

溶解离子对白云石和氟磷灰石浮选及表面性质的影响研究^①

高文鑫¹, 李显波^{1,2,3}

(1.贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2.喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025; 3.贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 采用纯矿物浮选、Zeta 电位和接触角测试等方法研究了溶解离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对白云石和氟磷灰石浮选及表面性质的影响。结果表明, 溶解离子会明显改变白云石和氟磷灰石的可浮性、表面电性和表面润湿性。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 会降低白云石和氟磷灰石的接触角, 导致其疏水性减弱, 使其上浮率降低。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会使白云石和氟磷灰石表面 Zeta 电位升高, SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 会降低矿物 Zeta 电位。研究可为下一步有针对性地去除磷矿浮选中有害离子提供参考。

关键词: 溶解离子; 白云石; 磷矿; 氟磷灰石; 浮选; 表面性质

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.06.017

文章编号: 0253-6099(2023)06-0079-04

Effect of Dissolved Ions on Flotation and Surface Properties of Dolomite and Fluorapatite

GAO Wenxin¹, LI Xianbo^{1,2,3}

(1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: Effects of Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} on the flotation behavior and surface properties of dolomite and fluorapatite were studied by performing tests of pure mineral flotation, Zeta potential and contact angle. The results show that dissolved ions can significantly change the floatability, surface electricity property and surface wettability of these two minerals. Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} can reduce their contact angles, weaken their hydrophobicity and decrease the flotation recovery. Ca^{2+} and Mg^{2+} can increase, while SO_4^{2-} and PO_4^{3-} can decrease the Zeta potential of dolomite and fluorapatite. These results can be used as reference for removal of harmful ions in phosphorite ore processing.

Key words: dissolved ions; dolomite; phosphorite; fluorapatite; flotation; surface property

磷矿是我国重要的战略性矿产资源。我国磷矿90%以上为中低品位磷矿, 浮选是处理中低品位磷矿的有效方法^[1]。钙镁质磷矿中的有用矿物为氟磷灰石, 主要脉石矿物为白云石。磷矿中 MgO 含量过高会对湿法磷酸生产产生不利影响, 因此常在酸性条件下反浮选脱除白云石。然而, 氟磷灰石和白云石均属微溶性盐类矿物, 在浮选过程中会溶解产生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、

PO_4^{3-} 、 F^- 等晶格离子, 尤其是在酸性条件下, 矿物表面溶出速率加快, 离子浓度急剧增加^[2]。此外, 浮选过程中加入抑制剂 H_2SO_4 后, 还会引入 SO_4^{2-} 。溶解离子对矿物表面性质的影响有两种形式: 一种是在矿物表面吸附, 另一种是与矿浆组分作用从而影响矿物表面性质。目前, 学者们针对溶解离子对磷矿浮选的影响进行了较深入的研究^[3-9], 但关于溶解离子对白云石

① 收稿日期: 2023-06-19

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2020]4105)

作者简介: 高文鑫(1998—), 男, 黑龙江绥化人, 硕士研究生, 主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

通信作者: 李显波(1990—), 男, 贵州遵义人, 博士, 硕士研究生导师, 主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

和氟磷灰石浮选行为及表面性质的影响的研究还不够深入。本文通过纯矿物浮选考察了溶解离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对白云石和氟磷灰石浮选的影响,并采用 Zeta 电位和接触角测试揭示溶解离子对矿物表面电性和表面润湿性的影响规律,研究可为下一步有针对性地去除磷矿浮选回水中有害离子提供指导。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验用纯矿物白云石和氟磷灰石经手工挑选、粉碎后在陶瓷球磨机中研磨。采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Axios mAx4 KW, Panalytical Company, Netherlands)分析矿物化学组成,结果如表 1 所示。白云石中 MgO 含量为 21.73%,氟磷灰石中 P_2O_5 含量为 39.39%。根据 MgO 和 P_2O_5 含量,计算得出白云石和氟磷灰石的纯度分别为 99% 和 93%。

表 1 试验原料化学成分分析结果(质量分数) %

样品名称	CaO	MgO	P_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	其他
白云石	32.39	21.73	0.18	0.76	0.11	0.07	44.76
氟磷灰石	54.36	0.34	39.39	1.13	0.11	0.32	4.35

试验用试剂氯化钙(CaCl_2)、六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、十二水磷酸钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钠(Na_2SO_4)均为分析纯,购自天津致远化学试剂有限公司;抑制剂硫酸(H_2SO_4)购自重庆川东化工(集团)有限公司;捕收剂 GJBW 为实验室自制,属脂肪酸类捕收剂,分子结构中极性官能团为羧基,非极性基为烃链。

1.2 试验方法

1.2.1 溶解离子对浮选的影响试验

在 XFGCII 机械搅拌浮选机中(转速 1 992 r/min),考察不同浓度溶解离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对氟磷灰石和白云石上浮率的影响。首先,在矿浆中加入 2.0 g 单矿物样品和 40 mL 不同浓度的溶解离子。随后加入一定量的抑制剂 H_2SO_4 溶液,抑制氟磷灰石;然后加入 GJBW 捕收剂,捕收白云石;调浆 2 min,浮选 3 min。浮选产品分别过滤、干燥、称重,分别计算白云石和氟磷灰石上浮率。

1.2.2 Zeta 电位测试

采用 Zeta 电位分析仪(Delsa TM Nano C, 美国贝克曼公司)测试不同溶解离子浓度下白云石及氟磷灰石的 Zeta 电位。每次测量时,将 40 mg 矿物样品分散到 40 mL 不同浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 溶液中,加入一定量 H_2SO_4 溶液对悬浮液进行调节,加入 100 mg/L

捕收剂 GJBW,搅拌 2 min,取上层溶液测试 Zeta 电位。

1.2.3 接触角测试

采用接触角测量仪(HARKE-SPCAX3, 北京哈科试验仪器厂)测量不同溶解离子浓度下白云石和氟磷灰石的接触角。测量前用砂纸打磨氟磷灰石和白云石试块表面。将试块置于含有不同浓度 GJBW 和溶解离子的溶液中浸泡 3 min,然后将试块自然风干。将试块放置在测试平台上,用注射器挤出一个约 2 μL 的去离子水滴,待水滴在矿物表面铺展稳定后,通过仪器自带软件测量其接触角。

2 试验结果与分析

2.1 H_2SO_4 和 GJBW 用量对白云石和氟磷灰石上浮率的影响

未添加溶解离子和抑制剂 H_2SO_4 时,GJBW 用量对矿物上浮率的影响见图 1(a)。由图 1(a)可以看出,在自然 pH 值条件下(未添加抑制剂),随着捕收剂 GJBW 用量升高,白云石和氟磷灰石上浮率均升高,但 GJBW 对白云石的捕收性能高于氟磷灰石。GJBW 用量 25~100 mg/L 范围内,白云石上浮率迅速增大;GJBW 用量大于 100 mg/L 后,白云石上浮率趋于平缓,适宜的捕收剂用量为 100 mg/L。整体而言,白云石和氟磷灰石上浮率差异不大。只添加捕收剂难以有效分离白云石和氟磷灰石。

GJBW 用量 100 mg/L,抑制剂 H_2SO_4 用量对矿物上浮率的影响见图 1(b)。随着 H_2SO_4 用量增加,氟磷灰石上浮率明显降低,而白云石上浮率缓慢降低,表明氟磷灰石受到明显抑制。 H_2SO_4 用量 200 mg/L 时,白云石与氟磷灰石上浮率差值达到 34.45 个百分点,选取 H_2SO_4 用量 200 mg/L,此时,氟磷灰石受到强烈抑制,而白云石有较好的可浮性。

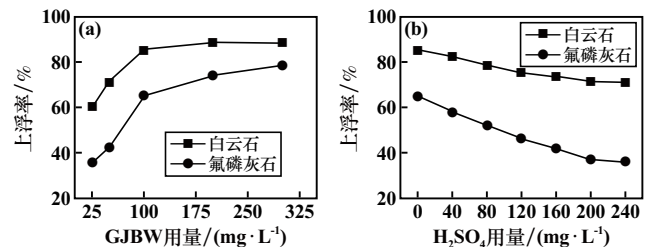


图 1 GJBW 和 H_2SO_4 用量对矿物上浮率的影响

2.2 溶解离子对白云石和氟磷灰石上浮率的影响

抑制剂 H_2SO_4 用量 200 mg/L、捕收剂 GJBW 用量 100 mg/L 条件下,溶解离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对白云石和氟磷灰石上浮率的影响如图 2 所示。总体而言,随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 浓度增大,白云石和氟

磷灰石上浮率均呈下降趋势,说明这 4 种溶解离子都会对 GJBW 浮选白云石和氟磷灰石起到抑制作用。 Ca^{2+} 浓度 100 mg/L 时,白云石上浮率增加了 1.31%,随着 Ca^{2+} 浓度升高,白云石上浮率呈持续下降的趋势,说明低浓度 Ca^{2+} 会提高白云石上浮率,促进 GJBW 在白云石表面的吸附,高浓度 Ca^{2+} 会抑制白云石浮选。这可能是由于 Ca^{2+} 与脂肪酸阴离子结合生成脂肪酸钙,从而消耗捕收剂,抑制白云石浮选。 Mg^{2+} 对白云石和氟磷灰石浮选的影响与 Ca^{2+} 相似,随着 Mg^{2+} 浓度逐渐增大,白云石和氟磷灰石上浮率降低。与 Ca^{2+} 相比, Mg^{2+} 对白云石和氟磷灰石上浮率的影响较小。 SO_4^{2-} 浓度小于 300 mg/L 时,随着 SO_4^{2-} 浓度升高,白云石和氟磷灰石上浮率变化不大; SO_4^{2-} 浓度大于 300 mg/L 后, SO_4^{2-} 浓度升高,白云石和氟磷灰石上浮率逐渐降低,原因可能是 SO_4^{2-} 与氟磷灰石和白云石溶出的 Ca^{2+} 结合生成硫酸钙沉淀,覆盖在矿物表面,阻碍了捕收剂 GJBW 的吸附。但与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相比, SO_4^{2-} 对白云石上浮率的影响较小。 PO_4^{3-} 会强烈抑制白云石和氟磷灰石,这可能是由于在酸性条件下,矿浆中引入的 H^+ 会在矿浆溶液中产生 CaHPO_4 附着在矿物表面,使矿物表面变得亲水。

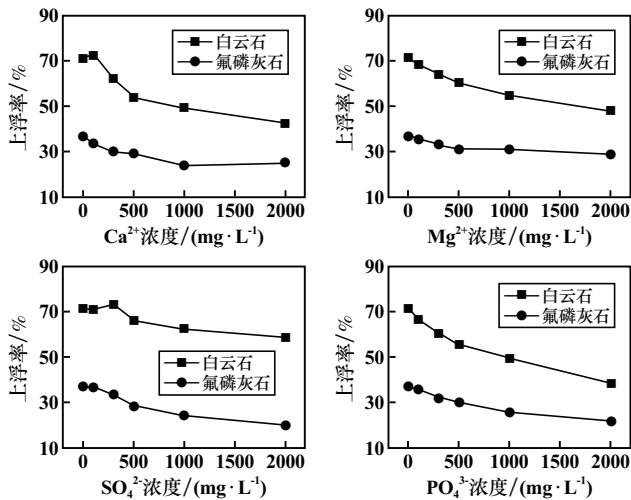


图 2 溶解离子对白云石和氟磷灰石上浮率的影响

2.3 溶解离子对白云石和氟磷灰石表面 Zeta 电位的影响

Zeta 电位能有效表征离子和药剂在矿物表面的吸附情况。溶解离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对白云石表面 Zeta 电位的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出,加入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会使白云石表面 Zeta 电位升高,且 Ca^{2+} 使白云石表面 Zeta 电位升高幅度更大,表明 2 种阳离子均可以吸附在白云石表面, Ca^{2+} 吸附得更强。当存在 100 mg/L 的 GJBW 时,白云石 Zeta 电位变得

更负,随着 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 浓度升高,Zeta 电位逐渐升高。有研究表明,随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的加入,油酸钠作用下白云石和氟磷灰石的 Zeta 电位会呈现降低的趋势,从而促进油酸钠吸附^[10]。因此 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在会抑制 GJBW 在白云石表面的吸附。无 GJBW 捕收剂存在时, SO_4^{2-} 对白云石的 Zeta 电位影响不大,但加入 GJBW 后,白云石 Zeta 电位呈现逐渐降低的趋势,这是由于 SO_4^{2-} 与脂肪酸捕收剂在白云石表面产生竞争吸附,这与浮选试验结果吻合。有无 GJBW 时, PO_4^{3-} 对白云石 Zeta 电位的影响都比 SO_4^{2-} 更显著,说明 PO_4^{3-} 强烈吸附在白云石表面,阻碍捕收剂的吸附,抑制白云石上浮。

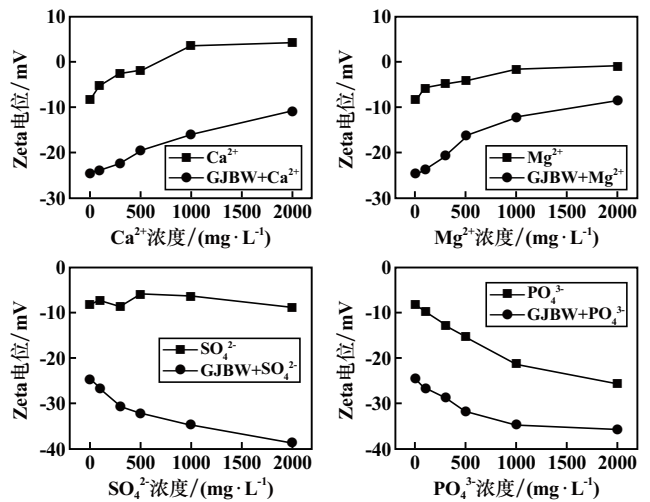


图 3 溶解离子对白云石 Zeta 电位的影响

溶解离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对氟磷灰石表面 Zeta 电位的影响如图 4 所示。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对氟磷灰石表面 Zeta 电位的影响与白云石相似, Ca^{2+} 的影响更大,这可能与 Ca^{2+} 是白云石和氟磷灰石的定位离子有关。添加 GJBW 时, SO_4^{2-} 对 Zeta 电位的影响更大,说

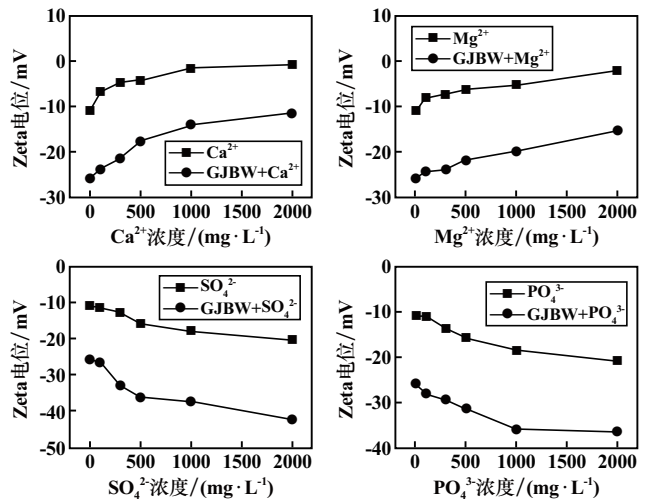


图 4 溶解离子对氟磷灰石 Zeta 电位的影响

明 SO_4^{2-} 在 GJBW 存在时能抑制氟磷灰石的浮选。有无 GJBW 时, PO_4^{3-} 对氟磷灰石抑制效果都很明显。

2.4 溶解离子对白云石和氟磷灰石表面润湿性的影响

接触角可以表征表面润湿性的大小,接触角越大,矿物表面疏水性越强,可浮性越好。溶解离子对白云石及氟磷灰石表面接触角的影响如表 2 所示。未添加捕收剂时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 几乎不会影响白云石接触角;加入 100 mg/L 的 GJBW 后, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 均会使白云石表面接触角降低,导致其疏水性减弱,上浮率降低,这与纯矿物浮选试验结果一致。不同溶解离子作用下,白云石接触角大小为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{PO}_4^{3-}$,表明 PO_4^{3-} 对白云石接触角影响最大,会使白云石表面疏水性降低。未添加捕收剂时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对氟磷灰石接触角影响不大;加入 100 mg/L 的 GJBW 后, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 均会使氟磷灰石接触角降低,使疏水性减弱。其中, SO_4^{2-} 对降低氟磷灰石接触角较显著。GJBW 作用下白云石疏水性强于氟磷灰石,白云石可浮性比氟磷灰石高,该结果与单矿物浮选试验结果一致。

表 2 溶解离子对矿物接触角的影响

溶解离子种类	接触角/(°)	
	白云石	氟磷灰石
空白	55.2	46.9
Ca^{2+}	55.9	44.2
Mg^{2+}	54.9	45.4
SO_4^{2-}	54.6	46.6
PO_4^{3-}	54.3	43.6
GJBW	79.3	70.1
GJBW + Ca^{2+}	72.6	65.9
GJBW + Mg^{2+}	74.5	68.2
GJBW + SO_4^{2-}	75.8	64.8
GJBW + PO_4^{3-}	71.9	65.3

3 结 论

1) 溶解离子对白云石和氟磷灰石可浮性影响较大,随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 浓度增大,白云石和氟磷灰石上浮率均降低,说明 4 种溶解离子的存在都会对 GJBW 浮选白云石和氟磷灰石起到抑制作用。与

Ca^{2+} 相比, Mg^{2+} 对白云石和氟磷灰石上浮率的影响相对较小。 SO_4^{2-} 对白云石上浮率的影响较小,对氟磷灰石的抑制作用较强; PO_4^{3-} 会强烈抑制白云石和氟磷灰石。

2) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会使白云石和氟磷灰石表面 Zeta 电位升高,表明其可以吸附在白云石和氟磷灰石表面,且 Ca^{2+} 吸附得更强; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在会抑制 GJBW 在白云石表面的吸附。 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 会降低白云石和氟磷灰石的 Zeta 电位,且 PO_4^{3-} 对 Zeta 电位的影响较 SO_4^{2-} 显著,这是由于 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 与脂肪酸捕收剂在矿物表面产生竞争吸附,从而抑制矿物上浮。

3) 在自然条件下,溶解离子不会影响白云石和氟磷灰石的接触角。加入 GJBW 捕收剂后, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 均会降低白云石和氟磷灰石的接触角,导致其疏水性减弱,上浮率降低。其中, PO_4^{3-} 会明显降低白云石的接触角, SO_4^{2-} 会明显降低氟磷灰石的疏水性。

参考文献:

- [1] 张 覃,沈智慧,卯 松,等. 中低品位混合磷矿石浮选试验初步研究[J]. 化工矿物与加工, 2014,43(12):1-3.
- [2] 时景阳,叶建军,王贤晨,等. 白云石表面溶出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对其可浮性的影响[J]. 矿产保护与利用, 2017(1):40-45.
- [3] 李显波,刘志红,张小武,等. 难免离子对中低品位钙镁质磷矿石反浮选的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2017,39(6):550-556.
- [4] 李显波. 选矿回水中复杂离子对磷矿浮选的影响研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2015.
- [5] 石 波,徐 伟,田 言,等. 贵州某磷矿双反浮选工艺及机理研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(6):74-77.
- [6] 章铁斌,张 覃,卯 松,等. 磷酸体系下白云石与脂肪酸类捕收剂作用研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(4):60-63.
- [7] 耿 超,程 伟,刘志红. 回水中无机离子对硅钙质磷矿石正反浮选的影响[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):38-41.
- [8] 梁 欢,虞肖旸,扬 成,等. 钙镁离子对磷矿浮选的界面反应机理探讨[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(1):86-90.
- [9] 高贺然. 胶磷矿与白云石表面捕收剂吸附特性与可浮性研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2018.
- [10] HUANG W, LIU W, ZHONG W, et al. Effects of common ions on the flotation of fluorapatite and dolomite with oleate collector[J]. Minerals Engineering, 2021,174:107213.

引用本文: 高文鑫,李显波. 溶解离子对白云石和氟磷灰石浮选及表面性质的影响研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):79-82.