

文章编号:1673-9981(2016)03-0224-05

铜硫钨多金属矿尾矿水回用对浮选影响的研究*

李瑞, 陈远林

广东省资源综合利用研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,
广东省矿产资源综合开发利用重点实验室, 广州 广东 510650

摘要:某复杂铜硫钨多金属矿石中磁黄铁矿含量高, 造成尾矿水酸度大, 金属离子含量高. 针对此特点, 研究了该矿山尾矿水回用对浮选过程的影响, 并探讨其影响机理. 结果表明, 与使用自来水相比, 使用尾矿水所得的铜精矿 Cu 品位下降、 WO_3 含量升高; 硫精矿 S 回收率及钨粗精矿 WO_3 回收率均下降; 尾矿水中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} 可减少捕收剂在白钨矿表面的吸附量, 从而影响白钨矿的浮选.

关键词:多金属矿; 磁黄铁矿; 尾矿水回用; 金属离子

中图分类号:TD923

文献标识码:A

选矿行业每年消耗大量水资源, 同时每年排放的尾矿水达 36 亿吨^[1], 是工业废水的主要来源. 如果这些尾矿水直接排放, 不仅对环境造成污染, 而且严重浪费水资源. 目前, 处理尾矿水最有效的方法是将其循环利用.

尾矿水经多次循环使用后, 含有大量的金属离子和药剂组分, 这对浮选过程会产生不良影响, 如增加药剂消耗、降低回收率、影响精矿质量等, 致使许多矿山无法将尾矿水有效回用. 陈玉千等^[2]研究了多种无机离子对铁正浮选的影响, 指出大量 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的存在确实对铁矿的正浮选产生一定的影响. 胡立嵩等^[3]通过在清水中添加不同的组分模拟选矿厂回水, 对其中 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} 以及悬浮物等组分对浮选的影响进行了相关研究, 发现水中 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} 及悬浮物含量达到一定浓度时对铜、硫浮选精矿指标均产生不利影响. 刘爽等^[4]以方铅矿、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 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} , 研究其对矿物可浮性的影响. 试验结果表明 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 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.

本文以某铜硫钨复杂多金属矿为研究对象, 考查尾矿水回用对浮选过程的影响, 并探讨其影响机理, 为同类矿石的尾矿水合理回用提供理论指导.

1 试样与性质

1.1 单矿物性质

试验用白钨矿单矿物取自云南南温河钨矿, 化学分析结果列于表 1. 由表 1 可知, 白钨矿矿样中 WO_3 质量分数为 78.79%, 纯度为 97.75%.

表 1 白钨矿元素分析结果
Table 1 The element analysis of scheelite

元素	WO_3	SiO_2	CaO	P_2O_5
含量 $w/\%$	78.79	0.45	0.42	0.053

1.2 实际矿物性质

实际矿石取自我国华南某大型硫化矿与氧化矿共生的复杂多金属矿山, 原矿多元素分析结果列于

收稿日期: 2016-07-05

* 基金项目: 广东省省级科技计划项目(2014B070706024); 广州市科技计划项目(201504010011); 广东省专项资金项目(2016GDASPT-0104)

作者简介: 李瑞(1989-), 男, 江西赣州人, 硕士.

表2,主要矿物组成列于表3。由表1、表2可知,原矿品位为0.60%Cu、19.94%S、0.16%WO₃,可综合回收的硫化矿物为黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿,氧化矿

物为白钨矿。其中,磁黄铁矿含量高达12.695%。脉石矿物主要为云母和石英,其次是方解石、绿泥石、长石和角闪石等。

表2 原矿多元素分析结果

Table 2 The element analysis of raw ore

元素	Cu	WO ₃	Bi	Sn	Mo	S	Pb	Zn
含量 w/%	0.60	0.16	0.034	0.01	0.038	19.94	0.047	0.13
元素	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	CaCO ₃	CaF ₂	Fe	As	Mn	TiO ₂
含量 w/%	0.14	8.30	5.52	0.98	23.72	0.022	0.039	1.34
元素	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	
含量 w/%	1.98	0.052	5.10	6.33	6.31	28.87	0.029	

注:1)单位 g/t。

表3 原矿主要矿物组成

Table 3 The main mineral composition of raw ore

矿物	白钨矿	黑钨矿	黄铜矿	铜蓝	黄铁矿	磁黄铁矿	石英	正长石
含量 w/%	0.179	0.007	1.687	0.058	28.211	12.695	13.967	3.065
矿物	绢云母	黑云母	金云石	辉石	角闪石	钙铁榴石	绿帘石	绿泥石
含量 w/%	6.697	5.448	5.837	1.247	2.151	1.382	1.644	3.598
矿物	方解石	磁铁矿	赤铁矿	褐铁矿	钛铁矿	其它		
含量 w/%	3.982	0.126	0.210	4.233	0.008	3.568		

1.3 试验用水

试验用水分别为自来水和矿山尾矿水,两种水的主要金属离子浓度列于表4。由表4可知,尾矿水中Cu²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺和Fe³⁺浓度均远高于自来水。

表4 水样金属离子分析结果

Table 4 The metal ions analysis of water

水样	离子浓度/(mol·L ⁻¹)			
	Cu ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
自来水	0.003×10 ⁻³	0.30	0.06	0.002
尾矿水	0.24	7.80	3.27	0.23

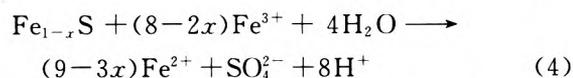
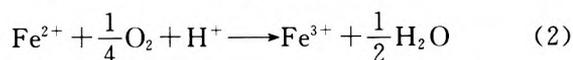
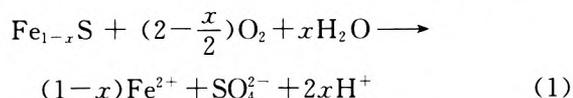
2 试验结果及讨论

2.1 尾矿水回用对铜硫浮选的影响

在铜硫浮选条件试验的基础上,分别以自来水和矿山尾矿水为试验用水进行铜硫浮选闭路试验,以研究尾矿水回用对铜硫浮选的影响。按图1所示

的原则流程进行试验,磨矿时添加石灰6 kg/t,铜浮选为一粗三精二扫,添加DY-1 4 g/t、丁基黄药20 g/t、2号油0.5 g/t、石灰3 kg/t;硫浮选为一粗一精一扫,添加硫酸750 g/t、戊基黄药120 g/t。试验结果列于表5,由表5可知,与用自来水相比,使用尾矿水为试验用水所获得的铜精矿Cu品位显著下降,而WO₃含量升高。同时,硫精矿中S回收率也显著下降。

本研究采用的原矿中磁黄铁矿含量较高,在水和氧气的作用下,磁黄铁矿表面可发生以下反应^[5]:



在此循环反应的过程中,产生了大量的酸,致使选矿过程排放的尾矿水呈酸性^[6]。水体中因此溶解

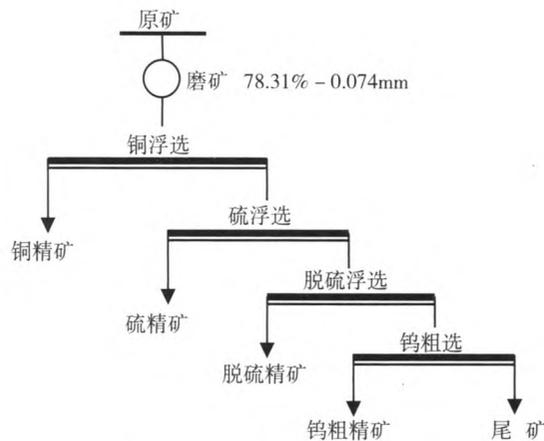


图1·铜硫钨浮选试验的原则流程

Fig.1 The principal flowsheet of copper sulfur tungsten flotation tests

了大量 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 等金属离子,在尾矿水回用的过程中会对浮选造成不利的影响.此外,尾矿水中不可避免地存在残留的浮选药剂,因而造成了铜浮选过程中白钨矿进入铜精矿,使铜精矿中 WO_3 品位升高.

关于尾矿回水对铜硫浮选的影响,国内外学者都进行过一些研究.胡立嵩^[3,7]认为,浮选用水中悬浮物使铜精矿品位降低,可能是悬浮物将不同矿物包裹,表面性质有“趋同缩异”趋向,导致不同矿物对黄药吸附的差别减小;魏明安^[8]指出,矿浆中阳离子对硫化铜矿浮选的影响基本上是由于离子浓度高时消耗了捕收剂而造成的假象抑制;Senior等^[9]认为, Fe^{3+} 等金属离子以氢氧化物形式无选择性沉淀在黄铜矿等硫化矿物表面,降低了矿物可浮性,也对浮选分离的选择性造成影响.

表5 尾矿回水对铜硫浮选的影响试验结果

Table 5 The influence of tailing water on copper sulfur flotation

试验用水	产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
			Cu	S	WO_3	Cu	S	WO_3
自来水	铜精矿	2.33	19.79	31.57	0.02	77.13	3.86	0.34
	硫精矿	36.23		42.63	0.04		80.97	8.85
	硫浮选尾矿	61.44	0.14	4.71	0.23	22.87	15.17	90.81
	原矿	100.00	0.60	19.07	0.16	100.00	100.00	100.00
尾矿水	铜精矿	2.76	16.83	33.29	0.06	77.33	4.78	1.04
	硫精矿	33.42		44.12	0.02		76.75	4.14
	硫浮选尾矿	63.82	0.14	5.56	0.24	22.67	18.47	94.82
	原矿	100.00	0.60	19.21	0.16	100.00	100.00	100.00

2.2 尾矿回水对钨浮选的影响

2.2.1 尾矿回水对实际矿物浮选的影响

分别以自来水和尾矿水为试验用水,对硫浮选尾矿进行脱硫浮选及钨粗选试验,以研究尾矿水回用对钨浮选的影响.试验原则流程如图1所示,脱硫浮选为一粗一扫,添加 Na_2CO_3 750 g/t、戊基黄药 150 g/t、2号油 5 g/t;钨粗选添加碳酸钠 6.5 kg/t、水玻璃 1.5 kg/t、TM 100 g/t,试验结果列于表6.由表6可知,与使用自来水相比,在使用尾矿水的条件下,钨粗精矿 WO_3 回收率显著下降.

2.2.2 金属离子对单矿物浮选的影响及机理

为了研究尾矿水对钨浮选的影响机理,在水玻璃用量 1500 mg/L、捕收剂 TAB-3 50 mg/L 的条件下,考察了 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 对白钨矿单矿物浮选行为以及捕收剂在白钨矿表面吸附量的影响,结果如图2、图3所示.由图2、图3可知,三种离子的存在都明显降低了白钨矿的浮选回收率及捕收剂在白钨矿表面的吸附量.随着浮选溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度增大,白钨矿浮选回收率及捕收剂在白钨矿表面的吸附量逐渐降低.沈慧庭、宫中桂^[10]曾提出,随着矿浆中 Ca^{2+} 浓度增大,过量的 Ca^{2+} 与 RCOO^- 作用生成沉淀,不仅消耗捕收剂,而且使分选的选择性变差,从而恶化了白钨矿的浮选.由此

可知,尾矿水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 等金属离子使捕收剂在白钨矿表面的吸附量降低是导致钨浮选回收率降低的重要原因之一。

表 6 尾矿水对钨浮选的影响试验结果

Table 6 The influence of tailing water on tungsten flotation

试验用水	产品名称	产率/%	WO_3 品位/%	WO_3 回收率/%
自来水	脱硫精矿	31.63	0.10	15.01
	钨粗精矿	12.23	1.18	68.48
	尾 矿	56.14	0.06	16.51
	给矿(硫浮选尾矿)	100.00	0.21	100.00
尾矿水	脱硫精矿	30.50	0.11	15.41
	钨粗精矿	12.10	1.00	55.59
	尾 矿	57.40	0.11	29.00
	给矿(硫浮选尾矿)	100.00	0.21	100.00

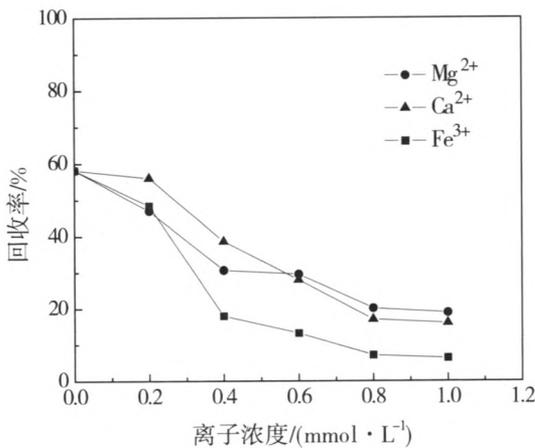


图 2 金属离子对白钨矿浮选行为的影响

Fig. 2 The influence of metal ions on scheelite flotation

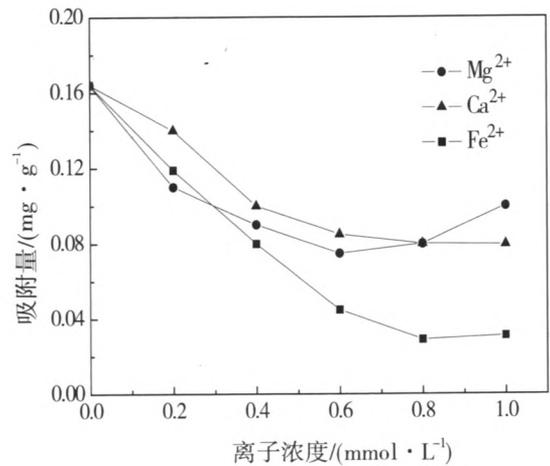


图 3 金属离子对捕收剂在白钨矿表面吸附量的影响

Fig. 3 The influence of metal ions on the adsorption capacity of collector in scheelite surface

3 结 论

(1)铜硫钨多金属矿尾矿水回用时,对铜、硫、钨的浮选都造成了一定程度的不良影响.与使用自来水相比,使用尾矿水所获得的铜精矿 Cu 品位降低、 WO_3 含量上升;硫精矿 S 回收率及钨粗精矿 WO_3 回收率均显著下降。

(2)尾矿水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} 的存在使捕收剂在白钨矿表面的吸附量降低,从而使白钨矿的浮选回收率降低。

(3)尾矿水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} 等金属离子的存在是尾矿水回用导致铜硫钨浮选指标变差的重要

原因之一。

参考文献:

[1] 周强,戈保梁,聂琪.某硫化铜钼选厂尾矿回水利用研究[J].矿冶工程,2010,30(3): 40-45.

[2] 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.

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

[4] 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.

- [5] GEOFFREY S SIMATE, SEHLISELO N. Acid mine drainage: challenges and opportunities [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2 (3): 1785-1803.
- [6] 白润才,李彬,李三川,等. 矿山酸性废水处理技术现状及进展[J]. *长江科学院院报*, 2015, 32(2): 14-19.
- [7] 胡立嵩,罗廉明. 选矿废水中悬浮物对磨矿和浮选影响的研究[J]. *云南冶金*, 2005, 34(3): 17-19.
- [8] 魏明安,孙传尧. 矿浆中的难免离子对黄铜矿和方铅矿浮选的影响[J]. *有色金属*, 2008, 60(2): 92-95.
- [9] SENIOR G D,等. 金属氢氧化物与捕收剂对黄铜矿浮选的影响[J]. *国外金属矿选矿*, 1991(10): 14-23.
- [10] 沈慧庭,宫中桂. 白钨矿浮选中方解石的影响及消除影响的方法和机理研究[J]. *湖南有色金属*, 1996, 12(2): 36-39.

Research on the influence of tailing water recycling on the flotation of copper-sulfur-tungsten polymetallic ore

LI Rui, CHEN Yuanlin

Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resource, Guangzhou 510650, China

Abstract: In the complex copper-sulfur-tungsten polymetallic ore, the content of pyrrhotite easily being oxidized is very high, as a result, the acidity and metal ions content of tailing water are also high. In the light of this, the influence of tailing water on flotation and the influence mechanism were discussed in this paper. The results shows that: compared with using fresh water, with the use of tailing water in flotation experiments, the grade of Cu in copper concentrate decreased while the content of WO_3 increased instead. Both the recoveries of S in sulfur concentrate and WO_3 in tungsten rough concentrate decreased. The Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} in tailing water would decrease the adsorption amount of collector on scheelite surface, and then brought adverse influenced to the flotation of scheelite.

Key words: polymetallic ore; pyrrhotite; tailing water recycling; metal ions