

絮凝法净化处理选矿废水的研究进展

王艳,张亮亮

(云南华联锌铜股份有限公司,云南 马关 663700)

摘要:排放量巨大的选矿废水中含有众多的重金属离子、浮选药剂、固体悬浮物以及有毒有害物质,直接排放不仅浪费水资源,还会严重威胁周边生态环境。采用合理的净化处理技术,提高选矿废水重复利用率。絮凝法以成本低、适应范围广、净化效率高等优势在处理选矿废水中被广泛应用。本文详细综述了不同种类絮凝剂的应用现状,对比分析了无机絮凝剂、有机絮凝剂、微生物絮凝剂和复合絮凝剂在净化处理选矿废水中的研究现状,并阐述了不同絮凝剂存在的优劣势。在此基础上,展望了未来絮凝剂研究发展方向,为该方法的应用和推广提供借鉴。

关键词:絮凝剂;选矿废水;净化;循环利用;矿山

中图分类号:X751

文献标识码:A

文章编号:1004-7344(2022)40-0102-04

0 引言

目前,我国选厂在处理不同金属矿石时,每处理 1t 矿石时,浮选产生 4~5t 废水、磁选产生 6~9t 废水,重选产生 11~15t 废水^[1]。大量的选矿废水给周边生态环境带来了巨大压力,残留在废水中的选矿药剂、重金属离子、固体悬浮颗粒、酸碱污染物等使废水无法直接重复利用,会严重影响选矿指标^[2]。

我国每年矿山产生的选矿废水多达 2×10^{12} t, 占比超过工业废水的 1/10,是产生废水最多的行业。选矿废水中残留组分复杂,多项指标远超国家工业污染物的排放标准,直接排放会给自然带来不可修复的灾难。在“碳达峰、碳中和”的时代背景下,选矿企业纷纷采用各种技术处理净化选矿废水,提高废水循环利用,或者降低废水中有毒物质含量,使其达到排放标准。目前,选矿废水的处理方法包括:絮凝法、酸碱中和法、吸附法、化学氧化法、化学沉淀法、人工湿地法、微生物处理法、膜分离法等,由于受到处理周期效率、成本等因素的限制,在实际矿山企业处理废水中,絮凝法具有适应范围广、成本低、效果好等优势而被广泛应用。本文系统综述了絮凝法在处理选矿废水中的应用现状,为该工艺技术的发展提供借鉴。

1 选矿废水的产生和危害

传统金属矿山在工业生产中一般工序包括碎磨、选别和脱水等,其中,浮选、重选和磁选是最常规的选别工艺。由于工艺技术的特点,浮选和重选产生的废水占比超过 95%,其他脱水设备产生的废水较少,仅占

5%^[3]。不同生产工序中产生的废水特点如表 1 所示。

表 1 不同选矿工序产生废水的特点

生产工序	特点	处理方式
洗矿废水	泥沙、矿粒含量高,悬浮物量大,水量少	自然沉淀,循环重复利用
破碎车间废水	粉末悬浮物居多,水量少	自然沉淀,循环重复利用
设备冷却废水	废水温度高,基本无有毒物质	冷却后回用或直接排放
药剂车间废水	药剂残留多,水量少	尾矿库处理
选矿工艺废水	重金属离子和悬浮物含量高,酸碱污染物占比多,排量大	化学处理方法,处理难度大

不同选矿厂根据原矿石性质采用不同选别工艺,产生的选矿废水特点主要包括以下 4 个方面:①排放量大。浮选和重选工艺生产处理过程中产生大量废水。②成分复杂。别选药剂和矿石种类的差异导致废水中残留成分复杂,包括各种黄药、水玻璃、脂肪酸等浮选药剂,以及残留的重金属离子和微细粒矿物等。③酸碱性强。矿石和药剂的特性往往需要在酸性或碱性条件下具有更好选别指标,如铜钼矿选别后的废水 pH>12。④固体悬浮物占比高。经过碎磨后的矿石中存在比重小、比表面积大的微细粒物质,残留在废水中无法自然沉降,影响重复利用。

2 选矿废水的危害和对浮选的影响

由于选矿废水中含有的成分复杂多样,直接排放对周边生态环境存在严重威胁,影响矿企可持续性绿色发展。不同污染物对周边生态环境的影响包括以下 3 个方面:①药剂危害。常见的有机浮选药剂硫氮类、黄

药类、脂肪酸类等,无机药剂氰化物、硫酸锌和硫酸铜等,药剂的残留会直接改变水质,带有刺激性气味,并且会导致动植物胚芽畸形,同时分解产生的 HS^- 、 S^{2-} 、 CN^- 等离子直接影响人体健康。②重金属离子危害。选矿废水中通常含有 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等含量超标的重金属离子,进入自然界后能经过络合、沉淀等反应长期停留在动植物体内,危害其正常生长^[4]。③悬浮物危害。含有固体悬浮物的废水经过长期静置,容易造成淤泥堆积,影响河床结构,废水的重复利用一旦固体悬浮物净化不彻底,易在矿物表面发生罩盖,影响精矿指标。

在水资源日益宝贵的情况下,矿山选矿废水往往会被重复利用,在废水回用过程中,残留的不同物质成分会以直接、间接和交互作用对选矿产生影响,主要包括以下3个方面:①捕收剂的影响。浮选中捕收剂与 OH^- 存在竞争吸附关系,回水中残留的黄药类和硫氮类捕收剂能破坏原本平衡关系,导致选矿指标下降^[5]。②抑制剂的影响。硫化物、硫酸锌等物质在浮选中常被用作抑制剂,废水中 S^{2-} 和 HS^- 等离子能与矿浆中部分金属离子形成沉淀,并且释放出黄原酸根。③重金属离子的影响。废水中常见的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Fe^{2+} 等重金属离子能稳定吸附于矿物表面,从而影响与药剂的结合情况,并且还能与一些浮选药剂反应增加试剂消耗。如 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子会与黄药类捕收剂形成沉淀,增加了浮选过程中黄药的消耗。

3 絮凝剂处理净化选矿废水

絮凝法在处理工业废水中,依据高效的絮凝剂以单一处理系统或多单元处理系统去除废水中有害组分,经过实践证明絮凝法不仅有良好的处理指标,还因操作简便使处理成本低,在工业废水和污水的处理中应用最广泛。选矿废水的处理一直是研究热点,进入21世纪以来,对絮凝剂的研究从生产成本、絮凝效果、效率和处理量等方面进行了深入研究,也使絮凝法在处理选矿废水中逐渐被重视。目前,在处理选矿废水中的絮凝剂种类繁多,主要包括以下4种。

3.1 无机絮凝剂

早期,明矾在日常生活照中就被用于净化水质,去除水中颗粒悬浮物,其本质成分为铝盐。随着研究的深入发现,水中的悬浮物颗粒(SS)一般带负电,添加进溶液中铝盐能与颗粒发生压缩双电层作用,从而起到净化作用。根据DLVO理论,絮凝剂中反离子的价态越高越利于絮凝,因此,常见的无机盐类絮凝剂主要以三价为主,如铁系絮凝剂,三氯化铁(FeCl_3)、硫酸铁(Fe_2

$(\text{SO}_4)_2$)和硫酸亚铁($\text{Fe}(\text{SO}_4)$)等,铝系絮凝剂硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)等。无机盐絮凝剂在室温条件下均有较好溶解性,受pH影响小,能够形成较大尺寸的絮体,从而快速沉降。该类型絮凝剂具有絮凝效果好,成本较低等优势,但由于铁系和铝系絮凝剂本身含有 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ,大量使用也会造成重金属离子污染环境的问题。

高分子无机絮凝剂是在小分子无机絮凝剂的基础上合成的,常见的絮凝剂有聚合硫酸铁、聚合氯化铝等。该类型絮凝剂相较于传统 FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$ 而言,具有更强的絮凝效果,且能降低生产处理成本,使该分子无机絮凝剂正在逐步取代小分子无机絮凝剂,成为工业生产中应用最多的无机絮凝剂。高分子无机絮凝剂在添加进水质中后,通过水解产生大量聚合阳离子,再与水质中带负电的悬浮物颗粒发生吸附架桥、电中和以及压缩双电层等作用,从而起到絮凝效果,达到去除悬浮颗粒的目的。聚合硫酸铁经过水解会产生 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_6^{3+}$ 等聚合阳离子,是起到絮凝效果的根据原因。与无机小分子絮凝剂相同,该类型絮凝剂也含有重金属离子,存在二次污染的弊端,且自身稳定性较差,不同批次的产品可能聚合度有较大差异,影响絮凝效果。随着科技的进步,无机纳米高分子材料逐渐被研发,表现出优良的性能。如新型碳纳米管基絮凝剂、新型氧化石墨烯基絮凝剂等物质,对废水中有机物、悬浮物、染料分子等污染物均有优异去除效果。

除此之外,将 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 SiO_3^{2-} 等具有絮凝作用的离子进行组合,设计研制新型无机复合高分子絮凝剂,通过羟基化聚合大幅度提高絮凝剂的絮凝效果。目前,无机复合絮凝剂有聚磷氯化铁、聚合硅酸铝、聚合硅酸铁、聚合硅酸铝铁等物质。

3.2 有机絮凝剂

早期的研究和试验发现,自然界植物中提取的天然物质如:纤维素、单宁、蛋白质、淀粉和木素等大分子有机物均有良好的絮凝沉降效果。这类物质能直接提取被用作絮凝剂,具有绿色环保等优势,但在水溶液中的溶解度较低,导致絮凝效果受到限制。然而,能在这些天然有机物质的单分子中引入特定官能团,通过改变其特性而研制出有良好絮凝效果的天然有机絮凝剂。

在处理废水的有机絮凝剂中,绝大部分以人工合成的为主,包括聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醚、磺化聚乙烯等。其中,聚丙烯酰胺在实际工业中应用最广泛,这类絮凝剂一般是由不同单体经过聚合反应合成。一

般将人工合成的有机絮凝剂分为阳离子、阴离子、非离子和两性絮凝剂，含有铵盐和丙烯酰胺单体的为阳离子型絮凝剂。该类型絮凝剂对选矿废水中不同组分污染物有良好去除效果，但对水质中环境比较敏感，pH和组分浓度变化均会影响其沉降效果，并且在酸性环境中 H^+ 会抑制絮凝剂的水解，阻碍絮凝沉降的效果。因此，阳离子型有机絮凝剂在工业中应用较少。

聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺和聚苯乙烯磺酸钠等属于阴离子型有机絮凝剂，在净化处理选矿废水中有良好应用。

非离子型有机絮凝剂的合成主要在氢键吸附架桥作用下吸附，达到絮凝沉降的效果。常见的非离子型絮凝剂有：乙烯基甲基醚、聚氧乙烯和聚乙烯吡咯烷酮。由于该类型絮凝剂表面不含带电官能团，电中和作用弱，最终形成的絮凝物容易破碎，且尺寸也较小，从而导致其在工业中基本无应用。两性有机絮凝剂含有阳离子和阴离子基团，同时具备阴离子和阳离子絮凝剂的特性，对于污染物组分复杂的选矿废水而言，单一类型絮凝剂往往达不到理想效果，而两性有机絮凝剂能很好弥补这类不足。两性絮凝剂对有良好的适应能力，受溶液pH影响较小，形成的最终絮凝物结构稳定，具有良好的应用前景，但也存在成本较高等问题。

3.3 微生物絮凝剂

随着微生物技术的不断成熟和完善，以微生物分泌的产物作为絮凝剂净化处理选矿废水。一般微生物能分泌具有絮凝作用的物质包括：纤维素、糖蛋白、DNA和核酸等物质，其絮凝机理为电荷中和、化学反应、卷扫作用和吸附架桥等作用，具体如图1所示。通过微生物代谢产物对废水进行絮凝沉降处理，具有无毒无害、绿色环保、成本低和安全等明显优势，相较于化学试剂絮凝，不会造成二次污染。进而21世纪后，微生物絮凝的研究一直是热点。

微生物絮凝对选矿废水中重金属离子的絮凝沉降有独特的效果，这主要是除了微生物分泌的具有絮凝效果的物质外，菌株细胞表面存在羟基、羧基、氨基等以带负电为主的活性官能团，能有效与废水中重金属离子结合，从而达到脱除的效果。除此之外，曲霉菌、地衣芽孢杆菌和克雷伯氏菌等均对废水中重金属有良好的絮凝沉淀效果。

与其他絮凝剂相比，微生物絮凝剂机理的研究还有待深入研究，并且絮凝体的形成往往在多种因素条件下共同影响的，如：溶液pH、金属离子浓度、反应温

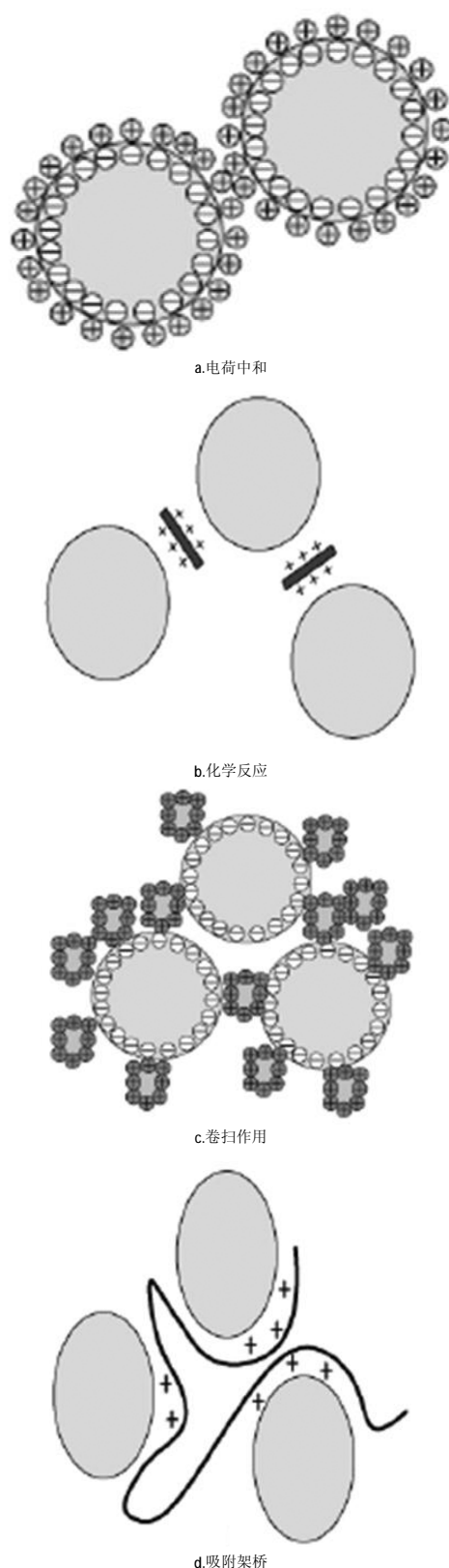


图1 微生物絮凝作用机理

度、絮凝剂用量、污染物性质等。我国微生物絮凝剂的研究相较于其他发达国家而言起步较晚，目前还停留在实验室阶段，由于该工艺往往需要的条件苛刻，提取

和制备难度大,限制了微生物絮凝剂的应用。但是,培育和筛选性能稳定的菌株一直是主要研究方向,这也是工业大规模应用的前提。

3.4 复合絮凝剂

根据选矿废水中污染物组分的差异,选择两种或多种絮凝剂提前混合,形成符合絮凝剂再置于废水中。该类型的絮凝剂能在废水中形成尺寸更大、结构更稳定的絮体,同时能结合不同絮凝剂的优势,起到互补的作用,增加其适应范围^[6]。常见的复合絮凝剂为:铝盐-有机复合絮凝剂、铁盐-有机复合絮凝剂和铝铁复合盐-有机复合絮凝剂等。

黄青等以聚丙烯酰胺+氯化铝作为复合絮凝剂,投入进水样复合絮凝剂能水解产生大量带正电荷的离

子基团,在废水溶液中对带负电悬浮物既表现出电中和作用,还表现出吸附架桥作用,显著提高了絮凝效果,性能明显优于单一絮凝剂。复合絮凝剂表现出的良好絮凝沉降性能,使其在矿山废水净化处理中有良好的应用,但对其絮凝机理的研究还有待进一步深入,为复合絮凝剂更好的发展提供理论依据。

4 结论和展望

絮凝法对选矿废水的净化处理有良好的絮凝沉降效果,简便的操作、处理成本低和效果高等明显优势使絮凝法依旧广泛被应用。随着研究技术的不断优化,新型絮凝剂相继被研发和应用,为絮凝法更好的应用提供可能。目前,不同类型的絮凝剂在净化处理选矿废水的过程中均存在明显优劣势,具体见表2所示。

表2 不同类型絮凝剂存在的优劣势

絮凝剂类型	种类	常见物质	优势	劣势
无机絮凝剂	小分子无机絮凝剂	铁系絮凝剂: FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ 铝系絮凝剂: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	成本低,生产溶液,处理效果好	存在二次污染风险
	高分子无机絮凝剂	聚合硫酸铁、聚合氯化铝	净化处理成本低,絮凝沉降效果好	存在二次污染风险
	无机复合高分子絮凝剂	聚磷氯化铁、聚合硅酸铝、聚合硅酸铁	针对性强,絮凝沉降效果好	合成成本高,存在二次污染风险
有机絮凝剂	天然有机絮凝剂	纤维素、单宁、淀粉	绿色、环保,来源广	水溶性低,絮凝沉降效果差
	人工合成有机絮凝剂	聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醚、磺化聚乙烯	绿色高效,适应范围广,抗干扰能力强	合成成本高,结构不稳定,存在变质风险
微生物絮凝剂	细菌	地衣芽孢杆菌 克雷伯氏菌	绿色环保,安全性高,无毒无害,成本低	抗干扰能力差,菌株培养条件苛刻。分泌物提取难度大,处理周期长,处理机理复杂
	霉菌	酱油曲霉菌		
	微生物细胞提取物	纤维素、糖蛋白、DNA和核酸		
复合絮凝剂	铝盐-有机复合絮凝剂	PAM+ AlCl_3 复合	适应范围广,絮体结构稳定,尺寸较大,抗干扰能力强	生产成本较高,絮凝机理有待深入研究
	铁盐-有机复合絮凝剂	FeCl_3 +聚丙烯酸钠		
	铝铁复合盐-有机复合絮凝剂	FeCl_3 + AlCl_3 +聚丙烯酰胺		

絮凝剂的合成和设计一直是研究热点,在今后的研究中因从以下4个方面着手:①新型纳米材料絮凝剂的研究,作为新型材料在絮凝沉降中有优异的性能。②天然可降解絮凝剂,能够自然降解的絮凝剂能有效避免二次污染,更加绿色环保,应用前景广阔。③新型有机高分子絮凝剂,有机高分子絮凝剂的絮凝沉降效果优异,设计合成成本低的高分子絮凝剂,降低工业处理成本。④复合絮凝剂,结合不同类型絮凝剂的优势,进一步提高复合絮凝剂的适用范围。

选矿废水的循环利用一直是矿企至关重要的问题,低成本、高效、稳定、安全的净化处理选矿废水技术是企业可持续发展的基础。随着各种处理技术研究的不断深入,开发新型绿色处理技术正逐步成为现实。

参考文献

[1] 沈怡.某钨钼铜多金属矿选矿废水处理及回用研究[D].长沙:

湖南科技大学,2017.

- [2] 胡尚军,谢贤,黎洁,等.选矿废水处理技术现状及展望[J].矿产保护与利用,2021,41(4):43-49.
- [3] 张杰.酸性矿山废水与选矿废水协同生化处理及重金属回收工艺研究[D].广州:华南理工大学,2020.
- [4] 刘馥雯,郭琳,刘晨,等.选矿废水处理及回用技术进展[J].有色金属科学与工程,2017,8(1):134-137.
- [5] 黄筱迪.混凝沉淀法处理磷矿选矿废水及回用试验研究[D].贵阳:贵州大学,2016.
- [6] 周正.新型磁性复合絮凝剂的合成及应用研究[D].徐州:中国矿业大学,2017.

作者简介:王艳(1986—),女,汉族,云南师宗人,本科,工程师,主要从事选矿工作。