

矿山酸性废水与矿浆调整剂组合活化浮选 高碱抑制的黄铁矿^①

曾勇^{1,2}, 申滔³, 华中宝^{1,2}, 熊琪^{1,2}, 陈延³, 王丽^{1,2}, 孙伟^{1,2}, 唐鸿鹄^{1,2}, 伍喜庆^{1,2}

(1.中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083; 2.中南大学 金属资源开发利用碳减排教育部工程研究中心, 湖南 长沙 410083; 3.江西铜业集团银山矿业有限责任公司, 江西 上饶 334201)

摘要: 采用酸性废水与矿浆调整剂组合活化被高碱抑制的黄铁矿, 利用酸性废水调节矿浆碱度, 同时以 TY-308 为矿浆调整剂降低酸性废水对浮选的负面影响。闭路试验结果表明, 经过“一粗一精一扫”浮选, 可获得硫品位 48.73%、回收率 97.93% 的硫精矿; 与浓硫酸为活化剂相比, 硫回收率提高了 1.34 个百分点; 同时有望大幅降低酸性废水处理成本, 且可避免浓硫酸使用过程中的安全隐患。

关键词: 黄铁矿; 酸性废水; 浓硫酸; 活化; 高碱; 硫精矿; 调整剂; 浮选

中图分类号: X703; TD923

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.06.011

文章编号: 0253-6099(2024)06-0050-04

Flotation of Highly Alkali-Depressed Pyrite Activated by Using Acid Mine Drainage Combined with Pulp Regulator

ZENG Yong^{1,2}, SHEN Tao³, HUA Zhongbao^{1,2}, XIONG Qi^{1,2}, CHEN Yan³, WANG Li^{1,2},
SUN Wei^{1,2}, TANG Honghu^{1,2}, WU Xiqing^{1,2}

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Engineering Research Center of Carbon Emission Reduction in Development and Utilization of Metal Resources, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3. Yinshan Mining Co., Ltd., Jiangxi Copper Corporation Limited, Shangrao 334201, Jiangxi, China)

Abstract: Acid mine drainage (AMD) and a pulp regulator, TY-308, were used combinedly for activation in flotation of highly alkali-depressed pyrite, in which AMD was used to neutralize the pulp alkalinity, and TY-308 used to reduce the negative effect of AMD on flotation. A closed-circuit test on flotation with the process consisting of one-stage roughing, one-stage cleaning and one-stage scavenging yielded a pyrite concentrate grading 48.73% S at 97.93% recovery. Compared with the practice using sulfuric acid as the activator, the sulfur recovery can be increased by 1.34 percentage points. Furthermore, not only the cost for AMD treatment will be significantly reduced, but the safety risk associated with the use of concentrated sulfuric acid can be avoided.

Key words: pyrite; acid mine drainage; concentrated sulfuric acid; activation; highly alkalinity; sulfur concentrate; regulator; flotation

硫化矿矿山开采过程中, 黄铁矿的氧化会造成大量矿山酸性废水(acid mine drainage, AMD)排出, 该类废水 pH 值低, 铁、锰等重金属浓度高, 若未妥善处置, 将导致一系列环境污染问题^[1-3]。而其处理方法以石灰中和酸、沉淀重金属离子为主, 处理过程往往碱耗巨

大、成本极高, 且大量的酸被白白浪费^[3]。

与此同时, 为了获得高质量的铜精矿, 在铜硫分离粗选过程中需使用大量的石灰将矿浆 pH 值调整到高碱性条件(pH 值通常为 11~12), 以有利于黄铜矿的浮选回收及黄铁矿的选择性抑制; 随后, 再从铜硫分离

① 收稿日期: 2024-06-19

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC2904501); 湖南省自然科学基金(2023JJ20071); 湖南省科技创新计划(2023RC3067)

作者简介: 曾勇(1993—), 男, 江西赣州人, 博士研究生, 主要研究方向为硫化矿浮选分离。E-mail: yong_zeng180@163.com

通信作者: 唐鸿鹄(1988—), 男, 湖南永州人, 博士, 副教授, 主要研究方向为硫化矿浮选工艺及二次资源综合利用等。E-mail: honghu.tang@csu.edu.cn

尾矿中回收黄铁矿^[4-7]。然而,铜硫分离尾矿中的黄铁矿已受到石灰的强烈抑制,其活化浮选一方面需将矿浆 pH 值降低到更有利于黄铁矿浮选的矿浆环境,另一方面需清除其表面起抑制作用的含钙组分等^[8-9]。因此,活化被高碱抑制的黄铁矿往往需要消耗大量活化剂,如浓硫酸、草酸、硫酸铜等^[10],增加了从铜硫分离尾矿中回收黄铁矿的成本。

结合已有的相关研究,若将 AMD 用作黄铁矿活化剂,一方面有望避免使用浓硫酸作为浮选活化剂,减少酸性废水中和的高额生产成本和安全隐患,另一方面有助于解决 AMD 处理过程中大量碱耗的问题^[11]。然而,AMD 组成复杂,含有大量铁、铜、锌、锰、镉、铅等重金属离子,这些离子本身对矿物表面性质及浮选药剂性能有一定影响,与添加石灰后的高 pH 值浮选矿浆混合后易产生 Fe(OH)₃、CaSO₄ 等微细胶体或沉淀物,这些沉淀物对黄铁矿浮选的影响及其消除机制有待深入研究^[12-13]。本文采用 AMD 与矿浆调整剂组合活化浮选被高碱抑制的黄铁矿,利用 AMD 调整矿浆 pH 值,同时研究矿浆调整剂降低 AMD 对浮选的负面影响,对实现铜硫分离尾矿中黄铁矿回收与 AMD 的协同处置具有重要的理论和实践意义。

1 矿石性质及废水性质

1.1 矿石性质

江西铜业集团银山矿业有限责任公司原矿中硅、铝、铁、硫元素含量较高,主要有价金属为铜,铜、硫品位分别为 0.48% 和 9.91%,同时伴生数量可观的金、银。原矿中硫化铜矿主要为黄铜矿、砷黝铜矿、硫砷铜矿,还含有较高的黄铁矿和毒砂;脉石矿物以石英、长石、绢云母为主。金、银以伴生矿物形式赋存于硫化矿中。原矿主要矿物组成见表 1。

表 1 原矿主要矿物组成

矿物类别	矿物名称	质量分数/%	占有率/%
金属硫化物	黄铜矿	0.68	3.58
	砷黝铜矿	0.31	1.63
	硫砷铜矿	0.20	1.05
	黝铜矿	0.04	0.21
	闪锌矿	0.18	0.95
	方铅矿	0.04	0.21
	黄铁矿/毒砂	17.55	92.37
	合计	19.00	100.00
脉石及其他	氧化铁矿物	3.50	4.32
	石英、长石	43.95	54.26
	绢云母	31.90	39.38
	其他	1.65	2.04
合计	81.00	100.00	

本次试验的研究对象为原矿经铜硫混合浮选、铜硫分离后的尾矿,其中硫品位为 27.98%、铜品位为 0.177%。

1.2 废水性质

自采矿场沉淀池中取 AMD 用于后续黄铁矿活化浮选。采用 ICP-OES 检测其中的离子组成,结果如表 2 所示。该 AMD 中富含 Fe、Mg、Mn、Ca、Al、Zn 等金属离子和 S 元素。对 5 个不同批次的废水进行 pH 值检测,结果分别为 2.87、2.66、3.21、2.79、2.72,pH 值平均值为 2.85。该水样硬度高,放置数日后,有明显沉淀附着于容器内壁。

表 2 AMD 主要元素含量(质量浓度) mg/L

Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe
356.8	336.8	1.6	3.6	50.6	1 989
P	K	Mg	Mn	Ni	S
1.0	8.6	2 081	960.3	5.0	5 751
Si	Zn	Cr	Na	Pb	
35.6	657.8	0.25	112.2	1.0	

2 试验研究

2.1 试验方法

选硫试验给矿取自经浓密机浓缩后的铜硫分离尾矿(硫精矿)。结合现场生产现状,条件试验采用丁基黄药为捕收剂、MIBC 为起泡剂,粗选丁基黄药用量 160 g/t、起泡剂 MIBC 用量 77 g/t,扫选丁基黄药用量 40 g/t、不添加起泡剂,浮选浓度 33.3%,添加浮选药剂前,依次加入 AMD 和浮选回水,在搅拌桶中预先调浆,生产实践中通过控制流量来控制 AMD 用量。由于现场原矿硫品位有所波动,每次试验都以浓硫酸作为对照组,以对比使用 AMD 组的浮选效果。黄铁矿活化浮选条件试验流程如图 1 所示。其中 TY-308 是一种含羧基的高分子有机物,通过对高分子有机物改性获得。

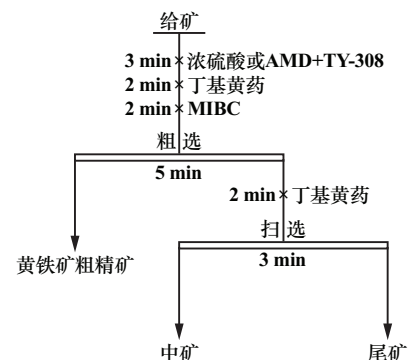


图 1 黄铁矿活化浮选条件试验流程

2.2 条件试验及结果

2.2.1 浓硫酸用量试验

为了考察浓硫酸活化效果,按照图1所示流程,开展了浓硫酸用量试验,结果如图2所示。由图2可知,浓硫酸用量从2000 g/t增加到6000 g/t时,黄铁矿粗精矿硫品位呈下降趋势,回收率呈上升趋势;浓硫酸用量3000 g/t时,黄铁矿粗精矿中硫品位和回收率分别为46.36%和95.41%。选择浓硫酸用量3000 g/t进行对照组试验。

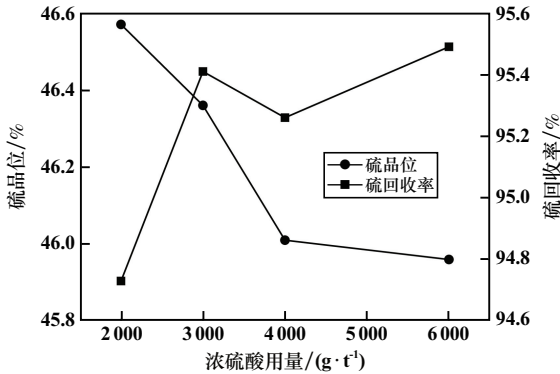


图2 浓硫酸用量试验结果

2.2.2 调整剂用量试验

给矿中脉石矿物以石英、长石、绢云母为主,粒度较细,同时,AMD与添加石灰后的高pH值浮选矿浆混合后易产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CaSO_4 等沉淀物,采用TY-308为选硫的矿浆调整剂,用以提高黄铁矿的浮选性能。按照图1所示流程,在AMD用量 $0.2 \text{ m}^3/\text{t}$ 时,进行了TY-308用量试验,结果如图3所示。TY-308用量100 g/t时具有较好的效果,黄铁矿粗精矿硫品位43.52%、硫回收率97.43%。综合考虑硫品位、回收率及药剂成本,确定适宜的TY-308用量为100 g/t。

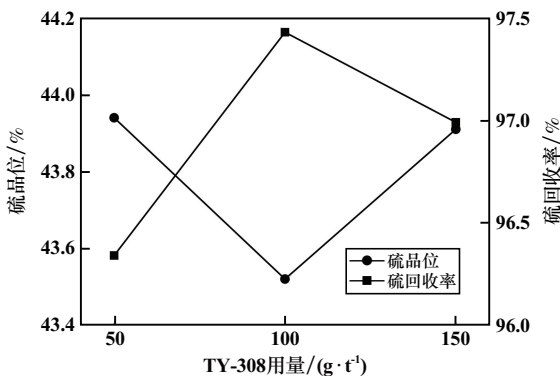


图3 矿浆调整剂TY-308用量试验结果

2.2.3 起泡剂用量试验

试验过程中发现,以AMD为活化剂时,对浮选泡沫有一定影响。按照图1所示流程,在AMD用量

$0.2 \text{ m}^3/\text{t}$ 、TY-308用量100 g/t时,开展了MIBC用量试验,结果如图4所示。在AMD用量 $0.2 \text{ m}^3/\text{t}$ 的矿浆环境中,以MIBC为起泡剂,MIBC用量77 g/t时,黄铁矿粗精矿硫品位45.84%、回收率95.49%。综合考虑硫品位、回收率及药剂成本,确定适宜的MIBC用量为77 g/t。

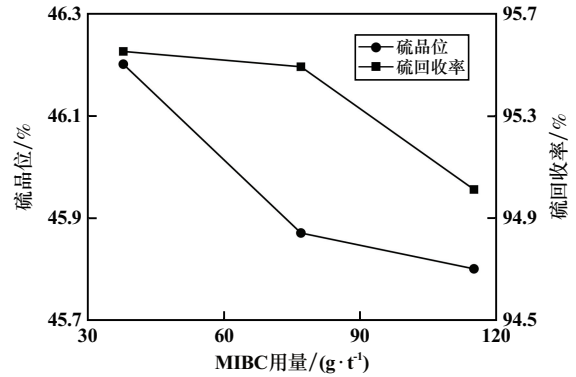


图4 MIBC用量试验结果

2.2.4 AMD用量试验

TY-308用量100 g/t、MIBC用量77 g/t时,AMD用量对黄铁矿活化浮选的影响如图5所示。AMD用量 $0.2 \text{ m}^3/\text{t}$ 、 $0.4 \text{ m}^3/\text{t}$ 和 $0.6 \text{ m}^3/\text{t}$ 时,浮选效果均较为稳定;继续增加AMD用量至 $0.8 \text{ m}^3/\text{t}$ 时,黄铁矿精矿指标略有下降,硫品位41.52%、硫回收率96.33%。表明AMD具有相对较宽的用量范围。

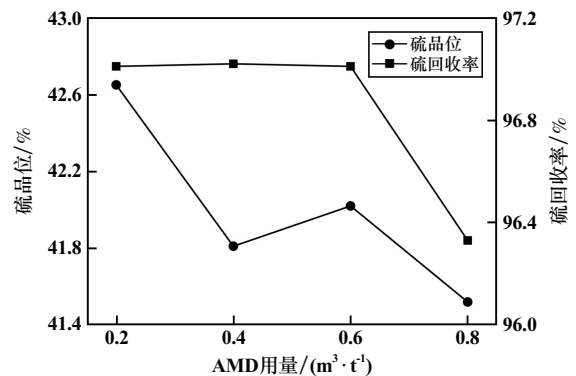


图5 AMD用量试验结果

2.3 闭路试验

在条件试验和开路试验基础上,进行了AMD活化选硫闭路试验,同时进行了浓硫酸药剂制度下的闭路对照试验,闭路试验流程如图6所示,闭路试验结果见表3。

AMD配合TY-308和MIBC使用时,精矿硫品位48.73%、硫回收率97.93%,相比于使用浓硫酸作为活化剂,精矿硫品位降低了0.59个百分点,精矿硫回收率提升了1.34个百分点,尾矿品位降低了0.73个百分点。

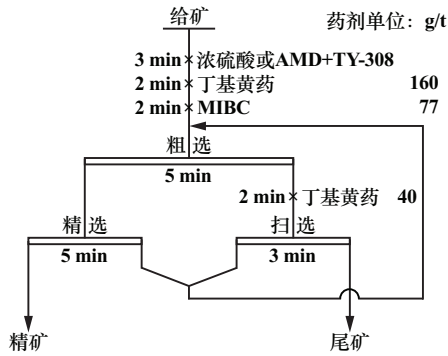


图 6 闭路试验流程

表 3 闭路试验结果

药剂制度	产品名称	产率/%	硫品位/%	硫回收率/%
浓硫酸 3 000 g/t	精矿	54.56	49.32	96.59
	尾矿	45.44	2.09	3.41
	给矿	100.00	27.58	100.00
AMD+TY-308 0.2 m ³ /t+100 g/t	精矿	56.87	48.73	97.93
	尾矿	43.13	1.36	2.07
	给矿	100.00	27.86	100.00

3 结论

1) 采用矿山酸性废水 (AMD) 活化浮选被高碱抑制的黄铁矿, 配合使用矿浆调整剂 TY-308, 有利于矿浆中沉淀物的分散和脉石的抑制, 可提高浮选指标。

2) 采用 AMD 为活化剂、TY-308 为调整剂、丁基黄药为捕收剂、MIBC 为起泡剂, 一粗一精一扫闭路浮选试验获得了硫品位 48.73%、回收率 97.93% 的黄铁矿精矿; 相比于浓硫酸作为活化剂组, 硫回收率提高了 1.34 个百分点。

3) 以 AMD 配合 TY-308 活化被石灰抑制的黄铁矿, 可获得与浓硫酸为活化剂相近的浮选指标, AMD 用量 0.2~0.6 m³/t 时对黄铁矿浮选指标的影响较小, 浮选药剂制度具有较高的适用性; 同时, 使用 AMD 代

替浓硫酸后, 可大幅降低 AMD 处理成本, 且避免了使用浓硫酸带来的安全隐患。

参考文献:

[1] 李懋, 曾娟, 李立. 湖南某含铜酸性废水资源化处理实验研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(2): 125-129.

[2] 吴权佳, 王锋, 叶涛, 等. 剩余污泥裂解灰陶粒吸附酸性矿山废水中 Zn²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ 性能及机理[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(8): 149-158.

[3] 袁加巧, 柏少军, 毕云霄, 等. 国内外矿山酸性废水治理与综合利用研究进展[J]. 有色金属工程, 2022, 12(4): 131-139.

[4] 冯泽平, 李国利, 杨紫洋, 等. 某含金铜硫矿浮选分离试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 112-119.

[5] 何小民, 徐其红, 杨政国, 等. 新型抑制剂 HXM-2 在铜硫分离中的应用研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(4): 41-44.

[6] 冉金城, 邱显扬. 铜硫分离中银的选择性导向回收[J]. 矿冶工程, 2020, 40(5): 33-38.

[7] 张曙光, 简胜, 唐鑫, 等. 某低品位细粒嵌布硫化铜矿选矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(6): 77-80.

[8] 王李鹏, 叶雪均, 江皇义. 被石灰抑制的黄铁矿活化浮选技术进展[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(4): 67-70.

[9] 尹启华, 冯其明. 高碱高钙介质中黄铁矿活化机理的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1997(3): 18-21.

[10] 苏超, 申培伦, 李佳磊, 等. 黄铁矿浮选的抑制与解抑活化研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 1921-1929.

[11] KEFENI K K, MSAGATI T A M, MAMBA B B. Acid mine drainage: prevention, treatment options, and resource recovery: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 151: 475-493.

[12] ZHANG F, ZHANG C Y, ZHANG H L, et al. Selective adsorption mechanism of ferric ions on the surfaces of chalcopyrite and pyrite in flotation[J]. JOM, 2023, 75: 4435-4445.

[13] ZHANG X L, HAN Y X, GAO P, et al. An investigation into the effects of grinding media on grinding products characteristics and flotation performance of pyrite[J]. Mineral Processing Extractive Metallurgy Review, 2020, 42(6): 367-373.

引用本文: 曾勇, 申滔, 华中宝, 等. 矿山酸性废水与矿浆调整剂组合活化浮选高碱抑制的黄铁矿[J]. 矿冶工程, 2024, 44(6): 50-53.

(上接第 49 页)

[11] 郑其方, 刘殿文, 李佳磊, 等. 锡石浮选捕收剂机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 785-795.

[12] 陈志强, 胡真, 叶威. 广东某铅锌矿铅锌分离试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(2): 8-11.

[13] 李希掌, 曾娜, 向平, 等. 湖南某铅锌矿无碱浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(3): 75-78.

[14] 王阳, 卜显忠, 翁存建. 新型有机抑制剂对铅锌分离的影响及其作用机理[J]. 矿业研究与开发, 2017, 37(5): 94-97.

[15] 许洪峰, 牛艳萍. 黑龙江某矽卡岩型铅锌伴生银矿石选矿试验[J]. 金属矿山, 2022(10): 101-106.

[16] 毛志丹, 谢克强, 孔德全, 等. 云南某复杂硫、氧混合铅锌矿浮选实验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(6): 34-37.

引用本文: 梁家荣, 杨业国, 丘海峰, 等. 广西某硫化铅锌矿浮选分离试验研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(6): 46-49.