

CaO - PAM 在鲕状赤铁矿浮选废水处理中的混凝作用

张汉泉, 姬志杰, 闵程, 余洪

武汉工程大学 资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430205

中图分类号: TD926.4⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0073-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.011

摘要 鄂西高磷鲕状赤铁矿采用细磨-反浮选工艺可有效提铁降杂, 实现铁的回收利用。但该工艺产生的废水浊度高, 成分复杂, 浮选废水回用困难。本研究对该反浮选废水进行了研究, 发现废水 pH 值为 9.6, 散射浊度为 95 780 NTU, 悬浮物浓度为 1 272 mg/L。采用氧化钙(CaO)与聚丙烯酰胺(PAM)联用混凝沉淀法处理该废水, 用量分别为 350 mg/L 和 20 mg/L 时, 搅拌速率 80 r/min 搅拌 10 min, 处理后废水浊度降至 19.9 NTU, 出水率为 80%~90%。通过 Zeta 电位和扫描电镜研究发现, CaO-PAM 的加入, 降低了悬浮微细粒间的静电斥力, 发生了双电层吸附, 通过架桥作用使微细粒发生了絮凝沉淀, 从而降低了废水浊度及金属离子含量, 满足了废水循环使用的要求, 降低了废水外排造成的资源浪费和环境污染危害。

关键词 鲕状赤铁矿; 反浮选废水; 聚丙烯酰胺; 混凝沉淀法

全球隐晶质鲕状赤铁矿储量超过 200 亿 t, 铁和有害杂质含量高、矿石结构构造复杂, 是一种别具特色的重要的极难选冶铁矿资源。矿石中铁矿物嵌布粒度极细, 常由无数个 5~10 μm 的纹层赤铁矿颗粒组成, 主要呈鲕状和浸染状产出, 脉石矿物为磷灰石、方解石、石英、绿泥石及少量铁白云石^[1-4], 细磨一反浮选提铁降杂是处理该类矿石的有效途径之一。研究发现, 阴离子复配捕收剂可提高鲕状赤铁矿浮选分离的效果, 尤其是降低低品位铁矿石中硅的含量效果显著。但鲕状铁矿石解离粒度细, 往往需细磨至 -0.037 mm 达 80% 以上, 同时由于浮选过程中加入了复配脂肪酸类捕收剂、有机抑制剂和无机调整剂等多种浮选药剂, 造成废水成分复杂、性质不稳定, 易破坏矿浆性能, 同时危害环境^[5-9]。为促进细磨一反浮选工艺在鲕状赤铁矿开发中的广泛应用, 开发高效、环境友好型的浮选废水处理方法势在必行。

1 试验原料与研究方法

1.1 浮选原料

浮选试验矿样为湖北鄂西典型隐晶质高磷赤铁矿, 原矿 TFe 含量为 47.71%, 化学多元素分析(XRF)

结果见表 1, 该矿石中主要有用组分为铁, 脉石组分主要为 SiO₂、Al₂O₃、CaO, 主要有害成分磷的含量高达 0.93%, Al₂O₃、Na₂O、K₂O 含量均偏高, 不利于后续的冶炼作业, 提铁除杂降磷是首要任务^[10]; 矿石 TFe/FeO = 11.10, 铁矿物主要以赤铁矿形式存在, 四元碱度 (CaO + MgO)/(SiO₂ + Al₂O₃) = 0.38 < 0.5, 属酸性氧化铁矿石。

表 1 鄂西高磷赤铁矿化学多元素成分分析结果 /%

Table 1 Multielement analysis of western Hubei high phosphorus oolitic hematite

组分	TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
含量	47.71	4.30	10.96	5.98	5.52	0.94	0.93
组分	Na ₂ O	K ₂ O	S	Ig	TFe/FeO	碱性系数	
含量	0.77	0.34	0.03	3.42	11.10	0.41	

1.2 浮选废水

鄂西典型隐晶质高磷赤铁矿反浮选采用脂肪酸类复配捕收剂 915BM, 其它浮选剂和混凝用主要药剂均为分析纯。浮选药剂制度和流程优化试验研究表明, 原矿经磨矿-脱泥(-20 μm)后, 采用“一粗二精一

收稿日期: 2021-01-14

作者简介: 张汉泉(1971-), 男, 汉, 湖北黄冈人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物加工、资源综合利用研究。E-mail: springt@139.com。

通信作者: 余洪(1986-), 男, 博士, 副教授, 主要从事化学选矿研究。

扫”反浮选流程(见图 1),磨矿细度为 -0.045 mm 占 79.45%,pH 值 11.2,粗选 NaOH 用量 1 000 g/t,可溶性淀粉 500 g/t,CaO 用量为 500 g/t,捕收剂 600 g/t、两段精选捕收剂用量均为 150 g/t,扫选可溶性淀粉用量 200 g/t,最终铁精矿 TFe 含量 56.10%,磷含量为 0.23%,铁回收率 67.39%,磷脱出率为 82.93%。浮选废水静置 24 h 后,水质指标见表 2。

表 2 反浮选废水水质

Table 2 Quality analysis results of reverse flotation wastewater

水质指标	外观	悬浮物 / (mg · L ⁻¹)	浊度 NTU	总磷 / (mg · L ⁻¹)	COD _{Cr} / (mg · L ⁻¹)	电导率 / (us · cm ⁻¹)	pH
浮选废水	红色浑浊	1 272	95 780	10.02	2 380	465	9.6

由表 2 可知,反浮选产生的废水中悬浮物浓度为 1 272 mg/L,浊度为 95 780 NTU,COD 为 2 380 mg/L,相关指标均超过外排废水水质要求;且 pH 为 9.6,直接外排可能造成土壤环境破坏。因此,需对浮选废水进行净化处理后外排或回用。

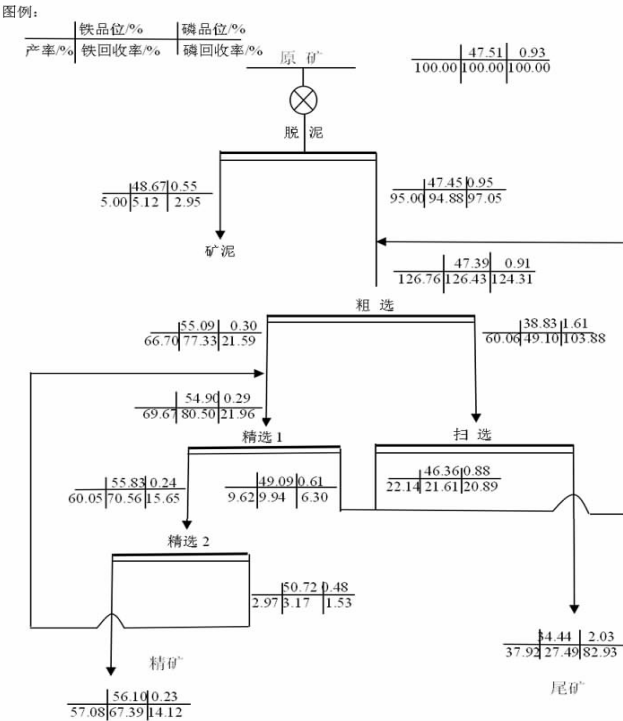


图 1 脱泥—反浮选闭路数质量流程图
Fig. 1 Quantity-quality flow sheet of desliming-reverse flotation closed circuit

1.3 研究方法

Zeta 电位分析:称取 15 mg 待测样,加入到设定的 pH 溶液中,用超声波分散仪震荡 5 min 后,注入容量约 0.5 mL 电泳杯,测量 ζ 电位,取三次测定的平均值为其

矿物颗粒表面的 Zeta 电位值。

废水中悬浮物质量检测:取反浮选废水样,搅拌均匀后经 45 μm 滤膜过滤,加蒸馏水洗涤三次,取出滤膜,在 103 ~ 105 °C 下烘干,在干燥器中冷却到室温,称量;再反复烘干、称量直至两次质量差小于 0.4%。

废水浊度的测试:采用浊度仪测定废水浊度(WGZ-200 型),测试前仪器需预热半小时,并采用现配的零浊度水“调零”,然后分别采用 18 NTU、180 NTU 的标样进行校准。校准后的仪器测试样品浊度。样品浊度超过测定范围时,可稀释样品后测试。

$$\text{出水率计算如下: } \gamma = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中 γ 表示出水率,%;m₁ 为加入混凝剂后得到清水的质量,g;m₀ 为处理前废水的质量,g。

2 浮选废水的混凝处理

从表 2 可知,高磷赤铁矿浮选废水具有微细粒悬浮物含量高、碱度高等特点。为对该浮选废水进行净化,使其实现最大程度循环利用,结合废水性质,对比相关文献,拟采用不同混凝剂沉淀法处理^[11]。

2.1 废水悬浮物粒径

通过肉眼观察发现,反浮选废水由于含有微细粒赤铁矿,颜色为砖红色,悬浮物高度分散。采用激光粒度仪测定了废水中悬浮物的粒径,结果见图 2。

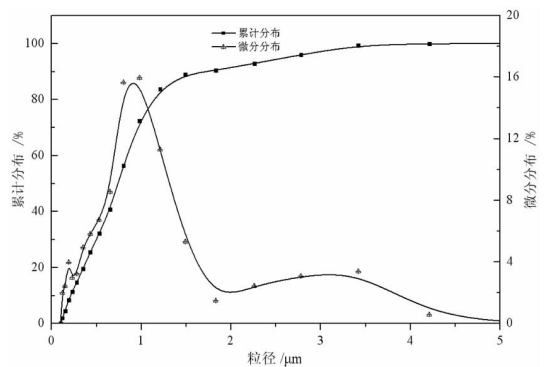


图 2 废水中悬浮物颗粒粒径分析结果
Fig. 2 Results of suspension particle size in the waste water

由图 2 可知,废水中 1 ~ 100 nm 范围的胶体分散相粒子占悬浮物总量的 72%,平均粒径为 0.74 μm。采用斯托克斯公式,可计算出该废水中悬浮物的近似沉降速度为 1.01 × 10⁻⁹ m/s,悬浮物的沉降速度非常慢,这是由于矿物颗粒粒度越细,比表面积越大,颗粒具有的比表面能越大,颗粒之间彼此碰撞及摩擦的几率增加,沉降阻力就越大,沉降速度越慢。

2.2 反浮选废水 Zeta 电位分析

铁矿石因磨矿造成的晶格缺陷,可能引起 Fe^{3+} 水解,通过 Zeta 电位的测定,不仅可以判断在浮选废水中是否存在氢氧化铁胶体粒子,还可确定合适的混凝剂类型及混凝条件,因此对胶体颗粒 Zeta 电位进行研究有重要意义。Zeta 电位测定结果见图 3。

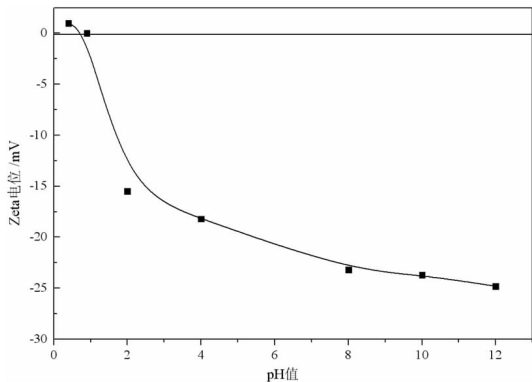


图 3 Zeta 电位随 pH 值变化曲线
Fig. 3 Zeta potential curve in different pH value

由图 3 可得,浮选废水 pH 值为 9.6 时,悬浮颗粒表面 Zeta 电位为 -23 mV,带有很高的负电荷,颗粒间将产生较高的静电斥力。通过自然沉降 24 h 后,发现废水难以澄清,表明该静电斥力已超出自然沉降能克服静电斥力的范围,使得该体系具有很高的稳定性。若要实现悬浮物颗粒发生混凝沉淀,可调节悬浮物颗粒表面 Zeta 电位为 0,此时悬浮颗粒可通过静电库仑力发生混凝沉淀。图 3 表明,Zeta 电位为 0 时,体系 pH 值为 0.9,将废水 pH 值从 9.6 调节到 0.9 需要消耗大量的酸,成本较高。因此,本文研究采用通过添加电解质改变悬浮颗粒物表面的 Zeta 电位,从而实现悬浮物沉降。

2.3 混凝剂种类试验

高磷赤铁矿反浮选悬浮物颗粒的粒径及电性等水质分析表明,采用自然沉降的方法难使悬浮物颗粒与水较好分离,需添加一定量的混凝剂。废水处理中常用的混凝剂主要有聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚丙烯酰胺(PAM)、明矾、淀粉、石灰等。在性能及使用上各有自己的特点,本试验选用使用较多、效果较好的石灰、聚丙烯酰胺、聚氯化铝、氯化铁进行混凝,混凝剂处理后,废水的浊度和出水率见图 4 和图 5。

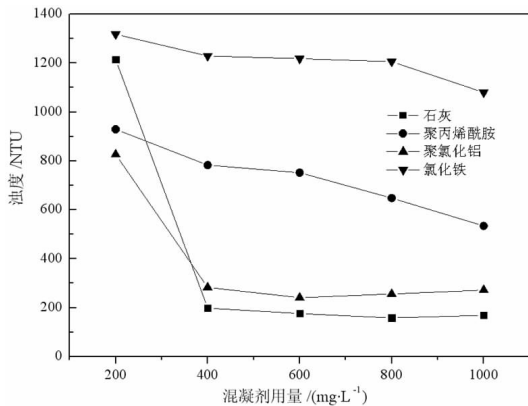


图 4 混凝剂用量对浊度的影响
Fig. 4 Effect of coagulant dosage on effluent turbidity

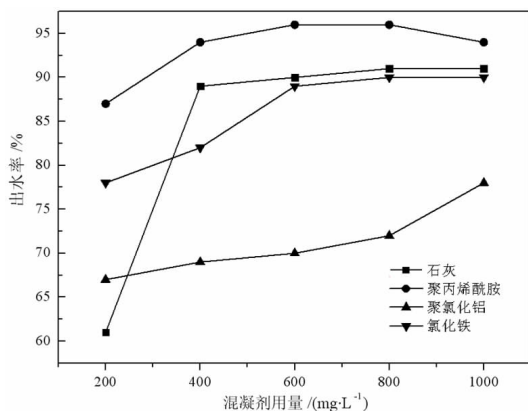


图 5 混凝剂用量对出水率的影响
Fig. 5 Effect of coagulant dosage on yield of water

由图 4 和 5 可以看出,不同的混凝剂种类和用量对处理后废水的浊度和出水率影响较大。其中,降低废水浊度的影响顺序为石灰 > 聚氯化铝 > 聚丙烯酰胺 > 氯化铁,处理后废水出水率为聚丙烯酰胺 > 石灰 > 氯化铁 > 聚氯化铝。当 CaO 用量为 200 ~ 400 mg/L 时,随着用量的增加,可急剧降低废水的浊度,出水率增大;用量超出 400 mg/L 时,废水浊度和出水率变化较小。由图 5 可得,当 CaO 与 PAM 相同用量时,添加 PAM 出水率大于 CaO,随着 PAM 用量增加,出水率可高达 95%;且试验发现,添加 PAM 的废水沉降速度快。因此,后续试验采用 CaO 与 PAM 联合使用。

2.4 CaO - PAM 混凝试验

采用 CaO - PAM 混凝剂联用处理废水时^[12],为了减少试验次数,采用正交试验,正交表设计及试验结果见表 3。

表 3 处理废水正交试验分析表

Table 3 Orthogonal test analysis table of wastewater treatment

因素 试验	1	2	3	4	出水浊度
	氧化钙用量 /(mg·L ⁻¹)	聚丙烯酰胺用量 /(mg·L ⁻¹)	搅拌时间 /min	搅拌速度 /(r·min ⁻¹)	
1	250	40	13	80	110.2
2	250	30	10	150	123.8
3	250	20	7	300	228.0
4	300	40	10	300	76.6
5	300	30	7	80	84.2
6	300	20	13	150	22.4
7	350	40	7	150	35.1
8	350	30	13	300	64.0
9	350	20	10	80	19.9
K ₁	154.00	73.97	65.53	71.43	
K ₂	61.07	90.67	73.43	60.43	
K ₃	39.67	90.10	115.77	122.87	
R	114.33	16.70	50.24	52.44	

由表 3 可知,混凝处理后废水浊度明显降低,沉降效果明显改善。多因素试验发现,对处理后废水浊度影响大小为:氧化钙用量 > 搅拌速度 > 搅拌时间 > 聚丙烯酰胺用量。试验表明,CaO 用量对处理后废水浊度影响较大,而 PAM 用量影响较小。由于混凝时,搅拌速度太快、搅拌时间过长都将导致形成的絮团遭到破坏,影响废水的混凝效果。因此,达到最优的混凝效果,需要选择适当的 CaO 用量、搅拌速度和时间。

表 4 不同水质物化常数指标对比结果

Table 4 Comparison results of different physicochemical constant water quality index

水质 水样	外观	悬浮物/ (mg·L ⁻¹)	浊度/ NTU	全磷/ (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	pH 值	电导率/ (μS·cm ⁻¹) *
原废水	红色浑浊	1 272	95 780	10.02	2 380	9.6	465
处理后 废水	无色澄清	38.3	19.9	0.32	59	12.5	1 104
自来水	无色澄清	未检出	0.33	未检出	未检出	7.8	150
回水要求	-	<100	<1	<0.5	<200	6~9	-

西门子:1 S=1 s³·A²/(kg·m²)。

在最佳条件下,即 CaO 与 PAM 用量分别为 350 mg/L 和 20 mg/L 时,采用搅拌速率为 80 r/min 搅拌 10 min,浮选废水处理前后水质的物化常数指标见表 4。试验表明,处理后的废水可以达到回水的水质要求,实现回水的循环利用。

3 混凝作用机理

3.1 氧化钙作用机理

通过测定 Zeta 电位来研究无机混凝剂氧化钙在氧化矿表面的作用,不同 pH 值下各自的 Zeta 电位值见图 6。

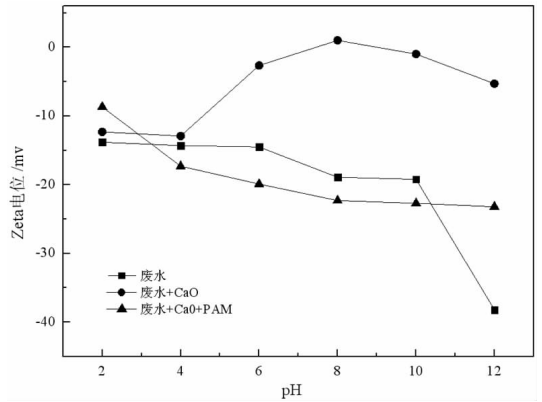
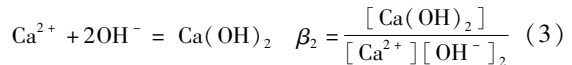
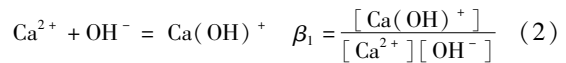


图 6 Zeta 电位随 pH 值变化曲线

Fig. 6 Zeta potential with different pH value

从图 6 可得,CaO 添加到废水中,在整个 pH 值范围内,悬浮颗粒表面的 Zeta 电位由负逐渐变正,且 pH 值为 7~9 时,悬浮颗粒表面 Zeta 电位大于 0,表明 CaO 的添加中和了悬浮物表面的负电荷。这是由于当 CaO 加入到废水中时,会产生 Ca²⁺,此时 Ca²⁺ 将发生式(2)和式(3)的反应,Ca²⁺ 和 Ca(OH)⁺ 压缩了悬浮物颗粒表面的双电层,且这些带正电的离子可以吸附到悬浮颗粒表面,发生吸附电中和作用,降低了颗粒表面的静电斥力,加速了悬浮颗粒的混凝沉淀。产生的羟基化合物 Ca(OH)₂ 可发生特性吸附,促进颗粒增大加速沉淀。



式中:β 为积累稳定系数,C_{i^{ss}}、C_{i^o} 为组分在界面、溶液中的化学势。

然而,CaO 与 PAM 混合加入到废水中,悬浮颗粒物表面 Zeta 电位几乎没有发生较大变化,结果表明,单独用 Zeta 电位难以解释 CaO 与 PAM 混凝沉淀作用。

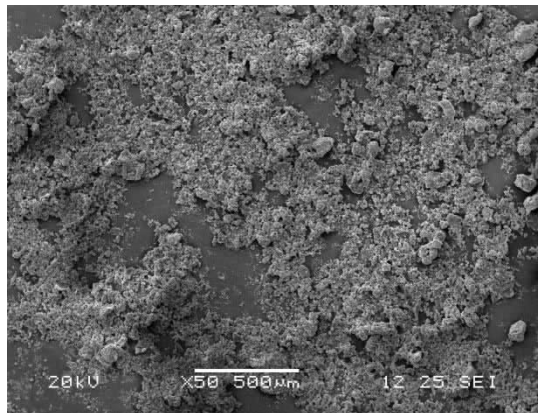


图 7 加 CaO 处理后的絮体

Fig. 7 Results of flocs after adding CaO

3.2 CaO-PAM 协同混凝作用

由于PAM属于高分子絮凝剂,混凝过程中会发生复杂的物理化学作用,其中“吸附架桥”即“桥连作用”机理被广大学者接受^[13-15]。为了查明CaO-PAM的协同混凝作用,试验采用扫描电镜对混凝后所得的絮团进行了观察,图片见图7和8。

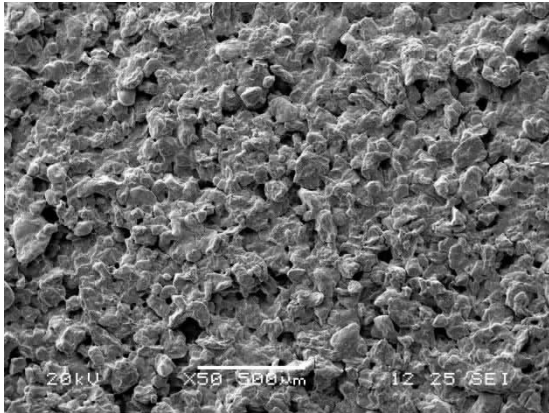


图8 加CaO-PAM处理后的絮体

Fig. 8 Results of flocs after adding CaO-PAM

从图7和8中可以看出,加入CaO后生成的絮体颗粒较小,加入CaO-PAM处理后的絮团颗粒较大,且絮团颗粒更加紧实。这是由于PAM分子量较大,具有长链和枝杈结构,通过“架桥”作用吸附多个细微颗粒,生成较大的絮团颗粒;且CaO的添加可以降低细微颗粒表面的电荷,从而降低生成絮团的静电排斥力,加速絮团的沉淀。通过废水处理前后金属含量的分析发现(结果见表5),处理后的废水主要金属含量显著降低,表明CaO-PAM的加入生成的大颗粒絮团不仅可以降低废水的浊度和悬浮物,还可以降低金属离子含量。

表5 废水中部分金属含量分析

Table 5 Analysis of the metal content in the waste water

离子	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺
处理前废水/(mg·L ⁻¹)	101.94	41.76	48.54	75.45
处理后废水/(mg·L ⁻¹)	58.34	1.45	8.83	24.55

4 结论

(1)鄂西高磷鲹状赤铁矿经细磨一反浮选产生的废水浊度为95 780 NTU,悬浮物含量为1 272 mg/L,

COD_{cr}值为2 380 mg/L,属于强碱、高浊度、高悬浮物废水。

(2)采用CaO-PAM混凝,CaO与PAM用量分别为350 mg/L和20 mg/L时,搅拌速率80 r/min搅拌10 min,处理后废水浊度由95 780 NTU降至19.9 NTU,出水率可达80%~90%,水质满足回用要求。

(3)Zeta电位测试及絮体的扫描电镜观察发现,CaO-PAM联用可产生电中和作用降低颗粒静电斥力,通过“架桥吸附”增大絮团颗粒促进废水悬浮颗粒的沉降,同时可降低废水中主要金属离子的含量,提高了废水的处理效果,实现废水回用。

参考文献:

- [1] OMRAN M, FABRITIUS T, MATTILA R. Thermally assisted liberation of high phosphorus oolitic iron ore: A comparison between microwave and conventional furnaces[J]. Powder Technology, 2015, 269:7-14.
- [2] YU Y, FENG Q. Magnetizing roasting mechanism and effective ore dressing process for oolitic hematite ore[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2011, 26(2):177-182.
- [3] LUO L, ZHANG H. Process mineralogy and characteristic associations of iron and phosphorus-based minerals on oolitic hematite [J]. Cent. South Univ, 2017(24): 1956-1967.
- [4] ZHANG H, ZHANG Z, LUO L, YU H. Behavior of Fe and P during reduction magnetic roasting separation of phosphorus-rich oolitic hematite [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2019, 41(1):47-64.
- [5] 董怡斌,强敏,段正义,等. QD捕收剂对鄂西高磷鲹状赤铁矿的反浮选效果[J]. 金属矿山, 2010(2): 62-65+136.
- [6] 唐云,刘安荣,杨强,张覃. 贵州赫章鲹状赤铁矿选矿试验研究[J]. 金属矿山, 2011(1): 48-46.
- [7] 王兢,尚衍波,张覃. 鲹状赤铁矿浮选试验初步研究[J]. 矿冶工程, 2004(3):38-41.
- [8] 赵海涛. 湘西某鲹状赤铁矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2014, 3(3): 40-43.
- [9] 高野,李志锋,高杨. 某鲹状赤铁矿反浮选降硅正交试验研究[J]. 矿产保护与利用,2014(6): 28-31.
- [10] ZHANG H, WANG F. Analysis of surface wWettability of synthetic magnetite[J]. Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed, 2014, 29(4): 679-683.
- [11] 石敏,孙春宝,李明颖,等. 高浊度钼矿浮选废水的混凝沉淀[J]. 环境工程学报,2013,7(1):247-252.
- [12] 余波,王国栋,曾波,等. 鄂西某高磷鲹状赤铁矿选矿废水回收处理研究[J]. 云南化工, 2013,40(3): 7-11.
- [13] 许明鑫,孙水裕,戴文灿,等. 络合沉淀结合混凝法去除浮选废水中有机磷[J]. 环境工程学报,2014,8(12):5367-5371.
- [14] 李晔,刘跃,左慧,等. 混凝沉淀法处理磷矿浮选废水试验研究[J]. 工业安全与环保,2009,35(4):6-8.
- [15] 黄筱迪. 混凝沉淀法处理磷矿选矿废水及回用试验研究[D]. 贵阳: 贵州大学,2016.

Flocculation of CaO – PAM in Flotation Wastewater Treatment of Oolitic Hematite

ZHANG Hanquan, JI Zhijie, MIN Cheng, YU Hong

School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: It is effective to enrich iron and reduce impurity for high phosphorus oolitic hematite in western Hubei through the process to fine grinding – reverse flotation, which can realize the recovery and utilization of iron. However, the turbidity of wastewater produced by this process was high and its compositions were complex, which makes it difficult to recycle the flotation wastewater. In this paper, the reverse flotation wastewater was studied, and the results showed that the pH value of the wastewater was 9.6, the scattering turbidity was 95 780 NTU, and the suspended matter concentration was 1 272 mg/L. The method of Calcium oxide (CaO) and polyacrylamide (PAM) combined coagulation precipitation was performed to treat the flotation waste water. The treated wastewater with the turbidity of 19.9 NTU and the effluent rate from 80% to 90% can be obtained when the stirring time is 10 min with the stirring rate of 80 r/min, and the dosage of CaO and PAM are 350 mg/L and 20 mg/L, respectively. It can be found from the Zeta potential and scanning electron microscopy that the addition of CaO – PAM can reduce the electrostatic repulsion between the suspended fine particles, which leads to the double electric layer adsorption. The fine particles are flocculated and precipitated by the bridging, which reduces the turbidity and metal ion content of waste water. It meets the requirements of recycling wastewater and reduces resource waste and environmental pollution hazards caused by wastewater discharge.

Key words: oolitic hematite; reverse flotation waste water; polyacrylamide; coagulation precipitation process

引用格式:张汉泉,姬志杰,闵程,余洪. CaO – PAM 在鲕状赤铁矿浮选废水处理中的混凝作用[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 73 – 78.

Zhang HQ, Ji ZJ, Min C, and Yu H. Flocculation of CaO – PAM in flotation wastewater treatment of oolitic hematite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 73 – 78.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn