

捕收剂预先混合对新疆某羟硅铍石浮选的影响^{*}

耿志强^{1,2}, 孙伟²

(1. 江西铜业集团有限公司, 江西 南昌 330029; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:针对新疆某含铍(BeO) 0.45%的羟硅铍石浮选中,单一捕收剂选择性较低、精矿品位不高的问题,试验采用油酸钠和苯甲羟肟酸组合捕收剂。通过浮选条件试验的优化,结果发现,当组合捕收剂用量为1 000 g/t时(油酸钠:苯甲羟肟酸质量比为9:1),二者预先混合后加入,浮选效果最佳,经过四次开路精选,能够得到BeO品位10.22%的铍精矿,富集效果较好,可以为类似的羟硅铍石资源回收提供有效的技术支持。混合药剂的溶液化学分析表明,在二者混合的水溶液pH值8.25左右时,苯甲羟肟酸分子组分和离子组分浓度相当,这可能是产生预先混合协同效果的原因。

关键词:捕收剂;浮选;混合;羟硅铍石;油酸钠;苯甲羟肟酸

中图分类号:TD955 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)02-0010-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.02.003

Experimental Study on Flotation XinJiang Bertrandite Using Combination Collectors

GENG Zhiqiang^{1,2}, SUN Wei²

(1. Jiangxi Copper Corporation Limited, Nanchang 330029, China; 2. School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In the flotation of bertrandite in Xinjiang with the grade of BeO 0.45%, the selectivity was a bit low and the grade of concentration is not quite high when single collector was used. In order to deal with the problem above, sodium oleate and benzohydroxamic acid were used together. It is found after optimizing the flotation condition tests that when the proportion of sodium oleate and benzohydroxamic acid was 9:1, they are mixed before adding to the pulp and in this condition the optimum flotation effect can be gotten. When the dosage of collector was 1 000 g/t and collector was added beforehand, beryllium concentrate with grade 10.22% could be received after four times open circuit concentration, which showed the better concentration effect and provided effective technological support for recovering similar bertrandite. The solution chemistry results of mixed reagents showed that when the pH value of mixed solution was approximately 8.25, the molecular concentration of benzohydroxamic acid is quite similar to ion concentration, which may results in assembly synergy.

Key words: collector; flotation; combination; bertrandite; sodium oleate; benzohydroxamic acid

引言

在20世纪铍冶炼工业发展相当长的时间内^[1],冶炼主要来源是绿柱石[Be₃Al₂(SiO₃)₆]和硅铍石[Be₂SiO₄]^[2],主要集中在巴西、印度、俄罗斯、美国以及中国等。我国铍资源主要分布在新疆、湖南、四

川、云南和内蒙古等地^[3]。铍矿床主要类型有花岗伟晶岩型和气成热液脉型,绿柱石主要产自花岗伟晶岩型,而硅铍石则主要产自气成热液脉型^[4]。绿柱石一般属六方晶系^[5],其浮选捕收剂可以在酸性环境下使用胺类阳离子捕收剂,也可以在碱性环境下采用脂肪酸类捕收剂浮选^[6-9]。硅铍石属三方晶

* 收稿日期:2019-01-07

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划(2015BAB14B02)

作者简介:耿志强(1984-),男,博士后,E-mail:gengzhiqiang227@163.com。

系,羟硅铍石[Be₄(Si₂O₇)(OH)₂]性质较为类似,属斜方晶系,通常认为其可浮性弱于硅铍石^[10]。硅铍石和羟硅铍石浮选的捕收剂一般采用油酸,或者油酸与煤油混合使用,也有将油酸和氧化石蜡皂混合使用^[11]。

我国铍资源尤其是可利用的绿柱石资源日益减少,而新疆地区的羟硅铍石资源^[12]十分丰富,因此研发羟硅铍石的浮选技术对提高羟硅铍石资源的综合利用有着重要的意义。新疆地区的羟硅铍石矿物一般与石英、云母、萤石、长石、方解石、白云石等矿物共生,浮选矿浆体系十分复杂,单独使用某种捕收剂往往难以达到很好的富集效果,而组合使用多种捕收剂往往效果更佳^[13]。目前羟硅铍石矿浮选的精矿品位均不高,难以达到 8% 以上,本研究试图从捕收剂的组合角度来探索更为高效的羟硅铍石浮选捕收剂。

1 矿石性质

原矿化学多元素分析结果见表 1。由表 1 可知,矿石主要有用成分为 BeO,含量为 0.45%,其他主要成分为 SiO₂、Al₂O₃。从铍矿物的赋存状态分析,结合偏光显微镜以及扫描电镜分析可知,矿石中铍矿物的赋存状态以羟硅铍石为主^[14],脉石矿物主要为石英、长石、云母、绿泥石以及少量萤石等矿物。

表 1 矿石化学多元素分析结果 /%									
Table 1 The results of multielement analysis of raw ore									
成分	BeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	F	TFe
含量	0.45	66.48	14.20	2.47	3.23	3.19	3.54	1.00	2.99

2 试验结果与讨论

2.1 试验条件与流程

浮选试验主要采用一次粗选流程,以铍精矿 BeO 品位和回收率的变化规律来考察捕收剂的捕收效果。根据矿石性质的分析,磨矿细度在试验中确定为 -0.074 mm 含量占 90%。试验采用调整剂为氟化钠(分析纯,配成质量浓度(简称浓度)1%水溶液,铍矿物活化剂)400 g/t,碳酸钠(分析纯,配成浓度 5%水溶液,pH 值调整剂)1 500 g/t,硫化钠(分析纯,配成浓度 1%水溶液,脉石矿物抑制剂)2 000 g/t,六偏磷酸钠(分析纯,配成浓度 0.5%水溶液,脉石矿物抑制剂)50 g/t,油酸钠(分析纯,配成浓度 0.5%水溶液,铍矿物捕收剂),苯甲羟肟酸(工业纯,配成浓度 1%水溶液,铍矿物捕收剂),浮选试验

流程图见图 1。

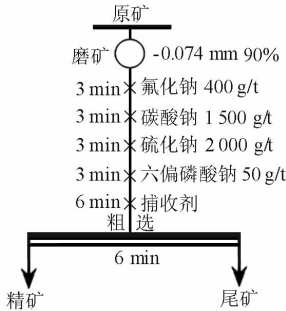


图 1 浮选试验流程图
Fig. 1 Flowsheet of the flotation experiment

2.2 捕收剂组合比例试验

有研究表明,组合使用两种或两种以上的捕收剂能够起到更佳的作用。为此,本研组合使用螯合类药剂——苯甲羟肟酸和油酸钠^[15]作为羟硅铍石浮选的捕收剂,考察这两种药剂共同作用时的捕收效果,捕收剂用量固定为 600 g/t,试验结果见图 2。

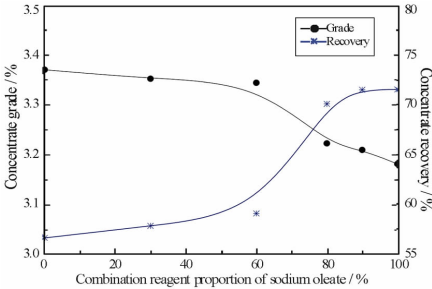


图 2 捕收剂油酸钠比例试验结果
Fig. 2 Results of the experiments on sodium oleate proportion

从图 2 试验结果可知,随着油酸钠质量比的增加,回收率增加,品位降低,这与油酸钠捕收能力较强吻合。单独使用油酸钠作捕收剂时,回收率较高,但品位低,配合使用较低比例的螯合类药剂苯甲羟肟酸时,能够产生一定的协同作用,使得其精矿品位提高。当油酸钠质量比为 90% 时,效果最佳。

2.3 捕收剂用量试验

进一步考察组合捕收剂用量对浮选精矿的影响,试验进行了捕收剂用量的探索,固定油酸钠与苯甲羟肟酸质量比为 9 : 1,试验结果见图 3。

由图 3 可知,随着捕收剂用量的增加,精矿 BeO 回收率增加并趋于稳定,品位则基本呈下降的趋势。在用量为 1 000 g/t 左右,回收率增加幅度不大,品位略有提高,因此选择捕收剂用量为 1 000 g/t,此时精矿 BeO 品位为 3.24%,回收率为 75.29%。

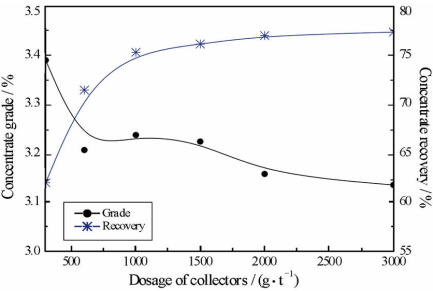


图3 捕收剂用量试验结果

Fig. 3 Results of the experiments on dosage of collectors

2.4 捕收剂组合方式试验

以往的研究表明,药剂的加入方式对结果也有着不同的影响。试验又考察了在捕收剂用量(1 000 g/t)以及比例固定(9:1)的情况下,不同加入方式对浮选精矿的影响。试验方案分别为:(1)先加入油酸钠,再加入苯甲羟肟酸;(2)先加入苯甲羟肟酸,再加油酸钠;(3)油酸钠和苯甲羟肟酸二者同时加入;(4)二者预先混合后再加入。试验结果见表2。

表2 捕收剂加入方式试验结果

Table 2 Results of the experiments on collector combinations

方案	产品名称	产率/%	BeO 品位/%	BeO 回收率/%
(1)	精矿	9.93	3.210	71.51
(2)	精矿	10.06	3.206	71.63
(3)	精矿	9.95	3.220	71.47
(4)	精矿	10.37	3.233	73.05

从表2 试验结果看出,药剂的加入顺序并没有对浮选精矿指标产生影响,二者无论先后,精矿指标变化都不明显。油酸钠和苯甲羟肟酸预先混合后加入,精矿品位和回收率均有一定程度的提高,有较为明显的协同效果。

2.5 精选开路试验

为了进一步提高精矿 BeO 品位,对粗精矿进行了精选,试验采用四次精矿的工艺流程,试验流程见图4,试验结果见表3。

表3 精选开路试验结果

Table 3 Results of the open concentration flotation

产品名称	产率/%	BeO 品位/%	BeO 回收率/%
精矿	1.54	10.22	34.81
M1	3.84	1.134	9.63
M2	2.68	2.227	13.20
M3	1.88	2.734	11.37
M4	0.43	4.432	4.22
尾矿	89.63	0.135	26.77
原矿	100.00	0.45	100.00

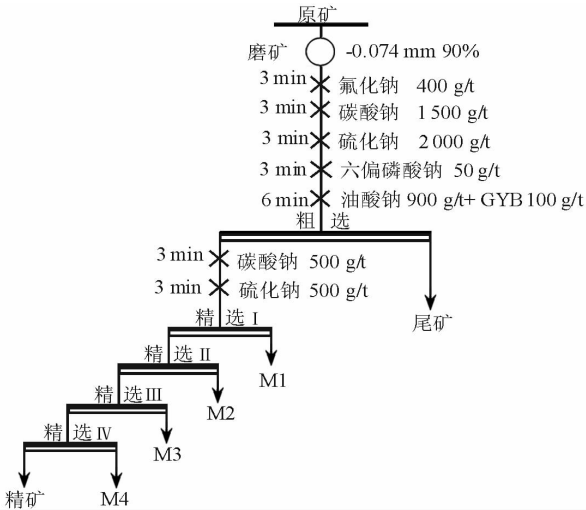


图4 精选开路试验流程图

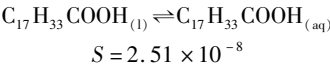
Fig. 4 Flowsheet of the open concentration flotation

从表3 结果可知,采用预先混合的捕收剂组合方式,经过四次精选开路试验最终可以获得精矿 BeO 品位达到 10.22%,富集效果较为理想。

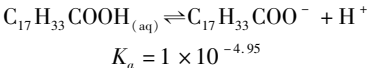
2.6 捕收剂混合的浮选溶液化学分析

油酸钠($C_{17}H_{33}COONa$)水溶液中,由于油酸的溶解度为 2.51×10^{-8} mol/L,故而溶液中存在溶解的油酸 $C_{17}H_{33}COOH_{(aq)}$ 和不溶的液态油酸 $C_{17}H_{33}COOH_{(l)}$,平衡关系如下^[16]:

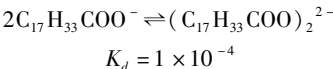
溶解平衡:



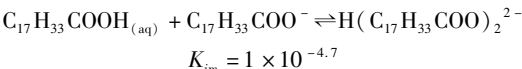
解离平衡:



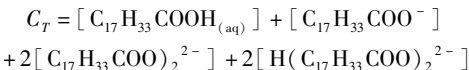
离子缔合平衡:



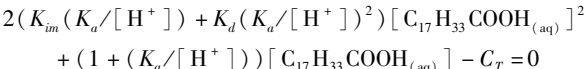
离子-分子缔合平衡:



质量守恒方程:



将上述平衡方程代入后,得到:



则 $C_{17}H_{33}COOH_{(aq)}$ 和 $C_{17}H_{33}COOH_{(l)}$ 形成的平衡临界 pH 值由下式确定:

$$[\text{H}^+]^2 - 2.83 \times 10^{-13} [\text{H}^+] / (C_T - [\text{S}]) - 2 \times 10^{-21.1} / (C_T - [\text{S}]) = 0$$

所以,对于初始浓度 $C_T = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 油酸钠水溶液中,可得 $[\text{H}^+] = 5.643 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$,则溶液 $\text{pH} = 8.25$ 。

对于苯甲羟肟酸 $[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{OH}]$ 水溶液解离平衡:

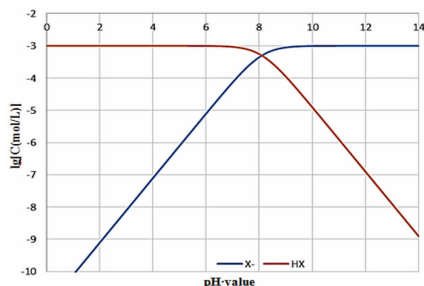
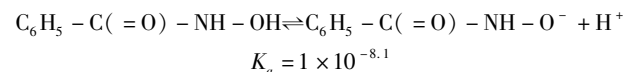


图 5 初始浓度 $C_T = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 苯甲羟肟酸 (HX) 溶液中各组分的 $\lg C - \text{pH}$ 关系图

Fig. 5 Logarithm of the concentration of components in benzohydroxamic acid ($C_T = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

苯甲羟肟酸的浓度对数图见图 5。由图 5 可知,二者预先混合时,水溶液 pH 值在 8.25 左右,苯甲羟肟酸其中的分子和离子组分浓度相当,这也可能是预先混合协同效应好的原因。

3 结论

(1) 针对某含铍 (BeO) 0.45% 的羟硅铍石矿,采用油酸钠和苯甲羟肟酸作捕收剂混合使用时,能够取得优于单一捕收剂的效果。并且当油酸钠:苯甲羟肟酸质量比为 9:1 时,效果较好,使用时预先混合效果最佳。在捕收剂用量为 1 000 g/t 时,经过四次精选,浮选开路试验可以得到含 BeO 品位 10.22% 的优质铍精矿。

(2) 预先混合油酸钠和苯甲羟肟酸时,水溶液的 pH 值在 8.25 左右,此时苯甲羟肟酸的分子和离

子组分浓度相当,这可能是这两种捕收剂混合后协同效应较好的原因。

参考文献:

- [1] 李振军. 金属铍冶炼进展[J]. 中国有色冶金, 2006(6): 18-23.
- [2] 李爱民, 蒋进光, 王晖, 等. 含铍矿物浮选研究现状与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(3): 58-61.
- [3] 张玲, 林德松. 我国稀有金属资源现状分析[J]. 地质与勘探, 2004, 40(1): 26-30.
- [4] 郭景阳. 铍铜工业近况[J]. 上海金属: 有色分册, 1989(3): 47-52.
- [5] 成泉辉. 非绿柱石铍矿生产工业氧化铍的工艺研究与实践[J]. 中国有色冶金, 2006(6): 24-27.
- [6] 张志敏, 晏惕非, 尹江生. 绿柱石浮选新工艺[J]. 矿产综合利用, 1988(4): 29-31.
- [7] 何炯奎. 绿柱石的工业浮选实践及其控制[J]. 稀有金属, 1981(5): 24-29.
- [8] 何建璋. 可可托海三号脉铍矿石的综合利用[J]. 新疆有色金属, 2003, 26(4): 22-24.
- [9] 王毓华, 于福顺, 陈兴华, 等. 锂辉石与绿柱石浮选分离的试验研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(3): 320-324.
- [10] 赵笑益, 齐建云. 某羟硅铍石矿石选冶试验研究[J]. 现代矿业, 2015(10): 85-88.
- [11] 郑元泽, 王国全. 新疆杨庄羟硅铍石的浮选试验研究[J]. 新疆有色金属, 2012, 35(1): 66-68.
- [12] 张霄. 新疆铍矿资源找矿类型浅议[J]. 新疆有色金属, 2016, 39(4): 19-22.
- [13] 韩兆元, 高玉德, 王国生, 等. 组合捕收剂对黑钨矿疏水行为的影响研究[J]. 稀有金属, 2012(6): 973-978.
- [14] 刘晓文, 毛小西, 刘庄, 等. 羟硅铍石型铍矿的工艺矿物学研究[J]. 矿物学报, 2010(S1): 61-63.
- [15] 胡岳华, 孙伟, 黄红军, 等. 一种羟硅铍石类铍矿浮选捕收剂及其应用: CN101716559A[P]. 2010-06-02.
- [16] 王军, 程宏伟, 赵红波, 等. 油酸钠作用下金红石的浮选行为及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 820-825.

引用格式: 耿志强, 孙伟. 捕收剂预先混合对新疆某羟硅铍石浮选的影响[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(2): 10-13.

GENG Zhiqiang, SUN Wei. Experimental study on flotation XinJiang bertrandite using combination collectors[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2): 10-13.