

粉石英与红柱石的浮选分离机理研究

郑翠红 朱波青 周海玲 汪敏 毛思萌 檀杰

(安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 本文以油酸钠作为捕收剂, 研究了磷酸氢二钠、柠檬酸和硅酸钠等抑制剂对粉石英与红柱石浮选分离效果的影响。结果表明, 磷酸氢二钠是红柱石与粉石英浮选分离的一种优良的抑制剂, 在其最佳浓度 0.47×10^{-2} mol/L, 浮选液 pH 值为 8.5 时, 粉石英与红柱石浮选回收率差高达 47.86%。红外光谱及 Zeta 电位分析结果表明, 油酸钠对红柱石兼有物理和化学吸附作用, 对粉石英仅有物理吸附作用, 因而对红柱石有更强的捕收能力, 磷酸氢二钠对粉石英表面起解吸作用, 能有效抑制粉石英起浮, 从而实现粉石英与红柱石的分离。

关键词: 粉石英 红柱石 浮选 机理

中图分类号: TD923

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)02-0207-06

The mechanism of flotation separation of powder quartz from andalusite

ZHENG Cui-hong, ZHU Bo-qing, ZHOU Hai-ling, WANG Min, MAO Si-meng and TAN Jie
(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: In this paper, the effect of various inhibitors, such as disodium hydrogen phosphate, citric acid and sodium silicate, on flotation separation performance of powder quartz and andalusite was investigated by using sodium oleate as the flotation collector. The results showed that disodium hydrogen phosphate was an efficient inhibitor for separating andalusite from powder quartz. When the concentration of disodium hydrogen phosphate was set to the optimum one of 0.47×10^{-2} mol/L and the pH of flotation liquid to 8.5, the recovery difference between andalusite and powder quartz was as high as 47.86%. The results of infrared spectra and Zeta potential analyses revealed that the interaction between sodium oleate and andalusite powder resulted from the physical and chemical adsorption, while that between sodium oleate and powder quartz was due to the physical adsorption, suggesting that sodium oleate was more efficient in collecting andalusite. Also disodium hydrogen phosphate was found to play the role of desorption of powder quartz from sodium oleate, consequently inhibiting the flotation of powder quartz and resulting in the flotation separation of powder quartz from andalusite.

Key words: powder quartz; andalusite; flotation; mechanism

粉石英和红柱石都属于硅酸盐矿物, 硅氧四面体在粉石英中呈架状结构, 在红柱石中为岛状结构, 二者在性质方面较为接近(印万忠等, 1998)。红柱石和粉石英均属于非磁性矿物, 不能用磁选方法分离, 浮选是红柱石与粉石英分离的唯一有效途径(罗

清平, 1990)。有研究表明, 油酸钠(李筱晶等, 1993) 十二烷基磺酸钠(翁达等, 1998) 等阴离子捕收剂可以实现红柱石和粉石英的浮选分离。在前人研究的基础之上, 本文以油酸钠为捕收剂, 分别以磷酸氢二钠(陈荃等, 1982) 柠檬酸(雷东升等, 1995;

收稿日期: 2012-12-05; 修订日期: 2013-01-14

基金项目: 安徽省教育厅自然科学研究重点项目(KJ2012A045)

作者简介: 郑翠红(1967-), 女, 教授, 主要从事矿物处理与加工, E-mail: zhch@ahut.edu.cn。

吴卫国等, 2007) 硅酸钠(罗琳等, 1995) 作抑制剂进行粉石英和红柱石的浮选分离实验, 并且通过浮选产物的红外光谱分析以及矿物表面 Zeta 电位的分析, 揭示了粉石英与红柱石的浮选分离机理。

1 实验

实验所用的红柱石精矿来自河南省安阳市, 其纯度大于 95%, 高纯粉石英来自广西省, 其纯度为 99.99%。实验所用油酸钠、磷酸氢二钠、柠檬酸和硅酸钠等试剂均为分析纯。

红柱石和粉石英精矿的含量分析采用化学分析方法, 按 GB/T3284-93 和 GB/T6900-2006 进行测定。

1.1 单矿物浮选实验

为研究粉石英和红柱石的浮选行为, 进行单矿物浮选实验。实验在 XFG 型挂槽浮选机上进行, 主轴转速为 1 860 r/min。分别将红柱石精矿和粉石英精矿调浆 1 min, 加入一定浓度的捕收剂, 搅拌 3 min, 再调节 pH 值, 搅拌 1 min 后开始浮选刮泡, 浮选时间为 5 min。浮选结束后, 将泡沫产品和槽内产品分别过滤、烘干、称重, 分别计算红柱石和粉石英的浮选回收率, 进而得到相同药剂条件下二者浮选回收率差值。

1.2 红外光谱的测试

样品的红外光谱在 Nicolet FTIR-750 型傅立叶变换红外光谱仪上用漫反射法测定。测试的波数范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

1.3 Zeta 电位的测定

微电泳仪可用于测定分散体系颗粒物的固-液界面电性(ζ 电位), 也可用于测量乳状液液滴的界面电性, 也可用于测定等电点、研究界面反应过程的机理。通过测定颗粒的 Zeta 电位求出等电点, 是认识颗粒表面电性的重要方法, 也是在颗粒表面处理中的一种重要手段。

2 结果与分析

2.1 抑制剂对矿物浮选回收率的影响

根据前期研究(周海玲, 2011), 采用浮选效果较好的浮选条件即油酸钠浓度为 $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、浮选液 $\text{pH}=8.5$, 来研究抑制剂对矿物回收率的影响。此条件下红柱石与粉石英的最大浮选回收率差为

39.30%, 加入一定的抑制剂来进行选择性抑制, 从而达到抑制粉石英, 而对红柱石回收率影响不大的效果。

图 1 为抑制剂柠檬酸浓度对红柱石与粉石英浮选回收率的影响。由图 1 可知, 随着柠檬酸浓度的增加, 红柱石的浮选回收率变化不大, 而粉石英的回收率却有一定程度的降低, 由 30% 降低到 15%。在实验的柠檬酸浓度范围内, 当浓度为 $1.39 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 红柱石与粉石英的浮选回收率差最大, 为 43.54%, 可以实现矿物的浮选分离。

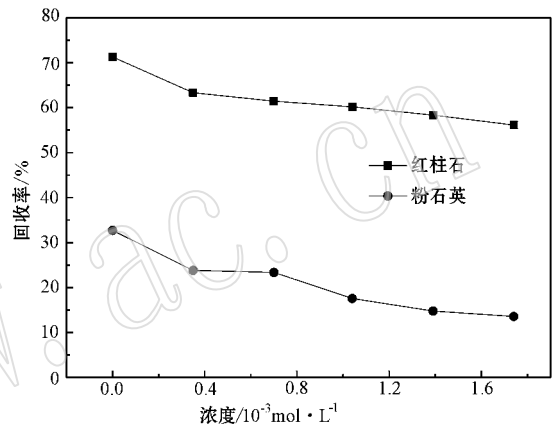


图 1 柠檬酸浓度对矿物回收率的影响

Fig. 1 Influence of citric acid concentration on the recovery of minerals

图 2 为抑制剂硅酸钠浓度对红柱石与粉石英浮选回收率的影响。由图 2 可知, 随着硅酸钠浓度的增加, 红柱石与粉石英的回收率基本呈下降的趋势。对粉石英而言, 当硅酸钠浓度大于 $0.27 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 其回收率基本保持不变。当硅酸钠浓度为 $0.27 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 红柱石与粉石英的浮选回收率差最大, 为 42.94%, 可以实现矿物的浮选分离。

图 3 为抑制剂磷酸氢二钠浓度对矿物浮选回收率的影响。由图 3 可知, 随着磷酸氢二钠浓度的增加, 红柱石与粉石英的浮选回收率均有不同程度的降低。随着抑制剂浓度的增加, 红柱石浮选回收率基本维持在 60% 以上; 而粉石英的回收率下降较为明显。当抑制剂浓度为 $0.47 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 这两种矿物的浮选回收率差最大, 为 47.86%, 可以实现矿物的浮选分离。

综上所述, 磷酸氢二钠对红柱石的抑制作用不大, 但对粉石英的抑制效果显著, 可以实现红柱石的上浮, 粉石英的沉底, 从而达到两者浮选分离的目的。

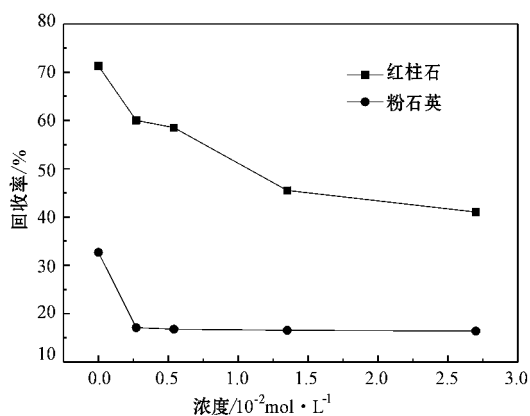


图2 硅酸钠浓度对浮选回收率的影响

Fig. 2 Influence of Na_2SiO_3 concentration on the recovery of minerals

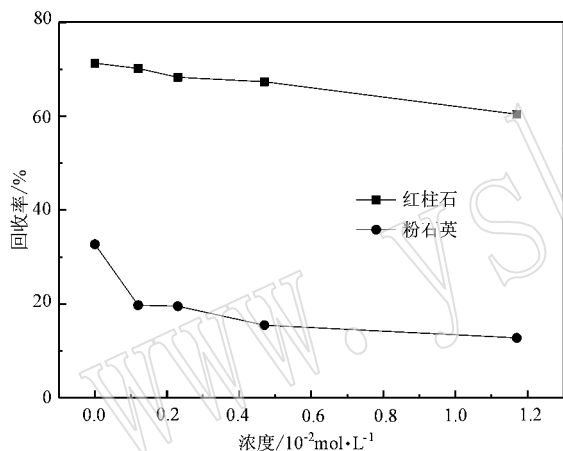


图3 磷酸氢二钠浓度对浮选回收率的影响

Fig. 3 Influence of Na_2HPO_4 concentration on the recovery of minerals

因此,选择油酸钠作捕收剂时,磷酸氢二钠是红柱石与粉石英浮选分离的一种良好的抑制剂,其最佳浓度为 $0.47 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

2.2 浮选剂与矿物作用的红外光谱分析

图4a、4b分别为红柱石以及油酸钠吸附红柱石复合物的红外光谱图。由图可知,红柱石样品的红外光谱中 $3500 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 谱带是羟基的伸缩振动吸收峰, $880 \sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ 谱带是 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, 772 cm^{-1} 谱带是 $\text{Al}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, $689 \sim 772 \text{ cm}^{-1}$ 谱带也是 $\text{Al}-\text{O}$ 的伸缩振动峰,小于 689 cm^{-1} 的谱带主要是 $\text{Si}-\text{O}_4$ 四面体变形振动和 $\text{Al}-\text{O}_6$ 八面体振动。图4b为油酸钠吸附红柱石复合物的红外光谱,图谱中原 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动峰 1003 cm^{-1} 峰

向小波数移动,并且峰形减小,说明红柱石表面 $\text{Si}-\text{O}$ 已被油酸钠吸附,形成化学键,在 $689 \sim 880 \text{ cm}^{-1}$ 谱带中的 $\text{Al}-\text{O}$ 的伸缩振动峰也发生了明显的变化,这是因为根据量子化学理论计算,红柱石(001)面左侧的 Al 原子上优先吸附阴离子(周灵初等,2010a,2010b),电子从红柱石的 Al 原子流向油酸钠羧基的 O 原子上,形成化学键,从而产生化学吸附。

图4c、4d、4e为红柱石以油酸钠为捕收剂,加入各种抑制剂作用的红外光谱。由图4可知,红柱石与油酸钠作用前后,红柱石本身的 $\text{Si}-\text{O}$ 键伸缩振动和 $\text{Al}-\text{O}$ 键伸缩振动的特征峰发生了明显的变化,这说明油酸钠在红柱石表面发生了吸附,吸附方式为物理和化学吸附。选择柠檬酸、磷酸氢二钠和硅酸钠作为抑制剂后,红柱石的红外光谱图没有发生明显的变化,只是有些吸收峰的强度有一些变化,说明了柠檬酸、磷酸氢二钠、硅酸钠这些抑制剂对红柱石的抑制效果不明显,对红柱石的可浮性影响不大。这与研究抑制剂对红柱石浮选回收率影响的结果一致。

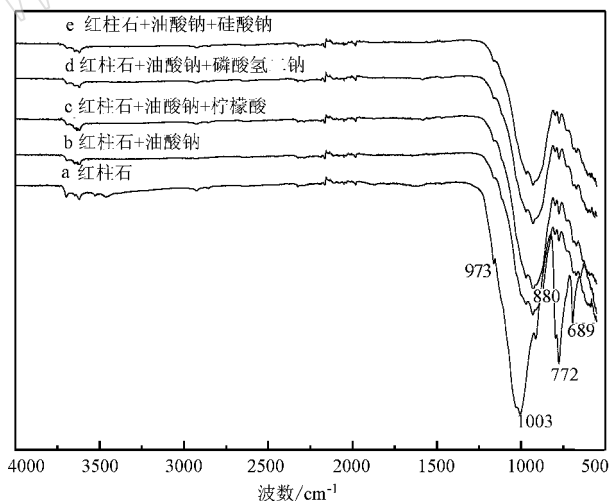


图4 红柱石与各种浮选剂作用的红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of the andalusite absorbing different flotation agents

图5为粉石英与各种抑制剂作用前后的红外光谱图。由图5a可知,粉石英的基本谱带以 $1200 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 、 $830 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 、 $540 \sim 460 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收带为特征。在 $1200 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 1046 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 键的非对称伸缩振动峰;在 $830 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 处有2~3个中等强度的窄带, 769 cm^{-1} 处属 $\text{Si}-\text{O}$ 对称伸缩振动;在小于 600 cm^{-1} 的范围内,属 $\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动,由多个谱带组成。

图 5a、5b 为粉石英与油酸钠作用前后的红外光谱。对比作用前后的红外光谱可知,油酸钠吸附粉石英的复合物,红外光谱图在 $500 \sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 范围内发生了很大的变化。吸附之后,在 $500 \sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了新的吸收峰。在这些新的吸收峰出现的同时,粉石英本身的 Si—O 键伸缩振动和弯曲振动的特征峰发生了明显的变化,这说明油酸钠在粉石英表面发生了吸附。

以油酸钠为捕收剂,加入柠檬酸、磷酸氢二钠和硅酸钠抑制剂后, $500 \sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰与粉石英原料的极为相近,基本没有变化。说明抑制剂的加入,对粉石英表面的活性具有很强的抑制作用,使油酸钠从粉石英表面脱附,这说明油酸钠在粉石英表面为物理吸附。因此,抑制剂的加入,在粉石英表面起解析作用,直接抑制粉石英的起浮,这与研究抑制剂对粉石英浮选回收率影响的结果一致。

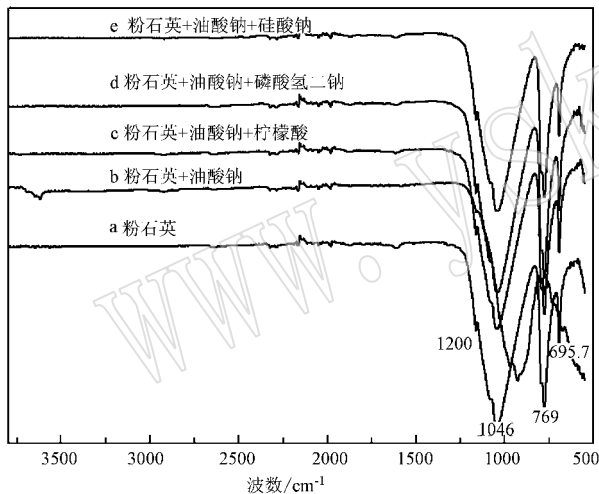


图 5 粉石英与各种抑制剂作用的红外光谱

Fig. 5 FT-IR of the powder quartz absorbing different flotation agents

2.3 浮选剂对矿物的表面动电位的影响

图 6 给出了红柱石与不同浮选剂作用后,红柱石表面 Zeta 电位与 pH 值的关系。由图 6 可知,红柱石的等电点(IEP)为 6.8 左右,当 $\text{pH} < 6.8$ 时,其 Zeta 电位为正值,矿物表面荷正电,当 $\text{pH} > 6.8$ 时,其 Zeta 电位为负值,矿物表面荷负电。有相关文献报道,红柱石的等电点为 4.5(朱海玲, 2011)、5.2(周灵初等, 2011)、6.0(董宏军等, 1993)、7.2(崔亨变等, 1965)、7.8(Smolik *et al.*, 1966)等,这可能是由于红柱石的矿源不同而不同。红柱石在水中的等

电点较高,是因其在断裂时主要为 Al—O 键断裂,暴露的铝离子形成红柱石的活性点。在较强的酸性介质中,表面的铝离子增加,致使表面正电荷增加;在碱性介质中,表面的铝离子吸附带负电的羟基,使表面的铝离子减少,表现出负电性。与红柱石原料的 Zeta 电位相比,红柱石在与油酸钠、油酸钠-磷酸氢二钠、油酸钠-柠檬酸和油酸钠-硅酸钠作用后,在 pH 值小于 11 时, Zeta 电位都向负方向移动,其等电点的 pH 值也减小,从 6.8 分别降低到 4.3、4.2、4.2 和 3.7。pH 值在 8 左右时,吸附的复合物的 Zeta 电位降到最小值。这时,矿物表面带负电,说明红柱石表面已经吸附大量阴离子,与红外分析结果一致。

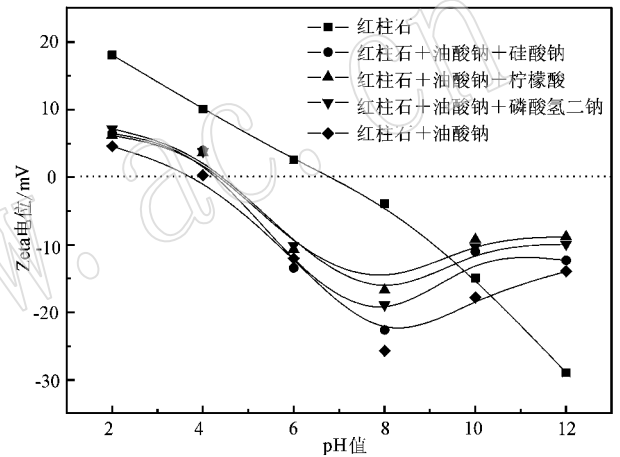


图 6 浮选剂对红柱石 Zeta 电位的影响

Fig. 6 Effect of the flotation agents on zeta potential of the andalusite

图 7 给出了粉石英及其与不同浮选剂作用后,粉石英的表面 Zeta 电位与 pH 值的关系。由图 7 可知,粉石英的等电点(IEP)为 2.0 左右,当 $\text{pH} < 2.0$ 时,其 Zeta 电位为正值,矿物表面带正电荷,当 $\text{pH} > 2.0$ 时,其 Zeta 电位为负值,矿物表面带负电荷。在 $\text{pH} > 2.0$ 的广泛的 pH 值范围内,粉石英的 Zeta 电位都为负值,说明在矿浆中,粉石英表面大部分时候都带负电,极易与带正电的阳离子捕收剂发生吸附作用。

以油酸钠为捕收剂,磷酸氢二钠、柠檬酸和硅酸钠为抑制剂时,在整个 pH 值范围内,粉石英的 Zeta 电位都有不同程度的增加。其等电点从 2.0 分别增加到了 2.6、3.4、8.1 和 9.6。说明油酸钠作为捕收剂对粉石英有活化作用,能使粉石英起浮;抑制剂的加入对粉石英表面的荷电有很大影响,都能抑制粉

石英的起浮。但硅酸钠影响较小,磷酸氢二钠和柠檬酸影响较大。说明磷酸氢二钠和柠檬酸对粉石英的抑制作用更明显。

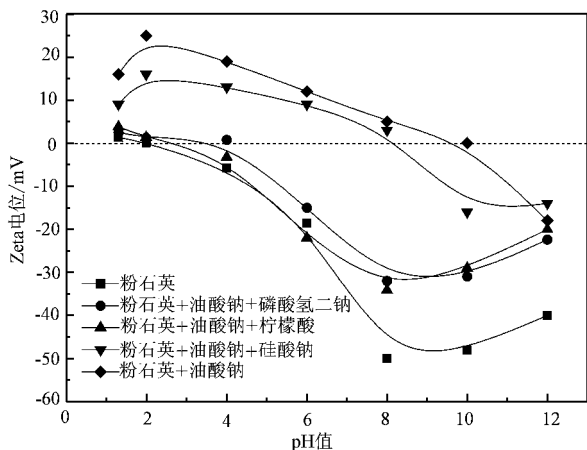


图 7 浮选剂对粉石英 Zeta 电位的影响

Fig. 7 Effect of the flotation agents on zeta potential of the powder quartz

3 结论

选择油酸钠作捕收剂时,磷酸氢二钠是红柱石与粉石英浮选分离的一种良好的抑制剂,其对红柱石的抑制作用不大,但对粉石英的抑制效果显著,其最佳浓度为 $0.47 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,浮选液最佳 pH 值为 8.5,此时两种矿物的浮选回收率差最大,为 47.86%,可以实现矿物的浮选分离。

浮选产物的红外光谱分析以及矿物表面 Zeta 电位的分析表明,油酸钠对红柱石有物理和化学吸附,吸附作用较强,从而对红柱石有捕收作用,抑制剂对红柱石的抑制效果不明显。油酸钠对粉石英为物理吸附,抑制剂磷酸氢二钠对粉石英表面起解吸作用,因此能有效地抑制粉石英起浮,从而实现两者的分离。

References

Chen Jin, Chen Wanxiang and Sun Zhongxi. 1982. Deactivation of inorganic phosphorus to quartz and its mechanism[J]. *Metal Mine*, (10): 33~36 (in Chinese).

Cui Hengbian and Wu Zaixian. 1965. Interfacial phenomena and flotation characteristics of andalusite and cyanite[J]. *Journal of the Mining Institution of Japan*, 81: 614~620 (in Chinese).

Dong Hongjun, Chen Jin and Mao Jufan. 1993. Comment on mining techniques and theories of disthene ore[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 7(12): 8~11 (in Chinese).

Lei Dongsheng and Xu Shi. 1995. Mechanism of function of citric acid with sillimanite and quartz[J]. *Nonferrous Metals*, 47(1): 24~27 (in Chinese with English abstract).

Li Xiaojing, Yuan Chuxiong and Yuan Jizu. 1993. Studies on the flotation behaviour of andalusite and the mechanism of its interaction with flotation collector[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 15(2): 63~67 (in Chinese with English abstract).

Luo Lin, Qiu Guanzhou, Hu Yuehua, et al. 1995. Quartz-sodium silicate system and interface interaction in it[J]. *China Mining Magazine*, (6): 47~51 (in Chinese with English abstract).

Luo Qingping. 1990. Study on flotation separation of quartz and andalusite[J]. *Nonferrous Metals*, (6): 19~21 (in Chinese with English abstract).

Smolik J J, Harman and Fuerstenau D W. 1966. Surface characteristics and floatation of aluminosilicate[J]. *Transaction SME/AIME*, 235: 367~375.

Weng Da and Zhou Lingchu. 1998. Selection and functions of floatation agent in the floatation of andalusite[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 21(1): 1~4 (in Chinese with English abstract).

Wu Weiguo, Sun Chuanyao and Zhu Yongkai. 2007. Depression of organic chelating agents on activated quartz and its mechanism[J]. *Metal Mine*, (2): 33~37 (in Chinese with English abstract).

Yin Wanzhong and Sun Chuanyao. 1998. Research on relation between floatation of silicate mineral with their crystal structure and surface characteristics[J]. *Mining and Metallurgy*, 7(3): 22~28 (in Chinese with English abstract).

Zhou Hailing. 2011. Study on whitening and purification technology of powder quartz[D]. *Anhui University of Technology* (in Chinese with English abstract).

Zhou Lingchu and Zhang Yimin. 2010a. A quantum chemistry analysis of the interaction mechanism of andalusite and several common collector[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 33(6): 632~636 (in Chinese with English abstract).

Zhou Lingchu and Zhang Yimin. 2010b. Collecting mechanism study on using sodium dodecyl sulfonate to float andalusite[J]. *Metal Mine*, (6): 85~89 (in Chinese with English abstract).

Zhou Lingchu and Zhang Yimin. 2011. Study on the influence of starch upon the floatation separation of andalusite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 31(2): 35~38 (in Chinese with English abstract).

Zhu Hailing. 2011. Study on the mechanism and the process of the separation between andalusite and quartz by direct floatation[D]. *Central South University* (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈 荃,陈万雄,孙中溪. 1982. 无机磷酸盐对石英的去活效应及机理[J]. 金属矿山,(10):33~36.
- 崔亨变,吴在贤. 1965. 蓝晶石与红柱石的界面现象与浮游特性[J]. 日本矿业会志,81:614~620.
- 董宏军,陈 荃,毛拒凡. 1993. 蓝晶石类矿物的选矿工艺与理论述评[J]. 国外金属矿选矿,(12):8~11.
- 雷东升,许 时. 1995. 柠檬酸与硅线石、石英作用机理研究[J]. 有色金属,47(1):24~27.
- 李筱晶,袁楚雄,袁继祖. 1993. 红柱石浮选特性及捕收剂作用机理研究[J]. 武汉工业大学学报,15(2):63~67.
- 罗 琳,邱冠周,胡岳华,等. 1995. 石英-硅酸钠体系与界面相互作用[J]. 中国矿业,(6):47~51.
- 罗清平. 1990. 红柱石与石英浮选分离的研究[J]. 有色金属,(6):19~21.
- 翁 达,周灵初. 1998. 红柱石浮选药剂的选择及其作用[J]. 武汉冶金科技大学学报,21(1):1~4.
- 吴卫国,孙传尧,朱永楷. 2007. 有机整合剂对活化石英的抑制及其作用机理[J]. 金属矿山,(2):33~37.
- 印万忠,孙传尧. 1998. 关于硅酸盐矿物的可浮性与其晶体结构及表面特性关系的研究[J]. 矿冶,(3):22~28.
- 周海玲. 2011. 粉石英增白提纯技术的研究[D]. 安徽工业大学.
- 周灵初,张一敏. 2010a. 几种常用捕收剂与红柱石作用机理的量子化学研究[J]. 武汉科技大学学报,33(6):632~636.
- 周灵初,张一敏. 2010b. 十二烷基磺酸钠捕收红柱石作用机理研究[J]. 金属矿山,(6):85~89.
- 周灵初,张一敏. 2011. 淀粉对红柱石矿浮选分离过程的影响研究[J]. 矿冶工程,31(2):35~38.
- 朱海玲. 2011. 红柱石与石英正浮选分离机理及工艺研究[D]. 中南大学.

www.yskw.ac.cn