

# 某钨铜矿选矿废水处理与分质回用工艺研究<sup>①</sup>

冯章标, 阳华玲, 王长福, 刘 铭, 朱超英

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012)

**摘要:** 对某钨铜矿选矿废水进行了“分支处理-分质回用”工艺研究。铜尾矿沉降水、铜精矿过滤水回用于铜浮选, 钨精矿过滤水回用于钨精选段浮选, 均满足选矿工艺用水要求; 钨尾矿水经石灰絮凝、芬顿氧化工艺深度处理后可回用于磨矿及钨浮选; 各股选矿废水分质回用至分系统分选工段, 闭路试验可获得与清水相当的技术指标。

**关键词:** 废水处理; 废水回用; 钨铜矿; 选矿废水; 钨尾矿水; 分质回用; 絮凝沉降; 芬顿氧化

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.012

**文章编号:** 0253-6099(2023)03-0052-04

## Treatment and Separated Recycling of Wastewater from Mineral Processing Plant of Tungsten-Copper Mine

FENG Zhangbiao, YANG Hualing, WANG Changfu, LIU Ming, ZHU Chaoying

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

**Abstract:** A technique featuring separated treatment and recycling was introduced to process a mineral processing wastewater from a tungsten-copper ore concentrator. The wastewater from copper tailings precipitation and copper concentrate filtration is recycled for copper flotation, while the water from tungsten concentrate filtration is returned to the cleaning stage in tungsten flotation. They all can meet the water quality requirement in beneficiation. Tungsten tailings water can be reused in grinding and tungsten flotation after intensified treatment by lime flocculation and Fenton oxidation processes. In a close-circuit test, each type of wastewater from different beneficiation processes was separately returned to the corresponding stages based on its quality, and the obtained technical indicators were equivalent to those from the tests with fresh water.

**Key words:** wastewater treatment; wastewater recycling; tungsten-copper mine; mineral processing wastewater; tungsten tailings water; separated recycling; flocculation settlement; Fenton oxidation

钨矿是重要的战略性稀有矿产资源,常与钼、铋、铜、铅、锌等硫化矿共生<sup>[1]</sup>。钨矿选矿以浮选为主,一般先选硫化矿再选钨矿<sup>[2]</sup>。浮选是一个高耗水工序,通常每处理1 t原矿需消耗水4~7 t,需要排放大量废水<sup>[3]</sup>。某钨铜矿山选矿规模2 000 t/d,排放废水量6 000~8 000 m<sup>3</sup>/d。选厂主要分选钨、铜等有价金属,选矿原则流程为磨矿分级-铜硫等可浮-铜硫分离-硫尾浮钨,选矿过程中添加的药剂包括丁基黄药、丁胺黑药、氧化石蜡皂、脂肪酸、水玻璃等,且药剂用量较大,选矿废水成分复杂<sup>[4]</sup>,回用难度大。选厂选矿废水集中排入尾矿库后添加氯化钙沉降,尾矿库溢流水进入气浮工艺处理后达标排放,未回用。本文针对该钨矿选

矿废水,从“分支处理-分质回用”的角度,研究各类别废水处理工艺及分质回用的可能性,为解决钨铜矿选矿废水回用难题、提高钨铜矿山回水利用率提供借鉴。

### 1 选矿废水特性分析

通过实地调研,某钨铜矿选矿工艺用水主要集中在选钨、磨矿、选铜三个工段,其用水量分别占58.76%、31.33%、9.94%;选厂排水点较多,主要有钨尾矿水、铜尾矿水、脱硫废水、铜精矿过滤水、钨精矿过滤水等,其中钨尾矿水水量最大,达79.26%,铜尾矿水占13.56%,铜精矿水占1.41%,其余废水水量较小。

对选厂主要废水进行了水质分析,结果见表1。

<sup>①</sup> 收稿日期: 2022-11-28

基金项目: 五矿集团科技专项重点项目子课题(2015ZXB02)

作者简介: 冯章标(1990—),男,福建三明人,硕士,工程师,主要从事选矿工艺与药剂、选矿废水处理与回用等领域研究。

由表1可知,选矿各股废水性质不同,差异较大。钨尾矿水性质复杂,废水残留了大量的水玻璃、氧化石蜡皂等药剂,导致废水pH值高、COD、SS及 $\text{SiO}_3^{2-}$ 含量高,是典型的高碱度高浊度废水;铜尾矿水与铜精矿过滤水性质简单,各污染物指标相近,水质较好;脱硫废水COD含量偏高,这与水中 $\text{S}^{2-}$ 等还原性物质相关;钨精矿过滤水钙离子含量较高,其他污染物指标均较低。

表1 选矿废水水质分析结果

水样名称	pH值	含量/(mg·L <sup>-1</sup> )				
		SS	COD	$\text{SiO}_3^{2-}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$
钨尾矿水	10.78	2370	262.34	1280	12.6	47
铜尾矿水	7.53	230	61.54	4.5	5.7	83.0
铜精矿过滤水	6.72	86	75.39	5.1	14.2	51.3
钨精矿过滤水	6.35	46	83.87	25	2.2	520
脱硫废水	7.01	128	173.21	9.3	56	84.2

## 2 选矿废水分质回用试验

### 2.1 试验方案

根据以上对选矿各股废水的分析,结合分质回用理念,可将各工序产生的废水作为“母液”优先返回原浮选系统重复使用。具体做法如下:铜精矿过滤水与铜尾矿自然沉淀水均为选铜系统生产水,水质接近,成分相对简单,可将其合并作为选铜系统泡沫冲洗水回用;钨精矿过滤水水量小、水质简单,可作为钨精选段泡沫冲洗水回用;钨尾矿水因残留选铜和选钨整个浮选流程的药剂,水质复杂、水量大,原则上应优先返回选钨系统及磨矿系统使用。后续试验均以各选矿废水自然沉降30 min后的溢流水作为回水使用。

### 2.2 铜尾矿沉降水和铜精矿过滤水

取铜尾矿自然沉淀水与铜精矿过滤水按比例10:1(回水水量比例按选矿各股废水比例确定)混合,作为选铜浮选系统的泡沫冲洗水使用,其中磨矿作业使用清水,试验结果见表2。由表2可知,铜尾矿沉降水+铜精矿过滤水直接回用铜浮选可获得与清水相近的选

表2 选铜系统清水/回水浮选对比试验结果

试验用水	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	$\text{WO}_3$	Cu	$\text{WO}_3$
清水	铜精矿	0.35	14.32	0.510	58.28	0.38
	中矿	9.30	0.182	0.274	19.66	5.43
	尾矿	90.35	0.021	0.490	22.06	94.19
	给矿	100.00	0.086	0.470	100.00	100.00
铜尾矿沉降水和铜精矿过滤水混合	铜精矿	0.34	14.69	0.510	58.08	0.37
	中矿	8.54	0.177	0.255	17.55	4.63
	尾矿	91.12	0.023	0.490	24.37	95.00
	给矿	100.00	0.086	0.470	100.00	100.00

矿指标,试验过程中,浮选泡沫清爽,易于控制。可见铜尾矿沉降水与铜精矿过滤水混合直接回用于选铜系统是可行的。

### 2.3 钨精矿过滤水

取钨精矿过滤水作为钨精选段浮选泡沫冲洗水,对比了以回用水和清水作为泡沫冲洗水时的效果,结果见表3。使用回水作为浮选泡沫冲洗水可获得与清水基本相近的指标,表明钨精矿过滤水用于钨精选段泡沫冲洗水是可行的。由于该部分水量较小,作为单独回水系统,可能导致缺水问题,该股回水可与清水混合使用。

表3 钨精选段清水/回水浮选对比试验结果

试验用水	产品名称	产率/%	$\text{WO}_3$ 品位/%	回收率/%
清水	钨精矿	10.60	55.47	85.59
	中矿	89.40	1.11	14.41
	给矿	100.00	6.87	100.00
钨精矿过滤水	钨精矿	10.20	56.33	83.63
	中矿	89.80	1.25	16.37
	给矿	100.00	6.87	100.00

### 2.4 钨尾矿水

#### 2.4.1 回用于钨浮选泡沫冲洗水

取钨尾矿水作为钨粗选的浮选泡沫冲洗水使用,其中磨矿和铜浮选作业使用清水,试验结果见表4。由表4可知,与清水对比,钨尾矿水直接回用于钨粗选浮选,钨回收率下降约10个百分点,钨被大幅抑制,试验过程浮选泡沫层较薄,泡沫空虚、发黏,分析原因可能是钨尾矿水中残留大量的水玻璃抑制剂吸附在钨矿物表面,与脂肪酸捕收剂发生竞争吸附,导致钨疏水性减弱、可浮性降低。可见钨尾矿水不能直接回用于钨浮选。

表4 钨粗选清水/回水浮选对比试验结果

试验用水	产品名称	产率/%	$\text{WO}_3$ 品位/%	回收率/%
清水	钨粗精矿	18.98	2.33	81.97
	尾矿	81.02	0.12	18.03
	给矿	100.00	0.54	100.00
钨尾矿水	钨粗精矿	14.65	2.71	72.20
	尾矿	85.35	0.18	27.80
	给矿	100.00	0.55	100.00

#### 2.4.2 回用于磨矿系统

钨尾矿水能否回用于磨矿系统可通过铜浮选指标判定。取钨尾矿水作为磨矿+铜粗选浮选泡沫冲洗水,结果见表5。钨尾矿水直接回用于磨矿及铜粗选,铜粗精矿产率增至8.54%,铜品位降至0.753%,铜粗精矿中钨金属损失高达11.26%。钨作为主金属回收矿物损失过大,分析原因可能是钨尾矿水残留的脂肪酸药

剂经磨矿与钨及易浮脉石矿物表面发生吸附作用,导致部分钨及脉石矿上浮,使铜精矿品位降低及钨损失在铜精矿中。可见钨尾矿水不能直接回用于磨矿作业。

表5 磨矿+铜粗选清水/回水浮选对比选试验结果

试验用水	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	WO <sub>3</sub>	Cu	WO <sub>3</sub>
清水	铜粗精矿	4.32	1.289	0.296	64.75	2.52
	尾矿	95.68	0.032	0.517	35.25	97.48
	原矿	100.00	0.086	0.508	100.00	100.00
钨尾矿水	铜粗精矿	8.54	0.753	0.670	74.80	11.26
	尾矿	91.46	0.023	0.538	25.20	88.74
	原矿	100.00	0.086	0.508	100.00	100.00

### 3 钨尾矿水深度处理试验

#### 3.1 废水絮凝脱稳沉降

##### 3.1.1 脱稳剂筛选

分析分质回用试验结果可知,钨尾矿水中残留的水玻璃及脂肪酸药剂是重点去除对象。水玻璃作为一种强分散剂,导致大量胶体颗粒弥散在水中,废水呈超高稳分散状态,沉降性能极差。首先进行了废水脱稳絮凝试验,考查了石灰、氯化钙、聚铝、硫酸铝、次氯酸钙等脱稳剂的絮凝效果,每种絮凝剂用量均为1.5 g/L,并配合加入0.25 mg/L的PAM加速废水沉降,试验结果见图1。根据试验现象以及图1结果,发现沉降30 min后5种药剂均能实现废水絮凝脱稳沉降,其中石灰絮凝沉降速度最快,沉降界面清晰、上层液较清亮、沉渣厚度小;氯化钙和次氯酸钙沉降速度次之,上层液较浑浊;硫酸铝和聚铝絮凝效果较差,沉降界面模糊、沉降速度慢,上层液浑浊。综合考虑,采用石灰作为脱稳剂。石灰中的Ca<sup>2+</sup>与SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>结合生成CaSiO<sub>3</sub>沉淀,破坏胶体稳定性,从而使废水快速沉降。

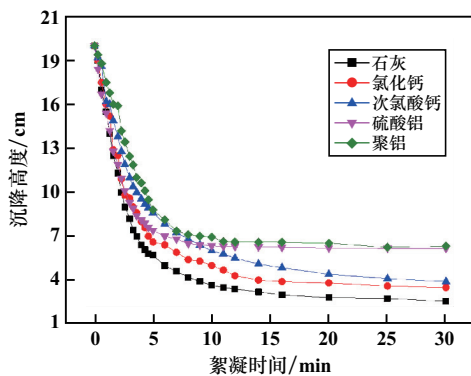


图1 絮凝沉降曲线

##### 3.1.2 石灰用量试验

以废水沉降上层液中SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及COD含量作为指

标,优化石灰用量,试验结果见图2。由图2可知,随着石灰用量增加,水中SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含量大幅降低,石灰用量1.8 g/L时可以去除85%以上的SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,进一步说明石灰对水玻璃具有很好的去除效果。从图2还可以看出,石灰对COD去除效果不佳,说明水中仍残留大量有机药剂需进一步处理。综合分析,石灰用量1.8 g/L为宜。

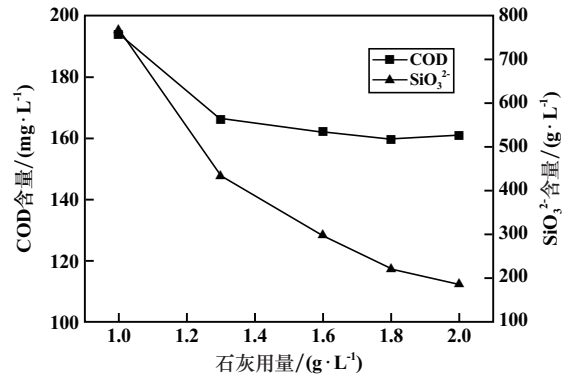


图2 石灰用量试验结果

#### 3.2 石灰絮凝出水深度氧化

钨尾矿水经石灰絮凝脱稳处理,COD含量仍较高。这主要是因为氧化石蜡皂是多碳长链脂肪酸混合物,需采用高级氧化技术才能深度降解去除。芬顿氧化作为一种高级氧化技术,具有高效率、低成本、反应速度快等特点,其原理是Fe<sup>2+</sup>催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成具有强氧化性的·OH,·OH能够快速、无选择地氧化降解有机污染物,生成二氧化碳和水,去除COD<sup>[5]</sup>。

石灰絮凝出水经H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节pH值至3.5,添加不同用量FeSO<sub>4</sub>及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(比例1:1),静置反应2 h,以NaOH调节pH值至中性,考察了FeSO<sub>4</sub>及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量对废水COD去除效果的影响,结果见图3。由图3可知,芬顿氧化法对水中COD降解效果极好。随FeSO<sub>4</sub>及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量增加,COD含量逐渐降低,FeSO<sub>4</sub>及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量均为500 mg/L时,COD含量可降至54 mg/L,COD

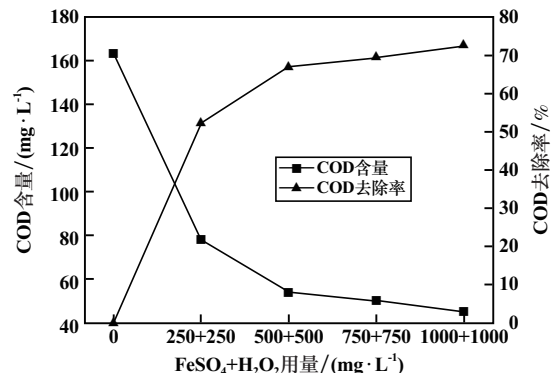


图3 芬顿试剂用量对COD去除率的影响



在难免金属  $\text{Fe}^{3+}$  存在的弱碱性十二胺浮选体系中,随着石英含量增加,各粒级红柱石、蓝晶石、硅线石精矿品位不断降低,粗粒级(45~106  $\mu\text{m}$ )红柱石、蓝晶石、硅线石回收率不断增加,而18~45  $\mu\text{m}$  和-18  $\mu\text{m}$  粒级红柱石、蓝晶石、硅线石回收率变化不大。

2) 浮选交互影响机理研究表明,在难免金属  $\text{Fe}^{3+}$  存在的弱碱性十二胺浮选体系中,各粒级红柱石、蓝晶石、硅线石与石英颗粒间总 EDLVO 势能随着颗粒间距离变小而呈现出负值变大,说明颗粒之间存在黏附罩盖作用。通过显微镜观察进一步验证了红柱石、蓝晶石、硅线石与石英之间确实发生了黏附现象。可见,颗粒之间的黏附是造成红柱石、蓝晶石、硅线石与石英浮选过程中交互影响的主要原因。

3) 混合矿物吸附作用力从大到小的顺序依次为:红柱石与石英、蓝晶石与石英、硅线石与石英,说明在难免金属  $\text{Fe}^{3+}$  存在的弱碱性十二胺浮选体系中,红柱石与石英混合矿的浮选分离相对困难。

#### 参考文献:

- [1] 林彬荫. 蓝晶石 红柱石 硅线石[M]. 北京:冶金工业出版社, 2011.
- [2] Kucera M. Industrial minerals and rocks[M]. Elsevier, 2013.

(上接第51页)

- [8] 吴爱祥,周 靛,尹升华,等. 全尾砂絮凝沉降的影响因素[J]. 中国有色金属学报, 2016,26(2):439-446.
- [9] 姜亚雄,黄丽娟,刘刚明,等. 微细粒尾矿絮凝沉降试验及絮凝剂高效使用模式研究[J]. 矿冶, 2017(1):42-55.
- [10] 张晋霞,牛福生. 响应曲面法优化赤铁矿絮凝体浮选行为研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3):22-26.
- [11] 刘 伟,刘子龙,刘 畅. 响应曲面法优化低品位铜钼矿生物浸出工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021,52(9):3111-3120.
- [12] 梁逸扬,梁瑛杰,麦榆敏,等. 响应曲面法优化羧甲基壳聚糖复合

(上接第55页)

可行。“分支处理-分质回用”新工艺可为类似矿山选矿废水循环利用提供一定的借鉴。

#### 参考文献:

- [1] 胡岳华,冯其明. 矿物资源加工技术与设备[M]. 北京:科学出版社, 2006.
- [2] 杨 玮,李文香,王 倩,等. 某铅锌矿选矿废水回用于铅锌浮选的效果研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):53-56.

- [3] 金俊勋. 红柱石族同质多象体矿物浮选行为与机理研究[D]. 武汉:武汉理工大学资源与环境工程学院, 2016.
- [4] Namiranian A, Kalantari M. Beneficiation and mullitization of mshdovan andalusite[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2014, 55(4):295-303.
- [5] ZHANG W, QIAN M, DAI W Y. Research on application of kyanite in plastic refractory[J]. Science Press and Institute of Geochemistry, CAS and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013,32:326-330.
- [6] 印万忠,罗溪梅,姚 金,等. 浮选体系中矿物交互影响的研究现状[C]//中国采选技术十年回顾与展望. 北京:冶金工业出版社, 2012:158-163.
- [7] 印万忠,马英强,王乃玲,等. 基于矿物浮选交互影响的铁矿石分散浮选技术研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(S1):146-150.
- [8] 邓陈雄. 基于矿物交互影响的低品位铁钛矿浮选分离基础研究[D]. 沈阳:东北大学资源与土木工程学院, 2015.
- [9] 罗溪梅. 含碳酸盐铁矿石浮选体系中矿物的交互影响研究[D]. 沈阳:东北大学资源与土木工程学院, 2014.
- [10] 姚 金. 含镁矿物浮选体系中矿物的交互影响研究[D]. 沈阳:东北大学资源与土木工程学院, 2014.
- [11] ZHANG M Q, LIU Q, LIU J G. Extended DLVO Theory Applied to Coal Slime-Water Suspensions[J]. J Cent South Univ, 2012(19):3558-3563.

引用本文: 许洪峰,牛艳萍. 阳离子浮选体系中蓝晶石族矿物与石英的交互影响[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):56-60.

- 絮凝剂处理金橙黄模拟废水[J]. 印染助剂, 2021,38(3):45-49.
- [13] 马致远,刘 勇,周吉奎,等. 响应曲面法优化废催化剂中微波浸出钒的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2019,29(6):1308-1315.
- [14] 姜盛基,王 刚,严亚萍,等. 絮凝剂对水中污染物去除性能和机理的最新研究进展[J]. 应用化工, 2021,50(5):1348-1354.
- [15] 董 琦. 多种絮凝剂协同作用的实验[D]. 唐山:华北理工大学建筑工程学院, 2019.

引用本文: 牛福生,武佳慧,于晓东,等. 响应曲面法优化细粒铁尾矿浆絮凝沉降试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):47-51.

- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 黄伟秦,顾帼华,王艳红,等. 含水杨羟肟酸捕收剂废水对铅铋锌硫化矿浮选行为的影响[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):16-20.

引用本文: 冯章标,阳华玲,王长福,等. 某钨铜矿选矿废水处理与分质回用工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):52-55.