

Fe³⁺对浮钨尾矿中受抑萤石的活化作用及其与方解石浮选分离的影响

宁江峰¹, 曾建红¹, 徐寒冰¹, 耿亮¹, 崔瑞², 杨哲辉²

1. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012;

2. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081

中图分类号: TD923.14; TD971.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)02-0074-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.02.010

摘要 白钨矿、萤石和方解石的浮选中, 抑制剂的加入往往会增加后续萤石、方解石浮选分离的难度。通过浮选实验、吸附量测试、Zeta 电位测量及溶液化学计算, 研究了 Fe³⁺对浮钨尾矿中受抑萤石的活化作用及其与方解石浮选分离的影响及机理。单矿物浮选实验结果表明, Fe³⁺单独添加对方解石的抑制作用远大于萤石。水玻璃单独添加时, 两种矿物同时被抑制。在 pH 为 8.0、水玻璃用量为 300 mg/L、油酸钠用量为 1.5×10⁻⁴ mol/L 的条件下, 萤石、方解石浮选回收率分别为 13.49% 和 16.83%。水玻璃体系中引入 Fe³⁺, 在 pH 为 8.0、水玻璃用量为 75 mg/L、Fe³⁺用量为 3×10⁻⁴ mol/L、油酸钠用量为 1.5×10⁻⁴ mol/L 的条件下, 萤石、方解石浮选回收率分别为 82.01% 和 15.64%, Fe³⁺的加入提高了水玻璃体系中受抑萤石的可浮性, 选择性活化了萤石, 机理分析表明, Fe³⁺更容易在方解石表面发生吸附, 阻碍了油酸钠的吸附。水玻璃体系中加入 Fe³⁺后, 溶液中 Fe³⁺的水解组分 Fe(OH)₂⁺、Fe(OH)₃ 选择性地与萤石表面水玻璃的水解组分 Si(OH)₄、SiO(OH)₃⁻ 发生化学反应, 生成 Fe³⁺-水玻璃聚合物, 使得萤石表面的水玻璃水解组分含量减少, 恢复了萤石的可浮性, 而 Fe³⁺-水玻璃聚合物则较多地在方解石表面发生吸附, 更加抑制了方解石的浮选。

关键词 萤石; 方解石; Fe³⁺; 活化作用; 浮选

引言

萤石(CaF₂)作为一种战略非金属矿产^[1], 是冶金、氟化工、玻璃等工业领域不可或缺的原材料, 同时也广泛应用在新能源、国防、半导体、医疗等领域^[2]。我国共伴生型萤石矿储量丰富, 但难选矿多, 易选矿少^[3], 其中白钨矿、萤石、方解石等含钙矿物的分离是选矿领域的一大难点和热点。在含钙矿物浮选分离过程中, 常用选别工艺为优先浮选白钨矿, 再浮选分离萤石与方解石。白钨矿浮选中水玻璃的加入使尾矿中萤石的可浮性变差, 回收难度大^[4]。萤石、方解石都含有钙离子活性位点, 使其表面性质相似^[5-6], 增加了两种矿物的分离难度。

近年来, 萤石与方解石的浮选分离已有大量研究。汤家焰^[7]认为, 在酸性及中性条件下, 铈离子对萤石有活化作用, 且铈离子的水解产物 Ce₂(CO₃)₃·8H₂O(s) 阻碍了油酸钠在方解石表面的吸附, 实现了两种矿物的有效分离; Deng^[8]的研究表明, Fe³⁺的加入促进了聚合硅酸的生成, 增加了硅酸钠在方解石表面的吸附, 抑

制了方解石的浮选。Wei^[9]将 Fe³⁺与柠檬酸组合作为抑制剂, 对方解石的抑制效果比 Fe³⁺或柠檬酸单一使用更强。上述研究表明, 金属离子可提高常规抑制剂的选择性, 为萤石、方解石的浮选分离提供新的思路。

本文通过浮选实验研究了 Fe³⁺对浮钨尾矿中受抑萤石和方解石浮选行为的影响, 并通过吸附量测试、Zeta 电位测量、溶液化学计算初步探索 Fe³⁺对萤石的活化作用机理。

1 实验方法

1.1 样品与药剂

萤石和方解石单矿物分别取自湖南和江西。矿样经手工锤碎、拣选、研磨后, 再筛分得到-74+38 μm 粒级的样品用于浮选, -38 μm 粒级用于检测分析, 经化学分析^[10], 两种单矿物纯度均>98%。萤石和方解石的 XRD 结果如图 1 所示, 可以看出两种单矿物都有着明显的特征峰, 说明矿物纯度高, 满足浮选实验及

收稿日期: 2024-03-20

基金项目: 2023 年大学生创新创业训练计划项目(S202310488196)

作者简介: 宁江峰(1995—), 男, 山西运城人, 硕士, 主要从事选矿研究, E-mail: 1377366783@qq.com。

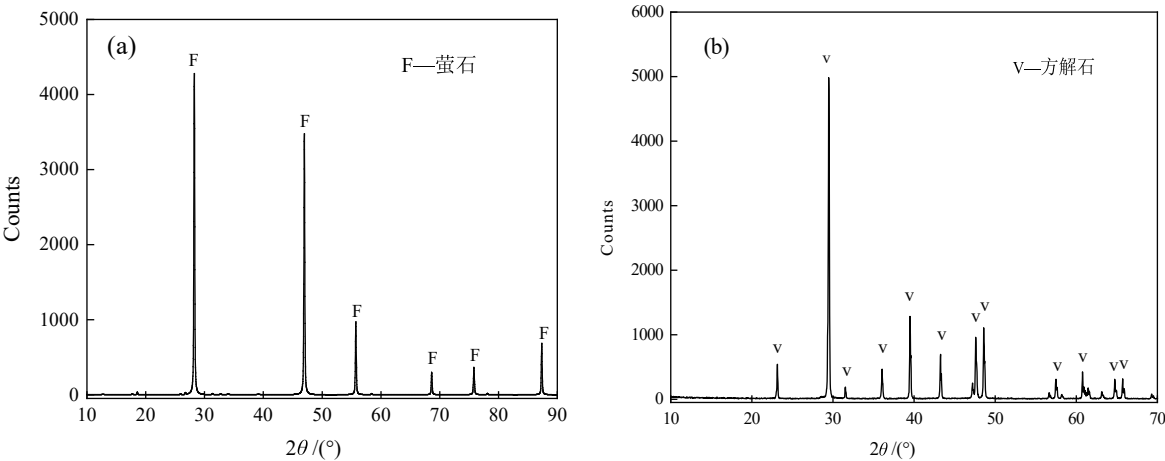


图 1 萤石 (a)、方解石 (b) 样品 XRD 分析
Fig. 1 XRD analysis of fluorite(a) and calcite(b)

分析测试的要求。

实验所用药剂如表 1 所示^[10]。

表 1 实验所用药剂
Table 1 Laboratory reagent

药剂名称	化学式	品级
盐酸	HCl	分析纯
氢氧化钠	NaOH	分析纯
水玻璃	Na ₂ O·mSiO ₂	工业纯
六水氯化铁	FeCl ₃ ·6H ₂ O	分析纯
油酸钠	C ₁₇ H ₃₃ COONa	分析纯

1.2 浮选实验

取矿样 2.0 g, 加入 35 mL 去离子水开始搅拌, 按图 2 所示的浮选流程依次添加相应药剂并搅拌, 最后浮选 4 min。精矿和尾矿分别进行烘干、称重并计算其回收率。

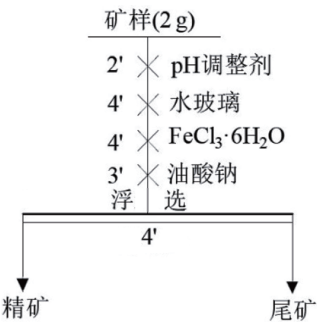


图 2 浮选流程
Fig. 2 Flotation flow

1.3 吸附量测试

吸附量采用紫外分光光度计(型号 UVprobe2550, 日本岛津株式会社)来测量^[10]。首先将波长调至 225 nm, 测定不同浓度油酸钠的吸光度, 绘制标准曲线。药剂制度与浮选一致, 取浮选槽上清液进行离心分离, 并测出吸光度, 根据标准曲线计算确定溶液中油酸钠浓

度, 由式 $\tau = 304.44(C_0 - C)V/m$ 计算吸附量 τ 。式中: τ 为药剂吸附量, mg/g; C_0 为初始药剂浓度, mol/L; C 为上清液药剂浓度, mol/L; V 为溶液体积, mL; m 为样品质量, g。

1.4 Zeta 电位测量

称取矿样 50 mg, 加入去 40 mL 离子水, 然后进行调浆、加药(药剂制度与浮选保持一致), 搅拌后静置, 采用 Zeta 电位仪(Zetasizer Nano ZS90, 英国马尔文公司)对上清液进行电位测定^[10]。最终结果至少重复测量三次取平均值。

2 结果及分析

2.1 Fe³⁺单独添加对两种矿物浮选回收率的影响

当 pH 为 8.0、油酸钠用量为 1.5×10^{-4} mol/L 时, Fe³⁺ 单独添加对两种矿物浮选回收率的影响如图 3 所示。

由图 3 可知, Fe³⁺在较低用量时, 萤石浮选回收率保持在 80% 以上; Fe³⁺用量大于 4×10^{-4} mol/L 后, 才会对萤石浮选产生明显抑制作用。随着 Fe³⁺用量的增加,

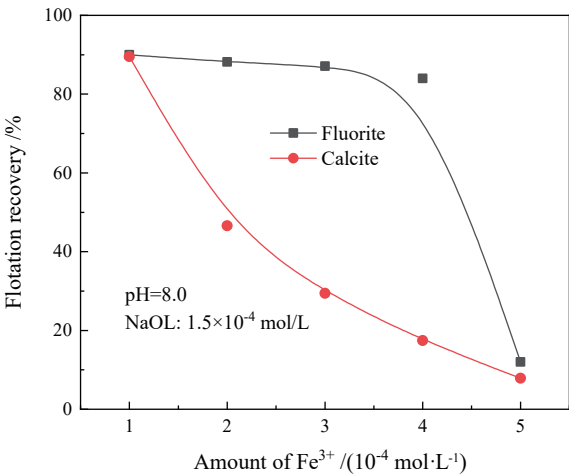


图 3 Fe³⁺对两种矿物浮选回收率的影响
Fig. 3 Effect of Fe³⁺ on flotation recovery of two minerals

方解石的浮选回收率曲线下降趋势很快,在 Fe^{3+} 用量为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,浮选回收率小于 20%。实验结果表明,在适宜用量范围内, Fe^{3+} 单独添加时,萤石可浮性较好,方解石被抑制。

2.2 Fe^{3+} 对水玻璃体系中两种受抑矿物浮选回收率的影响

之前所做研究表明^[10],水玻璃单独添加时,两种矿物同时被抑制。在 pH 为 8.0、水玻璃用量为 300 mg/L、油酸钠用量为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的条件下,萤石、方解石浮选回收率分别为 13.49% 和 16.83%。根据上述实验结果,选择引入 Fe^{3+} 作萤石的活化剂,在 pH 为 8.0、水玻璃用量为 75 mg/L、油酸钠用量为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的条件下, Fe^{3+} 对水玻璃体系中两种受抑矿物浮选回收率的影响如图 4 所示。

由图 4 可知,随着 Fe^{3+} 用量的增加,萤石浮选回收率先增加后减小,在 Fe^{3+} 用量为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,浮选回收率最大为 82.01%;随着 Fe^{3+} 用量的增加,方解石的

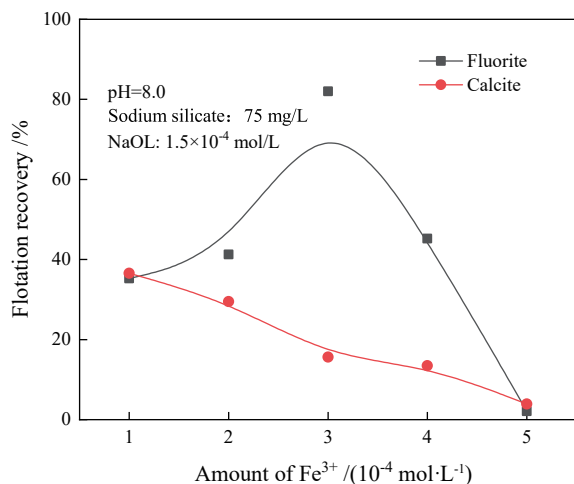
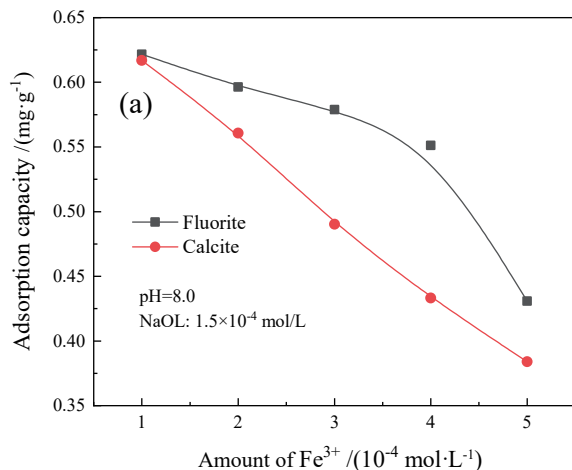


图 4 Fe^{3+} 对水玻璃体系中两种受抑矿物浮选回收率的影响
Fig. 4 Effect of Fe^{3+} on flotation recovery of two suppressed minerals in water glass system



浮选回收率曲线呈持续降低的趋势,在 Fe^{3+} 用量为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,浮选回收率为 15.64%。实验结果表明,水玻璃体系中引入 Fe^{3+} ,可显著活化萤石的浮选,而加强了对方解石浮选的抑制作用,达到了两种矿物的有效分离。

当水玻璃用量为 75 mg/L、 Fe^{3+} 用量为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、油酸钠用量为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, pH 对两种矿物浮选回收率的影响如图 5 所示。

由图 5 可知,随着 pH 升高,萤石可浮性几乎不受影响,回收率始终保持在 75% 以上,在 pH 为 10.0 之后迅速下降;方解石在 pH 为 10.0 之前保持着低于 20% 的回收率,在 pH 为 10.0 之后迅速上升。实验结果表明, Fe^{3+} 可以使浮钨尾矿中受水玻璃抑制的萤石明显活化,而方解石浮选仍受到强烈抑制,在 pH 为 7.0~10.0 的范围内,萤石、方解石浮选回收率差异大于 55%,两种矿物浮选分离效果显著。

2.3 吸附量测试结果

Fe^{3+} 对不同溶液中两种矿物表面油酸钠吸附量的影响如图 6 所示。

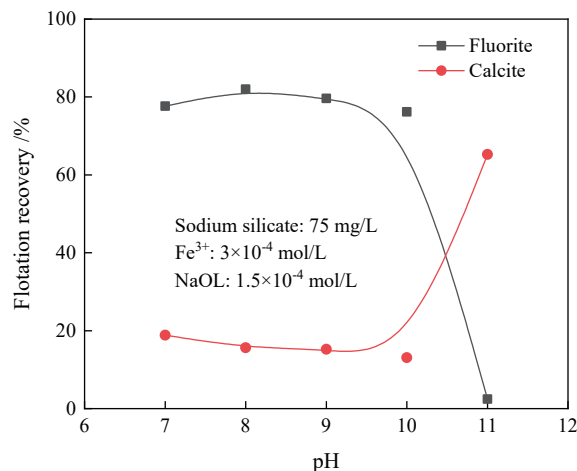


图 5 pH 对两种矿物浮选回收率的影响
Fig. 5 Effect of pH on flotation recovery of two minerals

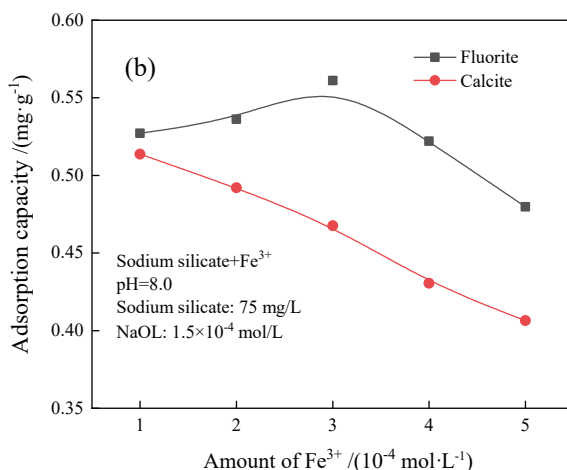
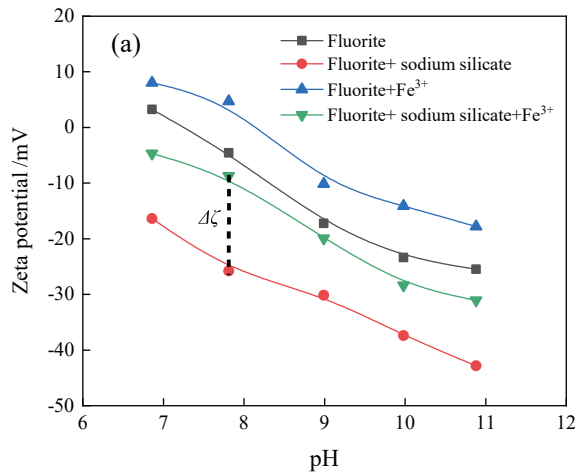


图 6 单独添加 Fe^{3+} (a) 和水玻璃体+ Fe^{3+} (b) 对两种矿物表面油酸钠吸附量的影响
Fig. 6 Effect of Fe^{3+} (a) and Fe^{3+} in water glass system (b) on the adsorption capacity of sodium oleate on the surface of two minerals

由图 6(a) 可知, 随着 Fe^{3+} 用量的增加, 两种矿物表面油酸钠吸附量都持续减少, 相同条件下萤石表面油酸钠吸附量高于方解石, 说明 Fe^{3+} 较易吸附在方解石表面使得油酸钠的吸附位点被覆盖, 油酸钠吸附量减少, 方解石可浮性变差。

由图 6(b) 可知, 在水玻璃+ Fe^{3+} 体系, 随着 Fe^{3+} 用量的增加, 萤石的吸附量曲线先升后降, 在 Fe^{3+} 用量为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时达到最大; 方解石的吸附量曲线随着 Fe^{3+} 用量的增加持续降低。 Fe^{3+} 的水解组分在矿浆中与萤石表面吸附的水玻璃水解组分发生反应, 从而减少萤石表面水玻璃的吸附量, 油酸钠在萤石表面再吸附, 选择性地活化了萤石。上述分析从油酸钠吸附方面解释了浮选实验结果。



2.4 Zeta 电位测量结果

不同离子体系与两种矿物作用后表面动电位的变化结果如图 7(a)、(b) 所示。

由图 7 可知, 溶液中单独加入 Fe^{3+} 后, 两种矿物表面 Zeta 电位出现正移趋势, 且方解石的电位曲线正移量高于萤石, 说明带正电的铁组分更多地吸附在方解石表面; 相对水玻璃体系, Fe^{3+} 的加入使两种矿物表面 Zeta 电位呈正向变化, 且萤石表面电位变化大于方解石, 说明 Fe^{3+} 能选择性地与吸附在萤石表面的水玻璃反应, 减少了萤石表面水玻璃组分的吸附量, 而对方解石表面吸附的水玻璃组分影响不大, 从而活化萤石的浮选。这与吸附量测试结果一致。

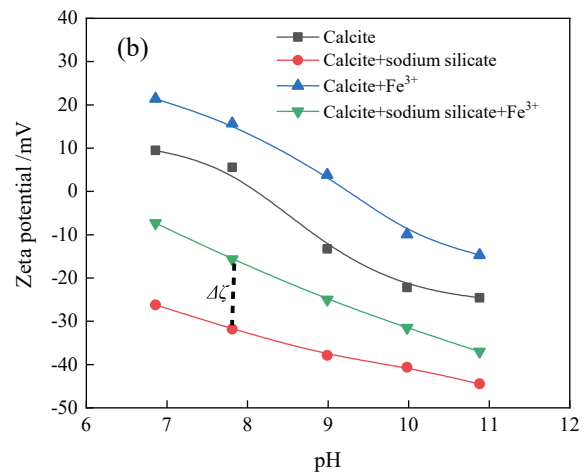
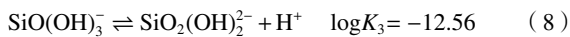
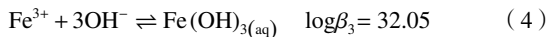
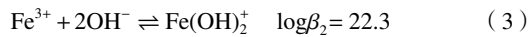
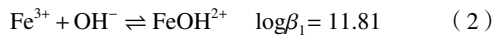
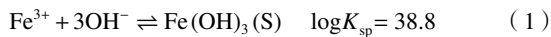


图 7 不同溶液中 pH 对萤石 (a)、方解石 (b) 表面 Zeta 电位的影响

Fig. 7 Effect of pH on the Zeta potential of fluorite (a) and calcite (b) in different solutions

2.5 溶液化学计算

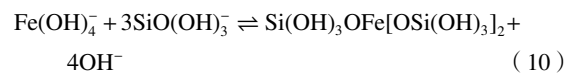
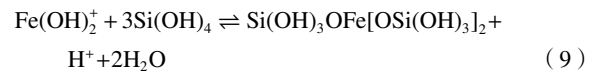
Fe^{3+} 与水玻璃在溶液中的水解反应如式 (1)~(8) [11]:



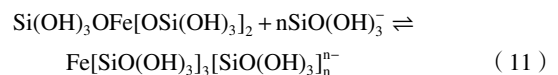
依据依据式 (1)~(8) 计算绘出初始浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时 Fe^{3+} 的水解组分图及水玻璃的组分图 [10], 如图 8(a)、(b) 所示。

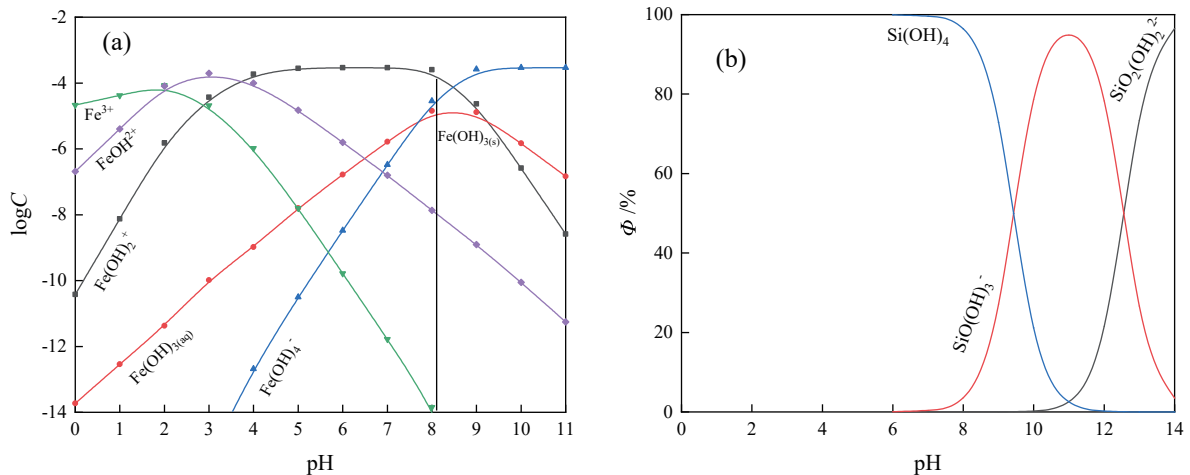
由图 8(a) 可知, 在 pH 为 7~8.5 时, Fe^{3+} 主要存在形

式为 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, 在 pH 为 8.5~10 时, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 是主要优势水解组分。由图 8(b) 可知, pH 为 7~9.4 时, 水玻璃主要以 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 形式存在, pH 为 9.4~12.6 时, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 是主要水解组分 [10,12]。在水玻璃体系中加入 Fe^{3+} 后, 溶液中 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 选择性地与萤石表面的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 发生如下反应, 见式 (9)~(11), 生成 Fe^{3+} -水玻璃聚合物 [10,13], 使得萤石表面的水玻璃组分含量减少, 恢复了萤石的可浮性。结合吸附量及 Zeta 分析可知, Fe^{3+} -水玻璃聚合物更多地吸附在方解石表面 [10,14], 从而更加抑制了方解石的浮选。



聚合反应:



图8 Fe^{3+} (a) 和水玻璃 (b) 的水解组分Fig. 8 Hydrolysis composition of Fe^{3+} (a) and sodium silicate (b)

3 结论

(1) 浮选实验结果表明, Fe^{3+} 单独添加对方解石的抑制作用大于萤石。在pH为8.0、水玻璃用量为75 mg/L、 Fe^{3+} 用量为 3×10^{-4} mol/L、油酸钠用量为 1.5×10^{-4} mol/L的条件下, 萤石、方解石浮选回收率分别为为82.01%和15.64%。水玻璃体系中加入 Fe^{3+} 提高了受抑制萤石的可浮性, 而对方解石浮选产生更强的抑制作用, 选择性地活化了萤石。

(2) 机理分析表明, Fe^{3+} 水解组分更易在方解石表面吸附, 阻碍了油酸钠的吸附。水玻璃体系中加入 Fe^{3+} 后, 溶液中 Fe(OH)_2^+ 、 Fe(OH)_4^- 选择性地与萤石表面的 Si(OH)_4 、 SiO(OH)_3^- 发生化学反应, 生成 Fe^{3+} -水玻璃聚合物, 使得萤石表面吸附的水玻璃组分含量减少, 恢复了萤石的可浮性, Fe^{3+} -水玻璃聚合物更多地吸附在方解石表面, 从而更加抑制了方解石的浮选, 实现了浮钨尾矿中萤石与方解石的浮选分离。

参考文献:

- [1] 李敬, 张寿庭, 商朋强, 等. 萤石资源现状及战略性价值分析[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 66-72.
- [2] 李育彪, 杨旭. 我国萤石资源及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 49-58.
- [3] 曾小波, 印万忠. 共伴生型萤石矿浮选研究进展与展望[J]. 矿产综合利用, 2021(1): 1-7.
- [4] 李纪, 李晓东, 黄伟生. 钨尾矿浮选回收萤石预处理实验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(5): 28-30.

LI J, LI X D, HUANG W S. Experimental study on pretreatment of fluorite recovered from tungsten tailings by flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013(5): 28-30.

- [5] 曾礼强, 蒋巍, 陈文胜, 等. 钨矿浮选残余药剂对伴生萤石浮选的影响研究及实践[J]. 中国钨业, 2021(6): 32-40.
- [6] 匡敬忠, 邹耀伟, 李琳, 等. 改性水玻璃和捕收剂 KC_2 对萤石与方解石, 石英浮选分离的作用效果[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(10): 21-24.
- [7] 汤家焰, 何嘉宁, 鲁向锦, 等. 油酸钠体系中铈离子对萤石和方解石浮选的影响[J]. 矿冶工程, 2023, 43(2): 48-51.
- [8] 匡敬忠, 邹耀伟, 李琳, 等. 改性水玻璃和捕收剂 KC_2 对萤石与方解石, 石英浮选分离的作用效果[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(10): 21-24.
- [9] 匡敬忠, 邹耀伟, 李琳, 等. 改性水玻璃和捕收剂 KC_2 对萤石与方解石, 石英浮选分离的作用效果[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(10): 21-24.
- [10] 匡敬忠, 邹耀伟, 李琳, 等. 改性水玻璃和捕收剂 KC_2 对萤石与方解石, 石英浮选分离的作用效果[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(10): 21-24.
- [11] 匡敬忠, 邹耀伟, 李琳, 等. 改性水玻璃和捕收剂 KC_2 对萤石与方解石, 石英浮选分离的作用效果[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(10): 21-24.
- [12] 匡敬忠, 邹耀伟, 李琳, 等. 改性水玻璃和捕收剂 KC_2 对萤石与方解石, 石英浮选分离的作用效果[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(10): 21-24.

[13] FENG B, LUO X P, WANG J Q, et al. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant[J]. Minerals Engineering, 2015, 80: 45–49.

[14] WEI Z, HU Y H, HAN H S, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using $\text{Al-Na}_2\text{SiO}_3$ polymer as depressant and Pb-BHA complexes as collector[J]. Minerals Engineering, 2018, 120: 29–34.

Effect of Fe^{3+} on the Activation of Fluorite and Its Flotation Separation from Calcite in Floating Scheelite Tailings

NING Jiangfeng¹, ZENG Jianhong¹, XU Hanbing¹, GENG Liang¹, CUI Rui², YANG Zhehui²

1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Limited Liability Company, Changsha 410012, China;

2. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Abstract: In the flotation of scheelite, fluorite and calcite, the addition of inhibitors often increases the difficulty of the subsequent flotation separation of fluorite and calcite. The activation effect of Fe^{3+} on suppressed fluorite in floating scheelite tailings and its effect on flotation separation from calcite were studied through flotation test, adsorption capacity test, Zeta potential measurement and solution chemical calculation. The results of single mineral flotation test showed that the inhibition effect of Fe^{3+} on calcite was much greater than that of fluorite. When water glass was added separately, two minerals were inhibited simultaneously. Under the conditions of pH 8.0, 300 mg/L sodium silicate and 1.5×10^{-4} mol/L sodium oleate, the recovery rates of fluorite and calcite were 13.49% and 16.83%, respectively. When Fe^{3+} was introduced into the water glass system, Under the conditions of pH 8.0, 75 mg/L sodium silicate, 3×10^{-4} mol/L Fe^{3+} and 1.5×10^{-4} mol/L sodium oleate, the flotation recovery rates of fluorite and calcite were 82.01% and 15.64%, respectively. The addition of Fe^{3+} can improve the floatability of suppressed fluorite and selectively activate fluorite in water glass system. The mechanism analysis showed that Fe^{3+} was more likely to adsorb on the surface of calcite, which hindered the adsorption of sodium oleate. The hydrolyzed components $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ and $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ of Fe^{3+} in solution selectively reacted with the hydrolyzed components $\text{Si}(\text{OH})_4$ and $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ of water glass on fluorite surface to form Fe^+ -water glass polymer after adding Fe^{3+} to water glass system. The hydrolyzed components of water glass on the surface of fluorite were reduced, and the floatability of fluorite was restored. However, Fe^+ -water glass polymer were more adsorbed on the surface of calcite, which further inhibited the flotation of calcite.

Keywords: fluorite; calcite; Fe^{3+} ; action of activation; flotation

引用格式: 宁江峰, 曾建红, 徐寒冰, 耿亮, 崔瑞, 杨哲辉. Fe^{3+} 对浮钨尾矿中受抑萤石的活化作用及其与方解石浮选分离的影响[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(2): 74–79.

NING Jiangfeng, ZENG Jianhong, XU Hanbing, GENG Liang, CUI Rui, YANG Zhehui. Effect of Fe^{3+} on the activation of fluorite and its flotation separation from calcite in floating scheelite tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(2): 74–79.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn