

【环境工程】

双碱法处理磷矿选矿工艺废水及循环利用研究

罗惠华, 李冬莲, 王玉林, 魏以和

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430073)

摘要: 根据磷矿浮选工艺要求和废水的性质, 利用CaO和 Na_2CO_3 两碱处理选矿废水, 废水循环回用, 达到回水的100%利用, 即“零排放”。该工艺既防止了浮选废水对环境的潜在污染, 降低了浮选药剂消耗, 又充分利用了水资源, 工艺简单, 易于工业化。

关键词: 磷矿浮选; 循环利用; 双碱法处理废水

中图分类号: X751.03; TD971.3

文献标识码: A

文章编号: 1007-9386(2008)03-0048-03

Research on Treatment Phosphorite Processing Wastewater with Double Alkali and Recycling Utilization

Luo Huihua, Li Donglian, Wang Yulin, Wei Yihe

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Hubei Wuhan 430073)

Abstract: Based on the requirement of phosphorite processing technology and the characters of wastewater, the technology of treatment phosphorite processing wastewater with CaO and Na_2CO_3 and recycling utilization of wastewater was studied. The utilization ratio of wastewater is 100%. The experiment results indicate that the technology can prevent the potential environmental pollution causing by wastewater, and reduce the amount of flotation agent. The water resource can be utilized fully. The technology is briefness and industrialization.

Key words: phosphorite flotation; recycling utilization; treatment wastewater with double alkali

我国磷矿资源丰富, 仅次于美国、摩洛哥, 居世界第三位, 是世界上重要的磷化工产品生产国。尽管我国磷矿资源十分丰富, 但大部分属沉积磷块岩。这类矿石品位低, 杂质多, P_2O_5 含量的平均值只有17%~22%, 且80%磷矿含镁量偏高, 嵌布粒度细。在开采利用此类磷矿资源的过程中, 主要是采用浮选法来提高磷矿的品位, 降低杂质含量。针对不同的矿石, 采用不同的浮选工艺: 对于风化的硅质磷块岩, 采用擦洗脱泥获得高品位的磷矿, 废水直接回用, 如云南海口磷矿; 对于高镁低硅磷矿采用反浮选或双浮选工艺, 废水也可直接回用, 如贵州的瓮福磷矿; 对于硅钙质磷块岩的选矿主要是正一反浮选工艺, 会产生大量的废水, 据统计每处理1t原矿需要4~6 m^3 的清水, 一个年处理10万t的选矿厂需用水40~60万 m^3 。如果在正浮选工艺中采用碳酸盐矿物抑制剂(S系列等药剂), 这类药剂主要为萘、菲的磺化物甲醛缩聚物, 对环境不友好且难以降解, 废水的危害较大, 难以处理。近几年来, 此药剂逐渐被淘汰, 实现无碳酸盐矿物抑制剂浮选, 废水的处理就简单了, 作者利用CaO和 Na_2CO_3 两碱处理废水, 此法称为“双碱法”, 处理后的废水直接回到浮选工艺中。

1 磷矿浮选废水对环境的危害及废水治理的现状

磷矿石的性质及选矿工艺与药剂决定了磷矿选矿废水的复杂性。一般而言, 磷矿浮选废水的pH值、 COD_{Cr} 、SS(悬浮物含量)、P、S、F等大大超出了国家工业废水二级标准(pH值: 6~9, COD_{Cr} : 150mg/L, SS: 200mg/L, TP: 1.0mg/L, S: 1.0mg/L, F: 10mg/L)^[1]。由于在正反浮选中, 添加了pH值调整剂(碳酸钠、硫酸等), 导致选矿废水的pH值发生变化, 会抑制细菌和微生物的生长, 妨碍水体自净, 破坏正常的水环境。所用的其他调整剂、起泡剂和抑制剂等, 有的是含有苯环的化合物, 在水中残存时间长, 不易被微生物所降解, 对水体微生物极其有害; 捕收剂主要是脂肪酸类物质, 直接排放会阻碍空气进入水体, 使水体缺氧恶化; 此外磷酸盐的存在也会导致水体产生富营养化。再加上我国许多矿山地区水资源并不丰富, 工业用水与农业用水经常发生冲突。因此, 磷矿废水如果不加以处理而直接排入水体, 会对矿山地区的水质产生非常恶劣的影响, 并进而影响矿山地区的社会效益和经济效益。由于上述种种原因, 如何处理与回收利用磷矿浮选废水, 已引起诸多选矿、环保专家的密切关注并进行了相关的研究。在磷矿选矿废水的处理上采用了化学混凝法^[2-4]、电化学

法^[5-6]、生物法^[7-8], 这些方法存在投资过大, 处理成本过高, 工业上难以实现。在笔者的研究中, 采用“双碱法”处理正反浮选工艺的选矿废水, 实现了废水全部回用, 且选矿指标优于清水工艺。因此, 在现有的选矿厂只需尾矿库设有回水系统就可以实现回水的利用。

2 废水的来源及性质

磷矿正反浮选选矿厂通常有两大类废水, 即精矿废水和尾矿废水。精矿废水包括浓密机溢流水和过滤机的滤液, 浮选精矿其固含量通常只有20%, 作为产品, 必须经过浓缩和过滤, 将会产生大量的废水, 该水呈酸性。尾矿废水由正浮尾矿浆、反浮尾矿浆和车间地坪冲洗水经尾矿库沉淀后的外排水。

在宜昌磷矿的吨级扩大性试验中, 对选矿工艺废水进行的分析, 废水由宜昌市夷陵区环境监测站分析, 结果见表1。

表1 正反浮选工艺废水分析结果

废水	pH值	SS含量 (mg/L)	COD值 (mg/L)	磷酸盐 (mg/L)	硫酸盐 (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	总硬度 (mg/L)
正浮尾矿废水	10.91	7 097	250	65.0	2 340	10.8	257
反浮尾矿废水	5.19	886	78.8	116	2 870	2.42	2 910
精矿废水	5.77	827	35.8	80.6	3 520	2.08	3 010
混合尾矿废水	9.41	145	34.0	2.79	1 840	5.65	921

从表1中可知, 正浮尾矿水的pH值、SS含量、COD的值较高, 由于在磷矿浮选过程中, 由于添加碱性pH值调整剂与分散剂, 使选矿尾矿水呈碱性, 且矿泥呈高度分散而不易澄清。将反浮尾矿水与正浮尾矿水混合之后, 由于两废水的性质不同, 一个是碱性废水, 另一个是弱酸性废水, 两者的废水中胶体粒子带有同种电荷, 互相排斥致使胶粒很难聚集成较大的粒子而沉降。混合之后改变这种稳定结构, 破坏电荷平衡的物质, 使胶粒互相靠近聚集沉降。同时减低了SS含量、COD的值, 以及磷酸盐、硫酸的含量。由于在反浮选中添加了硫酸和磷酸作为磷酸盐的调整剂、抑制剂, 因此选矿废水中 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的含量较高, 且对碳酸盐矿物(方解石、白云石)有一定的分解作用导致废水中的硬度较高。

3 废水对浮选工艺的影响及废水处理

废水循环利用与生产工艺流程密切相关。选矿废水循环利用要解决的问题是, 循环过程中废水中的各种离子会不断“积累”, 到一定程度就会对选矿指标产生较大影响, 严重时可以使生产无法进行。此次扩大性磷矿浮选工艺, 采用正一反浮选两段作业, 先在碱性条件下浮磷抑硅, 得到的泡沫精矿再在酸性条件下抑磷浮镁, 反浮选的槽内物质为最终磷精矿产品。

相关资料表明, 影响正浮选作业的主要是 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} , 其次是 SiO_3^{2-} 和 RCOO^- , PO_4^{3-} 在正浮选会对磷矿物有较强的抑制作用, Ca^{2+} 会沉淀捕收剂, 导致捕收剂的用量增加; 反浮选则不受 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 影响。

3.1 反浮选精矿废水循环利用与处理

反浮选作业主要考察精矿废水在该作业循环回用过程中, PO_4^{3-} 的积累情况。在一定浓度范围内, PO_4^{3-} 是反浮选抑制剂的有效成分。有关研究表明, 废水经过多次循环后废水中的 PO_4^{3-} 浓度能达到平衡, 循环水中总磷含量不超过 45mg/L ^[9-10], 因此, 对浮选工艺没有任何不良影响, 相反还可减少浮选抑制剂的用量、节约药剂。因此, 精矿废水可以直接用于反浮选作业。但在此次扩大试验中精矿废水, 一部分返回到反浮选作业中, 但还存在精矿水过剩的现象, 如果直接回到正浮选, 存在大量 PO_4^{3-} 和 Ca^{2+} 对正浮选有较大的危害, 故必须经过处理, 将它们的浓度降低到一定程度后, 废水才能返回正浮选使用。在试验中, 利用“双碱法”处理过剩的精矿废水。首先, 精矿浆在沉淀池中沉淀, 精矿废水溢流进入废水池中, 在废水中添加一定量的CaO乳, 使废水的pH值达到10.5左右, 利用 Ca^{2+} 去除 PO_4^{3-} 和 RCOO^- , 澄清一段时间之后, 直接在废水中添加 Na_2CO_3 , 使pH值为11左右, 以便沉淀过剩的 Ca^{2+} 。澄清一段时间之后, 将上清液输送到高位水池作为正浮选回水利用。经过处理之后的废水送至宜昌市夷陵区环境监测站分析, 结果如表2。

表2 “双碱法”处理精矿废水的结果

废水	pH值	SS含量 (mg/L)	COD值 (mg/L)	磷酸盐 (mg/L)	硫酸盐 (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	总硬度 (mg/L)
未处理精矿废水	5.77	827	35.8	80.6	3 520	2.08	3 010
处理精矿废水	10.97	94	20.3	1.59	1.42	0.779	428

从表2中可知处理废水较未处理废水的SS、COD、磷酸盐、硫酸盐、总硬度降低了, 只有pH值升高, 这有利于降低正浮选中 Na_2CO_3 的用量, 降低选矿成本。

3.2 正浮选尾矿废水与反浮选尾矿水的处理与循环利用

由于正浮选工艺容易受水中各种药剂离子尤其是 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 影响。从表1可知, 正一反浮选尾矿水未混合前各种物质的含量较高。混合之后, SS、COD、磷酸盐、硫酸盐都有降低, 但总硬度还是很高, 必须经处理后才能循环使用, 也采用“双碱法”处理, 工艺如下: 在混合的尾矿浆中加入CaO乳使废水pH值上升到10.5左右, 这时可使 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、

RCOO^- 等都生成钙盐沉淀,从而可以将它们从循环水中分离出去。由于 CaO 乳有强烈的凝聚作用,细粒固体悬浮颗粒同时也凝聚沉降下来,加快了废水的澄清速度。但加入 CaO 乳却使回水中 Ca^{2+} 增加,影响正浮选作业。试验表明,在澄清液中加入 Na_2CO_3 ,可使 Ca^{2+} 的浓度降到对浮选无害的程度。尾矿水经过处理之后,对废水进行了分析,结果如表3。

表3 “双碱法”处理尾矿混合废水的结果

废水	pH值	SS含量 (mg/L)	COD值 (mg/L)	磷酸盐 (mg/L)	硫酸盐 (mg/L)	F^- (mg/L)	总硬度 (mg/L)
未处理混合尾矿废水	9.41	145	34.0	2.79	1 840	5.65	921
处理混合尾矿废水	10.15	102	10.7	1.02	1 030	5.23	248

从表3中可知处理废水较未处理废水的SS、COD、磷酸盐、硫酸盐、总硬度降低了,只有pH值升高,这有利于降低正浮选中 Na_2CO_3 的用量,降低选矿成本。在试验过程中,处理1t废水所需 CaO 和 Na_2CO_3 分别为2.5kg和0.5kg,经过估算,废水处理费用为1.00元/t,与清水的费用基本相当。但节约了水源。

4 清水与回水选矿指标

在此次扩大性试验中,获得了清水的流程试验结果和回水多天循环的流程试验结果,见表4,对比两试验9个班的流程样结果,从表中可知回水指标优于清水指标,在正浮选中药剂用量有所降低,见表5。在回水流程中,浮选作业采用的水全部为回水,未添加清水,本试验做到了回水100%利用,达到了“零

表4 清水与回水选矿指标

流程	$\text{P}_2\text{O}_5(\%)$					正浮选 回收率 (%)	反浮选 回收率 (%)	总回 收率 (%)
	原矿	正浮 精矿	正浮 尾矿	反浮 精矿	反浮 尾矿			
回水	19.42	25.32	4.16	30.52	8.94	94.01	91.44	85.95
清水	19.50	24.79	6.27	29.62	9.60	90.59	90.56	82.05

表5 试验的药剂制度与药剂成本

流程	正浮选药剂用量(kg/t精矿)			反浮选药剂用量(kg/t精矿)			药剂成本 (元/精矿)
	Na_2CO_3	Na_2SiO_3	OT-8	H_2SO_4	H_3PO_4		
回水	10.96	5.49	5.96	22.05	3.29		57.97
清水	13.99	5.62	6.66	19.56	2.26		59.87

排放”。

试验表明:正浮选利用回水之后,由于回水中有部分的药剂使得碳酸钠用量降低了3.03kg/t精矿,捕收剂也降低了0.7kg/t精矿。且精矿的回收率反而增加了3.42%。而反浮选中增加了硫酸和磷酸的用量,加强了对磷矿的抑制作用,精矿的回收率提高了0.88%,精矿总的回收率由82.05%提高到85.94%,增加了3.89%。且清水流程精矿的 P_2O_5 仅为29.62%, MgO 0.84%, SiO_2 14.11%;而回水流程的 P_2O_5 为30.52%, MgO 0.49%, SiO_2 14.87%。 MgO 含量由0.84%降至0.49%, SiO_2 波动不大;回水流程的精矿药剂成本较清水流程降低了1.9元/t精矿。

5 结语

采用 CaO 和 Na_2CO_3 两碱处理正反浮选选矿工艺废水,扩大性试验表明,“双碱法”处理的废水能循环利用,废水的回用率到达100%,完全做到了“零排放”,节约水资源,避免了废水对环境的影响,且使用废水后选矿技术指标优于清水流程的选矿指标,精矿的药剂成本降低了。

【参考文献】

- [1]GB8978—96,污水综合排放标准[S].
- [2]邓玉珍,等.化学混凝法处理矿山废水的试验研究[J].黄金,1997,18(3):48—52.
- [3]严发真,钟涛.磷矿浮选废水治理的探索与实践[J].化工矿物与加工,1999,(9):16—19.
- [4]孙家寿,李文勇.用黄铁矿烧渣处理选磷废水[J].化工矿山技术,1997,26(1):43—45.
- [5]孙家寿.Ec法处理选磷废水的研究[J].四川环境,1995,14(2):26—31.
- [6]孙家寿,钱仁俊.EF法处理选磷废水的研究[J].有色金属,1994,(1):19—21.
- [7]裴凤蓉.磷矿反浮选废水生物接触氧化法治理工艺研究[J].化工矿山技术,1991,(5):44—47.
- [8]余成.矿物的生物选别工艺新进展[J].国外选矿快报,1994,(23):1—5.
- [9]张泽强,钟康年.选磷废水循环利用试验研究[J].化学与生物工程,2004,(1):47—48.
- [10]钟康年,罗惠华,等.云南中品位磷块岩浮选扩大连续试验和回水的利用[J].矿冶,2002,(7):213—216.

【收稿日期】2008—03—20

(上接第44页)

因此,轮窑焙烧可采用炉渣、锯木屑、谷壳、秕谷、酒谷、芦苇渣和甘蔗渣等可燃性废料作燃料。明确专业技术人员管理焙烧工作,实行四班轮换制。焙烧投料做到勤投少打,视火候投料,适火焙烧加速轮窑周转,实现优质、高产、低耗的目标。炉渣灰淤泥空心砖的物理力学性能见表6。

表6 炉渣灰淤泥空心砖的物理力学性能

含水率 (%)	吸水率 (%)	软化系数	碳化系数	抗压强度 (MPa)
5~8	18~2	0.7~0.75	0.73	12.5~15.5
抗折强度 (MPa)	抗冻强度 (MPa)	砌体强度 (MPa)	导热系数 (W/m·℃)	空气隔声 (dB)
9.5~11.5	12.5~15.5	12.5~15.5	<1	35~40

【收稿日期】2008—03—06