

超声处理对水玻璃和油酸钠体系中方解石浮选行为的影响及其机理研究^①

施佳^{1,2}, 李茂林^{1,2,3}, 杨哲辉^{1,2}, 姚伟^{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; 3. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 选用频率 40 kHz 的超声波, 探究了不同超声功率以及不同超声处理时间对 pH=8.0、水玻璃用量 300 mg/L、油酸钠用量 1.5×10^{-4} mol/L 的药剂体系中方解石浮选行为的影响; 通过吸附量测定分析了方解石表面的油酸钠含量变化, 借助 XPS 测试分析了方解石表面元素的变化, 采用 Zeta 电位测试分析了方解石表面吸附药剂的变化。经超声频率 40 kHz、功率 150 W、超声时间 15 min 处理后, 方解石浮选回收率可由无超声处理时的 8.5% 增加至 82.7%。超声处理使方解石表面油酸钠吸附量增加、方解石表面 Si2p 含量减少、C1s 含量增加、O1s 分峰拟合图中水玻璃组分的峰面积减小、油酸钠组分的峰面积增大, 方解石表面 Zeta 电位几乎无变化。超声处理能使水玻璃和油酸钠混合体系中受抑制方解石表面的水玻璃解吸, 空出的吸附位点被油酸钠吸附, 使得方解石可浮性显著提升。

关键词: 超声处理; 超声波; 水玻璃; 油酸钠; 浮选; 方解石

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.010

文章编号: 0253-6099(2023)01-0045-05

Influence of Ultrasonic Treatment on Flotation Behavior of Calcite in Sodium Silicate and Sodium Oleate Systems and Mechanism

SHI Jia^{1,2}, LI Maolin^{1,2,3}, YANG Zhehui^{1,2}, YAO Wei^{1,2}, CUI Rui^{1,2}

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan 430081, Hubei, China; 3. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: An experiment on flotation of calcite in pulp with pH of 8.0 and the dosages for sodium silicate and sodium oleate respectively at 300 mg/L and 1.5×10^{-4} mol/L was performed by using ultrasonic wave with the frequency at 40 kHz, for investigating the influence of ultrasonic power and sonication duration on the flotation behavior. The variation of sodium oleate content on the surface of calcite was analyzed by adsorption measurement, the chemical status of elements on the calcite surface was analyzed by XPS, and the variation of adsorbed reagents was also analyzed by zeta potential measurement. After 15 min-ultrasonication (40 kHz, 150 W), the flotation recovery of calcite can be increased from 8.5% to 82.7%. It is found that ultrasonication can bring in an increase in the adsorbed amount of sodium oleate on calcite, a decrease in the intensity of Si2p on calcite, and also an increase in the content of C1s. Meanwhile, the deconvolution of O1s spectrum shows reduction in the peak area of sodium silicate, but an increase in that of sodium oleate, and the surface zeta potential of calcite almost unchanged. The results indicate that the ultrasonication can induce a desorption of sodium silicate from the depressed calcite in the pulp containing both sodium silicate and sodium oleate, thus the freshly vacancy can be adsorbed by sodium oleate, leading to the significant improvement in floatability of calcite.

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

① 收稿日期: 2022-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(51704214); 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: 施佳(1999—), 女, 湖北孝感人, 硕士研究生, 主要研究方向为超声浮选。

通信作者: 崔瑞(1984—), 男, 湖北襄阳人, 博士, 副教授, 主要从事矿物分选原理及工艺相关研究工作。

面对选矿难度的增加及使用药剂带来的环境问题,许多学者通过外加能量场如磁场、温度场、微波及超声波等来调控浮选过程^[1-4]。超声波是一种高能量的机械波^[5],应用于浮选时,产生的空化作用可清洁矿物表面、分散乳化浮选药剂以及使矿浆产生微泡^[6-8]。目前有关超声处理多种药剂存在的混合体系的研究较少,本文研究了水玻璃和油酸钠混合体系中超声处理对方解石可浮性的影响及其机理,找到了一种调控混合药剂体系中矿物浮选行为的技术手段,以期方解石超声浮选提供参考。

1 试验样品制备及研究方法

1.1 试验样品、药剂与设备

试验所用方解石购自广州市叶氏矿石标本店。经粉碎后,筛分出 $-74+38\ \mu\text{m}$ 粒级用于单矿物浮选, $-5\ \mu\text{m}$ 粒级用于 Zeta 电位测试。方解石化学成分分析结果如表 1 所示。结果表明,方解石纯度 98.3%,满足试验要求。

表 1 方解石化学成分分析结果(质量分数) %

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	纯度
55.03	0.88	0.37	0.15	98.30

试验所用 pH 值调整剂氢氧化钠、氯化钾均为国药集团化学试剂有限公司产品,分析纯;捕收剂油酸钠为上海迈坤化工有限公司产品,分析纯;抑制剂水玻璃取自生产现场,工业纯。试验用水为去离子水。试验所用超声波清洗机型号为 DSA150-GL1-3.8L。

1.2 浮选试验

称取 $-74+38\ \mu\text{m}$ 粒级方解石 2.0 g 放入 XFGC 挂槽式浮选机的浮选槽内,按图 1 所示浮选流程加入药剂并进行超声处理,将精矿和尾矿分别过滤、烘干、称重,计算浮选回收率。

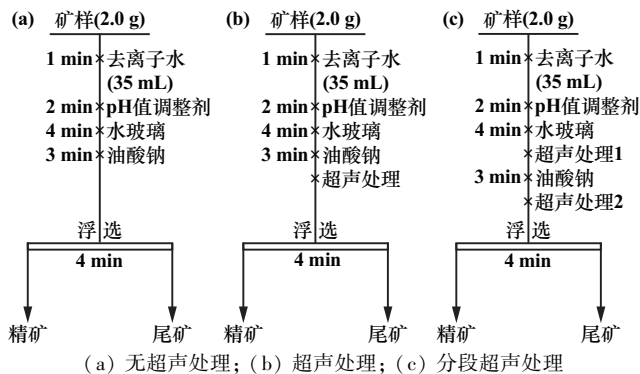


图 1 浮选流程

1.3 油酸钠吸附量测定

同单矿物浮选试验流程一致,取方解石加入药剂

并进行超声处理,结束后静置 30 min,取上层清液离心分离,采用 UV2550 型紫外分光光度计(波长 225 nm)测量吸光度,依据油酸钠标准曲线读出对应质量浓度,计算矿物表面油酸钠吸附量。

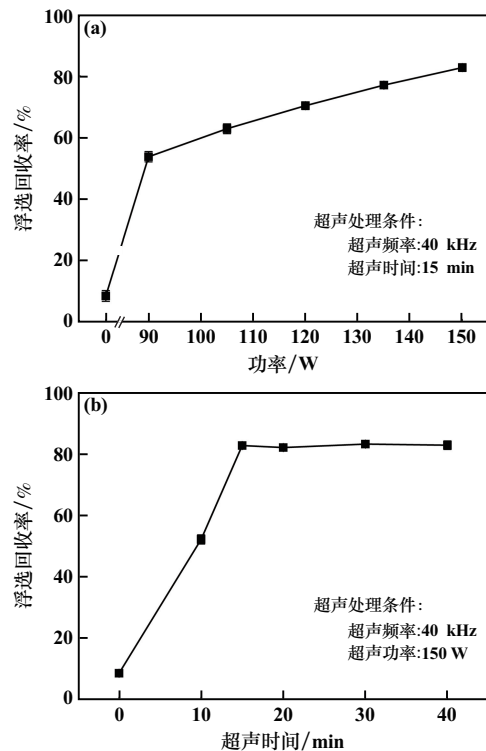
1.4 XPS 测试及 Zeta 电位测试

采用 X 射线光电子能谱仪(型号 ESCALAB 250 XI)检测样品 XPS;采用 Zeta 电位仪(型号 Zetasizer Nano ZS90)测量样品 Zeta 电位,每个样品测量 3 次,取平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

在 pH=8.0、水玻璃用量 300 mg/L、油酸钠用量 1.5×10^{-4} mol/L 条件下,超声处理对方解石浮选回收率的影响如图 2 所示。



(a) 超声功率; (b) 超声时间

图 2 超声处理对方解石浮选回收率的影响

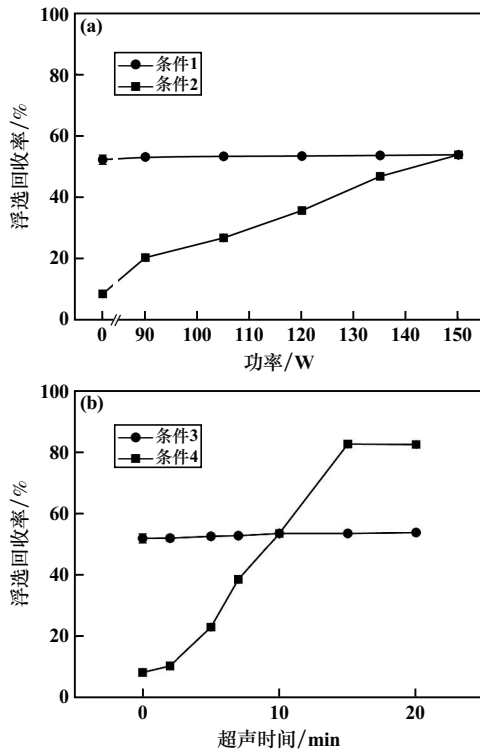
由图 2 可知,无超声处理时,方解石浮选回收率仅 8.5%。在超声频率 40 kHz、超声时间 15 min 条件下,试验范围内随着超声功率增加,方解石浮选回收率显著增加,超声功率 150 W 时可达到 82.7%。在超声频率 40 kHz、超声功率 150 W 条件下,超声处理 15 min 即可使方解石回收率提高到 82.7%,此后再延长超声时间对方解石浮选回收率影响不大。

为探明超声处理影响方解石可浮性的原因,设计

了分段超声处理试验。按图 1(c) 所示流程, 在 $\text{pH}=8.0$ 、水玻璃用量 300 mg/L 、油酸钠用量 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 条件下按照表 2 所示条件进行分段超声处理, 分段超声处理对方解石浮选回收率的影响如图 3 所示。

表 2 分段超声处理条件

工况	处理工序	超声频率/kHz	超声功率/W	处理时间/min
条件 1	超声处理 1	40	变量	10
	超声处理 2	40	150	10
条件 2	超声处理 1	40	150	10
	超声处理 2	40	变量	10
条件 3	超声处理 1	40	150	变量
	超声处理 2	40	150	10
条件 4	超声处理 1	40	150	10
	超声处理 2	40	150	变量



(a) 超声功率; (b) 超声时间

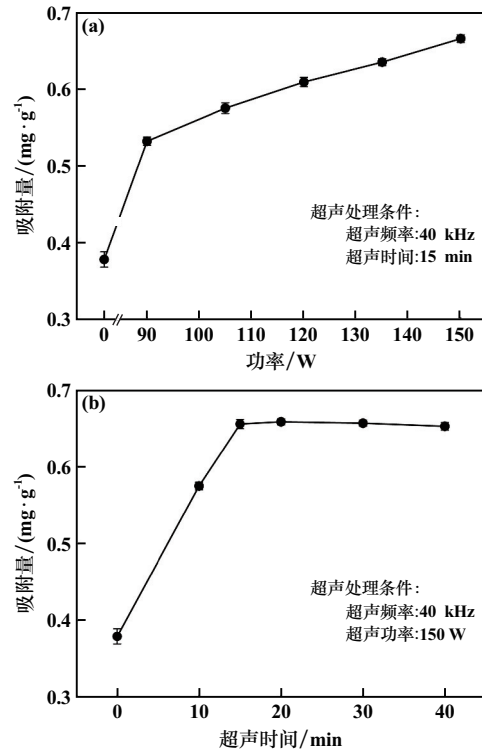
图 3 分段超声处理对方解石浮选回收率的影响

由图 3 可知, 分段超声处理试验中, 当加入水玻璃后的超声条件变化但加入油酸钠后的超声条件不变时, 方解石浮选回收率仅在 $52.1\% \sim 54.0\%$ 波动; 当加入水玻璃后的超声条件不变但加入油酸钠后的超声条件变化时, 方解石浮选回收率可由 8.5% 增加至 82.7% , 说明加入油酸钠后的超声处理是方解石可浮性变化的主要原因。值得注意的是, 加入水玻璃并进行超声处理后再加油酸钠但不进行超声处理时, 方解石仍然是受到明显抑制的, 说明仅对水玻璃存在的浮选矿浆进

行超声处理, 并不改变方解石的可浮性。综上可知, 只有对水玻璃和油酸钠共存的方解石浮选矿浆进行超声处理, 方解石的可浮性才会发生变化。

2.2 吸附量测定

$\text{pH}=8.0$ 、水玻璃用量 300 mg/L 、油酸钠用量 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 条件下, 超声处理对方解石表面油酸钠吸附量的影响如图 4 所示。



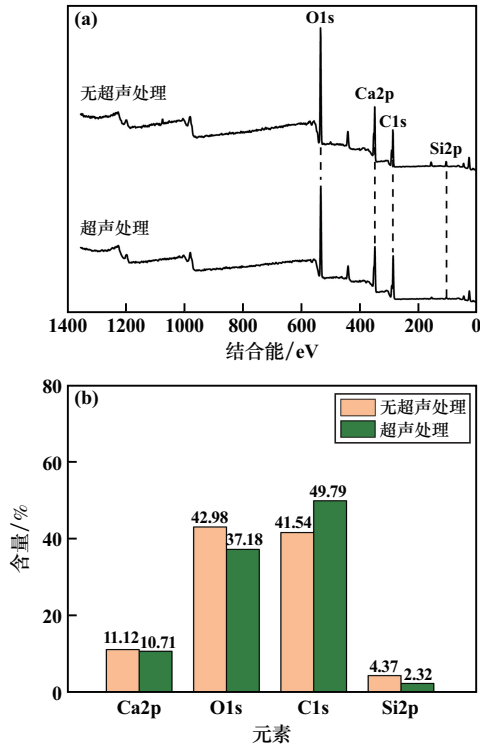
(a) 超声功率; (b) 超声时间

图 4 超声处理对油酸钠吸附量的影响

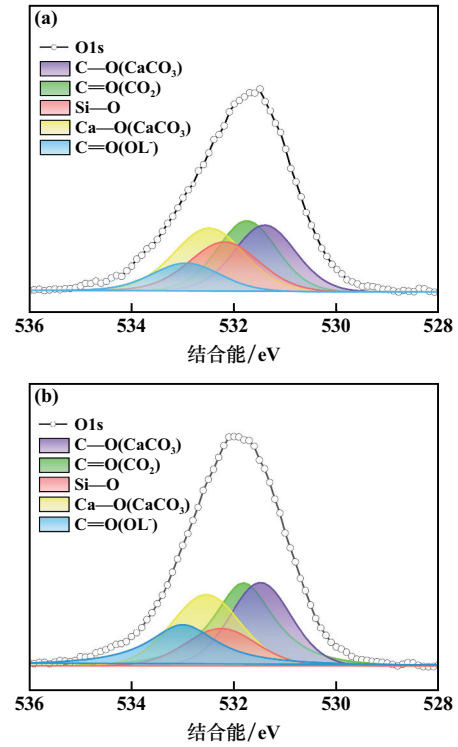
由图 4 可知, 无超声处理时, 方解石表面油酸钠吸附量很低。超声频率 40 kHz 、超声时间 15 min 条件下, 试验范围内随着超声功率增加, 油酸钠吸附量不断增大。超声功率 150 W 时, 随着超声时间延长, 油酸钠吸附量较无超声处理时大幅增加, 超声时间 15 min 时达到 0.66 mg/g 。超声处理后, 方解石表面油酸钠吸附量大幅增加, 且变化趋势与方解石浮选回收率变化趋势相近。由于水玻璃和油酸钠在矿物表面存在竞争吸附^[9], 可以推测超声处理可解吸方解石表面的水玻璃, 促进油酸钠的吸附。

2.3 XPS 分析

为探究水玻璃和油酸钠混合体系中方解石可浮性变化的原因, 对方解石表面元素进行分析。 $\text{pH}=8.0$ 、水玻璃用量 300 mg/L 、油酸钠用量 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 条件下, 一组无超声处理, 一组超声处理条件为频率 40 kHz 、功率 150 W 、时间 15 min , 水玻璃和油酸钠混合体系中方解石表面的 XPS 全谱图以及元素含量如图 5 所示。



(a) 全谱图; (b) 元素含量
图5 方解石表面 XPS 图谱



(a) 无超声处理; (b) 超声处理

图6 方解石表面 O1s 分峰拟合图

由图 5(a) 可知, 方解石表面全谱图中出现了 O1s、Ca2p、C1s、Si2p 的特征峰, 表明方解石表面有水玻璃吸附。由图 5(b) 可知, 超声处理后的方解石表面 C1s 含量从 41.54% 增加到 49.79%, 结合吸附量试验结果可知, 可能是方解石表面吸附了含有较长烷烃链的油酸根离子, 导致碳含量增加^[10]。超声处理后的方解石表面 Si2p 含量从 4.37% 降低到 2.32%, 这可能是超声处理使受抑制方解石表面吸附的水玻璃脱附, 方解石表面 Si2p 含量减少。

方解石表面吸附的水玻璃和油酸钠均含有 O 原子, 分峰处理方解石表面 O1s 光电子能谱如图 6 所示, 各形态 O 的分峰拟合分布比例如表 3 所示。

由图 6 可知, 无超声处理时, 在 531.75 eV 处出现碳氧污染物(即 CO₂) 中氧的特征峰, 碳酸钙中 Ca—O、C—O, 硅酸钙中 Si—O, 油酸钠中 C=O 的特征峰分别出现在 532.49 eV、531.40 eV、532.19 eV、532.94 eV 处^[11-12]; 超声处理后, 上述特征峰分别偏移至 531.81 eV、532.54 eV、531.48 eV、532.25 eV 和 533.00 eV 处, 且方解石表面水玻璃组分峰面积减小, 油酸钠组分峰面积增大。由表 3 可知, 超声处理后方解石表面 Si—O 的 O 原子浓度由 19.02% 降至 10.46%, 表明超声处理使方解石表面水玻璃脱附; 超声处理使得方解石表面 C=O 的 O 原子浓度由 10.28% 增加至 16.00%, 表明油酸钠吸附于方解石表面, 同油酸钠吸附量测定结果一致。

表3 分峰拟合各形态 O 的分布比例

处理工序	O1s 分峰	结合能/eV	半峰宽/eV	相对含量/%
无超声处理	C—O(CaCO ₃)	531.40	1.46	22.77
	C=O(CO ₂)	531.75	1.42	24.40
	Ca—O(CaCO ₃)	532.49	1.67	24.53
	Si—O	532.19	1.66	19.02
	C=O(OL ⁻)	532.94	1.90	10.28
超声处理	C—O(CaCO ₃)	531.48	1.46	20.17
	C=O(CO ₂)	531.81	1.42	22.91
	Ca—O(CaCO ₃)	532.54	1.67	19.51
	Si—O	532.25	1.68	10.46
	C=O(OL ⁻)	533.00	1.90	16.00

2.4 Zeta 电位测量

无超声处理, 水玻璃用量 300 mg/L、油酸钠浓度 1.5×10^{-4} mol/L 时油酸钠、水玻璃以及水玻璃+油酸钠与方解石作用后方解石表面 Zeta 电位的变化如图 7 所示。

由图 7 可知, 仅加入油酸钠和仅加入水玻璃后, 方解石表面 Zeta 电位均负移, 说明带负电荷的油酸钠组分和水玻璃组分均能吸附在方解石表面。pH = 8.0 时, 油酸钠体系、水玻璃体系以及水玻璃+油酸钠混合体系中, 方解石表面 Zeta 电位均在 -28 mV 左右, 结合吸附量及 XPS 试验结果, 推断此时方解石表面吸附的主要是水玻璃组分。

超声处理对 pH = 8.0、水玻璃用量 300 mg/L、油酸

钠用量 1.5×10^{-4} mol/L 体系中方解石表面 Zeta 电位的影响结果如图 8 所示。

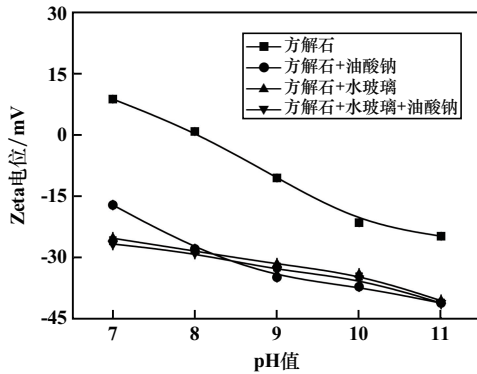


图 7 pH 值对方解石表面 zeta 电位的影响

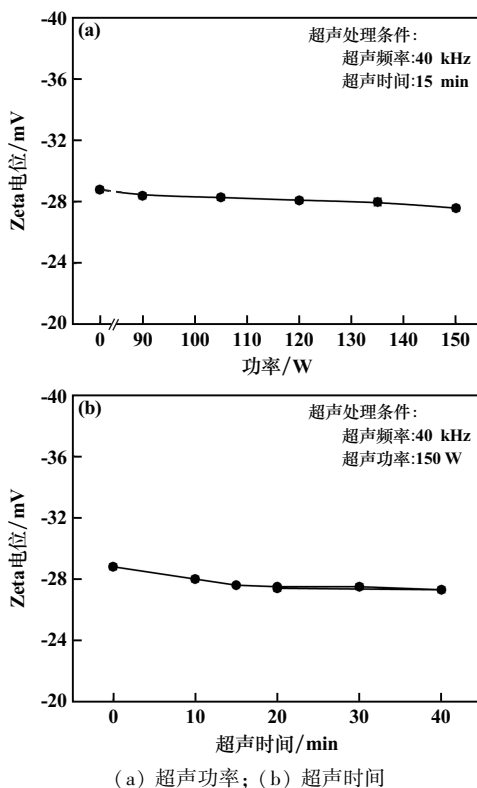


图 8 超声处理对方解石表面 Zeta 电位的影响

由图 8 可知,随着超声处理条件变化,方解石表面 Zeta 电位变化幅度很小,说明超声处理不会导致更多药剂吸附在方解石表面,方解石可浮性发生变化是由于表面吸附位点上的药剂发生替换。结合吸附量及 XPS 分析结果,超声处理使方解石表面水玻璃含量降低、油酸钠吸附量增加,可见超声处理能使水玻璃和油酸钠混合体系中方解石表面吸附的水玻璃脱附,空出的吸附位点被油酸钠吸附使得方解石可浮性显著提升。

3 结 论

1) 浮选试验结果表明,超声处理能使水玻璃和油

酸钠混合体系中原被抑制的方解石可浮性显著提升,经超声频率 40 kHz、功率 150 W、超声时间 15 min 处理后,方解石浮选回收率可由无超声处理时的 8.5% 增加至 82.7%。分段超声处理浮选试验结果表明,仅对水玻璃存在的浮选矿浆进行超声处理,并不改变方解石的可浮性;对水玻璃和油酸钠混合体系进行超声处理是改变方解石可浮性的主要原因。

2) 油酸钠吸附量测定、XPS 表面分析和 Zeta 电位测试结果表明,水玻璃和油酸钠混合体系经超声处理后方解石表面油酸钠吸附量增加;方解石表面 Si2p 含量降低、C1s 含量增加, O1s 分峰拟合图中方解石表面水玻璃组分峰面积减小、油酸钠组分峰面积增大; Zeta 电位几乎无变化。经超声处理,水玻璃和油酸钠混合体系中方解石表面吸附的水玻璃脱附,空出的吸附位点被油酸钠吸附,使得方解石可浮性显著提升。

参考文献:

- [1] 卢寿慈,翁 达. 界面分选原理及应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992.
- [2] WANG Zhen, HE Tingshu, LI Hui, et al. Influence of magnetized water on molybdenite flotation and its mechanism[J]. Environmental Technology, 2020, 43(1): 1-9.
- [3] 解振朝,谢建国,朱超英,等. 微波辐射改善钛铁矿可浮性研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(5): 52-54.
- [4] 马永义,王毓华,卢东方,等. 超声波预处理对不同体系中方铅矿浮选行为的影响[J]. 矿冶工程, 2018, 38(3): 58-62.
- [5] MAO Yuqiang, XIA Wencheng, PENG Yaoli, et al. Ultrasonic-assisted flotation of fine coal: A review[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 195(C): 106150-106169.
- [6] HUANG Zheyu, KUANG Jingzhong, ZHU Luping, et al. Effect of ultrasonication on the separation kinetics of scheelite and calcite[J]. Minerals Engineering, 2021, 163(3): 106762-106772.
- [7] 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:江西理工大学资源与环境工程学院, 2016.
- [8] 黄哲誉. 超声波对捕收剂溶液性质及其与白钨矿、萤石、方解石表面吸附的影响[D]. 赣州:江西理工大学资源与环境工程学院, 2019.
- [9] YANG Yaohui, XU Longhua, TIAN Jia, et al. Selective flotation of ilmenite from olivine using the acidified water glass as depressant[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 157(10): 73-79.
- [10] 王明威,曹建新,谢贵明,等. 油酸钠改性无水硫酸钙晶须及其机理研究[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(10): 1935-1943.
- [11] 宁江峰. Zn²⁺、Fe³⁺ 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:武汉科技大学资源与环境工程学院, 2021.
- [12] 魏大为,王若林,韩海生,等. 基于萤石溶解/表面转化的含钙矿物表面定向调控浮选技术及机理研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(5): 48-52.

引用本文: 施 佳,李茂林,杨哲辉,等. 超声处理对水玻璃和油酸钠体系中方解石浮选行为的影响及其机理研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 45-49.