

蛇纹石对硼镁石浮选的影响

李治杭, 韩跃新, 李艳军, 高 鹏

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 针对蛇纹石易恶化硼镁石浮选环境的问题,通过浮选试验研究了不同粒度蛇纹石及矿物量配比对硼镁石浮选效果的影响.试验结果表明:浮选过程中蛇纹石与硼镁石颗粒间易发生相互作用,随着矿样中蛇纹石含量增加及蛇纹石粒度减小,硼镁石回收率逐渐下降,并且细粒级蛇纹石对硼镁石回收率影响更为明显,能显著降低硼镁石回收率.结合矿物 zeta 电位的测定及 DLVO 理论计算,对溶液中矿物颗粒间作用机理进行了分析,表明矿物表面电性差异是矿物颗粒间相互作用的根本原因.

关 键 词: 蛇纹石;硼镁石;浮选;DLVO 理论

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)08-1154-04

Effect of Serpentine on Flotation of Ascharite

LI Zhi-hang, HAN Yue-xin, LI Yan-jun, GAO Peng

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HAN Yue-xin, E-mail: dongdafulong@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Aiming at the problem that serpentine can deteriorate the flotation environment of ascharite, the effects of different sizes of serpentine and minerals ratio on the flotation efficiency of ascharite were investigated by flotation experiments. The results showed that the interaction between serpentine and ascharite particles can occur easily during flotation process. With the increase of content and the decrease of particle size for serpentine, the recovery of ascharite decreases gradually. Besides, fine serpentine has more prominent effect on flotation recovery of ascharite and can lower the recovery of ascharite more remarkably. The mechanism of mineral particles interaction was also studied through zeta potential analysis and DLVO theory calculation. The result indicated that minerals surfaces with opposite charges are the basic reason of the interaction between mineral particles.

Key words: serpentine; ascharite; flotation; DLVO theory

我国硼矿资源丰富,其中可开发利用的为硼镁石矿和硼铁矿资源,二者是我国硼工业原料的主要来源,具有重要的经济和战略价值.随着多年的开采利用,我国易选的硼镁石资源储量已近乎枯竭^[1].目前,我国硼工业对外依存度较高,不利于我国经济的安全与稳定发展.因此,加强难选硼铁矿资源开发利用具有重要意义.辽宁丹东地区硼矿资源丰富,其主要非金属矿物为硼镁石及蛇纹石,蛇纹石作为主要的脉石矿物,与硼镁石紧密伴生,并且其矿物含量高、嵌布粒度细,使得二者高效分离难度较大^[2].此外,蛇纹石亲水性强,容

易过磨,会对浮选结果造成不利影响^[3].因此,要加强硼铁矿资源开发利用,先对硼镁石、蛇纹石开展基础试验研究是十分必要的.

有研究表明,微细粒蛇纹石不利于镍黄铁矿浮选,由于二者表面电性差异使得矿物颗粒间产生异相凝聚作用,蛇纹石将吸附于镍黄铁矿表面,严重影响镍黄铁矿回收率^[4].目前,针对硼镁石浮选行为的研究较少,微细粒蛇纹石如何同硼镁石颗粒间相互作用尚不明确,本文系统研究了蛇纹石粒度及含量对硼镁石浮选结果的影响,并对矿物颗粒间作用机理进行了分析.

收稿日期: 2016-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51204033); 辽宁省教育厅一般项目(L2014088).

作者简介: 李治杭(1990-),男,陕西安康人,东北大学博士研究生;韩跃新(1961-),男,内蒙古赤峰人,东北大学教授,博士生导师.

1 试验材料和试验方法

1.1 矿石来源和性质

本文所用蛇纹石样品取自辽宁岫岩地区, 2 kg 矿石经破碎、陶瓷球磨、筛分后, 得到 3 种不同粒级的样品. 硼镁石样品取自辽宁丹东地区, 经拣选、磨矿、筛分后获得粒度 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 的样品. 蛇纹石及硼镁石粒度分布如表 1 所示, 化学分析及 XRD 分析结果分别见表 2 及图 1. 结合化学分析及 XRD 分析可知, 试验所用蛇纹石、硼镁石样品纯度分别为 96.5% , 94.6% , 均满足试验要求.

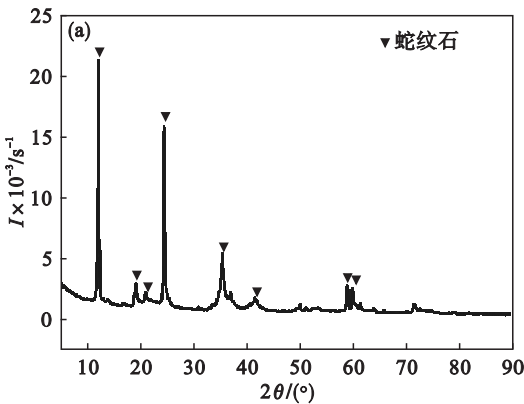


表 1 蛇纹石及硼镁石粒度分布					
Table 1 Particle size distribution of serpentine and ascharite					
样品	粒度	D_{10}	D_{50}	D_{90}	体积平均直径 μm
蛇纹石	$-74+45$	33.27	69.90	131.39	76.61
	$-45+38$	25.48	44.68	72.28	46.47
	-38	1.45	8.37	30.54	12.82
硼镁石		1.80	12.06	43.76	27.84

表 2 蛇纹石及硼镁石化学分析结果(质量分数)					
Table 2 Chemical analysis results of serpentine and ascharite(mass fraction)					
样品	B_2O_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3	TFe
蛇纹石	0.10	42.09	45.54	0.90	2.18
硼镁石	39.16	46.21	0.74	0.25	1.87

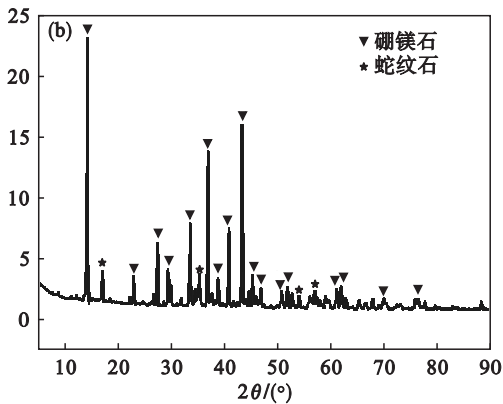


图 1 蛇纹石及硼镁石 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectrum of serpentine and ascharite
(a)—蛇纹石; (b)—硼镁石.

1.2 试验药剂

试验所用捕收剂为十二胺, 为分析纯试剂. HCl, NaOH 为 pH 调整剂, 试验用水为去离子水.

1.3 试验方法

浮选试验: 浮选试验采用实验室型浮选机, 浮选槽体积 30 mL, 叶轮转速为 1 920 r/min, 试验中蛇纹石与硼镁石配比分别为 0.1:1, 0.3:1, 0.5:1, 0.8:1, 1:1. 试验操作如下: 每次称取硼镁石样品 1.0 g, 蛇纹石每个细度下分别称取 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 g, 分别加入浮选槽中搅拌 3 min. 加入 pH 调整剂调节矿浆 pH = 9.0, 继续搅拌 3 min. 随后加入捕收剂搅拌 3 min. 然后对浮选泡沫进行富集, 刮泡 3 min 后分别对精矿进行过滤、烘干、称重.

zeta 电位测试: 蛇纹石、硼镁石样品分别磨至 2 μm , 在 pH 值为 4 ~ 12 条件下, 进行 zeta 电位测试. 将 0.02 g 样品置于 50 mL 烧杯中搅拌均匀, 随后调节 pH 值, 停止搅拌后沉降 20 min, 取上清液进行测试.

2 试验结果及讨论

2.1 蛇纹石对硼镁石浮选的影响

蛇纹石与硼镁石对比对试验结果的影响如图 2 所示. 由图 2a 可知, 在蛇纹石粒度为 $-74\text{ }\mu\text{m}+45\text{ }\mu\text{m}$ 条件下, 蛇纹石含量增加对硼镁石回收率影响不大, 在蛇纹石粒度为 $-45\text{ }\mu\text{m}+38\text{ }\mu\text{m}$ 条件下, 随着蛇纹石含量逐渐增加, 硼镁石回收率逐渐下降, 由 89.8% 降低到 57.8%; 当蛇纹石粒度为 $-38\text{ }\mu\text{m}$ 时, 随着配比量增大, 硼回收率迅速降低, 由 92.6% 下降至 17.6%. 试验结果表明: 粗粒蛇纹石 ($-74\text{ }\mu\text{m}+45\text{ }\mu\text{m}$) 对硼镁石回收率的抑制效果不明显, 微细粒蛇纹石 ($-45\text{ }\mu\text{m}$) 能够明显抑制硼镁石的回收, 且粒度越细抑制效果越明显. 由图 2b 可知, 精矿中蛇纹石回收率随其含量升高而逐渐降低, 并且细粒级蛇纹石回收率降幅更显著. 结果表明, 硼镁石对蛇纹石回收率也会产生一定影响.

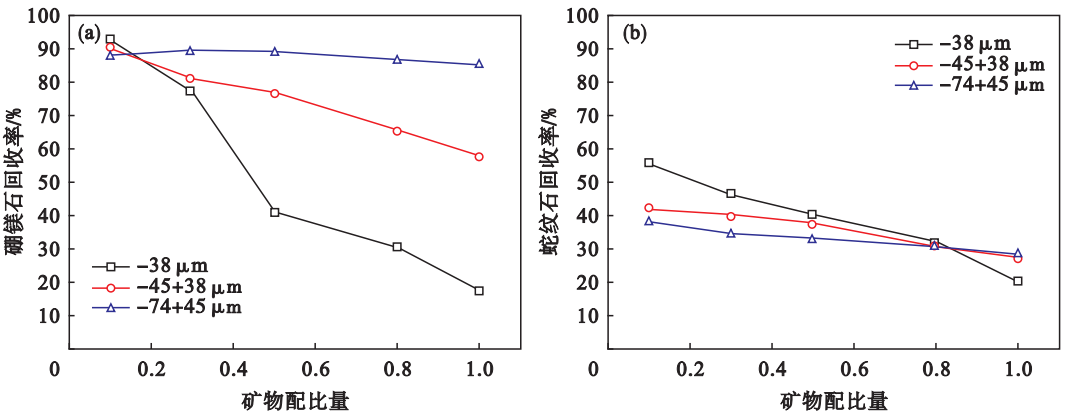


图2 不同矿物配比下硼镁石及蛇纹石回收率曲线, pH=9.0
Fig. 2 Recovery of ascharite and serpentine with different minerals ratio at pH=9.0

2.2 蛇纹石与硼镁石颗粒间相互作用

试验结果表明,微细粒蛇纹石对硼镁石回收率会产生明显影响.这可能是微细粒蛇纹石与硼镁石颗粒间相互作用引起的.根据 DLVO 理论,颗粒间的作用能可表示为^[5]

$$V_T = V_W + V_E.$$

式中: V_T 为颗粒间总的作用能; V_W 为颗粒间相互作用的范德华作用能; V_E 为颗粒间静电作用能.

$$V_E = \frac{\pi \varepsilon_a R_1 R_2}{R_1 + R_2} (\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2) \left(\frac{2 \varphi_{01} \varphi_{02}}{\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2} \times \ln \frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} + \ln(1 - e^{-\kappa H}) \right).$$

式中: κ 是双电层厚度, $\kappa = 0.180/\text{nm}$ ^[8]; ε_a 代表相对介电常数; φ 代表颗粒的表面电位, mV.

Hamaker 常数与固体表面自由能有如下关系^[9]:

$$A_{22} = \frac{4\pi}{1.2} \gamma_{sv}^d d^2.$$

d 为固体颗粒分子间平衡距离,取 $d = 0.2 \text{ nm}$. γ_{LV} 为液体表面自由能, $\gamma_{sv}^p, \gamma_{LV}^p$ 分别为固体和液体表面自由能的极性部分, $\gamma_{sv}^d, \gamma_{LV}^d$ 分别为固体和液体表面自由能非极性部分,相互间有如下关系^[10]:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{LV}^p}).$$

测定硼镁石在不同测试液中的接触角 θ , 将表 3 数据代入上式中, 可得到硼镁石颗粒表面自由能非极性分量 γ_{sv}^d . 采用 JC2000Y 接触角测定仪测得硼镁石在水和乙二醇溶液中的接触角分别为 24.75° 和 31.67° , 结合表 3 数据可得硼镁石 Hamaker 常数 $A_{22} = 19.3 \times 10^{-20} \text{ J}$. 通过查阅文献获得蛇纹石 Hamaker 常数 $A_{11} = 10.6 \times 10^{-20} \text{ J}$, 水的 Hamaker 常数 $A_{33} = 4.15 \times 10^{-20} \text{ J}$ ^[11].

矿物 zeta 电位随 pH 值变化关系如图 3 所

$$V_w = -\frac{AR_1R_2}{6H(R_1 + R_2)}.$$

其中, $A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$, A_{11}, A_{22}, A_{33} 分别为蛇纹石、硼镁石、水的 Hamaker 常数; R_1, R_2 分别为硼镁石和蛇纹石颗粒半径; H 为颗粒间分散距离. 颗粒间静电作用能可以表示为^[6-7]

示,随着 pH 值逐渐升高,蛇纹石和硼镁石 Zeta 电位逐渐降低. 在 $\text{pH} = 9.0$ 时,蛇纹石表面带少量正电荷,硼镁石表面带大量负电荷. 硼镁石与不同粒度蛇纹石颗粒作用能曲线如图 4 所示,蛇纹石与硼镁石颗粒间作用能为负,表明两种颗粒间相互作用力为引力,宏观表现为蛇纹石微粒易吸附于硼镁石颗粒表面. 此外,随着蛇纹石细度增加,其与硼镁石颗粒间作用能向负方向增大,表明蛇纹石粒度越细越容易吸附于硼镁石表面. 蛇纹石天然亲水性强^[12],当蛇纹石颗粒吸附于硼镁石颗粒表面后,硼镁石可浮性减弱,导致其回收率降低,这应该是蛇纹石影响硼镁石回收的主要原因,而矿物表面电性的差异是导致颗粒间吸附作用发生的根本因素.

表 3 测试液表面自由能参数			
Table 3 Surface free energy parameter of test liquids			
mJ·m ²			
测试液	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p
水	72.8	21.8	51.0
乙二醇	58.2	29.3	19

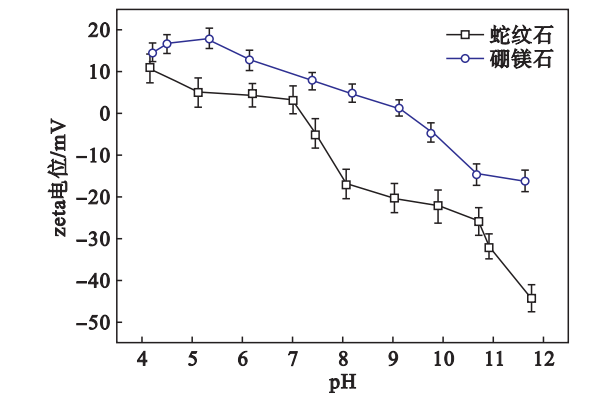


图 3 矿物 zeta 电位随 pH 变化关系曲线
Fig. 3 Relationship between zeta potential and pH value

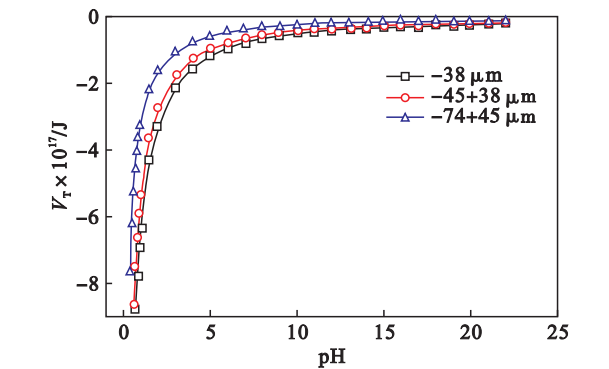


图 4 硼镁石与不同粒度蛇纹石颗粒作用能曲线
Fig. 4 Particles interaction energy between ascharite and serpentine with different particle sizes

3 结 论

1) 蛇纹石细度及含量均可对硼镁石回收率产生影响,随着细度增加硼镁石回收率逐渐降低,蛇纹石含量增加也可以降低硼镁石回收率。

2) 浮选过程中,蛇纹石与硼镁石颗粒间发生吸附作用的本质是矿物表面电性的差异,二者间的吸附作用是蛇纹石影响硼镁石回收率的根本原因,且细粒级蛇纹石与硼镁石间吸附能力更强,使得硼镁石回收率的降幅更为明显。

参考文献:

[1] 刘然,薛向欣,姜涛,等. 硼铁矿综合利用概况与展望[J]. 矿产综合利用,2006 (2) :33 – 37.
(Liu Ran, Xue Xiang-xin, Jiang Tao, et al. Comprehensive utilization of ludwigite and its prospect [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2006 (2) :33 – 37.)

[2] 李治杭,韩跃新,高鹏,等. 硼铁矿工艺矿物学研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2016,37 (2) :258 – 262.
(Li Zhi-hang, Han Yue-xin, Gao Peng, et al. Research on processing mineralogical characterization of the paigeite ore [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2016,37 (2) :258 – 262.)

[3] 李艳军,韩跃新,朱一民. 硼镁石浮选特性研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2007,28 (7) :1041 – 1045.
(Li Yan-jun, Han Yue-xin, Zhu Yi-min. Study on the characteristic of camsselite flotation [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2007,28 (7) :1041 – 1045.)

[4] Lu Y P, Zhang M Q, Feng Q M, et al. Effect of sodium hexametaphosphate on separation of serpentine from pyrite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011,21 (1) :208 – 213.

[5] Yin W Z, Wang J Z. Effects of particles size and particle interactions on scheelite flotation [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014,24 (11) :3682 – 3687.

[6] Wang C Q, Wang H, Gu G H, et al. Interfacial interactions between plastic particles in plastics flotation [J]. *Waste Management*, 2015,46:56 – 61.

[7] de Mesquita L M S, Lins F F, Torem M L. Interaction of a hydrophobic bacterium strain in a hematite-quartz flotation system [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003,71 (1) :31 – 44.

[8] Feng B, Lu Y P, Feng Q M, et al. Talc-serpentine interactions and implication for talc depression [J]. *Minerals Engineering*, 2012,32:68 – 76.

[9] 赵瑞超,韩跃新,杨光,等. 细粒菱铁矿、石英、赤铁矿吸附团聚的机理[J]. 东北大学学报(自然科学版),2015,36 (4) :596 – 600.
(Zhao Rui-chao, Han Yue-xin, Yang Guang, et al. Mechanism of adsorption and aggregation of fine siderite, quartz and hematite [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2015,36 (4) :596 – 600.)

[10] 卢寿慈,翁达. 界面分选原理及应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1992:130 – 134.
(Lu Shou-ci, Weng Da. The principle and application of interface separation [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992:130 – 134.)

[11] Lu J W, Yuan Z T, Liu J T, et al. Effects of magnetite on magnetic coating behavior in pentlandite and serpentine system [J]. *Mineral Engineering*, 2015,72:115 – 120.

[12] Edwards G R, Kipkie W B, Agar G E. The effect of slime coatings of the serpentine minerals, chrysotile and lizardite on pentlandite flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1980,7 (1) :33 – 42.