

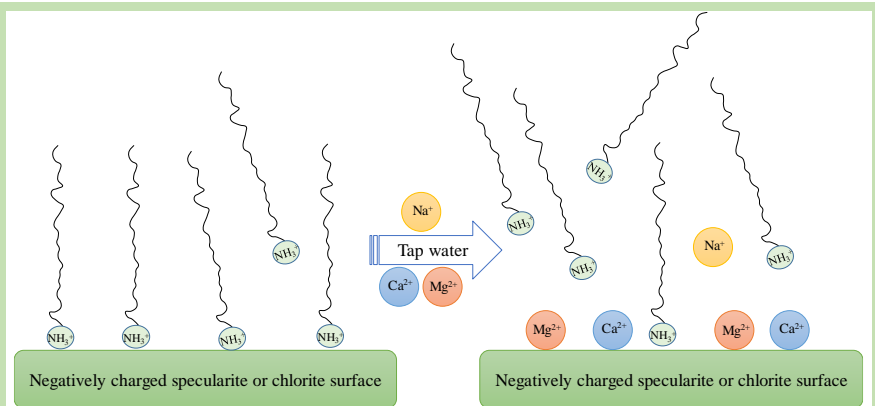


Effect mechanism of Ca^{2+} and Mg^{2+} in water on the floatability of specularite and chlorite

Mingyang LI^{1,2}, De LIAN¹, Junjie HAO¹, Yiming HU^{1*}, Xiangpeng GAO¹

1. School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China
2. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

Abstract: In order to research the effect of water quality on the separation of specularite and chlorite, the effect and mechanism of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the flotation behavior of specularite and chlorite using dodecylamine (DDA) as the collector were studied via micro-flotation tests, Zeta potential measurements, Boltzmann theoretical analyses, solution chemistry calculation



and molecular dynamics simulation in deionized water and tap water flotation environment, respectively. The results of micro-flotation tests demonstrated that specularite and chlorite were depressed to some extent in tap water. Compared with the deionized water system, the recovery rates of specularite and chlorite decreased by 8.01 and 8.99 percent point, respectively. In simulated tap water environment, Ca^{2+} and Mg^{2+} made the recovery rate of specularite decreased by 11.91 and 18.88 percent point, respectively, while decreased by 7.44 and 15.45 percent point, respectively, for chlorite. The inhibitory effect of tap water on specularite and chlorite flotation mainly caused by the existence of Ca^{2+} and Mg^{2+} . The depression effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} on specularite was stronger than that of chlorite, and the depression effect of Mg^{2+} was more obvious than Ca^{2+} . The results of mechanism detection indicated that the adsorption of Ca^{2+} and Mg^{2+} shifted the surface potential of the two minerals to higher values, weakened the electrostatic adsorption reaction between DDA and the two minerals, decreased the contact angle, hydrophobicity and the concentration of RNH_3^+ in interface layer, increased the adsorption distance between DDA and the two minerals, increased the loose degree of DDA, which in all depressed the flotation of specularite and chlorite. The research contents provide theoretical basis of disturbance law and elimination methods of water quality for iron ore flotation.

Key words: flotation; water quality; specularite; chlorite; depression

收稿: 2020-01-15, 修回: 2020-03-11, 网络发表: 2020-04-03, Received: 2020-01-15, Revised: 2020-03-11, Published online: 2020-04-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51904001; 51674001); 安徽省重点研究和开发计划项目(编号: 201904a07020044; 201904a07020054)

作者简介: 李明阳(1985-), 男, 山东省金乡县人, 博士, 讲师, 研究方向: 矿物加工工程, E-mail: my.l@outlook.com; 胡义明, 通讯联系人, E-mail: 13855515822@126.com.

引用格式: 李明阳, 康德, 郝军杰, 等. 水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响机理. 过程工程学报, 2020, 20(8): 959-969.

Li M Y, Lian D, Hao J J, et al. Effect mechanism of Ca^{2+} and Mg^{2+} in water on the floatability of specularite and chlorite (in Chinese).

Chin. J. Process Eng., 2020, 20(8): 959-969, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220024.

水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响机理

李明阳^{1,2}, 廉德¹, 郝军杰¹, 胡义明^{1*}, 高翔鹏¹

1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

摘要: 为研究水质对镜铁矿和绿泥石分离效果的影响, 通过单矿物浮选实验、Zeta 电位测量、玻尔兹曼理论分析、溶液化学计算和分子动力学模拟, 分别在去离子水和自来水浮选环境中, 研究了十二胺(DDA)体系中镜铁矿和绿泥石的浮选行为及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石浮选规律及作用机理。结果表明, 自来水对镜铁矿和绿泥石有一定的抑制作用, 与去离子水浮选环境相比, 镜铁矿和绿泥石的回收率分别下降了 8.01 和 8.99 个百分点; 模拟自来水环境中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 使镜铁矿回收率分别下降 11.91 和 18.88 个百分点, 绿泥石回收率分别降低 7.44 和 15.45 个百分点。自来水浮选环境中镜铁矿和绿泥石可浮性降低主要由于自来水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的抑制作用。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对镜铁矿的抑制作用比绿泥石强, 且 Mg^{2+} 的抑制效果比 Ca^{2+} 明显。机理检测结果表明, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 吸附使镜铁矿和绿泥石表面电位升高, 减弱了 DDA 与矿物之间的静电吸附作用, 促使镜铁矿和绿泥石接触角减小亲水性增大、界面层内 RNH_3^+ 浓度降低, 使 DDA 与镜铁矿和绿泥石的吸附间距增大, 且 DDA 分子分布松散度增大, 一定程度上抑制了镜铁矿和绿泥石的上浮。

关键词: 浮选; 水质; 镜铁矿; 绿泥石; 抑制

中图分类号: TD923

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)08-0959-11

1 前言

我国大型铁矿中大多伴生有含铁硅酸盐脉石, 如白云鄂博铁矿中的霓石及东鞍山、太钢峨口和霍邱李楼铁矿中的绿泥石、齐大山铁矿中的铁闪石等^[1]。由于氧化铁矿与含铁硅酸盐脉石在密度、比磁化系数和表面物理化学性质方面差异较小, 采用重、磁、浮选的分选效果均不理想。含铁硅酸盐型铁矿的分选一直是选矿难点, 给我国钢铁生产带来诸多不利影响。

绿泥石是一种典型的层状含铁硅酸盐, 是辉石、角闪石、黑云母等蚀变的产物, 其化学组成可表示为 $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{OH})_6\{(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$, 属单斜、三斜或正交(斜方)晶系, 常作为脉石与氧化铁矿伴生^[2]。绿泥石具有与氧化铁矿相似的表面性质, 且在矿浆中易泥化, 表面能较高的绿泥石微细颗粒易吸附在氧化铁矿颗粒表面, 使绿泥石和氧化铁矿分离难度较大^[3-8]。

除原矿性质、药剂制度外, 浮选用水的水质差异对矿物浮选分离效果也有一定的影响^[9]。浮选用水的水质差异主要体现在水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量不同。孙昊等^[10]研究了十二酸浮选体系中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对菱镁矿与白云石分离效果的影响, 发现随 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量增加, 菱镁矿和白云石的可浮性均明显下降, 且十二酸用量明显上升。史砚春等^[11]通过研究水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量对赤铁矿反浮

选的影响发现, 捕收剂用量与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量成正比关系。何跃等^[12]研究发现, 影响酒钢选烧厂浮选指标的主要影响因素为 pH 值和水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量, 二者含量过高不利于浮选的进行, 添加新水可在一定程度上缓解对浮选产生的不利影响。在斑岩型铜钼矿浮选中, 矿浆中的 Ca^{2+} 吸附在辉钼矿和脉石石英表面, 显著降低其表面电负性, 使辉钼矿和石英发生异相凝聚, 造成辉钼矿回收率下降^[13]。另外, Ca^{2+} 吸附还将造成方铅矿表面电负性和黄药吸附量降低, 对方铅矿浮选有不利影响^[14]。对于黄绿石浮选, Ca^{2+} 吸附同样降低了矿物表面电负性, 阻碍了阳离子捕收剂的吸附, 对黄绿石产生抑制作用^[15]。除 Ca^{2+} 外, 水中的 Mg^{2+} 对硫砷铜矿、铜钼矿也有一定的抑制作用; 在铜钴氧化矿浮选过程, 选矿水回用会降低铜钴氧化矿的品位和回收率, 这是由于回水中残留的硫代硫酸盐离子减慢了硫化钠的硫化作用, 阻碍捕收剂在铜钴矿表面吸附造成的^[16-20]。

安徽霍邱李楼铁矿镜铁矿与绿泥石伴生, 浮选尾矿经聚丙烯酰胺絮凝后与冶金水淬渣和石膏混合后经隔膜泵输送至井下回填。由于冶金水淬渣和石膏溶解, 造成选矿回水中 Ca^{2+} 浓度高达 140 mg/L, 浮选过程中跑槽现象严重, 给现场生产带来了极大的困难。但目前为止, 镜铁矿和绿泥石浮选过程中水中金属离子对铁矿石可浮性影响规律的研究尚未见报道, 水质影响的作用机理

尚不明确。由于阳离子反浮选具有耐低温、流程简单等优点^[21,22]，本工作以含铁硅酸盐型铁矿中典型矿物组成代表镜铁矿和绿泥石为研究对象，通过单矿物浮选实验，考察了水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响，并采用 Zeta 电位测量、玻尔兹曼理论分析、溶液化学计算和分子动力学模拟，探讨了水质差异对浮选效果的影响规律和机理。对解决类似安徽霍邱李楼铁矿浮选过程水质干扰问题具有较大的理论指导意义。

2 实验

2.1 材料与试剂

实验所用镜铁矿和绿泥石单矿物均取自安徽霍邱李楼铁矿。采用干-湿筛分结合的方法制备所需矿样，经破碎-筛分-陶瓷球磨处理后，筛选出 10~74 μm 粒级产品作为浮选矿样， $-10\ \mu\text{m}$ 粒级产品用于 Zeta 电位检

测使用。对制得的矿样分别进行 X 射线衍射(XRD)和 X 荧光光谱(XRF)分析，结果分别见图 1 和表 1，经换算得到镜铁矿和绿泥石纯度分别为 95.74wt% 和 95.57wt%(绿泥石的纯度按 Fe、Si、Mg 和 Al 氧化物总含量计)，符合实验要求。

实验所用盐酸(HCl, 5wt%)、氢氧化钠(NaOH, 5wt%)、十二胺(DDA)、氯化钙(CaCl_2)、氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和氯化钾(KCl)均为分析纯，购自上海泰坦科技有限公司。DDA 与 HCl 按摩尔比 1:1 配制成浓度为 1.0 g/L 的溶液待用。实验用水为去离子水，所用自来水取自安徽工业大学选矿实验室，用 ICPS-7510 PLUS 电感耦合等离子体光谱仪(ICP, 日本岛津公司)对两种水样中金属离子浓度进行检测，结果见表 2 所示。可以看出，自来水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 浓度明显高于去离子水。

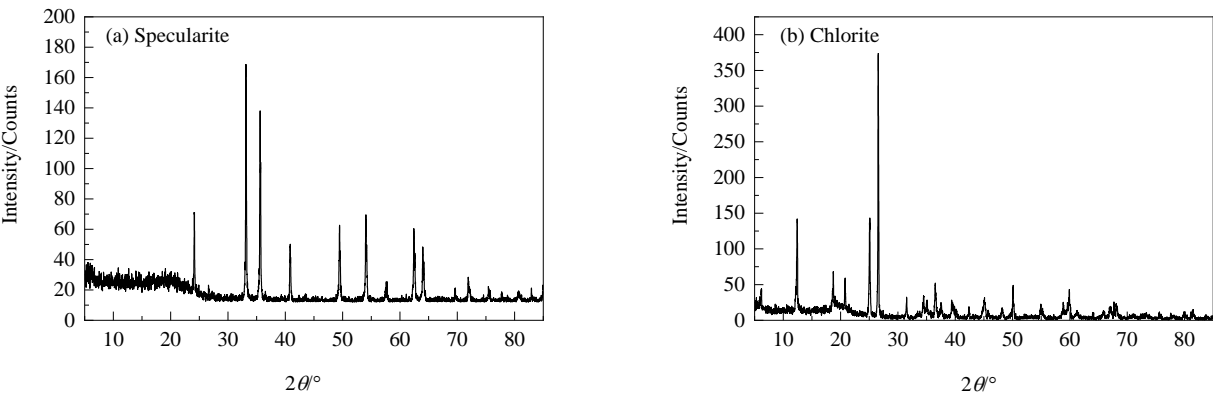


图 1 镜铁矿和绿泥石的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of specularite and chlorite

表 1 镜铁矿和绿泥石的化学组成
Table 1 Chemical composition of specularite and chlorite

Sample	Chemical composition content/wt%						
	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	CaO	Na_2O
Specularite	95.74	3.36	0.38	0.23	0.081	0.036	—
Chlorite	16.35	59.39	12.48	7.35	1.91	0.77	0.14

表 2 去离子水与自来水中金属离子浓度
Table 2 Metal ion concentrations in deionized water and tap water

Sample	Metal ion content/($\times 10^{-4}$ mol/L)				
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Fe^{3+}	Al^{3+}
Deionized water	0.03	—	0.55	—	—
Tap water	8.79	3.49	6.88	—	0.006

2.2 实验设备与分析仪器

XFG 5 变频挂槽式浮选机(长沙顺泽矿冶机械制造有限公司), XPM 型三头玛瑙研磨机(江西永盛选矿设备制造有限公司), PHS-3C 型精密 pH 计(上海精密科学仪

器有限公司), Material Studio 8.0 模拟软件(美国 Accelrys 公司), ZetaPALS 电位分析仪(美国布鲁克海文仪器公司), JC2000A 接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 浮选实验

单矿物浮选实验流程图如图2所示,控制浮选机搅拌转速为1400 r/min。每次称取2 g矿样和30 mL去离子水或自来水混合后置于40 mL浮选槽中,机械搅拌2 min后用HCl和NaOH调节矿浆pH值,继续搅拌2 min后依次加入金属离子(如需添加)和DDA,时间间隔2 min,浮选时间5 min。浮选结束后,将浮选精矿和尾矿过滤、烘干、称重并计算回收率^[23]。

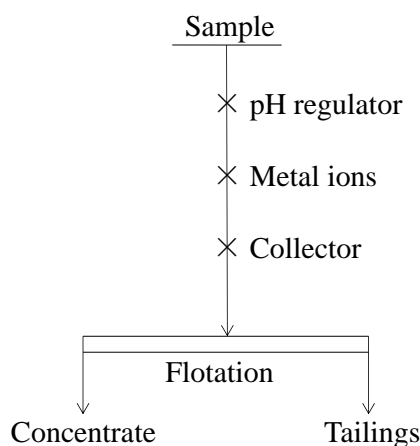


图2 单矿物浮选流程图

Fig.2 Flowsheet of single mineral flotation

2.3.2 Zeta 电位测试

将 $-10\ \mu\text{m}$ 粒级样品在三头玛瑙研磨机中细磨至 $-2\ \mu\text{m}$,每次称取样品20 mg,置于50 mL浓度为 $1\times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ KCl溶液中,通过滴加HCl和NaOH调节pH值,添加 $1\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 溶液(如需要),搅拌均匀,静置5 min后取上清液测量Zeta电位,实验结果取5次测量结果的平均值。

2.3.3 接触角测量

用接触角测量仪测量接触角,DDA溶液浓度为 $4.32\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶液浓度均为 $1\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$,测量温度 $25\ ^\circ\text{C}$ 。将手动选取的高纯度镜铁矿和绿泥石切割成一定尺寸的小块,然后用砂纸对其表面进行抛光后用去离子水清洗3次。抛光后的样品浸入DDA、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 溶液中(如需要)10 min,用去离子水清洗后在 $40\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥后用于测量接触角。测量过程中,直径 $2\sim 3\ \text{mm}$ 的液滴从微型注射器注出至样品表面,每个条件的接触角取5次测量的平均值。

2.3.4 DDA 吸附分子动力学模拟

模拟计算在软件Material Studio的Forcite plus模块中进行,在原始晶胞优化的基础上对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在绿泥石和镜铁矿(001)面吸附构型进行优化^[24,25],获得最佳构型后建立基底固定的超晶胞(真空层高度3 nm),向真空层中加入16个DDA分子,在构型优化的基础上进行动力学计算,计算过程详细参数:PCFF力场,NVT系综($T=298\ \text{K}$, $P=101.3\ \text{Pa}$),Nose法控制温度,Velocity Verlet算法求解牛顿运动方程,计算步长和体系平衡时间分别为1 fs和1 ns^[26,27],Ewald和Atom based方法计算长程静电作用和范德华作用^[28-31]。

3 结果与讨论

3.1 浮选实验

3.1.1 不同水质条件下DDA浓度和pH值对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响

适宜的pH值和捕收剂浓度对浮选效果至关重要,固定 $\text{pH}=7$,考察不同DDA浓度对镜铁矿的可浮性的影响,结果如图3(a)所示。可以看出,在去离子水环境中,镜铁矿回收率随DDA浓度的增大呈持续升高趋势。当DDA浓度大于 $4.32\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ 时,镜铁矿回收率基本保持不变,自来水环境中镜铁矿回收率比去离子水中低8.01个百分点,表明自来水对镜铁矿具有一定的抑制作用。

图3(b)为DDA浓度为 $4.32\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ 条件下,矿浆pH值对镜铁矿可浮性的影响。可以看出,镜铁矿回收率随矿浆pH值增大呈先增大后减小的趋势,且在 $\text{pH}=8$ 时达最大值,在去离子水和自来水浮选环境下分别为83.51%和77.18%。相对于去离子水,在自来水浮选环境下镜铁矿可浮性偏低,在 $\text{pH}=12$ 时镜铁矿回收率降低12.23个百分点。总之,镜铁矿在自来水中的可浮性比在去离子水中小。

在考察不同水质条件下镜铁矿可浮性的基础上,研究DDA浓度(固定 $\text{pH}=8$)和矿浆pH值对绿泥石可浮性的影响,结果如图4所示。由图4(a)可以看出,绿泥石回收率随DDA浓度增加呈上升趋势,DDA浓度为 $2.16\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ 时,绿泥石回收率趋于稳定,此时去离子水和自来水环境下绿泥石回收率分别为81.15%和72.16%,绿泥石回收率在自来水环境下较去离子水低8.99个百分点。

图4(b)为DDA浓度 $2.16\times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ 时,不同pH值下绿泥石的回收率。与镜铁矿不同,绿泥石回收率随矿浆pH值增大而持续降低。 $\text{pH}=12$ 时,去离子水和自

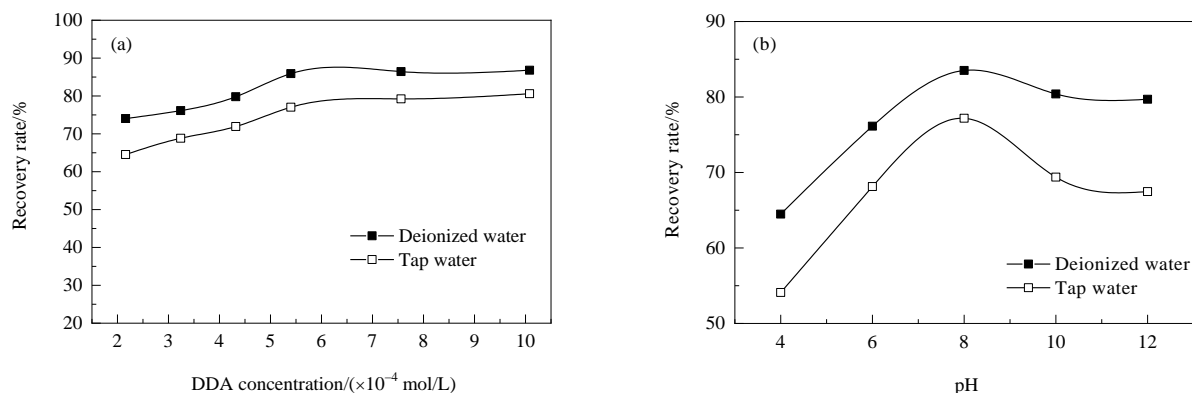


图 3 DDA 浓度和 pH 值对镜铁矿可浮性的影响

Fig.3 Effects of DDA concentrations and pH values on the floatability of specularite

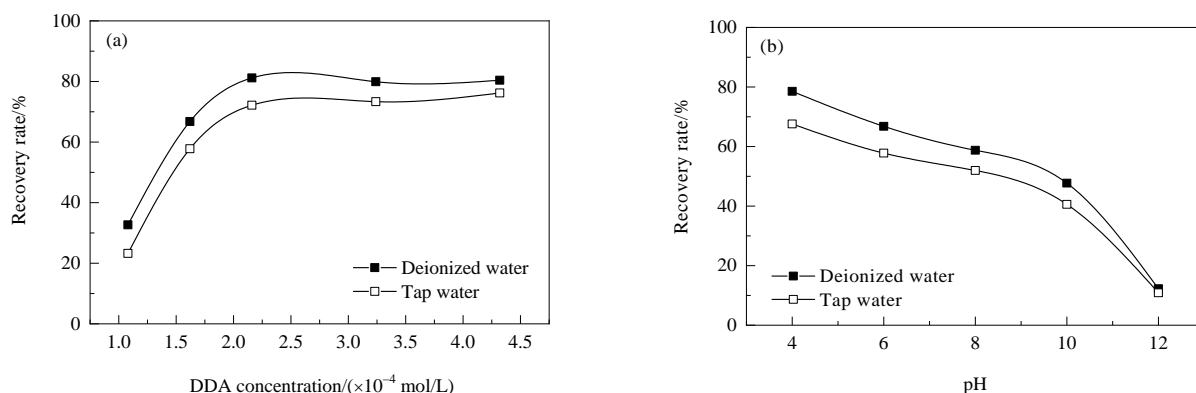


图 4 DDA 浓度和 pH 值对绿泥石可浮性的影响

Fig.4 Effects of DDA concentrations and pH values on the floatability of chlorite

来水环境下绿泥石回收率分别降低至 12.25% 和 10.88%，绿泥石在去离子水中的可浮性总体大于自来水；另外，绿泥石在两种水环境下的可浮性差异随矿浆 pH 值升高逐渐减小：如矿浆 pH=4 时，自来水体中绿泥石的回收率较去离子水体低 8.96 个百分点，而在矿浆 pH=12 时，回收率仅低 1.37 个百分点。这主要是因为高 pH 值下有效 DDA 浓度明显降低，成为影响绿泥石可浮性的主要因素。

3.1.2 自来水含量对镜铁矿和绿泥石回收率的影响

为进一步证明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响，控制 DDA 浓度 4.32×10^{-4} mol/L、矿浆 pH=6，考察不同自来水含量下两种矿物的回收率，结果如图 5 所示。可以看出，镜铁矿和绿泥石的回收率随自来水含量增大而逐渐降低，自来水含量增大至 60vol% 时，两种矿物回收率下降趋于缓慢，此时镜铁矿和绿泥石回收率与去离子水体相比分别下降 6.85 和 8.37 个百分点，进一步证明了自来水对绿泥石和镜铁矿均有一定程度的抑制作用。

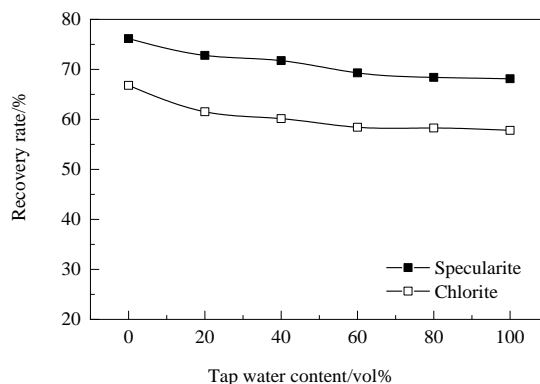


图 5 自来水含量对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响

Fig.5 Effect of tap water contents on the floatability of specularite and chlorite

3.1.3 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响

由表 2 可以看出，去离子水与自来水的主要差别在于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^{+} 浓度， Na^{+} 在 DDA 体系中对镜铁矿和绿泥石可浮性均无明显影响^[32,33]，因此单矿物可浮

性降低的原因可能在于自来水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的影响。为此, 在 $\text{pH}=6$ 、DDA 浓度 $4.32 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 条件下考察了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响, 结果如图 6 所示。可以看出, 镜铁矿和绿泥石可浮性均随 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度增大逐渐降低, 且 Mg^{2+} 作用下镜铁矿和绿泥石的回收率均低于 Ca^{2+} , 表明 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿

泥石的抑制作用比 Ca^{2+} 强。在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度为 $10.81 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 镜铁矿回收率分别下降 11.91 和 18.88 个百分点, 绿泥石回收率分别降低 7.44 和 15.45 个百分点。可见, 镜铁矿和绿泥石在自来水体系中可浮性降低主要由于自来水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对矿石的抑制作用造成的。

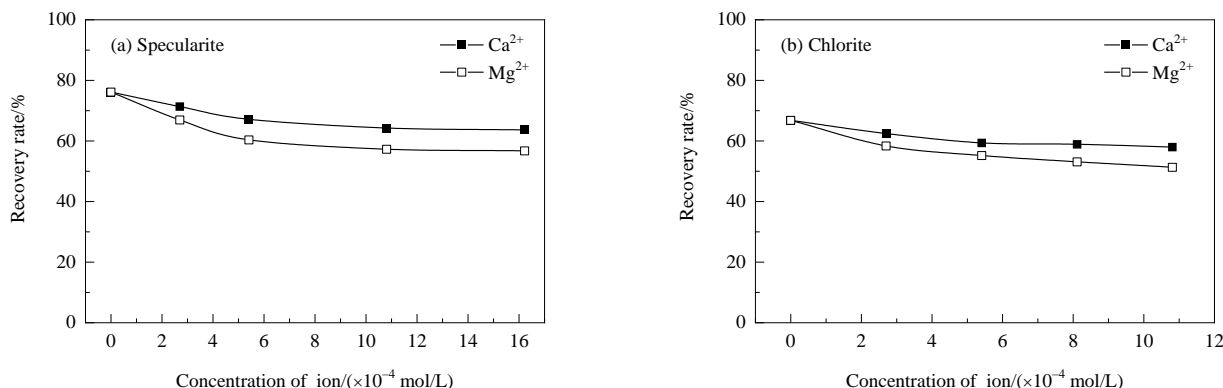


图 6 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响

Fig.6 Effects of Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations on the floatability of specularite and chlorite

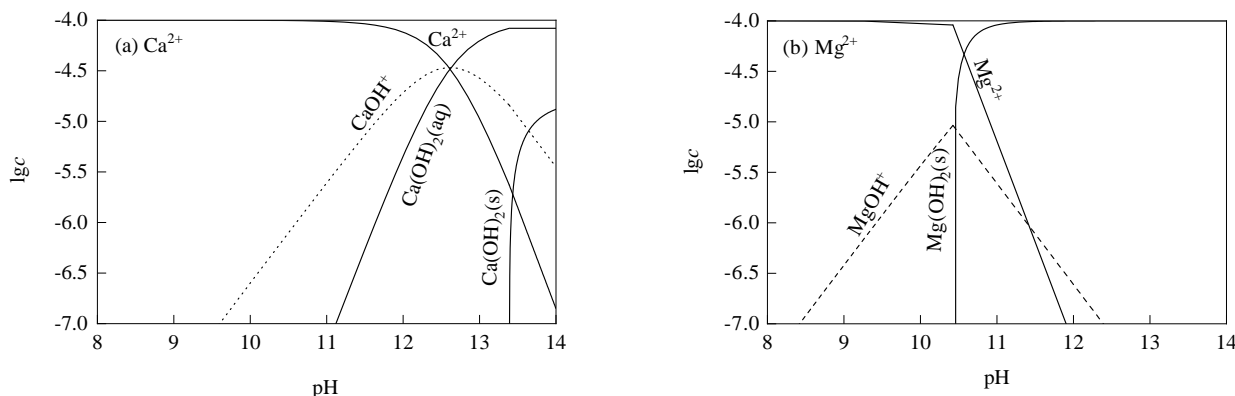


图 7 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 水解组分浓度对数曲线

Fig.7 Logarithmic plots of hydrolysis component concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+}

3.2 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石的作用机理

3.2.1 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、DDA 溶液化学分析

为研究 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石的作用机理, 通过溶液化学计算^[34], 得到金属离子浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时的组分浓度对数 ($\lg c$)— pH 关系图, 如图 7 所示。可以看出, $\text{pH} < 13.39$ 时, Ca^{2+} 主要以 Ca^{2+} 、 CaOH^+ 和 Ca(OH)_2 溶液的形式存在, $\text{pH} > 13.39$ 时, Ca^{2+} 主要以 Ca(OH)_2 沉淀的形式存在; $\text{pH} < 10.43$ 时, Mg^{2+} 主要以 Mg^{2+} 、 MgOH^+ 溶液的形式存在, $\text{pH} > 10.43$ 时, Mg^{2+} 主要以 Mg(OH)_2 沉淀的形式存在。本工作浮选实验 $\text{pH}=6$, 此时溶液中金属离子的主要存在形式为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,

因此 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 吸附是造成镜铁矿和绿泥石受抑制的主要原因。

浓度为 $4.32 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 DDA 浓度对数^[34]如图 8 所示。可以看出, 在 $\text{pH} < 10.59$ 时, DDA 主要以 RNH_3^+ 形式存在, 且浓度无明显变化, 其次为少量 $\text{RNH}_2(\text{aq})$, 在 $\text{pH}=10.59$ 时, 开始形成 RNH_2 沉淀; 在浮选 $\text{pH}=6$ 时, RNH_3^+ 组分为主要组分, 其浓度远大于分子组分浓度, DDA 分子可忽略不计; 在浮选中 DDA 主要以阳离子形式存在, 因此与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 之间存在静电斥力。

3.2.2 Zeta 电位分析

为研究 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石表面电性的

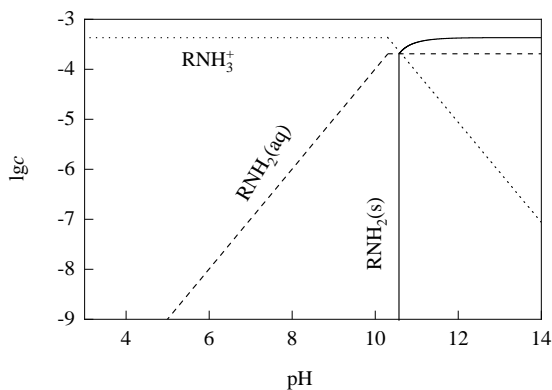


图 8 DDA 水解组分浓度对数曲线
Fig.8 Logarithmic plots of hydrolysis component concentration of DDA

影响，在金属离子浓度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 条件下，探究 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 作用前后镜铁矿和绿泥石表面电位与 pH 值之间的关系，结果如图 9 所示。可以看出，在去离子水中，

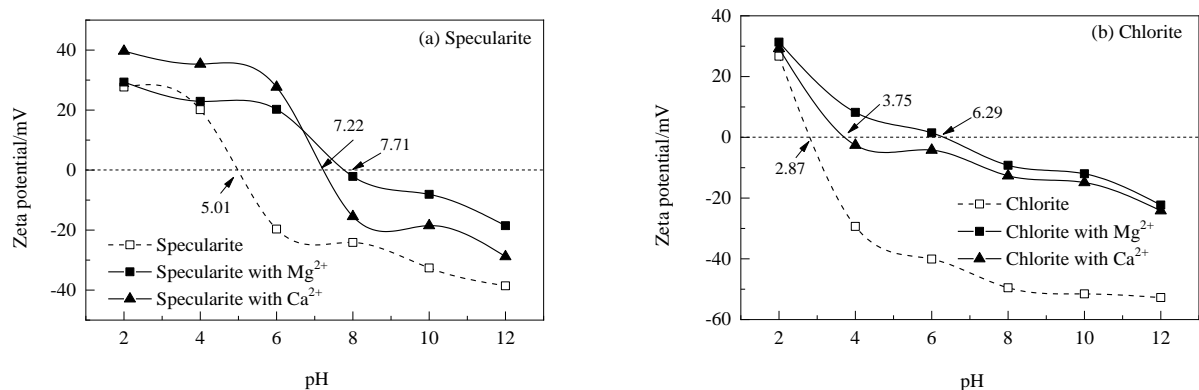


图 9 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石 Zeta 电位的影响
Fig.9 Effects of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the Zeta potential of specularite and chlorite

表 3 矿物接触角测量结果

Metal ion	With deionized water		With DDA	
	Specularite	Chlorite	Specularite	Chlorite
Without metal ion	50.4°	41.3°	74.3°	61.6°
Ca^{2+}	47.7°	40.1°	65.6°	56.2°
Mg^{2+}	45.1°	38.6°	62.8°	53.7°

3.2.3 接触角分析

为研究 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 吸附对绿泥石和镜铁矿表面润湿性的影响，在 $\text{pH}=6$ 、DDA 浓度 $4.32 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 条件下，对两种矿物与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 作用前后接触角变化进行了研究，结果见表 3。可以看出，镜铁矿的天然疏水性优于绿泥石，DDA 吸附均可增大镜铁矿和绿泥石疏水性。吸附 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 后，

镜铁矿和绿泥石的表面电位均随 pH 值升高而降低，镜铁矿和绿泥石的零电点分别为 5.01 和 2.87，与已有报道一致^[35,36]。添加 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 后，2 种单矿物的 Zeta 位均有不同程度的升高， Ca^{2+} 使镜铁矿和绿泥石的零电点分别右移至 7.22 和 3.75， Mg^{2+} 使镜铁矿和绿泥石的零电点分别右移至 7.71 和 6.29。在 pH 小于零电点时，矿物表面荷正电，但此时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 仍使矿物表面正电位升高，这主要是由于此时矿物表面整体对外表现正电性，但由于晶格取代、缺陷等原因仍有部分位置表现为负电，因此仍可吸附正电荷离子^[37]。由于捕收剂 DDA 主要依靠静电作用吸附在镜铁矿和绿泥石表面^[38,39]，而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 吸附使矿物表面电位升高，增大了 DDA 与镜铁矿和绿泥石间的静电斥力，削弱了 DDA 与镜铁矿和绿泥石间的静电吸附，因此，对镜铁矿和绿泥石产生抑制作用。

两种矿物的接触角均减小，亲水性增大；相比而言，吸附 Mg^{2+} 后两种矿物接触角均小于吸附 Ca^{2+} 后的接触角，表明 Mg^{2+} 对两种矿物的抑制作用比 Ca^{2+} 强，这与浮选和 Zeta 电位结论一致。

3.2.4 界面捕收剂浓度变化分析

波耳兹曼粒子分布理论可用于描述矿物界面捕收剂浓度变化^[33,39]。镜铁矿和绿泥石表面离子浓度变化可

描述为

$$C_s=C_0\exp[-\varphi F/(RT)]$$

(1)

式中, C_s 为矿物表面离子浓度(mol/L), C_0 为液相体内部浓度(mol/L), F 为法拉第常数(C/mol), $R=8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 为摩尔气体常数, T 为绝对温度(K), φ 为镜铁矿和绿泥石表面电位(mV), 对于硅酸盐矿物和氧化铁矿:

$$\varphi=0.059(\text{pH}_{\text{PZC}}-\text{pH})$$

(2)

式中, pH_{PZC} 为矿物零电点时 pH 值, pH 为对应于 φ 时溶液的 pH 值。

对于镜铁矿和绿泥石而言, $C_0=4.3\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, 将

图 9 中的零电点、 C_0 和 φ 带入式(1)和(2), 计算结果分别见表 4。可以看出, 在无 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作用时镜铁矿界面层 RNH_3^+ 浓度大于绿泥石, 表明在相同 DDA 浓度下, 镜铁矿的可浮性大于绿泥石, 与浮选数据一致; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作用后镜铁矿和绿泥石界面层 RNH_3^+ 浓度均明显降低, 这是因为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作用后两种矿物表面电性增大, 使 DDA 与矿物的静电作用减弱, 对镜铁矿和绿泥石产生了抑制作用; 另外, 对比 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作用后矿物界面层 RNH_3^+ 浓度可以发现, Mg^{2+} 作用后镜铁矿和绿泥石界面层 RNH_3^+ 浓度均小于 Ca^{2+} , 表明 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石的抑制作用比 Ca^{2+} 强, 这也与浮选结果一致。

表 4 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作用前后镜铁矿和绿泥石界面层 RNH_3^+ 浓度
Table 4 Concentrations of RNH_3^+ in specularite and chlorite interface layer with and without Ca^{2+} and Mg^{2+}

pH	Specularite			Chlorite		
	$C_s/(\text{mol/L})$	$C_s' /(\text{mol/L})$	$C_s'' /(\text{mol/L})$	$C_s/(\text{mol/L})$	$C_s' /(\text{mol/L})$	$C_s'' /(\text{mol/L})$
3	5.82×10^{-5}	7.72×10^{-6}	2.25×10^{-8}	4.27×10^{-7}	2.67×10^{-9}	8.67×10^{-10}
4	5.79×10^{-4}	7.67×10^{-5}	2.26×10^{-7}	4.25×10^{-6}	2.65×10^{-8}	8.62×10^{-9}
5	5.75×10^{-3}	7.62×10^{-4}	1.23×10^{-6}	4.22×10^{-5}	2.64×10^{-7}	8.56×10^{-8}
6	6.11×10^{-2}	7.58×10^{-3}	2.22×10^{-5}	4.20×10^{-4}	2.62×10^{-6}	8.51×10^{-7}
7	0.57	7.53×10^{-2}	2.22×10^{-4}	4.17×10^{-3}	2.61×10^{-5}	8.46×10^{-6}
8	5.64	0.75	2.20×10^{-3}	4.15×10^{-2}	2.59×10^{-4}	8.41×10^{-5}
9	56.17	7.44	2.18×10^{-2}	0.41	2.58×10^{-3}	8.36×10^{-4}

Notes: C_s presents the RNH_3^+ concentration in minerals' interface layer before Ca^{2+} or Mg^{2+} adsorption, C_s' and C_s'' present the RNH_3^+ concentration in minerals' interface layer after Ca^{2+} and Mg^{2+} adsorption, respectively.

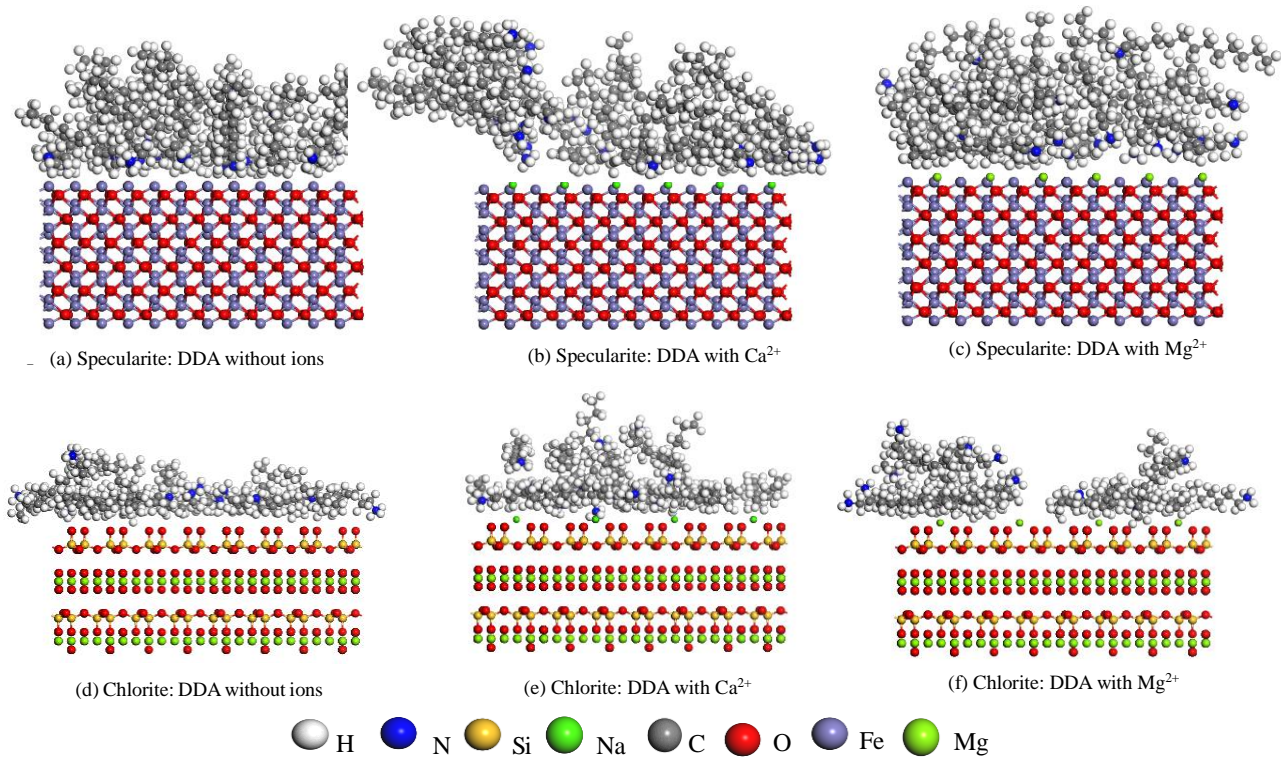


图 10 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 吸附对 DDA 在镜铁矿(001)和绿泥石(001)面上的吸附平衡结构的影响

Fig.10 Effects of Ca^{2+} and Mg^{2+} adsorption on the spatial equilibrium structure of DDA on specularite (001) and chlorite (001) surfaces

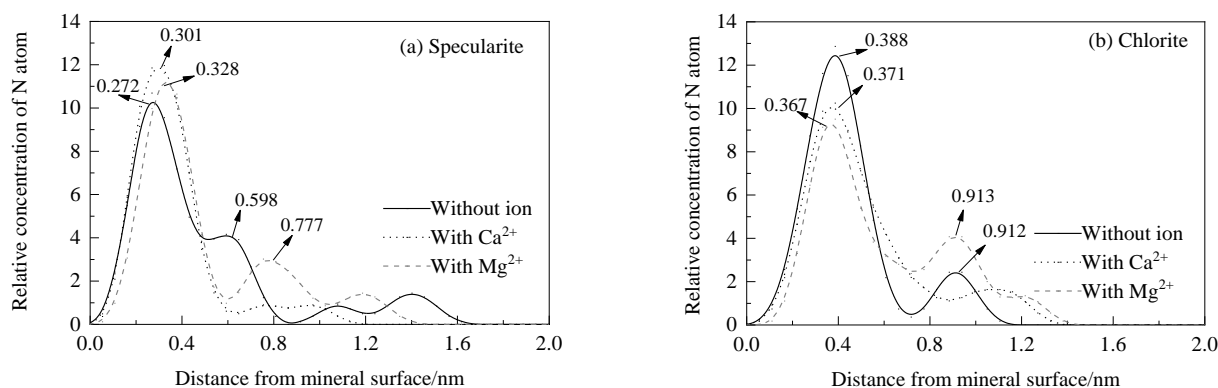


图 11 Ca^{2+} , Mg^{2+} 作用后镜铁矿(001)和绿泥石(001)面法线方向极性基 N 原子浓度分布曲线

Fig.11 The concentration profile of N atoms of polar group in the normal direction of specularite (001) and chlorite (001) surface with and without Ca^{2+} and Mg^{2+} adsorption

3.2.5 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石作用的分子动力学分析

图 10(a)~10(c)为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 作用前后 DDA 在镜铁矿(001)面上的吸附平衡结构。在无 Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附时, DDA 紧密吸附在镜铁矿表面, 且极性基朝向镜铁矿。镜铁矿表面吸附 Ca^{2+} , Mg^{2+} 后, DDA 在镜铁矿表面吸附状态松散度增强, 且部分极性基远离矿物表面, 表明 Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附使 DDA 在镜铁矿表面的吸附作用减弱。

由图 10(d)~10(f)可知, 对于绿泥石, 在无 Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附情况下 DDA 吸附比较紧密, 当 Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附在绿泥石表面后, DDA 分子无序化加剧; Mg^{2+} 作用后部分 DDA 分子出现极性基方向反转现象。由于 Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附增大了镜铁矿和绿泥石表面电性, 使 DDA 与矿物表面的静电斥力增加, 进而增大了 DDA 与矿物表面的吸附间距, 具体数值如图 11 所示。

对于镜铁矿而言, 在无 Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附时, DDA 极性基主要分布在 0.272 nm 处, Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附后, 极性基法向浓度分布距离增大, 极性基分别迁移至 0.301 和 0.328 nm 处。表明 Ca^{2+} , Mg^{2+} 降低了矿物表面 DDA 浓度, 使矿石的可浮性下降。绿泥石表面极性基法向浓度分布变化与镜铁矿略有不同, Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附使 DDA 极性基由 0.388 nm 处分别迁移至 0.371 和 0.367 nm 处。 Ca^{2+} , Mg^{2+} 虽然未能增大 DDA 与绿泥石的吸附间距, 但 Ca^{2+} , Mg^{2+} 使 DDA 吸附浓度下降明显。另外, Mg^{2+} 吸附对 DDA 在绿泥石和镜铁矿表面吸附的影响大于 Ca^{2+} , 这与浮选结果中 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石的抑制作用大于 Ca^{2+} 是一致的。

4 结 论

以十二胺(DDA)为捕收剂, 研究了水中 Ca^{2+} , Mg^{2+}

对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响, 通过 Zeta 电位检测、理论计算和分子动力学模拟, 明确了 Ca^{2+} , Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石的抑制机理, 得到如下结论:

(1) 自来水对镜铁矿和绿泥石有一定程度的抑制作用, 且抑制效果随浮选用水中自来水含量升高而不断增强; 与去离子水浮选环境相比, 自来水使镜铁矿和绿泥石回收率分别下降了 8.01 和 8.99 个百分点。

(2) 自来水浮选环境中镜铁矿和绿泥石可浮性下降的主要原因是自来水中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的抑制作用, 去离子水浮选环境中外加 Ca^{2+} , Mg^{2+} 可使镜铁矿回收率分别下降 11.91 和 18.88 个百分点, 同时使绿泥石回收率分别降低了 7.44 和 15.45 个百分点。

(3) Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附会使镜铁矿和绿泥石表面电位升高, 减弱了 DDA 与矿物之间的静电吸附作用, 造成镜铁矿和绿泥石接触角减小亲水性增大、界面层内 RNH_3^+ 浓度降低, 一定程度上抑制了镜铁矿和绿泥石的上浮, 且 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石的抑制作用比 Ca^{2+} 强。

(4) Ca^{2+} , Mg^{2+} 吸附使镜铁矿和绿泥石表面与 DDA 的吸附间距增大且吸附层中的 DDA 分子松散度变大, 使镜铁矿和绿泥石可浮性下降。

参考文献

- [1] 梅光军, 薛玉兰, 余永富. 赤铁矿与含铁硅酸盐浮选分离的研究进展与前景 [J]. 金属矿山, 1999, (3): 24-28.
Mei G J, Xue Y L, Yu Y F. Advance in the study on flotation separation of hematite from iron-containing silicates and its prospect [J]. Metal Mine, 1999, (3): 24-28.
- [2] 宋春振, 李树敏, 冯惠敏, 等. 我国绿泥石资源特征及其工业利用 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009, (5): 57-59.
Song C Z, Li S M, Feng H M, et al. The characteristics and its industrial use of China's chlorite mineral resources [J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2009, (5): 57-59.

- [3] 饶强, 戴朝成, 张怀胜, 等. 绿泥石在三大岩中的赋存状态和成因 [J]. 四川地质学报, 2016, 36(4): 561–566.
Rao Q, Dai Z C, Zhang H S, et al. Occurrence and origin of chlorite in sedimentary, igneous and metamorphic rocks [J]. Acta Geologica Sichuan, 2016, 36(4): 561–566.
- [4] 赵玉卿, 黄秉雄, 刘磊, 等. 蛇纹石、绿泥石、滑石的可浮性及抑制方法综述 [J]. 矿产综合利用, 2018, (2): 7–11.
Zhao Y Q, Huang B X, Liu L, et al. Summary of serpentine, chlorite, talc floatability and rejecting [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018, (2): 7–11.
- [5] 顾幅华, 朴正杰, 邹毅仁, 等. 阴离子淀粉对铝硅酸盐矿物浮选的影响及机理研究 [J]. 矿冶工程, 2010, 30(2): 28–30, 34.
Gu G H, Piao Z J, Zou Y R, et al. Effect of anionic starch on floatability of aluminosilicate minerals and mechanism thereof [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(2): 28–30, 34.
- [6] 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 结晶学与矿物学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 356.
Zhao S R, Bian Q J, Ling Q C. Crystallography and mineralogy [M]. Beijing: Higher Education Press, 2011: 356.
- [7] 陈雯, 周瑜林, 李文凤. 新型铁矿阴离子捕收剂的溶解特性研究及应用 [J]. 矿冶工程, 2015, 35(6): 42–45.
Chen W, Zhou Y L, Li W F. Research on solubility properties of new anionic iron ore collector and corresponding application [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(6): 42–45.
- [8] 杨斌, 印万忠, 付亚峰, 等. 柠檬酸对微细粒绿泥石夹带行为的影响 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 116–120, 131.
Yang B, Yin W Z, Fu Y F, et al. Effect of citric acid on entrainment behavior of fine chlorite [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2019, 40(4): 116–120, 131.
- [9] 刘丽芬, 张正兴, 谢春龙, 等. 水质对胶磷矿浮选效果的影响 [J]. 磷肥与复肥, 2013, 28(6): 77–78.
Liu L F, Zhang Z X, Xie C L, et al. Effect of water quality on flotation of colophonite [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2013, 28(6): 77–78.
- [10] 孙昊, 孙体昌, 朱阳戈, 等. 水质对十二酸浮选分离菱镁矿与白云石的影响研究 [J]. 有色金属(选矿部分), 2017, (5): 89–92.
Sun H, Sun T C, Zhu Y G, et al. Study on the effect of water quality on flotation separation of magnesite and dolomite [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2017, (5): 89–92.
- [11] 史砚春, 熊丽青. 水的硬度对赤铁矿反浮选的影响 [J]. 中国高新技术企业, 2015, (21): 164–165.
Shi Y C, Xiong L Q. The influence of water hardness on the hematite reverses flotation [J]. China High-Tech Enterprises, 2015, (21): 164–165.
- [12] 何跃, 张丽丽. 不同水质对酒钢选烧厂浮选指标的影响 [J]. 酒钢科技, 2018, (4): 23–28, 54.
He Y, Zhang L L. Influence of different water quality on flotation index of mineral processing and sintering plant in JISCO [J]. Jiugang Science and Technology, 2018, (4): 23–28, 54.
- [13] Raghavan S, Hsu L L. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores [J]. International Journal of Mineral Processing, 1984, 12(1/2/3): 145–162.
- [14] Ikumapayi F, Makitalo M, Johansson B, et al. Recycling of process water in sulphide flotation: effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena [J]. Minerals Engineering, 2012, 39: 77–88.
- [15] Rao S R, Espinosa-Gomez R, Finch J A, et al. Effects of water chemistry on the flotation of pyrochlore and silicate minerals [J]. Minerals Engineering, 1988, 1(3): 189–202.
- [16] Rabieh A, Albijanic B, Eksteen J. Influence of grinding media and water quality on flotation performance of gold bearing pyrite [J]. Minerals Engineering, 2017, 112: 68–76.
- [17] Park K, Choi J, Gomezflores A, et al. Flotation behavior of arsenopyrite and pyrite, and their selective separation [J]. Materials Transactions, 2015, 56(3): 435–440.
- [18] Li Y B, Zhu H J, Li W Q, et al. A fundamental study of chalcopyrite flotation in sea water using sodium silicate [J]. Minerals Engineering, 2019, 139: 105862.
- [19] Shengo L M, Gaydardzhiev S, Kalenga N M. Assessment of water quality effects on flotation of copper–cobalt oxide ore [J]. Minerals Engineering, 2014, 65: 145–148.
- [20] Guo C Y, Montgomery P B, Wheeler L T. Force field comparisons of the heat capacity of carbon nanotubes [J]. Molecular Simulation Taylor & Francis, 2006, 32(10/11): 839–848.
- [21] Filippov L O, Filippova I V, Severov V V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: the role of Fe-bearing silicates [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(2): 91–98.
- [22] Ma X, Marques M, Gontijo C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of vale iron ore [J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(3/4): 179–183.
- [23] Jiao F, Dong L Y, Qin W Q, et al. Flotation separation of scheelite from calcite using pectin as depressant [J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 120–128.
- [24] Li L X, Hao H Q, Yuan Z T, et al. Molecular dynamics simulation of siderite-hematite-quartz flotation with sodium oleate [J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 557–563.
- [25] Mookherjee M, Mainprice D. Unusually large shear wave anisotropy for chlorite in subduction zone settings [J]. Geophysical Research Letters, 2014, 41(5): 1506–1513.
- [26] Liu W B, Liu W G, Wang B Y, et al. Molecular-level insights into the adsorption of a hydroxy-containing tertiary amine collector on the surface of magnesite ore [J]. Powder Technology, 2019, 355: 700–707.
- [27] Li B, Guo J Y, Albijanic B, et al. Understanding flotation mechanism of nonionic surfactants with different polarity on kaolinite as a gangue mineral: an experimental and simulation study [J]. Minerals Engineering, 2020, 148: 106226.
- [28] Svård M, Rasmuson A C. Force fields and point charges for crystal structure modeling [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(6): 2899–2912.
- [29] Wells B A, Chaffee A L. Ewald summation for molecular simulations [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2015, 11(8): 3684–3695.
- [30] Dinpajoo M, Keasler S J, Truhlar D G, et al. Assessing group-based cutoffs and the Ewald method for electrostatic interactions in clusters and in saturated, superheated, and supersaturated vapor phases of dipolar molecules [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2011, 130(1): 83–93.
- [31] Hu Y H, Gao Z Y, Sun W, et al. Anisotropic surface energies and adsorption behaviors of scheelite crystal [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 415: 439–448.
- [32] 郑贵山, 刘炯天. 水的硬度对赤铁矿反浮选的影响 [J]. 中国矿业, 2009, 18(8): 68–71.
Zheng G S, Liu J T. The influence of water hardness on the hematite

- reverses flotation [J]. China Mining Magazine, 2009, 18(8): 68–71.
- [33] 李明阳, 陈泽, 胡义明, 等. 霓石溶出金属离子对镜铁矿、霓石可浮性的影响 [J]. 金属矿山, 2019, (4): 53–57.
- Li M Y, Chen Z, Hu Y M, et al. Effect of dissolved metal ions from aegirite on the floatability of specularite and aegirite [J]. Metal Mine, 2019, (4): 53–57.
- [34] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学 [M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1988: 132–134.
- Wang D Z, Hu Y H. Flotation solution chemistry [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 132–134.
- [35] Yin W Z, Wang D H, Drelich J W, et al. Reverse flotation separation of hematite from quartz assisted with magnetic seeding aggregation [J]. Minerals Engineering, 2019, 139: 105873.
- [36] Yin W Z, Fu Y F, Yao J, et al. Study on the dispersion mechanism of citric acid on chlorite in hematite reverse flotation system [J]. Minerals, 2017, 7(11): 221.
- [37] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 196–222.
- Sun C Y, Yin W Z. Flotation principles of silicate minerals [M]. Beijing: Science Press, 2001: 196–222.
- [38] Gao Z Y, Sun W, Hu Y H. New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: an adsorption model [J]. Minerals Engineering, 2015, 79: 54–61.
- [39] 卢佳, 高惠民, 金俊勋, 等. 钙离子对红柱石浮选的影响及作用机理 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1311–1315.
- Lu J, Gao H M, Jin J X, et al. Effect and mechanism of calcium ion on flotation of andalusite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(6): 1311–1315.