

不同絮凝剂对铅锌尾矿沉降效果的影响

孙浩^{1,2}, 李茂林^{1,2,3}, 崔瑞^{1,2}, 宁江峰^{1,2}, 李瑞杰^{1,2}, 施佳^{1,2}

1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;
2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;
3. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012

中图分类号: TD926.4⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0066-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.010

摘要 由于尾矿颗粒粒度细, 沉降困难, 尾矿的高效沉降浓缩已成为一个重要的课题。为了提高尾矿沉降速率和提升水质, 分别考察了两种无机高分子絮凝剂和两种有机高分子絮凝剂的用量对尾矿絮凝浓缩的影响, 根据絮凝效果, 选择其中两种絮凝剂进行药剂复配、相应的絮凝沉降试验以及显微镜絮团图像分析, 并讨论了絮凝机理, 旨在揭示无机絮凝剂、有机絮凝剂以及复合絮凝剂在絮凝效果方面的关系。结果表明: 针对硫化铅锌矿的浮选尾矿, 无机絮凝剂在降低上清液浊度方面效果显著, 聚合硫酸铁(PFS)在提升沉降速率方面优于聚合氯化铝(PAC); 有机絮凝剂在提高沉降速率方面效果突出, 阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)在去除浊度方面明显优于阴离子聚丙烯酰胺(APAM); PFS-CPAM复合絮凝剂则在保证去除浊度效果的同时, 极大提升了沉降速率, 并优于两种单一絮凝剂。

关键词 尾矿沉降; 无机絮凝剂; 有机絮凝剂; 复合絮凝剂

引言

随着矿产资源的日益“贫、细、杂、难”化, 为了使矿物能够得到充分解离, 有时选矿过程中需要将矿石磨细, 而细粒级的颗粒沉降比较困难, 容易在水中悬浮, 因此尾矿的高度浓缩近来颇受关注^[1]。尾矿的高浓度输送, 可以降低运输成本, 提高尾矿库利用率, 也能响应国家对于矿山环保的号召。另一方面尾矿胶结作为充填料进行矿山采空区回填, 也需要将选矿厂排放的低浓度矿浆进行高度浓缩^[2]。

絮凝剂是一种通过吸附-电性中和作用、吸附架桥作用、网捕-卷扫作用而使微细颗粒聚集的药剂。絮凝剂处理是一种国内外普遍使用的增加沉降速率和提高水质的经济而简便的方法。目前主要使用的絮凝剂有无机絮凝剂、有机絮凝剂、复合絮凝剂和生物絮凝剂四大类^[3-4]。

夏雄^[5]等采用共聚法制备了高分子无机-有机复合絮凝剂PSAF, 同时选取制备的PSAF和聚合氯化铝(PAC)作为对比, 探究一种对印染废水具有高效除磷

效果的新型复合絮凝剂。杨开吉^[6]总结了各类复合絮凝剂的絮凝机理, 指出高分子复合絮凝剂未来研究的重点。姚彬^[7]等综述了无机-有机高分子复合絮凝剂的研究进展, 指出高分子化、复合化、多功能化是絮凝剂发展的方向, 应充分发挥无机和有机组分的协同增效作用。

为了提高铅锌尾矿沉降速率和提升水质, 分别考察了两种无机高分子絮凝剂和两种有机高分子絮凝剂的用量对铅锌尾矿絮凝浓缩的影响, 根据絮凝效果, 选择其中两种絮凝剂进行药剂复配、相应的絮凝沉降试验以及显微镜絮团图像分析, 并讨论了絮凝机理, 旨在揭示无机絮凝剂、有机絮凝剂以及复合絮凝剂与絮凝效果的关系。

1 试验材料和方法

1.1 试验原料与仪器

试验矿样取自广东省凡口铅锌选矿厂, 该铅锌尾矿硫化铅锌矿的浮选尾矿。质量浓度为10%的原矿

浆 PH 为 6.52,尾矿密度为 3.19 g/cm³,该铅锌尾矿粒度组成由马尔文激光粒度分析仪所测得,负累积粒度分布曲线(小于某一尺寸的颗粒所占的质量百分比)如图 1 所示, d_{10} 为 1.076 μm , d_{50} 为 6.936 μm , d_{90} 为 28.884 μm 。

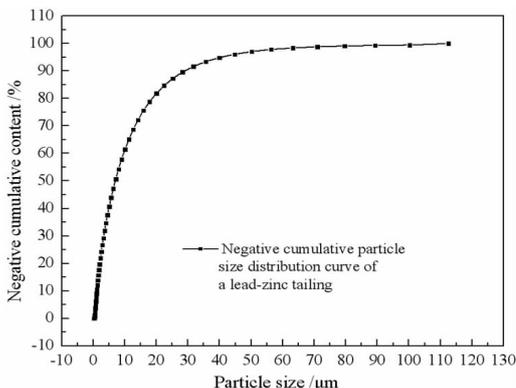


图 1 某铅锌尾矿负累积粒度分布曲线
Fig. 1 Negative cumulative particle size distribution curve of a lead-zinc tailing

对浮选尾矿进行化学多元素测定,测定结果如表 1 所示。由表 1 可知浮选尾矿中,硫品位为 7.46%,所取矿样硫品位略高于该铅锌矿浮选尾矿全年平均硫品位,主要的脉石成分为 SiO₂、Al₂O₃、CaO 和 MgO,四者合计含量为 54.73%。浮选尾矿中还含有 As、Cd 等成分。表 2 为所选样品的矿物组成和含量,其中金属矿物主要为黄铁矿,含量为 16.60%,脉石矿物主要为石英、方解石、白云石、云母以及石膏。

表 1 化学多元素分析结果

Table 1 Chemical multi-element result

成分	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	Ge	TFe	SiO ₂
含量/%	0.82	0.40	0.009 8	0.001 1	0.000 2	0.000 7	7.53	27.23
成分	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	As	S	C	Ag
含量/%	4.64	21.28	1.58	0.031	0.10	7.46	5.38	6.88

注:Ag 的单位为 g/t。

表 2 样品中主要矿物的含量

Table 2 Contents of main minerals in the sample

矿物/%	黄铁矿	石英	方解石	白云石	云母	辉石	硅灰石	石膏	其他
含量/%	16.60	23.70	33.80	6.70	9.50	1.00	1.30	3.50	3.90

试验仪器:磁力搅拌器;PM6000 透光偏光型显微镜;浊度仪;恒温水槽。

本试验选取絮凝剂类型为:聚合氯化铝(PAC,分析纯)、聚合硫酸铁(PFS,分析纯)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM,分析纯,分子量:1 200 万)、阴离子聚丙烯酰胺(APAM,分析纯,分子量:1 200 万)。

胺(APAM,分析纯,分子量:1 200 万)。

1.2 试验方法

(1)用电子天平称取矿样 53.7 g,加入到 500 mL 的烧杯中,加入 450 mL 去离子水,用玻璃棒搅拌均匀。

(2)使用磁力搅拌器使矿浆均匀分散,转速为 500 r/min,搅拌时间为 10 min。

(3)将混匀的矿浆快速转移到沉降瓶中,加入絮凝剂后将溶液定容至 500 mL。

(4)塞紧沉降瓶瓶塞,翻转沉降瓶,使絮凝剂高分子与矿浆充分混匀。

(5)将其静置在试验台上,此时作为计时的零点,每过 1 min 记录一次沉降层下降高度。

1.3 指标检测

沉降速率:根据记录的不同时间沉降层高度,绘制铅锌尾矿的沉降曲线,从而计算铅锌尾矿的沉降速度。

根据沉降曲线计算铅锌尾矿沉降速率的方法^[12-13]如图 2 所示,则铅锌尾矿的沉降速率为:

$$V_p = H_p / T_p \quad (1)$$

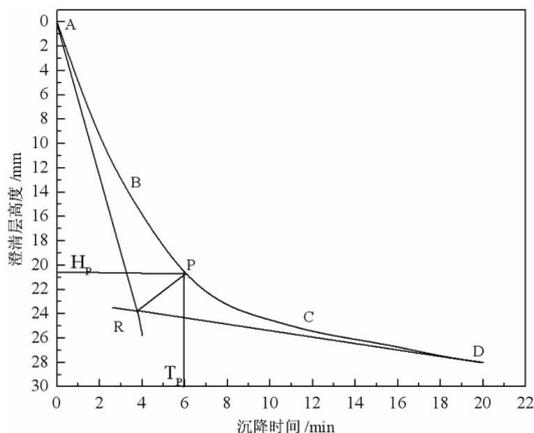


图 2 沉降曲线
Fig. 2 Settlement curve

分形维数^[8-11]:絮凝体分形维数的测定,使用胶头滴管吸取适量的絮凝体,将其稀释后加入 0.2% 的六偏磷酸钠,滴取少许置于载玻片上,自然晾干后,通过 PM6000 透光偏光型显微镜采集的不同粒度絮凝体的图像,用 CAD 计算出相应粒度絮凝体图形的最长距离以及投影面积。

依据公式:

$$A = BL^{D_f} \quad (2)$$

通过对等号两边取对数,可得:

$$\ln A = \ln B + D_f \ln L \quad (3)$$

式中:A 为截面面积;B 为比例常数;L 为最长距

离(也称为特征长度); D_f 为分形维数。

根据所得投影面积 A 和最大长度 L , 做出 $\ln A$ 与 $\ln L$ 的拟合直线关系图, 则斜率就是絮凝体的分形维数。

浊度; 用注射器抽取沉降液面上清液后, 先用标准液标定浊度仪, 再将上清液置于测量容器中摇匀, 将容器擦拭干净, 进行测定, 浊度仪上显示的数值即为该溶液浊度, 单位为 NTU (每 NTU 代表溶液中固体悬浮物为 1 mg/L)。

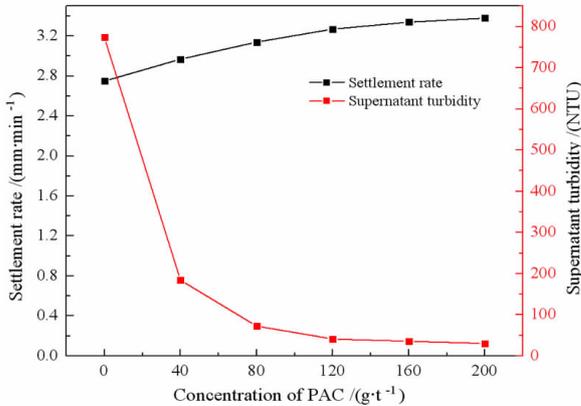


图3 不同 PAC 用量对铅锌尾矿絮凝沉降行为的影响
Fig. 3 Influence of different PAC concentrations on flocculation and settlement behavior of lead-zinc tailings

2 结果和讨论

2.1 无机絮凝剂种类及其用量对铅锌尾矿絮凝沉降行为探究

图3为不同 PAC 用量对铅锌尾矿絮凝沉降行为的影响, 从图3可以看出, 原矿沉降速率为 2.75 mm/min, PAC 能略微提升速率, 且随 PAC 用量增加到 120 ~ 160 g/t 时, 沉降速率提升了 18.9% ~ 22.9%, 沉降

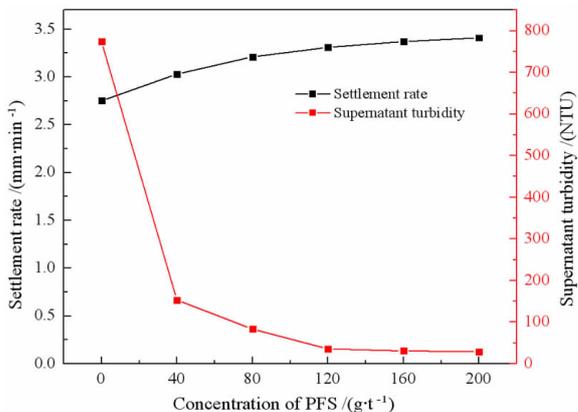


图4 不同 PFS 用量对铅锌尾矿絮凝沉降行为的影响
Fig. 4 Influence of different PFS concentrations on flocculation and settlement behavior of lead-zinc tailings

速率提升不明显, 当 PAC 用量达到 120 g/t 时, 其上清液浊度由 774 NTU 降低到 41.2 NTU。图4为不同 PFS 对铅锌尾矿絮凝沉降行为的影响, 从图4可以看出, 和 PAC 类似, 在 PFS 用量达到 120 ~ 160 g/t 时, 沉降速率提升了 20.4% ~ 24%, 当 PFS 用量达到 120 g/t 时, 其上清液浊度由 774 NTU 降低到 35.5 NTU, 且随着用量继续增加, 其去除浊度效果提升缓慢。图5为不同用量下 PAC 和 PFS 絮凝沉降行为对比, 从图5可以看出, 在去除浊度方面, PAC 和 PFS 相差不大, 当金属离子浓度达到 120 g/t 以上时, 皆低于国家一级工业废水排放标准 70 NTU, 但沉降速率方面, PFS 略微优于 PAC, 故无机絮凝剂选择 PFS 进行复配。

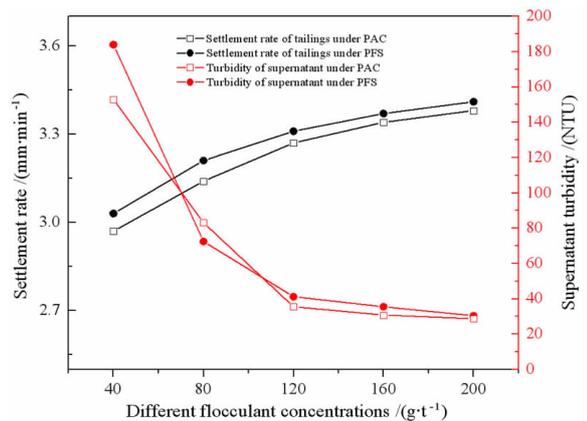


图5 不同絮凝剂用量下, PAC 和 PFS 的絮凝沉降行为对比
Fig. 5 The flocculation and sedimentation behaviors of PAC and PFS were compared under different metal ion concentrations

2.2 有机絮凝剂种类及其用量对铅锌尾矿的絮凝沉降行为探究

图6为不同 CPAM 用量对铅锌尾矿絮凝沉降行为的影响, 从图6可以看出, 当 CPAM 用量达到 120 g/t

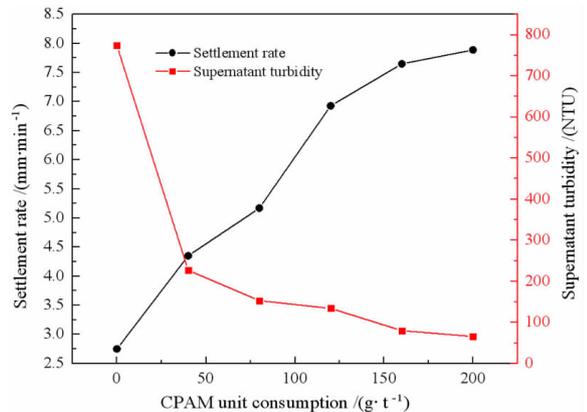


图6 不同 CPAM 用量对铅锌尾矿絮凝沉降行为的影响
Fig. 6 Influence of different CPAM dosage on flocculation and settlement behavior of lead-zinc tailings

时,其沉降速率由 2.75 mm/min 提升到 6.93 mm/min,其上清液浊度由 774 NTU 降低到 134 NTU,随着用量继续增加,沉降速率提升幅度减缓,当 CPAM 用量达到 200 g/t 时,其上清液浊度降低到 65.7 NTU,略低于国家一级工业废水排放标准 70 NTU。图 7 为不同 APAM 用量对铅锌尾矿絮凝沉降行为的影响,从图 7 可以看出,当 APAM 用量达到 160 g/t 时,其上清液浊度由 774 NTU 降低到 113 NTU,随着用量继续增加,沉降速率提升幅度减缓,当 APAM 用量达到 200 g/t 时,其上清液浊度降低到 82.1 NTU,依然高于国家一级工业废水排放标准 70 NTU。图 8 为在不同絮凝剂用量下,CPAM 和 APAM 的絮凝沉降行为对比,从图 8 可以看出,当絮凝剂用量超过 80 g/t 时,CPAM 无论是沉降速率还是上清液浊度都优于 APAM,故有机絮凝剂选择 CPAM 进行复配。

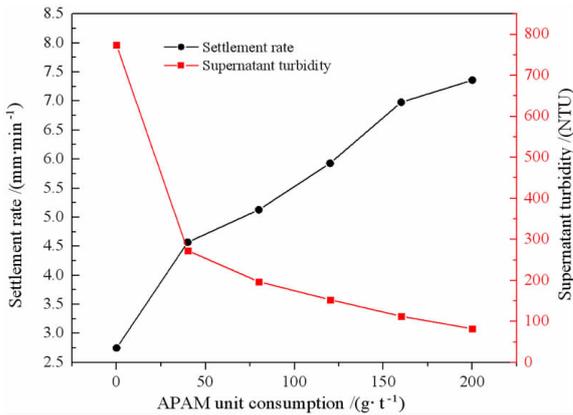


图 7 不同 APAM 用量对铅锌尾矿絮凝沉降行为的影响
Fig. 7 Influence of different APAM dosage on flocculation and settlement behavior of lead - zinc tailings

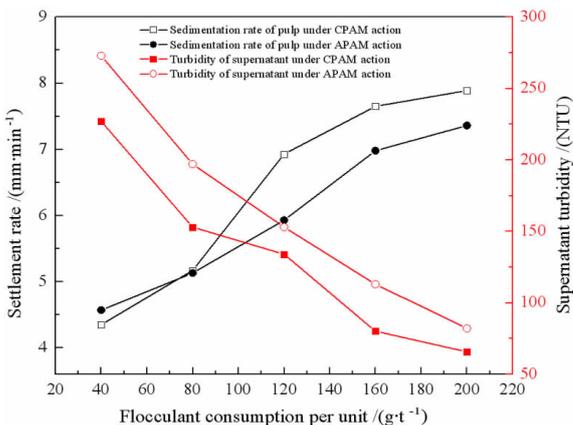


图 8 不同絮凝剂用量下,CPAM 和 APAM 的絮凝沉降行为对比
Fig. 8 The flocculation and sedimentation behaviors of CPAM and APAM were compared with each other at different flocculant consumption

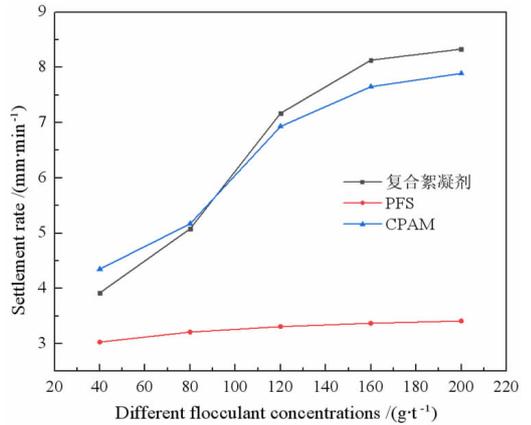


图 9 不同絮凝剂类型下,药剂用量对铅锌尾矿沉降速率的影响
Fig. 9 Effect of dosage of flocculant on settlement rate of lead - zinc tailings under different flocculant types

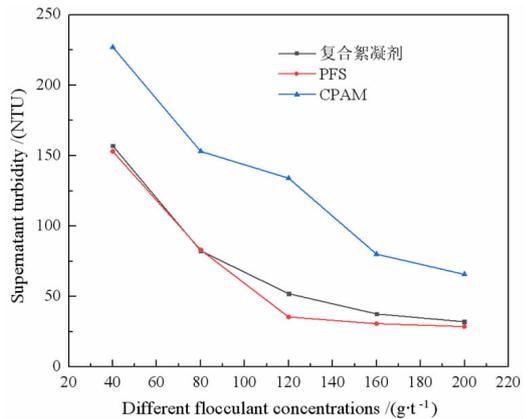


图 10 不同絮凝剂类型下,药剂用量对铅锌尾矿上清液浊度的影响
Fig. 10 Effect of dosage of flocculant on turbidity of supernatant of lead - zinc tailings under different flocculant types

2.3 无机-有机复合絮凝剂对铅锌尾矿絮凝沉降行为探究

无机凝聚剂在聚沉微细颗粒、提升回水水质方面效果显著,有机高分子絮凝剂可将不同种类的矿物联结形成絮体进而大幅度降低尾矿沉降时间。将无机絮凝剂和有机絮凝剂复合使用观察其能否产生协同作用。图 9 为 PFS - CPAM 按质量比 1 : 1 复合使用时,复合絮凝剂用量对铅锌尾矿絮凝沉降行为的影响,尾矿沉降速率由原矿的 2.75 mm/min 最大能提升到 8.33 mm/min。图 10 为 PFS - CPAM 复合絮凝剂与单加 CPAM 的在不同 CPAM 单耗下絮凝沉降行为对比,从图 10 可以看出,PFS - CPAM 复合絮凝效果无论沉降速率还是上清液浊度都优于单加 CPAM,而沉降速率远远大于单加 PFS,PFS 和 CPAM 在复合絮凝时呈现协同作用。

2.4 显微镜观测分析和絮团分形维数

在三种药剂制度下,使用胶头滴管吸取适量的絮凝体,将其稀释后加入 0.2% 的六偏磷酸钠,滴取少许置于载玻片上,自然晾干后,通过 PM6000 透光偏光型显微镜采集的不同粒度絮凝体的图像,挑选其中较为清晰的絮团图像,每种药剂制度下取 10 个不同大小的絮团进行分形维数的拟合。

图 11 ~ 图 13 为显微镜观测的单加 PFS、单加 CPAM 以及 PFS - CPAM 复合絮凝的絮团图像,以及对图像中絮团进行分形维数的拟合,从 3 组图中可以看出,单加 PFS 的絮团较小,而 PFS - CPAM 复合絮凝以及单加 CPAM 的絮团较大,絮团分形维数:单加 PFS > PFS - CPAM > 单加 CPAM, PFS 形成的铅锌尾矿絮团小而紧实,CPAM 形成的铅锌尾矿絮团大而松散,而 PFS - CPAM 复合絮凝剂所形成的铅锌尾矿大而紧实。

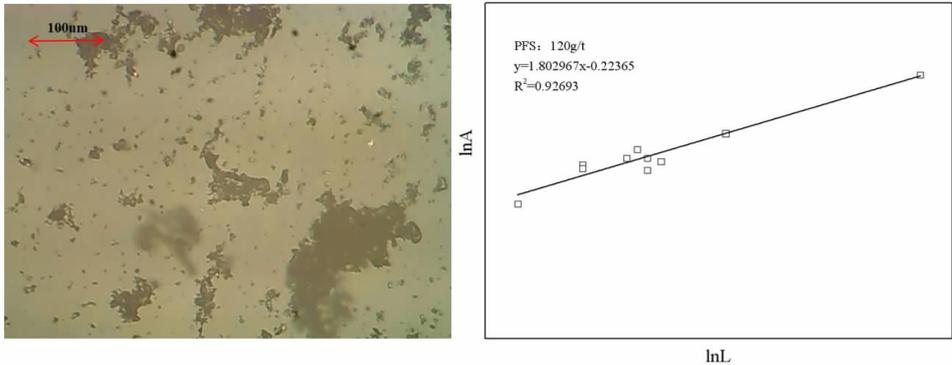


图 11 只添加 PFS 的絮团图像及其分形维数
Fig. 11 Only the PFS's flocculation image and its fractal dimension are added

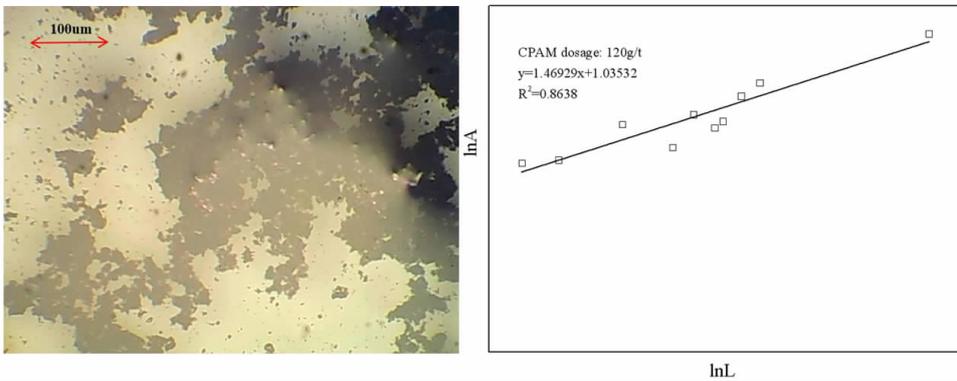


图 12 只添加 CPAM 的絮团图像及其分形维数
Fig. 12 Only CPAM flocculation images and their fractal dimensions were added

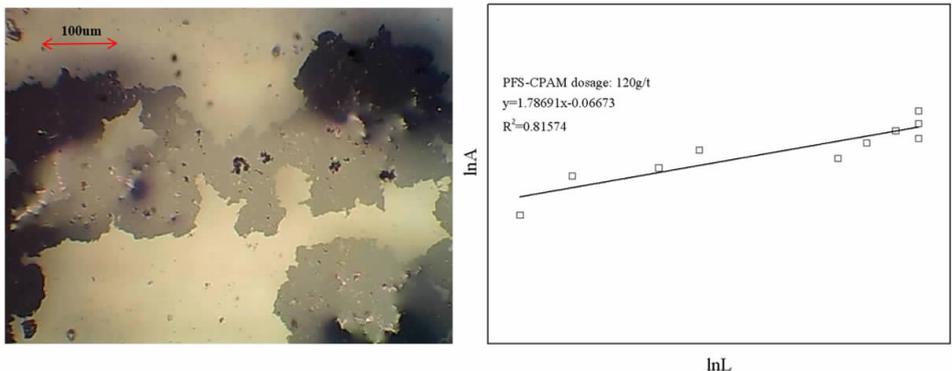


图 13 PFS 和 CPAM 共同添加的絮团图像和分形维数
Fig. 13 PFS and CPAM add together the flocculation image and fractal dimension

3 结论

(1) PAC 和 PFS 等无机絮凝剂对铅锌尾矿沉降速率影响较低,但其去除上清液浊度方面效果显著。在去除浊度方面,PAC 和 PFS 相差不大,当 PAC 用量达到 120 g/t 时,其上清液浊度由 774 NTU 降低到 41.2 NTU,当 PFS 用量达到 120 g/t 时,其上清液浊度由 774 NTU 降低到 35.5 NTU,在沉降速率方面,PFS 略微优于 PAC。

(2) CPAM 和 APAM 等有机絮凝剂对铅锌尾矿沉降速率提升较大,但其上清液浊度很难达到国家一级工业废水排放标准 70 NTU,当 CPAM 用量达到 120 g/t 时,其沉降速率由 2.75 mm/min 提升到 6.93 mm/min,CPAM 用量达到 200 g/t 时,其上清液浊度降低到 65.7 NTU,略低于国家一级工业废水排放标准 70 NTU,APAM 用量达到 200 g/t 时,其上清液浊度降低到 82.1 NTU,依然高于国家一级工业废水排放标准 70 NTU。当絮凝剂用量超过 80 g/t 时,CPAM 无论是沉降速率还是上清液浊度都优于 APAM。

(3) PFS - CPAM 复合絮凝剂在保证较低的上清液浊度的同时,极大提升了沉降速率,PFS - CPAM 按质量比 1:1 复合使用时,尾矿沉降速率由原矿的 2.75 mm/min 最大能提升到 8.33 mm/min。当复合絮凝剂用量超过 80 g/t 时,上清液浊度始终低于国家一级工业废水排放标准 70 NTU,PFS 和 CPAM 在铅锌尾矿絮凝沉降行为影响中体现了协同作用。

(4) 在对絮团的显微图像分析中可知,PFS 形成的铅锌尾矿絮团小而紧实,CPAM 形成的铅锌尾矿絮团

大而松散,而 PFS - CPAM 复合絮凝剂所形成的铅锌尾矿大而紧实。

参考文献:

- [1] 吴德礼,朱申红,王铮. 国内外矿山尾矿综合利用现状与思考[J]. 青岛建筑工程学院学报,2001(4):84-87,91.
- [2] 谢锐,王艳,韩彬等. 都龙矿区尾矿高效浓缩脱水试验研究与应用[J]. 矿产综合利用,2017(3):99-102.
- [3] MA J, FU K, JIANG L, et al. Flocculation performance of cationic polyacrylamide with high cationic degree in humic acid synthetic water treatment and effect of kaolin particles[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 181: 201-212.
- [4] 张正安,廖义涛,郑舒婷,等. 絮凝剂分类及其水处理作用机理研究进展[J/OL]. 宜宾学院学报:1-5[2019-06-20]. 20190507.001.
- [5] 夏雄,刘威,许霞,等. PSAF - CPAM 高分子无机 - 有机复合絮凝剂表征及其对印染废水除磷效果分析[J]. 工业安全与环保,2018,44(3):82-85.
- [6] 杨开吉,姚春丽. 高分子复合絮凝剂作用机理及在废水处理中应用的研究进展[J]. 中国造纸,38(12).
- [7] 姚彬,张文存,张玉荣等. 无机 - 有机高分子复合絮凝剂的研究进展[J]. 石化技术与应用,2018,36(5):73-78.
- [8] 王晓昌,丹保宪仁. 絮凝体形态学和密度的探讨——I. 从絮凝体分形构造谈起[J]. 环境科学学报,2000,20(3):257-262.
- [9] 赵亚伟. 赤铁矿絮凝形态特征及演化规律[D]. 唐山:华北理工大学,2020.
- [10] 牛福生,李卓林,张晋霞. 微细粒赤铁矿絮凝体物理特性表征研究[J]. 矿产保护与利用,2016(5):73-78.
- [11] 刘东京. 废水制备聚硅硫酸盐絮凝剂及絮凝体分形仿真模拟[D]. 南昌:南昌大学,2012.
- [12] 陈婉琦. 细粒赤铁矿助沉团聚行为的研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2016.
- [13] 周兴龙,张文彬,王文潜. 量筒内进行矿浆沉降试验的方法[J]. 有色金属(选矿部分),2005(5):30-32,25.

Influence of Different Flocculants on Settling Effect of Lead – Zinc Tailings

SUN Hao^{1,2}, LI Maolin^{1,2,3}, CUI Rui^{1,2}, NING Jiangfeng^{1,2}, LI Ruijie^{1,2}, SHI Jia^{1,2},

1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China;

3. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Limited Liability Company, Changsha 410012, China

Abstract: Due to the fine particle size and difficult settlement of tailings, the efficient settlement and concentration of tailings has become an increasingly important topic. In order to improve the sedimentation rate and improve the water quality of tailings, research on two kinds of inorganic polymer flocculants, and the dosage of the two kinds of organic polymer flocculant effect on flocculation concentration tailings, according to the flocculation effect, two kinds of flocculants for drug distribution, the corresponding flocculation sedimentation experiment floccules and microscope image analysis, and discussed the flocculation mechanism, aims to reveal the inorganic flocculants, organic flocculants and composite flocculants on flocculation effect. The results show that for flotation tailings of lead – zinc sulfide ore, the inorganic flocculant has a significant effect on reducing the turbidity of supernatant solution, and the polyferric sulfate (PFS) is better than the polyaluminum chloride (PAC) in improving the settling rate. Organic flocculants have a prominent effect on increasing the sedimentation rate, and cationic polyacrylamide (CPAM) is obviously better than anionic polyacrylamide (APAM) in removing turbidity. PFS – CPAM composite flocculant can not only ensure the turbidity removal effect, but also greatly improve the sedimentation rate, and is better than two single flocculants.

Key words: tailing settlement; inorganic flocculant; organic flocculant; composite flocculant

引用格式:孙浩,李茂林,崔瑞,宁江峰,李瑞杰,施佳.不同絮凝剂对铅锌尾矿沉降效果的影响[J].矿产保护与利用,2021,41(1):66-72.

Sun H, Li ML, Cui R, Ning JF, Li RJ, and Shi J. Influence of different flocculants on settling effect of lead – zinc tailings [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 66 – 72.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn