

文章编号:1674-2869(2017)06-0582-05

磷矿浮选废水处理的试验研究

刘志红^{1,2,3}, 赵辉^{1,2,3}, 孟亚鸽^{1,2,3}, 韩正伟^{1,2,3}

1. 贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025;

3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025

摘要:以贵州某地硅钙质磷矿双反浮选废水为研究对象, 根据不同作业所产生的废水水质不同, 采用 $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{PAC}$ (poly aluminum chloride, 聚合氯化铝)+ PAFC (poly aluminum ferric chloride, 聚合氯化铝铁) 的混凝沉淀方法对其进行分质处理. 试验结果表明:粗选精矿滤液和最终精矿滤液在质量浓度分别为 3 200 mg/L、4 000 mg/L、4 200 mg/L、4 200 mg/L 和 3 200 mg/L、3 200 mg/L、3 600 mg/L、3 600 mg/L 的 $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{PAC}+\text{PAFC}$ 试剂处理后返回到浮选, 会有效的降低废水回用对浮选效果的影响.

关键词:硅钙质磷矿; 双反浮选; 混凝沉淀法; 废水

中图分类号:TD97 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.06.010

Experimental Study on Wastewater Treatment in Phosphate Ore Flotation

LIU Zhihong^{1,2,3}, ZHAO Hui^{1,2,3}, MENG Yage^{1,2,3}, HAN Zhengwei^{1,2,3}

1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China;

3. Guizhou Province Key Laboratory of Non-metallic Mineral Resources Comprehensive Utilization, Guiyang 550025, China

Abstract: The wastewater produced from different production operations in double-reverse flotation of silicon-calcium phosphate ore was treated by the coagulate sedimentation with $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{PAC}+\text{PAFC}$. The results showed that the treated filtrate and final concentrate filtrate by $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{PAC}+\text{PAFC}$ (ρ : 3 200 mg/L + 4 000 mg/L, + 4 200 mg/L, + 4 200 mg/L and 3 200 mg/L + 3 200 mg/L + 3 600 mg/L + 3 600 mg/L) have a tiny effect on the flotation when returning to the flotation process.

Keywords: silicon-calcium phosphate ore; double reverse flotation; coagulation sedimentation; wastewater

磷矿资源是一种重要的非金属矿产资源, 它被广泛的应用于农业、工业、医药等重要领域^[1]. 我国应用的磷矿石多来自中低品位的沉积型磷矿床, 绝大多数是钙镁硅含量较高的胶磷矿石^[2]. 我国磷矿石平均品位仅为 16.85%^[3], 只有少量的富矿可以直接利用, 绝大多数的磷矿都要经过选矿富集之后才能得到有效利用^[4]. 在过去的几十年

里, 随着社会经济的快速发展以及人口数量不断上升, 品位较高的磷矿资源的储量越来越少^[5]. 合理开发利用嵌布粒度细、共伴生复杂、白云石和石英等有害杂质多的中低品位磷矿已经迫在眉睫^[6].

针对中低品位的硅钙质磷块岩的选矿工艺, 双反浮选具有药剂种类少、药剂制度简单、浮选工艺指标好等优点^[7]. 然而, 浮选不但会耗费掉极大

收稿日期:2017-05-07

基金项目:国家科技支撑计划(2013BAC15B01)

作者简介:刘志红, 博士, 教授, 硕士研究生导师. E-mail:582693371@qq.com

引文格式:刘志红, 赵辉, 孟亚鸽, 等. 磷矿浮选废水处理的试验研究[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(6):582-586.

LIU Z H, ZHAO H, MENG Y G, et al. Experimental study on wastewater treatment in phosphate ore flotation[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6):582-586.

的水资源还会产生几乎同等量的含有复杂离子及有机物的工业废水^[8]。废水回用时,其中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量过高不仅使水质硬化还会恶化浮选环境,使浮选泡沫变黏,降低浮选精矿的指标^[9-10]。而在以硫酸为抑制剂的反浮选过程^[11-12], Ca^{2+} 会与 SO_4^{2-} 生成沉淀附着在磷灰石表面影响胶磷矿的可浮性^[13],从而降低精矿 P_2O_5 的品位和回收率,且 SO_4^{2-} 对精矿 P_2O_5 的回收率影响也较大^[14]。

本文针对贵州某硅钙质磷矿的双反浮选过程产生的废水,采用混凝沉淀法处理以降低废水回用对浮选指标的影响。

1 试验部分

1.1 浮选工艺及废水回用方式

硅钙质磷矿采用一段脱镁反浮选、一段脱硅反浮选、一段扫选的双反浮选工艺。磨矿细度为孔径 $74\text{ }\mu\text{m}$ 占82.5%,硫酸用量 14 kg/t ,捕收剂YW-01用量 1.4 kg/t ,捕收剂SEA用量 0.6 kg/t 。其中药剂YW-01是脂肪酸类捕收剂、药剂SEA是胺类捕收剂。

其中尾矿1滤液及脱镁浮选精矿浓缩液返回到磨矿作业,最终精矿滤液返回脱硅浮选作业,尾矿2滤液返回到扫选作业。

1.2 水质分析

本试验以粗选精矿浓缩溢流水和最终精矿滤液为研究对象,按图1所示废水回用方法循环6次后,其水质分析如表1所示。其中粗选精矿滤液中COD是药剂YW-01的残留物,而最终精矿滤液中的COD是药剂YW-01与SEA的混合物。

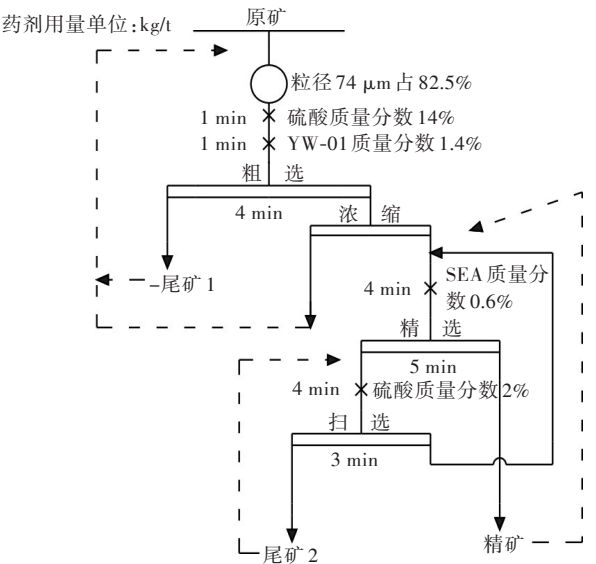


图1 双反浮选工艺

Fig. 1 Double flotation technology

表1 废水水质指标

Tab.1 Wastewater quality indicators	(mg/L)				
滤液名称 filtrate	SO_4^{2-}	TP	Ca^{2+}	Mg^{2+}	COD
粗选精矿滤液	4 104	378	2 000	823	64
最终精矿滤液	3 795	318	1 488	674	30

在钙镁质磷矿浮选废水中复杂离子对浮选的影响研究中^[15]得出,当钙、镁及硫酸根等离子质量浓度高于 $1\text{ }610\text{ mg/L}$ 、 550 mg/L 及 $4\text{ }800\text{ mg/L}$ 时就会恶化浮选指标。而硅钙质磷矿浮选系统更加复杂,表1中各离子浓度已经对双反浮选效果产生影响,需经过处理后回用才能降低其对浮选的影响。

1.3 混凝沉淀试验方法

在前期研究的磷矿浮选废水混凝沉淀处理基础上^[15],试验选用磷矿浮选废水处理效果较优的 $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{PAC}$ (poly aluminum chloride, 聚合氯化铝)+ PAFC (poly aluminum ferric chloride, 聚合氯化铝铁)的混凝沉淀法。在盛 250 mL 废水的 500 mL 烧杯中添加不同量的 CaO 、 Na_2CO_3 、 PAC 和 PAFC ,试验在室温下进行,电动搅拌器以 200 r/min 的转速快速搅拌 1 min ,调节转速为 70 r/min 慢速搅拌 4 min ,然后静置 60 min 后取上清液测定废水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 及COD质量浓度,计算去除率。

2 结果与讨论

2.1 粗选精矿滤液缓凝沉淀处理

试验所用废水是根据表1中粗选精矿滤液各离子及COD(YW-01)的含量配制的模拟废水。

2.1.1 CaO 用量试验 在装有模拟废水的5个烧杯中,固定 Na_2CO_3 用量 $2\text{ }500\text{ mg/L}$ 、 PAC 用量 $3\text{ }400\text{ mg/L}$ 、 PAFC 的用量为 $3\text{ }000\text{ mg/L}$,控制 CaO 用量分别为 $2\text{ }000\text{ mg/L}$ 、 $2\text{ }400\text{ mg/L}$ 、 $2\text{ }800\text{ mg/L}$ 、 $3\text{ }200\text{ mg/L}$ 、 $3\text{ }600\text{ mg/L}$ 。分别对5个烧杯进行搅拌、静置、测定各物质质量浓度、计算去除率,试验结果如图2(a)所示。由图2可得,随着 CaO 用量的增加 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 的去除率呈缓慢上升趋势,这是因为 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 会反应生成微溶物。而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及有机物呈先上升后下降的趋势。综合考虑,选取 CaO 用量为 $3\text{ }200\text{ mg/L}$ 。

2.1.2 Na_2CO_3 用量试验 在装有 250 mL 模拟废水的5个烧杯中,固定 CaO 用量 $3\text{ }200\text{ mg/L}$ 、 PAC 用量 $3\text{ }400\text{ mg/L}$ 、 PAFC 用量 $3\text{ }000\text{ mg/L}$,控制 Na_2CO_3 用量分别为 $2\text{ }800\text{ mg/L}$ 、 $3\text{ }200\text{ mg/L}$ 、 $3\text{ }600\text{ mg/L}$ 、 $4\text{ }000\text{ mg/L}$ 、 $4\text{ }400\text{ mg/L}$ 。分别对5个烧杯进行搅拌、静置、测定各物质浓度、计算去除率,试验结果如图2(b)所示。

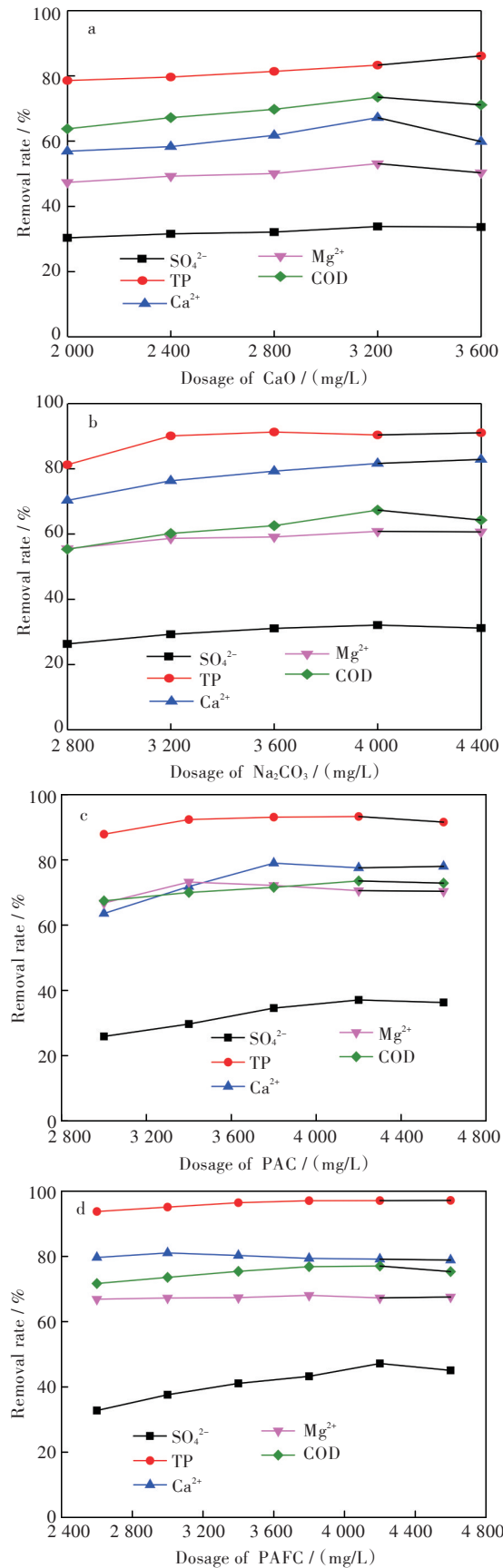


图2 试剂用量对粗选精矿滤液废水中各物质去除率的影响:(a)CaO;(b)Na₂CO₃;(c)PAC;(d)PAFC

Fig. 2 Effect of (a) CaO; (b) Na₂CO₃; (c) PAC and (d) PAFC dosages on removal rate of substances in wastewater

由 2(b)可知,在 Na₂CO₃用量达到 3 200 mg/L 后,TP 的去除率几乎无变化,随着 Na₂CO₃用量的增加,废水中 Ca²⁺的去除率由 69 % 左右上升到了 81.64 %,而 Mg²⁺、SO₄²⁻的去除率均呈缓慢上升趋势,COD 的去除率先上升后下降.在 Na₂CO₃用量达到 4 000 mg/L 后,各物质的去除率上升缓慢,且 COD 去除率呈下降趋势,因此综合考虑,选取 Na₂CO₃用量为 4 000 mg/L.

2.1.3 PAC 用量试验 在装有 250 mL 模拟废水的 5 个烧杯中,固定 CaO 用量 3 200 mg/L、Na₂CO₃用量 4 000 mg/L、PAFC 用量 3 000 mg/L,控制 PAC 用量分别为 3 000 mg/L、3 400 mg/L、3 800 mg/L、4 200 mg/L、4 600 mg/L. 分别对 5 个烧杯进行搅拌、静置、测定各物质质量浓度、计算去除率,试验结果如图 2(c)所示.

由图 4 可以看出,随着 PAC 用量的增加,SO₄²⁻和 Ca²⁺的去除率明显升高,并且分别在 PAC 用量为 3 800 mg/L 和 4 200 mg/L 后基本平衡. COD 的去除率呈缓慢增加趋势,而 Mg²⁺、TP 的去除率先增加后降低,但变化不大. 因此,综合考虑选取 PAC 用量为 4 200 mg/L.

2.1.4 PAFC 用量试验 在装有 250 mL 模拟废水的 6 个烧杯中,固定 CaO 用量 3 200 mg/L、Na₂CO₃用量 4 000 mg/L、PAC 用量 4 200 mg/L,控制 PAFC 用量分别为 2 600 mg/L、3 000 mg/L、3 400 mg/L、3 800 mg/L、4 200 mg/L、4 600 mg/L. 分别对 6 个烧杯进行搅拌、静置、测定各物质质量浓度、计算去除率,试验结果如图 2(d)所示.

由如图 2(d)所示,随着 PAFC 用量的增加,SO₄²⁻的去除率升高较快,在 PAFC 用量高于 4 200 mg/L 时,SO₄²⁻的去除率开始下降. 废水中 COD 的去除率的变化规律与 SO₄²⁻去除率类似. 废水中 Mg²⁺与 Ca²⁺的去除率变化较小. 因 SO₄²⁻对浮选影响较大,因此,综合考虑选取 PAFC 用量 4 200 mg/L.

通过药剂用量的单因素试验,确定处理粗选精矿浓缩水的药剂用量分别为:CaO 3 200 mg/L、Na₂CO₃ 4 000 mg/L、PAC 4 200 mg/L 和 PAFC 4 200 mg/L. 在此药剂用量及试验条件下,Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、TP 及 COD 的去除率分别达到 79.17 %、67.28 %、47.19 %、97.11%和 77.06 %.

2.2 最终精矿滤液缓凝沉淀处理

试验所用废水是根据表 1 中最终精矿滤液各离子及 COD(YW-01 与 SE 按质量比 1:1)的成份配制的模拟废水.

2.2.1 CaO 用量试验 在装有模拟废水的 5 个烧

杯中,固定 Na_2CO_3 用量 2 000 mg/L、PAC 用量 2 500 mg/L、PAFC 用量 2 600 mg/L,控制 CaO 用量分别为 2 000 mg/L、2 400 mg/L、2 800 mg/L、

3 200 mg/L、3 600 mg/L. 分别对 5 个烧杯进行搅拌、静置、测定各物质质量浓度、计算去除率,试验结果如图 3 所示.

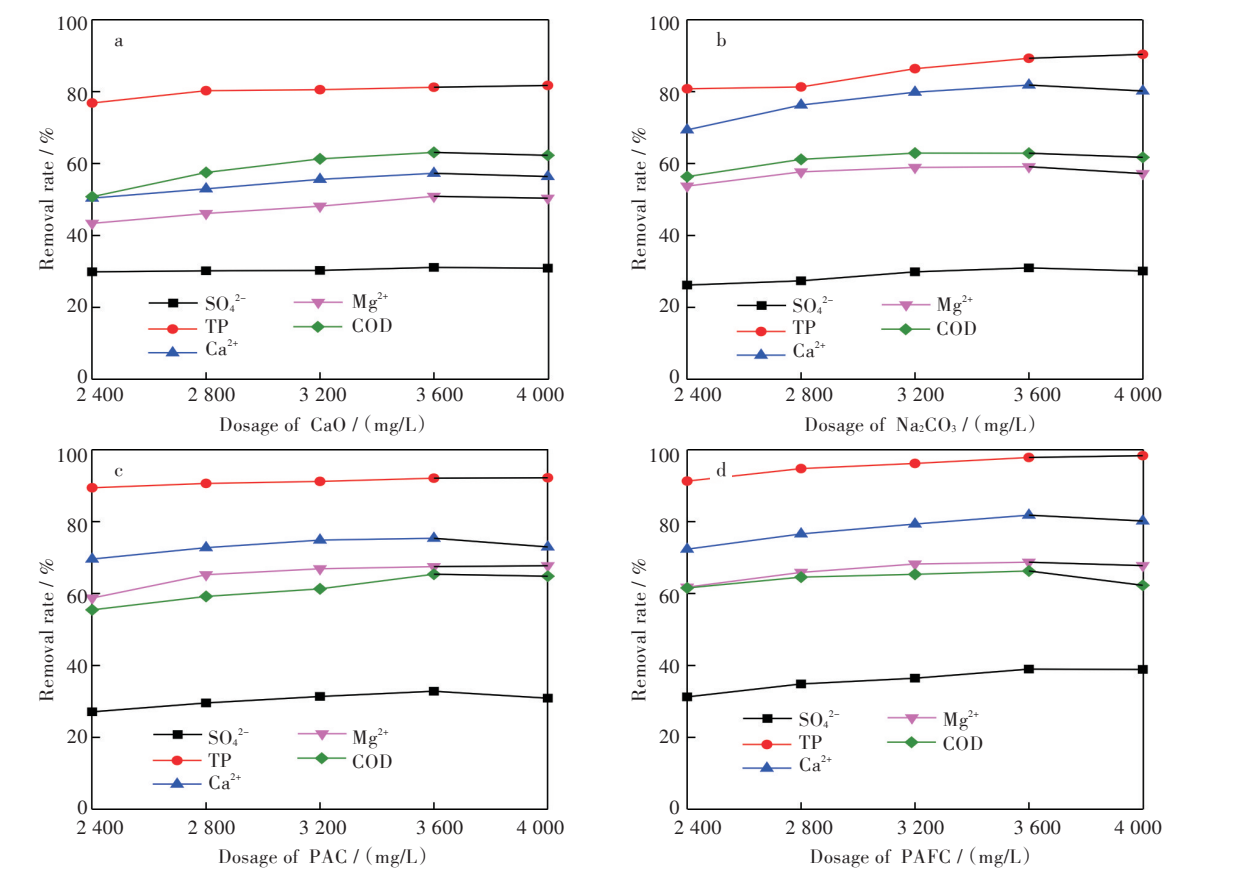


图3 试剂用量对精矿滤液废水中各物质去除率的影响:(a) CaO ; (b); Na_2CO_3 ; (c) PAC ; (d) PAFC
Fig.3 Effect of (a) CaO ; (b) Na_2CO_3 ; (c) PAC and (d) PAFC dosage on removal rate of substance in wastewater

由图 3(a)可以看出,随着 CaO 用量的增加,各离子及有机物的去除率总体呈上升趋势,其中 COD 、 SO_4^{2-} 的去除率在 CaO 用量超过 3 200 mg/L 后略有降低. 综合考虑,选取 CaO 用量为 3 200 mg/L.

2.2.2 Na_2CO_3 用量试验 在装有 250 mL 模拟废水的 5 个烧杯中,固定 CaO 用量 3 200 mg/L、PAC 用量 2 500 mg/L、PAFC 用量 2 600 mg/L,控制 Na_2CO_3 用量分别为 2 000 mg/L、2 400 mg/L、2 800 mg/L、3 200 mg/L、3 600 mg/L. 分别对 5 个烧杯进行搅拌、静置、测定各物质质量浓度、计算去除率,试验结果如图 3(b)所示.

由图 3(b)可以得出, Na_2CO_3 用量的增加, Ca^{2+} 去除率上升明显,去除率达到 81.83 %. 废水中 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 COD 的去除率也随着 Na_2CO_3 用量的增加而增加,在 Na_2CO_3 用量超过 3 200 mg/L 后略有下降. 因此,选取 Na_2CO_3 用量为 3 200 mg/L.

2.2.3 PAC 用量试验 在装有 250 mL 模拟废水的 5 个烧杯中,固定 CaO 用量 3 200 mg/L、 Na_2CO_3 用量 3 200 mg/L、PAFC 用量 2 600 mg/L,控制 PAC 用量

分别为 2 400 mg/L、2 800 mg/L、3 200 mg/L、3 600 mg/L、4 000 mg/L. 分别对 5 个烧杯进行搅拌、静置、测定各物质质量浓度、计算去除率,试验结果如图 8 所示.

由图 3(c)可得,废水中 TP 的去除率随着 PAC 用量的增加变化不大,废水中 Mg^{2+} 在 PAC 用量达到 2 800 mg/L 后上升趋势变缓. 废水中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 COD 的去除率随着 PAC 用量的增加而增加,在 PAC 用量超过 3 600 mg/L 后呈下降趋势. 综合考虑,选取 PAC 用量为 3 600 mg/L.

2.2.4 PAFC 用量试验 在装有 250 mL 模拟废水的 5 个烧杯中,固定 CaO 用量 3 200 mg/L、 Na_2CO_3 用量 3 200 mg/L、PAC 用量 3 600 mg/L,控制 PAFC 用量分别为 2 400 mg/L、2 800 mg/L、3 200 mg/L、3 600 mg/L、4 000 mg/L. 分别对 5 个烧杯进行搅拌、静置、测定各物质浓度、计算去除率,试验结果如图 3(d)所示.

由图 3(d)可以看出,PAFC 对废水中各离子及有机物的去除率影响相对较大. 废水中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、

Mg²⁺及 COD 的去除率随着 PAFC 用量的增加而增加,在 PAFC 用量超过 3 600 mg/L 后呈下降趋势。

通过药剂用量的单因素试验,确定处理浮选最终精矿滤液的药剂用量分别为:CaO 3 200 mg/L、Na₂CO₃ 3 200 mg/L、PAC 3 600 mg/L 以及 PAFC 3 600 mg/L。在此药剂用量及试验条件下,Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、TP 及 COD 的去除率分别达到 81.79 %、68.71 %、38.97 %、97.83 %和 66.27 %。

3 结 语

通过模拟废水的处理,分别确定粗选精矿滤液和最终精矿滤液处理所用的 CaO、Na₂CO₃、PAC 和 PAFC 的用量为 3 200 mg/L、4 000 mg/L、4 200 mg/L、4 200 mg/L 和 3 200 mg/L、3 200 mg/L、3 600 mg/L、3 600 mg/L。在此用量下,粗选精矿和最终精矿的实际废水中的 Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、TP 及 COD 的去除率分别为 80.13%、67.37%、47.01%、97.11%、77.05% 和 81.65%、67.86%、37.82%、96.74%、64.71%。

参考文献:

[1] 赵辉,刘志红,孟亚鸽,等. 沸石处理磷矿浮选废水的试验研究[J]. 非金属矿,2016(5): 41-44.
ZHAO H, LIU Z H, MENG Y G, et al. Experimental study of apatite flotation wastewater treatment by zeolite [J]. Non-metallic Mines, 2016(5): 41-44.

[2] 尧章伟,方建军,张琳,等. 我国胶磷矿浮选工艺及药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用,2017(4): 107-112.
XIAO Z W, FANG J J, ZHANG L, et al. Development of flotation technology and reagents for colophonite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017 (4): 107-112.

[3] 田侠. 我国磷矿资源综合评价与政策建议[J]. 中国国土资源经济,2016(8): 29-31.
TIAN X. Comprehensive evaluation and policy recommendation on mining resource of phosphorus in China [J]. Natural Resource Economics of China, 2016 (8): 29-31.

[4] 高扬,刘全军,宋建文. 云南某高镁胶磷矿选矿试验研究[J]. 非金属矿,2017(3): 61-63.
GAO Y, LIU Q J, SONG J W. Experimental study on mineral processing of a high magnesium collophane ore in Yunnan [J]. Non-Metallic Mines, 2017(3): 61-63.

[5] 赵凤婷. 安宁磷矿浮选厂选矿回水试验研究[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(2): 96-99.
ZHAO F T. Research on backwater of mineral processing at Anning dressing plant [J]. Journal of

Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(2): 96-99.

[6] 石天宇,张覃. 新型捕收剂 AY 对胶磷矿与石英表面特性影响研究[J]. 矿冶工程, 2015(6): 49-53.
SHI T Y, ZHAN Q. Influence of collector AY on surface properties of collophane and quartz [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015(6): 49-53.

[7] 杨敏. 磷矿除镁的动力学研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.

[8] 李晔,李柏林,蹇云,等. 某磷矿浮选废水的处理与回用[J]. 有色金属, 2010(1): 99-102.
LI Y, LI B L, JIAN Y, et al. Treatment and reuse of waste water from a phosphorite floatation plant [J]. Non Ferrous Metals, 2010(1): 99-102.

[9] 何向文,刘丽芬,张朝旺. 云南胶磷矿浮选生产废水处理及再利用研究[J]. 非金属矿, 2014(4): 66-68.
HE X W, LIU L F, ZHANG C W. Study on the production wastewater treatment and reuse of a cellophane floatation mill [J]. Non-Metallic Mines, 2014(4): 66-68.

[10] 李冬莲,秦芳,张亚东. 钙镁离子对云南磷矿浮选的影响及回水处理[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34 (10): 19-23.
LI D L, QIN F, ZHANG Y D. Effect of calcium and magnesium ions on Yunnan phosphate flotation and backwater treatment process [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 34 (10): 19-23.

[11] 吴艳妮,丁晓姜. 江西××胶磷矿选矿试验研究[J]. 化工矿产地质, 2011, 33(3): 181-184.
WU Y N, DING X J. Some collophane dressing experimental study [J]. Geology of Chemical Minerals, 2011, 33(3): 181-184.

[12] 何向文,刘丽芬,张朝旺. 云南胶磷矿浮选生产废水处理及再利用研究[J]. 非金属矿, 2014(4): 66-68.
HE X W, LIU L F, ZHANG C W. Study on the production wastewater treatment and reuse of a cellophane floatation mill [J]. Non-Metallic Mines, 2014(4): 66-68.

[13] 李冬莲,秦芳,周新军. 云南磷矿选矿回水研究(Ⅱ)——无机离子对安宁磷矿正浮选的影响[J]. 化工矿物与加工, 2013(2): 9-12.
LI D L, QIN F, ZHOU X J. Research on backwater from beneficiation of phospharte rocks in Yunnan (Ⅱ) —Effect of ion on Anning phosphate direct-flotation [J]. Chemical Minerals and Processing, 2013(2): 9-12.

[14] 李显波. 选矿回水中复杂离子对磷矿浮选的影响研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.

[15] 黄筱迪. 混凝沉淀法处理磷矿选矿废水及回用试验研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.