

钼铅分离废水中有机抑制剂的光降解及废水回用试验

钟在定¹, 吴桂叶^{2,3}, 陈丽娟¹, 姚辉¹, 王辉¹, 王一清¹

1. 金堆城钼业股份有限公司, 陕西 西安 710077;
2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 102628;
3. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628

中图分类号: TD923⁺.14; TD952.2; TD954 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0126-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.017

摘要 针对钼铅分离抑制剂在废水中残留导致回水利用困难的问题, 将光敏感型抑制剂 LM 应用于钼铅分离, 并进行了分离废水中抑制剂的降解动力学研究。采用光照降解, 分别研究了太阳光照射、紫外光照射等不同光源对降解率的影响。结果表明, 太阳光与紫外光光源均能激发 LM 抑制剂的分解程序, 最终降解率均能达到 99.9% 以上。进一步研究了不同 pH 值对钼铅分离废水中 LM 抑制剂的降解影响, 结果表明酸性环境下降解率加快。经过浮选试验验证, 与清水相比, 光降解后的选矿废水钼铅分离指标基本一致, 因此可以直接回用, 采用该抑制剂有利于钼铅分离的清洁生产与节能减排。

关键词 钼铅分离; 光降解; 抑制剂; 回水利用; 浮选

前言

钼金属具有高熔点、高强度、抗磨损性能好、耐腐蚀的特性, 广泛应用于石油、钢铁、化工、医药等领域, 是保障国家安全和提升国家综合实力的关键性战略资源^[1]。我国钼资源储量丰富, 居世界第二位; 钼矿大型矿床多, 例如陕西金堆城、河南栾川、辽宁杨家杖子、吉林大黑山钼矿等均属于世界级规模的大型矿山。钼主要以金属硫化矿物形式(主要为辉钼矿)存在, 矿床形式有单一矿和共生矿, 钼矿石中常常伴生方铅矿。

钼精矿质量标准要求含铅 $\leq 0.15\%$, 所以在钼矿选矿中需要进行钼铅分离获得合格钼精矿^[2]。方铅矿与辉钼矿都具有良好的可浮性, 属于易选硫化矿物, 而且方铅矿本身较脆, 在磨矿过程中易因过磨而泥化, 造成钼铅分离困难从而影响产品质量。因此, 辉钼矿浮选中需要加入铅抑制剂来降低钼精矿中铅含量, 以使钼精矿产品达标。常用铅抑制剂主要包括磷诺克斯试剂、重铬酸钾、硫化钠等无机抑制剂, 巯基乙酸、CMC、DPS 等有机抑制剂, 以及有机抑制剂与无机抑制剂组合^[3-10]。

钼铅分离中加入铅抑制剂抑铅浮钼可以提高钼精矿品位, 但是加入的抑制剂大部分残留在选矿尾水中,

生产中尾水回用不断循环导致抑制剂累积, 达到一定浓度后会恶化生产指标。根据国家标准 GB/T 8978—1996 中规定的污水综合排放标准, 要求选矿废水的循环使用率要不小于 75%^[11]。从源头实现选矿废水减排, 就要解决水中药剂残留问题, 而絮凝剂沉降净化、强氧化性物质氧化分解是常用的方法, 但是外加药剂会进一步造成资源浪费, 排入环境中给环境带来危害。全球气候变化正在对人类社会构成巨大的威胁。在碳达峰、碳中和目标不断深化的背景下^[12], 从资源、能源、环境等多维度降低选冶行业排放也变得更加迫切, 需要开发应用源头减排技术。光降解技术降解快且彻底, 无毒无污染低成本, 有效降低污染治理过程的能耗, 在处理难降解废水中污染物方面具有良好前景, 可应用于含油废水、印染废水、无机化工废水、造纸废水、农药废水等处理领域^[13-16]。

针对羟肟酸、黄药、黑药等药剂应用后在尾水中的残留问题, 研究人员采用光降解或微生物降解技术大大缩短了降解时间, 并提高了残留药剂的去除率, 有效减少二次污染的产生^[17-20]。研究表明小分子抑制剂 LM 是一种光敏感型的有机抑制剂, 在钼铅分离过程中可选择性抑铅浮钼实现钼铅分离, 但是随着钼铅分离尾水回用药剂积累会导致矿浆泡沫发黏影响分离指

收稿日期: 2022-04-01

基金项目: 国家国际科技合作专项项目(2017YFE0133100)

作者简介: 钟在定(1982-)男, 河南信阳人, 本科, 选矿工程师, 主要从事辉钼矿选矿研发工作, E-mail: 376819278@qq.com。

通信作者: 吴桂叶(1982-)女, 河北保定人, 博士, 正高级工程师, 主要从事选矿药剂研发工作, E-mail: wuguiye@bgrimm.com。

标。本研究拟采用光降解技术处理钼铅分离废水,考察铅抑制剂 LM 在钼铅分离废水中的光降解规律,分析不同光源、照射时间及 pH 等因素对降解率的影响,获得 LM 抑制剂最佳降解条件,为利用光降解选矿废水提供技术基础。

1 试验

1.1 矿样与药剂

本研究采用金堆城钼粗精矿矿浆作为原料,并对其进行了多元素分析,结果见表 1。

表 1 原料化学多元素分析结果 /%

| Table 1 Multi-elements analysis results of raw ores | | | | | | | |
|---|-------|-------|------|------|------|------------------|--------------------------------|
| 成分 | Mo | Fe | Cu | Pb | Zn | K ₂ O | Na ₂ O |
| 含量 | 16.61 | 8.00 | 1.04 | 0.21 | 0.23 | 2.39 | 0.38 |
| 成分 | P | S | CaO | MgO | Ti | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
| 含量 | 0.052 | 18.21 | 2.32 | 1.24 | 0.24 | 40.25 | 7.97 |

LM, 钼冶科技集团有限公司研发的光敏感型小分子铅抑制剂,可与水混溶;柴油,工业品。

Cray 60 紫外/可见分光光度计,安捷伦科技有限公司;手提式紫外分析仪 WFH,杭州齐威仪器有限公司。

钼铅分离废水来源于钼粗精矿钼铅分离浮选过程产生的滤液。由于浮选分离中柴油用量为 200 g/t 钼粗精矿给矿,添加较少,而且柴油作为疏水性强的捕收剂在浮选中 90% 以上附着在精矿中,极少残留在尾矿水中,因此本研究中暂未对柴油的降解进行研究。

1.2 光降解原理

光降解是化合物分子光照条件下接受光辐射能量,光能转移到化合物分子键上导致化学键断裂而产生内部反应的过程。特定结构的化合物吸收一定波长的光才能呈激发态,进行光化学反应。太阳辐射光谱较宽,其中到达地表的紫外光部分(波长 290 ~ 450 nm)是化合物进行光化学反应的最重要因素。LM 抑制剂分子中含有 C-C、C-H、C-S、C-O 等化学键,而这些化学键的离解能量在太阳光的波长能量范围内。因此,LM 抑制剂分子在吸收光照能量后,能够变成激发态从而导致化学键断裂,引发体系中化合物启动光降解过程^[21]。

1.3 光降解方法

在钼粗精矿矿浆中加入 2 kg/t 钼粗精矿给矿的抑制剂 LM 进行钼铅分离精选,浮选 pH 值采用自然 pH 值,经过一次粗选分离,收集滤液将其合并留作光降解试验研究。光降解试验采用间歇操作,首先将滤液混

合均匀后分别置于 50 mL 的高硼硅玻璃试管中,体系温度保持在 25 ± 2 °C 条件下,分别用太阳光、254 nm 波长紫外光、365 nm 波长紫外光情况照射一定时间后,测定吸光度,研究不同光源对 LM 降解率的影响。光照降解试验于 6 月份在北京实验室进行,光照降解测试分两个阶段进行,第一阶段(第一天)光照测试 12 h,晚上避光保存,第二阶段(第二天)继续光照测试 12 h。紫外灯照射测试与太阳光照射同步进行。采用柠檬酸作为 pH 缓冲液调整剂,分别调整钼铅分离废水 pH 值为 3、4、6、7,测定不同溶液 pH 值对 LM 降解率的影响。

1.4 紫外-可见吸收光谱的测定

采用 Cray 60 紫外/可见分光光度计测定 LM 水溶液的吸收光谱,见图 1。由 LM 水溶液的紫外吸收光谱图可以看出,LM 抑制剂在 285 nm 处具有最大吸收波长,因此后续测试选取 285 nm 处的吸光度变化进行研究。

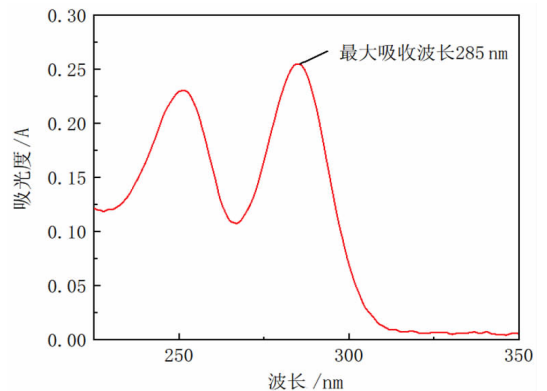


图 1 LM 水溶液的紫外吸收光谱

Fig. 1 UV spectrum of LM solution

1.5 降解率测定方法

采用紫外光谱法测定 LM 浓度变化,计算降解率。以蒸馏水作参比溶液,全波长扫描 LM 溶液的紫外吸收光谱,确定最大吸收波长,并在此波长测定不同试验条件下溶液的吸光度变化。LM 的光降解率依据公式(1)计算:

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \quad (1)$$

其中: D 为降解率, A_0 和 A_t 分别为降解前后溶液中 LM 的吸光度数值。

2 结果与讨论

2.1 钼铅分离抑制剂 LM 的光降解研究

2.1.1 不同光源对 LM 光降解影响

针对钼铅分离产生的含 LM 药剂的选矿废水进行

光降解研究,首先研究不同光源对 LM 光降解的影响。在体系 $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,分别采用太阳光、254 nm 波长紫外光、365 nm 波长紫外光三种光源进行光降解试验,每隔 1 h 测定吸光度,考察不同光源、光照时间、不同紫外线波长对钼铅分离尾水中 LM 药剂的降解率的影响。降解率结果详见图 2。

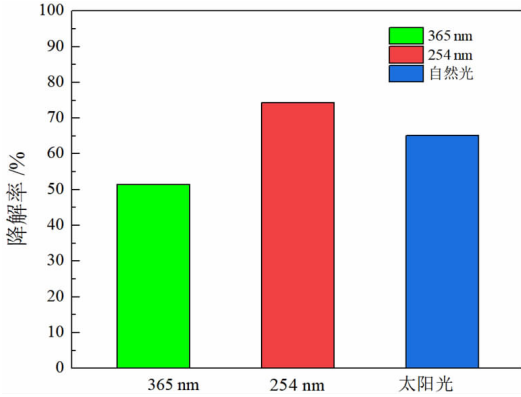


图 2 不同光源照射 6 h 后钼铅分离尾水中抑制剂的降解率
Fig. 2 Degradation rate of inhibitors in molybdenum - lead separation tail water irradiated by different light sources after 6 h

由图 2 可以看到,三种光源作用下尾水中的 LM 药剂均有不同程度的降解,三种不同光源照射下降解率不同,三种光源照射 6 h 抑制剂的降解率分别为 65.14%、74.37%、51.51%,降解速度为 365 nm 波长紫外光 < 太阳光 < 254 nm 波长紫外光。因为光降解需要光照提供能量激发光降解程序,光波长越短,则能量越高,降解速度越快,所以 254 nm 波长紫外光作用下的降解率最高。

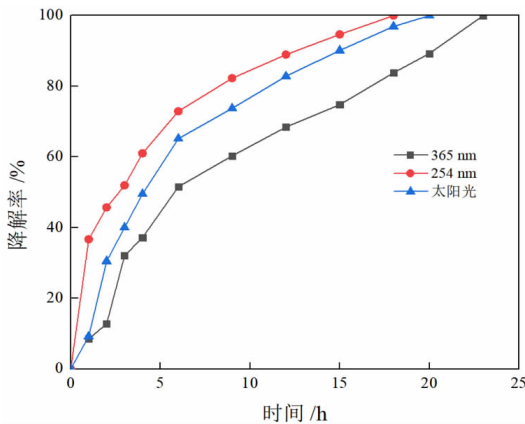


图 3 不同光源照射下钼铅分离尾水中抑制剂的降解规律
Fig. 3 Degradation rule of inhibitors in tail water of molybdenum - lead separation under different light sources

进一步延长光照时间,三种光源作用下,随着作用时间延长三种光源的药剂降解率均能达到 99.9%,基本实现完全降解。三种光源完全降解的时间分别为 18 h(254 nm 波长紫外光)、20 h(太阳光)及 23 h(365

nm 波长紫外光),半衰期分别为 2.6 h(254 nm 波长紫外光)、4.0 h(太阳光)及 5.7 h(365 nm 波长紫外光)。完全降解时间、半衰期时间与图 2 结果规律保持一致,365 nm 波长紫外光 > 太阳光 > 254 nm 波长紫外光,说明照射光波长越短,降解完全需要的时间越短。试验结果表明,LM 具有很好的光降解性能,可以通过光照的方法降解在选矿尾水中的残留。虽然 254 nm 波长紫外光照射降解率最高,但是从经济成本、操作的简便性及安全性能考虑太阳光照射也能实现抑制剂完全降解,能耗低,因此选用太阳光作为光降解的照射光源。

2.1.2 不同 pH 值对 LM 光降解影响

在体系温度 $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,采用太阳光照射下,调节溶液 pH 值分别为 3、4、6、7,考察不同 pH 值对钼铅分离尾水中 LM 降解的影响。

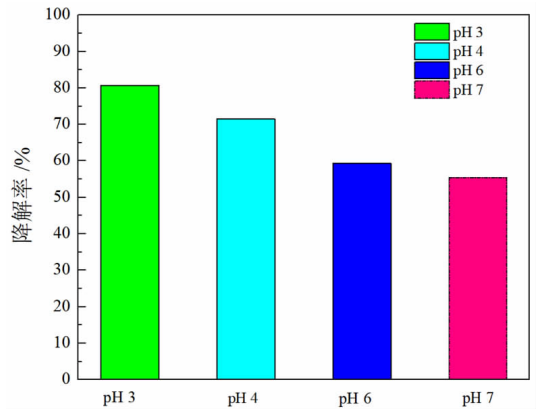


图 4 不同 pH 值下光照 5 h 后钼铅分离尾水中的抑制剂降解率
Fig. 4 Degradation rate of inhibitors in molybdenum - lead separation tail water at different pH values irradiated by sunlight after 5 h

由图 4 试验结果可以看出,水溶液的 pH 值对 LM 的光降解率具有明显的影响。光照 5 h 后测定结果表明,LM 在 pH 值 3、4、6、7 溶液中的降解率分别为

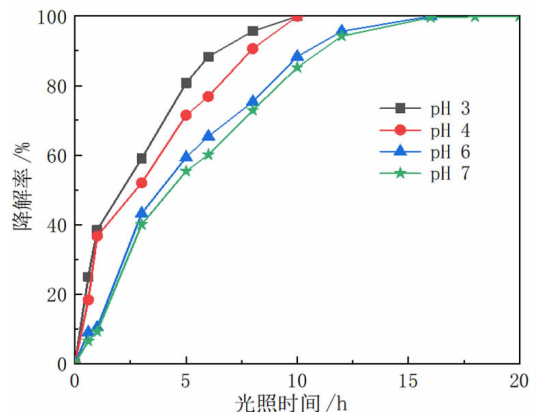


图 5 不同 pH 值下钼铅分离尾水中的抑制剂降解率
Fig. 5 Degradation rule of inhibitors in tail water of molybdenum - lead separation under different pH

80.74%、71.50%、59.35%、55.38%，降解速度依次降低，在酸性溶液中光降解率加快。

进一步延长光照时间，LM 在 pH 值 3、4、6、7 溶液中的降解率均能达到 99.9%，基本实现完全降解，对应时间依次为 10 h、10 h、16 h 及 20 h，半衰期依次为 2.1 h、2.7 h、3.8 h 及 4.3 h，在酸性溶液中光降解速率加快，完全降解所需时间缩短。为避免酸性废水设备的腐蚀，宜选用 pH 值 6 的条件降解。

2.2 钼铅分离尾水回用试验

调节 pH 值为 6，将钼铅分离尾水分别在太阳光、254 nm 及 365 nm 波长紫外光照射下降解 20 h 后进行回用，通过浮选试验考察了回用对浮选指标的影响，试验流程见图 6，试验结果见表 2。根据表 2 数据可知，尾水光降解后回用与采用清水的分离指标基本一致，说明光降解后的尾水可以达到直接回用的要求。

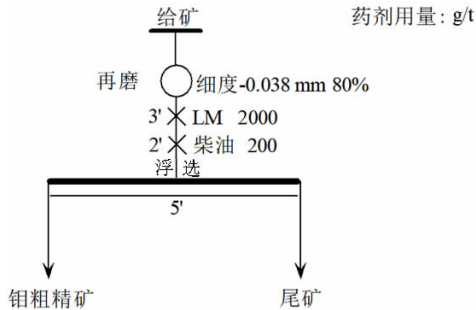


图 6 钼铅分离试验流程
Fig. 6 Flowsheet of molybdenum - lead separation test

表 2 采用清水与光照降解后的钼铅分离尾水钼铅分离试验结果
Table 2 Molybdenum - lead separation test results

| 试验用水 | 产品名称 | 作业产率 | 品位 | | 作业回收率 | |
|--------------------------|------|--------|-------|------|--------|--------|
| | | | Mo | Pb | Mo | Pb |
| 清水 | 钼精矿 | 49.08 | 31.81 | 0.25 | 97.32 | 56.11 |
| | 尾矿 | 50.92 | 0.84 | 0.19 | 2.68 | 43.89 |
| | 钼粗精矿 | 100.00 | 16.04 | 0.22 | 100.00 | 100.00 |
| 365 nm 波长紫外光降解 20 h 后的尾水 | 钼精矿 | 49.54 | 31.78 | 0.25 | 97.54 | 55.98 |
| | 尾矿 | 50.46 | 0.79 | 0.19 | 2.46 | 44.02 |
| | 钼粗精矿 | 100.00 | 16.14 | 0.22 | 100.00 | 100.00 |
| 254 nm 波长紫外光降解 20 h 后的尾水 | 钼精矿 | 49.29 | 31.76 | 0.24 | 97.51 | 55.71 |
| | 尾矿 | 50.71 | 0.79 | 0.19 | 2.49 | 44.29 |
| | 钼粗精矿 | 100.00 | 16.05 | 0.21 | 100.00 | 100.00 |
| 太阳光降解 20 h 后的尾水 | 钼精矿 | 49.69 | 31.87 | 0.25 | 97.33 | 56.31 |
| | 尾矿 | 50.31 | 0.86 | 0.19 | 2.67 | 43.69 |
| | 钼粗精矿 | 100.00 | 16.27 | 0.22 | 100.00 | 100.00 |

3 结论

针对钼铅分离废水中抑制剂残留问题，利用太阳

光、254 nm 与 365 nm 波长紫外光三种不同光源对钼铅分离废水中的有机抑制剂 LM 进行光降解。三种光源作用下降解率均能达到 99.9%，基本实现完全降解；光源不同降解速度不同，光波长越短，降解完全需要的时间越短。三种光源完全降解的时间依次为 18 h、20 h 及 23 h。介质 pH 值对降解率具有明显影响。LM 在 pH 值 3、4、6、7 溶液中的降解率均能达到 99.9%，基本实现完全降解。降解完全的时间依次为 10 h、10 h、16 h 及 20 h，在酸性溶液中光降解速率加快。降解后的选矿尾水回用与清水浮选指标基本一致，说明采用光降解的选矿尾水可以实现回用，有利于钼铅分离实现废水源头减排与清洁生产。

参考文献:

- [1] 林春元. 钼矿选矿与深加工[M]. 北京:北京冶金出版社,1997:1-65.
LIN C Y. Beneficiation of molybdenum and its intensive processing [M]. Beijing Metallurgical Press, 1997:1-65.
- [2] 张文钰,徐秋生. 提高钼精矿质量的探讨[J]. 矿业快报,2006(12):1-4.
ZHANG W Z, XU Q S. Discussion on increasing quality of molybdenum concentrate[J]. Express information of mining industry, 2006(12): 1-4.
- [3] 王漪靖. 钼精矿铅高原因分析及对策[J]. 中国钼业,2002,26(6):11-14.
WANG Y J. Cause analysis and countermeasures of high-lead in molybdenum concentrate [J]. China Molybdenum Industry, 2002, 26(6): 11-14.
- [4] TANRIVERDI M, OZTURK E. Use of sodium metabisulphide as an alternative depressant in selective notation of lead and copper[J]. Asian Journal of Chemistry, 2012, 24(8): 3579-3581.
- [5] PIAO Z J, WEI D Z, LIU Z L, et al. Selective depression of galena and chalcopyrite by O, O - bis(2,3 - dihydroxypropyl) dithiophosphate [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013(23): 3063-3067.
- [6] PIAO Z J, WEI D Z, LIU Z L. Influence of sodium 2,3 - dihydroxypropyl dithiocarbonate on floatability of chalcopyrite and galena [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2014(24): 3343-3347.
- [7] 王德海. 某复杂钼铅多金属矿浮选试验研究[J]. 甘肃冶金,2017,39(1):1-4+14.
WANG D H. Research on flotation of a complex molybdenum - lead polymetallic ore [J]. Gangsu Metallurgy, 2017, 39(1): 1-4+14.
- [8] 温晓婵,殷志刚,刘建东. 新型组合抑制剂在钼铅浮选分离中的应用[J]. 中国钼业, 2016,40(2):26-31.
WEN X C, YIN Z G, LIU J D. The application of new type of depressant on separation of molybdenite from galena [J]. China Molybdenum Industry, 2016, 40(2): 26-31.
- [9] 陈代雄. 新型组合抑制剂对微细粒方铅矿抑制机理研究[J]. 金属矿山,2020(2):105-111.
CHEN D X. Study on the inhibition mechanism of new combination inhibitors on fine galena [J]. Metal Mine, 2020(2): 105-111.
- [10] 程新朝,孙志健. 中国钼精矿降铅研究进展[J]. 矿冶,2017,26(5):1-4+10.
CHENG X C, SUN Z J. The research development on reducing lead from molybdenite concentrate in China [J]. Mining & Metallurgy, 2017, 26(5): 1-4+10.

- [11] 北京市环境保护科学研究院. 污水综合排放标准: GB 8978—1996 [S]. 北京: 国家环境保护局, 1996.
Beijing Research Institute of Environmental Protection State. Integrated wastewater discharge Standard; GB 8978—1996[S]. Beijing: Department of Environmental Conservation, 1996.
- [12] 胡鞍钢. 中国实现 2030 年前碳达峰目标及主要途径[J]. 北京工业大学学报(社会科学版), 2021, 21(3): 1–15.
HU A G. China's goal of achieving carbon peak by 2030 and its main approaches [J]. Journal of Beijing University of Technology (Social science edition), 2021, 21(3): 1–15.
- [13] 朱小米, 石文艳. 光降解—超声波耦合处理磺胺类药物废水的研究[J]. 化工时刊, 2018, 32(5): 24–26.
ZHU X M, SHI W Y. Study on photodegradation—ultrasonic coupling treatment of the wastewater sulfadiazine [J]. Chemical Industry Times, 2018, 32(5): 24–26.
- [14] 马佳麟, 王恩革, 张雪洁, 等. 光催化氧化在难降解废水处理中的应用进展[J]. 山东化工, 2021, 50: 266–268+271.
MA J L, WANG E G, ZHANG X J and etc. Application of photocatalytic oxidation in refractory wastewater treatment [J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50: 266–268+271.
- [15] ALI S, ALKORBI, HAFIZ MUHAMMAD ASIF JAVED, SHAHID HUSSAIN, et al. Solar light—driven photocatalytic degradation of methyl blue by carbon—doped TiO₂ nanoparticles [J]. Optical Materials, 2022, 127: 1–5.
- [16] 王明晖, 聂晶, 李静. 光催化技术在水处理中的研究进展[J]. 能源与环境, 2012(2): 51–52+57.
WANG M H, NIE J, LI J. Research progress of photocatalytic technologies in area of wastewater treatment [J]. Energy and Environment, 2012(2): 51–52+57.
- [17] 梅光军, 李佩悦, 雷绍民. 水杨羟肟酸捕收剂光催化降解研究[J]. 金属矿山, 2010(7): 157–160+187.
MEI G J, LI P Y, LEI S M. Study on photocatalytic degradation of flotation collector of salicylic hydroxamic acid [J]. Metal Mine, 2010(7): 157–160+187.
- [18] 鄢恒珍, 龚文琪, 梅光军, 等. 共代谢条件下丁基黄药的生物降解试验研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(4): 1–5.
YAN H Z, GONG W Q, MEI G J, et al. Study on co—metabolism biodegradation of butyl xanthate [J]. Environmental Pollution and Prevention, 2010, 32(4): 1–5.
- [19] XU M Y, ZENG G Q, CAI X W, et al. Screening of high efficient paracetamol degrading bacterial strains and the effect of their bioregulative use [J]. Acta Sci Circumst, 2003, 23(5): 391–395.
- [20] 丁惠平. 微生物法处理苯胺工业废水[J]. 广东化工, 2005(12): 20–22.
DING H P. Microorganism treatment industrial aniline sewage [J]. Guangdong Chemical, 2005(12): 20–22.
- [21] 袁芳. 多效唑在水体中光化学降解的研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2007.
YUAN F. Research on photochemical degradation of paclobutrazol in aqueous solution [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2007.

Study on Photodegradation of Organic Depressants in Wastewater from Molybdenum—lead Separation and Wastewater Recycle

ZHONG Zaiding¹, WU Guiye^{2,3}, CHEN Lijuan¹, YAO Hui¹, WANG Hui¹, WANG Yiqing¹

1. Technical Center, Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, Shaanxi, China;

2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China;

3. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 100044, China

Abstract: The undecomposed residue of molybdenum—lead separation inhibitors remain in wastewater stream makes it difficult to be recycled. To tackle this issue, photodegradable inhibitor LM was used for molybdenum—lead separation, and the degradation kinetics of inhibitor in molybdenum—lead separation wastewater was also studied. The degradation method was photodegradation, and the effects of different light sources such as sunlight irradiation and ultraviolet light irradiation on the degradation rate were studied respectively. The results show that both sunlight and ultraviolet light sources can accelerate the decomposition process of LM, and the final degradation rate can reach more than 99.9%. The effect of different pH values on the degradation of LM in molybdenum—lead separation wastewater stream was further studied, which indicates that, the degradation rate was accelerated in an acidic environment. The verification flotation tests were conducted, the results of which suggest the molybdenum—lead separation wastewater after photodegradation can be directly reused. It is beneficial to clean production, energy saving and emission reduction.

Keywords: molybdenum—lead separation; photodegradation depressant; wastewater recycling; flotation

引用格式: 钟在定, 吴桂叶, 陈丽娟, 姚辉, 王辉, 王一清. 钼铅分离废水中有机抑制剂的降解及废水回用试验[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 126–130.

ZHONG Zaiding, WU Guiye, CHEN Lijuan, YAO Hui, WANG Hui, WANG Yiqing. Study on photodegradation of organic inhibitors in wastewater from molybdenum—lead separation and wastewater recycle[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 126–130.