



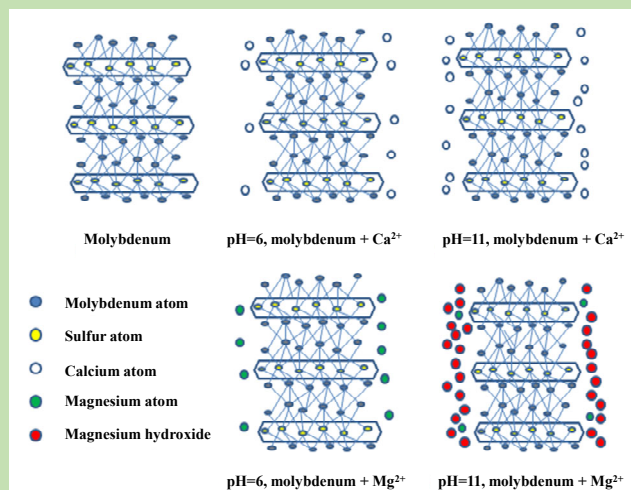
Comparison of the influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} on floatability of molybdenite

Shuai SHI, Tingshu HE*, Hui LI

School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China

Abstract: Ca^{2+} and Mg^{2+} are inevitably introduced into the production backwater when the mineral processing plants treat wastewater with precipitation agent, both of them would affect the flotation effect of molybdenite. The different influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the flotation of the molybdenite was compared and investigated by flotation experiments of pure minerals, measurements of zeta-potential, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and solution chemistry of Ca^{2+} and Mg^{2+} . The results showed that both Ca^{2+} and Mg^{2+} could be adsorbed on the surface of the molybdenite, which changed the surface zeta-potential of the molybdenite and inhibited the floatability of the molybdenite. The inhibition was stronger with the increase of the pH value. Under the alkaline condition, the inhibition of Mg^{2+} on floatability of the molybdenite was stronger than that of Ca^{2+} . And when the pH value was more than 9.0, the inhibition difference between the two ions was observed. When pH=11.0, the recovery of Mg^{2+} with a concentration of 800 mg/L decreased by about 34 percentage points compared with that of Ca^{2+} with a concentration of 800 mg/L. Both Ca^{2+} and Mg^{2+} could combine with MoO_4^{2-} on the “edge” of molybdenite and form precipitation of molybdate salt, which existed on the surface of molybdenite in the form of chemical adsorption. When pH value was more than 9.15, calcium still existed in the form of Ca^{2+} and $\text{Ca}(\text{OH})^+$ and adsorbed on the surface of molybdenite, and the zeta-potential of the molybdenite in slurry containing Ca^{2+} showed an increasing tendency with the increase of the pH value. While magnesium deposit on the surface of molybdenite in the form of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and the zeta-potential of the molybdenite in pulp containing Mg^{2+} decreased rapidly with the increase of the pH value. This is the main reason for the difference between Ca^{2+} and Mg^{2+} in molybdenite's floatability inhibition.

Key words: molybdenite; calcium and magnesium ions; floatability; inhibition; difference



收稿: 2020-01-17, 修回: 2020-04-30, 网络发表: 2020-05-21, Received: 2020-01-17, Revised: 2020-04-30, Published online: 2020-05-21
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51674184; 51904222); 陕西省自然科学基金基础研究计划一般项目(编号: 2019JQ-468)
作者简介: 施帅(1993-), 男, 陕西省安康市人, 硕士研究生, 矿物加工工程专业, E-mail: 375452136@qq.com; 何廷树, 通讯联系人, E-mail: hetingshu@xauat.edu.cn.

引用格式: 施帅, 何廷树, 李慧. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的影响对比. 过程工程学报, 2021, 21(2): 153-159.

Shi S, He T S, Li H. Comparison of the influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} on floatability of molybdenite (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 153-159, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220028.

Ca²⁺和 Mg²⁺对辉钼矿可浮性的影响对比

施 帅, 何廷树*, 李 慧

西安建筑科技大学资源工程学院, 陕西 西安 710055

摘 要: 通过辉钼矿单矿物浮选试验, Ca²⁺, Mg²⁺的溶液化学计算及辉钼矿表面 Zeta 电位和 XPS 检测, 对比研究了 Ca²⁺, Mg²⁺对辉钼矿可浮性影响的差异性。结果表明, Ca²⁺, Mg²⁺均会吸附于辉钼矿表面, 改变辉钼矿表面 Zeta 电位并对辉钼矿的可浮性产生抑制作用, 且随 pH 值增大, 抑制作用增强; 碱性条件下 Mg²⁺对辉钼矿可浮性的抑制强于 Ca²⁺, 且 pH>9.0 时, 两种离子抑制作用的差异性更明显; pH=11.0 时, Mg²⁺为 800 mg/L 的矿浆中辉钼矿的回收率较 Ca²⁺为 800 mg/L 的矿浆中辉钼矿的回收率下降约 34 个百分点; Ca²⁺, Mg²⁺均能与辉钼矿“棱”上的 MoO₄²⁻结合形成钼酸盐沉淀, 通过化学吸附的形式存在于辉钼矿表面; 当 pH>9.15 时, 钙仍以 Ca²⁺, Ca(OH)⁺的形态存在并吸附于辉钼矿表面, 且 Ca²⁺矿浆 Zeta 电位随 pH 增大呈上升趋势, 但镁则以 Mg(OH)₂形态沉积于辉钼矿表面, 且 Mg²⁺矿浆 Zeta 电位随 pH 增大迅速降低, 这是两种离子对辉钼矿可浮性抑制作用不同的主要原因。

关键词: 辉钼矿; 钙镁离子; 可浮性; 抑制作用; 差异性

中图分类号: TD952

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0153-07

1 前 言

辉钼矿是一种天然可浮性良好的矿物^[1]。我国在辉钼矿的生产中主要采用浮选的方法与其他矿物实现分离^[2]。为减少废水污染、节约用水、降低生产成本, 我国大多钼选厂都循环利用选钼废水。但随着钼矿不断开采利用, 品位高、嵌布粒度粗的单一易选辉钼矿越来越少, 而品位低、嵌布粒度细的多金属复杂共生难选辉钼矿越来越多, 因此, 在使用煤油、柴油等烃油捕收剂浮选辉钼矿时, 需加入大量水玻璃分散并抑制脉石矿物以便获得合格的钼精矿^[3,4]。水玻璃的大量使用导致选钼尾矿浆难以沉淀, 需加入大量石灰、煅烧白云石或 AlCl₃, Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄ 等沉淀剂澄清浮选回水^[5-7]。因此, 大多选钼厂的尾矿废水中不仅含有机药剂和悬浮物, 还含大量的 Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺等无机金属离子。成分复杂的尾矿废水循环利用, 会恶化选矿水质, 降低烃油类捕收剂的选钼效果^[8-10]。

目前, 国内外研究者对选钼回水中金属离子对辉钼矿浮选效果的影响已做较多研究。宛鹤等^[8,11]研究发现, 回水中 Ca²⁺在辉钼矿颗粒“棱”面发生特征吸附, 并在“棱”面上生成钼酸钙沉淀, 抑制了烃油捕收剂在辉钼矿表面的吸附, 从而抑制了辉钼矿的浮选。袁航等^[12]研究了 Ca²⁺对粗、细粒辉钼矿浮选的影响, 表明 Ca²⁺在细粒级辉钼矿表面的吸附量大于粗粒级, 因此对细粒辉钼矿可浮性的抑制作用更强。李慧等^[13,14]研究了 Fe³⁺, Al³⁺

对辉钼矿浮选效果的影响, 表明铝离子和铁离子主要以氢氧化物沉淀和羟基络合离子的形式吸附在辉钼矿表面, 从而导致辉钼矿表面动电位发生偏移并恶化其浮选指标。袁致涛等^[9]研究了 Ca²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Pb²⁺对辉钼矿可浮性的影响, 发现低浓度的 Ca²⁺仅影响辉钼矿的表面 Zeta 电位, 而对其可浮性没有影响, 而 Cu²⁺, Fe³⁺和 Pb²⁺可提高辉钼矿的表面 Zeta 电位, 同时降低辉钼矿的可浮性。

钼选厂在尾矿处理过程中, 经常引入最多的离子是 Ca²⁺和 Mg²⁺。因此, 本工作对比研究了 Ca²⁺, Mg²⁺对辉钼矿浮选效果的影响及作用机理。研究工作对辉钼矿浮选过程中尾矿废水的有效回收利用具有理论指导意义。

2 实 验

2.1 材料与试剂

实验所用辉钼矿单矿物取自广西贺州古袍矿区, 通过锤碎和剪断的方法将单矿物破碎至 2 mm 以下, 再使用快速粉碎机粉碎, 并用 45 μm 筛进行筛分, 取筛下产品(其中, -10 μm 含量为 0.50%)作为试验矿样, 其 XRD 谱图及元素分析结果如图 1 和表 1 所示。XRD 测试并结合化学分析, 表明辉钼矿单矿物的纯度为 96.3%, 满足单矿物浮选实验的要求。

实验所用试剂: 煤油捕收剂和 2#油起泡剂均为工业纯(自洛阳某钼矿选矿厂), 用 NaOH(焦作市维联精细化工有限公司)和 HCl(沃达化工有限公司)调节矿浆 pH 值,

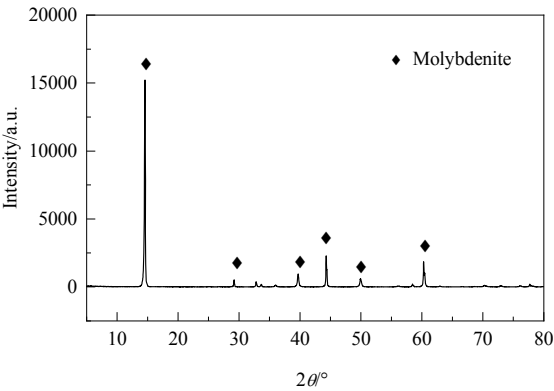


图 1 辉钼矿的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of molybdenite

表 1 辉钼矿化学多元素分析结果
Table 1 Multi-element chemical analysis results of molybdenite

| Chemical composition | Mo | S | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
|----------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------------------|------------------|
| Content/wt% | 58.03 | 38.27 | 3.16 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.17 | 0.15 |

2.3 实验方法

2.3.1 浮选实验

称取 2.0 g 辉钼矿单矿物于浮选槽中，倒入 50 mL 不同浓度的 Ca²⁺或 Mg²⁺溶液，使用 HCl 溶液或 NaOH 溶液调节矿浆 pH 值并搅拌 3 min；随后依次加入 60 mg/L 煤油搅拌 3 min、40 mg/L 的 2#油搅拌 1 min，浮选刮泡 3 min。对泡沫产品过滤、烘干、称重并计算浮选回收率。实验流程如图 2 所示。

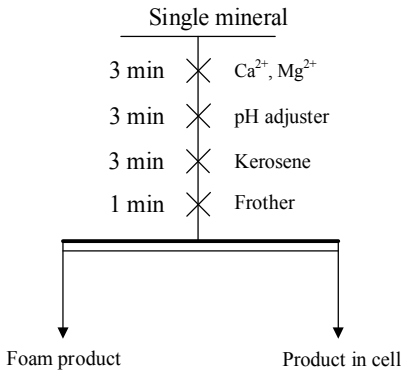


图 2 单矿物浮选流程
Fig.2 Flotation flowsheet of single mineral

2.3.2 分析检测

Zeta 电位测试：取 0.1 g 粒度为-45 μm 的辉钼矿单矿物样品，超声波清洗 6 min，加入 50 mL 浓度为 800 mg/L 的 Ca²⁺或 Mg²⁺溶液，调节溶液 pH 值，磁力搅拌 10 min 后用 Zeta 电位仪测定动电位。每个实验条件测

用 CaCl₂(天津市致远化学试剂有限公司)和 MgCl₂(国药集团化学试剂有限公司)调节矿浆中 Ca²⁺和 Mg²⁺浓度，以上试剂均为分析纯，实验用水为蒸馏水。

2.2 实验设备与分析仪器

XFG5-35 型挂槽浮选机(武汉洛克粉磨设备制造有限公司)，pH-100 型 pH 计(上海力辰邦西仪器科技有限公司)，ZC-04 型矿石快速粉碎机(绍兴上虞星星仪器设备有限公司)，101-3 电热鼓风干燥箱(北京科委永兴仪器有限公司)，Delsa-440SX 型 Zeta 电位仪(美国贝克曼公司)，K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(赛默飞分子光谱仪器)。

量 3 次，取平均值。

XPS 检测：1[#], 2[#], 3[#]样品分别为将 2 g 辉钼矿分别置于装有 50 mL 的蒸馏水、800 mg/L 的 Ca²⁺溶液和 800 mg/L 的 Mg²⁺溶液的烧杯中，调节 pH=6.0；4[#], 5[#], 6[#]样品分别为将 2 g 辉钼矿分别置于装有 50 mL 的蒸馏水、800 mg/L 的 Ca²⁺溶液和 800 mg/L 的 Mg²⁺溶液的烧杯中，调节 pH=11.0。每个矿浆都经磁力搅拌器搅拌 60 min 后过滤、真空干燥，获得 XPS 检测所用样品。

3 结果与讨论

3.1 浮选试验结果

由于生产现场选钼回水中所含 Ca²⁺, Mg²⁺总浓度一般在 600~1000 mg/L 范围内，浮选 pH 值在 6.0~11.0 范围内，分别使用 800 mg/L 的 Ca²⁺, Mg²⁺溶液作浮选介质，研究不同 pH 值条件下 Ca²⁺, Mg²⁺对辉钼矿浮选回收率的影响，结果如图 3 所示。

由图 3 可知，对于纯水矿浆(不加 Ca²⁺, Mg²⁺)，pH 在 2.7~6.9 范围内，辉钼矿的可浮性好，浮选回收率大于 75%；当 pH>6.9 后，随 pH 值增大，回收率缓慢降低。表明对于纯水矿浆，在酸性和中性条件下辉钼矿可浮性好，但碱性条件下，随 pH 值增大可浮性缓慢降低。

对于 Ca²⁺浓度为 800 mg/L 的矿浆，辉钼矿浮选回收率随 pH 值增大的变化趋势与纯水矿浆相似，但回收率有所降低。pH 在 2.7~6.9 范围内，钙离子矿浆中辉钼矿的回收率均大于 70%，但在 pH=6.9 时较纯水矿浆中辉钼矿的回收率低 5 个百分点；当 pH>6.9 后，随 pH 值增大，钙离子矿浆中辉钼矿的回收率降低幅度有所增

大, 至 $\text{pH}=11.1$ 时, 回收率较纯水矿浆的下降 13 个百分点。说明 Ca^{2+} 对辉钼矿浮选有抑制作用, 且碱性条件下 pH 值越大, Ca^{2+} 的抑制作用越强。

对于 Mg^{2+} 浓度为 800 mg/L 的矿浆, 在 $\text{pH}=2.7\sim 6.9$ 范围内, 镁离子矿浆中辉钼矿的回收率随 pH 值增大的变化趋势与钙离子矿浆中辉钼矿的回收率相近, 在 $\text{pH}=6.9$ 时较纯水矿浆中辉钼矿的回收率低 6.5 个百分点; 当 $\text{pH}>6.9$ 后, 随 pH 增大, 镁离子矿浆中辉钼矿的回收率快速下降, 至 $\text{pH}=9.0$ 时, 较纯水矿浆中辉钼矿的回收率下降了 20 个百分点; 当 $\text{pH}>9.0$ 后, 随着 pH 增大, 辉钼矿在镁离子矿浆中的回收率急速下降, 至 $\text{pH}=11.1$ 时, 辉钼矿的回收率较纯水矿浆中的下降了 47 个百分点, 较 Ca^{2+} 矿浆中的回收率下降了 34 个百分点。

综上分析, 在 $\text{pH}=6.9$ 和 9.0 时, Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的抑制性均存在转折点。在 $\text{pH}<6.9$ 的酸性和中性条件下, Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的影响较小且相当; 在 $\text{pH}=6.9\sim 9.0$ 的碱性条件下, Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的抑制作用开始强于 Ca^{2+} , 且随 pH 值增大, 差异性增大; 当 $\text{pH}>9.0$ 后, Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的抑制作用明显强于 Ca^{2+} , 且随 pH 值增大, 差异性显著增大。

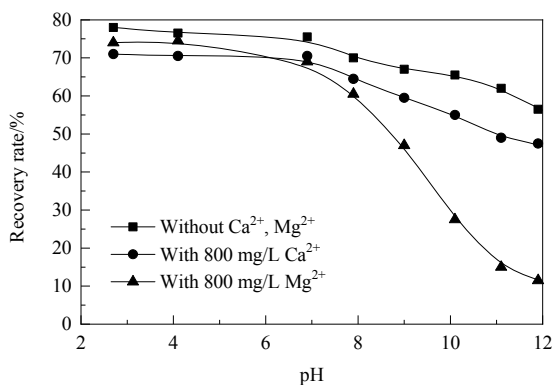


图 3 pH 值对辉钼矿浮选效果的影响
Fig.3 Effect of pH value on molybdenite flotation

鉴于在酸性和中性条件下 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿的抑制作用相当, 但在碱性条件下, Mg^{2+} 对辉钼矿的抑制作用明显强于 Ca^{2+} 。结合生产中辉钼矿的浮选条件, 进一步研究了 $\text{pH}=6.0$ 和 11.0 时, 不同浓度的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的影响, 结果见图 4。由图可知, 辉钼矿的浮选回收率随溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度的增加而降低。在 $\text{pH}=6.0$ 时, Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度从 100 mg/L 增加到 1000 mg/L 时, 辉钼矿回收率变化不大。 $\text{pH}=11.0$ 时, Ca^{2+} 浓度由 100 mg/L 增至 1000 mg/L 时, 回收率降低 4.5 个百分点; Mg^{2+} 浓度由 100 mg/L 增至 1000 mg/L 时, 回收

率降低 16 个百分点, 且浓度在 100 mg/L 增至 400 mg/L 时, 回收率下降较快, 降低了 12 个百分点。比较不同浓度 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性抑制作用的差异性可知, $\text{pH}=6.0$ 时, Ca^{2+} , Mg^{2+} 的抑制效果相当, 影响均较小; $\text{pH}=11.0$ 时, Mg^{2+} 的抑制作用明显强于 Ca^{2+} , 且浓度越大, 抑制作用的差异性越大。

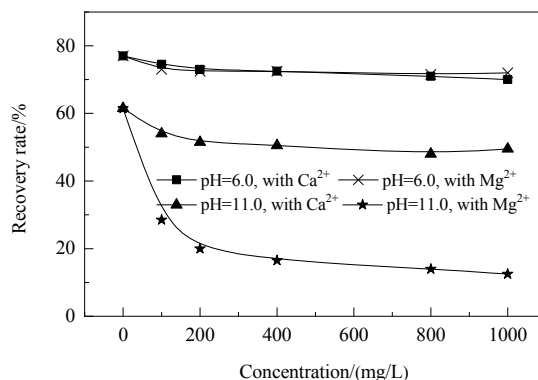


图 4 Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度对辉钼矿浮选效果的影响
Fig.4 Effect of concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} on molybdenite flotation

3.2 作用机理探讨

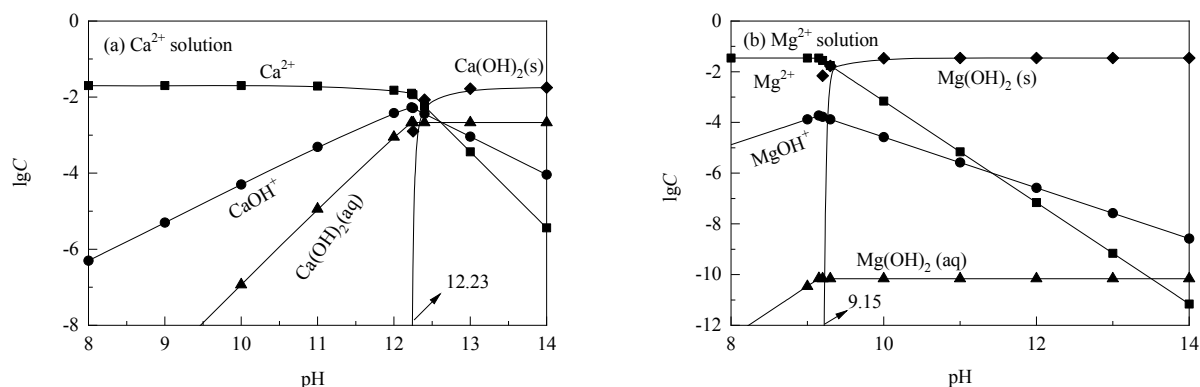
3.2.1 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的溶液化学分析

通过溶液化学计算得到 Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度为 800 mg/L 的 $\lg C\text{-pH}$ 图, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 当 $\text{pH}=12.23$ 时, Ca^{2+} 开始形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀, 当 $\text{pH}=9.15$ 时, Mg^{2+} 开始形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 因此 Mg^{2+} 较 Ca^{2+} 会在较低的 pH 下形成氢氧化物沉淀。在形成沉淀以前, Ca^{2+} , Mg^{2+} 主要以金属离子及其羟基络合离子的形式存在溶液中。

当 $\text{pH}<9.15$ 时, 钙、镁均以 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 存在, 并吸附于辉钼矿表面抑制其可浮性; 当 $\text{pH}>9.15$ 后, 钙仍以 Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 的形态存在并吸附于辉钼矿表面, 而镁则以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形态存在并沉积于辉钼矿表面, 导致吸附量增大, 对辉钼矿的抑制作用显著增强。与前述浮选实验结果一致, 即离子浓度相同时, 在 $\text{pH}<9.0$ 的碱性条件下, Mg^{2+} 对辉钼矿抑制作用虽强于 Ca^{2+} , 但差异性较小; 但在 $\text{pH}>9.0$ 的碱性条件下, Mg^{2+} 对辉钼矿的抑制作用明显强于 Ca^{2+} , 且差异性显著。

3.2.2 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿表面电性的影响

为了对比 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿表面电性的不同影响, 分别研究了 Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度为 800 mg/L 的条件下, 辉钼矿表面 Zeta 电位随 pH 值的变化情况, 结果如图 6 所示。由图可知, 辉钼矿表面 Zeta 电位始终为负值, 且随 pH 值增大, 辉钼矿表面 Zeta 电位降低; Ca^{2+} , Mg^{2+}

图5 Ca²⁺、Mg²⁺溶液各组分lgC-pH图Fig.5 lgC-pH diagrams of the components of Ca²⁺, Mg²⁺ solution

矿浆的 Zeta 电位均高于纯水矿浆。对于 Ca²⁺矿浆, 当 pH=2.9~9.0 时, 辉钼矿表面 Zeta 电位随 pH 增大变化不大; 当 pH=9.0~12.0 时, 辉钼矿表面 Zeta 电位随 pH 值增大呈上升趋势, 表明钙此时以离子态存在, 且在辉钼矿表面吸附量随 pH 值增大而增大, 与 Ca²⁺溶液化学分析结果一致。对于 Mg²⁺矿浆, 当 pH=2.9~9.0 时, 辉钼矿表面 Zeta 电位随 pH 值增大略有升高, 表明镁此时以离子态存在, 且在辉钼矿表面吸附量随 pH 值增大而增大; 当 pH=9.0~12.0 时, 辉钼矿 Zeta 电位随 pH 增大迅速降低, 表明镁此时不再以离子态存在, 而是以 Mg(OH)₂ 形态存在并沉积于辉钼矿表面, 与 Mg²⁺溶液化学分析结果一致。

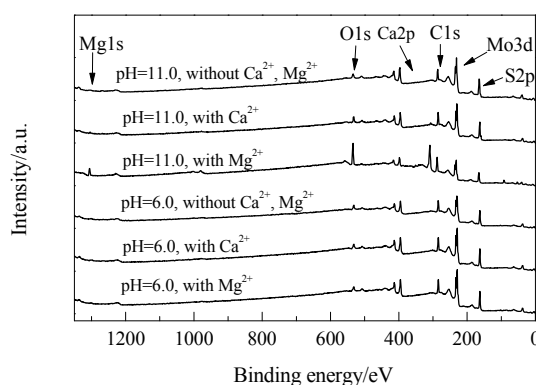


图7 辉钼矿的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of molybdenite

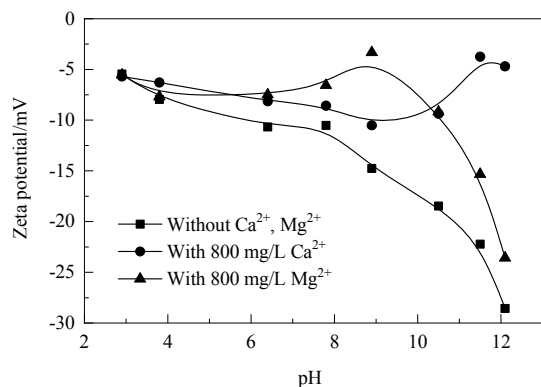


图6 不同条件下辉钼矿表面 Zeta 电位

Fig.6 Zeta potentials of molybdenite under different conditions

3.2.3 Ca²⁺、Mg²⁺在辉钼矿表面吸附对比试验

为了对比研究 Ca²⁺、Mg²⁺在辉钼矿表面的吸附特性, 对吸附 Ca²⁺、Mg²⁺前后的辉钼矿表面进行了 XPS 检测, 结果如图 7 所示, 并对 XPS 图谱进行了比较分析, 得到辉钼矿表面上各元素的相对含量和电子结合能, 结果见表 2 和 3。

由图 7 可知, 辉钼矿表面存在 Mo、S、C、O 等元素, C 元素是样品制备时所引入的杂质, O 元素是辉钼矿在空气和水中被氧化所致。与 Ca²⁺作用后, 在 pH=6.0 和 11.0 时, 相较于未与 Ca²⁺作用, 辉钼矿表面各元素峰值变化均不明显, 且未出现明显的 Ca 元素峰, 说明此时辉钼矿表面各元素含量变化较小, 仅有少量 Ca²⁺吸附于辉钼矿表面。与 Mg²⁺作用后, 在 pH=6.0 时, 相较于未与 Mg²⁺作用, 辉钼矿表面各元素峰值变化不明显, 且未出现明显的 Mg 元素峰, 说明此时辉钼矿表面各元素含量变化较小, 仅有少量 Mg²⁺吸附于辉钼矿表面, 但当 pH=11.0 时, 相较于未与 Mg²⁺作用, 辉钼矿表面 Mo 和 S 元素的峰值强度明显减弱, O 元素的峰明显增强, 同时出现了明显的 Mg 峰, 结合溶液化学分析可知, 此时溶液中 Mg²⁺主要以 Mg(OH)₂ 形态存在, 说明此时有大量的 Mg(OH)₂ 沉积于辉钼矿表面, 导致辉钼矿可浮性受到强烈的抑制, 这与浮选试验结果一致。

辉钼矿晶体是由“面”和“棱”构成, “面”为非极性^[15], 较稳定, 而“棱”为极性, 较活泼, 在水中易被氧化生成 MoO₄²⁻^[9]。结合溶液化学计算结果和 XPS 检

测结果可知, MoO_4^{2-} 与溶液中的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 结合生成亲水性较强的钼酸钙或钼酸镁吸附在辉钼矿的“棱”上^[12,16],从而降低辉钼矿的可浮性。由 $\text{HMoO}_4^- \rightleftharpoons \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+$ 可知,随 pH 值增大, MoO_4^{2-} 浓度增大,因此辉钼矿表面会形成更多的钼酸盐沉淀,从而降低辉钼矿的可浮性。同时,当 $\text{pH} > 9.15$ 后,由于 Mg^{2+} 形成强极性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,通过物理吸附的方式吸附在辉钼矿的“棱”上,使辉钼矿可浮性显著降低。综合比较,在碱性条件下,形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀后辉钼矿的浮选回收率显著降低,相较于 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的影响更大。

由表 2 可知,当 $\text{pH}=6.0$ 时,与 Ca^{2+} 作用后,相较于未与 Ca^{2+} 作用,辉钼矿表面 O 和 S 元素的相对含量增加,Mo 含量降低,Mo 元素降低了 0.82 个百分点,S 元素增加了 0.06 个百分点;而与 Mg^{2+} 作用后,相较于未与 Mg^{2+} 作用,辉钼矿表面 O,S 元素含量增加,Mo 元素含量降低,Mo 元素降低了 1.07 个百分点,S 元素增加了 0.24 个百分点,说明在 $\text{pH}=6.0$ 时,两种离子对辉钼矿表面元素含量的影响均不明显,且相差不大。当 $\text{pH}=11.0$ 时,与 Ca^{2+} 作用后,相较于未与 Ca^{2+} 作用,辉钼矿表面 O 元素的含量增加,Mo 和 S 元素含量降低,

Mo 元素降低了 1.45 个百分点,S 元素降低了 3.55 个百分点;而与 Mg^{2+} 作用后,相较于未与 Mg^{2+} 作用,辉钼矿表面 O 元素含量增加,Mo 和 S 元素含量降低,Mo 元素降低了 5.23 个百分点,S 元素降低了 23.27 个百分点。说明 $\text{pH}=11.0$ 时,两种离子对辉钼矿表面元素含量的影响明显,且 Mg^{2+} 的影响明显强于 Ca^{2+} ,因此此时两种离子对辉钼矿表面元素含量的影响差异性显著,与前述浮选及溶液化学分析结果一致。

由表 3 可知,当 $\text{pH}=6.0$ 时,与 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 作用后,Mo 和 S 元素的结合能变化不明显,说明 $\text{pH}=6.0$ 时两种离子吸附量小且相差不大。当 $\text{pH}=11.0$ 时,与 Ca^{2+} 作用后,相较于未与 Ca^{2+} 作用,Mo 元素的结合能减少了 0.14 eV,S 元素的结合能减少了 0.15 eV;而与 Mg^{2+} 作用后,相较于未与 Mg^{2+} 作用,Mo 元素的结合能减少了 0.44 eV,而 S 元素的结合能减少了 0.35 eV,Mo 和 S 元素的结合能发生明显变化,说明 $\text{pH}=11.0$ 时两种离子在辉钼矿表面的吸附量增大,且由于两种离子会与辉钼矿表面的 MoO_4^{2-} 反应形成钼酸盐,因此 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在辉钼矿表面均存在一定的化学吸附。

表 2 辉钼矿表面原子相对百分含量
Table 2 The relative content of atoms on molybdenite surface

| Number | pH | Ca^{2+} concentration/ (mg/L) | Mg^{2+} concentration/ (mg/L) | Relative content/% | | | | | |
|----------------|------|---|---|--------------------|-------|-------|-------|------|------|
| | | | | Mo | O | S | C | Ca | Mg |
| 1 [#] | 6.0 | 0 | 0 | 14.70 | 8.90 | 32.08 | 44.32 | — | — |
| 2 [#] | 6.0 | 800 | 0 | 13.88 | 9.73 | 32.14 | 44.21 | 0.05 | — |
| 3 [#] | 6.0 | 0 | 800 | 13.63 | 9.61 | 32.32 | 44.43 | — | 0.02 |
| 4 [#] | 11.0 | 0 | 0 | 9.32 | 9.42 | 39.10 | 42.16 | — | — |
| 5 [#] | 11.0 | 800 | 0 | 7.87 | 11.73 | 35.55 | 44.72 | 0.13 | — |
| 6 [#] | 11.0 | 0 | 800 | 4.09 | 30.13 | 15.83 | 44.45 | — | 5.50 |

表 3 辉钼矿表面元素电子结合能
Table 3 Electron binding energy of element on the surface of molybdenite surface

| Number | pH | Ca^{2+} concentration/ (mg/L) | Mg^{2+} concentration/ (mg/L) | Electron binding energy/eV | | | |
|----------------|------|---|---|----------------------------|--------|--------|---------|
| | | | | Mo | S | Ca | Mg |
| 1 [#] | 6.0 | 0 | 0 | 229.89 | 162.71 | — | — |
| 2 [#] | 6.0 | 800 | 0 | 229.91 | 162.75 | 350.37 | — |
| 3 [#] | 6.0 | 0 | 800 | 229.90 | 162.73 | — | 1302.99 |
| 4 [#] | 11.0 | 0 | 0 | 229.94 | 162.75 | — | — |
| 5 [#] | 11.0 | 800 | 0 | 229.80 | 162.60 | 350.49 | — |
| 6 [#] | 11.0 | 0 | 800 | 229.50 | 162.40 | — | 1303.72 |

4 结 论

通过辉钼矿单矿物浮选试验, Ca^{2+} , Mg^{2+} 的溶液化学计算及辉钼矿表面 Zeta 电位检测和 XPS 检测,对比研究了 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性影响的差异性,得到

如下结论:

(1) 在酸性条件下, Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿浮选效果均存在抑制作用,但影响较小,且两种离子的抑制程度相差不大。在碱性条件下, Ca^{2+} , Mg^{2+} 对辉钼矿浮选的抑制作用均随 pH 增大而增大,当 $\text{pH} < 9.0$ 时, Mg^{2+} 的抑制作

用开始强于Ca²⁺;当pH>9.0后,Mg²⁺的抑制作用明显强于Ca²⁺;至pH=11.0时,800 mg/L的Mg²⁺矿浆中辉钼矿的回收率较800 mg/L的Ca²⁺矿浆中辉钼矿的回收率下降约34个百分点。

(2) Ca²⁺,Mg²⁺浓度为800 mg/L的溶液化学计算分析表明,当pH<9.15时,钙、镁以Ca²⁺,Mg²⁺和Ca(OH)⁺,Mg(OH)⁺形式存在并吸附在辉钼矿表面抑制其可浮性;当pH>9.15后,钙仍以Ca²⁺,Ca(OH)⁺的形态存在并吸附于辉钼矿表面,但镁则以Mg(OH)₂形态存在并沉积于辉钼矿表面,导致吸附量增大,对辉钼矿的抑制作用显著增强;当pH=12.23时,Ca²⁺才开始形成Ca(OH)₂沉淀。因此,在碱性条件下,Mg²⁺对辉钼矿的抑制作用明显强于Ca²⁺,且pH越大,差异性越显著。

(3) Ca²⁺,Mg²⁺均会使辉钼矿表面Zeta电位增大。当pH<9.0时,Ca²⁺和Mg²⁺对辉钼矿表面Zeta电位影响较小,说明此时Ca²⁺和Mg²⁺在辉钼矿表面吸附量较小;当pH>9.0后,Ca²⁺矿浆的Zeta电位随pH增大呈上升趋势,表明钙此时仍以离子态存在,且在辉钼矿表面吸附量随pH值增大而增大;但Mg²⁺矿浆的Zeta电位随pH增大迅速降低,表明镁此时不再以离子态存在,而是以Mg(OH)₂存在并沉积于辉钼矿表面。

(4) XPS分析结果表明,Ca²⁺,Mg²⁺均能与辉钼矿“棱”上的MoO₄²⁻结合形成钼酸盐沉淀,通过化学吸附的形式存在于辉钼矿表面,从而抑制辉钼矿的可浮性。但当pH=9.0~12.0时,Mg²⁺更易形成大量Mg(OH)₂沉积于辉钼矿的“棱”上,从而对辉钼矿可浮性的抑制作用明显强于Ca²⁺。

参考文献

- [1] 李琳,吕宪俊,栗鹏.钼矿选矿工艺发展现状[J].中国矿业,2012,21(2):99-103,107.
Li L, Lü X J, Li P. Development status of beneficiation process of molybdenum ore [J]. China Mining Magazine, 2012, 21(2): 99-103, 107.
- [2] 宛鹤,何廷树.选钼废水水质及回用现状[J].中国钼业,2016,40(5):11-15.
Wan H, He T S. Properties of molybdenum beneficiation wastewater and its reuse [J]. China Molybdenum Industry, 2016, 40(5): 11-15.
- [3] 邱振忠,杨俊彦,叶雪均.某低品位浸染型钨钼矿选矿工艺研究[J].有色金属(选矿部分),2015,(1):54-59.
Qiu Z Z, Yang J Y, Ye X J. Flotation process experimental study of a low grade disseminated type tungsten-molybdenum [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015, (1): 54-59.
- [4] 于雪.某低品位钼矿石浮选试验研究[J].有色金属(选矿部分),2014,(1):21-25.
Yu X. Study on flotation experiment of a low-grade molybdenum ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014, (1): 21-25.
- [5] 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 and Metallurgy, 2007, 16(2): 57-60.
- [6] Lu J, Ma Y F, Liu Y R, et al. Treatment of hypersaline wastewater by a combined neutralization-precipitation with ABR-SBR technique [J]. Desalination, 2011, 277(1/2/3): 321-324.
- [7] Yin W Z, Zhang L R, Ding Y Z. Research on potential control flotation of molybdenite [J]. Advanced Materials Research, 2009, 58: 147-153.
- [8] 宛鹤,何廷树,杨剑波,等.钼钨浮选生产回水对脂肪烃类捕收剂选钼效果的影响[J].有色金属工程,2018,8(1):66-70.
Wan H, He T S, Yang J B, et al. Influence of process water from molybdenum-tungsten flotation on molybdenite flotation for aliphatic hydrocarbon oil as collectors [J]. Nonferrous Metals, 2018, 8(1): 66-70.
- [9] 袁致涛,张其东,刘炯天.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. Influence and mechanism of metal ions on flotation of molybdenite [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2016, 37(7): 1013-1016.
- [10] Zheng X, Franzidis J P, Johnson N W. An evaluation of different models of water recovery in flotation [J]. Minerals Engineering, 2006, 19(9): 871-882.
- [11] Wan H, Yang W, Cao W C, et al. The interaction between Ca²⁺ and molybdenite edges and its effect on molybdenum flotation [J]. Minerals, 2017, 7(8): 141.
- [12] 袁航,何廷树,李慧,等.Ca²⁺在粗细粒辉钼矿表面吸附及对可浮性影响[J].有色金属工程,2019,9(8):59-65.
Yuan H, He T S, Li H, et al. Adsorption of Ca²⁺ on the surface of coarse-fine molybdenum ore and its effect on floatability [J]. Nonferrous Metals, 2019, 9(8): 59-65.
- [13] 李慧,何廷树,王宇斌,等.铁离子对辉钼矿表面性质及可浮性的影响机理研究[J].有色金属工程,2018,8(1):89-92,97.
Li H, He T S, Wang Y B, et al. Study on influence of Fe³⁺ on the surface properties and flotation of the molybdenite [J]. Nonferrous Metals, 2018, 8(1): 89-92, 97.
- [14] 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[J].过程工程学报,2018,18(3):595-599.
Li H, He T S, Jin J P, et al. Influence mechanism of Al³⁺ from recycled water of mineral processing on floatability of molybdenite [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(3): 595-599.
- [15] 魏桢伦,李育彪.辉钼矿晶面各向异性及其对浮选的影响机制[J].矿产保护与利用,2018,(3):31-36.
Wei Z L, Li Y B. Anisotropy of molybdenite surface and its effects on flotation mechanism [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, (3): 31-36.
- [16] 吕建业,沈耀平,张洪恩.辉钼矿表面特性及其可浮性的研究[J].有色金属(选矿部分),1992,(4):4-8,41.
Lü J Y, Shen Y P, Zhang H E. Study on surface characteristics and floatability of molybdenite [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1992, (4): 4-8, 41.