

德兴铜矿工业废水治理及综合利用的研究

倪 栋

(北京有色冶金设计研究总院)

摘要 德兴铜矿属世界特大型矿山,每日所排工业废水超过 30 万 m^3/d ,其中矿山酸性水中含有大量铁、铜等重金属离子, pH 2—3;选矿厂排放尾矿浆含高硫碱性水, pH 10—13。本法采用三段法处理,第一段加石灰去除 Fe^{3+} ,第二段加含硫废水生成硫化物沉淀并回收铜,第三段加碱性废水中和。处理后出水水质达标可回用,并回收了水中的铜。

一、基本情况

德兴铜矿位于赣东北,矿石贮量大,属世界特大型矿山,已为我国最大铜矿。1986 年矿区堆积含铜品位 0.11% 左右的废石达 5000 万吨,使矿山每年平均排出 278 万吨水中含有硫酸及大量重金属离子等,水呈红褐色。1985 年以前排放的 2800 万立方米矿山酸性水中,已流失铁 4 万吨,铜 2500 吨,硫酸根约 10 万吨,严重污染了下游大坞河,乐安河等水系。

目前三期工程已开始建设,加上已建厂矿改造完成后,德兴铜矿厂的日处理矿石能力将在 10 万吨以上,预计最终废石总堆存量将比目前增加 48 倍,达 24 亿吨(废石中含金属铜量超过 260 万吨,含硫量约 3600 万吨),矿山总酸性水排放量将增大约 5 倍,达 1400 万吨/年,同时各选矿厂将排出总量为 11000 万吨/年的各式碱性废水及废矿浆,包括含 S^{2-} 、很高的铜钼分选车间排水。总处理量将超过 30 万吨/日。处理含铜量有 100 mg/L ,左右、含铁量达 2000 mg/L ,含铝量 200—700 mg/L , $\text{pH} \approx 2.5$ 的酸性水的同时回收其中的铜难度很大。采用石灰中和法、铁置换回收法、萃取、离子交换等方法都不太适用。国

外资料(包括较大范围的国际联机检索)也均未发现可直接借鉴的经验。

本研究是在较多单位过去大量工作的基础上进行的,并参考了国内外有关资料。初步确定矿山酸性水的处理采用第一段加石灰除铁;第二段加含硫废水回收铜;第三段加选矿厂碱性废水进行中和的流程,见图 1。该方法既可利用选矿厂碱性废水中和又可利用含硫废水回收铜。由于各种工业废水水质波动很大,如何控制和投加,在热力学和动力学等方面均需进行研究。

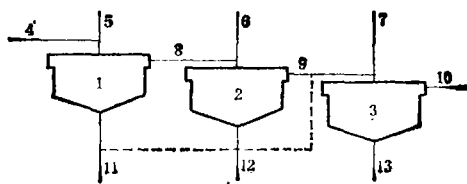


图 1 德兴铜矿工业废水处理流程示意图

1. 第一段除铁池 2. 第二段沉铜池 3. 第三段中和池
4. 矿山酸性水 5. 石灰乳 6. 含硫废水 7. 碱性废水
8. 一段上清液 9. 二段上清液 10. 三段上清液(排放或生产中回用) 11. 一段排渣 12. 二段排渣(回收铜)
13. 三段排渣(扬送至尾矿库)

二、主要试验研究

1. 静态试验

(1) 第一段,加石灰乳除铁试验

表 1 除铁静态试验

石灰乳 (mL)		12	14	16	18	20
CaO 投加 量	实际 (g/L)	1.45	1.69	1.93	2.17	2.40
	理论 (g/L)	1.756	1.756	1.756	1.756	1.756
	KCaO	0.83	0.96	1.10	1.24	1.37
上 清 液	Cu (mg/L)	95.77	88.46	86.09	83.26	80.43
	总 Fe (mg/L)	162	158	154	148	134
	Fe ³⁺ (mg/L)	135	104	73	49	36
	pH	3.08	3.19	3.42	3.48	3.55
铜回收率(%)		92.22	85.18	82.90	80.17	77.45
Fe ³⁺ 去除率(%)		92.13	93.94	95.75	97.14	97.90
渣面沉速 u_1 (mm/s)		—	0.12	0.08	0.066	0.053

表 2 沉铜静态试验

含硫废水 (mL)		213	290	348	407	445
实际加 S ²⁻ 量 (mg/L)		79.61	103.45	120.02	135.79	145.41
理论加 S ²⁻ 量 (mg/L)		102.8	102.8	102.8	102.8	102.8
K_s		0.77	1.01	1.17	1.32	1.41
二 段 上 清 液	Cu(mg/L)	4.30	2.30	0.43	0.25	0.21
	总 Fe (mg/L)	189	178.5	185	158	156
	Fe ³⁺ (mg/L)	18.8	8.8	5	5	5
	S (mg/L)	2.4	8.7	15	20.2	22.6
	pH	4.00	4.02	4.05	4.09	4.10
二 段 渣 液	Cu (%)	25.8	16.9	11.5	8.5	7.7
	Fe (%)	8.6	5.7	9.3	3.6	2.9
	Al (%)			13.65	15.14	16.06
铜回收率(%)		94.3	96.1	99.4	99.7	99.7
渣面沉速 u_2 (mm/s)			0.41	0.27	0.18	0.14

在矿山酸性水 (含铜 103.85 mg/L、总铁 1840 mg/L、三价铁 1716 mg/L、pH 2.5) 1000 ml 中投加 12—20 ml 石灰乳 (含氧化钙 122.65 g/L), 试验结果见表 1。

在一定条件下, 一段渣面沉速 $u_1 = 10^{-(0.49 \times c + 0.12)}$ (mm/s), 其中 c 为加入氧化钙量 (g/L)。

(2) 第二段, 加含硫废水沉铜试验

将第一段加石灰乳除铁试验后的上清液 (含铜 75 mg/L, 总铁 251 mg/L, 三价铁 226.3 mg/L, 硫 0.13 mg/L, pH $\approx$ 3.2) 1400

ml 装入筒中, 分别加入 213—445 ml 含硫废水 (含硫 602.9 mg/L), 静态试验结果见表 2。

在一定条件下, 二段渣面沉速 u_2 经回归推算为: $u_2 = 10^{0.75 - 0.011 \times c}$ (mm/s)
式中 c 为 S²⁻ 加入量 (mg/L)。

(3) 第三段, 加选矿碱性废水中和试验

在多个 2000 ml 量筒中加入第二段含硫废水沉铜后的上清液 700 ml, 再逐个加入选矿碱性废水 (尾矿回水), 使 pH $\approx$ 7, 静态试验结果见表 3。

表 3 中和静态试验

尾矿回水 (ml)		1180	1019	915	765	805
上清液	pH	7.0	7.0	7.1	7.0	7.6
	Cu (mg/L)	未检出	未检出	0.071	未检出	未检出
	总 Fe (mg/L)	0.69	0.69	0.69	1.69	0.15
	Fe ³⁺ (mg/L)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	s (mg/L)	0.13	0.16	0.07	0.33	0.26
渣	V (mL)	150	125	145	150	125
	s _固 (g/L)	0.70	0.55	0.70	0.60	0.60
	Cu (%)	0.35		0.15	0.054	0.077
	Fe (%)	10.40		11.15	12.13	12.18
	Al (%)			18.69	17.90	15.72
沉速 u_s (mm/s)		0.157	0.190	0.183	0.186	0.180

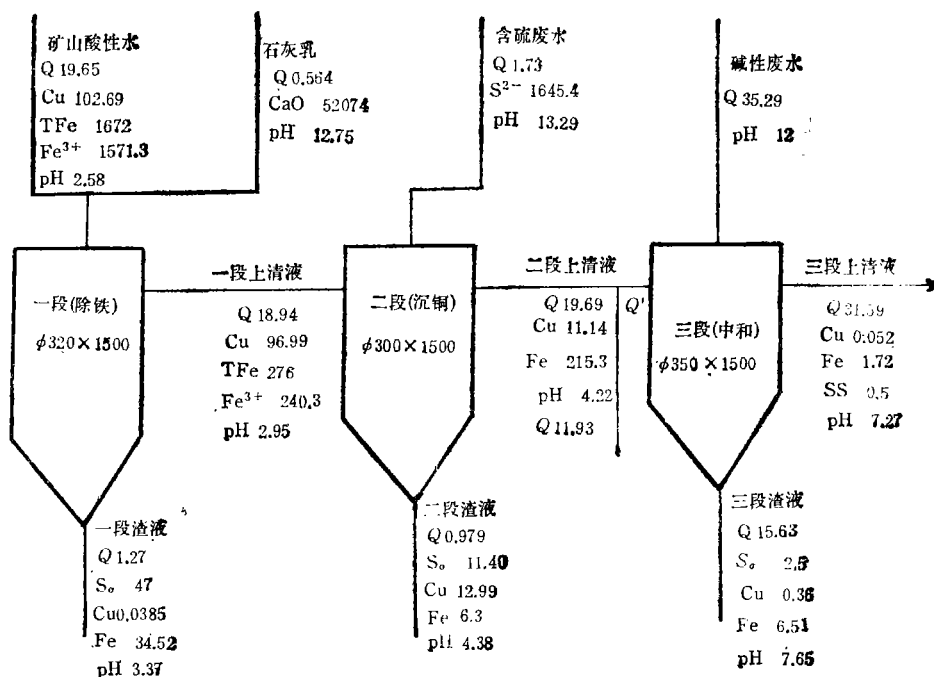
* $s_{固}$ 为固体物含量。

图 2 小型动态试验数据汇总

Q 单位流量 (L/h); $s_{固}$ 渣中固体物 (g/L); 渣中金属(%);图中单位除 pH 外均为 (mg/L)。

由表 3 可见第三段上清液中含铜在 0.071 mg/L 之内,达到排放标准。渣面沉速约在 0.157—0.19 mm/s 之间。

2. 小型动态试验

为摸清动态条件下各段控制参数,设备形式及处理效果,为扩大动态试验提供依据,连续 4 天进行了处理矿山酸性水量为 20L/h

的小型动态试验。一、二、三段试验设备的基本尺寸,平均流量及各级平均处理效果见图 2。

一段处理中铜回收率平均为 91.82%;二段铜回收率平均为 89.82%,总回收率平均为 82.39%。二段渣中铜平均含量为 12.99%。三段上清液能达标,渣中铜含量基本符合要

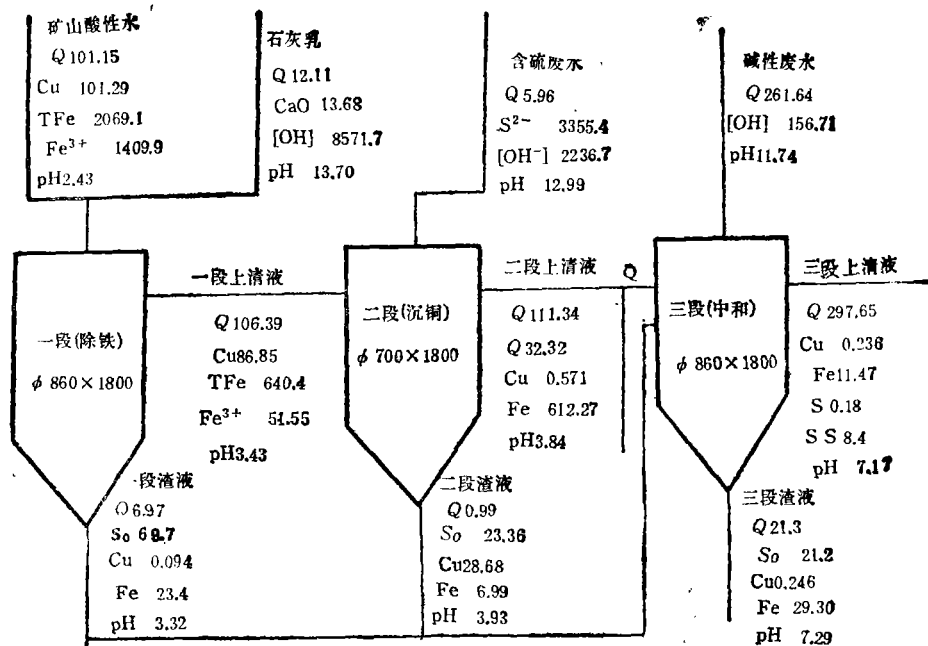


图3 扩大动态试验数据汇总

单位流量 $Q(L/h)$; 渣中固体物 $so(g/L)$; 渣中金属($\%$); 图中其他单位除 pH 外均为 mg/L 。

求。

3. 扩大动态试验

处理矿山酸性水的流量比小型动态试验扩大了5倍,达100 L/h(处理工业水总量约370 L/h)。一段混合反应槽采用塔式水力变速反应槽,设于沉淀槽中部。二段采用带 H_2S 气体回收装置的喇叭管式水力变速反应槽,三段处理设备与第一段相同。试验时间由1985年9月10日至10月11日,连续三班进行。测定平均值列于图3。

由于各段处理设备作了改进,因此处理效果稳定,指标较好。

第一段石灰乳中 CaO 的投加量平均1639.8 mg/L,为理论量1380.6 mg/L的1.106倍。一段 Fe^{3+} 的平均去除率为96.15%。铜的平均回收率为90.17%。

第二段加入的含硫废水中 S^{2-} 量平均104.5 mg/L,为理论量62.5 mg/L的1.83倍。二段铜的平均回收率为99.32%。经一段及二段处理后铜的总回收率为89.6%,二

段所产生的铜渣中含铜量为28.68%。三段出水平均 pH 值为7.17,波动范围6.16—8.63(达标)。平均含铜0.236 mg/L,波动范围0.005—0.81 mg/L(达标)。平均含硫0.18 mg/L,波动范围0.08—0.93 mg/L(达标)。

其他元素如汞、镉、铅、砷、铍、铬、锌、锰等经全分析也全部达标。

三、讨 论

1. 德兴铜矿矿山酸性水采用的三段处理方法,可以使处理后的各种废水达到国家排放标准。不但处理了矿山酸性水,同时也处理了加入的含硫废水及选矿碱性废水。

2. 矿山酸性水经试验处理后可回收铜89%,铜渣中含铜量28%以硫化铜形式存在,与铜精矿相似,脱水后可与铜精矿一起送至冶炼厂。

3. 第一段除 Fe^{3+} 时的石灰投加量可按 CaO “理论投加量”的1.05倍左右投加,相应第一段上清液 pH 约在3.4—3.6之间,加量

过高铜损失量加大, 过低二段沉铜渣中铜品位降低。第二段加含硫废水沉铜时的流量可按 S^{2-} “理论投加量”的 1.1 倍左右投加, 相应第二段上清液 pH 约在 3.7—4 之间, 加量过高时铜渣中会多带入铝等杂质, 使铜品位降低, 过低时又可能使二段处理中铜回收率低于 99%。第三段中和处理时碱性废水的投加量一般按上清液 pH 6.5~7.5 控制, 如碱性废水过多 pH 控制值可加大到 8.5。

4. 在第一段及第三段处理时采用改进后的水力变速反应等设备, 不但构造简单, 在反应过程中不会发生沉渣淤积, 而且全部液体由快速至慢速反应后不经收缩管直接进入沉淀槽, 比一般机械搅拌反应槽反应后经连接管再进入沉淀槽效果要好。第二段硫化法沉铜过程中采用新型一元化设备后, 不但处理效果好, 操作简单, 而且省去了一整套硫化氢气体的回收除害装置, 也不需另外制备及投加回收剂 (NaOH 溶液等), 槽内呈负压, 硫化氢全部被吸收利用, 无废气排出。

5. 第一段除铁后所产生的渣中含铁较高并呈酸性, pH 在 2.8 至 3.7 之间, 不能单独排放。第三段中和渣含水率很高约 98.26—99.75%, 渣速沉淀很慢约 0.07—0.16 mm/s, 如将第一段渣送至第三段进液中进行统一处理, 不但所排渣都呈中性 (平均 pH 7.3), 同时使第三段排渣含水率降低至 94.97—

99.17%, 渣液量减少了 2.9—3.3 倍。沉淀速度提高到 0.1—0.22 mm/s 即沉速加快了 38—43%。

6. 由于德兴铜矿选矿厂排出的尾矿浆量一般大于矿山酸性水量 6 倍以上, 如能在一段加石灰除 Fe^{3+} 的过程中改加尾矿浆除铁, 不但能减少大量石灰费、贮运及制浆费, 并且可以减少很多渣的扬送及堆存量。从以上静态及动态的试验来看是可能的, 但其中也确实存在较多问题。因一段 Fe^{3+} 的去除率只能在 97% 左右, 过高会影响铜的回收率, 过低会影响铜的品位, 在矿山酸性水质水量有较大变动, 尾矿浆中各种物质含量又在波动的情况下, 如何保证投加准确, 需进一步进行处理工艺、自控系统等研究。如这一新的课题研究成功, 即可以做到完全以废治废, 铜回收更加经济。

7. 本专题的研究虽然在处理矿山酸性水的同时利用了部分其他工业废水, 但实际上还存在着全部工业废水在各种情况下如何最佳地统一综合处理问题。如当含硫废水过多的情况下如何利用及处理, 如何回收作为酸液供选矿调整 pH 用的矿山酸性水中的铜, 尾矿库低含硫废水处理, 尾矿库及露采坑底上百万吨铜如何回收等, 这些问题的进一步研究对矿山的规划、生产、环保、管理等部门都是有用的。

(收稿日期: 1988 年 4 月 28 日)

(上接第 56 页)

定期向溶液中鼓空气, 有利于保持其稳定性和延长其正常工作寿命。

参 考 文 献

- [1] Hikuma et al., *European J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, (8), 289(1979).

- [2] Suzuki et al., *U.S. Patent*, 4, 350, 763, Sept. 21, 1982.
[3] 大谷芳亨等, 计装(日), 26(8), 61(1983).
[4] Strand et al., *JWPCF*, 56(5), 464(1984).
[5] 城乡建设环境保护部环境保护局, 环境监测分析方法, 中国环境科学出版社, 1983 年。

(收稿日期: 1989 年 2 月 27 日)

to determine the optimal numbers of stations for monitoring water quality in Xiamen region, Fujian Province. (See pp. 26—30)

Radiative Levels of Indoor Environment in Xia'n City

Qiang Yonggang et al. (Shaanxi Provincial Station of Sanitation and Epidemic Prevention, Xi'an)

This paper presents that the radiative levels of indoor environment in Xi'an City were investigated with a high sensitivity thermoluminescent dosimeter—LiF(Mg, Cu, P).

The radiative doses absorbed by local residents were also evaluated. The results show that average γ -radiation dose in air absorbed by the residents seems to be $9.10 \times 10^{-8} \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ and the contributive component of cosmic ray to be $2.82 \times 10^{-8} \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$. The annual effective dose equivalent and collective effective dose equivalent have been determined to be $374 \mu\text{Sv}$ and $1.36 \times 10^8 \text{ Man} \cdot \text{Sv}$. (See pp. 30—34)

Study on Treatment and Utilization of Industrial Wastewater in Dexin Copper Mine

Ni Dong (Beijing Central Engineering and Research Institute for Non-ferrous Metallurgical Industry, Beijing)

Dexin Copper Mine is one of the largest mines in the world. The industrial wastewater discharged from the mine is more than $300000 \text{ M}^3/\text{day}$. The acidic water from the mine in brown colour contains a lot of heavy metal ions, such as ferric ion and copper ion etc. The pH of acidic water is 2 or 3 while the pH of the tailing slurry and sulfur-bearing basic water discharged from the concentrator is 10 to 13. As it contains comparatively high sulphur ions, this water threatens the environment around the lower reaches of the river and causes big loss of resources.

Since Fe^{3+} in mine acidic water is ten times higher than copper ion, the addition of lime can remove Fe^{3+} in the first stage and sulphur-bearing wastewater is added to form sulphide settlings and recover copper in the second stage. In the third stage, the process with addition of basic wastewater for neutralization is adopted and through multitypes of tests, the water can be discharged out or recycled for use. At the same time, copper ion in water can be effectively recovered, thus environmental and economic benefits are achieved. (See pp. 34—39)

Ambient Two-Phase UASB Process for Treatment of Brewery Wastewater

Yan Yuegen, Liu Jingsong and Hu Jicui (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing)

Performance of ambient (25°C) two-phase UASB process treating malting wastewater (diluted to 2000 mgCOD/L) has been investigated. It is shown that this process has a high treatability with organic loading rate of $18 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$, HRT of 2.7 h and soluble COD removal of 86% on a methane phase base. A systematic research is also done on the performance of acid- and methane-phase reactors and property of granules. (See

pp. 39—43)

Rapid Method for Spectrophotometric Determination of Sulphate in Surface Water Using Ion-Exchange Separation and the Sulphate and Chlorophosphonazo III (CPA III)- Ba^{2+} Complex Reaction

Qiu Xingchu, Liu Guoping and Zhu Yingquan (Research Institute of Environmental Science of Ganzhou Prefecture Jiangxi Province)

A rapid spectrophotometric method for determination of SO_4^{2-} in surface water is reported. It is based on the reaction of CPA III- Ba^{2+} complex with SO_4^{2-} in acidic medium in the presence of ethanol. Beer's law is obeyed up to $120 \mu\text{g}$ of SO_4^{2-} in final solution. The molar absorptivity is $6.3 \times 10^3 \text{ liters} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 500 nm, and the coefficient of variation varies from 1.85 to 3.10%. The absorbance remains stable for at least 24h and the interfering ions in separated by strongly acidic cation-exchange resin. (See pp. 51—53)

Study on the Microbial Membrane Electrode for BOD Determination

Sun Yusheng and Liu Xianmei (Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shijiazhuang)

The electrodes of four different microbial membranes have been prepared for determining BOD in wastewater. The linear response range of the electrodes is 10—60 mg/L for BOD certified reference materials. The time for reaching equilibrium is between 4 minutes (for low limit concentration) to 7 minutes (for high limit concentration). The electrodes has sustained the initial sensitivity over 20 days. Compared with the standard method for five days, the microbial electrodes prepared for determination of BOD have obtained good results. (See pp. 53—57)

Multi-Target Optimization of Environment-Economic System

Liu Youci and Ying Longgen (Department of Geography, East China Normal University, Shanghai)

Target programming as a kind of multi-target optimization technique has been found to be increasingly utilized. Taking Shanghai Taopu Chemical Industry District as a case study, the authors present three alternative schemes for reducing discharge of pollutants: (1) reduction by 5%; (2) reduction by 10%; (3) discharge in conformity with norm. Then, they set up a model of target programming for the environment-economic system of this industrial district and performed multi-target optimization simulation for the system by means of a computer. The results of optimization provide concrete approaches to rational adjustment of trade structure, which will better coordinate the two principal factors of the system, i. e. environment and economy so as to redress the existing random state of environment-economic system of the district. The system has its integral and comprehensive functions. The optimization schemes not only
(Continued on p. 83)