

铅锌矿选矿废水净化回用工艺的试验研究

严群^{1,2}, 韩磊³, 赖兰萍³, 罗仙平³

- (1. 江西理工大学建筑与测量工程学院, 江西 赣州 341000;
2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;
3. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要:为解决某铅锌矿选矿废水循环利用的问题,重点对自然降解、混凝沉降、混凝沉降-活性炭吸附及 Na_2SO_3 处理等方法,分别进行了回用方案的试验研究。其中,混凝沉降-活性炭吸附处理,可有效去除废水中的重金属离子及有机污染物,处理后的选矿废水回用作选矿用水,不会对选矿指标造成不利影响,可实现选矿厂废水的零排放。

关键词: 铅锌矿; 选矿废水; 自然降解; 混凝沉淀; 活性炭吸附

中图分类号: X703 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-4051 (2007) 09-0057-04

Study on mineral concentration wastewater reuse in zinc mine

YAN Qun^{1,2}, HAN Lei³, LAI Lan-ping³, LUO Xian-ping³

- (1. School of Architectural and Survey Engineering, Jiangxi University of Science & Technology, Ganzhou 341000, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science & Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Experiments of autogenous sedimentation, coagulating sedimentation and activated-carbon adsorbing separation etc. disposed mining wastewater were conducted in order to reuse mining wastewater. The results showed that COD_{Cr} and heavy metal ion of wastewater could be removed effectively by coagulating sedimentation-activated carbon adsorbing separation; the disposed wastewater could be discharged directly or reused to mineral concentration without influencing mineral concentration process. The zero discharge of mineral concentration wastewater could be realized.

Key words: lead-zinc mine; mining wastewater; autogenous sedimentation; coagulating sedimentation; activated carbon adsorb

四川省攀西地区某铅锌矿是一含铅、锌、银等多金属的大型矿山,每年选矿生产耗水量约为 200 万 m^3 ,所用水为山水,且需与周围农村共同分享,在枯水季节与农村需水高峰期,选厂经常因无水而停产。而选矿生产所产生的废水,不同程度地含有重金属离子及选矿药剂,如黄药、松醇油、硫化物、氧化物、酸、碱、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等,它们的直接外排,严重污染了周边水体环境^[1]。因此,从解决生产用水及清洁生产角度出发,应考虑对选矿废水进行回收再利用。由于该选矿厂在选

矿时,采用了大量石灰^[2],造成选矿废水 pH 值过高,且残留的浮选药剂使得废水的 COD_{Cr} 较高、重金属含量高、废水的起泡性强等问题,直接回用会影响选矿指标。尤其是在铅选别过程中,由于黄药对锌矿物有极强的捕收能力,而 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 离子又能活化锌矿物,故废水回用时,残留的黄药与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 离子将会严重影响铅精矿质量,使铅精矿中锌含量过高。为此,针对该矿的实际情况,重点对自然降解、 Na_2SO_3 处理、混凝沉降及混凝沉降-活性炭吸附等方法,分别进行了回用方案的试验研究,以探索该矿选矿废水综合利用的有效途径。

1 试样性质

收稿日期: 2007-06-19

作者简介: 严群 (1973-), 女, 江西于都人, 主要研究方向: 矿物加工理论与工艺、水污染控制技术。

试样分为两部分：① 铅锌原矿一份，元素含量：Pb 0.81%、Zn 10.89%、Ag 73g·t⁻¹、Cu 0.08%、Al₂O₃ 4.46%、SiO₂ 32.89%、CaO 10.12%、MgO 10.21%。② 取自该铅锌矿选矿厂的生产水与选矿废水样。生产水与选矿废水水质见表1。

表1 选矿废水水质

项目	生产用水	选矿废水
pH	8.68	12.00
浊度/NTU	1.06	0.59
COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	15.6	97.36
Pb/mg·L ⁻¹	0.256	0.427
Zn/mg·L ⁻¹	0.890	0.847
Cu/mg·L ⁻¹	0.635	0.635
Cd/mg·L ⁻¹	0.023	0.029
Cr/mg·L ⁻¹	0.032	0.049
SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	45	300
Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	4.83	21.03
TFe/mg·L ⁻¹	<0.1	<0.1

2 试验方法及结果分析

2.1 自然降解后回用

由于该铅锌矿的选矿废水是直接由选矿厂自流至尾矿库，各类药剂在尾矿库进行自然净化与降解后，水质趋于稳定。因此，尾矿库溢流水全部返回生产中利用，是选矿废水回用首选方案之一。

用新鲜水进行闭路试验，试验结果见表2。试验过程中产生的尾矿水自然放置15d，分析放置前后水质，结果见表3。由表3可知，经过自然净化与降解后，选矿废水中的重金属离子除Pb²⁺外，都有不同程度的下降，而有机药剂的残留量也有限。将经自然降解的选矿废水回用进行闭路试验，试验过程中发现，回水对锌浮选循环影响有限，但对铅循环选别仍有较大影响，突出表现在有明显的锌矿物上浮，而且泡沫易发粘，其试验结果见表4，产生的二次选矿废水水质分析结果见表5。

由表1与表4对比可知，选矿废水经自然降解后回用于闭路试验，试验所得的铅精矿中锌含量过高而影响产品质量；由表3与表5对比可知，选矿废水自然降解后回用，所产生的二次废水中重金属离子有一定程度的富集，同时COD_{Cr}也有升高的趋

表2 新鲜水闭路试验结果/%

产品名称	产率	品位		回收率	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿	0.95	58.23	5.67	68.09	0.49
锌精矿	18.84	0.61	55.75	14.15	96.20
尾矿	80.21	0.18	0.45	17.76	3.31
原矿	100.00	0.81	10.92	100.00	100.00

表3 自然降解前后水质分析结果/mg·L⁻¹

项目	pH	COD _{Cr}	Pb	Zn	Cu
自然降解前	13.13	157.68	5.67	0.48	3.3
自然降解后	13.13	38.45	5.18	0.29	0.48

注：*单位为mg·L⁻¹

表4 选矿废水自然降解后全部回用的闭路试验结果/%

产品名称	产率	品位		回收率	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿	1.60	30.34	19.17	59.90	2.86
锌精矿	18.86	0.50	53.65	11.64	94.39
尾矿	79.54	0.29	0.37	28.46	2.75
原矿	100.00	0.81	10.72	100.00	100.00

表5 选矿废水自然降解后回用所产生的废水水质分析结果/mg·L⁻¹

项目	pH	COD _{Cr}	Pb	Zn	Cu
铅精矿过滤水	12.02	186.1	8.48	1.08	2.06
锌精矿与尾矿过滤水	12.01	194.3	5.90	0.93	7.73

势，可见对选矿废水不经过深度处理就直接回用，不仅选矿效果较差，而且产生的选矿废水中重金属离子的富集，将可能进一步恶化选矿指标。因此，要想将选矿废水回用作选矿用水，必须进行适度处理。

2.2 Na₂SO₃处理后回用

由于浮选工艺过程中采用的 Na₂SO₃能对废水中的重金属离子发生氧化还原反应，而可降低废水中的重金属离子浓度，因此采用 Na₂SO₃处理（加入量 0.2 g/L）闭路试验过程中产生的尾矿水后，直接回用作选矿用水，试验结果见表 6，产生的二次选矿废水水质分析结果见表 7。

表 6 Na₂SO₃处理后的选矿废水回用的闭路试验结果/%

产品名称	产率	品位		回收率	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿	0.92	54.32	10.62	61.54	0.90
锌精矿	19.01	0.59	55.01	13.81	96.02
尾矿	80.07	0.25	0.42	24.65	3.08
原矿	100.00	0.81	10.89	100.00	100.00

表 7 Na₂SO₃处理选矿废水后回用所产生的废水水质分析结果/mg·L⁻¹

项目	pH	COD _{Cr}	Pb	Zn	Cu
铅精矿过滤水	12.58	132.1	5.18	0.29	0.48
锌精矿与尾矿过滤水	12.58	145.3	5.22	0.69	2.45

由表 4 与表 6 比较可知，选矿废水经过 Na₂SO₃处理后回用，可获得比经自然降解处理后回用更好的选矿指标，其中铅精矿品位提高，而其内锌含量降低较多，但与新鲜水试验结果表 2 相比，仍有较大差距，因此，对混凝沉降处理选矿废水后回用进行了研究。

2.3 混凝沉降处理后回用

选用了 3 种凝聚剂：聚合硫酸铁、聚合氯化铝和明矾对选矿废水进行混凝沉降试验，另外，还选

用聚丙烯酰胺（PAM）作助凝剂。试验结果表明，三种凝聚剂都能较有效的去除重金属离子，但不能有效降低废水的 COD_{Cr}。明矾与聚丙烯酰胺对选矿废水进行混凝沉降处理的水质测试结果见表 8。考虑到三种凝聚剂中明矾比较便宜且运输方便，因此选用明矾作为凝聚剂与 PAM 一起对选矿废水进行混凝沉降处理，适宜的用量取明矾 30mg/L，PAM 0.2 mg/L。

表 8 混凝沉降处理选矿废水后水质分析 /mg·L⁻¹

项目	PAM 用量		0.2					0.4		
	明矾用量									
	0	0	10	20	30	0	10	20	30	
Pb	8.91	4.40	2.93	1.85	1.81	4.35	2.88	1.84	1.80	
Zn	1.90	0.82	0.16	0.07	0.06	0.82	0.15	0.08	0.06	
Cu	7.36	5.81	4.64	2.56	0.6	4.92	3.73	1.42	0.5	
COD _{Cr}	136.42	128.36	120.21	115.78	114.08	130.84	128.06	124.57	120.52	

选矿废水经过混凝沉降处理后，出水清澈透明，重金属离子达到国家排放标准。回用的试验结果见表 9，产生的二次选矿废水水质分析结果见表 10。

由表 8 可知，虽然经混凝沉降处理后，选矿废水中的重金属离子含量很低，但 COD_{Cr} 的去除有限，而且废水的起泡能力强。由表 2 与表 9 比较可

知，混凝沉降处理后的选矿废水回用试验过程中发现，废水的起泡能力对铅浮选影响极大，同时经混凝沉降处理过的废水中 COD_{Cr} 还较高，即含有一定量的黄药类捕收剂，从而使得铅精矿质量下降。所以，混凝沉降处理后的选矿废水不能直接回用，必须进一步脱除废水中的有机物质，以降低废水的 COD_{Cr}。

表9 混凝沉降处理选矿废水后回用的闭路试验结果/%

产品名称	产率	品位		回收率	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿	1.28	41.73	13.27	65.42	1.56
锌精矿	19.61	0.31	53.21	7.45	95.55
尾矿	79.11	0.28	0.40	27.13	2.89
原矿	100.00	0.82	10.92	100.00	100.00

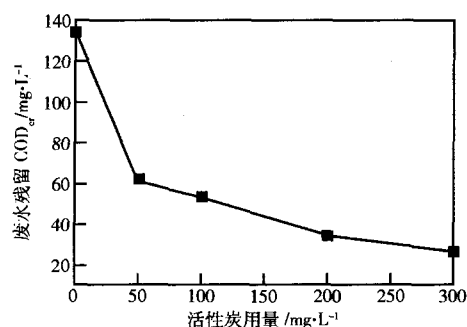
表10 混凝沉降处理选矿废水后回用所产生的废水水质分析结果/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	pH	COD_{Cr}	Pb	Zn	Cu
铅精矿过滤水	12.02	123.2	14.88	3.15	1.95
锌精矿与尾矿过滤水	12.01	158.5	6.53	1.05	5.17

2.4 混凝沉降-活性炭吸附处理后回用

选矿废水仅通过混凝沉降处理后回用,对选别指标影响较大,这主要是因为废水中还含有一定量的浮选有机药剂。对选矿废水中残余有机药剂多采用吸附法处理,而常用的吸附剂就是活性炭^[3,4],因此试验中优先选用活性炭作为吸附剂进行研究。作为吸附剂的活性炭为粉末状活性炭,试验结果见图1。

由图1可见,加入50 mg/L 粉状活性炭后,选矿废水 COD_{Cr} 由没加时的 136.42 mg/L 降低到 61.20 mg/L, 下降幅度较大,试验中也发现,废水的起泡性也有一定的减弱。随着活性炭用量的增加,废水的 COD_{Cr} 逐步降低,其起泡性也变得越来越弱。因此,粉末状活性炭可有效降低废水的 COD_{Cr} , 并且降低废水的起泡性。考虑到废水净化处理成本,适宜的粉末状活性炭用量为50~100

图1 活性炭用量对混凝沉降-活性炭吸附处理选矿废水残留 COD_{Cr} 的影响

mg/L。

混凝沉降-活性炭吸附处理选矿废水后回用的试验结果见表11,所产生的废水水质分析结果见表12。

表11 混凝沉降-活性炭吸附处理选矿废水后回用的闭路试验结果/%

产品名称	产率	品位		回收率	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿	0.90	58.99	6.51	65.24	0.54
锌精矿	18.81	0.65	55.60	15.02	96.28
尾矿	80.29	0.20	0.43	19.74	3.18
原矿	100.00	0.81	10.86	100.00	100.00

表12 混凝沉降-活性炭吸附处理选矿废水后回用后所产生的废水水质/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	pH	COD_{Cr}	Pb	Zn	Cu
铅精矿过滤水	12.02	98.2	10.9	1.65	1.74
锌精矿与尾矿过滤水	12.01	112.5	15.2	1.04	5.06

由表11与表2比较可知,选矿废水经混凝沉降-活性炭吸附处理后回用,可得到与新鲜水相近的选矿指标,也即经此法处理的选矿废水回用,不

会对选别指标造成不利影响,同时废水的回用率可达到100%。

(下转第64页)

5 锚杆支护对破碎煤体锚固作用

从巷道支护的角度来看,锚杆及其锚固范围内的围岩,是相互作用的统一体,该结构的力学特性,就是锚杆锚固作用的综合反映。

通过对不同煤柱尺寸下,巷道施加锚杆支护与未施加锚杆支护,围岩弹塑性区的对比分析可以得知,软弱破碎煤体经锚杆锚固后,在受力变形过程中,表现出较强的可塑性,整体稳定大大提高,可以在较大的变形范围内,维持强度基本稳定。在综放沿空掘巷条件下,锚杆主要锚固在浅部较破裂区域,此区围压较低,围岩对支护提供的径向约束很敏感,因此,安设锚杆可以较大程度地改善锚固区内煤体的综合强度。对不同煤柱尺寸下,巷道施加锚杆支护与未施加锚杆支护,围岩应力分布的对比分析可以得知,锚杆锚固软弱破碎煤体后,其残余强度和抗变形能力能明显提高,煤体的破坏方式变得易于控制,可以大大提高其承载能力;同时,锚固范围内的煤体,具有良好的适应变形的能力,使其在相当大的变形范围内保持承载能力。此外,该类围岩对围压很敏感,特别是在较低的围压范围内,随围压的增大,加固效果显著增大,而巷道周边浅部围岩主要是通过支护提供围压,因此,提高支护强度意义重大,这就要求锚杆支护能提供较高的预紧力和工作阻力,在巷道变形发展过程中增阻速度快,锚固力高。

6 结论

通过综放沿空巷道稳定性的离散元数值模拟分析,得到了本地地质条件下,综放沿空巷道稳定性与煤柱尺寸及支护方法的一些关系,总结如下:

(上接第 60 页)

3 结论

(1) 某铅锌矿选矿废水经自然降解,可有效去除废水中的 COD_{Cr} 及 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子,但对 Pb^{2+} 离子去除作用不大。在不改变选矿废水 pH 值的前提下,采用凝聚剂聚合硫酸铁、聚合氯化铝、明矾与助凝剂聚丙烯酰胺,均可将废水中的重金属离子有效去除,但不能有效降低 COD_{Cr} ,采用粉末状活性炭处理选矿废水,可有效降低废水的 COD_{Cr} 。

(2) 选矿废水的净化处理程度越低,废水的 COD_{Cr} 越高,废水中所含的有机浮选药剂也越高,如回用则将影响选别指标。经自然降解的废水,由于仍有较强的起泡性而会影响选别指标,所得铅精矿质量较差。经混凝沉降处理的选矿废水回用,同

(1) 煤柱尺寸及支护方式,对综放沿空巷道顶板下沉量和煤柱表面的水平位移值的影响十分明显,顶板下沉量和煤柱表面水平位移,会随着煤柱尺寸的增大和支护条件的改善而减小。巷道处于低应力区时,煤柱表面水平位移随煤柱尺寸的增大而减小,煤柱尺寸超过一定范围后,顶板下沉量的减小将非常有限。

(2) 煤柱中的应力环境,会随着煤柱尺寸及支护条件的变化而变化,随着煤柱尺寸的增大与支护条件的改善,煤柱中垂直应力及最终的残余应力值,会在一定程度上有所增加,改善了煤柱的受力环境。

(3) 锚杆支护可以有效的提高沿空巷道的稳定性,巷道进行锚杆支护后,顶板下沉量及煤柱帮的移近量,都有显著减小,顶板及煤柱中的应力峰值及残余应力增大,应力峰值持续时间延长;锚杆支护后,巷道围岩破坏区域显著减小,巷道稳定性得到提高。

参考文献

- [1] 侯朝炯,李学华.综放沿空掘巷围岩大小结构的稳定性原理[J].煤炭学报,2001,26(1):1-7.
- [2] 王泳嘉,邢纪波.离散单元法及其在岩土力学中的应用[M].沈阳:东北工学院出版社,1991.
- [3] 林崇德.层状岩石顶板破坏机制数值模拟过程分析[J].岩石力学与工程学报,1999,18(4):392-396.
- [4] 秦广鹏.综放沿空巷道稳定性分析及其混沌动力学评价[硕士学位论文][D].泰安:山东科技大学,2005.
- [5] 刘爱国,苗田,王云方,等.综放工作面回采巷道煤柱应力分析与参数优化[J].煤炭科学技术,2002,30(1):52-54.

样因未能解决废水的 COD_{Cr} 值偏高的问题而影响选别指标。而混凝沉降-活性炭吸附处理的选矿废水,不但降低了重金属离子浓度,还有效解决了废水中的 COD_{Cr} 值偏高的问题,回用后可得到与新鲜水相当的选矿指标,从而可实现选矿厂废水的零排放。

参考文献

- [1] 罗仙平,谢明辉.金属矿山选矿废水净化与资源化利用现状与研究发展方向[J].中国矿业,2006,15(10):51-56.
- [2] 邱廷省,罗仙平,陈卫华,等.提高会东铅锌矿选矿指标的试验研究[J].金属矿山,2004,(9):34-36.
- [3] 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.
- [4] 缪建成,王方汉,胡继华.南京铅锌矿废水零排放的研究与实践[J].金属矿山,2003,(8):56-58,62.