

doi : 10. 3969/j. issn. 1005 - 3026. 2016. 07. 022

金属离子对辉钼矿浮选的影响及机理研究

袁致涛¹, 张其东^{1,2}, 刘炯天^{1,3}

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819 ; 2. 北京有色金属研究总院 生物冶金国家工程实验室, 北京 100088 ;
3. 郑州大学 化学与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要 :通过对辉钼矿纯矿物的浮选实验和动电位的测试,研究了金属离子对辉钼矿浮选的影响及作用机理. 研究表明, Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 均可在辉钼矿表面形成吸附, 但 Ca^{2+} 对辉钼矿的浮选结果没有明显影响, 只有 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 对辉钼矿的浮选产生了抑制作用. 通过溶液化学计算发现, 在一定的 pH 值范围内, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 形成的氢氧化物沉淀会特定地吸附于辉钼矿的极性和非极性表面, 产生异相凝聚, 导致辉钼矿表面亲水, 可浮性下降.

关 键 词 :辉钼矿; 金属离子; 浮选; 抑制; 吸附

中图分类号: TD 913 文献标志码: A 文章编号: 1005 - 3026(2016)07 - 1013 - 04

Influence and Mechanism of Metal Ions on Flotation of Molybdenite

YUAN Zhi-tao¹, ZHANG Qi-dong^{1,2}, LIU Jiong-tian^{1,3}

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China ; 2. National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China ; 3. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China.
Corresponding author : ZHANG Qi-dong, E-mail : zhangqidong01@126.com)

Abstract : The influences and mechanism of metal ions on the flotation of molybdenite were investigated by flotation experiments and measurements of zeta potential with single molybdenite. The results show that Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Fe^{3+} can adsorb on the surface of molybdenite. Ions like Cu^{2+} , Pb^{2+} and Fe^{3+} can depress flotation of molybdenite while Ca^{2+} shows no significant influence. Solution chemistry calculations confirm that the hydrophobic surfaces of molybdenite become hydrophilic and molybdenite flotation is depressed within certain pH range due to hetero-coagulation of the metal hydroxides of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Fe^{3+} on both the polar and nonpolar surfaces of molybdenite.

Key words : molybdenite ; metal ions ; flotation ; depression ; adsorption

浮选过程中,由于药剂的添加、回水的循环利用、矿物的溶解析出等原因,矿浆中难免会存在一些金属离子,这些金属离子的存在往往会对矿物的浮选行为产生重要影响^[1-2]. 国内外学者关于金属离子对矿物浮选的影响已经做了大量研究工作^[3-6]. 研究发现,矿浆中的金属离子对矿物的浮选主要有活化和抑制作用,作用的不同主要是因为金属离子在矿物表面的吸附机制不同. 因此,研究矿物表面金属离子的吸附规律对矿物的浮选行为具有重要的理论意义和应用价值.

辉钼矿是一种天然可浮性较好的硫化矿^[7],在它的浮选过程中,难免也会存在一些金属离子,如 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 等,然而关于金属离子对辉钼矿影响的研究却很少. 本文通过浮选试验对比及 Zeta 电位测试,研究了金属离子对辉钼矿浮选的影响及 Zeta 电位的变化,探讨了金属离子在辉钼矿表面的吸附和作用机理.

1 试 验

1.1 原料

试验所用辉钼矿纯矿物取自广西桂林地区。选取高纯度的钼块矿,破碎至-2 mm 后摇床除杂,然后经瓷球磨磨细,筛分,制得38~150 μm 粒级样品。制得的单矿物经测定 MoS₂ 质量分数为96%,其 XRD 衍射图谱见图 1。

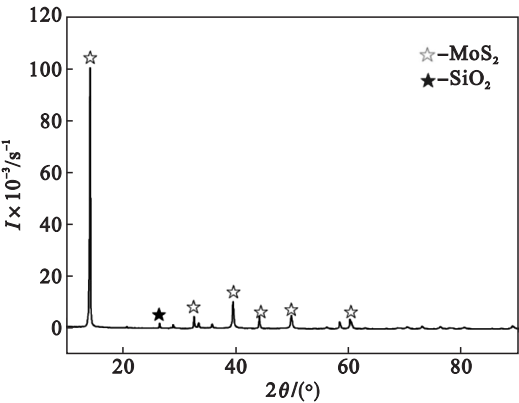


图 1 辉钼矿纯矿物 XRD 结果

Fig. 1 Result of XRD analysis of pure mineral

试验中所用起泡剂为甲基异丁基甲醇(MIBC),调整剂为盐酸、氢氧化钠、氯化钙、硫酸铜、硝酸铅、氯化铁,均为化学纯,试验所用水为超纯水(MillQ-water)。

1.2 哈里蒙德浮选管试验

称取 2.0 g 粒度为 38~150 μm 的辉钼矿,放入 200 mL 的烧杯中,加入 150 mL 超纯水,搅拌,用 HCl 或 NaOH 调节到要求的 pH 值,加入金属离子,调浆 3 min,加入起泡剂 MIBC,用量为 13.3 mg/L,搅拌 3 min,再将矿浆转移到哈里蒙德浮选管中,机械搅拌 1 min,然后进行浮选。矿浆体积约为 160 mL,所有试验充气均为空气,空气流量为 30 mL/min。浮选时间为 5 min,将产品进行烘干、称量,计算回收率。

1.3 Zeta 电位测试

将 50 mg 粒度小于 38 μm 的辉钼矿单矿物研磨至粒度小于 5 μm,加入到 50 mL 0.001 mol/L 的 KNO₃ 溶液中,并用超声波处理 5 min,调节溶液 pH 值,加入金属离子,搅拌 5 min 后对其进行 Zeta 电位测定。

2 结果与讨论

2.1 浮选试验

在哈里蒙德浮选管中进行辉钼矿的单矿物浮选试验,图 2 显示了不同金属离子作用下辉钼矿

的回收率随 pH 值的变化曲线。从图中可以看出,当溶液中不添加任何金属离子, pH < 8 时,辉钼矿可浮性很好,其浮选回收率均高于 85%,说明辉钼矿颗粒表面具有极强的疏水性;当 pH > 8 时,辉钼矿回收率降低,此时辉钼矿颗粒表面疏水性变差,亲水性变强;当溶液中加入 Ca²⁺ 后,辉钼矿的可浮性未见明显变化;添加 Fe³⁺ 后,辉钼矿在 pH = 3~7.5 范围内受到强烈抑制,回收率出现快速下降,当 pH > 7.5 后,抑制作用减弱,回收率出现缓慢上升;与 Fe³⁺ 相似,Cu²⁺ 在 pH = 4~9 范围内抑制辉钼矿,pH > 9 后抑制作用减弱;Pb²⁺ 在 pH = 6~10 范围内抑制辉钼矿,pH > 10 后抑制作用减弱。

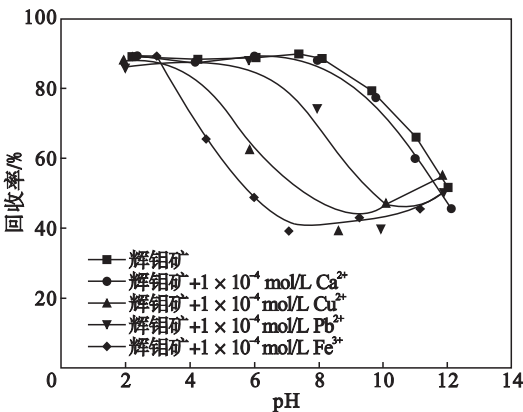


图 2 辉钼矿回收率与 pH 值的关系

Fig. 2 Relationship between recovery of molybdenite and pH value

2.2 Zeta 电位测试

图 3 显示了不同金属离子条件下辉钼矿的 Zeta 电位随 pH 值的变化曲线,考察了金属离子在辉钼矿表面的吸附行为。从图中可以看出,未加入任何金属离子时辉钼矿的 Zeta 电位一直为负值,且随着 pH 值的增加绝对值不断增大;当溶液中加入 Ca²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ 和 Fe³⁺ 后,辉钼矿 Zeta 电位均发生明显变化,说明四种金属离子在辉钼矿表面都发生了吸附,Ca²⁺ 与辉钼矿作用后,随着 pH 值的增加,Zeta 电位缓慢上升,而 Cu²⁺, Pb²⁺ 和 Fe³⁺ 加入后,辉钼矿的 Zeta 电位呈先上升后下降的变化趋势。

2.3 作用机理讨论

辉钼矿分子式为 MoS₂, 是典型的非极性层状结构,如图 4 所示。在辉钼矿晶体结构中,钼离子网面夹在两个平行的硫离子网面之间,形成硫-钼-硫夹层结构^[8]。在此构造中,层内钼离子和硫离子以共价键结合,层间以较弱的范德华力连接。辉钼矿受力后会形成两个不同的晶面,一个是沿层间裂解,形成了基本正解离面——基面,这些面呈非极性、低能量、不活泼,因此疏水,一个是沿 Mo-S 键断裂暴露

出来的边侧面——端面,这种共价键断裂形成的端面是活泼的、亲水的^[9]。辉钼矿的晶体结构具有各向异性,这导致金属离子在辉钼矿基面和端面上会发生不同的吸附行为,造成辉钼矿的表面动电位和浮选行为发生改变。

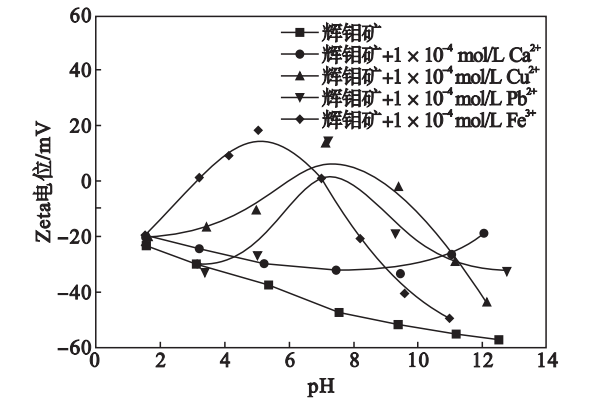


图 3 辉钼矿 Zeta 电位与 pH 值的关系
Fig. 3 Relationship between Zeta potential of molybdenite and pH value

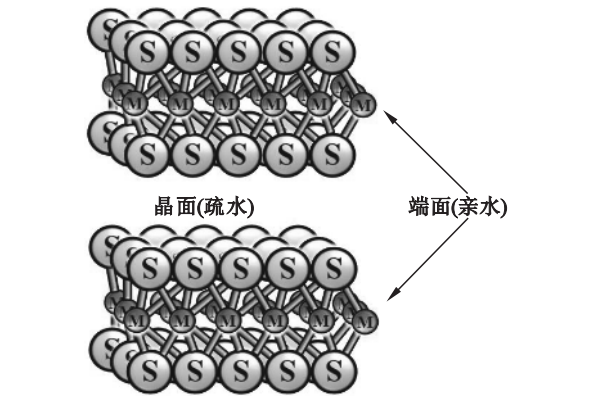
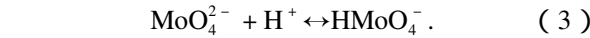


图 4 辉钼矿晶体结构
Fig. 4 Crystalline structure of molybdenite

辉钼矿的基面呈非极性,疏水性强,这是造成它天然可浮性好的原因,而端面极其活泼,易与氧发生反应,形成各类表面氧化物 MoS_xO_y ,在水中会发生反应并存在如下平衡^[10]:



其中 HMoO_4^- 和 MoO_4^{2-} 之间会存在如下平衡:



钼酸盐离子是辉钼矿表面的特定吸附离子,它影响着辉钼矿的表面动电位,同时,钼酸盐离子的存在还提高了辉钼矿颗粒和气泡之间双电层的斥力,使气泡与矿粒间的拆散压增大,导致辉钼矿的可浮性下降。反应(1)~反应(3)解释了随着 pH 的增加辉钼矿 Zeta 电位负值变大,以及在碱性环境中辉钼矿可浮性下降的原因。

浮选试验与 Zeta 电位测试结果表明:不同的金属离子对辉钼矿的浮选和 Zeta 电位会产生不

同的影响,这可能与金属离子的价态或赋存状态有关。

为了研究金属离子与辉钼矿的作用机理,通过溶液化学计算^[11],得到浓度为 10^{-4} mol/L Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 的 $\lg c - \text{pH}$ 关系图,如图 5

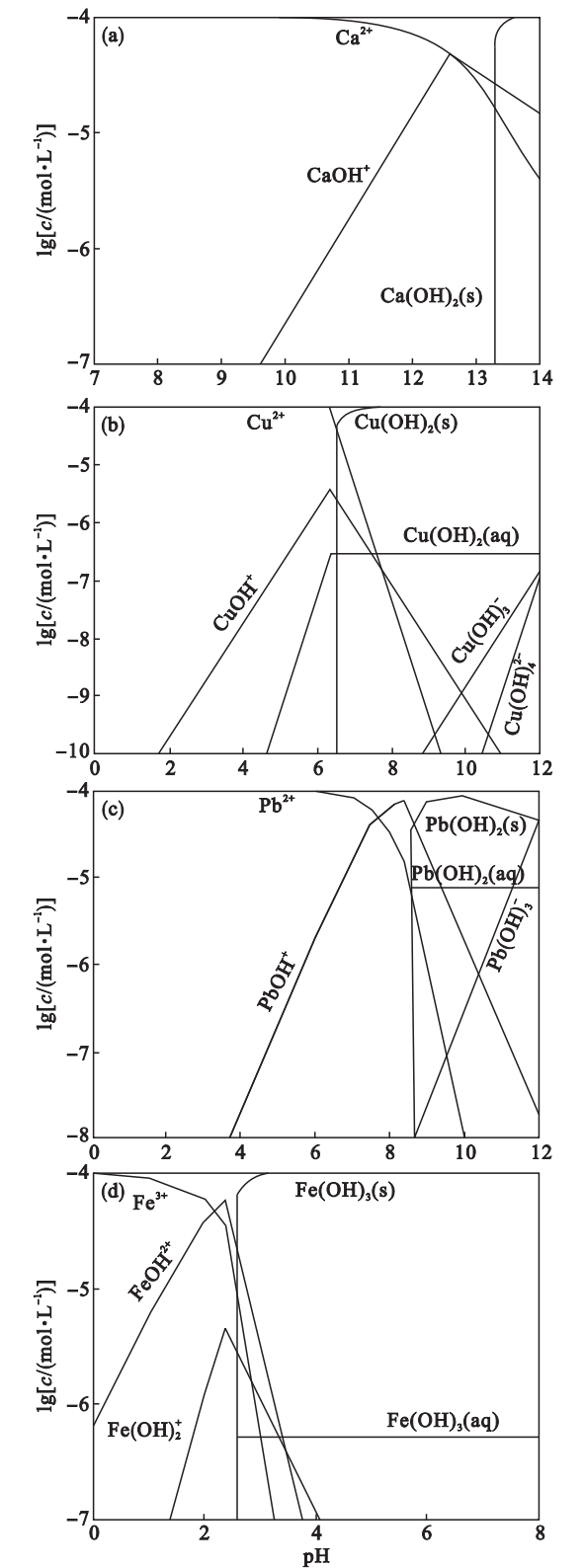


图 5 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 金属离子组分分布
Fig. 5 Species distribution diagram for metal ions
(a)— Ca^{2+} ; (b)— Cu^{2+} ; (c)— Pb^{2+} ; (d)— Fe^{3+} .

所示. 从图中可以看出 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分别在 pH 值为 13.3 ,6.5 ,8.6 ,2.9 时产生沉淀 ,而在沉淀产生之前 ,金属离子主要以羟基络合离子的形式存在于溶液中 ,并且在 pH = 2 ~ 12 范围内 Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 均有羟基络合离子产生 ,结合图 3 结果可以判断 ,辉钼矿 Zeta 电位的变化主要是由于金属离子以羟基络合离子的形式吸附在辉钼矿颗粒的端面上. 由浮选试验结果可知 ,在 pH = 2 ~ 12 范围内 ,辉钼矿在 Cu^{2+} , Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 存在的环境中浮选受到抑制 ,而在 Ca^{2+} 存在的环境中浮选结果没有明显变化 ,这主要是因为只有 Cu^{2+} , Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 在 pH = 2 ~ 12 范围内生成了氢氧化物沉淀 ,由此可以推断 ,辉钼矿颗粒表面形成或吸附了氢氧化物沉淀造成了它的可浮性下降.

金属氢氧化物沉淀具有很强的极性 ,与水分子之间很容易通过氢键而相互作用 ,表现出极强的亲水性. 当氢氧化物沉淀的 Zeta 电位与辉钼矿的 Zeta 电位相反时 ,由于静电引力作用 ,氢氧化物沉淀在辉钼矿表面发生凝聚作用^[5] ,此时辉钼矿颗粒被金属氢氧化物沉淀包裹 ,表现出亲水性 ,可浮性下降. 随着 pH 值的增加 ,金属氢氧化物沉淀表面电位开始由正转负 ,与辉钼矿颗粒表面的电性一致 ,这时沉淀物与辉钼矿表面以静电斥力为主 ,不再发生凝聚现象 ,此时 ,辉钼矿的抑制主要受钼酸盐离子的影响 ,抑制作用变弱 ,回收率略有回升.

3 结 论

1) 辉钼矿具有良好的天然可浮性 ,但是在碱性环境中会受到抑制 ,主要是因为晶体表面裸露的 Mo 原子容易与氧和水反应 ,生成 HMoO_4^- 和 MoO_4^{2-} .

2) 不同的金属离子对辉钼矿的可浮性和 Zeta 电位影响不同 , Ca^{2+} 只对辉钼矿的 Zeta 电位产生影响 ,而 Cu^{2+} , Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 不仅提高了辉钼矿的 Zeta 电位 ,还降低了辉钼矿的可浮性.

3) 金属羟基络合离子会在辉钼矿表面发生吸附 ,这是辉钼矿 Zeta 电位升高的主要原因 ,而氢氧化物沉淀是抑制辉钼矿浮选的有效组分.

参考文献 :

[1] 欧乐明 ,黄思捷 ,朱阳戈. 硫化矿浮选体系中金属离子对石

英浮选行为的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版) , 2012 ,43(2) :407 - 411.
(Ou Le-ming ,Huang Si-jie ,Zhu Yang-ge. Influence of metal ions on floatability of quartz in flotation of sulfide ores[J]. *Journal of Central South University(Natural Science)* 2012 , 43(2) :407 - 411.)
[2] Fan X ,Rowson N A. The effect of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ on ilmenite flotation[J]. *Minerals Engineering* 2000 ,13(2) :205 - 215.
[3] Ralston J ,Fornasiero D. $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ activation in the flotation of quartz ,lizardite and chlorite[J]. *International Journal of Mineral Processing* 2005 ,76(1/2) :75 - 81.
[4] Wang Y H ,Yu F S. Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl[J]. *Journal of China University of Mining & Technology* 2007 ,17(1) :35 - 39.
[5] 冯其明 ,刘谷山 ,喻正军 ,等. 铁离子和亚铁离子对滑石浮选的影响及作用机理[J]. 中南大学学报(自然科学版) , 2006 ,37(3) :476 - 480.
(Feng Qi-ming ,Liu Gu-shan ,Yu Zheng-jun ,et al. Influence and mechanism of ferric and ferrous ions on flotation of talc [J]. *Journal of Central South University(Natural Science)* , 2006 ,37(3) :476 - 480.)
[6] Feng Q M ,Feng B ,Lu Y P. Influence of copper ions and calcium ions on adsorption of CMC on chlorite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2013 ,23(1) :237 - 242.
[7] Chander S ,Fuerstenau D W. The effect of potassium diethyldithiophosphate on the interfacial properties of molybdenite[J]. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy ,Section C* ,1974 ,83 :180 - 185.
[8] Kelebek S ,Yoruk S ,Smith G W. Wetting behavior of molybdenite and talc in lignosulphonate/MIBC solutions and their separation by flotation [J]. *Separation Science & Technology* 2006 ,36(2) :145 - 157.
[9] Chander S ,Fuerstenau D W. On the natural floatability of molybdenite[J]. *Transaction of American Institute of Mining Engineers* ,1972 ,252 :62 - 69.
[10] Tabares J O ,Ortega I M ,Bahena J L R ,et al. Surface properties and floatability of molybdenite[C]//Proceedings of 2006 China-Mexico Workshop on Minerals Particle Technology. San Luis Potosi ,Mexico 2006 :115 - 124.
[11] 王淀佐 ,胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙 :湖南科技出版社 ,1988 :132 - 138.
(Wang Dian-zuo ,Hu Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha :Hunan Science and Technology Press ,1988 :132 - 138.)