

[文章编号] 1004- 0609(2002)01- 0178- 04

高碱度矿浆中含钙矿物的可浮性^①

田学达¹, 张小云¹, 王淀佐², 李隆峰²

(1. 湘潭大学 化工学院, 湘潭 411105; 2. 中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘要] 高碱度矿浆中含钙矿物表现出不同的可浮性, 其变化趋势为白钨矿 > 方解石 > 萤石, 白钨矿可浮性好而萤石可浮性差。在高 NaOH 用量下实验室和工业试验均可实现白钨矿与萤石的浮选分离。捕收剂在矿物表面的吸附量测定表明, 在高碱度矿浆中, 捕收剂在白钨矿表面吸附牢固而在萤石表面吸附很差; Zeta 电位测定表明, 高碱度下白钨矿与萤石均荷负电, 由于电荷间相互斥力使白钨矿与萤石处于分散状态, 从而实现白钨矿与萤石的浮选分离。

[关键词] 可浮性; 含钙矿物; 高碱度; 浮选分离

[中图分类号] TD 923

[文献标识码] A

含钙矿物白钨矿、萤石与方解石由于都含有阳离子钙, 可浮性相近。在常规白钨矿浮选条件下, 方解石和萤石易上浮, 影响白钨矿精矿质量^[1~4]。在白钨矿浮选理论与工艺方面的研究已很多, 并取得了不少的成果。

对白钨矿、萤石和方解石的可浮性与矿浆 pH 值的关系, 研究颇多, 认为当 pH 值大于 8.0 时, 白钨矿、萤石和方解石才表现出较好的可浮性, 白钨矿和方解石随着 pH 值继续升高, 可浮性基本稳定, 萤石当 pH 超过 10.0 后, 可浮性下降较快^[5~7]。但研究的范围一般仅限于 $\text{pH} \leq 12.0$ ^[8]。

显然, 当矿浆 pH 达到 12.0 后, 若要再将 pH 值提高到 13.0, 则强碱调整剂用量需大幅度增加, 而 pH 上升缓慢, 而且在浮选实验室中, 此时已难以准确测出 pH 值。

以 NaOH 为例, 在纯水中, 一般认为 NaOH 完全电离:



要使 $\text{pH} = 12.0$, 则 $[\text{OH}^-] = 0.01 \text{ mol/L}$, 亦即 NaOH 质量浓度为 400 mg/L; 反之, 当 NaOH 质量浓度为 1 400 mg/L, 即 0.035 mol/L 时, $\text{pH} = 14 + \lg 0.035 = 12.54$ 。

由此可见, 当 NaOH 质量浓度由 400 mg/L 增大到 1 400 mg/L 时, 溶液 pH 值只增加了 0.54, 如果在矿浆中, 由于 OH^- 与矿物阳离子生成沉淀物, 则 pH 值增加更小。在此范围内, 如果继续沿用 pH 值与矿物可浮性的关系来描述矿物浮选规律, 显然

已不能反映出调整剂用量变化对矿物可浮性的影响。因此应该引入高碱度概念, 这样才能较清晰地反映矿物可浮性与强碱调整剂浓度变化的关系。本文作者突破传统研究中 pH 值的上限, 在 NaOH 质量浓度为 400 mg/L 至 1 400 mg/L 的高碱度范围, 研究白钨矿、萤石和方解石的可浮性。

1 实验

1.1 试样

纯矿物中, 白钨矿与萤石取自湖南郴州柿竹园钨矿, 方解石取自长沙矿石粉厂。所取样品经化验合格后, 用瓷球磨机磨至 $< 0.074 \text{ mm}$, 装瓶备用。白钨矿、萤石和方解石的纯度分别为 98.8%, 98.2% 和 98.7%。

天然矿石取自柿竹园 II 矿带富矿段。将所取矿石用弱磁选除铁、强磁选除去黑钨矿和石榴子石, 并浮尽硫化矿后, 作为实验室试验给矿。试样主成分化学分析如表 1 所示。

工业试验样由柿竹园矿负责采制, 主成分化学分析如表 2 所示。

表 1 试样主成分化学分析

Table 1 Composition of scheelite ore for bench scale test

| Component | WO ₃ | CaF ₂ | CaCO ₃ | SiO ₂ | Fe |
|------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|------|
| Content/ % | 0.75 | 30.80 | 11.57 | 2.14 | 0.05 |

① [收稿日期] 2001- 03- 15; [修订日期] 2001- 05- 15

[作者简介] 田学达(1964-), 男, 副教授, 博士。

表 2 工业试验样主成分化学分析

Table 2 Composition of scheelite ore for pilot-plant

| Component | WO ₃ | Mo | Bi | CaF ₂ | CaCO ₃ | SiO ₂ | Fe |
|------------|-----------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|-----|
| Content/ % | 0.55 | 0.10 | 0.17 | 17.81 | 6.08 | 43.37 | 5.3 |

1.2 浮选试验与药剂

单矿物和人工混合矿试验在 XFG 型挂槽式浮选机中进行;天然矿实验室试验在 XFD 单槽式浮选机中进行;工业试验在柿竹园矿进行,规模为 1.5 t/d。

实验室用油酸钠和 NaOH 为分析纯,工业试验所用 NaOH、氧化石蜡皂和松醇油为工业品。

1.3 吸附量与 Zeta 电位测定

根据羧酸根与显色剂反应生成络合物这一原理,用紫外光谱法测定络合物浓度后,可计算出油酸钠的浓度。主要设备为日本岛津公司 UV-3000 型紫外光谱仪。Zeta 电位测定用微电泳仪。

2 结果与讨论

2.1 高碱度下含钙矿物可浮性规律

用 100 mg/L 油酸钠作捕收剂,50 mg/L 松醇油作起泡剂,矿浆温度为 18 °C 时,白钨矿、萤石、方解石的可浮性与高碱度的关系,如图 1 所示。

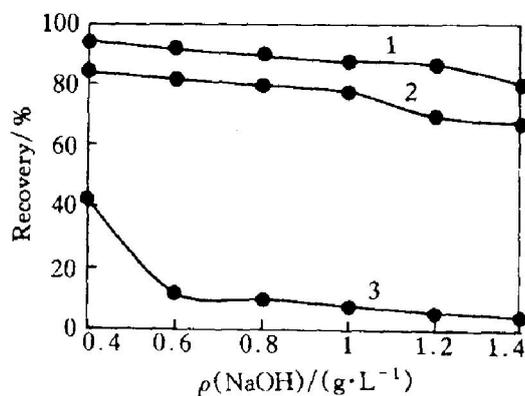


图 1 矿物可浮性与 NaOH 浓度的关系

Fig. 1 Effect of NaOH on floatability (Sodium oleate 100 mg/L; temperature 18 °C; pine camphor oil 50 mg/L)

1—Scheelite; 2—Calcite; 3—Fluorite

由图 1 可见,在高碱度矿浆中,白钨矿保持着良好的可浮性;方解石的可浮性随着 NaOH 浓度增加而略有下降;萤石在高碱度下可浮性极差。由此表明白钨矿、方解石和萤石在高碱度下的可浮性强

弱顺序为:白钨矿>方解石>萤石。

2.2 天然矿浮选分离试验

实验室试验采用一粗一精一扫工艺流程,得到白钨粗精矿。粗选 NaOH 为变量,药剂 733 为 200 g/t,精选 NaOH 为 800 g/t,扫选药剂 733 为 200 g/t。白钨粗精矿指标与粗选矿浆高碱度的关系如表 3 所示。

表 3 白钨粗精矿指标与矿浆高碱度的关系

Table 3 Open-circuit test result

| $\rho(\text{NaOH})/(\text{g}\cdot\text{t}^{-1})$ | Scheelit rough concentrate grade/ % | | | Recovery/ % |
|--|-------------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| | WO ₃ | CaCO ₃ | CaF ₂ | WO ₃ |
| 800 | 5.33 | 73.52 | 16.25 | 94.41 |
| 1 000 | 5.86 | 73.14 | 15.33 | 93.95 |
| 1 200 | 6.32 | 72.00 | 13.50 | 93.65 |
| 1 400 | 7.01 | 71.43 | 11.29 | 92.08 |
| Sample | 0.75 | 11.57 | 30.80 | 100.00 |

试验结果表明,在高碱度矿浆中,白钨矿与萤石分离得较好,经过一次粗选,一次精选,不用任何抑制剂,即可使萤石含量从原矿的 30.8% 降为白钨粗精矿的 11.29%。但不使用抑制剂,仅靠高碱度矿浆,不能实现白钨矿与方解石的浮选分离。

工业扩大试验所用矿样,同时含有白钨、黑钨、萤石、方解石、石榴子石以及磁铁矿和石英,成分十分复杂,影响钨粗精矿指标的因素很多。但仅就钨粗精矿指标与矿浆高碱度来考查,发现当使用 1 963 g/t 的 NaOH 来浮选时,结果原矿含 WO₃ 0.512%, CaF₂ 17.81%, 钨粗精矿含 WO₃ 4.3%, CaF₂ 9.43%; 而当 NaOH 用量少于 800 g/t 时,钨粗精矿含 CaF₂ 均大于 20.0%。因此可认为,高碱度矿浆有利于实现白钨矿与萤石的浮选分离。

2.3 捕收剂吸附量与 Zeta 电位测定

高碱度下白钨矿、方解石和萤石表现出不同的可浮性,其机理可从矿物对捕收剂吸附能力不同得到解释。在 100 mL 不同 NaOH 浓度的溶液中加入 1 g 矿物并搅拌,加入油酸钠,使溶液的油酸钠初始质量浓度固定为 100 mg/L,然后测定矿物对油酸钠的吸附量,结果如图 2 所示。

图 2 表明,随着 NaOH 浓度的增加,萤石对油酸钠的吸附量越来越少,以致不吸附;而白钨矿对油酸钠的吸附基本不变;方解石则略有降低。矿物对捕收剂的吸附规律与矿物所表现出的可浮性规律是对应一致的。

图3和图4所示分别是高碱度下白钨矿和萤石的Zeta电位测定结果。图中表明,白钨矿与萤石在较高NaOH浓度的溶液中不论是否存在油酸钠,均荷负电。由于电荷间静电斥力,使白钨矿与萤石处

于分散状态,从而使浮选分离易于实现。

3 结论

1) 高碱度矿浆中白钨矿可浮性好,萤石可浮性差。在高NaOH用量条件下,不用常规抑制剂即可实现两者的浮选分离。

2) 在400 mg/L以上的NaOH溶液中,白钨矿对油酸钠吸附得好而萤石吸附很差。

3) 在400 mg/L以上的NaOH溶液中,白钨矿与萤石表面均荷负电。

[REFERENCES]

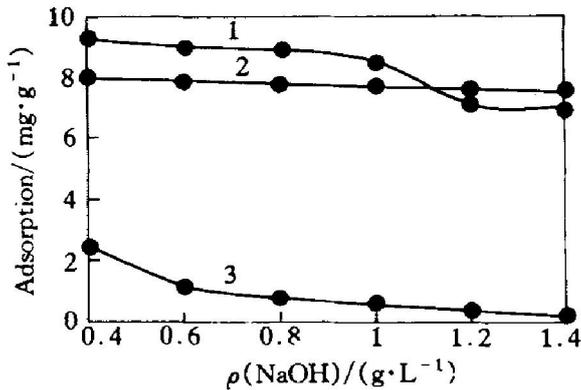


图2 矿物对油酸钠的吸附量与NaOH浓度的关系

Fig. 2 Effect of NaOH on adsorption of sodium oleate

(Sodium oleate 100 mg/L; Temperature 18 °C)

1—Scheelite; 2—Calcite; 3—Fluorite

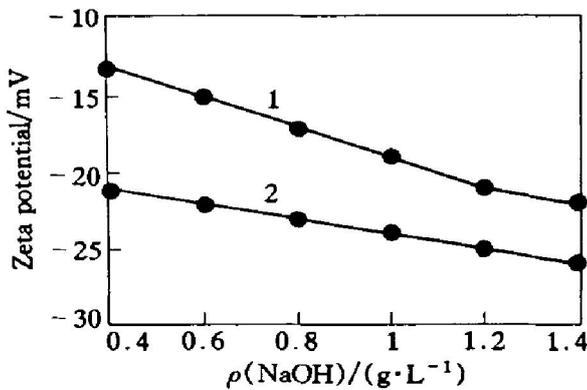


图3 NaOH浓度与萤石Zeta电位的关系

Fig. 3 Effect of NaOH on zeta potential of scheelite

1—Without sodium oleate; 2—Sodium oleate 100 mg/L

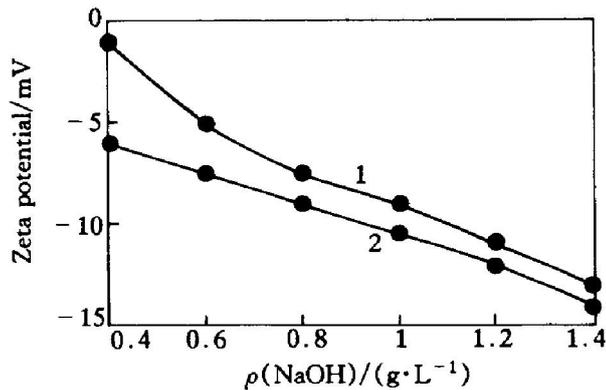


图4 NaOH浓度与Zeta电位的关系

Fig. 4 Effect of NaOH on zeta potential of fluorite

1—Without sodium oleate; 2—Sodium oleate 100 mg/L

[1] TIAN Xue-da. Activation and depression of calcite in calcium minerals flotation [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(2): 374- 377.

[2] TIAN Xue-da. Room temperature cleaner flotation technique for scheelite rough concentrate [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(2): 20- 24.

[3] TIAN Xue-da. TXD as selective depressant of fluorite and calcite [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1994, 4(3): 49- 52.

[4] 田学达. 萤石浮选选择性药剂和新工艺研究 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 2000, 22(3): 122. TIAN Xue-da. Selective reagents and special flowsheet for fluorite flotation [J]. Natural Science J of Xiangtan University, 2000, 22(3): 122.

[5] 胡岳华. α 氨基芳香基磷酸对萤石、重晶石以及白钨矿的捕收性研究 [J]. 中南矿冶学院学报, 1990, 21(4): 375. HU Yue-hua. Investigation of collecting nature of α amino aryl phosphonic acid on fluorite, barite and scheelite [J]. J Cent South Inst Min Metall, 1990, 21(4): 375.

[6] Vazquez L A, Ramachandaran S, Grauchholz N L. Selection flotation of scheelite [A]. Fuerstenau M C. Flotation A M Gaudin Memorial Volume [M]. Vol. 1, AIME, 1976(1): 580- 596.

[7] Schubert H. Further development of fluorite flotation from ores containing higher calcite contents with oleoyl-sarcosine as collector [J]. International Journal of Mineral Processing, 1990(30): 185- 193.

[8] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982. WANG Dian-zuo. Flotation Reagents-Fundamentals and Application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.

Floatability of calcium minerals in higher alkalinity pulp

TIAN Xue-da¹, ZHANG Xiao-yun¹, WANG Dian-zuo², LI Long-feng²

(1. Chemical Engineering College, Xiangtan University,
Xiangtan 411105, China;

2. Department of Mineral Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

[Abstract] Calcium minerals display different flotation behaviors in higher alkalinity pulp, and their floatabilities vary in the following order: scheelite > calcite > fluorite. Scheelite is floated well and fluorite worse. The separation of scheelite from fluorite was achieved in the absent of any depressant in bench scale studies and pilot plant tests. The measurements of adsorption of sodium oleate on minerals show that in higher alkalinity pulp the collector can be adsorbed strongly on scheelite but weakly on fluorite, and the measurements of zeta potential indicate that electronegative scheelite and fluorite can be dispersed by the influence of electrostatic repelleny force.

[Key words] floatability; calcium minerals; alkalinity; separation

(编辑 何学锋)