

钙、镁、硫酸根离子对会泽铅锌矿硫化矿浮游性的影响

刘 爽, 孙春宝, 陈秀枝

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 将尾矿水回用于浮选过程中已成为当今选矿废水治理的普遍趋势。对于多次循环利用后的选矿废水, 其中累积的药剂及无机离子会达到一定浓度。为了研究高浓度无机离子对矿物可浮性的影响, 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 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} , 通过回收率变化研究其对可浮性的影响, 并通过分光光度仪、SEM 等仪器对其影响机理进行分析。试验结果表明当加入的 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。

关键词: 可浮性; 方铅矿; 闪锌矿; 黄铁矿

中图分类号: TD952.2; TD952.3

文献标识码: A

文章编号: 1671-9492(2007)02-0026-03

选矿废水不仅总量大而且成分复杂, 有毒有害成分较多, 所含的药剂品种多而且浓度高, 同时选矿废水的 pH 值也往往不符合国家规定的排放标准, 如果将选矿废水直接排入自然水体中, 不仅对环境造成严重污染, 同时也是对水资源的浪费^[1]。目前, 对选矿废水进行治理与资源化综合利用、实行矿山清洁生产已经引起相当高的重视。

选矿废水经过多次循环利用后, 会累积大量的药剂及无机离子, 尤其是一些可溶性无机离子, 即使经过简单处理后, 也容易达到很高的浓度。取会泽铅锌矿的方铅矿和闪锌矿精矿的浓密机出水分别进行化验分析, 得到部分离子浓度比进水高出很多, 如 Ca^{2+} , 进水中浓度仅为 50mg/L 左右, 而浓密机出水却高达 200mg/L 以上; SO_4^{2-} 的浓度由进水中的 52mg/L 增加到 260 mg/L; Mg^{2+} 浓度也由进水中的 18mg/L 增加到 30mg/L 左右^[1,2,3]。将此精矿水循环利用, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 经过累积, 会达到更高的浓度。

陈玉千、松全元^[4]等人研究了儿种无机离子对铁正浮选的影响, 指出大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 存在时确实对铁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, 对选矿厂循环水所含的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 以及黄药对浮选流程的影响做了相关的研究。本文主要研究大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 对会泽铅锌矿方铅矿、闪锌矿和黄铁矿浮游性的影响。

1 试验物料、药剂和研究方法

1.1 试验物料和药剂

试验采用的方铅矿、闪锌矿、黄铁矿均取自云南会泽铅锌矿, 矿物首先用外包洁净白布的铁锤锤成 -3 mm 的块状颗粒, 经手选后用瓷球磨机磨至 -0.147+0.045 mm 粒级, 经化学分析和物相鉴定, 矿样的纯度均在 95% 以上。

本试验以乙基钾黄药作为捕收剂, 分子量 160.29, 化学纯。其他药剂均为分析纯, 试验用水为去离子水。

1.2 试验设备和研究方法

试验用 XFG 挂槽浮选机, 每次试验取单矿物 2.0g, 置于超声波清洗器对其进行表面清洗, 时间 5 min, 然后静置 30min, 倒去上层清液, 放入 40ml 浮选槽中, 搅拌 2min 后加入影响离子, 2min 后开始刮泡, 最后上浮产品和尾矿经过滤烘干, 分别称重, 计算回收率。

2 试验结果及分析

2.1 Ca^{2+} 浓度对方铅矿、闪锌矿和黄铁矿浮游性的影响

在黄药浓度为 2×10^{-4} mol/L 的浮选体系中, 钙离子浓度从 0 增加到 4000mg/L, 方铅矿和黄铁矿的回收率明显降低, 其中黄铁矿的变化更加明显。钙离子浓度达到 500mg/L, 黄铁矿回收率已降至 30% 左右, 而钙离子浓度在 200~4000mg/L 之间增加时, 黄铁矿回收率下降趋势逐渐变慢; 钙离子浓度从 0 增加到 4000mg/L, 方铅矿回收率由 93% 下降到 50% 左右。而钙离子浓度在 0~3000mg/L 范围内, 对锌的浮选基本没有影响, 只有钙离子浓度达到 3000 mg/L 以后, 对锌的回收率才略有降低。

收稿日期: 2006-10-30

作者简介: 刘爽 (1981-), 女, 辽宁铁岭人, 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 硕士。

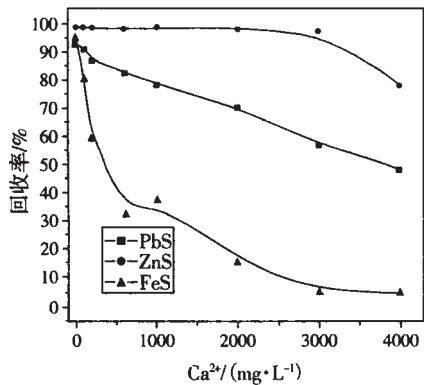


图 1 钙离子含量对单矿物回收率的影响

Fig 1 Effect of Ca^{2+} on the floatability of single mineral

改变 pH 值重复试验, 当 pH10, Ca^{2+} 浓度达到 500mg/L 时, 方铅矿回收率降到 30%左右; Ca^{2+} 浓度达到 2000mg/L 时, 闪锌矿回收率降到 65%左右; Ca^{2+} 浓度 110mg/L 时, 黄铁矿回收率 60%左右。说明在碱性条件下, 钙离子对这三种矿物的可浮性影响更加明显。

2.2 Mg^{2+} 浓度对方铅矿、闪锌矿和黄铁矿浮游性的影响

在黄药浓度为 $2\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的浮选体系中, 镁离子浓度由 0 增加到 400mg/L, 方铅矿和闪锌矿的回收率都基本无变化, 黄铁矿的回收率随着镁离子的增多而显著降低。镁离子由 0 增加到 50mg/L, 黄铁矿的回收率下降较快, 再继续加入镁离子, 铁回收率下降趋于平缓。

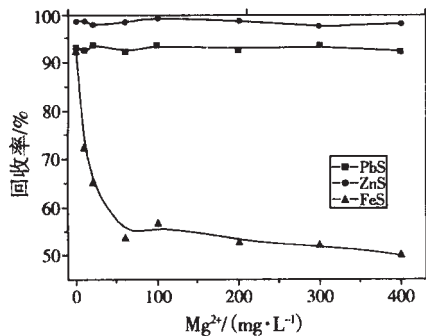


图 2 镁离子含量对单矿物回收率的影响

Fig 2 Effect of Mg^{2+} on the floatability of single mineral

调节 pH 值重复试验, 结果显示镁离子对三种矿物可浮性的影响并无大的变化。pH10, Mg^{2+} 浓度取 200mg/L 时, 方铅矿的回收率依然可达到 94%左右, 闪锌矿的回收率可以达到 97%左右, Mg^{2+} 浓度取 20mg/L 时, 黄铁矿的回收率依然只有 50%左右。说明 Mg^{2+} 对这三种矿物的影响不随 pH 值的改变而变

化。
2.3 SO_4^{2-} 浓度对方铅矿、闪锌矿和黄铁矿浮游性的影响

在黄药浓度为 $2\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的浮选体系中, 硫酸根离子在 0~5000mg/L 范围内逐渐增加时, 方铅矿和闪锌矿的回收率都基本无变化, 而黄铁矿的回收率随着硫酸根离子的增多而回收率下降, 在硫酸根离子浓度达到 4500mg/L 时, 回收率降到最低, 在 68%左右。

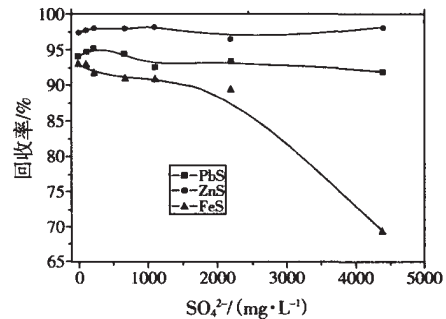


图 3 硫酸根离子对单矿物回收率的影响

Fig 3 Effect of SO_4^{2-} on the floatability of single mineral

调节 pH 值重复试验, pH10 时, SO_4^{2-} 浓度取 2000mg/L, 方铅矿的回收率可达到 92%左右, 闪锌矿的回收率有 97%左右, 黄铁矿的回收率也有 90%左右, 基本都没有变化。说明在碱性条件下, 硫酸根离子对三种试验矿物浮游性的影响依然没有改变。

2.4 机理分析

将黄药和氯化钙按照不同比例配成溶液, 分别检测波长 190~400nm¹ 范围内的吸收峰曲线。结果显示, 黄药与 Ca^{2+} 溶液混合后, 黄药的吸收峰没有发生改变, 故初步断定, Ca^{2+} 并没有作用到黄药, 进而假设 Ca^{2+} 是与矿物作用从而影响到单矿物浮选

表 1 Ca^{2+} 作用后的黄铁矿表面元素定量分析结果
Tab 1 Quantitative analysis results of pyrite surface element reacted by Ca^{2+}

元素	k 比	ZAF 修正值	重量百分比/%	原子百分比/%
S	0.44456	1.0156	40.1669	53.7983
Ca	0.00671	0.9758	0.6314	0.6765
Fe	0.54873	0.8505	59.2017	45.5252

表 2 黄铁矿表面元素定量分析结果

Tab 2 Quantitative analysis results of pyrite surface element

元素	k 比	ZAF 修正值	重量百分比/%	原子百分比/%
S	0.41727	1.0212	37.5317	51.2596
Ca	0.00201	0.9897	0.1867	0.2040
Fe	0.57094	0.8623	60.8188	47.6907

的回收率。

为验证单矿物与 Ca^{2+} 之间是否发生了作用,对样品进行了 SEM 检测,但在试验浓度下,结果未能如愿,考虑到有可能是由于生成物的含量太少而无法测量,故而试验中增加了 Ca^{2+} 用量和作用时间。具体方法⁴为取 2 g 黄铁矿单矿物矿样放入含有 500ml 浓度为 10% 的氯化钙溶液的容量瓶中,隔 2h 颠倒 10min, 30h 后过滤,滤饼用去离子水清洗三次,自然风干,然后将样品送去 SEM 检测,结果如表 1、表 2 所示。

由表 1、2 分析结果可知,经过 Ca^{2+} 作用后的黄铁矿表面 Ca^{2+} 百分含量比原来高了 0.5%,考虑到矿物表面已经用去离子水清洗干净,故排除是物理吸附的可能,从而更加确认 Ca^{2+} 与黄铁矿表面是产生了一定的作用。

3 结论

1. 试验中,钙、镁、硫酸根离子的浓度变化对闪锌矿的浮选基本无影响;方铅矿的回收率只有在钙离子浓度达到 1000mg/L 后才有一定降低,而本试验用量的镁离子和硫酸根离子都不影响其回收率;黄铁矿的回收率在钙离子浓度达到 500mg/L、镁离子浓度达到 50mg/L 和硫酸根离子达到 3000mg/L 后都有明显的降低。由此可见,本试验中闪锌矿的浮游性

比方铅矿和黄铁矿稳定。

2. 钙、镁、硫酸根三种无机离子中,钙离子浓度达到 1000 ng/L 以后,对方铅矿和黄铁矿的浮游性有较明显的影响;镁离子在试验浓度下方铅矿和闪锌矿的浮游性基本没有影响,但对黄铁矿的影响较为明显;硫酸根离子浓度达到 3000 ng/L 以后,可使黄铁矿的回收率降到 80% 以下。

3. 碱性条件下,镁离子和硫酸根离子对三种矿物浮游性的影响基本没有变化,但试验浓度下,钙离子对三种矿物浮游性的影响被加剧。

参考文献

- [1] 吕晓兵,张家会. 回水对选矿过程影响的研究 [J]. 江西冶金, 2001, 21(2): 39- 42.
- [2] 北京矿冶研究总院. 云南驰宏锌锗股份有限公司深部混合矿扩大连续浮选试验研究 [R]. 2003.
- [3] 北京矿冶研究总院. 复杂难处理富锗铅锌硫化氧化混合矿的选矿新技术研究 [R]. 2003.
- [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] 陈经华,孙传尧. 白铅矿浮选体系中硫化钠作用机理研究 [J]. 国外金属矿选矿, 2006(2): 19- 20.

EFFECT OF Ca^{2+} 、 Mg^{2+} AND SO_4^{2-} ON FLOATABILITY OF SULFIDE MINERAL OF HUIZE LEAD-ZINC ORE

LIU Shuang, SUN Chunbao, CHEN Xiuzhi

(State Key Laboratory of High- Efficient Mining and Safety of Metal Mines Mining of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT

It has become a trend that the tailings water is recycled to floatation in the treatment of floatation wastewater. The drugs and inorganic ions are aggregated to a high concentration in the floatation wastewater after several recycle treatment. In order to study the influence to the floatation of the inorganic ions in high concentration, it was discussed through the various recovery and analyzed by using some devices like spectrophotometer, SEM and so on, when lots of Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} were added to the floatation water of the three pure minerals which are the galena, sphalerite and pyrite from Huize Lead-Zinc Ore. The recovery of three minerals will fall in some different extent when the concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} reach a critical value.

KEY WORDS: floatability; galena; sphalerite; pyrite