

六偏磷酸钠对蛇纹石作用机理分析

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:通过浮选试验、Zeta 电位测试、DLVO 理论计算等方法研究了六偏磷酸钠对蛇纹石浮选行为及表面性质的影响。浮选试验结果表明,蛇纹石可浮性较差,六偏磷酸钠可很好地抑制蛇纹石上浮。机理分析表明,六偏磷酸钠通过与蛇纹石表面 Mg^{2+} 作用吸附于蛇纹石表面,并使其更加亲水,从而达到抑制效果。DLVO 理论计算结果表明,六偏磷酸钠可改变蛇纹石微粒的分散状态。

关键词:蛇纹石;六偏磷酸钠;DLVO 理论

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.04.012

中图分类号:TD985 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)04-0052-04

辽西硼铁矿资源丰富,其主要矿物为蛇纹石、硼镁石和磁铁矿,并且蛇纹石含量很大,占矿物总含量的 25.1%。由于硼铁矿石性质复杂利用率很低,其中蛇纹石对该硼铁矿石分选产生极大的影响^[1-2]。蛇纹石作为一种含镁层状硅酸盐矿物,磨矿过程中易泥化,罩盖在有用矿物表面,从而恶化浮选环境,使有用矿物回收率降低^[3-5]。因此,在硼铁矿浮选研究中,深入分析蛇纹石表面特性,并有效抑制分散蛇纹石是提升精矿回收率的重要途径之一。本文研究了蛇纹石的浮选特性,并就六偏磷酸钠对蛇纹石的表面电位的影响及蛇纹石微粒间团聚吸附行为进行了探讨,尝试为日后实际应用提供理论依据。

1 试 验

1.1 矿物样品及药剂

试验所用蛇纹石取自辽宁丹东,经人工拣选、手工机械粉碎和陶瓷磨机球磨后获得-38 μm 蛇纹石矿样。其粒度组成见表 1。蛇纹石矿样 X 射线衍射结果和化学分析结果及分别见图 1 和表 2。由图 1 可知,该矿样中仅含有蛇纹石一种矿物,蛇纹石分子式为 $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$,理论 MgO 含量为 43.6%,因此知该蛇纹石矿样纯度为 96.5%。表 2 为蛇纹

石粒度分析结果, D_{50} 为 10.1 μm , D_{90} 为 42.4 μm ,体积平均直径为 12.8 μm 。试验所用药剂六偏磷酸钠、盐酸、氢氧化钠、十二胺均为分析纯,试验用水为去离子水。

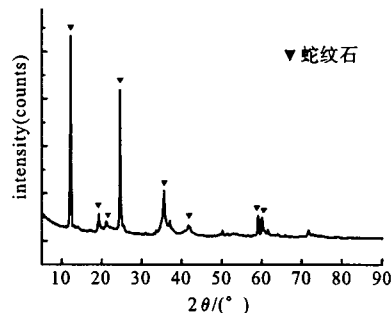


图 1 蛇纹石 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD analysis results of serpentine

表 1 蛇纹石化学分析结果/%

Table 1 Analysis results of serpentine

MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Ni
42.09	43.68	0.90	0.88	<0.1

表 2 蛇纹石粒度分析结果

Table 2 Particle size analysis results of serpentine

$D_{10}/\mu m$	$D_{50}/\mu m$	$D_{90}/\mu m$	体积平均直径/ μm
2.1	11.0	42.4	12.8

1.2 试验方法

1.2.1 浮选试验

收稿日期:2015-12-01

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,东北大学博士研究生。

浮选试验采用 30 mLXFG 型挂槽型浮选机。每次试验称取蛇纹石 2.0 g 置于浮选槽内,使用精密 pH 计测定 pH 值后,加入浮选药剂后搅拌 3 min,浮选刮泡时间 3 min,该过程采用手工刮泡。将所得泡沫产品烘干、称量后计算浮选回收率。

1.2.2 Zeta 电位测试

采用制样机将蛇纹石矿样研磨至 $-2\ \mu\text{m}$ 。测量时,每次称取 0.02 g 样品置于 100 mL 烧杯中,并加入 50 mL 去离子水。试验所用电解质为 $1.0\times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ 的 KCl 溶液。调节溶液 pH 值后加入浮选药剂,使用磁力搅拌器搅拌 5 min。搅拌结束后静置 15 min 后抽取上清液,然后使用 Marvin Nano-ZS90 型 zeta 电位测定仪进行电位测量,每个点测量 3 次后取均值。

2 结果及讨论

2.1 浮选试验结果

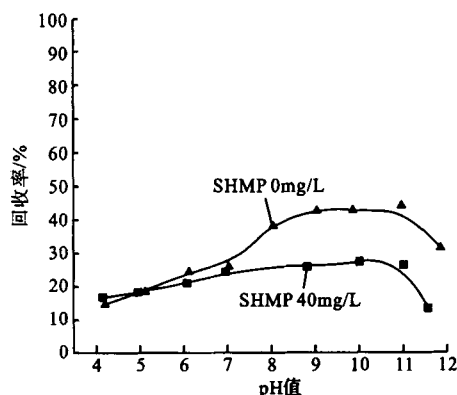


图2 pH 值对蛇纹石浮选的影响

Fig.2 Effects of pH value on the flotation of serpentine

蛇纹石在不同 pH 值条件下的可浮性见图 2,六偏磷酸钠对蛇纹石可浮性的影响见图 3。由图 2 可知,蛇纹石可浮性较差,在十二胺浮选体系下其回收率最高为 43.1%,加入六偏磷酸钠后,蛇纹石被抑制,回收率明显降低。在 pH 值为 8.9 条件下,使用六偏磷酸钠对蛇纹石进行抑制。试验结果见图 3。由图 3 可知,六偏磷酸钠对蛇纹石有明显的抑制效果。采用十二胺为捕收剂时,蛇纹石回收率随着六偏磷酸钠含量升高而逐渐降低,当不加六偏磷酸钠时其回收率为 43.1%,当六偏磷酸钠用量升高至 100 mg/L 时,蛇纹石含量达到最低为 14.5%,继续增大六偏磷酸钠用量后其抑制效果基本无变化。

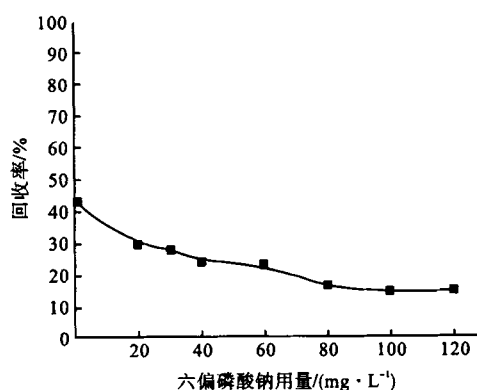


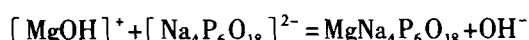
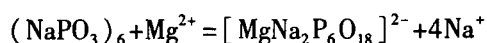
图3 六偏磷酸钠对蛇纹石浮选的影响

Fig.3 Effects of dosage of sodium hexametaphosphate on the flotation of serpentine

2.2 六偏磷酸钠对蛇纹石表面电位的影响

矿物表面电位与浮选结果有重要影响,六偏磷酸钠对蛇纹石表面电位影响见图 4。由图 4 可知,在电解质溶液中,蛇纹石零电点在 9.1 左右,当溶液 pH 值小于 9.1 时,蛇纹石颗粒表面带正电,当溶液 pH 值大于 9.1 时,蛇纹石颗粒表面带负电。十二胺溶液 ($0.32\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$) 的 $\log C$ -pH 曲线见图 5。由图 5 可知,当 pH 值大于 10.0 后,溶液中十二胺主要以 $\text{RNH}_2(\text{s})$ 形式存在, RNH_3^+ 浓度逐渐降低,十二胺捕收性能开始减弱,因此继续增大 pH 值蛇纹石回收率开始逐渐下降。

蛇纹石与六偏磷酸钠作用后,蛇纹石表面电位向负方向移动,此时蛇纹石表面具有很强的电负性。此时,由于矿物颗粒表面电荷出现了较大改变,因此颗粒间的作用行为也发生了转变。六偏磷酸钠作为一种高分子聚合物,可与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多种金属离子发生反应,生成络合物。并且该生成物具有很好的亲水性。蛇纹石作为一种含镁的硅酸盐矿物经磨矿后,表面暴露出大量的 Mg^{2+} ,六偏磷酸钠可与 Mg^{2+} 发生如下反应^[6-8]:



六偏磷酸钠与蛇纹石表面作用后,使得矿物表面正电荷减少,负电荷增多,因此蛇纹石 zeta 电位向负方向移动,并在整个 pH 值范围内都为负值。因此,在 pH 值为 8.9 时,蛇纹石亲水性加强,十二胺对其捕收效果减弱。

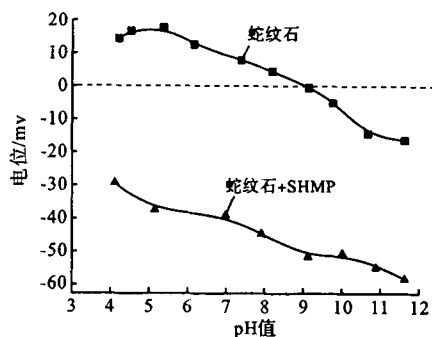


图4 蛇纹石 Zeta 电位

Fig. 4 Zeta electric potential of serpentine

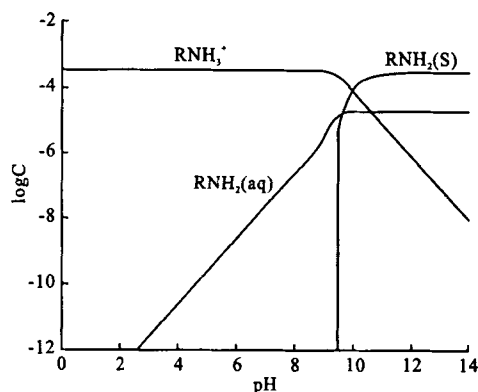


图5 十二胺 logC-pH 值曲线

Fig. 5 Dodecylamine logC-pH value curve

2.3 蛇纹石颗粒间作用行为

试验结果表明,六偏磷酸钠可使得微细粒蛇纹石表面电性产生较大的影响。其是否能对蛇纹石微粒间作用行为产生影响,尚需进一步分析。根据 DLVO 理论,颗粒间的作用能可表示为^[9-11]:

$$V_T = V_W + V_E$$

V_T 颗粒间总的作用能;

V_W 颗粒间相互作用的范德华作用能;

V_E 颗粒间静电作用能。

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

并且, $A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$

为同种颗粒时 $A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2$

蛇纹石 Hamaker 常数 $A_{11} = A_{22} = 10.6 \times 10^{-20} \text{ J}$, 水的 Hamaker 常数 $A_{33} = 4.15 \times 10^{-20} \text{ J}$ 。 R_1, R_2 分别为蛇纹石颗粒的半径。 H 为颗粒间分散距离。颗粒间静电作用力可以表示为:

$$V_E = 4\pi\epsilon_s \frac{R_1R_2}{R_1+R_2} \varphi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H})$$

κ 是双电层厚度, $\kappa = 0.180 \text{ nm}^{-1}$; ϵ_s 代表相对介电常数; φ 代表颗粒的表面电位, mV ; 经计算, 蛇纹石颗粒间作用能见图 6。

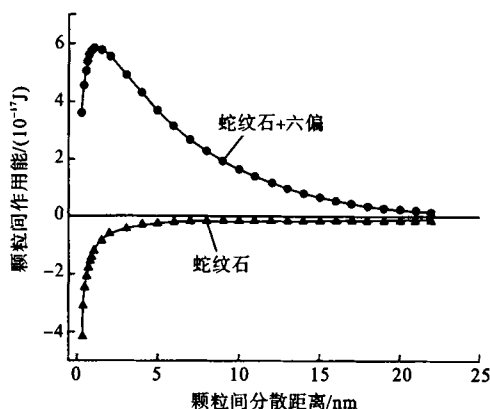


图6 蛇纹石颗粒间作用能

Fig. 6 Interaction energy of serpentine particles

由图 6 可知,矿浆中蛇纹石颗粒间作用能为负,表明蛇纹石颗粒间相互吸引,容易发生吸附团聚现象。加入六偏磷酸钠以后,颗粒间作用能由负变正,表明颗粒间相互排斥,此时颗粒间呈分散状态。表明六偏磷酸钠对蛇纹石表面电性产生了影响,从而改变了矿浆中蛇纹石颗粒的分散状态。

3 结 论

蛇纹石是一种亲水性较强的矿物,十二胺对其捕收效果较差。六偏磷酸钠可以与蛇纹石表面 Mg^{2+} 发生络合反应,从而吸附于矿物表面,使得蛇纹石表面正电荷较少,负电荷增多,蛇纹石 zeta 电位向负方向偏移。在 pH 值为 8.9 的条件下,蛇纹石颗粒在矿浆溶液中易相互吸引,从而发生团聚,加入六偏磷酸钠后,蛇纹石微粒间团聚作用消失,呈较好的分散状态。蛇纹石表面电性的改变是团聚、分散作用产生的根本原因。

参考文献:

- [1] 李艳军,高太,韩跃新. 硼铁矿工艺矿物学研究[J]. 有色矿冶,2006,22(6):14-16.
- [2] 李治杭,韩跃新. 我国硼铁矿综合开发利用现状及其进展[J]. 矿产综合利用,2015(2):22-25.
- [3] 张涛,梁海军,薛向欣. 辽宁凤城含铀硼铁复合矿分选研究[J]. 材料与冶金学报,2009,8(4):241-245.
- [4] 李艳军,韩跃新. 硼铁矿选矿分离研究新进展[J]. 金属矿山,2005(增刊):160-162.
- [5] 张涛,梁海军,薛向欣. 辽宁凤城硼铁矿硼镁石矿物浮选

- 分离[J]. 有色矿冶, 2009, 25(4): 29-33.
- [6] 冯启明, 周波清, 张国范, 等. 六偏磷酸钠对方解石的抑制机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(2): 436-441.
- [7] 李学军, 王丽娟, 鲁安怀, 等. 天然蛇纹石活性机理初探[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 386-390.
- [8] Lu Yi-ping, Zhang Ming-qiang, Feng Qi-ming, et al. effect of sodium hexametaphosphate on separation of serpentine from pyrite[J]. Trans Nonferrous Met. Soc. China, 2011(21): 208-213.
- [9] 赵瑞超, 韩跃新, 杨光, 等. 细粒菱铁矿、石英和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.
- [10] 冯博, 冯其明, 卢毅屏. 绿泥石与黄铁矿的异相凝聚机理[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2015, 46(1): 14-19.
- [11] 夏启斌, 李忠, 邱显扬, 等. 六偏磷酸钠对蛇纹石的分散机理研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(2): 51-54.

Mechanism of Sodium Hexametaphosphate on Serpentine Flotation

Li Zhihang, Han Yuexin, Li Yanjun, Gao Peng

(Northeastern University, School of Resources and Civil Engineering, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: The effects of sodium hexametaphosphate (SHMP) on serpentine flotation behavior and surface property were studied by flotation tests, zeta potential tests and DLVO theory. The flotation tests results showed that floatability of serpentine was poor and sodium hexametaphosphate had a good inhibition effect on serpentine. It was analyzed that sodium hexametaphosphate can react with Mg^{2+} and adsorb on the surface of serpentine, which led to inhibition of serpentine. It can be seen from results of DLVO theory that aggregation and dispersion of serpentine particles can be changed by sodium hexametaphosphate.

Keywords: Serpentine; Sodium hexametaphosphate; DLVO theory

(上接 64 页)

参考文献:

- [1] 邵广全, 张心平, 刘万峰, 等. 哈萨克斯坦微细粒嵌布赤铁矿选矿工艺研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2006(3): 23-27.
- [2] 邵广全, 刘万峰, 陈金中, 等. 巴尔布拉克赤铁矿选矿工艺扩大试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2006(5): 20-24.
- [3] 汪兆龙, 严小陵. 兰坪铅锌矿选矿扩大试验[J]. 云南冶金, 2003(10): 70-74.
- [4] 王晓慧, 梁友伟, 张丽军. 云南某铜铅锌多金属硫化矿石浮选试验[J]. 金属矿山, 2015(10): 80-84.
- [5] 马龙秋, 周世杰, 李阔, 等. 内蒙古某高硫铜铅锌多金属矿浮选试验[J]. 金属矿山, 2012(7): 71-75.
- [6] 黄建芬. 某复杂铜铅锌多金属矿选矿[J]. 金属矿山, 2012(11): 71-75.

Study on the Pilot Test of Copper-lead-zinc Skarn Sulphides in Baoshan, Yunnan

Wang Xiaohui, Liang Youwei, Zhang Lijun

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Research Center of Metal Mineral Resources Multipurpose Utilization, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: In the present paper flotation research on skarn-type Cu-Pb-Zn associated mine in Baoshan Yunnan was carried out during pilot test and obtained much better flotation index. Then copper concentrate with Cu grade of 18.57% and recovery of 78.04%, lead concentrate with Pb grade of 67.37% and recovery of 58.26% and zinc concentrate with Zn grade of 49.11% and recovery of 88.57% are obtained respectively. A refined beneficiation test indicator had been obtained, which provides a basis for reasonably recovering these mineral resources.

Keywords: Skarn-type; Cu-Pb-Zn associated mine; Flotation; Pilot test