

## 某酸性矿山废水综合治理试验研究

兰馨辉<sup>1</sup>, 边艳爱<sup>2</sup>, 付 勇<sup>3</sup>, 马进强<sup>3</sup>, 叶锦娟<sup>1</sup>, 程伟凤<sup>1</sup>

(1. 长春黄金研究院有限公司; 2. 辽宁新都黄金有限责任公司; 3. 西藏华泰龙矿业开发有限公司)

**摘要:**针对某有色金属矿山周边酸性矿山废水存在环境污染隐患问题,进行了除铁、硫化收铜、中和处理试验研究。结果表明:该酸性矿山废水采用混合除铁收铜—中和处理后,污染物达到 GB 8979—1996《污水综合排放标准》一级标准要求,产生的中和渣浸出毒性能够满足一般工业固体废物要求,铜渣铜品位可达到 35 % 以上,铜综合回收率可达 93.9 %。

**关键词:**酸性矿山废水;综合治理;铜;铁;回收率

中图分类号:TD926.5

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)04-0091-05

doi:10.11792/hj20240418

## 引 言

某有色金属矿山周边分布的富硫矿床中含有大量硫化矿物,在空气、水及微生物的作用下,其发生风化、溶浸、氧化和水解等一系列物理化学及生化反应,形成酸性矿山废水(Acid Mine Drainage, AMD)<sup>[1-5]</sup>。这些酸性矿山废水如果得不到效治理,会对当地环境造成极大影响<sup>[6-8]</sup>。因此,为保障当地土壤环境和水环境质量,同时实现有价值资源的综合回收利用,亟须对酸性矿山废水进行综合治理研究。

## 1 试验部分

## 1.1 仪器与药剂

试验仪器:UV-1700 紫外分光光度计;DELTA 320 pH 计;电感耦合等离子体光谱仪;化学滴定装置等。

试验药剂:硫化钠、石灰等,均为分析纯。

## 1.2 废水污染特性

取该酸性矿山废水进行水质分析,结果见表 1。

由表 1 可知:该酸性矿山废水 pH 较低,超标污染物为铜、砷、镍、锰和硫酸盐。其中,铜超标倍数高达 1 769 倍,极具回收价值。综合考虑,试验确定采用除铁预处理、硫化收铜和中和处理的技术路线,实现有价值物质铜的有效回收,同时对酸性矿山废水进行达标治理。

## 2 试验结果与讨论

## 2.1 除铁试验

## 2.1.1 反应时间

取一定量酸性矿山废水,采用 10 % 石灰乳调节

表 1 酸性矿山废水水质特征

Table 1 Acid mine drainage quality characteristics

| 指标                                     | pH <sup>1)</sup> | Cu    | Fe      | Pb  | Cd    |
|----------------------------------------|------------------|-------|---------|-----|-------|
| $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 2.48             | 885   | 1 978.2 | 0.2 | <0.05 |
| 标准 <sup>2)</sup>                       | 6~9              | 0.5   |         | 1.0 | 0.1   |
| 超标倍数                                   | 2.31             | 1 769 |         |     |       |

| 指标                                     | As   | Ni    | Mn    | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Cl}^-$ |
|----------------------------------------|------|-------|-------|--------------------|---------------|
| $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 4.40 | 6.825 | 33.05 | 29 050             | 418.5         |
| 标准 <sup>2)</sup>                       | 0.5  | 1.0   | 2.0   | 250                |               |
| 超标倍数                                   | 7.8  | 5.83  | 15.53 | 115.2              |               |

| 指标                                     | 氨氮    | Ca    | Mg  | Cr   | COD |
|----------------------------------------|-------|-------|-----|------|-----|
| $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 0.273 | 307.5 | 874 | 0.26 | 72  |
| 标准 <sup>2)</sup>                       | 15    |       |     | 1.5  | 100 |
| 超标倍数                                   |       |       |     |      |     |

注:1) pH 为无量纲量; 2) pH、Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As、Ni、Mn、COD、氨氮采用 GB 8979—1996《污水综合排放标准》一级标准,硫酸盐采用 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值。

初始 pH 值至 3.6,搅拌反应 15 min、20 min、25 min 和 30 min 后,取除铁液进行化验分析。试验结果见图 1。

由图 1 可知:在反应时间为 15 min、20 min、25 min 和 30 min 条件下,铁去除率分别为 83.55 %、84.30 %、84.36 % 和 84.24 %,铜损失率分别为 0.57 %、5.21 %、4.96 % 和 4.58 %,硫酸盐去除率分别为 15.66 %、7.40 %、17.38 % 和 16.70 %,即试验条件下反应时间对除铁效果无明显影响。综合考虑酸性矿山废水水质水量波动等因素,建议反应时间控制在 15 min 以上,不再进一步缩短反应时间。

## 2.1.2 初始 pH

取一定量酸性矿山废水,采用 10 % 石灰乳进行

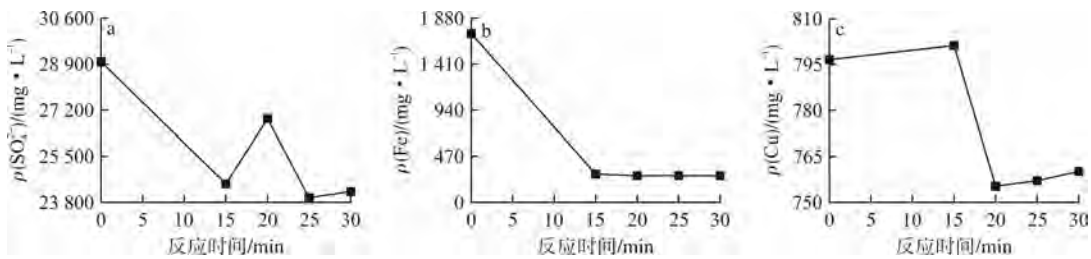


图1 污染物质量浓度与反应时间关系

Fig.1 Relationship between pollutant mass concentration and reaction time

pH 调节,控制反应初始 pH 值分别为 2.8,3.0,3.2,3.3,3.4,3.6 和 3.9,反应时间为 30 min。反应结束

后取除铁液进行化验分析,除铁渣低温烘干后称量。试验结果见图 2。

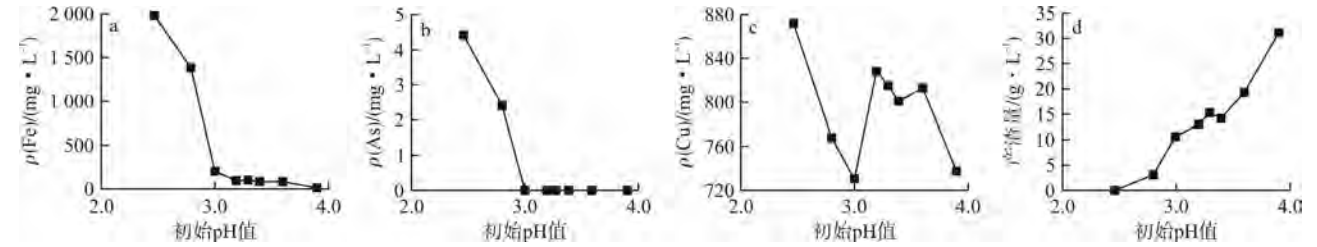


图2 污染物质量浓度与初始 pH 关系

Fig.2 Relationship between pollutant mass concentration and initial pH

由图 2 可知:随着初始 pH 的升高,产渣量逐渐增加。当初始 pH 值控制在 3.3 以上时,可实现铁、砷等污染物的有效去除;再继续增加初始 pH,酸性矿山废水中的铁、砷等污染物质量浓度变化不大。除铁初始 pH 值为 3.3 和 3.6 时,产渣量分别为 15.20 g/L 和 19.26 g/L。综合考虑,建议控制除铁初始 pH 值为 3.3,此时产渣量相较于 pH 值为 3.6 时降低 21.08 %,同时,低 pH 条件能够降低铜在除铁过程中的损失。

2.1.3 除铁渣浸出毒性试验

取一定量酸性矿山废水,采用 10 % 石灰乳进行 pH 调节,控制初始 pH 值为 3.3,反应时间为 30 min。反应结束后采用正压过滤装置进行压滤,得到含水率约 50 % 的除铁渣。分别采用硫化液、中和液按照洗涤比( $m(\text{除铁渣}):m(\text{洗涤液})$ )1:1 和 1:3 对除铁渣进行搅拌洗涤,反应时间为 30 min。按照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》,对除铁渣、洗涤处理后除铁渣(洗涤渣,含水率约 50 %)进行浸出毒性试验,结果见表 2、表 3。

表 2 除铁渣中铜浸出毒性试验结果

Table 2 Test results of copper leaching toxicity in iron removal residue

| 样品          | $\rho(\text{除铁液中 Cu})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\rho(\text{毒性浸出液中 Cu})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|-------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 除铁渣         | 831                                                  | 165                                                    |
| 硫化液 1:1 洗涤渣 | 381                                                  | 88.5                                                   |
| 硫化液 1:3 洗涤渣 | 183                                                  | 3.15                                                   |
| 中和液 1:1 洗涤渣 | 304                                                  | 75.4                                                   |
| 中和液 1:3 洗涤渣 | 155                                                  | 57.4                                                   |

表 3 除铁渣浸出毒性分析结果

Table 3 Analysis results of leaching toxicity in iron removal residue

| 样品               | $\text{Hg}^{2+}$ | $\text{Cr}^{6+}$ | Cu      | Zn      | Pb      |
|------------------|------------------|------------------|---------|---------|---------|
| 硫化液 1:1 洗涤渣      | —                | —                | 88.5    | 7.16    | 0.004 0 |
| 中和液 1:1 洗涤渣      | 0.04             | —                | 75.4    | 3.07    | —       |
| 标准 <sup>1)</sup> | 100              | 5                | 100     | 100     | 5       |
| 样品               | Cd               | Ni               | Cr      | Ba      | Be      |
| 硫化液 1:1 洗涤渣      | 0.046 5          | 2.10             | 0.069   | 0.023 8 | —       |
| 中和液 1:1 洗涤渣      | —                | 1.68             | —       | —       | —       |
| 标准 <sup>1)</sup> | 1                | 5                | 15      | 100     | 0.02    |
| 样品               | As               | Ag               | Se      | F       |         |
| 硫化液 1:1 洗涤渣      | 0.034 5          | 0.027 6          | 0.026 4 | —       |         |
| 中和液 1:1 洗涤渣      | —                | —                | 0.04    | 1.02    |         |
| 标准 <sup>1)</sup> | 5                | 5                | 1       | 100     |         |

注:1) GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》中一般工业固体废物; 2) $\rho(\text{Hg})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 。

由表 2 可知:除铁渣经硫化液、中和液洗涤后,毒性浸出液中 Cu 质量浓度明显降低,在洗涤比 1:1 和 1:3 的条件下,毒性浸出液中 Cu 质量浓度均能够达到 100 mg/L 以下,满足 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》中一般工业固体废物要求(见表 3)。随着洗涤比增加,除铁液和毒性浸出液中 Cu 质量浓度逐渐降低,可以提高整个工艺铜综合回收率。按照除铁初始 pH 值控制在 3.3,酸性矿山废水含 Cu 为 872 mg/L、产渣量为 15.20 g/L、除铁液含 Cu 为 831 mg/L 计算,则除铁渣在硫化液 1:1 洗涤、硫化液 1:3 洗涤、中和液 1:1 洗涤、中和液 1:3

洗涤 4 种条件下,铜回收率分别提高 0.78 %、1.13 %、0.92 % 和 1.12 %。

2.2 硫化收铜试验

2.2.1 反应时间

除铁液采用 10 % 硫氢化钠溶液调节初始 *ORP* 为 0 ~ 100 mV,控制反应时间为 7.5 min、10 min、12.5 min 和 15 min,反应结束后取收铜液进行化验分析,试验结果见图 3。

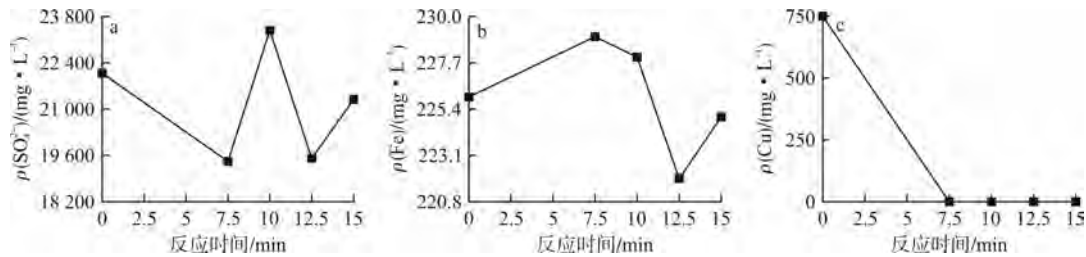


图 3 硫化收铜反应时间试验结果

Fig. 3 Test results of copper recovery reaction time by sulfidation

由图 3 可知:随着反应时间的延长,收铜液中铜质量浓度先快速降低后保持不变,铁和硫酸盐的质量浓度未见明显变化。硫化收铜反应时间为 7.5 min、10 min、12.5 min 和 15 min 条件下,铜回收率分别为 99.77 %、99.97 %、99.96 % 和 99.98 %,硫酸盐去除率分别为 12.21 %、-5.88 %、11.76 % 和 3.61 %,铁未得到去除,即试验条件下反应时间对收铜效果无明显影响。综合考虑酸性矿山废水水质水量波动等

因素,建议反应时间控制在 7.5 min 以上,不再进一步缩短反应时间。

2.2.2 初始 *ORP*

除铁液采用 10 % 硫氢化钠溶液调节初始 *ORP* 为 100,50,0, - 100 和 - 200 mV (硫氢化钠溶液投加量分别为 14 mL/L、14.2 mL/L、15 mL/L、16.1 mL/L 和 18 mL/L),反应时间为 15 min,反应结束后取收铜液进行化验分析,试验结果见图 4。

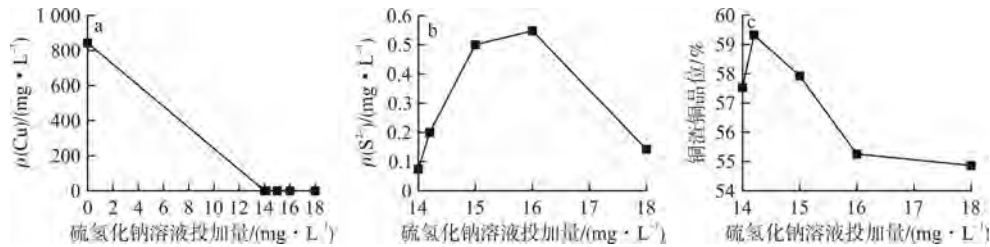


图 4 硫化收铜 *ORP* 试验结果

Fig. 4 Test results of copper recovery *ORP* by sulfidation

由图 4 可知:随着初始 *ORP* 逐渐降低(硫氢化钠溶液投加量增加),Cu 质量浓度逐渐降低,铜渣产量整体呈上升趋势,铜渣铜品位整体呈下降趋势。*ORP* 达到 100 mV 时,Cu 质量浓度降低至 0.515 mg/L。在试验设定条件下,铜回收率均达到 99.94 % 以上,液相中硫化物质量浓度均低于 0.55 mg/L,铜渣产量为 1.16 ~ 1.26 g/L,铜渣铜品位为 54.86 % ~

59.34 %。

2.2.3 混合除铁收铜验证试验

取一定量矿山酸性废水,采用 10 % 石灰乳调节初始 pH 值至 3.3 后,向溶液中投加 10 % 硫氢化钠溶液调节初始 *ORP*,分别控制在 - 100,0 和 100 mV,反应时间为 15 min。反应结束后过滤,分析。混合除铁收铜试验条件与结果见表 4。

表 4 混合除铁收铜试验条件与结果

| Table 4 Test conditions and results of simultaneously removing iron and recovering copper |                                   |                     |         |                                                   |                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 初始 <i>ORP</i> /mV                                                                         | 硫氢化钠溶液投加量/(mL · L <sup>-1</sup> ) | 反应终点 <i>ORP</i> /mV | 铜渣铜品位/% | $\rho(\text{Cu})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $\rho(\text{Fe})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ |
| - 100                                                                                     | 15.4                              | - 117               | 35.26   | <0.04                                             | 115                                               |
| 0                                                                                         | 14.6                              | 38                  | 36.17   | 0.05                                              | 115                                               |
| 100                                                                                       | 14.6                              | 131                 | 32.82   | 0.25                                              | 105                                               |
| 除铁液                                                                                       |                                   |                     |         | 852                                               | 111                                               |

由表 4 可知:混合除铁收铜处理后,收铜液中铜质量浓度不高于 0.25 mg/L,硫化收铜铜回收率高于

99.97 %,同时铜渣铜品位为 32.82 % ~ 36.17 %。通过合理控制工艺参数,可实现铜渣铜品位稳定达到

35 % 以上,铜综合回收率达到 93.9 %。

2.3 中和试验

2.3.1 初始 pH

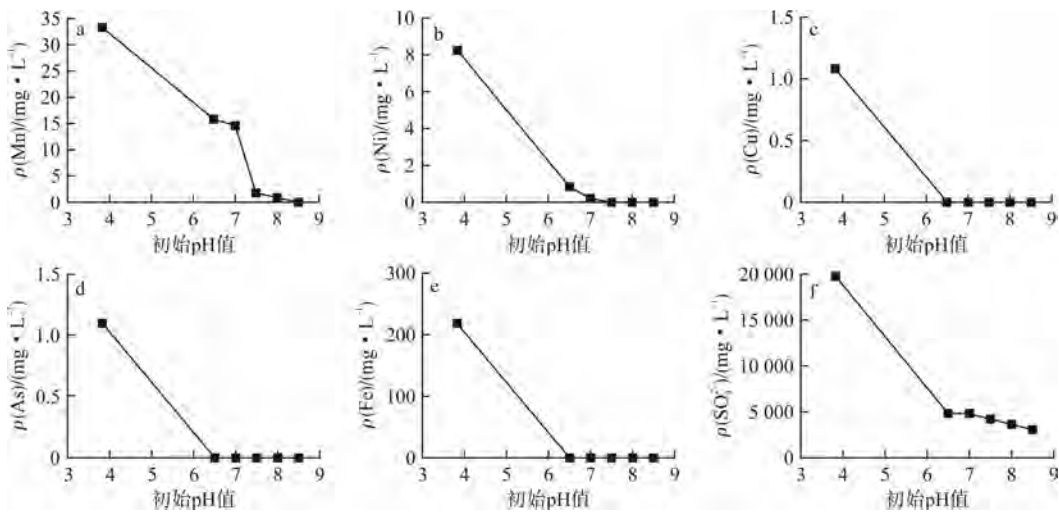


图 5 初始 pH 试验结果  
Fig. 5 Test results of initial pH

由图 5 可知:随着中和反应初始 pH 的升高,目标污染物的质量浓度逐渐降低,中和渣产量逐渐增大。当中和反应初始 pH 值达到 7.5 以上时,中和液中 Mn 质量浓度达到 1.78 mg/L,满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准要求( $\leq 2.0$  mg/L),铜、砷、镍等其他目标污染物也符合标准要求。同时,中和反应过程硫酸盐含量显著降低,当初始 pH 值达到 8 左右时,中和液中硫酸盐质量浓度降低至 3 610 mg/L,去除率达到了 81.77 %。综合考虑,确定初始 pH 值为 8。

2.3.2 中和渣浸出毒性试验

按照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》,对反应 pH 值为 7.5 和 8.5 获得的中和渣(含水率约为 50 %)进行浸出毒性试验,结果见表 5。

由表 5 可知,中和渣浸出毒性满足一般工业固体废物要求。

3 结 论

1)除铁工艺反应时间控制在 15 min 以上,初始 pH 值控制在 3.3;除铁渣经中和液或硫化液 1:1 洗涤后,浸出毒性达到一般工业固体废物要求。硫化收铜工艺反应时间控制在 7.5 min 以上。

2)混合除铁收铜初始 pH 值控制在 3.3 左右,初始  $ORP < 100$  mV。铜渣铜品位可达到 35 % 以上,铜综合回收率达到 93.9 %。

3)除铜液中和工艺反应时间为 1 h,pH 值控制在 8。

收铜液采用 10 % 石灰乳调节初始 pH 值至 6.5, 7.7.5,8 和 8.5,反应时间为 1 h,反应结束后取中和液进行化验分析,试验结果见图 5。

表 5 中和渣浸出毒性试验结果  
Table 5 Test results of leaching toxicity

| in neutralized residue |      |                  |      |      | $\mu\text{g/L}$ |
|------------------------|------|------------------|------|------|-----------------|
| 样品                     | Hg   | $\text{Cr}^{6+}$ | Cu   | Zn   | Pb              |
| pH = 7.5 中和渣           | 0.14 | —                | 14.6 | 80.4 | 2.09            |
| pH = 8.5 中和渣           | 0.52 | —                | 9.30 | 31.1 | 1.19            |
| 标准 <sup>1)</sup>       | 0.1  | 5                | 100  | 100  | 5               |
| 样品                     | Cd   | Ni               | Cr   | Ba   | Be              |
| pH = 7.5 中和渣           | 2.53 | 346              | 9.93 | 44.9 | 0.23            |
| pH = 8.5 中和渣           | 0.41 | 24.8             | 4.02 | 42.1 | 0.16            |
| 标准 <sup>1)</sup>       | 1    | 5                | 15   | 100  | 0.02            |
| 样品                     | As   | Ag               | Se   |      |                 |
| pH = 7.5 中和渣           | 1.24 | 2.34             | 32.8 |      |                 |
| pH = 8.5 中和渣           | 1.23 | 1.82             | 33.0 |      |                 |
| 标准 <sup>1)</sup>       | 5    | 5                | 1    |      |                 |

注:1) GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》中一般工业固体废物,污染物单位为 mg/L。

4)酸性矿山废水采用混合除铁收铜—中和处理后,溶液中 Cu、As、Ni 和 Mn 等目标污染物达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准,中和渣浸出毒性达到一般工业固体废物要求。

[参 考 文 献]

[1] 马尧,胡宝群,孙占学. 矿山酸性废水治理的研究综述[J]. 矿业工程,2006,4(3):55-57.  
[2] 韦冠俊. 矿山环境工程[M]. 北京:冶金工业出版社,2001:96-98.  
[3] 杨根祥,沙日娜,乌云高娃,等. 矿山酸性废水的污染与治理技术研究[J]. 西部探矿工程,2000,12(6):26-28.  
[4] 万志选,刘明实,刘子龙,等. 重金属酸性废水回用选矿厂的试验研究[J]. 矿产综合利用,2020(1):120-124.

[5] 杨根祥. 矿山酸性废水的污染与治理技术研究[J]. 西部探矿工程,2000,12(6):51-52.

[6] 杨与靖. 西藏甲玛铜矿酸性水成因及防治对策[C]//中国地质学会. 中国地质学会 2015 学术年会论文摘要汇编(下册). 北京:中国大地出版社,2015:685-686.

[7] 赵闯. 含重金属酸性废水处理及回用工艺设计[J]. 有色金属加工,2015,44(4):59-62.

[8] 赵麒,王海洋,李锡童,等. 酸性矿山废水去除重金属试验研究[J]. 黄金,2023,44(8):105-107.

Experimental study on comprehensive treatment of acid mine drainage in a mine

Lan Xinhui<sup>1</sup>, Bian Yan'ai<sup>2</sup>, Fu Yong<sup>3</sup>, Ma Jinqiang<sup>3</sup>, Ye Jinjuan<sup>1</sup>, Cheng Weifeng<sup>1</sup>

(1. Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.;  
2. Liaoning Xindu Gold Co., Ltd.; 3. Xizang Huatailong Mining Development Co., Ltd. )

**Abstract:** In response to the environmental pollution risks posed by acid mine drainage surrounding a non-ferrous metal mine, experimental study was conducted on the removal of iron, copper recovery by sulfurization and neutralization treatment. The results indicate that after the process of mixed iron removal and copper recovery – neutralization treatment, the pollutants in the acid mine drainage met the requirements of Grade I of the GB 8979 – 1996 "Comprehensive Wastewater Discharge Standard". The produced neutralization residue exhibit leach toxicity levels that meet the general industrial solid waste requirements. The copper grade in the copper residue can reach over 35 % , and the comprehensive copper recovery rate can reach 93.9 % .

**Keywords:** acid mine drainage; comprehensive treatment; copper; iron; recovery rate

++++++  
(上接第 85 页)

Geological characteristics and prospecting direction study  
of banded iron formation-type gold deposits in the Nyang’wale area, Tanzania

Si Jiantao, Zhao Zhiqiang, Zhang Mingli, Meng Youjie, Sun Jin, Dong Xianzheng  
(Henan No. 2 Institute of Geology and Mineral Resources Survey Co., Ltd. )

**Abstract:** Nyang’wale area is located in the northwestern part of Tanzania, within the Sukumaland greenstone belt to the south of Victoria. The area hosts multiple banded iron formation-type gold deposits, with ore bodies occurring in shear zones within the banded iron formation, exhibiting distinct stratigraphic control characteristics. Through the analysis of the geological characteristics of the discovered deposits, combined with magnetic anomaly features, electrical anomaly features, and soil geochemical characteristics, the prospecting direction of the banded iron formation-type gold deposits in Nyang’wale area was analyzed. It is suggested that, based on the current mining activities, the primary prospecting direction in this area should focus on the search for concealed greenstone areas, followed by integrated development, in order to achieve significant breakthroughs.

**Keywords:** Tanzania; Nyang’wale; gold deposit; geological characteristics; prospecting direction