

几种金属阳离子对方解石与菱镁矿浮选的影响^{*}

宋振国^{1,2}

(1. 北京矿冶研究总院,北京市 102600; 2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室,北京市 102600)

摘要: 金属阳离子对盐类矿物浮选具有重要影响。通过浮选试验和动电位测试,研究了油酸钠浮选体系中五种金属阳离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})对常见碳酸盐矿物方解石和菱镁矿浮选行为的影响。动电位测试结果表明,五种金属离子都在方解石和菱镁矿表面发生了吸附,但其对方解石和菱镁矿浮选行为的影响不同: Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 对方解石和菱镁矿具有明显抑制作用, Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对菱镁矿有一定活化作用, Mg^{2+} 抑制了方解石浮选,而 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 对方解石浮选影响较小。

关键词: 金属阳离子; 方解石; 菱镁矿; 浮选; 盐类矿物; 作用机理

中图分类号: TD923⁺.14 文献标志码: B 文章编号: 1001-0076(2014)06-0015-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2014.06.004

Effect of Metal Ions on Calcite and Magnesite Flotation Behavior

SONG Zhenguo

(1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 102600, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102600, China)

Abstract: Metal ions have significant effect on the flotation of salt minerals. In this study, the effect of five different metal ions on flotation behavior of two kinds of carbonate minerals, viz, calcite and magnesite was investigated by batch flotation tests and zeta potential measurement. Zeta potential results showed the adsorption of all five metal ions on the surface of calcite and magnesite whereby the potential was observed to increase. But the results obtained by flotation tests showed that, the five metal ions had different effect on the flotation behavior of calcite and magnesite. Fe^{2+} and Fe^{3+} depressed calcite and magnesite flotation obviously. Recovery of magnesite was higher in the presence of Cu^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} . Mg^{2+} depressed calcite but Cu^{2+} , Ca^{2+} had little influence on calcite flotation.

Key words: metal ions; calcite; magnesite; flotation; salt minerals; interaction mechanism

1 前言

在盐类矿物浮选过程中,矿浆中常常含有一些“难免”阳离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等,这些离子在

矿物表面吸附,改变矿物表面性质,使矿物浮游性发生改变。在浮选实践中,金属阳离子也常用做调整剂。研究金属阳离子对盐类矿物浮选行为及表面性质的影响规律具有重要理论和实际意义。

* 收稿日期: 2014-09-18; 修回日期: 2014-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(51104019)

作者简介: 宋振国(1982-),男,山东莱芜人,博士,高级工程师,主要从事矿物浮选理论、矿物分离技术与工艺及矿产资源开发利用等方面的研究。

研究者对金属阳离子与盐类矿物间的相互作用及机理进行了大量研究。孙传尧等^[1]系统研究了金属阳离子对不同类别硅酸盐矿物浮选的影响,贾木欣等^[2-3]对金属阳离子在硅酸盐矿物表面的吸附特性进行了研究。卢烁十^[4]对金属阳离子对三种硫酸盐矿物浮选行为的影响进行了系统的研究。刘方^[5]研究了金属阳离子与捕收剂添加顺序对硅酸盐矿物浮选的影响。众多研究者^[6-10]对金属阳离子对方解石、白云石、菱镁矿、菱锌矿等碳酸盐矿物浮选行为的影响开展了大量研究,在这些研究中多针对某一种碳酸盐矿物或碳酸盐矿物与其他矿物的浮选分离,缺少对碳酸盐类矿物的系统性研究,且对于金属阳离子对碳酸盐矿物浮选影响的结果不尽相同。为了系统研究金属阳离子对碳酸盐矿物浮选的影响,本文选取典型方解石族碳酸盐矿物方解石和菱镁矿为研究对象,通过单矿物浮选试验考察了 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等常见金属阳离子对油酸钠浮选体系中两种碳酸盐矿物浮选行为的影响,并通过动电位测定和溶液化学分析对其作用机理进行了初步分析。

2 试验样品及方法

试验所用方解石和菱镁矿为高纯度单矿物,分别产自四川和辽宁大石桥。经矿物学分析鉴定,方解石和菱镁矿中 CaO 和 MgO 含量分别为 55.4%、46.5% 纯矿物含量分别为 97% 和 99%。矿样经拣选后用对辊破碎机进行破碎,筛选出 -0.5 mm 粒级,经磁选和重选除杂后用瓷磨机干磨至 $D_{80} = 74 \mu m$,作为试验样品。

试验中采用油酸钠作为捕收剂,松醇油用作起泡剂,采用氯化铁、七水合硫酸亚铁、氯化铜、氯化镁和氯化钙作为金属阳离子试剂,用 $NaOH$ 和 HCl 调整矿浆 pH,试验中使用的所有试剂都为分析纯试剂,浮选用水为去离子水。

试验采用 2 g 矿样加 30 mL 去离子水,搅拌 1 min,调整 pH 值,加入金属阳离子调整剂,加入捕收剂后搅拌 2 min,加入起泡剂搅拌 1 min,浮选时间 3 min。精矿和尾矿过滤后直接低温干燥称量,计算浮选回收率。

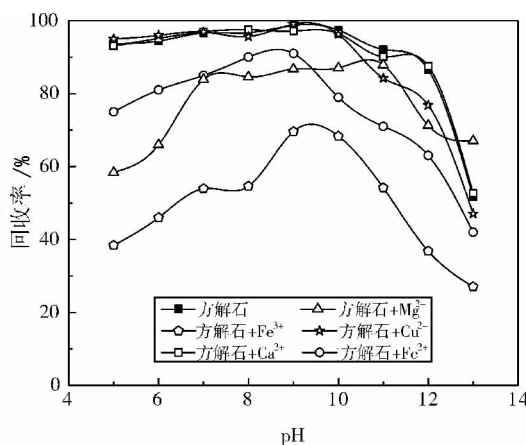
浮选试验采用 30 mL XFG 型挂槽式浮选机,主轴转速为 1 800 r/min,WD-9408D 型显微电泳系统

测定不同金属阳离子添加前后矿物的 ζ 电位。

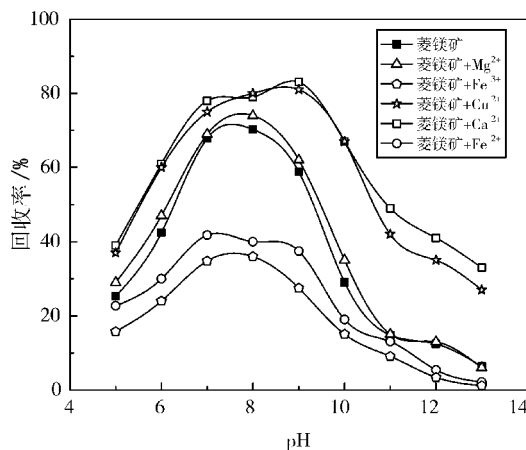
3 结果与讨论

3.1 金属阳离子对方解石和菱镁矿浮选的影响

通过浮选试验,分别研究了不同 pH 值条件下添加 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L } Fe^{2+}$ 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 前后方解石和菱镁矿浮选回收率的差异,以及 pH = 9.0 条件下不同金属阳离子用量对两种矿物浮选行为的影响,试验结果分别如图 1 ~ 图 4 所示。



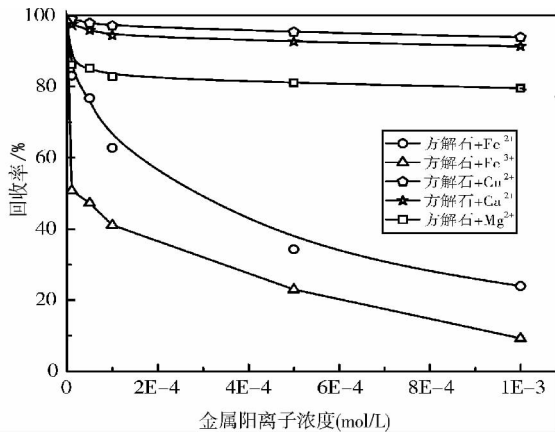
油酸钠用量: $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; 金属阳离子用量: $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
图 1 不同 pH 条件下金属阳离子对方解石浮选的影响



油酸钠用量: $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; 金属阳离子用量: $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
图 2 不同 pH 条件下金属阳离子对菱镁矿浮选的影响

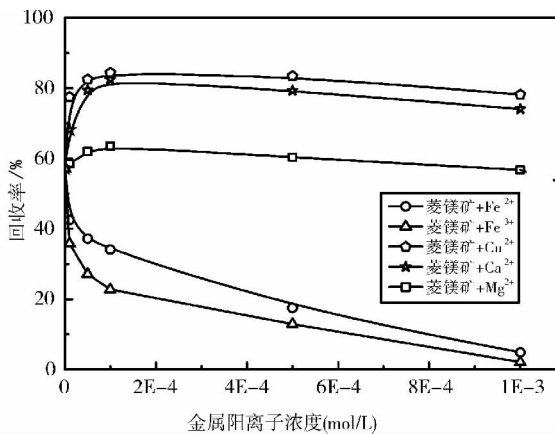
图 1、图 2 试验结果表明,在 pH 值 5 ~ 13 范围内, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对方解石和菱镁矿有抑制作用,添加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 后两种碳酸盐矿物浮选回收率明显降低; Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对菱镁矿有活化作用; Mg^{2+} 对方解石浮选有一定抑制作用, Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 对方解

石浮选影响较小。



油酸钠用量: 5×10^{-5} mol/L; pH=9

图 3 金属阳离子用量对方解石浮选的影响



油酸钠用量: 5×10^{-5} mol/L; pH=9

图 4 金属阳离子用量对菱镁矿浮选的影响

图 3、4 试验结果表明, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对方解石和菱镁矿抑制作用明显。随着用量增加, 方解石和菱镁矿回收率急剧降低; Mg^{2+} 离子在较低浓度下对菱镁矿有一定的活化作用, 在高浓度下, 对菱镁矿的浮选影响小; Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 对菱镁矿具有明显的活化作用, 随着浓度增加, 活化效果有所降低; 随着用量增加, Mg^{2+} 对方解石的抑制作用逐渐增强。

3.2 金属阳离子对方解石和菱镁矿动电位的影响

对添加不同金属阳离子前后方解石和菱镁矿的 ζ 电位进行了测定, 结果如图 5、6 所示。

在纯水中方解石和菱镁矿的零电点分别为 8.7 和 6.9, 这与文献报道值相近^[11]。添加了金属阳离子以后, 方解石和菱镁矿的 ζ 电位都有所升高, 表面

零电点(PZC) 发生正向漂移。这种变化说明五种金属阳离子在方解石和菱镁矿表面发生了吸附, 从而提高了矿物表面的正电性。

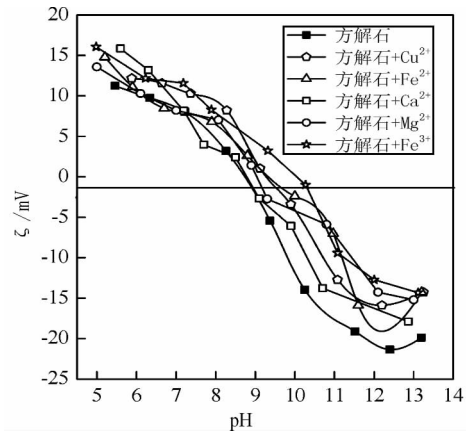


图 5 方解石 ζ 电位与 pH 值的关系

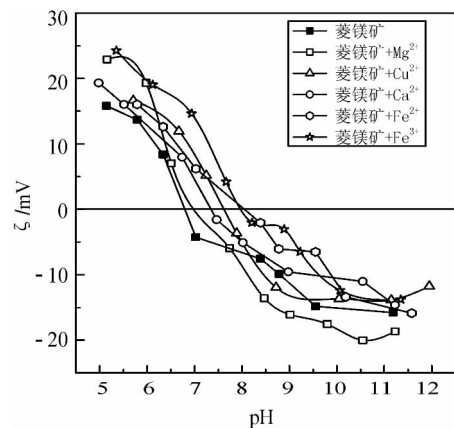


图 6 菱镁矿 ζ 电位与 pH 值的关系

3.3 金属阳离子作用机理分析

方解石和菱镁矿最高浮选回收率的 pH 值都大于其各自的零电点, 此时矿物表面荷负电, 说明油酸根离子能克服静电斥力而吸附在矿物表面上, 这显然是一种与静电物理吸附完全不同的化学吸附, 此时其浮选行为与表面晶格中的阳离子活性点有密切关系。当矿浆 pH 小于方解石和菱镁矿的零电点时, 矿物表面带正电, 油酸钠主要依靠静电作用吸附在带正电的矿物表面。矿浆中的金属阳离子在不同的 pH 值范围内通过改变两种碳酸盐矿物的动电位或表面性质对其浮选行为产生影响。

由图 5、图 6 中方解石和菱镁矿在添加不同金属阳离子后 ζ 电位的变化可知, 五种金属阳离子都在方解石和菱镁矿表面发生了吸附, 而图 1 ~ 图 4 浮

选试验结果表明,五种金属阳离子对方解石和菱镁矿浮选行为的影响存在差异,这说明不同金属阳离子在两种碳酸盐矿物表面的吸附方式以及其与药剂的作用方式存在差异。

金属阳离子在碳酸盐矿物表面发生的吸附可能存在如下几种形式^[3,9,12]:(1)与矿物晶格中的金属阳离子发生离子交换吸附;(2)在双电层发生静电吸附;(3)与碳酸根发生表面配位吸附;(4)以羟基络合物或氢氧化物形式在矿物表面发生沉淀。具体的吸附形式与金属阳离子在矿物表面及浮选溶液体相中的存在形式有关,而金属阳离子的存在形式与金属离子化学性质、溶液中的金属离子浓度、pH值和矿物性质等有关。

通过对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 水解组分浓度对数图^[11]分析可知,五种金属阳离子的主要存在形式分别为:镁离子pH小于10时, Mg^{2+} 占优势;钙离子pH小于12时, Ca^{2+} 占优势;铜离子pH小于7时 Cu^{2+} 占优势,大于7时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 占优势;铁离子pH大于2.4时,主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式存在;亚铁离子pH大于8.4时,主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 形式存在;小于8.4时主要以 Fe^{2+} 形式存在。

当金属阳离子在溶液中主要在以 Me^{n+} 离子形式存在时,其在碳酸盐表面的吸附主要以离子交换吸附和配位吸附为主。 Ca^{2+} 离子半径较大,因此小半径的 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子能够与晶格中的离子发生离子交换吸附,使方解石表面具有部分 CuCO_3 和 MgCO_3 的性质,油酸钠浮选体系中菱镁矿回收率低于方解石,因此 Mg^{2+} 对方解石有一定的抑制作用。而对于菱镁矿,小半径的 Cu^{2+} 离子与菱镁矿晶格中的 Mg^{2+} 发生离子交换吸附,是菱镁矿表面具有部分 CuCO_3 的性质而活化菱镁矿;大半径的 Ca^{2+} 离子较难与 Mg^{2+} 发生离子交换吸附,但其可能通过与矿物表面晶格中的阴离子发生配位吸附,形成 CaCO_3 ,从而活化菱镁矿的浮选。

而在广泛的pH值范围内, Fe^{3+} 在溶液中主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的形式存在, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体在菱镁矿和方解石和菱镁矿表面沉淀,降低油酸根离子在两种矿物表面的吸附,从而对方解石和菱镁矿产生抑制作用。

4 结论

(1)浮选试验结果表明,金属阳离子对油酸钠浮选

体系中方解石和菱镁矿浮选行为的影响存在差异: Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对两种矿物具有明显的抑制作用, Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对菱镁矿有活化作用; Mg^{2+} 对方解石浮选有一定抑制作用, Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 对方解石浮选影响较小。

(2) ζ 电位检测结果表明,五种金属阳离子都在两种碳酸盐矿物表面发生了吸附,提高了方解石和菱镁矿 ζ 电位,零电点发生正向偏移,但不同金属阳离子对两种矿物浮选行为的影响不同,说明不同金属阳离子在碳酸盐矿物表面的吸附机理以及与药剂的作用方式存在差异。

(3) Fe^{3+} 主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的形式在方解石和菱镁矿表面沉淀,对其产生抑制作用,而其余四种金属阳离子分别通过离子交换吸附、配位吸附和羟基络合物沉淀等形式发生吸附对方解石和菱镁矿浮选行为产生不同影响。

参考文献:

- [1] 孙传尧,印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 2-10.
- [2] 贾木欣. 硅酸盐矿物表面特性的结构分析及对金属离子的吸附特性[D]. 沈阳: 东北大学, 2001.
- [3] 贾木欣,孙传尧. 硅酸盐矿物对金属离子吸附特性的研究[J]. 矿冶, 2001(3): 25-30.
- [4] 卢焯十. 几种硫酸盐矿物浮选的晶体化学研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [5] 刘方,孙传尧. 金属阳离子与十二胺添加顺序对硅酸盐矿物浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(4): 58-61.
- [6] 欧乐明,曾维伟,冯其明,等. Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 对菱锌矿和石英浮选的影响及作用机理[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(5): 53-57.
- [7] 欧乐明,叶家笋,曾维伟,等. 铁离子和亚铁离子对菱锌矿和石英浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(6): 79-83.
- [8] 张国范,崔萌萌,冯其明,等. Zn^{2+} 存在体系中菱锌矿与石英浮选分离的研究[J]. IM&P 化工矿物与加工, 2012(5): 11-16.
- [9] 于洋. 白钨矿、黑钨矿与含钙矿物分流分速异步浮选研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2012.
- [10] 李强,孙明俊,印万忠,等. 菱镁矿浮选特性研究[J]. 金属矿山, 2010(11): 91-94.
- [11] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988.
- [12] 吴宏海,吴大清,彭金莲. 重金属离子与方解石表面反应的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 301-308.