

十二胺浮选体系中金属离子对蓝晶石矿物浮选行为的影响

张晋霞^{1,2}, 于浩¹, 邹玄¹, 王龙^{1,2}

(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山, 063009;

2. 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 通过单矿物浮选试验, 考察了十二胺体系中金属离子对蓝晶石矿物的浮选行为研究。试验结果表明: 随着 CaCl_2 用量增加, 蓝晶石的回收率呈快速增加的趋势, 当 CaCl_2 用量为 10 mg/L 时, 此时蓝晶石的回收率达到 85.87%; Mg^{2+} 对蓝晶石可浮性的影响规律与 Ca^{2+} 相比较有一定的相似处, 但在相同药剂用量条件下, Mg^{2+} 对蓝晶石矿物浮选的活化程度要低一些; 随着 AlCl_3 用量的增加, 蓝晶石的浮选回收率呈迅速下降的趋势, 当矿浆中 AlCl_3 用量仅为 5.5 mg/L 时, 此时蓝晶石浮选回收率降低到 0, Fe^{3+} 对蓝晶石的浮选也起到了较强的抑制作用。浮选溶液化学表明, Fe^{3+} 在蓝晶石表面吸附后提高了矿物表面电性, 使十二胺的静电吸附力减弱, 同时在中性条件下 Fe^{3+} 可以在蓝晶石矿物表面生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 使矿物浮选受到强烈的抑制; Ca^{2+} 羟基络合物的存在导致蓝晶石矿物的零电点偏向低 pH 值方向移动, 提高了十二胺的静电吸附力, 活化了蓝晶石矿物浮选。

关键词: 蓝晶石; 金属离子; 浮选行为

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.008

中图分类号: TD91 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0036-04

蓝晶石是一种高铝矿物原料^[1-2], 具有受热膨胀不可逆、抗化学腐蚀性能强等优良特性, 使其成为冶金、军工、机械、化工等工业部门的重要基础材料^[3-4]。浮选是获得高纯化蓝晶石最为可行的方法。浮选体系中矿物在水中不同程度的溶解以及水质均会对矿物浮选产生影响。有些金属离子竞争吸附或者消耗药剂从而抑制浮选^[5], 而有些金属离子可以通过物理或者化学吸附在矿物表面, 形成了矿物表面与药剂作用的活性中心, 从而活化矿物的浮选。董宏军等^[6]研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 在油酸钠体系中对蓝晶石和石英浮选影响, 表明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对蓝晶石矿物浮选影响规律相似的, 在 pH=7 时蓝晶石的浮选效果最佳, 而在石英浮选中, Fe^{3+} 显示了很强的活化作用。周瑜林等^[7]研究表明, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在一定程度上对高岭石的可浮性起到的活化作用, Al^{3+} 对高岭石起到很强的抑制效应。

在不同浮选体系中, 金属离子对矿物的影响也各不相同, 本论文作者探讨了十二胺浮选体系

中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 及 Fe^{3+} 对蓝晶石矿物浮选的影响, 并分析其抑制或者活化作用机理。

1 试验

1.1 纯矿物性质

试样所用的蓝晶石矿样来自河北邢台, 纯度

表 1 蓝晶石矿物化学成分分析 /%
Table 1 The chemical component analysis
of kyanite mineral

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	P_2O_5
61.94	37.72	0.21	0.08	0.06	0.09	0.07

为 99.68%, 化学成分分析见表 1。

从表 1 可以看出蓝晶石纯矿物中 Al_2O_3 含量为 61.94%, 接近于理论品位。

1.2 主要试剂

浮选捕收剂为十二胺, 金属阳离子试剂分别

收稿日期: 2016-07-16; 改回日期: 2016-08-16

基金项目: 河北省教育厅重点项目 (ZD2016058)

作者简介: 张晋霞 (1979-), 女, 硕士生导师。

为 CaCl_2 、 FeCl_3 、 MgCl_2 、 AlCl_3 。

1.3 试验方法

1.3.1 单矿物浮选试验

单矿物试验浮选设备采用 40 mL 挂槽浮选机，每次称取 2.0 g 蓝晶石纯矿物进行浮选，流程见图 1。

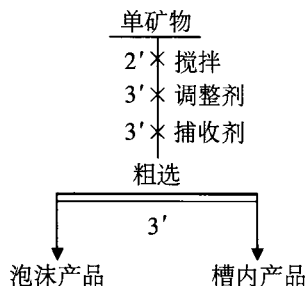


图 1 单矿物浮选试验流程

Fig. 1 Flow chart of single mineral flotation test

1.3.2 Zeta 电位测定

测量方法：每次将磨至 $-2\ \mu\text{m}$ 的蓝晶石矿样称取 30 mg 放于烧杯中均匀搅拌，调整至不同 pH 值，加入调整剂，用磁力搅拌器搅拌 10 min 后依次测出不同 pH 值时相对应的 Zeta 电位。

2 结果与讨论

2.1 无金属离子添加时蓝晶石矿物的浮选行为

2.1.1 pH 值对蓝晶石可浮性的影响

当十二胺用量为 10 mg/L，进行了不同矿浆 pH 值对蓝晶石可浮性的影响试验，结果见图 2。

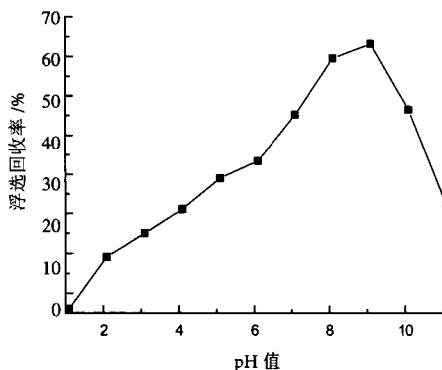


图 2 pH 值对蓝晶石的可浮性的影响

Fig. 2 Effect of pH on recovery of kyanite without metal ions

从图 2 可以看出，蓝晶石的浮选回收率随 pH 值的增加呈先升高后下降的趋势。当 pH 值为 6 时，蓝晶石的回收率仅为 40%，当 pH 值增加至 10 左右时，回收率达到了最大为 72%，随着 pH 值的持续增加，回收率又呈现降低的趋势。当 $\text{pH} > 6$ 时，

蓝晶石的浮选回收率较高，分析其原因主要是此时矿浆 pH 值小于蓝晶石的零电点，蓝晶石矿物表面带负电荷，因此可以很好地被阳离子捕收剂十二胺所吸附，随后回收率降低的原因主要是在强碱性环境下，十二胺在溶液中主要以胺分子的形式存在，因此对蓝晶石的浮选影响较大。

2.1.2 十二胺用量对蓝晶石可浮性的影响

在自然 pH 值条件下，进行了十二胺用量对蓝晶石可浮性的影响试验，结果见图 3。

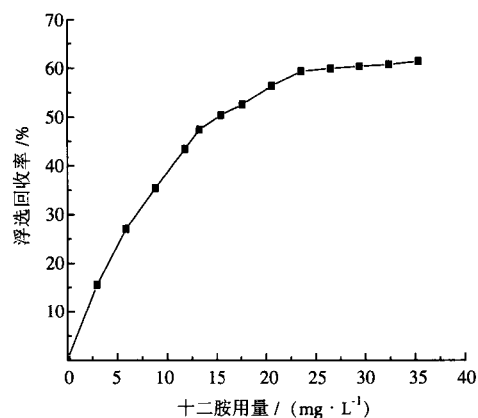


图 3 蓝晶石回收率与十二胺用量的关系

Fig. 3 Effect of dodecylamine dosage on recovery of kyanite

由图 3 可以看出，随着 DAA 的用量由 0 增加到 25 mg/L 时，蓝晶石的回收率持续升高，当用量超过 25 mg/L 后，蓝晶石的回收率不再上升。因此确定后续试验 DAA 的用量为 25 mg/L，此时蓝晶石的回收率为 58.46%。

2.2 添加金属离子对蓝晶石浮选行为的影响

2.2.1 二价金属离子对蓝晶石矿物可浮性的影响

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在矿浆中的加入量对蓝晶石矿物可浮性的影响见图 4。

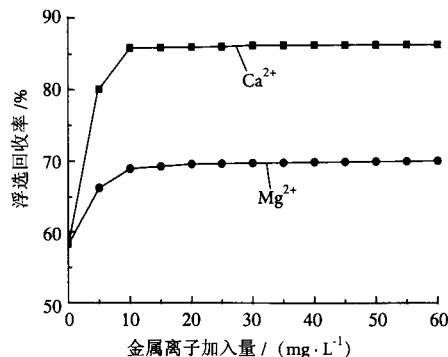


图 4 二价金属离子添加量对矿物可浮性的影响

Fig. 4 Effect of valent metal ions dosage on flotation recovery of kyanite

由图 4 可以看出,随着 CaCl_2 添加量增加,蓝晶石的回收率快速地增加,当 CaCl_2 添加量为 10 mg/L 时,此时蓝晶石的回收率达到 85.87% ,随后 CaCl_2 用量大于 10 mg/L 后,回收率没有较大幅度的变化。

2.2.2 三价金属离子对蓝晶石矿物可浮性的影响

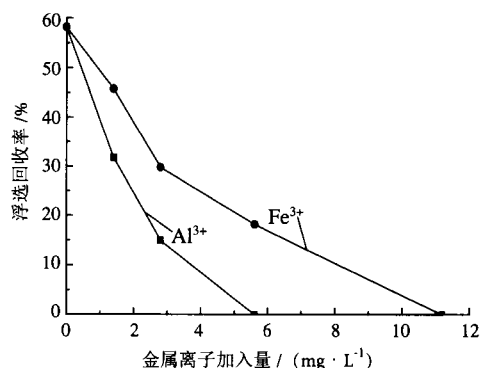


图 5 三价金属离子添加量对矿物可浮性的影响

Fig.5 Effect of trivalent metal ions dosage on flotation recovery of kyanite

图 5 显示了 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的添加量对蓝晶石浮选回收率的影响。

Mg^{2+} 对蓝晶石可浮性的影响规律与 Ca^{2+} 相比较来说有一定的相似之处,仅是在相同药剂用量条件下, Mg^{2+} 对蓝晶石矿物浮选的活化程度要低一些。

从图 5 可以看出,随着 AlCl_3 用量的增加,蓝晶石的浮选回收率呈迅速下降的趋势,当矿浆中 AlCl_3 用量仅为 5.5 mg/L 时,此时蓝晶石浮选回收率降低到 0。同时还可以看出, Fe^{3+} 对蓝晶石的浮选也起到了较强的抑制作用。

3 蓝晶石浮选机理分析

3.1 不同金属离子对蓝晶石表面电性的影响

蓝晶石单矿物浮选试验结果表明,二价离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可以活化蓝晶石矿物的浮选;三价离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 则对蓝晶石的浮选起到较强的抑制作用。价态不同的金属离子对蓝晶石的浮选影响规律比较一致,同时由于蓝晶石是一种非金属矿,在其破碎过程、磨矿过程、磁选等过程均会有不同程度的铁矿物进入到蓝晶石矿中,铁含量的高低对最终蓝晶石精矿质量也有很大的影响,

因此在后续的研究中仅以 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 为代表。

添加 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 先后蓝晶石矿物表面的电动电位见图 6、7。

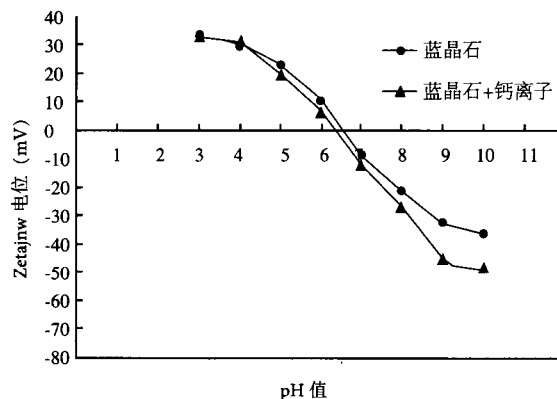


图 6 Ca^{2+} 对矿物表面电动电位的影响

Fig.6 Effect of Ca^{2+} on electric potential of mineral surface

从图 6 可以看出,添加 Ca^{2+} 后蓝晶石矿物的零电点向低 pH 值方向漂移,从而增强了阳离子捕收剂与蓝晶石的吸附作用起到活化作用。但是从图中也可看出漂移的幅度不大,根据双电层理论可知, Ca^{2+} 主要起到压缩矿物表面双电层厚度的作用,而 Ca^{2+} 主要集中于双电层中的扩散层。

添加 Fe^{3+} 先后蓝晶石矿物表面的电动电位变化。

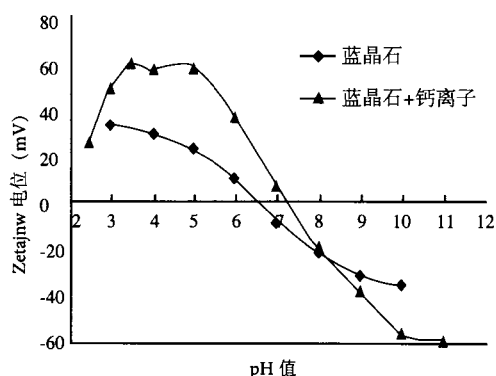


图 7 Fe^{3+} 对矿物表面电动电位的影响

Fig. 7 Effect of Fe^{3+} on electric potential of mineral surface

由图 7 可见,蓝晶石矿物在 FeCl_3 作用后, ζ 电位变化是在酸性条件下先向正值方向变化,随着 pH 值的提高,再由正值向负值方向变化,零电点移至 $7.0 \sim 8.0$ 之间,说明 Fe^{3+} 对矿物 ζ 电位的

抑制作用无明显的选择性。同时还可以看出 Fe^{3+} 在蓝晶石矿物表面吸附后可以提高其表面电性, 降低十二胺在蓝晶石矿物表面的吸附量从而抑制矿物浮选。

3.2 金属阳离子的溶液化学分析

据研究, 多价金属阳离子在矿浆中的水解组分或沉淀生成物在矿物表面的吸附是金属阳离子对硅酸盐矿物产生活化和抑制作用的主要原因^[8]。通过计算得出 $1.09 \times 10^{-4} \text{ mol/L Ca}^{2+}$ 、 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L Fe}^{3+}$ 各水解组分的浓度对数图, 见图 8。

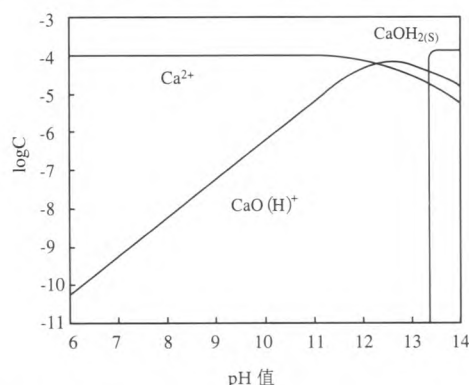


图 8 Ca^{2+} 溶液的 $\log C$ -pH ($CT=1.09 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)
Fig. 8 The $\log C$ -pH diagram in Ca^{2+} solution

从图 8 可以看出, 在 $\text{pH}=6\sim 7$ 左右钙离子主要以 Ca^{2+} 以及 Ca(OH)^+ 形式存在, $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ 沉淀并未形成。 Ca(OH)^+ 的存在使得蓝晶石矿物的零电点向低 pH 值方向漂移, 提高阳离子捕收剂十二胺对蓝晶石矿物的静电吸附力从而起到活化作用。

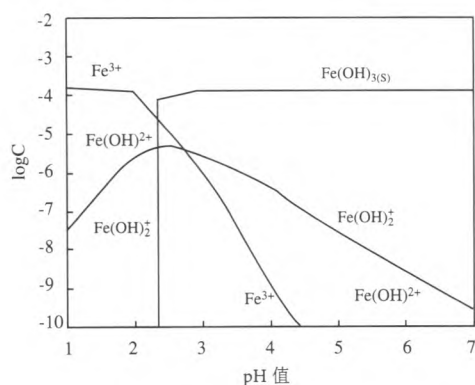


图 9 Fe^{3+} 溶液的 $\log C$ -pH ($CT=1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)
Fig. 9 The $\log C$ -pH diagram in Fe^{3+} solution

由图 9 可知 $\text{pH}=6\sim 7$ 左右蓝晶石矿物表面生成了沉淀 $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$, 使矿物浮选受到强烈的抑制, 大幅降低了十二胺阳离子静电吸附力, 抑制了蓝晶石矿物的浮选。

4 结 论

(1) 在十二胺浮选体系中, 二价金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可以活化蓝晶石矿物浮选, 且 Ca^{2+} 的活化能力强; 三价金属离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 起抑制作用, 且 Al^{3+} 的抑制能力强。

(2) 在矿浆 $\text{pH}=6\sim 7$ 左右时, Ca^{2+} 以及 CaOH^+ 是钙离子的主要存在形式, CaOH^+ 的存在使得蓝晶石矿物的零电点向低 pH 值方向漂移, 提高阳离子捕收剂十二胺对蓝晶石矿物的静电吸附力从而起到活化作用。

(3) 铁离子在 $\text{pH}=6\sim 7$ 左右以沉淀 $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ 形式存在, 矿物浮选受到强烈的抑制, 同时提高了矿物表面的电性, 减小了十二胺阳离子捕收剂的静电吸附力, 使矿物浮选受到抑制。

参考文献:

- [1] Liu Xia, He Qiang, Wang He-jing, et al. Thermal expansion of kyanite at ambient pressure: An X-ray powder diffraction study up to 1000°C [J]. Geoscience Frontiers, 2010, 1:91-97
- [2] V.P.Sukhorukov. Composition and conditions of formation of andalusite-kyanite-sillimanite pegmatoid segregations in metamorphic rocks of the Tsel block (Mongolian Altay) [J]. Russian Geology and Geophysics, 2007, 48: 478-482
- [3] G. Bulut, C.Yurtsever. Flotation behaviour of Bitlis kyanite ore [J]. International Journal of Mineral Processing, 2004, 73:29-36.
- [4] Zhou Ling-chu, Zhang Yi-min. Flotation separation of Xixia andalusite ore [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21:1388-1392.
- [5] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 240-251.
- [6] 董宏军, 陈彦, 毛钜凡. 金属离子对蓝晶石可浮性的影响及机理研究 [J]. 非金属矿, 1996, 109 (1): 27-40
- [7] Zhou Yu-lin, Hu Yue-hua, Wang Yu-hua. Effect of metallic ions on dispersibility of fine diasporite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21:1166-1171.
- [8] 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. 132-140

(下转 11 页)

Recognition and Prospect of High Temperature Metallurgical Properties and Prospect

LanChenchen¹, Zhang Shuhui², Lv Qing^{1,2}, Qie Yana², Liu Xiaojie²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China;)

Abstract: The sustainable development of iron and steel enterprises is restricted by the coking resources, and the reasonable use of coking resources is a problem to be solved at present. This paper analyzes these problems that exist in the present research of coke reactivity, the effect of harmful elements on metallurgical properties of coke, testing methods and other aspects. The research status of high reactivity coke and waste plastics and coal co-coking are summarized, and the research emphasis are put forward: the reaction mechanism and the change of particle sizes of coke in blast furnace should be re-oriented. Put forward reasonable requests to the quality of coke. According to the different quality of coke, it should make reasonable distributing system. a set of reasonable coke testing system should be founded. According to the damage mechanism of the harmful elements to the coke thermal strength, the effective control measures should be put forward. Enterprise should develop new type of coking process actively, and expand coking resources, to ease the current tense status of high quality coking coal resources.

Keywords: Coke; Blast furnace; Metallurgical property; New technology

////////////////////////////////////

(上接 39 页)

Effects of Metal Ions on Flotation Behavior of Kyanite with Dodecylamine

Zhang Jinxia^{1,2}, Yu Hao¹, Zou Xuan¹, Wang Long^{1,2}

(1 College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China;

2 Hebei Province mining industry develops with safe technology priority laboratory, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The influences of metal ions on floatability of kyanite were studied by flotation tests in dodecylamine system. The test results show that with the increase of CaCl_2 content, the recovery rate of kyanite showed a rapid increase trend. When the dosage of CaCl_2 was 10mg/L, the recovery rate of kyanite reached 85.87%. The influence law of Mg^{2+} on kyanite flotability compared with Ca^{2+} had certain similarities, but under the condition of same drug dosage, the activation degree of Mg^{2+} on kyanite mineral flotation was lower. With the increase of AlCl_3 dosage, the flotation recovery rate of kyanite decreased rapidly. When the amount of AlCl_3 was 5.5 mg/L, the flotation recovery rate of kyanite is reduced to 0, Fe^{3+} also played a strong inhibitory effect on the flotation of kyanite. The analysis results of flotation solution chemistry showed that Fe^{3+} improves the mineral surface's electrical property after it's attachment on the surface of kyanite, reducing the electrostatic adsorption force of dodecylamine. Meanwhile, the flotation of kyanite is depressed intensively owing to the generation of corresponding hydroxide precipitations of Fe^{3+} . The electrostatic interaction is contributing to strengthen the adsorption of minerals and dodecylamine when the zeta potential of kyanite shift markedly towards negative direction in the presence of corresponding hydroxy complex of Ca^{2+} , so flotation of kyanite can be activated.

Keywords: Kyanite; Metal ions; Flotation behavior