

白云石对菱镁矿浮选行为的影响

罗娜, 魏德洲, 李明阳, 张彩娥

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 以油酸钠(NaOL)为捕收剂,六偏磷酸钠为抑制剂研究菱镁矿和白云石浮选行为,并依据动电位、吸附试验和扫描电镜测试结果,探讨了菱镁矿与白云石人工混合矿体系中 Ca^{2+} 对菱镁矿浮选的影响机理. 浮选试验结果表明,六偏磷酸钠对菱镁矿和白云石单矿物有良好的选择抑制作用;但对二者的人工混合矿进行浮选时,两种矿物均受到六偏磷酸钠的抑制,无法实现分离. 吸附试验和扫描电镜测试结果表明,在浮选过程中白云石溶解出的 Ca^{2+} 吸附在菱镁矿表面. 动电位测试表明,由于 Ca^{2+} 的吸附导致菱镁矿与白云石的表面性质趋同,严重影响这两种矿物的浮选分离.

关 键 词: 菱镁矿;白云石;浮选;溶解;钙离子

中图分类号: TD 923.14

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)07-1007-05

Influence of Dolomite on Flotation Behavior of Magnesite

LUO Na, WEI De-zhou, LI Ming-yang, ZHANG Cai-e

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WEI De-zhou, E-mail: dzwei@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The flotation behaviors of magnesite and dolomite were studied with sodium oleate (NaOL) as collector and sodium hexametaphosphate (SHMP) as depressant and the effect of Ca^{2+} appeared in the flotation pulp of artificial mixed ore containing dolomite and magnesite on flotation behavior of magnesite was explored by means of zeta potential measurements, adsorption tests and SEM-EDS analysis. Flotation results show that SHMP is a good selective depressant in single mineral flotation of magnesite and dolomite, while in the flotation separation of mixed mineral, magnesite and dolomite were both depressed by SHMP, flotation separation of two minerals can not be achieved. Adsorption tests and SEM-EDS analysis show that Ca^{2+} dissolved from dolomite adsorbs on magnesite surface during flotation process. Zeta potential measurements show that the adsorption of Ca^{2+} on magnesite surface makes the two minerals surface property similar, which seriously affects the flotation separation of magnesite and dolomite.

Key words: magnesite; dolomite; floatation; dissolution; calcium ion

菱镁矿是我国主要的镁矿资源,主要分布在辽宁、山东等地. 菱镁矿在冶金、建筑、化工等领域有广泛应用,但由于多年来粗放式开采利用,直接导致我国菱镁矿资源低品位化严重^[1-2]. 低品位菱镁矿需经过一系列选矿富集才能利用,目前浮选是选别菱镁矿最有效的方法,选矿工作者对菱镁矿的浮选作了大量研究^[3-7],但菱镁矿中存在大量白云石、方解石等碳酸盐类脉石矿物,与菱镁矿有相同的分子结构和相似的化学性质,导致在浮选过程中分选困难. 另外有些矿物嵌布粒度较

细,在磨矿、浮选过程中菱镁矿和碳酸盐类脉石矿物的溶解导致大量镁、钙、铁等离子溶解到矿浆中,在一定条件下容易使碳酸镁、碳酸钙镁及碳酸钙等发生表面转化,使菱镁矿和脉石矿物表面性质趋同,增加浮选分离难度,使得实现菱镁矿与碳酸盐类脉石矿物浮选分离成为菱镁矿浮选中的难题.

白云石是菱镁矿中最常见的碳酸盐类脉石矿物之一,由于其与菱镁矿有相似的矿石性质且在浮选过程中溶解出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 容易在矿物表面发生吸附作用,因此白云石的存在可能直接影

响菱镁矿的浮选.

此前对菱镁矿浮选研究主要集中在富矿选别方面,对菱镁矿与白云石等碳酸盐脉石矿物浮选分离情况及机理研究不多. 本文以菱镁矿和白云石为研究对象,研究白云石溶解出的 Ca^{2+} 对菱镁矿浮选的影响,通过动电位检测、吸附试验等手段确定菱镁矿与白云石难以实现浮选分离的原因,以期对菱镁矿浮选提供借鉴.

1 试验材料与方法

1.1 矿样与试剂

菱镁矿和白云石均取自辽宁营口大石桥地区,块矿经过手选后用陶瓷球磨磨细并筛分,取粒径小于 0.15 mm 为浮选试验矿样. 经化学分析和 X 射线衍射分析表明菱镁矿品位为 99.05%, 另外 SiO_2 , Al_2O_3 , FeO 的质量分数分别为 0.35%, 0.24% 和 0.36%; 白云石的品位为 95.98%, 两种矿物均符合纯矿物浮选试验要求.

试验用六偏磷酸钠、碳酸钠为分析纯,油酸钠 (NaOL) 为化学纯,试验用水为一次蒸馏水.

1.2 试验方法

1.2.1 浮选试验

浮选试验使用 XFG 型挂槽式浮选机,浮选机转速为 1 600 r/min,每次试验取 2 g (人工混合矿 3 g) 试样,蒸馏水 30 mL,按照试验顺序要求加入各种调整剂和捕收剂,药剂加入后搅拌 3 min,浮选 3 min. 每次所得泡沫产品和槽内矿物均经过过滤、烘干、称重,计算回收率. 矿物澄清液制备方法是取 2.0 g 矿物倒入蒸馏水后搅拌 3 min,用 TG16-WS 高速台式离心机以 5 000 r/min 离心 2 min,取其上清液.

1.2.2 吸附试验

每次选取 2 g 矿样,加入 30 mL 蒸馏水,根据试验要求加入调整剂调节溶液 pH 值,以及不同浓度的金属离子,搅拌 5 min 后,放入离心机中,离心机转速为 5 000 r/min,离心 2 min 后取上清液进行 ICP 检测.

1.2.3 动电位测试

动电位测试使用 Nano-ZS90 的动电位仪完成,将单矿物用玛瑙研磨至 5 μm 以下,每次测试取矿样 20 mg 放入烧杯中,倒入 30 mL 蒸馏水,根据浮选试验加入药剂后用超声波搅拌 1 min 使矿浆充分分散,用注射针管取少量悬浮液注入电泳管中进行测试,测量三次求平均值.

1.2.4 SEM-EDS 分析

使用日立 S-3500n 型扫描电子显微镜以及 Inca 型能谱分析仪进行 SEM-EDS 分析. 取 1 g 粒度小于 0.106 mm 的菱镁矿放入浮选槽内,倒入 30 mL 蒸馏水,按浮选条件加入相应药剂,并进行搅拌,搅拌时间与浮选试验一致,之后用蒸馏水反复冲洗后真空干燥,最后进行 SEM-EDS 分析.

2 试验结果与讨论

2.1 菱镁矿和白云石浮选行为

2.1.1 单矿物浮选试验

图 1 为无抑制剂条件下,pH 值对菱镁矿和白云石浮选行为的影响. 由图 1 可见,在碱性 pH 值范围内,菱镁矿和白云石可浮性相近,油酸钠对菱镁矿和白云石均有良好的捕收性,菱镁矿和白云石回收率都在 75% 以上.

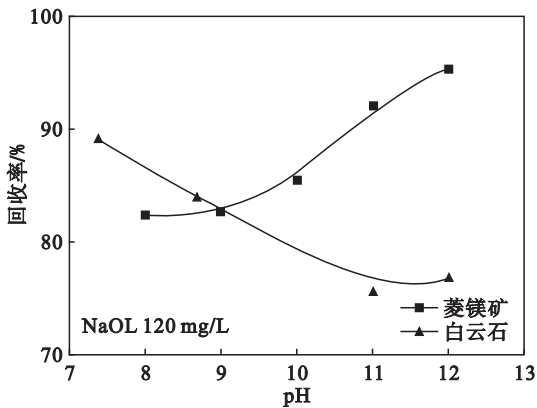


图 1 pH 值对菱镁矿与白云石可浮性影响

Fig. 1 Effects of pH value on flotability of magnesite and dolomite

图 2 为抑制剂六偏磷酸钠对矿物浮选行为的影响.

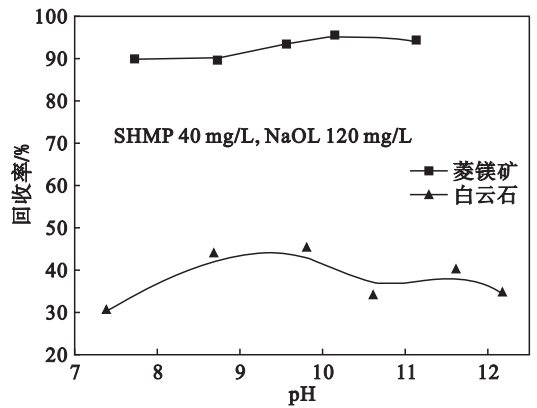


图 2 六偏磷酸钠对菱镁矿与白云石浮选影响

Fig. 2 Effects of SHMP on flotability of magnesite and dolomite

由图 2 可知,pH 值在 7~12 范围内,六偏磷酸钠对白云石有很好的抑制作用,白云石回收率在 40% 以下,但对菱镁矿浮选基本没有影响,菱镁矿回收率均在 90% 以上,说明六偏磷酸钠对两种矿物具有选择性抑制作用,以六偏磷酸钠为抑制剂可能实现两种矿物的浮选分离。

2.1.2 人工混合矿浮选试验

为验证六偏磷酸钠对菱镁矿和白云石浮选的影响,进行了人工混合矿试验,试验矿样由菱镁矿和白云石按照质量比 1:1 混合而成,油酸钠质量浓度为 120 mg/L,pH 值在 10.5 左右,浮选试验

结果列于表 1。

由表 1 中的数据可知,在不加入六偏磷酸钠的情况下,菱镁矿和白云石上浮率都很高,无法实现浮选分离;与单矿物试验结果不同,随着六偏磷酸钠用量的增加,两种矿物回收率都逐渐下降,且回收率相近,说明菱镁矿与白云石均受到六偏磷酸钠的抑制,无法实现浮选分离。鉴于人工混合矿和单矿物试验结果不一致,说明在人工混合矿体系中有其他因素抑制菱镁矿上浮,导致两种矿物无法浮选分离。

表 1 菱镁矿与白云石浮选分离结果
Table 1 Flotation separation results of magnesite and dolomite

SHMP 质量浓度 mg·L ⁻¹	产品名称	产率/%	品位/%				回收率/%	
			MgO	CaO	MgCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	MgCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂
0	精矿	98.66	34.89	15.01	50.32	49.31	98.66	98.60
	尾矿	1.34	34.03	15.63	48.03	51.36	1.34	1.40
	原矿	100	34.88	15.02	50.29	49.34	100	100
20	精矿	72.7	33.76	16.03	48.07	52.67	71.15	75.30
	尾矿	27.3	34.73	14.00	51.93	46.00	28.85	24.70
	原矿	100	34.02	15.48	49.12	50.85	100	100
40	精矿	64.12	35.98	13.53	52.54	44.46	67.74	58.97
	尾矿	35.88	33.33	16.85	44.71	55.26	32.26	41.03
	原矿	100	35.03	14.72	49.73	48.34	100	100

2.2 白云石对菱镁矿浮选行为的影响

菱镁矿和白云石同为碳酸盐类矿物,在溶液中有一定的溶解度,溶解出的金属离子对矿物浮选行为的影响是不容忽视的。选矿研究者对难免离子对矿物浮选影响作了大量研究^[8-10],主要影响方式分为以下几种:金属离子在矿物表面发生化学反应,生成新的化合物吸附在矿物表面,使矿物表面性质发生变化,抑制/活化矿物浮选;金属离子在溶液中与药剂反应,消耗大量药剂,使得药剂无法与矿物充分作用从而影响浮选效果;金属离子与药剂在矿物表面发生竞争吸附,导致药剂无法有效地作用在矿物表面从而影响浮选。

2.2.1 模拟混合体系浮选试验

菱镁矿和白云石在磨矿和浮选过程中溶解出一定量的 Mg²⁺,Ca²⁺,这些离子对矿物浮选可能产生影响,为确定混合体系中离子对矿物浮选的影响,本研究模拟混合体系,取菱镁矿澄清液进行白云石浮选试验,取白云石澄清液进行菱镁矿浮选试验。试验结果见图 3。

图 3 中的试验结果表明,在碱性 pH 值范围内白云石在菱镁矿澄清液中的回收率与蒸馏水中的回收率基本一致,没有变化,说明菱镁矿溶出的

Mg²⁺对白云石浮选影响不大;菱镁矿在白云石澄清液中浮选回收率均在 60% 以下,低于其在蒸馏水中的回收率,菱镁矿在白云石澄清液中受到六偏磷酸钠抑制,上浮率下降,说明白云石溶解出的 Ca²⁺或 Mg²⁺影响了菱镁矿的浮选。根据研究者对碳酸盐类矿物浮选行为的研究,初步推测白云石对菱镁矿浮选的影响可能是由于白云石溶解出的 Ca²⁺在菱镁矿表面发生吸附导致菱镁矿表面性质与白云石相近,在浮选中均受到六偏磷酸钠抑制,从而无法实现浮选分离。

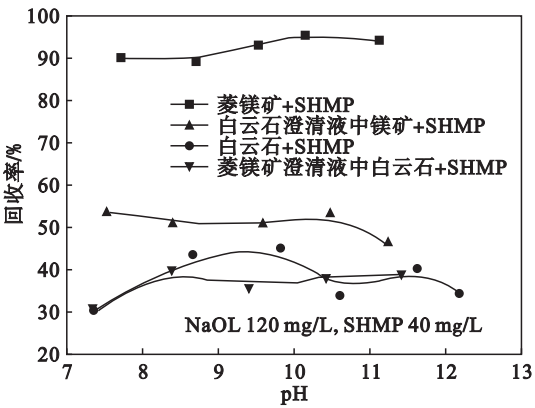


图 3 溶解离子对菱镁矿和白云石浮选的影响
Fig.3 Effects of dissolved ions on flotation of magnesite and dolomite

为验证白云石对菱镁矿浮选影响的推测,进行了吸附试验和扫描电镜测试以及动电位检测。

2.2.2 吸附试验

为了确定 Ca^{2+} 是否在菱镁矿表面吸附进行了吸附试验. 吸附试验结果见图 4, 由图 4 可见 Ca^{2+} 质量浓度为 0 ~ 40 mg/L, 溶液 pH 值维持在 8.0 ~ 11.0 范围内, 随着 Ca^{2+} 质量浓度的增加, 溶液中残余钙离子均在 10 mg/L 以下, 远远低于 Ca^{2+} 的初始质量浓度, 且 pH 值越高溶液中残余钙离子质量浓度越低, 说明溶液 pH 值在 8.0 ~ 11.0 范围内大量 Ca^{2+} 由溶液中转移到菱镁矿表面。

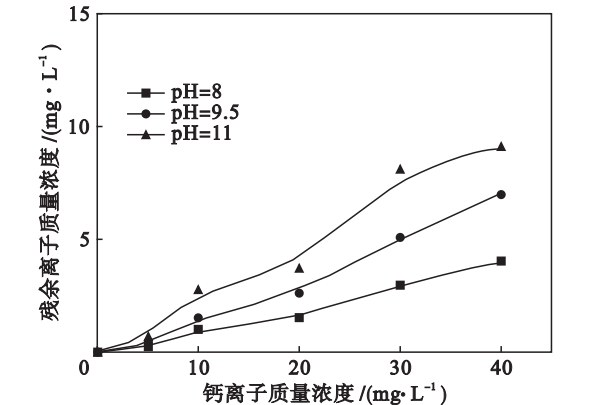


图 4 不同 pH 条件下 Ca^{2+} 在菱镁矿表面吸附量
Fig. 4 Adsorbance of Ca^{2+} on the surface of magnesite in different pH values

2.2.3 扫描电镜测试

采用带有能谱分析的扫描电镜观测矿物表面形态, 进一步验证 Ca^{2+} 在菱镁矿表面的吸附情况. 加入 Ca^{2+} 前后菱镁矿表面能谱分析结果见图 5 和图 6, EDS 测试的元素含量结果见表 2. Ca^{2+} 添加量为 15 mg/L, pH 值在 10.5 左右. 结合图 5, 图 6 和表 2 可见在菱镁矿原矿表面没有含 Ca 组分存在, 说明菱镁矿原矿中不存在含 Ca 物质. Ca^{2+} 作用后的菱镁矿表面有含 Ca 组分存在, 与吸附试验结果一致, 验证了在菱镁矿与白云石浮选过程中, 白云石溶解的 Ca^{2+} 会在菱镁矿表面发生吸附, 从而影响两种矿物的浮选分离。

2.2.4 动电位测试

通过动电位测试研究 Ca^{2+} 吸附后菱镁矿表面性质的变化, 测试结果见图 7. 由图 7 可见, 与菱镁矿动电位曲线相比, 菱镁矿在油酸钠和六偏磷酸钠作用下动电位发生明显负移, 且碱性越强曲线负移程度越高, 说明在抑制剂六偏磷酸钠作用下, 捕收剂油酸钠仍可在菱镁矿表面发生吸附, 使其上浮, 与单矿物浮选试验结果一致; 而白云石

澄清液中的菱镁矿与药剂作用后动电位曲线和白云石与药剂作用的动电位曲线几乎一致, 说明在白云石澄清液中的菱镁矿表面性质与白云石表面性质相近, 与浮选试验结果一致. 由此可见, 白云石在浮选过程中溶解出的 Ca^{2+} 吸附在菱镁矿表面, 导致菱镁矿表面性质与白云石趋同, 是菱镁矿与白云石无法实现有效浮选分离的主要原因。

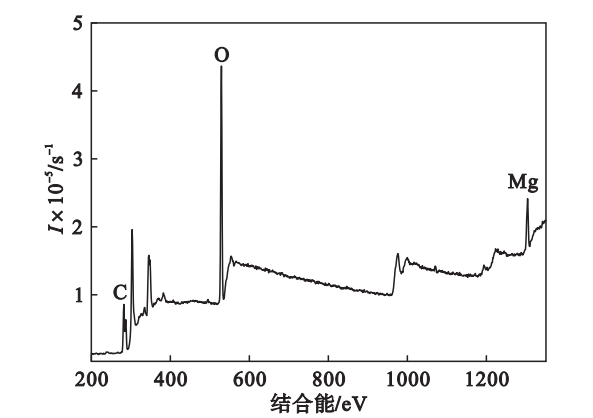


图 5 菱镁矿的 EDS 谱
Fig. 5 EDS pattern of magnesite

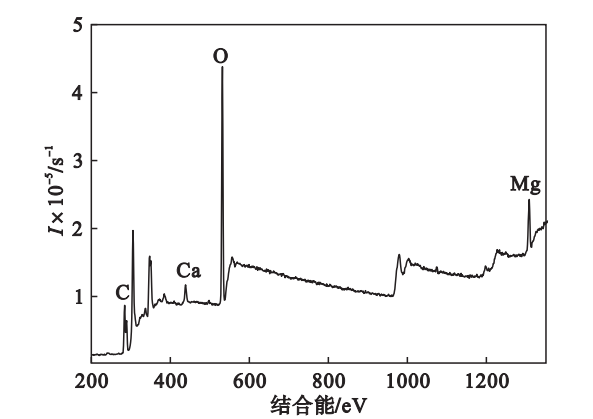


图 6 Ca^{2+} 作用后菱镁矿的 EDS 谱
Fig. 6 EDS pattern of magnesite added Ca^{2+}

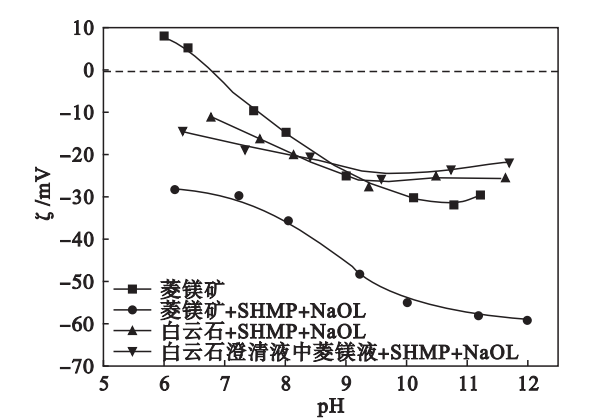


图 7 pH 值对菱镁矿和白云石 ζ 电位影响
Fig. 7 Effect of pH value on ζ potential of magnesite and dolomite

表 2 菱镁矿的 EDS 检测结果(质量分数)				
Table 2 EDS analysis result of magnesite %				
元素	Mg	Ca	C	O
菱镁矿	44.89	0	7.95	47.16
菱镁矿 + Ca ²⁺	40.51	5.02	6.84	48.63

3 结 论

1) 在以油酸钠为捕收剂的浮选体系中,六偏磷酸钠对白云石有很好的抑制作用,而对菱镁矿的浮选几乎没有影响,菱镁矿保持良好的上浮率.

2) 在浮选过程中,白云石溶解出来的 Ca²⁺能诱发六偏磷酸钠对菱镁矿产生显著的抑制作用,导致其无法有效上浮,从而影响菱镁矿与白云石的浮选分离效果.

3) 白云石溶解出来的 Ca²⁺在浮选过程中会吸附在菱镁矿表面,导致菱镁矿表面性质与白云石趋同,造成在以油酸钠为捕收剂、六偏磷酸钠为抑制剂的浮选体系中,无法实现这两种矿物的有效分离.

参考文献:

[1] 高玉娟,闫平科.低品位菱镁矿资源开发利用研究[J].中国非金属矿工业导刊,2011(3):17-18.
(Gao Yu-juan, Yan Ping-ke. Study on the utilization of low-grade magnesite resources [J]. *China Non-metallic Minerals Industry*, 2011(3):17-18.)

[2] 张永奎.我国菱镁矿的开发利用现状及前景分析[J].科技信息,2013(5):424-425.
(Zhang Yong-kui. The development status and utilization prospects of Chinese magnesite [J]. *Science & Technology Information*, 2013(5):424-425.)

[3] Santana A N, Peres A E C. Reverse magnesite flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2001, 14(1):107-111.

[4] Chen G L, Tao D. Reverse flotation of magnesite by dodecyl phosphate from dolomite in the presence of sodium silicate [J]. *Separation Science and Technology*, 2004, 39(2):377-390.

[5] Komlev A M, Potapenko V E. Study of the role of reagents in magnesite flotation [J]. *Refractories and Industrial Ceramics*, 1979, 13(1/2):86-88.

[6] Gence N, Ozdag H. Surface properties of magnesite and surfactant adsorption mechanism [J]. *Mineral Processing*, 1995, 43(1):37-47.

[7] Pokrovsky O S, Golubev S V, Schott J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm P_{CO₂} [J]. *Chemical Geology*, 2005, 217(3/4):239-255.

[8] Gence N. Wetting behavior of magnesite and dolomite surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(10):3744-3750.

[9] Shi Q, Zhang G F, Feng Q M, et al. Effect of the lattice ions on the calcite flotation in presence of Zn(II) [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 40:24-29.

[10] Feng Q M, Feng B, Lu Y P. Influence of copper ions and calcium ions on adsorption of CMC on chlorite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(1):237-242.

(上接第 1001 页)

[2] Khalaf A A, Saka M P. Evolutionary structural optimization of steel gusset plates [J]. *Journal of Constructional Steel Research*, 2007, 63(1):71-81.

[3] Hyo-Gyoung K, Sang-Hoon N. Determination of Strut-Andtie models using evolutionary structural optimization [J]. *Engineering Structures*, 2006, 28(10):1440-1449.

[4] Hassani B, Hinton E. A review of homogenization and topology optimization I—homogenization theory for media with periodic structure [J]. *Computers and Structures*, 1998, 69(6):707-717.

[5] Saaty T L, Vargas L G. Prediction, projection and forecasting: applications of the analytic hierarchy process in economics, finance, politics, games and sports [M]. Boston: Kluwer

Academic, 1991.

[6] 扶原放,金达锋,乔蔚炜.多工况下微型电动车车身结构拓扑优化设计[J].机械设计,2010,27(2):77-79.
(Fu Yuan-fang, Jin Da-feng, Qiao Wei-wei. Topological optimization design on the body structure of mini electric cars under multi-working conditions [J]. *Journal of Machine Design*, 2010, 27(2):77-79.)

[7] 朱剑峰,王水莹,林逸,等.后副车架拓扑优化概念设计和智能轻量化方法研究[J].汽车工程,2015,37(12):1471-1476.
(Zhu Jian-feng, Wang Shui-ying, Lin Yi, et al. A study on the methods of concept design with topology optimization and intelligent lightweighting for rear subframe [J]. *Vehicle Engineering*, 2015, 37(12):1471-1476.)