

超声波对水玻璃和油酸钠体系下方解石的可浮性影响研究

李广^{1,2}, 施佳^{1,2}, 方神宇^{1,2}, 朱弟文^{1,2}, 聂大鹏^{1,2}, 崔瑞^{1,2}

1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;
2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081

中图分类号: TD923; TD925 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)06-0131-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.06.016

摘要 论文研究了超声处理对水玻璃/油酸钠体系下受抑制方解石可浮性的影响,并探索了超声波的作用机理。试验结果表明:在超声波清洗机功率150 W、频率40 kHz、超声处理时间20 min的条件下,方解石的浮选回收率可由7.5%大幅提高到82.1%。超声处理会降低矿浆pH值、提高矿浆整体温度,但变化范围不影响方解石可浮性。超声条件下提高超声波清洗机水介质温度对改善方解石的可浮性有协同作用。在超声波清洗机功率150 W、频率40 kHz、超声时间10 min、水介质温度70℃条件下,方解石的浮选回收率可达86.2%。超声作用会选择性地质弱化水玻璃对方解石的抑制效果,但不影响油酸钠对方解石的捕收效果。超声处理能促进方解石表面吸附的水玻璃溶解,而对方解石表面吸附的油酸钠影响不大。

关键词 超声波; 方解石; 浮选; 水玻璃; 油酸钠

前言

方解石、萤石常与白钨矿伴生,在白钨矿的浮选中,通常会加入大量的水玻璃来同时抑制方解石与萤石的上浮^[1]。为进一步分离萤石、方解石,后续工艺中还需添加其他化学药剂来调控矿物表面的亲/疏水性^[2-3]。与传统添加化学药剂的调控方式相比,超声波被认为是一种清洁的调控手段^[4]。超声波作用于浮选矿浆时产生的空化效应对矿物浮选性能的影响已有不少报道。Ozkan^[5]在富集-38 μm菱镁矿泥时,用超声波进行了预处理,发现处理后的浮选泡沫明显变细、不易破裂、持续时间变久。Kursun等^[6]研究了超声波预处理对铅锌铜矿中锌的机械浮选的影响认为,由于超声波清洗机中产生的空化气泡释放的能量,超声波预处理提高了锌浮选的品位和回收率。王卫东^[7]在研究超声波对细粒煤浮选的影响试验中,发现超声处理后的精煤产率、可燃体回收率和浮选完善指标较超声波浮选时都得到了提高。马强^[8]的研究表明,在方解石浮选中,超声波作用下油酸钠能有效提高方解石累计回收率,缩短浮选时间,且较长时间超声处理油酸

钠有助于方解石浮选。对苯甲羟肟酸(捕收剂)及栲胶(抑制剂)进行超声处理能有效地抑制苯甲羟肟酸在方解石表面的吸附。以上研究均表明超声波对于浮选指标有着较大的影响。

目前关于超声波影响白钨矿、萤石、方解石浮选指标的研究主要集中在通过超声波预处理矿物使表面性质变化或通过超声波预处理浮选药剂使药剂分散^[9],而关于超声处理抑制剂存在条件下的矿浆体系的相关研究较少。本文针对受水玻璃抑制的方解石,研究了在油酸钠作捕收剂的药剂体系中,超声波清洗机功率、频率、超声处理时间、水介质温度及超声处理方式对方解石的浮选回收率的影响,并探索了超声波的作用机理。

1 试验样品、药剂及设备

本次试验所用方解石单矿物来自江西某钨矿,矿样经机械破碎至5 mm以下后采用行星磨磨矿,筛分出-74+38 μm粒级用于单矿物浮选试验。方解石粉末样X射线衍射分析结果如图1所示,经化验分析,方解石纯度为98.25%,矿物的XRD衍射图谱特征峰尖锐、无杂峰,说明结晶良好、纯度高,符合单矿物浮选试验

收稿日期:2021-08-09

基金项目:2020年湖北省省级大学生创新创业训练计划项目(S202010488019)

作者简介:李广(1999-),男,矿物加工工程专业本科在读。

通信作者:崔瑞(1984-),男,博士,副教授,硕士研究生导师。E-mail:cuirui@wust.edu.cn。

的原料要求。

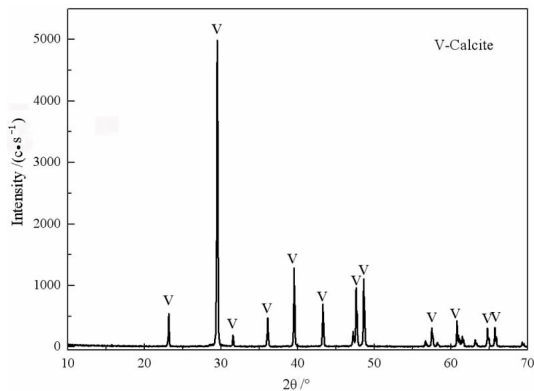


图 1 方解石粉末样的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of calcite powder

试验中使用的仪器及型号如表 1 所示,超声波清洗机参数如表 2 所示,试验所用药剂如表 3 所示。试验所用油酸钙的制备方法是:将 50 g 的油酸钠溶于 2 L 的水中加热至 90 °C 得油酸钠溶液,将 25 g 氯化钙溶于 200 mL 水得氯化钙溶液,边搅拌边向油酸钠溶液中滴加氯化钙溶液,将产生的白色沉淀滤出用蒸馏水洗涤烘干后即成为油酸钙。

表 1 试验仪器及型号

Table 1 Experimental apparatus and models

仪器设备	型号	生产厂家
精密电子天平	JA2003	上海恒平科学仪器有限公司
超纯水仪	QYSW-05A	重庆前沿水处理设备有限公司
精密 pH 计	PHSJ-4F	上海仪电科学仪器股份有限公司
恒温水浴锅	HH-2	常州国华电器有限公司
挂槽浮选机	XFGC-II	吉林省探矿机械厂
超声波清洗机	DSA150-GL ₁ -3.8L	德森精工有限公司
数显电动搅拌器	JJ-1	金坛区西城新瑞仪器厂
循环水式多用真空泵	SHZ-D	上海力辰邦西仪器科技有限公司
电热鼓风恒温干燥箱	101-2 型	上海东星建材试验设备有限公司
电导率仪	DDSJ-319L	上海仪电科学仪器股份有限公司

表 2 超声波清洗机参数

Table 2 Parameters of ultrasonic cleaning machine

型号	仪器尺寸	槽尺寸	超声波	功率/W	温度可调/°C
	/(mm × mm × mm)	/(mm × mm × mm)	频率/kHz		
DSA150-GL ₁ -3.8L	325 × 175 × 240	300 × 153 × 100	20, 40	90, 105, 120, 135, 150	0 ~ 80

表 3 试验所用药剂一览表

Table 3 List of agents used in the test

药剂名称	品级	生产厂家
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
水玻璃	工业纯	取自生产现场
油酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硅酸钙	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钙	化学纯	国药集团化学试剂有限公司

2 试验方法及流程

2.1 浮选试验

浮选试验流程如图 2 所示,取 2.0 g 方解石置于 40 mL 浮选槽中并加入 35 mL 去离子水,矿浆经依次加药调浆后连同浮选槽一起置于超声波清洗机中进行超声处理并搅拌,结束超声处理后进行浮选刮泡,然后将浮选精矿、尾矿分别抽滤、烘干并称重。浮选回收率按式(1)计算:

$$\varepsilon = \gamma \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

式中:ε—浮选回收率,%;γ—精矿产率,%;m₁—精矿质量,g;m₂—尾矿质量,g。

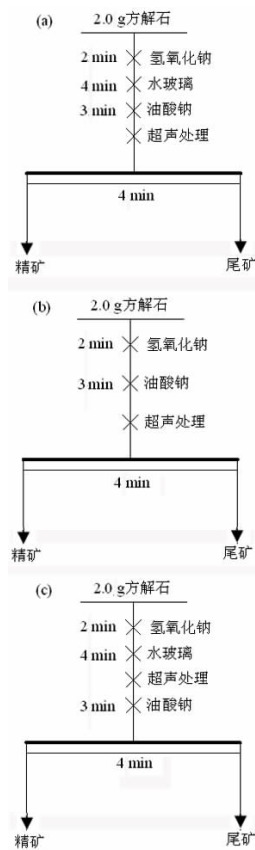


图 2 浮选流程
Fig. 2 Flotation flow chart

2.2 矿浆 pH、温度测定

按图 2(a) 浮选试验流程进行加药、调浆及超声处理后,对浮选矿浆进行 pH 值和温度测量。

2.3 电导率测量

称取 0.5 g 硅酸钙或油酸钙,置于浮选槽中,加入 35 mL 去离子水进行搅拌,得到相应悬浮液。将去离子水、硅酸钙悬浮液、油酸钙悬浮液分别在超声波功率

150 W、超声波频率 40 kHz 条件下超声处理,静置后测量溶液电导率。

3 试验结果及讨论

3.1 浮选药剂用量试验

油酸钠浓度对方解石的浮选回收率的影响如图 3(a) 所示。在油酸钠用量为 1.5×10^{-4} mol/L 时,pH 以及水玻璃用量对方解石浮选回收率的影响如图 3(b)、(c) 所示。

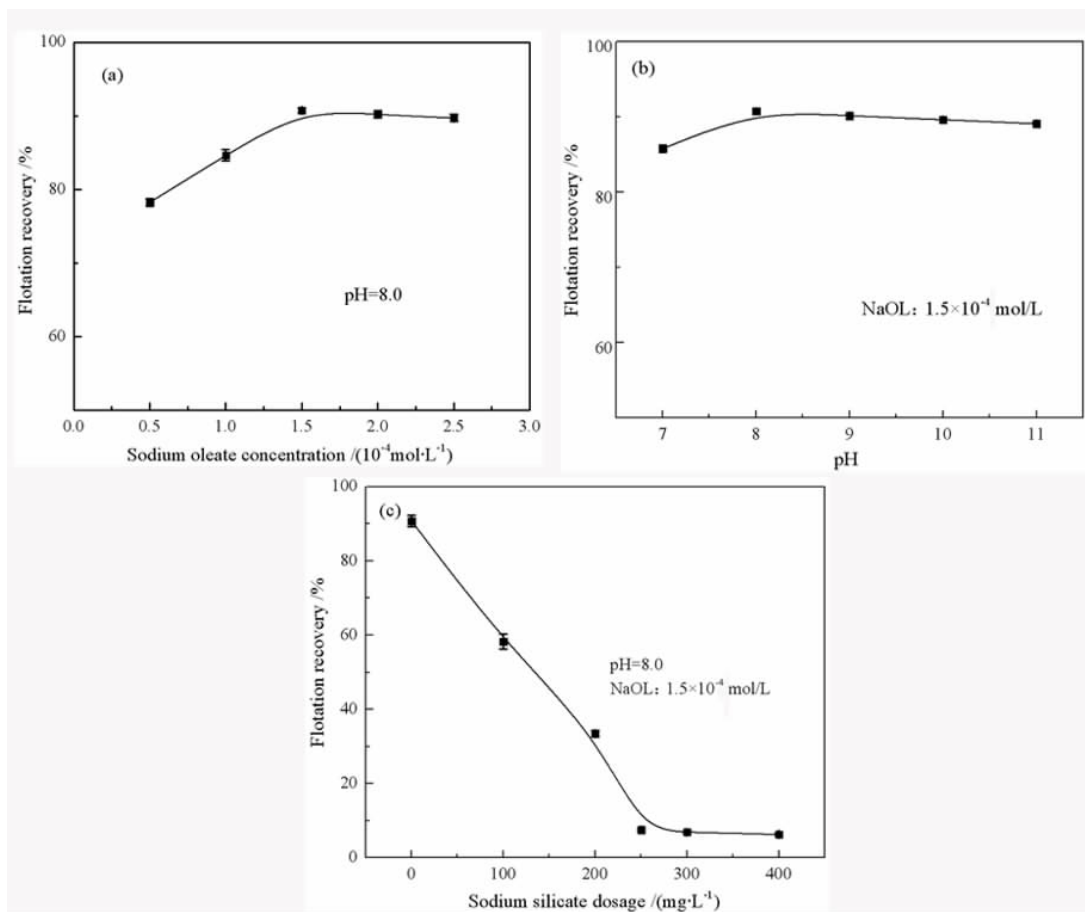


图 3 油酸钠浓度(a)、pH(b)、水玻璃浓度(c)对方解石的浮选回收率的影响

Fig. 3 Effect of sodium oleate concentration (a), pH(b) and sodium silicate dosage (c) on flotation recovery of calcite

由图 3(a)、(b) 可以看出,未加入抑制剂水玻璃时,方解石可浮性受 pH 值的影响较小;在 pH 值为 8.0、油酸钠质量浓度为 1.5×10^{-4} mol/L 时,方解石的浮选回收率达到 90.2%。图 3(c) 显示,随着加入抑制剂水玻璃浓度的增加,方解石的回收率明显降低后趋于平缓。综合考虑试验条件与结果,选择 pH = 8.0、油酸钠用量 1.5×10^{-4} mol/L、水玻璃用量 250 mg/L 作为

下一步超声波浮选试验的药剂制度,此时方解石的回收率为 7.5%。

3.2 超声处理对受抑制方解石浮选回收率的影响

在 pH = 8.0、水玻璃用量 250 mg/L、油酸钠用量 1.5×10^{-4} mol/L 时,超声波清洗机功率、频率及超声处理时间对方解石浮选回收率的影响如图 4 所示。

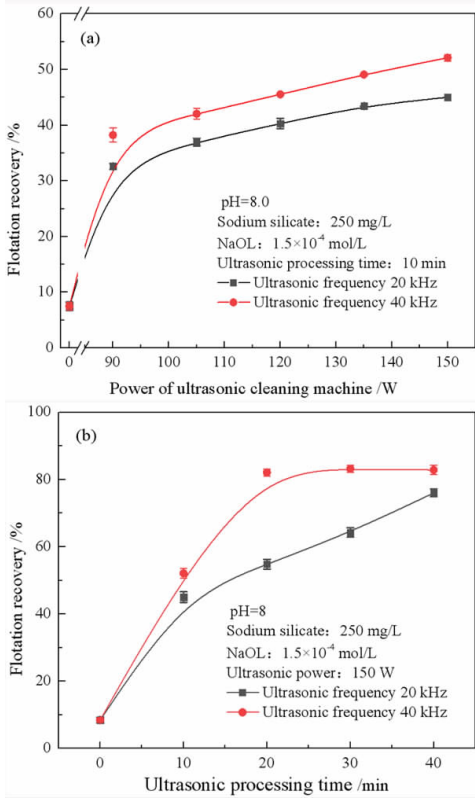


图4 超声波清洗机功率(a)和超声处理时间(b)对方解石的浮选回收率的影响

Fig. 4 Effect of ultrasonic cleaning machine power (a) and ultrasonic processing time (b) on flotation recovery of calcite

图4(a)、(b)均显示,经过超声处理后,受水玻璃抑制的方解石可浮性明显改善,且其在超声波频率40 kHz下的可浮性始终优于超声波频率20 kHz;图4(a)表明,方解石的浮选回收率随超声波功率增加而增加,当超声波频率40 kHz、超声处理时间10 min、超声清洗机功率150 W时,方解石浮选回收率可由未超声处理时的7.5%提高至52.1%;图4(b)表明,方解石的浮选回收率随超声处理时间的延长而增加,当超声波频率40 kHz、超声波功率150 W、超声处理时间20 min时,方解石的浮选回收率由未超声处理时的7.5%提高至82.1%。

3.3 超声处理对矿浆 pH 值的影响

初始 pH = 8.0,加入水玻璃 250 mg/L、油酸钠 1.5×10^{-4} mol/L后,由于药剂的水解,矿浆 pH 值升高至 8.7。图5为超声波清洗机功率、频率及超声处理时间对矿浆 pH 值的影响。

由图5可知,随着超声清洗机功率以及超声时间的增加,矿浆 pH 值呈减小趋势。其原因是超声波作用于水会产生 H_2O_2 ,溶液中 H^+ 浓度增大,导致 pH 降低^[10]。图6为水玻璃水解组分图,可见在本研究 pH 值变化下水玻璃的水解组分仍以 $[Si(OH)_4]$ 和 $[SiO(OH)_3]^-$ 这两种抑制方解石的成分为主^[11]。说明超声处理引起的 pH 值变化不影响水玻璃起主要抑制作用的成分。

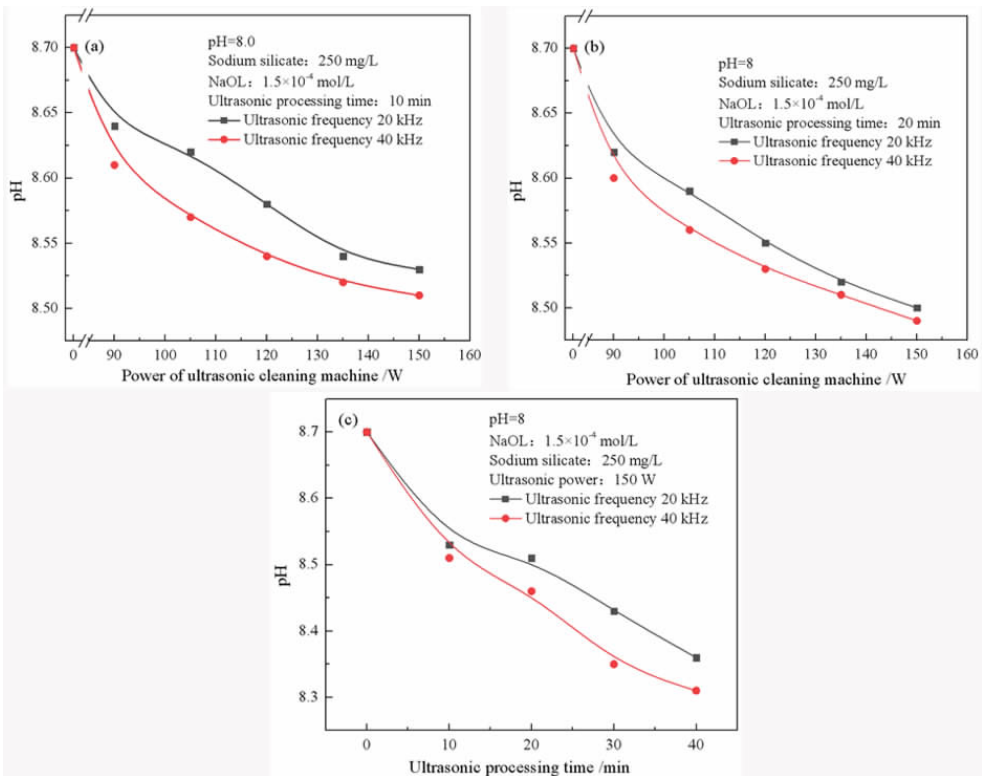


图5 超声波清洗机功率(a)、(b)和超声处理时间(c)对矿浆 pH 值的影响

Fig. 5 Effect of ultrasonic cleaning machine power (a)、(c) and ultrasonic processing time (b) on pH value of pulp

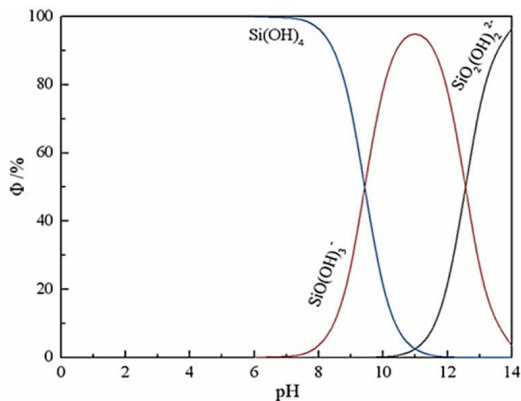


图6 水玻璃的水解组分分析

Fig. 6 Hydrolytic component analysis of sodium silicate

3.4 超声处理对矿浆整体温度的影响

在 pH = 8.0、水玻璃用量 250 mg/L、油酸钠用量 1.5×10^{-4} mol/L 时,超声波清洗机功率、频率及超声处理时间对矿浆整体温度的影响如图 7 所示。

由图 7 可知,随着超声波功率的提高以及超声处理时间的增加,矿浆整体温度逐渐增大,上升幅度为 7 ~ 10 °C。

3.5 超声波清洗机水介质温度试验

超声空化现象可在液体内部瞬间产生局部高温^[12],温度效应可能是改善受抑制方解石可浮性的条

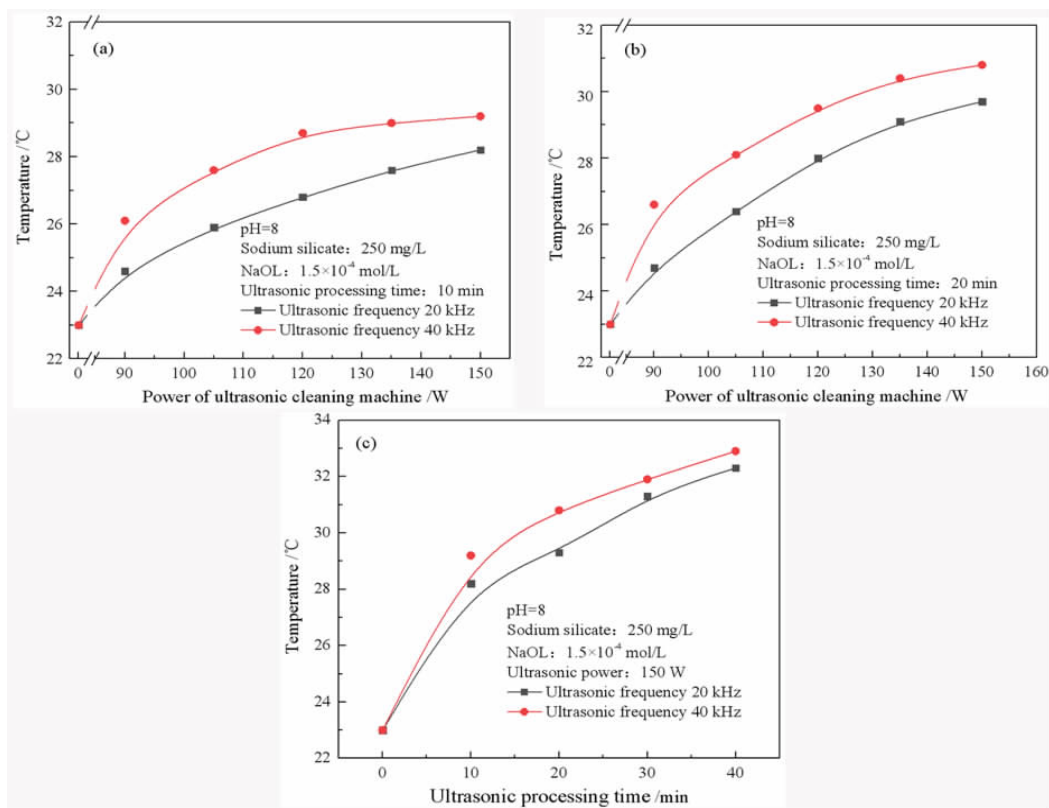


图7 超声波清洗机功率(a)、(b)和超声处理时间(c)对矿浆整体温度的影响

Fig. 7 Effect of ultrasonic cleaning machine power (a)、(c) and ultrasonic processing time (b) on pulp temperature

件因素。待超声波清洗机加热至试验温度后再进行超声处理。在 pH = 8.0、水玻璃用量 250 mg/L、油酸钠用量 1.5×10^{-4} mol/L、超声波清洗机功率 150 W、频率 20 kHz 和 40 kHz、超声处理时间 10 min 时,超声波清洗机水介质温度对方解石的浮选回收率的影响如图 8 所示。

图 8 表明,无超声处理时,随着超声波清洗机水介质温度由 23 °C 提高到 70 °C,方解石的浮选回收率仅略有上升,结合图 7 结果可知,仅由超声波引起的浮选

矿浆整体温度变化对受抑制方解石可浮性影响很小。超声条件下提高超声波清洗机水介质温度对改善方解石的可浮性有协同作用,这可能是温度上升后,介质黏度降低,超声波空化效应更易发生所致^[13-14]。本研究中超声处理时间为 10 min、超声波功率 150 W 条件下,随着水介质温度由 23 °C 提高到 70 °C,超声波频率 20 kHz 时方解石的浮选回收率从 45.0% 增加到 70.1%,超声波频率 40 kHz 时方解石的浮选回收率从 52.0% 增加到 86.2%。

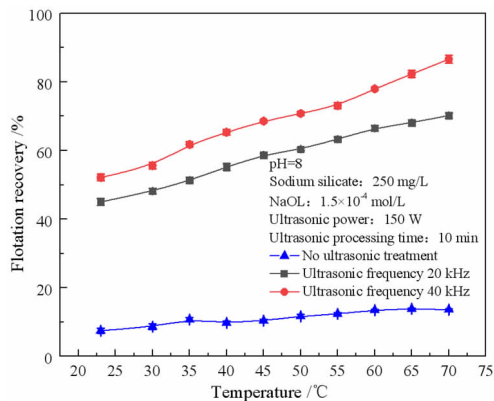


图 8 超声波清洗机水介质温度对方解石的浮选回收率的影响
Fig. 8 Effect of ultrasonic medium temperature on flotation recovery of calcite

3.6 超声处理方式试验

3.6.1 仅油酸钠存在下超声处理对方解石浮选回收率的影响

在 pH=8.0、油酸钠用量 1.5×10^{-4} mol/L 时,按如图 2(b) 所示试验流程进行浮选试验,结果如图 9 所示。

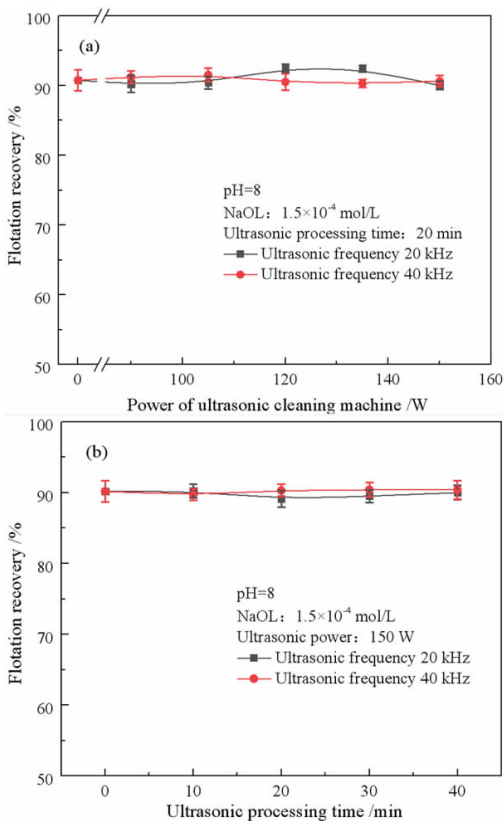


图 9 超声波清洗机功率 (a) 和超声处理时间 (b) 对油酸钠体系下方解石浮选回收率的影响
Fig. 9 Effect of ultrasonic cleaning machine power (a) and ultrasonic treatment time (b) on calcite flotation recovery in sodium oleate system

由图 9 可知,油酸钠体系下超声处理对方解石浮

选回收率影响不大,可以推测,在方解石表面形成稳定的油酸钠吸附后,超声处理并不会改变油酸钠对方解石的捕收性能。

3.6.2 超声处理水玻璃体系后再加油酸钠对方解石浮选回收率的影响

对加入水玻璃后的矿浆进行超声处理,然后再加入油酸钠,浮选刮泡。在 pH=8.0、水玻璃用量 250 mg/L、油酸钠用量 1.5×10^{-4} mol/L 时,按如图 2(c) 所示试验流程进行浮选试验,结果如图 10 所示。

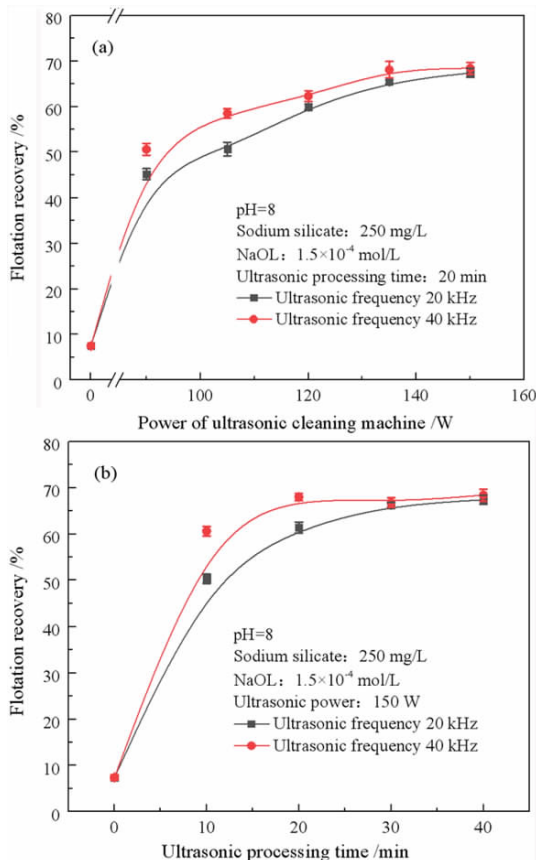


图 10 超声处理 (超声波清洗机功率 (a) 和超声处理时间 (b)) 水玻璃对方解石浮选回收率的影响
Fig. 10 Effect of ultrasonic treatment (ultrasonic cleaning machine power (a) and ultrasonic treatment time (b)) sodium silicate on calcite flotation recovery

由图 10 可知,先对加入水玻璃后的矿浆进行超声处理后再加入油酸钠,仍可明显提高方解石的浮选回收率。该结果表明,超声处理会减弱水玻璃对方解石的抑制作用。综合 3.2 及 3.6.1 的试验结果可知,超声处理会选择性地弱化水玻璃对方解石的抑制效果,但不影响油酸钠对方解石的捕收效果。

3.7 超声处理对药剂吸附产物电导率的影响

研究表明,水玻璃对方解石的抑制机理是 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 在矿物表面形成物理吸附,以及 $[\text{SiO}(\text{OH})_3^-]$

在方解石表面化学吸附形成硅酸钙沉淀^[15]。油酸钠对方解石的捕收作用主要是由于在其表面发生化学吸附形成油酸钙^[16]。在超声波功率 150 W、超声波频率 40 kHz 条件下考察超声处理对去离子水、硅酸钙悬浮液及油酸钙悬浮液电导率的影响,如图 11 所示。

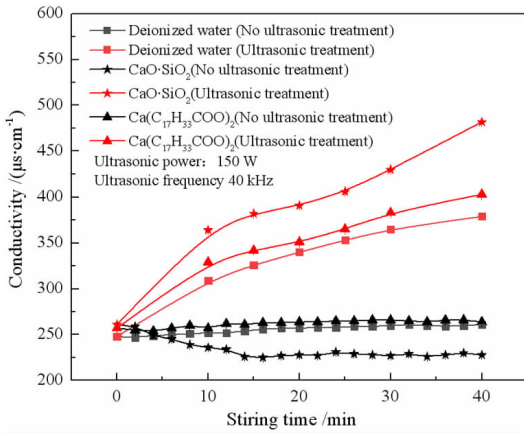


图 11 超声处理对去离子水、硅酸钙溶液和油酸钙溶液电导率的影响

Fig. 11 Effect of ultrasonic treatment on the conductivity of deionized water, calcium silicate solution and calcium oleate solution

由图 11 可见,无超声波时,去离子水与油酸钙悬浮液电导率随搅拌时间延长的变化不大,硅酸钙悬浮液电导率则先降低后趋于稳定。超声处理情况下,三者的电导率均随时间的延长而增大,但硅酸钙悬浮液电导率增量明显高于去离子水电导率增量,油酸钙悬浮液电导率增量与去离子水电导率增量相近,说明超声处理能促进硅酸钙溶解,但对油酸钙的溶解影响不大。可以推测,超声处理能促进方解石表面吸附的水玻璃溶解,而对方解石表面吸附的油酸钠影响不大。

4 结论

(1) 试验条件下,随着超声波清洗机功率、超声处理时间的增加,水玻璃和油酸钠体系中受抑制的方解石可浮性明显改善,并且方解石在超声波频率为 40 kHz 时的可浮性始终优于超声波频率为 20 kHz 时可浮性。与未超声处理相比,经超声波清洗机功率 150 W、频率 40 kHz、超声处理 20 min 后,方解石的浮选回收率可由 7.5% 提高到 82.1%。

(2) 超声处理使矿浆 pH 值呈下降趋势,但溶液化学分析表明,pH 值的变化并未改变水玻璃的抑制成分;超声处理可提高矿浆整体温度,但仅通过加热方式

提高矿浆整体温度对受抑制方解石的回收率影响不大;超声条件下提高超声清洗机水介质温度对改善方解石的可浮性有协同作用。超声波清洗机功率 150 W、频率 40 kHz、超声时间 10 min、水介质温度 70 °C 条件下,方解石的浮选回收率可达到 86.2%。

(3) 超声作用会选择性地弱化水玻璃对方解石的抑制效果,但不影响油酸钠对方解石的捕收效果。超声处理对硅酸钙悬浮液、油酸钙悬浮液电导率的影响结果说明,超声处理能促进方解石表面吸附的水玻璃溶解,而对方解石表面吸附的油酸钠影响不大。

参考文献:

- [1] 李淑菲,李强. 白钨矿浮选研究现状[J]. 矿产综合利用,2019(3):17-21.
- [2] 朱一民,陈文胜,张晓峰,等. 白钨浮选尾矿回收萤石低温浮选试验研究[J]. 矿产综合利用,2014(1):25-27.
- [3] 龙冰. 从湖南某常温浮选尾矿中浮选回收萤石试验[J]. 金属矿山,2019(9):195-198.
- [4] LI B, LIU S Y, GUO J Y, et al. Increase in wettability difference between organic and mineral matter to promote low-rank coal flotation by using ultrasonic treatment[J]. Applied Surface Science, 2019(481):454-459.
- [5] OZKAN. Effects of simultaneous ultrasonic treatment on flotation of hard coal slimes[J]. Fuel, 2012(93):576-580.
- [6] KURSUM. A Study on the utilization of ultrasonic pretreatment in zinc flotation[J]. Separation Science & Technology, 2014, 49(18):2975-2980.
- [7] 王卫东,靳立章. 细粒煤超声同步浮选的试验研究[J]. 煤炭学报,2020,45(8):2949-2955.
- [8] 马强. 超声波作用对白钨矿/萤石/方解石浮选动力学的影响[D]. 赣州:江西理工大学,2020.
- [9] 余雄. 预处理对白钨及含钙脉石矿物浮选行为的影响研究[D]. 赣州:江西理工大学,2015.
- [10] 陈鼎,陈振华. 超声波振荡对纯水和某些液体的 pH 值的影响[EB/OL]. 北京:中国科技论文在线[2010-02-03].
- [11] 严伟平,熊立,陈晓青. 水玻璃在白钨浮选中的适用环境研究及机理分析[J]. 中国钨业,2014(4):20-25.
- [12] 贾卫国,张鹏,刘振荣,等. 超声化学的研究与应用[J]. 辽宁大学学报(自然科学版),2002,29(3):198-202.
- [13] 朱秀丽,牛勇,皇磊落,等. 温度对超声空化声场的影响[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版),2008(5):35-37.
- [14] ZHEN. The flotation intensifying of low-rank coal based on the ultrasonic field[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2020, 42(14):1762-1771.
- [15] 林一明. 氟碳铈矿型稀土矿浮选理论[D]. 绵阳:西南科技大学,2020.
- [16] 高广阔. 白钨与含钙脉石矿物浮选分离过程及机理研究[D]. 赣州:江西理工大学,2014.

Study on the Influence of Ultrasonic and Thermal Effects on the Floatability of Calcite in Sodium Silicate and Sodium Oleate System

LI Guang^{1,2}, SHI Jia^{1,2}, FANG Shenyu^{1,2}, ZHU Diwen^{1,2}, NIE Dapeng^{1,2}, CUI Rui^{1,2}

1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan 430081, China

Abstract: In this paper, the effect of ultrasonic treatment on the floatability of suppressed calcite in sodium silicate and sodium oleate system was studied and the mechanism of ultrasonic treatment was explored. The test results show that the flotation recovery of calcite can be greatly increased from 7.5% to 82.1% under the conditions of ultrasonic cleaning machine power of 150 W, frequency of 40 kHz and ultrasonic treatment time of 20 min. Ultrasonic treatment can reduce the pH value of pulp and increase the overall temperature of pulp, but the range of change does not affect the floatability of calcite. Increasing the temperature of water medium in ultrasonic cleaning machine has a synergistic effect on improving the floatability of calcite. Under the conditions of 150 W power, 40 kHz frequency, 10 min ultrasonic time and 70 °C water medium temperature, the flotation recovery of calcite can reach 86.2%. Ultrasound can selectively weaken the inhibitory effect of sodium silicate on calcite, but does not affect the collection effect of sodium oleate on calcite. Ultrasonic treatment can promote the dissolution of sodium silicate adsorbed on calcite surface, but has little effect on sodium oleate adsorbed on calcite surface.

Key words: ultrasonic; calcite; flotation; sodium silicate; sodium oleate

引用格式:李广,施佳,方神宇,朱弟文,聂大鹏,崔瑞.超声波对水玻璃和油酸钠体系下方解石的可浮性影响研究[J].矿产保护与利用, 2021,41(6):131-138.

LI Guang, SHI Jia, FANG Shenyu, ZHU Diwen, NIE Dapeng, CUI Rui. Study on the influence of ultrasonic and thermal effects on the floatability of calcite in sodium silicate and sodium oleate system[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 131-138.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn