



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109574263 A

(43)申请公布日 2019.04.05

(21)申请号 201811603236.9

(22)申请日 2018.12.26

(71)申请人 湖南柿竹园有色金属有限责任公司

地址 423037 湖南省郴州市苏仙区白露塘镇东河东路

申请人 长沙矿冶研究院有限责任公司

(72)发明人 陈克锋 李文风 薛珂 龙冰

常庆伟 阳华玲

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) 43213

代理人 杨斌

(51)Int.Cl.

C02F 9/00(2006.01)

C02F 103/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种萤石选矿废水的处理及回用方法

(57)摘要

本发明公开了一种萤石选矿废水的处理及回用方法,包含以下步骤:1)向萤石选矿废水中加入石灰,充分搅拌后进行混凝沉降,得到第一上清液;2)向步骤1)得到的第一上清液中加入聚铝和聚丙烯酰胺,搅拌后进行混凝沉降,得到第二上清液;3)将步骤2)得到的第二上清液调节pH至6~8,加入活性炭进行吸附,吸附完成后将活性炭进行脱除,得到可回用于萤石浮选系统的最终处理水样。该方法操作简单,先利用石灰、聚铝对废水的悬浮颗粒进行梯级混凝沉降,再利用活性炭对废水中主要影响因子进行选择性的吸附,利用该方法处理后的废水可回用于萤石浮选,实现萤石选矿废水高效循环回用。

1. 一种萤石选矿废水的处理方法,其特征在于,包含以下步骤:
  - 1) 向萤石选矿废水中加入石灰,充分搅拌后进行混凝沉降,得到第一上清液;
  - 2) 向步骤1)得到的第一上清液中加入聚铝和聚丙烯酰胺,搅拌后进行混凝沉降,得到第二上清液;
  - 3) 将步骤2)得到的第二上清液调节pH至6~8,加入活性炭进行吸附,吸附完成后将活性炭进行脱除,得到可回用于萤石浮选系统的最终处理水样。
2. 根据权利要求1所述的萤石选矿废水的处理方法,其特征在于,步骤1)所述的石灰用量为200~1000g/m<sup>3</sup>。
3. 根据权利要求1或2所述的萤石选矿废水的处理方法,其特征在于,步骤1)所述的搅拌时间为1~5min,沉降时间为10~40min。
4. 根据权利要求1所述的萤石选矿废水的处理方法,其特征在于,步骤2)所述的聚铝为聚合氯化铝,用量为50~200g/m<sup>3</sup>,聚丙烯酰胺为阴离子型,用量为0.1~1g/m<sup>3</sup>。
5. 根据权利要求1或4所述的萤石选矿废水的处理方法,其特征在于,步骤2)所述的药剂加入顺序、搅拌时间和沉降时间为:先加聚铝,搅拌时间为0.5~2min,再加入聚丙烯酰胺,搅拌时间为1~3min,沉降时间为10~40min。
6. 根据权利要求1所述的萤石选矿废水的处理方法,其特征在于,步骤1)所述的萤石选矿废水的悬浮固体含量小于400000mg/L,pH值为7~10,COD含量小于300mg/L;步骤1)所述的第一上清液的浊度为100~300NTU;步骤2)所述的第二上清液的浊度为10~80NTU。
7. 根据权利要求1所述的萤石选矿废水的处理方法,其特征在于,步骤3)所用的pH调节剂为HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和NaOH中的一种。
8. 根据权利要求1、2或4所述的萤石选矿废水的处理方法,其特征在于,步骤3)所述的活性炭为高温改性后的木制粉末活性炭,改性温度为400~800℃,活性炭用量为50~300g/m<sup>3</sup>。
9. 根据权利要求1或6所述的萤石选矿废水的处理方法,其特征在于,步骤3)所述的活性炭吸附时间为20~60min,使最终处理水样COD小于100mg/L;步骤3)所述的吸附完成后将活性炭进行脱除,使最终处理水样浊度小于80NTU。
10. 一种萤石选矿废水的回用方法,其特征在于,按权利要求1~9之一所述的方法处理萤石选矿废水得到最终处理水样后,将最终处理水样回用于萤石浮选系统。

## 一种萤石选矿废水的处理及回用方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于工业废水处理技术领域,具体涉及到一种萤石选矿废水的处理及回用方法。

### 背景技术

[0002] 我国矿产资源丰富、储量大、种类多,其中金属矿山是金属资源的重要来源地。在矿产采选过程中会产生大量的选矿废水。据统计,2014年我国工业废水排放量为205.3亿吨,而我国每年排放的选矿废水总量大约占全国工业废水总量的十分之一,选矿废水的处理率仅为4.23%。在浮选过程中,为了有效将有用金属分选出来,在不同作业中加入大量的浮选药剂,有捕收剂、起泡剂、活化剂、抑制剂、分散剂等,导致选矿废水中所残留的药剂种类多且浓度高。同时,在矿石的选别过程中,大量的重金属离子和微细悬浮颗粒会进入到选矿废水中,使废水成分、性质复杂,有毒有害物质成分多。选矿废水若不加处理直接排放,造成水资源浪费,引起严重的环境污染事故;若直接全部回用,超标的污染因子将会影响选矿结果。随着资源与环境问题日趋严重,对选矿废水进行治理后循环利用是很重要的手段,既减少对环境的污染,又提高矿山水资源综合利用率和经济效益,所以对选矿废水进行资源化处理具有重大意义。

[0003] 我国萤石矿资源丰富,但贫矿多富矿少,且大多属于多金属共伴生矿。据调查,我国的含萤石浮选的多金属选厂选矿工艺流程一般为,磁选-硫磺矿(钼铋等)浮选-钨矿浮选-萤石浮选,萤石浮选位于浮选流程的尾端,所以萤石选矿废水的尾砂量大且废水中包含了硫磺矿、钨矿、萤石浮选的多种选矿药剂,起泡性强、碱度高、悬浮颗粒分散性强、有机药剂种类多,导致废水成分及性质复杂,处理难度大。目前,我国萤石选矿废水的处理方法一般为,在尾矿水中加入水处理药剂(石灰、聚铁等)后直接排入尾矿库进行澄清,但尾矿库排水水质不能满足选矿要求,难以重复利用,多数企业只得将尾矿库废水直接外排,但废水颜色浑黄,起泡性强,对受纳水体造成了严重的污染。

### 发明内容

[0004] 本发明针对萤石选矿废水难处理难回用而导致资源浪费和环境污染的问题,提供一种萤石选矿废水的处理及回用方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0006] 一种萤石选矿废水的处理方法,包含以下步骤:

[0007] 1) 向萤石选矿废水中加入石灰,充分搅拌后进行混凝沉降,得到第一上清液;

[0008] 2) 向步骤1)得到的第一上清液中加入聚铝和聚丙烯酰胺,搅拌后进行混凝沉降,得到第二上清液;

[0009] 3) 将步骤2)得到的第二上清液调节pH至6~8,加入活性炭进行吸附,吸附完成后将活性炭进行脱除,得到可回用于萤石浮选系统的最终处理水样。

[0010] 进一步的,步骤1)所述的石灰用量为200~1000g/m<sup>3</sup>。

[0011] 进一步的,步骤1)所述的搅拌时间为1~5min,沉降时间为10~40min。

[0012] 进一步的,步骤2)所述的聚铝为聚合氯化铝,用量为50~200g/m<sup>3</sup>,聚丙烯酰胺为阴离子型,用量为0.1~1g/m<sup>3</sup>。

[0013] 进一步的,步骤2)所述的药剂加入顺序、搅拌时间和沉降时间为:先加聚铝,搅拌时间为0.5~2min,待出现小絮团后,再加入聚丙烯酰胺,搅拌时间为1~3min,出现大絮团后停止搅拌,沉降时间为10~40min。

[0014] 进一步的,步骤1)所述的萤石选矿废水的悬浮固体含量小于400000mg/L,pH值为7~10,COD含量小于300mg/L;步骤1)所述的第一上清液的浊度为100~300NTU;步骤2)所述的第二上清液的浊度为10~80NTU。

[0015] 进一步的,步骤3)所用的pH调节剂为HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和NaOH中的一种。

[0016] 进一步的,步骤3)所述的活性炭为高温改性后的木制粉末活性炭,改性温度为400~800℃,活性炭用量为50~300g/m<sup>3</sup>。

[0017] 进一步的,步骤3)所述的活性炭吸附时间为20~60min,使最终处理水样COD小于100mg/L;步骤3)所述的吸附完成后将活性炭进行脱除,使最终处理水样浊度小于80NTU。

[0018] 本发明的一种萤石选矿废水回用的方法,按上述的方法处理萤石选矿废水得到最终处理水样后,将最终处理水样回用于萤石浮选系统。

[0019] 萤石选矿废水含泥量大、所含选矿药剂种类多,主要包含胺类、醇类、脂肪酸类有机药剂。高悬浮固体的废水直接采用聚铝进行混凝沉降时药剂用量大成本高且效果不好,而石灰成本低效果好,还可与废水中的硅酸根离子和脂肪酸类有机物进行作用生成沉淀,且石灰用量可根据废水中固体含量进行调控。所以本发明首先采用石灰进行初步混凝沉降,再采用聚铝和聚丙烯酰胺对废水中微细悬浮颗粒进一步混凝沉降,强化废水的泥水分离效果,使废水高度澄清,也有利于后续活性炭的吸附,可适当减少用量降低成本。经过混凝沉降后的上清液呈黄色、起泡性强,直接回用于萤石浮选仍有较大的影响,主要原因是混凝沉降不能将水中大部分选矿药剂针对性去除,还存在一定的残留。所以后续将采用活性炭进一步对废水进行处理,针对性将选矿主要影响因子去除,最终实现废水的回用。

[0020] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0021] (1)首先向萤石选矿废水中加入石灰,使废水中大部分固体悬浮物混凝沉降;然后向上清水中加入聚铝和聚丙烯酰胺,对废水中难沉降微细悬浮颗粒进一步混凝沉降,强化微细颗粒絮凝体与水的分离效果。通过加入混凝剂石灰、聚铝、聚丙烯酰胺对萤石选矿废水进行梯级混凝沉降,强化了废水泥水分离效果,实现了选矿废水的高效固液分离。

[0022] (2)再通过添加活性炭进行选择吸附,针对性去除对萤石浮选产生影响的主要因子,使萤石选矿废水得到深度净化,处理后的废水可回用于萤石浮选,选矿指标与实验室清水指标相当,满足了循环回用的要求。

[0023] 综上所述,本发明中采用石灰、聚铝、活性炭对萤石选矿废水进行多级处理,设计科学合理、操作简便、选矿废水高效澄清和深度净化,有效解决了萤石选矿废水难处理、水资源浪费和环境污染等问题,可实现萤石选矿废水高效循环回用,对矿山企业可持续发展具有重要的环保意义和经济效益。

## 具体实施方式

[0024] 为了便于理解本发明,下文将结合较佳的实施例对本发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0025] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0026] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0027] 本发明中,石灰具体用量根据废水的悬浮固体(SS)含量进行调控,活性炭具体用量根据选矿废水的COD含量进行调控。下述实施例采用的活性炭为高温(400~800℃)改性后的木制粉末活性炭。活性炭脱除方法不限于过滤、聚铝混凝沉降、返泥混凝沉降等。下述实施例采用的聚铝为聚合氯化铝,聚丙烯酰胺为阴离子型。

[0028] 实施例:

[0029] 实施例1:柿竹园东波选厂萤石选矿总尾矿水处理及回用试验

[0030] 柿竹园东波选厂萤石选矿总尾矿水和各阶段废水水质分析如表1所示。

[0031] 按照本发明的工艺流程,首先向萤石总尾矿水中加入500g/m<sup>3</sup>的石灰,搅拌3min,沉降30min后得第一上清液;再向第一上清液中加入100g/m<sup>3</sup>的聚铝,搅拌1min后加入0.5g/m<sup>3</sup>的聚丙烯酰胺,搅拌2min后产生大量絮团,沉降20min后得第二上清液;采用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>将第二上清液的pH调节为7.5后,加入200g/m<sup>3</sup>的活性炭,吸附30min后过滤得处理水样;最后对处理水样进行萤石浮选开路验证试验,以实验室清水做对比,废水处理前选矿指标与实验室清水指标相当,优于废水处理前选矿指标。选矿试验结果如表2所示。

[0032] 表1萤石选矿废水各处理阶段水质分析

[0033]

水样	外观	pH	SS 含量(mg/L)	COD (mg/L)	COD 去除率
			或浊度(NTU)		(%)
原水	浑浊	8.85	215000mg/L	128	\
第一上清液	略混	11.23	168NTU	125	2.34
第二上清液	清澈偏黄	10.47	57NTU	102	18.40
最终处理水样	清澈	7.50	35NTU	55	46.08

[0035] 表2萤石总尾矿水处理前后浮选开路试验结果/%

[0036]

水样	产品名称	产率	品位		回收率	
			CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
实验室清水	精矿	9.36	96.59	0.68	42.78	2.66
	尾矿	90.64	13.34	2.57	57.22	97.34
	给矿	100.00	21.13	2.39	100.00	100.00
废水处理前 (自然澄清上清液)	精矿	8.91	89.93	2.08	36.86	6.41
	尾矿	91.09	15.07	2.97	63.14	93.59
	给矿	100.00	21.74	2.89	100.00	100.00
废水处理后的 (第二上清液, 调节 pH 至中性)	精矿	9.21	91.72	1.28	42.15	5.04
	尾矿	90.79	12.77	2.45	57.85	94.96
	给矿	100	20.04	2.34	100.00	100.00
废水处理后的 (最终处理水)	精矿	10.25	95.03	0.66	44.29	2.23
	尾矿	89.75	13.65	3.31	55.71	97.77
	给矿	100.00	21.99	3.04	100.00	100.00

[0037] 实施例2: 柿竹园东波选厂萤石低粗尾矿水处理及回用试验

[0038] 柿竹园东波选厂萤石低品位粗选尾矿水和各阶段废水水质分析如表3所示。

[0039] 按照本发明的工艺流程, 向萤石低粗尾矿水中加入400g/m<sup>3</sup>的石灰, 搅拌2min, 沉降20min后得第一上清液; 再向第一上清液中加入100g/m<sup>3</sup>的聚铝, 搅拌1min后加入0.5g/m<sup>3</sup>的聚丙烯酰胺, 搅拌2min后产生大量絮团, 沉降20min后得第二上清液; 采用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>将第二上清液的pH调节为7.5后, 加入200g/m<sup>3</sup>的活性炭, 吸附30min后过滤得处理水样; 最后对处理水样进行萤石浮选开路验证试验, 以实验室清水做对比, 废水处理后的选矿指标与实验室清水指标相当, 优于废水处理前选矿指标。选矿试验结果如表4所示。

[0040] 表3萤石选矿废水各处理阶段水质分析

[0041]

水样	外观	pH	SS 含量(mg/L)	COD (mg/L)	COD 去除率
			或浊度(NTU)	(%)	
原水	浑浊	9.35	135200mg/L	139	\
第一上清液	略混	11.47	121NTU	136	2.16
第二上清液	清澈偏黄	10.65	66NTU	122	10.29
最终处理水样	清澈	7.50	42NTU	63	48.36

[0042]

[0043] 表4萤石低粗尾矿水处理前后浮选开路试验结果/%

[0044]

水样	产品名称	产率	品位		回收率	
			CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
实验室清水	精矿	9.36	96.59	0.68	42.78	2.66
	尾矿	90.64	13.34	2.57	57.22	97.34
	给矿	100.00	21.13	2.39	100.00	100.00
废水处理前 (自然澄清上清液)	精矿	6.01	90.23	1.21	25.26	3.21
	尾矿	93.99	17.07	2.33	74.74	96.79
	给矿	100.00	21.47	2.26	100.00	100.00
废水处理后 (第二上清液, 调节 pH 至中性)	精矿	9.65	88.78	0.83	38.85	3.02
	尾矿	90.35	14.92	2.84	61.15	96.98
	给矿	100.00	22.05	2.65	100.00	100.00
废水处理后 (最终处理水样)	精矿	9.61	96.11	0.69	42.30	2.30
	尾矿	90.39	13.94	3.12	57.70	97.70
	给矿	100.00	21.84	2.89	100.00	100.00

[0045] 上述只是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何形式上的限制。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同变化及修饰,均应落在本发明技术方案保护的范围内。