

文章编号:1673-9981(2018)02-0139-05

难免金属离子对 TAB-3 药剂浮选黑钨矿的影响*

尚兴科,周晓彤

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,
广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室,广东 广州 510650

摘要:以脂肪酸类捕收剂 TAB-3 为代表,通过单矿物试验,重点研究了矿浆溶液中 Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 三种难免金属离子对 TAB-3 浮选黑钨矿的影响,通过金属离子溶液化学、动电位分析、吸附量测试的方法对其作用机理进行了探讨.研究表明, $pH=7.5$ 时, Fe^{3+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均对 TAB-3 浮选黑钨矿产生抑制作用,分别以 $Fe(OH)_3(s)$, Ca^{2+} , Mg^{2+} 的形式吸附在黑钨矿表面.当离子浓度低于 $60 \mu mol \cdot L^{-1}$ 时,金属离子对黑钨矿的抑制强弱顺序为 $Mg^{2+} \approx Ca^{2+} > Fe^{3+}$.当离子浓度高于 $60 \mu mol \cdot L^{-1}$ 时,金属离子对黑钨矿的抑制强弱顺序为 $Fe^{3+} > Mg^{2+} \approx Ca^{2+}$.

关键词:黑钨矿;金属离子;可浮性;机理分析

中图分类号: TD91

文献标识码: A

目前,我国开发利用的钨矿资源以黑钨矿为主^[1],而黑钨矿在重选过程中的细泥部分损失比较严重,故浮选法是回收黑钨细泥的重要方法^[2].黑钨矿浮选常用捕收剂包括螯合类捕收剂、脂肪酸类捕收剂、膦酸类捕收剂、肼酸类捕收剂以及组合类药剂等. TAB-3 是一种改性脂肪酸类捕收剂,是黑钨矿浮选中重要的辅助捕收剂.

黑钨矿通常与硫化矿、石英、长石和云母等多种矿物伴生,在磨矿和选别过程中,由于矿石中各类矿物的溶解和解离,矿浆中存在大量的 Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等难免离子.这些难免离子的存在常使浮选体系复杂化,导致在实验室取得良好效果的浮选工艺流程在实际生产中出现指标波动较大^[3-4].本文通过单矿物浮选试验,重点研究了矿浆中 Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 三种难免金属离子对 TAB-3 浮选黑钨矿的影响,并通过溶液化学、表面电性及吸附量来探讨其影响机理.

1 单矿物试验

1.1 样品的准备及试验流程

将黑钨矿矿石经人工破碎、去杂、陶瓷球磨机细磨后湿筛,选取 $0.038 \sim 0.074$ mm 粒级反复淘洗并自然晾干,然后经干式磁选得到黑钨矿单矿物试样.经化学分析,制备的黑钨矿单矿物 WO_3 质量分数为 75.97%,满足纯矿物试验的要求.黑钨矿单矿物试样各元素的分析结果列于表 1.

表 1 黑钨矿元素分析结果

Table 1 The results of wolframite multi-elements analysis

元素	WO_3	Mn	Fe	CaO	SiO_2
品位/%	75.97	9.75	7.56	0.61	0.23

每次试验称取 2 g 黑钨矿试样,按图 1 所示的流程,用 XFGC_{II} 型挂槽式浮选机(30 ml 配套浮选槽)进行单矿物浮选试验,浮选所得的泡沫产品以及槽内产品分别过滤、烘干、称重.

收稿日期:2018-04-28

* 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(2017B030314046);广东省科学院专项(2018GDASCX-0109)

作者简介:尚兴科(1989-),男,山东济宁人,助理工程师,硕士研究生.

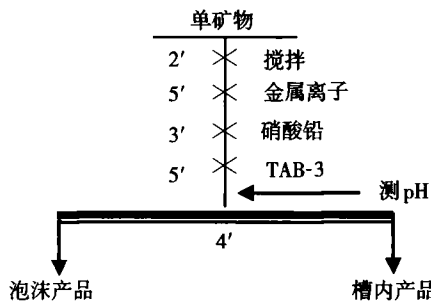


图1 单矿物浮选试验流程图

Fig. 1 The flotation flowsheet of pure minerals

1.2 金属离子对黑钨矿浮选的影响

试验中溶液 pH 值为 7.5, 捕收剂 TAB-3 用量为 50 mg/L, 活化剂硝酸铅用量为 40 mg/L, 浮选机转速为 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 在此条件下, 难免金属离子 Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度对黑钨矿回收率的影响如图 2、图 3 所示.

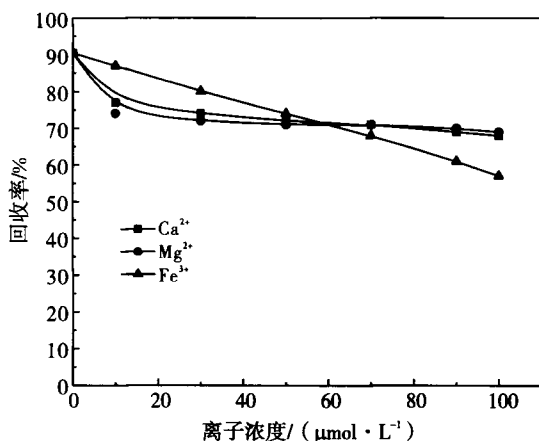


图2 金属离子在浓度低时与黑钨矿回收率的关系

Fig. 2 Relationship between the recovery of wolframite and the concentration of metal ions at low concentration

由图 2 可知, 在 TAB-3 浮选体系中, 在低浓度范围内, 黑钨矿的回收率随着 Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子浓度的增加而降低, 其中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对黑钨矿回收率的影响类似.

在离子浓度低于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 刚开始黑钨矿回收率随着 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子浓度的增加而迅速降低. 在 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子浓度为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 回收率分别降为 77%, 74%, 比未添加金属离子时的 90.5% 分别降低 13.5%, 16.5%. 此后随着 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子浓度的持续升高, 黑钨矿的回收率降幅减小, 并在离子浓度为 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时趋于稳

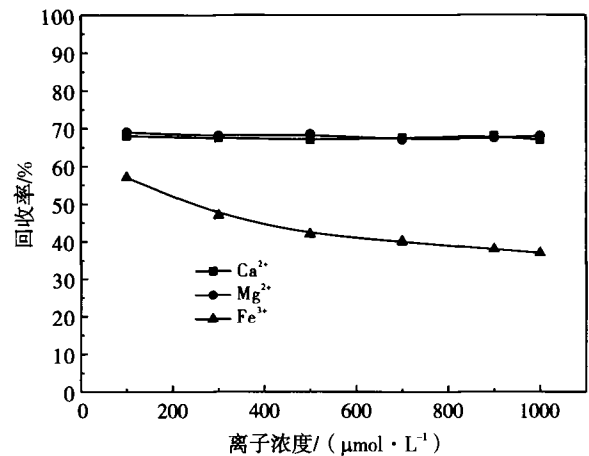


图3 金属离子在浓度高时与黑钨矿回收率的关系

Fig. 3 Relationship between the recovery of wolframite and the concentration of metal ions at high concentration

定. 在 Fe^{3+} 离子浓度低于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 黑钨矿回收率随着 Fe^{3+} 离子浓度的增大呈直线下降趋势, 但降低速度弱于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} .

当离子浓度高于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子浓度的持续升高, 黑钨矿回收率趋于稳定, 基本无变化. 随着 Fe^{3+} 离子浓度持续升高, 黑钨矿回收率则继续降低. 在 Fe^{3+} 离子浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 黑钨矿回收率降为 57%, 比未添加 Fe^{3+} 离子时的 90.5%, 降低 33.5%.

由图 3 可知, 在离子浓度为 $100 \sim 1000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 黑钨矿回收率随着 Fe^{3+} 离子浓度升高而降低, 但降低幅度比 Fe^{3+} 离子浓度低时减小, 并趋于稳定. 在 Fe^{3+} 浓度为 $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其回收率降为 37%, 与未添加 Fe^{3+} 时的 90.5% 相比, 降低了 53.5%. 随着 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子浓度的升高, 黑钨矿回收率基本无变化, 其回收率稳定在 70% 左右.

由此可知, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} 三种难免离子都对 TAB-3 浮选黑钨矿产生抑制作用. 在离子浓度低于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 难免离子对黑钨矿抑制的强弱顺序为 $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. 当离子浓度高于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 难免离子对黑钨矿抑制的强弱顺序为 $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+}$.

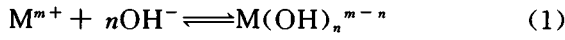
2 金属离子对黑钨矿浮选作用机理的探讨

2.1 溶液化学分析

金属离子在溶液中发生水解反应, 会生成各种羟

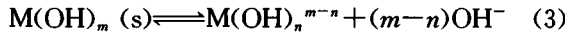
基络合物.金属离子在溶液中存在以下水化平衡^[5].

均相体系:



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

多相体系:



$$K_m = [M(OH)_n^{m-n}] / [OH^{-}]^{m-n} \quad (4)$$

根据以上水化平衡式,结合金属离子的水解稳定常数,在金属离子浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 在溶液中的水解组分浓度与 pH 的关系,如图 4~6 所示.

表 2 25℃ 金属离子羟基络合物稳定常数

Table 2 Stability constant of metal ion hydroxyl complexes at 25℃

金属离子	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	pK_{SP}
Fe^{3+}	11.81	22.3	32.05	38.8
Ca^{2+}	1.4	2.77	/	5.22
Mg^{2+}	2.58	1.0	/	11.15

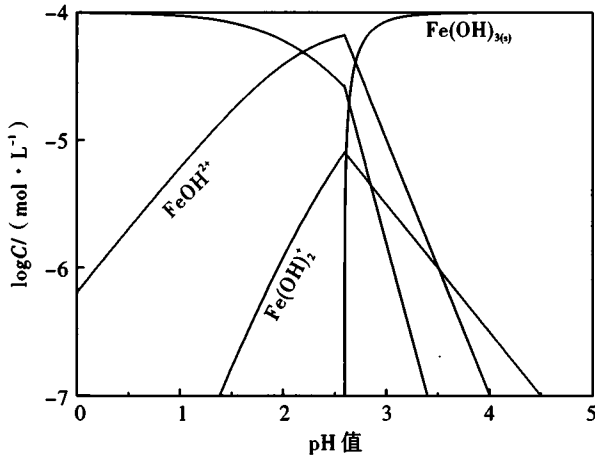


图 4 Fe^{3+} 水解组分浓度对数图

Fig. 4 Fe^{3+} hydrolysis component concentrations logarithmic graph

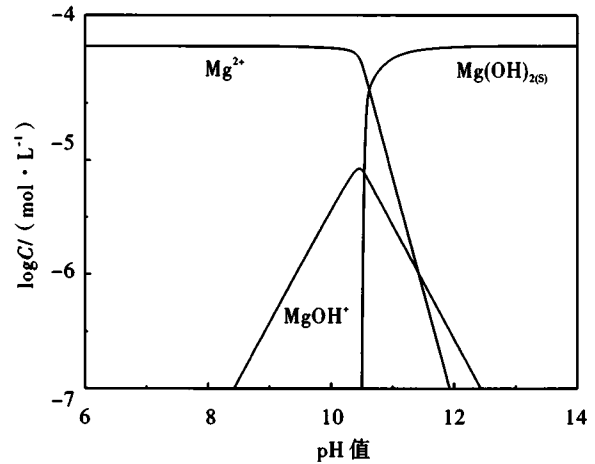


图 6 Mg^{2+} 水解组分浓度对数图

Fig. 6 Mg^{2+} hydrolysis component concentrations logarithmic graph

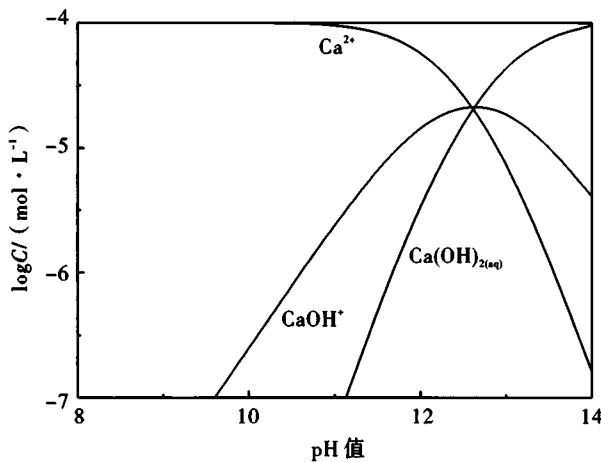


图 5 Ca^{2+} 水解组分浓度对数图

Fig. 5 Ca^{2+} hydrolysis component concentrations logarithmic graph

由图 4~6 可知, $\text{pH} = 7.5$ 时, Fe^{3+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在溶液中分别以 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的形式存在,故初步判断难金属离子 Fe^{3+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 影响捕收剂 TAB-3 浮选黑钨矿的主要组分分别是 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} .

2.2 表面电性分析

Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子浓度与黑钨矿表面 ζ -电位的关系如图 7、图 8 所示.由图 7 可知,在离子浓度低于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着金属离子浓度的升高,黑钨矿表面 ζ -电位不断正移,金属离子对 ζ -电位影响的强弱顺序为 $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.图 7、图 8 显示,当离子浓度高于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着金属离子浓度的升高,黑钨矿表面 ζ -电位持续正移,金属

离子对 ζ -电位影响的强弱顺序为 $Fe^{3+} > Mg^{2+} \approx Ca^{2+}$. 金属离子 $Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ 对黑钨矿表面 ζ -电位影响的强弱顺序与单矿物浮选中难免离子 $Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ 对黑钨矿抑制的强弱顺序一致.

TAB-3 为捕收剂时,随着 Ca^{2+}, Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 离子浓度的升高,黑钨矿表面 ζ -电位不断正移,表明 TAB-3 浮选体系中, Ca^{2+}, Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 在黑钨矿表面发生了吸附,促进黑钨矿表面 ζ -电位不断正移,阻碍了 Pb^{2+} 对黑钨矿的活化,致使 TAB-3 浮选黑钨矿回收率降低.

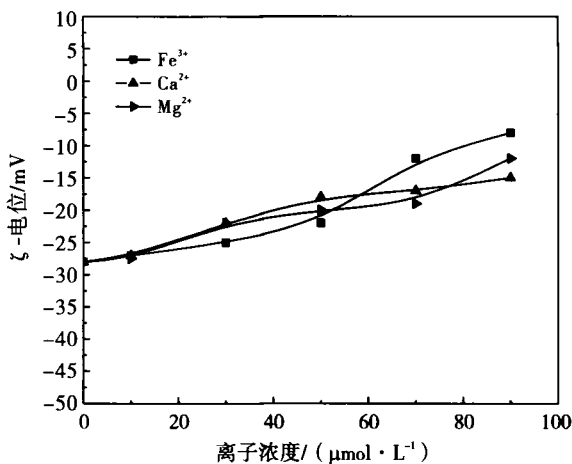


图 7 金属离子在浓度低时与黑钨矿表面 ζ -电位的关系
Fig. 7 Relationship between sensitive ion concentration and surface zeta potential of wolframite

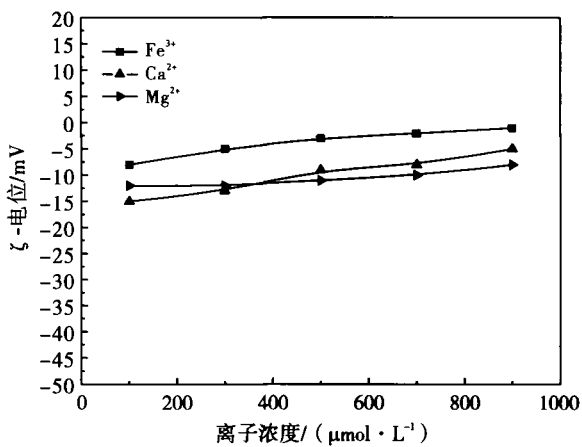


图 8 金属离子在浓度高时与黑钨矿表面 ζ -电位的关系
Fig. 8 Relationship between sensitive ion concentration and surface zeta potential of wolframite

2.3 捕收剂吸附量分析

难免金属离子 $Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ 对 TAB-3 在

黑钨矿表面吸附量的影响如图 9、图 10 所示. 由图 9、图 10 可知,在 $0 \sim 90 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,随着 Fe^{3+} 离子浓度的升高, TAB-3 在黑钨矿表面的吸附量呈降低趋势. 这是由于矿浆中 $Fe(OH)_3(s)$ 在黑钨矿表面的吸附,阻碍了 Pb^{2+} 对黑钨矿的活化,致使 TAB-3 在黑钨矿表面的吸附量随着 Fe^{3+} 浓度的增加而降低,黑钨矿回收率也随之降低,这与黑钨矿单矿物浮选试验中 Fe^{3+} 离子影响的试验结果一致.

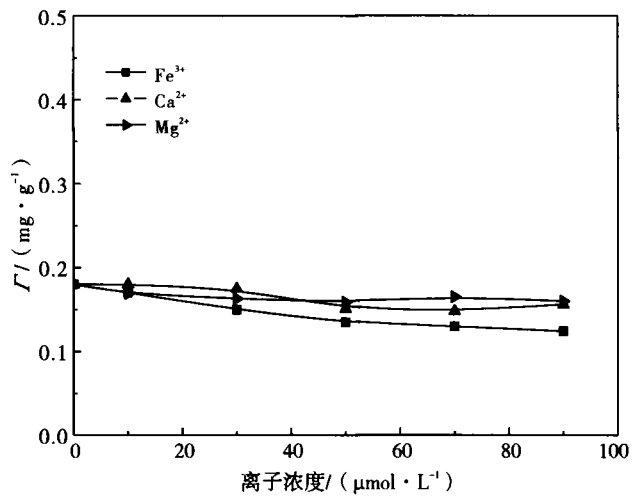


图 9 金属离子在浓度低时与 TAB-3 吸附量的关系
Fig. 9 Relationship between sensitive ion concentration and TAB-3 adsorption quantity

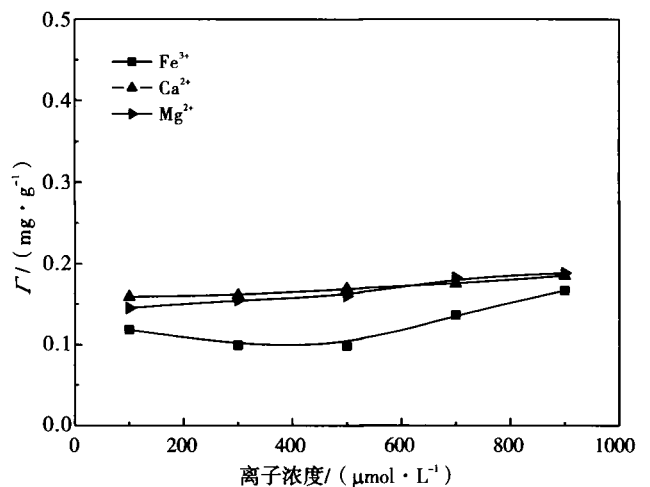


图 10 金属离子在浓度高时与 TAB-3 吸附量的关系
Fig. 10 Relationship between sensitive ion concentration and TAB-3 adsorption quantity

在 $100 \sim 900 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,随着 Fe^{3+} 离子浓度的升高, TAB-3 在黑钨矿表面的吸附量降到一定值后开始逐渐升高. 这与 Fe^{3+} 对 TAB-3 浮选

黑钨矿单矿物影响的试验结果相矛盾. 考虑到TAB-3为脂肪酸类捕收剂, 试验中吸附量是采用总有机碳残余浓度法测定. 随 Fe^{3+} 离子浓度持续增加, 多余的 Fe^{3+} 与矿浆中的捕收剂相互作用, 消耗了捕收剂, 使矿浆中残余的TAB-3减少, 故表现出TAB-3吸附量升高的假象.

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对TAB-3在黑钨矿表面吸附量的影响与 Fe^{3+} 的影响趋势一致, 但其影响程度弱于 Fe^{3+} .

3 结 论

难免金属离子 Fe^{3+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 分别以 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 吸附在矿物表面而抑制捕收剂TAB-3对黑钨矿捕收. 随着 Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度的升高, 黑钨矿表面 ζ -电位不断正移, TAB-3在黑钨矿表面的吸附量呈先降后升的趋势. 在离子浓度低于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 难免离子对黑钨

矿抑制的强弱顺序为 $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. 当离子浓度高于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 难免离子对黑钨矿抑制的强弱顺序为 $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+}$. 难免离子的存在会严重抑制黑钨矿的可浮性, 实际生产中要注意消除其对黑钨矿浮选的影响.

参考文献:

- [1] 尚兴科, 蓝卓越, 周晓彤. 表面结构与溶液离子对黑钨矿浮选影响的研究现状[J]. 中国钨业, 2015(02): 31-33.
- [2] 付广钦, 何晓娟, 周晓彤. 黑钨细泥浮选研究现状[J]. 中国钨业, 2010, 25(1): 22-25.
- [3] 宋振国, 孙传尧, 王中明. 中国钨矿选矿工艺现状及展望[J]. 矿冶, 2011, 20(3): 1-7.
- [4] 杨飞, 周晓彤. 难免金属离子对白钨矿浮选的影响[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(03): 192-196.
- [5] 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: 132-137.

Study on the influence of metal ions on TAB-3 for the flotation of wolframite

SHANG Xingke, ZHOU Xiaotong

Guangdong Institute of Resource Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China

Abstract: Taking the fatty acid collector TAB-3 as the representative, through single mineral flotation test, the influence of three inevitable metal ions, Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} on the TAB-3 flotation wolframite was mainly studied. The mechanism of action was discussed by means of metal ion solution chemistry, potentiodynamic analysis and adsorption quantity test. The results show that, Fe^{3+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} all inhibit the TAB-3 flotation of wolframite at $\text{pH}=7.5$, Fe^{3+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} are adsorbed on the surface of wolframite in the form of $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, Ca^{2+} , Mg^{2+} . And when the concentration of ions is less than $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the order of inhibition of metal ions to wolframite is $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. When the concentration of ions is more than $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the order of inhibition of metal ions to wolframite is $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+}$.

Key words: wolframite; metal ions; floatability; mechanism analysis