

文章编号:1005-7854(2010)01-0088-03

铅锌矿废水净化处理及回用试验研究

赵学中,周廷熙,王 进,贺昶友

(云南驰宏锌锗股份有限公司昭通工程建设指挥部,云南昭通 657600)

摘 要: 采用明矾作为混凝剂,PAM作为助凝剂对铅锌矿山选矿废水进行混凝沉淀处理。结果表明,pH为9~10,明矾的用量为20~30mg/L,PAM用量为0.5mg/L时,混合废水的混凝沉淀效果最佳。混凝沉淀后废水经活性炭吸附后用于选矿,废水回用对产品质量和回收率没有影响。

关键词: 铅锌矿;明矾;混凝沉淀;活性炭吸附

中图分类号: X703 **文献标识码:** A

STUDY ON PURIFICATION AND REUSE OF FLOTATION WASTEWATER IN LEAD-ZINC MINE

ZHAO Xue-zhong, ZHOU Ting-xi, WANG Jin, HE Chang-you

(Zhaotong Engineering Headquarter, Yunnan Chihong Zn&Ge Co., LTD.,
Zhaotong 657600, Yunnan, China)

ABSTRACT: The treatment of flotation wastewater in lead-zinc mine using alum as coagulant and PAM as coagulant aid is studied. The experiment results show that the mixed wastewater can reach the best advantage of coagulation-sedimentation when the respective amount of alum and PAM are 20~30mg/L and 0.5mg/L with pH 9~10. There is no effect on the product quality and recovery rate using recovery wastewater which is processed by coagulation sedimentation and applied to mineral dressing after the absorption of activated carbon.

KEY WORDS: lead-zinc mine; alum; coagulation sedimentation; activated carbon adsorption

西南某铅锌矿采用铅硫混浮、混浮精矿再磨后铅硫分离、混浮尾矿选锌、选锌尾矿丢弃的原则流程,产出硫化铅、硫化锌、硫化铁三种精矿。其废水中COD_{Cr}值最高达到592mg/L,Pb含量最高达到285.5mg/L,浊度达12.28mg/L,颜色深,气味大。选矿废水中的主要有害物质是重金属离子,矿石浮选时用的各种有机和无机浮选药剂,包括剧毒的氰化物、氰络合物等。废水中还含有各种不溶解的粗粒及细粒分散杂质^[1-3]。这些有毒有害物质都残存在选矿废弃溶液中,形成含有大量有害物质的选矿废水,直接排放会严重污染环境,对人的健康造成危害。因此,从解决生产用水及清洁生产角度出发,

应对选矿废水进行回收再利用。目前,国内外处理重金属废水,一般采用:(1)化学沉淀法;(2)吸附法;(3)气浮法;(4)化学还原法;(5)离子交换法;(6)混凝法;(7)膜分离法等^[4-5]。其中混凝法与其他方法相比,具有流程简单、操作方便、运行费用较低等优点^[6]。

1 试样及试验方法

1.1 试样

试验所用废水取自西南某铅锌矿。取的实际选矿废水有三种,分别是:硫化锌精矿浓缩溢流水、硫精矿浓缩溢流水、硫化矿尾矿水。各种实际选矿废水的水质监测结果见表1。

由表1可知,硫精矿水COD_{Cr}值、Pb、Cu等指标较其它废水的高,是属于最难处理的废水。锌精矿

收稿日期:2009-05-18

作者简介:赵学中,学士,工程师,主要从选矿工艺及矿山环保研究工作。

溢流水的 Pb、Zn 浓度虽然相对较低,但都超出国家排放标准,锌精矿溢流水 COD_{Cr} 值中等,这些表明,相对来说锌精矿溢流水为中等难处理的废水。硫化尾矿水的重金属浓度较低,接近或者达到国家排放标准,其 COD_{Cr} 值也最低,说明硫化尾矿水为较容易处理的废水。

表 1 各种选矿废水水质测定结果
Table 1 The determination result of various kinds flotation wastewater

| 项目 | 硫精矿水 | 锌精矿水 | 硫化尾矿水 |
|--|--------|--------|--------|
| pH | 12.88 | 6.57 | 6.81 |
| COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹) | 592.00 | 247.50 | 186.00 |
| Pb 含量/(mg·L ⁻¹) | 285.5 | 6.475 | 0.57 |
| Zn 含量/(mg·L ⁻¹) | 2.285 | 4.605 | 0.28 |
| Cu 含量/(mg·L ⁻¹) | 0.865 | 0.28 | 0.03 |

硫精矿废水、锌精矿废水、硫化尾矿水按 0.5:0.05:0.45 比例配制混合废水,这个比例是按这三种废水实际水量大小得出的,混合废水水质见表 2。

表 2 混合选矿废水水质测定结果
Table 2 The determination result of mixed flotation wastewater (mg/L)

| 水样 | pH | Cu | Pb | Zn | COD _{Cr} | 起泡性 |
|------|-------|-------|-------|------|-------------------|-----|
| 混合废水 | 12.73 | 0.060 | 53.61 | 2.21 | 355 | 强 |

由表 2 可知,虽然低 pH 锌精矿废水和硫化尾矿水的混入,使混合废水 pH 值有所降低,但混合废水原水的 pH 仍然很高,达到 12.73,但混合废水原水中 Cu、Pb、Zn 的含量及 COD_{Cr} 值较硫精矿废水有明显的降低,这有利于废水的净化处理。

1.2 试验仪器和试剂

试验主要设备:pH 计、ZR4-6 混凝试验搅拌机、电子天平、721 分光光度计、消解装、原子吸收光谱仪、超滤过滤机、烘箱、空压机、COD_{Cr} 快速测定仪。

主要试剂:硅酸钠(分析纯)、硫酸铝钾(明矾,化学纯)、聚丙烯酰胺(工业纯,非离子型)、硫酸汞(分析纯)、硫酸银(分析纯)、浓硫酸(分析纯)、重铬酸钾(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯)、氧化镧(分析纯)。

1.3 试验方法^[7-9]

取废水于 100mL 烧杯中,加入含 0.5g/L 的明矾溶液后,置于 ZR4-6 混凝试验搅拌机上,快速搅拌 1min,使混凝剂与水样充分混合;然后投加 PAM 快速搅拌 30s,再慢速搅拌 5min,静沉 30min 取上清液测定水质。在混凝试验过程中观察加入混凝剂所生成矾花的速度、大小、体积及沉降速度。混凝沉淀

后,取混凝沉淀上清液加入一定量的粉末活性炭后搅拌,取上清液测定水质,同时将清液倒入浮选机观察其起泡性。

2 试验结果与讨论

2.1 明矾用量对混合废水沉淀的影响

考虑到明矾较 PFS 和 PAC 便宜,且本身不含有影响 COD_{Cr} 测定的还原性成分,因此选用它作为混凝沉淀剂,表 3 给出了混凝沉淀试验的试验结果,试验所用废水的 pH = 11.30。

表 3 明矾用量对混凝沉淀效果的影响

| 明矾用量 | coagulation precipitation (mg/L) | | | | | | |
|-------------------|----------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 50 |
| Pb | 53.61 | 16.30 | 14.50 | 8.00 | 7.50 | 5.50 | 5.62 |
| Zn | 2.21 | | | | | | |
| COD _{Cr} | 355 | 323 | 320 | 330 | 310 | 315 | 305 |

表 3 的试验结果表明,用明矾作混凝沉淀剂对于脱除废水中 Pb、Zn 效果非常明显,当明矾加入量为 20~30mg/L 时,铅锌有较高的去除率,但混凝沉淀后出水中的 Pb 浓度不能达到国家排放标准。混凝沉淀过程对废水中的 COD_{Cr} 物质也有一定去除作用,但效果不明显。为进一步强化脱除效果,又做了添加助凝剂 PAM 及在不同 pH 值下的废水混凝沉淀效果试验。

2.2 pH 值对混凝沉淀效果的影响

pH 值对明矾(20mg/L) + PAM(0.2mg/L) 混凝沉淀实际废水效果的影响见表 4。

表 4 pH 值对混凝沉淀废水效果的影响

| pH 值 | precipitation (mg/L) | | | | |
|-------------------|----------------------|-------|-------|------|------|
| | 11.30 | 11.01 | 10.02 | 9.10 | 8.02 |
| Pb | 12.91 | 8.18 | 0.89 | 0.72 | 1.63 |
| Zn | 2.21 | 1.82 | 0.63 | 0.55 | 1.03 |
| COD _{Cr} | 318 | 313 | 305 | 300 | 293 |

从表 4 的试验结果可以看出,明矾在废水 pH 值为 9~10 时的混凝沉淀效果最佳,其混凝沉淀效果受废水 pH 的影响,这与这些重金属离子为两性离子有关。

2.3 活性炭用量对废水吸附效果的影响

混凝沉淀试验过程中固定明矾用量为 20mg/L, PAM 用量为 0.2mg/L,混凝沉淀出水水质为:COD_{Cr} = 318mg/L, Pb = 0.89mg/L, pH = 10.07, 混凝沉淀出水作为吸附试验用水。粉末活性炭用量对吸附效果影响的试验结果列于表 5,吸附时间为 30min。

表 5 粉末活性炭用量对吸附效果影响
Table 5 Effect of powdered activated carbon dose on adsorption

| 粉末活性炭用量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 |
|--|------|------|------|------|------|
| $\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 340 | 180 | 160 | 150 | 145 |
| Pb 含量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 0.89 | 0.65 | 0.53 | 0.24 | 0.20 |
| Zn 含量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 0.63 | 0.50 | 0.42 | 0.32 | 0.30 |
| 起泡性 | 强 | 较强 | 中 | 弱 | 弱 |

由表 5 的试验结果可以知道,加入 20mg/L 的粉末活性炭后,处理后出水的 COD_{Cr} 从原来的 318mg/L 降低到 180mg/L,有较大幅度的降低,起泡性也相应减弱。随着粉末活性炭用量的进一步增加,出水起泡性变得越来越弱,同时出水的 COD_{Cr} 也进一步降低。因此,用粉末活性炭来吸附脱除废水中的 COD_{Cr} 物质和降低废水起泡性是有效的。考虑到废水净化成本,适宜的粉末活性炭用量为 20~40mg/L。

2.3 净化废水浮选试验

在混合废水混凝沉淀净化试验的基础上,设计了浮选废水净化处理与回用试验。新鲜水浮选试验指标见表 6,废水回用浮选试验指标见表 7。原矿品位为铅:1.90%,锌:6.19%。

表 6 用新鲜水的选矿指标

Table 6 Operation results of flotation plant without wastewater recycling

| 产品 | $\gamma/\%$ | 品位/ $\%$ | | 回收率/ $\%$ | |
|-----------------|-------------|----------|-------|-----------|-------|
| | | Pb | Zn | Pb | Zn |
| K_{Pb} | 2.53 | 65.28 | 5.09 | 84.3 | 2.1 |
| K_{Zn} | 10.44 | 1.95 | 54.39 | 10.4 | 91.2 |
| x | 87.03 | 0.12 | 0.48 | 5.3 | 6.7 |
| 原矿 | 100.00 | 1.96 | 6.23 | 100.0 | 100.0 |

表 7 废水回用后的浮选指标

Table 7 Operation results of flotation plant under the condition of reusing wastewater

| 产品 | $\gamma/\%$ | 品位/ $\%$ | | 回收率/ $\%$ | |
|-----------------|-------------|----------|-------|-----------|-------|
| | | Pb | Zn | Pb | Zn |
| K_{Pb} | 2.49 | 64.33 | 4.38 | 84.2 | 1.8 |
| K_{Zn} | 10.45 | 1.88 | 53.99 | 10.3 | 92.2 |
| x | 87.07 | 0.12 | 0.42 | 5.5 | 6.0 |
| 原矿 | 100.00 | 1.90 | 6.12 | 100.0 | 100.0 |

对比表 6 和表 7 可知,经混凝沉淀工艺适度净化处理后的废水全部回用于生产后的选别指标与没有回用时基本一样,铅品位从原来的 65.28% 降低到 64.33%,回收率从 84.3% 变为 84.2%,锌精矿品位从原来的 54.39% 降低到 53.99%,回收率从 91.2% 提高到 92.2%,产品质量及回收率基本上没有变化,从保护环境的角度考虑,废水回用有利于节

约水资源保护水环境。另外,浮选过程中浮选药剂的使用量大大减少,尤其是起泡剂松醇油在铅选别中几乎不用。而且通过调节活性炭的用量可以达到提高浮选指标的作用。

3 结论

(1)用明矾作混凝剂,PAM 作助凝剂,对硫精矿废水、锌精矿废水、硫化矿尾矿水按 0.5:0.05:0.45 比例配制的混合废水的混凝沉淀试验结果表明:pH 对明矾混凝沉淀效果的影响最明显,其次是明矾用量,混凝沉淀最佳 pH 值为 9 左右,明矾用量 20~30mg/L 足够,在此条件下,此类混合废水混凝后出水的水质指标为:pH9,Pb 浓度 0.89mg/L,Zn 浓度 0.63mg/L, COD_{Cr} 值为 305mg/L。

(2)加入 20mg/L 的粉末活性炭后,处理后出水的 COD_{Cr} 从原来的 318mg/L 降低到 180mg/L,有较大幅度的降低,起泡性也相应减弱。

(3)试验发现,混凝沉淀对 COD_{Cr} 去除率较小,活性炭吸附对起泡剂和 COD_{Cr} 去除率高。

(4)经混凝沉淀+活性炭工艺适度净化处理后的废水全部回用于浮选试验,选别指标产品质量及回收率基本上没有变化,从保护环境的角度考虑,这一点有利于节约水资源保护水环境。另外,浮选过程中浮选药剂的使用量大大减少,而且通过调节活性炭的用量可以达到提高浮选指标的作用。

参考文献:

- [1] 黄益宗,王毅力.选矿废水的污染治理及其循环利用对策[J].科技创新导报,2008(4):183-185.
- [2] 马尧,孙占学.矿山废水的危害及其治理中的微生物作用[J].科技情报开发与经济,2006,16(10):166-167.
- [3] 刘有才,钟宏,刘洪萍.重金属废水处理技术研究现状与发展趋势[J].广东化工,2005(4):36-39.
- [4] 邓敬石,张宗华,陈家栋.浅谈含重金属离子的铅锌矿尾矿废水危害及治理[J].云南冶金,2002,31(2):20-22.
- [5] 张子间.碱性矿山废水处理技术研究进展[J].金属矿山,2005(9):10-12.
- [6] 郑雅杰,彭振华.铅锌矿选矿废水的处理及循环利用[J].中南大学学报,2007,38(3):468-472.
- [7] 袁增伟,孙水裕,赵永斌,等.选矿废水净化处理及回用试验研究[J].水处理技术,2002,28(4):232-234.
- [8] 王孝武,孙水裕,戴文灿.铅锌硫化矿浮选清洁生产的应用研究[J].矿业安全与环保,2006,33(1):46-48.
- [9] 严群,罗仙平,赖兰萍,等.会东铅锌矿选矿废水净化回用工艺的试验研究[J].工业水处理,2008,28(3):12-24.