

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0991

陈港权, 孙水裕, 梁嘉林, 等. 2015. 铅锌硫化矿浮选废水及尾矿库外排水中 VOSC_s 的组成特征及其来源解析 [J]. 环境科学学报, 35(7): 2136-2142

Chen G Q, Sun S Y, Liang J L, et al. 2015. Composition and source apportionment of volatile organic sulfur compounds in both flotation wastewater and Tailing Reservoir effluent of Pb-Zn sulfide mine [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(6): 2136-2142

铅锌硫化矿浮选废水及尾矿库外排水中 VOSC_s 的组成特征及其来源解析

陈港权, 孙水裕*, 梁嘉林, 陈楠纬, 黄绍松, 李磊, 林伟雄, 楼匡宇, 刘敬勇

广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

收稿日期: 2014-08-27

修回日期: 2014-10-22

录用日期: 2014-11-03

摘要: 利用臭氧氧化技术对铅锌硫化矿浮选过程各单元作业废水及尾矿库外排水进行处理, 根据硫酸根离子浓度增量计算废水中低价态硫 (价态小于+6) 浓度. 采用吹扫捕集-气相色谱质谱联用仪 (PTC-GC/MS) 检测浮选药剂 (丁基二硫代碳酸钠 (n-BX)、二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC)、腐殖酸钠 (SH)、松醇油) 水溶液的自然降解产物、尾矿库进水及外排水中的挥发性有机硫化物 (VOSC_s). 结果表明, 尾矿库主要进水源中低价态硫浓度为 112 mg·L⁻¹, 其中, 二硫化碳 (CS₂) 在检测组分中所占相对比例为 35.60%, 是主要的 VOSC_s 物质. 各单元作业中浮选作业工段加入大量浮选药剂, 浮选药剂水溶液自然降解产物中均检出 CS₂, 而用量最大的 n-BX (C₅H₉NaOS₂) 自然降解产物中 CS₂ 相对比例最高 (80.33%), 因此, n-BX 是浮选废水中 VOSC_s 主要药剂来源. 尾矿库外排水中低价态硫浓度为 22 mg·L⁻¹, 其中, VOSC_s 物质主要有 3,6-二甲基-1,2,4,5-四硫环己烷 (C₂H₄S₄)、N-巯基-甲酰胺 (CH₂SNO) 和 2-甲基-3-噻唑啉 (C₄H₇NS), 尾矿库外排水中 C₂H₄S₄ 所占相对比例为 22.59%, 是主要 VOSC_s 物质. 尾矿库水体中微生物通过消耗 CS₂ 生成 C₂H₄S₄ 进行新陈代谢. 本研究结果可为铅锌硫化矿浮选工艺改进和安全排放提供参考.

关键词: 铅锌硫化矿浮选; 尾矿库外排水; 浮选废水; 挥发性有机硫化物; 丁基二硫代碳酸钠

文章编号: 0253-2468(2015)07-2136-07

中图分类号: X705

文献标识码: A

Composition and source apportionment of volatile organic sulfur compounds in both flotation wastewater and Tailing Reservoir effluent of Pb-Zn sulfide mine

CHEN Gangquan, SUN Shuiyu*, LIANG Jialin, CHEN Nanwei, HUANG Shaosong, LI Lei, LIN Weixiong, LOU Kuangyu, LIU Jingyong

School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006

Received 27 August 2014;

received in revised form 22 October 2014;

accepted 3 November 2014

Abstract: Both wastewater from various unit operations of flotation plant and effluent from Pb-Zn sulfide mine tailing reservoir were treated by ozone oxidation. The sulfate ion increment after the ozone treatment was measured and used to calculate the concentration of low-valent sulfur (<+6) in the wastewater and effluent. Using purge-trap gas chromatography and mass spectrometry (PTC-GC/MS), volatile organic sulfur compounds (VOSC_s) in the effluent and influent of reservoir were detected. And the natural degradation products of common flotation reagents in aqueous solution, including butyl xanthate (n-BX), ethyl thiocarbamate (DDTC), sodium humate (SH) and pine oil, will also be measured through PTC-GC/MS. The results showed that the concentration of low-valent sulfur (<+6) in the influent of tailing reservoir was 112 mg·L⁻¹. Carbon disulphide (CS₂) was detected as the main VOSC_s of influent and the relative ratio of CS₂ was 35.60%. The flotation reagents were added largely in each floatation unit operation. CS₂ could be detected in the aqueous solutions of three flotation reagents and is the primary natural degradation products. Because the relative ratio of CS₂ in the n-BX solution was the highest (80.33%) and the n-BX dosage was the largest in the unit operations, the n-BX is the main source of VOSC_s in the wastewaters of floatation unit operations. The concentration of low-valent sulfur (<+6) in the effluent of tailing reservoir was 22 mg·L⁻¹. The main contributions to VOSC_s included 3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetrathiane (C₂H₄S₄), Formamide, N-methylthio (CH₂SNO) and 2-Methyl-2-thiazoline (C₄H₇NS), among which the relative ratio of C₂H₄S₄ was the highest (22.59%). CS₂ can be metabolized to C₂H₄S₄ by microorganism in the mine tailing reservoir. The results of this

基金项目: 广东工业大学团队平台重大成果培育基金资助项目 (No. 201206); 广东省教育厅高等院校学科建设专项资金项目 (No. 2014KTSP022)

Supported by by the fund of the Team Platform Great Achievements Cultivating Projects of Guangdong University of Technology (No.201206) and the Special Fund of University Discipline Construction of Department of Education of Guangdong Province (No.2014KTSP022)

作者简介: 陈港权 (1989—), 男, E-mail: 102608523@qq.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: sysun@gdut.edu.cn

Biography: CHEN Gangquan (1989—), male, E-mail: 102608523@qq.com; * **Corresponding author**, E-mail: sysun@gdut.edu.cn

study provide a reference for the flotation process improvement and safe discharge.

Keywords: Pb-Zn sulfide ore flotation; tailing reservoir effluent; flotation wastewater; VOSC_s; butyl xanthate

1 引言 (Introduction)

为了有效地浮选出有价矿物,铅锌硫化矿选矿厂在各个浮选阶段均加入了一定量的有机硫基类捕收剂,这些有机硫基类捕收剂致使选矿作业废水的成分复杂、有毒有害成分增多,若将这些大量水的选矿作业废水直接排放,势必对周边环境造成严重危害(郑雅杰等,2007;张艳等,2007;董栋等,2012).因此,选矿作业废水一般先排入尾矿库中,在尾矿库通过自然降解后再外排至周边水体(刘婷等,2013).尽管尾矿库外排水的硫化物指标达到了《铅、锌工业污染物排放标准》(GB25466—2010)的排放要求,但该标准并没有提出关于尾矿库外排水的挥发性有机硫化物(VOSC_s)排放种类的要求,而挥发性有机硫化物会对水体周边环境造成严重影响(王增辉等,2009;栾和林等,2006).VOSC_s进入大气对流层后被氧化生成SO₂,形成硫酸盐,对区域酸沉降有较大影响,另外,多数含硫的有机物毒性很强,会危害人体健康(田旭东,2004;Jaakkola *et al.*, 1999;Jardine *et al.*, 1999).常见的VOSC_s物质如二硫化碳(CS₂)、二甲基二硫醚(C₂H₆S₂)和3,6-二甲基-1,2,4,5-四硫环己烷(C₂H₄S₄)等因具有刺激性的恶臭气味和极低的嗅阈值而受到人们的广泛关注(Krafft *et al.*, 2007; Ras *et al.*, 2008; Bravo-Linares *et al.*, 2009; 桂杨朋等, 2010; 吴诗剑等, 2004).但目

前还未见到有关铅锌硫化矿矿山废水中VOSC_s组成特征及来源的研究.

人类活动所产生的人类排放,如化石燃料的燃烧、石化炼油行业的生产排放、城市污水处理厂、禽畜养殖场、垃圾填埋场和矿山行业等是VOSC_s的重要来源(Watts, 2000; 李勇等, 2009).一部分VOSC_s是生产过程中“跑冒滴漏”的排放(Zou *et al.*, 2003),一部分是废水中大量繁殖的厌氧微生物在进行新陈代谢过程中产生的(Lu *et al.*, 2012).国内外对矿山行业中浮选废水的VOSC_s组成及来源的相关报道很少, Simpson 等(2010)发现油砂在露天开采的过程中会有VOSC_s排放.但这些研究仅对矿石开采过程中的VOSC_s进行分析,没有摸清VOSC_s在废水中的组成特征,也没有对选矿废水和尾矿库外排水中VOSC_s进行探讨.因此,本研究以国内某铅锌硫化矿作为研究对象,对其浮选过程及尾矿库外排水中VOSC_s的组成进行系统研究,在获得VOSC_s组成特征的基础上,分析各单元作业废水及尾矿库外排水中VOSC_s的来源,以为铅锌硫化矿浮选工艺改进和尾矿库外排水安全排放提供参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 采样点的布设

以国内某铅锌硫化矿各选矿作业废水及尾矿库外排水作为研究对象,采样点分布如图1所示.洗

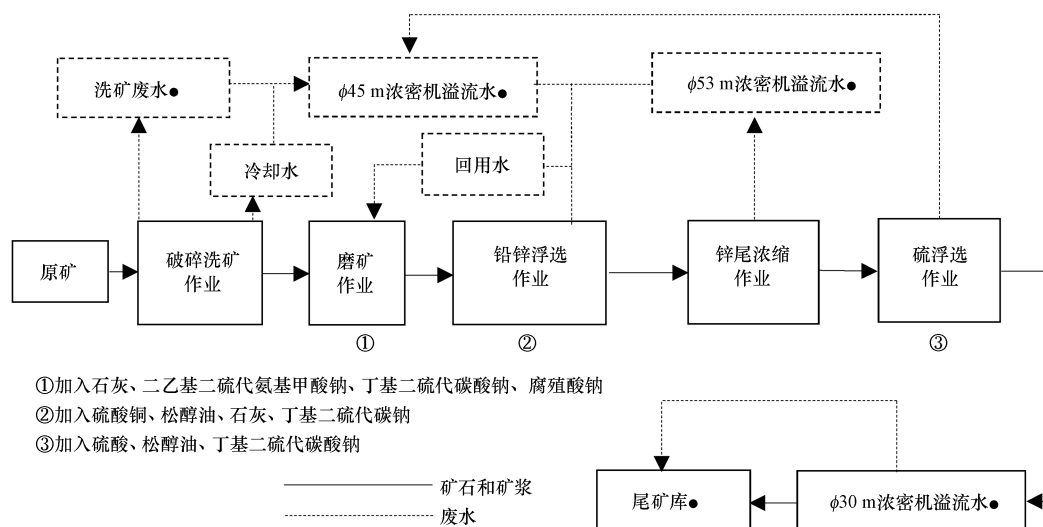


图1 铅锌硫化矿选矿作业流程及作业废水示意图(图中●为采集水样点)

Fig.1 Flowsheet of Pb-Zn sulfide processing and wastewater of various unit operation

矿废水为破碎洗矿作业出水; $\phi 45$ m 浓密机溢流水为浮选作业混合水; $\phi 53$ m 浓密机溢流水为锌尾浓缩作业出水; $\phi 30$ m 浓密机溢流水为选硫作业后硫尾产品浓缩出水, 是尾矿库进水水源. 对上述 4 种作业废水及尾矿库外排水进行采集, 用采水器采集采样点水样, 装于 25 L 聚乙烯水桶并带回实验室. 同时, 收集选矿作业过程中投加的工业用浮选药剂, 真空密封带回实验室用于研究自然降解特性.

2.2 样品处理与分析

采用 QJ-8001Y 臭氧发生器 ($5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$) 对尾矿库外排水与各单元作业废水进行臭氧氧化处理, 臭氧浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水样放置在自制玻璃圆柱反应器中 (总体积 3.5 L, 有效液体体积 3 L), 臭氧从反应器底部曝气盘以鼓泡方式通入水样中进行反应, 反应过程维持在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 总取样体积保持在水样体积 10% 以下. 当水样总有机碳 (TOC)、pH 和硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 浓度趋向稳定时停止反应, 并对水样臭氧氧化处理前后 TOC、pH 和 SO_4^{2-} 浓度进行观察. 根据臭氧处理前后 SO_4^{2-} 浓度增量, 通过摩尔质量公式推算水中低价态硫 (价态小于 +6) 浓度, 同时与无机硫化物的浓度测定值进行对比.

取尾矿库外排水原水与各单元作业废水原水使用 Stratum PTC 吹扫-捕集样品浓缩器 (美国特利丹公司) 进行样品浓缩, 然后注入 GC7890A/5975CMSD 气相色谱质谱联用仪 (美国安捷伦公司) 进行分析, 观察尾矿库进水与外排水中挥发性有机硫化物变化情况.

以纯净水为溶剂, 分别配制药剂质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的丁基二硫代碳酸钠 (n-BX)、二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC)、腐殖酸钠 (SH) 和松醇油溶液, 药剂溶液置于相对湿度 75%、周边平均温度 $28 \text{ }^\circ\text{C}$ 、敞开明亮光照环境下进行自然降解试验. 当 4

种浮选药剂水溶液自然降解率达到 100% 时, 取水样使用 Stratum PTC 吹扫-捕集样品浓缩器 (美国特利丹公司) 进行样品浓缩, 然后注入 GC7890A/5975CMSD 气相色谱质谱联用仪 (美国安捷伦公司) 进行分析.

其中, pH 测定方法参照《水质 pH 值的测定玻璃电极法 (GB/T6920—1986)》; 水质中无机硫化物浓度测定方法参照《水质硫化物的测定碘量法 (HJ/T60—2000)》; 硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 经 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤后用 882 型离子色谱仪 (瑞士万通公司) 测定; 总有机碳 (TOC) 经 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤后用 TOC-V CPH 总有机碳分析仪 (日本津岛公司) 测定; 自然降解过程中浮选药剂的浓度采用紫外分光光度法测定; GC 色谱柱为: $30 \text{ m} \times 250 \text{ } \mu\text{m} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$ HP-5MS 弹性石英毛细管柱, 柱始温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 以 $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, 再以 $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $330 \text{ }^\circ\text{C}$; 载气为氦气, 流速为 $2.20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. MS 为电子电离源 (EI); 离子化能量 70 eV , 离子源温度为 $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 接口温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 质量扫描范围 $20 \sim 550 \text{ amu}$.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 浮选废水中的 VOSCs 组成及来源分析

3.1.1 各单元作业废水中低价态硫的存在形式

各单元作业废水经臭氧氧化处理 30 min 后, pH、TOC、 SO_4^{2-} 浓度变化情况见表 1. 各作业出水经过臭氧持续处理后, 各单位作业废水 pH 均下降至 2.20 左右, 洗矿废水、 $\phi 45$ m 浓密机溢流水、 $\phi 53$ m 浓密机溢流水、 $\phi 30$ m 浓密机溢流水 TOC 去除率分别是 8.83%、10.55%、10.79%、2.96%, 说明臭氧氧化处理后各单位作业废水中仍含有部分难降解有机物.

表 1 各单元作业废水臭氧氧化处理前后 pH、TOC、 SO_4^{2-} 浓度变化

Table 1 Change in pH, TOC, SO_4^{2-} concentration of operation water after ozone treatment

水样	pH		$\Delta C_{\text{TOC}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\Delta C_{\text{SO}_4^{2-}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\Delta C_{\text{无机硫化物}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
	处理前	处理后			
洗矿废水	10.63	2.13	-2.94	+15	-1.59
$\phi 45$ m 浓密机溢流水	10.07	2.31	-2.73	+332	-0.66
$\phi 53$ m 浓密机溢流水	10.98	2.29	-5.8	+447	-0.75
$\phi 30$ m 浓密机溢流水	7.00	2.17	-1.22	+335	-0.60

注: $\Delta C = C_{\text{处理后}} - C_{\text{处理前}}$; “+”表示监测指标浓度增加; “-”表示监测指标浓度减少.

各单元作业废水经臭氧氧化处理后 SO_4^{2-} 浓度显著增加. 通过摩尔质量浓度公式折算出各作业废

水中低价态硫 (价态小于 +6) 浓度分别是: 洗矿废水 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\phi 45$ m 浓密机溢流水 $107 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\phi 53$ m

浓密机溢流水 $149 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\phi 30 \text{ m}$ 浓密机溢流水 $112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 各单元作业废水中无机硫化物的浓度范围是 $0.60 \sim 1.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 经臭氧氧化处理后无机硫化物浓度均未检测出, 因此, 无机硫化物中 S^{2-} 经臭氧氧化后产生的 SO_4^{2-} 对各单元作业废水 SO_4^{2-} 浓度增量的贡献很低, 可以排除无机硫化物对水体中含硫化合物的贡献。

破碎、冲洗作业工段产生的洗矿废水含有大量的泥沙和泥浆, 这类作业废水的主要污染物是含硫量低的有机化合物, 臭氧氧化处理后生成大量的有机酸导致其 pH 下降. 磨矿作业工段和铅锌浮选作业工段在作业过程中加入大量的有机巯基类捕收剂, 矿浆和废水经过铅锌浮选后进入锌尾浓缩作业工段, 锌尾浓缩作业工段产生的作业废水 ($\phi 53 \text{ m}$ 浓密机溢流水) 低价态元素硫含量最高. 锌尾浓缩作业后的矿浆和部分废水会进入硫浮选作业工段, 通过

自动化调控添加硫酸调节矿浆和废水 pH, 导致随后的 $\phi 30 \text{ m}$ 浓密机溢流水呈中性. 作为进入尾矿库的主要水源的 $\phi 30 \text{ m}$ 浓密机溢流水是选硫作业工段产生的废水, 这类作业废水进入尾矿库时无机硫化物浓度很低, 然而 $\phi 30 \text{ m}$ 浓密机溢流水经过臭氧氧化处理后 SO_4^{2-} 浓度增量是 $335 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明这类废水还存在浓度较大的低价态硫化物, 因此, 推测进入尾矿库的废水中低价态硫的存在形式可能为有机硫化物,

3.1.2 各单元作业废水中 VOSC_s 的分析结果 各单元作业废水中主要 PTC-GC/MS 监测结果见表 2. 各单元作业废水中 $\phi 45 \text{ m}$ 浓密机溢流水、 $\phi 53 \text{ m}$ 浓密机溢流水、 $\phi 30 \text{ m}$ 浓密机溢流水均检测出 CS_2 . CS_2 在水中的溶解度为 0.201% ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), 易溶于醇类, 若水体中存在醇类等有机物, 根据相似相溶原理, 将增大水体中 CS_2 的含量 (张国锋等, 2011).

表 2 各单元作业废水主要 PTC-GC/MS 监测结果

Table 2 Results of PTC-GC/MS in various unit operations wastewater

编号	挥发性有机物	相对比例			
		洗矿废水	$\phi 45 \text{ m}$ 浓密机溢流水	$\phi 53 \text{ m}$ 浓密机溢流水	$\phi 30 \text{ m}$ 浓密机溢流水
1	二硫化碳	nd	22.48%	48.29%	35.60%
2	丁醇	26.35%	9.46%	26.35%	15.83%
3	2-甲基-3-噻唑啉	nd	nd	nd	3.94%
4	苯胺	nd	nd	nd	9.28%
5	异长叶烯	19.81%	7.58%	5.91%	1.46%
6	4-氨基-2-羟基甲苯	nd	nd	nd	2.41%
7	6-十二炔	12.72%	9.22%	nd	nd

注: nd 表示未检出; 表中均为比例 $> 1\%$ 的挥发性有机物质.

结合图 1 和表 2 可以看出, 金属硫化矿在破碎、冲洗作业产生的洗矿废水中未检测出 VOSC_s 相关物质, 因此, 矿渣不是各单元作业废水 VOSC_s 主要来源. 磨矿作业和铅锌浮选作业加入大量有机巯基类捕收剂, 随后在锌尾浓缩作业产生的 $\phi 53 \text{ m}$ 浓密机溢流水中检测出相对比例较高的 CS_2 . 作为混合作业废水的 $\phi 45 \text{ m}$ 浓密机溢流水, 当含有 CS_2 的 $\phi 53 \text{ m}$ 浓密机溢流水与不含 CS_2 的洗矿废水混合稀释后, 检测出的 CS_2 相对比例有所下降. 硫浮选作业工段再次加入大量的有机巯基类捕收剂进行硫浮选, 随后经过 $\phi 30 \text{ m}$ 浓密机沉降后的溢流水中检测出的主要 VOSC_s 物质是 CS_2 、 $\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}$, 其中, CS_2 在各种成分中所占的相对比例最高 (35.60%); 同时, $\phi 30 \text{ m}$ 浓密机溢流水是进入尾矿库的主要水源, 为尾矿库水体带入大量的 CS_2 . $\phi 53 \text{ m}$ 浓密机溢流水、 $\phi 45 \text{ m}$ 浓密机溢流水和 $\phi 30 \text{ m}$ 浓密机溢流水均属于

浮选作业工段产生的作业废水, 选矿作业过程产生的 VOSC_s 主要来源于浮选作业工段, 其中, 主要 VOSC_s 物质是 CS_2 . 因此, 浮选作业废水 VOSC_s 排放情况与浮选作业工段投加的大量有机巯基类捕收剂有关.

3.2 各单元作业废水中 VOSC_s 药剂来源分析

经过 12 d 自然降解后, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 4 种浮选药剂水溶液自然降解率达到 100% , PTC-GC/MS 检测结果如表 3 所示. 除松醇油 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) 自然降解的产物中未检测出 CS_2 外, 3 种浮选药剂水溶液自然降解产物中均检测出 CS_2 . n-BX ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NaOS}_2$) 药剂水溶液自然降解后产生的 CS_2 含量最高, 相对比例是 80.33% . 其次 DDTC ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2$) 药剂水溶液自然降解后产生的 CS_2 相对比例是 58.35% , 同时还产生 $\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}$ 为 $\phi 30 \text{ m}$ 浓密机溢流水贡献 VOSC_s, 与表 2

的测定结果相符. SH ($C_9H_8Na_2O_4$) 药剂水溶液自然降解产物中仍检测出相对比例较高的 CS_2 、丁醇 (C_4H_9OH)、苯 (C_6H_6) 和氨基甲酸乙酯 (C_3H_7

NO_2), 推断 SH 除腐殖酸盐外, 还混合了部分含硫和含氮的有机化合物.

表 3 四种浮选药剂水溶液自然降解后主要 PTC-GC/MS 监测结果

Table 3 Results of PTC-GC/MS in four flotation reagents after natural degradation

编号	挥发性有机物	相对比例			
		n-BX 药剂水溶液	DDTC 药剂水溶液	SH 药剂水溶液	松醇油药剂水溶液
1	二硫化碳	80.33%	58.35%	27.57%	nd
2	丁醇	10.65%	nd	23.10%	nd
3	2-甲基-3-噻唑啉	nd	30.95%	nd	nd
4	苯	nd	nd	18.90%	7.18%
5	异长叶烯	nd	nd	3.18%	1.99%
6	氨基甲酸乙酯	nd	nd	5.05%	nd
7	丙二醇	nd	nd	nd	12.61%
8	2-氨基-4,6-二甲基嘧啶	nd	nd	nd	1.86%

注: nd 表示未检出; 表中均为比例 > 1% 的挥发性有机物质.

磨矿和浮选作业中加入大量有机硫基类浮选药剂(如 n-BX、DDTC 和 SH), 除 65% ~ 80% 被铅锌精矿带到冶炼厂精炼外, 其他部分残留在细小的尾矿和选矿废水中(赵志龙, 2003), 在浓密机中经过长时间的自然降解后产生 CS_2 , 导致浮选作业废水中含有相对比例较高的 CS_2 . 其中, n-BX 在浮选过程中的药剂用量是其他 3 种药剂用量总和的 2.80 倍, 其自然降解过程中产生了大量的 CS_2 , 因此, n-BX 是 $\phi 53$ m 浓密机溢流水、 $\phi 45$ m 浓密机溢流水和 $\phi 30$ m 浓密机溢流水中 VOSCs 的主要药剂来源.

3.3 尾矿库外排水中的 VOSCs 组成和来源分析

3.3.1 尾矿库外排水中低价态硫的存在形式 尾矿

库外排水经臭氧氧化处理 15 min 后, pH、TOC、无机硫化物和 SO_4^{2-} 浓度的变化情况见表 4. 尾矿库外排水经过臭氧持续处理后, 尾矿库外排水 pH 降至 3.16, TOC 减少 $3.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TOC 去除率是 45.5%. 尾矿库外排水经臭氧氧化处理后 SO_4^{2-} 浓度显著增加, 当臭氧氧化达到平衡时 SO_4^{2-} 浓度增量是 $66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过摩尔质量浓度公式折算出尾矿库外排水中低价态硫(价态小于 +6) 浓度是 $22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在臭氧氧化过程中生成的 SO_4^{2-} 属于强酸根, 在水体中没有足够的强碱金属离子存在的情况下, 大量的强酸根致使水体呈酸性.

表 4 尾矿库外排水臭氧氧化处理前后 pH、TOC、 SO_4^{2-} 浓度变化

Table 4 Change in pH, TOC, SO_4^{2-} concentration of tailing reservoir effluent after ozone treatment

水样	处理方式	pH	TOC/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	无机硫化物/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
尾矿库外排水	原水	6.47	7.06	566.34	0.48
	臭氧处理后	3.16	3.85	632.34	nd

注: nd 表示未检出.

铅、锌、铜等金属离子与 S^{2-} 结合形成溶度积 $< 10^{-9}$ 的沉淀物, 同时单质硫(S) 不溶于水中, 当尾矿库水体经过长时间的沉降处理后, 金属硫化物与单质硫(S) 不易存在于尾矿库外排水中. 尾矿库外排水中无机硫化物的监测浓度是 $0.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 无机硫化物中 S^{2-} 经臭氧氧化后产生的 SO_4^{2-} 对尾矿库外排水 SO_4^{2-} 浓度增量的贡献很低, 可以排除单质硫(S)、无机硫化物对水体中含硫化合物的贡献. 因

此, 推测尾矿库外排水中低价态元素硫的存在形式可能为有机硫化物.

3.3.2 尾矿库外排水中 VOSCs 种类的监测结果

尾矿库外排水 PTC-GC/MS 监测结果见表 5. 尾矿库外排水检测出挥发性有机物(VOCs) 的种类有 783 种, 然而诸如 $C_7H_{10}O_2$ (0.18%)、 $C_{15}H_{24}$ (0.25%)、 $C_{15}H_{22}O$ (0.15%)、 $C_{15}H_{28}$ (0.29%) 等大部分检测物质的相对比例 < 1%. 尾矿库外排水 VOSCs 中未检测

出 CS₂, 主要检测出的 VOSC_s 物质是 3,6-二甲基-1,2,4,5-四硫环己烷 (C₂H₄S₄)、N-巯基-甲酰胺 (CH₂SNO) 和 2-甲基-3-噻唑啉 (C₄H₇NS), 其中, C₂H₄S₄ 在各种成分中所占的相对比例最高 (22.59%)。因此, 在臭氧氧化处理尾矿库外排水的过程中, C₂H₄S₄ 的硫元素被氧化生成 SO₄²⁻, 贡献了处理后水样的一部分 SO₄²⁻ 浓度。CH₂SNO 和 C₄H₇NS 中的硫元素同样能被氧化生成 SO₄²⁻, 但 CH₂SNO 和 C₄H₇NS 在各种成分中所占的相对比例不高, 对臭氧处理后尾矿库外排水 SO₄²⁻ 浓度贡献很低。因此, 尾矿库外排水中 VOSC_s 的主要物质是 C₂H₄S₄。

φ30 m 浓密机溢流水在尾矿库中经过沉降、挥发、光降解和生物作用等多种方式去除了大部分 TOC。尾矿库进水 TOC 的测定值是 41.21 mg·L⁻¹, 尾矿库外排水 TOC 的测定值是 7.06 mg·L⁻¹, 去除率达到 82.9%。因此, 尾矿库能够去除选矿废水中大部分

有机污染物。尾矿库水体污染物降解过程和方式如图 2 所示。

表 5 尾矿库外排水 PTC-GC/MS 监测结果

Table 5 Results of PTC-GC/MS in tailing reservoir water

水样	编号	挥发性有机物	分子式	相对比例
尾矿库外排水	1	3,6-二甲基-1,2,4,5-四硫环己烷	C ₂ H ₄ S ₄	22.59%
	2	1-(2-甲氧苯基)-2-丙胺	C ₁₀ H ₁₅ NO	6.18%
	3	N-巯基-甲酰胺	CH ₂ SNO	5.94%
	4	盐酸苯丙醇胺	C ₉ H ₁₄ ClNO	5.78%
	5	乙酰胺甘醇酸	C ₂ H ₅ NO ₂	4.05%
	6	2-甲基-3-噻唑啉	C ₄ H ₇ NS	2.02%
	7	异长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	1.99%
	8	环丁醇	C ₄ H ₈ O	1.35%
	9	丁醇	C ₄ H ₁₀ O	1.09%

注:表中均为相对比例>1%的挥发性有机物质。

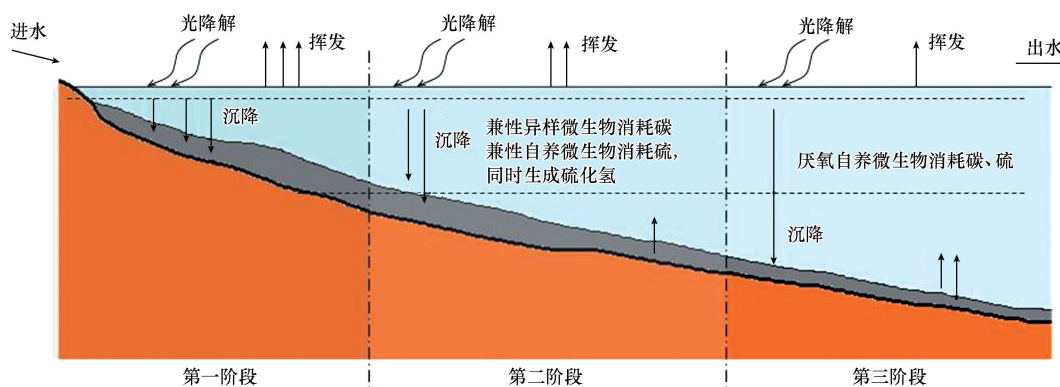


图 2 尾矿库水体污染物降低过程和方式示意图

Fig.2 A schematic diagram for degradation process of pollutant in tailing reservoir

φ30 m 浓密机溢流水进入尾矿库后, 第一阶段以沉降和挥发为主, 此时有机物浓度相对较高、水层浅、挥发作用明显、水体较浑、透光率低, 因此, 光降解作用受到限制。随着水流的推进, 大量的含硫矿泥沉积在尾矿库底部。

第二阶段兼性异养微生物消耗水体中易降解的含碳有机物, 同时兼性自养微生物消耗含硫化合物。Jordan 等 (1997) 研究表明, 部分兼性自养微生物在好氧环境下能够代谢 CS₂ 生成 H₂S, 这个阶段中兼性异养微生物和兼性自养微生物在进行代谢活动时消耗有限的溶解氧。由于尾矿库水体大, 注入水量相对于库容很小而导致水流流速低, 水体相对静止, 阻碍了水体与空气的混合, 限制了空气中的氧扩散溶解入水体中。

第三阶段水层加深, 水体中溶解氧严重不足,

为水体中厌氧微生物的活动提供了有利的环境条件。此时能被利用的有机碳大部分已经被消耗, 异养微生物活动不活跃, 厌氧自养微生物的活动能力得到表现。Cox 等 (2013) 研究表明, 在厌氧条件下自养微生物降解 CS₂ 所产生的中间产物之一是 H₂S, Witter 和 Jones (1999) 研究表明, C₂H₄S₄ 的前体为 H₂S, 自养微生物在厌氧情况下通过还原 H₂S 中元素硫产生 C₂H₄S₄ 等一系列聚硫杂环化合物, 形成更为复杂的含硫有机化合物。

n-BX 是用量最大的浮选药剂, 同时 n-BX 的自然降解产物 CS₂ 是 φ30 m 浓密机溢流水中 VOSC_s 的主要物质。φ30 m 浓密机溢流水作为进入尾矿库的主要水源, 丰富的 CS₂ 为尾矿库水体提供了充足的硫源, 促进兼性异养微生物、厌氧自养微生物进行生物活动。

4 结论 (Conclusions)

1) 硫化铅锌矿浮选过程中产生 VOSC_s 的环节主要集中在浮选作业工段,该作业工段残留的有机硫基类浮选药剂(丁基二硫代碳酸钠(n-BX)、二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)和腐殖酸钠(SH))在浓密机中经过长时间的自降解产生 CS₂,同时 CS₂ 也是浮选作业工段主要的 VOSC_s 物质。

2) 相对于另外 3 种常用浮选药剂,丁基二硫代碳酸钠(n-BX)在浮选作业工段中的用量最大,同时 n-BX 的自然降解产生的 CS₂ 最多.因此,n-BX 是浮选作业废水主要药剂来源,同时 n-BX 自然降解产物也为尾矿库微生物新陈代谢提供了丰富的 CS₂.

3) 尾矿库外排水中 VOSC_s 不含 CS₂,其主要 VOSC_s 物质是 C₂H₄S₄.尾矿库的构筑特点及进水中丰富的 CS₂ 为水体中微生物提供了有利环境,通过兼性异养微生物、厌氧自养微生物等微生物的生物代谢消耗 CS₂ 生成 C₂H₄S₄.

5 展望 (Prospects)

本研究中尾矿库水体中的兼性异养微生物、厌氧自养型微生物在自身新陈代谢的过程中消耗 CS₂ 生成 C₂H₄S₄,其代谢机理及菌种鉴定和筛选仍然需要进一步探讨.同时,根据铅锌硫化矿浮选废水及尾矿库外排水中 VOSC_s 的组成特征和来源解析,针对铅锌硫化矿浮选工艺改进提出以下几点建议:

1) 根据实际情况减少并控制丁基二硫代碳酸钠(n-BX)、二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)、腐殖酸钠(SH)的药剂用量,或选用新型浮选药剂和新型浮选工艺,以期减少浮选药剂自然降解产物对浮选废水 VOSC_s 的贡献。

2) 建议采用曝气吹脱的方式处理浮选工艺中的回用水,利用 CS₂ 易挥发性进行强制吹脱收集并进行处理,减少 VOSC_s 对浮选废水回用系统的负荷。

3) 浮选废水在进入尾矿库前进行曝气吹脱,减少进入尾矿库废水中 CS₂ 浓度和总量,同时提高尾矿库水体的溶解氧含量,提高尾矿库水体中微生物对有机污染物的矿化效率。

责任作者简介: 孙水裕 (1965—),男,教授,博士生导师,主要从事固体废弃物污染控制和综合利用科研与教学工作.主持过国家自然科学基金、国家重点科技攻关专题、广东省重大科技专项等科研项目,发表三大索引收录论文 55 余篇,研究成果曾获国家科技进步一等奖(2001).

参考文献 (References):

- Bravo-Linares C M, Mudge S M. 2009. Temporal trends and identification of the sources of volatile organic compounds in coastal seawater [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(3): 628-641
- Cox S F, McKinley J D, Ferguson A S, et al. 2013. Degradation of carbon disulphide (CS₂) in soils and groundwater from a CS₂-contaminated site [J]. *Environmental Earth Sciences*, 68(7): 1935-1944
- 董栋, 孙伟, 苏建芳, 等. 2012. 铅锌矿选矿废水处理与回用试验研究 [J]. *有色金属(选矿部分)*, (3): 28-31
- Jaakkola J J K, Partti-Pellinen K, Marttil O, et al. 1999. The South Karelia air pollution study: changes in respiratory health in relation to emission reduction of malodorous sulfur compounds from pulp mills [J]. *Archives of Environmental Health*, 54(4): 254-263
- Jardine C G, Gibson N, Hrudey S E. 1999. Detection of odour and health risk perception of drinking water [J]. *Water Science and Technology*, 40(6): 91-98
- Jordan S L, McDonald I R, Kraczkiewicz-Dowjat A J, et al. 1997. Autotrophic growth on carbon disulfide is a property of novel strains of *Paracoccus denitrificans* [J]. *Archives of Microbiology*, 163(3): 225-236
- Krafft C, Pigorsch E, Weber B, et al. 2007. Determination of configurational isomers in cyclic polysulfides by Raman spectroscopy [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 43(1): 49-52
- 李勇, 张晓健, 陈超. 2009. 我国饮用水中臭味问题及其研究进展 [J]. *环境科学*, 30(2): 583-588
- 刘婷, 杨晨, 朱晓帆, 等. 2013. 改性稻草秸秆对鲷状赤铁矿选矿废水中 COD 的吸附性能研究 [J]. *水处理技术*, 39(5): 34-37, 41
- Lu X, Fan C X, Shang J G, et al. 2012. Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile sulfur compounds in odorous hyper-eutrophic freshwater lakes using gas chromatography with flame photometric detection [J]. *Microchemical Journal*, 104: 26-32
- 栾和林, 喻晗, 邹畅, 等. 2006. 复合污染状态下尾矿区有害化学品的迁移研究 [J]. *环境化学*, 25(2): 207-210
- Ras M R, Borrull F, Marcé R M. 2008. Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 74(4): 562-569
- Simpson I J, Blake N J, Barletta B, et al. 2010. Characterization of trace gases measured over Alberta oil sands mining operations: 76 speciated C₂-C₁₀ volatile organic compounds (VOCs), CO₂, CH₄, CO, NO, NO₂, NO_y, O₃ and SO₂ [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 11931-11954
- 田旭东. 2004. 中国近海大气和海水中挥发性硫化物的测定 [D]. 北京: 北京大学
- 王增辉, 王娉娉, 栾和林, 等. 2009. 酸性矿山废水治理过程中产生二次污染的研究 [J]. *环境化学*, 28(6): 842-845
- Watts S F. 2000. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide [J]. *Atmospheric Environment*, 34(5): 761-779
- Witter A E, Jones A D. 1999. Chemical characterization of organic constituents from sulfide-rich produced water using gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(9): 1920-1926
- 吴诗剑, 李冰清, 夏凡, 等. 2004. 气相色谱法测定二硫化碳和甲硫醚 [J]. *环境科学与技术*, 27(Z1): 35-36
- 杨桂朋, 厉丞炬. 2010. 海水中二甲基硫的光化学氧化研究 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 40(10): 79-84
- 张艳, 戴晶平. 2007. 凡口铅锌矿选矿废水资源化研究与应用 [J]. *有色金属(选矿部分)*, (6): 33-35; 6
- 赵志龙. 2003. 有色金属矿山选矿废水中硫化物的治理新途径 [J]. *矿冶*, 12(1): 75-78
- 郑雅杰, 彭振华. 2007. 铅锌矿选矿废水的处理及循环利用 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 38(3): 468-473
- Zou S C, Lee S C, Chan C Y, et al. 2003. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China [J]. *Chemosphere*, 51(9): 1015-1022