

·环 保·

# 某氧化铜钴矿选矿废水处理与回用试验研究

胡 波<sup>1</sup>, 陈代雄<sup>2</sup>, 薛 伟<sup>2</sup>

(1. 湖南农业大学, 湖南 长沙 410128; 2. 湖南有色金属研究院, 湖南 长沙 410015)

**摘 要:** 试验研究了聚合铁、硫酸铝、硫酸亚铁、聚丙烯酰胺(PAM)、PAM + 硫酸铝等五种絮凝剂对某氧化铜钴矿选矿废水的沉降效果以及处理后的废水对选矿指标的影响。大量的试验表明 PAM + 硫酸铝组合絮凝效果最佳, 特点是处理的废水絮凝体大、沉降速度快、水质澄清、处理成本低、对选矿指标基本无影响, 并能降低选矿药剂用量等。

**关键词:** 絮凝剂; 氧化铜钴矿; 选矿废水; 回用

**中图分类号:** X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003 - 5540(2010)03 - 0046 - 05

选矿废水中含有多种重金属离子和有机无机选矿药剂, 要达标排放处理难度大。选矿废水的直接排放会造成严重的环境污染, 破坏生态平衡。目前对选矿废水的处理方法不一, 实验所用废水污浊、浓度高、沉降速度慢、不易澄清; 残余药剂浓度高; 有铜、钴等多种重金属离子。将选矿废水进行有效的絮凝沉淀处理, 不但可部分代替生产用水, 进行回用, 而且为企业带来显著的社会和经济效益。

## 1 矿石性质以及选矿废水特点

### 1.1 矿石性质特点及选矿工艺

试验原矿来自国外某氧化铜钴矿, 原矿含铜为 3.10% 左右, 钴为 0.15% 左右, 矿石特点: (1) 氧化率高。铜的氧化率在 78% 左右, 钴氧化率 85% 左右; (2) 含泥量大, 且矿泥中铜、钴含量高, 属于典型的难选氧化铜钴矿床。矿样中硫化铜矿物主要为辉铜矿, 其次为蓝辉铜矿、铜蓝、斑铜矿、黄铜矿; 氧化矿主要为孔雀石, 其次为硅孔雀石、黑铜矿、赤铜矿以及磷铜矿; 还有少量自然铜。矿样中钴矿物主要为硫铜钴矿和水钴矿, 其次为水钴铜矿、钴白云石和锰铜钴水合氧化物等。矿样中其它金属矿物主要为褐铁矿、赤铁矿, 其次为黄铁矿等。脉石矿物主要为石英、白云石, 其次为云母、绿泥石及少量的方解石、重晶石等矿物。氧化铜钴矿采用浮选工艺回收, 其原则工艺是先硫化矿, 后氧化矿, 氧化矿采用异步浮

选工艺, 先浮选可浮选性好的氧化铜矿, 难浮选的氧化铜采用集中浮选、中矿再磨的创新工艺, 最大限度地提高铜、钴的回收率。

### 1.2 选矿废水的特点

氧化铜钴矿选矿废水的来源主要是: 硫化铜精矿废水、氧化铜精矿废水、尾矿废水。选矿废水主要特点: 含有多种有机无机药剂, 浓度高; 含铜、钴等多种重金属离子; 沉降速度慢, 不易澄清。直接回用严重影响选矿指标, 降低精矿品位和回收率。

## 2 选矿废水沉降试验研究

选矿废水处理和回用试验依据矿石性质以及选矿废水特性采用分段回用工艺, 即硫化矿废水沉淀后返回至硫化矿浮选系统进行回用, 氧化铜矿和尾矿废水经过絮凝沉降, 返回至氧化矿浮选系统进行回用, 成功地解决了选矿废水沉淀困难, 悬浮物高, 对选矿指标影响大的技术难题。

### 2.1 絮凝剂的选择

本实验所用的废水水样, 来自实验室模拟生产产生的废水。试验所用主要仪器有: 量筒(1L)、秒表、分析天平、电子称。

试验方法: 向已编号的五个 1 L 量筒中分别加入 1 L 水样, 然后分别加入相同用量的不同絮凝剂后(依次为聚合铁、硫酸铝、硫酸亚铁、聚丙烯酰胺(PAM)、PAM + 硫酸铝), 均匀搅拌(120 r/min) 5 min(其中硫酸铝 + PAM 的组合为先加硫酸铝并搅拌 2 min, 然后加 PAM 搅拌 3 min)。静置于桌面

**作者简介:** 胡 波(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境工程技术研究工作。

上,观察它的沉淀效果及澄清层高度变化。作出相同用量不同混凝剂作用下的沉降曲线如图 1 所示。

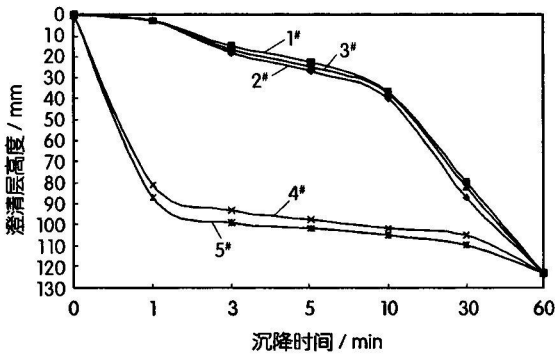


图 1 相同用量不同混凝剂作用下的沉降曲线

从图 1 可知在添加相同用量不同絮凝剂的条件下,PAM 以及 PAM + 硫酸铝组合的沉降速度突出,且液体澄清。但是考虑到在仅仅使用 PAM 时,处理成本比较高。所以选择 PAM + 硫酸铝的组合。

### 2.2 絮凝剂作用原理及用量条件试验

絮凝涉及很多因素,如水中杂质、水温、pH 等,但总结起来可以归纳为有以下四种机理在废水处理中往往是同时或者交叉发挥作用的:压缩双电层原理、吸附表面中和机理、吸附架桥机理、沉淀物网捕机理。

PAM 是一种线性的水溶性聚合物,由丙烯酰胺聚合而成,在其分子的主链上带有大量的侧基——酰胺基。酰胺基的化学活性很大,能通过静电力、范德华力和氢键等作用力与分散于溶液中的悬浮粒子发生吸附和架桥,从而使 PAM 有着极强的絮凝作用。但如果使用 PAM 过量,胶粒表面一开始就被若干高分子链包围,而没有其他空白部位去吸附其他高分子链,就会造成胶粒表面饱和产生再稳现象。

投加一定量的硫酸铝一方面可以在废水中形成氢氧化铝沉淀,水中的胶粒和细微悬浮物可被这些沉淀物在形成时作为晶核或者吸附质所网捕,从而使水质澄清。另一方面可以中和胶粒表面所带电荷,从而减少静电斥力,使胶粒脱稳和絮凝易于完成,但使用硫酸铝用量应适当,因为胶粒表面如果吸附了过多的反离子,会使原来电荷变号,排斥力增大,从而发生再稳现象。

试验所用选矿废水胶粒表面带负电荷,废水浊度高,采取先加硫酸铝中和胶粒电性,减少胶粒间静电斥力,使胶粒和细微悬浮物絮凝脱稳,然后加 PAM,通过吸附、架桥、卷扫等作用将絮凝体迅速变大并加速沉降,增强絮凝效果,降低絮凝剂用量。

### 2.2.1 硫酸铝用量条件试验

编号 6 个 1 L 的量筒 1#、2#、3#、4#、5#、6#。分别在 6 个量筒中加入同一水样 1 L,然后分别往量筒中加入 1 mL 浓度为 5% (质量百分含量) 的 PAM,再依次加入 5% (质量百分含量) 的硫酸铝 2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mL、12 mL。作出不同量硫酸铝作用下的沉降曲线如图 2 所示。

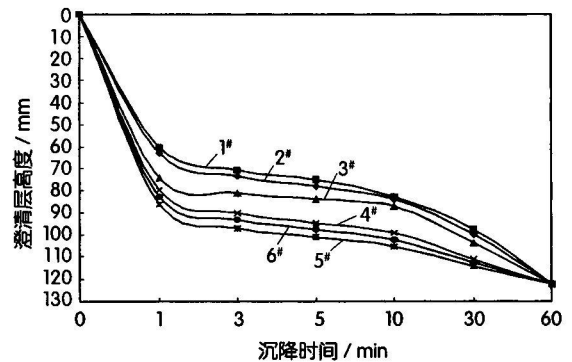


图 2 不同量硫酸铝作用下沉降曲线

由图 2 可知,在 PAM 添加量一定的条件下,随着硫酸铝用量的加大,沉降速度有一定的增加,但是硫酸铝添加量超过 10 mL 时絮凝沉降速度下降。由图 2 可知 PAM 用量为 1 mL 时硫酸铝的最佳添加量为 10 mL。

### 2.2.2 PAM 用量条件试验

编号 4 个 1 L 的量筒为 1#、2#、3#、4#。分别在 4 个量筒中加入同一废水 1 L,然后分别往 4 个量筒中加入 10 mL 浓度为 5% (质量百分含量) 硫酸铝,再依次加入浓度为 5% (质量百分含量) 的 PAM 0.1 mL、0.3 mL、0.5 mL、0.7 mL。作出不同量 PAM 作用下沉降曲线如图 3 所示。

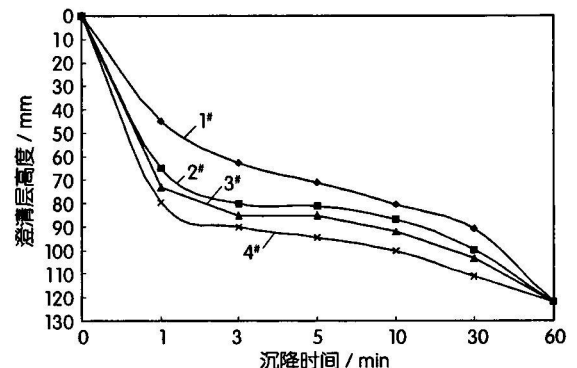


图 3 不同量 PAM 作用下沉降曲线

由图 3 可知,随着 PAM 用量的增加,沉降速度加快。当添加量超过 0.3 mL 时,沉降速度变化不大。

为了进一步确定 PAM 的最佳用量,试验采用选矿工艺流程如图 4 所示,结果列于表 1。

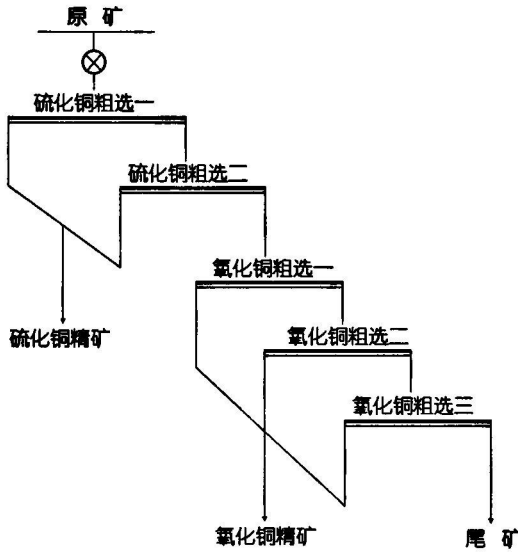


图 4 PAM 用量浮选条件试验流程图

表 1 PAM 用量条件实验结果

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%		PAM 用量 /g·t <sup>-1</sup> 原矿
		铜	钴	铜	钴	
硫化铜精矿	12.3	9.93	0.141	38.70	10.97	5
氧化铜精矿	15.88	8.25	0.344	41.51	34.54	
尾矿	71.82	0.87	0.12	19.80	54.49	
原矿	100.00	3.156	0.158	100.00	100.00	
硫化铜精矿	12.32	9.92	0.148	38.91	12.02	15
氧化铜精矿	14.58	8.75	0.364	40.61	34.98	
尾矿	73.1	0.88	0.11	20.48	53.00	
原矿	12.32	9.92	0.148	100.00	100.00	
硫化铜精矿	12.21	9.87	0.145	38.66	11.21	25
氧化铜精矿	14.53	8.52	0.36	39.72	33.12	
尾矿	73.26	0.92	0.12	21.62	55.67	
原矿	100.00	3.117	0.165	100.00	100.00	
硫化铜精矿	12.18	9.22	0.144	36.31	12.00	35
氧化铜精矿	14.56	8.85	0.33	41.66	32.87	
尾矿	73.26	0.93	0.11	22.03	55.13	
原矿	100.00	3.093	0.146	100.00	100.00	

由表 1 数据可知:PAM 添加 15 g/t 原矿时,氧化铜精矿的产率、品位以及铜钴的回收率都达到很好的指标。随着 PAM 添加量的加大,氧化铜精矿的产率、品位以及铜钴的回收率会有一些影响。综合考虑硫酸铝用量为 500 g/t 原矿时,PAM 的最佳用量为 15 g/t 原矿。

### 3 废水处理流程及水质分析

废水处理流程如图 5 所示,选矿废水处理前后

水质指标列于表 2。

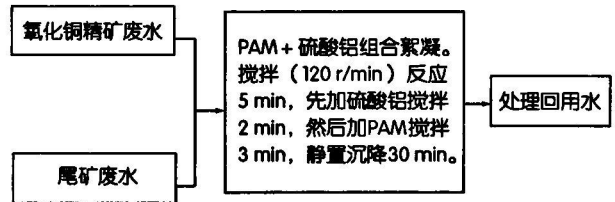


图 5 废水处理流程图

表 2 选矿废水水质与处理水水质分析 mg/L

指标	pH	Na	Ca	Mg	S	Cu	Co	Pb	Zn	SS	COD
选矿废水	8.5	130	84	32	11	2	0.5	0.05	0.02	243	160
处理水	7.2	265	33	11	1.5	0.5	0.1	0.02	0.01	55	85

由表 2 数据可知,废水经过絮凝沉淀处理后,其 COD 从 160 mg/L 降至 85 mg/L, Ca、Mg、Cu、Co 等金属离子浓度都大幅下降。

### 4 新鲜水和处理水对比试验

废水回用总方案如图 6 所示,新鲜水和处理水对比闭路试验流程如图 7 所示,试验结果列于表 3。

表 3 自来水和处理水闭路实验结果 %

产品名称	产率	品位		回收率		对比
		Cu	Co	Cu	Co	
硫化铜精矿 1	1.55	51.67	0.0537	24.58	0.55	新鲜水
硫化铜精矿 2	1.09	18.36	0.091	6.14	0.66	
氧化铜精矿 1	9.11	17.98	0.76	50.28	45.87	
氧化铜精矿 2	2.51	4.85	0.86	3.74	14.30	
尾矿	85.74	0.58	0.068	15.26	38.62	处理回用水
原矿	100.00	3.255	0.157	100.00	100.00	
硫化铜精矿 1	1.55	51.25	0.0538	24.14	0.56	
硫化铜精矿 2	1.09	18.05	0.089	5.98	0.65	
氧化铜精矿 1	9.33	17.92	0.74	50.80	46.19	处理回用水
氧化铜精矿 2	2.51	4.92	0.85	3.75	14.27	
尾矿	85.52	0.59	0.067	15.33	38.33	
原矿	100.00	3.291	0.149	100.00	100.00	

由表 3 数据可知,新鲜水和处理回用水,各项选矿指标差别不大,废水经过混凝沉淀后,对选矿指标没有明显影响。

### 5 结论

1. 通过一系列的废水沉降试验及对选矿指标影响对比试验的研究,得出 PAM + 硫酸铝的组合为最佳絮凝剂。硫酸铝用量为 500 g/t 和 PAM 15 g/t 原矿时不仅沉降速度快,且对选矿指标基本无影响。

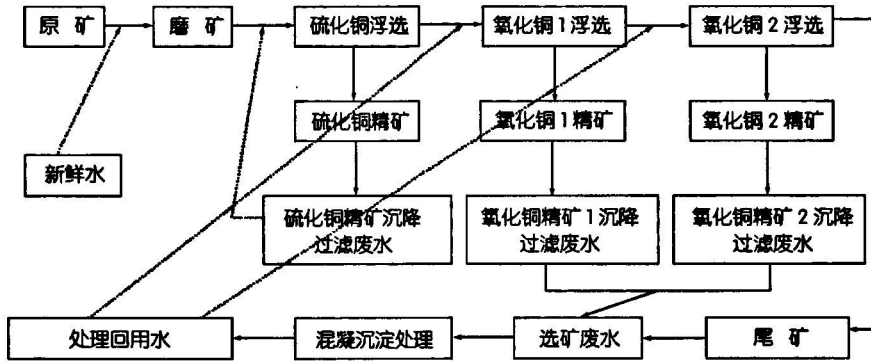


图 6 选矿废水分段回用原则流程图

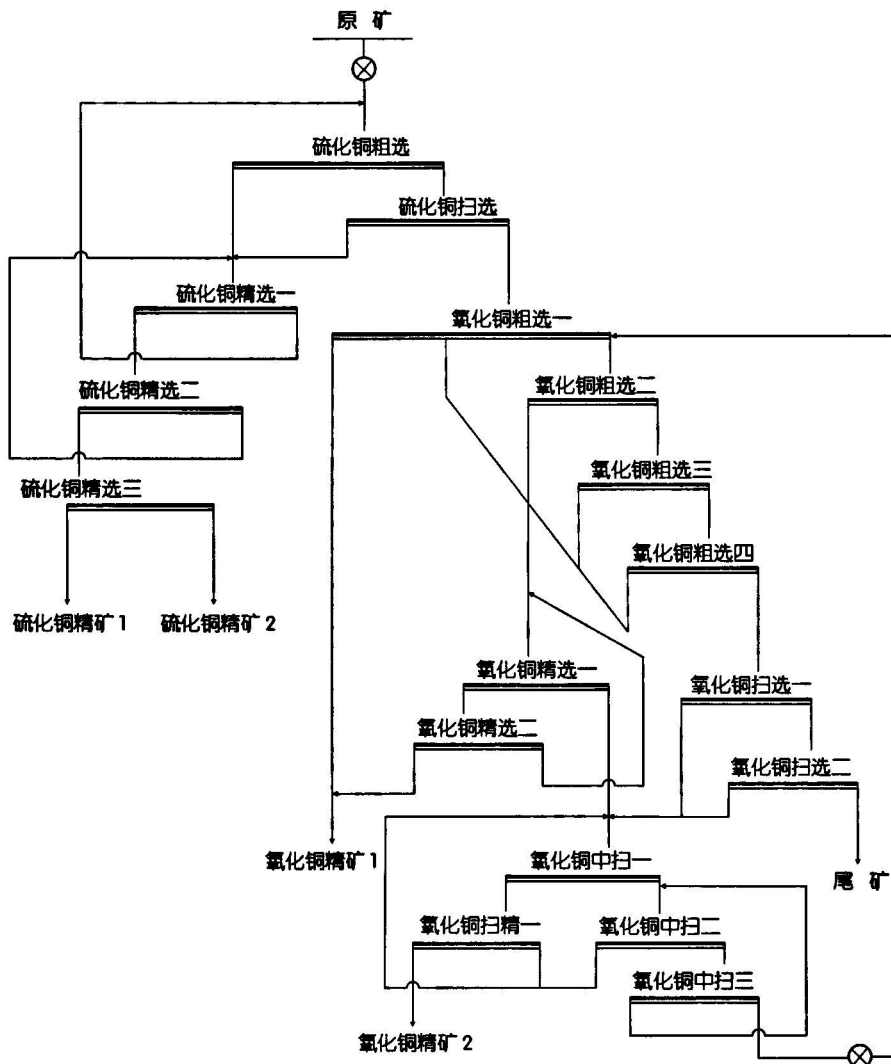


图 7 新鲜水和处理水对比闭路试验流程图

2. 回用试验表明该处理工艺对选矿指标基本没有影响,可以达到零排放。阶段废水回用工艺有效地解决了选矿废水的环境污染问题,降低了选矿药剂用量,节约新鲜水 70%以上。

参考文献:

[1] 陈代雄,薛伟. 刚果(金)SICOMINES 铜钴矿选矿小型试验研究报告[R]. 长沙:湖南有色金属研究院,2010.  
 [2] 张建伟,王中原. 选择性絮凝的方法及其机理[J]. 过滤与分

- 离,2005,15(1):11-15.
- [3] 张艳,戴晶平,张康生. 凡口矿选矿废水处理与利用试验研究[J]. 2008,28(3):2-3.
- [4] 邹龙生,王国庆. 有机絮凝剂的现状和未来[J]. 化工技术与开发,2002,31(4):22-24.
- [5] 郝文奇,周美华. 絮凝剂的研究现状及发展前景[J]. 内蒙古环境保护,2004,16(1):12-15.

收稿日期:2010-05-10

## Experimental Study on Dressing Wastewater Pretreatment and Reuse of Some Oxide Copper-Cobalt Ore

HU Bo<sup>1</sup>, CHEN Dai-xiong<sup>2</sup>, XUE Wei<sup>2</sup>

(1. Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. Hunan Research Institute of Nonferrous Metals, Changsha 410015, China)

**Abstract:** This study studied the effects of five flocculants such as the polymerization of iron, aluminum sulfate, ferrous sulfate, polyacrylamide(PAM), PAM + aluminum sulfate upon the sedimentation of dressing wastewater of a oxide copper-cobalt ore and the dressing indexes of treated wastewater. The test shows that the combination of aluminum sulfate and PAM is optimal, characteristic of which is both largest settlement rate, water clarification, lowest cost and no effect on mineral indexes.

**Key words:** flocculant; oxide copper-cobalt ore; dressing wastewater; reuse

(上接第 26 页)

喷淋雾化效果,提高反应动力而改进脱硫能力。三项措施,前者改善脱硫效果潜力大,但需要较大的工艺变动及较大资金投入;后二者虽效果不及前者,但只要加强生产管理,无需大投入即能实现,措施实施成本低,具有一定优势。

要使脱硫系统良好稳定运转,还须重视另一个问题,就是防系统结垢。严控沉清分离槽 pH 值及液位只可减缓结垢,要防结垢,沉清槽需要改造,即在各沉降室间设置折流板,其作用有二:(1)防止沟流,增加有效沉清时间;(2)利用固体物与液相的惯性差别,在改变流动方向时加速钙盐沉降。

## 4 结 论

久通公司冶炼厂采用双碱法一级脱硫,工艺成熟可靠,投资比较小,成功实现了锑冶炼烟气净化,

有效防止了 SO<sub>2</sub> 对大气环境的污染;但必须降低运行成本,才能使环保与生产相协调,其关键在减少烟气漏风。

要保证系统运转平稳,需改进沉降分离槽,以防止系统结垢来提高其运转可靠性。

对类似企业新建双碱法脱硫系统而言,宜采用二级脱硫工艺。

## 参考文献:

- [1] 赵天从. 锑[M]. 北京:冶金工业出版社,1987.
- [2] 周兴求,叶代启. 环保设备设计手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [3] 滕斌,程乐鸣. 复合钙基脱硫的技术经济性能研究[J]. 工业锅炉,2001,(1):19-22.
- [4] 潘子恢,罗时雨. 锅炉烟气钠碱法脱硫的研究与实践[J]. 贵州环保科技,2000,6(4):44-48.

收稿日期:2010-04-10

## Practice of Double Alkali Desulfurization about Smoke in Antimony Smelting

ZHANG Wei-hua

(Taojiang Jiutong Antimony Industry Co. Ltd, Taojiang 413400, China)

**Abstract:** Na-Ca double alkali process of desulfurization is a good choice for mid or miniature smoke scale. According to the practice of removing sulfure by it, it has summarized the successful operation conditions that is supplying enough interface, lessening air leak and preventing sediment dirt.

**Key words:** double alkali method; commute interface; prevent air leak; rime dirt