

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.04.022

柠檬酸对微细粒绿泥石夹带行为的影响

杨斌, 印万忠, 付亚峰, 姚金

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 通过浮选试验、Zeta 电位测试、红外光谱分析、EDLVO 理论计算及扫描电镜(SEM)分析研究了赤铁矿反浮选体系下柠檬酸对细粒绿泥石夹带行为的影响。浮选试验表明:添加柠檬酸促进了细粒绿泥石的夹带行为,有利于脱除铁精矿中的绿泥石。动电位测试和红外光谱分析表明:柠檬酸吸附在绿泥石和赤铁矿表面使其表面负电性增加进而增强其颗粒间的静电排斥力。EDLVO 计算结果表明:赤铁矿和绿泥石之间存在吸引力,添加柠檬酸后,其作用力转化为排斥力,该计算同扫描电镜结果一致。

关键词: 柠檬酸;绿泥石;夹带;赤铁矿;EDLVO 计算;相互作用

中图分类号: TD 91 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)04-0569-06

Effect of Citric Acid on Entrainment Behavior of Fine Chlorite

YANG Bin, YIN Wan-zhong, FU Ya-feng, YAO Jin

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YIN Wan-zhong, E-mail: yinwanzhong@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Flotation tests, Zeta potential measurements, infrared spectrum analyses, EDLVO calculations and SEM analyses were used to investigate the effect of citric acid on entrainment behavior of fine chlorite in hematite reverse flotation. Flotation results illustrated that citric acid promotes entrainment behavior of fine chlorite, and is conducive to removing chlorite in concentrate. Zeta-potential tests and infrared spectrum analyses indicated that adsorption of citric acid on the surfaces of chlorite and hematite increases their electronegativity and enhances the electrostatic repulsion between hematite and chlorite particles. EDLVO calculations demonstrated that the attraction between hematite and fine chlorite is transformed into repulsion after interacting with citric acid, and the calculation results are consistent with those of SEM.

Key words: citric acid; chlorite; entrainment; hematite; EDLVO calculations; interaction

浮选是利用不同矿物颗粒表面物理化学性质的差异实现目的矿物和脉石矿物高效分离的方法。然而,在实际浮选过程中,微细粒矿物的机械夹带不可避免。对于分选回收赋存易泥化矿物的矿石资源,在磨矿过程中易泥化矿物极易发生过磨而成为微细粒矿泥^[1-2],这类微细粒矿粒很容易通过泡沫夹带作用^[3]或者黏附在有用矿物表面进入精矿产品,从而降低精矿指标。在赤铁矿反浮选过程中,微细粒绿泥石可浮性差,主要依靠泡沫夹带作用进入泡沫产品。然而,微细粒绿泥石比表面积大,表面能高,易于黏附在赤铁矿表面,导致微细粒绿泥石和赤铁矿分离比较困难。目前,关

于分散剂实现硫化矿物和黏土矿物的浮选分离研究较多^[4-5],而用于调控微细粒矿物夹带行为的研究鲜有报道。因此,探讨分散剂对微细粒绿泥石夹带行为的影响,有利于找到微细粒绿泥石同赤铁矿高效分离的方法。

本文系统研究了在赤铁矿反浮选体系中分散剂对微细粒绿泥石夹带的影响及作用机理。添加柠檬酸有利于降低微细粒绿泥石在赤铁矿表面的黏附,促进微细粒绿泥石夹带进入泡沫产品,进而改善铁精矿的质量。该研究对赋存易泥化矿物的铁矿石浮选分离具有指导作用。

收稿日期: 2018-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51504053); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N170107013)。

作者简介: 杨斌(1991-),男,山东菏泽人,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。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验中所用赤铁矿经拣选后破碎至 2 mm 以下且球磨,通过弱磁和摇床分选制得纯矿物;石英和绿泥石块矿经破碎及陶瓷球磨机磨矿后得到纯矿物.通过湿筛和水析,获得不同粒级的纯矿物.其中,赤铁矿选取 $-74 + 10$, $-74 + 45$, $-45 + 25$ 和 $25 + 10 \mu\text{m}$ 粒级,石英选取 $-74 + 10 \mu\text{m}$ 粒级,绿泥石选取 $-10 \mu\text{m}$ 粒级.

经 X 射线衍射和化学多元素分析,赤铁矿、绿泥石和石英的质量分数分别为 97.35%, 91.25% 和 99.77%, 均满足试验要求.试验所用柠檬酸和羧甲基纤维素为化学纯,氢氧化钠为分析纯,试验所用试剂均用去离子水配制.

1.2 试验方法

1.2.1 浮选试验

浮选试验在 50 mL 自制浮选泡沫装置中进行,如图 1 所示.试验步骤如下:称量装有去离子水的洗瓶质量 m_1 ,每次取 2.0 g 矿样放入浮选装置中,用洗瓶加去离子水定容至 40 mL,搅拌调浆 1 min 后,加 NaOH 溶液调节矿浆 pH,然后依次加浮选药剂,加药后分别搅拌 2 min,随后打开进气阀充气,用洗瓶每隔 10 s 补加水一次,保持矿浆液面恒定,浮选 3 min,用质量 m_2 的玻璃皿接取泡沫产品.浮选完成后洗瓶称重且记为 m_3 ,接取泡沫产品的玻璃皿质量记为 m_4 ,装有泡沫产品的玻璃皿烘干后质量记为 m_5 ,某一矿物占泡沫产品总质量的百分数为 w_1 ,某一矿物所占人工混合矿总质量的百分数为 w_0 .水回收率 R_w (浮选泡沫水同矿浆总水量的比值)、绿泥石回收率(脱除率) R_s 及夹带率^[3] R_{ent} (无量纲)依据下式计算:

$$R_s = \frac{(m_5 - m_2)c_1}{2c_0}, \quad (1)$$

$$R_w = \frac{m_4 - m_5}{m_1 - m_3}, \quad (2)$$

$$R_{\text{ent}} = \frac{R_s}{R_w}. \quad (3)$$

1.2.2 Zeta 电位测量

采用 Nano ZS - 90 Zeta 分析仪对赤铁矿和绿泥石进行电位测定.待测矿样分别磨至 $5 \mu\text{m}$ 以下,每次取 20 mg 置于 50 mL 去离子水中,采用 $\text{KCl}(0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 维持溶液稳定性^[6],然后分别加入柠檬酸后,用 HCl 或 NaOH 调节 pH,搅拌

并静置 10 min 后吸取上清液测量矿物的 Zeta 电位.测试结果取 3 次测量的平均值.

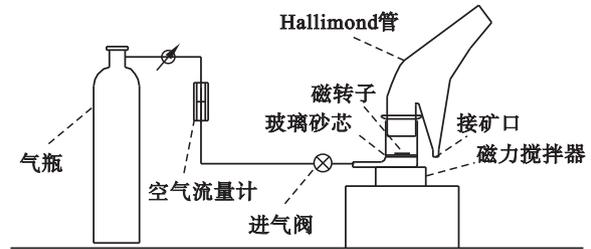


图 1 浮选装置示意图 (Hallimond 管^[7])

Fig. 1 Schematic diagram of flotation apparatus with a Hallimond tube

1.2.3 红外光谱测量

采用 Nicolet 380 红外光谱仪对柠檬酸作用前后的赤铁矿和绿泥石矿物进行红外光谱分析.待测矿样用玛瑙研钵磨至 $-2 \mu\text{m}$ 并采用 KBr 压片法测定.待测矿样的制备:称取 2 g 纯矿物置于 40 mL 去离子水中并调节 pH,搅拌后加入柠檬酸,药剂充分作用后真空抽滤,然后用相同 pH 的去离子水冲洗 3 次,所得矿样低温烘干获得待测矿样.

2 结果与讨论

2.1 分散剂对绿泥石夹带行为的影响

依据赤铁矿反浮选在强碱性条件下进行^[8],确定 pH 约为 11.3 时,添加油酸钠 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、淀粉 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和氯化钙 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 反浮选回收赤铁矿,选取 $-74 + 10 \mu\text{m}$ 石英、 $-74 + 10 \mu\text{m}$ 赤铁矿及 $-10 \mu\text{m}$ 绿泥石组成人工混合矿(2 g),赤铁矿和绿泥石质量比为 10:3,石英所占人工混合矿总质量的百分数为 35%,探讨了分散剂对绿泥石夹带行为及石英浮选的影响,结果如图 2 所示.

由图 2 可知,添加分散剂不影响浮选过程中的水回收率,但对绿泥石夹带行为有明显的影响.相比于羧甲基纤维素,柠檬酸能够明显提高绿泥石的夹带率,有利于脱除精矿中的绿泥石和石英,精矿的质量分数提高 2%.柠檬酸用量为 20 mg/L 时,浮选效果最佳,绿泥石夹带率提高了 0.24 且脱除率提高了 11.44%.另外,添加羧甲基纤维素对浮选水回收率影响不大,阻碍细粒绿泥石夹带行为且对石英浮选有一定抑制作用,不利于赤铁矿反浮选脱除绿泥石.

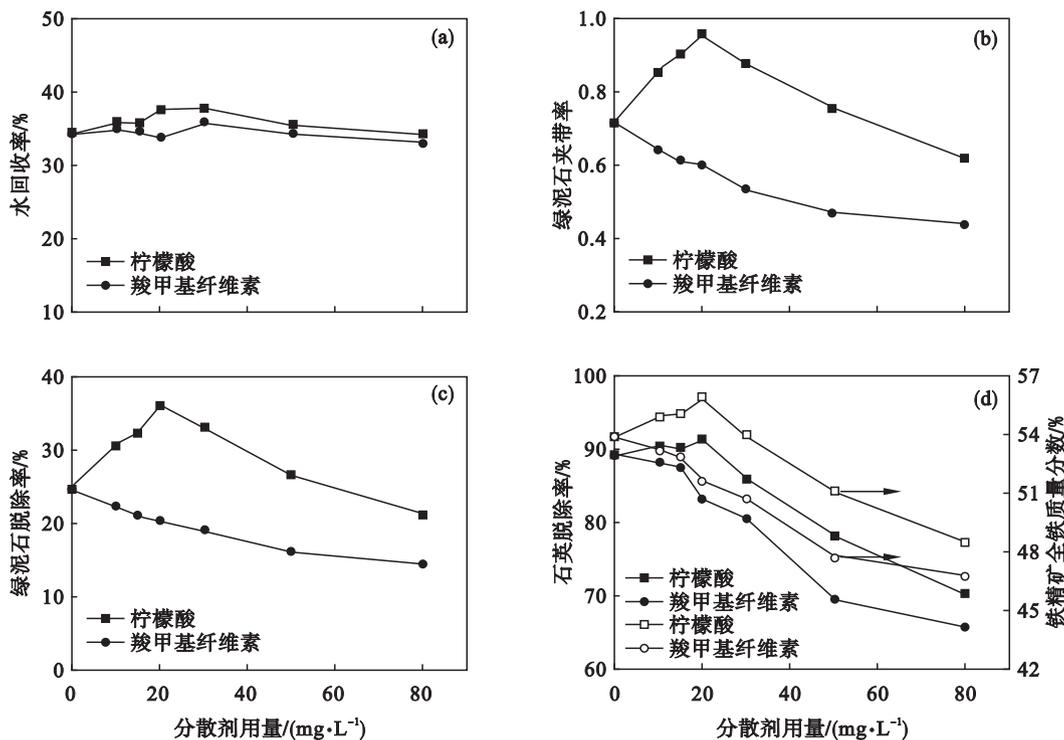


图 2 分散剂对绿泥石夹带行为的影响

Fig. 2 Effect of dispersants on entrainment of chlorite

2.2 赤铁矿对绿泥石夹带行为的影响

在 pH 约为 11.3 时,添加油酸钠 160 mg/L、淀粉 60 mg·L⁻¹和氯化钙 100 mg·L⁻¹反浮选回收赤铁矿,选取 -74 + 10 μm 石英、-10 μm 绿泥石及不同粒度赤铁矿组成人工混合矿(2 g),赤铁矿和绿泥石质量比为 10:3,石英所占人工混合矿总质量的百分数为 35%,对比添加柠檬酸(20 mg·L⁻¹)前后,赤铁矿的粒度对绿泥石夹带行为及石英浮选的影响,结果如表 1 所示。

由表 1 可知,在赤铁矿反浮选体系中,添加柠

檬酸都有利于促进绿泥石夹带和脱除.对比不同粒度赤铁矿可以发现,赤铁矿粒度越粗,柠檬酸促进绿泥石夹带行为越明显.添加柠檬酸前后,-74 + 45 μm 赤铁矿体系中绿泥石夹带率和脱除率分别提高 0.301 和 11.41%.另外,添加柠檬酸后,石英脱除率有一定提高,提高幅度在 1% ~ 2%.综合浮选结果可知,添加柠檬酸有利于提高粗粒赤铁矿体系铁精矿质量,-74 + 45 μm 赤铁矿体系中铁精矿全铁质量分数提高 2.14%.

表 1 赤铁矿粒度对细粒绿泥石夹带行为的影响

Table 1 Effect of hematite particle size on entrainment behavior of fine chlorite

粒度	-74 + 45 μm		45 + 25 μm		-25 + 10 μm	
	0	20	0	20	0	20
ρ _{柠檬酸} /(mg·L ⁻¹)						
夹带率	0.652	0.953	0.804	0.971	0.893	0.966
绿泥石脱除率/%	24.32	35.73	31.26	36.42	33.54	36.86
石英脱除率/%	88.36	90.69	89.21	91.12	88.92	89.57
铁精矿全铁质量分数/%	53.50	55.64	54.61	55.87	54.82	55.45

2.3 矿物动电位分析

浮选过程中,矿物表面的电性显著地影响矿物颗粒分散或凝聚行为.因此,探讨了柠檬酸(20 mg·L⁻¹)添加前后 pH 对绿泥石和赤铁矿表面电性的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,矿物表面动电位随着 pH 增加

逐渐降低.当 pH 在碱性条件变化时,赤铁矿和绿泥石荷负电.添加柠檬酸后,柠檬酸吸附在赤铁矿和绿泥石表面使其动电位显著负移.依据 EDLVO 理论,矿物颗粒间的静电斥力是影响矿物颗粒分散和凝聚的重要因素,柠檬酸增强了赤铁矿和绿泥石负电性,从而提高赤铁矿和绿泥石矿物

颗粒的静电排斥力,促使绿泥石和赤铁矿颗粒分散.

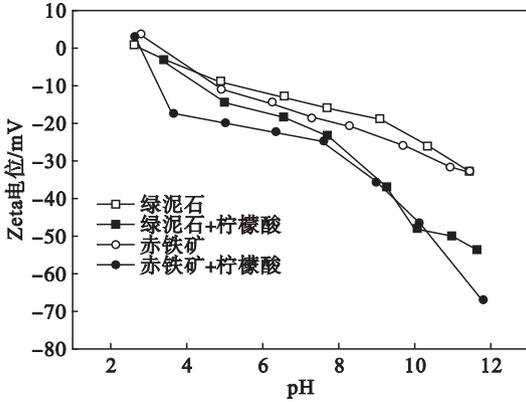


图 3 柠檬酸作用前后 pH 对矿物动电位的影响
Fig. 3 Effect of pH on Zeta potential of minerals before and after treated with citric acid

2.4 红外光谱分析

为了进一步分析柠檬酸对绿泥石夹带行为的影响机理,在 pH 约为 11.3 时,柠檬酸作用前后绿泥石和赤铁矿的红外光谱如图 4 所示.

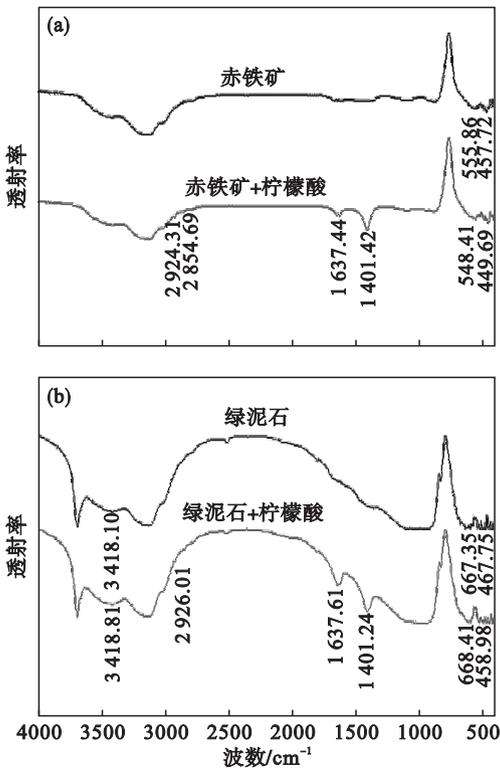


图 4 柠檬酸作用前后矿物的红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectra of mineral before and after treated with citric acid

由图 4a 可知,赤铁矿的特征吸收峰为 457.72 和 555.86 cm^{-1} ,其中 457.72 和 555.86 cm^{-1} 分别为 Fe—O 的弯曲振动和伸缩振动.对比可以发现,添加柠檬酸后,赤铁矿表面在

$1401.42, 1637.44, 2854.69$ 和 2924.31 cm^{-1} 处出现了新峰,其中, 1401.42 和 1637.44 cm^{-1} 为—COO—的特征峰, 2854.69 和 2924.31 cm^{-1} 为—CH₂—的特征峰,同时部分特征峰发生了偏移,说明柠檬酸化学吸附于赤铁矿表面.由图 4b 可知,绿泥石的特征吸收峰为 667.35 和 467.75 cm^{-1} ,其中 667.35 和 467.75 cm^{-1} 分别为 Si—O—Al 的伸缩振动和 Si—O 弯曲振动.当绿泥石和柠檬酸作用后,绿泥石表面在 $1401.24, 1637.61$ 和 2926.01 cm^{-1} 处出现了新峰,其中, 1401.24 和 1637.61 cm^{-1} 为—COO—的特征峰, 2926.01 cm^{-1} 为—CH₂—的特征峰,同时部分特征峰发生了偏移,说明柠檬酸在绿泥石表面发生了化学吸附.因此,红外光谱分析表明柠檬酸同赤铁矿以及绿泥石发生了化学作用,与动电位分析结果一致.

2.5 矿粒间相互作用能的计算

矿物颗粒分散或凝聚行为除了受矿物表面电性的影响,更取决于颗粒间相互作用能的变化.为了进一步分析赤铁矿及柠檬酸对绿泥石夹带的影响机理,结合 EDLVO 理论计算了柠檬酸作用前后赤铁矿和绿泥石颗粒之间的相互作用能.

根据 EDLVO 理论,绿泥石和赤铁矿颗粒间的总相互作用能 V_T^{ED} 计算式为^[9]

$$V_T^{\text{ED}} = V_W + V_E + V_H. \quad (4)$$

式中: V_W, V_E 和 V_H 分别表示颗粒间的范德华作用能、静电作用能和疏水作用能.

V_W 的计算式为^[10]

$$V_W = -\frac{A_{12}R_1R_2}{6H(R_1+R_2)}. \quad (5)$$

式中: R_1, R_2 分别为绿泥石和赤铁矿的半径; H 为颗粒间作用的距离; A_{12} 为绿泥石和赤铁矿相互作用的 Hamaker 常数.

V_H 的计算式为^[11]

$$V_H = 2\pi \frac{R_1R_2}{R_1+R_2} h_0 V_H^0 \exp\left(\frac{H_0-H}{h_0}\right). \quad (6)$$

式中: h_0 为衰减长度 ($h_0 = 1 \sim 10 \text{ nm}$); V_H^0 为极性界面作用常数,可查文献[12]获得; H_0 为颗粒间的平衡距离.

V_E 的计算式为^[9]

$$V_E = \frac{\pi \epsilon_a R_1 R_2 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2)}{R_1 + R_2} \left(\frac{2\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} p + q \right). \quad (7)$$

式中: $p = \ln \frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)}$; $q = \ln[1 - \exp(-2\kappa H)]$; κ 为 Debye 长度 ($\kappa = 0.104 \text{ nm}^{-1}$); φ_1 和 φ_2 分别

为绿泥石和赤铁矿的表面电位,用动电位代替; ϵ_a 为相对介电常数且 $\epsilon_a = 6.95 \times 10^{-10} \text{C}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

根据 EDLVO 理论,利用上述公式计算了柠

檬酸作用前后赤铁矿和 5 μm 绿泥石颗粒间的总相互作用能,结果如图 5 所示.

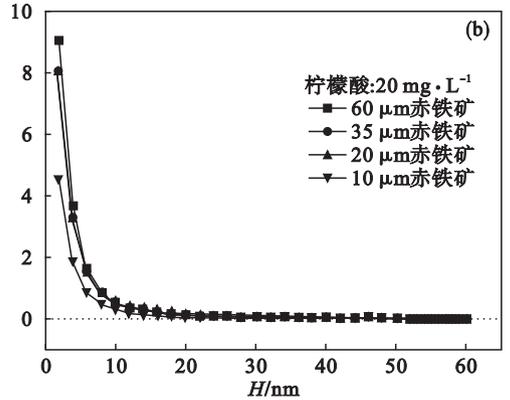
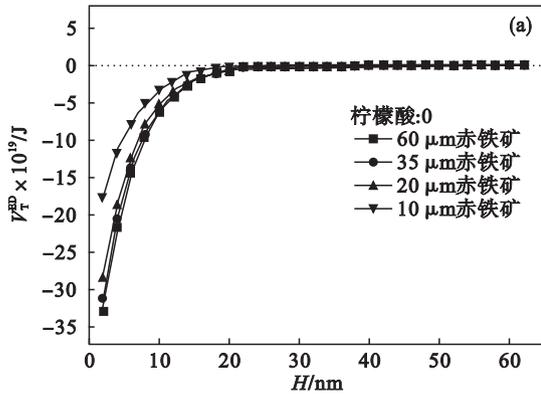


图 5 柠檬酸作用前后赤铁矿和 5 μm 绿泥石总相互作用能

Fig. 5 Total energy between hematite and 5 μm chlorite before and after treated with citric acid

由图 5a 可知,赤铁矿和细粒绿泥石颗粒间相互作用力为吸引力,赤铁矿粒度越粗,两者之间的吸引力越强,细粒绿泥石很容易黏附在粗粒赤铁矿表面.由图 6a 扫描电镜(SEM)的结果可知,在浮选过程中,细粒绿泥石黏附在粗粒赤铁矿表面,最终导致粗粒赤铁矿体系中绿泥石夹带率偏低,赤铁矿同细粒绿泥石分离困难,铁精矿品位偏低,理论分析结果与浮选试验结果一致.由图 5b 可

知,添加柠檬酸后,赤铁矿和细粒绿泥石颗粒间作用力转化为排斥力,赤铁矿粒度越粗,两者之间的排斥力越强,细粒绿泥石不容易黏附在赤铁矿表面,容易被夹带进入泡沫产品,从而促进绿泥石脱除率增加,实现赤铁矿和细粒绿泥石的分离,图 6b 扫描电镜(SEM)结果进一步证明了上述理论分析,且同浮选试验结果一致.

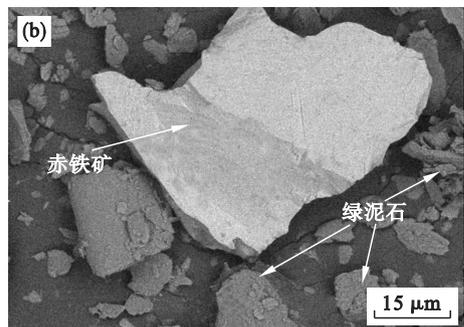
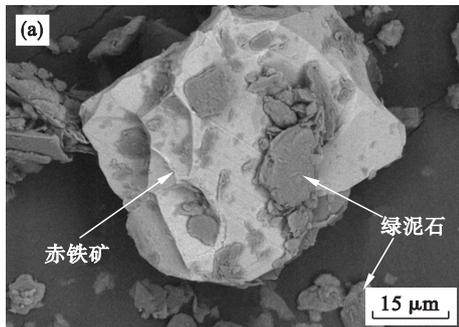


图 6 柠檬酸作用前后浮选精矿的 SEM 图

Fig. 6 SEM image of flotation concentrate before and after treated with citric acid

(a)—柠檬酸作用前;(b)—柠檬酸作用后.

3 结 论

1) 浮选试验结果表明:细粒绿泥石黏附在赤铁矿表面导致两者分离困难.添加柠檬酸有利于促进绿泥石和赤铁矿的浮选分离.

2) 动电位测量和红外光谱分析表明:柠檬酸在绿泥石和赤铁矿表面发生化学吸附且使其表面动电位负移,增强了赤铁矿和绿泥石之间的静电排斥作用.

3) EDLVO 理论计算表明:添加柠檬酸前后,赤铁矿和绿泥石颗粒间作用力由引力变成斥力,有利于消除绿泥石在赤铁矿表面的黏附,实现两者分离.另外,扫描电镜分析证实了计算结果.

参考文献:

[1] Rubio J, Capponi F, Rodrigues R T, et al. Enhanced flotation of sulfide fines using the emulsified oil extender technique [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 84 (1): 41 - 50.