

东北大学
硕士学位论文
丰宁银矿选矿废水利用对选银指标影响的研究
姓名：史宝林
申请学位级别：硕士
专业：矿物加工工程
指导教师：王成功;张淑敏
20031201

# 丰宁银矿选矿废水利用对选银指标影响的研究

## 摘 要

近年来随着我国对环保、水资源合理利用的日益重视，废水的循环再利用显得更加重要。丰宁银矿位于河北省承德市，处于滦河水源的上游，因为其地理位置的特殊性，选矿废水的再利用已成为急需解决的问题。

本文研究了选矿废水中的重金属阳离子对含银硫化矿浮选的影响，探讨了影响的主要作用机理，认为在中性、弱碱性条件下，各重金属阳离子主要是先与捕收剂黄药作用生成了黄原酸盐沉淀，消耗了部分的黄药，降低了捕收剂的有效作用浓度，从而阻碍了捕收剂在硫化矿物表面的吸附作用，降低了含银硫化矿的回收率。

在理论研究的基础上，对丰宁银矿原矿石开展了选矿废水利用对浮选指标影响的试验研究，其结果表明：废水中重金属阳离子的富集应小于上限  $2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ ，且其富集的趋势较缓慢，选矿废水循环利用对选银指标影响不大。如废水中重金属离子的含量接近富集上限时，应采取适当的措施对循环水进行处理。

原矿石的综合条件试验结果表明，精矿中银的回收率达到了 88.5%，丰宁银矿选矿废水直接循环利用是可行的。

关键词 选矿废水 废水利用 重金属阳离子 含银硫化矿

Study on the Influence of Waste Water of Mineral Processing  
on the Index of Silver concentration about Fengning Silver Company

## ABSTRACT

Recently, with the emphasis on the protection of environment and energy saving, it is more important to cleanly product in industry and recycle the energy especially the water. Fengning silver company lies in upper river of Luanhe in the city of Chengde in Hebei province, because of its special position, the reusing of the waster water in mineral processing is a urgent problem to resolve.

The influence of positive ion of heavy metal in the waste water on the flotation of sulfide containing silver was studied, the mechanism of influence was discussed. It was believed that in the condition of weak alkalescence, the positive ion of heavy metal mainly make xanthogenate deposition with collectors natrium xanthic, consume partial natrium xanthic and counteract collectors' adsorption in the surface of sulfide, reduce the recovery of sulfide contained silver.

The experiment results of original ore of Fengning silver company used waster water showed that the influence of reusing of waster water on the index of selection silver is small and the enrichment trend of positive ion of heavy metal is not obvious. It is also indicated that upper limit of enrichment is  $2 \times 10^{-4}$  mol/L about positive ion of heavy metal in the waster water. It should adopt reasonable measures to deal with the recycling water when it exceeds the upper limit.

The results of experiment in integrated condition about original ore show that recovery of silver adds up to 88.5%, waster water of mineral processing can directly recycle in Fengning silver company.

**Key words** waste water of mineral processing recycle positive ion of heavy metal sulfide containing silver

## 声 明

本人声明所呈交的学位论文是在导师的指导下完成的。论文中取得的研究成果除加以标注和致谢的地方外，不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人为获得其他学位而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本人签名：史宝林

日 期：2012年12月

# 1 绪论

近年来,随着我国人民环保意识、节水意识的增强,工业中清洁生产以及各种资源尤其是水的循环再利用显得更加重要,我国政府更是把可持续发展作为一项重大的战略,在十六大报告中,提出了要“走出一条科技含量高、经济效益好、资源消耗低、环境污染少、人力资源优势得到充分发挥的新型工业化路子”。我们足以看出国家对保护环境、降低资源消耗是非常重视的。

丰宁银矿位于河北省承德市,那里有美丽的“避暑山庄”,因而,承德被称为“北京的后花园”。2008 北京奥运会的即将举行,使得环境的保护,污染的治理显得尤为重要。河北省属于北方干旱地区,丰宁县更是十年九旱。银矿是当地的用水大户,每天用水约 1600 吨,每到春季与农业争水,已危及银矿的正常生产;另外,废水的排放也污染滦河水源。因此,选矿废水的利用已成为急需解决的问题。银矿选矿废水(尾矿库回水)的利用,对减少环境污染、保护生态平衡具有重要作用,也是节约选矿厂新水用量的根本措施,具有显著的经济和社会效益。

## 1.1 选矿厂生产废水利用状况

### 1.1.1 国外选矿厂废水研究及利用状况

在西方工业发达国家,政府非常重视工业废水的重复利用,不断提高工业废水的复用率。据报道,在英国,工业用水最终排到泰晤士河时已经循环利用了 20 多遍,而且排入河的已处理的废水是完全符合国家环保标准的。

在九十年代,加拿大某些选厂已实现了回水的利用<sup>[1]</sup>,其返回利用所占的比例为 50~75%,生产单金属精矿或混合精矿的简单浮选流程的回水利用得到了很好的发展,但对于设计用来优先浮选的多段流程则遇到了一些问题,导致了较低的回收率,这也是选矿废水再利用中亟待解决的问题之一。

波利登矿物<sup>[2]</sup>公司的选厂处理的矿石都为硫化物复合矿,一典型矿石的品位如下: 0.96%Cu, 0.52%Pb 和 4.35%Zn, 其中 53%的生产废水得到再利用。当循环水

用于第二段磨矿和作为浮选回路泡沫溜槽的冲洗水时,显著的改变了浮选的指标,使浮选的选择性降低(导致铜精矿中锌含量增高5%以上),回收率降低(导致铜尾矿中铜品位增高)。

意大利某氧化铅锌矿浮选废水的再利用研究表明,废水经适当的处理回用后所得结果与新鲜水所获结果基本接近;而废水不经处理直接回用使浮选指标显著降低,这里采用的废水处理方法主要为沉降固体悬浮物。

加拿大的Niobec选厂处理铌矿石,其操作经验表明,使用含有 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等阳离子和有机物浓度较高的循环水,使含铌黄绿石回收率降低,也使品位降低。当用草酸或离子交换树脂来处理循环水,其回收率都得到提高。

S.R. Rao等<sup>[2]</sup>指出,选矿废水中的金属氢氧化物,如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 可能活化某些硫化矿物,也可能抑制另一些硫化矿物。

### 1.1.2 国内选矿厂废水研究及利用状况

罗洪涛<sup>[3]</sup>对会理锌矿选矿废水的利用研究表明:采用回水与新水,其选别指标相近,废水的回用是可行的。根据会理锌矿实际,回水输送方便,每年可节约取水费30万元,药剂用量可节约15%左右。

赖春华<sup>[4]</sup>针对银山铅锌矿铜硫和铅锌矿石进行了选矿用水试验研究,结果表明,利用回水进行选矿,其选矿指标与使用新水时的指标是一致的,回水复用率可达100%。

马杰等<sup>[5]</sup>通过对河东金矿选矿废水循环利用的研究,表明:将精矿水和尾矿水回收循环利用,可以有效地利用其中的有效浮选药剂,降低浮选药剂用量,每年可节省资金5.28万元;精矿水和尾矿水对金精矿品位无影响。同时,对尾矿水和精矿水的有机物成分进行定性及定量分析,发现加入到矿浆内的浮选药剂与矿物发生物理化学反应的仅占35%左右,而剩下的65%左右则存在于水中,这部分残余药剂虽在输送、存放过程中出现一定的损失,但剩余部分可继续与矿物作用。

袁增伟等<sup>[6]</sup>针对某中型铅锌银选矿厂进行了选矿废水净化处理及回用试验研究,指出:该选矿废水呈高碱性并且含大量重金属和有机浮选药剂,尤其起泡剂(2号油)含量过高,导致回用后泡沫太强,从而影响浮选指标。他们采用混凝沉淀→活性

炭吸附对废水进行处理后,接着再回用,结果表明:该工艺不仅不影响选矿指标,而且还可以节省药剂费用,真正实现了零排放,达到了清洁生产的目的。

松全元、陈玉千、王箐等<sup>[7,8,9]</sup>研究了尾矿库回水对齐大山选厂浮选的影响,将两个不同铁浮选流程的选矿厂废水及选厂热电站的灰渣水排放到同一尾矿库,以混合水为浮选用水时,齐大山选矿厂浮选指标不受影响,使尾矿库回水得到有效使用。

德兴铜矿的吕晓兵<sup>[10,14]</sup>研究了选矿废水对某铜矿选厂磨矿过程、分级过程和浮选过程及指标的影响。结果表明:回水对螺旋分级机的分级作业影响较大,而对其它作业影响较小,且试验发现,细粒矿物在回水中的沉降速度远比在清水中快。他指出,回水中存在大量的金属或非金属离子,压缩矿物表面的双电层导致排斥能减小,所以矿物颗粒作用主要以色散能为主,回水中细颗粒很容易凝聚成团,小颗粒变成大颗粒,所以细粒矿物在回水中沉降速度加快,沉砂中细粒矿物含量增加,造成过磨现象,难选微粒增加,从而恶化选别指标。

包钢选矿厂<sup>[15,16]</sup>现生产全部采用循环的尾矿库回水。尾矿库回水的库容 1700 万 t,循环量每年为 7000 万 t 左右。但尾矿库回水质量有逐年恶化的趋势,主要表现在,回水硬度提高,钙镁离子和氯离子增多。致使大量地消耗浮选药剂,增加了浮选成本。

解庆林等<sup>[17]</sup>对广西兴安钨矿选矿废水进行混凝沉淀处理,分别选择三氯化铁、精制硫酸铝、三氯化铝、聚合氯化铝和聚丙烯酰胺(PAM)作混凝剂进行了混凝沉淀试验。分析指出用三氯化铁作混凝剂是最为合适的,出水水质符合国家污水排放标准并能回用。

昆明冶金研究院的董丽芳<sup>[18]</sup>根据金属矿山尾矿及废水性质和特点,提出了采用浓缩处置法对选矿尾矿进行浓缩,再将尾矿溢流废水进一步处理。浓缩处置法则是将低浓度矿浆用浓缩设备浓缩后(一般浓度可达 40%~60%)再送往尾矿库,而溢流水则就近返回厂内使用,或做进一步处理。

谢光炎等<sup>[19]</sup>对南京市铅锌银矿选矿废水采用混凝沉淀、活性炭吸附和化学氧化等方法进行处理研究,回用实践证明,选矿废水经过上述工艺处理后,其浮选选别指标与洁净水基本一致。

翁建浩、王睿等<sup>[20]</sup>对选矿废水中残余黄药降解规律进行了探索,分别作了不同



pH 值、不同起始浓度的黄药水溶液的自然曝晒试验;并进行了温度、光照对黄药水溶液降解影响的研究试验。结果表明:在 pH4.5、较高温度或紫外光照射等条件下,对黄药降解十分有利。而在 pH=7, 自然暴晒 3 天后, 黄药的降解可达 99%。同时指出, 黄药对动物和人的神经系统、肝脏等器官的侵害是很大的。

松全元、王箐<sup>[27]</sup>对齐大山选矿厂和调军台选矿厂浮选前后矿浆中钙、镁、硫酸根和砷浓度变化的研究表明, 离子浓度的变化是有规律的, 不是单独增长的趋势, 因而会使相关离子浓度在尾矿库中维持平衡。

### 1.1.3 小结

从国内、国外的研究情况看出, 选矿废水如不经过适当处理或选矿工艺条件不加改变直接回用, 都将导致较低的回收率和较差的浮选指标。总结选矿废水的回用方式, 大约有以下几种

(1): 首先采用混凝沉淀、活性炭吸附、化学氧化等措施对废水进行处理, 然后直接回用。

(2): 直接回用选矿废水, 并适时采用净化或调整选矿作业的操作条件、药剂制度等措施, 使之能够达到作业用水为清水时的工艺指标。

比较以上两种选矿废水的回用方式, 第一种处理后虽可达到环保排放标准, 可直接回用, 但需要添加额外的处理设备、药剂等, 大大增加选矿的成本; 第二种即达到了回用选矿废水的目的, 又不添加或少添加处理设备、药剂, 可节约生产成本, 具有明显的优势。因此, 本研究采用第二种选矿废水的回用方式。

## 1.2 河北丰宁银矿选矿厂基本情况

### 1.2.1 选矿厂简介及选矿废水利用情况

丰宁银矿选矿厂是一个日处理 400t 单一含银硫化矿石的浮选厂。选厂采用阶段磨浮工艺, 浮选银精矿经压滤脱水后销往山东黄金冶炼厂, 压滤废水随同其它的生产废水泵送至尾矿库自然净化。选厂每年总用水量约 528 万吨, 主要靠滦河水供给, 每年用水费用达 50 多万元。



选厂目前存在着下面两方面的问题：一方面由于当地干旱缺水,现有用水工艺已制约了生产的发展，同时也给企业造成了较大的经济负担；另一方面，选矿废水虽经尾矿库自然净化，以澄清水的方式排出，但对滦河水源上游仍造成一定的污染。

### 1.2.2 选矿工艺流程、操作条件、药剂制度及选别指标

#### 〈1〉 工艺流程

河北丰宁银矿现行的浮选工艺流程如图 1.1 所示。

#### 〈2〉 主要操作条件及药剂制度

- (1)、磨矿细度： -200 目占： 75%
- (2)、浮选作业浓度： 35±2%
- (3)、浮选时间： 36 分钟（粗选 12 分，扫选 24 分）
- (4)、浮选药剂制度：

粗选：

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量： 800g/t

捕收剂用量(丁黄:戊黄=1:3): 80g/t

9538 用量： 30g/t

2#油： 40g/t

扫选：

一扫：捕收剂用量(丁黄:戊黄=1:3): 40g/t

2#油： 20g/t

二扫：捕收剂用量(丁黄:戊黄=1:3): 20g/t

2#油： 20g/t

精选：一精： 9538 用量： 20g/t

#### 〈3〉 主要选别指标

原矿含银品位(g/t): Ag: 370; Au: 2.52

浮选精矿含银品位(g/t): Ag: 5665; Au: 39

浮选尾矿含银品位(g/t): Ag: 26; Au: 0.15

浮选精矿产率(%): 6.1

浮选作业回收率(%): Ag: 93.40; Au: 94.41

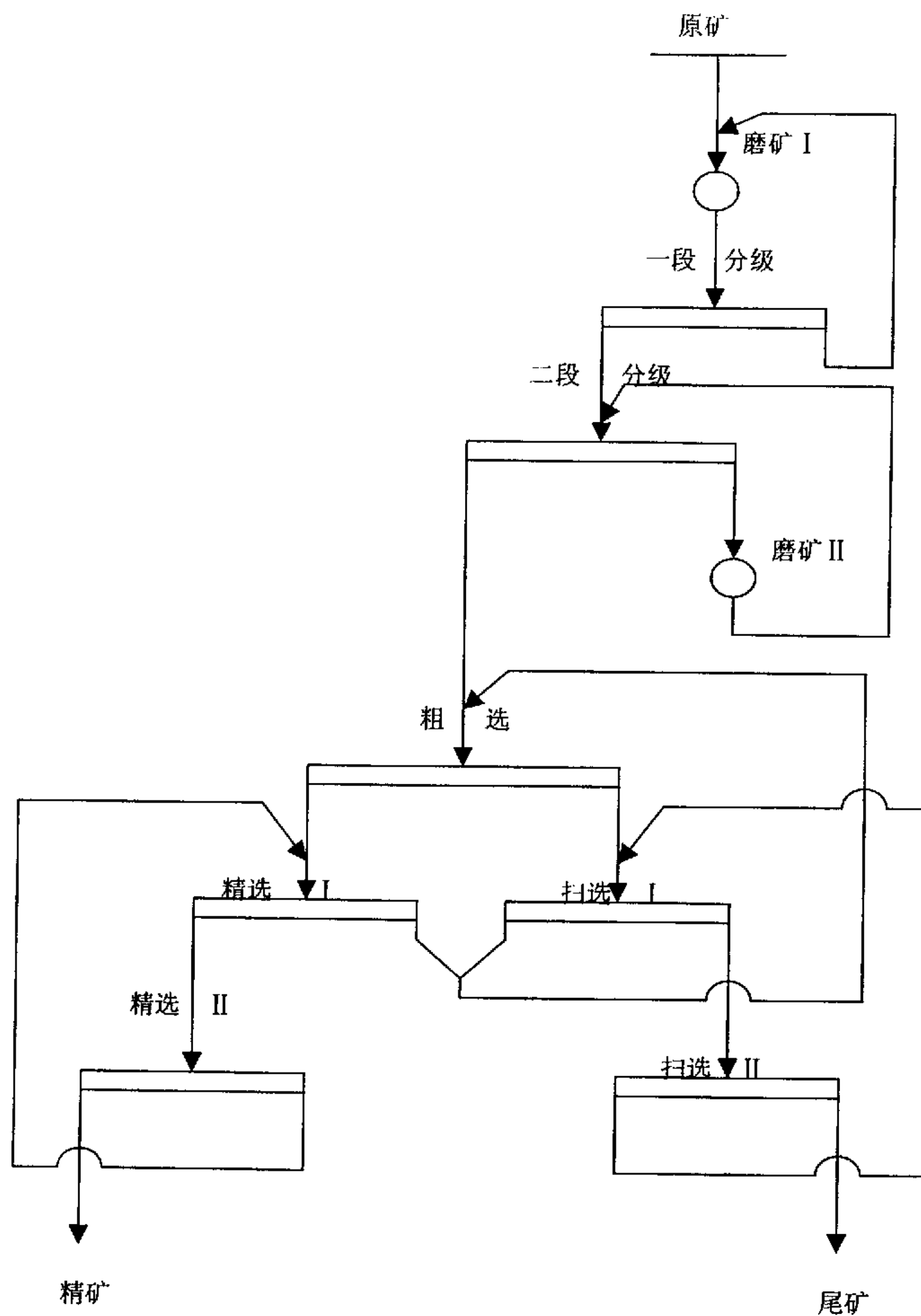


图 1.1 丰宁银矿磨浮工艺流程图

Fig.1.1 The technical flow chart of grinding and flotation

### 1.2.3 问题的提出及本论文研究的主要内容

为尽快解决选矿厂生产用水严重短缺和选矿废水对周围环境的污染问题，河北省丰宁银矿委托东北大学开展选矿废水利用对选银指标影响的专题研究。

本论文研究的主要内容为：

（1） 选矿废水中重金属离子的富集对含银硫化矿选银指标的影响，并探讨相关重金属离子的影响机理。

（2） 对丰宁银矿原矿开展废水利用的试验研究，提出适宜的废水返回利用的措施和解决方法。

## 2 试样、设备及研究方法

### 2.1 试样来源、性质及试样制备

#### 2.1.1 含银硫化矿试样

含银硫化矿试样取至河北省丰宁银矿（即：河北省承德燕山银业有限公司），经手工挑选得较富的含银硫化矿。

将含银硫化矿富矿块首先用鄂式破碎机碎到小于 10mm，然后用对辊破碎机破碎，取得-2mm 的粒级，然后混匀装袋。接着用瓷球磨机研磨，然后用摇床反复进行选别，取得富精矿，再用去离子水反复清洗 5 次，在低温干燥箱中烘干后装入磨口瓶中备用。经化验，提纯后的含银硫化矿的银品位达到了 9655g/T。

经镜下鉴定，含银富硫化矿的金属硫化矿物含量达 96%以上，主要由黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿等组成，其含量如下表 2.1 所示。

表 2.1 含银富硫化矿的金属矿物含量

Table 2.1 The content of metallic minerals in the sulfide containing silver

金属矿物	黄铁矿	闪锌矿	方铅矿	黄铜矿
含量(%)	43.9	23.5	24.2	4.4

#### 2.1.2 原矿石试样

该试样由河北省丰宁银矿技术科按采样方案进行采集，并由矿方负责将其运到东北大学选矿实验室。

该矿石经东北大学化验中心分析，知其性质为：少硫型含银硫化矿石，有价元素为银，同时伴生有低品位的金。矿石主要特点是银矿物主要为辉银矿和银金矿，辉银矿主要分布于方铅矿晶体中且与黄铁矿、闪锌矿等硫化矿共生，在石英晶体颗粒包含有银金矿物。银矿物赋存状态以包裹银为主，其次为裂隙银。银矿物的粒度为细粒和微细粒，以细粒为主。原矿性质详见 4.1 节。

经化验，原矿中银的品位为 294.9g/T。

### 2.1.3 选矿废水样

废水样取自河北省丰宁银矿选矿尾矿库澄清水，由厂方技术人员负责按每 30 分钟取一次，连续取样 8 小时，共取 50 升装入黑色塑料桶中密封，并运到东北大学选矿实验室。我方立即取样送化验中心分析，得试样中有关的金属离子的含量如下表所示：

表 2.2 选矿废水中重金属阳离子的含量

Table 2.2 The content of positive ion of heavy metallic in the waster water of mineral processing

离子名称	$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Fe^{2+}$
含量 mg/L	0.46	0.107	0.011	0.004
体积摩尔浓度 M	$2.22 \times 10^{-6}$	$1.637 \times 10^{-6}$	$1.731 \times 10^{-7}$	$7.163 \times 10^{-8}$

现将沈阳市自来水与河北省丰宁地区水质做一对比，如表 2.3 所示。从表可以看出，两地区的水质差别不大。因此，用沈阳自来水浮选丰宁银矿原矿所获得的选矿废水进行回用试验其结果与实际情况应该是相符的。

表 2.3 沈阳市与丰宁地区水质对比一览表 (单位: mg/L)

Table 2.3 The comparison of water quality between Shenyang and Fengning

水源地	pH 值	总硬度	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$
沈阳市	6.9	157	62.3	30.0	0.002	0.116	0.0
丰宁县	6.7	155	65.0	27.5	0.001	0.109	0.0

## 2.2 药剂、设备及研究方法

### 2.2.1 试验所用药剂

本试验所用的主要药剂如表 2.4 所示。含银硫化矿浮选试验中，除了摇床作业用自来水外，其它的各作业如磨矿、浮选等皆用去离子水，pH=5.8~6.3。丰宁银矿选矿废水回用试验中，作业用水为自来水和选矿废水。除特殊之外，皆用 HCL、

NaOH 调节酸碱性。

表 2.4 试验所用药剂一览表

Table 2.4 The total agents used in the experiment

药 剂 名 称	分 子 式	纯 度
丁基黄原酸钠	$C_4H_9-OCSSNa$	工业品
戊基黄原酸钠	$C_5H_{11}-OCSSNa$	工业品
2 <sup>#</sup> 油		工业品
无水碳酸钠	$Na_2CO_3$	分析纯
氢氧化钠	$NaOH$	分析纯
盐酸	$HCL$	分析纯
乙酸铅	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	分析纯
溴化锌	$ZnBr_2 \cdot 2H_2O$	分析纯
硫酸铜	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	分析纯
二氯化铁	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	分析纯

### 2.2.2 试验所用设备

本试验中用到的主要设备如表 2.5 所示。

表 2.5 实验所用设备一览表

Table 2.5 The apparatus and equipment used in the experiment

设备名称	设备型号	生产厂家
挂槽式浮选机	XFG-76	长春探矿机械厂
pH 计	PHS-25	上海雷磁仪器厂
超声波发生器	CSF-18	上海超声波仪器厂
阻尼分析天平	TG528B	浙江温州天平仪器厂
电子天平 Mettler	AE163	日本
分光光度计	721 型	厦门分光仪器厂
单槽式浮选机	XFD 1.5 升	长春探矿机械厂

### 2.2.3 试验研究技术路线

根据原矿性质及选矿废水物质组成的分析,本研究认为废水利用对浮选指标的影响主要是废水经长期使用造成废水中的重金属离子如  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  的富集而对浮选选别指标造成影响。为此,本研究首先开展  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  等离子对含银硫化矿的浮选指标影响的试验研究,通过试验弄清这几种离子对选银指标影响的规律,进一步探讨其机理,以确定相应的废水利用方法和措施,为选矿废水有效利用的试验及工业应用提供科学的理论依据和有效途径。

在理论研究的基础上,再开展废水利用对原矿石选银指标的影响试验研究,以确定选矿废水利用的实际效果、应采取的具体措施和应用条件,为选矿废水在丰宁银矿选厂的工业应用提供科学可靠依据。

### 2.2.4 试验研究方法

本试验的研究方法为:

#### (1)、重金属离子对含银硫化矿的可浮性影响试验

本试验采用 XFG-76 型挂槽式浮选机,槽的容积为 50mL,转速 1500 转/分。每次试验称取矿样 5g,然后加入一定量的去离子水调浆,采用 HCL 和 NaOH 调节矿浆 pH 值。再加入不同体积的相应的金属阳离子的溶液,然后加入浮选药剂(使总共加入的液体量为 50mL),最后进行浮选试验。

#### (2)、原矿石浮选实验

原矿石浮选试验采用 1.5 升单槽式浮选机,试验中磨矿、浮选均采用选矿废水。研究方法详见第 4 章 4.1.3 节原矿石选矿废水利用研究方案。



### 3 含银硫化矿可浮性及废水中金属离子对浮选指标影响的试验

#### 3.1 含银硫化矿的可浮性试验

结合丰宁银矿选矿厂生产实践，本研究采用丁基黄原酸钠为捕收剂，2<sup>#</sup>油为起泡剂，HCL 和 NaOH 为调整剂，对精选出的含银硫化矿进行可浮性试验，以确定适宜的药剂制度和矿浆 pH 值（采用去离子水调浆）。试验流程图如图 3.1 所示。

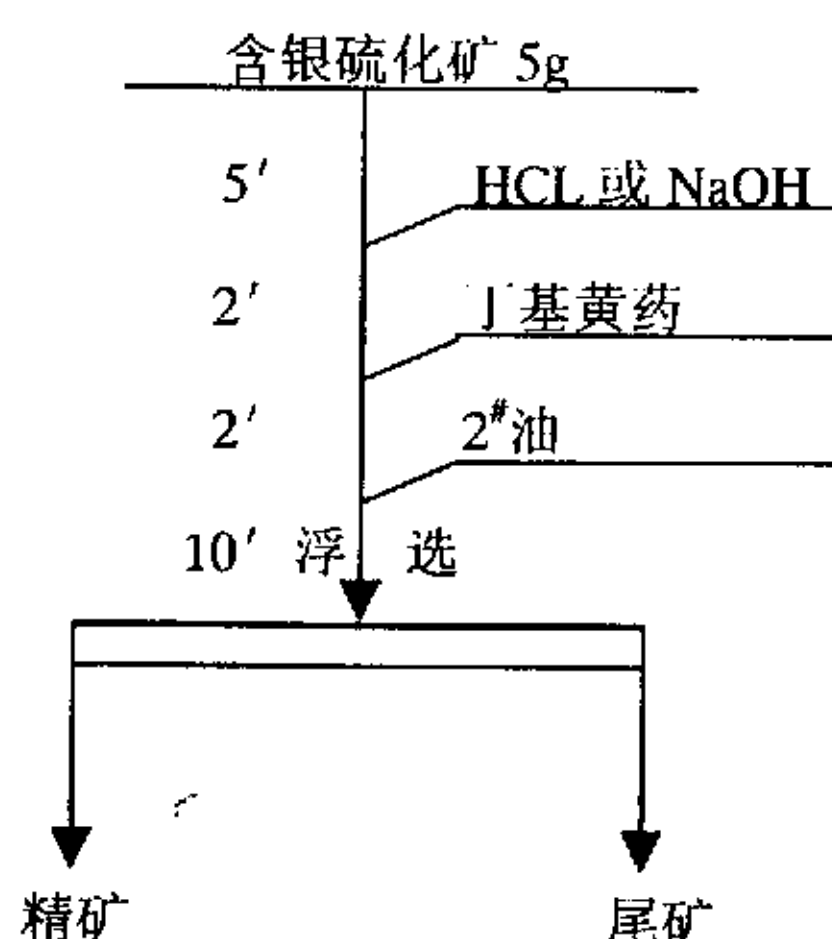


图 3.1 含银硫化矿可浮性试验流程图

Fig.3.1 The flow chart of flotation experiment of sulfide containing silver

##### 3.1.1 含银硫化矿可浮性与 pH 值的关系

矿浆 pH 值与含银硫化矿可浮性的关系见图 3.2 所示（其中，在酸性条件下，用 HCL 调节；在碱性条件下，用 NaOH 调节）。结果表明，固定捕收剂丁基黄原酸钠用量为 100mg/L，起泡剂 2<sup>#</sup>油用量为 40mg/L 时，含银硫化矿在矿浆 pH 值 2~10 的范围内，具有较好的可浮性，且随着 pH 值的增加，回收率有缓慢的增加；当 pH 值大于 10 时，其可浮性下降；当 pH 值大于 12 时，基本上失去了可浮性。由于 pH 值从 8 增到 10 时，回收率增加很小，由此决定在矿浆 pH=8 时，进行丁基黄原酸钠的用量条件试验。

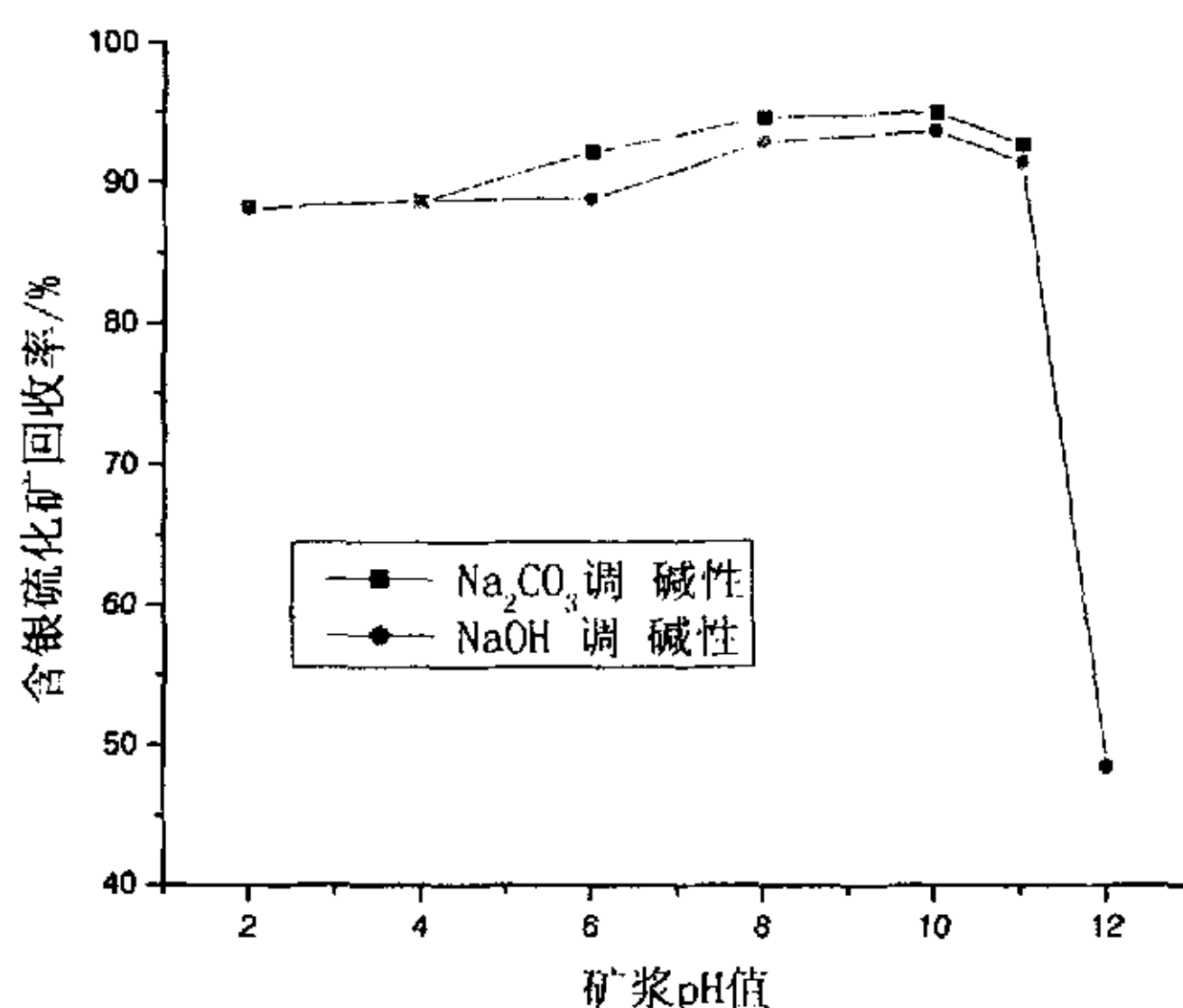


图 3.2 含银硫化矿可浮性与 pH 值的关系

Fig.3.2 The influence of pH on the flotation of sulfide containing silver

在碱性条件下，当采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节 pH 值时，其结果如图 3.2 所示。从图中的两条曲线可以看出，当用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节 pH 值时，含银硫化矿的回收率均比用  $\text{NaOH}$  调节的要高， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  体现出了较好的活化作用。

### 3.1.2 含银硫化矿可浮性与丁基黄药用量的关系

丁基黄原酸钠用量与含银硫化矿可浮性的关系见图 3.3 所示。

图中结果表明，随着丁基黄原酸钠用量的增加，硫化矿回收率也随之增加。当丁基黄原酸钠用量达到  $100\text{mg/L}$  时，回收率达到  $94.5\%$ ，再增加丁基黄原酸钠用量硫化矿回收率增加的幅度减小，所以，丁基黄原酸钠的适宜用量应为  $100\text{mg/L}$ 。

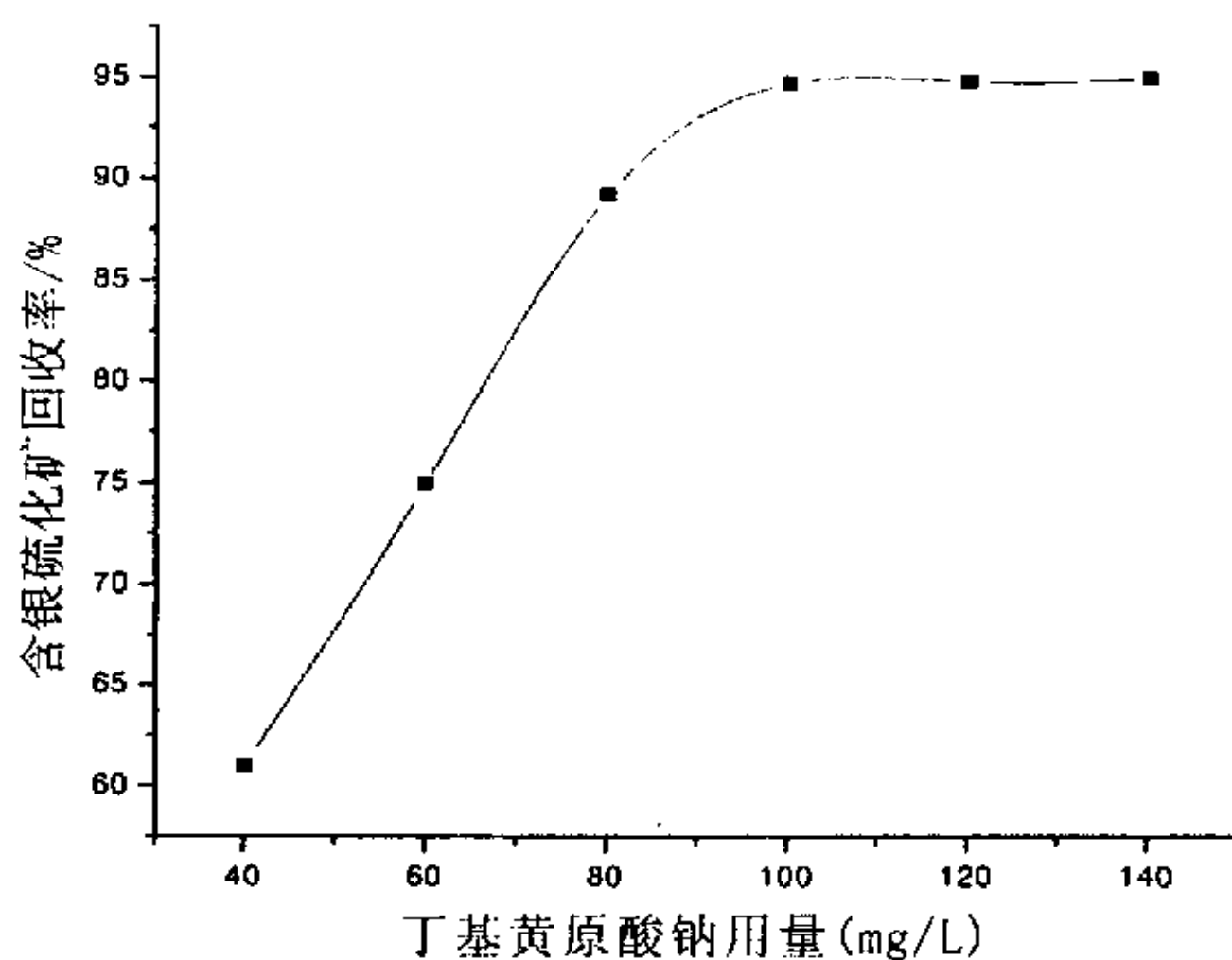


图 3.3 含银硫化矿可浮性与丁基黄原酸钠用量的关系 (pH=8~7.6)

Fig.3.3 The influence of use level of sodium xanthate on the flotation of sulfide containing silver

### 3.1.3 含银硫化矿可浮性与 2<sup>#</sup>油用量的关系

在 pH=8, 丁基黄原酸钠用量为 100mg/L 的条件下, 考察 2<sup>#</sup>油用量与硫化矿可浮性的关系, 试验结果如图 3.4 所示。

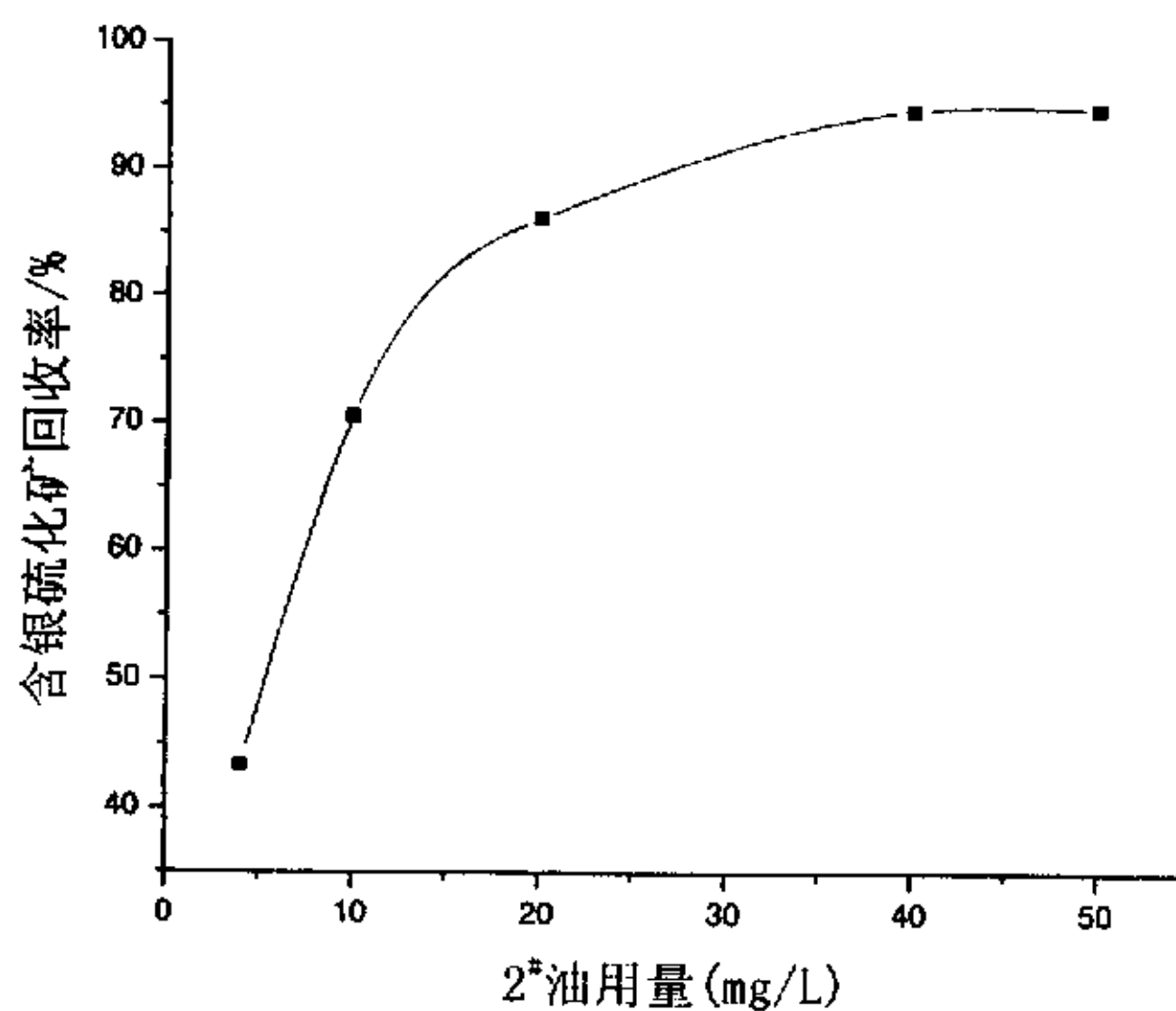


图 3.4 含银硫化矿可浮性与 2<sup>#</sup>油用量的关系

Fig.3.4 The influence of use level of 2<sup>#</sup> oil on flotation of sulfide containing silver

图中结果表明, 随着 2<sup>#</sup>油用量的增加, 硫化矿的回收率也随之增加, 当用量

达到 40mg/L 时其回收率达 94.5%，继续再增加 2<sup>#</sup>油的用量硫化矿的回收率几乎不再增加。所以确定 2<sup>#</sup>油的适宜用量为 40mg/L。

综合以上的试验结果，我们可以确定，本实验的适宜药剂用量为：丁基黄原酸钠 100mg/L, 2<sup>#</sup>油 40mg/L, pH=8.0。

### 3.2 废水中的金属阳离子对浮选指标影响的试验

废水中的金属阳离子对含银硫化矿浮选指标影响的试验流程见图 3.5 所示。

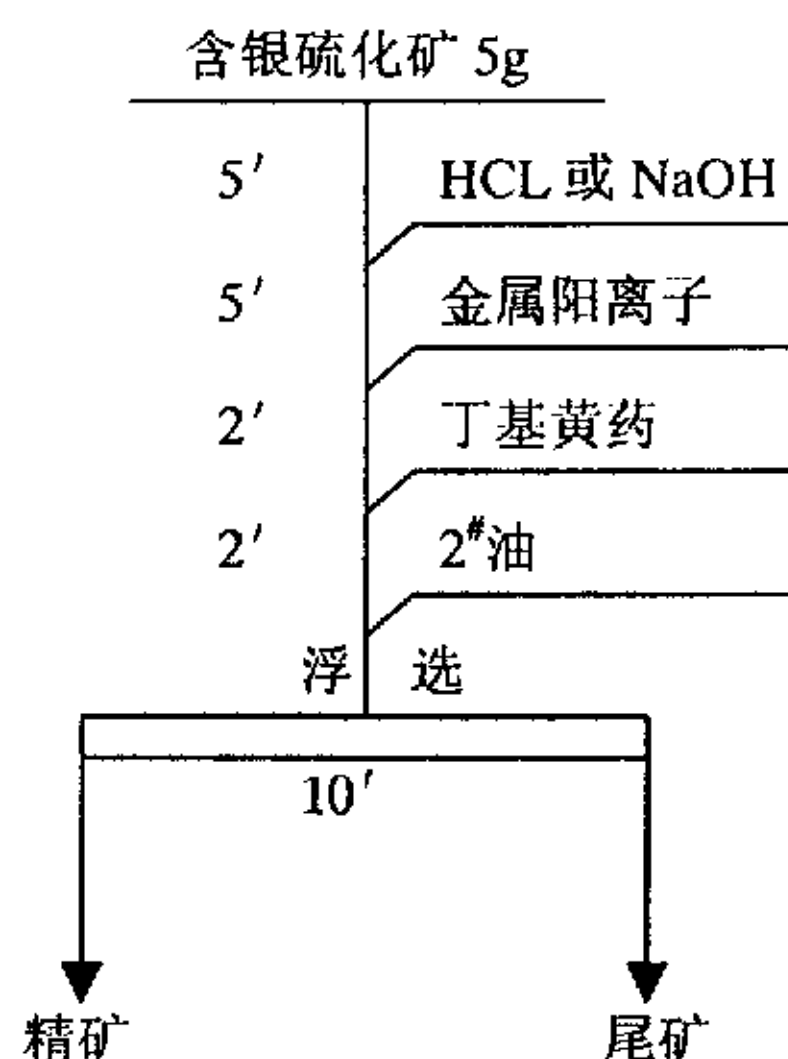


图 3.5 废水中的金属阳离子对含银硫化矿浮选指标影响试验流程图

Fig.3.5 The influence of positive metallic ion on the flotation index of sulfide containing silver

#### 3.2.1 $Pb^{2+}$ 对浮选指标的影响

1)、在不同  $Pb^{2+}$ 浓度，不同 pH 值条件下， $Pb^{2+}$ 对浮选指标的影响

用丁基黄原酸钠 100mg/L 浮选含银硫化矿时， $Pb^{2+}$ 的影响与 pH 值变化的关系如下图所示。

由图可以看出，在较宽的 pH 值范围内， $Pb^{2+}$ 的浓度越高，含银硫化矿的回收率越低，对硫化矿的可浮性影响越显著。

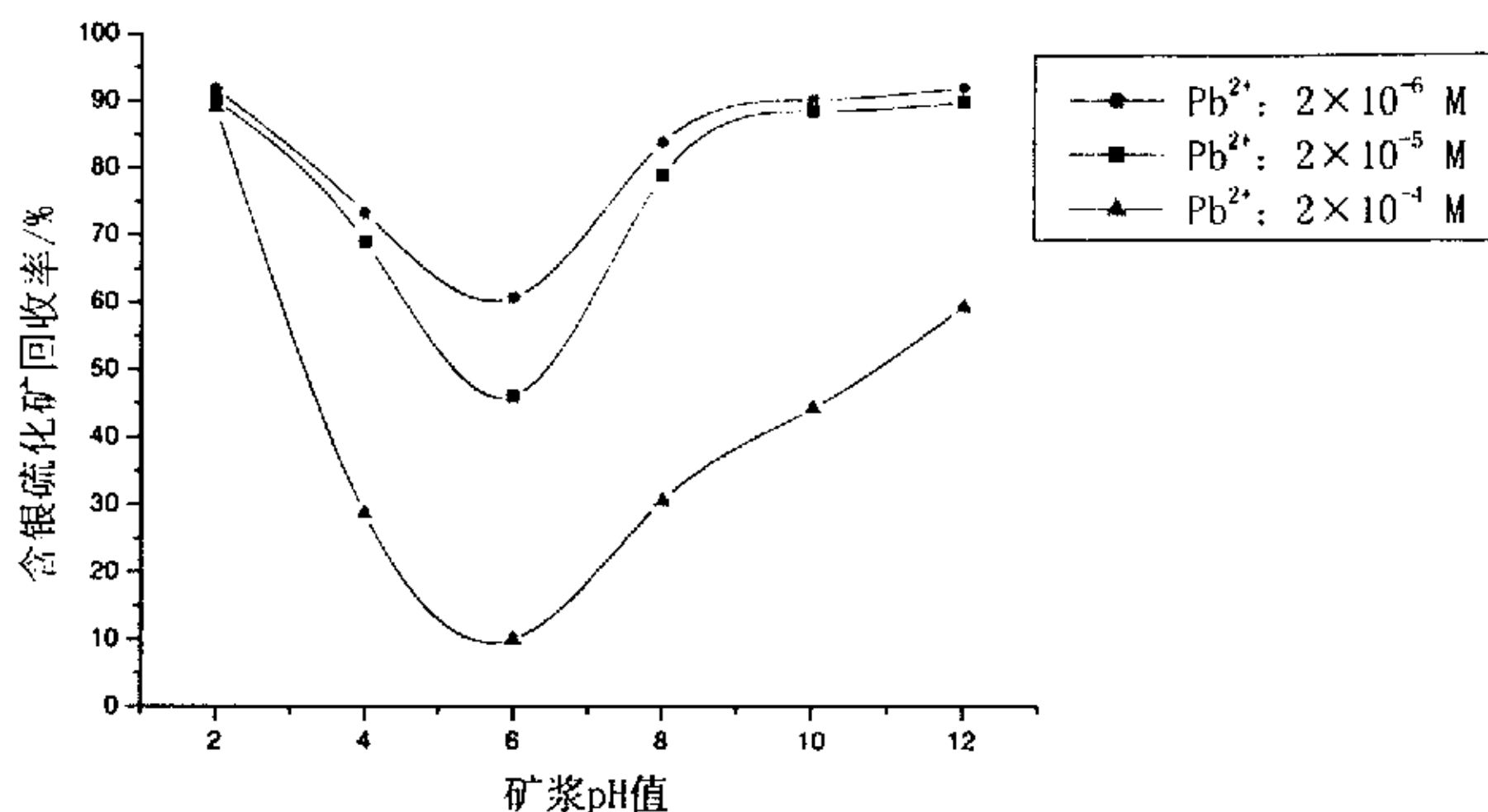


图 3.6 Pb<sup>2+</sup>离子对浮选指标的影响

Fig.3.6 The influence of Pb<sup>2+</sup> ion on the index of flotation

对比图 3.2 含银硫化矿可浮性与 pH 值的关系，我们发现在 pH=2 的强酸性条件下，Pb<sup>2+</sup>对含银硫化矿的浮选影响不显著；当 pH>2 时，硫化矿的回收率迅速的下降，在 pH=6 附近，回收率到达了最低处，Pb<sup>2+</sup>离子对含银硫化矿的抑制作用非常明显；当 pH>6 时，随着矿浆 pH 值的升高硫化矿的回收率又迅速的增加；当 pH=12，Pb<sup>2+</sup>浓度为 2 × 10<sup>-6</sup>M 时，硫化矿的回收率达到 91.4%，当 Pb<sup>2+</sup>浓度为 2 × 10<sup>-5</sup>M 时，回收率达到 89.16%，均超过了不加 Pb<sup>2+</sup>离子时硫化矿的回收率 48.5%，试验表明在强碱性条件下，Pb<sup>2+</sup>对含银硫化矿有非常好的活化作用。

## 2)、分别用 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调浆(pH=8)，Pb<sup>2+</sup>对选银回收率的影响

试验结果如下图所示。

从图中可以看出，无论是用 NaOH 还是用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调节 pH 值到 8，随着 Pb<sup>2+</sup>浓度的增加，含银硫化矿的回收率都随之下降；比较发现，CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>离子具有显著的活化作用，有利于减小 Pb<sup>2+</sup>对硫化矿的影响作用。在丰宁银矿的实际生产中，也是用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 来调节矿浆的 pH 值的。

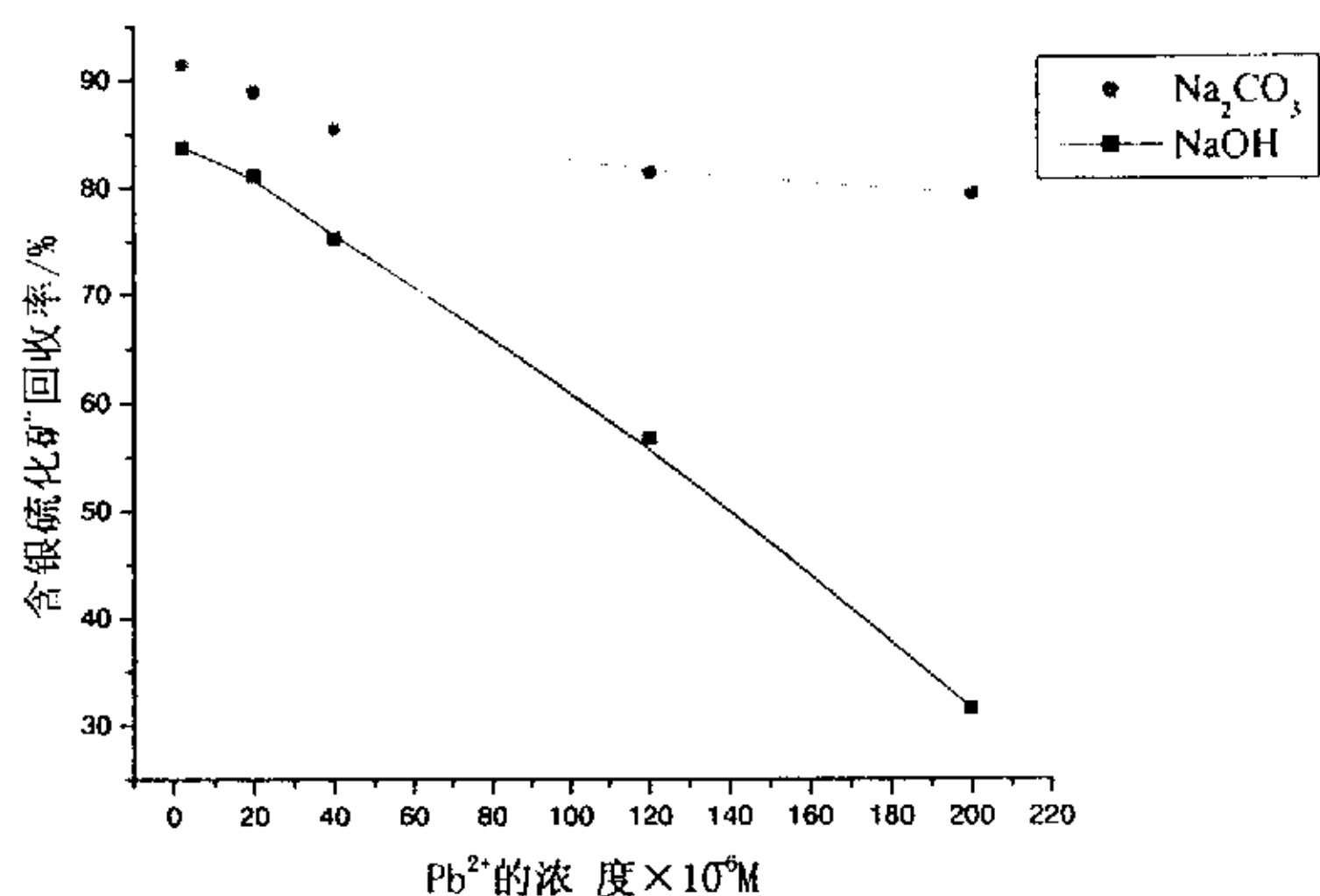


图 3.7 分别用 NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调节 pH=8 时 Pb<sup>2+</sup> 对浮选指标的影响

Fig.3.7 The influence of Pb<sup>2+</sup> ion on the index of flotation when using NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> adjust pH

### 3)、增加捕收剂丁黄药用量试验

为提高含银硫化矿的回收率，考虑适当增加黄药的用量，由于 Pb<sup>2+</sup> 离子的浓度为  $2 \times 10^{-4}$  M 时，对含银硫化矿的浮选回收率影响较大，所以在该试验中，Pb<sup>2+</sup> 离子的浓度定为  $2 \times 10^{-4}$  M。

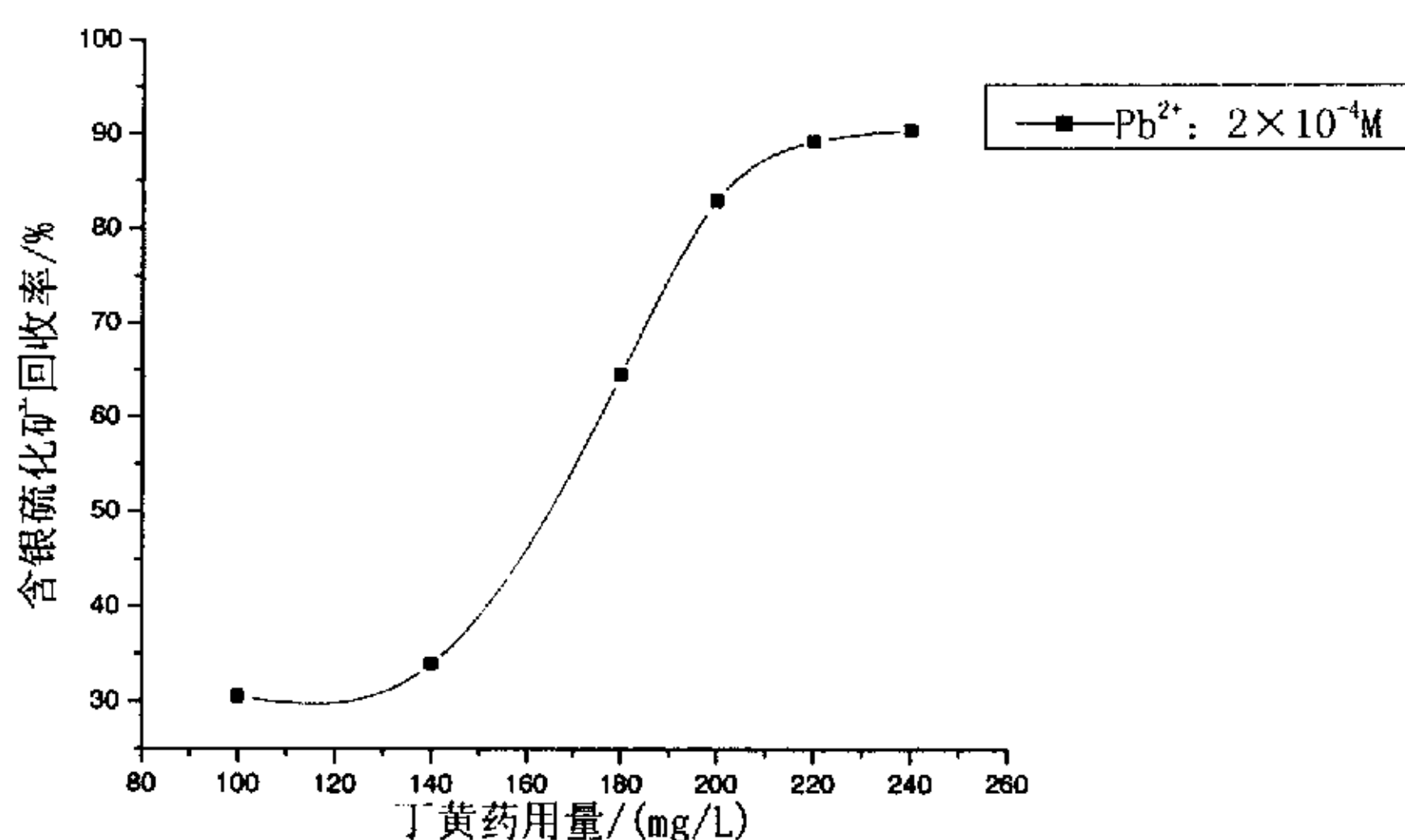


图 3.8 增加丁黄药用量时 Pb<sup>2+</sup> 对浮选指标的影响

Fig.3.8 The influence of Pb<sup>2+</sup> ion on the index of flotation when increasing use level of sodium xanthate

其它的条件为: pH=8, 2<sup>#</sup>油用量为 40mg/L。其结果如图 3.8 所示。

从图中可以看出, 在  $Pb^{2+}$  浓度一定时, 随着捕收剂丁基黄原酸钠用量的增加, 含银硫化矿的浮选回收率也随之增加。本研究认为, 在 pH=8 时  $Pb^{2+}$  离子使含银硫化矿的浮选回收率大幅降低的原因, 是由于  $Pb^{2+}$  先与黄药反应生成沉淀物, 消耗了部分黄药, 降低了黄药的有效作用浓度, 从而阻碍了捕收剂丁黄药在硫化矿物表面的吸附作用, 降低了含银硫化矿的回收率。

### 3.2.2 $Zn^{2+}$ 对浮选指标的影响

1)、在不同  $Zn^{2+}$  浓度、不同 pH 值条件下,  $Zn^{2+}$  对浮选指标的影响

试验结果如图 3.9 所示。

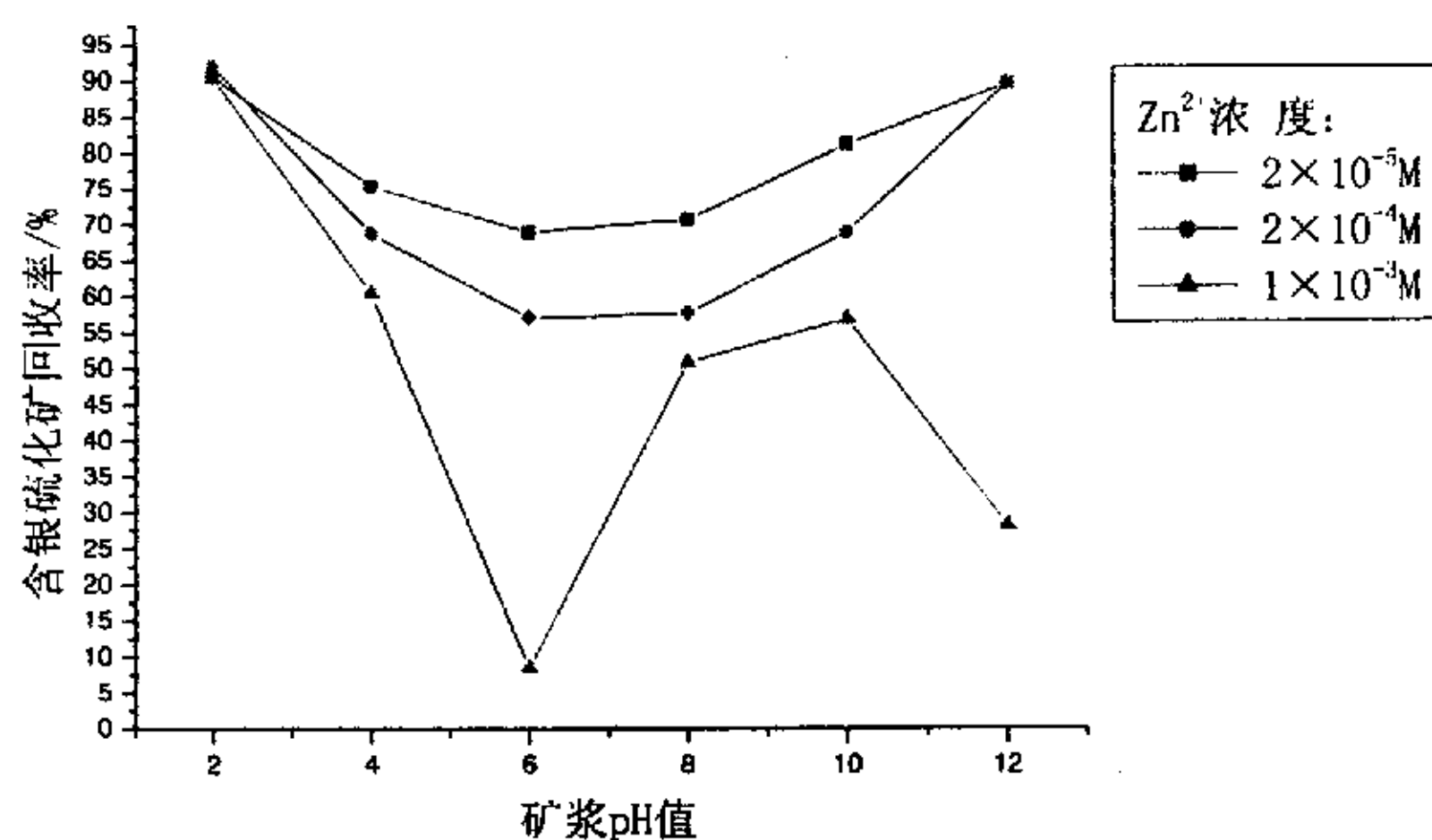


图 3.9  $Zn^{2+}$  对浮选指标的影响

Fig.3.9 The influence of  $Zn^{2+}$  ion on the index of flotation

从图 3.9 可以看出, 在强酸性 ( $pH \leq 2$ ) 范围内,  $Zn^{2+}$  对含银硫化矿的浮选回收率的影响不大; 随着 pH 值的升高, 因为  $Zn^{2+}$  离子浓度的差异, 回收率有不同程度的下降; 在 pH=6 附近, 回收率达到了最低; 在  $pH > 6$  时, 随着 pH 值的升高, 回收率又有所增加; 而当  $Zn^{2+}$  浓度较大 ( $1 \times 10^{-3} M$  以上)、在  $pH > 10$  时, 其回收率显著降低, 原因是在较高的  $Zn^{2+}$  浓度和 pH 值条件下, 形成了  $Zn(OH)_3$  和  $Zn(OH)_4^{2-}$  的胶体吸附于含银硫化矿表面, 使其亲水性大大增加, 从而使回收率大副降低。

2)、分别用 NaOH、 $Na_2CO_3$  调浆(pH=8),  $Zn^{2+}$  对浮选指标的影响



试验结果如图 3.10 所示。

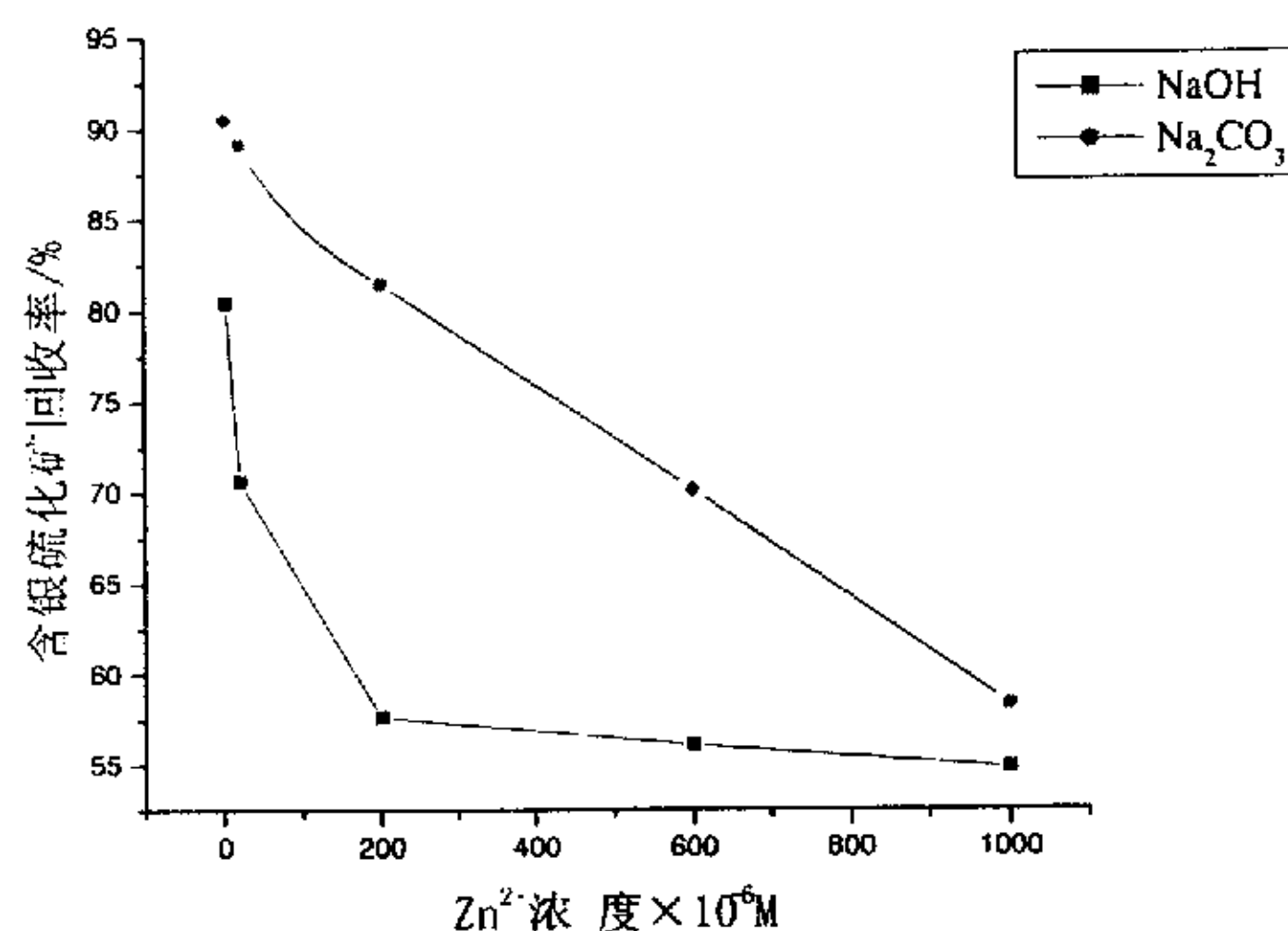


图 3.10 分别用 NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调节 pH 时 Zn<sup>2+</sup> 对浮选指标的影响

Fig.3.10 The influence of Zn<sup>2+</sup> ion on the index of flotation when using NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> adjust pH

由图可见，随着 Zn<sup>2+</sup> 离子浓度的增加，硫化矿的回收率随之减小。用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调节 pH=8 比 NaOH 调节时所产生的浮选回收率高。

### 3)、增加捕收剂丁黄药用量试验

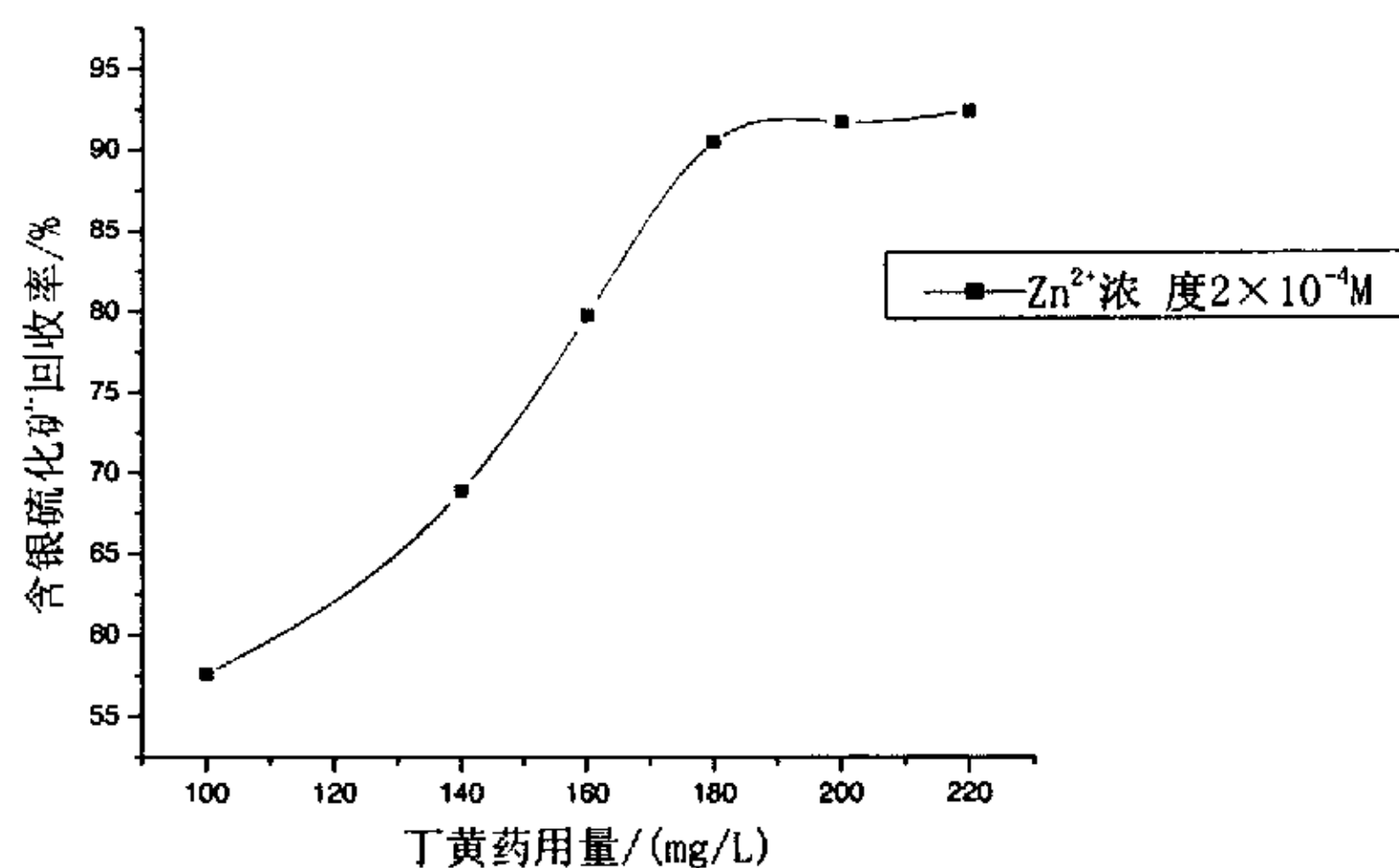


图 3.11 增加丁黄药用量时 Zn<sup>2+</sup> 对浮选指标的影响

Fig.3.11 The influence of Zn<sup>2+</sup> ion

on the index of flotation when increasing use level of sodium xanthate

由于 Zn<sup>2+</sup> 离子的浓度为 2 × 10<sup>-4</sup> M 时，对含银硫化矿的浮选回收率影响较大，

而为  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  时相对于废水样中的浓度太高，所以在该条件试验中， $\text{Zn}^{2+}$  离子的浓度选为  $2 \times 10^{-4} \text{M}$ 。其它的条件为： $\text{pH}=8$ ，2#油用量为  $40 \text{mg/L}$ 。其结果如图 3.11 所示。

从图中可以看出，在  $\text{Zn}^{2+}$  浓度一定时，随着捕收剂丁基黄原酸钠用量的增加，含银硫化矿的浮选回收率也随之增加。本研究认为，在此时的条件下， $\text{Zn}^{2+}$  对浮选的影响与  $\text{Pb}^{2+}$  的影响相类似。

### 3.2.3 $\text{Cu}^{2+}$ 对浮选指标的影响

1)、在不同  $\text{Cu}^{2+}$  浓度、不同  $\text{pH}$  值条件下， $\text{Cu}^{2+}$  对选银回收率的影响试验结果如图 3.12 所示，并对照图 3.2 分析可知：

在  $\text{pH}=2$  的强酸性条件下， $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度为  $2 \times 10^{-4} \text{M}$  时，回收率达到  $91.82\%$ ，比没有  $\text{Cu}^{2+}$  存在时含银硫化矿的浮选回收率增加了  $3.62$  个百分点，其他  $\text{Cu}^{2+}$  浓度时回收率也均比没有  $\text{Cu}^{2+}$  时要高，说明  $\text{Cu}^{2+}$  有较好的活化作用。

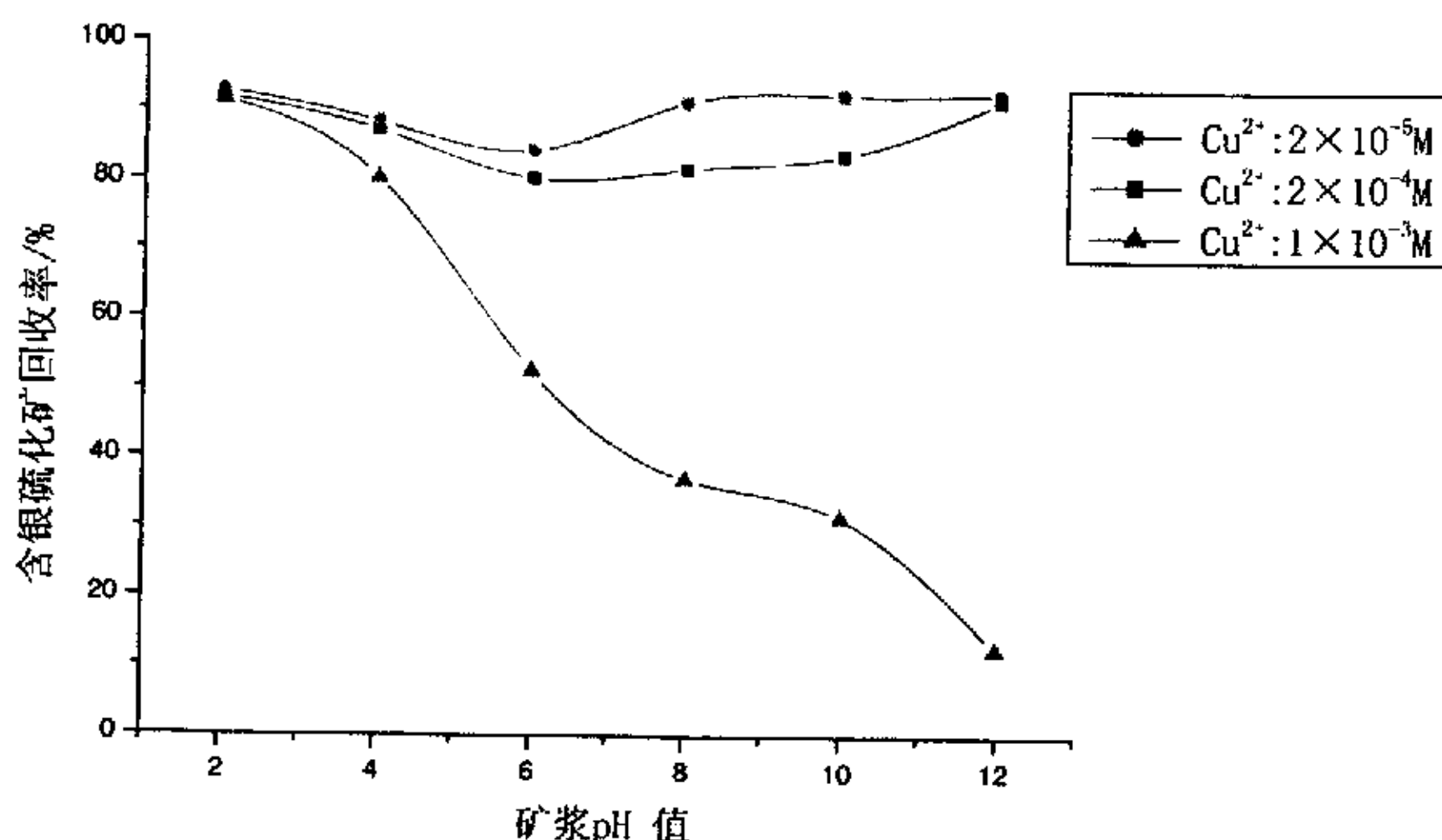


图 3.12  $\text{Cu}^{2+}$  对浮选指标的影响

Fig.3.12 The influence of  $\text{Cu}^{2+}$  ion on the index of flotation

当  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度不高时，在中性范围内，对浮选回收率的影响是不显著的。在  $\text{pH} > 10$  的碱性范围内，回收率达到了  $90\%$  以上，比不含金属阳离子时的回收率提高了  $40\%$ ，说明在强碱性范围内， $\text{Cu}^{2+}$  离子也具有较好的活化作用。

当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度较高时(达到了  $1 \times 10^{-3}\text{M}$ )，在 pH 值 4~12 的整个范围内，回收率都是随着 pH 值的升高而下降的，这说明过量的  $\text{Cu}^{2+}$  反而对含银硫化矿有抑制作用。

2)、分别用 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调浆(pH=8)时， $\text{Cu}^{2+}$  对浮选指标的影响试验结果如下图所示。

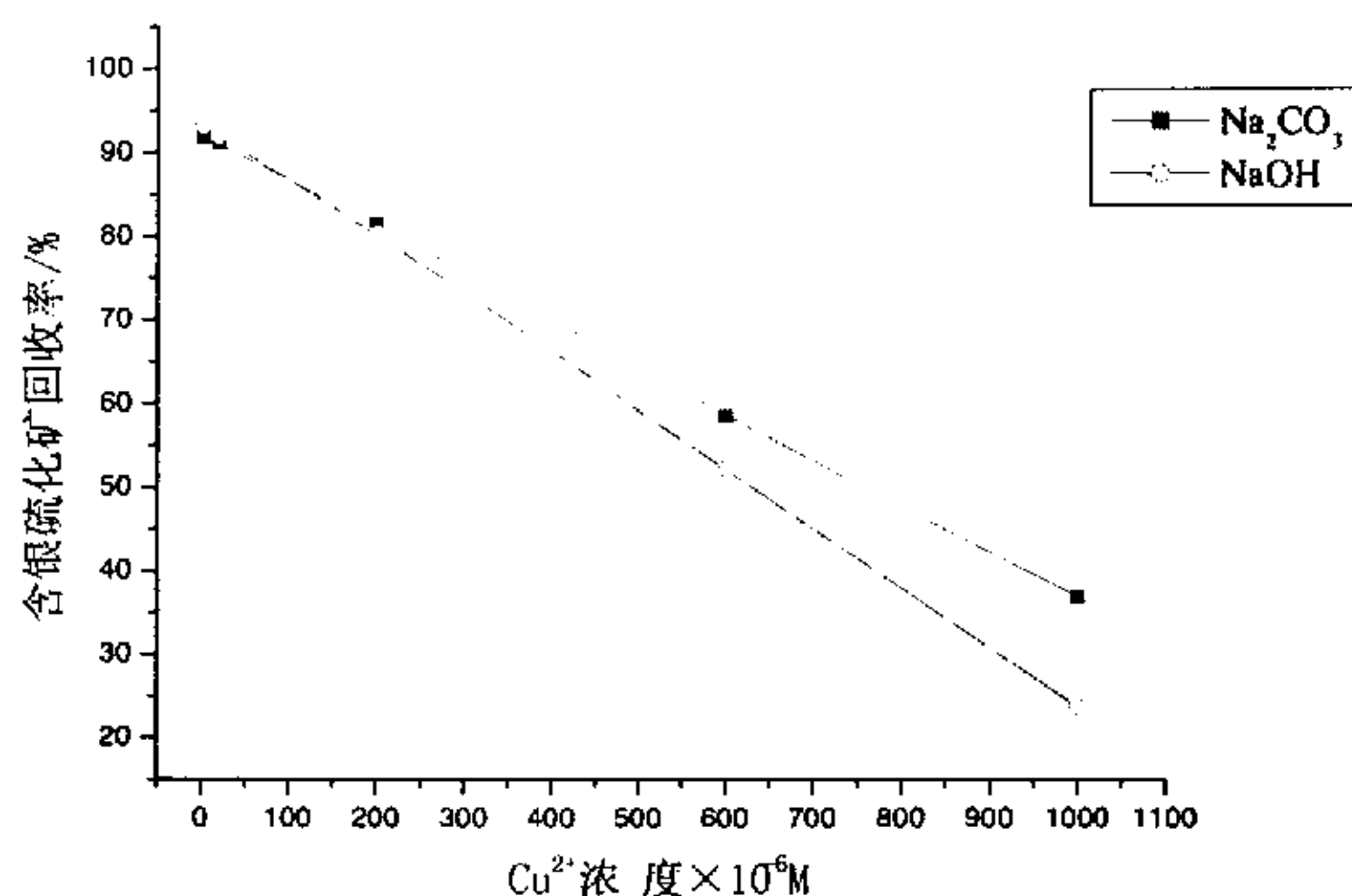


图 3.13 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调浆时  $\text{Cu}^{2+}$  对浮选指标的影响

Fig.3.13 The influence of  $\text{Cu}^{2+}$  ion on the

index of flotation when using NaOH and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  adjust slurry

从图中可以看出，随着  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度的升高，回收率都是下降的；当有  $\text{Cu}^{2+}$  存在时， $\text{CO}_3^{2-}$  离子活化作用不明显。

### 3) 增加捕收剂用量试验

由于  $\text{Cu}^{2+}$  离子的浓度为  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  时，对含银硫化矿的浮选回收率影响较大，所以在该条件试验中， $\text{Cu}^{2+}$  离子的浓度定为  $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ，其它的条件为：pH=8, 2# 油用量为 40mg/L。其结果如图 3.14 所示。

从图中我们可以看出，在  $\text{Cu}^{2+}$  浓度一定时，随着捕收剂丁黄药用量的增加，含银硫化矿的浮选回收率也随之增加。本研究认为，在此时的条件下， $\text{Cu}^{2+}$  对浮选的影响与  $\text{Pb}^{2+}$  的影响相类似。

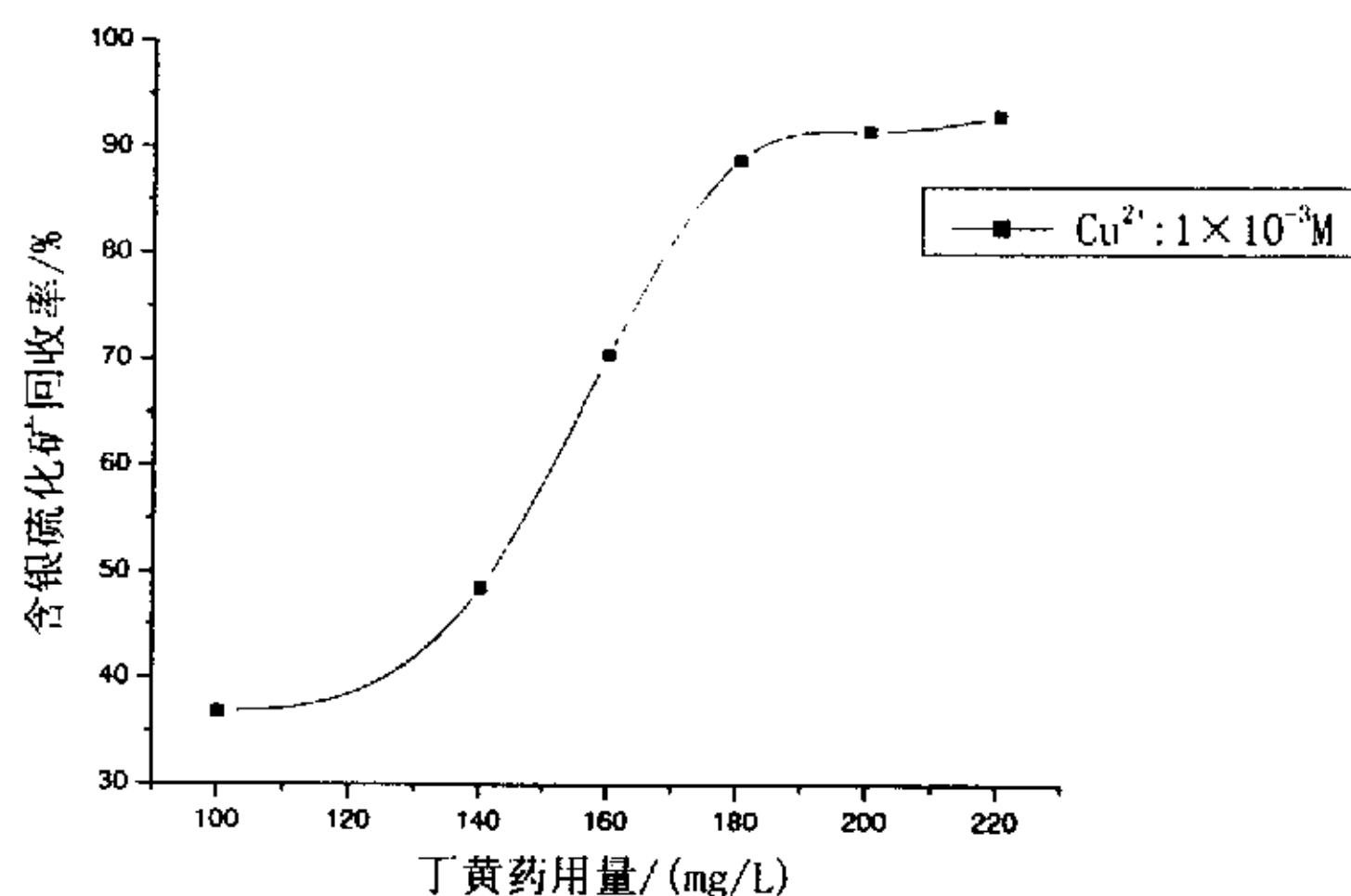


图 3.14 增加丁黄药用量时  $\text{Cu}^{2+}$  对浮选指标的影响

Fig.3.14 The influence of  $\text{Cu}^{2+}$  ion

on the index of flotation when increasing use level of sodium xanthate

### 3.2.4 $\text{Fe}^{2+}$ 对浮选指标的影响

1)、在不同  $\text{Fe}^{2+}$  浓度、不同 pH 值条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  对浮选指标的影响试验结果如图 3.15 所示。

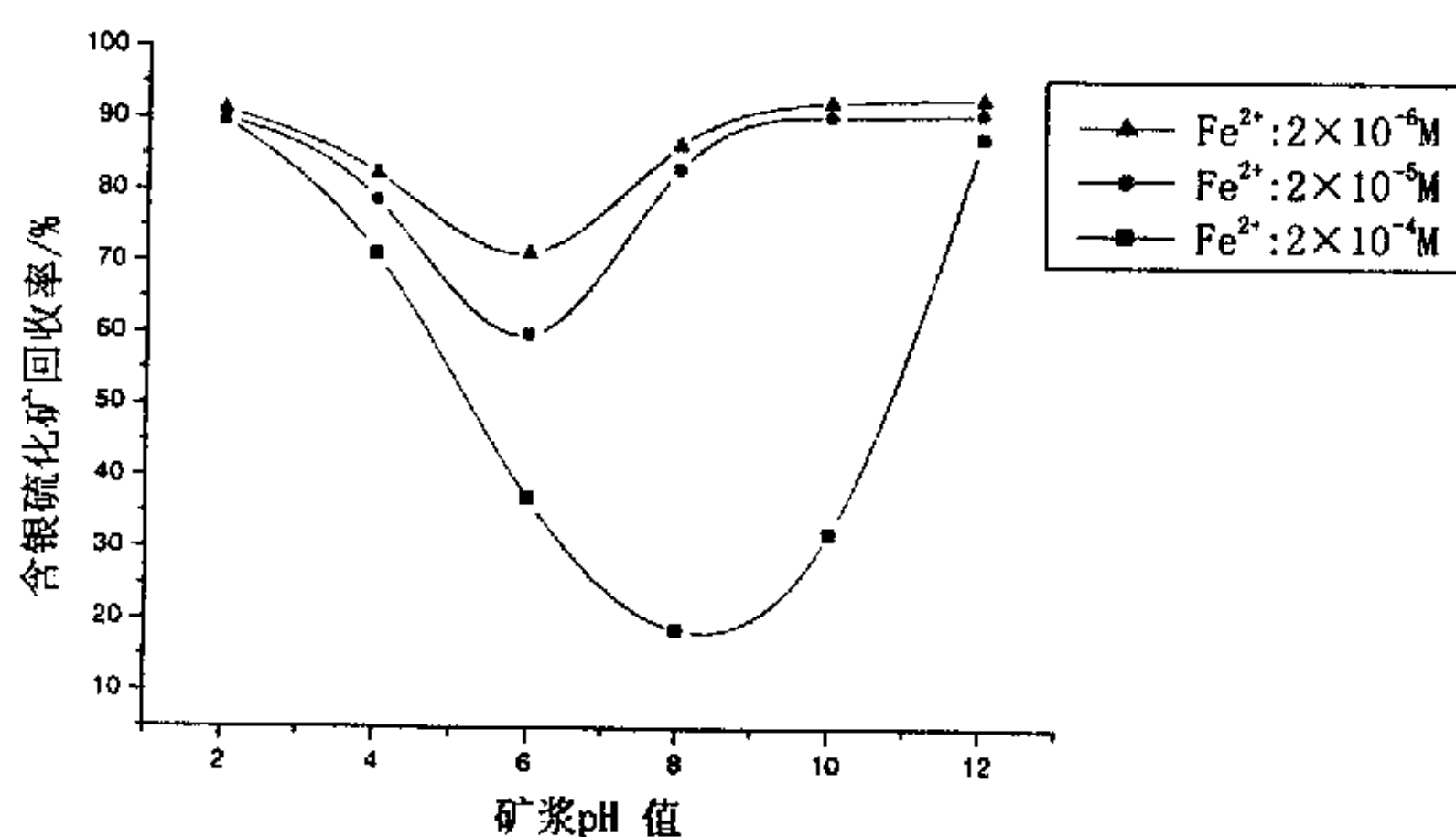


图 3.15  $\text{Fe}^{2+}$  对浮选指标的影响

Fig.3.15 The influence of  $\text{Fe}^{2+}$  on the index of flotation

从图 3.15 可以看出, 在强酸性条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  对含银硫化矿的浮选影响不显著;

而在中性范围内，含银硫化矿的回收率都比较低， $\text{Fe}^{2+}$ 体现出了明显的抑制作用；当浓度较低时，在强碱性范围内， $\text{Fe}^{2+}$ 体现出了较强的活化作用。

2)、分别用  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调浆( $\text{pH}=8$ )， $\text{Fe}^{2+}$ 对浮选指标的影响  
丁黄药、2<sup>#</sup>油均采用最适宜的药剂用量，其试验结果如下图所示。

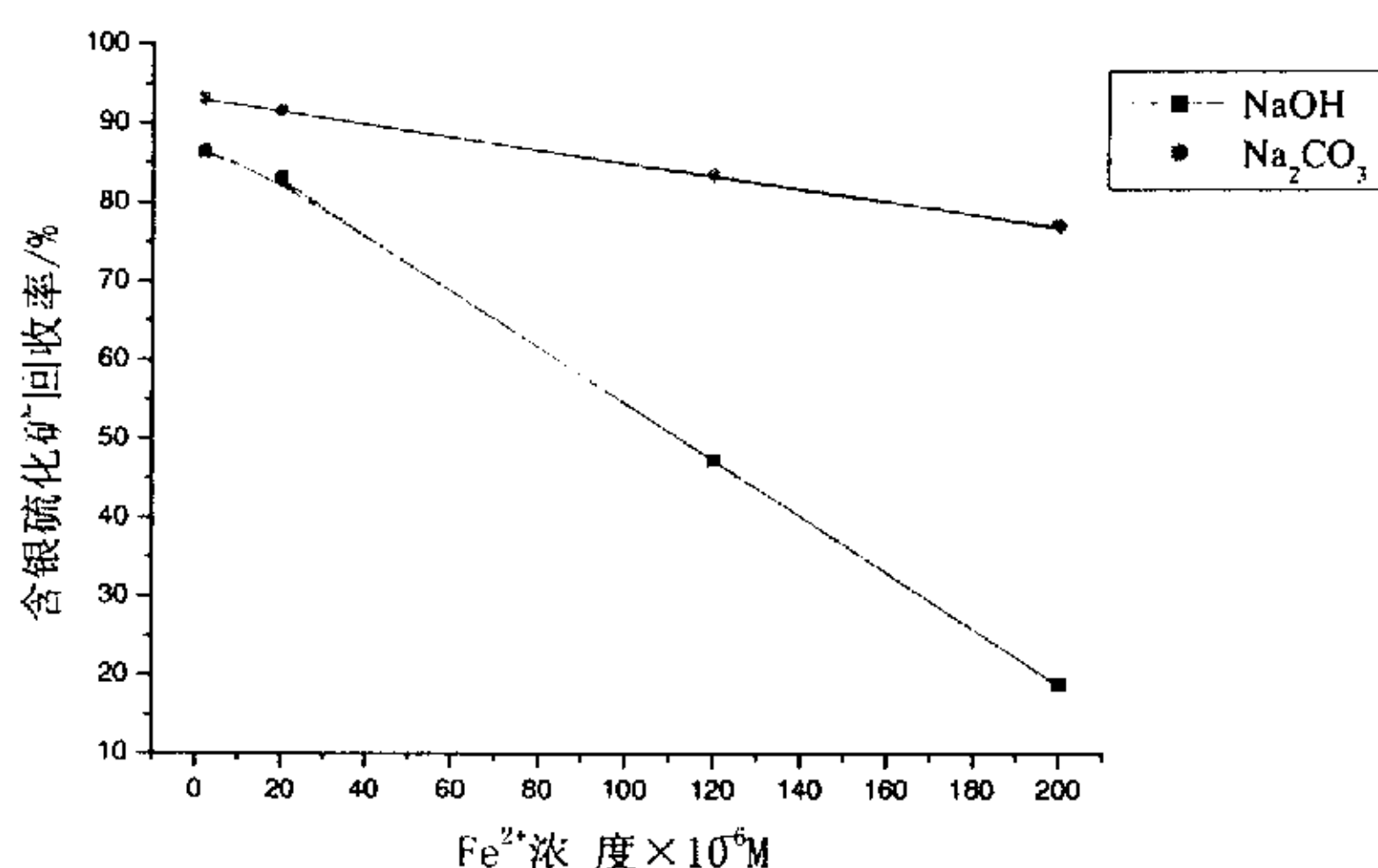


图 3.16  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调浆( $\text{pH}=8$ )时  $\text{Fe}^{2+}$ 对浮选指标的影响

Fig.3.16 The influence of  $\text{Fe}^{2+}$  ion on

the index of flotation when using  $\text{NaOH}$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  adjust slurry

从图 3.16 可以看出  $\text{pH}=8$  时， $\text{CO}_3^{2-}$ 具有较强的活化作用；在  $\text{Fe}^{2+}$ 离子浓度较高时，体现得尤为明显，如： $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为  $2 \times 10^{-4} \text{M}$  时，从原回收率的 18.74%提高到了 76.92%。

### 3)、增加捕收剂用量试验

由于  $\text{Fe}^{2+}$ 离子的浓度为  $2 \times 10^{-4} \text{M}$  时，对含银硫化矿的浮选回收率影响较大，所以在该条件试验中， $\text{Fe}^{2+}$ 离子的浓度定为  $2 \times 10^{-4} \text{M}$ 。其它的条件为： $\text{pH}=8$ ，2<sup>#</sup>油用量为 40mg/L。其结果如下图所示。

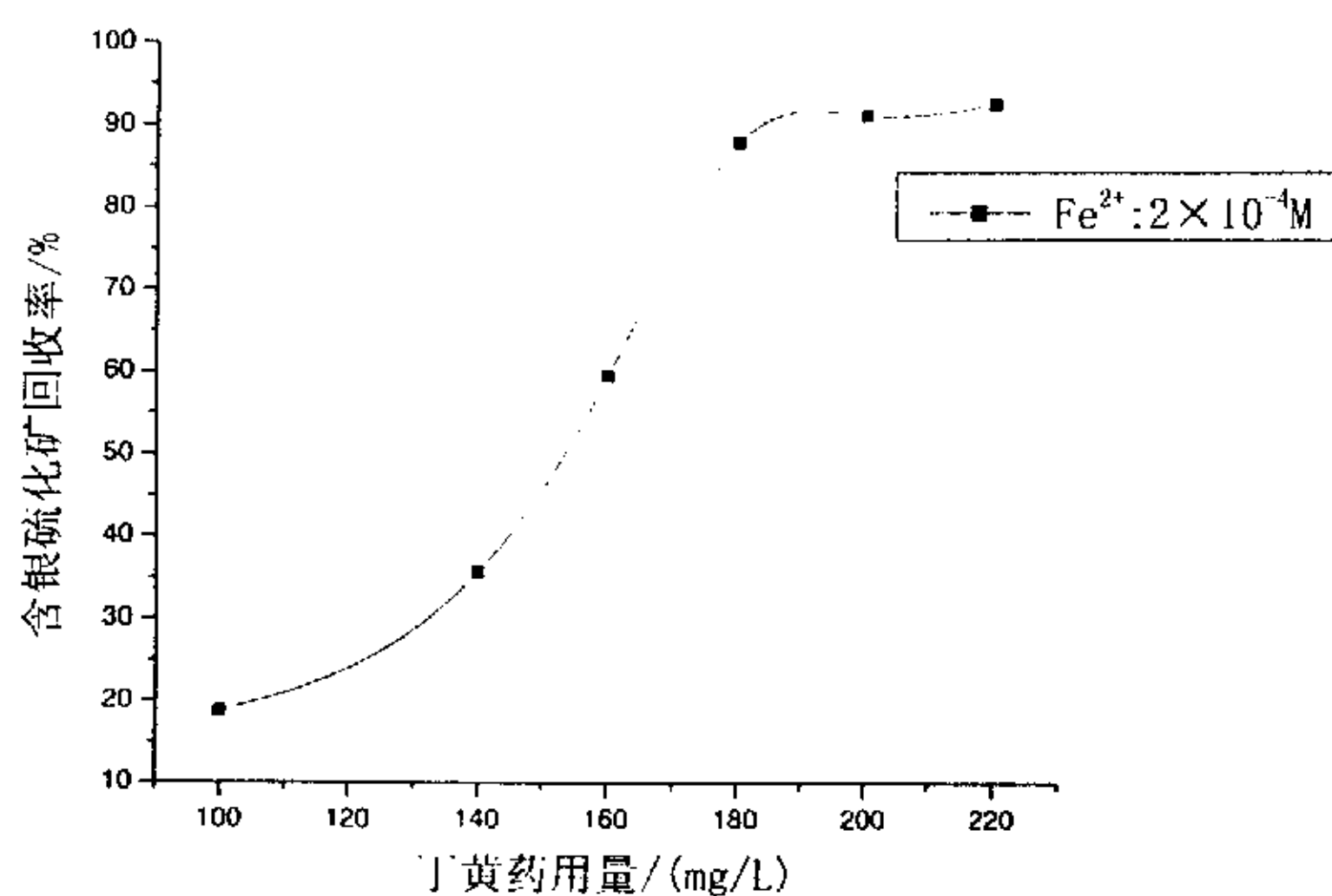


图 3.17 增加丁黄药用量时  $\text{Fe}^{2+}$  对浮选指标的影响

Fig.3.17 The influence of  $\text{Fe}^{2+}$  ion

on the index of flotation when increasing use level of sodium xanthate

从图中可以看出，在  $\text{Fe}^{2+}$  浓度一定时，随着捕收剂丁基黄原酸钠用量的增加，含银硫化矿的浮选回收率也随之增加。我们可以得出与  $\text{Pb}^{2+}$  在  $\text{pH}=8$  时对含银硫化矿浮选影响相似的结论，即此种情况下， $\text{Fe}^{2+}$  的加入主要是消耗了丁黄药的用量，导致浮选回收率大幅下降。

## 4 丰宁银矿原矿石选矿废水利用试验

### 4.1 原矿性质及研究方案

#### 4.1.1 原矿石类型及多元素分析

原矿石试样由丰宁银矿选矿厂提供。该试样为少硫型含银硫化矿石。有价元素为银，同时伴生有低品位的金。试样的主要元素分析见表 4.1 所示。

表 4.1 原矿主要元素分析结果

Table 4.1 The analytic result of main element in original ore

元 素	Au(g/t)	Ag(g/t)	Cu	Pb	Zn	Fe	S
含量(%)	2.60	294.9	0.018	0.17	0.22	3.26	1.38

#### 4.1.2 原矿石的岩矿鉴定及矿物工艺学研究

##### （1）主要矿物成分

本试样属于金属硫化物矿石，脉石矿物是构成矿物的主体，本次鉴定镜下所见金属矿物有黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿，其主要金属矿物是黄铁矿；银矿物有辉银矿和银金矿；非金属矿物有石英、长石、萤石、方解石、绿泥石，其主要非金属矿物是石英。

主要金属矿物的含量如表 4.2 所示。

表 4.2 主要金属矿物含量一览表

Table 4.2 The content of main metallic minerals in original ore

金属矿物	黄铁矿	闪锌矿	方铅矿	黄铜矿	辉银矿	银金矿
含量 (%)	7.7	4.13	4.24	0.78	痕	痕

##### （2）载银硫化矿物的嵌布粒度特性

载银硫化矿物的粒度分布见表 4.3 所示。



表 4.3 载银硫化矿物的粒度分布

Table 4.3 The granularity distributing of the sulfide containing silver

矿物 粒级(mm)	硫化物的粒度分配				
	>8.00	8.00~1.00	1.00~0.10	0.~0.01	<0.01
黄铁矿	11.3	47.7	23.6	10.2	7.2
闪锌矿	2.7	41.8	34.9	12.5	8.1
方铅矿	4.7	30.6	44.9	14.5	5.3

〈3〉银矿物类型、含量及嵌布粒度特性

银矿物为辉银矿和银金矿。辉银矿主要分布于方铅矿晶体之中，与黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等共生，辉银矿的晶体形态为极小的乳浊状和条状。在石英晶体颗粒中包含有银金矿，浑圆状。银矿物的赋存状态如图 4.1~4.3 所示。

银矿物主要是辉银矿，以包裹银为主，其次是裂隙银，具体见表 4.4 所示。

表 4.4 银矿物的含量及赋存状态

Table 4.4 The content of silver minerals and its exist state

银矿物的含量及赋存状态			
辉银矿（%）		银金矿（%）	
包裹银	裂隙银	包裹银	裂隙银
90.4	0	8.0	1.6

银矿物的粒度为细粒和微细粒，以细粒为主，详见表 4.5 所示。

表 4.5 银矿物的粒度分布

Table 4.5 The granularity distributing of silver minerals

矿物 粒度	银的粒度（%）			
	0.01-0.03mm	0.03-0.05mm	0.05-0.07mm	0.07-0.09mm
辉银矿	63.05	27.90	9.05	0
银金矿	86.12	13.88	0	0

#### (4) 原矿石性质小结

(1) 矿石为少硫型含银硫化型矿石，银矿物以辉银矿为主，其次为银金矿。

(2) 主要金属矿物为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、尚有少量黄铜矿；脉石矿物主要为石英，其次为长石、萤石、方解石及绿泥石。

(3) 辉银矿主要分布在方铅矿晶体之中，辉银矿的共生矿物有黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等。辉银矿的晶体形态为极小的乳浊状和条状。银金矿主要细包裹在石英中，并部分分布在石英裂隙中。

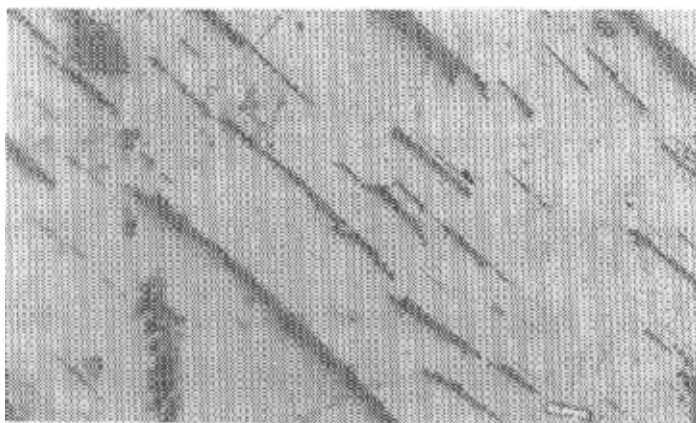


图 4.1  $\times 200(-)$  辉银矿(Y)分布于方铅矿中(G1)

Fig.4.1  $\times 200(-)$  Argentite(Y) distribute over galena(G1)

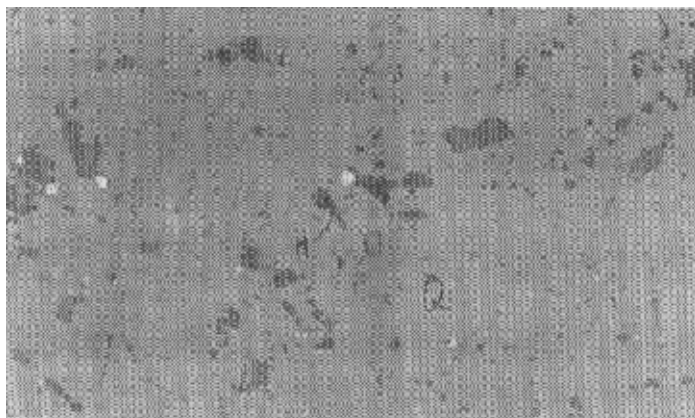


图 4.2  $\times 200(-)$  石英(Q)中的银金矿(H)

Fig.4.2  $\times 200(-)$  Electrum(H) distribute over quartz(Q)

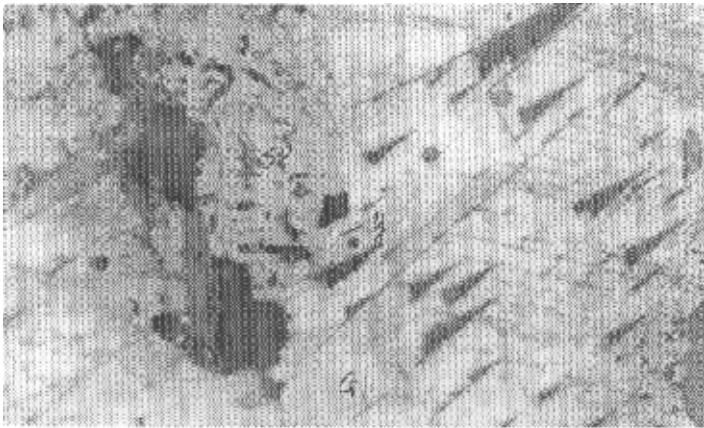


图 4.3 ×200(-)方铅矿(G1)与闪锌矿(SP)晶界处的辉银矿

Fig.4.3 ×200(-) Argentite(Y) distribute over the interface of Galena(G1) and Blende(SP)

4.1.3 原矿石选矿废水利用研究方案

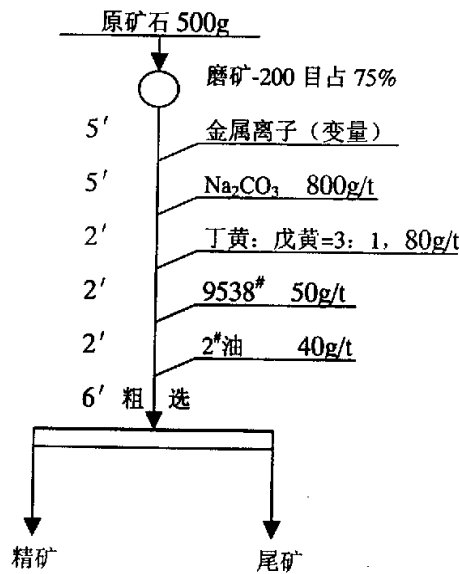


图 4.4 原矿石选矿废水利用试验流程图

Fig.4.4 The experimental flow chart of recycling waste water of mineral processing

根据第 3 章中含银硫化矿的试验研究情况，确定丰宁银矿原矿石选矿废水利用的试验流程如图 4.4 所示，试验方案为：

- （1）进行清水与选矿废水分别用于浮选时的对比试验；

(2) 在实验室条件下模拟生产现场,开展废水返回利用的浮选试验。本次试验确定共循环 10 次,对每次产生的废水化验分析其中重金属离子的含量,考察重金属离子的富集情况和变化规律;同时对每次循环产生的精矿、尾矿分别化验品位后计算回收率,考察废水对选银指标的影响。

(3) 采用分别添加和混合添加  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  各金属离子,考察废水中不同金属离子含量对原矿石选银指标的影响。

(4) 开展综合条件浮选的开路流程试验。

## 4.2 丰宁银矿原矿石选矿试验

### 4.2.1 选矿废水与自来水的对比浮选试验

按照丰宁银矿现行的工艺条件,进行自来水磨矿、浮选与选矿废水磨矿、浮选的对比试验,其结果如下表所示。

表 4.6 选矿废水与自来水的对比浮选试验结果

Table 4.6 The flotation results of the comparison experiment between tap water and waster water

水类别	产品名称	产率 (%)	银品位 (g/t)	回收率 (%)
自来水	银精矿	11.8	2298	91.97
	尾矿	88.2	26.8	8.03
	原矿	100	294.9	100
选矿废水	银精矿	7.7	3504	91.5
	尾矿	92.3	27.2	8.5
	原矿	100	294.9	100

从上表中数据可以看出,将选矿废水直接用于原矿石磨矿浮选时,选银回收率降低了 0.47 个百分点,对选银指标有一定的影响。

### 4.2.2 选矿废水循环利用的浮选试验

将选矿废水用于丰宁银矿原矿石浮选,循环利用 10 次每次得到的选银回收率如图 4.5 所示。

从图中数据可以看出,当选矿废水循环利用时,选银回收率从第一次循环的 91.5%降到了第十次循环的 90.74%,废水的循环利用对选银指标的影响不大。

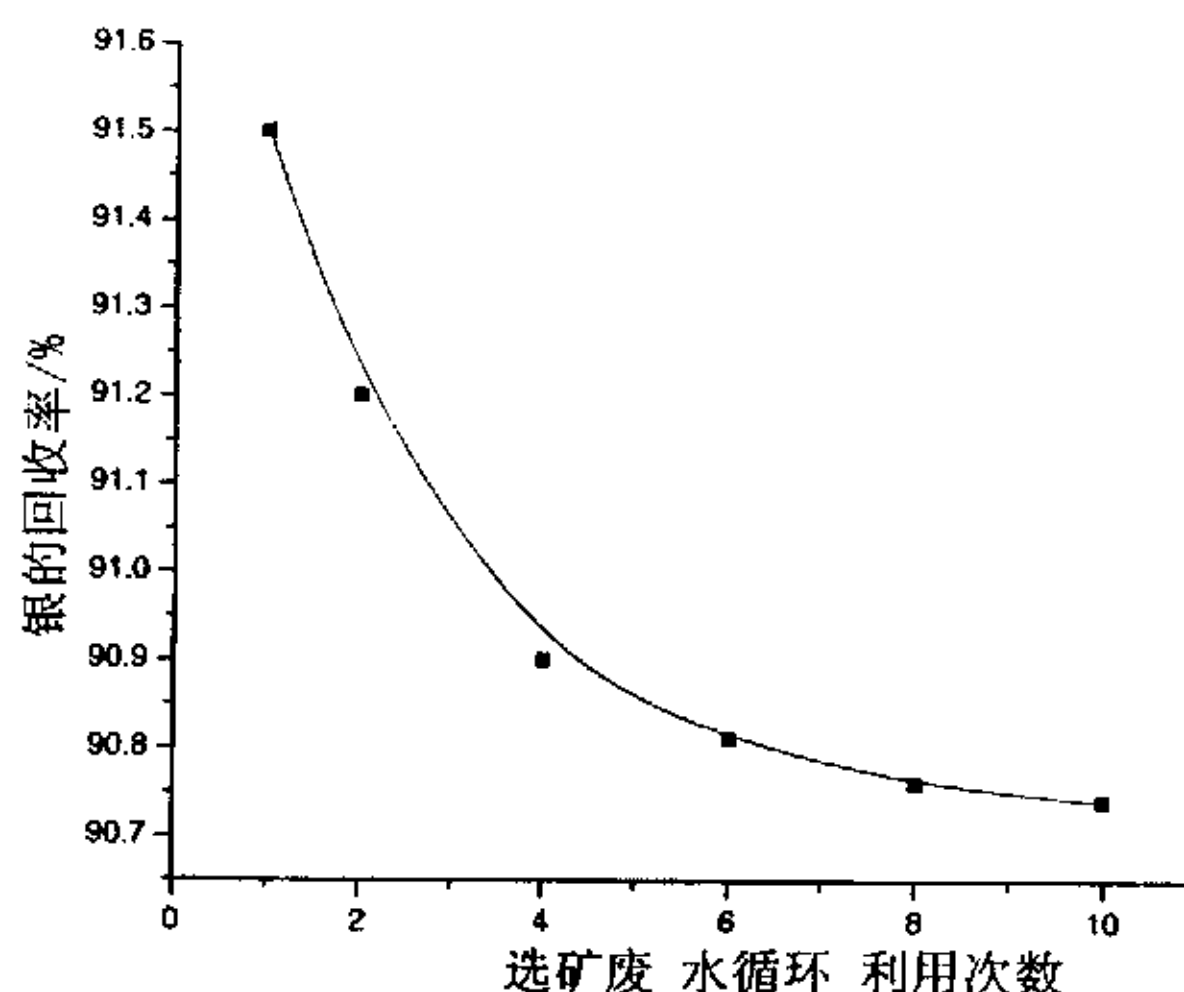


图 4.5 选矿废水循环利用对选银回收率的影响

Fig.4.5 The influence of recycling the waster water on the recovery of silver

分别检测每次产生的选矿废水中重金属离子的含量,其结果如下表所示。

表 4.7 选矿废水循环 10 次每次产生的废水中金属离子的含量

Table 4.7 The content of metallic ion in waster water made in recycling at a time

循环次数	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
0	0.010	0.100	0.005	0.40
2	0.009	0.102	0.015	0.21
4	0.008	0.101	0.029	<0.01
6	0.009	0.101	0.032	<0.01
10	0.009	0.100	0.045	<0.01

从上表中的数据我们可以看出,选矿废水循环利用 10 次,每次产生的新废水中除  $\text{Fe}^{2+}$  外的其他重金属离子的富集不明显。这说明将选矿废水循环利用后,经过较长的时间重金属离子有可能存在一个动态的平衡,其含量维持在某种水平上,也有可能达到某种程度的富集。为了考察重金属离子达到某种程度的富集后对原矿石选银回收率的影响,进行了单独添加和混合添加  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等金属离子的试验。

### 4.2.3 添加 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{2+}$ 的浮选试验

#### (1) 单独添加 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{2+}$ 的浮选试验

选矿废水用于原矿石的浮选，单独添加金属离子后，所得到的选银回收率如下图所示。

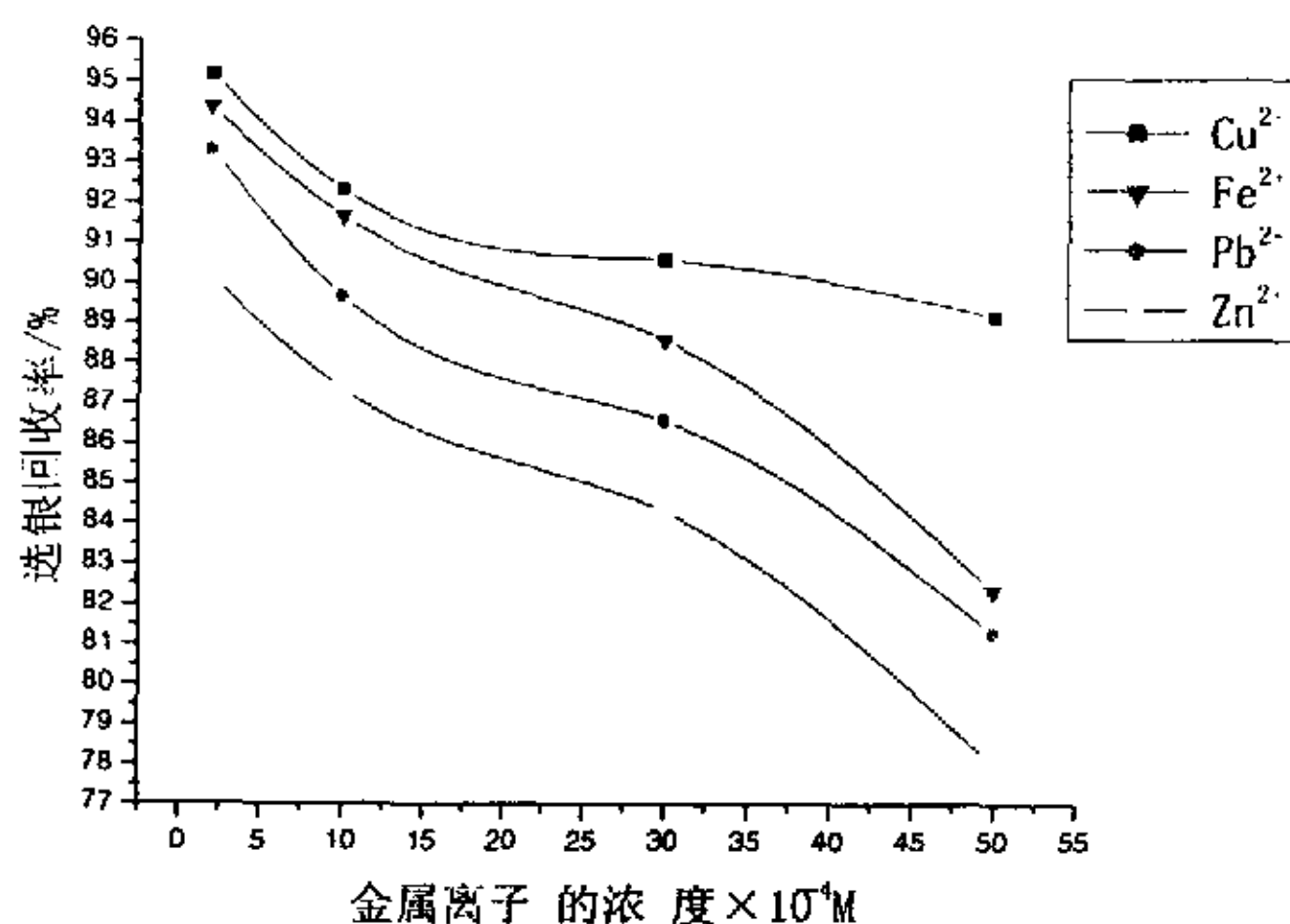


图 4.6 单独添加  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  的浮选试验结果

Fig.4.6 The results of flotation experiment when append  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  individually

从上图可以看出， $\text{Cu}^{2+}$  离子与其它金属离子相比具有较为显著的活化作用，但浓度增高时，抑制作用逐渐增强。其它的离子在浓度较高时都具有抑制作用。这与第 3 章中金属离子对含银硫化矿浮选指标影响的有关结论相符。

#### (2) 混合添加 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{2+}$ 的浮选试验

当混合添加  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  且每次各离子添加的浓度相同时，所产生的结果如下图所示 4.7 所示。

从图中可以看出，当原矿石浮选体系中同时存在有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$ ，且各离子浓度小于  $2 \times 10^{-4}\text{M}$  时，对选银回收率的影响较小；当各离子浓度大于  $2 \times 10^{-4}\text{M}$  时，随着浓度的增加回收率迅速的降低。

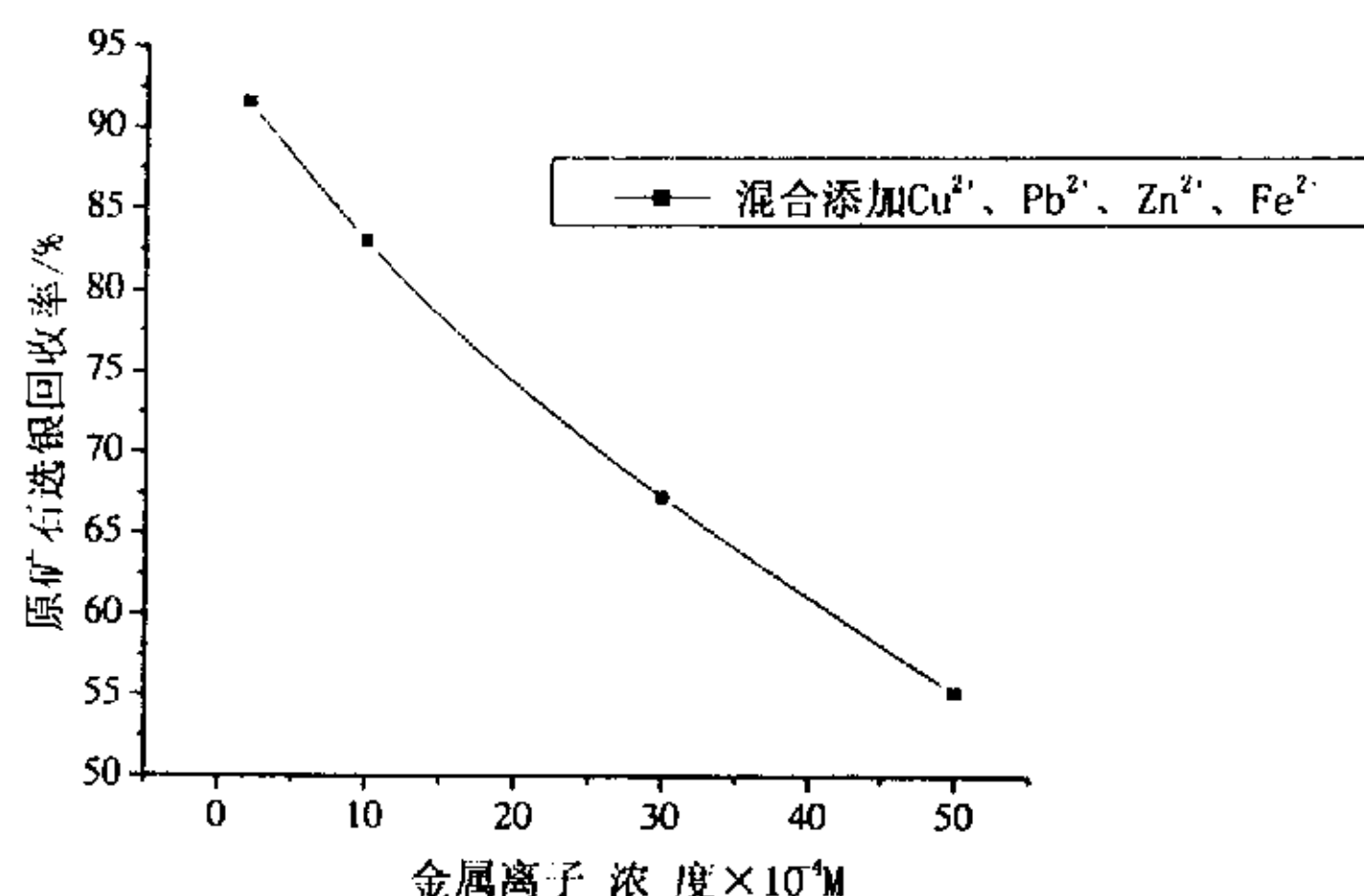


图 4.7 混合添加  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  的浮选试验结果

Fig.4.7 The results of flotation experiment when append  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  synchronously

因此，本研究认为丰宁银矿选矿废水再利用后，为保证较好的浮选指标，金属离子富集的上限应为  $2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。在实际生产当中，可以定期的检测选矿废水中各重金属离子的含量，当接近此上限时，应采用其它适宜的措施对循环水进行处理，来减少其对浮选的影响，如：磨浮作业增加新水降低金属离子的含量，或采用混凝吸附、活性炭吸附等对循环水作进一步的处理，然后继续回用废水。

#### 4.2.4 综合条件浮选的开路流程试验

综合条件浮选开路流程见图 4.8 所示，采用的药剂制度如图中所示，矿浆中混合添加各金属离子的量为  $2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。其试验结果如下表 4.8 所示。

从表 4.8 中数据可以看出，综合条件浮选的指标较好，精矿中银的回收率达到了 88.5%，与生产现场指标 88.6% 相接近，说明当选矿废水中各金属离子浓度小于富集上限时，废水是可以直接回用的。



表 4.8 综合条件浮选开路流程试验结果

Table 4.8 The results of flotation experiment in integrated condition

产品名称	产率(%)	银品位(g/t)	回收率(%)
精矿	3.6	7250	88.5
精尾 3	0.8	553	1.5
精尾 2	1.13	260	1.0
精尾 1	2.4	65	0.53
中矿 1	12.69	66.7	2.87
中矿 2	7.95	46	1.24
尾矿	71.43	18	4.36
原矿	100	294.9	100

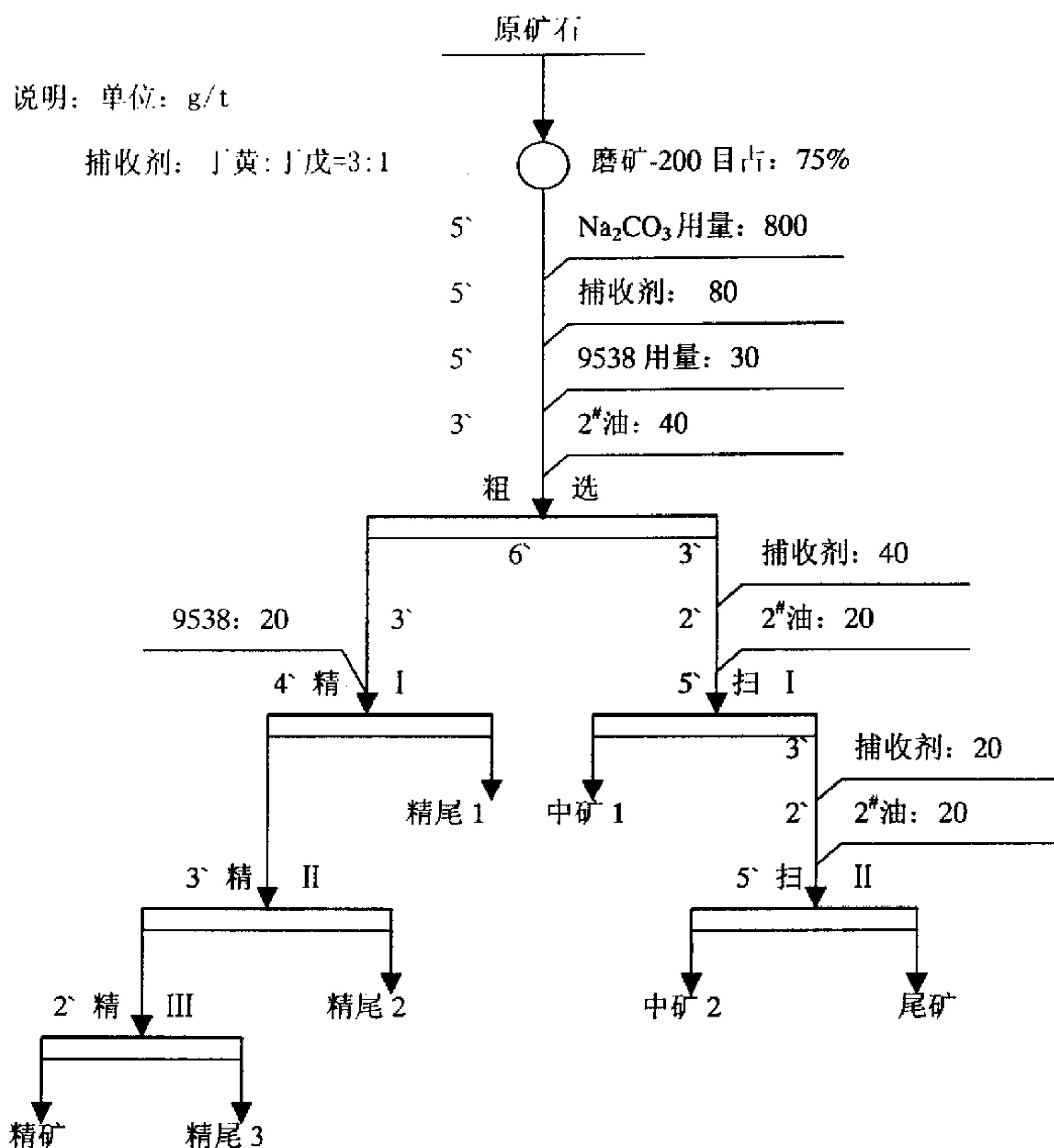


图 4.8 综合条件浮选开路流程图

Fig.4.8 The flow chart of flotation in integrated condition

## 5 主要试验机理分析

### 5.1 引言

由于选矿废水中存在的无机金属阳离子、无机阴离子以及其它少量的浮选有机药剂是影响浮选指标的重要因素，因此要研究废水对浮选的影响就要考察这些成分尤其是重金属阳离子、捕收剂黄药在水中的物理化学行为。

### 5.2 黄药溶液各组分的分布情况

黄药属于一元强碱弱酸盐类浮选剂，在溶液中水解形成黄原酸 HX，然后解离<sup>[24,25,38]</sup>，设其原始浓度为  $C_T$ ，有



$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \quad (\text{解离常数}) \quad (5.2)$$

分布系数为：

$$\Phi_0 = \frac{[X^-]}{[X]} = \frac{1}{1 + K_a^{-1}[H^+]}, \quad [X^-] = \frac{C_T}{1 + K_a^{-1}[H^+]} \quad (5.3)$$

$$\Phi_1 = \frac{[HX]}{[X]} = K_a^{-1}[H^+]\Phi_0, \quad [HX] = \frac{C_T[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad (5.4)$$

注：式中  $\Phi_1$ ， $\Phi_2$  分别为各组分的分布系数，表示各组分的浓度占总浓度的分数。

对上两式取对数有

$$\log[X^-] = \log C_T - \log(K_a + [H^+]) + \log K_a \quad (5.5)$$

$$\log[HX] = \log C_T - pH - \log(K_a + [H^+]) \quad (5.6)$$

当  $K_a \ll [H^+]$  即  $pK_a \gg pH$  时，

$$\log[X^-] = \log C_T - pK_a + pH \quad (5.7)$$

在  $\log C$ -pH 图上是斜率为+1，截距为  $\log C_T - pK_a$  的直线。

$$\log[HX] = \log C_T \quad \text{为水平直线} \quad (5.8)$$

当  $K_a \gg [H^+]$ ，即  $pK_a \ll pH$  时，

$$\log[X^-] = \log C_T \quad \text{为水平直线} \quad (5.9)$$

$$\log[HX] = \log C_T - pH + pK_a \quad (5.10)$$

在  $\log C$ -pH 图上是斜率为-1，截距为  $\log C_T + pK_a$  的直线。

当  $K_a = [H^+]$ ，即  $pK_a = pH$  时，

$$\log[X^-] = \log[HX] = \log C_T - \log 2 \quad (5.11)$$

因此，由式 5.1 到 5.11，可以绘出黄药的浓度对数图，见图 5.1 所示。

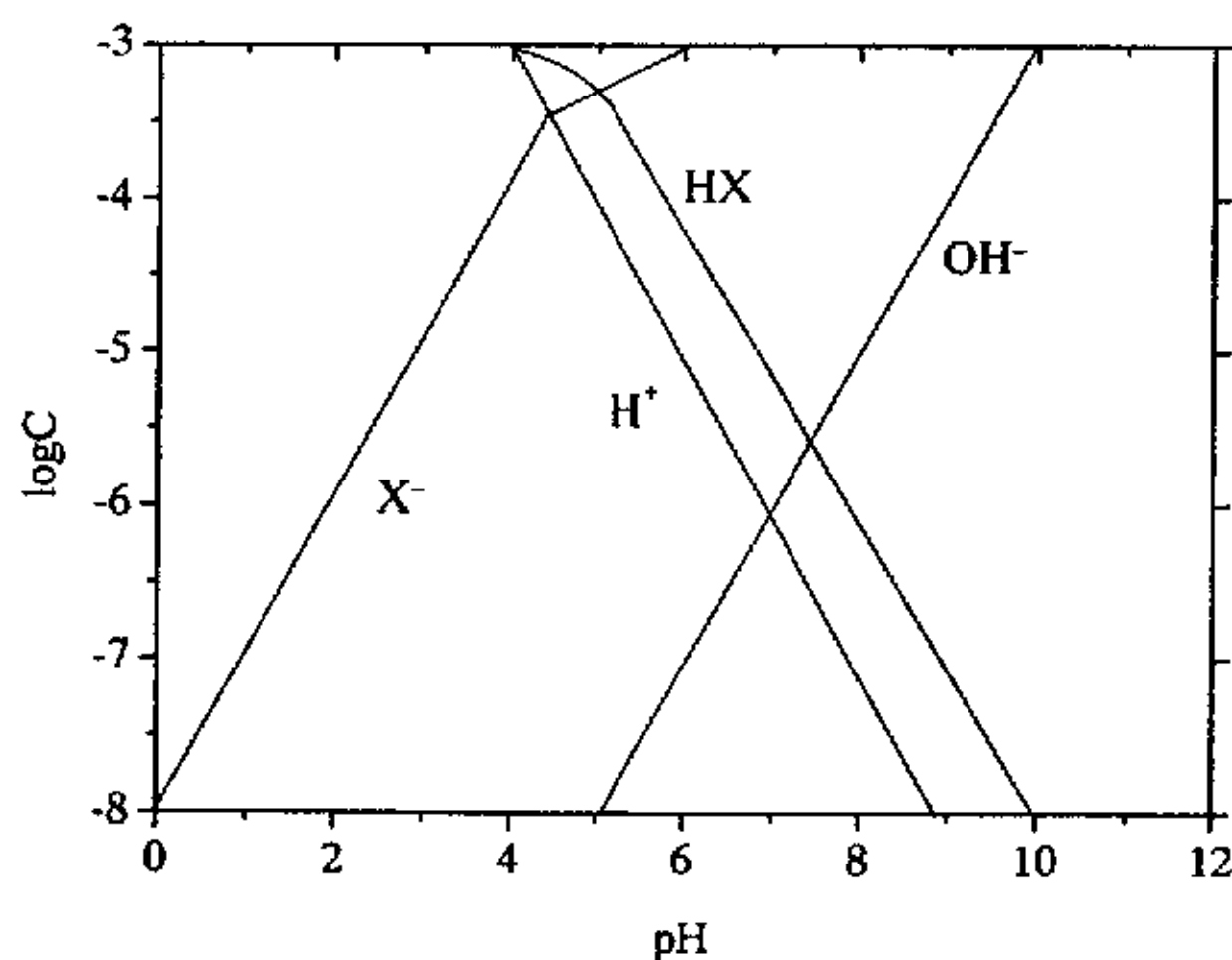


图 5.1 黄药溶液各组分的浓度对数图( $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ )

Fig.5.1 The chart of concentration and logarithm

about the partialness in the natrium xanthic solution ( $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ )

从图中可以看出，在黄药原始加入浓度有限时，在不同的 pH 值条件下，黄药的各组分的浓度是不同的。在  $pH < 4$  的强酸性条件下，优势组分为黄原酸 HX；在 pH 值 4~6 之间，黄原酸 HX 与黄原酸阴离子  $X^-$  二者组分相差不大；在  $pH > 6$  的中性和强碱性条件下，优势组分为黄原酸阴离子。

### 5.3 废水中的重金属阳离子对含银硫化矿浮选影响的分析

#### 5.3.1 金属离子在水中的水解<sup>[24,29,30,31,32,33]</sup>

选矿废水中含有各种金属阳离子，而金属阳离子在溶液中会发生水解反应，生成各种羟基络合物。金属阳离子在不同 pH 值条件下对含银硫化矿浮选的影响，就与其各组分同含银硫化矿、捕收剂的相互作用密切相关。

##### (1) 在均相体系中

溶液中，金属阳离子不形成沉淀时，其水化平衡可以写成如下的形式：

$$M^{m+} + OH^{-} = MOH^{m-1} \quad \beta_1 = \frac{[MOH^{m-1}]}{[M^{m+}][OH^{-}]} \quad (5.12)$$

$$M^{m+} + 2OH^{-} = M(OH)_2^{m-2} \quad \beta_2 = \frac{[M(OH)_2^{m-2}]}{[M^{m+}][OH^{-}]^2} \quad (5.13)$$

⋮

⋮

$$M^{m+} + nOH^{-} = M(OH)_n^{m-n} \quad \beta_n = \frac{[M(OH)_n^{m-n}]}{[M^{m+}][OH^{-}]^n} \quad (5.14)$$

式中  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  称为积累稳定常数。设  $[M]'$  代表溶液中各组分浓度之和，则有，

$$\begin{aligned} [M]' &= [M^{m+}] + [MOH^{m-1}] + [M(OH)_2^{m-2}] + \dots + [M(OH)_n^{m-n}] \\ &= [M^{m+}](1 + \beta_1[OH^{-}] + \beta_2[OH^{-}]^2 + \dots + \beta_n[OH^{-}]^n) \end{aligned} \quad (5.15)$$

各组分的浓度为

$$[M^{m+}] = \frac{[M]'}{1 + \beta_1[OH^{-}] + \beta_2[OH^{-}]^2 + \dots + \beta_n[OH^{-}]^n} \quad (5.16)$$

$$\log[M^{m+}] = \log[M]' - \log(1 + \beta_1[OH^{-}] + \dots + \beta_n[OH^{-}]^n) \quad (5.17)$$

$$\log[MOH^{m-1}] = \log \beta_1 + \log[M^{m+}] + \log[OH^{-}] \quad (5.18)$$

$$\log[M(OH)^{m-2}] = \log \beta_2 + \log[M^{m+}] + 2\log[OH^{-}] \quad (5.19)$$

⋮

$$\log[M(OH)_n^{m-n}] = \log \beta_n + \log[M^{m+}] + n \log[OH^-] \quad (5.20)$$

## 〈2〉 在多相体系中

溶液中，金属离子形成氢氧化物沉淀时，各组分与  $M(OH)_m(s)$  处于平衡：

$$M(OH)_{m(s)} = M^{m+} + mOH^- \quad K_{s0} = [M^{m+}][OH^-]^m \quad (5.21)$$

$$M(OH)_{m(s)} = MOH^{m-1} + (m-1)OH^- \quad K_{s1} = [MOH^{m-1}][OH^-]^{m-1} \quad (5.22)$$

⋮

⋮

$$M(OH)_{m(s)} = M(OH)_n^{m-n} + (m-n)OH^-$$

$$K_{sn} = [M(OH)_n^{m-n}][OH^-]^{m-n} \quad (5.23)$$

各组分的浓度为：

$$\log[M^{m+}] = \log K_{s0} - m \log[OH^-] \quad (5.24)$$

$$\log[MOH^{m-1}] = \log K_{s1} + (1-m) \log[OH^-] \quad (5.25)$$

⋮

$$\log[M(OH)_n^{m-n}] = \log K_{sn} + (n-m) \log[OH^-] \quad (5.26)$$

根据式 5.17~5.20 和 5.24~5.26 以及参考文献[24]中提供的有关数据，可以求出  $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  等各种金属离子水解组分的浓度与 pH 值的关系，并绘出 logC-pH 图，如下图所示<sup>[24,28]</sup>。从图中可以看出，在一定浓度下，金属阳离子的各种水解组分中何种组分占优势与介质 pH 值密切相关。

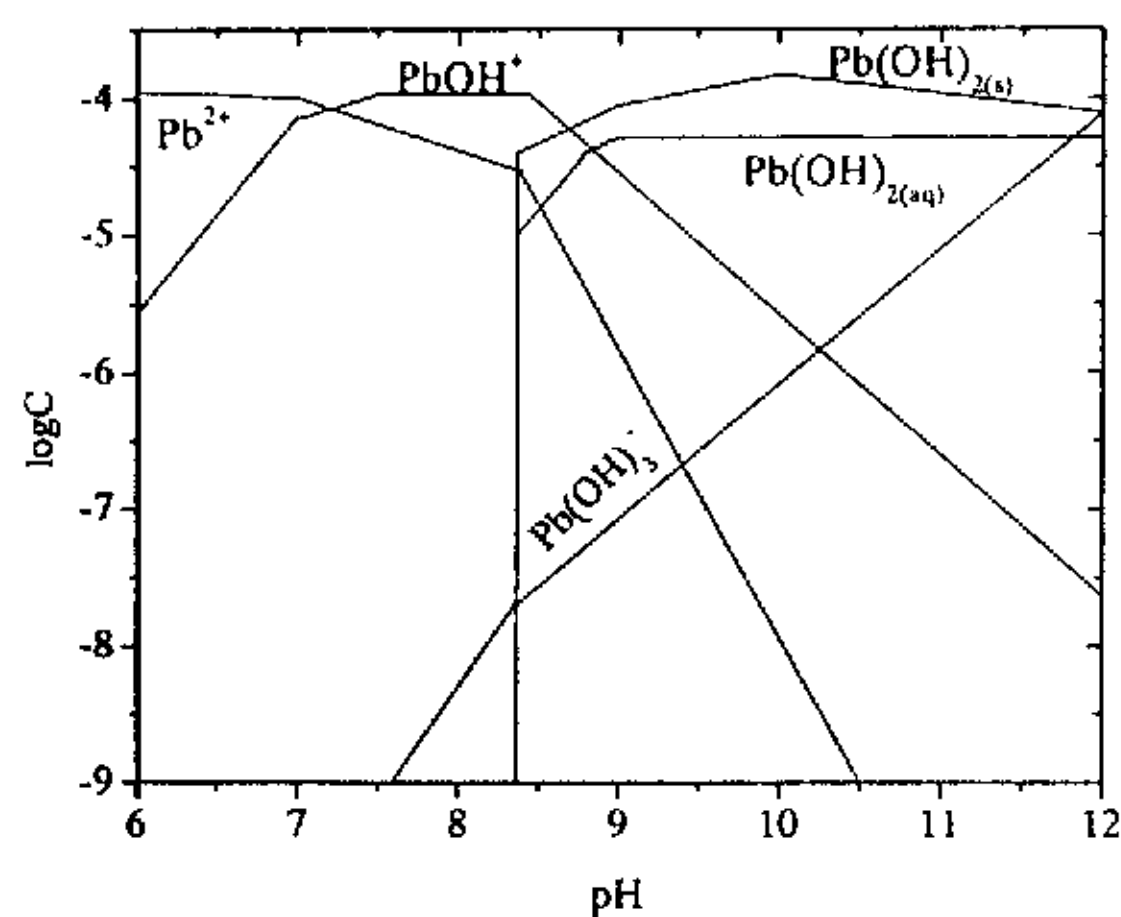


图 5.2  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度对数图

Fig.5.2 The chart of concentration and logarithm

about the hydrolyzable partialness in the plumbous solution ( $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ )

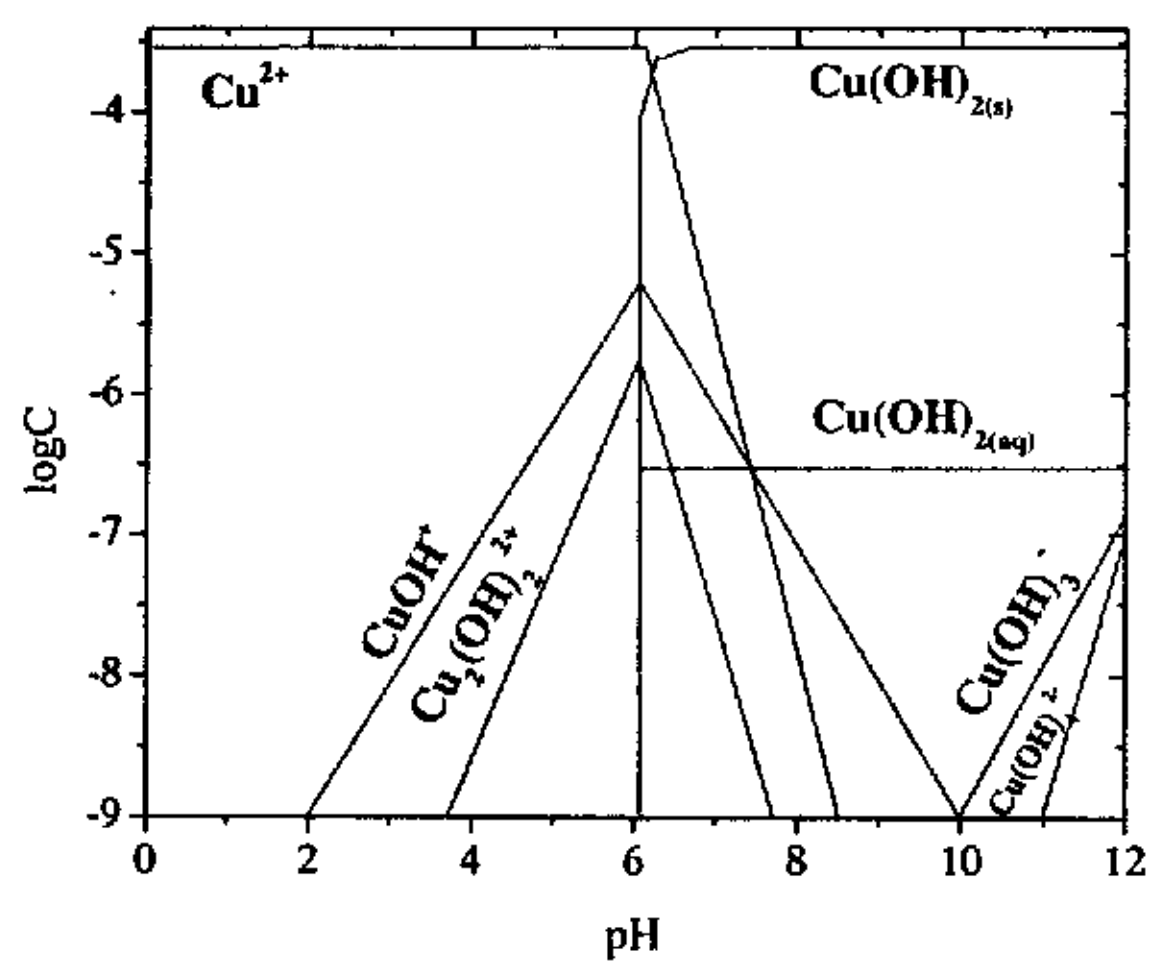


图 5.3  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度对数图

Fig.5.3 The chart of concentration and logarithm

about the hydrolyzable partialness in the cupreous solution ( $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ )



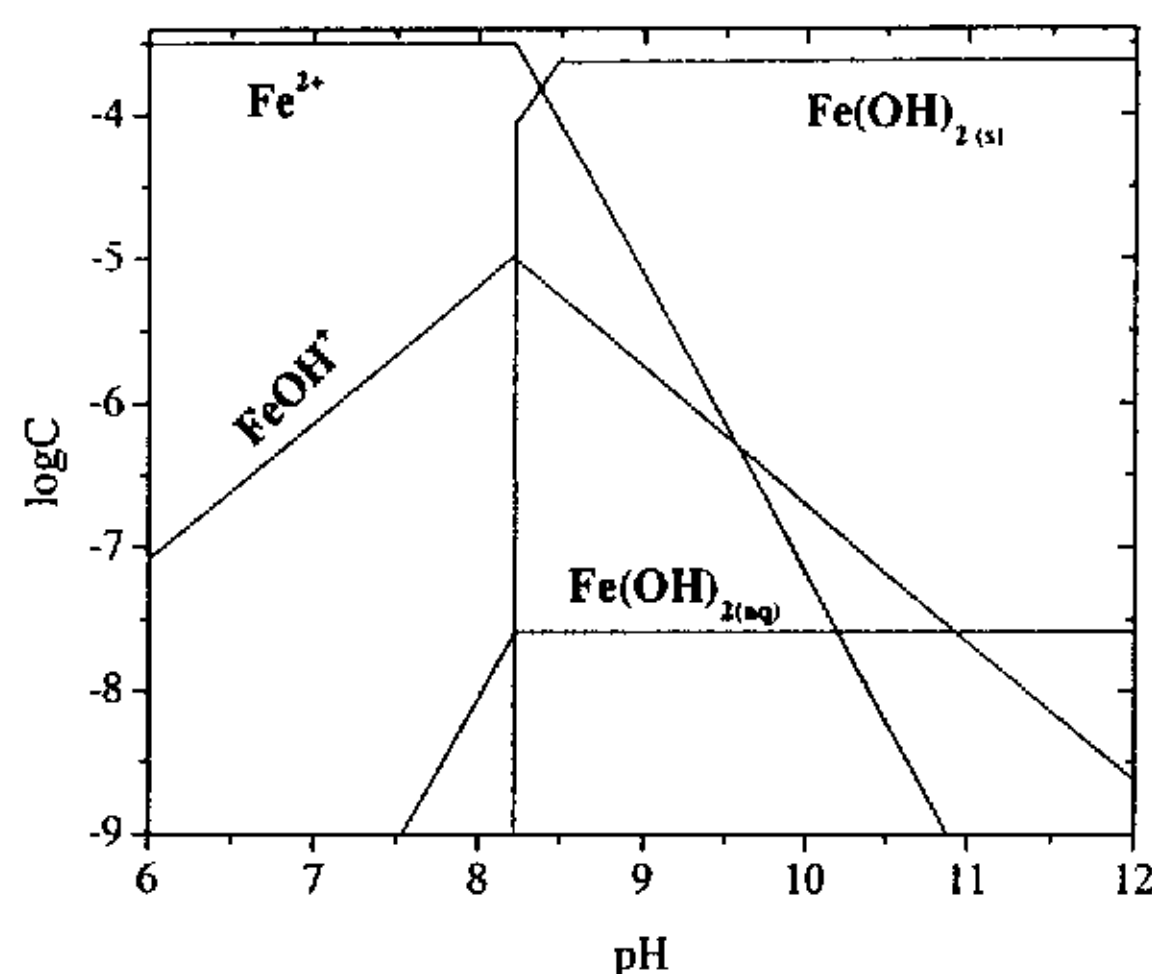


图 5.4  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度对数图

Fig.5.4 The chart of concentration and logarithm

about the hydrolyzable partialness in the ferrous solution ( $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ )

### 5.3.2 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{2+}$ 对含银硫化矿浮选影响的分析

从图 3.6 ( $\text{Pb}^{2+}$  离子对浮选指标的影响), 图 3.9 ( $\text{Zn}^{2+}$  对浮选指标的影响), 图 3.12 ( $\text{Cu}^{2+}$  对选银回收率的影响), 图 3.15 ( $\text{Fe}^{2+}$  对浮选指标的影响) 等四幅图分析可知, 这四种离子对含银硫化矿浮选的影响有下面三个共同之处:

- (1)、在  $\text{pH} \leq 2$  的强酸性范围内, 金属离子对含银硫化矿浮选的影响不显著, 硫化矿的回收率比不含金属离子时的结果稍高。
- (2)、在  $5 < \text{pH} < 7$  的中性范围内, 含银硫化矿的回收率处于整个曲线的最低处, 金属离子对含银硫化矿有显著的抑制作用。
- (3)、在  $\text{pH} \geq 11$  的强碱性范围内, 金属离子对含银硫化矿的浮选影响较显著, 金属离子起很好的活化作用。

对于第一个共同之处, 我们从试验数据发现, 在  $\text{pH}=2$  处, 矿浆中含  $\text{Pb}^{2+}$  时含银硫化矿回收率大约提高了 1% 以上, 含  $\text{Zn}^{2+}$  时回收率提高了 2%, 含  $\text{Cu}^{2+}$  时回收率提高了 3%, 含  $\text{Fe}^{2+}$  时回收率提高了 1%。而从图 5.2~5.4 各金属离子的浓度对数图可以看到, 在  $\text{pH}=2$  处, 溶液中铅的优势组分是  $\text{Pb}^{2+}$  离子, 铜的优势组分是  $\text{Cu}^{2+}$ , 锌的优势组分是  $\text{Zn}^{2+}$ , 铁的优势组分是  $\text{Fe}^{2+}$ 。下面以  $\text{Pb}^{2+}$  对含银硫化矿的影

响为例，用双电层理论<sup>[24,34,35,37,40,41]</sup>来进行解释。

矿物表面晶格离子在水中与极性水分子相互作用，发生溶解、解离，或者矿物表面吸附溶液中的某种离子，使表面带上电荷，带电的矿物表面又吸附溶液中的反离子，在固/液界面构成双电层。双电层由定位离子层（内层）和配衡离子层（外层）组成。其中外层又包括 Stern 层和扩散层。

大量的实验表明，硫化矿表面在纯水中带负电。所以在 Stern 层吸附的是带正电荷的阳离子。强酸性溶液中  $Pb^{2+}$  离子的加入，会使部分的  $Pb^{2+}$  吸附于 Stern 层，使电位升高，也可以在矿物表面区域与丁基黄原酸阴离子发生化学反应，均有利于丁黄药的吸附。所以， $Pb^{2+}$  离子在强酸性条件下，对硫化矿起活化作用。

对于第二个共同之处，在 pH 值 5~7 之间，含银硫化矿回收率都大幅降低，对照各金属离子的浓度对数图，可知此时溶液中铅的优势组分为  $Pb^{2+}$ ，铜的优势组分为  $Cu^{2+}$  和  $Cu(OH)_2$  沉淀，铁的优势组分为  $Fe^{2+}$ ，锌的优势组分为  $Zn^{2+}$ ，而丁黄药主要是以黄原酸阴离子存在。本研究认为在 pH 值 5~7 的范围内，矿浆中的金属阳离子与加入的黄药反应生成金属黄原酸盐沉淀物<sup>[36,38]</sup>，消耗了大量的丁黄药，使丁黄药的有效作用浓度大副降低，从而回收率也大大降低，以  $Pb^{2+}$  为例

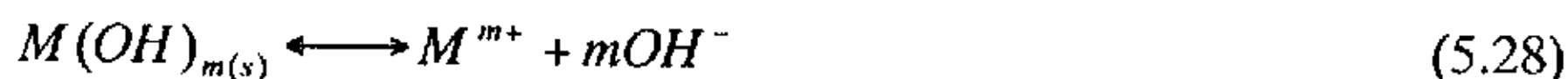


这一点，可以从增加捕收剂丁黄药用量使含银硫化矿回收率增加了近 50% 的试验事实得到验证。

对于第三个共同点，在  $pH \geq 11$  的强碱性条件下， $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  及  $Fe^{2+}$  四种金属离子的存在明显的活化了含银硫化矿的浮选。此时，溶液中铅的优势组分是  $Pb(OH)_2$  和  $Pb(OH)_3^{-}$ ，铜的优势组分是  $Cu(OH)_2$ ，铁的优势组分是  $Fe(OH)_2$ 。该现象可以用下面的机理得到解释<sup>[24,26]</sup>：

在矿物的界面区域，由于电场的存在，金属离子在溶液中和界面区域形成氢氧化物沉淀的条件存在差别，相应的溶度积数据也存在差别。

在溶液中氢氧化物沉淀存在下面的解离平衡：



反应的标准自由能和溶度积有下面的关系：

$$\log(K_{SP}/K_{SP}^S) = (G'_{M^{m+}} + G'_{OH^-}) / 2.303RT \quad (5.29)$$

上式中， $K_{SP}$  表示金属离子  $M^{m+}$  在溶液中形成的氢氧化物的溶度积， $K_{SP}^S$  表示金属氢氧化物表面沉淀物的溶度积， $G'$  表示电场对标准自由能的贡献。

据 James 的研究<sup>[29]</sup>， $G'$  是离子半径、离子价数、水分子半径、自由空间介电常数、界面区域及溶液中介电常数的函数， $G' > 0$ 。从而有：

$$\log(K_{SP}/K_{SP}^S) > 0 \quad \text{即 } K_{SP} > K_{SP}^S \quad (5.30)$$

这就是说，金属氢氧化物在界面的溶度积小于它在溶液中的溶度积，在表面将比在溶液中优先发生氢氧化物沉淀。

所以本文认为，这四种金属阳离子在强碱性条件下活化含银硫化矿，是因为生成了金属氢氧化物表面沉淀，该沉淀吸附于矿物表面，从而活化了含银硫化矿的浮选。而表面沉淀物还可能进一步与丁黄药反应生成溶度积更小的黄原酸盐沉淀（以  $Pb^{2+}$  离子为例， $pL_{Pb(OH)_2} = 15.1$ ， $pL_{Pb(OH)_2}^S = 16.53$ ， $pL_{PbX_2} = 18.0$ ）。

通过分析也发现， $Cu^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  与  $Fe^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  对含银硫化矿浮选影响的规律相比也有其鲜明的特点：

(1) 当  $Cu^{2+}$  离子浓度较低时，在整个 pH 值范围内均有较好的活化作用，含银硫化矿的回收率均比其他金属离子单独存在时要高；而当浓度较高时对含银硫化矿的浮选起抑制作用，且随着 pH 值的升高抑制作用逐渐增强。

铜离子在较低的浓度时有较好的活化作用，这是大家所熟悉的。而当浓度较高时，在碱性溶液中生成了氢氧化铜凝胶<sup>[10,11,12,42,44]</sup>，吸附硫化矿颗粒阻止其上浮，从而表现出较强的抑制作用。

(2) 当  $Zn^{2+}$  离子浓度较高、pH > 10 时，随着 pH 值的升高抑制作用逐步增强，含银硫化矿的回收率也逐渐降低。

我们知道，当  $Zn^{2+}$  加入碱性溶液中时，会生成氢氧化锌



但随着浓度、pH 值和温度的不同可以生成各种不同晶型的  $Zn(OH)_2$ ，氢氧化

锌可能是由于有多种晶型物存在的原因，它在水中的溶解度变动很大( $1\sim 2\times 10^{-4}$  g/100g 水)，且已知它的溶解度随着溶液 pH 值的升高而迅速的增加，这是由于生成锌的配位阴离子的缘故<sup>[43,44]</sup>，如已证实了的  $Zn(OH)_3^-$  和  $Zn(OH)_4^{2-}$ 。

所以本文认为  $Zn^{2+}$  离子在较高浓度和强碱性条件下，是生成了  $Zn(OH)_3^-$  和  $Zn(OH)_4^{2-}$  的胶体，然后该胶体吸附于含银硫化矿表面，使其亲水性大大增加，从而使回收率大副降低。

## 6 结 论

本研究通过选矿废水中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  四种重金属离子对含银硫化矿浮选指标影响的试验，弄清了这几种离子对选银指标影响的规律，并运用双电层理论、水解平衡理论、溶度积理论等进一步探讨了其作用机理。在理论研究的基础上，对丰宁银矿原矿石选矿废水的利用作了系统的试验研究。综合以上研究，得出下面的结论：

(1) 在  $\text{pH} \leq 2$  的强酸性条件下，金属离子吸附于双电层的 Stern 层上，对含银硫化矿的浮选起活化作用；在中性、弱碱性条件下，金属离子首先与捕收剂黄药作用生成黄原酸盐沉淀，阻碍了捕收剂在硫化矿表面的吸附作用，从而降低了含银硫化矿的回收率。

(2) 在  $\text{pH} \geq 11$  的强碱性条件下，当浓度较低时，金属离子生成了金属氢氧化物的表面沉淀吸附于矿物表面，活化了含银硫化矿的浮选。当金属离子浓度较高时， $\text{Cu}^{2+}$  离子在碱性溶液中形成氢氧化铜凝胶吸附硫化矿颗粒， $\text{Zn}^{2+}$  离子在强碱性溶液中形成  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  的溶胶增强硫化矿表面亲水性，从而对含银硫化矿的浮选起抑制作用。

(3) 丰宁银矿选矿废水短期循环利用对选银指标影响不大（在原矿品位为  $294.9\text{g/t}$  时，银的回收率达  $90.74\%$ ），各金属离子在循环中富集的趋势缓慢。试验结果表明，废水中重金属离子的富集上限为  $2 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ ，低于此值时均能获得较好的浮选指标。

(4) 原矿石综合条件的开路试验（采用生产现场的工艺操作条件及药剂制度）的结果表明，精矿中银的回收率取得了  $88.5\%$  的较好指标。这充分说明丰宁银矿选矿废水直接循环利用是可行的。

(5) 建议丰宁银矿选矿厂在废水循环利用后，定期的检测循环水中重金属离子的含量，当接近富集上限时，可采取增加新水比例以降低金属离子的浓度或采取混凝吸附、活性炭吸附等适宜的措施对废水净化后再循环使用。

## 参考文献

1. S.R. Rao 等, 浮选中水的再利用评述[J], 国外金属矿选矿, 1990.3: 12-24。
2. S.R. Rao, The review of recycle using of water in flotation[J], Mineral Engineering, 1989, Vol.2, No.1: 63-85
3. 罗洪涛, 会理锌矿选矿废水的利用研究[J], 矿产保护与利用, 1999 年第 4 期: 48-50
4. 赖春华, 银山铅锌矿选矿用水试验研究[J], 江西有色金属, 2001 年第 15 卷, 第 3 期: 19-22
5. 马杰等, 河东金矿选矿废水循环利用实践[J], 黄金, 2002 年第 8 期: 39-42
6. 袁增伟、孙水裕等, 选矿废水净化处理及回用试验研究[J], 水处理技术, 2002 年第 28 卷第 4 期: 232-234
7. 王箐等, 尾矿库回水对齐选厂浮选影响的研究[J], 矿产综合利用, 1994(5): 6-12
8. 松全元等, 综合尾矿回水对铁矿石正浮选影响的研究, 西部探矿工程[J], 1995(4): 1-4
9. 陈玉千等, 尾矿回水中的几种离子对铁正浮选的影响[J], 中国矿业, 1996(2): 32-35
10. Paulic.Hiemenz (美), 周祖康、马学铭译, 胶体与表面化学原理[M], 北京: 北京大学出版社, 1986, 506-520
11. 陈宗淇、王光信、徐桂英, 胶体与界面化学[M], 北京: 高等教育出版社, 2001
12. 顾惕人、马季铭等, 表面化学[M], 北京: 科学技术出版社, 2001, 131-150
13. 选矿设计手册编写组, 选矿设计手册[M], 北京: 冶金工业出版社, 1988, 266-270
14. 吕晓兵、张家会, 回水对选矿过程影响的研究[J], 江西冶金, 2001 年第 21 卷第 2 期: 39-42
15. 李茂盛、钱淑慧等, 尾矿库回水质量恶化原因及对浮选指标的影响[J], 包

钢科技, 2001 年第 27 卷第 4 期: 1-4

16. 朱建光、朱玉霜, 浮选药剂[M], 湖南: 中南矿冶学院, 1982, 292-293

17. 解庆林等, 选矿废水的混凝沉淀处理及回用工程设计[J], 桂林工学院学报, 2000 年第 20 卷第 2 期: 186-188

18. 董丽芳, 浅谈金属矿山选矿尾矿及废水处理[J], 云南冶金, 2001 年第 30 卷第 2 期

19. 谢光炎等, 选矿废水的回用处理研究与实践[J], 环境污染治理技术与设备, 2002 年第 3 卷第 2 期

20. 翁建浩等, 选矿废水中残余黄药降解规律的试验研究[J], IM&P 化工矿物与加工, 2001 年第 5 期

21. 沈刚, 黄铜矿、黄铁矿快速浮选分离新技术研究[D], 长沙: 中南大学, 2002

22. 邹莲花等, 含铜、铁离子废水的硫化沉淀浮选[J], 化工矿山技术, 1996(1): 26-30

23. 孙水裕等, 硫化矿表面氧化的研究[J], 有色金属(选矿), 1993(4): 42-49

24. 王淀佐、胡岳华, 浮选溶液化学[M], 湖南: 湖南科学技术出版社, 1988

25. 王淀佐, 浮选剂作用原理及应用[M], 北京: 冶金工业出版社, 1982, 288-290

26. 王淀佐、胡岳华, 氢氧化物表面沉淀在石英浮选中的应用[J], 中南矿冶学院学报, 1990, 21(6): 249-253

27. 松全元、王箐, 风水沟尾矿库中离子积累规律的研究[J], 矿产资源综合利用, 1996(4): 10-15

28. 孙传尧、印万忠, 硅酸盐矿物浮选原理[M], 北京: 科学出版社, 2001, 228-231

29. James, R.O. and Healy, T. W., J. Coll. Inter. Sci., 40, 1972, 1, 53-64.

30. 郝润蓉、方锡义等, 无机化学丛书 第三卷[M], 北京: 科学出版社, 1998, 451-522

31. 徐绍龄、吕云阳等, 无机化学丛书 第六卷[M], 北京: 科学出版社, 1998, 457-507, 671-749

32. 邓景发、范康年, 物理化学[M], 北京: 高等教育出版社, 1993, 50-77



33. 刘承科等, 普通化学[M], 湖南: 中南工业大学出版社, 1989
34. 谢广元等, 选矿学[M], 江苏: 中国矿业大学出版社, 2001, 388-426
35. 丘继存, 选矿学[M], 北京: 冶金工业出版社, 1987
36. 卢寿慈, 矿物浮选原理[M], 北京: 冶金工业出版社, 1988
37. 胡熙庚, 有色金属硫化矿选矿[M], 北京: 冶金工业出版社, 1987
38. 见百熙, 浮选药剂[M], 北京: 冶金工业出版社, 1981
39. 印永嘉等, 物理化学简明教程 第三版[M], 北京: 高等教育出版社, 1992
40. Wills B A, Mineral Processing Technology. 2<sup>nd</sup> ed[M], Pergamon Press, 1982
41. Errol G.Kelly, David J. Spottiswood, Introduction to Mineral Processing, A Wiley Interscience Publication, 1982
42. 徐绍龄、吕云阳等, 无机化学丛书 第六卷[M], 北京: 科学出版社, 1998, 502-503
43. 徐绍龄、吕云阳等, 无机化学丛书 第六卷[M], 北京: 科学出版社, 1998, 705-723
44. 陈宗淇、王光信、徐桂英, 胶体与界面化学[M], 北京: 高等教育出版社, 2001, 433-448.



## 致 谢

作者首先向导师王成功副教授和副导师张淑敏高级工程师表示最崇高的敬意和最真挚的谢意。本论文是在他们的精心指导下完成的。他们严谨的治学态度、开拓性的思维方式，积极进取的创业精神以及乐观的人生哲学，潜移默化地影响着作者，使作者在今后的学习、工作和生活中受益匪浅。在两年多的研究生学习和生活中，他们给了作者无微不至的关怀和帮助，使作者终生难忘。

在论文的试验过程中，得到了魏德州教授、连相泉副教授、沈耀平副教授、印万忠副教授的热心帮助。东北大学贵金属材料厂的雷老师，化学分析中心、图书馆的有关老师也给予了大力的支持。另外，张云海、周东琴博士，肖睿、徐敬尧、赵新青硕士为试验过程中具体问题的解决提供了帮助。在此，作者向他们表示诚挚的谢意。

最后，作者向父母表示崇高的敬意和诚挚的谢意，他们为作者的成长和教育付出了全部的心血。同时，感谢女友在作者的学习和生活中给予的无私帮助和支持。

# 附录

附表 1: 含银硫化矿可浮性与 pH 值的关系(HCL、NaOH/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调节酸碱性)

丁基黄原酸钠: 100mg/L; 2 <sup>#</sup> 油: 40mg/L							
pH 值	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	11.0	12.0
回收率 %	88.2	88.68	88.8 /92.1	92.8 /94.5	93.44 /94.8	91.3 /92.5	48.5

注: 1、原矿品位 9655g/t

2、浮选后槽内产品的品位为 9650g/t, 精矿产率与回收率基本一致。

附表 2: 丁基黄药用量与硫化矿回收率的关系一览表

pH=8.0~7.6 (用 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 进行调节 ) 2 <sup>#</sup> 油: 40mg/L							
丁黄药用量(mg/L)	10	20	40	60	80	100	120
回收率(%)	38.1	51.2	61.0	74.9	89.06	94.5	94.52

附表 3: 2<sup>#</sup>油用量与含银硫化矿回收率的关系一览表

(用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调节 pH=8; 丁黄药用量: 100mg/L)

2 <sup>#</sup> 用量 mg/L	4	10	20	40	50
回收率 %	43.3	70.52	86.05	94.5	94.62

附表 4: 不同浓度, 不同 pH 值条件下, Pb<sup>2+</sup>对浮选指标的影响

Pb <sup>2+</sup> 浓度: 2×10 <sup>-4</sup> M			Pb <sup>2+</sup> 浓度: 2×10 <sup>-5</sup> M			Pb <sup>2+</sup> 浓度: 2×10 <sup>-6</sup> M		
pH 值	精矿量 g	回收率%	pH 值	精矿量 g	回收率%	pH 值	精矿量 g	回收率%
2	4.450	89	2	4.502	90.04	2	4.586	91.71
4	1.080	21.6	4	3.445	68.91	4	3.662	73.23
6	0.500	10	6	2.300	46.0	6	3.03	60.6

8	1.524	30.48	8	3.933	78.65	8	4.181	83.62
10	2.205	44.1	10	4.401	88.02	10	4.487	89.75
12	2.950	59	12	4.458	89.16	12	4.570	91.4

附表 5: 分别用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$  调节 pH 值,  $\text{Pb}^{2+}$  对选银回收率的影响

调节 pH $\text{Pb}^{2+}$ 浓度	NaOH 调节 (pH=8)		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 调节(pH=8)	
	精矿量 g	回收率 %	精矿量 g	回收率 %
0	4.640	92.8	4.725	94.5
$2 \times 10^{-6}\text{M}$	4.187	83.74	4.570	91.4
$2 \times 10^{-5}\text{M}$	4.050	81.0	4.440	88.8
$2 \times 10^{-4}\text{M}$	1.524	30.48	3.953	79.06

附表 6:  $\text{Pb}^{2+}$  离子存在时, 调节丁黄药用量结果一览表

丁黄药用量 mg/L	100	140	180	200	220	240
精矿总量 g	1.524	1.697	3.025	4.145	4.455	4.515
回收率 %	30.48	33.94	60.5	82.9	89.1	90.3

附表 7: 不同  $\text{Zn}^{2+}$  浓度, 不同 pH 值条件下,  $\text{Zn}^{2+}$  对浮选指标的影响

$\text{Zn}^{2+}$ 浓度: $2 \times 10^{-5}\text{M}$			$\text{Zn}^{2+}$ 浓度: $2 \times 10^{-4}\text{M}$			$\text{Zn}^{2+}$ 浓度: $1 \times 10^{-3}\text{M}$		
pH 值	精矿量 g	回收率%	pH 值	精矿量 g	回收率%	pH 值	精矿量 g	回收率%
2	4.523	90.46	2	4.601	92.02	2	4.518	90.36
4	3.770	75.4	4	3.433	68.66	4	3.118	62.36
6	3.442	68.84	6	2.850	57.0	6	0.420	8.4
8	3.530	70.6	8	2.88	57.6	8	2.740	54.8
10	4.050	81.0	10	3.436	68.72	10	2.838	56.76
12	4.450	89.3	12	4.468	89.36	12	1.405	28.1

附表 8: 用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$  分别调节  $\text{pH}=8$  时,  $\text{Zn}^{2+}$  对浮选指标的影响

调节 pH $\text{Zn}^{2+}$ 浓度	NaOH 调节 ( $\text{pH}=8$ )		$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 调节( $\text{pH}=8$ )	
	精矿量 g	回收率 %	精矿量 g	回收率 %
0	4.640	92.8	4.725	94.5
$2 \times 10^{-6}$	4.023	80.46	4.522	90.44
$2 \times 10^{-5}$	3.530	70.6	4.452	89.04
$2 \times 10^{-4}$	2.88	57.6	4.070	81.4
$1 \times 10^{-3}$	2.740	54.8	2.913	58.26

附表 9:  $\text{Zn}^{2+}$  离子存在时, 调节丁黄药用量结果一览表

$\text{Zn}^{2+}$ 浓度 $2 \times 10^{-4} \text{M}$ ; $\text{pH}=8$ ; 2#油 40mg/L					
丁黄药用量 mg/L	100	140	180	200	220
精矿总量 g	2.88	3.445	4.620	4.58	4.615
回收率 %	57.6	68.9	90.4	91.6	92.3

附表 10: 在不同  $\text{Cu}^{2+}$  浓度、不同  $\text{pH}$  值条件下,  $\text{Cu}^{2+}$  对浮选指标的影响

$\text{Cu}^{2+}$ 浓度: $2 \times 10^{-4} \text{M}$			$\text{Cu}^{2+}$ 浓度: $2 \times 10^{-5} \text{M}$			$\text{Cu}^{2+}$ 浓度: $1 \times 10^{-3} \text{M}$		
pH 值	精矿量 g	回收率%	pH 值	精矿量 g	回收率%	pH 值	精矿量 g	回收率%
2	4.591	91.82	2	4.636	92.72	2	4.620	92.4
4	4.350	87	4	4.412	88.24	4	4.256	85.12
6	4.110	83.1	6	4.205	84.1	6	2.618	52.36
8	4.070	81.4	8	4.553	91.06	8	1.840	36.8
10	4.170	83.4	10	4.606	92.12	10	1.563	31.26
12	4.590	91.8	12	4.615	92.3	12	0.620	12.4

附表 11: 分别用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$  调节 pH 值,  $\text{Cu}^{2+}$  对选银回收率的影响

调节 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度 M	NaOH 调节 (pH=8)		$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 调节(pH=8)	
	精矿量 g	回收率 %	精矿量 g	回收率 %
$2 \times 10^{-6}$	4.58	91.6	4.652	93.04
$2 \times 10^{-5}$	4.553	91.06	4.590	91.8
$2 \times 10^{-4}$	4.070	81.4	4.020	80.4
$6 \times 10^{-4}$	2.92	58.4	2.605	52.1
$1 \times 10^{-3}$	1.840	36.8	1.18	23.6

附表 12:  $\text{Cu}^{2+}$  离子存在时, 调节丁黄药用量结果一览表

$\text{Cu}^{2+}$ 浓度 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ; pH=8; 2 <sup>#</sup> 油 40mg/L						
丁黄药用量 mg/L	100	140	160	180	200	220
精矿重量 g	1.840	2.425	3.52	4.43	4.56	4.63
回收率 %	36.8	48.5	70.4	88.6	91.2	92.6

附表 13: 在不同  $\text{Fe}^{2+}$  浓度、不同 pH 值条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  对浮选指标的影响

$\text{Fe}^{2+}$ 浓度: $2 \times 10^{-4} \text{M}$			$\text{Fe}^{2+}$ 浓度: $2 \times 10^{-5} \text{M}$			$\text{Fe}^{2+}$ 浓度: $2 \times 10^{-6} \text{M}$		
pH 值	精矿量 g	回收率%	pH 值	精矿量 g	回收率%	pH 值	精矿量 g	回收率%
2	4.490	89.8	2	4.500	90.0	2	4.56	91.2
4	3.552	71.04	4	3.932	78.64	4	4.115	82.3
6	1.847	36.94	6	2.990	59.8	6	3.563	71.26
8	0.937	18.74	8	4.150	83.0	8	4.31	86.34
10	1.605	32.1	10	4.518	90.36	10	4.615	92.3
12	4.370	87.4	12	4.533	90.65	12	4.635	92.7

附表 14: 分别用 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调节 pH=8 时, Fe<sup>2+</sup>对浮选指标的影响

调节 pH Fe <sup>2+</sup> 浓度	NaOH 调节 (pH=8)		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 调节(pH=8)	
	精矿量 g	回收率 %	精矿量 g	回收率 %
2×10 <sup>-6</sup> M	4.317	86.34	4.652	93.04
2×10 <sup>-5</sup> M	4.150	83.0	4.576	91.52
1.2×10 <sup>-4</sup> M	2.36	47.2	4.17	83.4
2×10 <sup>-4</sup> M	0.937	18.74	3.846	76.92

附表 15: Fe<sup>2+</sup>离子存在时, 调节丁黄药用量结果一览表

Fe <sup>2+</sup> 浓度 2×10 <sup>-4</sup> M; pH=8; 2 <sup>#</sup> 油 40mg/L						
丁黄药用量 mg/L	100	140	160	180	200	220
精矿重量 g	0.937	1.78	2.965	4.38	4.54	4.605
回收率 %	18.74	35.6	59.3	87.6	90.8	92.1

附表 16: 选矿废水循环利用对选银回收率的影响

序号	产品名称	产率 (%)	银品位 (g/t)	回收率 (%)
1	原矿	100	294.9	100
	银精矿	11.6	2325	91.5
	尾矿	88.4	28	8.5
2	银精矿	7.7	3504.3	91.2
	尾矿	92.84	27	8.8
4	银精矿	7.6	3527	90.9
	尾矿	92.4	29	9.1
6	银精矿	7.0	3825	90.81
	尾矿	93.0	29	9.19
8	银精矿	6.4	4182	90.78
	尾矿	93.6	29	9.22

10	银精矿	7.7	3475	90.74
	尾矿	92.3	29.6	9.26

附表 17: 选矿废水循环利用 10 次, 每次产生的废水中的金属离子的含量

循环次数	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
0	0.010	0.100	0.005	0.40
2	0.009	0.102	0.015	0.21
4	0.008	0.101	0.029	<0.10
6	0.009	0.090	0.032	<0.01
10	0.007	0.100	0.045	<0.01

附表 18: 混合添加  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  的浮选试验结果

混合添加的金属离子浓度 M	产品名称	产率 (%)	银品位 (g/t)	回收率 (%)
	原矿	100	294.9	100
$2 \times 10^{-4}$	银精矿	13.5	2021.0	92.52
	尾矿	86.5	25.5	7.48
$1 \times 10^{-3}$	银精矿	15.64	1564.1	82.95
	尾矿	84.36	59.6	17.05
$3 \times 10^{-3}$	银精矿	15.72	1260.8	67.21
	尾矿	84.28	114.7	32.79
$5 \times 10^{-3}$	银精矿	15.9	1022.5	55.13
	尾矿	84.1	157.35	44.87

丰宁银矿选矿废水利用对选银指标影响的研究

作者：[史宝林](#)  
学位授予单位：[东北大学](#)

相似文献(7条)

- 会议论文 [莫向承, 吴洪叶, 梁壮初, 刘如意](#) [广西佛子冲铅锌矿循环使用选矿废水的探索](#) 2006  
通过对改造供水系统,合理有效利用干净水,利用尾矿库自然沉淀、粉末mc吸附、探索广西佛子冲铅锌矿选矿废水循环使用.
- 期刊论文 [李海令, 付鑫, LI Hailing, FU Xin](#) [内蒙古获各琦铅锌选矿厂废水利用-有色金属\(选矿部分\)2009, ""\(1\)](#)  
选矿厂废水的任意排放不仅造成水资源的极大浪费,而且会造成严重的环境污染.内蒙古获各琦铅锌矿利用现有选矿工艺流程的特点,对整个选矿过程中的废水进行了综合回用,该矿山回水利用的经验,可以为国内同类型企业提供部分借鉴和思路.
- 期刊论文 [吴向阳, 王明勤, 孙书平, 韩路波](#) [氰化尾渣回收铅锌混合精矿过程清洁生产技术与应用-中国科技信息2005, ""\(17\)](#)  
通过对氰化尾渣清选混选技术、尾矿废水净化处理回用技术、尾矿综合利用技术的研究应用、有机结合与相互匹配,提高了再生资源的综合利用率,实现了选矿废水和尾矿的零排放,彻底消除了废水和尾矿对环境的影响,做到了选矿过程的清洁生产.
- 期刊论文 [吴向阳, 王明勤, 孙书平, 韩路波, WU Xiangyang, WANG Mingqin, SUN Shuping, HAN Lubo](#) [氰化尾渣回收铅锌混合精矿过程清洁生产技术与应用-有色金属\(选矿部分\)2005, ""\(6\)](#)  
通过对氰化尾渣清选混选技术、选矿废水净化处理回用技术、尾矿综合利用技术的研究应用、有机结合与相互匹配,提高了再生资源的综合利用率,实现了选矿废水和尾矿的零排放,彻底消除了废水和尾矿对环境的影响,做到了选矿过程的清洁生产.
- 期刊论文 [罗惠华, 左义权, 李冬莲, LUO Hui-hua, ZUO Yi-quan, LI Dong-lian](#) [宜昌胶磷矿浮选扩大连续试验和选矿废水利用-磷肥与复肥2009, 24\(2\)](#)  
根据矿石的性质,采用正一反浮选流程选别宜昌磷矿,工艺合理,产品质量较好,是开发利用宜昌磷矿的一个新途径.基于磷矿浮选工艺要求和废水的性质,利用CaO和Na2CO3两碱处理选矿废水,废水循环利用,达到回水100%的利用.该工艺既防止了废水对环境的污染,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.
- 期刊论文 [蔡亚平, CAI Ya-ping](#) [宝山铅锌银矿废水循环利用小型试验及生产实践-湖南有色金属2006, 22\(5\)](#)  
坑道废水和选矿废水的小型试验和工业生产实践表明:此两种废水完全可以取代新鲜的工业用水,既节约了水资源和能源,又保护了环境,同时还获得了显著的经济效益.
- 学位论文 [戴晶平](#) [凡口选矿回水中铅锌硫化矿浮选基础研究与工业实践](#) 2005  
水资源与环境密切相关,也与人类发展密切相关,因此水资源问题已成为举世瞩目的重要问题之一.矿山是金属资源的重要来源地,在开采和选别过程中需要消耗大量的水,使用后形成废水,选矿废水是其重要的组成部分.根据资料统计,全国矿山选矿厂,每年排放的废水总量大约占全国工业废水总量的十分之一,选矿废水含有大量诸如重金属离子、悬浮物、药剂等污染物,排放废水引起水资源浪费和环境污染,开展废水循环利用具有重要的理论意义和实践意义.  
早在70年代,凡口铅锌矿对选矿废水进行过回收利用,并将回水应用于选矿生产过程的试验,但结果表明,选矿废水严重影响生产指标,因此凡口铅锌矿选矿厂自建成投产以来,一直采用新水生产,每年消耗新水750万m<sup>3</sup>,排出相应量的选矿废水,造成了极大的资源浪费,污染周边的生态环境.本文以凡口复杂铅锌硫化矿选厂为对象,研究选矿废水的处理,回水对硫化矿浮选行为的影响,回水中浮选剂作用机理及表面产物生成机制,回水中金属离子及起泡剂的影响,回水利用的工艺条件等,最终实现选矿废水回用工业化生产.  
通过沉降试验研究了固体浓度,稀释程度以及絮凝剂种类和用量对选矿回水沉降特性的影响,结果表明回水沉降时间随固体浓度增大而增大,稀释回水可以减小沉降时间;添加絮凝剂可以显著影响回水的沉降时间,絮凝剂的添加要控制在5g/t以内;模拟了高效浓密机处理凡口选矿回水的处理过程,并得出了最佳的处理参数,这些参数是工业生产的参考.  
进行了选矿回水对方铅矿、闪锌矿以及黄铁矿三种矿物浮选行为的影响规律研究;模拟了不同水化学环境因素包括硬度,离子强度,残余药剂对硫化矿浮选分离行为的影响;考察了回水对硫化矿浮选速度的影响,为设计合理的回水循环利用流程确定了基本的理论数据.  
运用电化学测试手段和红外光谱分析研究了不同选矿回水与矿物表面相互作用的机理,揭示了回水中残留捕收剂,金属离子与方铅矿、闪锌矿、黄铁矿不同的反应机理和表面产物的生成机制,对浮选行为影响不同的规律,创新性的提出回水循环要实行分支处理、区别对待的原则.  
运用量子化学计算研究了不同金属离子对方闪锌矿能带结构的影响,从分子层面探讨了回水中残余重金属离子影响浮选分离效率的机制.  
运用高速摄影技术研究了表面活性剂浓度与气泡粒度分布的关系,探讨了回水中残余起泡剂对矿物富集分离的影响.  
根据理论研究的结果,进行了回水实际矿石分选试验,在此基础上进行了工业试验,并取得技术上和经济上的成功,废水治理与回用系统已正式投入工业化运行,首次解决了凡口矿选厂建厂近四十年来未能解决的废水回用难题.

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis\\_Y575905.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y575905.aspx)  
授权使用: 上海海事大学(wf1shyxy), 授权号: 2dc7a796-443e-4ce2-b910-9dc900e8e815

下载时间: 2010年8月5日