

铅锌矿选矿废水的处理及循环利用

郑雅杰, 彭振华

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 采用聚合硫酸铁(PFS)和 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂处理铅锌矿选矿废水。结果表明: 采用 PFS 处理选矿废水, 当剂量(以铁计)为 56 mg·L⁻¹ 时, Cu, Pb 和浊度去除率分别可达 90.63%, 99.97%和 100%, 但 Cr 去除率仅为 24.98%; 采用 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂处理选矿废水, 当剂量(以铁计)分别为 42 和 780 mg·L⁻¹ 时, Cu 和 Pb 去除率分别为 81.25%和 99.97%, Cr 去除率达到 88.74%, 但浊度去除率下降至 86.06%; 当剂量(以铁计)为 84 mg·L⁻¹, 并在 0.5 L 废水中加入 0.5 g Na₂S 时, Cu, Pb, Cr 和浊度去除率分别为 84.69%, 99.97%, 98.9%和 99.14%, 去除 Cr 效果显著增加, 处理后选矿废水中的 Cu, Pb, Zn 和 Cr 含量低于国家污水综合排放标准(GB8978—1996)。工业放大实验结果表明, 处理后废水可循环利用。

关键词: 选矿废水; 铬; 聚合硫酸铁; 硫酸亚铁; 硫化钠

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)03-0468-06

Treating and recycling of wastewater from lead-zinc mineral processing plant

ZHENG Ya-jie, PENG Zhen-hua

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Lead-zinc mineral processing wastewater was treated by polymeric ferric sulfate (PFS) and a complex coagulant of PFS-FeSO₄. The results show that after the wastewater is treated by PFS and the dosage of total iron is 56 mg·L⁻¹, the removal rates of Cu, Pb and turbidity are up to 90.63%, 99.97% and 100%, respectively, while the removal rate of Cr is only 24.98%. After the wastewater is treated by PFS-FeSO₄ and the dosages of total iron of PFS and FeSO₄ are separately 42 and 780 mg·L⁻¹, the removal rates of Cu and Pb are 81.25% and 99.97%, and the removal rate of Cr is up to 88.74%, but the removal rate of turbidity is down to 86.06%. After the wastewater is treated by PFS-FeSO₄, and 0.5 g sodium sulfide(Na₂S) is added into 0.5 L wastewater and the dosage of total iron is 84 mg·L⁻¹, the removal rates of Cu, Pb, Cr and turbidity are up to 84.69%, 99.97%, 98.9% and 99.14%, respectively. The surplus concentrations of Cu, Pb, Zn and Cr of the wastewater treated by the complex coagulant of PFS- FeSO₄ and Na₂S are under the Chinese standards of wastewater discharge (GB8978—1996). The industrial experimental proves that the treated wastewater can be recycled.

Key words: mineral processing wastewater; chromium; polyferric sulfate; copperas; sodium sulphide

西部矿业内蒙古分公司某铅锌矿采用乙硫氮、黄药为捕收剂, K₂Cr₂O₇ 为铅抑制剂, CuSO₄ 为锌活化剂, 对 Pb 和 Zn 进行浮选分离, 得到铅精矿和锌精矿。其

选矿废水中, 重金属 Cr 的含量达到 138.46 mg·L⁻¹, Pb 含量为 3.91 mg·L⁻¹, 浊度达 139.2 mg·L⁻¹, 颜色深, 气味大, 直接排放将严重污染水体。该矿山缺水, 所

收稿日期: 2006-08-31

基金项目: 西部矿业有限公司资助项目

作者简介: 郑雅杰(1959-), 男, 湖南常德人, 教授, 从事湿法冶金、电化学及环境保护研究工作

通讯作者: 郑雅杰, 男, 教授; 电话: 0731-8836285; E-mail: zzyjj01@yahoo.com.cn

以, 对其废水进行处理和循环利用具有重要意义。目前, 国内外处理含重金属废水的方法主要有化学沉淀法^[1-2]、气浮法^[3-4]、离子交换法^[5]、吸附法^[6-7]、混凝法^[8-10]、生物法^[11-12]等。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。本文作者采用聚合硫酸铁(PFS)和 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂对含重金属选矿废水进行混凝处理。处理后的选矿废水无色、无刺激性气味, Cr 和 Pb 的含量分别降至 0.42 mg·L⁻¹ 和 0.001 0 mg·L⁻¹。浮选实验结果表明, 处理后废水可循环利用。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

实验所用主要仪器有: JJ-4 六联电动搅拌机(金坛市富华电器有限公司制造), 微量取样器(200 μ), GDS-3B 光电式浊度仪(无锡科达仪器厂制造), pHS-25 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司制造), 原子吸收分光光度计(WXY-402C, 武汉制造)。

实验所用主要试剂有: 液体聚合硫酸铁(总铁质量浓度为 167.55 g·L⁻¹, 盐基度为 12.24%, 广东云浮硫铁矿企业集团公司生产), 绿矾(工业级, 广东云浮硫铁矿企业集团公司生产), 硫化钠(工业级), 聚丙烯酰胺(工业品), 选矿废水(西部矿业内蒙分公司生产)。

1.2 实验步骤

1.2.1 PFS 的制备

在硫铁矿烧渣与硫酸反应过滤后所得酸浸液中加入绿矾, 经氯酸钠氧化制得 PFS^[13-14]。

1.2.2 绿矾的制备

在硫铁矿烧渣与硫酸反应后酸浸液中加入机械活化硫精矿还原, 经冷却结晶、过滤、甩干、烘干得到绿矾^[15-16]。

1.2.3 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂的制备

取一定量绿矾加入总铁质量浓度为 167.55 g·L⁻¹、盐基度为 12.24%的液体 PFS 中, 加热溶解定容制得 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂, 其 PFS 与 FeSO₄ 复配物质的

量比为 1:1。

1.2.4 混凝实验

取 500 mL 选矿废水在六联搅拌器上进行混凝实验, 加入混凝剂后, 以 200 r/min 快搅 3 min, 加入聚丙烯酰胺(PAM), 以 60 r/min 慢搅 6 min, 静置 21 min。观察水样颜色变化, 取液面以下 2 cm 处水的清液测其浊度、pH 值、重金属含量。

1.3 分析方法

用光电式浊度仪测定浊度, 原子吸收光谱法测定重金属含量, 用 pH 计测定废水 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 PFS 对铅锌矿选矿废水处理效果的影响

实际所用选矿废水水质如表 1 所示。

PFS 对选矿废水进行混凝处理, 当废水 pH 值为 9.32 时, PFS 剂量对重金属离子去除率和浊度去除率的影响分别如图 1 和 2 所示。PFS 剂量以废水中总铁浓度计, 当废水中总铁为 1.0 mg·L⁻¹ 时, 即在 1 L 废水中加入 5.97×10⁻³ mL 液体 PFS。

由图 1 可知, Cu 和 Pb 去除率随 PFS 剂量增加而增加, 但剂量达到 56 mg·L⁻¹ 时, 继续增加 PFS 剂量, Cu 和 Pb 去除率基本不变, 其 Cu 和 Pb 最大去除率分别为 90.63%和 99.97%, 其残余浓度分别为 0.06 和 0.001 0 mg·L⁻¹。而 Cr 去除率随 PFS 剂量增加而缓慢增加, 当 PFS 剂量为 56 mg·L⁻¹ 时, Cr 去除率为 11%; 当 PFS 剂量为 84 mg·L⁻¹ 时, Cr 去除率才达到 24.98%, 残余浓度高达 28.85 mg·L⁻¹。

由图 2 可知, 处理后废水 pH 值即终点 pH 值随 PFS 剂量增加而降低, 浊度随 PFS 剂量增加而增加, 但当剂量为 56 mg·L⁻¹ 时浊度去除率达到 100%, 此时废水呈透明淡黄色。

混凝过程中多铁核胶体以及产生的氢氧化铁沉淀物对 Cu 和 Pb 具有较强的吸附作用, PFS 剂量增加时, 废水中多铁核胶体和氢氧化铁沉淀物增加, Cu 和 Pb 去除率增大。除吸附作用外, 混凝剂产生的氢氧化铁对重金属离子还具有包裹、夹带、共晶等作用。由于

表 1 选矿废水水质

Table 1 The quality of mineral processing wastewater

pH 值	$\rho(\text{Cu})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Pb})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Zn})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cr})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	浊度	颜色	气味
9.32	0.64	3.91	0.32	38.46	139.2	黄绿色	刺鼻

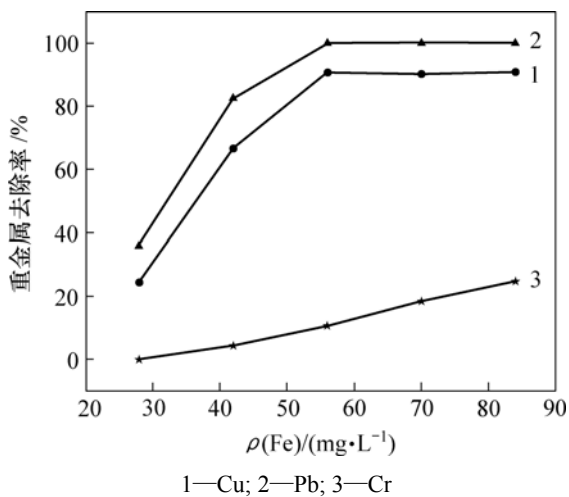


图 1 PFS 剂量对重金属离子去除率的影响

Fig.1 Influence of PFS dosage on removal rates of heavy metal

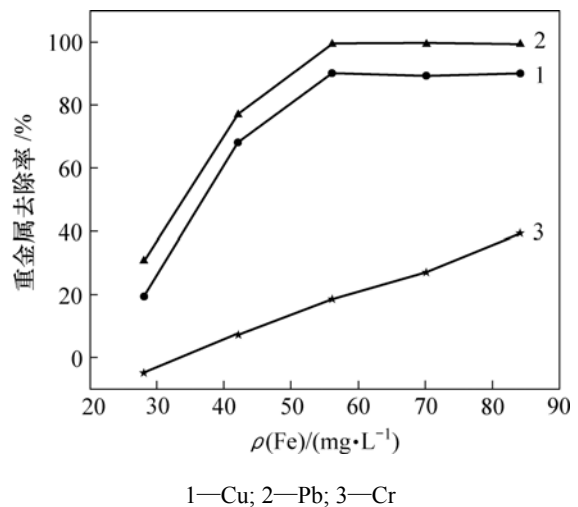


图 3 PFS-FeSO₄ 剂量对重金属去除率的影响

Fig.3 Influence of PFS-FeSO₄ dosage on removal rates of heavy metal

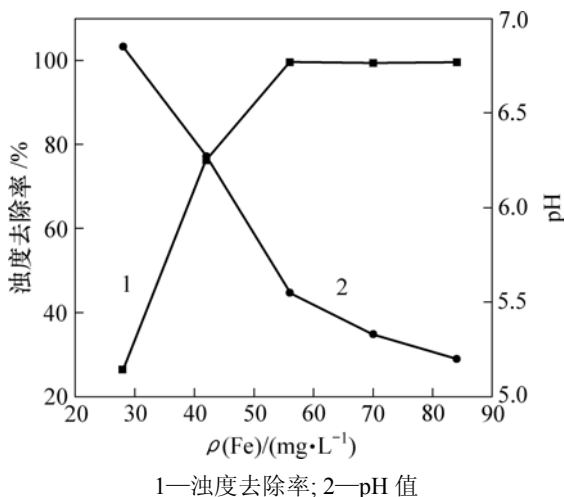


图 2 PFS 剂量对浊度去除率和终点 pH 值的影响

Fig.2 Influence of PFS dosage on removal rate of turbidity and pH value

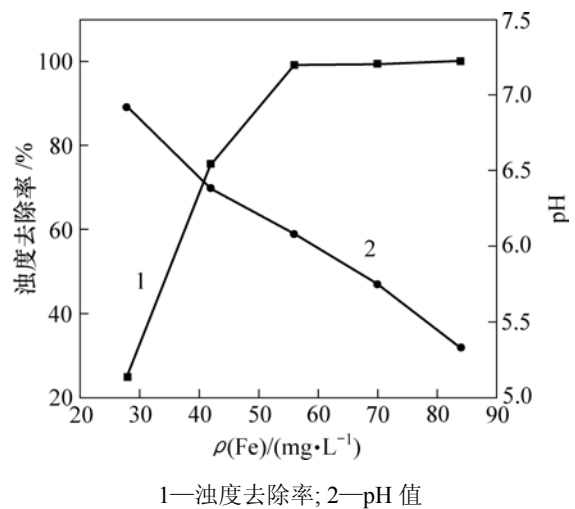


图 4 PFS-FeSO₄ 剂量对浊度去除率和终点 pH 值的影响

Fig.4 Influence of PFS-FeSO₄ dosage on removal rate of turbidity and pH value

该选矿废水采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为捕收剂, Cr^{6+} 在废水中以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在, 而不形成氢氧化物沉淀, PFS 产生的絮凝体对 Cr^{6+} 的吸附能力弱, 导致去除率较低。

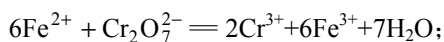
PFS 剂量增加, 废水酸性增强。因此, pH 值随 PFS 剂量增加而下降。废水中胶体粒子和悬浮物去除效果随着 PFS 剂量的增加而增加, 因此, 废水浊度随 PFS 剂量增加而降低。

2.2 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂对选矿废水处理效果的影响

采用 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂对选矿废水进行处理时, 所用 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂按 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 物质的量比为 1:1 复配。PFS-FeSO₄ 复合混凝剂剂量对重金属离子去除率和浊度去除率的影响如图 3 和图 4 所示。

由图 3 和图 4 可知, PFS-FeSO₄ 复合混凝剂和 PFS 处理铅锌矿选矿废水规律基本一致, Cr 去除率有所增加。复合混凝剂剂量为 $56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cu, Pb, Cr 和浊度去除率分别为 91.09%, 99.97%, 22.49% 和 99.07%, Cu, Pb 和 Cr 残余浓度分别为 0.057 , $\leq 0.001 0$ 和 $29.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。复合混凝剂剂量为 $84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cr 去除率为 42.49%, 残余浓度为 $22.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 处理后废水呈透明淡黄色。

由于 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂中的 FeSO_4 还原性较强, 使废水中一部分 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} , 当 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 后, Cr^{3+} 发生水解生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 其反应式为:



因此, PFS-FeSO₄ 复合混凝剂去除 Cr⁶⁺ 的效果好于 PFS。

实验结果表明, FeSO₄ 有利于 Cr 的去除, 使用 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂处理废水时, 可适当增加 FeSO₄ 用量。当废水 pH 值为 9.32 时, PFS 用量为 42mg·L⁻¹, FeSO₄ 用量(以铁计)对 Cr、浊度去除率的影响分别如图 5 和图 6 所示。

由图 5 可知, 在使用 PFS-FeSO₄ 处理废水过程中, 当 FeSO₄ 剂量(以 Fe 计)增加到 780 mg·L⁻¹ 时, Cr 去除率达到 88.74%; 继续增加 FeSO₄ 剂量, Cr 去除率反而下降。由图 6 可知, 浊度去除率和 pH 值均随 FeSO₄ 剂量增加而降低。因此, 使用 PFS-FeSO₄ 处理废水时, 增加 FeSO₄ 用量有利于 Cr 的去除, 但浊度去除率降低。

单独使用绿矾处理废水, 当废水 pH 值为 9.32, 绿矾剂量(以 Fe 计)为 84 mg·L⁻¹ 时, 处理后废水水质如表 2 所示。

由表 2 可知, 单独使用绿矾处理铅锌矿选矿废水效果差。

对于 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂, 加大 FeSO₄ 的剂量,

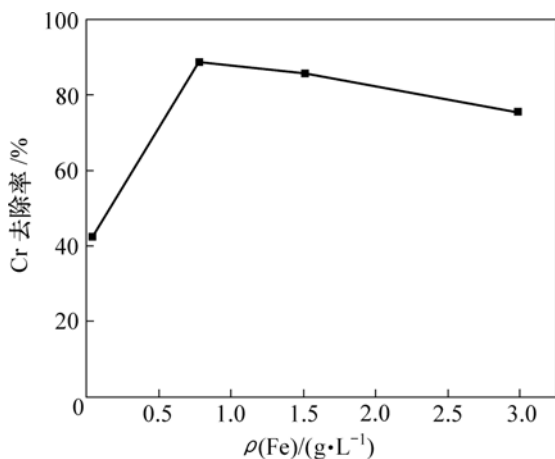
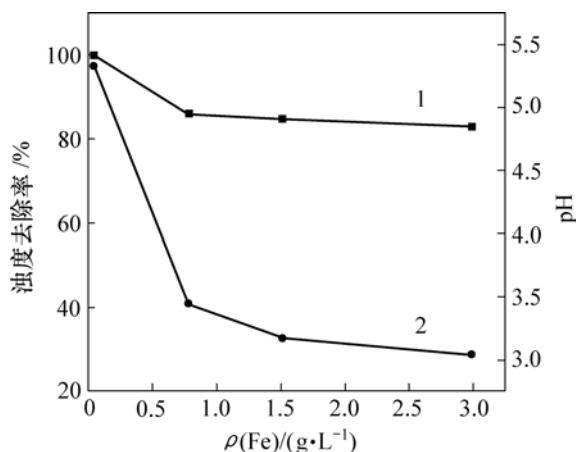


图 5 FeSO₄ 剂量对 Cr 去除率的影响

Fig.5 Influence of FeSO₄ dosage on removal rate of Cr



1—浊度去除率; 2—pH 值

图 6 FeSO₄ 剂量对浊度去除率和终点 pH 值的影响

Fig.6 Influence of FeSO₄ dosage on removal rate of turbidity and pH value

有利于 Cr⁶⁺ 的去除。但由于 FeSO₄ 为偏酸性物质, 加入后使废水 pH 值下降, 使 ζ 电位逐渐升高, 胶体变得稳定而分散, 余浊逐渐升高, Cr 去除率下降。

2.3 Na₂S 作用下 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂对选矿废水的处理效果的影响

由于 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂去除 Cr 的效果有限, 为了增加除 Cr 效果, 在加入 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂后再加入 Na₂S 进行混凝处理。当废水 pH 值为 9.32, PFS-FeSO₄ 中 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的物质的量比为 1:1, PFS-FeSO₄ 复合混凝剂剂量(以铁计)为 56 mg·L⁻¹ 时, 在 500 mL 废水中加入硫化钠(Na₂S)进行混凝处理, Na₂S 用量对 Cr 去除率的影响如表 3 所示。

由表 3 可知, Na₂S 用量为 0.25 g·L⁻¹ 时, Cr 去除率为 82.6%, 其残余浓度达 6.69 mg·L⁻¹; Na₂S 用量达到 0.5 g·L⁻¹ 时, Cr 去除率达到 98.9%, 残余浓度仅为 0.42 mg·L⁻¹, 低于国家污水综合排放标准 0.5 mg·L⁻¹。继续增加 Na₂S 用量, 除 Cr 效果变化不大。考虑处理成本和结合国家污水综合排放标准, 确定 Na₂S 的适宜用量为 0.5 g。此剂量下处理后废水水质如表 4 所示。

表 2 绿矾处理后选矿废水水质

Table 2 Quality of mineral processing wastewater treated by copperas

水质参数	ρ(Cu)	ρ(Pb)	ρ(Zn)	ρ(Cr)	浊度
残余浓度/(mg·L ⁻¹)	0.29	2.57	0.28	38.46	66.4
去除率/%	54.69	34.27	15.16	4.46	52.51

注: 选矿废水呈黄色, pH=7.4。

表 3 500 mL 废水中 Na₂S 用量对 Cr 去除率的影响

Table 3 Influence of dosage of sodium sulfide on removal rate of Cr in 0.5 L wastewater

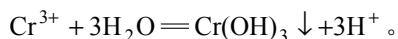
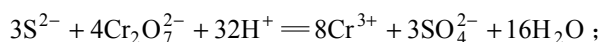
	Na ₂ S 用量/g			
	0.25	0.50	1.00	1.50
残余浓度/(mg·L ⁻¹)	6.69	0.42	0.27	0.38
Cr 去除率/%	82.6	98.9	99.3	99.0

表 4 Na₂S 作用下 PFS-FeSO₄ 处理后选矿废水水质Table 4 Quality of mineral processing wastewater treated by PFS-FeSO₄ and Na₂S

水质参数	ρ(Cu)	ρ(Pb)	ρ(Zn)	ρ(Cr)	浊度
去除率/%	84.69	99.97	9.38	98.90	99.14
残余浓度/(mg·L ⁻¹)	0.098	0.001	0.29	0.42	1.2
排放标准(一级)	0.5	1.0	2.0	0.5	

注: 选矿废水无色、无味, pH=7.2。

由表 4 可知, 由于 Na₂S 的作用, Cr 去除率达到 98.9%, 废水水质 Cu, Pb, Zn 和 Cr 达到国家污水综合排放标准(GB8978—1996)。Na₂S 为强还原剂, 易与 Cr₂O₇²⁻ 反应, 使 Cr₂O₇²⁻ 还原为 Cr³⁺:



Cr³⁺ 水解生成 Cr(OH)₃ 沉淀易与 PFS-FeSO₄ 絮凝体发生吸附共沉淀, 使选矿废水中 Cr₂O₇²⁻ 得到有效去除。其工业放大实验处理结果与实验室结果基本一致, 由于处理后选矿废水中重金属 Cu, Pb, Zn 和 Cr 已有效去除, 处理后废水用于生产时 Cu, Pb, Zn 和 Cr 未发生富集, 说明处理后废水可循环利用。

3 结 论

a. 采用 PFS 处理铅锌矿选矿废水时, Cu, Pb 和浊度去除率随着 PFS 剂量的增加而增加, 处理后废水 pH 值随着 PFS 剂量的增加而降低。当 PFS 剂量为 56 mg·L⁻¹ (以铁计) 时, Cu, Pb, Cr 和浊度去除率分别高达 90.63%, 99.97% 和 100%。当 PFS 剂量为 84 mg·L⁻¹ 时, Cr 去除率仅为 24.98%。

b. 采用 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂处理铅锌矿选矿废水时, 其规律与 PFS 处理规律相似。当复合混凝剂剂量为 56 mg·L⁻¹ (以铁计) 时, Cu, Pb, Cr 和浊度去除率分别为 91.09%, 99.97%, 22.49% 和 99.07%。当复合混凝剂剂量达 84 mg·L⁻¹ 时, Cr 去除率达到 42.49%。

c. 在 PFS-FeSO₄ 复合混凝剂处理铅锌矿选矿废水过程中, 当 500 mL 废水中加入 0.5 g Na₂S, PFS-FeSO₄ 剂量为 56 mg·L⁻¹ 时, Cr 去除率显著提高, Cu, Pb, Cr 和浊度去除率分别为 84.69%, 99.97%, 98.90% 和 99.14%, Cu, Pb 和 Cr 残余浓度分别为 0.098, 0.001 和 0.42 mg·L⁻¹, 残余浊度为 1.2。

d. 工业放大实验处理结果与实验室结果基本一致, 处理后废水可循环利用。

参考文献:

- [1] 李建永. 葫芦岛锌厂重金属废水的治理与回用[J]. 有色金属, 2002, 54(4): 117-119.
LI Jian-yong. Disposal and reuse of heavy metal wastewater from Huludao zinc plant [J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(4): 117-119.
- [2] 胡涛, 李亚云. 含铬废水的治理研究[J]. 污染防治技术, 2005, 18(4): 5-7.
HU Tao, LI Ya-yun. Advances in Cr-containing wastewater treatments [J]. Pollution Control Technology, 2005, 18(4): 5-7.
- [3] Clare A N, Wilson D J. Gas flotation process separating[J]. Separation and Purification Methods, 1998, 8(2): 45-52.
- [4] Bhattacharyya D. Activation coal[J]. Environ Program, 1987, 6(2): 110-113.
- [5] 赵会义, 朱慎林. 用离子交换膨胀床去除铬离子[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2003, 43(10): 1309-1312.
ZHAO Hui-yi, ZHU Shen-lin. Removal of chromium ions in an expand ion-exchange bed[J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2003, 43(10): 1309-1312.
- [6] El-Shafey E, Cox M, Pichugin A. Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions

- from aqueous solution[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77(4): 429-443.
- [7] Eligwe C A, Nereus B. Adsorption of iron(II) by a Nigerian brown coal[J]. *Fuel*, 1994, 73(4): 569-575.
- [8] 马洪芳, 刘志宝. 用铝盐絮凝剂处理含铬废水的研究[J]. *材料保护*, 2003, 36(3): 53-54.
- MA Hong-fang, LIU Zhi-bao. Treatment of chromium-containing wastewater with flocculant of aluminum salt[J]. *Materials Protection*, 2003, 36(3): 53-54.
- [9] 张延安, 杨欢. 用壳聚糖絮凝剂处理含镉(II)废水[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2001, 22(5): 547-549.
- ZHANG Ting-an, YANG Huan. A study of the removal of Cd(II) in wastewater with chitosan as flocculation[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2001, 22(5): 574-549.
- [10] 张延安, 赵乃任. 用壳聚糖絮凝剂去除水中汞(II)[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 1997, 18(1): 68-71.
- ZHANG Ting-an, ZHAO Nai-ren. Removal of Hg(II) in water with chitosan[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 1997, 18(1): 68-71.
- [11] XU Yan-bin, XIAO Hua-hua, SUN Shui-yu. Study on anaerobic treatment of wastewater containing hexavalent chromium[J]. *Journal of Zhejiang University (Science B)*, 2005, 6B(6): 574-579.
- [12] 柴立元, 刘恢. 改性活性污泥处理含铬废水[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(9): 1458-1464.
- CHAI Li-yuan, LIU Hui. Treatment of chromium-containing wastewater by modified activated sludge[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(9): 1458-1464.
- [13] 郑雅杰, 陈白珍, 龚竹青, 等. 硫铁矿烧渣制备聚合硫酸铁新工艺[J]. *中南工业大学学报: 自然科学版*, 2001, 32(2): 142-145.
- ZHENG Ya-jie, CHEN Ba-zhen, GONG Zhu-qing, et al. A new method of preparing polymeric ferric sulfate from pyrite cinders[J]. *Journal of Central South University of Technology: Natural Science*, 2001, 32(2): 142-145.
- [14] 郑雅杰, 龚竹青, 刘兴渝, 等. 部分氧化法制备聚合硫酸铁的方法. 中国, CN1446752[P]. 2003-10-08.
- ZHENG Ya-jie, GONG Zu-qing, LIU Xing-yu, et al. A new method of preparing polymeric ferric sulfate by Partial Oxidation. China, CN1446752[P]. 2003-10-08.
- [15] 郑雅杰, 龚竹青. 以硫铁矿烧渣为原料制备绿矾新技术[J]. *化学工程*, 2005, 33(4): 51-55.
- ZHENG Ya-jie, GONG Zhu-qing. New technology of copperas preparation from pyrite cinders[J]. *Chemical Engineering*, 2005, 33(4): 51-55.
- [16] 郑雅杰, 龚竹青. 一种硫酸亚铁的制备方法. 中国, CN1519205[P]. 2004-08-11.
- ZHENG Ya-jie, GONG Zu-qing. A method of preparing copperas. China, CN1519205[P]. 2004-08-11.