

镁离子对钼尾矿中石英和长石浮选分离的影响研究

孙宁¹, 高建德¹, 于凯², 王丽^{1*}, 孙伟¹

1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
2. 烟台东方冶金设计研究院有限公司, 山东 烟台 264006

中图分类号: TD923⁺.14; TD973⁺.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0030-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.004

摘要 为了回收内蒙古某钼尾矿中含量约35%的长石以及含量约35%的石英,进行了油酸钠在镁离子存在的条件下对石英和长石浮选分离的研究。通过对浮选条件的优化,在pH=11.0、镁离子用量300 g/t、油酸钠用量900 g/t的条件下,获得了产率为27.28%、SiO₂含量为94.67%的石英产品以及产率为36.47%、K₂O+Na₂O含量11.13%的长石产品。通过Zeta电位测试及镁离子的溶液化学分析表明,矿浆pH值为11.0时,Mg(OH)⁺的浓度较大,Mg(OH)₂沉淀刚开始生成,此时活化石英的效果最为明显,即浮选精选产率较大,且浮选精矿中长石浮选回收率较低;当矿浆pH值大于11.0时,在矿物表面生成越来越多的Mg(OH)₂沉淀可能使药剂失去选择性,从而导致大量长石开始上浮。镁离子对石英的活化作用有利于石英和长石的浮选分离。

关键词 尾矿;长石;石英;油酸钠;镁离子;溶液化学

引言

长石是组成地表岩石最重要的造岩矿物,也叫作长石族矿物,约占地壳中总矿物含量的60%,作为原料被广泛应用于陶瓷、玻璃等行业^[1]。石英是自然界中二氧化硅结晶矿物的统称,是地球上分布最广的矿物之一,在电子工业、陶瓷等诸多行业都有着广泛的应用^[2]。长石和石英均为架状硅酸盐矿物,它们不仅晶体结构相似,而且其二者的零电点以及物化性质也极为相近。随着长石资源的日益开发以及长石产品需求不断上涨,大量的优质长石资源被不断的优先开采而逐渐枯竭,因此低品质的长石资源的开发利用迫在眉睫^[3]。同时我国大部分有色金属企业大多数对尾矿中长石、石英、云母等非金属矿关注不足,造成了很多非金属矿资源的浪费^[4]。

目前长石和石英浮选分离的方法有“有氟有酸法”“无氟有酸法”和“无氟无酸法”^[5,6]。由于“有氟有酸法”和“无氟有酸法”对环境危害较大以及对设备腐蚀严重,因此很多研究人员进行了长石和石英“无氟无酸法”分离的研究。在中性或碱性的条件下,长石和石英表面荷负电,单独的阴离子捕收剂很难吸附在矿物表面,因此大部分研究主要采用阴阳离子捕收剂浮选分离长石和石英^[7]。黄雯曾采用阴阳离子捕收剂对

钾长石矿在中性条件下进行提纯研究,研究发现:当阴阳离子捕收剂比例为7:1、药剂总用量为3 840 g/t时,钾长石和石英分离达到较好的分离效果^[7]。使用阴阳离子捕收剂的药剂制度,不仅药剂用量大,而且浮选流程成本高,也曾有较多有关采用调整剂(如:Ca²⁺、Mg²⁺等金属离子)和阴离子捕收剂(如:十二烷基苯磺酸钠、油酸钠等)的药剂制度进行长石和石英浮选分离的研究,但这些研究主要针对长石和石英的纯矿物浮选试验^[8,9]。

本试验针对某尾矿中低品质的长石资源,在碱性条件下,采用阴离子捕收剂油酸钠和金属镁离子的药剂体系,进行尾矿中长石和石英的浮选分离,并实现了低成本有效分离,这为品质较低的长石资源综合利用进一步提供了较好的研究思路以及技术支持。

1 试验部分

1.1 钼尾矿性质

试验取自内蒙古某钼选厂的尾矿,其XRD物相分析结果如图1所示,分析可知,该钼尾矿中的主要成分为石英、长石、云母。尾矿化学多元素分析结果见表1,分析可知,该矿物的化学成分主要为SiO₂,其次为Al₂O₃、K₂O、Na₂O。结合尾矿的XRD物相分析及化学

收稿日期:2020-02-09

基金项目:国家自然科学基金(51974365)

作者简介:孙宁(1995-),男,河南商丘,硕士研究生,主要从事氧化矿物浮选。

通信作者:王丽(1986-),女,山东济宁,副教授,博士,主要从事固废处理、氧化矿浮选、石煤钼的高效清洁利用。

多元素分析结果可知,该钼尾矿中石英(钾、钠长石)含量为 39%,石英含量约为 43%,云母含量约为 17%,以及极少量的杂质。

表 1 钼尾矿化学多元素分析结果 /%

Table 1 The multielement analysis results of molybdenum tailings

Composition	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TFe
Grade/%	5.84	2.20	12.78	77.40	1.17

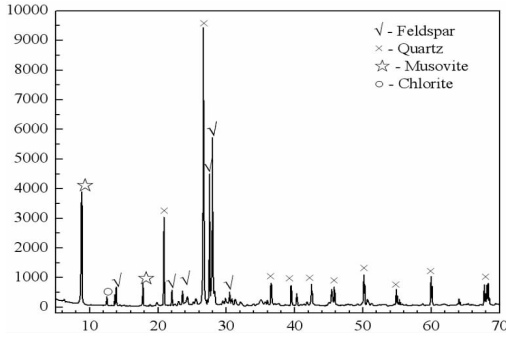


图 1 尾矿的 XRD 物相分析
Fig. 1 Phase analysis of tailings

1.2 试剂及设备

油酸(HOL)、十二胺(DDA)、碳酸钠(Na₂CO₃)、六偏磷酸钠((NaPO₃)₆)、氯化镁(MgCl₂),分析纯。XFD型浮选机。

1.3 试验流程

1.3.1 钼尾矿预处理

该钼尾矿中含有较多的云母,但云母的片状结构不太明显,有点接近泥质,性能方面失去云母特性的优势,浮选分离再利用的价值不高。确定钼尾矿磨矿细度为-0.074 mm 含量 80%,其中-0.034 mm 含量约为 14%,由于细泥具有较大的比表面积,对药剂吸附能力也较大,若不脱泥直接浮选,不仅会导致药剂消耗

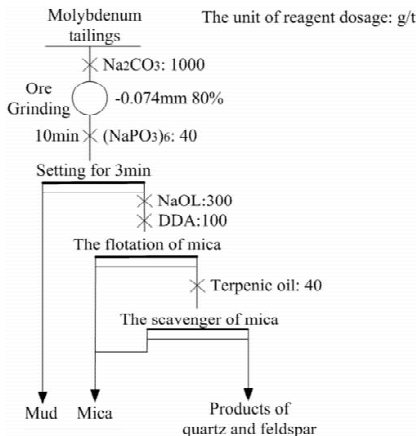


图 2 钼尾矿预处理流程
Fig. 2 Pre-processing flowchart of molybdenum tailings

量很大,而且药剂选择性差。因此,在进行长石和石英回收之前,对钼尾矿的预先处理十分重要。

钼尾矿第一步预处理流程—脱泥:添加六偏磷酸钠 40 g/t,强搅拌 10 min,然后静置 3 min 后脱泥,泥中为-0.074 mm 粒级含量为约 85%。矿样脱泥后直接进行下一步预处理流程——云母浮选,采用一粗一扫的流程。根据笔者之前研究^[10],当阴离子捕收剂(油酸钠(NaOL))与阳离子捕收剂(DDA)用量质量比例约为 3:1 时,云母能够很好地上浮,而对石英几乎无捕收作用。因此,确定云母粗选加药制度为 NaOL 和 DDA 混合使用,用量分别为 300 g/t 和 100 g/t;扫选添加二号油 40 g/t,钼尾矿的预先处理流程如图 2 所示。

1.3.2 长石和石英浮选分离流程

长石和石英浮选条件试验按图 3 所示的工艺流程进行。碱性条件下,长石和石英表面电位均为负值,阴离子捕收剂油酸钠很难吸附在矿物颗粒的表面,但油酸钠可以借用碱土金属作为桥梁,吸附在矿物颗粒表面。本文选用碱土金属镁离子,并研究了阴离子捕收剂油酸钠在其作用下对石英和长石浮选行为的影响。

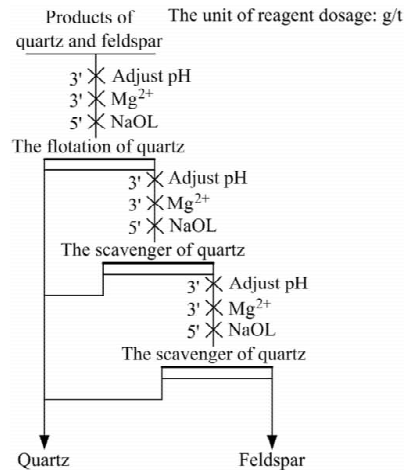


图 3 长石和石英浮选分离流程
Fig. 3 Flowchart of flotation separation of feldspar and quartz

2 试验结果与讨论

2.1 钼尾矿预处理

钼尾矿预处理各产品试验结果见表 2,图 4 为钼尾矿预处理后的石英和长石产品的 XRD 物相分析图谱。

表 2 钼尾矿预处理的试验结果 /%

Table 2 The experimental results of pre-processing of molybdenum tailings

Name	Yield	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Mud	16.74	4.57	1.52	11.39	80.91
Mica products	18.42	9.71	1.59	26.35	57.46
Products of quartz and feldspar	64.84	5.06	2.55	8.90	82.01
Molybdenum tailings	100.00	5.83	2.20	12.53	77.30

综合分析可知:钼尾矿的预处理流程能够将云母等泥状杂质分离较为彻底,石英和长石产品的产率为64.84%,基本全由长石和石英组成。

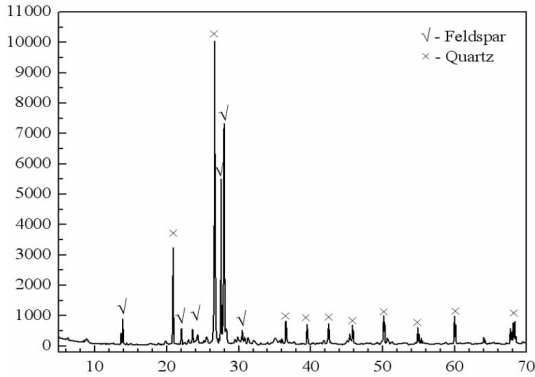


图4 石英和长石产品的XRD物相分析图谱
Fig. 4 XRD phase analysis of quartz and feldspar products

2.2 长石和石英分离

预处理得到的石英和长石产品中主要为长石和石英,本文采用反浮选石英的流程来分离长石和石英。在实际矿浮选条件试验中,药剂和离子用量均按照二者总用量的50%、30%、20%分别加入到石英粗选、扫选一、扫选二作业中。石英的化学成分为SiO₂,不含K和Na元素,因此本小节用浮选产品中K和Na元素的富集情况来表征长石和石英浮选分离的效果。

2.2.1 浮选pH条件试验

固定NaOL用量为1000g/t, Mg²⁺用量为200g/t,探究矿浆pH对浮选的影响,试验结果见表3。从表3分析可知,当矿浆pH值从10.0增加到11.5,长石产品的产率(相对于钼尾矿)以及K₂O + Na₂O回收率(相对于石英和长石产品)在不断降低,而长石产品的K₂O + Na₂O品位在不断升高,综合考虑,确定pH=11.0为浮选最佳pH值。

表3 矿浆pH值对矿物浮选行为的影响 /%

pH	Feldspar product		
	Yield	The grade of K ₂ O + Na ₂ O	Recovery
10.0	60.15	7.50	98.58
10.5	55.29	8.05	97.23
11.0	42.27	9.55	87.91
11.5	29.45	9.44	60.49
12.0	35.51	7.21	55.96

2.2.2 石英浮选Mg²⁺用量条件试验

调节矿浆pH值为11.0,固定NaOL用量为1000g/t,探究Mg²⁺用量对浮选的影响,试验结果见表4。从中分析可知,当镁离子用量上升时,长石产品中K₂O +

Na₂O品位明显升高,长石产品的产率(相对于钼尾矿)以及K₂O + Na₂O回收率(相对于石英和长石产品)同样也在不断降低,综合考虑,确定300g/t为最佳Mg²⁺用量。

表4 Mg²⁺用量对矿物浮选行为的影响 /%

Dosage of Mg ²⁺ g/t	Feldspar product		
	Yield	The grade of K ₂ O + Na ₂ O	Recovery
0	62.15	7.32	99.41
200	43.47	9.25	87.91
300	33.29	11.31	82.30
400	29.31	11.50	73.78

2.2.3 NaOL用量条件试验

调节矿浆pH值为11.0, Mg²⁺用量为300g/t,探究NaOL用量对浮选的影响,试验结果见表5。从表5分析可知,当油酸钠用量不断上升,长石产品的产率(相对于钼尾矿)以及K₂O + Na₂O回收率(相对于石英和长石产品)在不断降低,而长石产品的K₂O + Na₂O品位则是在缓慢上升,综合考虑,900g/t为浮选最佳NaOL用量。

表5 NaOL用量对矿物浮选行为的影响 /%

Dosage of NaOL g/t	Feldspar product		
	Yield	The grade of K ₂ O + Na ₂ O	Recovery
800	42.15	10.15	93.51
900	36.47	11.13	88.73
1000	33.29	11.31	82.30
1100	30.35	11.53	76.43

2.2.4 钼尾矿浮选流程

图5为钼尾矿的浮选流程,表6为试验结果。由

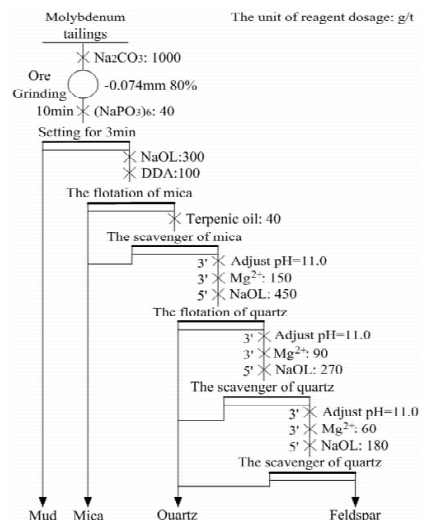


图5 钼尾矿浮选流程
Fig. 5 Flotation flowchart of molybdenum tailings

此可知,浮选采用全开路流程,通过浮选获得产率约为 17% 的泥、产率约 20% 的云母产品、产率约为 36% 的长石产品、产率约为 27% 的石英产品。其中长石产品 $K_2O + Na_2O$ 含量为 11.13%, Fe_2O_3 含量为 0.48%, 达到陶瓷、玻璃等工业的原料要求;作为从尾矿中回收的产品,石英产品中二氧化硅含量约为 94.67%, Fe_2O_3 含量为 0.21%, 其中石英产品中的主要杂质为长石, 对其在陶瓷、玻璃等行业上的应用影响很小。

表 6 钼尾矿浮选流程的试验结果 /%

Table 6 The experimental results of flotation process of molybdenum tailings

Name	Yield	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
Mud	16.83	4.55	1.51	11.41	80.84	1.68
Mica products	19.42	9.73	1.61	26.32	57.43	4.90
Quartz products	27.28	1.38	1.02	2.31	94.67	0.21
Feldspar product	36.47	7.59	3.54	13.22	74.68	0.48
Molybdenum tailings	100.00	5.80	2.14	12.48	77.82	1.47

3 捕收机理

图 6、图 7 分别为不同药剂条件下,长石和石英表面 Zeta 电位随 pH 值变化的曲线。由图可知,在碱性条件下,长石和石英表面电位均为负值,且长石和石英 Zeta 电位随着 pH 值变化趋势基本相同,即单独的油酸钠很难吸附在矿物表面(可能由于长石表面暴露的 Al 的金属键导致其表面电位下降的稍多些);加入 Mg^{2+} 后,长石和石英的 Zeta 电位都明显增大,而再加入油酸

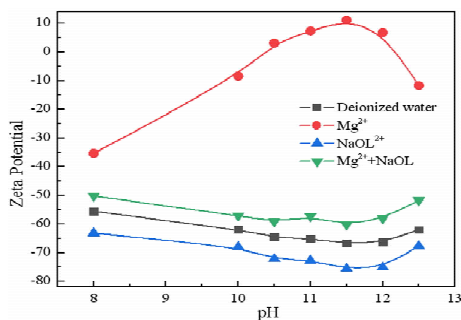


图 6 pH 值对长石电位影响
Fig. 6 Zeta potential of feldspar as a function of pH value

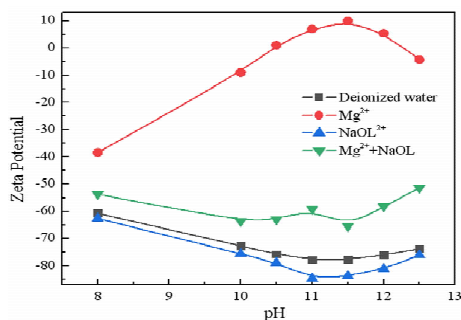


图 7 pH 值对石英电位影响
Fig. 7 Zeta potential of quartz as a function of pH value

钠后则又能使其 Zeta 电位显著降低。Zeta 电位分析结果很难判定长石和石英对药剂和镁离子吸附上是否有区别。

在不同 pH 值条件下,镁在水溶液中的水解组分及其浓度均有所不同,这些因素对阴离子捕收剂油酸钠捕收长石和石英有着十分重要的影响。本节通过对镁离子的溶液化学计算,来探究长石和石英能在油酸钠和 Mg^{2+} 的体系中浮选分离的机理差异。 Mg^{2+} 对矿物浮选影响的溶液化学分析如下:

(一)均相体系

Mg^{2+} 的水解平衡公式如下

$$Mg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons (MgOH)^+; \quad \beta_1 = \frac{[(MgOH)^+]}{[Mg^{2+}][OH^-]} = 10^{2.58} \quad (1)$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2; \quad \beta_2 = \frac{[Mg(OH)_2]}{[Mg^{2+}][OH^-]^2} = 10^{1.00} \quad (2)$$

其中 β_1, β_2 为累积稳定常数, $[]$ 代表该组分的浓度, 设定 C_{Mg} 代表溶液中总的 Mg 的量。

结合上公式 1 和 2, 再根据质量平衡可得到:

$$C_{Mg} = [Mg^{2+}] + [(MgOH)^+] + [Mg(OH)_2] = [Mg^{2+}](1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2) \quad (3)$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{C_{Mg}}{(1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2)} \quad (4)$$

$$[(MgOH)^+] = \beta_1[Mg^{2+}][OH^-] \quad (5)$$

$$[Mg(OH)_2] = \beta_2[Mg^{2+}][OH^-]^2 \quad (6)$$

(二)多相体系

由式(2)可知,当溶液 pH 值升高时, Mg^{2+} 含量会降低, 当 $[Mg^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2}$ 时, 溶液中刚好析出 $Mg(OH)_{2(s)}$ 沉淀, 此时的 pH 值称为临界 pH 值。 K_{sp} 为溶度积常数 (25 °C, $K_{sp} = 5.6 \times 10^{-12}$)。

当 $pH \geq pH_{\text{临界}}$, 溶液为多相体系, 各体系与 $Mg(OH)_{2(s)}$ 沉淀平衡。

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-; \quad K_{s0} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-11.15} \quad (7)$$

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons (MgOH)^+ + OH^-; \quad K_{s1} = [(MgOH)^+][OH^-] = 10^{-8.57} \quad (8)$$

由式(7)和(8)可以推出:

$$[Mg^{2+}] = \frac{K_{s0}}{[OH^-]^2} \quad (9)$$

$$[(MgOH)^+] = \frac{K_{s1}}{[OH^-]} \quad (10)$$

根据式(3)~(6)及公式(9)~(10), 可以绘制出 Mg^{2+} 的水解组分浓度对数图, 如图 8 所示。

查阅文献可知, 油酸钠在 pH 值大于 10.0 时主要以 $(OL)_2^{2-}$ 和 OL^- 的状态存在^[11]。当溶液 pH 值为 10.0 时, 此时镁在溶液中水解组分主要以 Mg^{2+} 的形态存在, 实际矿浮选试验中浮选精矿产率很小, 即可以确

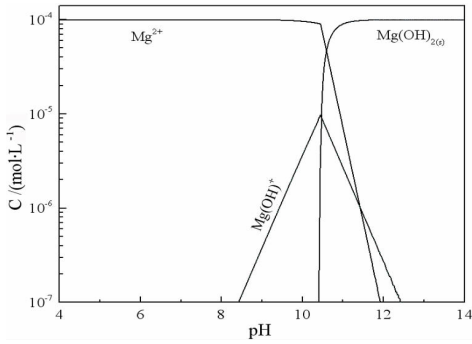


图 8 Mg^{2+} 水解组分浓度图 ($C_{Mg} = 10^{-4}$ mol/L)

Fig. 8 Logarithmic graph of concentration of magnesium ion's hydrolysis components ($C_{Mg} = 10^{-4}$ mol/L)

定镁在溶液中的水解组分 Mg^{2+} 对油酸钠捕收矿物几乎没有影响。pH 值大于 10.0, 水解组分 Mg^{2+} 的浓度开始迅速下降, 当水解组分 $MgOH^+$ 的积累到一定数值时, 实际矿浮选试验中浮选精矿产率不断的上升, 且长石几乎不上浮。当 pH 值为 11.0 时, 水解组分 $Mg(OH)_2$ 沉淀刚开始生成, 对应着实际矿浮选试验中浮选精矿产率快速增大, 而精矿中长石的回收率上升较小。当 pH 大于 11.0 时, 溶液中 $Mg(OH)_{2(s)}$ 的浓度不断增大, 沉淀在矿物颗粒表面的 $Mg(OH)_{2(s)}$ 可能是造成浮选逐渐失去选择性、导致精矿产品中长石回收率快速上升的重要因素。

4 结论与展望

(1) 在矿浆 pH 值为 11.00, Mg^{2+} 用量为 300 g/t, NaOL 用量为 900 g/t 的条件下能够较好地实现长石和石英的浮选分离, 经过开路浮选试验可获得产率约为 36% 的长石产品以及产率约为 27% 的石英产品。其中长石产品中 $K_2O + Na_2O$ 含量为 11.13%, Fe_2O_3 含量为 0.48%; 石英产品中二氧化硅含量约为 94.67%, Fe_2O_3 含量为 0.21%, 其中石英产品中的主要杂质为长石, 对其在陶瓷、玻璃等行业上的应用影响很小。

(2) 通过溶液化学计算可知: 镁在水溶液中的水解组分 $MgOH^+$ 明显活化石英而对长石的浮选行为为基本没有影响, 但精矿产率较低; 当矿浆 pH 值增大到 11.0 时, 水解组分 $Mg(OH)_2$ 沉淀刚开始生成, 精矿的产率迅速增大, 而精矿中长石的回收率上升较少。当矿浆 pH 值继续增大, 在矿物表面生成越来越多的 $Mg(OH)_2$ 沉淀可能是造成浮选开始失去选择性的重要原因, 从而在实际矿浮选试验中导致大量长石上浮。

(3) 研究结果为低品质的长石资源的浮选提纯提供了思路, 即在进行阴离子捕收剂和其他金属离子的浮选体系中, 应避免金属离子在溶液中过多生成沉淀, 从而避免浮选失去选择性。

参考文献:

- [1] 杨长保, 高文博, 侯光宇, 等. 火成岩中长石含量与其特征光谱间响应关系研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019(7): 2077 - 2082.
- [2] 丁亚卓. 低品位石英矿提纯制备高纯度石英的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [3] 陈敏, 胡波, 韩效钊, 等. 我国钾长石矿产资源分布、开发利用、问题与对策 [J]. 化工矿产地质, 2005(1): 25 - 32.
- [4] 王长拼. 大兴安岭某钼尾矿综合回收长石石英试验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [5] 聂铁苗, 刘淑贤, 王森, 等. 石英长石无氟浮选分离的研究现状及进展 [J]. 化工矿物与加工, 2015(7): 51 - 54.
- [6] 邱杨率, 张凌燕, 宋昱晗, 等. 长石与石英无氟无酸浮选分离研究 [J]. 矿产保护与利用, 2014(3): 47 - 51.
- [7] 黄雯. 长石与石英浮选分离试验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [8] 贾木欣, 孙传尧. 几种硅盐矿物零电点、可浮性及键价分析 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2001(6): 1 - 9.
- [9] 侯清麟, 陈琳璋, 银锐明, 等. 石英 - 长石的浮选分离工艺研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2011(3): 27 - 30.
- [10] WANG Li, SUN Wei, HU Yue Hua, et al. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in muscovite - quartz flotation system [J]. Minerals Engineering, 2014, 64: 44 - 50.
- [11] 从金瑶, 王维清, 林一明, 等. 油酸钠体系下钙离子活化石英浮选机理研究 [J]. 非金属矿, 2018, 41(6): 83 - 85.

The Influence of Magnesium Ions on Flotation Separation of Quartz and Feldspar in Molybdenum Tailings

SUN Ning¹, GAO Jiande¹, YU Kai², WANG Li^{1*}, SUN Wei¹

1. School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Yantai Dongfang Metallurgical Design and Research Institute Co. Ltd., Yantai 264006, China

Abstract: In order to recover about 35% feldspar and 35% quartz from a molybdenum tailings in Inner Mongolia, the flotation separation of quartz and feldspar by sodium oleate in the presence of magnesium ions was studied. Through the optimization of flotation conditions, at pH = 11.0, Mg²⁺ ion dosage of 300 g/t, and sodium oleate dosage of 900 g/t, the quartz products with yield of 27.28%, SiO₂ content of 94.67% and feldspar products with yield of 36.47% and K₂O + Na₂O content of 11.13% were obtained. Zeta potential test and chemical analysis of magnesium ion solution showed that when the pH value of pulp was 11.0, the concentration of Mg(OH)⁺ was relatively high, and the precipitation of Mg(OH)₂ was just started to form. At this time, the activated anion collector had the most obvious effect of capturing quartz, that is, the yield of flotation concentrate was high, and the recovery rate of feldspar flotation in the flotation concentrate was relatively low. When the pH value of the pulp is greater than 11.0, the formation of Mg(OH)₂ precipitation on the mineral surface may be an important reason for the loss of selectivity of the agent, leading to the large amount of feldspar beginning to float.

Key words: tailings; feldspar; quartz; sodium oleate; magnesium ion; solution chemistry

引用格式:孙宁,高建德,于凯,王丽,孙伟. 镁离子对钼尾矿中石英和长石浮选分离的影响研究[J]. 矿产保护与利用,2020,40(2):30-35.

Sun N, Gao JD, Yu K, Wang L and Sun W. The influence of magnesium ions on flotation separation of quartz and feldspar in molybdenum tailings[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 30-35.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn