

高浓度泥浆法处理矿山酸性废水机理

杨晓松^{1,2}, 邵立南², 刘峰彪², 何绪文¹

(1. 中国矿业大学 化学与环境工程学院, 北京 100083;

2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 针对传统石灰法处理矿山酸性废水存在结垢严重和处理效果不稳定等问题, 研究了高浓度泥浆法(HDS)替代工艺。结果表明, 高浓度泥浆法(HDS)处理矿山酸性废水的主要机理如下: 酸碱中和、金属离子沉淀及共沉淀作用; 污泥回流使沉淀底泥晶体化、粗颗粒化, 加快了污泥沉降和分离的速度; 沉淀底泥 Zeta 电位提高, 易于与带负电位的硫酸钙接近并附着, 晶核不断长大, 可显著延缓设备和管路的结垢。该技术处理矿山酸性废水效果好, 出水水质稳定达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级排放标准的要求。

关键词: 高浓度泥浆法; 矿山酸性废水; 废水处理; 机理

中图分类号: X752

文献标志码: A

Mechanism of mine acidic waste water treated by high density sludge

YANG Xiao-song^{1,2}, SHAO Li-nan², LIU Feng-biao², HE Xu-wen¹

(1. School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining & Technology,
Beijing 100083, China;

2. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: In order to solve the problems of serious scaling and unstable treatment by common lime neutralization, high density sludge (HDS) method was investigated to treat the mine acidic waste water. The results show that the mechanism of mine acidic waste water treatment by high density sludge (HDS) can be elucidated as the following aspects: acid-alkali neutralizing, metal ions sediment and co-precipitation; sludge circulation results in the crystallization of settled sludge to accelerate settling velocity; higher Zeta potential value of settled sludge makes favorable adsorption of $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ with negative potential to increase the crystal nucleus and retard the equipments and pipelines scaling. HDS method is efficient for the treatment of mine acidic wastewater and the effluent can stably meet two grades of integrated wastewater discharge standard (GB 8978—1996).

Key words: high density sludge; mine acidic waste water; waste water treatment; mechanism

随着社会经济的迅速发展, 人类对矿产资源的需求量日益增加, 而矿产资源开采过程中产生的大量废水却没有得到妥善的处理, 特别是矿山酸性废水由于酸度高(pH 值一般为 1.5~2.5)、含有多种高浓度的重金属离子(如 Cu、Pb、Zn、Cd、As、Mn 等), 严重污染

环境。

矿山酸性废水处理方法主要如下: 硫化沉淀法^[2]、分步沉淀浮选分离法^[3]、纳滤膜脱除法^[4]、湿地生态工程处理法^[5]、微生物法^[6]和石灰中和法^[7]等。其中, 最常用的方法是石灰中和法(LDS), 该法工艺简单、成

基金项目: “十一五”国家科技支撑项目(2006BAB04B06); 国家环保公益性行业科研专项(2008467067); 北京市科技计划项目(D09030303790902)

收稿日期: 2010-04-08; 修订日期: 2011-07-22

通信作者: 杨晓松, 教授级高级工程师, 博士; 电话: 010-63299502; E-mail: yxsok@sina.com

本低、应用范围广,但存在结垢严重、沉淀污泥量大、操作环境差、处理效果不稳定等缺点^[8-12]。针对石灰中和法存在的缺点,本文作者在大量试验研究和工程应用的基础上,总结了高浓度泥浆法(HDS)处理矿山酸性废水的特点,初步探讨其作用机理,旨在为 HDS 工艺的优化提供理论依据,为 HDS 工艺在矿山酸性废水处理中的应用提供技术指导。

1 HDS 工艺特点

1.1 HDS 工艺

针对德兴铜矿矿山酸性废水和碱性废水的混合废水,进行了一系列的中试试验,确定了处理工艺,如图 1 所示。优化的工艺参数如表 1 所列。

该技术在德兴铜矿进行了示范应用,稳定运行了 5 年,出水水质稳定达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中的二级排放标准。

1.2 HDS 工艺特点

HDS 工艺在德兴铜矿矿山酸性废水处理、新桥硫铁矿矿山酸性废水处理、以及葫芦岛锌厂污酸处理等一系列工程上进行了应用,取得了大量的试验和工程应用数据。试验和工程应用表明:与传统的 LDS 工艺相比,HDS 工艺可减少 5%~10%石灰量;水处理能力提高 1~2 倍;污泥含固率达到 20%~30%,可以节省大量的污泥输送费用。该方法适用于现有石灰法处理系统的改造,且改造费用低,处理后出水可显著降低废水中钙离子的含量,有效延缓设备、管道的结垢现象,保证处理设施的正常运行。LDS 工艺与 HDS 工艺的性能对比如表 2 所列。

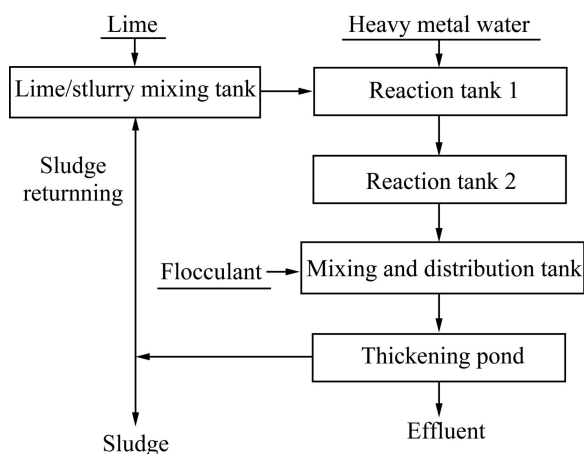


图 1 HDS 工艺流程

Fig.1 HDS process flows

表 1 HDS 工艺参数

Table 1 HDS technological parameters

Technical process	Value
pH value	1.5~2.5
Lime/slurry mixing tank reaction time/min	3
Lime adding amount/(kg·m ⁻³)	2.5~3.5
pH value after neutralization reaction	8.0~9.0
Sludge return ratio: continuous running	2~4
PAM adding amount/(g·m ⁻³)	3~5
Neutralization reaction/min	10~15 (Reaction tank 1)
	10~15 (Reaction tank 2)
Aeration rate(gas-water ratio)	1~3:1
Sedimentation velocity/(m·h ⁻¹)	0.6~1.0
Sedimentation time/min	≤45
Underflow density (solid content ratio)	20%~30%

从表 2 可以看出, HDS 工艺与 LDS 工艺相比,在处理效率、处理效果、操作维护、基建投资和运行费用方面具有综合优势,是 LDS 工艺的先进替代技术。

2 HDS 工艺处理矿山酸性废水机理

2.1 酸碱中和及共沉淀机理

2.1.1 扫描电镜分析

图 2 所示为 HDS 和 LDS 工艺产生物质的 SEM 像。

从图 2(a)和(b)可以看出, LDS 工艺中和剂(电石渣)主要是以块状物为主, HDS 工艺中和剂(电石渣-回流底泥)则是块状物、柱状物和絮状物的混合物,并且颗粒粒径明显增大;从图 2(c)和(d)可以看出, LDS 工艺沉淀底泥主要是丝状物和絮状物,而 HDS 工艺沉淀底泥是块状物、柱状物和絮状物的混合物,并且比 LDS 工艺沉淀底泥粒径大,密实得多,呈晶体化、粗颗粒化。这是由于电石渣-回流底泥(混合物)中的有效钙与酸发生反应,产生 CaSO_4 和 H_2O ; 同时酸性废水中含有大量的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 中和反应发生后生成大量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,可起到较大的絮凝作用,水中各种重金属氢氧化物与之发生共沉淀作用。

表 2 HDS 工艺与 LDS 工艺的性能比较^[13-19]

Table 2 Comparison between HDS and LDS process^[13-19]

Performance	HDS process	LDS process
Handling ability	Due to larger sediment particles, the precipitation and separation of pollutants were speeded up and a smaller intensive pond was selected. The surface loading rate of sediment was 1.5 m ³ /(m ² ·h), nearly twice as large as that of LDS process.	The surface loading rate of sediment was only 1.0 m ³ /(m ² ·h).
Dosage of Lime	The reflux of bottom sludge reduced the consumption of lime by 5% to 10%.	Larger dosage than theoretical value.
Solid content ratio of sludge	The ratio was varying from 20% to 30%. Thus the volume of sludge was small and available for subsequent processing.	The ratio was less than 1%. So, the volume of sludge was very large and the subsequent processing was harder than that of HDS.
Automation	The process is automatically controlled, and the instrumentations have a longer life than that of LDS process.	Because the instruments scale easily, the meters were easily damaged and manual control was necessary sometimes.
Equipment maintenance	The scaling phenomenon was significantly reduced. The scale was cleaned once or twice every year.	The scaling was so serious that the scale need to be cleaned once every month.
Condition of effluent quality	The system runs steadily, with each index of effluent reaching the two grades of Integrated Wastewater Discharge Standard GB 8978—1996.	The system run unsteadily, with some index of effluent did not reach the national Wastewater Discharge Standard II of GB 8978—1996.
Direct investment in infrastructure	About 1 500 Yuan/(d·m ³)	About 2 500 Yuan/(d·m ³)
Operation cost	0.5–1.0 Yuan/m ³ (mine wastewater)	1.0–2.0 Yuan/m ³ (mine wastewater)

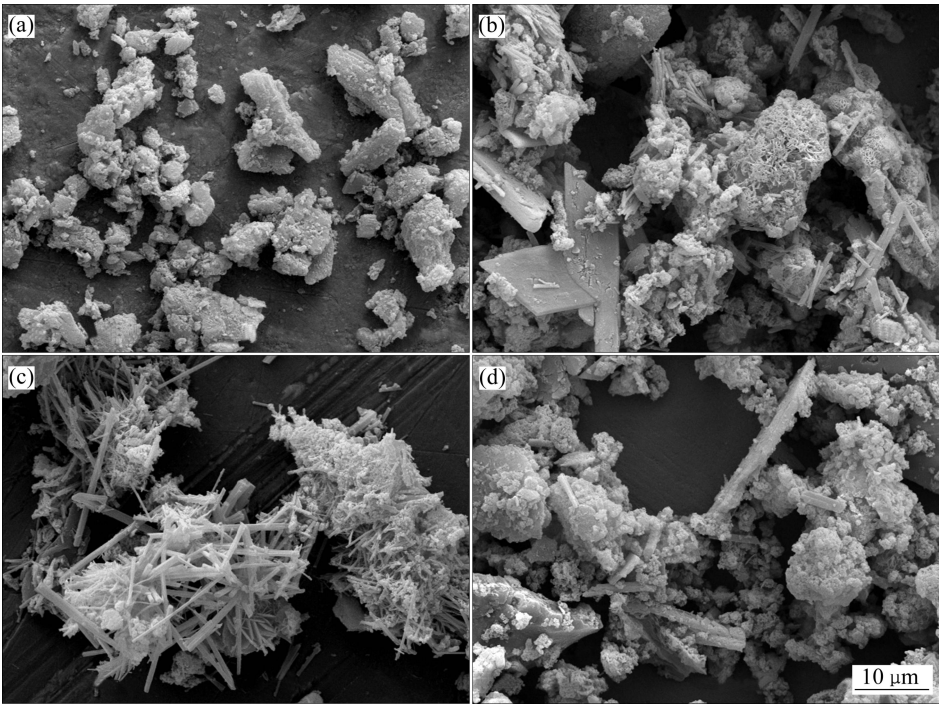


图 2 采用 HDS 与 LDS 工艺产生物质的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of products by LDS and HDS processes: (a) LDS process neutralization (Carbide slag); (b) HDS process neutralization (Carbide-reflux sediment); (c) LDS process precipitation sediment; (d) HDS process precipitation sediment

2.1.2 物质组成能谱分析

采用能谱分析确定 LDS 和 HDS 工艺产生物质的成分, 结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 与采用 LDS 工艺沉淀的底泥相比, 在 HDS 工艺中, 由于进行了污泥回流, 物质中的 S 峰显著增强, Ca 峰显著降低, 其原因主要是污泥的部分回流使生成 CaSO_4 的比例大大增加, 使用 LDS 工艺沉淀底泥中大量未反应的有效钙得到充分利用, 投加的石灰量将大大减少。电石渣-回流底泥(混合物)、HDS 工艺沉淀底泥物质组成非常类似, 均含有 CaSO_4 (可能含有 CaO 和 Ca(OH)_2)、各种金属氢氧化物, 电石渣-回流底泥(混合物)经过反应后, Ca 部分消耗, 在 HDS 沉淀底泥中 Ca 峰显著降低。

2.1.3 物质成分的确定

由于能谱分析只是一个初步的定性分析, 为确定 LDS 和 HDS 产生物质的成分, 进行了 XRD 分析, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 电石渣中主要的物质为 CaO 和 Ca(OH)_2 。LDS 工艺沉淀底泥主要物质为 CaSO_4 和

Ca(OH)_2 。电石渣-回流底泥(混合物)、HDS 工艺沉淀底泥主要物质为 CaSO_4 和 CaO , 说明经过一系列的反应过程, 仍有部分氧化钙未水解, 说明回流底泥中仍含部分有效钙。

2.1.4 有效钙含量分析

上述研究只是对 LDS 和 HDS 工艺产生物质的成分进行了定性的分析, 为确定 LDS 和 HDS 工艺产生物质的有效钙含量, 对样品进行了物相分析, 结果如表 3 所列。

从表 3 可以看出, HDS 工艺沉淀底泥中 7.31% 的有效钙没有利用, 与 LDS 工艺沉淀底泥相比, 有效钙多利用了 10.66%, 通过 HDS 工艺污泥回流的方式, LDS 工艺沉淀底泥部分有效钙得到充分的利用, 减少了电石渣的用量。

2.2 晶核长大机理

采用微粒电动电位的方法对 LDS 和 HDS 工艺产生物质进行了 Zeta 电位分析, 结果如表 4 所列。

从表 4 可以看出, 与 LDS 工艺相比, HDS 工艺

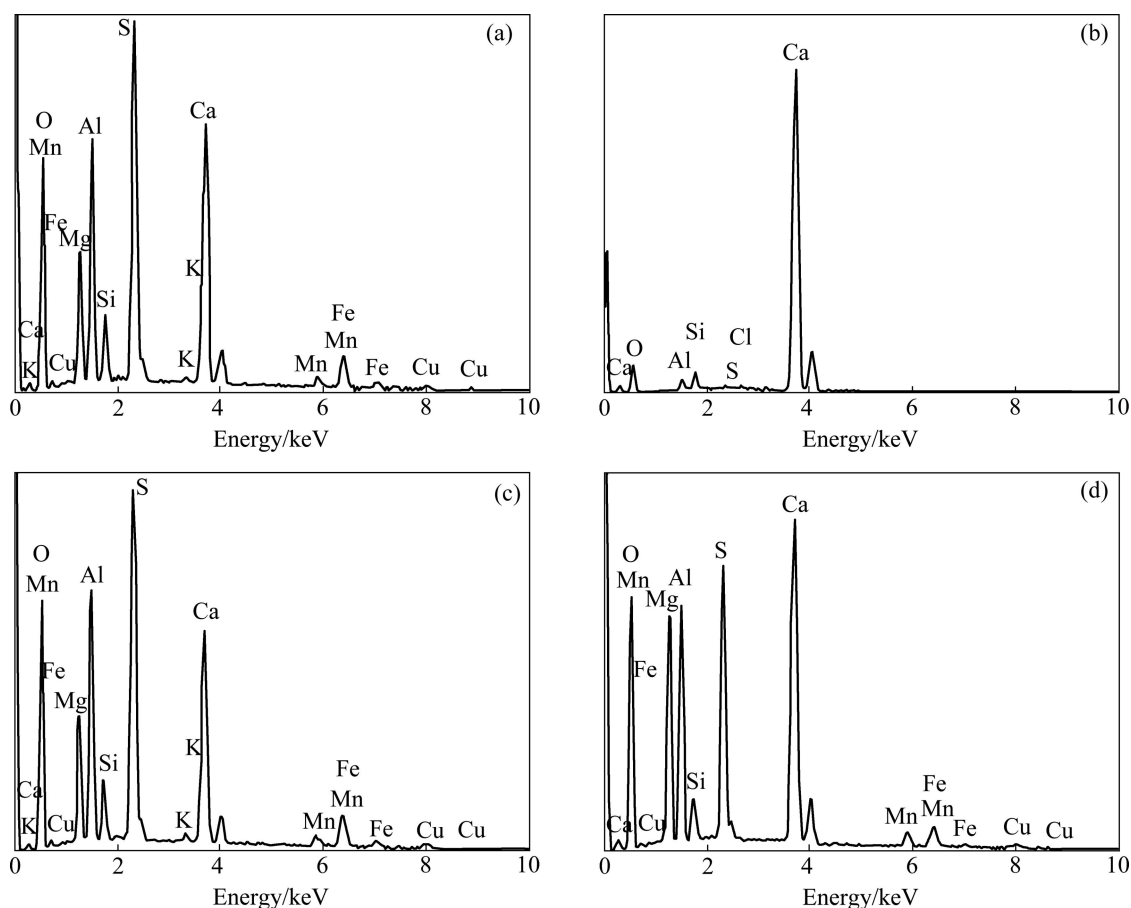


图 3 采用 LDS 和 HDS 工艺产生物质的 EDS 谱

Fig. 3 EDS patterns of materials by LDS and HDS processes: (a) Carbide slag; (b) Carbide-reflux sediment (mixture); (c) LDS process precipitation sediment; (d) HDS process precipitation sediment

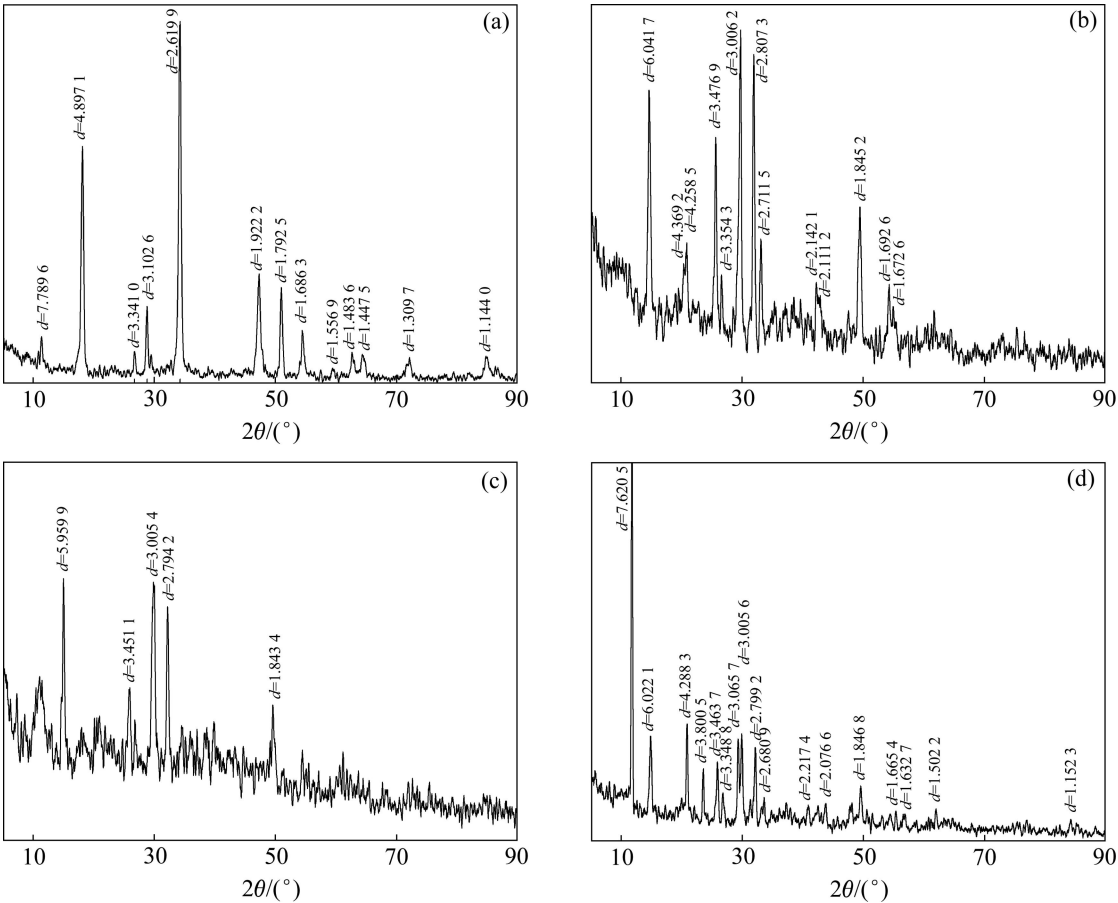


图 4 物质组成的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of composition determination: (a) Carbide slag; (b) Carbide-reflux sediment (mixture); (c) LDS process precipitation sediment; (d) HDS process precipitation sediment

表 3 LDS 和 HDS 工艺产生物质的有效钙含量

Table 3 Available calcium in LDS and HDS materials

Type	Effective calcium content/%
Carbide slag	61.5
LDS precipitation sediment	17.97
Carbide-reflux sediment (mixture)	51.5
HDS precipitation sediment	7.31

表 4 LDS 和 HDS 工艺产生物质的 Zeta 电位

Table 4 Zeta potential of LDS and HDS materials

Type	Zeta potential/mV
Carbide slag	-14.4
LDS process reaction sediment	-8.49
LDS process precipitation sediment	-8.62
Carbide-reflux sediment (mixture)	-6.96
HDS process reaction sediment	-1.3
HDS process precipitation sediment	-1.29

沉淀底泥的 Zeta 电位负值较小, 与带负电位的颗粒接近。HDS 沉淀底泥的 Zeta 电位负值较小, 只有-1.3 mV 左右, 非常有利于硫酸钙这种带负电位颗粒的接近。具体吸附过程如下: 具有较高负值 Zeta 电位的电石渣如回流底泥(混合物)首先与酸性废水进行反应, 接着产生的重金属氢氧化物附在上面, Zeta 电位变得更小, 非常易于带负电位的硫酸钙接近和吸附在上面, 这时的 HDS 底泥相当于一个晶核, 随着硫酸钙不断的吸附, 晶核不断扩大, 当其回流后, 又会发生同样的反应, 周而复始晶体不断成长^[20-22]。由于大部分的硫酸钙附在底泥上, 从而显著减少硫酸钙在反应池、搅拌器和管道上附着机率和附着量, 有效延缓设备和管路的结垢, 延长使用寿命。

3 结论

1) 发现通过不断的污泥回流, HDS 工艺沉淀底

泥呈晶体化、粗颗粒化; HDS 工艺沉淀底泥主要物质为 CaSO_4 和 CaO , 回流底泥中仍有部分有效钙; HDS 工艺沉淀底泥中 7.31% 的有效钙没有利用, 和 LDS 工艺沉淀底泥相比, 有效钙多利用了 10.66%, 通过 HDS 污泥回流, 可以使 LDS 工艺沉淀底泥这部分有效钙得到充分的利用, 减少电石渣的投加量; 与 LDS 工艺沉淀底泥 Zeta 电位 -8.62 mV 相比, HDS 沉淀底泥的 Zeta 电位 -1.29 负值较小, 易于带负电位的颗粒接近。

2) 确定了 HDS 工艺处理矿山酸性废水机制如下: 酸碱中和作用、金属离子沉淀作用以及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮凝共沉淀作用; 污泥回流使沉淀底泥晶体化、粗颗粒化, 加快了污泥沉降和分离的速度; 沉淀底泥 Zeta 电位负值变得更小, 非常易与带负电位的硫酸钙接近和附着, 形成晶核并不断地扩大, 延缓设备和管路的结垢。

3) 应用一级 HDS 工艺出水水质可稳定达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级排放标准。与 LDS 工艺相比, HDS 工艺可显著减少石灰耗量, 提高废水处理能力, 延缓设备、管道的结垢现象。

REFERENCES

- [1] 潘科, 李正山. 矿山酸性废水治理技术及其发展趋势[J]. 四川环境, 2007, 26(5): 83–86, 96.
PAN Ke, LI Zheng-shan. The treatment of acid mine drainage and its development trends[J]. Sichuan Environment, 2007, 26(5): 83–86, 96.
- [2] 魏蓉, 黄健. 酸性矿山废水的污染与处理研究[J]. 能源与环境, 2006(2): 31–33.
WEI Rong, HUANG Jian. Pollution and treatment research of acid mine drainage[J]. Energy and Environment, 2006(2): 31–33.
- [3] 杨群, 宁平, 陈芳媛, 赵天亮. 矿山酸性废水治理技术现状及进展[J]. 金属矿山, 2009(1): 131–134.
YANG Qun, NING Ping, CHEN Fang-yuan, ZHAO Tian-liang. Status quo and prospect of the treatment technology for acid mine drainage[J]. Metal Mine, 2009(1): 131–134.
- [4] AKCIL A, KOLDAS S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies[J]. Cleaner Production, 2006, 14(12): 1139–1145.
- [5] 崔振江. 矿山酸性废水治理的研究现状及发展趋势[J]. 现代矿业, 2009(10): 26–28.
CUI Zhen-jiang. Acid mine wastewater treatment research and development trend[J]. Modern Mining, 2009(10): 26–28.
- [6] 鞠海燕, 黄春文, 罗文海, 黎剑华. 金属矿山酸性废水危害及治理技术的现状与对策[J]. 中国钨业, 2008, 23(2): 41–44.
JU Hai-yan, HUANG Chun-wen, LUO Wen-hai, LI Jian-hua. The damage and treatment techniques of metal mines acid wastewater[J]. China Tungsten Industry, 2008, 23(2): 41–44.
- [7] 杨晓松, 吴义千, 宋文涛. 有色金属矿山酸性废水处理技术及其比较优化[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(5): 24–26.
YANG Xiao-song, WU Yi-qian, SONG Wen-tao. The disposing techniques and the comparative optimization of acid wastewater of nonferrous metal mines[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2005, 21(5): 24–26.
- [8] 梁刚. 有色金属矿山废水的危害及治理技术[J]. 金属矿山, 2010(12): 158–160.
LIANG Gang. Harms and treatment techniques of nonferrous metal mining wastewater[J]. Metal Mine, 2010(12): 158–160.
- [9] MARGARTE K, ANDREW F, WILLIAM N W. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage[J]. Science of the Total Environment, 2006, 336(2): 395–408.
- [10] 冯继光, 胡宝群. 微生物在酸性矿山废水形成与治理中的作用[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 18(15): 138–140.
FENG Ji-guang, HU Bao-qun. The functions of microorganism in the formation and treatment of acidic mine drainage (AMD)[J]. Sci-Tech Information Development and Economy, 2008, 18(15): 138–140.
- [11] 钟常明, 方夕辉, 许振良. 纳滤膜脱除矿山酸性废水中重金属离子试验研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(7): 10–12.
ZHONG Chang-ming, FANG Xi-hui, XU Zhen-liang. Treatment of acidity mining wastewater by nanofiltration membrane[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 30(7): 10–12.
- [12] 钟常明, 秦晓海, 许振良. 超低压反渗透膜处理矿山酸性废水膜污染及清洗的研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(5): 107–110.
ZHONG Chang-ming, QIN Xiao-hai, XU Zhen-liang. Study on the contamination and cleaning of ultra-low-pressure reverse osmosis membrane processes for treating the acid mine drainage[J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(5): 107–110.
- [13] AL-ZOUBI H, RIEGER A, STEINBERGER P, PELZ W, HASENEDER R, HARTEL G. Optimization study for treatment of acid mine drainage using membrane technology[J]. Separation Science and Technology, 2010, 45(14): 2004–2016.
- [14] 白怀良, 钟铁, 高铜生. 矿山酸性废水治理 HDS 工艺技术研究[J]. 金属矿山, 2008(9): 143–145, 151.
BAI Huai-liang, ZHONG Tie, Gao Tong-sheng. Technical research of HDS process for treating acid mine drainage[J]. Metal Mine, 2008(9): 143–145, 151.
- [15] 何孝磊, 程一松, 何丽. HDS 工艺处理某矿山酸性废水试验研究[J]. 金属矿山, 2010(1): 147–150, 174.
HE Xiao-lei, CHENG Yi-song, HE Li. Experimental research on treatment of acid mine wastewater with HDS process[J]. Metal Mine, 2010(1): 147–150, 174.
- [16] KUYUCAK N. Selecting suitable methods for treating mining effluents[C]//Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series. Brisbane: Australasian Institute of Mining

- and Metallurgy, 2006: 7-276.
- [17] 罗良德. 利用 HDS 技术处理铜矿山废水的试验研究[J]. 铜业工程, 2004(2): 17-19, 47.
- LUO Liang-de. Test study on waste water treatment in copper mine by way of HDS process[J]. Copper Engineering, 2004(2): 17-19, 47.
- [18] 杨晓松, 刘峰彪, 宋文涛, 占幼鸿. 高密度泥浆法处理酸性矿山废水[J]. 有色金属, 2005, 57(4): 972-1001.
- YANG Xiao-song, LIU Feng-biao, SONG Wen-tao, ZHAN You-hong. Disposal of acid waste water from mines by HDS method[J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(4): 972-1001.
- [19] CHEN M, HUANG W F, ZHAO Y H, CHEN Y L, ZHAO L, NI W. Using milk of lime for neutralization precipitation in a high density sludge process to treat acid mine drainage of a gold-copper mine[C]//3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE2009). USA: IEEE, 2009.
- [20] 贾乙东. HDS 工艺处理高酸高污染负荷型重金属废水[J]. 有色矿冶, 2007, 23(5): 57-59.
- JIA Yi-dong. HDS process for treating waste water of high acid and pollutant load from heavy metal smelting[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2007, 23(5): 57-59.
- [21] 李小生. 德兴铜矿废水处理系统的 HDS 工艺改造[J]. 金属矿山, 2010(2): 179-181.
- LI Xiao-sheng. HDS process modification of dexing copper wastewater treatment system[J]. Metal Mine, 2010(2): 179-181.
- [22] 刘伟东. 高密度泥浆法处理矿区污水的应用与实践[J]. 有色金属: 选矿部分, 2008(3): 32-35.
- LIU Wei-dong. Application and practice of treating waste water from mine by HDS method[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2008(3): 32-35.

(编辑 龙怀中)