

高浊度钨多金属矿选矿废水处理及回用试验研究^①

冯青舒¹, 薛珂², 陈文胜¹, 李文凤², 王舰¹, 赵文坡², 穆迎迎¹, 陆泽雍²

(1.湖南有色郴州氟化学有限公司,湖南郴州 423000; 2.长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南长沙 410012)

摘要:针对某钨多金属矿选矿废水中固体悬浮物(SS)和Ca²⁺含量较高的情况,采用絮凝沉降-化学除钙法进行废水处理,考察了絮凝剂用量、搅拌时间、搅拌速度、反应温度及反应pH值等因素对絮凝-沉淀效果的影响,优化了废水絮凝沉降-化学除钙法处理工艺。将处理水回用于萤石浮选,闭路试验结果表明,处理水浮选指标与清水指标相当,表明絮凝-沉淀工艺处理后的废水可用于萤石浮选生产。

关键词:废水处理; 絮凝; 沉淀; 浊度; 萤石浮选; 选矿废水; 回用

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.017

文章编号: 0253-6099(2023)02-0074-04

Treatment and Reuse of Highly Turbidity Wastewater from Mineral Processing of Tungsten Polymetallic Ore

FENG Qingshu¹, XUE Ke², CHEN Wensheng¹, LI Wenfeng², WANG Jian¹, ZHAO Wenpo², MU Yingying¹, LU Zeyong²
(1. Hunan Nonferrous Chenzhou Fluorine Chemical Co Ltd, Chenzhou 423000, Hunan, China; 2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: A process consisting of flocculation-sedimentation and chemical decalcification was adopted to treat mineral processing wastewater of a tungsten polymetallic ore with high suspended solid (SS) and Ca²⁺ contents. The influence of flocculant dosage, stirring time, stirring speed, water temperature and pH value on flocculation-sedimentation performance was investigated, and the process was then optimized. A closed-circuit test of fluorite flotation with the recycled water shows that the flotation index obtained is similar to that using fresh water, indicating that the wastewater after treatment is applicable for fluorite flotation.

Key words: wastewater treatment; flocculation; sedimentation; turbidity; fluorite flotation; mineral processing wastewater; recycling

湖南有色郴州氟化学有限公司萤石选厂浮选泡沫冲洗水主要来自柿竹园钨钼铋萤石多金属矿磨矿-磁选-浓缩溢流水,该废水中微细悬浮颗粒含量高,一般固体悬浮物(SS)含量在2.5%左右,有时高达10%以上,且SS特别微细,难以自然沉降,严重影响萤石浮选指标稳定性^[1-2]。该废水pH值约8.0,同时,水中还溶解了部分无机离子,如Ca²⁺、Fe³⁺、Al³⁺等^[3]。目前,为维持选厂供水量,现场采用沉淀池自然沉降该废水,但该废水很难澄清而严重影响萤石浮选指标。

为了解决该多金属废水回用于萤石选矿生产的问题,本文采用絮凝-沉淀的方法^[4-6]处理该多金属废水,试验选取阴离子型聚丙烯酰胺(PAM)为絮凝剂、碳酸

钠为沉淀剂,通过单因素条件试验^[7]研究各因素对SS和Ca²⁺去除率的影响,获取适宜的絮凝-沉淀工艺条件,再将处理水用于萤石浮选^[8],通过闭路试验进行废水回用验证。废水的有效回收利用,不仅可以节约水资源、保护环境,还能促进企业可持续发展,具有重大的环保意义和经济意义。

1 试验

1.1 试验样品及分析

试验矿样取自萤石浮选入浮给矿,经过滤、晾干后混匀缩分,待用。

试验水样取自柿竹园多金属矿磨矿-磁选-浓缩溢

① 收稿日期: 2022-10-21

作者简介: 冯青舒(1989—),男,江西抚州人,工程师,主要从事伴生萤石资源回收利用方面的研究。

通信作者: 薛珂(1991—),女,湖南益阳人,工程师,主要从事环保、选矿及药剂方面的研究。

流水,现场取样后密封低温暗处保存。实验开始前强烈搅拌混匀水样,并恢复至室温,水样水质分析结果见表1和图1。

表1 废水水质检测结果

SS	COD	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	Fe	Al
75 828	42.14	234.31	1 360	55.19	2.26	0.006 45	0.021 14

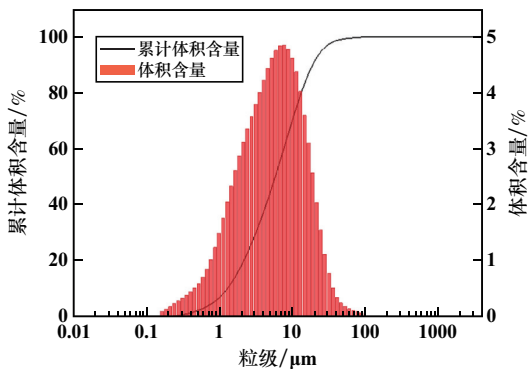


图1 废水中SS粒度分布图

由表1和图1可知,该废水中SS含量75 828 mg/L,且SS粒度极细,平均粒径为5.7 μm;水中Ca²⁺含量较高,达234.31 mg/L,其他离子含量较低。因此,该废水处理的重点在于高效去除SS和Ca²⁺。

1.2 试验药剂及仪器

试验药剂包括除钙剂碳酸钠(分析纯)、絮凝剂阴离子型聚丙烯酰胺(PAM)等。

试验用水为去离子水。

试验仪器包括pH计(雷磁,DZS-706F-A)、恒温多头磁力搅拌器(江苏科析仪器,HJ-4A(数显控温))、电子分析天平(上海浦春计量仪器,FA2204)、多参数水质分析仪(连华科技,5B-6C(V8))、XFD型单槽浮选机(0.5 L、1.0 L)、XTLZΦ260/Φ200多用真空过滤机、CS1012型电热鼓风干燥箱等。

1.3 分析方法

采用多参数水质分析仪测定废水浊度;采用玻璃电极法测定废水pH值;采用EDTA络合滴定法测定Ca²⁺含量。

1.4 试验方法

1.4.1 絮凝沉降试验

准确量取200 mL废水于250 mL烧杯中,将烧杯放置于搅拌器上,调节好搅拌速度、水温、pH值等参数,加入一定量絮凝剂PAM,然后搅拌一定时间,再将烧杯取下静置于桌上,沉降5 min后,抽取上清液,检

测浊度。

1.4.2 化学除钙试验

单独的化学除钙试验无法使废水澄清,为方便检测水中Ca²⁺含量,准确量取200 mL废水于250 mL烧杯中,将烧杯放置于搅拌器上,调节好搅拌速度、水温、pH值等参数,先加入一定量除钙剂,再加入30 g/t絮凝剂PAM,然后搅拌2 min,再将烧杯取下静置于桌上,沉降5 min后,抽取上清液,检测Ca²⁺含量。

1.4.3 浮选试验

浮选在XFD型浮选机中进行,浮选用水分别为实验室清水和絮凝沉降-化学除钙所得处理水。将矿浆置于浮选槽中,依次加入浮选药剂,调浆、浮选、过滤,测定各产品产率、CaF₂品位并计算回收率。

2 实验结果与讨论

2.1 絮凝沉降试验

2.1.1 絮凝剂用量对废水浊度的影响

控制反应温度20 ℃、反应pH值7.8、搅拌速度100 r/min、搅拌时间120 s、沉降时间5 min,考察了絮凝剂PAM用量对废水沉降效果的影响,结果如图2所示。其中絮凝剂用量单位g/t_矿中“矿”是指待处理废水中矿泥SS的含量。由图2可知,随着PAM用量增加,废水浊度逐渐降低后基本保持不变,当PAM用量为30 g/t_矿时,废水浊度降至最低,此时废水澄清效果较好。后续试验中选择PAM用量30 g/t_矿。

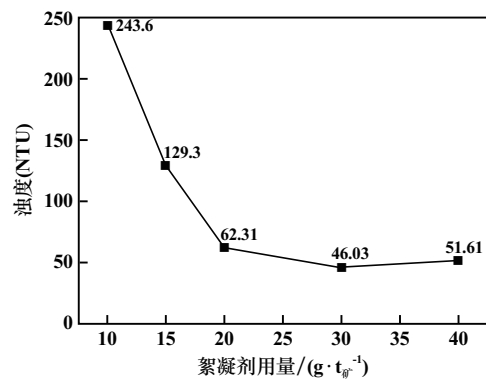


图2 PAM用量对废水浊度的影响

2.1.2 搅拌时间对废水浊度的影响

絮凝剂PAM用量30 g/t_矿,其他条件不变,考察了搅拌时间对废水沉降效果的影响,结果如图3所示。由图3可知,随着搅拌时间增加,废水浊度逐渐降低后保持不变,搅拌时间120 s时,废水浊度降至50 NTU以下。选择搅拌时间120 s。

2.1.3 搅拌速度对废水浊度的影响

搅拌时间120 s,其他条件不变,考察了搅拌速度对

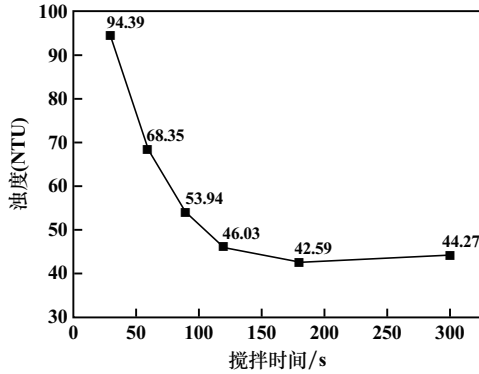


图3 搅拌时间对废水浊度的影响

废水沉降效果的影响,结果如图4所示。由图4可知,随着搅拌速度增加,废水浊度逐渐降低后升高。其原因可能是搅拌速度太快使生成的絮团被打散,浊度增加。搅拌速度 200 r/min 时,澄清效果较好。选择搅拌速度 200 r/min。

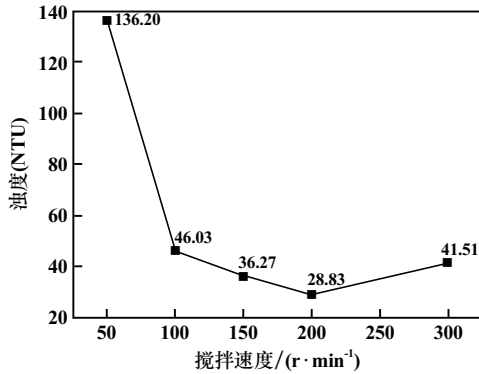


图4 搅拌速度对废水浊度的影响

2.1.4 反应温度对废水浊度的影响

搅拌速度 200 r/min,其他条件不变,考察了反应温度对废水沉降效果的影响,结果如图5所示。由图5可知,反应温度小于 15 °C 时,废水浊度较高,沉降效果不好,随着反应温度升高,浊度逐渐降低后基本不变,15~40 °C 范围内,废水浊度小于 40 NTU,废水澄清效果较好。后续试验控制反应水温大于 15 °C。

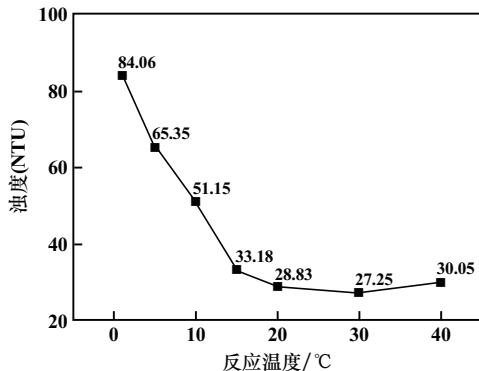


图5 反应温度对废水浊度的影响

2.1.5 反应 pH 值对废水浊度的影响

反应温度 20 °C,其他条件不变,考察了反应 pH 值对废水沉降效果的影响,结果如图6所示。由图6可知,随着反应 pH 值升高,废水浊度逐渐降低。碱性条件下,废水中产生了大量絮团,由水质分析结果可知,水中 Ca^{2+} 含量较高,碱性条件下生成了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀,具有一定混凝沉淀效果,故而碱性条件下废水沉降效果更好。实际水处理时,若反应 pH 值为酸性,需调节 pH 值至中性或弱碱性。

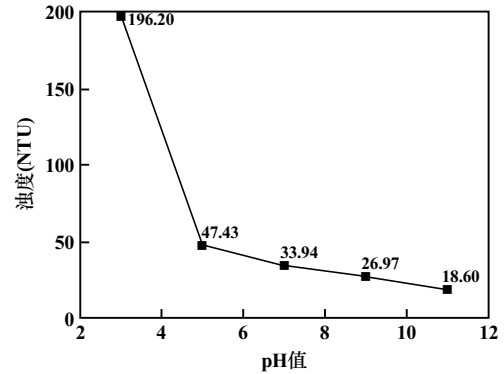


图6 反应 pH 值对废水浊度的影响

2.2 化学除钙试验

现场萤石浮选中加入碳酸钠作为调整剂,故废水化学除钙试验选用碳酸钠作为除钙剂。

絮凝剂 PAM 用量 30 g/t_矿,除钙剂碳酸钠用量对化学除钙效果的影响如表2所示。由表2可知,随着碳酸钠用量增加,废水中 Ca^{2+} 含量逐渐减少。浮选单因素试验结果表明,水中 Ca^{2+} 浓度小于 60 mg/L 时,对萤石浮选指标无影响。故除钙剂用量选择 500 mg/L,此时水中 Ca^{2+} 残留量为 55.49 mg/L。

表2 碳酸钠用量对化学除钙效果的影响

Na_2CO_3 用量/(mg·L ⁻¹)	Ca^{2+} 浓度/(mg·L ⁻¹)	Ca^{2+} 去除率/%
0	234.31	0
200	165.75	29.26
400	90.23	61.49
500	55.49	76.32
600	22.53	90.38

2.3 处理水浮选回用试验

采用絮凝沉淀-化学除钙方法对该多金属选矿废水进行处理,在 PAM 用量 30 g/t_矿、搅拌时间 120 s、搅拌速度 200 r/min、反应温度 25 °C、反应 pH 值 8.0、除钙剂碳酸钠用量 500 mg/L 条件下,所得处理废水水质指标为:浊度 36.15 NTU, Ca^{2+} 含量 55.49 mg/L。以实验室清水作为对比,进行了浮选闭路试验,考察处理水

回用对萤石选矿指标的影响,闭路试验流程如图 7 所示,结果见表 3。闭路浮选试验结果表明,实验室清水闭路试验可获得精矿产率 15.52%、精矿 CaF₂ 品位 92.45%、回收率 61.21%的浮选指标;废水经处理后进行闭路试验,可获得精矿产率 15.36%、精矿 CaF₂ 品位 93.52%、回收率为 60.36%的浮选指标。可见,处理水与清水闭路试验指标相当。

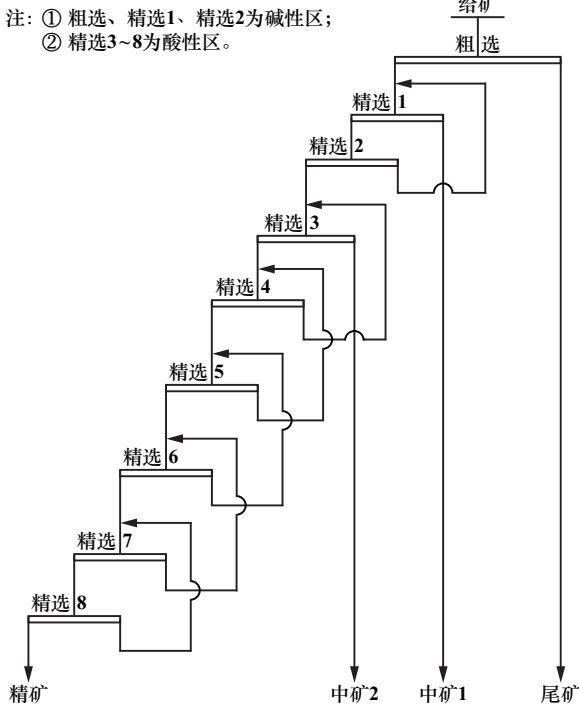


图 7 闭路浮选试验流程

表 3 闭路浮选试验结果

水样	粗选药剂用量/ (g · t ⁻¹)	产品名称	产率/%	CaF ₂ 品位/%	CaF ₂ 回收率/%
实验室清水	中和剂 200	精矿	15.52	92.45	61.21
	Na ₂ CO ₃ 1 600	中矿 1	19.36	11.65	9.62
	水玻璃 1 500	中矿 2	3.87	43.42	7.16
	YZ-4 200	尾矿	61.25	8.42	22.00
	捕收剂 200	给矿	100.00	23.44	100.00
处理水	中和剂 200	精矿	15.36	93.52	60.36
	Na ₂ CO ₃ 1 600	中矿 1	20.28	15.86	13.52
	水玻璃 1 500	中矿 2	2.24	50.79	4.77
	YZ-4 200	尾矿	62.13	8.18	21.36
	捕收剂 200	给矿	100.00	23.80	100.00

3 结 论

1) 絮凝沉降试验结果表明,钨多金属选矿废水絮凝沉降适宜的反应条件为:絮凝剂 PAM 用量 30 g/t_矿, 搅拌时间 120 s, 搅拌速度 200 r/min, 反应温度 15 ~ 40 °C, 反应 pH 值 7~11。该条件下絮凝处理后废水浊度可小于 50NTU。

2) 化学除钙试验结果表明,除钙剂碳酸钠用量 500 mg/L、絮凝剂 PAM 用量 30 g/t_矿 条件下,废水中 Ca²⁺ 浓度为 55.49 mg/L。

3) 处理水回用试验结果表明,采用絮凝沉淀-化学除钙法处理该废水回用于萤石浮选,当处理水浊度降至 50NTU 以下、Ca²⁺ 含量降至 60 mg/L 以下时,处理水闭路浮选指标与实验室清水指标相当,表明该工艺处理后废水可回用于该选厂的萤石浮选生产。

参考文献:

[1] 吴乔松,顾继东,王庆伟,等. 多金属选矿废水深度处理与回用试验研究[J]. 广东化工, 2016,43(8):115-117.

[2] 薛珂,李文凤,常庆伟,等. 基于 Box-Behnken 响应曲面法优化 Fenton 氧化处理柿竹园多金属选矿废水[J]. 矿冶工程, 2020,40(1): 41-45.

[3] 吴乔松. 多金属选矿废水处理及回用研究[D]. 长沙:湖南农业大学资源环境学院, 2016.

[4] MENG X, WU J, KANG J, et al. Comparison of the reduction of chemical oxygen demand in wastewater from mineral processing using the coagulation-flocculation, adsorption and Fenton processes[J]. Minerals Engineering, 2018, 128:275-283.

[5] 黄俊文. 铅锌选矿废水净化处理与循环回用试验研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(3):64-67.

[6] 龙冰,许道刚,陈克锋,等. 柿竹园多金属选矿废水处理试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):81-83.

[7] 陈文胜,刘旭,薛珂,等. 混凝沉淀-吸附法处理萤石选矿废水的正交试验研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(5):68-70.

[8] 冯青舒,陈文胜,王舰,等. 从湖南某钨多金属矿尾矿中回收伴生萤石试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):68-71.

引用本文: 冯青舒,薛珂,陈文胜,等. 高浊度钨多金属矿选矿废水处理及回用试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):74-77.