



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101805084 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201010136085. 8

(22) 申请日 2010. 03. 29

(73) 专利权人 中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司

地址 243004 安徽省马鞍山市湖北路 9 号

(72) 发明人 潘旭方 王帆 孙磊 郭庆 朱桐 陈宏贵

(74) 专利代理机构 马鞍山市金桥专利代理有限公司 34111

代理人 常前发

(56) 对比文件

JP 特开 2009072670 A, 2009. 04. 09, 实施例.

CN 1884145 A, 2006. 12. 27, 实施例.

CN 101565247 A, 2009. 10. 28, 实施例.

魏建新. 酸性矿井水处理技术综述. 《青海环境》. 1997, 第 7 卷 (第 3 期), 第 121-124 页.

郑慧. 重金属废水的处理技术现状和发展趋势. 《广东化工》. 2009, 第 36 卷 (第 10 期), 第 134-135 页.

审查员 李欣

(51) Int. Cl.

C02F 9/08 (2006. 01)

C02F 1/52 (2006. 01)

C02F 1/66 (2006. 01)

C02F 1/72 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

C02F 103/10 (2006. 01)

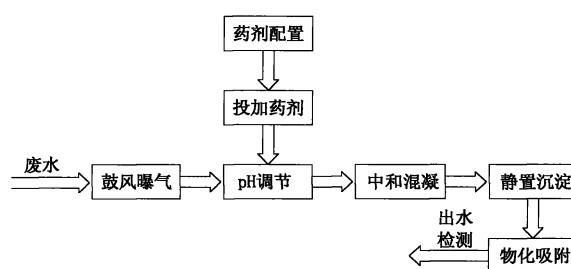
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺, 采用以下工艺、步骤: (1) 将矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水在曝气池中鼓风曝气氧化处理; (2) 经过曝气氧化后的废水给入中和池中中和、混凝, 控制 pH 在 8.6-9.5 之间; (3) 经过中和、混凝处理的废水给入沉淀池中静置、沉淀; (4) 静置若干时间待废水澄清后, 上清液进入物化吸附装置 - 活性炭过滤系统对其中的重金属进行深度处理, 获得符合环保或农用要求的清水。本发明不仅能够消除矿山废水中异味、使废水颜色变正常, 而且能够达到《农田灌溉水质标准》(GB5084-2005) 排放对矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 的水质要求。



1. 一种矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺,其特征在于采用以下工艺、步骤:

(1) 鼓风曝气:将矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水在曝气池中鼓风曝气氧化处理,鼓风曝气时间 30-50min;

(2) 中和、混凝处理:经过曝气氧化后的废水给入中和池中,投入配置好的碱性药剂-石灰乳液,调节 pH 值,中和、混凝,控制 pH 在 8.6-9.5 之间,水力停留时间为 25-40min;所述石灰乳液重量浓度在 8-15% 范围;

(3) 静置、沉淀:经过中和、混凝处理的废水给入沉淀池中静置、沉淀,静置、沉淀时间 3h 以上;采用行车式刮泥机将沉淀池中的污泥刮至泥斗内,采用渣浆泵将沉砂提升至尾矿库;

(4) 物化吸附处理:静置若干时间待废水澄清后,上清液进入物化吸附装置-活性炭过滤系统对其中的重金属进行深度处理,获得符合环保或农用要求的清水。

2. 如权利要求 1 所述的矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺,其特征在于:曝气系统采用陶瓷制微孔曝气头。

矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种矿山废水的处理工艺,尤其是涉及一种含硫矿物、As、Pb、Cd 等重金属元素的矿山废水的处理工艺,可在有色、化工、冶金等矿山选厂排水、尾矿库溢流水以及采矿矿坑涌水的综合治理中广泛应用。

背景技术

[0002] 国内外金属矿山矿石中大多含有硫化矿,硫化矿在自然界中分布广、数量多,它可以出现于几乎所有的地质矿体中,尤其是铜、铅、锌等金属矿床,这些硫化矿物在空气、水和微生物作用下,发生溶浸、氧化、水解等一系列物理化学反应,极易形成酸性废水。这些酸性废水 pH 低、酸度大,含有大量有毒、有害重金属,是污染水环境的含重金属离子废水的主要来源,对矿区周边环境和人类健康造成严重危害。据不完全统计,我国矿山废水的排放量约占全国工业废水总排放量的 10% 左右,各矿区普遍存在酸性废水污染较严重的状况。酸性矿山废水污染已成为世界性的问题,受到各国的关注。例如:美国矿山酸性废水污染了 23,000km 的河流;加拿大酸性矿山废水污染了 19,300km 的河流和 72,00ha 的湖泊和水库。

[0003] 这些生产废水所含重金属离子种类繁多,给处理带来一定难度。含重金属离子废水对环境的污染有以下几个方面的特点:

[0004] ①重金属污染物在自然环境中不能自行分解为无害物质,而只能发生形态的改变或在不同相之间进行转移,在这些过程中其毒性并未得到根本性的消除,若处置稍有不当,重金属离子会返溶于水中,重新产生危害,形成“二次污染”;

[0005] ②生物体从环境中摄取重金属,经过食物链的生物放大作用,逐渐地在较高级的生物体内富集起来;

[0006] ③重金属进入人体后能够和生理高分子物质发生强烈的相互作用而使之失去活性,也可能积累在人体中造成慢性中毒,而这种积累性危害有时需要十多年才显现出来。

[0007] 矿山酸性废水的处理方法主要分为两种:中和法和微生物法。中和法是最常用的一种方法,即向酸性废水中投加碱性中和剂(碱石灰、消石灰、碳酸钙、高炉渣、白云石等),一方面使废水的 pH 值提高,另一方面废水中的重金属离子与中和剂发生化学反应形成氢氧化物沉淀、去除水体中的重金属离子。微生物法是利用自然界中的硫循环原理,利用硫酸盐还原菌通过异化硫酸盐的生物还原反应,将硫酸盐还原成 H_2S ,并利用某些微生物将 H_2S 氧化为单质硫,同时重金属离子在微生物体内“积累”起来。国外应用微生物法处理酸性矿山废水的实例较多,如美国蒙大拿州对某矿山酸性废水建立 SRB(硫化还原菌)处理系统,出水 pH 值达到 7, Fe、Al、Cd 和 Cu 的去除率也较高。随着科学的进步,矿山酸性废水的处理技术不断得到新的发展,如湿地处理法、生物膜吸附处理法和生化材料过滤法等。

[0008] 对于含硫酸根的酸性废水,国内多采用以石灰乳为中和剂的一段中和法,但是如果酸性废水的 pH 值较低,采用石灰乳为中和剂的一段中和法,一方面治理每吨废水需要的石灰量较大、处理成本较高,另一方面将产生大量的废渣、给环境带来潜在的污染风险。

[0009] 有些矿山废水经过石灰乳中和处理后, pH 值位于 6 ~ 7 之间,并未呈现酸性,但

水质中硫化矿物、As、Pb、Cd 等重金属元素含量仍然严重超标,达不到《农田灌溉水质标准》(GB5084-2005) 的排放要求。如国内某铜矿当排尾过程中溢流水存在下述现象:(1) 颜色不正常,溢流水有时会呈现绿色和乳白色;(2) 有异味,当排尾时,泄水井(孔)处有异味;(3) 水质指标超标,经取样检测,溢流水中硫化物以及 As、Pb、Cd 等重金属元素存在超标现象。

发明内容

[0010] 本发明的目的就是针对现有技术存在的上述问题,而提供一种不仅能够消除矿山废水中异味、使废水颜色变正常,而且达到《农田灌溉水质标准》(GB5084-2005) 排放要求的矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺。

[0011] 为实现本发明目的,本发明矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺采用以下工艺、步骤:

[0012] (1) 鼓风曝气:将矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水在曝气池中鼓风曝气氧化处理,曝气时间 30-50min;曝气系统可采用陶瓷制微孔曝气头,气泡微小、曝气均匀,可提高氧气利用率及水处理效率,同时曝气吹氧可去除硫化物、改善厌氧环境、分解选矿药剂。

[0013] (2) 中和、混凝处理:经曝气氧化后的废水给入中和池中,用计量泵投加入配置好的碱性药剂-石灰乳液,调节 pH 值,使中和、絮凝过程中 pH 控制在 8.6-9.5 之间,以 8.8-9.2 之间为宜,水力停留时间为 25-40min;此时重金属 As、Pb、Cd 将与氢氧根形成沉淀物及其他难溶的络合物。

[0014] 石灰乳液可采用石灰搅拌罐将石灰搅拌均匀,浓度(重量%)控制在 10%左右,以 8-15%范围为最佳。

[0015] (3) 静置、沉淀:经过中和、混凝处理的废水给入沉淀池中静置、沉淀;采用刮泥机将沉淀池中的污泥刮至泥斗内排出。

[0016] 静置、沉淀时间在 3h 以上。

[0017] (4) 物化吸附处理:静置若干时间待废水澄清后,上清液进入物化吸附装置-活性炭过滤系统对其中的重金属进行深度处理,获得符合环保或农用要求的清水。深度处理水中重金属、有机物等污染物,吸附率为 80%左右。

[0018] 本发明矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺原理为:由于矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水中硫化物较多,当有大量硫化物存在的条件下,大部分重金属元素在水中与硫化物形成硫化沉淀,但该沉淀易产生水解现象,使得溢流水中 As、Pb、Cd 等重金属元素和硫化物超标;而当水中硫化物含量低的条件下,As、Pb、Cd 等重金属元素与石灰中的氢氧根形成络合物沉淀,在水中非常稳定很难水解,溶解度远小于硫化沉淀。

[0019] 因此,若想将水中重金属元素沉淀,最大限度降低其水解现象,必须先除去溢流水中的硫化物,再投加石灰使其产生极难溶于水的氢氧化沉淀物及难溶络合物。

[0020] 本发明矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺采用以上技术方案后具有以下优点:

[0021] (1) 对矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水首先进行曝气氧化处理,一方面解决了厌氧导致的异味问题;另一方面氧化去除了硫避免了后期处理产生硫化金属物沉淀,为去除金属离子提供了有利条件;

[0022] (2) 超标的砷、铅、镉三种金属污染因子都可以通过化学法投加碱性药剂石灰乳进

行去除；

[0023] (3) 通过实验室条件试验研究,针对不同的三种超标污染因子投加碱性药剂后控制 pH 在 9 左右都可以使其达标；

[0024] (4) 为达到《农田灌溉水质标准》(GB5084-2005) 水标准要求,且考虑到废水中的砷、铅、镉都对环境有较大的污染在长期的排放中存在富集,为最大限度降低其排放浓度,工艺最后增加了活性炭物化吸附装置,进一步确保外排溢流水的水质。

附图说明

[0025] 图 1 为矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺流程图。

具体实施方式

[0026] 为进一步描述本发明,下面以国内某铜矿尾矿库溢流水为处理对象,结合附图和实施例对本发明矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺作进一步说明。

[0027] 该铜矿尾矿库尾矿库溢流水水量为 100m³/h。多次检测表明,该溢流水的 pH 值在 5.6-6.9 之间,呈弱酸性, Pb 浓度最高达 1.144mg/L, As 浓度最高达 0.561mg/L, Cd 浓度最高达 0.067mg/L。而《农田灌溉水质标准》(GB5084-2005) 水标准对 Pb、As、Cd 要求分别为: $\leq 0.20\text{mg/L}$ 、 $\leq 0.05\text{mg/L}$ 、 $\leq 0.01\text{mg/L}$ 。

[0028] 通过查阅大量文献资料,结合选厂处理的原矿性质、选矿工艺流程、药剂制度以及尾矿浆后续处理过程、设施等进行综合分析研究,并根据溢流水的产生流程和特性,结合以上现象产生的一般机理,断定该铜矿尾矿溢流水所产生的污染现象原因主要有三方面原因:(1) 原矿含硫本底值高,并伴生 As、Pb、Cd 等重金属元素,使其随尾矿进入尾矿库;(2) 选矿工艺对于硫的回收率不高,使得大量硫元素进入尾矿库;(3) 选矿药剂多为高分子有机物,易形成絮凝沉淀,且其中含有硫元素及 As、Pb、Cd 等重金属元素,随尾矿进入尾矿库。具体现象分析如下:

[0029] (1) 污水颜色不正常。

[0030] 水体呈现绿色:该铜矿选矿主要产品为铜,尾矿库中含有铜离子,铜离子在低浓度时呈现蓝色,高浓度时呈现绿色;选矿车间在选矿过程中添加了多种高分子有机药剂,选矿尾矿进入尾矿库后处于静置厌氧状态,高分子有机物与铜离子形成絮凝沉淀也可呈现绿色。

[0031] 水体呈现乳白色:尾矿库中存在铜、铅等多种金属离子,在一定条件下局部位置金属离子可能产生络合状态,形成局部区域偶尔产生乳白色现象,使得水体浑浊,但静置一段时间之后,水体自然变得澄清。分析原因为选矿过程中加入大量的选矿药剂,这些药剂经过日晒、沉淀以及与空气接触氧化会自然分解、消失,故水体变得澄清。

[0032] (2) 污水有异味。

[0033] 选矿投加的有机药剂进入尾矿库厌氧环境下,在微生物的作用下能够产生异味;

[0034] 该铜矿选矿车间选矿工艺采用系统先选铜+铜中矿再磨+全尾选硫三个过程,综合原矿石硫成分达到 12%,广泛的硫本底值导致了大量尾矿含大量硫化物。

[0035] 选厂所用的浮选药剂大多为有机硫化物和高分子有机化合物。有些药剂本身就有刺激性气味,这些药剂都或多或少地随尾矿进入尾矿库中。

[0036] 尾矿浓缩设备采用 $\Phi 24M$ 尾矿浓密机, 浓密机内沉积的尾矿浆中溶氧必然很少, 属于厌氧环境。

[0037] 高分子有机化合物易形成絮凝沉淀, 产生颜色、气味等方面的变化。

[0038] 选矿捕收剂本身有臭异味, 另外, 在浮选过程中, 药剂的分解作用也随着起始浓度、矿浆温度而变化, 浓度低的比浓度高的更不稳定。因此, 残存于尾矿浆中低浓度的药剂很容易分解产生异味。

[0039] 上述几个方面原因产生的作用和过程都是同期进行的, 且是渐进的。它们的反应都比较复杂, 无法用化学式表明, 但最终导致该铜矿尾矿溢流水污染现状。

[0040] 采用本发明提供的矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺对该尾矿库溢流水进行处理。

[0041] 结合图 1 所示的矿山含硫矿物、As、Pb、Cd 废水的处理工艺流程图看出, 该工艺包括鼓风曝气 - pH 调节、中和混凝 - 静置沉淀 - 物化吸附 4 个阶段。

[0042] 鼓风曝气: 构筑物采用钢筋砼结构的推流式曝气池, 有效容积 $60m^3$, 陶瓷制微孔曝气头, 曝气时间 36min; 采用罗茨风机向曝气池中鼓风充氧。

[0043] 药剂配置: 采用石灰搅拌罐将石灰搅拌均匀。

[0044] 投加药剂: 采用计量泵投加石灰至中和池中。

[0045] pH 调节、中和混凝: 在钢筋砼结构的中和池中, 调节 pH, 其有效容积 $50m^3$, 水力停留时间 30min; 采用潜污泵将底泥输送至沉淀池。

[0046] 静置沉淀: 构筑物采用有效容积 $350m^3$ 的钢筋砼结构的平流式沉淀池, 水力停留时间 3h, 采用行车式刮泥机将沉淀池中的污泥刮至泥斗内, 采用渣浆泵将沉砂提升至尾矿库。

[0047] 物化吸附: 构筑物采用 $200m^3$ 钢筋砼清水池, 用于调节沉淀池出水, 便于进入活性炭过滤系统, 水力停留时间 2h; 采用清水泵将出水泵入活性炭过滤系统 - 活性炭过滤器, 用于深度处理水中重金属、有机物等污染物, 吸附率为 80% 左右; 采用清水泵将活性炭过滤系统出水泵入水库, 用于农田灌溉。

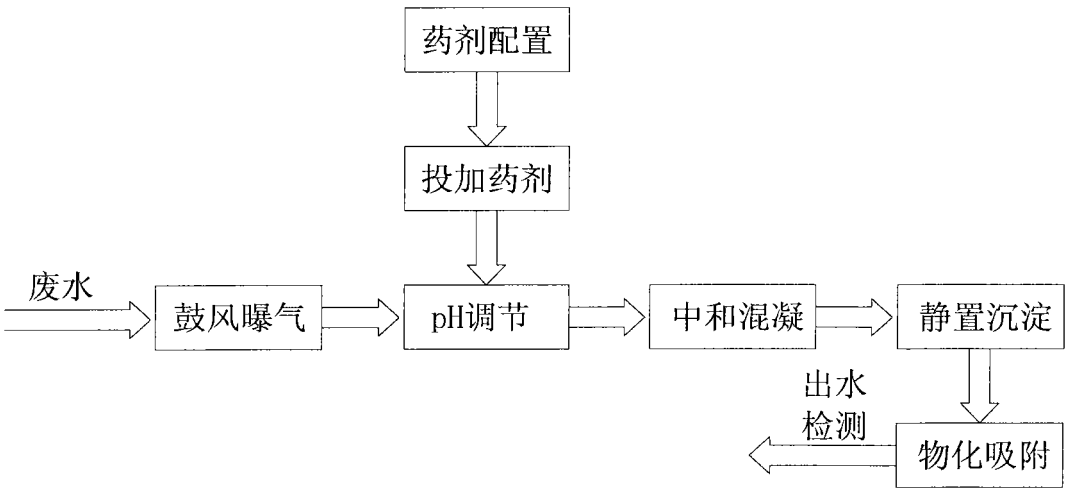


图 1