

常见金属离子对白云母和石英浮选特性的影响^{*}

邹志雄¹, 罗惠华^{1*}, 汤家焰²

(1. 武汉工程大学 资源与土木工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:为给白云母和石英浮选分离提供理论基础,在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 作用下,分别考察了十二胺和油酸钠作捕收剂时,纯矿物白云母和石英的浮选特性,并测定了其Zeta电位。试验结果表明:(1)金属离子能够提升白云母、石英表面的Zeta电位,从而影响捕收剂在矿物表面上的吸附;(2)十二胺作捕收剂时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能提高矿物Zeta电位而减弱十二胺的静电吸附强度,抑制二者上浮; Fe^{3+} 、 Al^{3+} 在矿浆 $\text{pH}=4\sim6$ 时,可使白云母、石英表面Zeta电位由负变正,极大地削弱十二胺的吸附,抑制浮选;(3)油酸钠作捕收剂时,金属离子均能活化白云母、石英浮选,且金属离子价态越高,活化作用越强;碱性越强,活化作用越明显; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在强碱性条件下活化作用极强,远强于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 。

关键词:白云母;石英;金属离子;浮选;Zeta电位

中图分类号:TD923⁺.14 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2018)01-0066-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.01.011

Effect of Common Metal Ions on the Flotation Performance of Muscovite and Quartz

ZOU Zhixiong¹, LUO Huihua^{1*}, TANG Jiayan²

(1. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Resource and Environment, Wuhan University of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to provide theoretical basis for the flotation separation of muscovite and quartz, the flotation performance and Zeta potentials of pure muscovite and quartz were investigated using dodecylamine and sodium oleate in the presence of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} . The results indicated that metal ions could increase the Zeta potential of muscovite and quartz, which affected the adsorption between collectors and minerals. When using dodecylamine as the collector, Ca^{2+} and Mg^{2+} could increase the Zeta potential of both minerals, which decreased the electrostatic adsorption strength and depressed their flotation. Fe^{3+} and Al^{3+} could change make the Zeta potential of both minerals from negative to positive at $\text{pH}=4\sim6$, which greatly hindered the electrostatic adsorption between minerals and collector. When using sodium oleate as the collector, metal ions could activate the flotation of both minerals. The activation was more obvious with higher ion valences and higher pH values. Ca^{2+} and Mg^{2+} showed a more intense activation effect than Al^{3+} and Fe^{3+} in strong alkaline conditions.

Key words: quartz; mica; metal ions; flotation; Zeta potential

* 收稿日期:2017-10-30

基金项目:湖北省技术创新重大项目(2017ACA187)

作者简介:邹志雄(1993-),男,硕士研究生,主要从事选矿药剂及工艺研究。

通信作者:罗惠华(1968-),男,湖北武汉人,教授,主要从事选矿药剂及工艺研究。

云母作为一种独特的层状铝硅酸盐矿物,因具有优良的绝缘性和耐热性而被广泛应用于各行各业^[1]。云母类矿物往往也是一些稀有贵金属的载体,如锂云母、钒云母等,大多嵌布粒度较细,与其他矿物(石英最为常见)交互共生,因此研究云母与石英的分离具有重要意义。通常情况下粗粒云母与石英可以通过重选分离^[2],嵌布粒度较小时重选效果较差,此时浮选则是较好的选择。

目前关于云母浮选的报道主要集中在药剂与矿物表面作用机理上,金属离子对云母和石英浮选行为影响的研究则鲜见报道。通过白云母和石英的纯矿物浮选试验,考察浮选过程中常见的金属离子对云母和石英浮选的影响,并通过 Zeta 电位的测定及浮选溶液化学计算,揭示了金属离子的影响机理,以期为云母和石英的分选提供一定参考意义。

1 试样与设备、药剂

1.1 试样性质

白云母、石英纯矿物试样取自河北灵寿县川石矿产加工厂,XRD 分析和化学成分分析分别见图 1、图 2 和表 1。

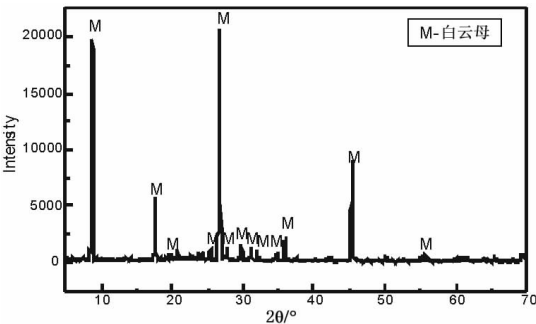


图 1 白云母 XRD 分析结果
Fig.1 XRD analysis of muscovite

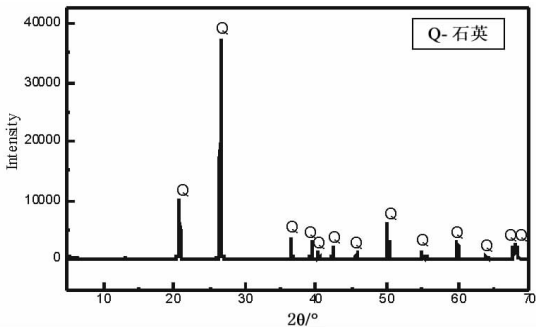


图 2 石英 XRD 分析结果
Fig.2 XRD analysis of quartz

表 1 矿物化学成分分析结果							/%
Tab.1 Chemical composition analysis of muscovite							
成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CO ₂
白云母	0.50	0.92	30.64	46.96	10.57	5.12	4.05
石英	/	/	0.10	99.49	/	0.22	0.19

从图 1、表 1 可以看出,白云母的特征衍射峰较明显,表明白云母晶体结构完整;白云母试样主要化学成分分析结果与理论化学组成相近,达 95% 以上,表明该白云母原矿纯度较高,杂质矿物含量较少,可用于后续试验。

从图 2、表 1 可以看出,石英的特征衍射峰明显,说明石英晶体结构完整;石英原矿纯度较高,达 99% 以上,杂质含量少,故石英试样可进行纯矿物试验。

1.2 试验设备及药剂

试验设备有 Zetasizer Nano 粒度电位仪、XFG 型挂槽浮选机、PHSJ-5 型 pH 计、BASA2245 型电子天平、AS2060B 型超声波清洗机。

捕收剂:阳离子捕收剂十二胺(化学纯,配成质量浓度 0.2% 的盐酸盐溶液),阴离子捕收剂油酸钠(化学纯,配成质量浓度 1% 的水溶液)。

调整剂:氢氧化钠(分析纯),盐酸(分析纯),氯化铁(分析纯),硝酸铝(分析纯),氯化镁(分析纯),氯化钙(分析纯),均配成 0.05 mol/L 的水溶液。

2 试验方法

2.1 纯矿物浮选

矿样经陶瓷球磨后,取 -0.074 mm 产品用于试验研究。纯矿物采用单一正浮选流程进行试验,浮选设备为容积 30 mL 的 XFG 型挂槽浮选机,叶轮转速 2 000 r/min,浮选温度 20 ± 2 ℃。十二胺用量 30 mg/L、油酸钠用量 150 mg/L,调整剂 Ca²⁺、Mg²⁺ 用量为 40 mg/L、24.3 mg/L,Al³⁺、Fe³⁺ 用量为 13.5 mg/L、27.93 mg/L。

每次取 2.0 g 纯矿物放入挂槽内,加入纯水 30 mL 搅拌 1min 后加入调整剂搅拌 2 min,最后加入捕收剂并调节矿浆 pH,搅拌 2 min 后开始浮选。浮选结束后将精矿泡沫抽滤烘干后称重并计算产率,重复以上步骤考察不同 pH 下的精矿产率。

2.2 测定 Zeta 电位

先称取 50 mg 纯矿物于烧杯中,量取 50 mL 纯

水倒入烧杯中,加入调整剂并调节矿浆 pH。将盛有矿浆的烧杯置于超声波发生器中震荡 5 min 后取出静置 5 min,取适量试样用 Zetasizer Nano 粒度电位仪测定 Zeta 电位,测量 3 次取平均值,重复以上步骤测定不同 pH 下的 Zeta 电位,改变调整剂的种类测定不同 pH 下白云母、石英的 Zeta 电位。

3 试验结果与讨论

3.1 不同 pH 时的浮选特性

十二胺是典型的阳离子捕收剂,也是硅酸盐矿物浮选中最常用的捕收剂^[3],油酸钠是典型的阴离子捕收剂。二者作捕收剂时,白云母、石英纯矿物在不同矿浆 pH 时的浮选特性见图 3。

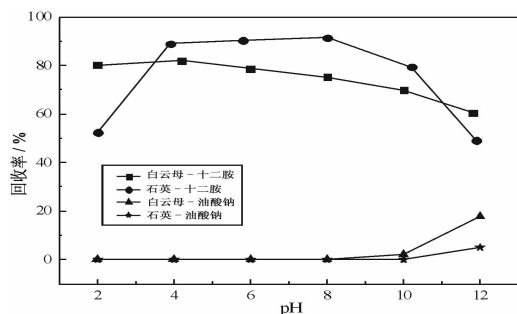


图3 白云母和石英在不同 pH 时的浮选特性
Fig.3 Flotation performance of muscovite and quartz at different pH

由图 3 可知,以十二胺作捕收剂时,酸性条件下白云母回收率为 80% 左右,碱性条件下回收率不断降低。在 pH = 4 ~ 10 时,石英回收率为 80% ~ 90%,而在强酸强碱条件下回收率急剧降低。以油酸钠为捕收剂时,白云母在 pH = 10 时开始上浮,回收率仅 2.03%;在 pH = 12 时,回收率升至 17.79%。石英在 pH = 12 时开始上浮,回收率仅 5.01%,说明油酸钠作捕收剂时,白云母、石英可浮性较差。

3.2 金属离子对浮选的影响

3.2.1 十二胺捕收剂体系

十二胺作捕收剂时,不同矿浆 pH 下,金属离子对白云母、石英浮选特性的影响见图 4 和图 5。

图 4 表明,在金属离子作用下,白云母回收率随着 pH 增加整体呈下降趋势。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作用下, pH 为 2 ~ 6 时,白云母回收率下降不明显, pH > 6 时,回收率开始急剧下降,至 pH = 12 时回收率降至

最低。 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 作用下,白云母回收率整体均呈大幅下降趋势。 Fe^{3+} 作用下白云母在 pH = 4 ~ 6 时回收率最小,为 14.41%。 Al^{3+} 作用下,白云母在 pH = 8 时几乎不上浮。

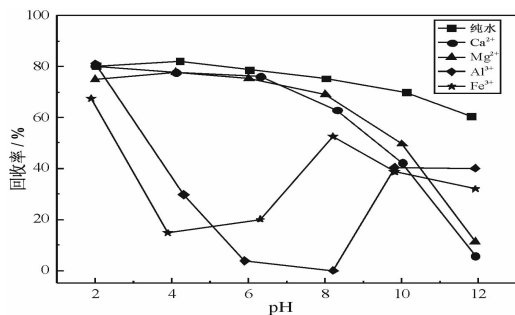


图4 金属离子白云母浮选性能的影响
Fig.4 Effect of metal ions on muscovite flotation

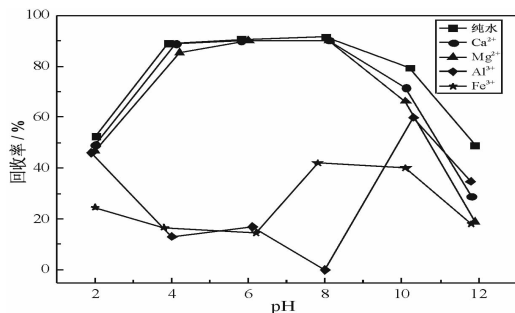


图5 金属离子对石英浮选特性的影响
Fig.5 Effect of metal ions on quartz flotation

图 5 表明,在金属离子作用下,石英回收率整体呈下降趋势。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作用下, pH 为 2 ~ 8 时,石英回收率无明显降低, pH > 8 时,回收率开始急剧下降,至 pH = 12 时回收率降至最低。 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 作用下,石英回收率整体呈大幅下降趋势。 Fe^{3+} 作用下石英在 pH = 4 ~ 6 时回收率最小,为 14.67%。 Al^{3+} 作用下,石英在 pH = 8 时几乎不上浮。

综上所述,十二胺为捕收剂时,金属离子有效抑制二者上浮,其中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 抑制作用较强, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的抑制作用相对较弱。

3.2.2 油酸钠捕收剂体系

油酸钠作捕收剂时,不同矿浆 pH 下金属离子对白云母、石英的浮选特性影响分别见图 6 和图 7。

图 6 表明,金属离子作用下,白云母回收率随着 pH 增加整体呈上升趋势。 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 作用下,白云母在 pH = 6 时开始上浮。 Fe^{3+} 作用下,至 pH = 10 白云母回收率升至最大,为 34.7%, Al^{3+} 作用下,

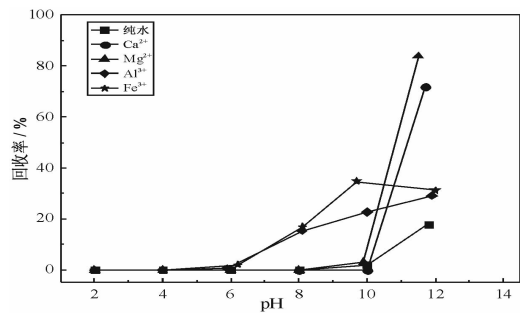


图 6 金属离子对白云母浮选特性的影响
Fig.6 Effect of metal ions on muscovite flotation

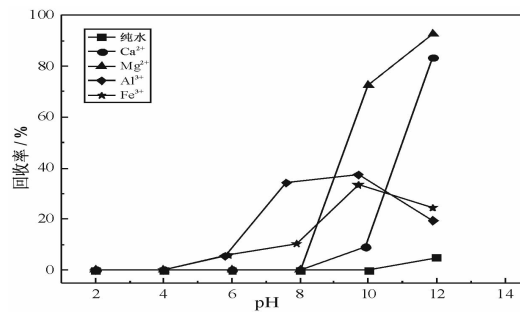


图 7 金属离子对石英浮选特性的影响
Fig.7 Effect of metal ions on quartz flotation

至 pH = 12 回收率升至最大,为 29.17%。Ca²⁺、Mg²⁺ 作用下,白云母在 pH = 10 时开始上浮,至 pH = 12 时回收率升至最大值,分别为 71.81%、83.83%。

图 7 表明,金属离子作用下,石英回收率随着 pH 增加整体呈上升趋势。Fe³⁺ 和 Al³⁺ 作用下,石英在 pH = 6 时开始上浮,至 pH = 10 时,回收率升至最大,分别为 33.39%、37.35%。Ca²⁺、Mg²⁺ 作用下,石英在 pH = 10 时开始上浮,至 pH = 12 时回收率升至最大值,分别为 83.35%、92.46%。

综上所述,油酸钠作捕收剂时,金属离子对白云母、石英的浮选起活化作用,且 Ca²⁺、Mg²⁺ 活化作用较 Fe³⁺ 和 Al³⁺ 稍弱,但在强碱性条件下,Ca²⁺、Mg²⁺ 对二者的活化作用远强于 Fe³⁺ 和 Al³⁺。

3.3 金属离子溶液化学分析

金属离子在水溶液发生水解反应,生成各种羟基络合物,矿浆 pH 决定了金属离子各水解组分的含量。通过溶液化学计算^[4],绘制出金属离子的浓度对数图,分别见图 8 ~ 图 11。

由图 8 ~ 图 11 可知,当 pH < 12.89 时,Ca²⁺ 主要以 Ca²⁺ 存在,且随着 pH 的升高,Ca(OH)⁺、Ca(OH)_{2(aq)} 相继产生,浓度不断增大;pH > 12.89 时,Ca²⁺ 主要以

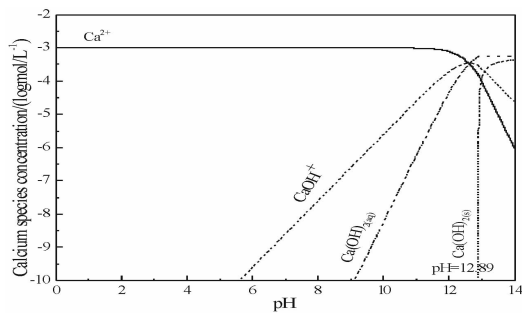


图 8 Ca²⁺ 各组分 logC - pH 图 (C = 1 × 10⁻³ mol/L)
Fig.8 The logC - pH chart of differernt components in Ca²⁺ solution (C = 1 × 10⁻³ mol/L)

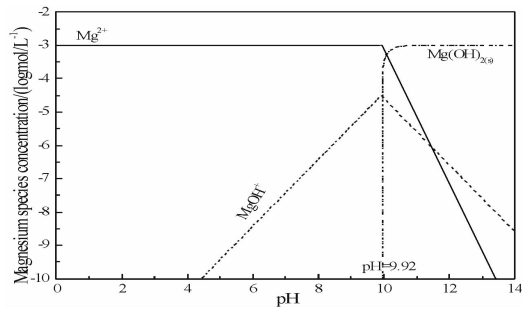


图 9 Mg²⁺ 各分组的 logC - pH 图 (C = 1 × 10⁻³ mol/L)
Fig.9 The logC - pH chart of differernt components in Mg²⁺ solution (C = 1 × 10⁻³ mol/L)

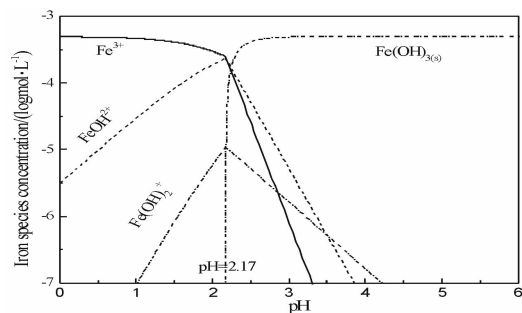


图 10 Fe³⁺ 各组分 logC - pH 图 (C = 5 × 10⁻⁴ mol/L)
Fig.10 The logC - pH chart of differernt components in Fe³⁺ solution (C = 5 × 10⁻⁴ mol/L)

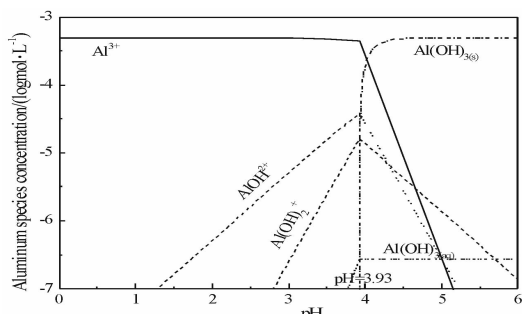


图 11 Al³⁺ 各组分 logC - pH 图 (C = 5 × 10⁻⁴ mol/L)
Fig.11 The logC - pH chart of differernt components in Al³⁺ solution (C = 5 × 10⁻⁴ mol/L)

$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ 的形式存在。当 $\text{pH} < 9.92$ 时, Mg^{2+} 主要以 Mg^{2+} 存在, 且随着 pH 的升高, MgOH^+ 开始产生, 浓度不断增大; $\text{pH} > 9.92$ 时, Mg^{2+} 主要以 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ 形式存在。当 $\text{pH} < 3.93$ 时, Al^{3+} 主要以 Al^{3+} 存在, 随着 pH 升高, AlOH^{2+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 相继产生且浓度不断增大; 当 $\text{pH} > 3.93$ 时, Al^{3+} 主要以 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 存在。当 $\text{pH} < 2.17$, Fe^{3+} 主要以 Fe^{3+} 存在, 其次是 FeOH^{2+} , 随着 pH 升高, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 相继产生, 浓度不断升高; 当 $\text{pH} > 2.17$ 时, Fe^{3+} 主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 存在。

3.4 Zeta 电位分析

金属离子通过物理、化学作用吸附在矿物表面, 改变矿物表面电位, 从而影响矿物的浮选特性。为研究 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 对矿物表面电位的影响, 测定白云母、石英在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 作用下的 Zeta 电位, 结果见图 12、图 13。

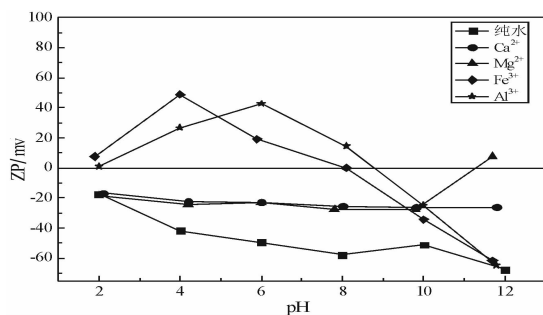


图 12 金属离子对白云母 Zeta 电位的影响

Fig. 12 Effect of metal ions on the Zeta potential of muscovite

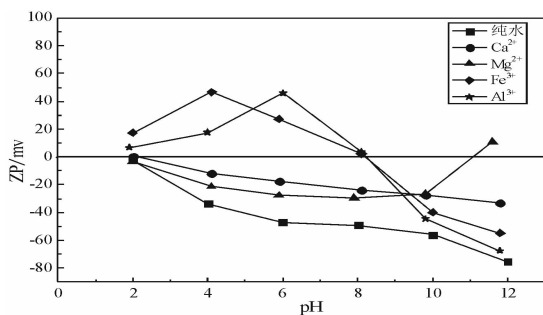


图 13 金属离子对石英 Zeta 电位的影响

Fig. 13 Effect of metal ions on the Zeta potential of quartz

从图 12、图 13 可以看出, 不添加金属离子时, 白云母、石英表面显负电性。在金属离子作用下, 二者 Zeta 电位明显提升, 变化趋势大致相同, 但不同金属离子对二者 Zeta 电位的影响程度也不同。

Ca^{2+} 作用下白云母、石英的 Zeta 电位整体有一

定提升。酸性条件下, 主要以 Ca^{2+} 吸附在矿物表面; 随着 pH 升高, CaOH^+ 产生且浓度不断增大, 与 Ca^{2+} 同时吸附于矿物表面。Zeta 电位升高不利于十二胺的静电吸附, 抑制浮选。油酸钠作捕收剂时, 酸性条件下单纯的 Ca^{2+} 没有活化作用; 随着 pH 升高, CaOH^+ 产生且达到一定浓度后, 二者开始上浮, 活化作用才显现出来。

Mg^{2+} 作用下白云母、石英的 Zeta 电位得到一定提升。 pH 为 2 ~ 4 时, 主要以 Mg^{2+} 吸附在矿物表面; 随着 pH 升高, MgOH^+ 产生且浓度不断增大, 与 Mg^{2+} 同时吸附于矿物表面, 中和矿物表面的负电荷, 削弱十二胺的吸附, 抑制二者上浮; 当 $\text{pH} > 9.92$ 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 占主导地位并覆盖在矿物表面, pH 为 12 时 Zeta 电位由负值转为正值, 这跟 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形成有关。故强碱性条件下, 油酸钠作捕收剂时 Mg^{2+} 具有极强的活化作用; 其他 pH 条件下, Mg^{2+} 的活化作用与 Ca^{2+} 相似。

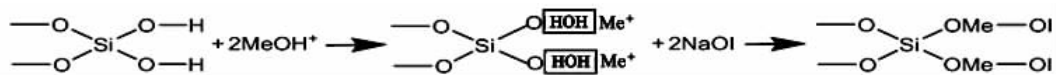
Al^{3+} 和 Fe^{3+} 在较低的 pH 下就能形成羟基沉淀物而吸附于矿物表面, 使 Zeta 电位由负变正, 且后续出现新的零电点也是 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 羟基沉淀物的零电点。油酸钠作捕收剂时, 二者表现出明显的活化作用。 pH 为 4 ~ 6 时, 白云母、石英的 Zeta 电位处于正值的最大范围之内, 极大地影响了与十二胺的静电吸附作用, 故回收率急剧下降, 随着 pH 的升高, 金属离子的水解作用增强, 正电性减弱, 回收率则回升, pH 进一步升高, 十二胺则主要以 $\text{RNH}_{2(aq)}$ 、 $\text{RNH}_{2(s)}$ 形式存在, 捕收作用减弱, 回收率开始下降, 因而回收率波动较大。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 电价较低, 主要通过压缩双电层厚度^[4]和羟基络合物吸附提高矿物表面 Zeta 电位, 影响较弱, 对白云母、石英 Zeta 电位的提升程度较小。 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 则能大幅提高矿物表面 Zeta 电位, 呈现先增加后减小的趋势。原因主要是强酸性条件下矿物表面带有大量正电荷, 会反向吸引 Cl^- , 使得矿物 Zeta 电位较低; 当酸性减弱, 吸引的 Cl^- 数量减少, 金属离子得以暴露, Zeta 电位上升; pH 进一步升高, 负电荷增多, 金属离子水解和水解形成的氢氧化物覆盖在矿物表面, Zeta 电位下降。

3.5 作用机理

十二胺作捕收剂时, 金属离子对白云母、石英的浮选主要起抑制作用。十二胺一般以 RNH^{3+} 或 $\text{RNH}_2 \cdot \text{RNH}^{3+}$ 通过静电引力吸附在矿物表面, 金属

离子吸附在矿物表面后提高了矿物正电性,使十二胺的静电吸附力减弱;由于金属离子的静电斥力作用,矿物表面十二胺浓度大大降低;金属离子发生水解生成氢氧化物覆盖在矿物表面使得矿物表面暴露的 Si 减少,也阻碍了十二胺的吸附,因而浮选效果下降^[5]。



1971 年 James 等^[7]根据金属离子的吸附量测定和理论分析认为,金属氢氧化物表面沉淀是金属

油酸钠作捕收剂时,金属离子对白云母、石英的浮选主要起活化作用。根据金属离子的活化作用,有学者提出^[6]羟基络合物假说,即金属氢氧络合物离子和矿物已吸附的氢氧离子化合成水,使金属阳离子吸附于矿物表面。吸附方式为:



印万忠^[8]系统地研究了金属阳离子对硅酸盐矿物浮选的影响,提出金属阳离子的活化机理:高电价、小半径金属阳离子如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等,主要以氧氧化物沉淀形式吸附于矿物表面,并进一步以化学吸附形式吸附捕收剂,也可以以同样的方式吸附在晶格阳离子表面吸附;低电价、大半径的金属阳离子如 Ca^{2+} 等,主要以羟基络合物形式在矿物表面吸附。

4 结论

(1) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 能够以物理或化学方式吸附在白云母、石英矿物表面,在一定程度上整体提升了白云母、石英的 Zeta 电位,其零电点向高 pH 方向偏移。

(2) 当以十二胺为捕收剂时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 能通过提高矿物 Zeta 电位而减弱十二胺的静电吸附强度抑制白云母、石英上浮。金属离子价态越高,抑制作用越强;pH 越高, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的抑制作用越明显;当 pH = 8 左右时, Al^{3+} 的抑制作用最强, Fe^{3+} 在 pH = 4 ~ 6 时抑制作用较突出。

(3) 当以油酸钠为捕收剂时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 能通过化学吸附作用明显活化白云母、石英的浮选。金属离子价态越高,活化作用越强;pH 越高、

离子在矿物表面吸附并引起浮选活化作用的有效组分,即氢氧化物表面沉淀假说,表示为:

矿浆碱性越强,活化作用越显著;同时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在强碱性条件下有很强的活化作用,远强于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 。

参考文献:

- [1] 方霖. 云母矿物浮选研究进展[J]. 中国矿业, 2015(3): 131 - 132.
- [2] 苑金生. 国外云母选矿技术新进展[J]. 云南建材, 1996(2): 40 - 41.
- [3] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 74 - 75.
- [4] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学出版社, 1988.
- [5] 王宇斌. 酸性条件下十二胺体系中 Fe^{3+} 对白云母可浮性的影响[J]. 矿产保护与利用, 2015(6): 43.
- [6] 胡岳华, 王淀佐. 金属离子在氧化物矿物/水界面的吸附及浮选活化机理[J]. 中南矿冶学院学报, 1987(5): 501 - 508, 590 - 591.
- [7] James R O, Healy T W. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide - water interface. III. A thermodynamic model of adsorption[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1972, 40(1): 65 - 81.
- [8] 印万忠, 孙传尧. 硅酸盐矿物浮游性研究及晶体化学分析[J]. 有色金属(选矿部分), 1983(3): 1 - 6.

引用格式: 邹志雄, 罗惠华, 汤家焰. 常见金属离子对白云母、石英浮选特性的影响[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 66 - 71.

ZOU Zhixiong, LUO Huihua, TANG Jiayan. Effect of common metal ions on the flotation performance of muscovite and quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(1): 66 - 71.