

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.07.018

蛇纹石的水溶特性对水镁石浮选的影响

付亚峰¹, 孙浩然¹, 杨毅深², 印万忠¹

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建龙岩 364200)

摘 要: 选取四种不同粒级蛇纹石, 利用 Hallimond 管考察了调浆时间对水镁石及蛇纹石回收率的影响, 通过检测矿浆 pH、 Mg^{2+} 浓度、Zeta 电位、接触角及矿浆黏度, 系统研究了蛇纹石的水溶性及其对油酸钠捕收水镁石的影响。结果表明: 随着调浆时间增加, 蛇纹石表面 Mg^{2+} 溶解量逐渐增加, 致使蛇纹石 Zeta 电位降低。此外油酸根离子易与溶液中 Mg^{2+} 作用, 消耗大量油酸根离子, 致使水镁石回收率降低; 蛇纹石粒级越细、调浆时间越长, 则蛇纹石矿浆黏度越大, 浮选过程中泡沫稳定性越强, 导致蛇纹石的泡沫夹带量增加。

关键词: 水镁石; 蛇纹石; 水溶特性; 泡沫夹带; 浮选

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)07-1009-05

Effect of Water Solubility of Serpentine on the Flotation of Brucite

FU Ya-feng¹, SUN Hao-ran¹, YANG Yi-shen², YIN Wan-zhong¹

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Zijin Mining Group Company Limited, Longyan 364200, China. Corresponding author: FU Ya-feng, E-mail: fuyafeng110@126.com)

Abstract: Four kinds of serpentine with different grain size were selected, and the modified Hallimond tube was used to investigate the effect of conditioning time on the recovery of brucite and serpentine. By analyzing the properties of pulp pH, Mg^{2+} concentration, Zeta potential, contact angle and pulp viscosity, the water solubility of serpentine and its effect on the floatability of brucite by sodium oleate were systematically studied. The results showed that with the increase of conditioning time, the solubility of Mg^{2+} on serpentine surface increases gradually, resulting in reduction of serpentine Zeta potential. Furthermore, the oleate ion reacts easily with Mg^{2+} in solution to form magnesium oleate, so a large amount of oleate ion is consumed, resulting in a lower recovery rate of brucite. The finer the particle size of serpentine and the longer the conditioning time are, the greater the viscosity of the serpentine pulp is, which leads to the enhancement of foam stability during the flotation process, resulting in an increase in the foam entrainment rate of serpentine.

Key words: brucite; serpentine; water solubility; foam entrainment; flotation

水镁石是我国镁资源的主要开采矿种之一, 由于其加工产品的化学性能优于菱镁矿, 常用作难熔电气材料和高级耐火材料。长期以来, 随着矿产资源的过渡开采, 优质水镁石资源日益匮乏, 大量低品级水镁石与蛇纹石共生, 而蛇纹石由于硬度小, 在磨矿作业中极易发生过磨, 产生大量细泥^[1], 严重恶化水镁石的浮选矿浆环境。因此, 如

何有效降低微细粒蛇纹石对水镁石浮选的影响, 成为高效开发利用低品级水镁石资源的重要瓶颈。

丁浩等^[2]研究表明, Mg^{2+} 是水镁石与捕收剂 FL 作用的活性位点, FL 与水镁石解离面上 Mg^{2+} 发生化学键合, 从而实现水镁石与蛇纹石的有效分离。朱德山^[3]研究表明, 当矿浆 pH 低于 11 时,

收稿日期: 2018-04-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51604189, 51804213); 国家自然科学基金重点国际(地区)合作研究项目(51820105006)。

作者简介: 付亚峰(1991-), 男, 山西吕梁人, 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。

油酸钠以化学吸附方式附着于水镁石表面,水玻璃的水解产物 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 选择性吸附于蛇纹石表面,从而抑制蛇纹石的可浮性. Zhao 等^[4]研究了低分子量聚丙烯酸钠对蛇纹石的分散作用,认为阴离子聚丙烯酸根吸附于蛇纹石表面,改变了蛇纹石表面电位,使黄铁矿与蛇纹石之间相互作用力由引力变为斥力,从而使二者相互分散. Lu 等^[5]认为泡沫夹带是蛇纹石进入浮选精矿的主要原因. Feng 等^[6]通过研究表明,添加石英颗粒可以显著降低镍黄铁矿浮选过程中蛇纹石的干扰,蛇纹石优先吸附于石英表面,从而降低其在镍黄铁矿表面的吸附. 但是,目前尚未有学者针对蛇纹石的水溶性(盐类矿物在水中的溶解性质)及其对浮选效果的影响进行研究. 鉴于此,本文通过研究搅拌时间对水镁石与蛇纹石混合矿选别效果的影响,利用动电位分析、矿浆黏度及 Mg^{2+} 析出量测试,系统探讨了蛇纹石的水溶特性对油酸钠捕收水镁石的影响,为低品级水镁石资源的高效利用提供理论基础.

1 试 验

1.1 试验样品及试剂

水镁石取自辽宁丹东地区,蛇纹石取自辽宁岫岩地区,矿石经人工砸碎,手选高结晶度的矿块. 利用陶瓷球磨机磨矿制得试验样品,经化学多元素分析(表 1)并结合 X 射线衍射(XRD)检测,水镁石、蛇纹石纯度分别为 95.99%,95.76%. 将磨矿样品经湿筛制得 $-74+45\ \mu\text{m}$, $-45+25\ \mu\text{m}$ 和 $-25\ \mu\text{m}$ 三个粒级,取 $-25\ \mu\text{m}$ 粒级进行水析制得 $-25+10\ \mu\text{m}$ 和 $-10\ \mu\text{m}$ 两个粒级. 试验用捕收剂油酸钠为化学纯, HCl , NaOH 和 MgCl_2 为分析纯,试验用水为去离子水.

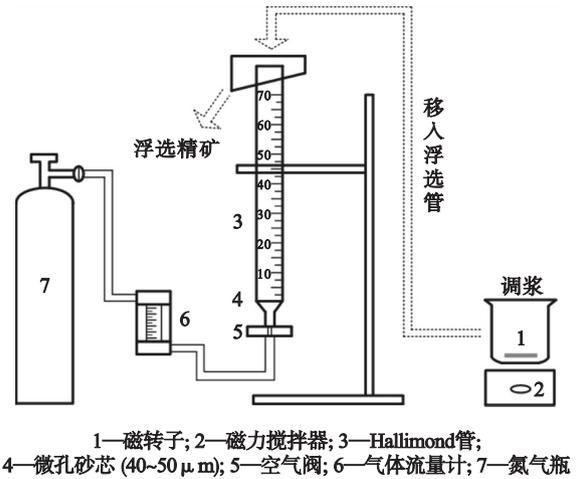
表 1 矿石化学多元素分析

矿物	w(%)				烧失量 (LOI)	纯度
	w(MgO)	w(CaO)	w(SiO ₂)	w(FeO)		
水镁石	66.23	0.98	0.82	0.33	30.97	95.99
蛇纹石	41.75	0.87	44.71	0.27	0.12	95.76

1.2 人工混合矿浮选试验

人工混合矿浮选试验在 Hallimond 管中进行,如图 1 所示,每次试验时称取 2 g 混合矿样(水镁石与蛇纹石质量比 3:1)置于 50 mL 烧杯中,加水调浆 1 min 后加入捕收剂油酸钠并搅拌

一定时间,随后迅速移入管内并充气浮选(充气量 0.4 L/min),浮选 3 min. 将泡沫产品(m_1)与管内产品分别烘干、称重,并化验泡沫产品中 SiO_2 质量分数(w_{SiO_2}),计算泡沫产品中水镁石、蛇纹石各自回收率 γ_1, γ_2 .



1—磁转子; 2—磁力搅拌器; 3—Hallimond管; 4—微孔砂芯(40~50 μm); 5—空气阀; 6—气体流量计; 7—氮气瓶

图 1 Hallimond 管装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Hallimond tube device

$$\gamma_1 = (m_1 - \frac{m_1 w_{\text{SiO}_2}}{0.4471}) / 1.5 \times 100\% \quad (1)$$

$$\gamma_2 = \frac{m_1 w_{\text{SiO}_2} / 0.4471}{0.5} \times 100\% \quad (2)$$

1.3 矿物水溶性测试

矿物水溶性测量试验在 50 mL 烧杯中进行,称取 2 g 矿样置于烧杯中,并加入 50 mL 去离子水,在 600 r/min 条件下每隔 10 s 测量一次矿浆 pH,直至矿浆 pH 稳定. 随后迅速将矿浆移入离心管中进行离心,取上清液进行 ICP 检测,分析上清液中 Mg^{2+} 浓度.

1.4 动电位测试

将纯矿物用玛瑙研钵细磨至 $-5\ \mu\text{m}$,每次称取 0.02 g 矿样置于 50 mL 的水溶液中(KCl 浓度为 $1 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ 以维持溶液中离子稳定性),利用 HCl 和 NaOH 快速调节矿浆 pH,搅拌一定时间后用移液管抽取少许矿浆,利用 Nano ZS-90 Zeta 电位分析仪对矿物动电位进行测试,每个条件下均测量 5 次取平均值.

1.5 接触角及矿浆黏度测试

接触角测量方法:取矿样细磨至 $-5\ \mu\text{m}$ 并置于烧杯中,加水调浆后依次加入药剂并搅拌 1 min,随后低温烘干,将矿样制成表面光滑的薄片后利用 JC2000A 型接触角测量仪测量,测试温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,每种条件下接触角测量 5 次并取平均值为最终接触角.

矿浆黏度使用 BROOKFIELD 公司旋转黏度

计,称取 20 g 纯矿物置于 500 mL 去离子水中,用磁力搅拌器(600 r/min)搅拌不同时间后测量矿浆黏度,测量过程中黏度计转速设定为 200 r/min,设置 3 组平行试验分别测量矿浆黏度并取平均值为最终黏度。

2 结果与讨论

2.1 调浆时间对人工混合矿浮选行为的影响

试验在油酸钠质量浓度为 200 mg/L,矿浆 pH 为 10 条件下,研究了不同调浆时间下 4 种粒级蛇纹石对 $-74+45\ \mu\text{m}$ 粒级水镁石浮选的影响,试验结果如图 2,图 3 所示。表明人工混合矿中蛇纹石粒度越细,水镁石的回收率越低,而蛇纹石的回收率则越高。由图 2,图 3 还可以看出,随着调浆时间的增加,同一蛇纹石粒级下水镁石的回收率呈降低趋势,而蛇纹石的回收率则逐渐升高,特别是细粒级($-10\ \mu\text{m}$)蛇纹石回收率从调浆时间 60 s 时 52.12% 增加到 360 s 时 64.03%,增幅达 11.91%。

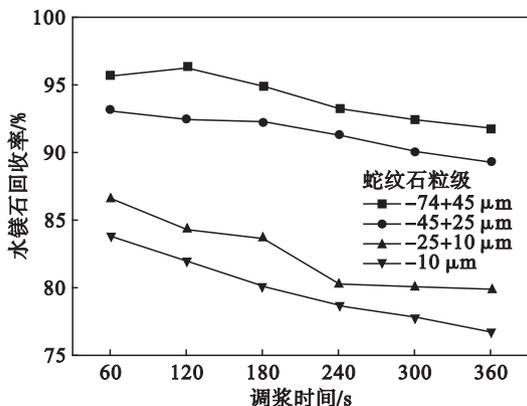


图 2 调浆时间对水镁石浮选回收率的影响

Fig. 2 Effect of conditioning time on the recovery of brucite

2.2 调浆时间对水镁石和蛇纹石溶解速度的影响

为了深入分析蛇纹石粒级及调浆时间对水镁石浮选回收率的影响,本文分别进行了水镁石与蛇纹石的水溶性测试,试验测量了不同调浆时间下水镁石与蛇纹石矿浆的 pH,测量结果如图 4,图 5 所示。由图 4 可知, $-74+45\ \mu\text{m}$ 粒级水镁石在经 20 s 调浆后,矿浆 pH 已基本稳定在 10.1 左右,而 $-10\ \mu\text{m}$ 粒级水镁石仅在 9 s 调浆时间后矿浆 pH 已基本稳定,表明水镁石粒级越细,其水溶速度越快;蛇纹石也有相似的水溶规律, $-74+45\ \mu\text{m}$ 粒级蛇纹石经 240 s 调浆后,矿浆 pH 基本

稳定在 8.0 附近,而 $-10\ \mu\text{m}$ 粒级蛇纹石在调浆 150 s 后,其矿浆 pH 稳定在 9.3 左右,表明蛇纹石粒级越细,其水溶速度越快,且细粒级蛇纹石最终矿浆 pH 显著高于粗粒级蛇纹石。

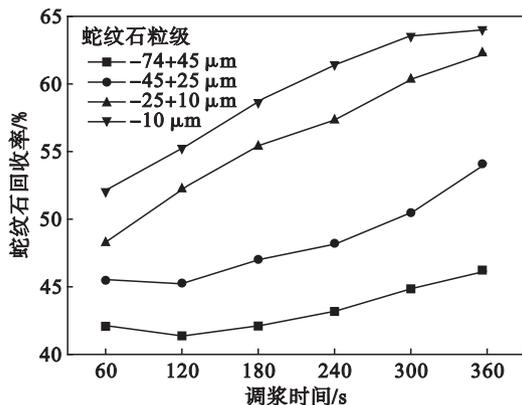


图 3 调浆时间对蛇纹石回收率的影响

Fig. 3 Effect of conditioning time on the recovery of serpentinite

综合图 4,图 5 试验结果还可看出,水镁石在水中溶解达到平衡的时间显著短于蛇纹石(短近一个数量级),达到溶解平衡的时间更短,而且水镁石矿浆最终稳定 pH 显著高于蛇纹石。

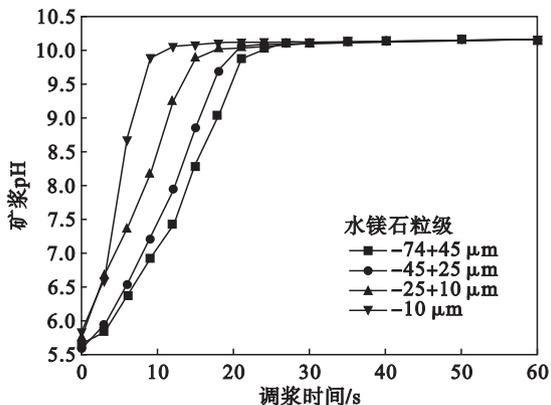


图 4 调浆时间对水镁石矿浆 pH 的影响

Fig. 4 Effect of conditioning time on pH of brucite pulp

2.3 调浆时间对蛇纹石矿浆中 Mg^{2+} 浓度的影响

不同调浆时间后蛇纹石矿浆上清液中 Mg^{2+} 质量浓度检测结果见图 6。随着调浆时间增加,蛇纹石上清液中 Mg^{2+} 质量浓度逐渐增大,且 $-10\ \mu\text{m}$ 粒级蛇纹石 Mg^{2+} 质量浓度增加幅度最大,最终 Mg^{2+} 质量浓度可达到 4.32 mg/L,而 $-74+45\ \mu\text{m}$ 粒级中蛇纹石 Mg^{2+} 质量浓度仅为 3.45 mg/L。上述结果表明,细粒级蛇纹石矿浆上清液中 Mg^{2+} 质量浓度均远高于粗粒级蛇纹石,溶液中存在的 Mg^{2+} 会消耗大量的捕收剂,恶化水镁石的浮选效果,与人工混合矿浮选试验结果基本一致。

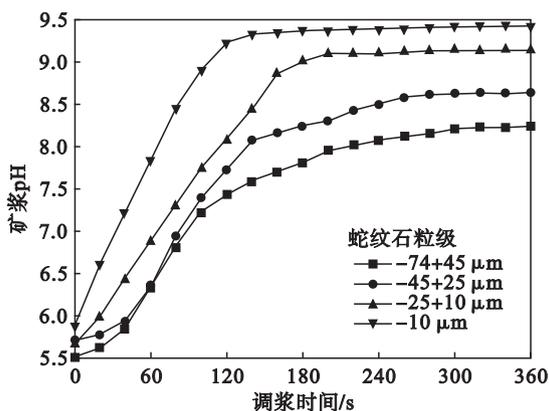
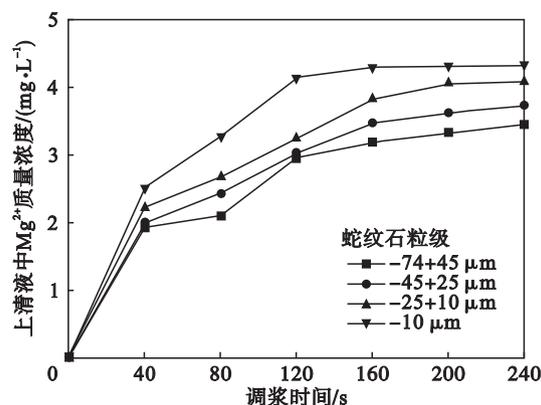


图5 调浆时间对蛇纹石矿浆 pH 的影响

Fig. 5 Effect of conditioning time on pH of serpentine pulp

图6 调浆时间对蛇纹石上清液 Mg²⁺ 浓度的影响Fig. 6 Effect of conditioning time on Mg²⁺ concentration in serpentine supernatant

2.4 蛇纹石 Zeta 电位测试

蛇纹石在水中的溶解行为对其表面电位有较大影响^[7],因此测试了不同调浆时间下蛇纹石的 Zeta 电位,结果如图 7 所示.图 7 表明,调浆时间对蛇纹石的 Zeta 电位影响显著,随着调浆时间从 60 s 增加到 180 s,蛇纹石的等电点从 9.31 下降到 8.52,其原因可能是调浆时间越长,大量 Mg²⁺ 从蛇纹石表面溶解进入溶液中,导致蛇纹石表面负电性逐渐增强,因此其等电点逐渐降低.此外,随着蛇纹石(化学式为 Mg₆[Si₄O₁₀](OH)₈)溶解量增大,溶液中 OH⁻ 浓度增大,导致矿浆 pH 增大^[7],这与前文中矿浆 pH 检测结果相符.

2.5 不同药剂作用下水镁石接触角测量

为了进一步分析矿浆中 Mg²⁺ 质量浓度对油酸钠捕收水镁石的影响,在油酸钠质量浓度 200 mg/L 的条件下,测量了不同 Mg²⁺ 质量浓度作用下水镁石的接触角,结果见表 2.水镁石纯矿物呈现较强的亲水性,其接触角为 20.6°;与油酸

钠作用后,由于油酸钠在水镁石表面的吸附,水镁石表现出较强的疏水性,接触角迅速增加到 122.2°;而当矿浆中添加 MgCl₂ 后,水镁石的接触角显著降低,且 MgCl₂ 添加量越大,水镁石接触角越小,疏水性越差.

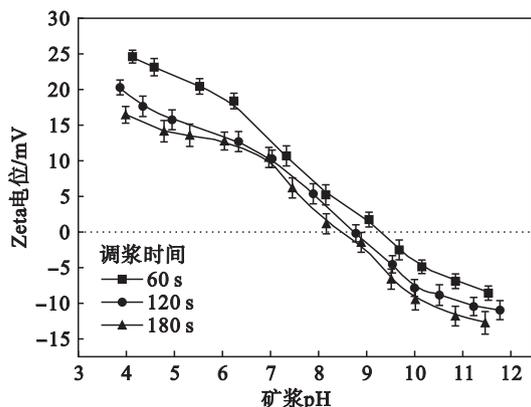


图7 不同调浆时间下蛇纹石 Zeta 电位分析

Fig. 7 Effect of conditioning time on Zeta potential of serpentine

水镁石在矿浆中的溶解度极小,在 18 °C 水溶液中的溶解度仅为 1.9 mg/L,且水镁石在水中可迅速达到溶解平衡,而蛇纹石在经长时间调浆后,其表面 Mg²⁺ 才会大量析出.当人工混合矿中加入油酸钠后,蛇纹石表面大量溶出的 Mg²⁺ 极易与油酸根离子发生化学反应,生成油酸镁沉淀^[8],导致蛇纹石表面 Mg²⁺ 继续溶出,从而消耗大量油酸根离子.因此浮选过程中调浆时间越长,水镁石的回收率越低.

2.6 不同粒级蛇纹石矿浆黏度测量

矿浆黏度对浮选过程中泡沫的稳定性有较大影响^[9],不同调浆时间下蛇纹石的矿浆黏度测量结果如表 3 所示.由表 3 可以看出,在相同调浆时间下,蛇纹石粒级越细,其矿浆黏度越高;当蛇纹石粒级相同时,随着调浆时间的增加,矿浆黏度逐渐增大,特别是 -10 μm 粒级蛇纹石矿浆,矿浆黏度从调浆时间 30 s 时的 7.35 mPa·s 增加到调浆时间 180 s 时的 13.82 mPa·s.

根据 Plateau 泡沫结构平衡法则并结合 Laplace 方程^[9-10],可以分析矿浆黏度、液体表面张力等因素对泡沫稳定性的影响.结果表明矿浆黏度越大,泡沫 Plateau 边界内流体微元的平均流速越小,导致泡沫排液速度越缓慢,泡沫稳定性越强.因此,随着调浆时间的增加,蛇纹石矿浆黏度增大,导致浮选过程中泡沫稳定性增加,致使蛇纹石的泡沫无选择性夹带量增加,所以蛇纹石回收率逐渐增加.

表2 水镁石接触角测量结果
Table 2 Contact angle measurement results of brucite

水镁石	水镁石 + 油酸钠	水镁石 + MgCl ₂ (20 mg/L) + 油酸钠	水镁石 + MgCl ₂ (40 mg/L) + 油酸钠
20.6°	122.2°	103.3°	95.7°

表3 矿浆黏度测量结果

Table 3 Pulp viscosity measurement results

蛇纹石 粒级/ μm	调浆时间/s			
	30	60	120	180
-74 + 45	5.34	5.68	6.02	6.37
-45 + 25	5.69	5.98	6.73	7.89
-25 + 10	6.22	7.29	9.21	11.03
-10	7.35	8.98	10.87	13.82

3 结 论

1) 人工混合矿浮选试验中细粒级蛇纹石对水镁石的抑制作用强于粗粒级蛇纹石; 相同蛇纹石粒级时, 矿浆调浆时间越长, 水镁石回收率越低, 蛇纹石回收率则越高。

2) 水镁石在水中可迅速溶解至达到平衡, 随着调浆时间增加, 蛇纹石表面 Mg^{2+} 溶解量增多, 致使蛇纹石 Zeta 电位逐渐降低。

3) 随着溶液中 Mg^{2+} 质量浓度增加, 油酸钠作用后的水镁石接触角逐渐降低, 导致其浮选回收率逐渐降低。

4) 随着调浆时间的增加, 蛇纹石矿浆黏度逐渐增大, 导致浮选过程中泡沫稳定性增强, 因此蛇纹石的泡沫无选择性夹带量增加, 蛇纹石回收率增大。

参考文献:

[1] Ndlovu B, Forbes E, Farrokhpay S, et al. A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 55(1): 190 - 200.

[2] 丁浩, 何少能, 崔婕, 等. 以 FL 作捕收剂浮选分离水镁石和蛇纹石的研究[J]. *矿产综合利用*, 1993(2): 5 - 8.
(Ding Hao, He Shao-neng, Cui Jie, et al. Flotation separation of brucite and serpentine using FL as collector [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1993(2): 5 - 8.)

[3] 朱德山. 辽宁宽甸高硅水镁石矿浮选脱硅试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
(Zhu De-shan. Research on the flotation for desilication of high-silicon brucite ore in Kuandian of Liaoning [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.)

[4] Zhao K, Yan W, Wang X, et al. Dispersive effect of low molecular weight sodium polyacrylate on pyrite-serpentine flotation system [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2017, 53(2): 1200 - 1213.

[5] Lu Y P, Long T, Feng Q M, et al. Flotation and its mechanism of fine serpentine [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(8): 1493 - 1497.

[6] Feng B, Feng Q, Lu Y. A novel method to limit the detrimental effect of serpentine on the flotation of pentlandite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 114/115/116/117(12): 11 - 13.

[7] 李治杭, 韩跃新, 李艳军, 等. 蛇纹石表面特性研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(3): 404 - 408.
(Li Zhi-hang, Han Yue-xin, Li Yan-jun, et al. Surface property of serpentine [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2018, 39(3): 404 - 408.)

[8] Wang Y, Eli W. Synthesis of environmentally friendly overbased magnesium oleate detergent and high alkaline dispersant/magnesium oleate mixed substrate detergent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(19): 8902 - 8907.

[9] Neethling S J, Cilliers J J. The entrainment of gangue into a flotation froth [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 64(2/3): 123 - 134.

[10] Barbian N, Cilliers J J, Morar S H, et al. Froth imaging, air recovery and bubble loading to describe flotation bank performance [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 84(1/2/3/4): 81 - 88.