# 酸化水玻璃对重晶石与白云石浮选分离行为的影响

蒋海勇，张发明，陈志杰，张辉，齐越超

（广东省科学院资源利用与稀土开发研究所，广州粤有研矿物资源科技有限公司，稀有金属分离与综合利用国家重点实验室，广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室，广东　广州　510650）

**摘要：**通过单矿物浮选、接触角测量、浮选溶液化学计算、Zeta 电位测试等手段研究了不同酸化程度的水玻璃对重晶石与白云石可浮性的影响以及其可能的作用原理。浮选结果表明：酸化程度为 1 的水玻璃（TS11）可以很好地抑制白云石的上浮，而对重晶石的可浮性影响较小。机理研究结果显示：在十二烷基磺酸钠浮选体系下，TS11 水解生成具有很强亲水性的硅酸胶粒 $Si(OH)_4$ 与白云石表面的 $Ca^{2+}$发生较强的化学吸附，并通过竞争吸附挤走吸附在白云石表面的 $C_{12}H_{25}OSO_3^-$导致白云石的可浮性急剧降低，但因其难以在重晶石表面大量吸附导致重晶石的可浮性改变不大，表明 TS11 具有良好的选择性抑制作用。

**关键词：**酸化水玻璃；重晶石；白云石；作用机理；竞争吸附

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.022

**中图分类号：**TD989　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000-6532（2022）02−0121−06

重晶石具有比重大，无毒、无磁性、易吸收 χ 和 γ 射线等特性，因而广泛应用于石油、化工、油漆等工业部门，其中 80%～90% 被用作石油旋转井中的泥浆加重剂[1]。在一些矿床中，白云石通常与重晶石共生嵌布，重晶石与白云石都含有 $Ba^{2+}$、$Ca^{2+}$和 $Mg^{2+}$同一族元素离子，他们的可浮性非常接近，由于白云石的存在导致重晶石浮选回收的过程中存在很大的困难[2-3]。本文在十二烷基磺酸钠浮选体系中，采用重晶石与白云石单矿物研究不同酸化程度的水玻璃对重晶石和白云石浮选分离行为的影响，并对其可能的作用机理进行分析，为实现低品位重晶石和白云石的高效分离提供系统的技术支持和理论依据。

## 1　原料、试剂及仪器和实验方法

### 1.1　原 料

实验所用重晶石和白云石单矿物分别产自广西和河北某矿山。将经手选挑出的品质较好的重晶石和白云石矿石敲碎，采用陶瓷球磨机细磨后，筛分出-0.075+0.038 mm 和-0.038 mm 两个粒级的矿物颗粒，再用淘盘除去微量杂质，最后经蒸馏水多次洗涤、自然晾干获得了重晶石和白云石单矿物试样。经矿物学分析检测知重晶石和白云石的纯度分别为 98.85%、99.98%，XRD 分析结果见图 1 和图 2。

### 1.2　试剂及设备

氢氧化钠、硫酸、盐酸、水玻璃、十二烷基磺酸钠等药剂，均采用分析纯；PANalytical X’pert PRO 型 X 射线衍射仪（Cu 靶，最大功率 2.2 kW），XJM-100 陶瓷球磨机，RexpHS-3C 型 pH 计，JE502 型电子天平，DF-2 磁力搅拌器，DL5C 型真空抽滤机，XFG 挂槽式浮选机，SK200H 超声波清洗仪，101A-1 型远红外快速恒温干燥箱，DELSA44OSX 型精密 Zeta-电位测定仪，WPF-520A 红外光谱仪，WPF-520A 视频接触角测定仪。

**收稿日期：**2020-04-07
**基金项目：**广东省科技计划项目（2017B030314046）
**作者简介：**蒋海勇（1990-），男，硕士，中级工程师，研究方向为矿物加工工程。
**通信作者：**张发明（1982-），男，硕士，高级工程师，研究方向为矿物加工工程。

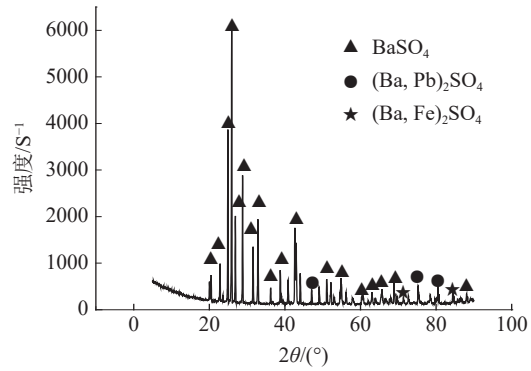



图 1　重晶石的 XRD

Fig.1　X-ray diffraction of barite

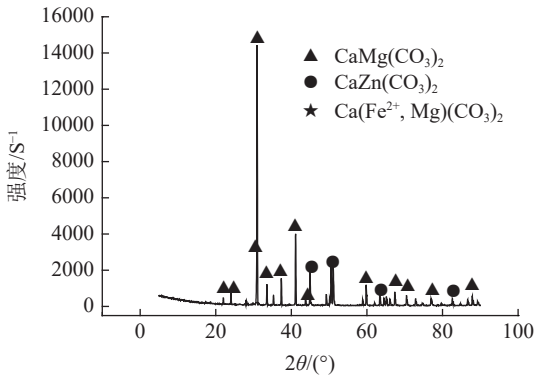



图 2　白云石的 XRD

Fig.2　X-ray diffraction of dolomite

### 1.3　实验方法

在常温条件下，采用主轴转速为 1750 r/min 的 XFG-76 型浮选机进行单矿物浮选实验：每次实验加 2 g 矿样进浮选槽内，然后再加 30 mL 的去离子水，搅拌 1 min 后再采用氢氧化钠和盐酸进行矿浆 pH 值调整；加入酸碱后搅拌 2 min，采用 RexpHS-3C 型 pH 计测定浮选环境中的 pH 值；浮选环境中的 pH 值稳定后加入抑制剂，搅拌 2 min；搅拌时间完成后再加入捕收剂，并搅拌 2 min；最后浮选刮泡，获得的泡沫精矿与尾矿分别过滤、低温烘干、称量，计算出浮选回收率。

通过利用 WPF-520A 视频接触角测定仪、DELSA44OSX 型精密 Zeta-电位测定仪和 WPF-520A 红外光谱仪对重晶石和白云石单矿物分别进行接触角的测量、Zeta 电位的测试以及红外光谱的分析，然后根据实验结果对 TS11 可能的作用原理进行分析和研究。

## 2　实验结果与讨论

### 2.1　单矿物浮选条件实验

通过进行单矿物浮选实验，探索出不同 pH 值以及不同十二烷基磺酸钠浓度的条件下对重晶石与白云石浮选行为的影响，实验结果见图 3。

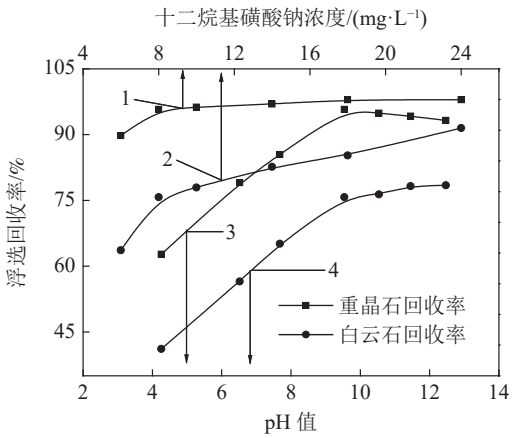



图 3　十二烷基磺酸钠浓度和 pH 对回收率的影响

Fig.3　Effect on recovery of sodium dodecyl sulfonate concentration and pH

图 3 中曲线 3 和曲线 4 表明，十二烷基磺酸钠浓度为 8 mg/L 的条件下，不同的 pH 值对重晶石与白云石回收率的影响。随着 pH 值的增大重晶石与白云石两者的回收率均先升高而后趋于平稳，拐点在 pH=10 左右，当 pH≥10 以后，两者的回收率增幅逐渐趋向于零。曲线 1、2 分别表示矿浆在 pH 值为 9.5 的条件下，十二烷基磺酸钠浓度对重晶石、白云石回收率的影响。重晶石、白云石两种矿物的回收率都随十二烷基磺酸钠浓度增大而升高，并且浓度大于 8 mg/L 后，重晶石的回收率增加趋向于平缓并最终稳定在 95% 以上，同时白云石的回收率也最终稳定在 70% 以上。因此选定十二烷基磺酸钠浮选重晶石与白云石的后续实验条件为：十二烷基磺酸钠固定用量为 8 mg/L，浮选环境 pH 值为 9.5。

### 2.2　水玻璃酸化程度实验

李沛伦等发现将硫酸与水玻璃混合可以提高水玻璃的抑制能力[4]。所以，在酸化水玻璃的用量（80 mg/L）一定的前提下通过改变硫酸（$H_2SO_4$）的加入量，改变酸化水玻璃的酸化程度，然后通过单矿物浮选实验考察酸化水玻璃的酸化程度对重晶石与白云石回收率的影响，实验结果见图 4。

从图 4 可以看出，随着水玻璃的酸化程度（硫酸 Mg/L:水玻璃 Mg/L）增大，重晶石的回收率的先增加后逐渐下降；水玻璃的酸化程度与白云石的回收率呈正相关。当酸化程度高于 1 后，重晶石的回收率逐渐下降，然而白云石的回收率却逐渐升高。当水玻璃的酸化程度为 1 时，重晶

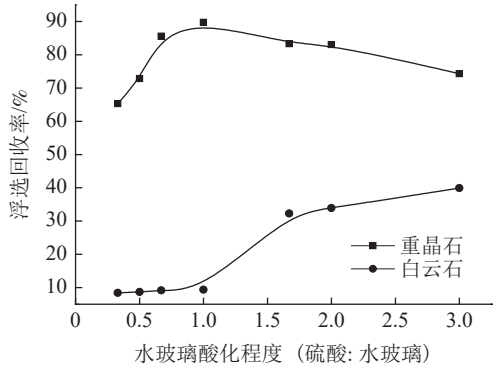



图 4　水玻璃酸化程度对回收率的影响
Fig.4　Effect on recovery of water glass acidification degree

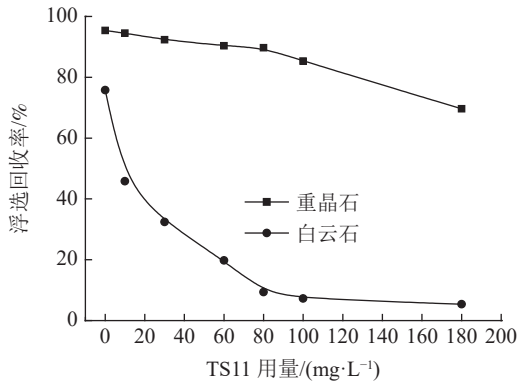



图 5　TS11 用量对回收率的影响
Fig.5　Effect on recovery of TS11 dosage

石的回收率抵达峰值，此时回收率为 89.72%，而白云石此时的回收率只有 9.35%，显示出对两种矿物良好的选择性抑制。因此选择水玻璃的酸化程度为 1 的配比进行下面实验，此时的浮选环境 pH 值为 6.5 左右，并将其命名为 TS11。

### 2.3　TS11 药剂用量实验

十二烷基磺酸钠用量固定为 8 mg/L 的条件中，为研究 TS11 用量对重晶石和白云石浮选分离行为的影响，进行了 TS11 用量条件实验，实验结果见图 5。

从图 5 表明，随着 TS11 的用量增加重晶石与白云石的回收率均逐渐下降，当 TS11 用量超过 80 mg/L 后，白云石的回收率逐渐趋于平缓但重晶石的回收率仍在逐渐下降。当 TS11 用量为 80 mg/L 时，测得此时矿浆 pH 值为 6～6.5，重晶石的回收率为 89.72%，而此时白云石的回收率仅为 9.35%。由此表明，当 TS11 用量为 80 mg/L 时，TS11 对白云石表现出较好的抑制效果，但对重晶石的可浮性影响较小。

### 2.4　接触角测量实验

矿物接触角 θ 能直接反映出矿物对水的亲疏程度，重晶石和白云石与不同用量的 TS11 作用后其矿物接触角 θ 会发生改变，因此能表征矿物可浮性大小的指标（1-cos$\theta$）也必然会发生改变。为了研究 TS11 用量对重晶石与白云石可浮性的影响，固定十二烷基磺酸钠用量为 8 mg/L，随着 TS11 用量的改变两种矿物的接触角 θ 和可浮性（1-cos$\theta$）的变化见表 1。

从表 1 表明，TS11 用量为 0 mg/L 时，重晶石和白云石经十二烷基磺酸钠作用后疏水性都较好，可浮性分别为 1.57 和 0.74。随着 TS11 用量的增加 80 mg/L，重晶石的可浮性从 1.57 下降到 1.42，相对 TS11 为 0 mg/L 时下降 9.55%，表明重晶石的可浮性变化不大；但是白云山的可浮性从 0.74 下降到 0.07，相对 TS11 为 0 mg/L 时下降 90.54%，这表明对白云石的可浮性的变化影响非常大。TS11 可能在白云石表面与 $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ 发生竞争吸附导致白云石的可浮性随着 TS11 用量的增加逐渐降低，具有强烈的亲水性。在 TS11 的用量超过 80 mg/L 后，白云石的可浮性降到 0.07 以下，白云石此时表现为强烈的亲水性，与重晶石的可浮性相差甚大，从而能使重晶石与白云石实

表 1　TS11 用量对接触角的影响
Table 1　Effect on contact angle of TS11 dosage

| TS11用量/(mg·L$^{-1}$) | 重晶石 | | 白云石 | |
|---|---|---|---|---|
| | 接触角/θ | 可浮性/(1-cos$\theta$) | 接触角/θ | 可浮性/(1-cos$\theta$) |
| 0 | 125 | 1.57 | 75 | 0.74 |
| 10 | 120 | 1.50 | 45 | 0.29 |
| 30 | 118 | 1.47 | 36 | 0.19 |
| 60 | 115 | 1.42 | 30 | 0.13 |
| 80 | 115 | 1.42 | 21 | 0.07 |
| 100 | 114 | 1.41 | 20 | 0.06 |
| 180 | 112 | 1.37 | 20 | 0.06 |

现高效分离，这与 TS11 用量浮选实验的结果相符。

### 2.5　Zeta 电位实验

水玻璃主要成分为硅酸钠 ($Na_2O•RSiO_2$)，水解后显强碱弱酸盐[5]。在浮选中起到抑制效果的成分是其水解生产的，水玻璃在水中具有以下水解平衡：

$$SiO_{2(S)}\ \ (amprph)+2H_2O\rightleftarrows Si(OH)_4\ \ (aq)\ \ K_{S0}=10^{-2.7} \tag{1}$$

$$SiO_2(OH)_2^{2-}+H^+\rightleftarrows SiO(OH)_3^-\qquad K_1^H=10^{-12.56} \tag{2}$$

$$SiO(OH)_3^-+H^+\rightleftarrows Si(OH)_4\qquad K_2^H=10^{-9.43} \tag{3}$$

$$[Si]=Si(OH)_4+SiO_2(OH)_2^{2-}+SiO(OH)_3^- \tag{4}$$

$$\omega_0=\frac{Si(OH)_4}{[Si]}=\frac{1}{1+K_1^H[H^+]+K_1^H\times K_2^H[H^+]2} \tag{5}$$

$$\omega_1=\frac{SiO_2(OH)_2^{2-}}{[Si]}=K_1^H\omega_0[H^+] \tag{6}$$

$$\omega_{32}=\frac{SiO(OH)_3^-}{[Si]}=K_1^H\cdot K_2^H\omega_0[H^+]^2 \tag{7}$$

由公式 1～7 可以计算出水玻璃各组分的 ω-pH 关系（见图 6）。由图 6 可知，当 pH<9.4 时，$Si(OH)_4$ 的含量占绝对优势，当 9.4≤pH≤12.6 时，$SiO(OH)_3^-$的含量最多，pH≥ 12.6 时，$SiO_2(OH)_2^{2-}$为最优组分。虽然水玻璃的各种水解组分均可能抑制白云石的可浮性，但必须是该 pH 值条件下介质中的最优组分起到主要抑制作用[5]。根据上述的酸化程度实验知 TS11 的 pH=6.5，因此 $Si(OH)_4$ 是 S11 的优势组分。在弱碱与弱酸性环境中，$Si(OH)_4$ 主要以胶体形式存在，矿浆中$SO_4^{2-}$的存在可能使 $Si(OH)_4$ 以亲水性更强的$\{(SiO_2\cdot yH_2O)m\cdot n(SiO_3^{2-},\ SO_4^{2-})\cdot 2(n-x)H^+\}^{2X-}$的形式存在[6]。通过 Zeta 电位的变化分析 TS11 的作用原理，TS11 的加入对十二烷基磺酸钠作用下的重晶石与白云石 Zeta 电位的影响见图 7。

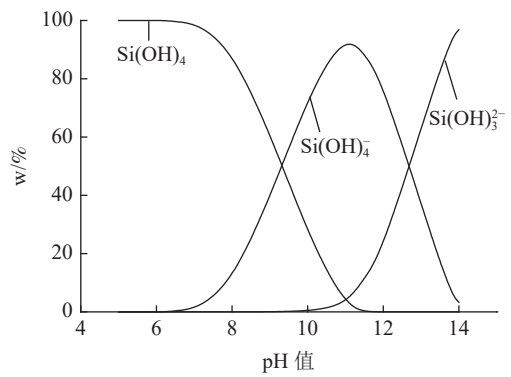



图 6　水玻璃各组分的 ω-pH 关系

Fig.6　ω-pH relation chart of water glass each component

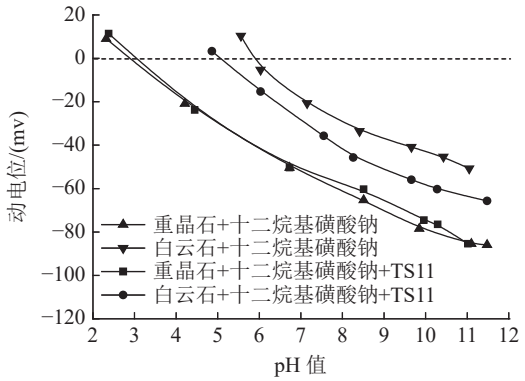



图 7　TS11 对矿物 Zeta 电位的影响

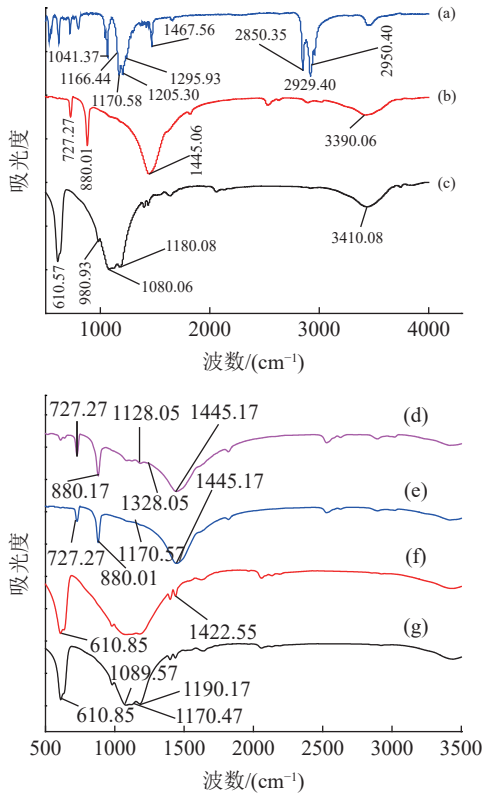
Fig.7　Effect on mineral Zeta potential of TS11

由图 7 可知，在十二烷基磺酸钠浮选体系下，TS11 加入后重晶石 Zeta 电位几乎没有负向移动，分析可能是由于十二烷基磺酸钠在重晶石表面有具较强的表面吸附，TS11 水解组分 $Si(OH)_4$ 对于十二烷基磺酸钠在重晶石表面吸附影响较少，但 TS11 的加入使白云石的 Zeta 动电位向负方向移动较大。分析可能是 TS11 水解组分 $Si(OH)_4$ 与白云石表面的 $Ca^{2+}$发生了强烈的表面吸附作用，从而抑制白云石表面吸附 $C_{12}H_{25}OSO_3^-$，致使其 Zeta 电位向负方向大幅度移动，这与上面单矿物实验相吻合。

### 2.6　红外光谱实验

采用红外光谱仪分析化学键的特征波数来鉴别 TS11 与十二烷基磺酸钠体系中重晶石与白云石矿物表面与药剂相互作用的结果[7]，实验结果见图 8。

从图 8 可以发现，十二烷基磺酸钠红外光谱（a）中，（2950.40、2919.40 和 2850.35）$cm^{-1}$ 为烷基-$CH_3$ 和-$CH_2$-的 3 个削峰的伸缩振动吸收峰，磺酸盐 (S=O=S) 反对称伸缩振动吸收峰位于（1295.93、1240.00、1205.30 和 1170.58）$cm^{-1}$ 处，而位于（1166.44 和 1041.37）$cm^{-1}$ 处为对称伸缩振动吸收峰；白云石红外光谱（b）中，$CO_3^{2-}$反对称伸缩振动吸收峰位于 1445.06 $cm^{-1}$，面外弯曲振动吸收峰位于 880.01 $cm^{-1}$ 处，面内弯曲振动吸收峰位于 727.27 $cm^{-1}$ 处；重晶石红外光谱（c）中，$SO_4^{2-}$较强对称伸缩振动吸收峰位于（1080.06 和 1180.08）$cm^{-1}$ 处，$SO_4^{2-}$较弱的不对称变角吸收




（a）－十二烷基磺酸钠，（b）－白云石，（c）－重晶石，（d）－白云石+十二烷基磺酸钠+TS11，（e）－白云石+十二烷基磺酸钠，（f）－重晶石+十二烷基磺酸钠+TS11，（g）－重晶石+十二烷基磺酸钠

**图 8　矿物与 TS11 相互作用前后红外光谱**

Fig.8　I Infrared spectrum of TS11 and mineral effects before and after

峰则位于（610.57、632.81 和 980.93 ）$cm^{-1}$。

重晶石+十二烷基磺酸钠作用后红外光谱（g）表明，位于（1089.57 和 1190.17 ）$cm^{-1}$ 处的对称伸缩振动吸收峰于重晶石红外光谱（c）分别发生了 8 $cm^{-1}$ 与 10 $cm^{-1}$ 的位移，并在 1170.47 $cm^{-1}$ 处有新吸收峰生成，表明重晶石表面裸露的 $Ba^{2+}$与 $C_{12}H_{25}OSO_3^-$发生化学吸附，并在矿物表面生成相对稳定的十二烷基磺酸钡。白云石+十二烷基磺酸钠作用后红外光谱（e）表明，在 1170.57 $cm^{-1}$ 处有新吸收峰生成，可能是 $C_{12}H_{25}OSO_3^-$与白云石表面暴露的 $Ca^{2+}$发生化学反应生成稳定的十二烷基磺酸钙。重晶石+十二烷基磺酸钠+TS11 红外光谱（f）与重晶石+十二烷基磺酸钠红外光谱（g）相比吸附基本没有变化，说明 $Si(OH)_4$ 对重晶石的可浮性影响不大。重晶石+十二烷基磺酸钠+TS11 红外光谱（d）与白云石+十二烷基磺酸钠（e）相比在 1100～1450 $cm^{-1}$ 范围内出现了 $Si(OH)_4$ 的 Si-OH 特征吸收峰，说明硅酸胶粒 $Si(OH)_4$ 凭借着更强劲的竞争吸附能力与亲水性挤走了在重晶石表面吸附的 $C_{12}H_{25}OSO_3^-$，从而使白云石亲水受到抑制。

## 3　结 论

（1）在十二烷基磺酸钠浮选体系中进行重晶石与白云石的浮选分离行为研究表明，TS11（pH=6.5）能高效地实现对白云石的选择性抑制，而对重晶石的可浮性影响较小。

（2）酸化程度过低或者过高的水玻璃对重晶石和白云石的分选效果都不佳，酸化程度为 1 的水玻璃（TS11）的分选效果最好。

（3）TS11 水解生成亲水性很强的硅酸胶粒 $Si(OH)_4$ 与白云石表面的 $Ca^{2+}$发生较强的化学吸附，并通过竞争吸附阻止白云石表面吸附 $C_{12}H_{25}OSO_3^-$，从而导致白云石的可浮性急剧降低，表现出强烈的亲水性；但对经十二烷基磺酸钠作用后的重晶石的可浮性影响较少。因此在十二烷基磺酸钠浮选体系下，TS11 对重晶石与白云石浮选分离行为具有良好的选择性抑制作用。

## 参考文献：

[1] 童义隆, 付金涛, 舒超, 等. 贵州重晶石与方解石常温浮选分离实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):54-58.
TONG Y L, FU J T, SHU C, et al. Research on flotation test of separation of barite and calcite from Guizhou at normal temperature[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):54-58.
[2] 邓海波, 徐 轲, 缪亚兵, 等. 沉积型含白云石复杂难选重晶石矿的选矿工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2015(6):9-12.
DENG H B, XU K, MIU Y B, et al. Research on beneficiation technology of sedimentary dolomite-bearing complex refractory barite ore[J]. Chemical Minerals and Processing, 2015(6):9-12.
[3] 惠 博, 邓伟, 王越. 贵州老文溪重晶石矿工艺矿物学[J]. 矿产综合利用, 2019(4):91-93.
HUI B, DENG W, WANG Y. Process mineralogy research on Laowenxi barite ore in Guizhou province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):91-93.
[4] 崔瑞, 王旭, 魏骞, 等. 湖北某重晶石-萤石型矿综合利用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):70-74.
CUI R, WANG X, WEI Q, et al. Study on comprehensive utilization of a barite-fluorite ore in Hubei province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):70-74.
[5] 邓传宏, 马军二, 张国范, 等. 水玻璃在钛铁矿浮选中的作用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3):551-556.
DENG C H, MA J E, ZHANG G F, et al. The role of water

glass in the flotation of ilmenite[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3):551-556.
[6] 李雪, 赵海雷, 李兴旺, 等. 硫酸-水玻璃体系的成胶特点[J]. 化工学报, 2007, 58(2):501-506.
LI X, ZHAO H L, LI X W, et al. Gel-forming characteristics of sulfuric acid-water glass system[J]. Chinese Journal of Chemical Industry, 2007, 58(2):501-506.
[7] 叶群杰, 谢海云, 陈禄政, 等. 铁矿选矿中的分析测试技术研究进展[J]. 矿业研究与开发, 2015(8):39-44.
YE Q J, XIE H Y, CHEN L Z, et al. Research progress of analysis and testing technology in iron ore beneficiation[J]. Mining Research and Development, 2015(8):39-44.

# The Effect of Acidized Sodium Silicate on Flotation Separation Behavior of Barite and Dolomite

Jiang Haiyong, Zhang Faming, Chen Zhijie, Zhang Hui, Qi Yuechao
(Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou Yueyouyan Mineral Resources Technology Co., Ltd, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou, Guangdong, China)

**Abstract:** Effects of different degree of acidification water glass on the floatability of barite and dolomite as well as its possible principle of action were studied by means of single mineral flotation, solution chemical calculation, Zeta potential test and infrared spectroscopy. The flotation results indicate that: dolomite can be well suppressed and barite floatability is less affected by acidification degree of 1 water glass (TS11). Mechanism study results show that: under the sodium dodecyl sulfonate flotation system, TS11 hydrolysis generation a strong hydrophilic silicate particles $Si(OH)_4$ with the dolomite surface $Ca^{2+}$ occurs strong chemical adsorption, and squeeze $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ which adsorbed on the surface of dolomite through competitive adsorption, resulting in a sharp reduction in the floatability of dolomite, but it is difficult to adsorb on the surface of barite, so TS11 has a good selective inhibition.

**Keywords:** Acidized sodium silicate; Barite; Dolomite; Mechanism; Competitive adsorption