

文章编号:1674-2869(2011)03-0033-03

磷矿浮选尾矿水污染物释放的实验

周娜娜,汤亚飞*,梁 震

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:通过批平衡实验,研究了磷矿单一反浮选尾矿和正-反浮选尾矿在浸出过程中磷、TOC(total organic carbon)的释放及液相 pH 变化规律.结果表明,平衡时磷的释放浓度为 (0.65 ± 0.05) mg/L,受尾矿磷含量、初始 pH 和浸出次数影响较小.第一次浸出的 TOC 平衡释放量可达到 44 mg/L 左右,但经过多次浸出后,溶出液的 TOC 浓度与实验用水背景值相当.尾矿堆存处置过程,磷因子对水环境会产生持久的影响,而有机物影响是短期、暂时的.

关键词:磷;有机物;释放特性;磷矿浮选尾矿

中图分类号:X502;TD926

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.03.009

0 引 言

磷矿浮选产生的尾矿存放于尾矿库中,受降雨淋滤的作用,尾矿中的磷及捕收剂会释放进入水环境中,是水体产生富营养化的因素之一.磷矿开采开发所带来的环境问题已引起国内外学者的广泛关注^[1-2],但大多研究主要针对磷在环境中的吸附性能^[3]或模拟磷矿区磷的动态流失过程^[4],对不同磷浮选工艺尾矿水污染物释放的研究鲜有文献报道.

本文利用两种典型的磷矿浮选工艺产生的尾矿,采用静态的批平衡实验,研究磷、有机物(以 TOC 表示)的释放特性和浸出液 pH 值的变化趋势,分析几种水污染物对环境造成的潜在影响.

1 样品与实验方法

1.1 实验样品

磷矿石采自宜昌某磷矿,其化学组成分析结果见表 1.矿石破碎至 1 mm,分样、装袋备用,每袋 1 kg.

表 1 磷矿样品的化学组成(%)

Table 1 Chemical composition of phosphorus ore samples

组分	P ₂ O ₅	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂
w/%	26.2	19.3	3.8	36.1	3.3	5.9

矿样在棒磨机中磨至-0.074 mm(85%),采用单一反浮选或正反浮选开路实验获得浮选尾矿,工艺条件分别为:

单一反浮选: H₂SO₄ 15 kg/t + TMG 捕收剂

1.2 kg/t,尾矿产率 20.97%、含 P₂O₅ 9.99%.

正-反浮选: Na₂CO₃ 6 kg/t + 水玻璃 2 kg/t + TMG 1.2 kg/t、H₂SO₄ 12 kg/t + TMG 捕收剂 0.6 kg/t,尾矿产率 27.95%、含 P₂O₅ 11.25%.

1.2 释放实验

采用翻转振荡器进行分批浸出实验.取 1 L 去离子水预先调好初始 pH,分别加入 100 g 矿样,振荡频率为 (110 ± 10) 次/min.到达预定的浸出时间时,取样用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,收集滤液后立即进行各种分析.

1.3 测试方法

溶液中磷含量的测定采用钼锑抗分光光度法. TOC 的测定采用 NPOC 法,仪器为 multiN/C2100/2100s 型 TOC 分析仪. pH 值用 pH 计(pHS-3C 型)直接读数.

2 结果与讨论

2.1 磷的释放特征

对比两种工艺尾矿和原矿在不同的初始 pH 下磷的释放,结果如表 2.

液相中磷浓度随时间的延长缓慢增长,当达到一定时间后,磷的溶出浓度趋于稳定,介于 0.6~0.65 mg/L,表明磷的释放和吸附已达到动态平衡. 根据《污水综合排放标准》(GB8978-1996),磷的平衡释放溶度已对水环境造成潜在污染. 而且磷的平衡浓度受初始 pH、样品中磷含量和浸出次数的影响较小,说明含磷物料对水环境

收稿日期:2011-02-18

作者简介:周娜娜(1984-),湖北宜昌人,硕士研究生.研究方向:水污染控制.

指导老师:汤亚飞,男,博士,教授.研究方向:水污染控制工程、固体废物处理及处置工程.*通信联系人.

影响是持久的。

表 2 不同条件下磷矿原矿和尾矿中磷的平衡释放浓度
Table 2 Equilibrium phosphate concentration of phosphorus ore and tailings at varying pH and leaching times

初始 pH	磷平衡释放质量浓度/(mg·L ⁻¹)		
	原矿	单一反浮选尾矿	正-反浮选尾矿
3.0			
第一次浸出	0.61	0.61	0.61
第二次浸出	0.54	0.61	0.57
第三次浸出	0.50	0.59	0.59
第四次浸出 g	0.66	—	0.61
5.6			
第一次浸出	0.60	0.59	0.63
第二次浸出	0.63	0.63	0.59
第三次浸出	0.56	0.61	0.56
第四次浸出	0.53	—	0.59
7.0			
第一次浸出	0.63	0.57	0.60
第二次浸出	0.60	0.56	0.54
第三次浸出	0.64	0.57	0.54
第四次浸出	0.63	—	0.52

2.2 有机物的释放特征

磷矿的基本组成为无机矿物,尾矿中的有机物来自浮选过程中所加入的捕收剂,尾矿在浸出过程中有机物会发生解吸,不同条件下浸出液中的 TOC 浓度见图 1。

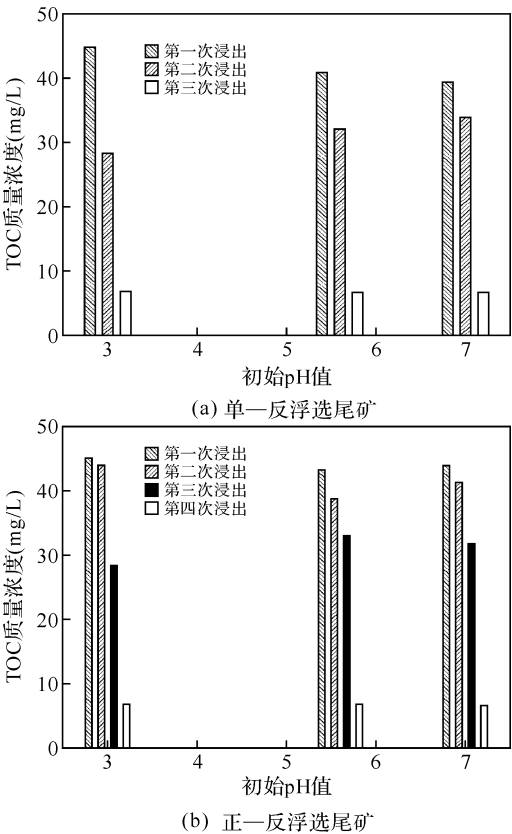


图 1 不同 pH 值条件下尾矿中的 TOC 释放浓度
Fig. 1 TOC release concentration from phosphate tailings at varying pH

对于两种浮选工艺尾矿,初始 pH 值越低,初次浸出液中 TOC 浓度越高.这是由于吸附于尾矿上的捕收剂在酸性条件下溶解度较大,溶液酸性增强有利于尾矿中捕收剂的解吸释放,导致有机物溶出浓度增高.单一反浮选尾矿经过三次浸出后,液相中的 TOC 浓度已与溶液的背景浓度 (6.61 mg/L) 大体一致,这表明,磷矿单一反浮选工艺产生的尾矿经三次淋滤后,吸附的有机物可以完全释放.正-反浮选工艺尾矿中 TOC 的初次浸出浓度与单一反浮选相似,只是须经过四次浸出后,液相中的 TOC 才达到背景值.由于正-反浮选工艺中捕收剂的加入量大于单一反浮选工艺,尾矿中的残余量也较多,因此需要更多的淋滤次数才能将其中的有机物全部溶出。

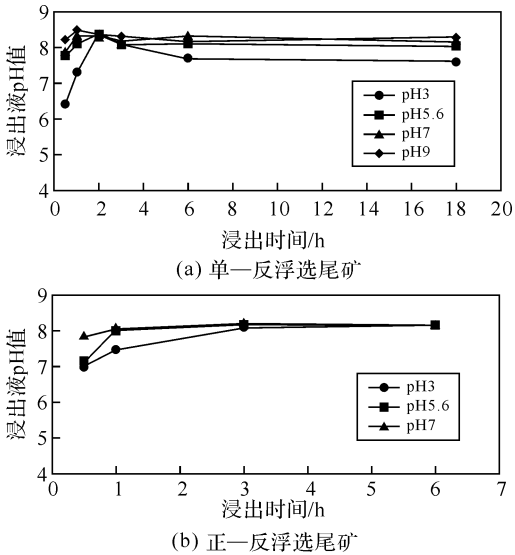


图 2 磷矿浮选尾矿淋滤液 pH 值随时间的变化
Fig. 2 Final leachate pH as a function of leaching time

2.3 淋滤液 pH 值的变化特征

对淋滤液 pH 值的分析表明(图 2),无论溶液的初始 pH 值是酸性、碱性或是中性,达到平衡时的淋滤液 pH 值稳定在中性至弱碱性区间 (pH 7.7~8.6),符合《污水综合排放标准》对 pH 值的规定限值(6~9),不会对水环境构成污染.该实验现象表明,在水溶液体系中,由于尾矿中碳酸盐、磷酸盐溶解于水后,离解产生的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、磷酸根对体系的 pH 值提供良好的缓冲性能,使得酸碱度不同的溶液能维持在中性到弱碱性水平。

3 结 语

a. 由于尾矿中所含的磷酸盐、碳酸盐对 pH 具有缓冲作用,淋滤液的 pH 值能够稳定在中性至

弱碱性水平,不会对水环境造成影响.

b. 尾矿中的磷释放后会对水环境产生影响,且这种影响是持久的.

c. 尾矿吸附的捕收剂在浸出过程中会释放,且溶液酸性越强,释放浓度越高;与单一反浮选工艺相比,正-反浮选工艺尾矿需要更多的淋滤次数才能将其中的有机物全部溶出. 两种浮选工艺尾矿中的有机物对当地环境产生短期的影响.

参考文献:

[1] 施为光,杨菊仙. 四川省清平地区磷矿废渣对水体的影响研究农村生态环境,1997,13(2):21-24.

[2] 吕黠锋,曹金绪,王占岐. 磷矿山环境污染的形成与防治矿产保护与利用,2002,10(60):10-15.

[3] Dimirkou A, Ioannou A, Doula M, Preparation. Characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems [J]. Advances in Colloid and Interface Science,2002,97:37-60.

[4] 冯慕华,郑锦,李文朝,等. 云南省抚仙湖流域帽天山磷矿区磷流失过程模拟研究[J]. 环境化学,2007,26(6):801-804.

[5] 杨林军,张允湘,钟本和. 湖北磷矿的特性研究[J]. 磷肥与复肥,2001,16(4):9-11.

Study on release of pollutants in phosphate tailings

ZHOU Na-na , TANG Ya-fei , LIANG Zhen

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Release acitivities of phosphate and TOC in phosphate rock and phosphate flotation tailings, as well as change in the leachate pH were studied by batch equilibrium experiments. The results showed that the released phosphate concentration at the equilibrium was $(0.65\pm0.05)\text{mg/L}$, which is less affected by phosphate content, in the tailings initial pH and leaching times. The equilibrium TOC concentration in the leachate during the first leaching process was up to 44 mg/L, which lowered to that of the background after 3 to 4 times of leaching and remained constant thereafter. Based on the experimental results, long-term impact of phosphate but temporary impact of organic pollutants in phosphate tailings on local aquatic environmental can by deduced.

Key words: phosphate; TOC; release activity; phosphate flotation tailings

本文编辑: 龚晓宁