

钙镁离子对云南磷矿浮选的影响及回水处理

李冬莲, 秦 芳, 张亚东

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:以云南晋宁、安宁和昆阳磷矿为研究对象,在浮选过程中添加钙镁离子,通过回收率、品位的变化研究其对浮选效果的影响.试验结果表明,当加入的钙镁离子达到一定浓度后,对晋宁和安宁磷矿正浮选有不同程度的影响,而对昆阳磷矿单一反浮选影响不大.同时,晋宁和安宁磷矿正浮选尾矿水钙镁离子的测定结果表明,正浮选尾矿水中的钙镁离子浓度为 45 mg/L 时不足以影响正浮选过程,正浮选尾矿水可直接返回正浮选;当正反浮选废水混合回用,钙镁离子离子浓度超过 100 mg/L 时,需处理去除.

关键词:钙离子;镁离子;云南磷矿;浮选回水

中图分类号:TD93

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.10.005

0 引 言

磷矿的浮选需要大量的水,据统计每处理 1 t 原矿需要 4~6 m³ 的清水,因而产生的废水量大,另外磷矿石的多样性及浮选药剂的使用,决定了磷矿废水的复杂性,甚至一些有毒有害物质存在.大峪口尾矿库废水含 Ca²⁺ 466.91 mg/L、Mg²⁺ 98.92 mg/L、SO₄²⁻ 632.24 mg/L、PO₄³⁻ 66.72 mg/L^[1];放马山 1 t/d 正一反浮选流程正浮选尾矿水指标 Ca²⁺ 20.49 mg/L、SO₄²⁻ 1136.52 mg/L、pH=10.5,反浮选尾矿水指标 Ca²⁺ 614.73 mg/L、SO₄²⁻ 1780.65 mg/L、pH=5.0~6.0^[2];宜昌中孚磷矿正一反浮选流程正浮选尾矿水指标:磷酸盐 65.0 mg/L、硫酸盐 2.34×10³ mg/L、总硬度 257 mg/L、pH=10.91,反浮选尾矿水指标:磷酸盐 116 mg/L、硫酸盐 2.87×10³ mg/L、总硬度 2.91×10³ mg/L、pH=5.19,反浮选精矿水磷酸盐 80.6 mg/L、硫酸盐 3.52×10³ mg/L、总硬度 3.01×10³ mg/L、pH=5.77^[3].显然,如果这些废水直接排放,不仅对环境造成污染,而且严重浪费水资源.目前,选矿废水最有效的方法是将其循环利用.

选矿废水经多次循环使用后会大量的矿物无机离子和药剂组份,对浮选过程产生影响,增加药耗、降低回收率、增加成本,甚至影响精矿质量,致使许多磷矿选矿厂选矿废水没有有效回用.陈玉千、松全元等^[4]人研究了几种无机离子对铁正浮选的影响,指出大量的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 SO₄²⁻

存在时确实对铁矿的正浮选存在一定的影响.胡立嵩、罗廉明^[5]通过在清水中添加不同的组分模拟大冶铁矿选矿厂循环水,将模拟循环水作为浮选用水进行浮选试验,对选矿厂循环水中所含的 Cu²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺ 以及黄药对浮选流程的影响做了相关的研究.刘爽等^[6]以会泽铅锌矿方铅矿、闪锌矿和黄铁矿为研究对象,分别在三种单矿物的浮选过程中加入大量的 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 SO₄²⁻,通过回收率变化研究其对可浮性的影响,试验结果表明 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 达到特定浓度后,对三种矿物的可浮性将会有不同程度的影响.也有资料表明^[7],影响磷矿正浮选作业的主要是钙镁离子和磷酸根离子,其次是硅酸根和脂肪酸根离子,反浮选则不受钙镁离子和磷酸根离子影响.张亚东等^[8]以晋宁磷矿为研究对象,进行了各种离子对正浮选影响试验,结果表明钙镁等金属阳离子浓度达到一定的程度就对磷矿浮选影响显著.除此以外,选矿废水中还含有大量的固体悬浮物,化学耗氧物等.

因此,研究磷矿浮选矿浆中钙镁离子对浮选的影响程度,分析矿浆中无机离子的存在状态及含量,找出对应的处理方法及合理的废水处理工艺势在必行.

1 实验试样、设备与药剂

1.1 实验试样

试样采自云南磷化集团有限公司晋宁、安宁和昆阳磷矿.其原矿化学组成分别见表 1.

收稿日期:2012-09-12

作者简介:李冬莲(1966-),女,湖北武汉人,副教授,硕士.研究方向:磷矿浮选理论.

表 1 云南磷矿原矿化学多元素分析结果
Table 1 Yunnan phosphate chemical element analysis results

	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F
晋宁磷矿	20.78	32.39	1.45	36.53	1.77	1.50	1.68
安宁磷矿	22.73	34.87	1.23	30.53	1.56	2.55	2.26
昆阳磷矿	22.70	37.26	6.06	9.89	0.78	1.01	1.86

1.2 试验设备及仪器

- 磨机设备: XMB-67 型 200×240 棒磨机
- 浮选设备: XFD3-63 型 单槽浮选机
- 水银温度计: 精度 0.1 度
- 过滤机: XTL20260/0200 多用水环式真空过滤机
- 烘箱: 101-4A 型电热鼓风干燥箱
- 湿式分样机: XSHF-2-3 湿式分样机

1.3 试验药剂

- 碳酸钠: 工业纯, 配制 10% 水溶液
- 水玻璃: 工业纯, 配制 5% 水溶液
- H-02: 工业纯, 配制 2% 水溶液
- 硫酸: 化学纯, 配制 10% 水溶液
- 磷酸: 化学纯, 配制 5% 水溶液
- 氯化钙: 化学纯, 配制 1% 水溶液
- 氯化镁: 化学纯, 配制 1% 水溶液
- 实验用水: 武汉市自来水

2 试验结果及分析

2.1 钙镁离子对晋宁磷矿正浮选的影响

根据晋宁磷矿原矿含硅含镁较高的特点, 要想得到优质精矿, 需采用正反浮选工艺, 在此主要研究 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子对晋宁磷矿正浮选的影响。35℃ 时, 药剂制度及流程如图 1。

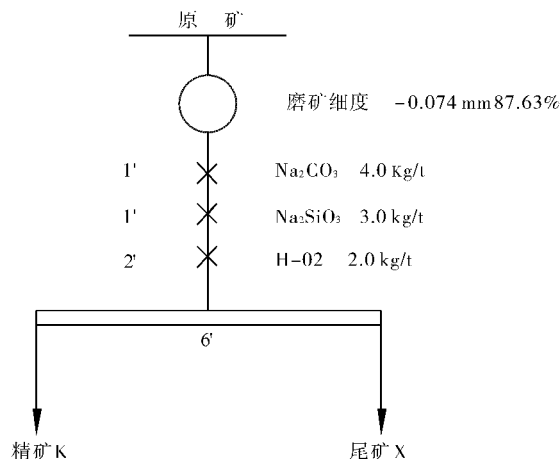


图 1 钙镁离子对晋宁磷矿正浮选影响试验流程图

Fig. 1 Effect calcium and magnesium ions on phosphate flotation test flowsheet

2.1.1 钙离子对晋宁磷矿正浮选的影响 在矿浆中加入氯化钙溶液, 添加的钙离子质量浓度分别为 0、100、200、300、400、500 mg/L。在温度 35℃ 条件下, 按图 1 流程及条件进行浮选试验。钙离子对晋宁磷矿浮选的影响试验结果见图 2。

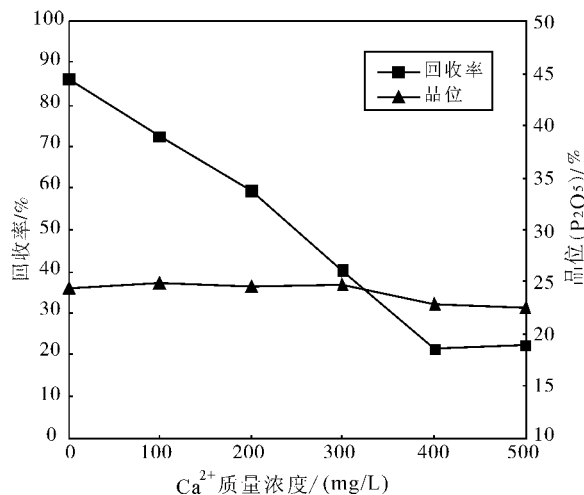


图 2 钙离子对晋宁磷矿浮选的影响

Fig. 2 Effect calcium ion on Jinning phosphate flotation

由图 2 可知, 钙离子对晋宁磷矿正浮选影响很大。随着钙离子浓度的增加, 回收率明显下降。当钙离子为 200 mg/L 时, 精矿的回收率不到 60%; 当钙离子质量浓度超过 400 mg/L 时, 精矿的回收率只有 20% 左右, 且精矿品位明显降低。

2.1.2 镁离子对晋宁磷矿正浮选的影响 在矿浆中加入氯化镁溶液, 添加的镁离子质量浓度分别为 0、25、50、75、100 mg/L。试验流程见图 1, 镁离子对晋宁磷矿浮选的影响试验结果见图 3。

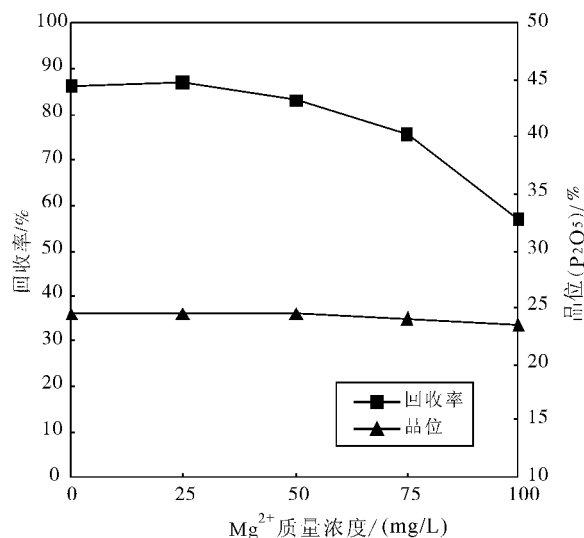


图 3 镁离子对晋宁磷矿浮选的影响

Fig. 3 Effect magnesium ion on Jinning phosphate flotation

图 3 可以看出, 镁离子对晋宁磷矿浮选影响较大, 随着镁离子浓度增加, 回收率下降。镁离子

只有 100 mg/L 时,精矿的回收率不到 60%。磷精矿品位也有一定程度的降低。

2.2 钙镁离子对安宁磷矿正浮选的影响

根据安宁磷矿含硅含镁较高的特点,要想得到优质精矿,须采用正反浮选工艺,在此主要研究 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子对安宁磷矿正浮选的影响。在磨矿细度 -0.074 mm 87.72%,温度 30°C ,水玻璃用量 8 kg/t ,捕收剂 H-02 用量 2 kg/t ,浮选时间为 4 min 条件下,进行安宁磷矿正浮选 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子影响试验。

2.2.1 钙离子对安宁磷矿正浮选的影响 在矿浆中加入氯化钙溶液,添加的钙离子质量浓度分别为 0、100、200、300、400 mg/L。在温度 30°C 条件下,水玻璃用量 8 kg/t ,捕收剂用量 2 kg/t 。浮选时间为 4 min 。钙离子对安宁磷矿浮选的影响试验结果见图 4。

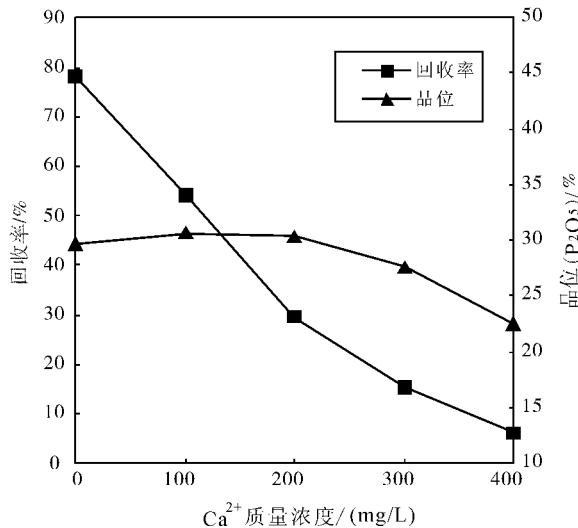


图 4 钙离子对安宁磷矿浮选的影响

Fig. 4 Effect calcium ion on Anning phosphate flotation

由图 4 可知,钙离子安宁磷矿浮选影响很大。随着钙离子浓度的增加,回收率明显下降。当钙离子质量浓度为 100 mg/L 时,精矿的回收率不到 60%;当钙离子质量浓度超过 200 mg/L 时,磷精矿的回收率只有 30% 以下,且精矿品位明显降低。

2.2.2 镁离子对安宁磷矿反浮选的影响 在矿浆中加入氯化镁溶液,添加的镁离子质量浓度分别为 0、25、50、75、100、125 mg/L。镁离子对安宁磷矿浮选的影响试验结果见图 5。图 5 可以看出,镁离子对安宁磷矿浮选影响很大,随着镁离子浓度增加,回收率显著下降。镁离子只有 50 mg/L 时,精矿的回收率不到 50%。磷精矿品位也有一定程度的降低。

2.3 钙镁离子对昆阳磷矿反浮选的影响

根据昆阳磷矿原矿硅低镁高的特点,只需采

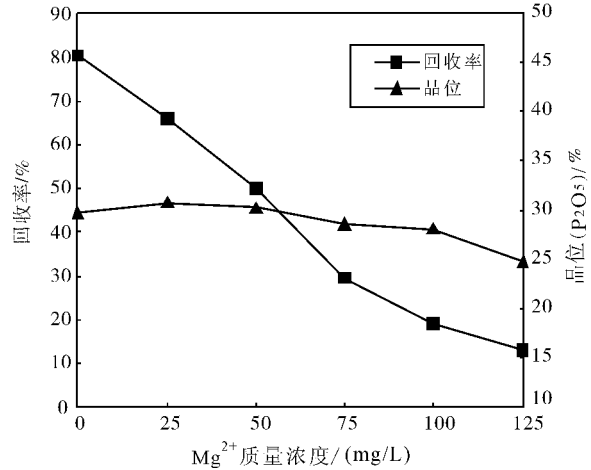


图 5 镁离子对安宁磷矿浮选的影响

Fig. 5 Effect magnesium ion on Anning phosphate flotation

用单一反浮选工艺,便能得到合格精矿,主要研究 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子对昆阳磷矿单一反浮选的影响。药剂制度及流程如图 6。

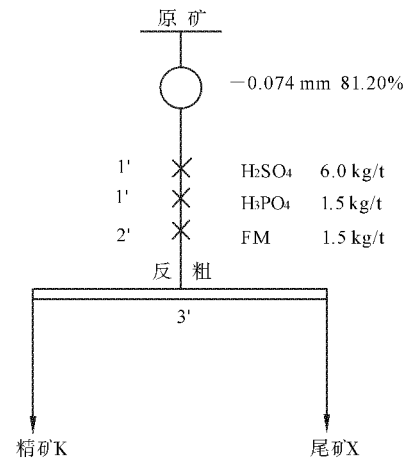


图 6 钙镁离子对昆阳磷矿反浮选影响试验流程图

Fig. 6 Effect calcium and magnesium ions on phosphate flotation test flowsheet

2.3.1 钙离子对昆阳磷矿反浮选的影响 在矿浆中加入氯化钙溶液,添加的钙离子质量浓度分别为 0、100、200、300、400 mg/L。试验流程及药剂制度如图 6。钙离子对昆阳磷矿反浮选的影响试验结果见图 7。

2.3.2 镁离子对昆阳磷矿反浮选的影响 在矿浆中加入氯化镁溶液,添加的镁离子质量浓度分别为 0、25、50、75、100、125 mg/L。试验流程见图 6,镁离子对昆阳磷矿反浮选的影响试验结果见图 8。图 8 可以看出,镁离子对昆阳磷矿反浮选影响不大。镁离子质量浓度在 0~125 mg/L 范围内,精矿品位 P_2O_5 28% 左右,回收率 70% 左右,变化不显著。

由以上试验结果表明,在云南磷矿的浮选中,

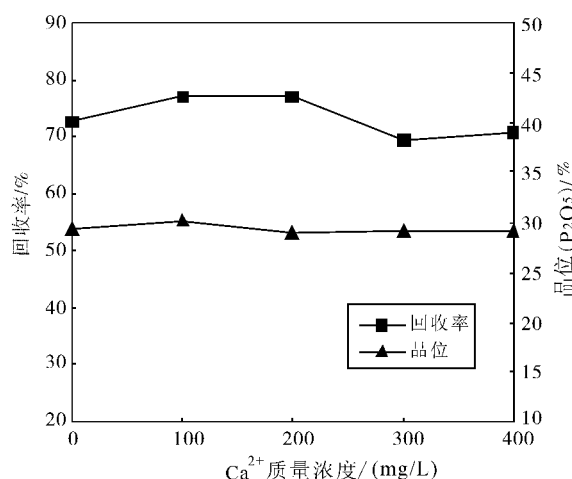


图 7 钙离子对昆阳磷矿反浮选的影响

Fig. 7 Effect calcium ion on Kunyang phosphate flotation

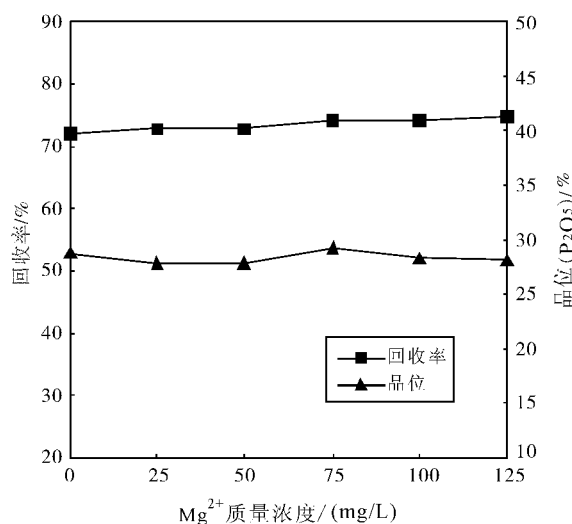


图 8 镁离子对昆阳磷矿反浮选的影响

Fig. 8 Effect magnesium ion on Kunyang phosphate flotation

当钙离子质量浓度达到 100 mg/L 时,晋宁和安宁磷矿正浮选回收率下降 20%;而当镁离子质量浓度达到 50 mg/L 时,晋宁和安宁磷矿正浮选回收率下降 30%,对磷矿浮选产生较大影响.而对昆阳磷矿反浮选的影响不显著.也就是说,当晋宁和安宁磷矿浮选回水时,应根据回水中钙镁离子浓度确定回水点及回水处理工艺.

3 云南磷矿回水处理工艺探讨

为进一步探讨晋宁、安宁磷矿浮选废水回用工艺,进行了晋宁磷矿一粗一精一扫正浮选、安宁磷矿一粗一扫正浮选和一反粗一反扫正反浮选 5 个循环闭路流程,测定各阶段矿浆钙镁离子浓度.取磨矿后矿浆上层清液,加药后矿浆及平衡后第 4、5 个循环的精矿、尾矿矿浆 100 mL,测定其钙镁离子浓度,结果见表 2、表 3.

表 2 晋宁磷矿正浮选各阶段矿浆 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

浓度测定结果

Table 2 The concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in Jinning phosphate direct-flotation

测定项目	总质量浓度/ (mg/L)	Ca^{2+} 质量浓 度/(mg/L)	Mg^{2+} 质量浓 度/(mg/L)
自来水	50.43	36.83	13.60
磨矿后上层清液	130.55	67.61	62.94
加药后矿浆	151.03	83.24	67.79
4K	26.21	15.88	10.33
4X	23.50	15.74	7.76
5K	26.49	16.21	10.28
5X	24.32	15.12	9.20
π_1	27.21	18.00	9.21
π_2	20.75	12.37	8.38

表 3 安宁磷矿正反浮选各阶段矿浆 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

浓度测定结果

Table 3 The concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in Anning phosphate flotation

测定项目	总质量浓度/ (mg/L)	Ca^{2+} 质量浓 度/(mg/L)	Mg^{2+} 质量浓 度/(mg/L)
磨矿后上层清液	57.54	47.95	9.59
加药后矿浆	75.65	53.28	22.37
浮选精矿 4K	265.31	135.58	129.73
正浮尾矿 4X ₁	45.82	24.29	21.53
反浮尾矿 4X ₂	82.36	41.45	40.91
浮选精矿 5K	274.9	213.1	61.8
正浮尾矿 5X ₁	23.55	10.66	12.89
反浮尾矿 5X ₂	61.59	44.75	16.84

从表 2、表 3 中钙镁离子测定结果可以看出,正浮选尾矿水中 Ca^{2+} 、离子浓度较低, Ca^{2+} 质量浓度不到 25 mg/L, Mg^{2+} 质量浓度只有 20 mg/L,并未达到影响磷矿正浮选浓度限值(Ca^{2+} 100 mg/L, Mg^{2+} 50 mg/L),可以直接返回正浮选使用;反浮选精尾矿 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度很高(总浓度精矿达 270 mg/L,尾矿达到 80 mg/L),且 $\text{pH}=6$ 左右,不能够直接返回到正浮选,但是可以直接返回反浮选作为循环水利用.

显然,在云南磷矿正反浮选实践中,反浮选精矿可直接输送到下游制酸,而将正反浮选尾矿水分别浓缩、过滤,滤饼尾矿渣堆存,溢流、滤液各自返回到正反浮选作业,不须输送尾矿矿浆,既对回水进行了有效利用,又避免了尾矿库带来的安全隐患以及尾矿输送带来的一系列问题.

4 结 语

a. 钙镁离子对云南晋宁、安宁磷矿正浮选影

响较大. 选矿水循环回用时, Ca^{2+} 离子累积到 100 mg/L、 Mg^{2+} 离子累积到 50 mg/L 时, 继续回用则会影响磷矿正浮选, 需去除.

b. 钙镁离子对昆阳磷矿反浮选影响不大. 采用单一反浮选工艺时, 选矿废水可直接回用.

c. 晋宁、安宁磷矿实验室闭路试验正浮选尾矿水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度较低, 并未达到影响磷矿正浮选浓度限值, 可以直接返回正浮选使用. 在磷矿的浮选实践中, 选矿废水可否正浮选直接返回正浮选, 反浮选直接返回反浮选, 有待进一步研究.

参考文献:

[1] 谢百勤. 大峪口磷矿选矿废水处理及循环利用研究[D]. 武汉: 武汉工程大学环境与城市建设学

院, 2011.

[2] 武汉理工大学. 放马山磷矿 1 吨/日扩大连续试验报告[R]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.

[3] 武汉工程大学. 宜昌中孚磷矿 1 吨/日扩大连续试验报告[R]. 武汉: 武汉工程大学, 2006.

[4] 陈玉千, 松全元. 回水中几种离子对铁正浮选的影响[J]. 中国矿业, 1996, 5(2): 32-35.

[5] 胡立嵩, 罗廉明. 水质对大冶铁矿选矿厂浮选指标的影响[J]. 有色金属: 选矿部分, 2004(3): 29-33.

[6] 刘爽, 孙春宝, 陈秀枝. 钙、镁、硫酸根离子对会泽铅锌矿硫化矿浮游性的影响[J]. 有色金属: 选矿部分, 2007(2): 26-28.

[7] 耿思清. 磷矿浮选厂废水的处理及循环利用[J]. 贵州化工 2005, 30(4): 33-34.

[8] 张亚东, 李冬莲. 云南晋宁磷矿选矿回水对浮选指标影响研究[J]. 化工矿物与加工, 2012, 41(3): 1-3.

Effect of calcium and magnesium ions on Yunnan phosphate flotation and backwater treatment process

LI Dong-lian, QIN Fang, ZHANG Ya-dong

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

Abstract: To research the influence of high concentration of mineral calcium and magnesium ions on Yunnan phosphate ore flotability, a large amount of ore dressing wastewater ions and components was added in Jinning, Anning and Kunyang phosphate flotation process in Yunnan. The effect of flotation was studied based on the changes of phosphorus recovery and phosphate grade. The results reveal that the increase of concentration of calcium and magnesium ions impacts Jinning and Anning phosphate direct-flotation, but do not impact Kunyang phosphate reverse-flotation. The concentration of calcium and magnesium ions in flotation tailing-water of Jinning and Anning was determined. The results show that when the concentration of calcium and magnesium ions is 45mg/L in direct-flotation tailings water, direct-flotation is not impacted, positive-flotation tailings water can be directly return to positive-flotation process; only when the concentration of calcium and magnesium ions is over 100 mg/L, direct-flotation water mixed with reverse-flotation water must be disposed.

Key words: calcium ion; magnesium ion; Yunnan phosphate-ore; flotation; backwater

本文编辑: 龚晓宁