

浑浊红球菌对锡石的浮选性能及作用机理^①

蓝丽红^{1,2,3}, 马忻狄^{1,2,3}, 郑锡瀚^{1,2,3}, 杨卓^{1,2,3}, 杜慧聪^{1,2,3}, 蓝平^{1,2,3}, 柳春⁴

(1.广西民族大学化学化工学院, 广西南宁 530006; 2.广西多糖材料与改性重点实验室, 广西南宁 530006; 3.广西高校化学与生物转化过程新技术重点实验室, 广西南宁 530006; 4.中国科技开发院广西分院, 广西南宁 530023)

摘要:研究了以浑浊红球菌为微生物浮选捕收剂时锡石、方解石和石英砂纯矿物的浮选回收率。结果表明,在 pH=4、浑浊红球菌浓度 1.24 g/L 时,3 种矿物的回收率分别为 82.07%、45.42% 和 13.66%。通过表面电位和表面张力测定等手段探究了浑浊红球菌捕收剂分子与锡石表面作用机理。并以浑浊红球菌为捕收剂、水玻璃为抑制剂,对实际锡矿进行了开路浮选实验,锡精矿锡品位由 3.98% 提高到了 23.83%。

关键词: 锡石; 浑浊红球菌; 捕收剂; 生物选矿; 微生物药剂

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.015

文章编号: 0253-6099(2023)01-0067-05

Flotation Performance and Separation Mechanism of Cassiterite with *Rhodococcus Opacus*

LAN Lihong^{1,2,3}, MA Xindi^{1,2,3}, ZHENG Xihan^{1,2,3}, YANG Zhuo^{1,2,3}, DU Huichong^{1,2,3}, LAN Ping^{1,2,3}, LIU Chun⁴

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, Guangxi, China; 2. Guangxi Key Laboratory for Polysaccharide Materials and Modifications, Nanning 530006, Guangxi, China; 3. Key Laboratory of Chemical and Biological Transformation Process of Guangxi Higher Education Institutes, Nanning 530006, Guangxi, China; 4. Guangxi Branch of China Institute of Science and Technology Development, Nanning 530023, Guangxi, China)

Abstract: *Rhodococcus opacus* (R opacus) was taken as a microbe collector in a flotation experiment to investigate the recoveries of cassiterite, calcite and quartz pure minerals. The results show that, with pulp pH as 4 and R opacus dosage as 1.24 g/L, the recoveries of these three minerals were correspondingly 82.07%, 45.42% and 13.66%. The interaction mechanism between R opacus and cassiterite was investigated by measuring zeta potential and surface tension. Finally, an open-circuit flotation experiment of tin ore was carried out with R opacus as the collector and sodium silicate as the depressant, showing that the grade of tin concentrate was improved from 3.98% to 23.83%.

Key words: cassiterite; *Rhodococcus opacus* (R opacus); collector; biological beneficiation; microbial collector

中国有着丰富的锡矿资源,现已探明储量和保有储量位居世界第一^[1]。但我国庞大的人口基数所带来的对锡金属的巨大需求量导致锡矿资源快速消耗^[2]。在锡石重选过程中伴随细粒锡石流失,从重选尾矿中回收细粒锡石是提高锡石回收率的重要手段^[3]。

锡矿浮选捕收剂主要有丁基黄药、乙基黄药^[4]、羧酸捕收剂^[5]、异羟肟酸酯捕收剂^[6]等常规捕收剂,CS-6、ZK-9^[7]、TM 药剂^[8]、DDAB^[9]等新型捕收剂以及

BK411 和 BK412^[10]、YK-SN 和 SN-75 等组合捕收剂^[11]。尽管这些捕收剂都具有较好的浮选捕收效果,但利用化学药剂进行浮选带来高产量的同时,也造成了严重的环境破坏。已有研究表明芽孢杆菌^[12]等微生物可作为捕收剂应用于矿物浮选中以提高矿物浮选回收率,微生物型浮选药剂可以特异性吸附在矿石表面,影响矿石表面性质^[13]。

本文选用好氧革兰氏阳性放线菌——浑浊红球菌

① 收稿日期: 2022-08-22

基金项目: 广西生物多糖分离纯化及改性研究平台建设(桂科 ZY18076005)

作者简介: 蓝丽红(1972—),女,广西人,博士,教授,主要研究方向为浮选药剂及工艺。

通信作者: 柳春(1975—),女,广西南宁人,高级工程师,主要研究方向为浮选药剂及工艺。

(R opacus)为微生物捕收剂,对微细粒锡石以及矿泥中主要伴生矿石方解石和石英砂进行浮选研究,探究 R opacus 对 3 种矿物浮选回收率的影响,同时通过表面电位和表面张力测定研究 R opacus 在锡矿表面的吸附机理。

1 实验材料、设备及实验方法

1.1 实验材料

实验材料包括浑浊红球菌 (R opacus, 中国普通微生物菌种保藏中心提供)、锡石 (广西南丹大厂, 纯度 98.0%)、石英砂 (国药化学集团化学试剂有限公司, 纯度大于 99.0%)、方解石 (国药化学集团化学试剂有限公司, 纯度大于 99.0%)、锡矿 (广西南丹大厂) 等。锡矿化学多元素分析结果如表 1。

表 1 锡矿化学多元素分析结果 (质量分数) %

Cu	Fe	S	Zn	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sn
0.015	2.62	0.77	0.052	3.48	4.02	13.11	66.79	3.98

1.2 实验设备

实验设备包括 TU-1810 紫外-可见分光光度计、TGL-16G 冷冻高速离心机、XFGC 充气挂槽浮选机等。

1.3 实验方法

1.3.1 微生物悬浮液制备实验

取 3 g 蛋白胨和 0.5 g NaCl, 以蒸馏水调配出 100 mL 混合液, 调节 pH=7.2, 制成培养基。将培养基装入锥形瓶, 包扎好放入高压灭菌锅灭菌 30 min 后取出, 冷却至室温, 接种浑浊红球菌。在培养温度 28 °C、转速 150 r/min 的摇床中培养, 培养时间 48 h。将培养好的菌液放入离心机中离心, 调节转速 1 000 r/min, 离心 5 min, 去除培养液中的沉淀物质。再在 10 000 r/min 条件下离心 15 min, 得到湿润的菌泥, 用蒸馏水将菌泥分散后再次离心, 此过程重复 3 次, 称重记录菌泥湿重后加入 0.5% NaCl 配成不同浓度的菌悬浮液, 放于冰箱 (4 °C) 保存备用。

1.3.2 浮选实验

25 °C 下, 取 -13 μm 粒级纯矿物 4 g 放入 80 mL 浮选槽中, 加入已知浓度菌液至 80 mL 刻度, 用盐酸或氢氧化钠溶液调节矿浆 pH 值, 调浆 5 min 后加入抑制剂充气浮选 5 min。将泡沫产物与尾矿分别抽滤、干燥、称重并计算回收率。

1.3.3 测定方法

采用滴定法测定锡品位。采用接触角测角仪测定

接触角, 测量 9 次, 取平均值。采用马尔文表面电位仪测定矿物以及加入了细菌悬浮液的矿物在不同 pH 值下的表面电位, 循环测定 7 次, 取平均值^[14]。

2 结果与讨论

2.1 R opacus 对纯矿物可浮性的影响

pH=4 时, 以 R opacus 为捕收剂, 对 3 种纯矿物进行浮选实验, R opacus 用量与矿物浮选回收率的关系如图 1 所示。

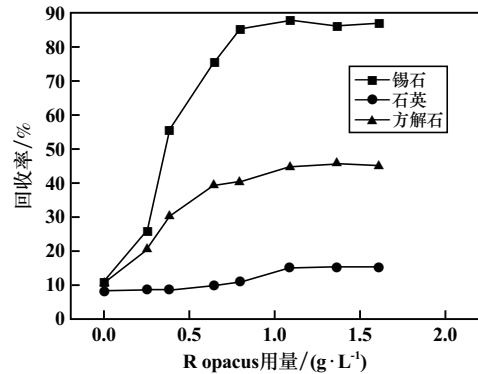


图 1 R opacus 用量对纯矿物可浮性的影响

从图 1 可知, 不添加捕收剂时, 3 种矿物浮选回收率在 10% 左右浮动。增大 R opacus 浓度, 3 种矿物浮选回收率均提高。R opacus 用量对锡石浮选回收率的影响明显大于石英砂和方解石, 当 R opacus 浓度达到 1.0 g/L 后, 锡石浮选回收率达到 80% 以上, 石英砂回收率在 15% 以下, 方解石回收率达到 40%。

2.2 pH 值对纯矿物浮选回收率的影响

以 R opacus 为捕收剂, 菌液浓度 1.24 g/L, 在不同 pH 值下对 3 种纯矿物进行浮选实验, pH 值对纯矿物浮选回收率的影响如图 2 所示。

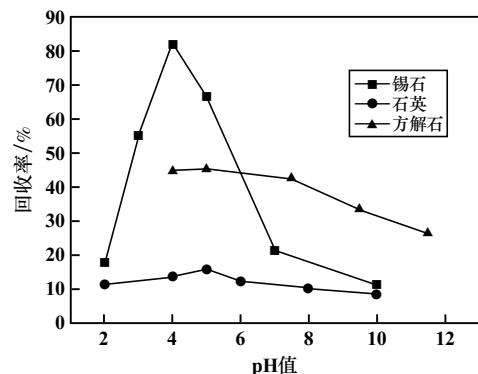


图 2 pH 值对纯矿物浮选回收率的影响

从图 2 可知, 锡石回收率随 pH 值增大先增大后减小, pH=4 时, 锡石回收率达到峰值, 为 82.07%; 方解石回收率随 pH 值增大逐渐减小, pH=5 时回收率达

到峰值,为 45.42%;石英砂回收率受 pH 值影响较小。

2.3 抑制剂对纯矿物可浮性的影响

pH=4 时,以水玻璃为抑制剂、R opacus 为捕收剂,在 R opacus 用量 1.24 g/L 时探究了抑制剂浓度对 3 种纯矿物浮选回收率影响,结果如图 3 所示。

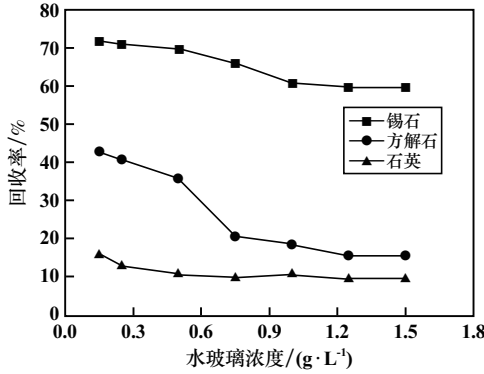


图 3 水玻璃浓度对纯矿物浮选回收率的影响

由图 3 可知,加入水玻璃后,随水玻璃浓度增加,方解石回收率逐渐下降,水玻璃浓度增大到 0.8 g/L 后,方解石可浮性被高度抑制,其回收率降到 15% 以下。加入水玻璃后,锡石浮选回收率有小幅度下降,总体来看影响不大。由于石英砂本身不浮,水玻璃对其抑制效果不明显。

2.4 水玻璃对 R opacus 活性的影响

通过简单的倒平板实验,测试了水玻璃对 R opacus 生长情况及活性影响,图 4 为加入不同浓度水玻璃后菌的生长情况。

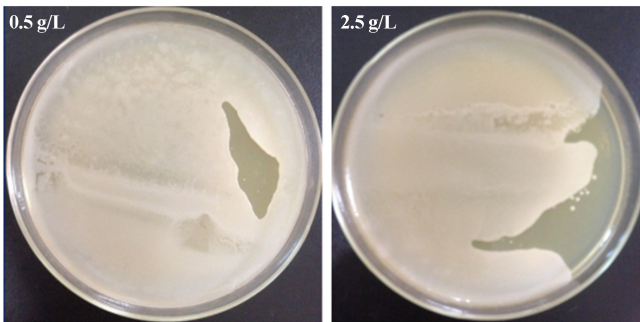


图 4 水玻璃对 R opacus 平板生长的影响

从图 4 可以看出,在固体培养基中加入 0.5 g/L 和 2.5 g/L 水玻璃后接入等量 R opacus 菌种,生长 48 h,发现 R opacus 依旧能在平板上快速生长,且菌落形态正常,说明水玻璃不会对 R opacus 活性产生明显影响。

2.5 R opacus 对矿物表面电位的影响

R opacus 对锡石、石英砂、方解石表面电位的影响如图 5~7 所示。

从图 5 可以看出,锡石与 R opacus 作用后,等电

点从 pH=4 变化到 pH=2.5。不同 pH 值下表面电位变化程度不同,pH=4 时表面电位变化最明显,这与相同条件下锡石浮选回收率最大相符,说明表面电位的变化对回收率有一定影响。

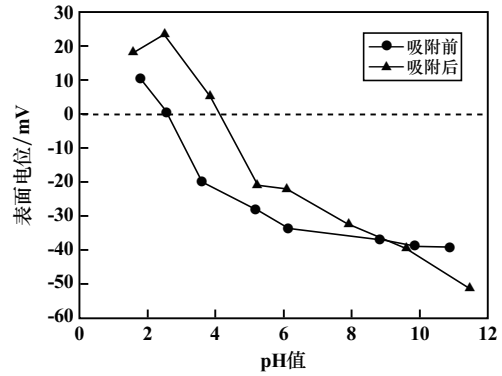


图 5 锡石与 R opacus 作用前后表面电位变化

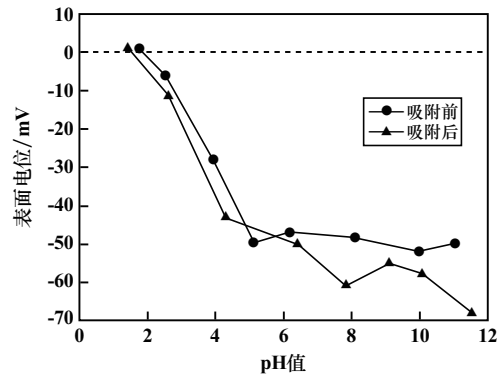


图 6 石英砂与 R opacus 作用前后表面电位变化

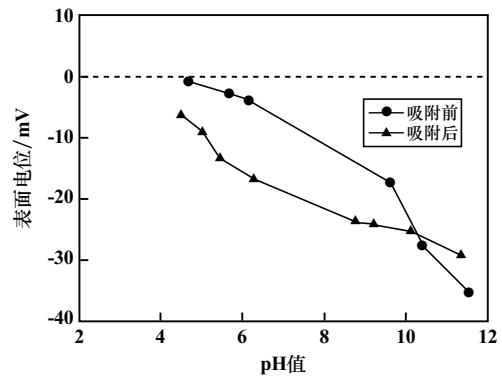


图 7 方解石与 R opacus 作用前后表面电位变化

从图 6 可以看出,石英砂等电点在 pH=2 附近,与文献值相符,与 R opacus 作用前后,不同 pH 值下,其等电点基本没有变化。这一结果与石英砂纯矿物浮选时回收率低、且变化幅度不明显相吻合。电位变化情况也说明 R opacus 对石英砂可浮性影响不大。

由图 7 可知,方解石与 R opacus 作用后表面电位亦有明显变化。与 R opacus 作用后,方解石等电点减

小。pH=4~10时,方解石表面电位变化明显,纯矿物浮选实验中,相同pH值范围内方解石有较好的可浮性,两项数据保持相同趋势。

通过表面电位的测定发现,锡石和方解石在与R opacus作用后,表面电位发生了明显改变,石英砂基本没有变化,这与浮选试验中R opacus能使锡石和方解石上浮而石英砂不浮相吻合,说明R opacus能吸附到锡石和方解石表面,使这两种矿石表面性质发生变化。

2.6 R opacus 悬浮液的表面张力

在制备R opacus悬浮液时发现R opacus悬浮液在摇晃后很容易起泡,且气泡可以在一段时间内保持形态不易破灭。通过表面张力仪测定不同浓度菌悬浮液的表面张力以及pH值对表面张力的影响,结果如图8~9所示。

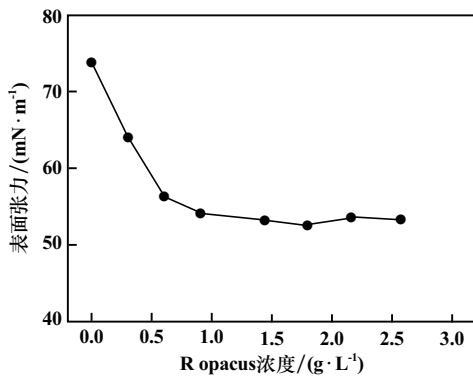


图8 R opacus 悬浮液表面张力

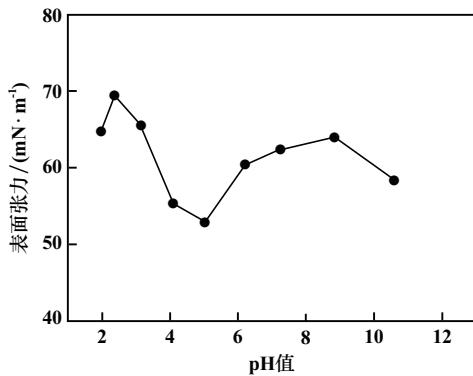


图9 pH值对R opacus 悬浮液表面张力的影响

从图8可知,室温下空白水的表面张力为73 mN/m,与标准值误差较小,R opacus悬浮液表面张力随着菌液浓度增大逐渐减小,当菌液浓度增大到0.91 g/L后,表面张力不再减小,保持在53 mN/m。从图9可知,当菌液浓度为0.91 g/L、pH=5时悬浮液表面张力最小,为52.96 mN/m。这与锡石浮选回收率最高时的pH值和浓度值均相差不大,说明在表面张力最小值附近时R opacus对锡石具有较好的捕收效果。

2.7 开路浮选实验

25℃下,以R opacus为捕收剂、水玻璃为抑制剂,对来自广西南丹大厂的锡品位3.98%的-74+38 μm粒级实际锡矿进行了开路浮选实验,菌液浓度1.58 g/L,水玻璃浓度1.0 g/L,实验流程见图10,结果见表2。

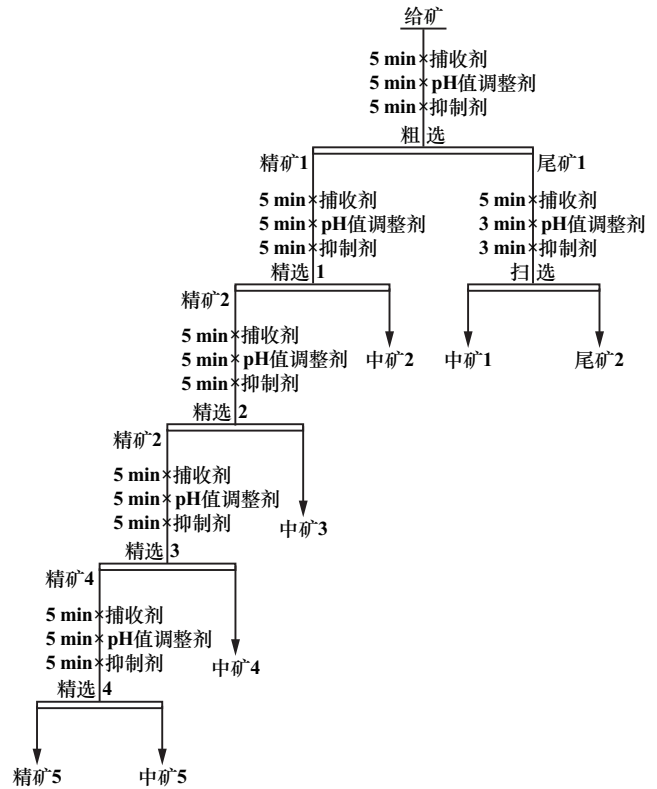


图10 开路浮选实验流程

表2 开路浮选实验结果

产品名称	产率/%	锡品位/%	回收率/%
精矿5	7.10	23.83	18.06
中矿5	4.70	15.63	2.47
中矿4	3.90	9.34	3.21
中矿3	5.10	4.70	4.68
中矿2	11.00	2.09	10.81
中矿1	3.50	4.34	8.99
尾矿2	64.60	0.87	51.78
给矿	100.00	3.98	100.00

从表2可知,经过5次浮选开路实验后,锡矿品位从3.98%提高到23.83%,说明以R opacus为捕收剂、水玻璃为抑制剂,能从锡矿中分离锡石。

3 结 论

1) 以R opacus为捕收剂进行纯矿物浮选,锡石和方解石最大回收率分别为87.90%和45.64%,石英砂回收率在15%以下。pH值是影响R opacus对锡石回收率的主要因素,pH=4时锡石回收率最大。水玻璃

能有效抑制方解石, 当其浓度达到 1.0 g/L 后, 方解石回收率下降至 15%; 水玻璃对 R opacus 活性没有明显影响。

2) R opacus 浓度达到 1.0 g/L 后, 其悬浮液表面张力可以降到 53 mN/m, 在 pH = 5 时表面活性最强。在实际矿物浮选中, 能较好地提高锡矿品位。

3) R opacus 能使锡石和方解石表面电位明显改变, 而石英砂基本不变, 有效调节了锡石和方解石表面湿润性, 这与浮选实验结果相吻合。

4) R opacus 悬浮液最小的表面张力对应的浓度值和 pH 值与获得锡石最大浮选回收率的条件基本一致。

参考文献:

- [1] 唐雪峰, 赵洪冬. 脱泥-浮选工艺回收极微细粒锡石试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1): 41-44.
- [2] SU Z, ZHANG Y, LIU B, et al. Extraction and Separation of Tin from Tin-Bearing Secondary Resources: A Review[J]. JOM, 2017, 69(11): 2364-2372.
- [3] 汪泰. “重-浮-重”联合流程回收低品位细粒锡石[J]. 矿冶工程, 2015, 35(6): 68-71.
- [4] 李方旭, 周晓彤, 林日孝. 水杨羟肟酸的相转移催化合成及对锡石的浮选性能[J]. 矿冶工程, 2021, 41(3): 42-45.
- [5] 邱丽娜, 张旭, 赵志强, 等. 锡矿尾矿多金属联合分选综合利用试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(4): 41-45.

- [6] 郭文达, 朱一民, 王鹏, 等. 新型酰胺基羧酸捕收剂 DWD-1 用于铁矿反浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2016(3): 22-25.
- [7] YIN W Z, WANG J Z. Effects of particle size and particle interactions on scheelite flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 3682-3687.
- [8] 熊宗彪, 蒋泽斌, 李春林, 等. 用新型锡石捕收剂 CS-6 优化广西某细粒锡石的回收[J]. 金属矿山, 2018(9): 117-120.
- [9] 余佩萍, 余永富, 许向阳. 新型捕收剂作用下赤铁矿与胶磷矿的分选及机理[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2013, 23(2): 501-507.
- [10] YU Kanping, YU Yongfu, XU Xiangyang. Separation behavior and mechanism of hematite and Collophane in the presence of collector RFP-138[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 501-507.
- [11] 杨帆, 杨耀辉, 刘红尾, 等. 新型季铵盐捕收剂对白钨矿和方解石的常温浮选分离[J]. 中国有色金属学报, 2012(5): 200-206.
- [12] Yanbo S. Research on Flotation of Low-grade Tungsten-Tin from a Certain Multi-metal Ore[J]. Mining Engineering, 2015, 13(5): 19-22.
- [13] Balasubramanian V, Honnavar R, Sankaran S. Basic studies on the role of components of Bacillus megaterium as flotation biocollectors in sulphide mineral separation[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2014, 98(6): 2719-2728.
- [14] Gungoren C, Guven O, Cinar M, et al. An investigation of the effect of clay type on coal flotation along with DLVO theoretical analyses[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2020, 40(3): 210-222.

引用本文: 蓝丽红, 马忻狄, 郑锡瀚, 等. 浑浊红球菌对锡石的浮选性能及作用机理[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 67-71.

(上接第 66 页)

检测, 可以确定选矿工艺原则流程, 并且可以确定试验中原磨矿细度需达到 -74 μm 粒级占 70% 以上、再磨细度需达到 -20 μm 粒级占 75%, 这对选矿工艺流程选择具有很好的指导意义。

参考文献:

- [1] U S Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2021[DB/OL]. <https://www.usgs.gov/>.
- [2] 李鹏远, 周平, 唐金荣, 等. 中国铜矿资源供应风险识别与评价: 基于长周期历史数据分析预测法[J]. 中国矿业, 2019(7): 44-51.
- [3] 跻身全球 30 大铜资源生产商行列的中国五大铜矿公司[J]. 矿产勘查, 2020, 11(12): 2627.
- [4] 胡熙庚. 有色金属硫化矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [5] 张曙光, 简胜, 唐鑫, 等. 某低品位细粒嵌布硫化铜矿选矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(6): 77-80.
- [6] 苟瑞涛. 基于 MLA 的碳酸岩-碱性杂岩稀土-铈-铁矿物学特征研

- 究[D]. 北京: 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 2016.
- [7] 周乐光. 工艺矿物学(第 3 版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [8] 王利珍, 刘洋, 钟彪, 等. 某钛磁铁矿矿物学特征及分选性能研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(5): 57-59.
- [9] 曾广圣, 欧乐明. X 射线衍射-扫描电镜等技术研究秘鲁铜硫矿石选矿工艺矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 160-168.
- [10] 胡志凯, 谈伟军, 曾克文. 青海某铜多金属矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 41-44.
- [11] 黄春海, 胡新红, 段瑶, 等. 湖南某高硫低品位铜矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(3): 72-74.
- [12] 赵玉卿, 王守敬, 田滔, 等. MLA 在青海某石煤钒矿钒的赋存状态研究中的应用[J]. 矿产综合利用, 2020(1): 89-93.
- [13] 胡海祥, 李广. MLA 在广东斑岩型锡石矿嵌布特征及赋存状态研究中的应用[J]. 过程工程学报, 2019, 19(5): 1006-1013.

引用本文: 张晶, 唐鑫, 吕向文, 等. 基于 MLA 分析的某铜矿石选矿工艺初步研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 63-66.