



乙酰丙酮对菱镁矿一步反浮选脱硅脱钙的影响及机理

马英强¹, 程贵彬¹, 汪 聪², 印万忠^{1,3}, 饶 峰¹, 赵伟煊¹, 刘金艳¹

(1. 福州大学 紫金地质与矿业学院, 福州 350108;
2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;
3. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

摘要: 在十二胺捕收剂浮选体系下, 通过单矿物与人工混合矿浮选试验, 考察了乙酰丙酮对菱镁矿一步反浮选脱硅脱钙的影响, 并通过对药剂作用前后矿物表面Zeta电位及红外光谱的分析, 探讨了乙酰丙酮对菱镁矿浮选脱硅脱钙的作用机理。结果表明: 乙酰丙酮对菱镁矿具有一定的抑制作用, 对白云石和石英作用不明显, 乙酰丙酮对菱镁矿反浮选脱硅脱钙具有较好的分选效果; 乙酰丙酮在菱镁矿表面形成较在白云石表面更多的含镁络合物, 吸附量大且稳定, 使其矿物表面正电性增强, 不利于捕收剂十二胺在菱镁矿表面的吸附, 从而对菱镁矿产生较强的抑制作用; 乙酰丙酮在石英表面几乎不吸附, 但不影响十二胺在石英表面的吸附。

关键词: 乙酰丙酮; 十二胺; 菱镁矿; 一步反浮选; 脱硅脱钙

文章编号: 1004-0609(2022)-10-3123-11

中图分类号: TD923

文献标志码: A

引文格式: 马英强, 程贵彬, 汪 聪, 等. 乙酰丙酮对菱镁矿一步反浮选脱硅脱钙的影响及机理[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 3123-3133. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42704

MA Ying-qiang, CHENG Gui-bin, WANG Cong, et al. Effect and mechanism of acetylacetone on desilication and decalcification from magnesite by one-step reverse flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 3123-3133. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42704

我国菱镁矿资源丰富, 但存在资源利用率低等问题。随着高品位菱镁矿资源开发殆尽, 低品位菱镁矿的开发利用变得越来越重要。菱镁矿矿石中常含有白云石、石英等脉石矿物, 虽然工业上已经存在各种选别方法和药剂制度, 但作用效果较差, 尤其是脱钙难度依然较大, 菱镁矿的回收率较低^[1-2]。

诸多学者针对菱镁矿的浮选做了研究工作, 主要集中在浮选药剂、浮选工艺、浮选机理等方

面^[3-6]。菱镁矿的捕收剂为胺类阳离子捕收剂或者脂肪酸类阴离子捕收剂, 这些捕收剂对于不同类型的菱镁矿脱硅脱钙都有较好的适应性。已有研究针对辽宁或甘肃等地的低品位菱镁矿^[7-10], 选用阳离子捕收剂和调整剂水玻璃进行反浮选脱除石英等含硅脉石, 选用阴离子捕收剂和调整剂六偏磷酸钠正浮选脱除白云石等含钙脉石, 获得了合格的菱镁矿精矿产品。这种反浮选脱硅-正浮选降钙提镁的工艺应用较多。王金良等^[11]研究发现, 在选用醚胺类

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804081); 福建省自然科学基金资助项目(2019J01253)

收稿日期: 2021-11-23; 修订日期: 2021-12-20

通信作者: 马英强, 副教授, 博士; 电话: 15659434383; E-mail: myq90426@qq.com

捕收剂时, 调整剂 KD-1 的添加可以大量节省捕收剂用量, 同时精矿产率也有大幅提高; 孙体昌等^[12]在研究含硅菱镁矿浮选分离时, 对比了调整剂 ST 和 JT 对菱镁矿脱硅的影响, 发现 JT 的脱硅提质效果较好。刘文刚等^[13]研究发现, 铁离子对于菱镁矿浮选脱钙具有较好效果。胡晓星等^[14]、王倩倩等^[15]研究了新型捕收剂对菱镁矿脱硅或脱钙效果的影响试验, 发现阳离子捕收剂 Wely 具有较好的脱硅效果, 捕收剂 BK433 与 BK434 分别具有脱硅与脱钙的效果。但是菱镁矿与白云石同属于三方晶系的碳酸盐矿物, 二者具有极其相似的晶体结构、解理特性和元素组成, 导致二者浮选分离较为困难^[16-17], 这也给后续制备高纯镁砂等材料带来困难。硅钙脉石的存在给矿浆环境带来干扰, 导致浮选变得更加困难。综合来看, 找到合适的脱硅脱钙药剂是解决菱镁矿除杂难题, 进而提高低品位菱镁矿资源利用效果的关键。

本文在十二胺反浮选捕收剂体系下, 开展了菱镁矿、白云石与石英单矿物及人工混合矿的浮选试验工作。采用乙酰丙酮作为调整剂, 系统研究了其对三种单矿物及人工混合矿浮选脱硅脱钙的影响, 并对其浮选机理进行了探讨, 以期对菱镁矿浮选脱硅脱钙技术提供一定借鉴意义。

1 实验

1.1 试样制备

选取纯度较高的菱镁矿、白云石与石英矿块, 用包有干净白布的铁锤进行人工破碎, 通过手选进行除杂, 采用玛瑙研钵进行研磨, 经过筛分处理, 选取-0.106+0.045 mm 的样品作为试验用矿样。对试样进行 X 射线衍射分析与化学多组分分析, 结果如图 1 及表 1 所示。分析可知, 三种矿物纯度都在 95% 以上, 符合试验要求。

1.2 主要试剂

试验药剂为盐酸(麦克林, 分析纯); 氢氧化钠(麦克林, 分析纯); 乙酰丙酮(太阳牌, 分析纯); 十二胺(太阳牌, 分析纯)。试验以十二胺为捕收剂, 以盐酸和氢氧化钠为 pH 值调整剂, 以乙酰丙酮为浮选调整剂开展了浮选试验工作。

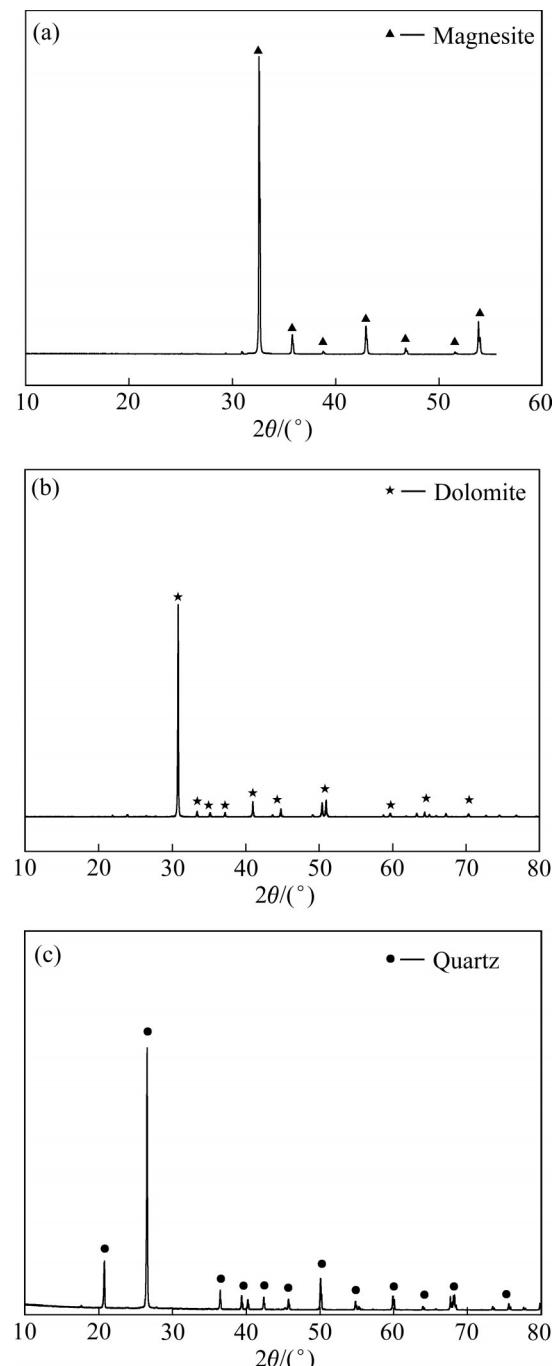


图 1 三种单矿物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of three single minerals: (a) Magnesite; (b) Dolomite; (c) Quartz

表 1 试样化学多组分分析

Table 1 Chemical multicomponent analysis of samples

Sample	w/%			
	MgO	CaO	SiO ₂	FeO
Magnesite	45.67	4.02	0.04	0.03
Dolomite	21.61	30.85	0.05	0.02
Quartz	0.52	0.98	97.50	0.04

1.3 试验及研究方法

单矿物浮选试验在XFGC-II型挂槽浮选机中进行, 浮选机转速为1992 r/min, 每次试验取2.0 g单矿物试样于浮选槽中, 加50 mL去离子水, 浮选流程如图2所示。将泡沫产品烘干、称质量, 计算浮选回收率。

人工混合矿浮选试验在XFGC-II型挂槽浮选机中进行, 浮选机转速为1992 r/min, 每次试验取2.0 g人工混合矿(模拟实际矿石组分含量, 菱镁矿、白云石及石英质量配比为1:1:1和17:2:1)试样于浮选槽中, 加50 mL去离子水, 浮选流程如图2所示。将泡沫产品烘干、称质量, 计算浮选回收率。

使用X射线衍射分析仪来确定样品中的物相定性分析, 试验过程中所使用的X射线衍射分析仪器型号为布鲁克斯D8A25。

药剂作用前后矿物表面Zeta电位分析方法: 将矿样磨至粒径-10 μm, 称取2.0 g矿样, 加入50 mL去离子水, 然后按照图2流程的加药顺序添加药剂, 并进行搅拌, 调节pH值后取一部分悬浮液进行Zeta电位仪测定, 试验所用仪器型号为ZEN3700。

药剂作用前后矿物表面红外光谱分析方法: 将单矿物放入玛瑙研钵中进行研磨, 研磨至粒级-2 μm, 称取2.00 g矿样加入浮选槽中, 按照图2所示流程图进行搅拌, 将上层液体抽出, 底层固体在阴凉处自然风干, 风干后样品采用KBr压片法进行红外光谱分析。试验所使用的仪器型号为FTIR-1500。

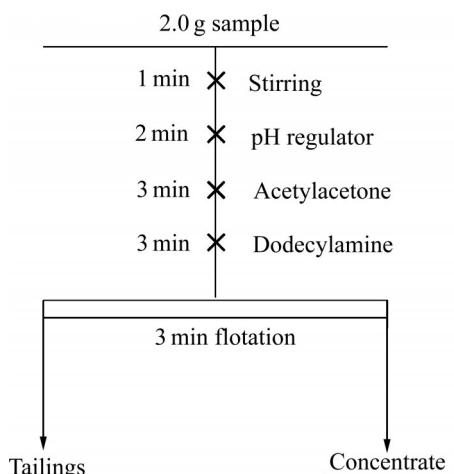


图2 单矿物浮选试验流程图

Fig. 2 Flowchart of single mineral flotation process

2 结果与分析

2.1 单矿物自然可浮性

在十二胺浮选体系中, 开展了三种单矿物自然可浮性研究工作, 捕收剂十二胺用量及矿浆pH对三种单矿物可浮性影响结果如图3所示。

由图3(a)可知, 随着捕收剂十二胺用量的增加, 菱镁矿的回收率逐渐增加(由20 mg/L时的45%增加至100 mg/L时的86%); 白云石回收率由20 mg/L时的76%增加至40 mg/L时的94%后趋于不变; 之后石英的回收率基本保持不变, 始终维持在98%左右。由图3(b)可知, 在捕收剂十二胺浓度为60 mg/L、pH值为8~9.5时, 菱镁矿回收率由22.5%上升到78.5%, pH值为9.5~12时, 菱镁矿回

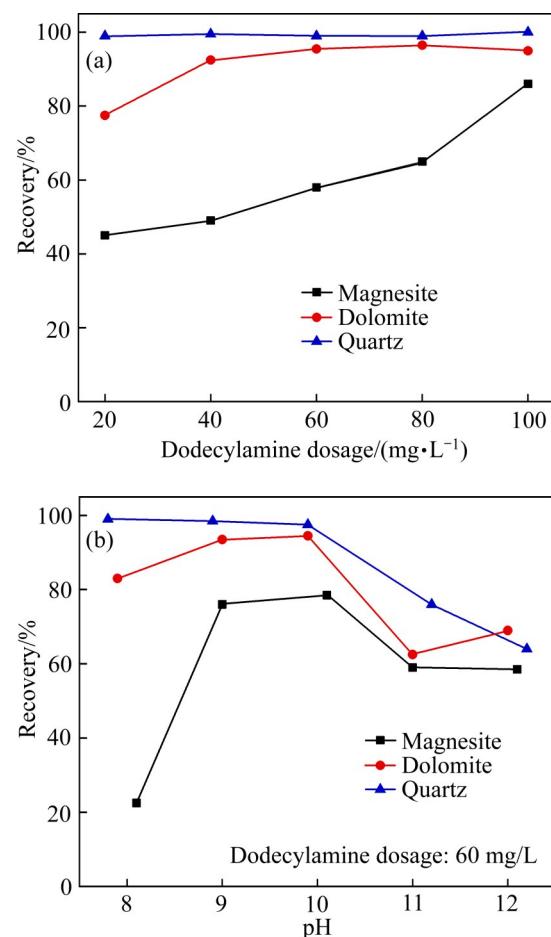


图3 菱镁矿、白云石、石英的自然可浮性

Fig. 3 Natural floatability of magnesite, dolomite and quartz: (a) Effect of dodecylamine dosage on floatability of single mineral; (b) Effect of pulp pH on floatability of single mineral

收率由78.5%下降到58.5%; pH值为8时菱镁矿回收率最低为22.5%, pH值为10时菱镁矿回收率最高为78%。在相同条件下, pH值为8~10时白云石回收率由83%增大到94.5%; pH值为10~12时, 白云石回收率由94.5%下降到69%; pH值为10时白云石回收率最高为94.5%, pH值为11时白云石回收率最低为62.5%。在相同条件下, pH值为8~10时石英回收率基本保持不变, 为98%; pH值为10~12时石英回收率由98%降低至64%。

2.2 捕收剂十二胺的溶液化学组分分析

本浮选试验捕收剂十二胺浓度为60 mg/L, 也即 $c_T=3.24\times10^{-4}$ mol/L, 通过浮选溶液化学理论^[18]计算得出捕收剂十二胺的溶液组分浓度对数随pH值的变化规律如图4所示。由图4可知, 生成胺分子沉淀的临界pH值为9.46; 当pH<9.46时, 矿浆中捕收剂十二胺溶液的优势组分 RNH_3^+ 、 $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$ 浓度基本保持不变; 随着pH值增大, 矿浆中组分 $\text{RNH}_3^+\text{-RNH}_2(\text{aq})$ 、 $\text{RNH}_2(\text{aq})$ 浓度增加, 此时菱镁矿和白云石的回收率增加, 石英的回收率则保持在98%; 当pH>9.46时, 矿浆中捕收剂十二胺溶液的优势组分是 $\text{RNH}_2(\text{s})$ 、 $\text{RNH}_2(\text{aq})$, 组分 RNH_3^+ 、 $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$ 、 $\text{RNH}_3^+\text{-RNH}_2(\text{aq})$ 的浓度呈指数级下降, 该溶液组分的浓度变化情况与菱镁矿、白云石、石英在pH值为8~12时的浮选回收率变化规律一致: 即对于菱镁矿、白云石、石英三种矿物, 在pH<

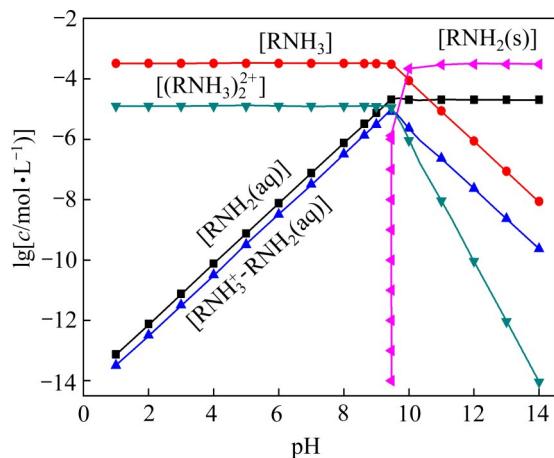


图4 十二胺溶液组分浓度对数lgc-pH图($c_T=3.24\times10^{-4}$ mol/L)

Fig. 4 $\lg c$ -pH diagram of dodecylamine solution component concentrations ($c_T=3.24\times10^{-4}$ mol/L)

9.46时, 捕收剂十二胺溶液中阳离子组分(RNH_3^+ 、 $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$ 、 $\text{RNH}_3^+\text{-RNH}_2(\text{aq})$)浓度增加, 有利于捕收剂产生吸附, 三种矿物的回收率也升高; 在pH>9.46时, 捕收剂十二胺的阳离子组分浓度降低, 不利于捕收剂产生吸附, 三种矿物回收率下降。

2.3 乙酰丙酮对三种单矿物浮选的影响

以十二胺为捕收剂, 选择十二胺用量为60 mg/L, 系统研究了乙酰丙酮及矿浆pH对三种矿物浮选的影响, 结果如图5所示。

由图5(a)可知, 在捕收剂十二胺浓度为60 mg/L的条件下, 随着调整剂乙酰丙酮用量的增加, 菱镁矿可浮性逐渐降低, 在乙酰丙酮用量为6000 mg/L时, 菱镁矿回收率由未添加时的59%降为25.5%; 乙酰丙酮对白云石具有轻微的抑制作

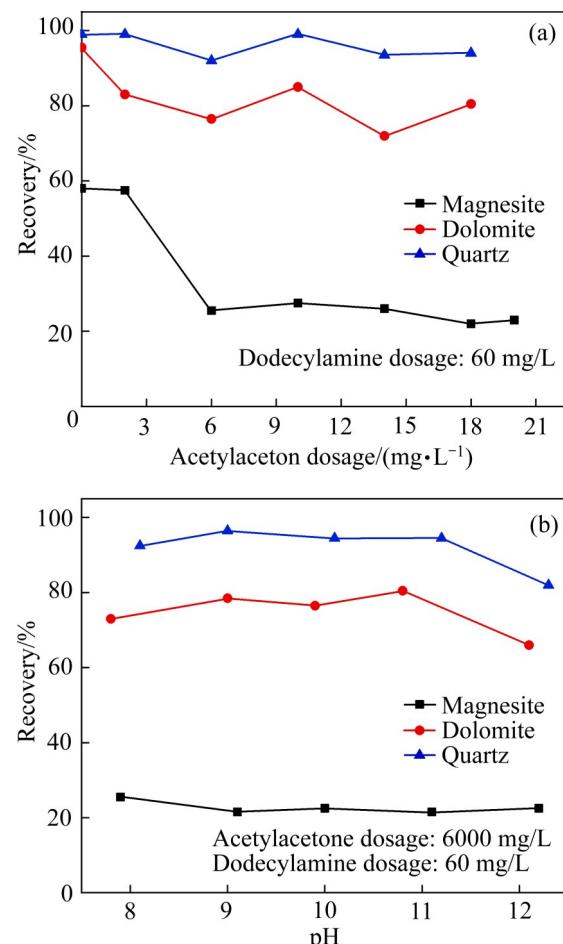


图5 乙酰丙酮对菱镁矿、白云石和石英浮选的影响

Fig. 5 Effects of acetylacetone on flotation of magnesite, dolomite and quartz: (a) Effect of acetylacetone dosage on floatability of single mineral; (b) Effect of pulp pH on floatability of single mineral under action of acetylacetone

用; 乙酰丙酮对石英的浮选基本不具有抑制作用。由图5(b)可知, 在pH值为8~12时, 菱镁矿、白云石、石英有较大的浮游差。所以推测, 在捕收剂十二胺浓度为60 mg/L、调整剂乙酰丙酮用量为6000 mg/L时, 可能实现菱镁矿一步反浮选脱硅脱钙。

2.4 乙酰丙酮对人工混合矿浮选分离的影响

根据单矿物浮选试验结果, 推测乙酰丙酮可能对菱镁矿反浮选脱硅脱钙具有较好的效果。在单矿物浮选试验基础上, 将菱镁矿、白云石和石英按照不同质量配比混合成2 g(模拟实际矿石组分含量, 菱镁矿、白云石及石英质量配比分别为1:1:1和17:2:1)作为原矿, 在矿浆pH值9.5、调整剂乙酰丙酮用量为6000 mg/L、捕收剂十二胺用量为60 mg/L条件下进行浮选试验, 试验结果如表2所示。

由表2可知, 当菱镁矿、白云石与石英按照质量比1:1:1开展人工混合矿浮选分离时, 已经出现了一定的脱钙效果, 脱硅效果更为明显。但该人工混合矿MgO过低, 钙硅含量过高, 不符合实际矿石情况, 因此实验中进一步降低了钙硅含量配比, 在菱镁矿、白云石与石英质量比为17:2:1情况下开展了人工混合矿的浮选分离试验。结果显示: 对MgO含量42.65%、CaO含量3.04%、SiO₂含量5.00%的人工混合矿进行一步反浮选试验, 可获得MgO含量47.01%、CaO含量0.79%、SiO₂含量0.24%、MgO回收率80.95%的精矿指标, CaO和SiO₂的脱除率分别达到了80.94%和96.47%。由此可见, 乙酰丙酮对高硅高钙低品位菱镁矿一步反浮选脱硅脱钙取得了较好的效果。

表2 乙酰丙酮对菱镁矿人工混合矿浮选分离的影响结果

Table 2 Effect of acetylacetone on flotation separation of artificial mixed magnesite ores

Mass ratio of magnesite, dolomite to quartz	Product	Yield/%	Grade/%			Recovery/%		
			MgO	CaO	SiO ₂	MgO	CaO	SiO ₂
1:1:1	Concentrate	40.50	38.72	11.08	2.33	67.83	44.26	2.83
	Tailings	59.50	12.50	9.50	55.43	32.17	55.74	97.17
	Sample	100.00	23.12	10.14	33.33	100.00	100.00	100.00
17:2:1	Concentrate	73.44	47.01	0.79	0.24	80.95	19.06	3.53
	Tailings	26.56	30.59	9.27	18.16	19.05	80.94	96.47
	Sample	100.00	42.65	3.04	5.00	100.00	100.00	100.00

3 乙酰丙酮的作用机理探讨

通过浮选试验发现, 当十二胺为捕收剂时, 乙酰丙酮对菱镁矿反浮选脱硅脱钙具有较好的效果。为探讨乙酰丙酮的作用机理, 对药剂作用前后的矿物表面进行了Zeta电位和红外光谱分析。

3.1 药剂作用前后矿物表面动电位分析

在乙酰丙酮用量6000 mg/L、十二胺用量60 mg/L条件下, 对乙酰丙酮、十二胺作用前后矿物表面动电位进行了测定, 结果如图6所示。

由图6(a)~(c)可知, 在pH值为9的条件下, 添加乙酰丙酮后菱镁矿表面负电性上升到-2 mV, 白云石表面负电性上升到-8 mV, 石英表面负电性基本不变, 为-40 mV。继续加入十二胺, 对比只加入乙酰丙酮时矿物表面的电位情况可知: 菱镁矿表面电位增加了2 mV, 说明乙酰丙酮的加入抑制了十二胺在菱镁矿表面的吸附, 此时菱镁矿回收率为22%; 白云石表面电位增加了10 mV, 说明十二胺在白云石表面存在吸附且吸附量较大, 此时白云石回收率为78%; 石英表面电位增加15 mV, 说明大量十二胺吸附在石英表面, 此时石英回收率为98%。结合以上三种矿物表面电位变化情况, 分析捕收剂吸附存在差异的原因是: 浮选过程中白云石的溶解速率远大于菱镁矿溶解速率^[19], 即溶解性的差异导致吸附在白云石表面的乙酰丙酮络合物不稳定, 白云石对捕收剂十二胺的吸附依然较活跃, 十二胺可以继续在白云石表面吸附; 而由于浮选过程中菱镁矿溶解速率小, 乙酰丙酮在其表面形成相对稳定的络合物, 抑制了捕收剂十二胺直接吸附于菱

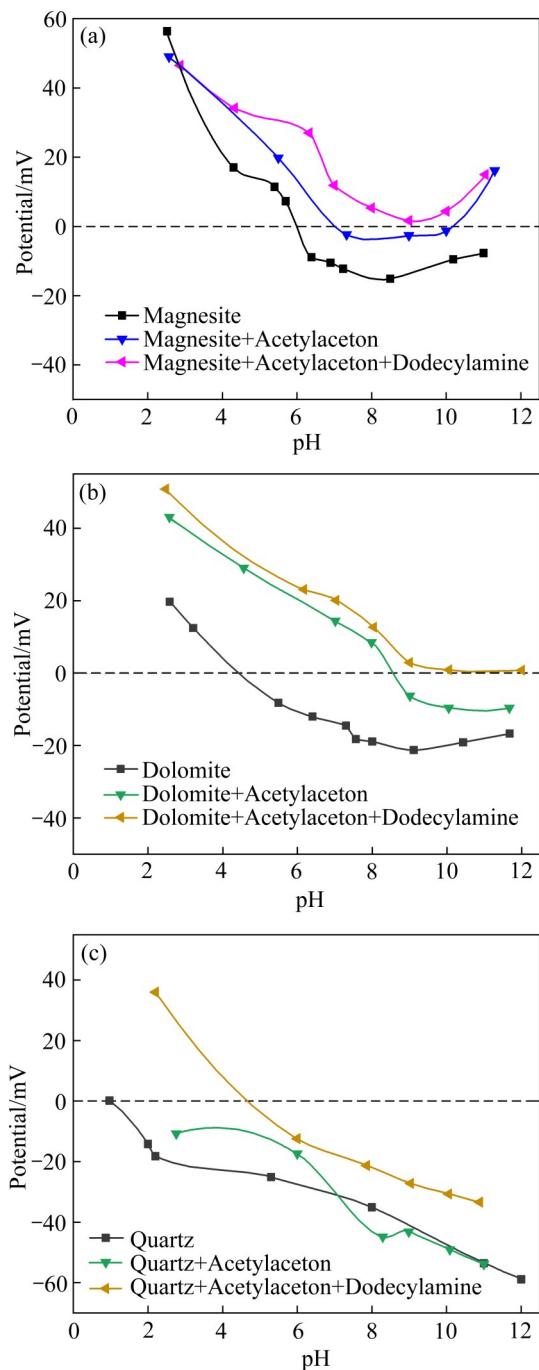


图6 不同pH值下乙酰丙酮与十二胺对菱镁矿、白云石及石英表面电位的影响

Fig. 6 Effects of acetylacetone and dodecylamine on surface potential of magnesite(a), dolomite(b) and quartz(c) at different pH values

镁矿表面；乙酰丙酮未在石英表面产生吸附，所以十二胺在石英表面的吸附不受影响。

3.2 药剂作用前后矿物表面红外光谱分析

为探究药剂与三种矿物的作用机理，对乙酰丙

酮、十二胺作用前后矿物表面进行了红外光谱分析。浮选条件为pH值9.5、乙酰丙酮用量6000 mg/L、十二胺用量60 mg/L，结果如图7-8所示。

由图7可知，乙酰丙酮的主要特征峰在500~1800 cm⁻¹之间，2965.3 cm⁻¹处为饱和—CH吸收峰，1708.8 cm⁻¹处为羰基C=O伸缩峰，1604.6 cm⁻¹处为乙酰丙酮烯醇互变体的C=C伸缩峰，1416.1 cm⁻¹、1244.8 cm⁻¹及776.6 cm⁻¹处分别为—CH₂的变角振动峰、面外摇摆峰及面内摇摆峰^[20~21]。3240.6 cm⁻¹处为十二胺分子的N—H伸缩振动峰，1636.0 cm⁻¹处为基团—NH₂弯曲振动峰，666.6 cm⁻¹和645.2 cm⁻¹处分别为基团—CH₃和—CH₂的面内摇摆峰^[22]。

由图8(a)可知，菱镁矿加入乙酰丙酮后，在2963.1 cm⁻¹处出现乙酰丙酮的饱和—CH吸收峰，在1763.1 cm⁻¹处出现乙酰丙酮的羰基C=O伸缩峰，在2536.1 cm⁻¹处为乙酰丙酮与菱镁矿之间产生氢键作用出现的特征峰^[22~23]。在3440.2 cm⁻¹处出现的新吸收峰为水的—OH伸缩振动峰^[24]。以上分析表明，乙酰丙酮可能通过与菱镁矿表面阳离子形成配位化合物^[25~27]及氢键^[22~23]作用等方式在矿物表面产生吸附。继续加入十二胺，在3441.9 cm⁻¹处为十二胺分子的N—H伸缩振动受自身形成的氢键影响向上漂移产生的特征峰^[28]，其强宽峰同时掩盖了水在此峰位的—OH伸缩振动。因此，推测十二胺在菱镁矿表面产生吸附的原因不仅包括二者之间存在静电力及分子间作用力^[29]，还存在2535.4 cm⁻¹处的氢键^[5,31]作用。与白云石加入十二胺后的情况对比

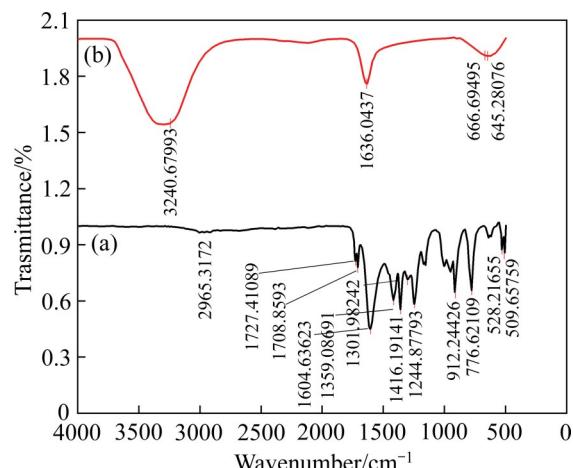


图7 十二胺、乙酰丙酮两种药剂的红外光谱

Fig. 7 Infrared spectra of dodecylamine(a) and acetylacetone(b)

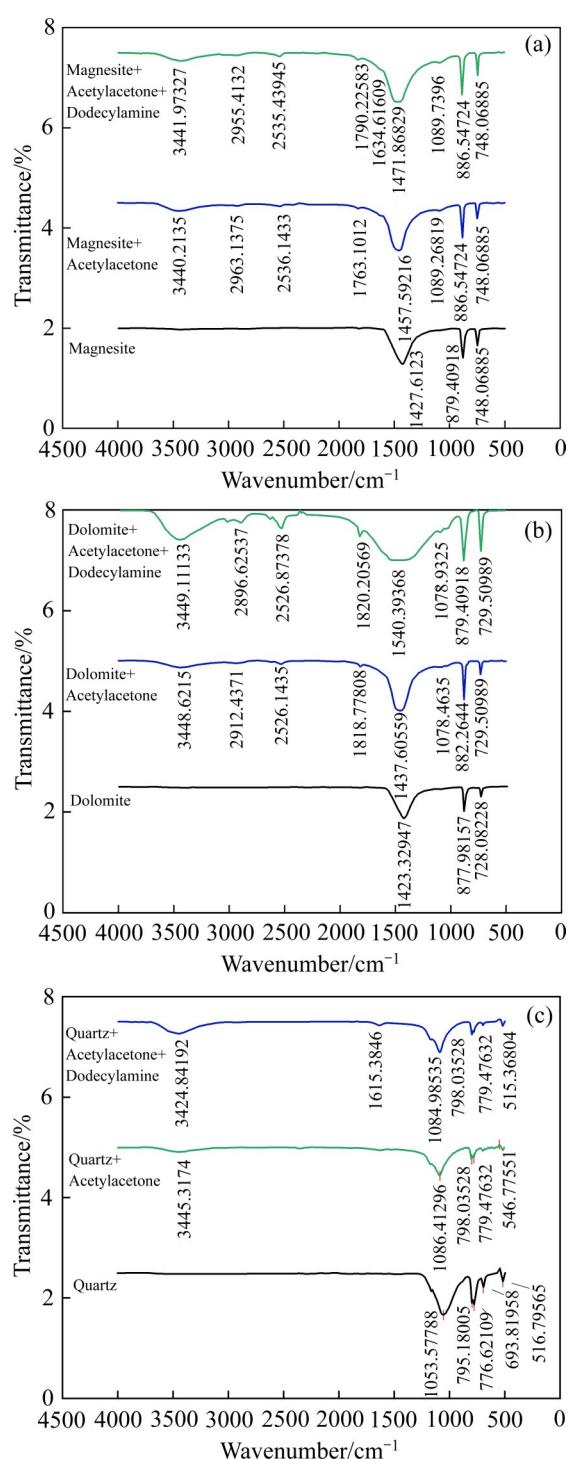


图8 乙酰丙酮与十二胺作用前后菱镁矿、白云石及石英矿物表面的红外光谱

Fig. 8 Infrared spectra of magnesite(a), dolomite(b) and quartz(c) with action of acetylacetone and dodecylamine

可知: 菱镁矿表面所产生的十二胺特征峰强度较弱, 说明十二胺在菱镁矿表面产生的吸附较少, 原因是乙酰丙酮抑制了捕收剂十二胺在菱镁矿表面的吸附, 此时菱镁矿的回收率较低, 为22%。

由图8(b)可知, 白云石在加入乙酰丙酮后, 在2912.4 cm⁻¹处出现乙酰丙酮的饱和—CH吸收峰, 在1818.7 cm⁻¹处出现乙酰丙酮的羰基C=O伸缩峰, 在2526.1 cm⁻¹处为乙酰丙酮与白云石之间产生氢键作用出现的特征峰^[22-23]。以上分析表明, 乙酰丙酮在白云石表面产生了吸附。此外, 在3448.6 cm⁻¹处为水的—OH伸缩振动峰^[24]。继续加入十二胺后, 十二胺分子中的N—H在3449.1 cm⁻¹处产生的强宽峰掩盖了水的—OH伸缩振动^[28]。所以推测十二胺在白云石表面产生吸附的原因不仅包括二者之间存在静电力及分子间作用力^[29], 还存在2526.8 cm⁻¹处的氢键^[5,31]作用。与菱镁矿加入十二胺后的情况对比可知: 白云石表面所产生的十二胺特征峰强度较强, 说明十二胺在白云石表面产生的吸附较菱镁矿多, 原因是乙酰丙酮对捕收剂十二胺在白云石表面产生吸附的抑制作用较弱, 此时白云石的回收率仍较高, 为78%。

由图8(c)可知, 加入乙酰丙酮后, 在石英表面并未检测到乙酰丙酮官能团的特征吸收峰, 说明乙酰丙酮在石英表面未发生吸附。继续加入十二胺后, 在3424.8 cm⁻¹处为十二胺分子中N—H伸缩振动峰^[28], 在1615.3 cm⁻¹处为十二胺分子的—NH₂弯曲振动峰^[22], 表面十二胺在石英表面产生了吸附。与菱镁矿与白云石加入十二胺后的情况对比可知: 石英表面十二胺的特征峰强度最强, 说明十二胺在石英表面吸附最多, 乙酰丙酮未对捕收剂十二胺在石英表面的吸附产生抑制作用, 此时石英的回收率较高, 为98%。

另有研究^[32]表明, 十二胺与酰基化剂(如酰卤、酸酐等)可发生酰基化反应, 氨基上的氢原子被酰基取代而生成—N—烷基酰胺。由图8(a)可知, 菱镁矿在加入乙酰丙酮及十二胺后在1634.6 cm⁻¹处出现了酰胺的N—C=O振动吸收峰^[33], 说明在菱镁矿表面生成了一定量的酰胺, 但酰胺是极性分子, 易溶于水, 这也会导致减弱捕收剂十二胺对菱镁矿的捕收效果。由图8(b)~(c)可知, 在白云石与石英表面产生的吸附量少于菱镁矿, 酰基化反应较弱, 因此对十二胺的吸附不能产生强烈抑制作用, 从而使得菱镁矿与白云石和石英产生了可浮性。

差异,菱镁矿脱硅脱钙的效果加强。

综上所述,乙酰丙酮在菱镁矿及白云石表面都产生了吸附,但在石英表面未产生吸附。由于在浮选过程中白云石的溶解速率远大于菱镁矿溶解速率^[19],且乙酰丙酮对镁离子的选择性作用强于钙离子^[25,27,34],同时乙酰丙酮在溶液中存在烯醇互变体,烯醇式一价阴离子会以双齿方式与钙、镁等金属阳离子发生配位形成金属离子配合物^[33-34],因此相比于白云石,乙酰丙酮更易与含有镁离子的菱镁矿表面产生更强的吸附作用,从而可强烈抑制捕收剂十二胺在菱镁矿表面产生吸附。白云石表面虽也有乙酰丙酮吸附,但由于在浮选过程中白云石溶解速率大于菱镁矿溶解速率^[19],故捕收剂十二胺仍在白云石表面产生了吸附。同时,十二胺在白云石表面的特征峰强度明显强于菱镁矿表面,表明十二胺在白云石表面的吸附量多于菱镁矿表面,因此白云石仍有较好的可浮性。对于石英,由于乙酰丙酮几乎未在其表面吸附,所以捕收剂十二胺在石英表面的吸附没有受到影响,石英的可浮性仍然较高。因此,在十二胺为捕收剂的反浮选体系下,乙酰丙酮的加入可以使得菱镁矿与白云石和石英产生可浮性差异,进而对菱镁矿一步反浮选脱硅脱钙产生了较好的效果。

4 结论

1)单矿物浮选试验表明,乙酰丙酮对菱镁矿可产生较强的抑制作用,对白云石的抑制作用较弱,对石英不产生抑制作用,使得三种矿物可浮性产生差异。

2)在pH值为9.5、乙酰丙酮用量为6000 mg/L、十二胺用量为60 mg/L条件下,通过人工混合矿反浮选试验可以实现菱镁矿与白云石、石英的高效分离。

3)与白云石和石英相比,乙酰丙酮更容易与菱镁矿表面产生作用,从而阻碍捕收剂十二胺在菱镁矿表面吸附,对菱镁矿产生较强的抑制作用,使得菱镁矿与白云石和石英产生较大的可浮性差异,从而实现菱镁矿一步反浮选脱硅脱钙的效果。

REFERENCES

- [1] 刘秉锋,郭小飞,代淑娟,等.浮选法提纯低品位菱镁矿研究进展[J].矿业研究与开发,2021,41(4):124-130.
LIU Bing-feng, GUO Xiao-fei, DAI Shu-juan, et al. Research progress of purification of low-grade magnesite by flotation[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(4): 124-130.
- [2] 张永奎.我国菱镁矿的开发利用现状及前景分析[J].科技信息,2013(5):424-425.
ZHANG Yong-kui. The development status and utilization prospects of Chinese magnesite[J]. Science & Technology Information, 2013(5): 424-425.
- [3] ZHANG Hao, LIU Wen-gang, HAN Cong, et al. Effects of monohydric alcohols on the flotation of magnesite and dolomite by sodium oleate[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 249: 1060-1067.
- [4] YAO Jin, SUN Hao-ran, YANG Bin, et al. Selective co-adsorption of a novel mixed collector onto magnesite surface to improve the flotation separation of magnesite from dolomite[J]. Powder Technology, 2020, 371: 180-189.
- [5] ZHANG Hao, LIU Wen-gang, HAN Cong, et al. Intensify dodecylamine adsorption on magnesite and dolomite surfaces by monohydric alcohols[J]. Applied Surface Science, 2018, 444: 729-738.
- [6] LIU Wen-bao, PENG Xiang-yu, LIU Wen-gang, et al. Effect mechanism of the iso-propanol substituent on amine collectors in the flotation of quartz and magnesite[J]. Powder Technology, 2020, 360: 1117-1125.
- [7] 印万忠,唐远,姚金,等.矿物浮选过程中的交互影响[J].矿产保护与利用,2018(3):55-60.
YIN Wan-zhong, TANG Yuan, YAO Jin, et al. Interactive effects in mineral flotation process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 55-60.
- [8] 朱阳戈,谭欣,闫志刚,等.低品位菱镁矿浮选试验研究[J].轻金属,2014(2):1-4.
ZHU Yang-ge, TAN Xin, YAN Zhi-gang, et al. Experimental research on flotation technology for the low grade magnesite [J]. Light Metals, 2014(2): 1-4.
- [9] 郑桂兵,胡晓星,朱阳戈,等.某低品位高钙型菱镁矿选矿技术工业应用研究[J].非金属矿,2017,40(6):45-47.
ZHENG Gui-bing, HU Xiao-xing, ZHU Yang-ge, et al. Study on Industrial application of a low grade and high

- calcium magnesite separation technology[J]. Non-Metallic Mines, 2017, 40(6): 45–47.
- [10] 周文波, 张一敏. 调整剂对隐晶质菱镁矿与白云石分离的影响[J]. 矿产综合利用, 2002(5): 21–23.
ZHOU Wen-bo, ZHANG Yi-min. The effect of the modifiers on flotation separation of aphanitic magnesite from dolomite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2002(5): 21–23.
- [11] 王金良, 孙体昌, 刘一楠. 调整剂在菱镁矿石英反浮选分离中的作用研究[J]. 中国矿业, 2008(10): 60–64.
WANG Jin-liang, SUN Ti-chang, LIU Yi-nan. The function of regulator on the separation quartz from magnesite ores by reverse flotation[J]. China Mining Magazine, 2008(10): 60–64.
- [12] 孙体昌, 王金良, 邹安华, 等. 辽宁某菱镁矿可选性研究[J]. 金属矿山, 2007(10): 68–71, 74.
SUN Ti-chang, WANG Jin-liang, ZOU An-hua, et al. Study on beneficability of a magnesite ore from liaoning[J]. Metal Mine, 2007(10): 68–71, 74.
- [13] 刘文刚, 姚广铮, 卢位, 等. 十二胺体系中金属离子对菱镁矿和白云石浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 67–70, 76.
LIU Wen-gang, YAO Guang-zheng, LU Wei, et al. Metal ion effect on flotation of magnesite and dolomite in dodecylamine system[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 67–70, 76.
- [14] 胡晓星, 朱阳戈, 郑桂兵, 等. BK434在某低品位菱镁矿正浮选降钙中的应用[J]. 矿业研究与开发, 2016, 36(9): 24–26.
HU Xiao-xing, ZHU Yang-ge, ZHENG Gui-bing, et al. Application of novel collector BK434 to remove dolomite from low-grade magnesite ore by flotation[J]. Mining Research and Development, 2016, 36(9): 24–26.
- [15] 王倩倩, 李晓安, 魏德洲, 等. 两种捕收剂反浮选菱镁矿的效果对比[J]. 金属矿山, 2012(2): 82–85, 120.
WANG Qian-qian, LI Xiao-an, WEI De-zhou, et al. Results comparison of magnesite reverse flotation by two kinds collectors[J]. Metal Mine, 2012(2): 82–85, 120.
- [16] 姚金, 印万忠, 王余莲, 等. 油酸钠或十二胺体系中菱镁矿及其伴生矿物的浮选特性[J]. 金属矿山, 2013(6): 71–74.
YAO Jin, YIN Wan-zhong, WANG Yu-lian, et al. Floatability performance of magnesite and its associated minerals in sodium oleate and lauryl amine flotation system[J]. Metal Mine, 2013(6): 71–74.
- [17] 李东, 印万忠, 姚金, 等. 菱铁矿和白云石对石英浮选的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(4): 557–561.
LI Dong, YIN Wan-zhong, YAO Jin, et al. Effect of siderite and dolomite on flotation of quartz[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2017, 38(4): 557–561.
- [18] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988: 29–30.
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Science & Technology Press, 1988: 29–30.
- [19] 孙文瀚, 代淑娟, 罗娜, 等. 基于矿石溶解性差异的菱镁矿酸浸脱钙[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(8): 1733–1739.
SUN Wen-han, DAI Shu-juan, LUO Na, et al. Decalcification leaching test of magnesite based on solubleness difference of minerals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(8): 1733–1739.
- [20] 陈明光, 曹鸿璋, 于晓丽, 等. 乙酰丙酮镧复合稳定剂对PVC热稳定作用的研究[J]. 稀土, 2019, 40(3): 89–95.
CHEN Ming-guang, CAO Hong-zhang, YU Xiao-li, et al. Study on the thermal stability of PVC by lanthanum acetylacetone composite stabilizer[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(3): 89–95.
- [21] 陈尔跃, 宋旭海, 张向红. 乙酰丙酮两种不同异构体的异构化研究[J]. 齐齐哈尔师范学院学报(自然科学版), 1995(1): 31–32.
CHEN Er-yue, SONG Xu-hai, ZHANG Xiang-hong. A study on isomerization of acetylacetone's two isomers[J]. Journal of Science of Teachers' College and University, 1995(1): 31–32.
- [22] 刘亚川, 龚焕高, 张克仁. 十二胺盐酸盐在长石石英表面的吸附机理及pH值对吸附的影响[J]. 中国矿业, 1992(2): 92–96.
LIU Ya-chuan, GONG Huan-gao, ZHANG Ke-ren. Adsorption mechanism of dodecyl amine-hydrochloride on feldspar and quartz and effect of pH[J]. China Mining Magazine, 1992(2): 92–96.
- [23] 吴伟雄, 李春, 姚元根, 等. 乙酰丙酮分子的MNDO量子化学计算[J]. 南京大学学报(自然科学版), 1987(2): 358–363.
WU Wei-xiong, LI Cun, YAO Yuan-gen, et al. A MNDO calculation for the acetylacetone[J]. Journal of Nanjing University(Natural Science), 1987(2): 358–363.
- [24] 谢倩, 王永国, 姜安, 等. 连续小波变换下红外光谱法定量分析水溶液成分的算法研究[J]. 河北北方学院学报(自然科学版), 2011, 27(2): 35–39.

- XIE Qian, WANG Yong-guo, JIANG An, et al. Study on algorithm of infrared spectrometry quantitative analysis about aqueous solution using continuous wavelet transformation[J]. Journal of Hebei North University(Natural Science Edition), 2011, 27(2): 35–39.
- [25] 郑利娜, 余红发. 白云石碳化制备碱式碳酸镁的新钙镁分离方法[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(4): 570–574.
- ZHENG Li-na, YU Hong-fa. Novel method of calcium and magnesium separation in preparation of basic magnesium carbonate with dolomite by carbonation[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2017, 35(4): 570–574.
- [26] 王积祥, 范玉华, 刘爱珍, 等. 大量镁存在下钙的络合滴定—乙酰丙酮掩蔽镁[J]. 理化检验(化学分册), 1980, 16(3): 46–47, 61.
- WANG Ji-xiang, FAN Yu-hua, LIU Ai-zhen, et al. Complexometric titration of calcium in the presence of large amounts of magnesium—acetylacetone masking magnesium[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 1980, 16(3): 46–47, 61.
- [27] 张忠信, 江瑜, 潘仲巍. 高镁低钙样品中钙镁的直接配位滴定研究[J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 1998(4): 19–22.
- ZHANG Zhong-xin, JIANG Yu, PAN Zhong-wei. Studies on direct complex formation titration of calcium and magnesium in the specimens of higher mg and lower ca contents[J]. Journal of Qinghai Normal University(Natural Science), 1998(4): 19–22.
- [28] 邓刚, 华成武, 孟闯, 等. 疏水缔合型阳离子聚丙烯酰胺研究[J]. 当代化工, 2021, 50(5): 1103–1106.
- DENG Gang, HUA Cheng-wu, MENG Chuang, et al. Study on hydrophobically associating cationic polyacrylamide[J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(5): 1103–1106.
- [29] LIU Wen-bao, LIU Wen-gang, DAI Shu-juan, et al. Enhancing the purity of magnesite ore powder using an ethanolamine-based collector: Insights from experiment and theory[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 268: 215–222.
- [30] 徐寿昌. 有机化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 383–384.
- XU Shou-chang. Organic chemistry[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 1993: 383–384.
- [31] 赵君, 刘雪, 王毓, 等. 淀粉-丙烯酰胺絮凝剂吸附铜、镉离子性能研究[J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2021, 18(1): 81–86.
- ZHAO Jun, LIU Xue, WANG Yu, et al. Study on the adsorption of copper and cadmium ions by starch-acrylamide flocculant[J]. Journal of Shaoyang University(Natural Science Edition), 2021, 18(1): 81–86.
- [32] 李兑, 张宏量, 王艳, 等. 乙酰丙酮钙的合成研究[J]. 塑料助剂, 2013(1): 18–21.
- LI Dui, ZHANG Hong-liang, WANG Yan, et al. Study on synthesis of calcium acetylacetone[J]. Plastics Additives, 2013(1): 18–21.
- [33] 王艳. 乙酰丙酮盐的合成与应用[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2009: 7–8.
- WANG Yan. Synthesis and application of acetylacetone salt[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2009: 7–8.

Effect and mechanism of acetylacetone on desilication and decalcification from magnesite by one-step reverse flotation

MA Ying-qiang¹, CHENG Gui-bin¹, WANG Cong², YIN Wan-zhong^{1,3}, RAO Feng¹,
ZHAO Wei-xuan¹, LIU Jin-yan¹

(1. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Under the flotation system of dodecylamine collector, the effects of acetylacetone on desilication and decalcification from magnesite by one-step reverse flotation were investigated through the flotation test of single mineral and artificial mixed ore. The mechanisms of acetylacetone on flotation desilication and decalcification of magnesite were discussed through the analysis of mineral surface Zeta potential and infrared spectra before and after the action of reagent. The results show that acetylacetone has a certain inhibitory effect on magnesite, but has no obvious effect on dolomite and quartz. Acetylacetone has a good separation effect on reverse flotation desilication and decalcification of magnesite. Acetylacetone forms more magnesium containing complexes on the surface of magnesite than on the surface of dolomite. The adsorption capacity is large and stable, which enhances the positive electricity of the mineral surface, and is not conducive to the adsorption of collector dodecylamine on the surface of magnesite, resulting in strong inhibition of magnesite. Acetylacetone hardly adsorbs on the surface of quartz, it does not affect the adsorption of dodecylamine on the surface of quartz.

Key words: acetylacetone; dodecylamine; magnesite; one-step reverse flotation; desilication and decalcification

Foundation item: Project(51804081) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2019J01253) supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China

Received date: 2021-11-23; **Accepted date:** 2021-12-20

Corresponding author: MA Ying-qiang; Tel: +86-15659434383; E-mail: myq90426@qq.com

(编辑 龙怀中)