

# 菱铁矿和白云石对石英浮选的影响

李 东<sup>1</sup>, 印万忠<sup>1,2</sup>, 姚 金<sup>1</sup>, 曹少航<sup>1</sup>

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 福州大学 紫金矿业学院, 福建 福州 350108)

**摘 要:** 通过浮选试验、吸附量测定和溶液化学计算研究了油酸钠浮选体系下菱铁矿和白云石对石英浮选的影响。浮选试验和吸附量测定结果表明:菱铁矿对石英浮选的影响与其溶解组分有关,当淀粉存在时,菱铁矿可显著影响石英浮选;白云石的溶解组分对石英浮选的影响较小,增大油酸钠用量可在一定程度上消除白云石的影响。溶液化学计算表明,菱铁矿的溶解组分可将活化的石英表面转化为易被淀粉抑制的  $\text{CaCO}_3$  沉淀,而白云石的溶解会受到浮选体系中钙离子的抑制,这也是菱铁矿和白云石溶解对石英浮选的影响存在差异的主要原因。

**关 键 词:** 石英;油酸钠;菱铁矿;白云石;溶液化学

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)04-0557-05

## Effect of Siderite and Dolomite on Flotation of Quartz

LI Dong<sup>1</sup>, YIN Wan-zhong<sup>1,2</sup>, YAO Jin<sup>1</sup>, CAO Shao-hang<sup>1</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China. Corresponding author: LI Dong, E-mail: ldwdtxwd@163.com)

**Abstract:** Flotation test, adsorption test, and solution chemical calculations were used to investigate the effect of siderite and dolomite on quartz flotation in sodium oleate flotation system. The results of flotation and adsorption tests showed that the effect of siderite on quartz flotation is related to the dissolved siderite species and starch, and siderite significantly influences flotation of quartz in the presence of starch. The negative effect of dolomite on quartz flotation could be whittled by increasing the dosage of sodium oleate. The solution chemical calculations indicated that dissolved siderite species might convert the initial surface of active quartz to  $\text{CaCO}_3$  precipitates which can be easily depressed by starch, while the dolomite dissolution is restrained by calcium ions in the solution, which might explain the difference of effects on quartz flotation between dissolved siderite species and dissolved dolomite species.

**Key words:** quartz; sodium oleate; siderite; dolomite; solution chemistry

目前在中国赤铁矿的浮选主要采用阴离子反浮选的工艺流程,即在高碱性条件下加入活化剂和抑制剂,活化石英等脉石矿物抑制赤铁矿等铁矿物,从而实现铁矿物与脉石的分离<sup>[1-2]</sup>。含碳酸盐赤铁矿是一种典型的难选铁矿石,生产实践表明,伴生的菱铁矿、白云石等碳酸盐类矿物会严重影响浮选指标<sup>[3-4]</sup>。菱铁矿和白云石等的硬度较低,在选别作业过程中易发生泥化,因此一般认为其泥化引起的无选择性“粘附罩盖”是恶化浮选

指标的主要原因<sup>[5-6]</sup>。在高碱性条件下,碳酸盐类矿物的溶解度会明显提高,因而会溶解出一定量的离子进入溶液中<sup>[7-8]</sup>。有研究表明,碳酸根离子不仅会改变溶液的 pH 值,还可能与一些金属离子生成沉淀进而影响浮选过程<sup>[9-10]</sup>。在阴离子反浮选过程中,石英等脉石矿物需金属阳离子(主要为钙离子)活化,而关于菱铁矿、白云石等碳酸盐类矿物的溶解对其浮选产生的影响少有研究。鉴于此,本文以菱铁矿、白云石和石英为研究对

收稿日期: 2015-11-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374079); 辽宁省百千万人才工程资助项目(2014921014); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51504053); 中国博士后科学基金资助项目(2015M571324)。

作者简介: 李 东(1990-),男,河北沧州人,东北大学博士研究生; 印万忠(1970-),男,浙江临安人,东北大学教授,博士生导师。

象,在油酸钠浮选体系下,探索了菱铁矿、白云石及调整剂用量对石英浮选的影响规律,研究了菱铁矿和白云石溶解组分对石英浮选影响的作用机理.本文研究内容对含碳酸盐赤铁矿的选别利用具有一定的指导意义.

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

试验中所用菱铁矿经手选除杂用钢锤锤至 2 mm 以下后进行球磨,经摇床和强磁分选得到菱铁矿单矿物,然后选取  $-106+45\ \mu\text{m}$  粒级.石英和白云石矿块经颚式破碎机破碎后,进行瓷球磨湿磨,然后选取  $-106+45\ \mu\text{m}$  粒级.

经 X 射线衍射和化学多元素分析,石英和白云石的质量分数均在 95% 以上,菱铁矿的质量分数在 90% 以上,满足试验要求.试验所用捕收剂油酸钠和抑制剂淀粉为化学纯,活化剂氯化钙和 pH 值调整剂(氢氧化钠、盐酸)为分析纯.试验所用试剂均用去离子水配制,试验用去离子水 pH 值为 6 左右.

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 浮选试验

单矿物浮选试验在 XFG 型挂槽式浮选机中进行,浮选机转速为 1 750 r/min.称取矿物 2.0 g 置于 30 mL 浮选槽内,加入适量去离子水,然后按照试验要求加入 pH 调整剂、活化剂、抑制剂和捕收剂,添加药剂后均搅拌 3 min,浮选 3 min.所获得的泡沫产品和槽内矿物经过滤、烘干、称重,计算回收率.

#### 1.2.2 吸附量测定

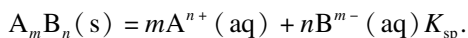
称取 1g 矿样置于搅拌槽中,搅拌 1 min 后,调节 pH 值至所需值,按浮选药剂用量依次添加各药剂并准确定容,充分搅拌后静置,取上清液离心后测定溶液中剩余的油酸钠浓度.用差减法计算油酸钠的吸附量,药剂在矿物表面的吸附量计算公式为

$$\Gamma = \frac{(\rho_0 - \rho)V}{1\ 000\ m}.$$

式中: $\Gamma$  为吸附量,mg/g; $m$  为矿样质量,g; $\rho_0$  为油酸钠的初始质量浓度,mg/L; $\rho$  为吸附后油酸钠的残余质量浓度,mg/L; $V$  为溶液体积,L.

#### 1.2.3 溶液化学计算

由阳离子  $A^{n+}$  和阴离子  $B^{m-}$  组成的矿物在溶液中的溶解可以表示为



式中: $n$  为阳离子  $A^{n+}$  所带的电荷数; $m$  为阴离子  $B^{m-}$  所带的电荷数; $K_{sp}$  为沉淀平衡常数.根据溶液化学计算的需要,定义离子活度 IAP 和饱和度 SA 为

$$IAP = [c_{A^{n+}}]^m [c_{B^{m-}}]^n, SA = \frac{IAP}{K_{sp}}.$$

式中: $c_{A^{n+}}$  和  $c_{B^{m-}}$  分别代表  $A^{n+}$  和  $B^{m-}$  在溶液中的浓度(活度).根据溶液化学的基本理论,当  $SA > 1$  ( $IAP > K_{sp}$ ) 时,沉淀会自发生成;当饱和度  $SA < 1$  ( $IAP < K_{sp}$ ) 时,沉淀会自发溶解.

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对石英浮选的影响

石英作为一种常见的脉石矿物,采用油酸钠进行浮选时,需加入多价金属离子进行活化,其中多价金属离子的活化效果与矿浆 pH 值密切相关.因此,在油酸钠质量浓度为 160 mg/L、氯化钙质量浓度为 100 mg/L、淀粉质量浓度为 60 mg/L 的条件下,考察了石英的浮选回收率与矿浆 pH 值的关系,如图 1 所示.

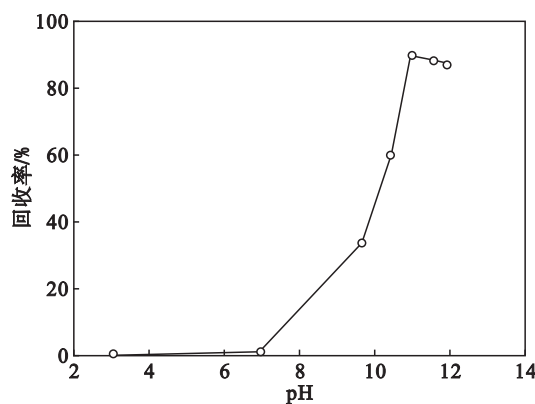


图 1 pH 值对石英浮选的影响

Fig. 1 Effect of pH value on recovery of quartz

由图 1 可知,矿浆 pH 能显著影响石英的浮选.当 pH 值在 3 ~ 7 区间内变化时,石英几乎不浮,之后随着 pH 值的增大浮选回收率迅速增加,当 pH 值为 11 左右时回收率最大.当 pH 值超过 11 后,回收率略微降低.浮选试验结果表明,当 pH 值为 11 左右时钙离子的活化效果最好,因此下述浮选试验的 pH 值定为 11.

### 2.2 菱铁矿和白云石溶解组分对石英浮选的影响

为探究菱铁矿和白云石溶解组分对石英浮选的影响,分别进行“直接浮选”和“去溶解组分浮选”.“直接浮选”的方法为:将石英和菱铁矿(白

云石)混合调浆,调节 pH 值为 11 左右,再按试验要求加入药剂进行浮选。“去溶解组分浮选”的方法为:先将菱铁矿(白云石)在 pH 值为 11 左右的条件下搅拌溶解 30 min,将溶解液与菱铁矿(白云石)分离,并用去离子水清洗菱铁矿(白云石)三次,然后按照“直接浮选”的方法进行浮选试验。在 pH 值为 11、油酸钠的质量浓度为 160 mg/L、氯化钙的质量浓度为 100 mg/L、淀粉的质量浓度为 60 mg/L 的条件下,分别进行“直接浮选”和“去溶解组分浮选”,考察菱铁矿和白云石对石英浮选的影响,浮选试验结果如图 2 与图 3 所示。

由图 2 可知,随着菱铁矿质量分数的增加,石英的浮选回收率降低。当菱铁矿质量分数为 10% 时,对石英进行“直接浮选”,其回收率由 90.05% 下降为 15.32%;而在菱铁矿质量分数为 10% 的条件下,对石英进行“去溶解组分浮选”,其回收率为 75.53%,因此可以推测菱铁矿的溶解组分会显著影响石英浮选。由图 3 可知,白云石在一定程度上会降低石英的浮选回收率,当白云石质量分数为 20% 时,“直接浮选”的回收率为 73.24%,而“去溶解组分浮选”的回收率为 76.95%,因此与菱铁矿相比,白云石的溶解组分对石英浮选影响较小。

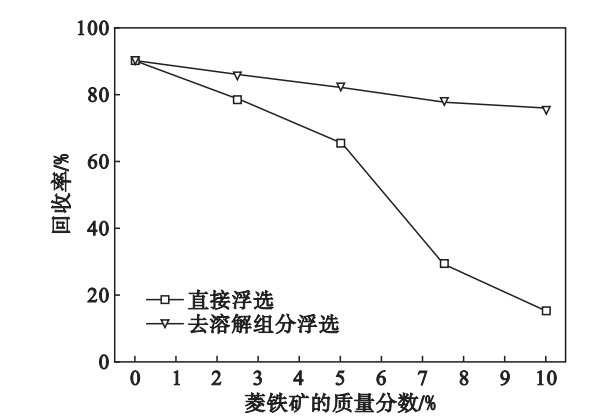


图 2 菱铁矿对石英浮选的影响  
Fig. 2 Effect of siderite on recovery of quartz

### 2.3 药剂用量对石英浮选的影响

为进一步探究菱铁矿和白云石对石英浮选的影响,研究了药剂对石英浮选的影响。在菱铁矿(白云石)质量分数为 10%,pH 值为 11、氯化钙的质量浓度为 100 mg/L、淀粉的质量浓度为 60 mg/L 的条件下,改变油酸钠的质量浓度,结果如图 4 所示。可知,当油酸钠的质量浓度从 160 mg/L 增大至 240 mg/L 时,石英的浮选回收率略有增加,(石英 + 白云石)混合矿中石英的回

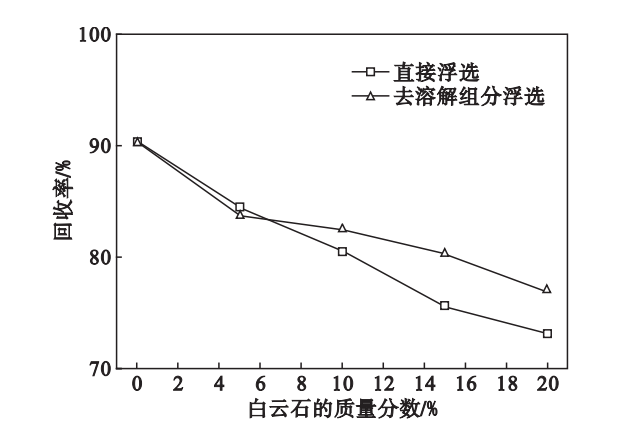


图 3 白云石对石英浮选的影响  
Fig. 3 Effect of dolomite on recovery of quartz

收率从 78.56% 提高至 88.56%,(石英 + 菱铁矿)混合矿中石英的回收率始终小于 20%。因此可以认为,白云石增大了捕收剂的消耗,从而使石英的浮选回收率降低,增大捕收剂用量可在一定程度上消除白云石对石英浮选的影响;而菱铁矿对石英浮选的影响与药剂消耗无关,增大药剂用量不能有效消除影响。

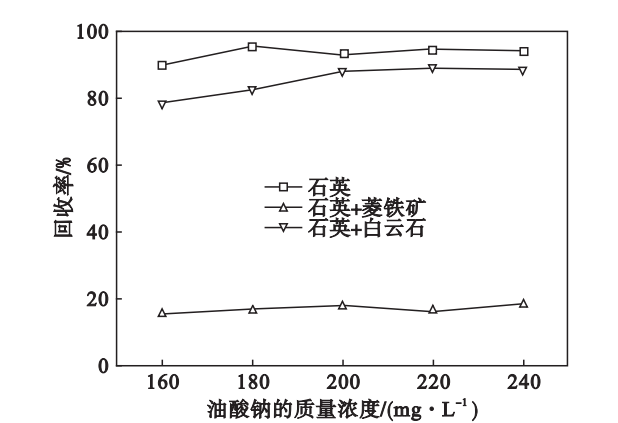


图 4 油酸钠对石英浮选的影响  
Fig. 4 Effect of sodium oleate on recovery of quartz

在菱铁矿(白云石)质量分数为 10%,pH 值为 11、油酸钠的质量浓度为 160 mg/L、氯化钙的质量浓度为 100 mg/L 的条件下,改变淀粉的质量浓度,结果如图 5 所示。可知,淀粉的质量浓度从 0 增加至 80 mg/L 时,(石英 + 菱铁矿)混合矿中石英的回收率由 80.13% 降低至 14.13%,回收率明显降低;而(石英 + 白云石)中石英的回收率由 82.89% 降低至 70.23%,降低程度不明显。因此可认为菱铁矿对石英浮选的影响与淀粉用量有关;而与菱铁矿相比,白云石对石英浮选回收率的降低程度受淀粉影响较小。

### 2.4 吸附量测定

一般来说,矿物的浮选回收率与捕收剂的吸附量有关,探究油酸钠吸附量的变化,有助于分析

菱铁矿和白云石对石英浮选影响的作用机理. 在 pH 值为 11, 油酸钠的质量浓度为 160 mg/L、氯化钙的质量浓度为 100 mg/L、菱铁矿和白云石质量分数均为 10% 的条件下, 淀粉对油酸钠吸附量影响的结果如图 6 所示. 可知, 淀粉和菱铁矿的共同作用会明显降低油酸钠在石英表面的吸附量; 淀粉或菱铁矿单独存在时, 对石英表面油酸钠的吸附量影响不明显. 白云石可在一定程度上降低油酸钠在石英表面的吸附量. 综合吸附量测定结果与浮选试验结果, 推测石英回收率降低的主要原因是油酸钠在石英表面吸附量的降低, 菱铁矿(溶解组分)可增强淀粉对活化石英的抑制效果, 进而降低油酸钠的吸附量; 而白云石(溶解组分)与菱铁矿相比, 在增强淀粉抑制作用方面影响较弱.

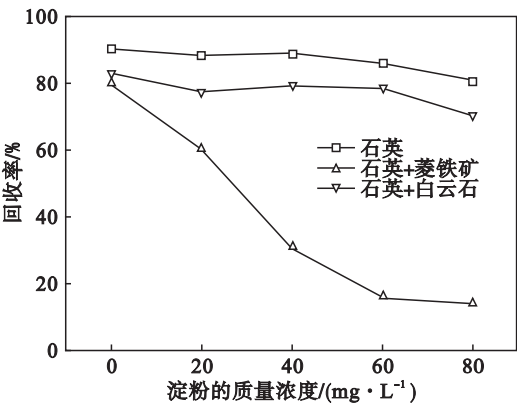


图5 淀粉对石英浮选的影响

Fig. 5 Effect of starch on recovery of quartz

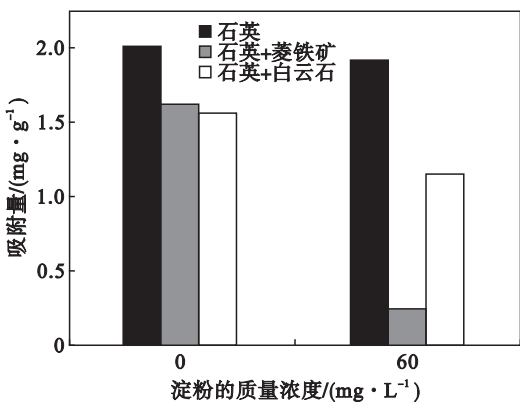


图6 油酸钠在石英表面的吸附量

Fig. 6 Adsorption quantity of sodium oleate on quartz

2.5 溶液化学计算

为进一步研究菱铁矿(溶解组分)和白云石(溶解组分)对石英浮选影响的作用机理,进行了溶液化学计算. 溶液化学是依据热力学定律来计算平衡问题的, 当体系达到平衡时, 溶液中的溶解平衡、电荷守恒和质子守恒是必然成立的. 因此本文溶液化学计算主要根据溶液中的溶解平衡、电荷守恒和质子守恒, 计算所需的平衡常数和反应, 见表 1. 通常大气中的 CO<sub>2</sub> 与溶液达到溶解平衡是需要数小时甚至数周的时间, 而浮选时间基本是一定的<sup>[7-8]</sup>. 基于上述考虑, 本文的溶液化学计算是在封闭条件下进行的, 计算了在金属离子存在的条件下白云石和菱铁矿的溶解组分分布, 其中为了计算方便, 溶液中 Ca<sup>2+</sup> 的浓度取值为 1 × 10<sup>-3</sup> mol/L (浮选试验中氯化钙的质量浓度为 100 mg/L), 计算结果如图 7, 8 所示.

表 1 溶液化学计算的平衡常数和反应

Table 1 Chemical reaction equations and equilibrium constant for the solution chemical calculations

平衡反应	平衡常数	平衡反应	平衡常数
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = 10^{-14}$	$\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	$\beta_4 = 10^{9.6}$
$\text{FeCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{\text{sp}1} = 10^{-10.68}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CaOH}^+$	$\beta_5 = 10^{1.4}$
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	$K_{\text{sp}2} = 10^{-16.56}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	$\beta_6 = 10^{2.77}$
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{\text{sp}'} = 10^{-8.35}$	$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MgOH}^+$	$\beta_7 = 10^{2.58}$
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{FeOH}^+$	$\beta_1 = 10^{4.5}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	$\beta_8 = 10^{1.0}$
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$	$\beta_2 = 10^{7.4}$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$	$K_1 = 10^{10.33}$
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	$\beta_3 = 10^{10.0}$	$\text{HCO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	$K_2 = 10^{6.35}$

白云石在溶解过程中会产生 Ca<sup>2+</sup>, 而溶液中存在的大量 Ca<sup>2+</sup> 会使白云石的溶解平衡向着沉淀生成的方向移动, 因此白云石的溶解受到抑制. 由图 7 可知, 白云石溶解产生的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 随着 pH 值的增大变化较小, 因此其溶解产生的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对活化后的石英表面影响较小, 这也是白云石溶解组分不能明显影响石英浮选的主要原因.

由图 8 可知, Ca<sup>2+</sup> 是溶液中存在的主要离子,

菱铁矿溶解产生的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度随着 pH 值的增大明显升高. 可知, 菱铁矿溶解组分可增强淀粉的抑制效果, 为研究其作用机理, 计算了溶液中 CaCO<sub>3</sub> 沉淀(易被淀粉抑制)的饱和度 SA, 如图 9 所示. 可知, 当 pH 值大于 9.9 时, SA 大于 1, 此时溶液中的 CaCO<sub>3</sub> 沉淀有自生成成的趋势. 石英浮选过程中, 当 pH 值大于 10 时, Ca<sup>2+</sup> 在石英表面的吸附量会迅速增加, 因此推测生成的 CaCO<sub>3</sub>



沉淀会主要罩盖在石英表面,增强了淀粉对石英的抑制效果,从而对石英的浮选产生影响,这也是菱铁矿和白云石溶解组分对石英浮选存在差异的主要原因。

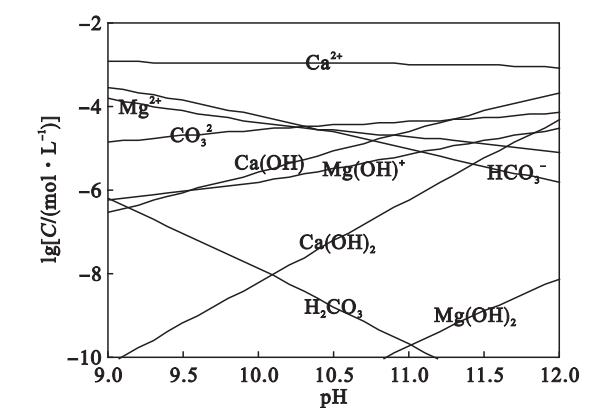


图 7 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  存在时白云石的溶解组分对数图  
Fig. 7 Lg graph of dissolved dolomite species in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  in solution

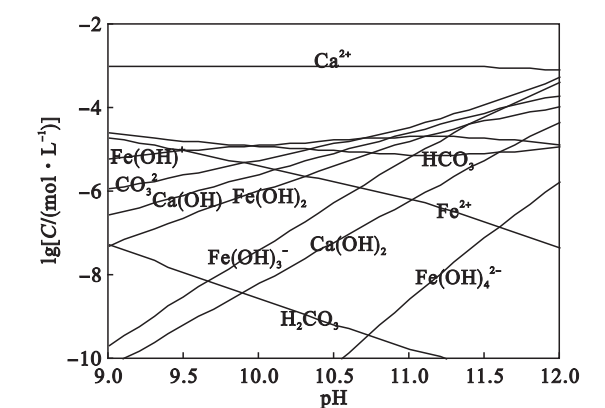


图 8 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  存在时菱铁矿溶解组分对数图  
Fig. 8 Lg graph of dissolved siderite species in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  in solution

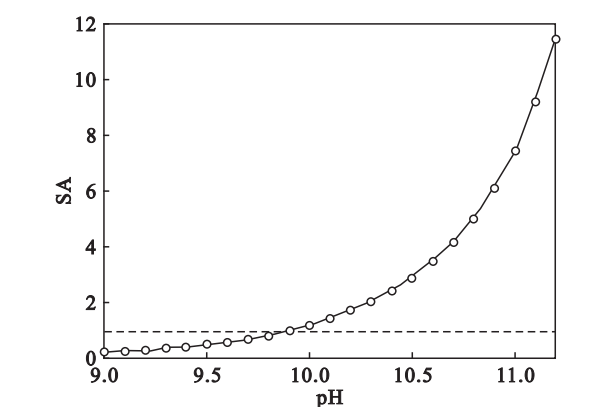


图 9 pH 值对饱和度的影响  
Fig. 9 Effect of pH on SA

### 3 结 论

1) 浮选试验表明:菱铁矿对石英浮选的影响与其溶解组分有关,当淀粉存在时,菱铁矿可明显

影响石英浮选;白云石溶解组分对石英浮选影响较小,增大油酸钠用量可在一定程度上消除影响。

2) 吸附量测定结果表明:菱铁矿(溶解组分)可明显增强淀粉对活化石英的抑制效果;而与菱铁矿相比,白云石(溶解组分)在增强淀粉抑制作用方面影响较弱。

3) 溶液化学计算表明:菱铁矿溶解组分可将活化的石英表面转化为易被淀粉抑制的  $\text{CaCO}_3$  沉淀;而白云石的溶解会受到溶液中钙离子的抑制,因此对石英浮选影响较小。这是菱铁矿和白云石溶解组分对石英浮选影响存在差异的主要原因。

### 参考文献:

[1] 刘亚辉,孙炳泉. 赤铁矿的正-反浮选研究[J]. 金属矿山, 2004(1): 39-41.  
(Liu Ya-hui, Sun Bing-quan. Study on direct-indirect flotation of hematite ore [J]. *Metal Mine*, 2004 (1): 39-41.)

[2] Yin W Z, Yang X S, Zhou D P, et al. Shear hydrophobic flocculation and flotation of ultrafine Anshan hematite using sodium oleate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(3): 652-664.

[3] Yin W Z, Han Y X, Xie F. Two-step flotation recovery of iron concentrate from Donganshan carbonaceous iron ore [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2010, 17(4): 750-754.

[4] 张兆元,吕振福,印万忠,等. 东鞍山铁矿石中菱铁矿对反浮选的影响[J]. 金属矿山, 2008(10): 52-55.  
(Zhang Zhao-yuan, Lyu Zhen-fu, Yin Wan-zhong, et al. Influence of the siderite in Donganshan iron ore on reverse flotation [J]. *Metal Mine*, 2008 (10): 52-55.)

[5] 邵安林. 东鞍山含碳酸盐赤铁矿石浮选试验[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(2): 456-460.  
(Shao An-lin. Flotation separation of Donganshan carbonates-containing hematite ore [J]. *Journal of Central South University( Natural Science)*, 2013, 44 (2): 456-460.)

[6] Luo X M, Yin W Z, Ma Y Q, et al. New flotation technology research on carbonate-containing hematite [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 454: 210-215.

[7] Amamkonah J O, Somasundaran P, Ananthapadmabhan K P. Effects of dissolved mineral species on the dissolution/precipitation characteristics of calcite and apatite [J]. *Colloids and Surfaces*, 1985, 15(1): 295-307.

[8] Rao K H, Antti B M, Forssberg E. Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals. Part II: adsorption and electrokinetic studies of apatite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1990, 28(1/2): 59-79.

[9] Feng B, Luo X P. The solution chemistry of carbonate and implications for pyrite flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 53(1): 181-183.

[10] Shi Q, Zhang G F, Feng Q M, et al. Effect of solution chemistry on the flotation system of smithsonite and calcite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 119(1): 34-39.