

镁离子强化水玻璃对石英抑制机理研究

李智宇^{1,2}, 刘建^{1,2}, 高虎林^{1,2}, 郝佳美^{1,2}

- 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南昆明 650093;
- 云南战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 云南昆明 650093

中图分类号: TD923[·]14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)03-0063-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.03.007

摘要 氧化铅锌矿浮选中对于脉石矿物石英的抑制十分关键。在以十二胺为捕收剂的体系中, 单独使用水玻璃对石英抑制效果较弱。因此, 加强对作为脉石矿物石英的抑制研究具有重要意义。通过单矿物浮选实验、吸附量测试、Zeta 电位分析、XPS 检测和分子动力学模拟, 研究了 Mg^{2+} 与水玻璃作为组合抑制剂对石英浮选行为的影响及其抑制机理。单矿物浮选实验结果表明 Mg^{2+} 与水玻璃组合使用对石英起到了强烈抑制作用, 在 $pH=9.7$ 、水玻璃用量为 2×10^{-4} mol/L 时, 石英的回收率为 90.15%, 而添加了 8×10^{-4} mol/L 镁离子后石英的回收率仅为 3.15%。Zeta 电位分析、吸附量测定表明, 与水玻璃相比, 在 Mg -水玻璃的作用下吸附在石英表面的十二胺降低了 95%。XPS 检测和浮选溶液化学表明, Mg^{2+} 与溶液中的 $SiO(OH)_3^-$ 反应生成离子聚合物以弱物理吸附的方式吸附在石英表面, 阻碍捕收剂十二胺的吸附, 从而实现对石英的抑制。分子动力学模拟表明, 镁离子强化了水玻璃的抑制作用, 十二胺在石英表面的相对浓度降低。因此, Mg -水玻璃组合抑制剂对石英的抑制作用更强。

关键词 石英; Mg^{2+} ; 水玻璃; 组合抑制剂; 分子动力学模拟

引言

石英是典型的架状结构硅酸盐矿物, 与多种矿物尤其是氧化矿物伴生, 对浮选工业中有价矿物精矿的质量产生显著影响^[1-3]。因此, 几乎所有的浮选工艺都需要将有用矿物与石英进行浮选分离^[2]。在浮选实践中, 有用矿物与石英的分离有两种浮选工艺: 一是使用硅酸盐类抑制剂对石英进行抑制, 能否有效抑制石英将直接影响到浮选工艺的成功与否; 二是反浮选脱硅, 现阶段常以胺类阳离子药剂对石英进行捕收, 实现有用矿物与石英的分离^[2-6]。

水玻璃是常用的硅酸盐矿物抑制剂, 能有效抑制石英等硅酸盐类矿物^[7-9]。然而, 在以十二胺为捕收剂的氧化铅锌矿浮选体系下, 单独使用水玻璃无法对石英产生理想的抑制效果^[10-11]。为了提高水玻璃的抑制效果, 许多学者将水玻璃进行改性处理, 常见的方法是分别将金属离子或酸与水玻璃按照一定比例组合, 前者称为盐化水玻璃, 后者称为酸化水玻璃^[8]。胡永平等^[12]研究表明, 单一水玻璃对伊利石等脉石矿物抑制效果不佳, 而将水玻璃盐化改性($Al(NO_3)_3$ 与水玻

璃组合成盐化水玻璃)可以增强对脉石矿物的抑制作用, 使伊利石的回收率控制在 3% 以下。宁江峰等人^[13]发现, 相较于单一水玻璃, Fe^{3+} 与水玻璃组合作为抑制剂, 对方解石有着更强的抑制效果。He 等人^[14]通过添加金属离子(Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+})与水玻璃组合作为抑制剂, 对石英具有强烈的抑制作用, 使得石英的回收率仅为 9.20%、6.09%、4.76%。姚文等人^[15]研究了 Zn^{2+} 与水玻璃组合对方解石的抑制效果, 当水玻璃与硫酸锌质量比为 1:9 时, 方解石受到了强烈的抑制。刘凤春等人^[16]研究发现水玻璃对石英的抑制效果不明显, 而水玻璃酸化处理后, 对石英的抑制效果有着明显提升。

本文将石英作为研究样本进行浮选实验, 在矿浆中将 Mg^{2+} 与水玻璃组合作为抑制剂, 研究 Mg^{2+} 与水玻璃组合抑制剂对石英的抑制作用, 通过药剂吸附量测定、Zeta 电位测试、XPS 测试、浮选溶液化学计算及分子动力学模拟研究组合抑制剂的抑制机理。本研究旨在为金属氧化矿浮选体系中抑制石英浮选提供有效途径。

收稿日期: 2024-05-06

基金项目: 云南省基础研究专项重点项目(202301AS070033)

作者简介: 李智宇(1999—), 男, 湖北仙桃人, 硕士研究生, E-mail: lazyu01@163.com。

通信作者: 刘建(1984—), 男, 四川广元人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事浮选表面化学研究, E-mail: vacation2008@126.com。

1 实验样品及研究方法

1.1 实验样品及实验药剂

购买的矿样经过手工破碎后拣选,再磨细后筛取-74+38 μm 粒级作为实验用样。图 1 为石英 XRD 分析结果。从石英的 XRD 图谱可以观察到,该矿物的特征峰尖锐且无杂乱波峰。样品化学多元素分析结果见表 1。表 1 结果表明 SiO₂ 含量为 95.88%,纯度符合实验以及检测的要求。表 2 为实验所用药剂。

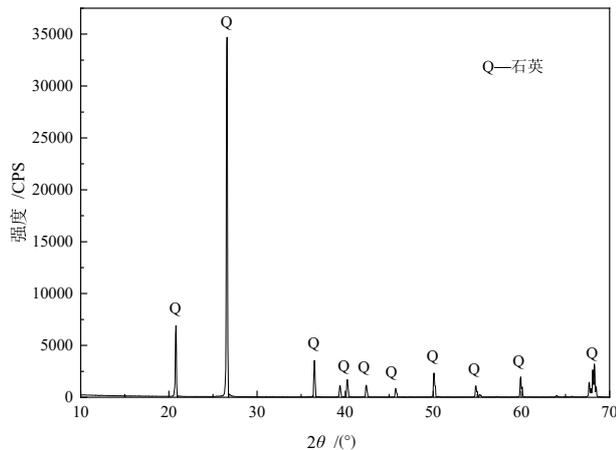


图 1 石英 XRD 分析
Fig. 1 XRD analysis of quartz

表 1 样品化学多元素分析结果 /%
Table 1 Results of chemical multielement analysis of sample

元素	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TFe
含量	95.88	0.095	0.14	0.005	0.052	0.008 4

表 2 实验药剂
Table 2 Experimental reagents

药剂名称	分子式	规格	生产厂家
盐酸	HCl	分析纯	天津市风船化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津市风船化学试剂有限公司
氯化镁	MgCl ₂	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化钾	KCl	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硅酸钠	Na ₂ O·3SiO ₂	分析纯	云南铁峰矿业化工新技术有限公司
十二胺	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	分析纯	上海毕得医药科技股份有限公司
曙红 Y	C ₂₀ H ₆ Br ₄ Na ₂ O ₅	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

1.2 单矿物浮选实验

单矿物浮选实验采用 XFG 挂槽式浮选机,主轴

转速设定 1 450 r/min。每次实验称取 2.0 g 矿样、50 mL 去离子水置于浮选槽内,加入 NaOH 或 HCl 反应 3 min 调节 pH,再依次加入 MgCl₂、水玻璃、十二胺,各搅拌 2 min,刮泡 2 min。浮选实验结束后,将泡沫和槽内产品分别烘干、称量,计算回收率。浮选回收率按式(1)计算:

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

其中:ε为浮选回收率,%;γ为精矿产率,%;m₁、m₂分别为精矿及尾矿质量,g。

1.3 矿物表面药剂吸附量测定

根据浮选实验中不同捕收剂用量,配制不同浓度的十二胺溶液。利用紫外-可见分光光度计(UV-2700)对各捕收剂不同浓度下的紫外特征吸收波长进行测定,并建立了捕收剂浓度与紫外特征峰峰值吸光度之间的线性关系。绘制了标准曲线,用于后续测量捕收剂与矿物作用后的矿浆溶液中残留捕收剂浓度的基线。由于十二胺在紫外分光光度计中没有特征吸收峰,因此采用了曙红 Y 作为十二胺浓度测量的指示剂,利用不同浓度的十二胺在曙红 Y 溶液中的颜色差异,建立了曙红 Y-十二胺溶液颜色衰减程度与十二胺浓度之间的线性关系^[17]。实验中配制了 1×10⁻⁴ mol/L 的曙红 Y 溶液,每次称量 5 mL 曙红 Y 溶液,加入 2.5 mL 去离子水和 2.5 mL 不同浓度的十二胺溶液,制备了不同十二胺浓度的曙红 Y-十二胺溶液,并测量了各浓度的紫外光谱。建立了波长为 517 nm 处曙红 Y 的峰值吸光度与十二胺浓度的关系曲线,如图 2 所示。根据已知的标准曲线,将实验样本浮选槽中的溶液置于离心机中进行离心,离心转速为 2 000 r/min,离心处理时间为 15 min,取离心后溶液上清液扫描其吸光度,并通过已知标准曲线计算出矿物表面的药剂吸附量。

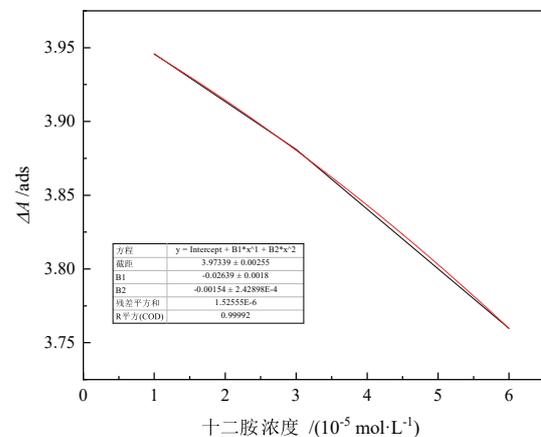


图 2 不同十二胺浓度的曙红 Y-十二胺溶液紫外可见光标准曲线

Fig. 2 Ultraviolet visible standard curve of eosin Y-DDA solution with different concentration of DDA

对于石英表面镁组分的吸附量,通过 ICP 测量氯化镁作用后上清液中残余镁离子浓度,利用减差法计算。镁离子及十二胺在矿物颗粒表面的吸附量按式(2)计算:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2)$$

其中: Γ 为十二胺在矿物表面的吸附量, mmol/g; C_0 为初始加入矿浆中的十二胺浓度, mmol/L; C 为吸附平衡后上清液中残余药剂浓度, mmol/L; V 为矿浆溶液体积, L; m 为矿物的质量, g。

1.4 Zeta 电位测试

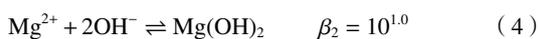
动电位测试使用德国 Malvern Panalytical 公司生产的 Zetasizer Nano Zs 90 电位分析仪。将待测的石英矿样研磨至 $-5 \mu\text{m}$, 供后续实验使用。每次称取 0.02 g 矿样置于 100 mL 烧杯中, 加入 50 mL 浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的氯化钾溶液, 在磁力搅拌器中按浮选相同条件进行搅拌。然后测量 pH 值, 并用 HCl 或 NaOH 溶液根据浮选实验顺序将测量所需的各种药剂添加到烧杯中, 每种药剂作用 3 min, 反应完的溶液静止 5 min 后, 将烧杯中上清液取出后注入马尔文电位样品池中进行测试。每个样品进行三次测量, 计算平均值作为最终结果。

1.5 X 射线光电子能谱检测

在浮选槽中加入 2 g 石英, 再加入 50 mL 去离子水搅拌 1 min 后依次加入所需药剂(抑制剂分别为水玻璃和 Mg-水玻璃组合抑制剂)。除刮泡外的浮选流程结束后将矿浆静置 10 min, 对低温烘干后的样品进行 XPS 测量。使用 Avantage 软件对元素光谱进行峰分裂和拟合处理, 从而判断是否有新的物质在矿物表面吸附。

1.6 浮选溶液化学计算

为了进一步探究 Mg^{2+} 在矿物表面的吸附机理, 计算不同 pH 值条件下的赋存状态, 根据 Mg^{2+} 在溶液中的水解方程(3)~(6)进行溶液化学计算, 得出 Mg^{2+} 的不同存在形式^[18]:



1.7 分子动力学模拟

基于美国矿物晶体结构数据库, 构建了石英的初始晶胞。通常情况下, 石英表面是在(101)面上切割

的^[19-22]。在构建石英的矿物表面模型后, 使用无定形盒子和填料模块构建含有 2 000 个水分子的矿物-试剂复合物。石英是一种由硅和氧原子组成的矿物, 在 SiO_2 硅氧四面体的连续框架中, 每个氧原子被两个硅氧四面体共同占据。因此在破碎研磨过程中石英断裂面暴露出硅氧键, 断裂的硅氧键吸附溶液中的 H^+ 或 OH^- , 使石英表面被硅烷醇覆盖, 然后表面的硅烷醇在酸性溶液中吸附 H^+ 或在碱性溶液中解离 H^+ , 这表明在低 pH 条件下石英表面被羟基覆盖, 而在碱性条件下石英表面则裸露出氧原子, 因此, 在碱性条件下构建石英晶体时, 需要通过加 OH^- 来饱和断裂的键^[23]。在进行分子动力学模拟之前, 需要首先构建各药剂分子模型, 使用 DMol3 模块对各药剂分子进行几何优化计算, 使用 GGA 在 PBE 水平上对十二胺、 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 、 Mg^{2+} 进行几何优化^[24]。最终各药剂分子构型如图 3 所示。

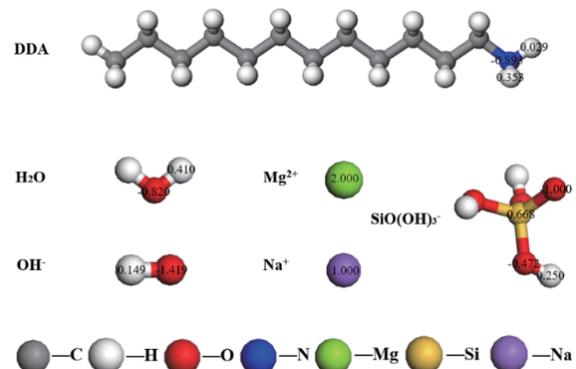


图 3 各药剂分子结构优化构型

Fig. 3 Molecular structure optimization configuration of each reagent

使用 Amorphous Cell 模块建立石英与各药剂溶液的相互作用模型, 构建的模拟体系见表 3。模型优化由 Forcete 模块中的 Geometry Optimization 计算来完成, 在分子动力学模拟过程中选择 COMPASS II 力场, 各原子的电荷分配见图 3 所示。静电相互作用和范德华力分别使用 Ewald 加和方法 and Atom based 方法计算^[20]。在恒温恒压下进行了步长为 1.0 fs 的 50 ps 分子动力学模拟, 通过模拟药剂分子在矿物表面的相互作用, 分析研究各药剂体系中的动力学性质。各模拟体系的初始构型和 50 ps 后的平衡构型见图 4 所示。

表 3 不同抑制剂体系模型中包含的各分子数目

Table 3 Number of molecules present in various depressant system models

系统	水分子	十二胺	水玻璃	镁离子
1	2 000	3	0	0
2	2 000	3	10	0
3	2 000	3	10	5

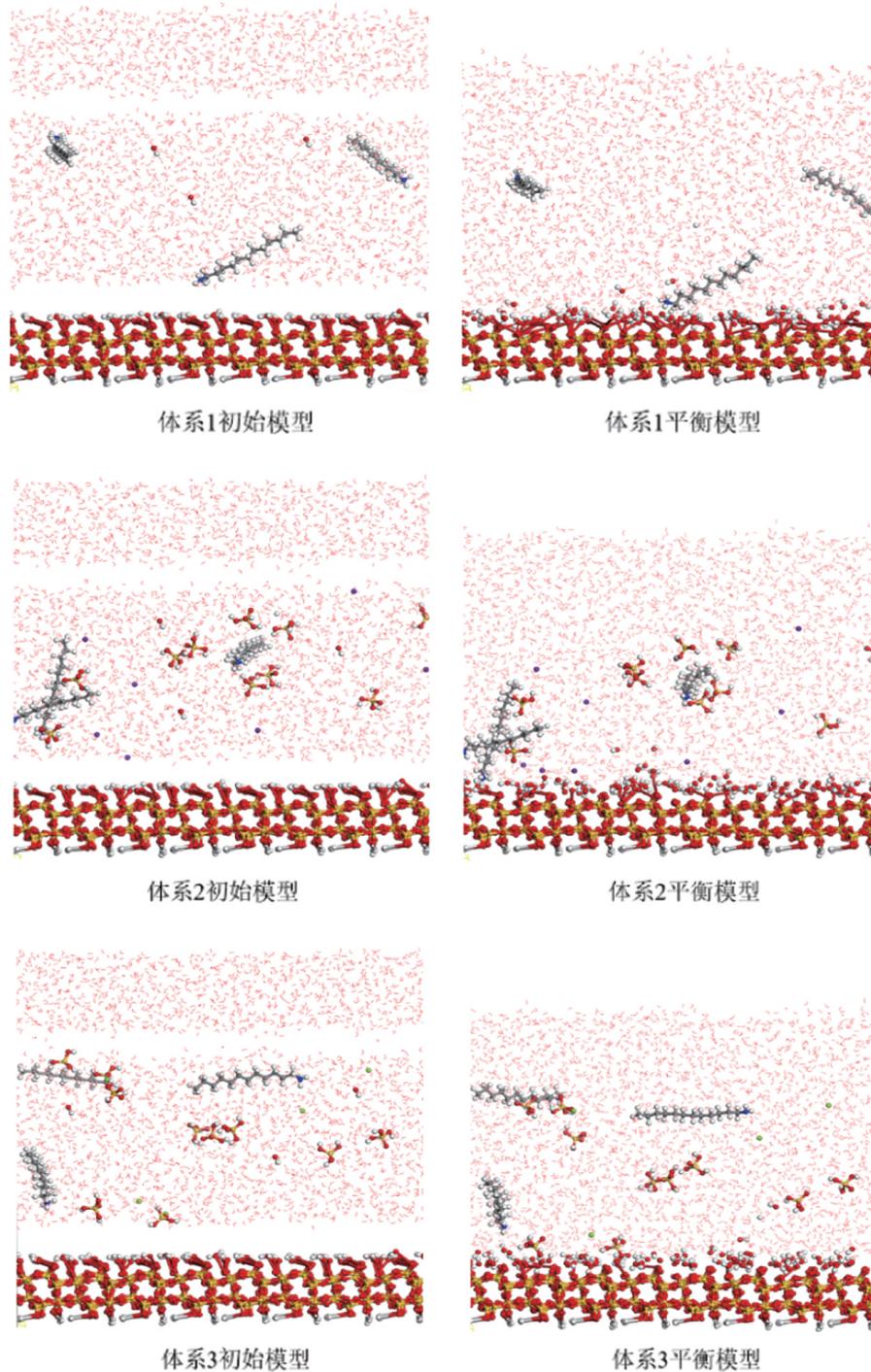


图 4 各体系初始构型及分子动力学模拟后的平衡模型(体系 1—无抑制剂体系;体系 2—水玻璃体系;体系 3—Mg-水玻璃体系)
 Fig. 4 Initial configurations of each system and the equilibrium configurations obtained from molecular dynamics simulations (System 1—no depressant system; System 2—sodium silicate system; System 3—Mg-sodium silicate system)

2 实验结果及分析

2.1 组合抑制剂对石英浮选的影响

2.1.1 十二胺用量、pH 值对石英浮选回收率的影响

图 5(a)显示了当 pH 值为 9.7 时不同十二胺用量

对石英浮选回收率的影响。结果表明,当十二胺的用量为 2×10^{-5} mol/L 时,石英的回收率仅为 37.03%。随着十二胺用量的增加,石英的回收率也随之提高,在十二胺用量增大到 4×10^{-5} mol/L 时,石英的回收率达到了 93.63%。此外,在十二胺用量为 5×10^{-5} mol/L 时,石英的回收率提高到 94.57%。在十二胺用量为 6×10^{-5} mol/L 时,石英的回收率高达 95.66%。当十二胺用量超过 4×10^{-5} mol/L 时,石英回收率都在 90% 以上。

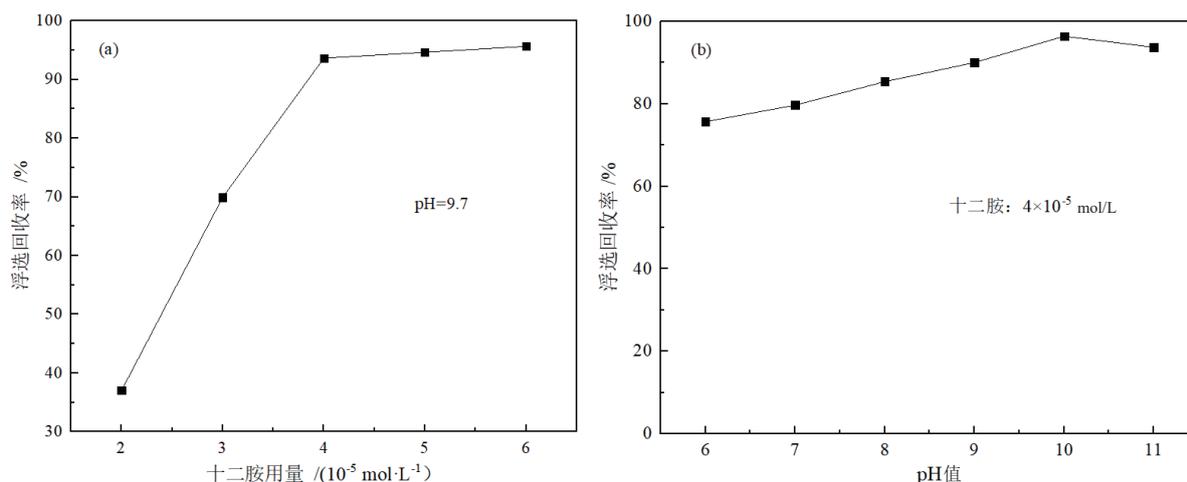


图5 十二胺用量(a)和pH值(b)对石英浮选回收率的影响

Fig. 5 Effect of DDA dosage (a) and pH value (b) on the recovery rate of quartz flotation

因此,固定十二胺用量为 4×10^{-5} mol/L进行后续实验。

图5(b)显示了当十二胺用量为 4×10^{-5} mol/L时pH值对石英浮选的影响。结果表明,随着pH值的升高,石英浮选回收率先增加后下降。在pH值为10附近时,石英的浮选回收率达到最大值,为96.36%。然而,当pH值进一步升高到11时,石英的回收率开始下降,回收率为93.63%。因此,固定十二胺用量为 4×10^{-5} mol/L、pH为9.7进行后续实验。

2.1.2 抑制剂用量

图6显示了当十二胺用量为 4×10^{-5} mol/L、pH为9.7时水玻璃用量对石英浮选回收率的影响。结果表明,当水玻璃用量为 5×10^{-5} mol/L时,石英的回收率为93.68%。随着水玻璃用量的增加,石英的回收率逐渐降低,在 1.5×10^{-4} mol/L时石英的回收率为89.75%。当水玻璃用量增加到 2×10^{-4} mol/L时,石英的回收率下降到90.15%。随着水玻璃用量的进一步增加,对石英的回收率影响不显著,未能有效抑制石英的上浮,这与文献结果一致^[7]。因此,固定水玻璃用量为 2×10^{-4} mol/L进行后续实验。

图7显示了不同 Mg^{2+} 用量条件下, Mg^{2+} 与水玻璃组合对石英浮选回收率的影响。结果表明,随着镁离子用量的增加,石英的浮选回收率不断下降,且整体下降趋势较为迅速。当镁离子用量为 4×10^{-4} mol/L时,石英回收率出现明显下降,而当镁离子用量大于 4×10^{-4} mol/L时,下降趋势减缓。当镁离子用量为 8×10^{-4} mol/L时,石英回收率再次急剧下降,仅为3.15%,表明石英受到了强烈抑制。当镁离子用量继续增加到 1×10^{-3} mol/L时,石英回收率为2.87%,仅下降了0.28个百分点。因此,镁离子用量 8×10^{-4} mol/L为最佳抑制用量。

2.2 吸附量测定结果

图8显示了不同用量下镁离子在矿物颗粒表面

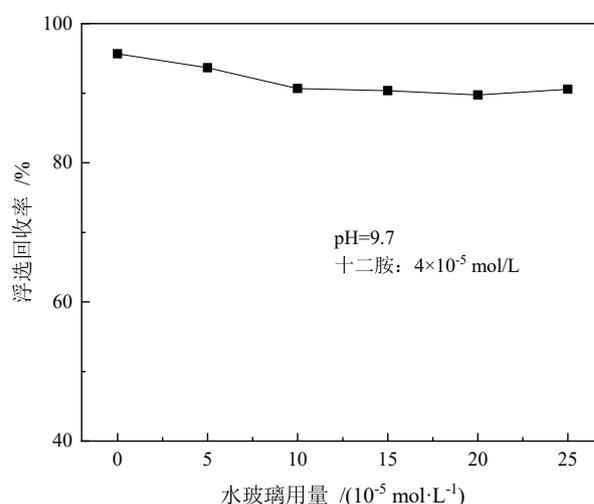


图6 水玻璃用量对石英浮选回收率的影响

Fig. 6 Effect of sodium silicate dosage on quartz flotation recovery rate

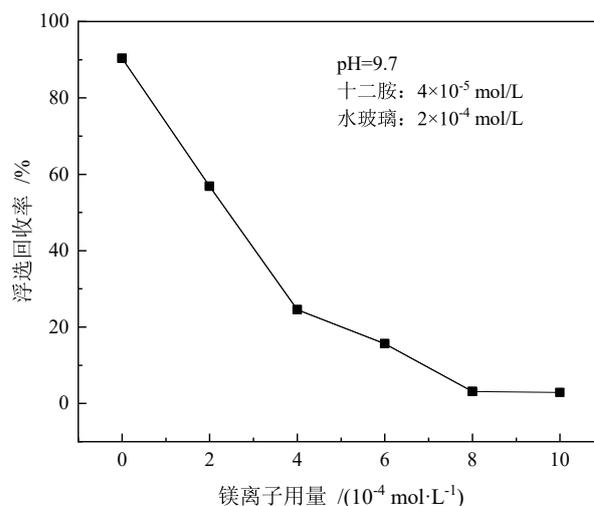


图7 Mg^{2+} 用量对石英浮选回收率的影响

Fig. 7 Effect of Mg^{2+} dosage on quartz flotation recovery rate

的吸附量。结果表明,石英表面吸附的镁离子组分的摩尔质量随镁离子用量的增加而增大,这与单矿物实

验中随着镁离子用量的增加石英的浮选率随之下降的结果一致。当镁离子用量为 2×10^{-4} mol/L 时, 此时石英表面吸附的镁离子及其水解组分仅为 1.93×10^{-6} mol/g, 当镁离子用量为 8×10^{-4} mol/L 时, 石英表面镁离子及其水解组分的吸附量达到 9.83×10^{-6} mol/g。说明镁离子及其水解组分在石英表面产生了吸附, 大量的镁离子及其水解组分吸附在了石英矿物的表面, 为水玻璃提供了大量的作用位点。

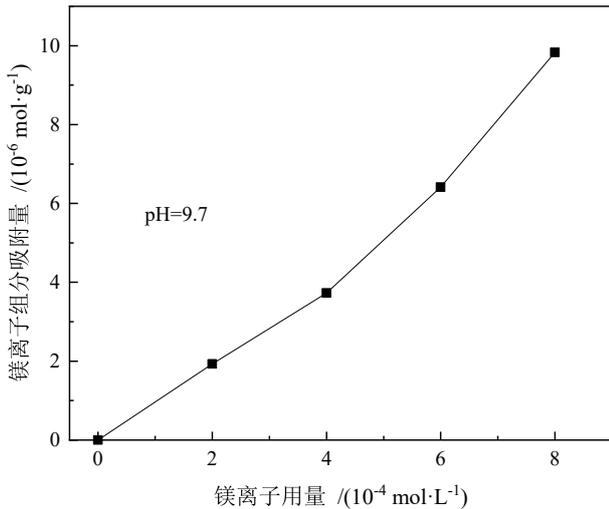


图 8 不同镁离子用量对石英矿物表面镁离子组分的吸附量
Fig. 8 Adsorption capacity of Mg²⁺ components on the surface of quartz minerals with different dosage of Mg²⁺

图 9 显示了不同用量的 Mg-水玻璃对石英表面十二胺吸附量的影响。结果表明, 当溶液中不添加 Mg²⁺ 时, 吸附在石英表面的十二胺量为 0.023 mmol/g, 十二胺几乎完全吸附在石英表面, 单独添加水玻璃对石英的抑制作用不够显著, 与单矿物实验结果相符。随着 Mg²⁺ 用量的增加, 十二胺在石英表面的吸附量先缓慢下降, 直至 Mg²⁺ 用量为 4×10^{-4} mol/L 之后迅速下

降, 在 Mg²⁺ 用量为 6×10^{-4} mol/L 时, 十二胺在石英表面的吸附量为 0.006 mmol/g, 在 Mg²⁺ 用量为 8×10^{-4} mol/L 时达到最低点, 十二胺在石英表面的吸附量仅为 0.001 mmol/g。这表明吸附在石英表面的镁离子及其水解组分与水玻璃在矿浆中发生反应, 生成的物质大量吸附在石英表面, 阻碍了十二胺在矿物表面的吸附, 进而抑制了石英的浮选, 这与浮选实验结果一致。

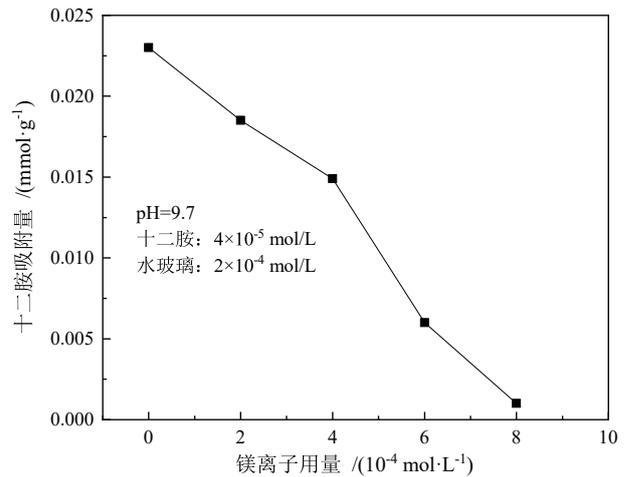


图 9 Mg²⁺ 与水玻璃组合对石英表面十二胺吸附量的影响
Fig. 9 Effect of the combination of Mg²⁺ and sodium silicate on the adsorption capacity of DDA on quartz surface

2.3 Zeta 电位测试结果

图 10 显示了水玻璃、Mg、Mg-水玻璃、十二胺、水玻璃+十二胺、Mg-水玻璃+十二胺与石英作用前后的动电位变化。图 10(a) 的结果表明, 在整个 pH 范围内石英的 Zeta 电位都是负值, 且随着溶液 pH 值的增加, 石英表面电位不断向负移动^[19]。抑制剂水玻璃的加入使水玻璃分子水解的 SiO(OH)₃⁻ 吸附在矿物表面, 矿物的 Zeta 电位向负方向移动。Mg²⁺ 的加入, 带正电

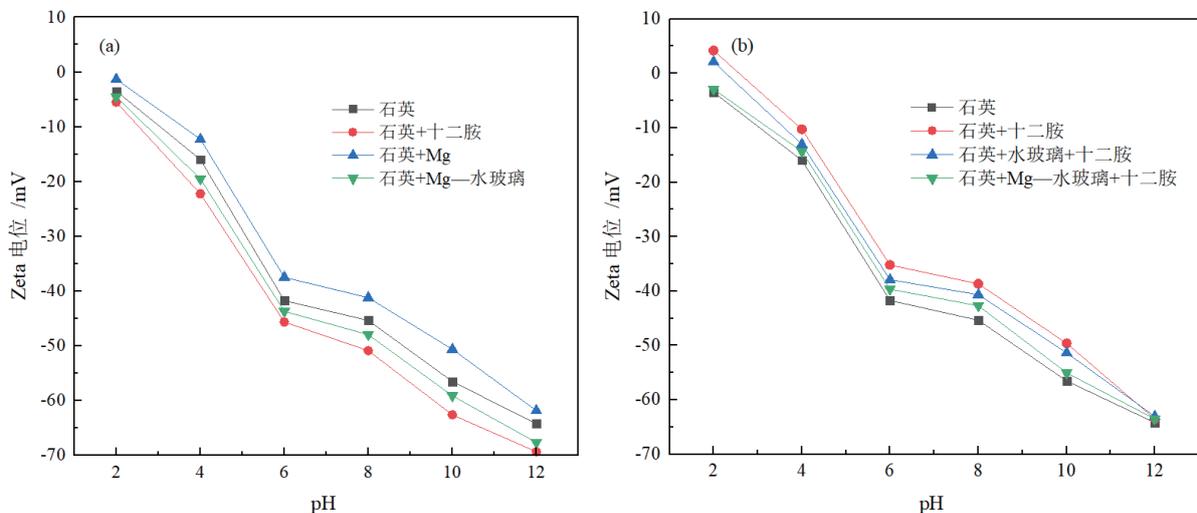


图 10 不同溶液中 pH 值对石英表面 Zeta 电位的影响
Fig. 10 Effect of pH value on the Zeta potential of quartz in different solutions

荷的镁组分吸附在矿物表面, 矿物的 Zeta 电位向正方向移动。当加入 Mg-水玻璃后, 石英表面动点位呈现负向变化且电位负移程度小于只加入水玻璃, 因此可以推断石英表面同时吸附了 Mg^{2+} 和水玻璃的水解组分以及反应后的产物。图 10(b) 的结果表明, 十二胺的加入使得石英的电位整体向正方向移动, 这是因为十二胺在溶液中解离出带有羟基的阳离子 RNH_3^+ 起主要作用, RNH_3^+ 在石英表面的吸附增加了石英表面的正电性^[25]。当水玻璃+十二胺及 Mg-水玻璃+十二胺与石英作用后, 石英表面 Zeta 电位正向移动的幅度小于只添加十二胺。而且 Mg-水玻璃+十二胺相较于水玻璃+十二胺对石英表面 Zeta 电位的负移动程度更大, 说明 Mg-水玻璃相较于水玻璃作用于石英表面后降低

十二胺在石英表面的吸附效果更好。

2.4 XPS 分析

为了进一步研究组合捕收剂对石英的抑制机理, 应用 XPS 技术对水玻璃和 Mg-水玻璃体系中石英表面能谱变化进行分析, 并对石英矿物表面 O 1s 和 Si 2p 的精细谱进行了分峰拟合, 结果如图 11~图 13 所示。图 11(a) 显示了石英分别与水玻璃和 Mg-水玻璃作用后的石英表面的 XPS 全谱图。由图 11(a) 可知, 与水玻璃体系相比, 处于 Mg-水玻璃体系中的石英表面, 全谱图中除了 O 1s、C 1s、Si 2p 的特征峰外, 在 1304.08 eV 处还出现了 Mg 1s 的特征峰, 这表明 Mg-水玻璃体系下镁离子及其水解组分在石英表面发生了吸附, 这与 Zeta 电位测试结果一致。

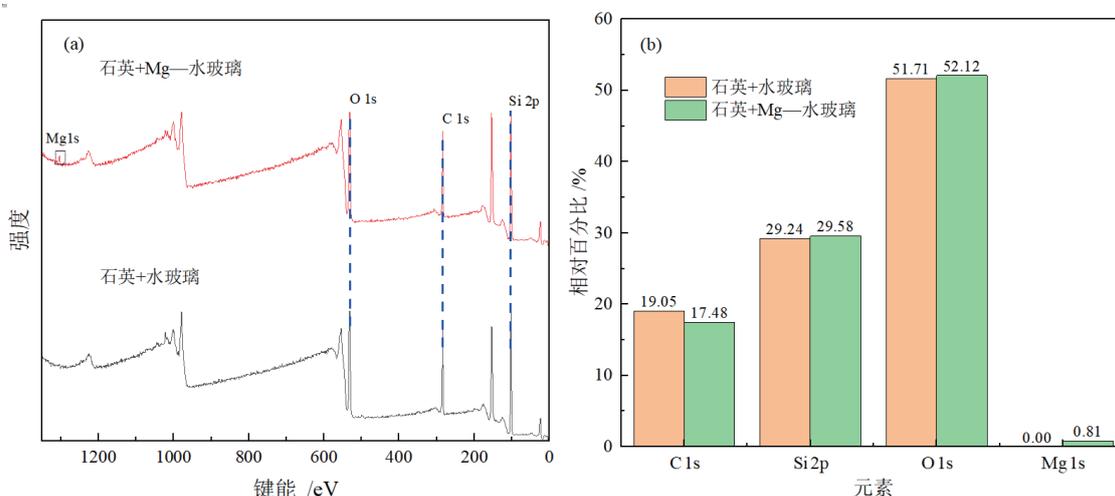


图 11 水玻璃或 Mg-水玻璃体系下石英表面的 XPS 全谱图(a)和元素含量(b)

Fig. 11 XPS full spectrum(a) and elemental content(b) of quartz surface in sodium silicate or Mg-sodium silicate system

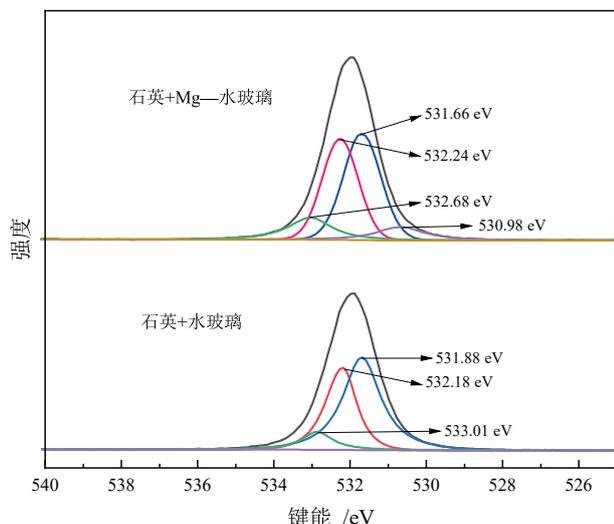


图 12 水玻璃或 Mg-水玻璃体系下石英表面 O 1s 精细谱分峰拟合图

Fig. 12 Fine spectral peak fitting of O 1s on quartz surface in sodium silicate or Mg-sodium silicate system

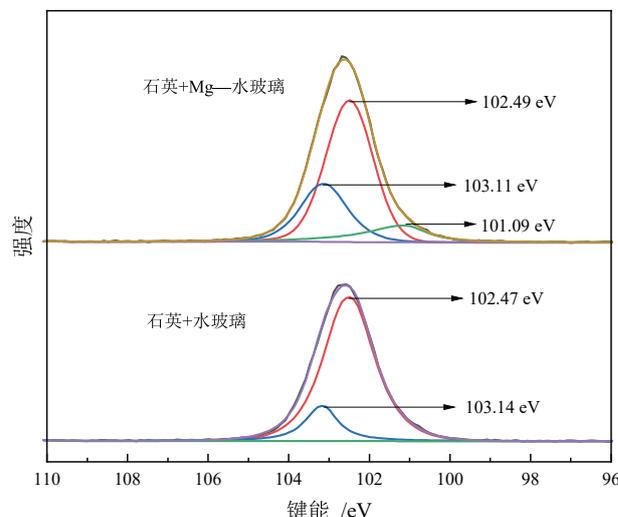


图 13 水玻璃或 Mg-水玻璃体系下石英表面 Si 2p 精细谱分峰拟合图

Fig. 13 Fine spectral peak fitting of Si 2p on quartz surface in sodium silicate or Mg-sodium silicate system

图 11(b)显示了石英表面元素含量。根据图 11(b)所示的石英表面各元素含量可知,在 Mg-水玻璃体系中,相较于单一的水玻璃, Si 2p 的含量从 29.24% 增加到 29.58%。这可能是由于 Mg^{2+} 与水玻璃生成的产物更容易吸附在石英表面,更多的水玻璃水解组分吸附在石英表面使得 Si 2p 含量的增加,这与 Zeta 电位结果一致。因此,可以推断在 Mg-水玻璃体系下,更有效抑制石英的成分吸附在石英表面,从而更好地抑制了石英的上浮。

图 12 显示了石英表面 O 1s 精细谱分析结果。由图可知,在水玻璃体系下,在 532.68 eV 出现了硅酸钠中氧的特征峰^[26-28]。而处于 Mg-水玻璃体系下的石英,硅酸钠中氧的特征峰偏移至 533.01 eV 处, CO_2 中氧的特征峰偏移至 531.66 eV。此外,在 530.98 eV 处出现了 Mg-水玻璃聚合物中的 Mg-O-Si 的特征峰,这表明在 Mg-水玻璃体系下,石英表面有硅酸钠组分以及 Mg-水玻璃聚合物组分吸附。

图 13 显示了石英表面 Si 2p 精细分峰拟合结果。由图可知,处于水玻璃体系下的石英,在 102.47 eV 处出现了二氧化硅中 Si 的特征峰,在 103.14 eV 处出现了水玻璃及其水解物中 Si 的特征峰^[23]。而在 Mg-水玻璃体系下,二氧化硅中 Si 的特征峰偏移至 102.49 eV 处,水玻璃及其水解物的特征峰偏移至 103.11 eV 处,此外,在 101.09 eV 处出现了 Mg-水玻璃聚合物中 Si 的特征峰。这表明在 Mg-水玻璃体系中的 Mg-水玻璃聚合物、水玻璃及其水解产物在石英表面发生了吸附。

2.5 浮选溶液化学计算

图 14 显示了不同 pH 值下 Mg^{2+} 、 $Mg(OH)^+$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2(s)$ 的水解组分。从图 14 可以看出, Mg^{2+} 在水溶液中与 OH 结合生成四种不同的含镁组分,即 Mg^{2+} 、 $Mg(OH)^+$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2(s)$ 。在酸性和弱碱性溶液中, Mg^{2+} 和 $Mg(OH)^+$ 为主要存在形式,而在 $pH > 10$ 时, Mg^{2+} 主要以氢氧化镁的沉淀形式存在。文献表明,水玻璃在溶液中存在三种不同的含硅组分,包括 $Si(OH)_4$ 、 $SiO(OH)_3^-$ 以及 $SiO_2(OH)_2^{2-}$ 。随着 pH 的变化,溶液中优势的含硅组分也会发生变化,在 pH 为 9.7 时 $SiO(OH)_3^-$ 为优势组分^[9]。根据成盐理论,金属离子与水玻璃中的硅氧键发生化学反应,形成新的化学键,从而生成金属离子水玻璃聚合物。例如 Al^{3+} 可以与硅氧键生成 Si-O-Al 键^[18]。因此,溶液中还会进行以下反应,生成 Mg-水玻璃聚合物,抑制石英的浮选,反应如式(7)所示^[29]:



通过上述分析可知,在 Mg-水玻璃体系下,与单一水玻璃相比,加入 Mg^{2+} 会引起溶液中的 Mg^{2+} 水解组分与水玻璃的水解组分反应生成 Mg-水玻璃聚合物,

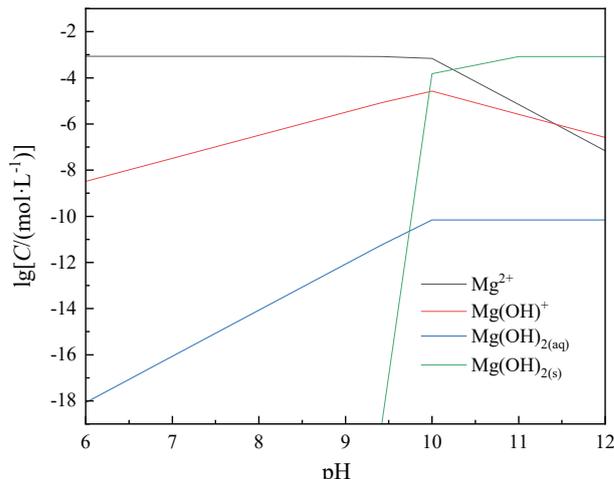


图 14 Mg^{2+} 的水解组分
Fig. 14 Hydrolyzed components of Mg^{2+}

这些聚合物会吸附在石英表面,从而实现对石英的有效抑制。

2.6 模拟结果分析

通过分子动力学模拟(MD),进一步探究了水玻璃和 Mg-水玻璃对十二胺分子在石英(101)面的吸附特性。图 4 显示了经过 50 ps 的分子动力学优化后,不同抑制剂体系模型中随机分配在水溶液中的捕收剂分子在石英(101)面上的迁移过程。从图中可以看出三个不同抑制剂体系模型中的十二胺分子都不同程度地向石英平衡模型。此外,从分子动力学模拟数据中选取平衡后的 50 ps,研究了各分子在石英(101)表面垂直方向上的相对浓度分布关系,模拟结果如图 15 所示,以深入了解不同抑制剂体系下捕收剂在石英表面的吸附特性,进而,我们在分子层面上验证了组合抑制剂对石英的抑制机理,模拟结果如图 15

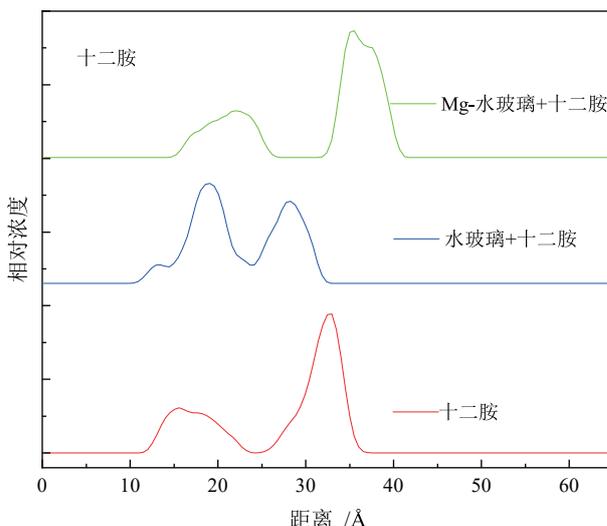


图 15 不同抑制剂体系中十二胺在石英(101)表面垂直方向上的相对浓度分布
Fig. 15 Relative concentration profiles of DDA in different depressant systems on the vertical direction of quartz (101) surface

所示。

图15显示了不同抑制剂体系下,石英表面十二胺分子的相对浓度分布曲线。在体系1(十二胺)中,溶液中只有捕收剂十二胺存在时,十二胺在距离石英表面11 Å(1 Å=0.1nm)处开始吸附,并在距离石英表面16 Å处达到最大吸附量。在体系2(水玻璃+十二胺)中,引入水玻璃后,十二胺在距离石英表面10 Å处开始吸附,并在距离石英表面18 Å处达到最大吸附量。相比之下,在体系3(Mg-水玻璃+十二胺)中,十二胺的吸附起始点延后至距离石英表面15 Å处,且在距离石英表面22 Å处达到最大吸附量。对比体系1与体系2,十二胺的吸附起始点相似,而在最大吸附量处,体系2仅相对体系1后移了约2 Å。然而,对比体系1与体系3可以看出十二胺的吸附起始点后移至15 Å,后移了约4 Å,并且十二胺的最大吸附点后移了5 Å。这些结果表明,在溶液中单独添加水玻璃作为抑制剂时,并没有阻碍十二胺分子在石英表面的吸附,其对石英抑制作用较弱。而当溶液中加入组合抑制剂Mg-水玻璃时,则显著地阻碍了十二胺在石英表面的吸附,从而对石英表现出强烈的抑制作用,这一结果与单矿物浮选实验一致。

3 结论

(1)单矿物浮选实验结果显示,Mg-水玻璃相较于单一水玻璃对石英浮选具有显著的抑制效果,在最佳条件下,石英的回收率仅为3.15%,实现了高效抑制。

(2)矿物表面药剂吸附量及Zeta电位测试结果显示,水玻璃和十二胺在石英表面存在竞争吸附,水玻璃水解产物的吸附覆盖了石英表面的活性位点,阻碍了十二胺的后续吸附。Mg-水玻璃体系阻碍十二胺的吸附更加明显,吸附在石英表面十二胺的用量从0.023 mmol/g降低为0.001 mmol/g,推断Mg²⁺与水玻璃在矿浆中发生反应生成的新产物更好地吸附在石英表面,阻碍了十二胺的吸附。

(3)浮选溶液化学计算结果显示,Mg²⁺与水玻璃在溶液中生成了大量的Mg-水玻璃聚合物。结合XPS测试结果,发现在Mg-水玻璃体系下,石英表面吸附了Mg-水玻璃聚合物,同时相较于水玻璃体系下,石英表面的Si 2p含量由29.24%增加到29.58%。这表明水玻璃及其水解产物与溶液中的镁离子发生反应生成的Mg-水玻璃聚合物更充分地吸附在石英表面,使得石英表面的水玻璃水解组分增多,从而更有效地阻碍了十二胺的吸附。

(4)分子动力学模拟验证了在Mg-水玻璃存在时,十二胺分子在石英表面的相互作用距离由11 Å增加到15 Å,吸附强度和密度减小。这主要是因为更多的Mg-水玻璃吸附在石英表面,导致石英表面活性位点减少,从而降低了十二胺与石英之间的吸附能力。

参考文献:

- [1] 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):77-79.
CONG J Y, WANG W J, LIN Y M, et al. Research on the mechanism of calcium ion activated quartz flotation in sodium oleate system[J]. Non-metallic Ore, 2018, 41(6): 77-79.
- [2] 曾维伟.菱锌矿和石英的浮选分离研究[D].长沙:中南大学,2012:8-11.
ZENG W W. Research on flotation separation of smithsonite and quartz[D]. Changsha: Central South University, 2012: 8-11.
- [3] 印万忠,孙传尧.硅酸盐矿物浮选原理研究现状[J].矿产保护与利用,2001(3):17-22.
YIN W Z, SUN C Y. Current status of research on flotation principles of silicate minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2001(3): 17-22.
- [4] 刘文宝.赤铁矿反浮选高选择性阳离子捕收剂的合成及浮选性能研究[D].沈阳:东北大学,2020:3-5.
LIU W B. Study on the synthesis and flotation performance of highly selective cationic collectors for hematite reverse flotation[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020: 3-5.
- [5] SUN H R, YIN W Z. Selective flotation separation of magnesite from quartz by palmitoyl trimethylammonium chloride[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 295: 121201.
- [6] SUN H R, YIN W Z, YAO J. Study of selective enhancement of surface hydrophobicity on magnesite and quartz by N, N-Dimethyloctadecylamine: Separation test, adsorption mechanism, and adsorption model[J]. Applied Surface Science, 2022, 583: 152482.
- [7] 张帅,赵鑫,雷大士,等.黄铜矿粗选指标对水玻璃超声波改性的响应及其机理[J].有色金属工程,2024,14(1):92-99.
ZHANG S, ZHAO X, LEI D S, et al. Response and mechanism of rough selection indicators of chalcopyrite to ultrasonic modification of sodium silicate[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2024, 14(1): 92-99.
- [8] 熊浩,刘建,秦晓艳,等.改性水玻璃抑制剂研究进展[J].矿产保护与利用,2023,43(5):138-145.
XIONG H, LIU J, QIN X Y, et al. Research progress on modified water glass inhibitors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 138-145.
- [9] 张泽强.酸性水玻璃在磷矿浮选中的作用[J].中国非金属矿工业导刊,2003(2):39-41.
ZHANG Z Q. The role of acidic water glass in phosphate ore flotation[J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, 2003(2): 39-41.
- [10] 冯雅丽,杨志超,李浩然,等.菱锰矿与石英浮选行为及其机理研究[J].东北大学学报(自然科学版),2014,35(6):903-907.
FENG Y L, YANG Z C, LI H R, et al. Research on the flotation behavior and mechanism of rhodochrosite and quartz[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2014, 35(6): 903-907.
- [11] 闫雅雯,罗惠华,赵军,等.胺类捕收剂的应用现状及发展前景[J].矿产保护与利用,2022,42(2):59-66.
YAN Y W, LUO H H, ZHAO J, et al. Application status and development prospect of amine collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 59-66.
- [12] 胡永平,蔡殿忱.盐化水玻璃在微细粒菱锰矿与伊利石等脉石矿物分离中的作用[J].中国锰业,1991(5):30-35.
HU Y P, CAI D C. The role of salted water glass in the separation of fine-grained rhodochrosite and gangue minerals such as illite[J]. China Manganese Industry, 1991(5): 30-35.
- [13] 宁江峰,徐寒冰,耿亮,等.Fe³⁺对水玻璃体系下萤石、方解石浮选

- 分离的影响[J]. 矿产综合利用, 2023(6): 15-22.
- NING J F, XU H B, GENG L, et al. The effect of Fe^{3+} on the flotation separation of fluorite and calcite in a water glass system[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(6): 15-22.
- [14] HE J F, CHEN H, ZHANG M, et al. Combined inhibitors of Fe^{3+} , Cu^{2+} or Al^{3+} and sodium silicate on the flotation of fluorite and quartz[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 643: 128702.
- [15] YAO W, LI M, ZHANG M, et al. Effect of Zn^{2+} and its addition sequence on flotation separation of scheelite from calcite using water glass[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 588: 124394.
- [16] 刘凤春, 崔振坤. 酸化水玻璃在萤石精选降硅中的影响研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2021(1): 65-68.
- LIU F C, CUI Z K. Research on the influence of acidified water glass on silicon reduction in fluorite selection[J]. *China Nonmetallic Mining Industry Herald*, 2021(1): 65-68.
- [17] LIAO R P, WEN S M, LIU J, et al. Experimental and molecular dynamics simulation study on DDA/DDTC mixed collector co-adsorption on sulfidized smithsonite surfaces[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 205: 108493.
- [18] 王鑫, 何廷树, 鱼博, 等. 不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿可浮性的影响[J/OL]. 矿产综合利用, 2023: 7-10(2023-10-16)[2024-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD>.
- WANG X, HE Y S, YU B, et al. The influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the floatability of pyrite at different slurry temperatures[J/OL]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023: 7-10(2023-10-16) [2024-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251>.
- [19] BATJARGAL K, GÜVEN O, OZDEMIR O, et al. Correlation of flotation recoveries and Bubble-Particle attachment time for dodecyl ammonium hydrochloride/frother/quartz flotation system[J]. *Minerals*, 2023, 13(10): 7-11.
- [20] WANG J H, WANG Y, MA T, et al. Synergistic mechanism of adsorption-diffusion at quartz-water interface for the dewatering of waste slurry using APAM flocculant: Insights from molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 55: 14275.
- [21] HAO H Q, CAO Y J, LI L X, et al. Dispersion and depression mechanism of sodium silicate on quartz: Combined molecular dynamics simulations and density functional theory calculations[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147926.
- [22] R. G Q, EDER P, H. J S, et al. Polymer affinity with quartz (101) surface in saline solutions: A molecular dynamics study[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 186: 107750.
- [23] DUAN H, LIU W, WANG X, et al. Effect of secondary amino on the adsorption of N-Dodecylethylenediamine on quartz surface: A molecular dynamics study[J]. *Powder Technology*, 2019(351): 46-53.
- [24] Study on the stability of sulfide solid-state electrolyte based upon electronic structure calculated from first principles calculation[J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2019: 2-3.
- [25] 余乐. 十二胺体系下白云母表面性质与可浮性关系研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017: 41-45.
- YU L. Research on the relationship between surface properties and floatability of muscovite under dodecylamine system[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017: 41-45.
- [26] TIAN J, XU L, SUN W, et al. Use of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and acidified water glass as mixture depressants in flotation separation of fluorite from calcite and celestite[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137: 160-170.
- [27] DENG R, YANG X, HU Y, et al. Effect of $\text{Fe}(\text{II})$ as assistant depressant on flotation separation of scheelite from calcite[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 118: 133-140.
- [28] 宁江峰. Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 与水玻璃组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2022: 19-21.
- NING J F. Study on the effect of Zn^{2+} , Fe^{3+} and water glass combination inhibitors on the flotation separation of fluorite and calcite[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2022: 19-21.
- [29] WEI Z, HU Y, HAN H, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using $\text{Al-Na}_2\text{SiO}_3$ polymer as depressant and Pb-BHA complexes as collector[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 120: 29-34.

Mechanism of Magnesium Ion Strengthening the Depression of Sodium Silicate on Quartz

LI Zhiyu^{1,2}, LIU Jian^{1,2}, GAO Hulin^{1,2}, HAO Jiamei^{1,2}

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: The depression of quartz is very important for the flotation of lead-zinc oxide ore. In the system with dodecylamine as the collector, the use of sodium silicate alone has a weaker depression effect on quartz. Therefore, it is of great significance to reinforce the research on the depression of quartz. The effect and depression mechanism of Mg^{2+} and sodium silicate as combined depressant on quartz flotation behavior were studied through single mineral flotation experiments, adsorption capacity tests, Zeta potential analysis, XPS detection, and molecular dynamics simulations. The single mineral flotation test showed that the combination of Mg^{2+} and sodium silicate had a strong depression effect on quartz. The recovery of quartz was 90.15% at pH=9.7 and sodium silicate dosage of 2×10^{-4} mol/L. While the recovery of quartz was only 3.15% after the addition of 8×10^{-4} mol/L Mg^{2+} . Zeta potential analysis and adsorption capacity determination indicated that, compared to adding sodium silicate alone, the amount of DDA adsorbed on the surface of quartz decreased by 95% in the presence of Mg-sodium silicate. XPS measurements and flotation solution chemistry indicated that Mg^{2+} reacts with $SiO(OH)_3^-$ in the solution to form an ionic polymer. The ionic polymer can weakly physically adsorbed on quartz surface and hinder the adsorption of the collector dodecylamine, thereby achieving depression of quartz. Molecular dynamics simulation showed that Mg^{2+} enhances the depression effect of sodium silicate, which makes the decrease of DDA concentration on the quartz surface. Therefore, the combined depressant Mg-sodium silicate has a stronger depression effect on quartz.

Keywords: quartz; Mg^{2+} ; sodium silicate; combined depressant; molecular dynamics simulation

引用格式: 李智宇, 刘建, 高虎林, 郝佳美. 镁离子强化水玻璃对石英抑制机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(3): 63-73.

LI Zhiyu, LIU Jian, GAO Hulin, HAO Jiamei. Mechanism of magnesium ion strengthening the depression of sodium silicate on quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3): 63-73.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



通信作者简介:

刘建, 男, 1984 年生, 四川广元人, 工学博士, 教授, 博士生导师, 现任昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室副主任、西部优势矿产资源高效利用教育部工程研究中心副主任。入选国家高层次青年人才、云南省兴滇英才支持计划、全球 2% 顶尖科学家。主要从事浮选表界面化学、浮选新药剂开发与应用、资源综合利用。科研成果获云南省自然科学一等奖, 主持“国家高层次人才支持计划”项目、国家自然科学基金项目面上项目(地区项目、青年项目)、云南省基础研究专项重点项目、“一带一路”国家海外创新项目等 10 余项, 作为骨干成员参与国家重点研发计划等重大科技计划 3 项; 发表 SCI 学术论文 70 余篇, 授权发明专利 10 余项; 兼任《矿产保护与利用》《中国有色冶金》《中国有色金属(选矿部分)》等期刊编委和青年编委, 相关学科及相关领域 10 多个国内外重要学术期刊审稿人。