

选矿废水中固体悬浮颗粒物的磁混凝去除研究

余莹 刘国义 杜艳清 (鞍钢集团矿业弓长岭有限公司选矿分公司, 辽宁 辽阳 111008)

倪寿清* 崔兆杰 (山东大学, 山东 青岛 266237)

摘要: 选矿废水中污染物组成复杂, 尤其是固体悬浮颗粒物 (SS) 含量高, 严重影响出水水质。相较于传统的混凝沉淀技术, 磁混凝沉淀技术在 SS 的去除过程中存在一定的优势。本研究选择三种磁混凝沉淀体系对选矿废水中存在的 SS 进行去除。通过批次实验确定了在磁混凝沉淀中, 最佳的混凝剂、助凝剂及磁粉添加量。研究表明, 三种磁混凝体系下废水静置 90min 之后, 在以聚合氯化铝为混凝剂的磁混凝体系中, SS 的去除率最高 (95%)。本研究可以为磁混凝沉淀技术在选矿废水 SS 去除的实际应用提供理论基础, 进而提高废水回用效率。

关键词: 选矿废水; 悬浮颗粒物; 磁混凝沉淀; 聚合氯化铝

1 引言

矿产资源在我国的国民经济发展过程中起着重要的作用, 随着工业化进程的加快, 在采矿和选矿过程中会产生大量的矿山废水, 其中, 大部分的矿山废水是选矿厂磨碎和选别过程所产生的选矿废水。选矿废水具有水量大, 悬浮物含量高, 组分繁杂等特点, 对矿山环境及浮选工艺生产都存在严重威胁。尤其是, 选矿废水中含有不易溶解的粗粒及细粒等悬浮物, 不仅对水环境产生危害同时影响了选矿废水的回用。

选矿废水中的固体悬浮物 (SS) 的主要来源是选矿过程中残留的不溶于水的颗粒和选矿药剂在浮选过程中形成的沉淀。SS 是一种质量小但比表面积大的无机颗粒污染物, 其具有较大的比表面积和较强的吸附能力, SS 的存在直接影响选矿厂出水的水质。在浮选工艺中, 悬浮物极易被机械夹带进入精矿产品, 容易在矿物表面附着, 阻止有用矿物对浮选药剂的吸附, 从而恶化矿物浮选效果。此外, SS 具有良好稳定性, 使得难以通过重力沉降去除, 它的存在使废水容易结块, 不选择性地吸附在有价值矿物和脉石矿物上, 从而影响浮选效率。SS 对浮选工艺的影响主要存在两种影响方式: ①包裹在矿物表面, 使得矿物对药剂的吸附量发生变化, 提高或降低精矿的品位和回收率; ②若这些 SS 中含有胶体物质, 这些胶体物质可使得矿浆黏度变大, 影响浮选效果。对选矿废水中 SS 对磨矿和浮选影响的考察发现, 浮选用水中存在的 SS 对磨矿细度有不利影响。水中悬浮物含量的不断上升, 导致磨矿合格粒级产率下降。黄春成等考察了 SS 对铝土矿浮选指标的影响, 发现 SS 会严重恶化铝土矿浮选指标, 选矿用水中 SS 含量的增加, 会导致浮选药剂耗量高, 精矿泡沫发粘, 尾矿 A/S 急剧上升, Al_2O_3 产品回收率急剧下降。类似地, 李洪帅等也研究发现浮选用水中 SS 含量逐渐增加, 铜精矿品位不断下降, 回收率却呈上升趋势。因此, 有效去除选矿废水中的悬浮物, 对提升矿物品位、实现选矿废水的处理和资源化回用尤为重要。

目前, 针对选矿废水中悬浮物的去除工艺, 多采用

混凝、沉淀、过滤等常规的净化处理技术。传统混凝沉淀法是基于混凝剂的混凝作用, 使废水中的胶体及悬浮物聚为絮凝体, 通过沉淀作用排出的方法, 该方法涵盖了物化反应包括双电层压缩反应、吸附电子中和反应以及架桥吸附反应。较为常见的混凝剂和助凝剂包括聚合氯化铝 (PAC)、聚丙烯酰胺 (PAM)、硫酸铝 ($Al_2(SO_4)_3$)、硫酸亚铁 ($FeSO_4$)、三氯化铁 ($FeCl_3$) 等。张泽强等对某磷矿生产精矿废水直接回用, 采用石灰作为混凝剂处理其尾矿水和部分剩余精矿水, 通过混凝沉淀技术有效实现了悬浮物的固液分离, 同时可去除重金属离子。得到的澄清水可以循环回用, 其大大提高了生产废水的循环利用率, 成功解决了磷矿生产废水回用的难题。尹庚明等利用混凝法处理江门水厂锰锌铁氧体生产的废水, 处理后悬浮物浓度由 200~350mg/L 降至 0.002~0.005mg/L, 证明混凝剂可以通过吸附、架桥等物理化学作用使悬浮物脱稳, 从而凝聚成可重力沉降的“矾花”。有研究借助混凝机理, 使平流式沉淀池悬浮颗粒脱稳, 在双电层架桥的作用下形成絮凝体, 并逐渐增长为大颗粒的矾花, 在物理作用下即能较好的沉淀。郭丽英等采用高密度沉淀池处理煤矿矿井废水, 在 PAC 混凝剂投加量为 20mg/L, PAM 投加量为 1mg/L 时, 处理后废水稳定达到 $SS < 10mg/L$, $COD_{Cr} < 30mg/L$ 。以混凝沉淀为机理的高密度沉淀池在水处理领域有广泛的应用前景, 但其对水中 SS 去除效率较低。同时, 存在混凝剂用量大、二次污染等弊端。

近年来, 磁混凝沉淀技术成为大量应用的水处理技术, 磁混凝该技术是在普通的混凝沉淀工艺中添加磁粉, 使得混凝剂、污染物和磁粉絮凝结合在一起, 以磁粉为中心形成高密度絮体, 进而提高混凝沉淀的效果, 同时添加的磁粉可回收循环利用, 避免二次污染。与传统混凝沉淀技术相比, 磁混凝技术具有运行效果好、占地面积小、运行成本低、抗冲击能力强等优点。在选矿废水中加入磁粉、絮凝剂, 借助胶体和磁粉之间的絮凝沉淀, 可进一步促进絮凝剂与污水的反应。目前, 应用较多的磁种主要包括铁粉、磁性氧化铁等物质, 磁种的加入改

善了絮体的结构,与普通混凝形成的均匀海绵状絮体相比,磁种絮体具有体积小、密度高、更紧实、含水率低等特点,磁粉均匀分布在絮体内部,形成数个以磁粉为核心的凝聚体,实现了磁絮凝体沉降速度提高。张晓航等发现和未加磁粉的混凝体系相比,磁混凝体系过程具有较明显的优势,可使矿井中的悬浮物去除 95% 以上。

基于上述理论可知,将磁混凝沉淀技术应用于选矿废水 SS 去除具有可行性,但诸多因素如混凝剂的选择、助凝剂和磁种的添加量尚不明确。本研究对鞍钢矿业弓长岭选矿厂选矿废水进行研究,采用三种常见的混凝剂和助凝剂,加入不同尺寸的磁粉,通过批次实验,对比不同混凝剂的最佳浓度。在三种磁混凝体系中,对比磁种添加前后,模拟废水中悬浮物的浓度变化,以期磁混凝沉淀技术在选矿废水中的应用提供理论基础。

2 材料与方法

2.1 试验仪器及试剂

试验采用磁力搅拌(HJ-6A,欧莱博),溶液浊度由浊度仪(WZB-170, HACH)测定。

试验所用水样由高岭土溶液制成,混凝剂为聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)和聚合硫酸铝(PAS)。其中,高岭土,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;PAC,有效含量>26%,河南瑞华净水材料有限公司;PFS,有效含量>19%,河南瑞华净水材料有限公司;PAS,有效含量>90%,河南众邦环保科技有限公司。助凝剂为聚丙烯酰胺(阴离子PAM),分子量为800、1100、1400、1700、2000万。磁种主要成分为 Fe_3O_4 ,分析纯,有效含量99%,南宫鑫盾合金焊材喷涂有限公司。

2.2 溶液配制

2.2.1 高岭土储备液制备

称取高岭土30g溶于1000mL烧杯中,磁力搅拌30min,沉淀30min去除高岭土中含有的易沉降杂质。

2.2.2 混凝剂储备液制备

PAC储备液:称取20g的PAC混凝剂固体,溶于1000mL容量瓶中,配制成20g/L的混凝剂溶液以备用。PFS储备液:称取20g的PFS混凝剂固体,溶于1000mL容量瓶中,配制成20g/L的混凝剂溶液以备用。PAS储备液:称取20g的PAS混凝剂固体,溶于1000mL容量瓶中,配制成20g/L的混凝剂溶液以备用。

2.2.3 助凝剂储备液制备

称取2g聚丙烯酰胺(PAM)用去离子水定容至1000mL,配制成2g/L的PAM溶液以备用。

2.3 试验方法

最适混凝剂浓度、PAM分子量、磁粉确定。取一定量混凝剂母液(20g/L)的上清液倒入烧杯中,随后定容至800mL,该溶液中混凝剂浓度为3000mg/L。随后加入PAM,分别将PAM的分子量分为0、800、1100、1400、1700、2000万加入到上述溶液中,500r/min的转速的磁力搅拌器下快速搅拌30s,然后再以50r/min的转

速慢搅拌10min,最后静置10min,在距离液面5cm处取上清液,测定其浊度,以确定最佳PAM分子量。

按照上述相同步骤,通过对不同粒径的0、40、80、120、160、200目的磁粉48mg,以及投加浓度为0、24、48、72、96和120mg的磁粉,确定最佳磁粉投加浓度。

3 结果与讨论

3.1 聚合氯化铝混凝技术静态模拟

3.1.1 聚合氯化铝混凝体系中最佳混凝剂、助凝剂及磁粉的确定

由图1a观察得知,随着PAC投加量的增加,水中浊度显著降低。然而,当PAC的投加量超过3mL后,其浊度并未明显降低。因此,在20g/L的PAC浓度下,3mL体积为最适投加体积。此外,在该PAC投加量下,研究了PAM分子量对浊度降低性能的影响(由图1b)。在悬浮废水中未加PAM时所测的浊度远高于添加PAM的,这表明PAM可作为良好的助凝剂,其促进了PAC的混凝效果,有效降低了水的浊度。当PAM分子量在1400万时,浊度最低。当PAM分子量继续增加时,其浊度并未降低,这可能是因为大分子量的PAM使絮凝团发生复稳,而较小分子的PAM可能有利于絮状矾花的形成。因此,考察以上实验变量后,可选择20g/L的PAC投加量为3mL,2g/LPAM分子量为1400万Da,投加体积为2mL,后续实验均按照此投加量进行。所选的PAC、PAM投加于SS浓度为3000mg/L浊液,再分别加入质量为48mg、粒径为0、40、80、120、160、200目的磁粉。实验操作过程均保持液体体积为800mL。由图1c可见不同粒径的磁粉对浊度去除的影响不同80目的磁粉效果较好,这可能是由于80目的磁粉有较大的比表面积,与混凝剂接触效果较好。为探究不同磁粉投加量对混凝效果的影响,在120目的磁粉下,选取不同磁粉投加量,其分别为0、24、48、72、96和120mg,其结果如图1d所示。随着磁粉投加量的增加,其浊度有降低的趋势,在磁粉质量为48mg时,废水浊度最低。随着磁粉投加量进一步增加,其浊度并未得到显著降低。这可能因为添加过多的磁粉,磁粉颗粒团聚,导致磁粉表面难以充分利用。因此,鉴于对成本和效果的考虑,在聚合氯化铝混凝体系中,采用80目磁粉,投加量48mg为最优条件。

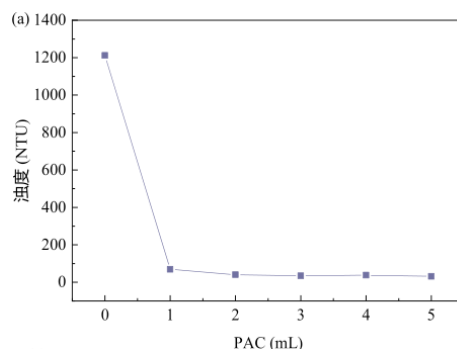


图1(a)

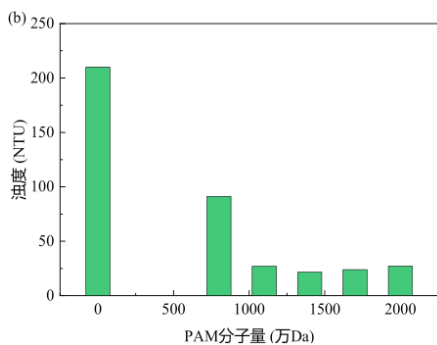


图 1 (b)

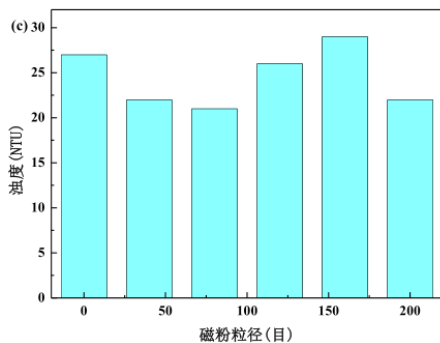


图 1 (c)

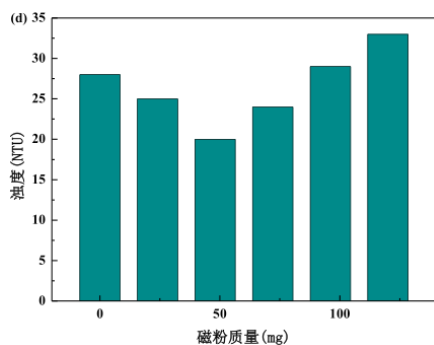


图 1 (d)

图 1 PAC 混凝体系中最优 (a) 混凝剂、

(b) 助凝剂、(c) 磁粉目数和 (d) 磁粉质量的确定

3.1.2 磁聚合氯化铝混凝对废水中浊度去除效果

实验模拟鞍钢选矿厂的整体水质，PAC、PAM、磁粉和搅拌等条件控制在上述最优条件。通过对比溶液静置 5、10、20、30min、60min 和 90min 后浊度，确定最佳静置时间为 90min。后续磁体系与普通体系的浊度处理效果对比都以 90min 的静置时间操作。图 2 为对比磁粉加入前后聚合氯化铝混凝对废水浊度去除效果。

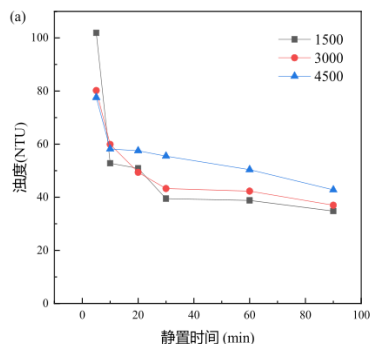


图 2 (a)

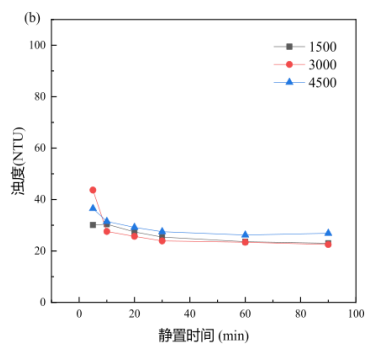


图 2 (b)

图 2 (a) 不加磁粉和 (b)

加磁粉时 PAC 絮凝对浊度去除效果

对比图 2a 和图 2b 可知，加磁粉能促进浊度的降低，磁粉的添加使得混凝剂和 SS 之间的作用增大，导致混凝剂效果提升。未投加磁粉时混凝平衡所需的静置时间明显延长。

加磁粉时，三种 SS 浓度的浊液均在 40min 左右去除效果达到最低，且处于平衡状态。然而，当未投加磁粉时，三种浓度的 SS 浊液在 90min 时仍未达到平衡，且浊度高于加磁粉的状态。可见，磁混凝在浊度去除、沉降时间等方面具有明显的优势。

3.2 聚合硫酸铁混凝技术静态模拟

3.2.1 聚合硫酸铁混凝体系中最优混凝剂、助凝剂及磁粉的确定

图 3 为聚合硫酸铁 (PFS) 混凝体系中不同混凝剂、助凝剂以及磁粉量的投加对废水中悬浮物去除的对比。随着 PFS 投加量的增加，浊度逐渐降低，当投加量超过 3mL 后，浊度并未明显降低 (图 3a)。可见，PFS 的混凝效果明显低于 PAC。助凝剂实验表明，不同分子量助凝剂对浊度去除影响不大 (图 3b)。磁混凝实验结果如图 3c 所示，和未加磁粉相比，投加磁粉后浊度有所降低。80 目磁粉效果最好，当磁粉粒径逐渐减小，浊度反而被提高。

这可能是由于低粒径四氧化铁和聚合硫酸铁同时存在时，易于使 SS 稳定，从而使得水中的 SS 难以脱稳沉淀。低剂量磁粉会降低浊度，随着磁粉质量的增加，浊度反而增加。当 24mg、80 目的磁粉投加后溶液的浊度降到最低，磁粉投加量的增加会增加 SS 的稳定性。

3.2.2 磁聚合硫酸铁混凝对废水中浊度去除效果

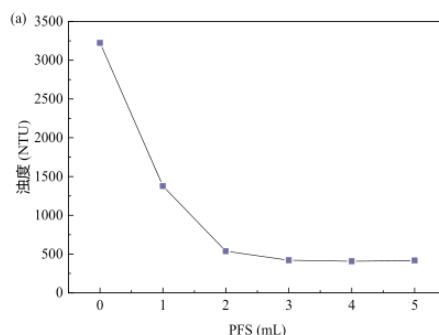


图 3 (a)

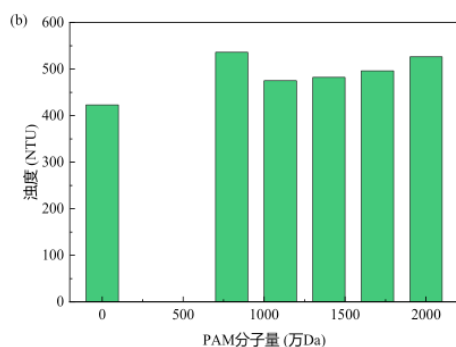


图 3 (b)

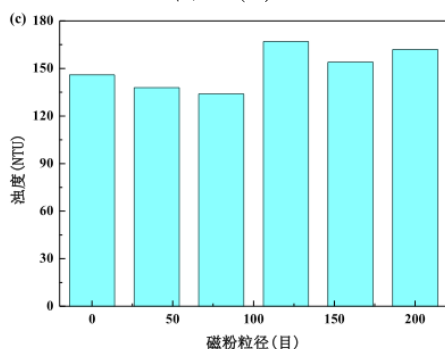


图 3 (c)

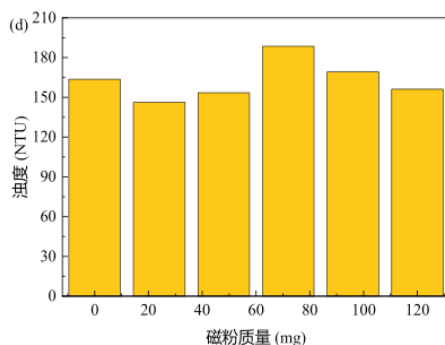


图 3 (d)

图 3 PFC 混凝体系中最优混凝剂 (a) ,

助凝剂 (b) , 磁粉目数 (c) 和磁粉质量 (d) 的确定

在不同 SS 浓度下, 加磁粉和未加磁粉对絮凝影响见图 4。在相同浓度 SS 下, 加磁粉显著降低了溶液浊度, 表明磁粉加快了絮体沉降。磁粉的添加提高了混凝剂和 SS 的重力沉降速度, 加磁粉时, SS 絮体矾花在磁粉作用下发生加速沉降。当静置时间达到 30min 后, 浊度趋于稳定。未投加磁粉时, 相同 SS 浓度下, 其浊度明显较高 (图 4b)。

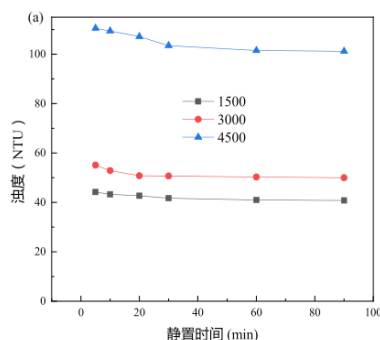


图 4 (a)

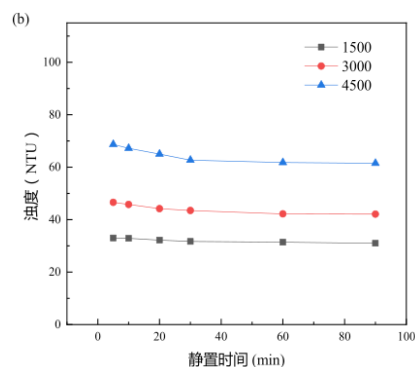


图 4 (b)

图 4 不加磁粉 (a) 和加磁粉 (b) 时 PFC 絮凝对浊度去除效果

值得注意的是, 两种情况静置平衡所需时间均是 30min, 这可能是因为磁粉的投加, 并不会增加絮体矾花的形成, 反而使得 SS 在沉降过程中发生复稳。

3.3 聚合硫酸铝混凝技术静态模拟

3.3.1 聚合硫酸铝混凝体系中最优混凝剂、助凝剂及磁粉的确定

随着聚合硫酸铝 (PAS) 的投加, 浊度逐渐降低。当 PAS 投加量超过 4mL 时, 浊度并未进一步降低, 这表明 PAS 混凝剂的不断投加并未连续促进混凝效果。这可能是因为高的混凝剂的添加会促使 SS 复稳。此外, PAM 分子量的不同也导致混凝沉淀后溶液的浊度不同, 分子量为 1400 万 Da 的 PAM 显示出较为优越的混凝效果。

当 PAM 分子量超过 1400 万 Da 后, 其样品浊度并未降低, 这可能是因为高的分子量会促使混凝剂发生复稳, 增加了 SS 之间的空间位阻。

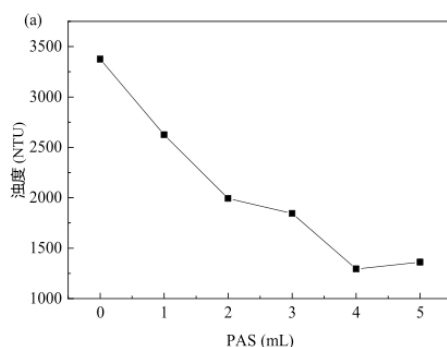


图 5 (a)

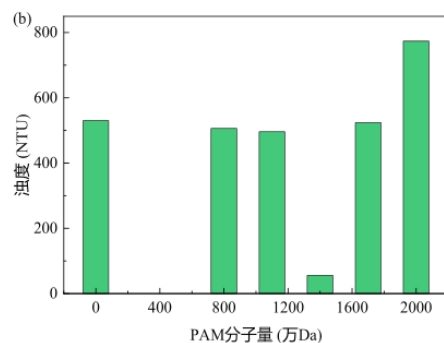


图 5 (b)

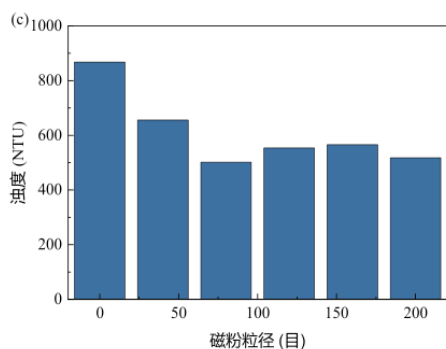


图 5 (c)

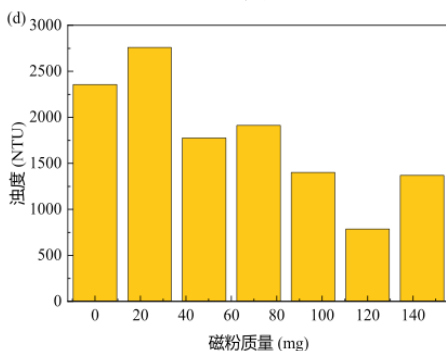


图 5 (d)

图 5 PAS 混凝体系最佳 (a) 混凝剂, (b) 助凝剂, (c) 磁粉目数和 (d) 磁粉质量的确定

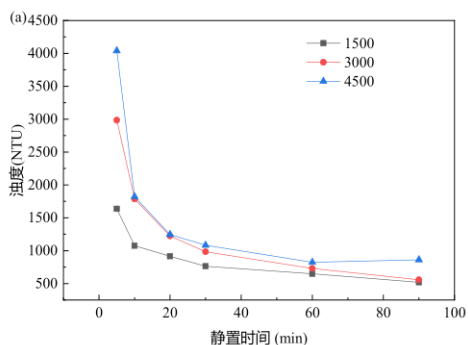


图 6 (a)

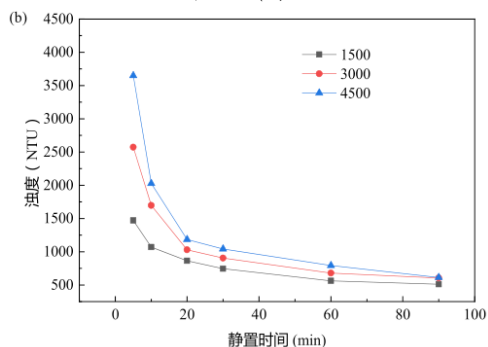


图 6 (b)

图 6 (a) 不加磁粉和 (b)

加磁粉时 PFC 絮凝对浊度去除效果

相比于未加磁粉的溶液,加磁粉后溶液浊度明显降低,当磁粉粒径 < 80 目后,浊度反而出现略微增加,可选择 80 目的磁粉用于后续混凝实验。随着磁粉质量的增加,浊度逐渐降低,这表明磁粉的投加将有利于磁混凝沉淀过程的实现。120mg 成为最低浊度点的磁粉质

量,磁粉质量超过 120mg 后,其浊度反而有所上升,这可能是由于大量的磁粉相互聚集,使得与混凝剂难以接触。其次,在大量磁粉的沉降摩擦作用下,SS 可能发生复稳。

3.3.2 磁聚合硫酸铁混凝对废水中浊度去除效果

同样地,在聚合硫酸铁混凝体系中,对投加磁粉前后,相同静置时间下的废水浊度进行了对比(图 6)。由图中可以看出,在添加磁粉后,体系中浊度明显降低。磁粉的添加提高了混凝剂和 SS 的重力沉降速度,加磁粉时,SS 絮体矾花在磁粉作用下发生加速沉降。在浊度为 4500NTU 时,在静置时间 60-90min 之间,体系的浊度基本不变维持在 1000NTU,而添加磁粉后,其浊度能够进一步降低至 750NTU 以下。同时,添加磁粉后,3 种浊度废水均能在前 40min 达到基本沉降平衡,这说明在投加磁粉后可以缩短混凝沉降平衡的时间。

4 小结

相较于传统的混凝沉淀技术,磁混凝沉淀技术能够更快速有效的去除选矿废水中的 SS,静置 40min 就能实现 SS 的去除。对比三种磁混凝体系,混凝剂 PAC 有更明显的效果,在磁 PAC 混凝体系中,SS 去除率最高可达 95% 以上,高于 PFS 和 PAS 混凝体系中的 SS 去除率。

参考文献:

- [1] 叶雄鹰. 选矿废水零排放环境影响评价问题探讨 [J]. 环境, 2013(Z1):36-41.
- [2] 胡立嵩, 罗廉明. 选矿废水中悬浮物对磨矿和浮选影响的研究 [J]. 云南冶金, 2005,14(3):17-19.
- [3] 胡立嵩, 罗廉明. 水质对大冶铁矿选矿厂浮选指标的影响 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2004(03):29-33+39.
- [4] 黄春成, 宋江红. 水质对铝土矿浮选指标的影响 [J]. 世界有色金属, 2007(1):13-15.
- [5] 李洪帅, 刘殿文, 宋凯伟, 等. 选矿废水对浮选的影响 [J]. 矿冶, 2012,21(2):94-96.
- [6] 赵瑾, 胡琳, 任皎. 有色金属矿山选矿废水处理技术及生产应用 [J]. 世界有色金属, 2020(14):51-52.
- [7] 张泽强, 钟康年. 选磷废水循环利用试验研究 [J]. 化学与生物工程, 2004,21(1):47-48.
- [8] 尹庚明, 马晓鸥, 康思琦等. 混凝沉淀法处理锰锌铁氧体生产废水 [J]. 环境科学与技术, 2002,25(4):32-33.
- [9] 郭丽英. 高浊度矿井废水处理工艺比选及工程应用 [J]. 广东化工, 2019,45(15):134-135.
- [10] 罗发奎, 张敬东, 周媛等. 高密度澄清技术在低温低浊度海水淡化预处理中的应用 [J]. 工业水处理, 2008,28(3):30-32.

作者简介:

余莹 (1982-), 男, 汉族, 重庆长寿人, 本科, 高级工程师, 主要从事选矿工程方面的研究工作。

通讯作者简介:

倪寿清 (1981-), 男, 博士, 教授, 主要从事水污染控制的研究工作。