# 臭氧氧化法处理凡口铅锌矿选矿废水的试验研究®

刘润清,孙 伟,董 栋,欧阳魁 (中南大学资源加工与生物工程学院,湖南 长於 410083)

摘 要: 研究了臭氧氧化工艺在不同氧化时间、pH值条件下对4种常见硫化矿浮选药剂丁黄药、乙硫氮、腐殖酸钠和二号油的去除率的影响。试验结果表明,当氧化时间为15 min 时,臭氧对水中的丁黄药、乙硫氮、腐殖酸钠和二号油均能有效去除,去除率从高到低为乙硫氮>丁黄药>二号油>腐殖酸钠,当氧化时间为6min 时,臭氧去除水中黄药受 pH值的影响最小,在各种 pH值条件下丁黄药的去除率均接近100%,其它3种药剂在 pH=8~10范围内均能获得较高的去除率。在此基础上采用臭氧氧化工艺,开展了对凡口铅锌矿选矿废水去除废水的COD试验研究,试验结果表明,臭氧法能有效去除废水中的COD。废水回用试验结果表明,凡口铅锌矿选矿废水经臭氧氧化处理后回用不会影响铅、锌浮洗指标。

关键词: 臭氧氧化; 选矿废水; COD

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253 -6099(2012)08 -0409 -03

凡口铅锌矿选矿厂日处理能力为 4 500 t, 每年产 牛约1000万立方米的洗矿废水。这些洗矿废水碱度 高.含有多种选矿药剂和重金属离子。对这些选矿废 水进行回用,不但可以为企业带来显著的经济效益,还 可以实现清洁生产,保护环境。选矿废水中含有多种 选矿药剂和重金属离子,如果直接回用会对选矿指标 产生不利影响,因此必须事先对选矿废水进行处理。 选矿废水处理的核心问题是残留的选矿药剂,目前国 内外处理选矿废水的方法大致可分为自然降解 法[1-3]、酸碱中和法[4]、混凝沉淀法[5-8]、吸附 法[9-11]、和化学氧化法[12-14]。其中,吸附法和氧化法 对废水中的洗矿药剂去除效果较好。严群等[9]采用 混凝沉淀-活性炭吸附法处理会理锌矿洗矿废水,有效 地脱除了废水中的 COD 并降低了废水的起泡性。吉 鸿安[15]针对选矿废水中超标的浮选药剂黄药和二号 油,开展了利用臭氧氧化去除黄药和二号油的试验研 究,结果表明,选矿药剂黄药和二号油能被臭氧有效分 解,处理时间短,效果显著。臭氧氧化法在工业废水的 处理中应用比较普遍,常见的有对印染废水及含油废 水等有毒害废水的处理,但对处理铅锌选矿废水还没 有应用。本文拟采用臭氧氧化法处理凡口铅锌矿选矿 废水,研究实验室条件下臭氧法对铅锌矿选矿废水处 理的有效性和可行性。

### 1 试验水样、药剂及设备

#### 1.1 试 样

试验用选矿废水样取自凡口铅锌矿选矿综合废水,

该废水 pH = 11.72,COD 为544.3 mg/L。试验用人工废水由丁黄药、乙硫氮、腐殖酸钠和二号油与蒸馏水配制而成,丁黄药废水浓度为1000 ppm,乙硫氮废水浓度为1000 ppm,腐殖酸钠废水浓度为50 ppm,二号油废水浓度为25 ppm。试验用矿样取自凡口铅锌矿,矿样元素含量为Pb 4.52%,Zn 9.62%,Fe 23.06%,S 27.34%。

#### 1.2 试验设备与试剂

试验主要设备包括 PHS-3 型 pH 计, 紫外分光光度计, 氧化试验装置等。

氧化试验装置如图 1 所示。试验时,氧气由氧气瓶输出至臭氧发生器,臭氧发生器制备出的臭氧气体通过胶管与浮选机的吸气口相连接。浮选机开启后,臭氧气体被浮选机吸气装置吸入浮选槽,经浮选机搅拌装置搅拌,与废水充分混合。进行氧化试验研究。

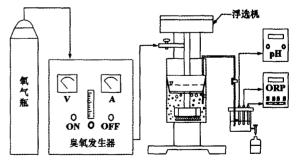


图 1 氧化试验装置结构

试验试剂有丁黄药(工业级),乙硫氮(工业级), 腐殖酸钠(分析纯),二号油(工业级),硫酸(分析

① 收稿日期: 2012-06-29

纯),氢氧化钠(分析纯)等。

#### 1.3 试验方法

- 1.3.1 臭氧氧化方法 取 800 mL 试验水样倒人 1 L 浮选槽内,调节水样 pH 值,依次打开氧气阀、冷却水和浮选机开关进行氧化试验,试验完后取水样检测。
- 1.3.2 分析方法 采用快速重铬酸钾测定法测定 COD,采用紫外分光光度法测定选矿药剂浓度。

## 2 试验结果与讨论

#### 2.1 臭氧氧化人工废水试验

采用臭氧氧化法处理铅锌硫化矿浮选常用的 4 种选矿药剂(丁黄药、乙硫氮、腐殖酸钠和二号油)配制的人工废水,分别进行氧化时间和 pH 值条件试验,研究臭氧氧化法对这 4 种选矿药剂的去除效果。

2.1.1 氧化时间条件试验 在废水的自然 pH 值条件下进行臭氧对人工配置的 4 种废水的氧化时间试验,试验结果见图 2。

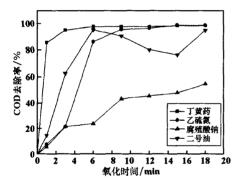


图 2 臭氧氧化时间对人工废水中 COD 去除率的影响

由图 2 可知,臭氧法对 4 种人工废水去除效果明显,当氧化时间达到 15 min 时,4 种人工废水中的选矿药剂去除率均较高,其中丁黄药和乙硫氮的去除率接近 100%,臭氧法对这 4 种药剂的去除率从高到低为乙硫氮 > 丁黄药 > 二号油 > 腐殖酸钠。

2.1.2 pH 值条件试验 当臭氧氧化时间为 6 min 时,使用 1% NaOH 或 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节水样 pH 值,进行 pH 条件试验,试验结果见图 3。

由图 3 可知,在碱性条件下,臭氧对 4 种人工废水的去除效果比在酸性条件下效果好。pH 值对丁黄药去除率影响不大,在各种 pH 值条件下黄药的去除率均接近 100%。对其他 3 种人工废水而言,当 pH < 8 时,药剂的去除率随着 pH 值的增大而增大,当 pH 值介于8~10之间时,它们的去除率达到最高,而 pH > 11 后去除率开始呈下降趋势。因此,臭氧氧化法去除 4 种人工废水中的选矿药剂的最佳 pH 值区间均为 8~10。

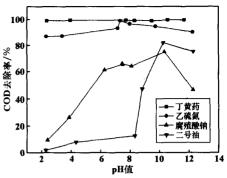


图 3 pH 值对人工废水中 COD 的影响

#### 2.2 臭氧氧化实际废水试验

臭氧氧化法处理人工废水试验结果表明臭氧法能有效去除人工废水中的选矿药剂,在此基础上进行臭氧氧化法处理凡口铅锌矿选矿综合废水氧化时间试验,研究臭氧法对实际废水中 COD 的影响。试验 pH 值为废水自然 pH 值(11.72),试验结果如图 4 所示。

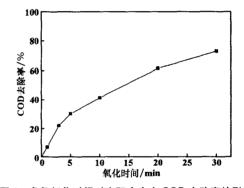


图 4 臭氧氧化时间对实际废水中 COD 去除率的影响

从图 4 可知,随着氧化时间的延长,选矿废水的 COD 去除率不断上升,0~5 min 内,COD 去除率急剧上升,说明臭氧与选矿废水某些成分的作用非常迅速。继续延长氧化时间,COD 去除率曲线趋于平缓,当氧化时间达到 30 min 时,去除率接近 80%,可见臭氧法是去除凡口铅锌矿选矿废水中 COD 的有效方法。

#### 2.3 废水回用试验

臭氧氧化法处理人工废水和实际废水试验结果表明,臭氧法能有效去除废水中的选矿药剂,在此基础上进行了废水回用试验,检验臭氧法处理后废水的回用效果。试验选用清水和臭氧处理过的选矿废水进行铅锌浮选对比,试验流程见图5,试验结果见表1。

由表1可知,采用经臭氧处理过的废水进行选矿 试验,铅粗精中的铅含量,锌粗精中的锌含量与采用清 水时的相差不大,并且铅粗精中的锌品位和锌粗精中 的铅品位均较低,未出现明显的铅锌互含现象,表明臭 氧氧化工艺可用于处理铅锌洗矿废水。

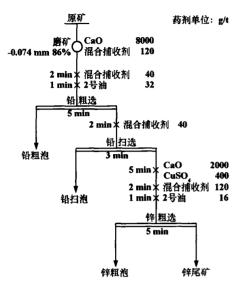


图 5 废水回用试验流程

表1 废水回用实验结果

————— 净化 方法	产品 名 <b>称</b>	产率 /%	品位/%		回收率/%	
			Pb	Zn	Pb	Zn
清水	铅粗精	30.84	15.12	9.56	95.17	33.70
	锌粗精	13.06	0.58	42.91	1.55	64.03
	尾矿	56.10	0.28	0.35	3.21	2.24
臭氧处理	铅粗精	31.03	15.37	9.65	95.79	36.04
	锌粗精	12.07	0.59	42.27	1.43	61.39
	尾矿	56.90	0.25	0.38	2.86	2.60

# 3 结 论

1) 臭氧氧化法处理 4 种人工废水的试验结果表明,臭氧法对 4 种人工废水去除率从高到低为乙硫氮 > 丁黄药 > 二号油 > 腐殖酸钠。

- 2) 臭氧氧化法处理凡口铅锌矿选矿废水试验表明,臭氧法处理效果显著,可以有效降低废水中的COD。
- 3)废水回用试验结果表明,实验室条件下臭氧氧 化工艺完全可用于处理铅锌选矿废水。

#### 参考文献:

- [1] 顾泽平. 苯胺黑药废水的物化净化特性研究[D]. 广州:广东工业大学.2006.
- [2] 王凤艳,徐秀梅. 矿山采选工程尾矿库选矿废水的水质特征合析 [J]. 监测分析,2001(3):57-58.
- [3] 严 群,罗仙平,赖兰萍,等. 会东铅锌矿选矿废水净化回用工艺的试验研究[J]. 丁业水处理.2008.28(3):57-60.
- [4] 严发真,钟 涛. 磷矿浮选废水治理的探索与实践[J]. 化工矿物与加工,1999(9):16-18.
- [5] 谢光炎,孙水裕,宁寻安. 选矿废水的回用处理研究与实践[J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(2):67-70.
- [6] 翟 平. 硫化矿浮选废水净化与回用的新工艺研究[D]. 广州: 广东工业大学,2004.
- [7] 刘翠霞,邓昌亮. 龙口褐煤对废水中 Cr( VI) 的吸附与还原[J]. 化工环保,1996,16(6);337-341.
- [8] 梁胜芝,尹泰安. 滑石选矿废水污染的综合治理[J]. 非金属矿, 1996(1);30-33.
- [9] 严 群,谢明辉,罗仙平. 会理锌矿选矿废水循环利用的研究 [J]. 给水排水,2006,32 (4):54-56.
- [10] 赵永斌,袁增伟,戴文灿,等. 混凝吸附处理选矿废水的研究 [J]. 广东工业大学学报,2001,18(4):94-97.
- [11] 高发奎,杨晓辉. 用天然矿土处理铅锌选矿废水技术的研究 [J]. 甘肃环境研究与监测,2001,14(3);148-150.
- [12] 谢光炎,孙水裕,宁寻安,等.选矿废水的回用处理研究与实践 [J].环境污染治理技术与设备,2002,3(2):67-70.
- [13] 唐朝春,杨卫权. 氯氧化处理含酚废水试验[J]. 中国给水排水, 2002.18(8)·42-43.
- [14] 王长友,祁金兵,张玲玲,等. 臭氧氧化法处理金矿氰化废水的 试验研究[J]. 辽宁化工,2004,33(8):446-447.
- [15] 吉鸿安. 利用臭氧分解选矿废水中黄药和二号油[J]. 甘肃冶金,2008,30(3);70-72.

# 臭氧氧化法处理凡口铅锌矿选矿废水的试验研究



作者: 刘润清, 孙伟, 董栋, 欧阳魁

作者单位: 中南大学资源加工与生物工程学院,湖南长沙 410083

引用本文格式: 刘润清. 孙伟. 董栋. 欧阳魁 臭氧氧化法处理凡口铅锌矿选矿废水的试验研究[会议论文] 2012