

试验研究

铝土矿尾矿絮凝剂筛选试验研究

彭喜曦

(中国煤炭科工集团北京华宇工程有限公司, 北京 100120)

摘要:对铝土矿尾矿进行絮凝沉降实验,研究絮凝剂种类及用量、助凝剂种类对铝土矿正浮选尾矿矿浆沉降行为的影响。研究表明 PAC、PAFC、PFS 作为絮凝剂使用时,虽然出水较为澄清,但是沉降速度过慢;而 PAM 作为絮凝剂使用时,沉降速度快,絮团紧实,具有很好的实际应用性,0.5、1、1.5h 澄清液面高度分别为:7.2、7.5、7.7cm,主要沉降作用发生在 0~0.5h 阶段。PAC、PAFC、PFS 作为助凝剂与 PAM 配合使用时,具有较好的絮凝效果,能互相弥补彼此缺点,0.5、1、1.5h 澄清水位高分别为 3.5、5.1、5.6cm, PFS 用量为 300mg/L 的时候,SS 为最小值 265mg/L,与单独使用 PAM10mg/L 相比 SS 下降了约 180mg/L。

关键词: 铝土矿;选矿尾矿;絮凝;助凝剂

中图分类号:X753 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2014)03-0018-06

COMPONENT ANALYSIS OF CALCIUM COMPOUNDS IN CALCIUM-BASED DESULFURIZER

PENG Xi-xi

(SCIEC Beijing Huayu Engineering Co.,Ltd, Beijing 100120)

Abstract: Have flocculat sedimentation experiments on bauxite tailings, research influence of flocculant type and amount and type of coagulant aids on bauxite flotation tailings slurry settling behavior. Studies show that while the PAC, PAFC, PFS use as a flocculant, although the water more clarification, but settling velocity is too slow. When PAM use as a flocculant, it have the fast settling velocity and dense floc, has a good practical application. 0.5、1、1.5h Supernatant height are: 7.2, 7.5, 7.7 cm, major subsidence occurred in 0~0.5h stage. While PAC, PAFC, PFS use as a coagulant conjunction with PAM, have a good flocculation effect and can make up for each other shortcomings. 0.5、1、1.5h Supernatant height are 3.5, 5.1, 5.6 cm. when amount of PFS is 300mg/L, SS is the minimum value of 265mg/L. Compared to used alone PAM10mg/L, SS decreased about 180mg/L.

Key word: Bauxite; Flotation Tailings; Flocculation; Coagulant Aid

1 引言

铝是地球上含量最丰富的金属元素,是促进国民经济发展的主要资源,铝在自然界主要是以铝土矿的形式存在,我国铝土矿储量现已探明的为 23 亿 t。

目前世界上氧化铝的生产 90% 以上采用拜耳法,只有俄罗斯与我国主要采用烧结法和联合法。与烧结法或联合法相比,拜耳法具有工艺简单、能耗较低的特点,采用拜耳法生产工艺,建设投资可以节省 15%~20%,生产成本可以降低 10%,能耗可以降低 50%。但是,我国 80% 以上的铝土矿的硅含量较高,铝硅比均小于 8,不能直接作为拜耳

法工艺的生产原料,而只能采用联合法或烧结法工艺。若要转变这种现状,采用先进的拜耳法生产工艺,就需要对我国现有的铝土矿进行预脱硅处理,提高铝土矿的铝硅比,来满足对拜耳法生产氧化铝原料的要求^[1]。

铝土矿正浮选脱硅是目前比较常用的脱硅方法,正浮选的基本原理为抑制脉石矿物(铝硅酸盐),而利用捕收剂来浮选其中的有用矿物(一水铝石和三水铝石)。铝土矿通过正浮选获得了适用于拜耳法生产氧化铝,铝硅比为10~11的精矿产品之外,也同时不可避免的产生了少量铝硅比为1.5左右的尾矿浆,精矿与尾矿的产出比一般为3:1左右,其中精矿浆在浓密机脱水后用拜耳法溶出,而尾矿浆在浓密机脱水后送至大坝堆存处理^[2]。随着我国氧化铝产量不断增高,选矿产生的尾矿浆也逐年增长,2010年我国铝土矿选矿产生尾矿浆达到 $1.38 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[3]。

而广义上的尾矿除了浮选工艺中的尾矿浆外,还包括了:破碎球磨排水、洗矿废水、设备冷却用水、药剂车间地面和设备的冲洗水。

铝土矿的矿物组成、铝土矿的破碎、球磨工艺、铝土矿浮选所选用的药剂制度等诸多因素,都会对尾矿的性质(如所含杂质数量与种类)产生比较大的影响。这些影响的存在使得铝土矿选矿尾矿成为一种成分复杂的废水,它具有以下特征^[4]:

- (1) 铝土矿选矿尾矿矿物组成复杂;
- (2) 铝土矿选矿尾矿含有大量泥沙及尾矿粉末组成的粒度很细的悬浮物颗粒,使得尾矿在分散系中不易自然沉降;
- (3) 铝土矿选矿尾矿化学成分复杂,所含的有毒有害成分较多;

(4) 水质偏碱性,而过高的pH会造成ZETA电位绝对值的增高,使得整个胶体体系趋于稳定^[5]。从铝土矿选矿尾矿的来源及特征来看,它是一种包括固体杂质、液体杂质、溶解气体和溶解盐类的复杂多项体系,若这些数量庞大的尾矿浆不经处理便直接排放,则会对环境产生巨大的危害^[6]。

针对铝土矿尾矿,本文考察了絮凝剂种类及用量、助凝剂种类对铝土矿正浮选尾矿浆沉降行为的影响,以期寻找尾矿浆高效沉降的技术路线。

2 材料与方 法

2.1 实验试剂及主要仪器

主要试剂:聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚合硫酸铁(PFS)、盐酸及氢氧化钠溶液。

主要仪器:WZS-185型循环水式多用真空泵、ZetaPALS型ZETA电位分析仪、pHS-3CA型精密酸度计、DHG-9140A型恒温鼓风干燥箱、SC965型增力搅拌仪等。

2.2 实验方法

量筒量取1L尾矿样品,转入烧杯,用HCl及NaOH调节样品pH,在搅拌仪下于300r/min的速度下快速搅拌,在搅拌过程中加入絮凝剂,3min后转变成以50r/min的速度进行慢速搅拌,10min后静置,每隔0.5h读取上清液高度值,1.5h时取上清液测pH与SS,试验流程如图1所示。



图1 试验流程

3 实验结果与讨论

3.1 絮凝剂筛选试验

比较工业上常用四种絮凝剂:PAC(聚合氯化铝)、PFS(聚合硫酸铁)、PAFC(聚合氯化铝铁)、PAM(聚丙烯酰胺)对铝土矿选矿尾矿的絮凝效果。

(1) 絮凝剂种类对澄清液面高度的影响,如图2~图5所示。

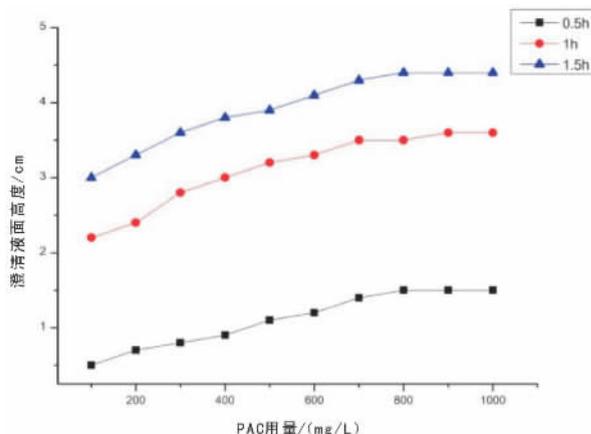


图2 PAC用量对澄清液面高度的影响

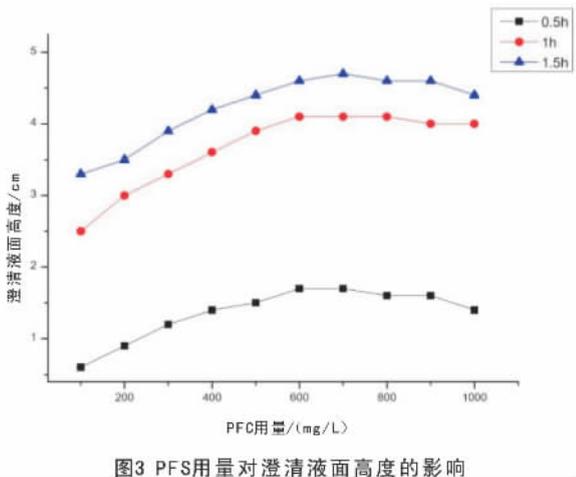


图3 PFS用量对澄清液面高度的影响

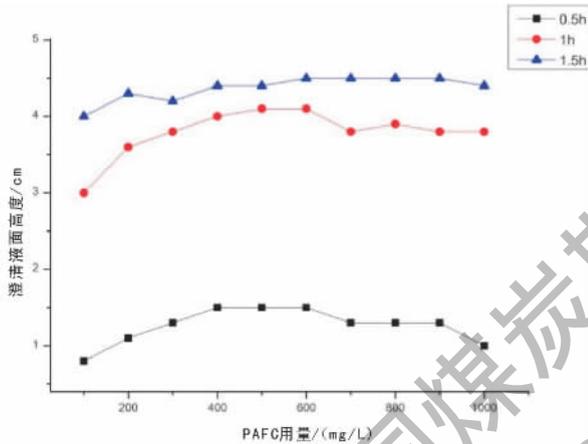


图4 PAFC用量对澄清液面高度的影响

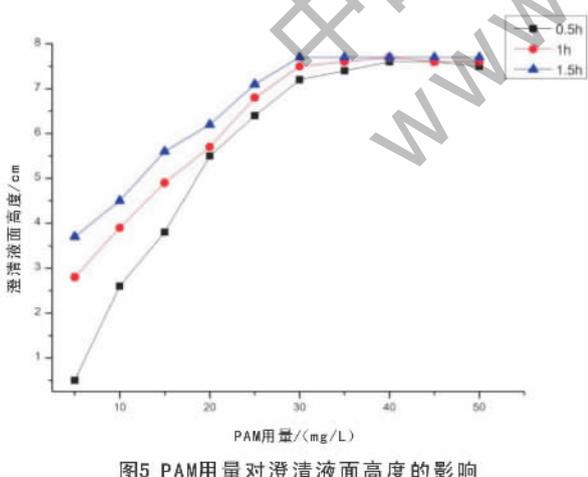


图5 PAM用量对澄清液面高度的影响

由图可看出,使用 PAC 作为絮凝剂时,随着加药量的增大,澄清液面高度呈上升趋势,当 PAC 用量达到 800 mg/L 时,澄清液面高度不再随之变化。澄清液面高度较低,最高水平时,0.5、1、1.5 h 澄清液面高度分别为:1.5、3.6、4.4 cm。沉降速度一般,主要沉降作用发生在 0.5~1 h 阶段;使用

PFS 作为絮凝剂时,随着加药量的增大,澄清液面高度呈上升趋势,在 600 mg/L 时达到顶峰,随后出现略微下降。澄清液面高度较低,最高水平时,0.5、1、1.5 h 澄清液面高度分别为:1.7、4.1、4.7 cm。沉降速度一般,主要沉降作用发生在 0.5~1 h 阶段;使用 PAFC 作为絮凝剂时,随着加药量的增大,澄清液面高度呈上升趋势,在 400 mg/L 时达到顶峰后保持平稳。澄清液面高度较低,最高水平时,0.5、1、1.5 h 澄清液面高度分别为:1.5、4.1、4.5 cm。沉降速度一般,主要沉降作用发生在 0.5~1 h 阶段。

当使用 PAM 作为絮凝剂时,澄清液面高,沉降速度快。随着 PAM 加药量的增大,澄清液面高度呈先上升后保持平稳的趋势,在 30 mg/L 时达到顶峰时,0.5、1、1.5 h 澄清液面高度分别为:7.2、7.5、7.7 cm。主要沉降作用发生在 0~0.5 h 阶段,并随着 PAM 加药量的增大,这一阶段增长的澄清液面高度所占 0~1.5 h 内总澄清液面高度的比例不断升高,当 PAM 用量为 30 mg/L 时,比例已达到 90%以上。

从以上数据可以得到,使用 PAM 作为絮凝剂时,澄清液面高度最高。

(2)絮凝剂种类对出水 SS 的影响,如图 6、图 7 所示。

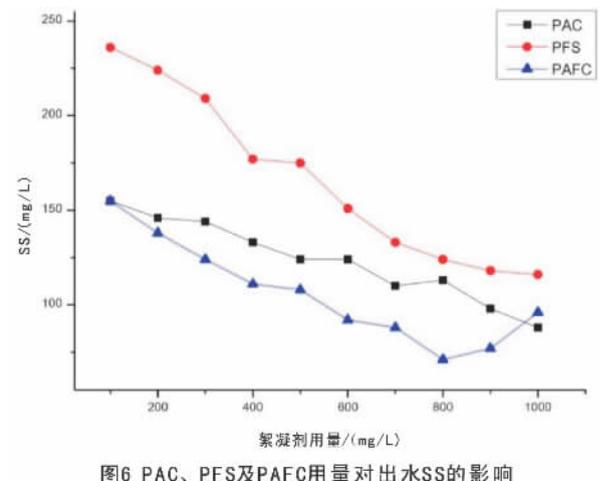


图6 PAC、PFS及PAFC用量对出水SS的影响

使用 PAC 作为絮凝剂时,出水比较澄清,SS 的浓度维持在一个很低的水平,且随着 PAC 浓度的上升 SS 逐渐降低。当 PAC 的用量由 100 mg/L 增至 1000 mg/L 的时候,SS 由 155 mg/L 降至 88 mg/L;

使用 PFS 作为絮凝剂时,出水比较澄清,SS

的浓度维持在一个很低的水平,且随着 PFS 浓度的上升逐渐降低。当 PFS 的用量由 100 mg/L 增至 2000 mg/L 的时候,SS 由 236 mg/L 降至 116 mg/L。

使用 PAFC 作为絮凝剂时,出水比较澄清,SS 的浓度维持在一个很低的水平,且随着 PAFC 浓度的上升呈现先降低后增高的趋势,在 800 mg/L 时达到低谷,PAFC 的用量由 100 mg/L 增至 800 mg/L 的时候,SS 由 155 mg/L 降至 96 mg/L。

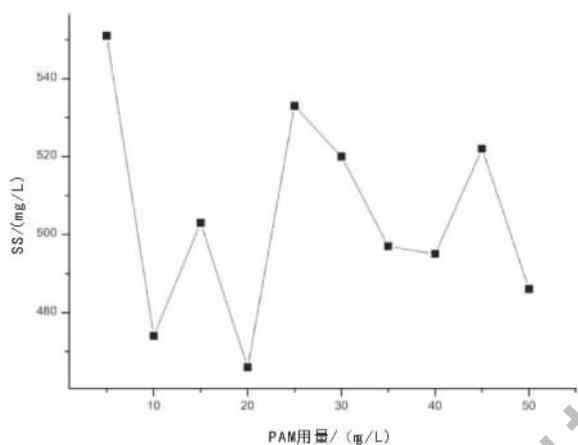


图7 PAM用量对出水SS的影响

使用 PAM 作为絮凝剂时,出水相当浑浊,SS 的浓度维持在一个很高的水平,最低值也为 466 mg/L,且 SS 的变化毫无规律。可以看出,PAM 对于对于细小颗粒物捕捉能力较弱,即使增大用量也对细小颗粒物的捕捉能力也很有限。

从以上数据可以得到,使用 PAFC 作为絮凝剂时 SS 最低,而使用 PAM 作为絮凝剂时 SS 最高。

(3)絮凝剂种类对出水 pH 的影响,如图 8、图 9 所示。

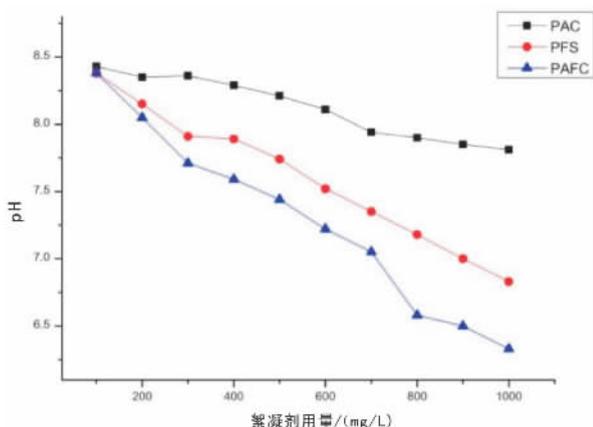


图8 PAC、PFS及PAFC用量对出水pH的影响

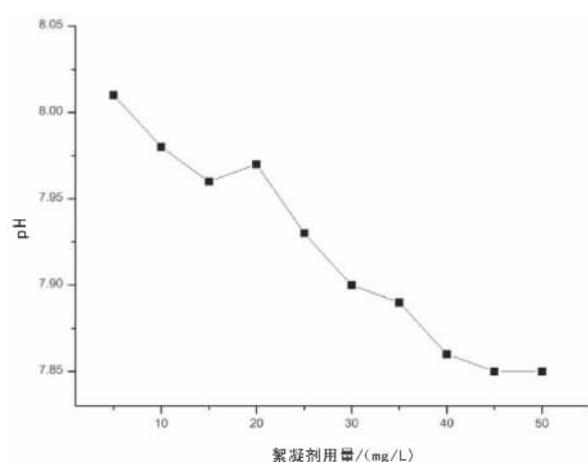


图9 PAM用量对出水pH的影响

使用 PAC 作为絮凝剂时,出水的 pH 随着 PAC 用量的加大,呈略微降低趋势,当 PAC 的用量由 100 mg/L 增至 1000 mg/L 的时候,pH 由 8.43 降至 7.81;使用 PFS 作为絮凝剂时,出水的 pH 随着 PFS 用量的加大,呈降低趋势,当 PFS 的用量由 100 mg/L 增至 2000 mg/L 的时候,pH 由 8.38 降低至 6.83;使用 PAFC 作为絮凝剂时,随着 PAFC 用量的加大,出水的 pH 呈显著变化,PAFC 的用量由 100 mg/L 增至 1000 mg/L 的时候,pH 由 8.38 降低至 6.33;当使用 PAM 作为絮凝剂时,随着 PAM 用量的增加,出水的 pH 呈下降趋势,当 PAM 的用量由 5 mg/L 增至 50 mg/L,pH 由 8.01 下降至 7.85。

从以上数据可以得到,当使用 PFS 作为絮凝剂时的出水 pH 低于 PAC、PAFC 作为絮凝剂时的出水 pH,PFS 对于 pH 的调节作用最好。

3.2 絮凝剂筛选结果

PAC(聚合氯化铝)、PFS(聚合硫酸铁)、PAFC(聚合氯化铝铁)以及阴离子型 PAM(聚丙烯酰胺)四种絮凝剂都是工业上较为常用的絮凝剂,通过以上四种絮凝剂的絮凝效果,澄清液面高度、出水 SS、pH 三个指标的比较发现,通过铝、铁离子的作用来增强尾矿的沉降是有限的,虽然可以压缩颗粒表面双电层的厚度,降低表面 ζ 电位,使尾矿浆比其自然 pH 时的沉降速度加快,但是通过无机絮凝剂来调节 pH 作用依然很有限,使用无机絮凝剂沉降速度慢,一般需要在 30~60 min 时才进入压缩阶段。单一采用无机絮凝剂,难于实现铝土矿正浮选尾矿浆的快速沉降^[7]。

严格的来说,PAC、PFS、PAFC 应当分类为凝

聚剂,所产生的为凝聚作用,凝聚作用是在分散体系中添加无机凝聚剂,中和微粒表面的电性,压缩双电层,降低动电电位,减少微细颗粒间的排斥能,达到凝聚的目的。而PAM为絮凝剂,所产生的为絮凝作用,PAM作为高分子化合物,具有长碳链及作用强大的活性官能团,可以强烈吸附细微颗粒,并通过长碳链的缠绕在两个带负电胶体颗粒间,越过其势能峰形成架桥作用,生成较大絮团,从而提高沉降速度,但是其缺点为不能捕获较小颗粒,导致出水浑浊。

但由于铝土矿高浓度的特性,虽然PAM的出水较浑浊,但是它对于具有很强的沉降能力、很快的沉降速度。因此,PAM更适用于铝土矿尾矿的沉降,而试验决定使用PAM为后续试验所用絮凝剂^[8]。

3.3 助凝剂筛选实验

通过絮凝沉降试验比较三种常见无机凝聚剂(PAC、PFS、PAFC)与PAM配合使用后对铝土矿选矿尾矿的絮凝效果,主要考察的指标为:0.5、1、1.5 h澄清液面高度,出水的SS。

(1)助凝剂种类对澄清液面高度的影响,如图10~图12所示。

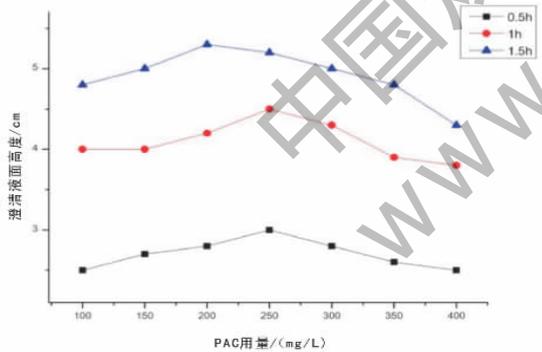


图10 PAC与PAM配合使用对澄清液面高度的影响

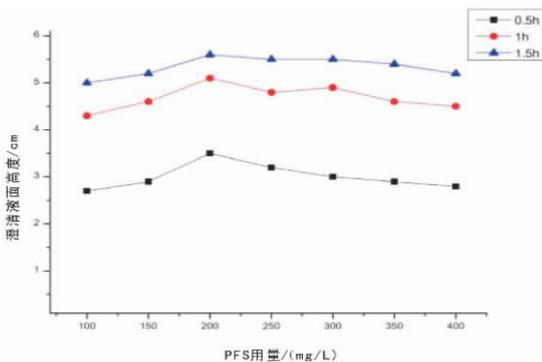


图11 PFS与PAM配合使用对澄清液面高度的影响

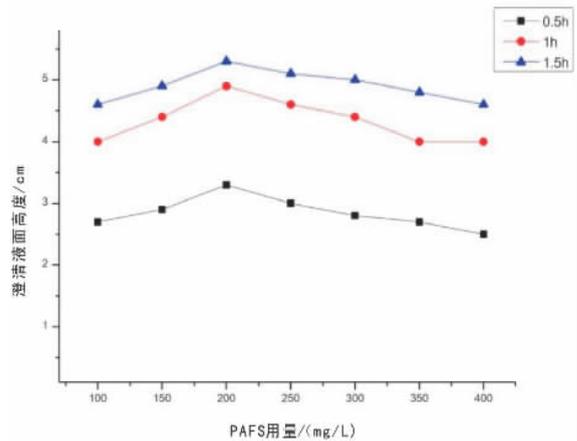


图12 PAFC与PAM配合使用对澄清液面高度的影响

试验结果表明:当PAC与PAM配合使用时,随着PAC用量的增加,澄清水位高度呈现先增加后降低的趋势,在PAC用量250 mg/L时达到高峰,最高水平时,0.5、1、1.5 h澄清水位高分别为2.8、4.2、5.3 cm。沉降速度较快,主要沉降作用发生在0~0.5 h阶段。与单独使用PAM10 mg/L相比,澄清水位高度略微增长,沉降速度不变;与单独使用PAC相比,1.5 h澄清液面高度增长1 cm左右,沉降速度加快,0~0.5 h压缩液面高度所占总压缩液面高度比例大大增加。

当PFS与PAM配合使用时,随着PFS用量的增加,澄清水位高度呈现先增加后降低的趋势,在PFS用量200 mg/L时达到高峰,最高水平时,0.5、1、1.5 h澄清水位高分别为3.5、5.1、5.6 cm。沉降速度较快,主要沉降作用发生在0~0.5 h阶段。与单独使用PAM10 mg/L相比,澄清水位高度略微增长,沉降速度不变;与单独使用PFS相比,1.5 h澄清液面高度增长1 cm左右,沉降速度加快,0~0.5 h压缩液面高度所占总压缩液面高度比例大大增加。

当PAFC与PAM配合使用时,随着PAFC用量的增加,澄清水位高度呈现先增加后降低的趋势,在PAFC用量200 mg/L时达到高峰,最高水平时,0.5、1、1.5 h澄清水位高分别为3.3、4.9、5.3 cm。沉降速度较快,主要沉降作用发生在0~0.5 h阶段。与单独使用PAM10 mg/L相比,澄清水位高度略微增长,沉降速度不变;与单独使用PAFC相比,1.5 h澄清液面高度增长0.8 cm左右,沉降速度加快,0~0.5 h压缩液面高度所占总压缩液面高度比例大大增加。

从以上数据可以得到,当 PFS 与 PAM 配合使用时,澄清液面高度最高。

(2)助凝剂种类对澄清液面高度的影响,如图

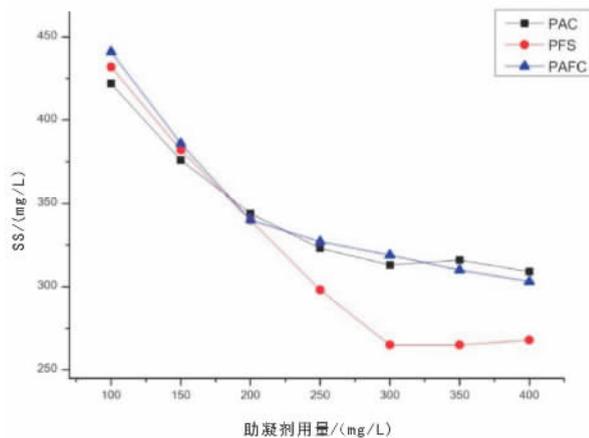


图13 PAC、PFS及PAFC与PAM配合使用对出水SS的影响

13 所示。

试验表明:助凝剂为 PAC 时,随着药剂用量的增加,SS 呈现先减少后保持平稳的趋势,当 PAC 用量为 400 mg/L 的时候,SS 为最小值 309 mg/L。与单独使用 PAM10 mg/L 相比,SS 呈显著下降,当 PAC 用量为 300 mg/L 时;助凝剂为 PFS 时,随着药剂用量的增加,SS 呈现先减少后保持平稳的趋势,当 PFS 用量为 300 mg/L 的时候,SS 为最小值 265 mg/L。与单独使用 PAM10 mg/L 相比,SS 呈显著下降,当 PFS 用量为 300 mg/L 时,SS 下降了约 180 mg/L;助凝剂为 PAFC 时,随着药剂用量的增加,SS 呈递减趋势,当 PAFC 用量为 400mg/L 的时候,SS 为最小值 303 mg/L。与单独使用 PAM10 mg/L 相比,SS 呈显著下降,当 PAFC 用量为 300 mg/L 时,SS 下降了约 120 mg/L。

以上数据可以得到,当 PFS 与 PAM 配合使用时,出水的 SS 最低。

3.4 助凝剂筛选结果

通过以上三种无机絮凝剂与 PAM 的配合絮凝效果,发现 PAC、PFS、PAFC 这三种药剂与 PAM 配合使用可以起到相互弥补缺点的作用,配合使用后澄清液面高,沉降速度快而 SS 一直控制在 200 mg/L 以内。

助凝剂通过电性中和降低颗粒间的静电斥

力,使双电层得到压缩,作用能减小。而絮凝剂通过桥键作用,在微粒间实现吸附架桥,形成絮团,加快沉降速度,利用吸附卷扫作用使颗粒共同沉降^[9]。

而当 PFS 与 PAM 配合使用的时候,pH 降低幅度最大,澄清液面高度最高,其中的主要原因可能为 PFS 通过降低 pH 以及铁离子中和了微粒表面的电负性,压缩了双电层,而 PAM 在起到了吸附架桥作用同时,还可能与微粒表面吸附的铁离子作用,增强了颗粒的沉降。由于三种助凝剂助凝效果差距不大,考虑用正交试验继续筛选较优的助凝剂^[10]。

4 结论

(1)PAC、PAFC、PFS 作为絮凝剂使用时,虽然出水较为澄清,但是沉降速度过慢;而 PAM 作为絮凝剂使用时,虽然出水较为浑浊,但是沉降速度快,絮团紧实,具有很好的实际应用性。

(2)PAC、PAFC、PFS 作为助凝剂与 PAM 配合使用时,具有较好的絮凝效果,能互相弥补彼此缺点,其中 PFS 助凝效果最好。

参考文献

- [1] 王永红.铝土矿正浮选尾矿脱水新工艺的研究[D].西安:西安建筑科技大学机械工程学院,2006:1-61.
- [2] 陈志友,陈湘清,马俊伟.铝土矿选矿尾矿性质及沉降性能研究[J].轻金属,2007,2:7-10.
- [3] 王毓华,黄传兵,兰叶.一水硬铝石型铝土矿选择性絮凝分选工艺研究[J].中国矿业大学学报,2006,6(35):742-746.
- [4] Dong Yang, Nai-xiang Feng, Yao-wu Wang. Preparation of primary Al-Si alloy from bauxite tailings by carbothermal reduction process [J]. Translation of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20:147-152.
- [5] 张学英,常虎成.絮凝沉降技术在铝土矿选矿尾矿处理过程中的应用[J].有色金属,2004,5:42-45.
- [6] 刘焦萍,黄春成.铝土矿正浮选尾矿浆沉降新工艺研究[J].轻金属,2006,5:8-12.
- [7] 姜燕清,王毓华,杨键.铝土矿正浮选尾矿沉降试验研究[J].轻金属,2010,12:7-16.
- [8] N. Kallay, Z. Dojnovic. Surface potential at the hematite-water interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005,286(2):610-614.
- [9] 周长春.铝土矿及其浮选技术[M].北京:中国矿业大学出版社,2011,218页.