.35

可见按照Na_2S/Cu^{2+}＝4即 2.33g/l 的量投加入硫化钠,就能将废水中的 Cu^{2+}降低到 0.5 毫克/升以下,Cu^{2+}沉淀率几乎 100%。而铁离子几乎没有沉淀，沉淀渣中铜的品味高达 26.32%，这对于含 Cu^{2+}、铁离子很高的紫金废水选择性沉淀，从而回收铜是有意义的。

2）硫化沉淀——高浓度调浆处理试验

采用硫化沉淀——高浓度调浆系统对 12#废水进行处理试验，药剂加入量及反应时间根据以上得出的最佳方案，试验结果如表33。可见，对于 Cu^{2+}浓度高的水样，同样能很好达标，同时处理后的渣样的铜品位高，渣含水率低，更具经济价值。

表 33 硫化钠——高浓度调浆处理结果

	处理前水样	处理后水样
Cu^{2+}（mg/L）	473.9	0.047
pH	2.0	4.0
渣重(g/L)	/	1.78
渣品位（%）	/	27
渣含水率	/	65.3

12、紫金山金铜矿铜堆浸试验厂含铜废水处理系统

（1）紫金山矿含铜废水处理系统设计

1）设计思路　①降低生产成本，简化工艺流程；②尽量提高铜回收率，为此，先对废水进行 pH 微调，即 pH 调至>2 后将溶液返回铜萃取工艺，仅这一措施使溶液中含 Cu^{2+} 由大于 250mg/l，降至 100mg/l 以下；②采用底渣回流高浓度调浆技术，既提高铜回收率，又实现沉淀渣有效脱水，提高固水分离效率。

2）工艺流程　紫金矿山酸性废水处理工艺流程如图 29。

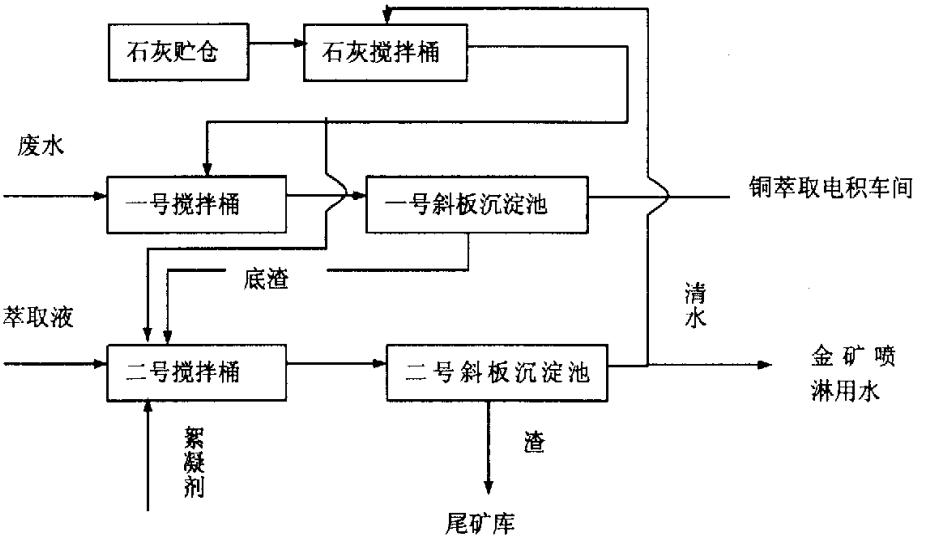


图 29 紫金山矿山废水处理系统流程图

该工艺充分利用已有的铜萃取电积工艺，将高浓度的含铜废水在一号搅拌铜里进行预处理，将 pH 调节到 2，有利于铜萃取电积，萃取电积之后的废水即萃取液进入二号搅拌桶，加入石灰乳、絮凝剂和一号斜板沉淀池的底渣，搅拌反应后的渣和水的混合物进入二号斜板沉淀池，渣和水得到分离，渣用泥渣泵打到尾矿库堆存，溢流出的清水一部分用于系统的石灰调浆

用，一部分用于金矿喷淋用水，从而实现了水的闭路循环，充分利用了水资源，符合清洁生产的思想。

3）水质特性　日处理量 Q=100m^3/d，进水水质 Cu^{2+}250～400mg/l、Fe^{3+}2.8～8.0g/l、Fe^{2+}为 2.0～3.0g/l、pH=0.8～1.6；出水水质要求 Cu^{2+}<0.5mg/l；pH=6～9。

4)搅拌桶　一、二号搅拌桶采用不锈钢搅拌桶，直径 d_1=3m，高 h_1=3m。

5）斜板沉淀池　进水流量 Q_2=500m^3/24h；沉淀池子平面尺寸：长 l_2=4m；宽 w_2=2m；沉淀池高 h_2=2.6m；斜板长度 1m，斜板间距离为 0.08m，斜板的倾斜角为 60°；池子水面面积 8m^2 ；池内停留时间 t=22min；污泥斗的容积 4m^3。池高 2.6m，斜板沉淀池的结构图如图 30。

6）石灰消化系统　石灰贮仓为 15 吨标准石灰贮仓，石灰搅拌桶直径 d_3=2m，高 h_2=3m。石灰搅拌桶直径为 d_4=2m，高 h_4=2m。

7）泵的选择　渣浆泵 50B-LR 3 台；离心泵 IH80-50-200A 1 台；化工离心泵 IH100-65-315A 2 台；离心泵 IS50-32-125A1 台。

8）管路　采用Φ160PVC 管、Φ110PVC 管、Φ65PVC 管、57mm 不锈钢管、27mm 不锈钢管、76mm 不锈钢管；Z41W-16KG-10 不锈钢闸阀 6 个、250mm 闸阀 2 个、150mm 闸阀 1 个、100mm 闸阀 2 个、Q41F-16PDN20 不锈钢球阀 10 个、20mm 铜球阀 10 个。

废水处理系统的平面布置如图 31。紫金山含铜废水处理系统设备联系图如图 32。紫金山矿铜堆浸厂含铜废水处理系统实际图如图 33。

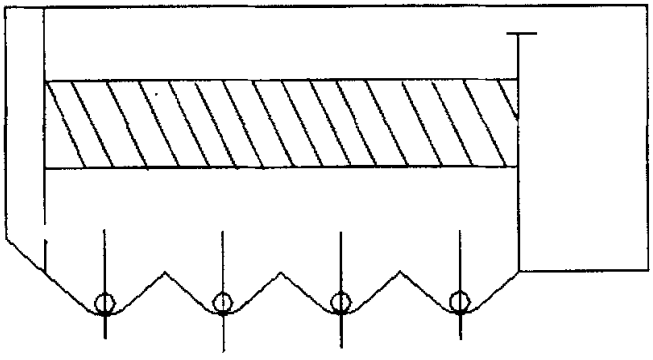


图 30　斜板沉淀池

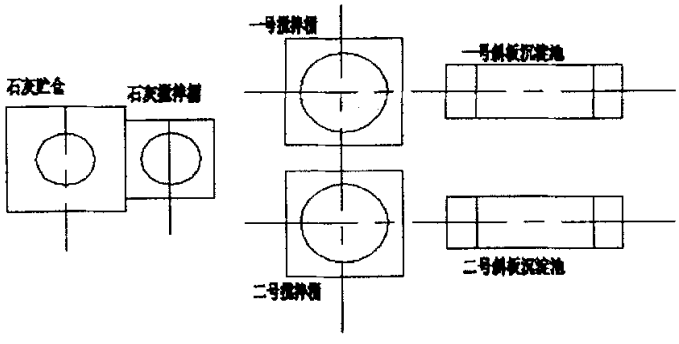


图 31 平面布置图

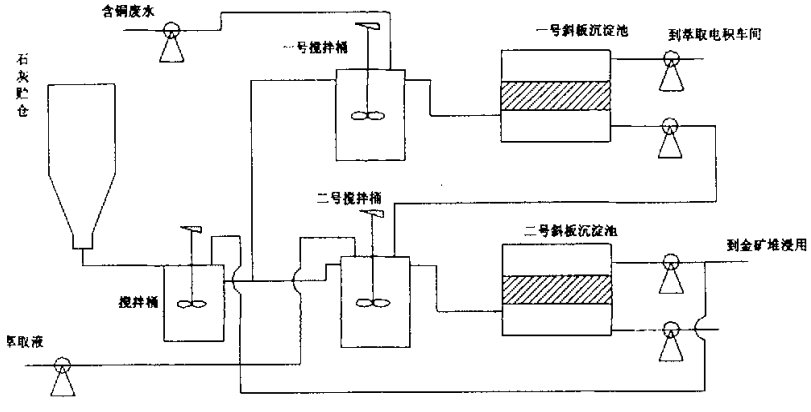


图 32 系统设备联系图

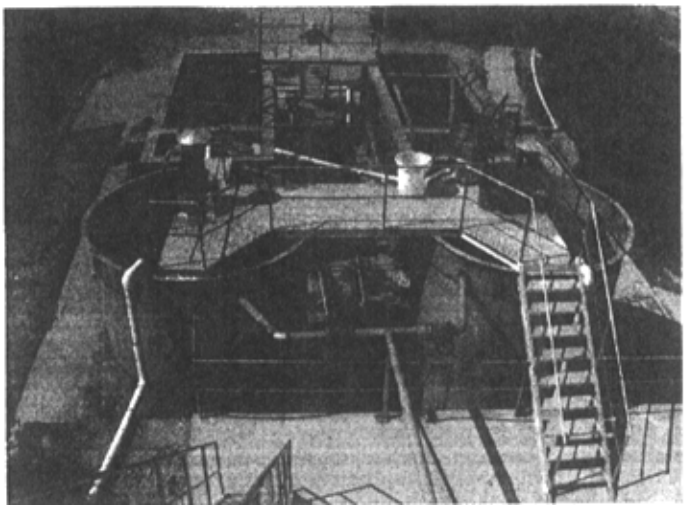


图 33 废水处理系统实际图

（2）处理指标

紫金山金铜矿投资 40 多万元建立的含铜废水处理系统，于 2003 年 10 月 25 日竣工，对铜堆浸厂的废水进行处理调试，该废水水质为含 Cu^{2+}浓度 476.3mg/l,pH1.02,经一号搅拌桶加石灰调节 pH2，此时 Cu^{2+}浓度为 455mg/l，在一号斜板沉淀池沉淀后，上清液打到铜试验厂的萃取电积车间，回收废水中的铜，萃取电积后的萃取液自流进入二号搅拌桶时的 Cu^{2+}含量为 84.2mg/l,pH＝1.84,在二号搅拌桶中加入石灰乳、絮凝剂和一号沉淀池的底渣，调节 pH 为 7 左右，经斜板沉淀池分离后测上清液的 Cu^{2+}浓度为 0.07mg/L,pH7.2,达到国家污水综合排放一级标准。

本系统进入一号搅拌桶的流量为 $40m^3/h$,进入二号搅拌桶的流量为 $30m^3/h$,得到清水 $18m^3/h$,一号搅拌桶石灰加入量为 $2.5kg/m^3$，二号搅拌桶石灰加入量为 $12.5kg/m^3$废水，絮凝剂加入量为 $40g/m^3$。

（3）废水处理系统的工艺特点：

1）能有效回收废水中的有价金属 Cu^{2+}；

2）与传统中和沉淀工艺相比，能有效提高底流沉渣的浓度，解决了沉淀颗粒过细难于沉降的技术难题，且能节省石灰用量和后续脱水工序费用；

3）充分利用紫金山现有的设备，将废水预处理后进行铜萃取电积，实现了 Cu^{2+}的回收，得到了纯度为 99.99%的铜产品，获得了经济效益；

4）工艺流程简单，构筑物少，运行管理方便；

5）处理效果稳定，出水水质好；水资源得到充分的循环利用，符合清洁生产的思想；

6）基建费用低，运行费用低，占地面积少；

7）耐冲击负荷能力强。

13、结　论

（1）对紫金山金铜矿废水水质特性进行分析研究，掌握了整个矿山的废水情况。该矿的酸性废水水量大，Cu^{2+}含量波动较大，含 Fe^{3+}高。针对废水的这种特性，我们采用清污分流，分点处理的方案，对高浓度废水实行金属回收利用，实现废水资源化。

（2）对矿山酸性废水的溶液化学性质进行了理论分析，石灰作沉淀剂时，当 pH 较低时，溶液中的 Cu^{2+} 和 $Cu(OH)^{+}$的 pC 值较小即浓度较高，这时溶液中的铜主要以这两种形式存在，在 pH7～11 内，Cu^{2+}主要以 $Cu(OH)_2$ 的形式沉淀下来，随 pH 升高，已沉淀的 $Cu(OH)_2$ 又会溶出以 $Cu(OH)_3^-$ 和 $Cu(OH)_4^{2-}$的形式存在于水溶液中。Na_2S 作沉淀剂时，可实现分步沉淀，即优先沉淀出 Cu^{2+}，实现 Cu^{2+}与 Fe^{3+}的分离和 Cu^{2+}回收。

（3）研究了反渗透工艺处理矿山酸性废水，研究表明采用二段反渗透工艺，可以实现废水净化回收，结合硫化沉淀－－底渣回流工艺处理反渗透的浓缩液不仅能实现铜的回收，而且可使处理后的溶液达标排放。

（4）采用石灰沉淀－－底渣回流－－高浓度调浆工艺能够有效的去除溶液中的重金属离子，实现废水净化处理，该工艺具有沉淀剂用量少，沉淀速度块，成本低等优点。沉淀剂使用 Na_2S 时还可以实现 Cu^{2+}回收，具有沉淀渣铜品位高，含水率低，具有经济价值。

（5）设计和建立了紫金山金铜矿铜堆浸试验厂废水处理系统，该系统将铜萃取工艺和沉淀－－底渣回流－－高浓度调浆工艺结合在一起，可有效处理废水，并回收废水中铜。

致　谢

本文的圆满完成首先要感谢王淀佐老师和陈景河董事长，从研究课题设立，课题研究工作的开展及论文撰写等均是在二位老师的精心指导下完成的。

同时，还要感谢罗映南总经理、邹来昌总工程师、曾宪辉副总以及紫金公司人力资源部的朱部长、戴副部长等全体人员对我在站期间提供的各种帮助和支持。

在此，还要感谢江西理工大学李满苗书记、熊正明校长、滕清安副校长等对我在站工作期间所给予的关怀和大力支持。

感谢江西理工大学选矿实验室胡久林、龚恩民、杜晓红、李新冬、陈明、王淑君等在课题研究中所作的工作。

最后，衷心感谢对本人在站期间提供过帮助的各位朋友。

感谢我的家人对我工作的全力支持和帮助。

参考文献

[1]吴飞，德兴铜矿矿山废水治理现状及前景，铜业工程[J]，2000（1）：27—29。

[2]V.L.Snoeyink D.Jenkins,蒋展鹏译，水化学[M]，1990，中国建筑工业出版社，279。

[3]George H.Berbhorn.George R.Hunzeker.R.EMEDITION/SUMMER, 2001,113 - 115。

[4]Singer PC.sturnm W.Acid mine drainage:the rate- determining step,Science.1990.167:121-123。

[5]李中平，大宝山矿矿山废水的治理，有色矿冶[J]，1994（7）：22—24。

[6]魏德洲，资源微生物技术[M],北京，冶金工业出版社，1996。

[7]王文，桂祥友，宁德志，矿山废水净化技术，工业安全与环保[J]，2001（11）：34—37。

[8]佟玉衡，实用废水处理手册[M],2000,化学工业出版社，北京:325。

[9]邹知华,加强矿山环境保护促进矿山可持续发展[M],中国矿业,1994,(2)：9—13。

[10]Loeffelman P.H.Aquatic Toxicology and Hazard Assessment,Eight Symposium ASTM STP 891,1987:281。

[11]王怀瑾，林振煌等，德兴铜矿废水对某些水生生物的毒性研究，（重金属污染及其生态效应研究）研究成果论文集（1），1993：184—191。

[12]林玉环，环境科学[J],1992,13(4):11。

[13]孔荟，日本矿山废水的治理，冶金矿山设计与建设[J]，1998（9）：58—62。

[14]真宫三男，栅原矿山酸性废水处理研究，中南工学院学报，1990，8：21—28。

[15]林巨源，矿山酸性废水治理实例，有色冶金设计与研究，1989，10（2）：45—49。

[16]王绍文，硫化沉淀法与铁氧体法处理重金属废水的实践与新发展，冶金环保情报，1993（2）：36—40。

[17]邹莲花，王淀佐，薛玉兰，含铜、铁离子废水的硫化沉淀浮选，《化工矿山技术》[J] 1996，2，　26～30。

[18]C.P.Beitelshces，Precipitate flotation of copper as the sulfide usjing recyclable amphoteric surfactants，International Journal of Mineral Processing，1981，(8)97-110。

[19]向武，AMD处理技术及其进展，有色金属矿产与勘查，1998（8）：251—253。

[20]苏青，葛世明，用微生物处理矿山废水的技术，有色冶金设计与研究[J]，1995（3）：57—62。

[21]J.B.Wright 等，采用乳状液膜技术从矿坑水中回收铜的现场试验，新疆有色金属[J]，1995（12）：59—64。

[22]Achard al.Accumulation of acidic mine wasters by ferruginous bacterial accretiond (stromatolites), *Applited Geochemistry*,

1996(11):132 。
[23]A.V 贝尔和 M.D 赖利等,用复合土腹稿酸性废石堆控制排水的评估,国外金属矿山,[J]1996(8):76。
[24]周科平,杀菌剂在矿山污水处理和复垦中的应用,世界采矿快报,1996,8(11):23。
[25] Shelp et al. The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method;part 2 ,employing aluminium and zinc as sacrificial anodes,Applied Geochemistry,1998(11):13。
[26][Choi and West et al .Application of MINTQA2 to the Evaluation of Apatite as a Precipitant for Acid Mine Drainage Treatment, Environment & Engineering Geosicience, Vol3.(2)20020:128。
[27]我国<污水综合排放标准>(GB8978-96)。
[28]Lyklema.J.Inter.Sci.1977,58:42。
[29]Bhargava D S and Rajagopal K.Water Res,1990,24:675。
[30]许孙曲,水体物理化学精要[M],成都科技出版社：151。
[31]郑鸿，叶永安，郑鸾.反渗透膜的污染机理及其危害.膜科学与技术[J]，1990，16（4）：45-42。
[32]du PLESSIS G H. Tubular Reverse Osmosis Treatment of Secunda Mine water:A Pilot Plant Investigation[J].Wat Sci Tech, 1992, 25(10):193-201。
[33]冯逸仙，杨世纯．反渗透水处理工程[M]．北京：中国电力出版社．2000.8。
[34]Loeffelman P.H.Aquatic Toxicology and Hazard Assessment,Eight Symposium ASTM STP 891,1987:281。

金铜矿山含重金属离子酸性废水处理工艺技术研究

作者：黄万抚
学位授予单位：北京有色金属研究总院
被引用次数：1次

引证文献(1条)

1. 杨群. 宁平. 陈芳媛. 赵天亮 矿山酸性废水治理技术现状及进展[期刊论文]-金属矿山 2009(1)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y676414.aspx