

紫金山含铜酸性废水处理及综合回收有价金属试验研究

郭金溢, 陈启斌, 季常青

(厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要:对紫金山含铜酸性废水,采用石灰预中和-硫化氢钠沉淀、石灰预中和-铁屑置换和低压反渗透膜分离技术进行处理,并综合回收其中的有价金属元素。研究结果表明石灰预中和-硫化氢钠沉淀法产品渣铜品位>60%,铜回收率>94%,出水铜<0.5mg/L;铁屑置换法产品渣铜品位>35%,铜回收率>90%;膜分离技术处理铜回收率≥99%,产水中和后可回用或达标外排,浓缩液可通过萃取-电积工艺回收铜。采用膜分离法处理铜坑水后可将Fe、Al等金属离子转移至浓缩液中,产水中和所需石灰量大幅减少,可极大地减少中和渣浆堆放量,有效减轻矿山库容压力,在提高矿山资源的循环使用率方面具有显著的经济、技术优势。

关键词:含铜酸性废水;硫化沉淀;铁屑置换;膜分离技术

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.05.017

中图分类号:TD989,X703 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)05-0063-05

有色金属矿山往往伴生多种金属硫化物,在开采或选矿过程中,这些矿物在空气、水和细菌的共同作用下,产生硫酸、金属硫酸盐,并溶出矿石中的多种金属离子,形成含有铜、铁、锌、镉等的酸性废水。含铜酸性废水排入周边环境后,会使水体pH值发生变化,破坏水体的自然缓冲作用,消灭或抑制细菌及微生物的生长,妨碍水体自净,导致水体发臭、变绿等。水体中的铜元素不能被微生物分解,在生物体富集,并把它转化为毒性更大的重金属有机化合物。当人体摄入铜量达到100mg时,就会刺激消化系统,引起腹痛、呕吐,长期过量可造成肝硬化^[1]。被铜污染的水随灌渠进入农田时,除部分被植物吸收外,大部分在土壤中累积,当达到一定数量时,农作物就会出现病害,甚至枯死^[2]。随着铜矿规模扩大,矿山采矿过程中产生的酸性废水、选冶产生的浸

渣也增加,它们在堆置过程中引起的水土流失以及产生的酸性含重金属废水对地表、地下水环境的影响问题亟待解决。

矿山酸性含铜废水中通常含有铜等有价金属,具有一定的经济价值,综合回收有价金属有一定的必要性^[3]。本文主要是针对含铜酸性废水采用硫化沉淀法、铁屑置换法和预处理-膜分离处理技术进行铜金属回收,提高了废水循环使用率。

1 废水来源及其化学组成

紫金山地处沿海山区,常年气温较高且多雨,原矿及堆场中的硫化铜、硫化铁等在空气、雨水及细菌的作用下生成易溶于水的硫酸盐,产生了含铜酸性废水。该矿山含铜酸性废水主要来源为铜采时渗漏产生的铜坑水与堆场渗水,水样多元素分析见表1。

表1 矿山酸性废水多元素分析/g·L⁻¹

Table 1 The multi-elements analysis of acid wastewater

名称	pH	Cu	TFe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al	SO ₄ ²⁻
铜坑水	1.72	0.1~0.5	0.35~2.0	-	-	0.005	0.040	0.066	2.0~6.0
堆场渗水	2.23	0.1~0.5	1.0~2.0	0.6~1.7	0.3~1.4	0.03~0.07	0.1~0.3	0.3~-0.6	2.0~7.4

从表1中可以看出,原水中铜离子含量较高,具有一定的回收利用价值。在这两种水质的处理方法

收稿日期:2013-05-04

作者简介:郭金溢(1987-),男,助理工程师,主要从事湿法冶金、材料化工、环保等方面的工作。

选择上,笔者先后对预中和-硫化氢钠沉淀、预中和-铁屑置换法及膜分离技术三种处理回用方法开展了实验室研究。

2 试验研究

2.1 主要试验仪器设备与检测方法

仪器设备: Setra BL-200A 分析天平、HJ-6A 多头磁力加热搅拌器、JRT-P-1 膜分离设备等;

检测方法:铜的渣样采用火焰原子吸收光度法(GB/T 14353.1-2010),水样采用原子吸收分光光度法(GB/T 7475-1987);铁的渣样采用三氯化钛还原法(GB/T 6730.5-2007),水样采用火焰原子吸收分光光度法(GB/T 11911-1989)。

2.2 工艺流程

结合现有的金属提取工艺技术,本试验拟定的综合回收铜的原则工艺流程见图 1~3。

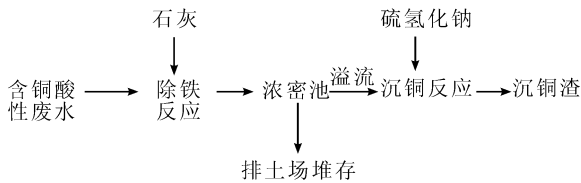


图 1 预中和-一硫化氢钠沉淀回收铜工艺流程

Fig. 1 The technical flowsheet of the recovery of copper by preneutralization-sodium bisulfide precipitation method

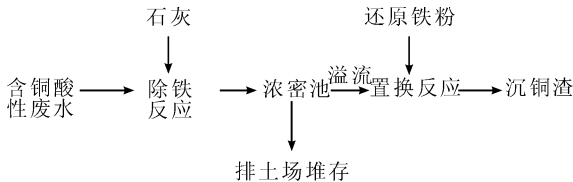


图 2 预中和-一铁屑置换法回收铜工艺流程

Fig. 2 The technical flowsheet of the recovery of copper by preneutralization-iron filing replacing method

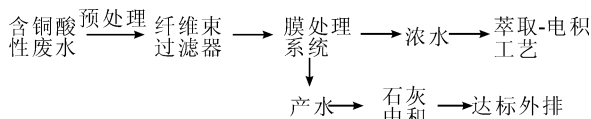


图 3 膜分离技术工艺流程

Fig. 3 The technical flowsheet of membrane separation technology

3 试验结果与讨论

3.1 预中和-一硫化氢钠沉淀法

量取一定体积含铜酸性废水于 1000mL 烧杯中,先用石灰调节废水 pH 值,搅拌反应 20min 后,过滤,往滤液中加入一定量的硫化氢钠搅拌反应 20min,过滤,取滤液分析 Cu、Fe 含量,试验结果见表 2、3。

表 2 预中和至 pH=3.8,硫化氢钠用量试验结果

Table 2 The test of the dosage of sodium hydrosulfide, preneutralization to the pH value as 3.8

NaHS 用量 /g · L ⁻¹	液/mg · L ⁻¹		渣/%		液计铜回 收率/%
	Cu	Fe	Cu	Fe	
0.25	72.65	51.35	57.28	0.42	51.24
0.50	0.90	50.55	53.85	0.20	89.00
0.75	0.56	50.85	40.36	0.46	89.18
1.00	0.61	51.04	32.48	0.38	89.15

试验结果表明:在 pH=3.8, S²⁻/Cu²⁺ (摩尔比) = 2, 反应时间 20min 的实验室条件下,沉淀渣铜品位可达 53.85%,液计铜回收率为 89%,尾液铜 < 0.5mg/L。

表 3 预中和至 pH=3.5,硫化氢钠用量试验结果

Table 3 The test of the dosage of sodium bisulfide, preneutralization to the pH value as 3.5

NaHS 用量 /g · L ⁻¹	液/mg · L ⁻¹		渣/%		液计铜回 收率/%
	Cu	Fe	Cu	Fe	
0.25	0.48	5.56	61.76	0.33	94.48
0.30	0.047	11.66	59.66	0.30	94.71
0.35	0.14	10.46	55.05	0.064	94.66
0.45	0.24	12.41	51.38	0.060	94.61
0.50	0.13	6.44	51.74	0.34	94.67
0.75	0.10	5.64	48.07	0.31	94.68
1.00	0.15	5.44	11.51	28.98	94.66

试验结果表明:预中和至 pH=3.5, S²⁻/Cu²⁺ (摩尔比) = 1 时,反应时间 20min,沉淀渣铜品位 > 60%,液计铜回收率超过 94%,出水铜 < 0.5mg/L。

对比表 2、3 数据可知,预中和至 pH=3.5 的处理效果明显优于预中和至 pH=3.8 的,较优条件下的沉淀渣铜品位 > 60%,铜回收率 > 94%,出水铜 < 0.5mg/L,此时,中和至 pH=3.5 需消耗石灰约为 2kg/m³,吨铜硫化氢钠用量为 1.32t。

3.2 预中和-铁屑置换法

量取一定体积含铜酸性废水于 1000mL 烧杯中,先用石灰调节废水 pH 值,搅拌反应 20min 后,过滤,往滤液中加入一定量的还原铁粉搅拌反应 1h,过滤,取滤液分析 Cu、Fe 含量,试验结果见表 4。

表 4 铁粉用量试验结果

Table 4 The test of the dosage of iron powder

铁粉用量 /g · L ⁻¹	液/mg · L ⁻¹		渣/%		液计铜回 收率/%
	Cu	Fe	Cu	Fe	
0.17	74.12	190	26.91	0.063	60.99
0.25	30.97	270	43.28	0.0695	83.70
0.33	21.18	330	59.12	1.89	88.85
0.38	10.88	260	-	-	91.58
0.42	8.05	320	41.9	1.11	95.76
0.50	6.35	360	38.87	0.455	96.66
0.58	6.05	350	43.86	0.46	96.82
0.70	1.72	394.2	-	-	99.09

试验结果表明,预中和至 pH=3.5,石灰耗量为 1.9g/L,预中和后液铜不损失;随铁粉用量增加,尾液铜浓度降低,但是尾液铁浓度在铁粉用量为 0.33g/L 后就基本稳定。铁粉用量为酸性水中铜含量化学当量的 2.5 倍,置换时间为 1h 时,尾液铜可降至 10mg/L,产品渣铜品位 >35%;该渗水在铁粉置换完毕后,pH 升至 4 左右,再加石灰约 2g/L 搅拌反应 20min,该废水可达标排放;整个工艺石灰总耗量约为 3.9g/L。

3.3 酸性铜坑水膜技术浓缩回收金属铜

根据该含铜酸性废水呈酸性、铁含量高等特点,选择国外某厂家的抗污染特种耐酸膜作为试验用膜元件。

3.3.1 原水结垢倾向分析

铜坑水铁含量较高,以水溶性胶体如硫化亚铁、氧化铁、氢氧化铁等形态存在于水中,原水 pH 值范围为 1.5~4。硫化亚铁等电点为 3,在此范围内能够沉淀;而氢氧化铁胶体等电点为 5.2,在原水中带正电荷,该化合态铁元素在静电排斥作用下仅有部分发生沉淀。

试验原水 pH 值为 2.21,水样静置一段时间,铁化合物充分沉淀后,取上清液进行膜分离实验。结垢成分取样检测分析其结果见表 5。其中铁元素占

比 33.52%,是膜分离过程结垢的主要因素。

表 5 结垢成分分析结果/%

Table 5 The composition of the raw water fouling

Fe	S	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	总计
33.52	5.92	5.32	4.27	1.940	0.470	0.070	51.51

3.3.2 膜分离试验结果

在表面过流速度为 14L/min、进膜操作压力 0.9MPa、温度 31~33℃、水回收率 R=90% 的试验条件下进行膜分离试验,试验结果见表 6 和图 4、5。

表 6 膜分离试验结果

Table 6 The membrane separation

检测项	pH	体积/ L	COD/ mg · L ⁻¹	Cu/ mg · L ⁻¹	Fe/ mg · L ⁻¹	电导率/ μs · cm ⁻¹
原水	2.31	64	21.78	540	700	4830
浓缩液	1.89	7	105.8	2310	3090	20640
渗透液	2.82	57	7.00	0.96	1.26	657

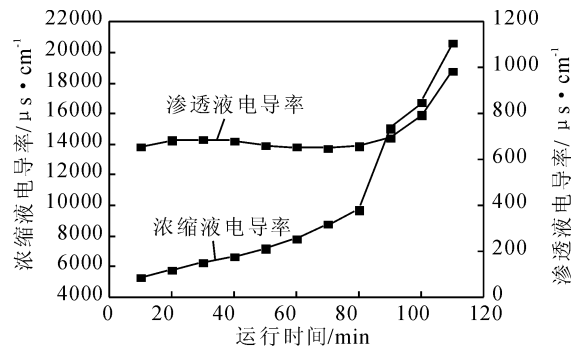


图 4 时间-浓缩液、渗透液电导率变化关系

Fig. 4 The change relation between time and concentrate and permeate conductivity rate

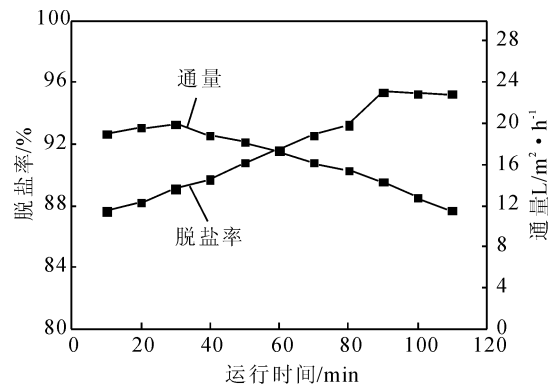


图 5 时间-膜分离渗透通量、脱盐率变化关系

Fig. 5 The change relation between time and permeate flux membrane separation and desalination rate

表 6 结果表明,在较优的实验室条件下,通过膜分离系统浓缩富集,浓缩液 pH 值下降至 1.89, Cu^{2+} 质量浓度可达 2.31g/L; 渗透液 pH 值为 2.82, Cu^{2+} < 1mg/L。在较低能耗、无二次污染的条件下达到了从酸性铜坑水中提取有价金属铜的目的。

现有工程实践中的膜分离系统运行数据与本次试验结果接近,膜分离产水稍作中和处理后即可作铜矿浮选厂工业用水或达标外排; 浓水完全符合萃取要求,通过“萃取+电积”工艺可生产出合格的阴极铜产品,铜总回收率可达 96.64%; 与石灰中和法相比,可极大地减少中和渣浆堆放量,有效减轻矿山库容压力。

图 4、5 表明,膜分离渗透通量随着膜分离时间的延长而下降,而电导率、脱盐率随运行时间的延长而上升。一方面,随着浓缩倍数的上升,膜表面浓差极化作用愈明显,在操作压力一定的前提下,膜渗透通量下降; 另一方面,试验设备内部循环浓缩液 pH 值不断下降,对有机膜表面质子化作用愈明显,对 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子及胶体的静电排斥力增强,所以脱盐率随着运行时间延长而上升。

3.3.3 膜元件化学清洗与膜通量恢复情况

试验结束后的膜渗透通量有所下降,对此必须采取必要的清洗措施。

膜表面的结垢物大部分能够被盐酸溶解,因此,确定清洗方式以酸洗为主。首先对膜元件进行清水冲洗,通过高流速的剪切力与溶解扩散作用除去膜表面水溶性无机盐与胶体。冲洗完成后再对有机膜内部深层孔隙进行化学清洗,在一定温度条件下通过酸性化学清洗剂的作用带走膜孔隙中残余的结垢物。整个实验过程膜通量变化见图 6。

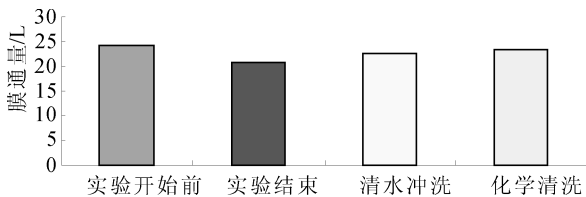


图 6 ZJS-1 膜通量变化

Fig. 6 The flux change of the ZJS-1 membrane

试验结果表明,经过清水冲洗与化学清洗后,膜的分离性能得到了有效的恢复。

4 结 论

(1) 采用预中和-硫化沉淀处理堆场存水具有反应彻底,铜回收率高,铜渣品位高,尾液铜达标(铜渣铜品位 > 60%, 铜回收率 > 94%, 出水铜 < 0.5mg/L) 等优点,但存在操作环境差,对设备密闭性要求高,以及尾液还需进行除硫离子等问题。

(2) 采用预中和-铁屑置换处理堆场渗水具有设备简单,铜渣品位较高等优点,但同时存在反应时间较长,尾液铜离子浓度仍较高(尾液铜离子浓度约 10mg/L),无法达标外排,铜回收率相对较低(铜回收率约 90%) 等问题。

(3) 对铜坑水采用膜分离技术处理,在产水回收率为 90% 的条件下,浓缩液 Cu^{2+} 质量浓度为 2.31g/L, 渗透液 Cu^{2+} 质量浓度 < 1mg/L, 铜离子回收率达到 99.64%; 膜分离渗透液可作为铜选厂工业用水循环利用; 浓缩液富集有价金属铜,完全符合“萃取+电积”要求,可产出合格阴极铜。与传统中和沉淀法相比较,膜分离法产水中和所需石灰量大幅减少,极大地减少了中和渣浆堆放量,有效减轻尾矿库的库容压力,同时膜分离是物理过程,基本无二次污染发生。现有工程实践表明,用于矿山水处理的膜分离系统投资回报期仅为 3 年左右,因此膜分离技术是处理矿山堆场渗水、酸性含铜铜坑水的理想工艺,符合绿色矿山循环经济发展的要求。

参考文献:

[1] Amanda Black, Dave Craw, Arsenic, Copper and zinc occurrence at the Wangaloa coal mine[J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 45: 181—193.
 [2] 徐新阳, 尚·阿嘎布. 矿山酸性含铜废水的处理研究[J]. 金属矿山, 2006(11): 76—78.
 [3] 朱秋华, 褚仁雪, 张蓉, 等. 膜分离技术处理紫金某铜矿含铜酸性废水[J]. 有色冶金设计与研究, 2011, 32(2): 45—47.

(下转 71 页)