

不同钙离子沉淀对辉钼矿浮选抑制机理研究

宛鹤, 张乾康, 薛季玮, 宋学文, 王森, 张崇辉, 卜显忠

西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710000

中图分类号: TD91; TD923¹.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)02-0067-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.02.009

摘要 辉钼矿浮选矿浆中含有的大量钙离子, 可能与 SO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 等生成沉淀吸附在辉钼矿表面, 不同程度抑制辉钼矿的浮选。溶液化学计算结果表明, 矿浆中 $\text{CaSO}_4/\text{CaMoO}_4/\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 出现点分别为 $\text{pH}=1.8/3.8/6.6/13.6$, 且存在不同程度的相互转化行为。单矿物浮选实验结果显示 CaSO_4 、 CaMoO_4 对辉钼矿浮选的抑制作用较小, 而 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的抑制作用较大, 其中 CaMoO_4 影响最小, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 影响最大。接触角测试发现, 去离子水/ CaMoO_4 溶液/ CaSO_4 溶液/ CaCO_3 溶液/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中辉钼矿“棱”上接触角分别为 $89.25^\circ/80.44^\circ/73.31^\circ/62.56^\circ/53.13^\circ$, 与不同钙离子沉淀对辉钼矿浮选效果影响的规律一致。SEM-EDS 结果发现, 仅有微量 CaMoO_4 吸附于辉钼矿“棱”, 少量 CaSO_4 吸附于辉钼矿“面”, 而 CaCO_3 大量吸附于辉钼矿“面”和“棱”。不同钙离子沉淀物在辉钼矿表面吸附行为的差异是导致辉钼矿浮选效果不同的原因, 因此, 调控辉钼矿浮选矿浆中钙离子沉淀物的类型有利于改善选钼效果。

关键词 辉钼矿; 浮选; 钙离子沉淀; 溶液化学

引言

钼在钢铁、机械、化工、航空航天及核工业等领域发挥着极其重要的作用, 世界上钼产量的 99% 是从辉钼矿中获得^[1-3]。辉钼矿 (MoS_2) 作为一种典型的非极性矿物, 具有良好的天然可浮性, 因此浮选是辉钼矿选别的主要手段^[4-5]。大多选厂将废水回用或使用海水、地下水进行浮选^[6-8], 这些水源应用于选钼生产以及钼矿中伴生的含钙矿物将导致浮选矿浆中存在大量的 Ca^{2+} , 造成选钼指标下降^[9-14]。

Wan 等^[15-16]发现, 矿浆中 Ca^{2+} 与辉钼矿棱上氧化生成的 MoO_4^{2-} 结合为 CaMoO_4 , 降低矿物颗粒疏水性, 但在高 Ca^{2+} 浓度、低碱度的条件下添加 PAHs 与 CaMoO_4 作用可以改善浮选效果。Qiu 等^[17]发现 $\text{pH}>9.5$ 的模拟海水中辉钼矿浮选回收率大幅降低, 结合 SEM、ToF-SIMS 等测试发现矿物的表面存在 CaCO_3 结晶沉淀使得矿物疏水性下降, 抑制其上浮。Lucay 等^[18]研究辉钼矿在盐溶液中可浮性时发现, 回水中高浓度的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 会生成石膏 (CaSO_4) 附着在矿物颗粒表面降低了天然可浮性, 对浮选不利。Wang 等^[19]对比了 CMC、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对辉钼矿浮选的抑制, 发现在高的 pH 下辉

钼矿表面会随机分布 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 降低起泡性, 抑制了辉钼矿的浮选。由此可知, 矿浆中 MoO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 可能在特定条件下与钙离子形成 CaMoO_4 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等亲水性物质, 进而影响辉钼矿浮选效果。然而, 不同钙离子组分对辉钼矿浮选的影响规律及作用机制尚未清晰。

本文基于 Visual MINTEQ 3.1 环境水化学平衡软件^[20]模拟矿浆中钙离子的沉淀规律, 通过纯矿物浮选实验、接触角测量以及 SEM-EDS 研究了不同的钙离子沉淀对辉钼矿浮选的影响以及作用机理, 为优化辉钼矿浮选过程提供重要的理论和实践指导。研究首次通过 SEM-EDS 对辉钼矿棱上不同钙离子沉淀进行表征, 从微观的角度对作用机理做出解释。本研究有助于解决高钙回水环境中钙沉积物对浮选的影响, 为进一步通过调控钙沉积物改善浮选提供了一种可能。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

本研究使用的辉钼矿纯矿物来自江西省某地区。挑选具有完整晶体结构的块状矿物经过切削打

收稿日期: 2024-01-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52274271); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2022JM-284)

通信作者: 宛鹤 (1982—), 男, 辽宁锦州人, 博士, 教授, 博导, 主要从事资源综合利用、浮选药剂、选矿智能化等方面研究, E-mail: wanhe@xauat.edu.cn。

磨后得到 MS100 接触角测试样品,如图 1 所示。对剩余的纯矿物进行破碎后使用陶瓷粉碎机进行干磨,通过 400 目筛网手动筛分得到 $-38\ \mu\text{m}$ 尺寸矿粒样品,用于随后的实验和测试。对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 测试以验证样品纯度,结果如图 2 所示。

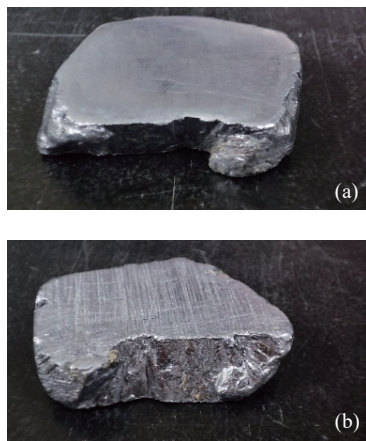


图 1 辉钼矿棱面(a—打磨,b—未打磨)

Fig. 1 Edge face of Molybdenum(a: polished; b: unpolished)

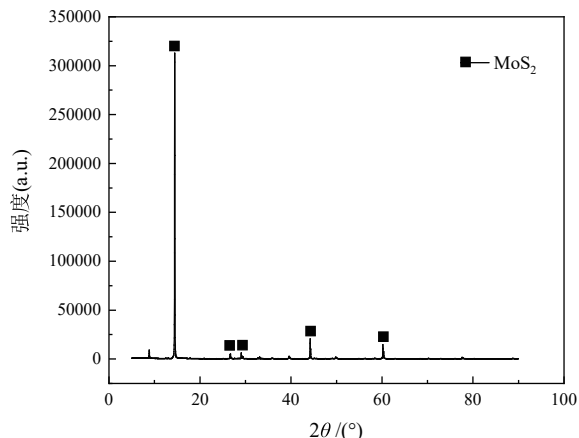


图 2 辉钼矿 X 射线衍射 (XRD) 分析

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) analysis of Molybdenum

实验用水全部采用去离子水,以消除其他离子的影响。使用国药集团生产的分析纯 HCl 以及 NaOH 调节 pH。 CaCl_2 用于引入钙离子, CaMoO_4 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用于模拟钙离子沉淀,纯度均为分析纯,生产厂家为北辰方正。煤油作为捕收剂,2#油作为起泡剂,均取自洛阳钼业集团某选矿厂。

1.2 研究方法

1.2.1 水化学环境模拟

采用 Visual MINTEQ 3.1 水环境化学平衡软件,模拟 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 OH^- 反应后的水化学环境,在“Multi-problem/Sweep”模块中,以 0.2 为幅度,计算 71 轮得到 Ca^{2+} 各种固态组分浓度随 pH 从 0 到 14 的分布。在软件中“Solid phases and excluded species”

模块中添加固态钙离子组分研究其溶解特性,输出反应平衡时的 pH 值。

1.2.2 浮选实验

使用充气挂槽浮选机(XFGC_{II} 吉林探矿机械厂)进行辉钼矿纯矿物浮选实验。配制 0.02 mol/L 的 CaMoO_4 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液(或悬浮液),摇匀后取 40 mL 放入浮选槽中,称取 2 g 粒径 $-38\ \mu\text{m}$ 的辉钼矿进行 5 min 的搅拌调浆,加入 50 mg/L 的煤油捕收剂,搅拌 1 min 后加入 50 mg/L 的 2#油起泡剂,搅拌 1 min 后充气,采用手动定频(1 次/10 s)浮选刮泡 3 min,只取泡沫产品进行过滤和干燥并进行称重、记录。最后分别按照公式(1)计算纯矿物浮选回收率:

$$Y = \frac{m_f}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, Y 为矿物的浮选回收率,%; m_f 为泡沫产品的质量, g; m 为原矿质量, g。

1.2.3 接触角测量

振荡摇匀配制好的钙离子沉淀溶液,取 100 mL 放入烧杯中,加入 50 mg/L 的煤油搅拌 5 min,对切割打磨后辉钼矿棱面样品使用去离子水除去表面杂质,在烧杯中浸润 30 min,取出自然风干。使用视频接触角测量仪(JC2000A,中晨数字技术设备有限公司),基于量高法测得水与辉钼矿棱面的接触瞬间角度。每次测量后用 1 500 目砂纸打磨表面,测量重复三次,取平均值。

1.2.4 Zeta 电位测定

称取 200 mg 粒度 $-38\ \mu\text{m}$ 的矿物,用超声清洗 6 min。取 50 mL 配制好的钙离子沉淀的溶液,矿物一并放入烧杯磁力搅拌 10 min 让四种固态钙组分与辉钼矿充分接触。对处理好的样品采用微电泳仪(JS94H 中晨数字技术设备有限公司)进行测定,对每个实验条件下的样品测量三次,并取平均值。同时测量 CaMoO_4 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末的 Zeta 电位。

1.2.5 扫描电镜分析

取 $-38\ \mu\text{m}$ 粒级辉钼矿样品 5 g 混入 50 mL 浓度为 0.02 mol/L 的钙离子组分溶液中搅拌 10 min,过滤烘干后得到干燥样品,用棉签蘸取样品并用导电胶固定在样品台上,喷金处理后通过扫描电子显微镜(蔡司 Gemini SEM 360+牛津能谱)分析辉钼矿吸附不同钙离子沉淀后前后的形貌,并通过 EDS 对样品含有的化学元素进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 浮选环境溶液化学模拟

为确定矿浆中不同钙离子沉淀存在的 pH 范围,

通过 Visual MINTEQ 3.1 软件模拟计算 0.02 mol/L 的 Ca^{2+} 与 0.01 mol/L 的 MoO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 共存时环境中生成的沉淀组分浓度对数以及组分浓度随 pH 的变化。

结果如图 3 所示, 钙离子组分随着矿浆 pH 值的升高发生转化, 当 $\text{pH}=2\sim 3.8$ 时生成了 CaSO_4 , 组分浓度峰值小于 2.5×10^{-3} mol/L。 CaMoO_4 会在 $\text{pH}=3.8$ 时开始生成且浓度迅速保持平衡, Ca^{2+} 在 $\text{pH}=4\sim 6.6$ 范围内全部以 CaMoO_4 的形式存在。当 pH 高于 6.6 后 CaCO_3 开始生成, 浓度在 $\text{pH}=10$ 时达到峰值。在 $\text{pH}=10\sim 13.4$ 范围内 MoO_4^{2-} 与 CO_3^{2-} 几乎占据了全部的 Ca^{2+} , 随

着 pH 升高到 13.6 之后 CaMoO_4 与 CaCO_3 浓度微弱下降, 少部分转化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。通过模拟计算发现, 当 pH 值在 1.8~3.8 范围内, Ca 易生成 CaSO_4 , 浓度小于 0.0025 mol/L, 在矿浆中微量存在; $\text{pH}=3.6$ 时, CaSO_4 全部转化为 CaMoO_4 , 浓度迅速达到 0.01mol/L; 当 pH 升高到 6.6 时 CaCO_3 开始生成, Ca 以 CaMoO_4 、 CaCO_3 的形式在于 pH 值 6.6~13.6 之间; 当 pH 大于 13.6 后, CaMoO_4 与 CaCO_3 少部分转化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 三种沉淀共存。实际生产过程中的离子浓度可能导致钙离子沉淀存在的 pH 发生改变。

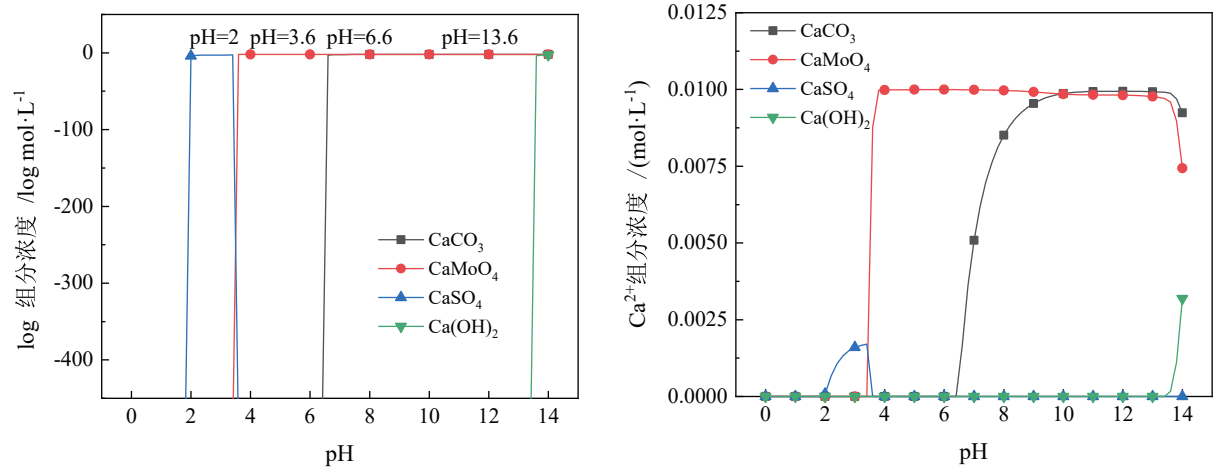


图 3 钙离子组分浓度随 pH 分布
Fig. 3 Distribution of calcium ion component concentration with pH

2.2 不同钙离子沉淀对浮选的影响

为研究高钙环境下浮选过程可能出现的不同的钙离子沉淀对浮选的影响, 引入相同浓度的四种固态钙离子组分进行浮选实验, 以去离子水中的浮选回收率为对照组。结果如图 4 所示, 在去离子水环境中浮选回收率为 88%, 在 CaMoO_4 与 CaSO_4 溶液中回收率分别下降 3.5 与 9.5 百分点, CaCO_3 溶液中的回收率下降了 30.5 百分点, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的引入对浮选的抑制最强使回收率下降了 45 百分点。在不考虑 pH 的影响时, 钙离子沉淀对浮选的影响大小关系为: $\text{Ca}(\text{OH})_2>\text{CaCO}_3>\text{CaSO}_4>\text{CaMoO}_4$ 。表 1 为浮选过程使用去离子水时与加入不同钙离子组分后矿浆的 pH, 使用去离子水浮选的矿浆 pH 为 6.69, 引入 CaSO_4 、 CaMoO_4 后基本不改变矿浆的 pH, 而 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 引入很大程度增高了矿浆的 pH。

矿浆的 pH 值会影响浮选, 为了研究加入 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后回收率大幅下降是否单纯由 pH 的升高引起, 在 pH 分别为 6、8、10、12 的条件下进行浮选实验。由于 $\text{pH}=12$ 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不会生成, 矿浆中存在大量 Ca^{2+} 以及部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})^{[21]}$, 所以用 CaCl_2 代替 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 浮选结果如图 5 所示。从表 1 可知, 加入 CaCO_3 后使得矿浆的 pH 值升高到 9.91, 从图 5 可知在 $\text{pH}=10$ 时,

去离子水中的回收率为 69.5%, 而 CaCO_3 溶液中的回收率为 56.5%, 相比使用去离子水下降了 13 百分点; 加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后使得矿浆的 pH 值升高到 11.92, 在 $\text{pH}=$

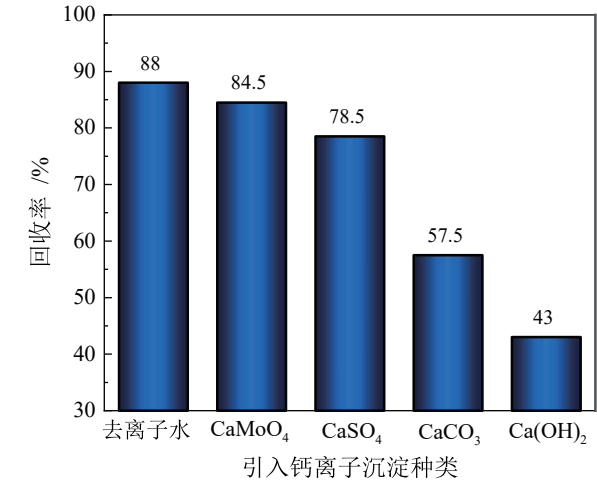


图 4 不同钙离子沉淀对回收率的影响
Fig. 4 Influence of different calcium ion precipitation on recovery rate

表 1 不同浮选环境的矿浆 pH
Table 1 Pulp pH in different flotation environments

去离子水	CaMoO_4	CaSO_4	CaCO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
6.67	7.22	7.03	9.91	11.92

12 时, 去离子水中的回收率为 62%, 引入 CaCl_2 后回收率为 32.5%, 相比使用去离子水下降了 29.5 百分点, 对比发现钙离子沉淀加深了高 pH 环境对浮选的不利影响。由图 5 可知, 不论是何种沉淀, 它们对浮选的抑制作用随着 pH 的升高而加剧, 同时 Ca^{2+} 对回收率的抑制强于其沉淀形态的影响, pH 越高抑制作用越强, 这可能是实验采用的-400 目样品具有较高的棱面比所导致的, 更大粒径的辉钼矿实验结果可能不同。

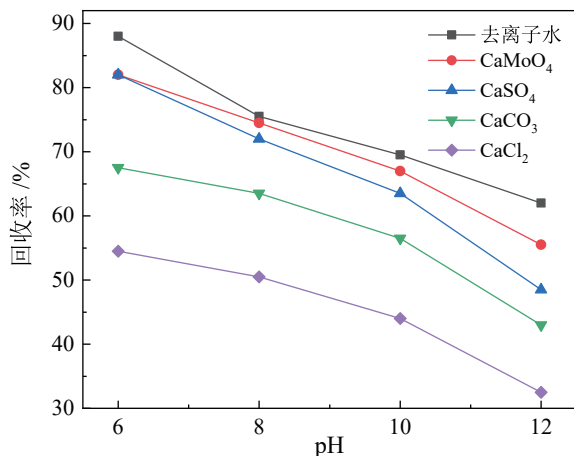


图 5 不同 pH 下钙离子沉淀对回收率的影响

Fig. 5 Effect of calcium ion precipitation on recovery rate at different pH

2.3 不同钙离子形态对辉钼矿 Zeta 电位的影响

图 6 为四种钙离子沉淀的 Zeta 电位, 四种沉淀的均带负电, $\text{CaSO}_4/\text{CaMoO}_4/\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 电位分别为 $-16.22 \text{ mV}/-11.86 \text{ mV}/-6.92 \text{ mV}/-3.24 \text{ mV}$ 。图 7 表示不同 pH 下去离子水/ CaMoO_4 溶液/ CaSO_4 溶液/ CaCO_3 溶液/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中矿物的 Zeta 电位, 因 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 $\text{pH}=12$ 会溶解为 Ca^{2+} , 所以在测试时由 CaCl_2 代替。图中可看出, 去离子水中辉钼矿的电位始终为负值, 随着 pH 升高而降低。在 $\text{pH}=6$ 时, CaMoO_4 溶液中的矿物与去离子水中的矿物相比电位几乎没有变化, CaSO_4 溶液中矿物的电位小幅升高到 -12.27 mV , 而 CaCO_3 溶液中的电位大幅度升高到 -4.29 mV 。当 $\text{pH}=8$ 时, CaMoO_4 溶液/ CaSO_4 溶液/ CaCO_3 溶液中矿物的 Zeta 电位相对去离子水中矿物的电位进一步升高, 随着 pH 继续升高, 这种趋势愈发明显。在 Ca^{2+} 溶液中, $\text{pH}=6$ 时矿物 Zeta 电位为 4.58 mV , pH 值升高至 8 后, 电位负向移动, 电性发生改变, 在 $\text{pH}=12$ 时, Ca^{2+} 溶液中的电位接近去离子水中矿物的电位。

CaMoO_4 与 CaSO_4 对矿物电位的影响较小, 可能是由于其在辉钼矿表面吸附量较少所导致, 而 CaCO_3 对电位影响较大, 可能是由于它更容易吸附在辉钼矿表面, 进而大幅减弱矿物颗粒疏水性对浮选不利, 这与浮选结果保持一致。加入 CaCl_2 后矿物的电位相比加入其他沉淀后变化更大, 在 $\text{pH}<8$ 时 Ca^{2+} 溶液中辉

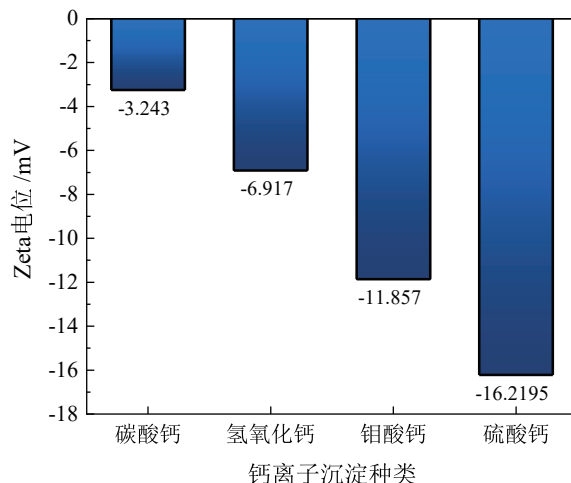


图 6 不同钙离子沉淀粉末的 Zeta 电位

Fig. 6 Zeta potential graphs of precipitated calcium ions in different starch powders.

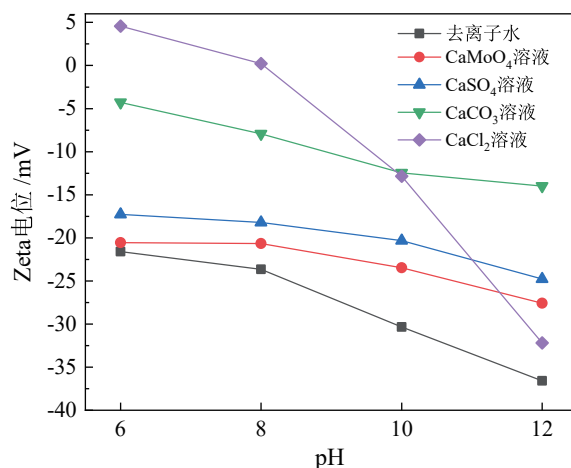


图 7 不同含钙溶液中辉钼矿的 zeta 电位随 pH 变化

Fig. 7 Zeta potential diagram of MoS_2 in different solution environments at different pH

钼矿的电位从负转为正, 证明了钙离子大量吸附在辉钼矿上。

2.4 不同钙离子沉淀对辉钼矿棱面接触角的影响

本次实验采用辉钼矿纯矿物棱面切块为样品, 利用图像法表征样品的亲疏水性质。图 8 表示加入煤油时不同钙离子沉淀前后的辉钼矿棱面与水的接触角。图 8(a) 表示打磨光滑的棱面与煤油作用后接触角为 89.25° 。图 8(b)~(e) 分别为样品在 CaMoO_4 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中浸润并加入捕收剂作用后辉钼矿棱面接触角。加入 CaMoO_4 后接触角为 80.44° , 疏水性略有减弱; 加入 CaSO_4 后接触角为 73.32° , 降低了煤油的疏水作用; 引入 CaCO_3 后接触角为 62.56° , 相较去离子水中的接触角减小了 26.69° , 大幅降低了辉钼矿的可浮性; 而引入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后棱面接触角降低到 53.13° , 煤油几乎失效, 矿物亲水性大幅增加。不同

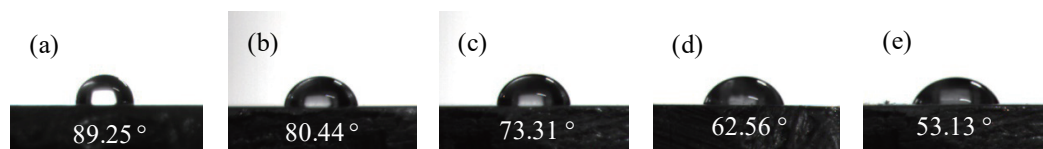


图8 不同处理方式的辉钼矿棱面接触角(a—水+捕收剂; b— CaMoO_4 +捕收剂; c— CaSO_4 +捕收剂; d— CaCO_3 +捕收剂; e— Ca(OH)_2 +捕收剂)

Fig. 8 Edge contact angle of molybdenum with different treatment methods (a: water + collector; b: CaMoO_4 + collector; c: CaSO_4 + collector; d: CaCO_3 + collector; e: Ca(OH)_2 + collector)

沉淀造成的疏水性差异与此前的浮选实验结果存在正相关性。这些钙离子沉淀干扰了捕收剂在辉钼矿棱面上的吸附,不同程度削弱了煤油的疏水作用,造成可浮性下降、抑制浮选。

2.5 辉钼矿吸附钙离子沉淀的 SEM-EDS 分析

前述可知,在 $\text{pH}=6\sim 12$ 之间钙离子沉淀对浮选产生影响,此时矿浆中固相钙离子沉淀主要为 CaMoO_4 、 CaSO_4 和 CaCO_3 ,而 Ca(OH)_2 在 $\text{pH}=13.6$ 时甚至更高的时候才会出现,如此高的 pH 严重抑制辉钼矿的浮选,所以仅针对 $\text{pH}=6\sim 12$ 之间出现的钙离子沉淀使用扫描电子显微镜对其进行研究。图 9(a)、(b)、(c) 为三种钙离子沉淀在辉钼矿表面的吸附情况,图 9(d)、(e)、(f) 为三种沉淀的 EDS 元素分布。结合 SEM 图像以及 EDS

元素分析,在辉钼矿表面发现了三种沉淀物质,其中 CaCO_3 为棱角分明且具有多层结构的立方体,可以在辉钼矿表面大量分布;长条柱状晶体为 CaSO_4 ,更多地游离在背景中,难以吸附在矿物表面; CaMoO_4 为个体饱满圆润的球状固体,极少量吸附在辉钼矿棱上。

从图 9(a)、(b)、(c) 对比可以明显看出,在引入相同物质的量的钙离子沉淀后,大量的 CaCO_3 同时吸附在棱上与面上,亲水性物质的吸附导致了辉钼矿颗粒亲水性增强,减小矿物的可浮性,因此造成回收率大幅下降。而在浮选环境中存在 CaSO_4 、 CaMoO_4 时很难在辉钼矿表面找到它们的身影, CaSO_4 大部分出现在背景中,仅有少量的 CaMoO_4 吸附在辉钼矿棱上,因此这两种沉淀不会大幅增加矿物的亲水性,它们对辉钼矿可浮性影响较小,与此前的研究结果一致。

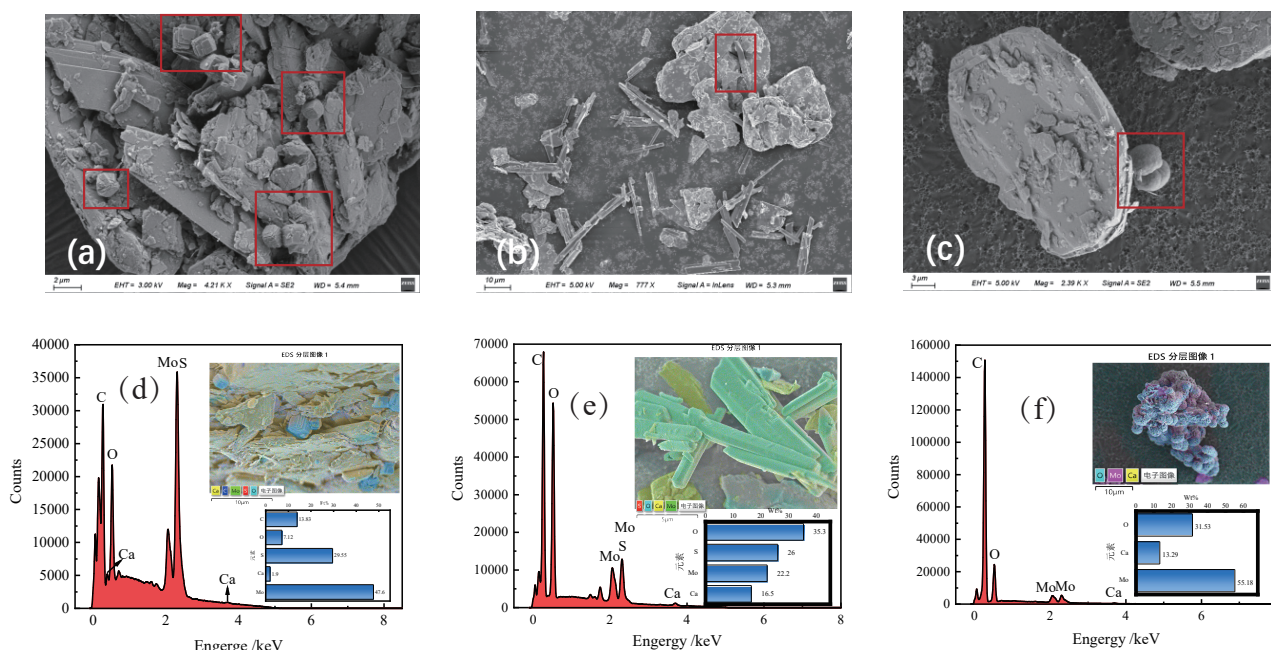


图9 辉钼矿与钙离子组分的 SEM-EDS 图像(a— CaCO_3 与辉钼矿 SEM 图; b— CaSO_4 与辉钼矿 SEM 图; c— CaMoO_4 与辉钼矿 SEM 图; d— CaCO_3 的 EDS 图; e— CaSO_4 的 EDS 图; f— CaMoO_4 的 EDS 图)

Fig. 9 SEM EDS images of Molybdenum and Ca^{2+} components(a: SEM images of Molybdenum with CaCO_3 ; b: SEM image of Molybdenum with CaSO_4 ; c: SEM image of Molybdenum with CaMoO_4 ; d: EDS analysis diagram of CaCO_3 ; e: EDS analysis diagram of CaSO_4 ; f: EDS analysis diagram of CaMoO_4)

3 结论

(1) 在 $0.02 \text{ mol/L Ca}^{2+}$ 以及 $0.01 \text{ mol/L SO}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 MoO_4^{2-} 的浮选环境中,可能的沉淀有 CaSO_4 、 CaMoO_4 、

CaCO_3 、 Ca(OH)_2 , 分别在 $\text{pH}=1.8$ 、 3.8 、 6.6 、 13.6 时出现。其中 CaSO_4 含量最小,在 $\text{pH}=3.6$ 立即全部转化为 CaMoO_4 ,以 0.01 mol/L 的浓度在 $\text{pH}<13.4$ 广泛分布。 $\text{pH}>6.6$ 后 CaCO_3 开始生成,同样以 0.01 mol/L 的浓度在 $\text{pH}<13.4$ 广泛分布。 Ca(OH)_2 生成条件苛刻, $\text{pH}>13.6$

开始生成,最高浓度小于 0.005 mol/L。

(2)纯矿物浮选实验发现,四种沉淀都会对辉钼矿浮选造成不利影响,抑制作用从大到小顺序为 $\text{CaMoO}_4 > \text{CaSO}_4 > \text{CaCO}_3 > \text{Ca(OH)}_2$, 其中 CaMoO_4 与 CaSO_4 对浮选的抑制较小, CaCO_3 、 Ca(OH)_2 影响很大。在 pH 为 6~12 时,沉淀对浮选的不利影响随着 pH 的升高而变大, Ca^{2+} 对浮选的负面影响高于钙离子沉淀的影响。

(3)Zeta 电位、接触角和 SEM-EDS 结果表明,亲水性的沉淀在辉钼矿表面无选择吸附不仅改变了颗粒的表面电位,同时也降低了煤油对辉钼矿的疏水作用,其中 CaSO_4 、 CaMoO_4 减弱矿物的疏水性程度较小, CaCO_3 大幅降低了疏水性,而 Ca(OH)_2 几乎使得煤油失效。通过 SEM-EDS 分析发现, CaCO_3 能够大量吸附在辉钼矿表面,而 CaMoO_4 、 CaSO_4 很难在辉钼矿上找到,吸附量的不同造成了影响的差异。

参考文献:

- [1] 付静波,赵宝华.国内外钼工业发展现状[J].稀有金属,2007(1): 151-154.
FU J B, ZHAO B H. Present states of development of molybdenum industry at home and abroad[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007(1): 151-154.
- [2] 彭涛,彭如清.中国钼工业现状及发展战略[J].有色金属工业,1998(10): 14-17.
PENG T, PENG R Q. The current situation and development strategy of China's molybdenum industry[J]. China Nonferrous Metals, 1998(10): 14-17.
- [3] 朱欣然.国内外钼资源供需形势分析[J].矿产保护与利用,2020,40(1): 172-178.
ZHU X R. Analysis of the supply and demand situation of molybdenum resources at home and abroad[J]. Conservation and Utilization of Resources, 2020, 40(1): 172-178.
- [4] 孙兴家.辉钼矿的工艺矿物性质[J].有色金属(选矿部分),1982(5): 54-58, 32.
SUN X J. Process mineral properties of molybdenite[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 1982(5): 54-58, 32.
- [5] 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 molybdenum crystal plane and its influence mechanism on flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 31-36.
- [6] 殷俊良.国外利用海水选矿的经验[J].有色矿山,1982(6): 28-32.
YIN J L. Experience of using seawater for mineral processing abroad[J]. China Mine Engineering, 1982(6): 28-32.
- [7] RICRADO I J, LIZA F, LUIS A C. Effect of seawater on sulfide ore flotation: A review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2016, 37(6): 369-384.
- [8] 胡静文,王艳红,顾顺华,等.选矿废水的净化处理技术及机理研究进展[J].矿产保护与利用,2021,41(4): 35-42.
HU J W, WANG Y H, GU J H, et al. Research progress on purification treatment technology and mechanism of mineral processing wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(4): 35-42.
- [9] 李明明,尹禹琦,宛鹤.选钼废水回用处理浅析[J].中国钼业,2020,44(3): 4-8.
LI M M, YIN Y Q, WAN H. Resue and treatment of molybdenum beneficiation wastewater[J]. China Molybdenum Industry, 2020, 44(3): 4-8.
- [10] 阎文庆,朱日来.苦咸水、海水在国内外矿业中的应用[J].中国矿业,2016,25(10): 81-87+113.
YAN W Q, ZHU R L. Use of salt water in domestic and foreign mining industries[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(10): 81-87+113.
- [11] 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 resue[J]. China Molybdenum Industry, 2016, 40(5): 11-15.
- [12] HIRAJIMA T, SUYANTARA G P, ICHIKAWA O, et al. Effect of Mg^{2+} and Ca^{2+} as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite[J]. Minerals Engineering, 2016(96): 83-93.
- [13] QU J P, HE T S, BU X Z, et al. New concept on high-calcium flotation wastewater reuse[J]. Minerals, 2018(8): 496.
- [14] 张作金,陈海彬,吴天来,等.我国选矿废水处理研究进展[J].矿产保护与利用,2020,40(1): 79-84.
ZHANG Z J, CHEN H B, WU T L, et al. Research progress in the treatment of mineral processing wastewater in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(1): 79-84.
- [15] WAN H, YI P, SONG X W, et al. Role of improving molybdenite flotation by using aromatic hydrocarbon collector in high-calcium water: A multiscale investigation[J]. Minerals Engineering, 2023, 191: 107984.
- [16] WAN H, YANG W, HE T S, et al. The influence of Ca^{2+} and pH on the interaction between PAHs and molybdenite edges[J]. Minerals, 2017, 7(6): 104.
- [17] QIU Z H, LIU G Y, LIU Q X, et al. Understanding the roles of high salinity in inhibiting the molybdenite flotation[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 509: 123-129.
- [18] LUCAY F, CISTERNAS L A, GALVEZ E D, et al. Study of the natural floatability of molybdenite fines in saline solutions and effect of gypsum precipitation[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2015, 32(4): 203-208.
- [19] WANG J Y, XIE L, LU Q Y, et al. Electrochemical investigation of the interactions of organic and inorganic depressants on basal and edge planes of molybdenite[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2020(570): 350-361.
- [20] 靳强,高鹏元,陈宗元,等. Visual MINTEQ 软件在大学化学教学中的应用[J].大学化学,2021,36(12): 192-198.
JING Q, GAO P Y, CHEN Z Y et al. Application of Visual MINTEQ software in college chemistry teaching[J]. University Chemistry, 2021, 36(12): 192-198.
- [21] PENG Y, LI Y B, LI W Q, et al. Elimination of adverse effects of seawater on molybdenite flotation using[J]. Minerals Engineering, 2020(146): 106108.

Research on the Inhibition Mechanism of Different Calcium Ion Precipitation on Molybdenum Flotation

WAN He, ZHANG Qian kang, XUE Jiwei, SONG Xuwen, WANG Sen, ZHANG Chonghui, BU Xianzhong

School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710000, Shaanxi, China

Abstract: Molybdenum flotation pulps containing a large amount of Ca^{2+} , which may precipitate on the surface of Molybdenum with such as SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- , etc., thereby inhibiting the flotation of Molybdenum to varying degrees. The results of solution chemistry calculations indicated that the occurrence points of $\text{CaSO}_4/\text{CaMoO}_4/\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the slurry were $\text{pH}=1.8/3.8/6.6/13.6$, and there were varying degrees of mutual transformation behaviors. The single mineral flotation test results showed that CaSO_4 and CaMoO_4 had a relatively small inhibitory effect on the flotation of Molybdenum, while CaCO_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ had a greater inhibitory effect, with CaMoO_4 having the smallest impact and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ having the most adverse effect. The contact angle test results showed that the contact angles on the edges of Molybdenum in deionized water/ CaMoO_4 solution/ CaSO_4 solution/ CaCO_3 solution/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution were $89.25^\circ/80.44^\circ/73.31^\circ/62.56^\circ/53.13^\circ$, which was consistent with the influence of different calcium ion precipitation on the flotation efficiency of Molybdenum. The SEM-EDS results showed that only minimal amount of CaMoO_4 and a small amount of CaSO_4 adsorbed on the edges of Molybdenum, but a large amount of CaCO_3 was adsorbed on the faces and edges of Molybdenum. This indicated that the difference in adsorption behavior of different calcium ion precipitates on the surface of Molybdenum might be the reason for the different flotation effects of Molybdenum. Therefore, regulating the type of calcium ion precipitate in the flotation slurry of Molybdenum is beneficial for improving the molybdenum selection effect.

Keywords: molybdenum; flotation; calcium ion precipitation; solution chemistry

引用格式: 宛鹤, 张乾康, 薛季玮, 宋学文, 王森, 张崇辉, 卜显忠. 不同钙离子沉淀对辉钼矿浮选抑制机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(2): 67-73.

WAN He, ZHANG Qian kang, XUE Jiwei, SONG Xuwen, WANG Sen, ZHANG Chonghui, BU Xianzhong. Research on the inhibition mechanism of different calcium ion precipitation on molybdenum flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(2): 67-73.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn