

选矿厂废水及尾矿处理

中国金属学会 冶金继续教育丛书

李华野 编著

序

中国金属学会组织编写了“冶金继续工程教育丛书”，为大家办了一件好事。积极开展继续教育，对于提高冶金科技人员水平，促进冶金工业的发展具有重要意义。希望冶金战线各级领导重视这项工作，努力创造条件，为科技人员在职学习提供方便；同时也殷切希望广大冶金科技工作者坚持学习，不断吸收新知识，学习新技术，为实现四化、振兴中华做出更大贡献。

中国继续工程教育协会理事
冶金工业部副部长

蒋大铨

一九八八年十二月

13696/01

内 容 简 介

本书是“冶金继续工程教育丛书”之一，书中着重阐述了选矿厂废水及尾矿对环境污染的危害以及具体的防治方法。

本书可作为从事选矿工作的广大科技人员和专业管理干部继续工程教育用书，也可供专职环保人员和大专院校师生参考。

前 言

近年来，我国选矿厂的环境状况有了较大的改善，但是许多选矿企业还远远未能达到国家保护环境的要求，与国外先进企业的差距也不小。更为严重的是，这一问题还没有引起人们的普遍关注。因此，中国金属学会制订的选矿专业工程师继续工程教育方案将“选矿厂环境保护”列为公共课程是完全必要的。

鉴于篇幅有限，本书仅涉及选矿厂对环境和生态平衡造成污染和危害较大的两个方面——废水及尾矿。因而在采用本书进行教学时，请适当增加与选矿厂环境保护有关的其他内容。

由于水平有限，本书难免有不妥之处，恳请读者指正。

编 者

1990年1月

目 录

序

前言

1 选矿厂废水的重复利用	(1)
1.1 选矿厂废水的特性及危害.....	(1)
1.2 选矿厂废水的重复利用.....	(7)
2 水质及废水处理的基本方法	(15)
2.1 水质及水质标准.....	(15)
2.2 废水处理的基本方法.....	(24)
3 选矿厂废水的处理	(28)
3.1 含悬浮物废水的处理.....	(28)
3.1.1 自然净化法.....	(28)
3.1.2 混凝沉淀法.....	(31)
3.2 酸、碱废水的中和处理.....	(34)
3.3 含氰废水的处理.....	(40)
3.3.1 含氰废水的危害及处理方法.....	(40)
3.3.2 碱氯化法.....	(43)
3.3.3 酸化挥发法.....	(48)
3.4 含重金属离子废水的处理.....	(52)
3.4.1 中和沉淀法.....	(52)
3.4.2 硫化物沉淀法.....	(59)
3.4.3 离子交换法.....	(62)
3.4.4 萃取法.....	(66)
3.5 选矿厂废水的其它处理方法.....	(72)

3.5.1	吸附法	(72)
3.5.2	铁氧体法	(76)
3.5.3	膜分离法	(78)
4	选矿厂尾矿的再资源化	(86)
4.1	选矿厂尾矿的再选	(88)
4.1.1	铁矿选厂尾矿的再选	(88)
4.1.2	锡尾矿的再选	(92)
4.1.3	铅锌尾矿的再选	(94)
4.1.4	铜尾矿的再选	(96)
4.2	选矿厂尾矿作建筑材料	(97)
4.3	选矿厂尾矿生产玻璃及耐火材料	(102)
4.4	选矿厂尾矿作微量元素肥料	(106)
4.5	选矿厂尾矿作采空区充填料及复土造田	(108)
4.5.1	用作采空区的充填料	(108)
4.5.2	用于复土造田和种植农林作物	(110)
参考文献		(113)

选矿厂废水的重复利用

1.1 选矿厂废水的特性及危害

据估计^[1]，地球水圈中水的总储藏量大约为 $1.3-1.4 \times 10^{18} \text{m}^3$ ；其中淡水储藏量大约为 $3.5 \times 10^{16} \text{m}^3$ ，占总储量的2.6%。但是，淡水中能够被人类利用的江河湖泊里的水及地壳上层的地下水，只有大约 $1.05 \times 10^{14} \text{m}^3$ ，仅占淡水总量的0.3%；其余大部分是不容易被人类利用的冰川。

我国水资源的总量为 $2.8 \times 10^{12} \text{m}^3$ ，只比巴西、苏联、加拿大、美国和印度尼西亚等国家少，排在世界的第六位。但是，由于我国人口多，按人口平均的水资源，只有 2700m^3 ，仅为世界人口平均水量的四分之一，排到世界的第88位。而且，我国水资源的地理分布与人口、耕地的分布极不适应，时空分布也很不平衡。因此，我国是一个严重缺水的国家。

根据1983年的统计，我国的废水排放量为 $3.09 \times 10^{10} \text{t}$ ，是世界上废水排放量最多的国家之一；其中工业废水的排放量是 $2.39 \times 10^{10} \text{t}$ ，而这些工业废水中，经过处理达到排放标准的仅有 $4.78 \times 10^9 \text{t}$ ，只占工业废水排放总量的20%。据估计，全国矿山的选矿厂，每年排放的废水总量约占全国工业废水总量的十分之一，是我国工业废水排放量最多的行业之一；其中有三分之二以上是重选和磁选厂排放的，约有三

分之一是浮选厂排放的。选矿厂废水包括选矿工艺排水、尾矿池溢流水和车间地面冲洗水等。

因此，废水排放量大，是我国选矿厂废水的特点之一，我国选矿厂处理矿石的耗水量比国外高，以铁矿选矿厂为例，我国每处理1t铁矿石平均比苏联多耗水 1.35m^3 ；其比较结果见表1-1[2][3]。

表1-1 我国和苏联14个大型铁矿选厂耗水状况对比 (m^3/t 原矿)

编号 国别	1	2	3	4	5	6	7	8
中国	5.00	5.75	8.54	12.71	10.87	12.67	15.25	5.98
苏联	8.90	9.10	10.01	12.67	10.70	13.30	12.70	10.50

编号 国别	9	10	11	12	13	14	平均
中国	17.92	13.10	17.31	32.87	14.73	11.94	13.19
苏联	13.50	14.80	14.20	8.10	15.90	11.40	11.84

我国选矿厂废水的特点之二，是废水成分较复杂，有毒有害成分较多，但浓度较低[4]。选矿厂废水的性质，随入选矿石的组成，分选工艺及药剂制度的不同而异。由于我国矿石资源“贫、细、杂”的趋势越来越大，矿石在入选之前都要进行粉碎或细磨，其粒度在 ~ 200 目以下者，有的高达80%以上。所以选矿厂废水中，往往含有大量有毒的重金属及其它有害杂质（见表1-2），而且固体悬浮物的含量也大大超过国家规定的排放标准（见表1-3）。

含重金属的废水在排入自然水体后，除部分为水生生物、鱼类吸收外，其余大部分都沉积在水体的底泥中。因为重金属不能被生物降解为无毒的物质，而且某些重金属及其

表1-2 某些选矿厂废水中重金属等杂质的含量 (mg/L)

编号 \ 元素	Cu	Pb	Zn	Cd
1#	<0.02	4.4—6.01	1.95—2.92	<0.02
2#	0.13	0.01	0.14	0.026
3#	<0.1	0.01—0.2	0.06—6.00	<0.01
4#	<0.025	<0.01	0.02	<0.02

编号 \ 元素	As	S ²⁻	CN ⁻	酚
1#	—	9.23—14.23	—	1.60—2.23
2#	—	576.96	0.48	—
3#	0.01—0.1	7—15	—	—
4#	0.05	160	—	—

表1-3 我国某些选矿厂废水中固体悬浮物的含量 (mg/L)

编号	1	2	3	4	5	6	7	国标
含量	2000	5000	5000	250—1680	2100	32176	100—20000	500

注：国标——指我国《工业“三废”排放试行标准》(GBJ4—73)。

化合物，能在鱼类及其它水生生物、农作物的组织机体内富集，并通过食物链的作用而使人体中毒，严重时甚至可使人致残致死。因此，不能认为废水中含重金属离子的浓度没有超过国家规定的排放标准，就可以安全排放；还应该考虑受纳的自然水体中重金属离子的浓度以及自然水体的稀释、净化能力。

从表1-3可以看出，选矿厂废水中的固体悬浮物的含量，一般超过国家规定标准的4—10倍，最高的达80倍以上。废水

中固体悬浮物的危害是多方面的，如有的铁矿选矿厂排出的废水呈红色，影响自然景观。在通常情况下，废水中的固体悬浮物会使管道和排水设备堵塞、磨损；会使受纳水体淤积，使土壤孔隙堵塞；会影响鱼类及水生动物的正常呼吸；还会影响藻类及植物的正常生长；干扰废水的处理或循环回用。因此，对于选矿废水中的固体悬浮物必须进行处 理 加 以 去 除。

选矿厂废水的特点之三，是浮选厂的废水中所含药剂的品种多而浓度高。因为，当采用浮选工艺时，添加的各种捕收剂、抑制剂、起泡剂、调节剂等，除一部分吸附在浮选精矿和尾矿颗粒之上外，其余都随选矿废水排出。一般浮选药剂在选矿废水中的含量，占选矿加药量的百分数如下：黄药为2.5—3.5%，黑药小于5%，氰化物为20—30%，酚类为70—95%，松根油为50—90%。

目前，我国浮选厂废水中所含的大量药剂一般都没有回收。而且各选矿厂废水中残存的有害药剂的含量波动较大，一般在几mg/L至十几mg/L左右，高的可达几十mg/L。以黄药为例，不同选矿厂废水中的含量相差很大（表1-4）。

表1-4 我国某些选矿厂废水中黄药的含量（mg/L）

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
废 水 类 别	铁精矿水	硫精矿水	总排水	总排水	混合精矿水	尾矿水	尾矿水	硫精矿水	尾矿水
含 量	13.20	4.50	0.30	<0.01	1.95	2.19	3.04	4.90	0.65

浮选药剂一般都是有毒的。含浮选药剂的选矿厂废水排入自然水体后，首先是鱼类及浮游生物受害。有关浮选药剂对鱼类及水蚤类的毒性试验结果见表1-5[5]。

表1-5 部分浮选药剂对鱼及水蚤的毒性临界值(mg/L)

类 别 药 剂	鲈鱼	鳊鱼	水蚤	小溪水蚤
塔 尔 油	10—20	20—40	40	40
25*黑药	50	60	<50	100
乙基钾黄药	2	6		>10
溴化C ₈ 烷基吡啶	160	200	<5	5
溴化C ₁₀ 烷基吡啶	0.75	0.73	<0.1	0.1
油 酸	>2000	>2000		

注：毒性临界值表示在3—4天内养鱼缸中第一次可以观察到明显中毒症状的药剂浓度。

根据浮选药剂毒性临界值的大小，我们可以将浮选药剂大致划分为五类，见表1-6。

表1-6 浮选药剂按毒性临界值的分类(mg/L)

毒性类别	极毒	强 毒	中等毒性	弱 毒	无 毒
临 界 值	<1	1—10	10—100	100—1000	>1000

有关鱼类对浮选药剂的毒性试验结果见表1-7。

表1-7 浮选药剂对鱼类TLM值试验结果(mg/L)

药剂名称	试验鱼种	TLM值	安全浓度	试 验 单 位
2*油	鱼 类	7.477	0.7477	株洲市卫生防疫站等
新松醇油	鱼 类	8.740	0.874	株洲市环保研究所
甘 苳 油	鱼 类	102.1	10.21	株洲市卫生防疫站 株洲市药品检验所
苳基胂酸	鲢 鱼	510.5	50.05	株洲市环保研究所
混合甲苳胂酸	鲢 鱼	497.5	49.75	株洲市环保研究所

注：TLM值——表示鱼类在48h时能有一半存活(即死去一半)的药剂浓度。

此外，选矿厂废水的pH值往往高于或低于国家规定的排放标准，同样会对环境造成危害。如浮选厂的废水多呈碱性，其pH值一般都在9—12之间。

英国C.G.Down和J.Stocks在1977年出版的《矿业与环境保护》(Environmental Impact of Mining)一书中指出：世界上第一本矿业教科书，即Georgius Agricola于1556年所著的《论金属》(De Re Metallica)，曾对德国矿业造成的破坏做了绝好的论述：“……在洗选矿石时，用过的水会污染溪水河流，或将鱼毒死，或将鱼驱散……”[6]。

400多年前G.Agricola所曾描述的选矿废水对环境污染所造成的危害，到现在不仅没有得到有效控制，而且在某些地区还有增无减。

例如，美国由于选矿厂尾矿池及废石堆所产生的废水污染，使一万多km的河流水质恶化。日本排入渡良瀬川的足尾矿山废水，曾因洪水泛滥，致使数万公顷的农田受害，废水流经之处，鱼类窒息、田园荒芜。

我国某铅锌矿选矿厂，过去曾采用氰化钠作铅锌分离的抑制剂，选矿废水中含氰浓度大大超过国家排放标准，致使该厂附近数千亩农田被污染，并导致数以万计的牲畜和家禽中毒死亡。

我国冶金工业部1983年对9个重点选矿厂的初步调查表明：在这9个选矿厂附近有14条大小河流受到污染，并危害附近农田，造成绝产田3511亩，减产田4029亩。

综上所述，控制选矿厂废水的排放，提高废水的循环复用率，治理废水对环境的污染和对生态平衡的破坏，是当前世界各国共同关心的问题。由于我国的人口占世界总人口的五分之一，而耕地面积每人平均不到1.5亩，仅为世界人均耕

地面积的27%。特别是我国的水资源又严重不足，因此，选矿厂的废水治理就具有更加重大的意义。

1.2 选矿厂废水的重复利用

选矿厂废水（包括厂内循环水和尾矿库的回水）的重复利用，是节约用水、合理利用水资源、防治环境污染、保护生态平衡的最有效途径；是节约选矿厂需用新水的根本措施。因此，工业发达国家都很重视工业废水的重复利用，都在不断提高工业废水的复用率。1983年以前，美国、日本的工业废水复用率变化情况见表1-8及表1-9[7]。

表1-8 美国工业废水复用率历年的变化表（%）

年 份	1954	1959	1964	1968	1973	1978	1983
复用率	45.0	53.8	54.1	56.7	65.4	72.5	70.3

表1-9 日本工业废水复用率历年变化表（%）

年 份	1965	1970	1975	1980	1981	1982	1983
复用率	36.7	51.7	67.0	73.6	73.9	73.8	73.8

美国36个铁矿选矿厂的考察资料表明，选矿厂废水的复用率平均在90%以上。如Hibbing铁矿选矿厂废水的复用率在92%以上，Tilden铁矿选矿厂的废水复用率达95—97%，据加拿大70个矿山的统计，80%以上的铜矿选矿厂已使用循环水，采用磁选或重选的铁矿石选矿厂，废水的复用率达90—95%，如安大略省的选矿厂废水复用率达95%以上。苏联从1970年起，所制订和设计的选矿厂工艺流程都规定要全

部利用尾矿库的回水。

我国选矿厂废水的复用率，自80年代以来有了显著的提高。根据1984年对全国20个铁矿选矿厂的调查资料统计，废水的复用率平均为80%，见表1-10。

表1-10 我国铁矿选矿厂废水复用率统计表(%)

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
复用率	56.86	41.90	82.96	52.34	79.31	73.68	88.50	74.10	90.50	85.28

编号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	平均
复用率	94.74	58.82	95.48	85.60	94.60	95.17	71.00	98.24	71.60	76.72	80.40

从表1-10可以看出，与发达国家相比，我国铁矿选矿厂的废水复用率还有很大的差距。废水复用率接近或达到世界水平(90%以上)的仅有6个厂，其中最高的为98.24%，同时，也可以看出我国铁矿选矿厂提高废水复用率的潜力很大。

我国有色金属矿山选矿厂废水的复用率普遍低于铁矿选矿厂，一般为70%左右，高的可达90%。见表1-11[9, 10]。

表1-11 我国有色金属选矿厂废水复用率统计表(%)

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
复用率	60	65	60—70	80	70	85	80	85	80	85

编号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	平均
复用率	60	80	60	60	70	70.92	90	70	76	72.8	74.24

表1-11所列20个有色金属矿选矿厂废水复用率的平均值为74.24%，而许多未列入表1-10的中、小型选矿厂废水的复用率就更低，有的选矿厂甚至完全没有重复利用废水。

据1983年我国某省统计资料表明，有色金属企业的废水复用率平均仅为40.35%，黑色金属企业废水的复用率平均仅为36.11%。这说明我国地方中小企业的废水复用率与国外工业发达国家相比较，差距就更大了。

据有人估算，我国选矿厂每年排放的废水量约为 $3.6 \times 10^9 \text{ t}$ 。若将废水的复用率提高到80%，则全国选矿厂每年就可节约新水 $2.88 \times 10^9 \text{ t}$ 。按灌溉一亩地需40t水计算，每年就可多灌溉近7200万亩地。

提高选矿厂废水的复用率，除了可以节约新水、防治环境污染、增加农田灌溉面积外，还可以节约选矿药剂、减少动力消耗、提高有用矿物的回收率、降低生产成本、增加选矿厂的经济效益。例如，湖南省锡矿山矿务局的南选厂[11]，1984年选矿厂废水的复用率为49.9%时，全年耗新水达76万t，水费达23万元，占直接选矿费用的13.22%，因水费超支影响企业利润8万多元。当复用率提高到70.92%以后，全年可节约新水24万t，节约电60万kWh，节约水费7万余元。并从废水中回收金属锑达21t，增加利润3万余元。全年可增加经济效益10万余元。又如，寿王坟铜矿选矿厂，每天用水 15000 m^3 ，废水排放量为每天 7000 m^3 。当废水的复用率提高到76%以上时，每年可节约新水达391万余 m^3 ，节约电力136万kWh。每年可以增加综合经济效益34万余元。

黄沙坪铅锌矿选矿厂采用废水循环利用后降低浮选药剂的扩大试验结果，见表1-12。

从表1-12可以看出，采用废水循环以后，捕收剂和起泡剂的用量大幅度地下降了，其它药剂的消耗也都普遍下降。

表1-12 降低药耗的扩大试验结果 (g/t)

项目 \ 药剂	25#黑药	黄药	2#油	石灰	ZnSO ₄	CuSO ₄	乙硫氮
新 水	40.54	310.0	146.8	19800	890	750	75.00
循环用水	22.40	205.0	80.4	12300	710	700	45.00
药剂增减	-18.14	-105.0	-66.4	-7300	-180	-50	-35.00
药费增减 (元/t)	-0.06	-0.21	-0.15	-0.17	-0.11	-0.09	-0.14

注：表中“-”表示减少。

处理每吨原矿的药剂消耗费用合计可减少0.925元，全年可节省药剂费用达27.75—30.53万元。

实践证明，选矿厂废水的循环利用、不断地提高废水的复用率、实现闭路循环、减少或不用新水，是可以做到的。如芬兰Outokumpu公司的Wamala选矿厂，其废水循环的复用率达到100%，选矿厂生产过程根本不补充新水。

实现选矿厂废水闭路循环必须满足以下的基本条件^[12]：

1) 废水量 $Q_{\text{废}}$ 应小于或等于用水量 $Q_{\text{用}}$ ，即 $Q_{\text{废}} \leq Q_{\text{用}}$ 。

要满足上述条件，必须把生产用水与非生产用水严格分开；对于自然降水或水体进入循环水系统要控制、调节好。

2) 循环用水必须满足选矿厂生产工艺的要求，要保证产品的质量并且保证生产能正常进行。

选矿厂排出的废水，因矿石的性质、产品的种类、选矿方法、药剂制度等不同而差别很大。目前，国外对重选、磁选尾矿水的循环利用效果较好，单一金属或混合精矿的简单浮选生产工艺中，废水循环利用的技术也日趋成熟，而多金属复杂砂石的浮选工艺中废水的循环利用技术，则尚在研究和发 展之中。

如果选矿厂废水中污染物的种类或浓度，超过某一限度

时，则要先进行适当处理才能实现闭路循环。

若以 Q 表示循环水量， q 表示处理水量， C_1 表示循环水允许的污染物浓度， C_2 表示循环一次后污染物的浓度， C_3 表示循环水经处理后污染物的浓度。则循环一次所增加的污染量 C 为：

$$C = (C_2 - C_1) Q \quad (1-1)$$

每次处理所除去的污染量 C' 为：

$$C' = (C_2 - C_3) q \quad (1-2)$$

经过处理所除去的污染量只有等于每循环一次后水中污染物的增加量，才能保持水质的稳定，所以

$$q = \frac{C_2 - C_1}{C_2 - C_3} Q \quad (1-3)$$

由上式可知：处理的深度越高，处理的水量就越小。但处理深度越高，处理的技术就越复杂，药剂费用越高，而处理费用也就越高。故对循环废水的处理，应该通过试验，进

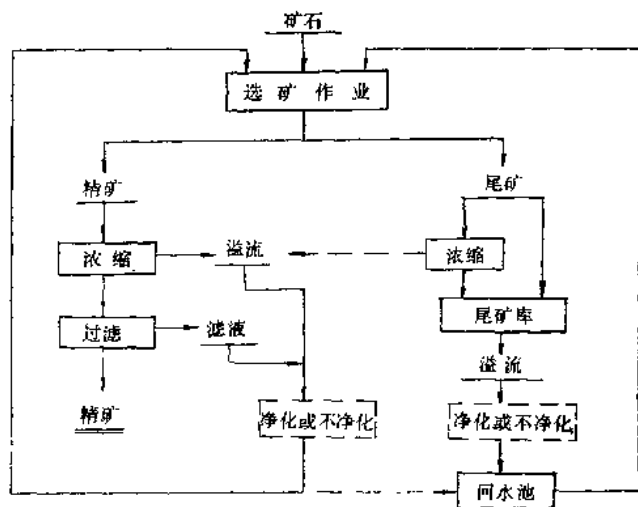


图1-1 选矿厂废水循环利用原则流程图