

文章编号:1673-9981(2017)03-0192-05

难免金属离子对白钨矿浮选的影响^{*}

杨 飞^{1,2}, 周晓彤¹

1. 广东省资源综合利用研究所, 稀有金属分离和综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510650
2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

摘 要:通过单矿物浮选试验、溶液化学分析、表面动电位分析以及捕收剂吸附量测试等表明, 在 pH=8.5 弱碱性矿浆中, 难免金属离子 Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 均会对白钨矿的浮选产生抑制作用; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要以阳离子的形式吸附在白钨矿表面, Fe^{3+} 主要以负电性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 吸附在白钨矿表面, 并且 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 胶体与水玻璃和捕收剂 TA-3 在白钨矿表面形成了电负性更大的化合物, 影响 TA-3 在矿物表面的静电吸附. Fe^{3+} 对白钨矿可浮性的抑制程度明显强于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} .

关键词:白钨矿; 金属离子; Fe^{3+} ; 可浮性; 机理分析
中图分类号:TD91 **文献标识码:** A

白钨矿通常与硫化矿、石英和方解石等多种矿物伴生^[1], 在磨矿与浮选过程中, 由于矿石的溶解, 矿浆中溶入了大量的 Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等难免金属离子, 这导致在实验室取得良好效果的浮选工艺流程, 在实际推广中指标波动较大. 单矿物浮选试验发现, 这些离子的存在会对白钨矿的浮选产生抑制作用, 且抑制的程度存在较大差异. 本文通过溶液化学分析、表面电性分析及吸附量测试等来分析导致这种差异的原因, 为白钨矿的浮选分离提供理论指导.

1 单矿物试验

1.1 样品准备及试验流程

将白钨矿矿石经人工破碎、去杂, 及陶瓷球磨机细磨后湿筛, 然后选取 0.038~0.074 mm 粒级进行冲洗并自然晾干, 作为试验矿样备用. 分析检测表明, 制取的白钨矿矿样纯度为 98.9%, 达到了单矿物浮选试验对矿样纯度的要求. 白钨矿多元素分析结果列于表 1.

表 1 白钨矿的多元素分析结果

Table 1 The results of scheelite multi-elements analysis

元素	WO_3	CaO	SiO_2	P_2O_5	Na_2O	Al_2O_3
品位/%	79.68	19.11	0.12	0.15	0.26	0.16

每次称取 2 g 白钨矿试样, 按图 1 所示的流程用 XFGC II 型 30 mL 浮选机进行单矿物浮选试验, 浮选所得的泡沫产品及槽内产品分别过滤、烘干、称量.

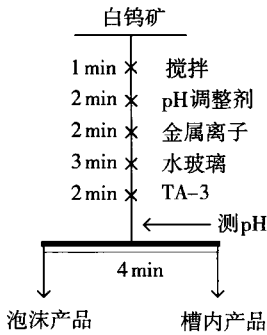


图 1 单矿物浮选试验流程图

Fig. 1 The flowchart of single mineral flotation

收稿日期:2017-04-25

^{*} 基金项目:广州市科技计划科学研究专项(201504010011);广东省科技计划项目(2014B070706024)

作者简介:杨飞(1991-),男,新疆省塔城市人,硕士研究生.

1.2 金属离子对白钨矿浮选的影响

实际生产中,白钨矿的浮选分离大多采用脂肪酸类捕收剂和水玻璃在碱性矿浆中进行^[2]. 本试验选用改性脂肪酸药剂 TA-3 为捕收剂,Na₂CO₃ 为 pH 调整剂,水玻璃为抑制剂,在 pH=8.5 的条件下,考察 Fe³⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ 浓度对白钨矿浮选回收率的影响,试验结果如图 2 所示.

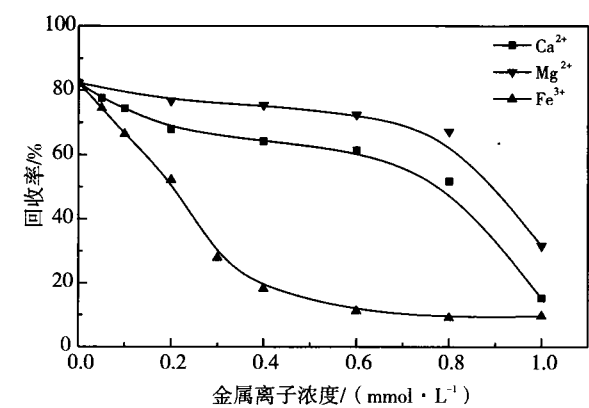


图 2 金属离子浓度与白钨矿回收率的关系
Fig. 2 Relationship between metal ion concentration and recovery of scheelite

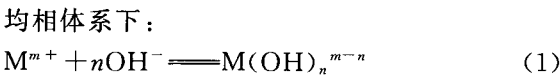
由图 2 可知,白钨矿的可浮性随着 Fe³⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ 浓度的增大呈现出不同程度的下降趋势. 在 0~8×10⁻⁴ mol/L 浓度范围内,随着 Ca²⁺,Mg²⁺ 浓度增大,白钨矿回收率缓慢下降,其回收率由 82.3%降至 51.7%,67.2%. 而随 Fe³⁺ 浓度增加,白

钨矿的可浮性迅速下降;当 Fe³⁺ 浓度为 2×10⁻⁴ mol/L 时,其回收率由 82.3%降至 51.9%;当 Fe³⁺ 浓度为 8×10⁻⁴ mol/L 时,其回收率降至 9.3%. 在相同浓度下,Fe³⁺ 对白钨矿的抑制效果明显强于 Ca²⁺ 和 Mg²⁺. 当金属离子浓度达到 1.0×10⁻³ mol/L 时,三种离子均会使白钨矿的可浮性受到严重抑制,其回收率大幅下降.

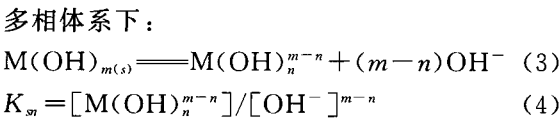
2 金属离子对白钨矿浮选作用机理的探讨

2.1 溶液化学分析

金属离子在矿浆中会发生水解反应,生成的各种组分会对矿物的浮选分离产生重要影响. 根据王淀佐、胡岳华^[3]的研究,金属离子在溶液中存在以下水化平衡.



$$b_n = [M(OH)_n^{m-n}] / ([M^{m+}][OH^{-}]^n) \quad (2)$$



根据以上水化平衡式,结合金属离子的水解稳定常数^[3](表 2),在金属离子浓度为 1×10⁻⁴ mol/L 的条件下,可以绘制出 Fe³⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ 在溶液中的水解组分浓度与 pH 的关系,如图 3 所示.

表 2 金属离子羟基络合物的稳定常数(25℃)
Table 2 Accumulation stability constants of the hydroxo-complex of metallic ions (25℃)

金属离子	logβ ₁	logβ ₂	logβ ₃	pK _{s0}	pK _{s1}	pK _{s2}	pK _{s3}
Mg ²⁺	2.58	1.0	—	11.15	8.57	10.15	—
Ca ²⁺	1.4	2.77	—	5.22	3.82	2.45	—
Fe ³⁺	11.81	22.3	32.05	38.8	26.99	16.5	6.75

由图 3 可知,在 pH 一定的条件下,Fe³⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ 在溶液中各组分的构成存在差异. 当 pH=8.5 时,Ca²⁺,Mg²⁺ 在溶液中主要以金属阳离子的形式存在,而 Fe³⁺ 在溶液中主要以 Fe(OH)₃(s) 的形式存在. 由于氢氧化物亲水,Fe(OH)₃(s) 胶体在白钨矿表面的吸附使矿物的可浮性下降,进而导致白钨矿的浮选回收率降低.

2.2 表面电性分析

浮选作业中,浮选药剂以化合物的形式吸附在矿物表面,使矿物表面电性发生变化. 通过检测金属离子、TA-3 以及水玻璃作用前后白钨矿表面 ζ-电位的变化,来分析药剂以及离子在白钨矿表面的吸附情况.

仅添加金属离子时,白钨矿表面 ζ-电位随

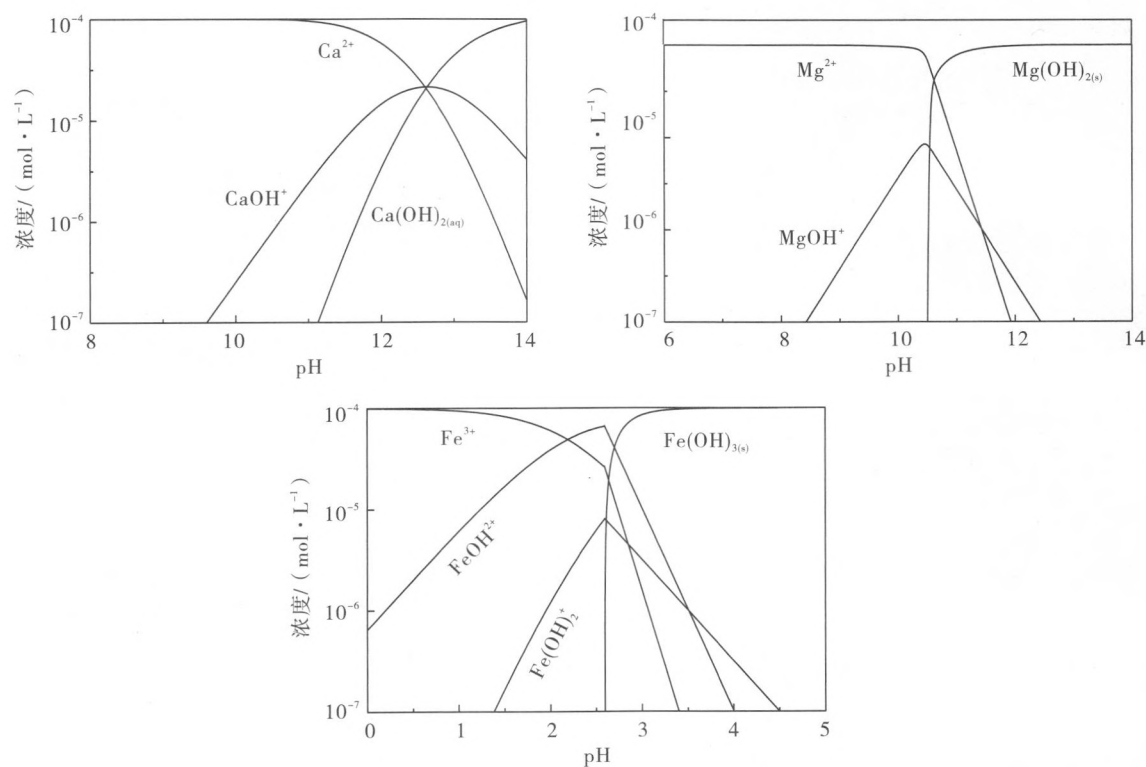


图3 离子水解组分浓度图

Fig. 3 Concentrations graph of metallic ions hydrolyzation component

Fe^{3+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度变化的情况,如图 4 所示.由图 4 可知,随着溶液中金属离子浓度的升高,白钨矿表面 ζ -电位逐渐正移,这表明金属离子在白钨矿表面存在吸附;当 Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度均大于 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,白钨矿表面显正电性;添加 Fe^{3+} 时白钨矿表面电性始终为负,表明带负电性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 胶体在白钨矿表面存在吸附.

仅添加 TA-3 或水玻璃时,白钨矿表面 ζ -电位随 Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度变化的情况,分别如图 5、图 6 所示.由图 5、图 6 可知,添加 TA-3 或水玻璃后,随三种金属离子浓度增加白钨矿表面 ζ -电位逐渐正移,并且数值接近.与图 4 相比,白钨矿表面 ζ -电位均出现下降.这表明 TA-3 和水玻璃均在白钨矿表面产生吸附,并且生成的相应化合物的电负性接近.

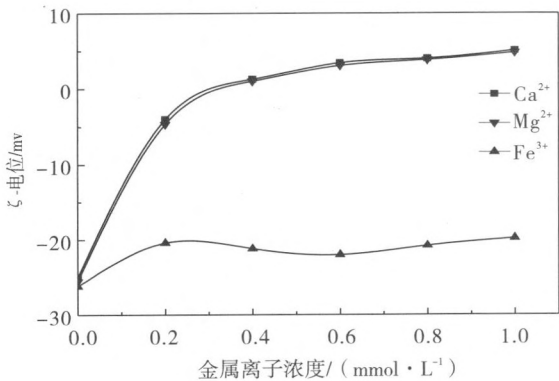


图4 金属离子浓度与白钨矿表面 ζ -电位的关系

Fig. 4 Relationship between metal ion concentration and surface zeta potential of scheelite

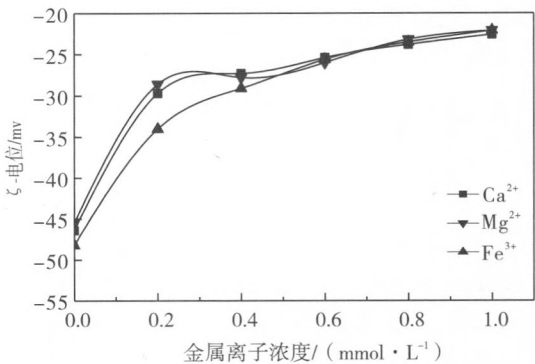


图5 添加捕收剂 TA-3 后金属离子浓度与白钨矿表面 ζ -电位的关系

Fig. 5 Relationship between metal ion concentration and surface zeta potential of scheelite after the addition of collector TA-3

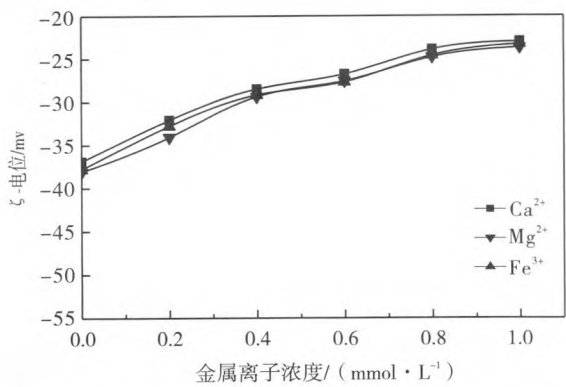


图 6 添加水玻璃后金属离子浓度与白钨矿表面 ζ -电位的关系

Fig. 6 Relationship between metal ion concentration and surface zeta potential of scheelite after adding sodium silicat

当水玻璃和 TA-3 同时添加时, Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度对白钨矿表面 ζ -电位的影响, 如图 7 所示. 由图 7 可知, 随着溶液中三种金属离子浓度的升高, 白钨矿表面 ζ -电位逐渐正移. 只是添加 Ca^{2+} , Mg^{2+} 时白钨矿表面 ζ -电位的正移量更大, 这有利于阴离子捕收剂 TA-3 的物理吸附. 此外, 图 5 和图 6 显示, 水玻璃和 TA-3 分别添加时, Fe^{3+} 与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对白钨矿表面电性的影响没有明显的差异. 而两种药剂同时添加时则差异明显, 这表明金属离子、水玻璃和 TA-3 在白钨矿表面发生了复杂的反应吸附, 并且作用机理不同. 我们认为: 水玻璃和 TA-3 同时添加时, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 胶体与药剂形成了电负性更大的化合物, 致使添加 Fe^{3+} 后白钨矿表面 ζ -电位比添加 Ca^{2+} , Mg^{2+} 时白钨矿表面 ζ -电位的负值更大.

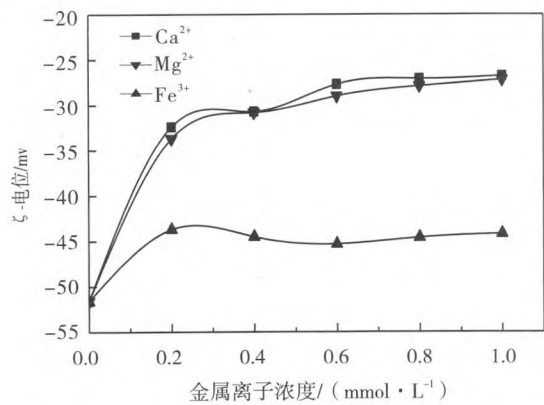


图 7 添加捕收剂 TA-3 和水玻璃后金属离子浓度与白钨矿表面 ζ -电位的关系

Fig. 7 Relationship between metal ion concentration and surface zeta potential of scheelite

2.3 捕收剂吸附量分析

Fe^{3+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度对 TA-3 在白钨矿表面吸附量的影响见图 8. 由图 8 可知, 随着溶液中离子浓度的升高, Ca^{2+} , Mg^{2+} 作用下的白钨矿表面的 TA-3 吸附量逐渐增大, 而在 Fe^{3+} 作用下的白钨矿表面的 TA-3 吸附量呈先减小后增大的趋势. 经分析, 我们认为这是由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 胶体在白钨矿表面的吸附, 阻止了 TA-3 的吸附, 从而导致白钨矿表面 TA-3 吸附量呈减小趋势. 当 Fe^{3+} 浓度高于 $6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 随 Fe^{3+} 浓度增大, TA-3 的吸附量开始回升. 这可能是由于 Fe^{3+} 与 TA-3 发生了络合反应, 消耗了部分药剂 (吸附量是采用残余浓度法检测), 从而出现白钨矿表面 TA-3 吸附量在数值上增大.

此外, 由图 8 可知, Ca^{2+} , Mg^{2+} 作用下的白钨矿表面的 TA-3 吸附量变化趋势接近, 而与 Fe^{3+} 作用下的白钨矿表面的 TA-3 吸附量变化趋势存在显著的差异. 在单矿物浮选试验中, 呈现类似的规律, 即 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对白钨矿的作用接近, 而与 Fe^{3+} 作用的差异较大.

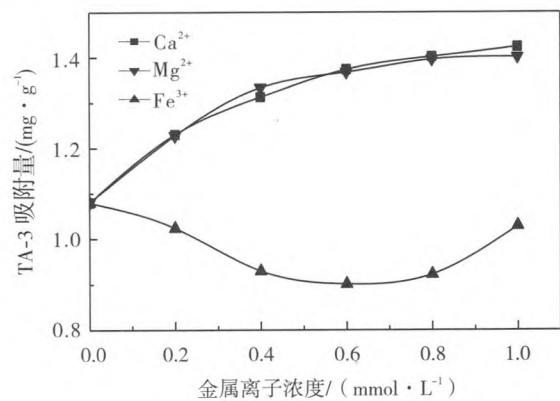


图 8 金属离子浓度与 TA-3 吸附量的关系

Fig. 8 Relationship between metal ion concentration and TA-3 adsorption quantity

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要以带正电荷 Ca^{2+} , CaOH^{+} , Mg^{2+} , MgOH^{+} 的形式吸附在白钨矿表面, 随着离子浓度的升高, 白钨矿表面的 ζ -电位逐渐正移, 有利于阴离子捕收剂 TA-3 的物理吸附, 因此 TA-3 在白钨矿表面的吸附量逐渐增大. 而 Fe^{3+} 主要以电负性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 胶体的形式吸附在白钨矿表面, 随着离子浓度的升高, 白钨矿表面 ζ -电位始终为负值, 不利于阴离子捕收剂 TA-3 的物理吸附.

3 结论

在 $\text{pH} = 8.5$ 弱碱性矿浆中, 难免金属离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要以阳离子的形式吸附在白钨矿表面, 而 Fe^{3+} 主要以负电性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 吸附在白钨矿表面, 并且 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 胶体与水玻璃和捕收剂 TA-3 在白钨矿表面形成了电负性更大的化合物, 影响 TA-3 在矿物表面的静电吸附。 Fe^{3+} 对白钨矿可浮性的抑制程度明显强于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。

$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 胶体是导致 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} 对白钨矿可浮性产生差异的主要因素之一, 它的存在

会严重抑制白钨矿的可浮性。在白钨矿的实际选别中, 需特别注意矿浆中 Fe^{3+} , 尽可能去除其影响, 以便更好地实现对白钨矿的浮选回收。

参考文献:

- [1] 许鸿国. 金属离子对白钨矿、方解石、萤石浮选的影响及作用机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
- [2] 刘红尾. 难处理白钨矿常温浮选新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [3] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988.

Study on the influence of metal ions on flotability of scheelite

YANG Fei^{1,2}, ZHOU Xiaotong¹

1. State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China; 2. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: Through single mineral flotation test, solution chemical analysis, zeta dynamic potential analysis and collector adsorption tests, it is shown that weak alkaline pulp in $\text{pH} = 8.5$, unavoidably metal ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , can produce inhibition of scheelite flotation. Ca^{2+} and Mg^{2+} mainly in the form of cation adsorption on the surface of scheelite, Fe^{3+} mainly electronegative $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ adsorption on the surface of scheelite, and $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ colloid with sodium silicate and collector TA-3 formed the electronegativity larger compounds on the scheelite surface. That affect the TA-3 electrostatic adsorption on the mineral surface. The inhibition of Fe^{3+} on the fusibility of scheelite was stronger than that of Ca^{2+} and Mg^{2+} .

Key words: scheelite; metal ions; Fe^{3+} ; flotability; mechanism analysis