金属离子对微细粒锡石浮选行为的影响

宫贵臣，刘　杰，韩跃新
（东北大学资源与土木工程学院，辽宁　沈阳　110819）

摘要：本文进行了一系列锡石单矿物试验来探究 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Mg^{2+} 四种金属离子对油酸钠体系中锡石浮选行为的影响，结果表明在 pH=2～12 范围内 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Mg^{2+} 对锡石具有抑制作用；在 pH=2～7.5 范围内 Pb^{2+} 对锡石具有活化效果，在 pH=7.5～12 范围内 Pb^{2+} 对锡石也具有抑制作用。接触角检测表明，Fe^{3+}、Cu^{2+}、Mg^{2+} 可以阻碍油酸阴离子在锡石表面的吸附，而 Pb^{2+} 可以增大锡石表面的疏水性。对 Fe^{3+} 的溶液化学分析显示，在 pH=2～3 和 pH=3～12 范围内抑制锡石的主要组分分别是 Fe^{3+} 和 $Fe(OH)_{3(s)}$。对 Pb^{2+} 的溶液化学分析显示，在 pH=2～7.5 范围内 Pb^{2+} 和 $PbOH^{+}$ 在锡石表面的吸附使锡石表面活性增加，从而对锡石实现活化。

关键词：锡石浮选；油酸钠；金属离子；溶液化学分析
doi：10.3969/j.issn.1000-6532.2016.04.010
中图分类号：TD925.7　**文献标志码**：A　**文章编号**：1000-6532(2016)04-0043-05

锡石是目前工业上提取金属锡的最主要矿物[1]，其传统分选方法为重选，但微细粒锡石不能在重选中得到有效回收，锡金属大量流失在尾矿中[2]，因此浮选成为回收微细粒锡石、减少锡金属流失的最有效手段。锡石与多种矿物伴生，在破碎、磨矿过程中因机械作用及矿物溶解会在矿浆中生成各种各样的金属离子，俗称“难免离子”，这些离子会通过静电吸引或化学反应作用在锡石表面，从而对锡石的浮选产生活化或抑制作用。油酸（钠）是工业上浮选锡石常用的捕收剂，研究该体系下金属离子对锡石浮选行为的影响具有实际意义。

本文通过单矿物浮选试验研究了油酸钠体系中 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Mg^{2+} 等四种浮选矿浆中常见的金属离子对微细粒锡石浮选行为的影响，并结合接触角检测、溶液化学分析、动电位检测分析了它们的影响方式。

1　试样与药剂

从某锡石矿拣选得到锡石富块矿，经粉碎、湿磨、提纯后水析分离出-0.020+0.005 mm 粒级部分备用。表1、图1分别为锡石试样中所含化学成分及其 XRD 图谱。

表1　锡石试样化学成分分析/%

Table 1　Chemical composition of cassiterite sample

Na	SnO_2	CaO	MgO	K_2O	Al_2O_3	SiO_2
<0.01	96.31	<0.01	0.25	<0.01	1.49	0.086

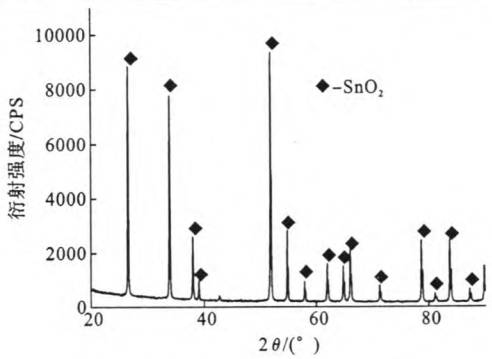

图1　锡石试样 XRD 分析图谱

Fig. 1　XRD pattern of cassiterite

试验中所用捕收剂为0.2%的油酸钠溶液，pH值调整剂为0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液，金属离子分别由浓度为0.1%的 $CuCl_2$、$Pb(NO)_3$、$MgCl_2$ 溶液和浓度为0.2%的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液提供；所有药剂除油酸钠为化学纯外，其余均为分析纯。配

收稿日期：2015-11-10
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51204035）
作者简介：宫贵臣（1990-），男，博士研究生。

万方数据

制溶液及浮选试验用水均为去离子水，pH 值为 5 ~ 6，电导率≈2.0×10^{-5} s/m。

2 试验方法

2.1 浮选试验

采用一台实验室型 XFGⅢ浮选机进行单矿物浮选试验，每次试验取 5 g 锡石试样置于含 50 mL 去离子水的浮选槽中，在 1992 r/min 转速下搅拌 3 min，再顺次加入 pH 值调整剂 HCl 或 NaOH 溶液、金属盐溶液、捕收剂油酸钠溶液（每种药剂加入后搅拌 3 min），最后浮选 5 min。分别将刮出的、槽内残余的锡石烘干、称重，计算回收率。

2.2 接触角检测

取 5 g 锡石置于试验确定的药剂种类及浓度下的溶液中，搅拌 10 min，待锡石颗粒与药剂充分接触后过滤、自然晾干。取适量在压片机中压制成致密片状，接触角检测在 ES-103HA 型接触角检测仪中进行，每一片状样品表面不同位置测量 3 次，结果取平均值。

3 结果与讨论

3.1 油酸钠浮选锡石条件探索

试验研究了不同油酸钠浓度及不同 pH 值条件下锡石的浮选行为，试验结果见图 2。

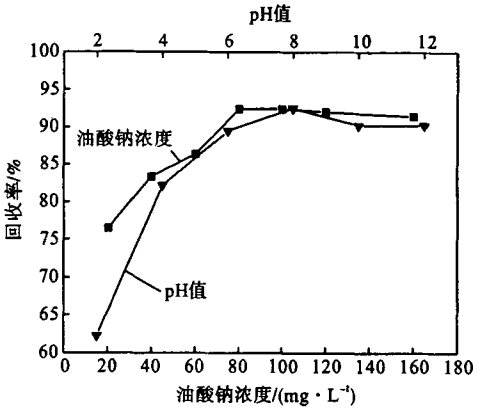

图 2 油酸钠浓度和 pH 值对锡石回收率的影响

Fig. 2 Effect of Naol concentration and pH value on recovery of cassiterite

图 2 曲线显示了 pH=8 条件下油酸钠浓度对锡石回收率的影响，可见当油酸钠浓度为 80 mg/L 时，锡石回收率为最高 92.41%。油酸钠浓度为 80 mg/L 条件下，pH 值对锡石回收率的影响，显然在 pH=8 时锡石回收率较高为 92.50%。因此，油酸钠浮选锡石的较佳条件确定为 pH=8，用量为 80 mg/L。

3.2 金属离子对锡石回收率的影响

在油酸钠用量为 80 mg/L，$FeCl_3 \cdot 6H_2O$、$MgCl_2$、$CuCl_2$、$Pb(NO)_3$等金属盐溶液用量分别为 60 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、30 mg/L 条件下，考察了不同 pH 值下 Fe^{3+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}对锡石可浮性的影响。

3.2.1 Fe^{3+}对锡石回收率的影响

不同 pH 值下 Fe^{3+}对锡石回收率的影响试验结果见图 3。

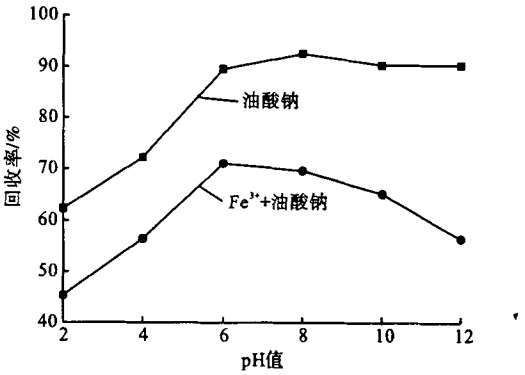

图 3 Fe^{3+}对锡石可浮性的影响

Fig. 3 Effect of Fe^{3+} on the recovery of cassiterite

在图 3 中对比添加 Fe^{3+}前后锡石的回收率可知，在整个试验 pH 范围内，Fe^{3+}对锡石具有抑制作用；在 6<pH<12 范围内锡石回收率下降幅度逐渐增大，说明在碱性条件下 Fe^{3+}的抑制效果更强；pH=12 时锡石回收率同比下降了 33.86 个百分点。

3.2.2 Mg^{2+}对锡石回收率的影响

不同 pH 值下 Mg^{2+}对锡石回收率的影响试验结果见图 4。

由图 4 可知，在试验 pH 值范围内，添加 Mg^{2+}之后锡石回收率均有不同程度的下降，说明 Mg^{2+}在整个试验 pH 值范围内对锡石具有抑制作用；在 pH=2 以及 pH>8 时回收率下降幅度较大，说明这些条件下 Mg^{2+}对锡石的抑制作用较强；pH=12 时锡石回收率同比下降了 13.91 个百分点。

万方数据

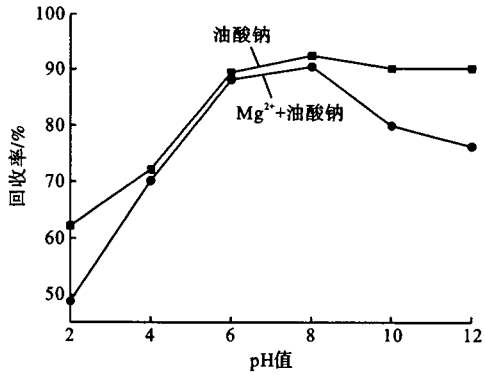

图 4　Mg^{2+}对锡石可浮性的影响

Fig. 4　Effect of Mg^{2+} on the flotability of cassiterite

3.2.3　Cu^{2+}对锡石回收率的影响

不同 pH 值下 Cu^{2+}对锡石回收率的影响试验结果见图 5。

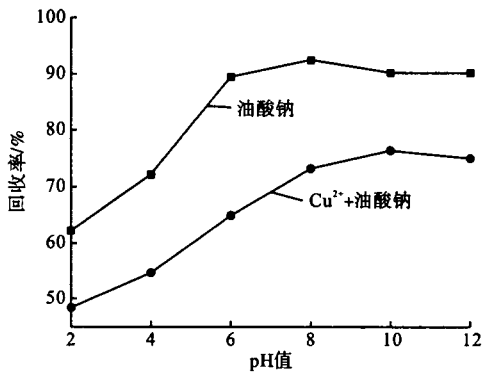

图 5　Cu^{2+}对锡石可浮性的影响

Fig. 5　Influence of Cu^{2+} on the flotability of cassiterite

图 5 可知,添加 Cu^{2+}后,油酸钠浮选锡石的回收率在整个试验 pH 范围内降低,说明 Cu^{2+}对锡石具有抑制作用;在 4<pH<10 范围内,回收率下降幅度较大,说明此范围内 Cu^{2+}的抑制效果较强;当 pH=6 时,锡石回收率下降了 24.56 个百分点。

3.3.3　Pb^{2+}对锡石回收率的影响

不同 pH 值下 Pb^{2+}对锡石回收率的影响试验结果见图 6。

由图 6 可知,添加 Pb^{2+}后,在 2<pH<7.5 范围内锡石回收率有所提高,说明在此 pH 范围内 Pb^{2+}对锡石具有活化作用;在 pH>7.5 范围内锡石回收率逐步降低,说明 Pb^{2+}在此条件下产生了抑制作用;pH=4 时,锡石回收率最大提高了 8.6 个百分点,pH=12 时,锡石回收率最多减少了 22.1 个百分点。

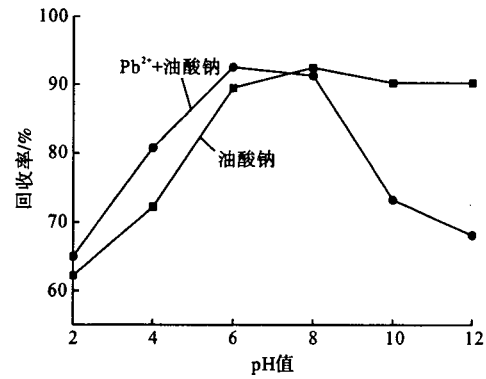

图 6　Pb^{2+}对锡石可浮性的影响

Fig. 6　Effect of Pb^{2+} on the flotabilty of cassiterite

4　金属离子影响锡石可浮性机理分析

4.1　接触角检测

矿物的可浮性指标(1-cosθ)可直接反映矿物可浮性的大小,其中 θ 为矿物表面的接触角大小;锡石与不同药剂作用后其可浮性发生变化,接触角大小也必然改变,为表征不同药剂对锡石可浮性的影响,测定了自然条件(pH 值为 5 ~6)下锡石与不同药剂作用前后的接触角变化,结果见表 2。

表 2　与不同药剂作用后锡石接触角变化

Table 2　Contact angle changes of cassiterite after interaction with different reagents

药剂	θ/(°)	cosθ	1-cosθ
—	33	0.84	0.16
油酸钠	126	-0.59	1.59
Fe^{3+}+油酸钠	110	-0.34	1.34
Mg^{2+}+油酸钠	115	-0.42	1.42
Cu^{2+}+油酸钠	108	-0.31	1.31
Pb^{2+}+油酸钠	135	-0.71	1.71

由接触角测量结果可知,锡石表面天然亲水,可浮性指标仅有 0.16;表面吸附有油酸钠后可浮性指标增大为 1.59,其可浮性大为改善。加入 Fe^{3+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}后,锡石的可浮性指标又分别降低到 1.31、1.42、1.34,其中 Mg^{2+}引起的降低幅度较小,说明当 pH 值为 5 ~6 时,Fe^{3+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}降低了油酸离子在锡石表面的吸附,对锡石具有抑制作用,这与单矿物浮选的结果十分吻合。此外,加入 Pb^{2+}后锡石的可浮性指标变为 1.71,比油酸钠作用下略有增加,说明在 pH 值为 5 ~6 范围内 Pb^{2+}增强了锡石

万方数据

的可浮性,这与图 6 显示的浮选试验结果吻合。

4.2 Fe^{3+}抑制作用分析

试验中 Fe^{3+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}三种金属离子对锡石具有抑制作用,它们在水中反应生成多种多样的络合物和氢氧化物沉淀,不同的组分均可能对稀释锡石的浮选产生影响。现选取 Fe^{3+}为例,通过溶液化学计算分析其作用形式。图 7 为 Fe^{3+}的 logC-pH 值图。

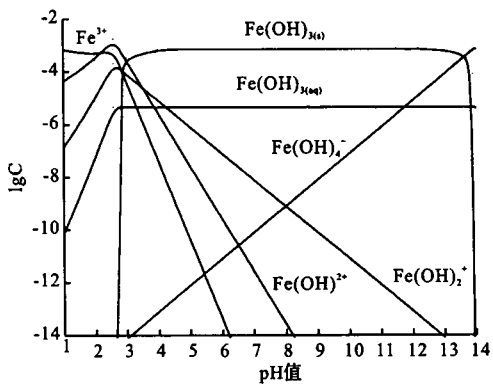

图 7 Fe^{3+}水解浓度对数

Fig. 7 Logarithmic concentration diagram of Fe^{3+}

Fe^{3+}的各种水解组分都可能对锡石的浮选行为产生影响,但其中发挥主要作用的一定是该 pH 值条件下含量最高的组分[6]。根据图 3 可知,在 pH 值在 2 ~ 12 的范围内 Fe^{3+}对锡石均具有抑制作用。图 7 表明,在 2<pH 值<3 范围内,Fe^{3+}是浓度最高的组分,可以推测是 Fe^{3+}与油酸阴离子化合生成脂肪酸沉淀消耗了捕收剂,从而阻止捕收剂在锡石表面的吸附,抑制锡石上浮;在 3<pH 值<12 范围内,$Fe(OH)_{3(s)}$是主要组分,它沉淀罩盖在锡石表面,一方面增加了锡石表面的亲水性,另一方面阻碍了油酸阴离子在锡石表面的吸附,从而导致锡石回收率下降。

4.3 Pb^{2+}活化作用分析

Pb^{2+}在水中的 logC-pH 值图见图 8。

由图 4 可知,Pb^{2+}对锡石的活化作用发生在 2< pH 值<7.5 范围内,由图 8 可知在 2<pH 值<7.5 范围内 Pb^{2+}和 $PbOH^{+}$是主要的组分。Pb 与 Sn 为同主族元素,两种元素具有相似的原子结构和化学性质,有研究[7]表明 Pb^{2+}可以置换锡石表面的 Sn^{4+}进入锡石晶体内部;$PbOH^{+}$可以与锡石表面吸附的 OH^{-}发生脱水反应而吸附在锡石表面,这两种作用增强了锡石表面的活性[8],可以促进油酸阴离子在锡石表面的吸附,从而活化锡石。

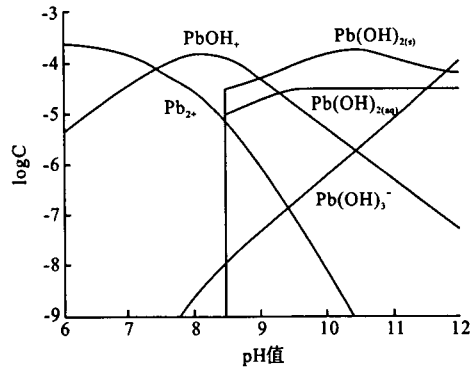

图 8 Pb^{2+}水解浓度对数

Fig. 8 Logarithmic concentration diagram of Pb^{2+}

5 结 论

(1)单矿物浮选试验中在 pH 值 2 ~ 12 范围内,Fe^{3+}、Cu^{2+}、Mg^{2+}三种金属离子对锡石浮选均具有抑制作用;在 2<pH 值<7.5 范围内,Pb^{2+}可以活化锡石,在 pH 值 7.5 ~ 12 范围内,Pb^{2+}对锡石也具有抑制作用。

(2)接触角检测显示油酸钠可以明显增加锡石的疏水性,加入 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Mg^{2+}等金属离子后锡石表面疏水性有所降低,锡石可浮性下降。

(3)溶液化学分析结果显示,在 2<pH 值<3 范围内,Fe^{3+}与油酸阴离子生成难溶物消耗捕收剂而对锡石产生抑制效果;在 3<pH 值<12 范围内,$Fe(OH)_{3(s)}$罩盖在锡石表面增加其亲水性并阻碍油酸离子吸附,从而使锡石回收率降低。在 2<pH 值< 7.5 范围内 Pb^{2+}在锡石表面发生置换作用,$PbOH^{+}$与锡石表面吸附的 OH-脱水化合而吸附在其表面,这两种作用增强了锡石表面的活性,实现了对锡石的活化。

参考文献:

[1]S. I. Angadi, T. Sreenivas, Ho-SeokJeon, et al. A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices [J]. Minerals Engineering. 2014, 70: 178-200.

[2]FangxuLi, Hong Zhong, Gang Zhao, et al. Flotation performances and adsorption mechanism of α-hydroxyoctylphosphinic acid to cassiterite[J]. Applied Surface Science. 2015, 353 (30): 856-864.

[3]曾清华,赵宏,王淀佐. 锡石浮选中捕收剂和金属离子的作用[J]. 有色金属, 1998, 50(4): 21-25.

[4]张周位. 锡石浮选体系中金属离子作用机理及其应用

万方数据

[D]. 长沙:中南大学,2013.
[5] HuBo, NakahiroYoshitaka, WskamatsuTakahide. Effect of inorganic electrolytes on liquid-liquid extraction of fine cassiterite and quartz [C]//Minerals, Metals & Materials Soc (TMS). First International Conference on Processing Materials for Properties, 1993: 509-512.
[6] 刘亚川,龚焕高,张克仁. 金属离子对浮选药剂作用的影响[J]. 金属矿山,1994(2):45-48.
[7] 朱建光,朱玉霜. 黑钨与锡石细泥浮选药剂[M]. 北京:冶金工业出版社,1983.
[8] 胡岳华,王淀佐. 金属离子在氧化物矿物/水界面的吸附及浮选活化机理[J]. 中南矿冶学院学报,1987,18(5):501-508,590-591.

Effect of Metal Ions on Floatation Behaviors of Fine Cassiterite

Gong Guichen, Liu Jie, Han Yuexin
(College of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Some single mineral experiments were carried out to study theeffects of Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+} on the floatation behaviors of fine cassiterite with sodium oleate as a collector. The results demonstrated that the three metal ions Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} could reduce the recovery of cassiterite during the pH range from 2 to 12. Pb^{2+} had a positive effect on the flotation of cassiterite when the pH was 2 ~ 7.5, but a negative effect when the pH was 7.5 ~ 12. Contact angle measurements indicated that Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} hindered sodium oleate from adsorbing onto the surfaces of cassiterite and Pb^{2+} enhanced the hydrophobicity of cassiterite. The solution chemistry analysis revealed that the main components that acted as depressants in Fe^{3+} solution were Fe^{3+} and $Fe(OH)_{3(s)}$ when pH was 2 ~ 3 and pH was 3 ~ 12, respectively. And in Pb^{2+} solution, Pb^{2+} and $PbOH^{+}$ were the main components that activated cassiterite.

Keywords: Cassiterite; Flotation; Sodium oleate; Metal ions; Solution chemistry analysis

(上接 51 页)

Recovery of a Low-grade Refractory Copper Sulfide Ore by Flotation in Dongchuan, Yunnan Province

Jiang Jinghang[1,2], Ye Guohua[1,2], Zhang Shimin[1,2], Zhang Shuang[2], Lin Peijia
(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan, China;
2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: A certain copper ore in Dongchuan, Yunnan province, with the copper content of only 0.65%, the distribution rate of secondary copper sulfide reaching as high as 85.6% and the copper oxidation rate of 9.6%, having the high content of pyrite which could lead to a difficulty in copper-sulfur separation, containing some easily-sliming gangue minerals, belongs to the low-grade refractory copper sulfide ore. Flotation recovery study based on the ore's properties shows that, grinding fineness is more appropriate to be chosen as −74 μm 80%, Na_2S, at the mount of 600 g/t, has the better multi-function including precipitation, dispersion and activation, PAC should be chosen as collector with optimal amount of 120 g/t when CaO is chose as pH regulator and depressant of copper-sulfur separation. Meanwhile, Na_2SiO_3 is used as depressant and dispersant. Finally, by adopting the closed-circuit flowsheet of one roughing two cleaning two scavenging', the better technical index that copper grade and recovery of the final concentrate can reach up to 20.12% and 90.39% respectively, was obtained under the optimum condition.

Keywords: Sulfide copper ore; Flotation; Recovery; Grinding fineness; Copper-sulfur separation

万方数据