



选钼回水中铝离子对辉钼矿可浮性的影响机制

李慧¹, 何廷树^{1*}, 靳建平², 张崇辉¹, 王真¹, 袁航¹

(1. 西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西 西安 710043; 2. 西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

摘要: 通过辉钼矿浮选实验、Zeta 电位测试、 Al^{3+} 溶液化学分析及 X 射线光电子能谱分析(XPS), 研究了选钼回水中的 Al^{3+} 对辉钼矿可浮性的影响及其作用机制。结果表明, 铝离子会恶化辉钼矿的浮选指标, 并导致其表面 Zeta 电位显著偏移, 表明辉钼矿表面有 Al^{3+} 吸附; Al^{3+} 在溶液中主要以铝离子、羟基铝离子、氢氧化铝沉淀形式存在, 后两者具有极强的极性, 能吸附在辉钼矿活泼的“棱”上, 铝离子与辉钼矿“棱”氧化生成的 MoO_4^{2-} 反应生成钼酸铝沉淀; 由于辉钼矿“棱”的面积比“面”的面积小很多, 而铝离子主要吸附在“棱”上, 因此铝元素含量不多, 但其确实能吸附在辉钼矿表面, 且既有物理吸附也有化学吸附。

关键词: 辉钼矿; 回水; 铝离子; 可浮性

中图分类号: TD952

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)03-0595-05

Influence Mechanism of Al^{3+} from Recycled Water of Mineral Processing on Floatability of Molybdenite

Hui LI¹, Tingshu HE^{1*}, Jianping JIN², Chonghui ZHANG¹, Zhen WANG¹, Hang YUAN¹

(1. College of Material and Resource, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710043, China;

2. Xi'an Northwest Geological Institute Company of Nonferrous Metals Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710054, China)

Abstract: The influences of Al^{3+} from recycled water of mineral processing on molybdenite floatability and its mechanism of action were systematically studied, through flotation tests of molybdenite, measurement of electric potential, Al^{3+} solution chemical analysis, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that Al^{3+} can worsen the flotation index of the molybdenite and lead to a significant deviation of its surface potential, indicating that there is lots of Al^{3+} adsorption on the surface of molybdenite. Al^{3+} in solution mainly exists in the forms of aluminum ion, hydroxy aluminum ion and aluminum hydroxide. Hydroxy aluminium ion, aluminum hydroxide precipitation with a strong polarity, can adsorb on lively “edge” of molybdenite, and the aluminum ions can produce chemical reaction with MoO_4^{2-} because of molybdenite “edge” oxide generated. With the reason of the area of “edge” much smaller than that of “face”, the aluminum ions are mainly adsorbed on the “edge”, so the content of aluminum is not much, but the aluminum ions can adsorb on the surface of molybdenite, indeed both physical adsorption and chemical adsorption.

Key words: molybdenite; recycled water; aluminum ion; floatability

1 前言

我国选矿厂数量众多, 选矿废水排放量也大, 每年矿山选矿废水约占我国工业废水排放总量的 1/10, 但处理率不到 10%, 绝大多数选矿厂的选矿废水都要返回选厂循环利用^[1-3]。由于钼矿石的矿物构成不同, 所用浮选药剂也不同, 导致选钼废水性质不同, 选钼废水回用对浮选指标影响很大^[4-6]。水玻璃含量高的尾矿浆很难自

然澄清, 尾矿废水需经处理后方能返回选厂再用。尾矿废水的处理方法很多^[7-10], 常用的有化学沉淀法和混凝沉淀法等, 常用的沉淀剂有石灰和煅烧白云石, 常用的絮凝剂为聚丙烯酰胺, 常用的凝聚剂有氯化铝、硫酸铁和硫酸亚铁等。沉淀处理使选钼尾矿废水中除含少量残留的有机浮选药剂及悬浮物外, 还含大量 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} 和 K^{+} 等难免离子^[7,8], 会恶化水质, 增大选钼矿浆溶液的化学复杂性, 影响辉钼矿的浮选行为。

收稿日期: 2017-10-11, 修回日期: 2017-11-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51674184)

作者简介: 李慧(1984-), 女, 山东省日照市人, 博士研究生, 讲师, 矿物加工工程专业, Tel: 15991674357, E-mail: 276728309@qq.com; 何廷树, 通讯联系人, Tel: 13991882502, E-mail: hetingshu@xauat.edu.cn.

引用格式: 李慧, 何廷树, 靳建平, 等. 选钼回水中铝离子对辉钼矿可浮性的影响机制. 过程工程学报, 2018, 18(3): 595-599.
Li H, He T S, Jin J P, et al. Influence Mechanism of Al^{3+} from Recycled Water of Mineral Processing on Floatability of Molybdenite (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(3): 595-599, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217347.

因此研究选钼回水中金属离子对辉钼矿浮选行为的影响尤为重要。国内外有许多关于金属离子对金属矿物浮选效果影响的研究,但金属离子对辉钼矿浮选的影响研究较少,对某一金属离子的系统研究更少。本工作重点研究选矿废水中添加凝聚剂氯化铝残留的铝离子对辉钼矿浮选行为的影响,进行了纯矿物浮选实验及铝离子吸附特性、Zeta 电位和离子溶液分析,研究铝离子对辉钼矿浮选效果的影响及作用机理,为选矿废水的回用提供一定理论基础。

2 实验

2.1 材料与试剂

2.1.1 矿样

纯辉钼矿取自广西桂林某地,砸碎、剪成小于 2 mm 的片状,用快速粉碎机多次粉碎、筛分,得 38~150 μm 的样品, MoS_2 含量为 96.2%,其 X 射线衍射谱见图 1。

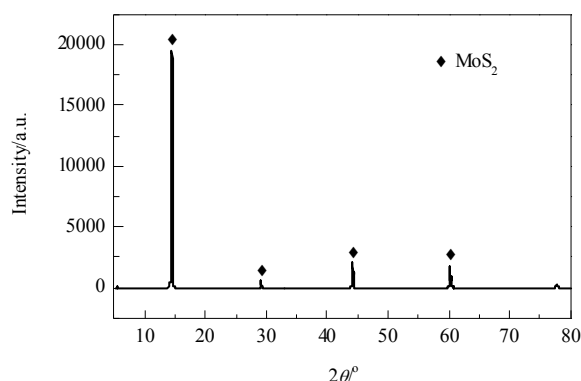


图 1 纯辉钼矿的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of pure molybdenite

2.1.2 试剂

煤油为捕收剂,松醇油(工业级,淄博元兴化工有限公司)为起泡剂,NaOH 和 HCl(分析纯,风船化学试剂科技有限公司)为 pH 值调整剂,实验用水为蒸馏水。

2.2 实验设备与分析仪器

pHS-25 型 pH 计(上海今迈仪器仪表有限公司),85-2 磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司),ZC-04 快速粉碎机(杭州卓驰仪器有限公司),YZF-6250 真空干燥箱(上海姚氏仪器有限公司),XFG 型挂槽式浮选机(长春探矿机械厂),XPM-120X3 型三头研磨机(南昌市力源矿冶设备有限公司),Delsa-440SX 型动电电位测定仪(上海中晨数字技术设备有限公司),K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,日本岛津公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 浮选实验

纯矿物浮选实验:矿样用量每次 2 g,实验前先两次超声清洗表面 10 min,倒入槽式浮选机的浮选槽内,加 40 mL 蒸馏水搅拌 2 min,按浮选流程(图 2)加药、刮泡,所得产品过滤、烘干、称重,计算回收率。

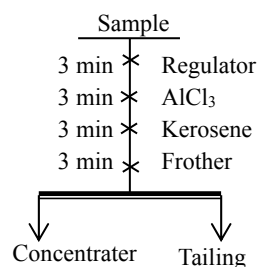


图 2 浮选流程

Fig.2 Flotation flowsheet of mineral

实际矿物浮选实验矿样用量每次 500 g,流程同上。

2.3.2 分析及数据处理

Zeta 电位测定:将 50 mg 辉钼矿单矿物研磨至小于 5 μm ,用 NaOH 溶液超声清洗 10 min,调节溶液 pH 值,加入 AlCl_3 ,搅拌 5 min 后用动电电位测定仪测定电位,每个实验条件测量 3 次,取平均值。

XPS 检测:样品 1 为 2 g 纯辉钼矿,放入 100 mL 不同铝离子浓度的烧杯中磁力搅拌 2 h,过滤,置于真空干燥箱中烘干,为样品 2,3。送 XPS 检测。

吸附量测定参照文献^[11]方法,每次称取 1 g 辉钼矿,放入不同铝离子浓度的溶液中,用磁力搅拌器以 200 r/min 速率搅拌 1 h,静置,吸取上清液,过滤至 100 mL,装入瓶中,检测铝离子浓度,重复 3 次,取平均值。

$$\text{吸附量 } Q(\text{mg/g}) = (C_0 - C_e)V/m, \quad (1)$$

$$\text{吸附率 } R = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\%, \quad (2)$$

式中, C_0 , C_e 为铝离子初始浓度和平衡浓度(mg/L), V 为溶液体积(L), m 为纯辉钼矿质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 Al^{3+} 对辉钼矿浮选的影响

3.1.1 纯矿物浮选实验

煤油为捕收剂,添加和未添加 Al^{3+} 条件下, pH 值对辉钼矿浮选效果的影响见图 3。由图可知,在 pH 值 2~12 范围内,辉钼矿的浮选回收率与矿浆 pH 值有关,酸性条件下变化不大,碱性条件下逐渐减小。当添加 2.7 mg/L AlCl_3 时,酸性条件下比碱性条件下浮选回收率下降速度快。

Al^{3+} 用量对辉钼矿浮选回收率影响结果见图 4。由图可知, pH 为 4 和 9 时,铝离子对辉钼矿浮选效果的影响一致; AlCl_3 添加量小于 270 mg/L 时,辉钼矿的浮

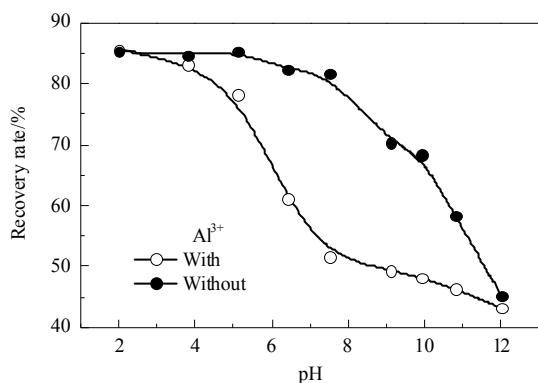


图3 pH 值对辉钼矿浮选回收率的影响
Fig.3 Effect of pH value on molybdenite flotation

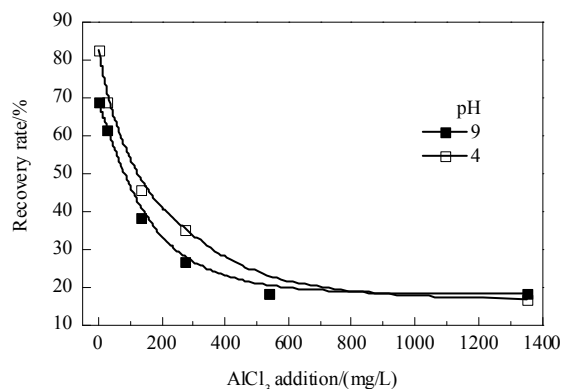


图4 AlCl_3 用量对辉钼矿纯矿物浮选回收率的影响
Fig.4 Effect of AlCl_3 addition on the flotation recovery rate of pure molybdenite

选回收率下降速度较快, 而 AlCl_3 添加量大于 270 mg/L 时下降缓慢, 直到变化不大。

3.1.2 实际矿物浮选实验

向自来水中添加 AlCl_3 , 用量分别为 0, 300, 600, 900 和 1200 mg/L, 研究铝离子对实际矿物辉钼矿可浮性的影响, 结果见图 5。由图可知, 随 AlCl_3 用量增加, 精矿的回收率降低, 品位也小幅降低。当 AlCl_3 用量为 300 mg/L 时, 精矿回收率为 77.32%, 比不加药剂时的 81.34% 低 4.02%; 品位为 2.32%, 比不加药剂时的 3.76% 低 1.44%。由此可见, 实际矿物浮选时, 矿浆中的铝离子对辉钼矿的浮选有不利影响。

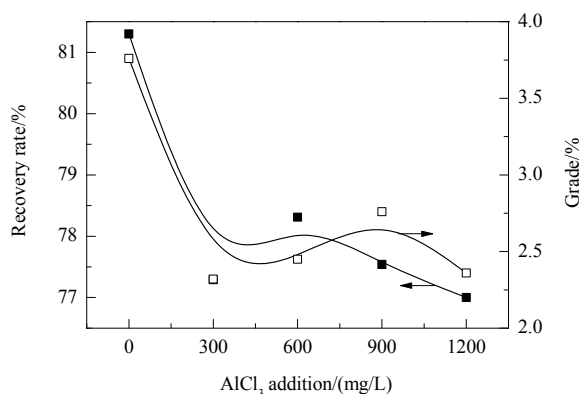


图5 AlCl_3 用量对辉钼矿浮选的影响
Fig.5 Effect of AlCl_3 addition on the flotation of molybdenite

3.2 Al^{3+} 在辉钼矿表面的吸附量测定

图 6 是低温和常温下, 不同初始浓度的 Al^{3+} 在辉钼矿表面的吸附结果。由图看出, Al^{3+} 能在辉钼矿表面发生吸附, 当温度为 5 和 20 $^{\circ}\text{C}$ 时, Al^{3+} 初始浓度对其在辉钼矿表面的吸附量有影响, 且高温时的吸附量比低温时高, 且溶液 Al^{3+} 初始浓度越大, Al^{3+} 在辉钼矿表面的吸附量越大。这是因为 Al^{3+} 浓度增加, 离子数增加, 吸附

量也增多; 但 Al^{3+} 初始浓度大于 250 mg/L 后, 吸附量增加变缓, 吸附率均逐渐减小, 表明吸附达到饱和状态。

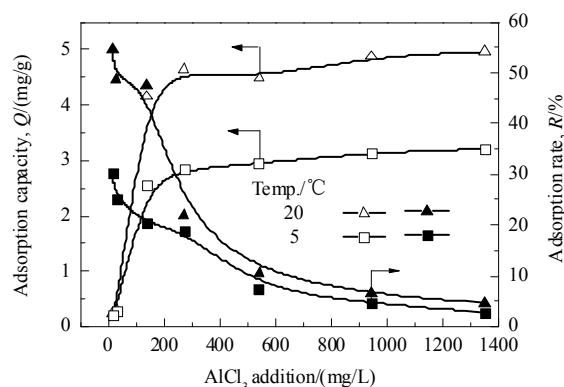


图6 不同温度下 Al^{3+} 在辉钼矿表面的吸附结果
Fig.6 Adsorption of Al^{3+} on molybdenite surface at different temperatures

3.3 Al^{3+} 对辉钼矿表面 Zeta 电位的影响

AlCl_3 添加量为 2.7 mg/L 时, 不同条件下辉钼矿的表面 Zeta 电位随 pH 值的变化见图 7。从图可看出, 在

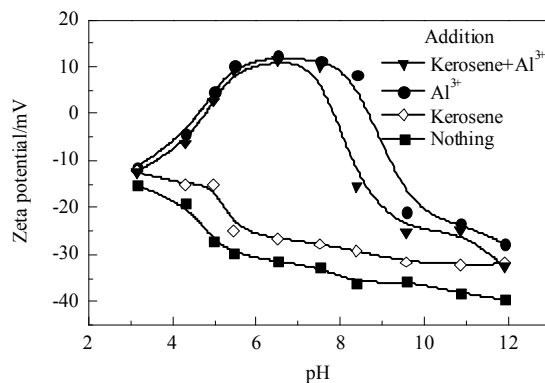
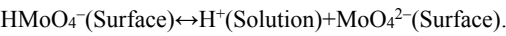


图7 不同条件下辉钼矿表面的 Zeta 电位
Fig.7 Zeta potential of molybdenite at different conditions

pH=3~12 范围内, 辉钼矿的 Zeta 电位为负值, 且随 pH 值增加逐渐减小. 加入 Al^{3+} 后, 辉钼矿的表面 Zeta 电位先增大后减小, 表明有 Al^{3+} 吸附, 改变了表面电位. 捕收剂作用后辉钼矿表面的 Zeta 电位较未经任何处理时高, 且向正方向移动, 表明捕收剂使辉钼矿极性减小, 疏水性增强. 同时经 Al^{3+} 和煤油作用后的辉钼矿表面 Zeta 电位与只有 Al^{3+} 作用的辉钼矿表面 Zeta 电位变化趋势大致相同, 表明添加 Al^{3+} 对辉钼矿表面 Zeta 电位的影响较大.

3.4 Al^{3+} 溶液化学分析

参照文献^[12], 通过溶液化学计算研究金属离子与辉钼矿的作用机制. 图 8 为 Al^{3+} 浓度为 27 mg/L 时 $\log C$ 与 pH 的关系, C 为 Al^{3+} 水解组分浓度. 从图可知, pH=4.167 时产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, pH<4.167 时 Al^{3+} 主要以铝离子和羟基铝离子形式存在, pH>4.167 时 Al^{3+} 主要以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式存在. 结合加入 Al^{3+} 对辉钼矿浮选和表面电位的影响, 可推断铝离子、羟基络合离子和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在辉钼矿表面发生吸附, 造成辉钼矿可浮性降低和表面电位变化. 由于辉钼矿是典型的非极性层状结构, “面”呈非极性、低能、不活泼, 而“棱”是活泼且亲水的, 因此可以推断吸附主要发生在辉钼矿的“棱”上. 辉钼矿颗粒“棱”带负电性, 铝离子、羟基铝离子表面带正电, 因此羟基铝离子能吸附在辉钼矿的“棱”上; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 具有很强的极性, 因此易吸附包裹在辉钼矿活泼的“棱”上, 造成辉钼矿可浮性下降. 另外, 辉钼矿的“棱”在水中氧化会形成 HMoO_4^- , 其在结晶棱处会发生如下反应^[13]:



辉钼矿表面的 MoO_4^{2-} 会与溶液中的铝离子反应生成沉淀覆盖在辉钼矿的“棱”上, 恶化辉钼矿的可浮性, 反应方程式如下:

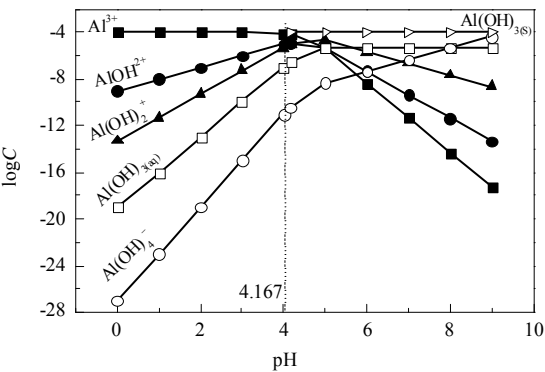
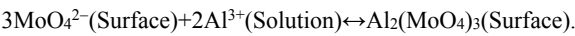


图 8 Al^{3+} 水解组分浓度 C 与 pH 值的关系
Fig.8 Relationship between concentrations of Al^{3+} hydrolysis components (C) and pH value

3.5 XPS分析

AlCl_3 添加量分别为 0, 540 和 1350 mg/L 时辉钼矿的 XPS 全谱见图 9, 根据文献^[14-17]方法分析, 得辉钼矿表面各元素的相对含量和电子结合能, 见表 1 和 2.

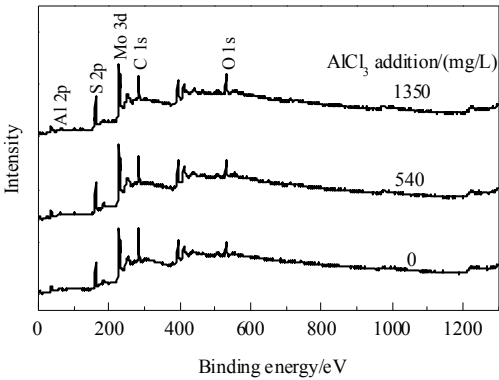


图 9 辉钼矿的 XPS 全谱
Fig.9 XPS full spectrum of molybdenum

表 1 辉钼矿表面原子相对含量
Table 1 Relative content of atomic on the surface of molybdenum deposit

AlCl_3 addition (mg/L)	Relative content of atomic/%				
	C	O	Mo	S	Al
0	50.09	16.28	2.78	27.02	—
540	45.51	14.87	6.91	28.24	3.45
1350	34.95	15.34	11.23	31.21	6.74

表 2 辉钼矿表面元素电子结合能
Table 2 Electron binding energy of element on the surface of molybdenum

AlCl_3 addition/(mg/L)	Electron binding energy/eV		
	Mo 3d	S 2s	S 2p
0	228.36	228.30	162.14
540	229.17	228.93	162.27
1350	229.22	228.91	162.31

由图 9、表 1 可知, 样品中含 C, O, Mo, S 和 Al 等元素. 与纯辉钼矿相比, 经铝离子溶液作用后的辉钼矿表面元素特征峰有一定变化, 表面铝增多, 但含量较少. 这是因为铝离子主要是吸附在辉钼矿的“棱”上, 而“棱”的面积比“面”的面积小很多, 因此吸附在辉钼矿“棱”上的铝含量不明显, 但确实能吸附在辉钼矿表面, 改变辉钼矿表面的性质. 元素的结合能与其有效原子电荷相关, 可通过元素的结合能分析原子的存在状态. 由表 2 可知, 经铝离子溶液作用后的辉钼矿比纯矿物表面 Mo 和 S 元素的结合能增加, Mo 3d 结合能增加 0.81~0.86 eV, S 2s 结合能增加 0.61~0.63 eV, S 2p 结合能增加 0.13~0.17 eV, 由此推断辉钼矿表面发生反应, 铝离子在辉钼矿表面的吸附既有化学吸附也有物理吸附.

4 结论

通过辉钼矿浮选实验、辉钼矿表面电动电位和铝离子在辉钼矿表面吸附特性分析、 Al^{3+} 溶液化学分析及XPS分析,研究了选钼回水中的 Al^{3+} 对辉钼矿可浮性的影响及其作用机制,得出以下结论:

(1) 选钼回水中的 Al^{3+} 离子能明显恶化辉钼矿的浮选指标,酸性条件下辉钼矿浮选回收率降低速度比碱性条件下快。

(2) 辉钼矿的Zeta电位为负值。辉钼矿表面经 Al^{3+} 作用后,表面Zeta电位先增大后减小,这是因为 Al^{3+} 及其水解产物在辉钼矿表面发生了吸附。辉钼矿的“面”呈非极性、低能、不活泼,而“棱”是活泼的且亲水,因此 Al^{3+} 主要吸附在其“棱”上;另外辉钼矿表面的 MoO_4^{2-} 会与 Al^{3+} 反应生成沉淀覆盖在辉钼矿的“棱”上,降低辉钼矿的可浮性。

(3) 辉钼矿“棱”的面积比“面”的面积小很多,因此 Al^{3+} 含量很少,其在辉钼矿表面的吸附既有物理吸附也有化学吸附。

参考文献:

- [1] 张帆,李晔,张一敏. 混凝沉淀法处理蓝晶石矿选矿废水的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1): 159-162.
Zhang F, Li Y, Zhang Y M. Experimental Study on Treatment of Kyanite Beneficiation Wastewater by Coagulation-Precipitation[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(1): 159-162.
- [2] 祁强,王秀艳,赵文辉,等. 选矿废水处理技术研究进展[J]. 山西化工, 2014, 149(1): 42-47.
Qi Q, Wang X Y, Zhao W H, et al. The Technology Research Progress on the Mineral Separation Wastewater Treatment[J]. Shanxi Chemical Industry, 2014, 149(1): 42-47.
- [3] 罗仙平,谢明辉. 金属矿山选矿废水净化与资源化利用现状与研究发展方向[J]. 中国矿业, 2006, 15(10): 51-56.
Luo X P, Xie M H. Situation of Purifying and Comprehensive Utilizing Mineral Processing Wastewater and Its Development Trend in Nonferrous Metal Ore Mining[J]. China Mining Magazine, 2006, 15(10): 51-56.
- [4] 李洪帅,刘殿文,宋凯伟,等. 选矿废水对浮选的影响[J]. 矿冶, 2012, 21(2): 94-97.
Li H S, Liu D W, Song K W, et al. Impact of Mineral Processing Wastewater on Flotation Process[J]. Mining Metallurgy, 2012, 21(2): 94-97.
- [5] 袁致涛,张其东,刘炯天,等. 金属离子对辉钼矿浮选的影响及机理研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(7): 1013-1016.
Yuan Z T, Zhang Q D, Liu J T, et al. Influence and Mechanism of Metal Ions on Flotation of Molybdenite[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2016, 37(7): 1013-1016.
- [6] 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.
- [7] Feng Q M, Liu G S, Yu Z J, et al. Influence and Mechanism of Ferric and Ferrous Ions on Flotation of Talc[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2006, 37(3): 476-480.
- [7] Zheng X, Franzidis J P, Johnson N W. An Evaluation of Different Models of Water Recovery in Flotation[J]. Miner. Eng., 2006, 19(9): 871-882.
- [8] 袁致涛,赵利勤,韩跃新,等. 混凝法处理朝阳新华钼矿尾矿水的研究[J]. 矿冶, 2007, 16(2): 57-60.
Yuan Z T, Zhao L Q, Han Y X, et al. Study on Tailing Water Treatment of Chaoyang Xinhua Molybdenum Mine with Coagulation[J]. Mining Metallurgy, 2007, 16(2): 57-60.
- [9] Yin W Z, Zhang L R, Ding Y Z. Research on Potential Control Flotation of Molybdenite [C]//China International Powder Technology & Application Forum, 2008: 147-153.
- [10] Lu J, Ma Y F, Liu Y R, et al. Treatment of Hyper Saline Wastewater by a Combined Neutralization-Precipitation with ABR7-SBR Technique[J]. Desalination, 2011, 277(1/3): 321-324.
- [11] 倪浩,李义连,崔瑞萍,等. 白云石矿物对水溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附的动力学和热力学[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3077-3083.
Ni H, Li Y L, Cui R P, et al. Kinetics and Thermodynamics of Cu^{2+} and Pb^{2+} Adsorption from Aqueous Solutions onto Dolomite Adsorbent[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 3077-3083.
- [12] 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: 20-40.
Wang D Z, Hu Y H. Flotation Solution Chemistry[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 20-40.
- [13] 马晶,张文钰,李枢本. 钼矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 13.
Ma J, Zhang W Z, Li S B. Molybdenum Ore Beneficiation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 13.
- [14] 范春辉,马宏瑞,花莉,等. FTIR和XPS对沸石合成特性及Cr(III)去除机制的谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 324-329.
Fan C H, Ma H R, Hua L, et al. FTIR and XPS Analysis of Characteristics of Synthesized Zeolite and Removal Mechanisms for Cr(III)[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(2): 324-329.
- [15] 徐妍,孙宝利,马超,等. 超分散剂在莠去津颗粒表面吸附的XPS和SEM分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(9): 2569-2573.
Xu Y, Sun B L, Ma C, et al. XPS and SEM Spectroscopy Study of Hyperdispersant on Atrazine Surface[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(9): 2569-2573.
- [16] 马玲玲,秦志宏,张露,等. 煤有机硫分析中XPS分峰拟合方法及参数设置[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 277-283.
Ma L L, Qin Z H, Zhang L, et al. Peak Fitting Methods and Parameter Settings in XPS Analysis for Organic Sulfur in Coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(3): 277-283.
- [17] 吴刚. 材料结构表征与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 356.
Wu G. Structural Characterization and Application of Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 356.