

# 湖南某含铜酸性废水资源化处理实验研究<sup>①</sup>

李 懋<sup>1</sup>, 曾 娟<sup>2</sup>, 李 立<sup>2</sup>

(1.水口山有色金属有限责任公司,湖南 衡阳 421513; 2.长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南 长沙 410012)

**摘要:**针对某铜矿开采过程中井下产生的含铜酸性废水,开展了铁屑置换回收铜-碱性尾矿溢流水中和-混凝沉淀联合处理新工艺研究,考察了铁屑投加量、置换反应时间、搅拌转速等因素对铜置换率的影响,并进行了碱性尾矿溢流水中和酸性废水配比条件实验、中和污泥毒性浸出实验及置换过程的动力学研究。结果表明,新工艺可获得铜品位 35.6%、铜回收率 92.7%的海绵铜,酸性废水处理达标排放,其处理药剂成本为 0.95 元/t,且无危险废物产生,具有显著的经济效益和环境效益。

**关键词:** 废水处理; 含铜酸性水; 铜铁置换; 动力学

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.028

文章编号: 0253-6099(2023)02-0125-05

## Experimental Research on Treatment of Copper-Containing Acidic Wastewater in Hunan Province for Reutilization

LI Mao<sup>1</sup>, ZENG Juan<sup>2</sup>, LI Li<sup>2</sup>

(1. Shuikoushan Nonferrous Metals Co Ltd, Hengyang 421513, Hunan, China; 2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

**Abstract:** For the copper-containing acidic wastewater generated during underground mining process of a copper mine, a new processing technique consisting of copper recovery by replacement with iron filings, neutralization of alkaline tailings overflow, and treatment of coagulation and sedimentation was studied, and the effects of adding amount of iron filings, replacement reaction time and stirring speed on copper replacement rate were all investigated. And then, experiments on the proportion of required alkaline tailings overflow for neutralization of acidic wastewater and on toxicity characteristic leaching of neutralized sludge were performed, as well as the kinetics of replacement process was also studied. The results show that this new processing technique can produce sponge copper grading 35.6% Cu at 92.7% recovery, and the acidic wastewater after treatment can be up to the standard and directly discharged, with the cost of treatment agent at 0.95 yuan/t. Due to no hazardous waste generated, this processing technique can bring remarkable economic and environmental benefits.

**Key words:** wastewater treatment; copper-containing acidic water; copper-iron replacement; kinetics

矿山采矿过程中产生的含铜酸性废水治理是国内外含铁硫化铜矿山共同面临的问题,这类含铜酸性废水具有酸性强、铁含量高且金属离子种类多等特点,目前常用处理方法有硫化法<sup>[1]</sup>、中和法<sup>[2-3]</sup>、微生物法<sup>[4-5]</sup>、萃取法及膜处理方法<sup>[5-8]</sup>等,实际生产中多采用硫化法和中和法。硫化法易产生硫化氢气体,现场环境较差且具有一定危险;常规中和法会造成有价金属铜的流失,且产生的中和渣可能为危险废物,处理成本高。因此,开发一种操作管理方便、既可回收铜又能

降低废水处理成本的工艺,在回收有价资源的同时,能有力推进矿山可持续发展,具有较大的环境效益及经济效益。本文采用铁屑置换法回收铜,利用碱性尾矿溢流水替代石灰进行中和处理,使铁和废水中重金属絮凝沉淀,废水水质达到 GB 25467—2010 规定的排放要求。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验用水

实验用含铜酸性废水为湖南某矿山矿井酸性废

① 收稿日期: 2022-11-01

作者简介: 李 懋(1989—),女,湖南衡阳人,工程师,主要从事有色金属矿山选冶工艺研究及环境保护工作。

通信作者: 曾 娟(1984—),女,湖南益阳人,硕士,高级工程师,主要从事重金属污染废水处理及土壤修复工作。

水,水量为 1 200 m<sup>3</sup>/d,目前主要采用石灰预中和-硫化沉铜工艺处理废水,吨水处理药剂成本约为 6.49 元。酸性废水主要成分见表 1。碱性尾矿溢流水取自浮选尾矿浆 4#浓密机溢流口,主要成分见表 2。铁屑来源于某机械加工厂经除油处理后的铁屑,其粒径较均匀,0.5~2 mm 粒级占 90%以上,有效铁含量 90%~95%。

表 1 酸性废水水质 mg/L

COD	SS	Cu	Zn	TFe	Ni	Pb
26	130	150.26	24.25	138.0	2.81	0.039 9
Cd	Hg	As	F	硫化物	总氮	
0.064 5	0.092 2	0.099 9	9.64	0.093	0.55	

注:酸性废水 pH=2.64。

表 2 碱性尾矿溢流水水质 mg/L

COD	SS	Cu	Zn	TFe	Ni	Mn
78.8	60.2	0.023	0.026	0.10	0.016	0.029 7
Cd	As	F	Ca	Mg	总氮	
<0.01	0.049 9	1.37	616.95	30.38	14.26	

注:碱性尾矿溢流水 pH=10.6。

## 1.2 实验设备

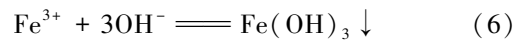
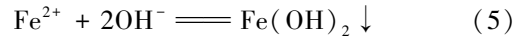
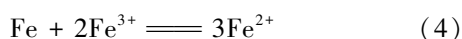
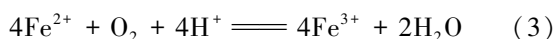
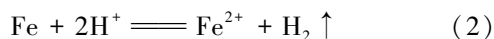
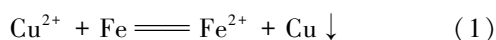
实验设备包括 721 分光光度计、pH 计 (pHS-3C 型)、干燥箱 (101-2AB)、电子分析天平 JA5003、JJ-1 电动搅拌器、烧杯等。

## 1.3 实验方法

室温下,取 1 L 含铜酸性废水于烧杯中,采用机械搅拌并加入铁屑,控制一定的反应条件,反应结束后过滤,滤渣烘干、计重、分析,滤液倒入烧杯中加入碱性尾矿溢流水调整 pH 值,经絮凝沉淀后取上清液分析 Cu、Zn 等离子含量,考察铁屑用量、置换反应时间、搅拌速度及碱性尾矿溢流水混合比对废水中铜回收率及废水处理效果的影响。浸出毒性实验参照《固体废物浸出毒性浸出方法 硝酸硫酸法》(HJT 299—2007)进行。

## 1.4 实验原理

Fe<sup>2+</sup>/Fe 的标准电位 (-0.44 V) 远低于 Cu<sup>2+</sup>/Cu 的标准电位 (0.34 V)<sup>[9]</sup>,因此铁能较彻底地从含铜溶液中把 Cu<sup>2+</sup> 置换成 Cu,主要反应见式(1);但式(2)~(4)会增加铁的耗量。絮凝沉淀反应如式(5)~(6)所示。



## 2 实验结果与讨论

### 2.1 铜铁置换

#### 2.1.1 铁屑投加量对置换反应的影响

酸性废水中铜离子浓度为 150.26 mg/L,反应完全所需铁屑的理论加入量为 0.132 g/L,选择加入的铁屑量为理论值的 1.0~8.0 倍,取 1 L 含铜酸性废水,在搅拌速度 400 r/min、常温下反应 4 h,铁屑投加量对铜置换率的影响如图 1 所示。

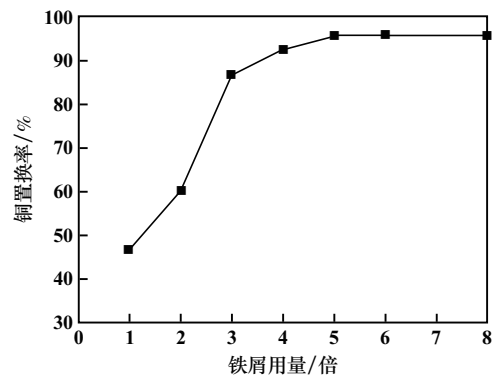


图 1 铁屑投加量对铜置换率的影响

由图 1 可知,酸性废水中铜离子的置换率随铁屑投加量增加而上升,当铁屑投加量为理论值的 5.0 倍及以上时,铜置换率维持在 95% 左右,因此选择铁屑投加量为理论值的 5.0 倍(即 0.66 g/L)。

#### 2.1.2 反应时间对置换反应的影响

取 1 L 含铜酸性水于烧杯中,加入 0.66 g 铁屑,搅拌速度 400 r/min,常温条件下反应时间对铜置换率的影响如图 2 所示。

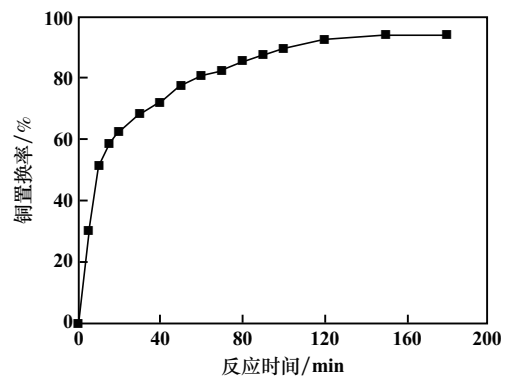


图 2 反应时间对铜置换率的影响

由图 2 可知,前 30 min,置换反应较快,之后逐渐变缓,这可能是随着反应的进行,溶液中铜离子浓度逐渐降低,铁屑也逐渐被消耗,彼此接触的概率降低,导

致置换率不会有明显增加;当反应进行到 2.5 h 及以上时,铜置换率基本维持在 95%左右,因此选择反应时间为 2.5 h。

2.1.3 搅拌速度对置换反应的影响

取 1 L 含铜酸性水于烧杯中,加入 0.66 g 铁屑,在不同搅拌速度下常温反应 2.5 h,搅拌速度对铜置换率的影响如图 3 所示。

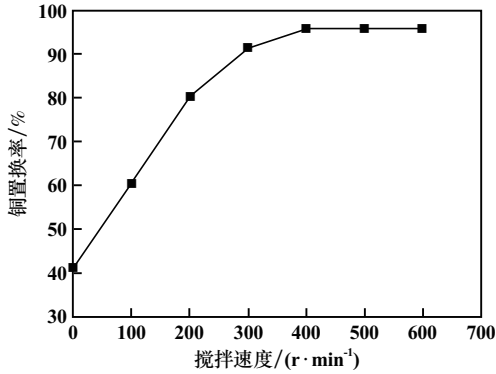


图 3 搅拌速度对铜置换率的影响

由图 3 可知,加强搅拌能明显提升铜置换率,这主要是置换反应生成的海绵铜吸附在铁屑表面,形成包晶现象,阻碍了反应的进行,而搅拌可以一定程度避免这一现象。搅拌速度超过 400 r/min 时,铜置换率趋于稳定,因此搅拌速率控制在 400 r/min 为宜。

2.2 中和絮凝沉淀

铜铁置换后酸性废水过滤后取上清液 1 L,与碱性尾矿溢流水按不同体积比进行混合,进行中和反应,向中和后的混合液中加入 1 mL 浓度为 0.2% 的 PAM 进行絮凝沉淀,取上清液分析,考察碱性尾矿溢流水用量对出水水质的影响,结果如表 3 所示。

表 3 碱性尾矿溢流水用量对酸性废水出水水质的影响

碱性尾矿溢流水与置换后酸性废水混合体积比	pH 值	出水指标 / (mg · L <sup>-1</sup> )					
		COD	SS	TFe	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>+</sup>
0:1	3.9	25.2	80.6	1 650	8.92	25.31	2.57
1:4	6.5	26.5	25.8	0.23	0.56	1.27	0.49
1:2	8.6	33.1	24.3	0.17	0.004	0.019	0.16
1:1	9.5	45.7	22.1	0.13	0.004	0.015	0.12

由表 3 可知,当碱性尾矿溢流水与置换后酸性废水以体积比 1:4~1:2 混合时,经絮凝沉淀,其上清液全部达标,不但节约了大量碱,而且顺带处理了部分选矿废水,达到了以废治废的目的。

2.3 置换反应动力学分析

置换反应属液-固多相反应,可采用缩核模型<sup>[10-11]</sup>

进行动力学研究。铜铁置换反应过程控制步骤可分为 3 步:①膜扩散控制:酸性废水中的 Cu<sup>2+</sup> 通过铁屑表面的液膜层扩散到铁屑表面,并生成产物铜沉积层;②内扩散控制步骤:Cu<sup>2+</sup> 通过渗透、扩散作用,透过产物铜沉积层至未反应铁屑表面;③化学反应控制步骤:到达未反应铁屑表面的 Cu<sup>2+</sup> 与铁屑发生化学反应。膜扩散控制、内扩散控制和化学反应控制模型的动力学方程式分别见式(7)~(9),式(10)为液膜扩散控制的一种经验模型——线性驱动模型,式(11)为内扩散控制的经验模型——双驱动模型<sup>[12]</sup>。

$$X_{Cu} = Kt \tag{7}$$

$$1 - 3(1 - X_{Cu})^{2/3} + 2(1 - X_{Cu}) = Kt \tag{8}$$

$$1 - (1 - X_{Cu})^{1/3} = Kt \tag{9}$$

$$-\ln(1 - X_{Cu}) = Kt \tag{10}$$

$$-\ln(1 - X_{Cu}^2) = Kt \tag{11}$$

式中 X<sub>Cu</sub> 为铜置换率,%;K 为反应速率常数;t 为反应时间,min。

分别以 1-3(1-X<sub>Cu</sub>)<sup>2/3</sup>+2(1-X<sub>Cu</sub>)、1-(1-X<sub>Cu</sub>)<sup>1/3</sup>、X<sub>Cu</sub>、-ln(1-X<sub>Cu</sub>) 和 -ln(1-X<sub>Cu</sub><sup>2</sup>) 对时间 t 作图,拟合结果如图 4 所示。

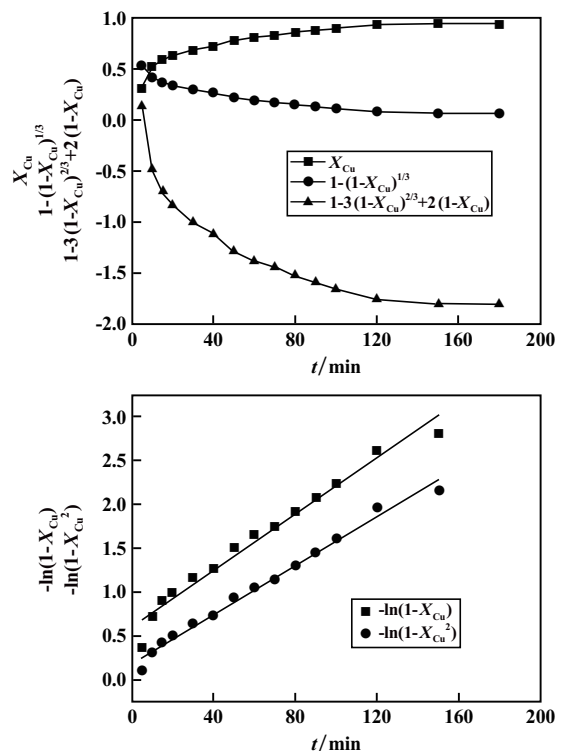


图 4 动力学模型拟合图

从图 4 可以看出,在该体系下,铜铁置换按照双驱动模型拟合时,线性关系较好,相关性系数 R<sup>2</sup> = 0.994,由此可以初步判断在本试验条件下铁对铜的置换符合

双驱动模型,主要受内扩散控制。一般受内扩散控制时,置换速率与铁屑尺寸半径的平方成反比,液相体积大时速率会变慢,因此可以通过适当减小铁屑的尺寸来提高其置换速率。

#### 2.4 验证试验

取 1 000 L 含铜酸性废水于反应槽中,加入 660 g 铁屑,控制搅拌速度 400 r/min,在常温下反应 2.5 h,待置换反应结束后,过滤,对滤渣进行成分分析,结果见表 4。往滤液中加入 500 L 碱性尾矿溢流水(混合后 pH 值为 8.5),曝气搅拌 30 min,然后投加 1 L 浓度

为 0.2% 的 PAM 进行絮凝沉淀,沉淀完成后,对上清液进行出水水质分析,结果见表 5,中和沉淀渣浸出毒性实验结果见表 6。

表 4 铜铁置换滤渣成分及铜回收率

元素	含量/%	铜回收率/%
Cu	35.6	92.7
Fe	31.7	
Zn	0.012	
Ni	0.002 5	

表 5 铜铁置换-中和反应后出水水质

类别	pH 值	COD	SS	Cu	Zn	Hg	pb	Cd	Ni	As	F	P
铜铁置换-中和反应后出水	8.5	16	20	0.002	0.013	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.40	0.21
GB 25467—2010 直接排放限值	6~9	60	80	0.5	1.5	0.05	0.5	0.1	0.5	0.5	5	1.0

表 6 中和渣浸出毒性实验结果

类别	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	As	Hg	氟化物
中和渣	0.049	0.130	0.007	未检出	0.68	0.001	未检出	0.48
GB 5085.3—2007	<100	<100	<1	<5	<5	<5	<0.1	<100

由表 4 可知,置换反应的滤渣主要含铁和铜,其中铜品位为 35.6%,铜综合回收率达 92.7%(比原工艺提高 10%以上),可直接外售给铜冶炼厂,经氧化酸法浸出-除杂-结晶,生产铜盐产品。由表 5 可知,含铜酸性废水经铜铁置换-中和共沉淀处理后,其出水水质满足《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)直接排放标准要求。由表 6 可知,中和沉淀渣各项指标均低于《浸出毒性鉴别标准限值》(GB 5085.3—2007)基础毒性鉴别标准限值,为一般工业固体废物。

#### 2.5 药剂成本分析

采用铁屑置换回收铜-碱性尾矿溢流水中和-絮凝沉淀工艺处理含铜酸性废水,涉及的药剂主要为铁屑和絮凝剂 PAM,具体药剂成本分析见表 7。由表 7 可知,处理每吨废水的药剂成本为 0.95 元,比原废水处理的药剂成本降低了 5.54 元。

表 7 药剂成本分析

药剂名称	单价/(元·t <sup>-1</sup> )	投加量/(g·t <sup>-1</sup> )	成本/(元·t <sup>-1</sup> )
铁屑	980	660	0.65
PAM	15 000	20	0.30
合计			0.95

### 3 结 论

1) 针对含铜酸性废水,在铁屑投加量 0.66 g/L、

搅拌速度 400 r/min 条件下常温反应 2.5 h,可获得品位 35.6% 的海绵铜,铜回收率为 92.7%,置换反应过程主要受内扩散控制。

2) 采用碱性尾矿溢流水替代石灰,与置换后酸性废水以体积比 1:2~1:4 进行中和,经絮凝沉淀,出水可达标排放,其中和沉淀渣为一般工业固体废物。

3) 相比现场目前采用的石灰预中和-硫化沉铜工艺,铜回收率提高 10% 以上,吨水处理成本降低 5.54 元,每年可为企业节约药剂成本 200 万元以上,且无危险废物产生,具有较显著的环境、社会和经济效益。

#### 参考文献:

- [1] 林 斌. 紫金山含铜酸性水资源化及无害化处理试验研究[J]. 安全与环保, 2016, 37(9): 64-67.
- [2] 赖才书, 曹 焯, 李德有, 等. 碱法处理某矿山含铜酸性废水及其成本核算[J]. 湖南有色金属, 2017, 33(2): 52-55.
- [3] 郑雅杰, 彭映林, 李长虹. 二段中和法处理酸性矿山废水[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(5): 1215-1219.
- [4] Akinpelu Enoch A, Ntwampe Seteno K O, Fosso-Kankeu Elvis, et al. Performance of microbial community dominated by *Bacillus* spp. in acid mine drainage remediation systems: A focus on the high removal efficiency of  $SO_4^{2-}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , and  $Sr^{2+}$  [J]. *Heliyon*, 2021, 7(6): e07241.
- [5] 张 杰, 龙 琦, 李彦成, 等. 基于硫酸盐还原的酸性矿山废水全流程处理研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(6): 117-121.
- [6] 罗小兵. 用溶剂萃取法从紫金山铜矿坑水中回收铜[J]. 湿法冶金, 2012, 31(6): 366-368.

- [7] López J, Gibert O, Cortina J L. Integration of membrane technologies to enhance the sustainability in the treatment of metal-containing acidic liquid wastes. An overview[J]. Separation and Purification Technology, 2021,265:118485.
- [8] 朱秋华,褚仁雪,张 蓉,等. 膜分离技术处理紫金某铜矿含铜酸性废水[J]. 有色冶金设计与研究, 2011,32(2):45-47.
- [9] 张旭东,徐晓军. 铜矿山含铜酸性废水微电解处理方法的研究[J]. 云南冶金, 2012,41(1):61-65.
- [10] 孙彬彬,张兴勇,韩云亮,等.  $Sb^{3+}$ -OH<sup>-</sup>体系中锌粉置换锡的动力学[J]. 湿法冶金, 2019,38(5):385-390.
- [11] Karavasteva M. The effect of magnesium and zinc on indium cementation kinetics and deposit morphology in the presence of and without nonylphenylpolyethylene glycol[J]. Hydrometallurgy, 2014,150:47-51.
- [12] 靳朝辉. 离子交换动力学研究[D]. 天津:天津大学化工学院, 2004.

引用本文: 李 懋,曾 娟,李 立. 湖南某含铜酸性废水资源化处理实验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):125-129.

(上接第 117 页)

- [7] 范晓慧,姚佳文,甘 敏,等. 活性炭净化烧结烟气过程的性能演变规律[J]. 矿冶工程, 2019,39(6):70-74.
- [8] 易正明,覃佳卓,邓植丹,等. 烧结加湿燃烧对 NO<sub>x</sub> 排放影响的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):84-87.
- [9] 于先坤. 冶金固废资源化利用现状及发展[J]. 金属矿山, 2015,44(2):177-180.
- [10] 罗 羊,唐朝波,陈永明,等. 含铅固废协同冶炼过程 PbO-CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 五元渣系相平衡研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):88-91.
- [11] 陈泉源,柳欢欢. 钢铁工业固体废弃物资源化途径[J]. 矿冶工程, 2007,27(3):49-56.
- [12] 袁宏涛. 钢渣用于烧结烟气脱硫的热力学及动力学研究[D]. 唐山:华北理工大学冶金与能源学院, 2016.
- [13] ZHANG J H, HE Z J, TIAN C, et al. Preparation the porous ceramic for flue gas adsorption by microwave treatment of industrial waste[J]. Journal of the Ceramic Society Japan, 2020,128(7):404-409.

引用本文: 陈文书,胡国健,张军红. 以工业废渣为原料制备烧结烟气吸附剂及其性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):114-117.

(上接第 124 页)

- [36] ZHU X, NIU Z, LI W, et al. A novel process for recovery of aluminum, iron, vanadium, scandium, titanium and silicon from red mud[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020,8(2):11-21.
- [37] 袁承业. 有机萃取剂的研究(II) N-208 对铀离子的萃取性能[J]. 原子能科学技术, 1962,4(3):191-196.
- [38] 张乐华,庄海兴,谷万成,等. 从煤灰的浸出浆体中萃取铀与从萃余浆体中沉淀铀[J]. 铀矿冶, 1982(3):18-24.
- [39] 邹小平,张邦胜,张 磊,等. 酸性加压浸出液中铀的萃取分离[J]. 中国资源综合利用, 2014,32(4):13-16.
- [40] 肖朝龙,肖连生,龚柏凡. 采用 N235 从镍钼矿盐酸浸出液中萃取铀的研究[J]. 中国铝业, 2011,35(2):7-11.
- [41] 朱 薇,肖连生,肖 超,等. N235 萃取镍钼矿硫酸浸出液中铀的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2010,38(1):5-9.
- [42] 周新文,刘东新,唐丽霞. Alamine304-1 从酸性废水中萃取铀的研究[J]. 中国铝业, 2007,31(5):45-47.
- [43] Parhi P K, Park K H, Kim H I, et al. Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-I[J]. Hydrometallurgy, 2011,105(3-4):195-200.
- [44] 张永明,牛玉清,支梅峰,等. 铀反萃取界面污染物成因分析及消除研究[J]. 铀矿冶, 2020,39(2):87-91.
- [45] LIU X, LIANG J, XU J. Simplified chinese TRPO process to extract and recover transuranium elements from high level liquid waste[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2004,22(2):163-173.
- [46] Iatsenko N G, Palant A A, Petrova V A. Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from leach liquors[J]. Hydrometallurgy, 2001,60(1):1-5.
- [47] An J W, Lee Y H, Kim S J, et al. Production of high purity molybdenum compounds from a Cu-Mo acid-washed liquor using solvent extraction. Part 1: Laboratory studies [J]. Minerals Engineering, 2009,22(12):1020-1025.
- [48] Mahandra H, Singh R, Gupta B. Development of a hydrometallurgical route for the recovery of molybdenum from spent hydrodesulfurization catalyst using Cyphos IL 104[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018,65:213-223.
- [49] Zhu Z, Tulpatowicz K, Pranolo Y, et al. Solvent extraction of molybdenum and vanadium from sulphate solutions with Cyphos IL 101[J]. Hydrometallurgy, 2015,154:72-77.
- [50] Singh R, Mahandra H, Gupta B. Optimization of a solvent extraction route for the recovery of Mo from petroleum refinery spent catalyst using Cyphos IL102[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2018(1):1-19.
- [51] Shakib B, Torab-Mostaedi M, Outokesh M, et al. Direct extraction of Mo(VI) from sulfate solution by synergistic extractants in the rotation column[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020,28(2):445-455.
- [52] Marie C, Vanel V, Watanabe S, et al. Behavior of molybdenum(VI) in {DMDOHEMA-HDEHP/nitric acid} liquid-liquid extraction systems[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2016,34(5):407-421.
- [53] ZHANG H, HUA J, LIU Z, et al. Improving the separation of molybdenum from iron in acidic sulfate solutions due to the antagonistic effect[J]. Hydrometallurgy, 2019,186:187-191.
- [54] ZENG L, YANG T, YI X, et al. Separation of molybdenum and tungsten from iron in hydrochloric-phosphoric acid solutions using solvent extraction with TBP and P507[J]. Hydrometallurgy, 2020,198:105500.

引用本文: 李 飞,彭苗苗,胡智怡,等. 酸溶液中溶剂萃取法分离钼(VI)/铁(III)的研究进展[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):118-124.