

菱镁矿煅烧—浮选除钙及其机理

杨志超¹, 冯雅丽¹, 李浩然², 刘欣伟¹, 蔡震雷¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190)

摘要: 对浮选脱硅后在 850 °C 下煅烧 3 h 的菱镁矿精矿进行浮选试验, 分别以油酸钠和十二胺为捕收剂, 水玻璃和六偏磷酸钠为调整剂研究了含钙杂质的可选性。通过 ζ 电位测定分析了浮选机理。结果表明: 以十二胺和水玻璃为捕收剂和活化剂进行的反浮选, 可以得到 MgO 品位和回收率分别为 76.48% 和 79.75%, CaO 含量为 0.24% 的 MgO 与 Mg(OH)₂ 混合物精矿。煅烧后的白云石表面因包裹了氢氧化钙薄膜而吸附了水玻璃水解产物 H₂SiO₃ 和 SiO₃²⁻ 聚合成的胶粒被活化, 活化的煅烧白云石再次吸附十二胺, 表面变得疏水而上浮。运用 Material Studio 软件模拟了十二胺对经活化后的煅烧白云石的吸附, 比较了六偏磷酸钠与水玻璃两种调整剂的优劣。

关键词: 菱镁矿; 煅烧; ζ 电位; 分子动力学

中图分类号: TD9113

文献标志码: A

Separability of calcium from calcining magnesite by flotation and its mechanism

YANG Zhi-chao¹, FENG Ya-li¹, LI Hao-ran², LIU Xin-wei¹, CAI Zhen-lei¹

(1. School of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The rough magnesite concentrate, which has been reduced silica with flotation, was separated with a flotation flowsheet again after being calcined at 850 °C for 3 h. The separability of dolomite from magnesite was studied, and modifier and collector were sodium silicate, sodium hexametaphosphate and sodium oleate, laurylamine. The flotation mechanism was analyzed through the zeta potential. The results show that MgO and Mg(OH)₂ mixed concentrates with MgO grade, recovery and CaO content of 76.48%, 79.75% and 0.24%, respectively, are obtained in the reverse flotation tests using laurylamine and sodium silicate as collector and activator. The dolomite wrapped by calcium hydroxide adsorbed colloidal particle consists of H₂SiO₃ and SiO₃²⁻, H₂SiO₃ and SiO₃²⁻ are the product of sodium silicate. Subsequently, the surface of dolomite becomes hydrophobic after adsorbing laurylamine. And using the software Material Studio to simulate the adsorption, when sodium hexametaphosphate and sodium silicate are used as adjustment agent.

Key words: magnesite; calcine; ζ potential; molecular mechanics

我国多数菱镁矿都程度不同的含有硅、钙杂质, 石英和白云石是主要的存在形式, 在煅烧过程中会形成 CaSiO₃, 不能直接作为高档原料, 使得其市场价格低廉^[1]。目前, 国际市场对高档镁质材料的需求

逐步增加, 应把提高镁质耐火材料的加工深度、开发生产高档镁砂、镁砖、高性能耐火材料作为镁质材料发展方向之一^[2-3]。因此, 必须通过选矿的方法提纯菱镁矿, 提高菱镁矿资源利用率, 解决高品位菱镁矿短

缺的问题^[4]。

菱镁矿与白云石同属碳酸盐矿物, 含有完全相同的阴离子和部分相同的阳离子, 具有相同的晶体结构、类似的表面特性和可浮性, 两者很难进行浮选分离。许多选矿工作者进行了大量的研究工作, 但效果甚微。GENCE^[5]的研究结果表明, 在一定浓度的油酸钠和 Na₂SiO₃ 存在时, 两者的接触角有明显的差别。王金良和杨秀花^[6]以 SHX 为捕收剂, 六偏磷酸钠为抑制剂, 中性条件下得到了 CaO 含量为 0.71%菱镁矿精矿。KANGAL^[7]研究表明, 阴离子捕收剂浮选白云石时, Ca²⁺、Mg²⁺是定位离子, Na₂SiO₃·5H₂O 抑制效果较 CMC 弱。李强等^[8]研究表明十二胺在菱镁矿表面为物理静电力吸附, 而油酸钠则为化学吸附。

煅烧矿样主要成分和杂质为菱镁矿(MgCO₃)和白云石(MgCO₃·CaCO₃)受热分解后的氧化物。由于 Mg²⁺需要的能量比 Ca²⁺的小, 所以 MgCO₃ 比 CaCO₃ 分解温度低。白云石中 MgCO₃ 分解后, CaCO₃ 晶体结构遭到破坏,内部 Ca²⁺不断吸收热量, 具有足够大动能运动到晶体表面与 O²⁻生成 CaO^[9]。氧化钙在水中的溶解速度比氧化镁快, 因此煅烧白云石表面被迅速溶解的氧化钙包裹上一层氢氧化钙薄膜。碱性氧化物 MgO 和 CaO 的水化产物是 H⁺的接受体, 在高 pH 下表面亦带正电, 因此, 选择合适的调整剂与捕收剂可以利用浮选分离煅烧菱镁矿和白云石。本文作者采用将菱镁矿反浮选脱硅精矿煅烧产物进行浮选去除白云石的工艺, 以期找到一种更好的除钙途径。

1 实验

1.1 试验矿样

以辽宁某地所产菱镁矿反浮选脱硅后的精矿为试验矿样, 基本化学组成分析见表 1。

表 1 矿样多元素化学分析结果

Table 1 Chemical compositions of samples (mass fraction, %)

MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Ignition loss
47.42	0.24	1.18	0.47	0.21	0.18	50.02

1.2 浮选试验

矿样在 850 ℃下煅烧 3 h, 并在马弗炉中退火 8 h 后, 进行了捕收剂、调整剂种类和用量试验。试验在 0.5 L XFD 型挂槽式浮选机中进行, 主轴转速 2 000

r/min。所用药剂 2[#]油为工业品, 十二胺、油酸钠、草酸、水玻璃、六偏磷酸钠为分析纯。十二胺和草酸以物质的量比为 1:1 加热配成溶液, 冷却至室温后移入容量瓶中定容。结果以精矿回收率、精矿中 CaO 含量、MgO 品位等指标进行评价。浮选流程如图 1 所示。

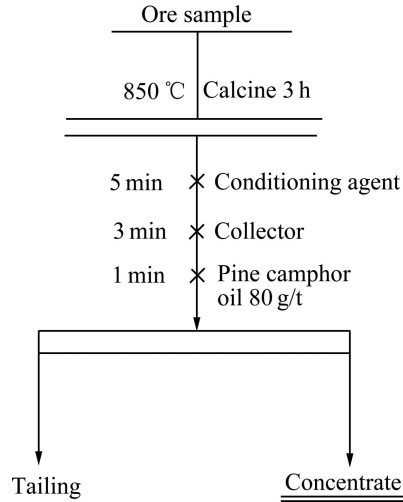


图 1 浮选流程
Fig. 1 Flotation flowsheet

1.3 ζ 电位测定

将矿样用玛瑙研钵研磨至粒度小于 5 μm, 每次称 25 mg 置于 80 mL 烧杯中, 加 45 mL 蒸馏水和 1 mol/L 的 KCl5 mL, 用超声波振荡至矿样分散均匀, 再分别加入调整剂和捕收剂, 各搅拌 5 min 测定矿浆 pH 值, 用 Brookhaven Instruments-Zeta Potential Analyzer 进行电位测定。每个样品测 3 次, 取平均值。

1.4 MS 模拟

分子模拟和计算药剂与矿物表面相互作用能量的方法有利于在原子尺度上揭示浮选机理, 较好地解释捕收剂-矿物体系的浮选试验和红外检测结果。王福良等^[10-12]利用分子力学分析了黄药类捕收剂浮选未活化的白铅矿、菱锌矿、孔雀石的浮选行为。本研究使用 MS5.0-Discover 模块-Compass 力场进行分子动力学模拟和计算, 药剂分子结构优化使用 DMol3 模块进行。首先构建模型, 包括画出十二胺起捕收作用的阳离子 RNH₃⁺结构并对其进行优化和切割调整剂在矿物表面吸附而形成的硅酸钙(100)面、络合物 CaNa₄P₆O₁₈(100)面; 其次将十二胺阳离子放置在切割好的面上; 最后运行 Moduels-Discover-Dynamics-Run 进行分子动力学模拟, 模拟步骤为 20 万步, 温度为 25 ℃。

2 结果与讨论

2.1 浮选试验结果

2.1.1 捕收剂种类对浮选行为的影响

将煅烧后的矿样在浮选槽中搅拌 10 min 后, 固定调整剂六偏磷酸钠和水玻璃用量为 250 g/t, 分别以油酸钠和十二胺为捕收剂进行用量试验。结果如图 2 所示。

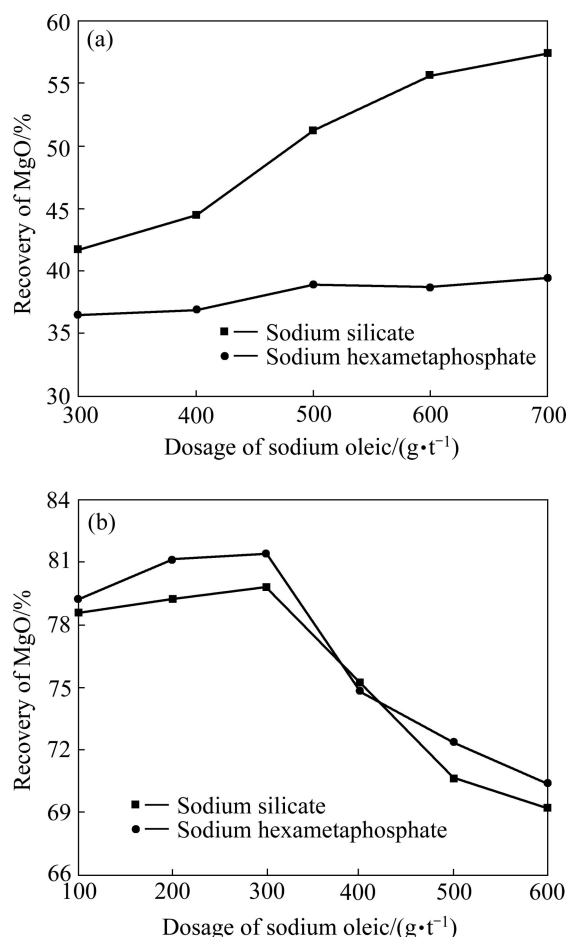


图 2 油酸钠和十二胺用量试验结果

Fig. 2 Test results of sodium oleic dosage(a) and laurylamine(b)

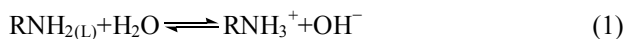
从图 2 可以看出, 随着油酸钠用量的增加, 氧化镁回收率也随之不断增加, 但是以六偏磷酸钠为调整剂时, 回收率增长的趋势不太明显。虽然用水玻璃做调整剂的情况较六偏磷酸钠的好, 最终精矿的氧化镁回收率仍偏低, 不到 60%。十二胺作捕收剂可得到较高的氧化镁回收率, 当十二胺用量为 300 g/t 时, 以六偏磷酸钠为调整剂, 氧化镁回收率达 81%, 用量再提

高, 曲线快速下滑。可见捕收剂用量不宜超过 300 g/t。综上所述, 十二胺作捕收剂的效果明显优于油酸钠的, 不但可以保证较高的氧化镁回收率, 而且水玻璃和六偏磷酸钠都比较适合作其调整剂。

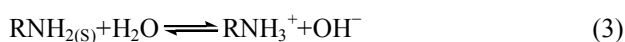
油酸阴离子 RCOO^- 与碱土金属阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 有很强的化学亲和力, 能形成溶度积很小的化合物, 发生化学吸附, 如油酸镁与油酸钙溶度积负对数值分别为 15.5 与 17.4。油酸活泼的羧基使其对钙镁都有明显的捕收作用, 导致选择性差, 不易获得高质量的疏水性产物。

从油酸的 $\lg c\text{—pH}$ 图^[13]可以得知, 浮选矿浆 pH 值为 11 左右时, 油酸主要以单离子 RCOO^- 和缔合离子 $(\text{RCOO})_2^{2-}$ 形式存在。此时, pH 值小于氢氧化镁 PZC 值 12, 单离子以静电吸附作用吸附于氢氧化镁表面的正电区, 油酸分子或油酸离子以分子力或氢键作用与已吸附的油酸离子产生缔合。但由于 pH 与 PZC 非常接近, 矿物表面正电性较弱, 导致油酸离子吸附不牢, 同时这种物理吸附是可逆的, 故油酸的吸附强度不高, 药剂易从矿物表面脱落而解吸。另外, OH^- 会从矿物表面排斥羧酸阴离子; 调整剂的加入增加氢氧化钙负电性的同时, 也降低了氢氧化镁表面的正电性, 都不利于氢氧化镁上浮^[14]。

胺在水中溶解呈碱性, 并生成起捕收作用的阳离子 RNH_3^+ , 胺离子在矿物表面靠彼此间的静电引力吸附, 在吸附量达到一定密度时, 就会通过烃基间的分散效应互相缔合, 加快吸附。十二胺在 25 °C 时的平衡式为



$$K_L = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} = 4.3 \times 10^{-4} \quad (2)$$



$$K_S = [\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-] = 8.6 \times 10^{-9} \quad (4)$$



$$K_{\text{SL}} = [\text{RNH}_{2(\text{L})}] = 2 \times 10^{-5} \quad (6)$$

根据上述平衡可以算出十二胺在不同 pH 下各组分的存在情况。在 pH=10.65 时, RNH_3^+ 和 RNH_2 相等; pH>10.65 时, 会发生 RNH_2 沉淀, RNH_3^+ 减少^[15]。试验中矿浆 pH 值在 11 左右, 因此, 矿浆中十二胺溶解产生的 RNH_3^+ 会受到影响, 起捕收作用的除胺离子与矿物表面的静电吸附外, RNH_2 的缔合也非

常重要。

2.1.2 调整剂用量对浮选行为的影响

以十二胺(300 g/t)为捕收剂,六偏磷酸钠和水玻璃为调整剂,在浮选槽中搅拌 10 min 后进行试验,结果如图 3 所示。

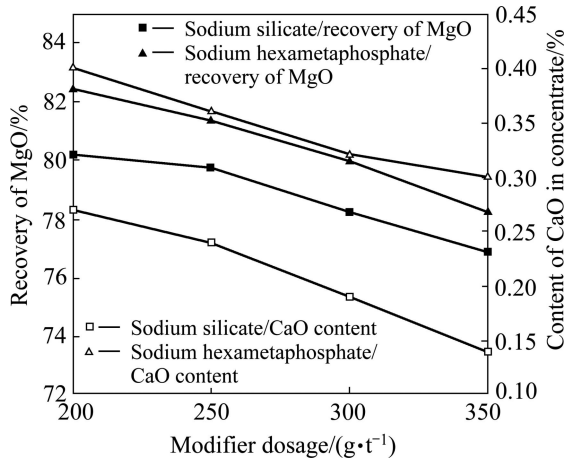
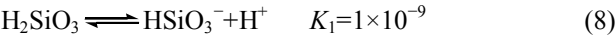
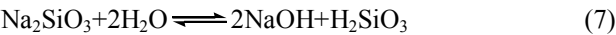


图 3 调整剂用量试验结果
Fig. 3 Test results of dosage of modifier

由图 3 可以看出,两种调整剂用量的增加都使得精矿 MgO 回收率和 CaO 含量降低,而且水玻璃作为调整剂比六偏磷酸钠获得的精矿 CaO 含量更低。如在调整剂用量为 250 g/t 时,水玻璃调整剂下的精矿 CaO 含量为 0.27%,而六偏磷酸钠的则为 0.31%。

水玻璃在溶液中发生水解反应和聚合作用,反应式为



而矿样与杂质白云石煅烧后各自形成的氧化物在浮选槽中搅拌时,由于氧化钙在水中的溶解速度比氧化镁快,煅烧白云石表面被迅速溶解的氧化钙包裹上一层氢氧化钙薄膜,而矿样表面则会水化成氢氧化镁。 SiO_3^{2-} 易于同氢氧化钙、氢氧化镁发生化学吸附并一步发生化学反应形成稳定化合物硅酸钙、硅酸镁。硅酸钙表面负电位绝对值较硅酸镁高,对十二胺阳离子的吸附量大,吸附也较牢固,因而被活化。

六偏磷酸钠在水中解离后, $\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{18}^{2-}$ 与矿浆中矿物表面的 Ca^{2+} 生成亲水而稳定的络合物 $\text{CaNa}_4\text{P}_6\text{O}_{18}$,氢氧化镁也会吸附不完全滞留在含钙矿物表面的络合物,或者表面捕收剂被络合物解吸而被抑制。从而导致六偏磷酸钠作调整剂时,精矿中氧化钙含量较高。

2.1.3 水化时间对浮选行为的影响

煅烧菱镁矿在浮选加药前搅拌时,氧化镁会发生水化反应生成氢氧化镁,水化时间对产生的氢氧化镁有影响,进而影响浮选效果。在最佳条件捕收剂十二胺用量 300 g/t,调整剂用量 250 g/t 下进行水化时间试验。结果表明:水化时间从 5~30 min 变化时,精矿 MgO 回收率变化不大,但是以六偏磷酸钠为调整剂的精矿中 CaO 的含量有明显的变化,水化时间越长,精矿所含 CaO 越多;以水玻璃为调整剂的精矿中 CaO 的含量相对比较稳定,基本无变化。

2.1.4 最终药剂制度与试验结果

通过上述试验,确定选别该菱镁矿的适宜药剂制度为活化剂水玻璃用量 250g/t、捕收剂十二胺用量 300 g/t,按此药剂制度获得的最终试验结果见表 2。

表 2 最终试验结果

Product	Productive rate/%	Grade/%		Recovery/%	
		CaO	MgO	CaO	MgO
Concentrate	75.36	0.24	76.48	33.49	79.75
Tailing	24.64	1.46	59.39	66.51	20.25
Green ore	100.00	0.54	72.27	100.00	100.00

2.2 ζ 电位测定结果

表 3 所列为 ζ 电位测定结果。从表 3 中可以看出,相同的调整剂下,两种捕收剂作用后,钙镁表面都存在电位差,因此,十二胺和油酸钠都是适合作捕收剂的。

油酸钠作捕收剂时,两种调整剂作用下,氧化镁表面电位绝对值较无调整剂时小,说明调整剂的添加

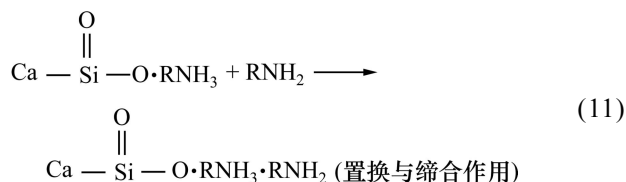
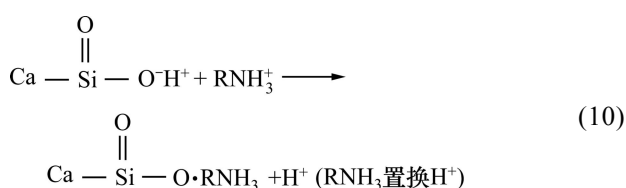
表 3 ζ 电位测定结果

Collector	Modifier	ζ/mV	
		On calcium oxide	On magnesium oxide
Laurylamine	Sodium silicate	-12.97	-20.46
	Sodium hexametaphosphate	6.54	-16.80
	Blank space	12.28	-17.75
Sodium oleate	Sodium silicate	-22.80	-3.09
	Sodium hexametaphosphate	-23.18	-3.18
	Blank space	-25.50	-6.43

改善了浮选效果。同时,氧化镁表面电位绝对值较钙表面的小 20 mV 左右,更接近零电点,因此,油酸离子吸附不牢,易从矿物表面脱落而解吸。这点可以很好地说明浮选试验中油酸钠为捕收剂时精矿产率较低。十二胺为捕收剂时,使用水玻璃作调整剂或者不加调整剂,钙镁表面对捕收剂的吸附有着明显的差别,氧化钙表面吸附大量的十二胺,表面呈正电位;氧化镁表面无十二胺吸附,或者吸附很少而呈负电位。六偏磷酸钠作调整剂时,钙镁表面存在电位差,但差别不大,十二胺吸附量相差无几,导致精矿中 CaO 品位较高。 ζ 电位测定结果与浮选试验相吻合。

2.3 MS 模拟结果

十二胺在水玻璃活化后的煅烧白云石表面吸附为



可见缔合作用是发生的前提是置换, RNH_3^+ 阳离子的吸附是浮选效果的决定性因素。因此, MS 模拟对象为十二胺阳离子在活化后矿物表面的吸附。

图 4 所示为十二胺阳离子在硅酸钙(100)面和络合物 $\text{CaNa}_4\text{P}_6\text{O}_{18}$ (100)面的吸附模拟可能的初态与终态。图中上部链状物为十二胺阳离子,下部为切割面。图 5 所示为模拟运算过程中吸附体系的势能变化趋势。从吸附可能初、终态可以看出,吸附稳定之后,十二胺阳离子极性基端发生了偏转和扭曲。硅酸钙偏转角 68.98° , 扭力 $-34.15 \text{ N}\cdot\text{m}$; 络合物偏转角 54.38° , 扭力 $-32.77 \text{ N}\cdot\text{m}$ 。根据 MS 模拟结果输出显示,两者吸附主要以静电力为主,不存在色散力和氢键的作用。吸附体系的稳定性是衡量浮选效果的直观指标,吸附能 ΔE 是吸附稳定性的一个重要体现,吸附能为模拟终态

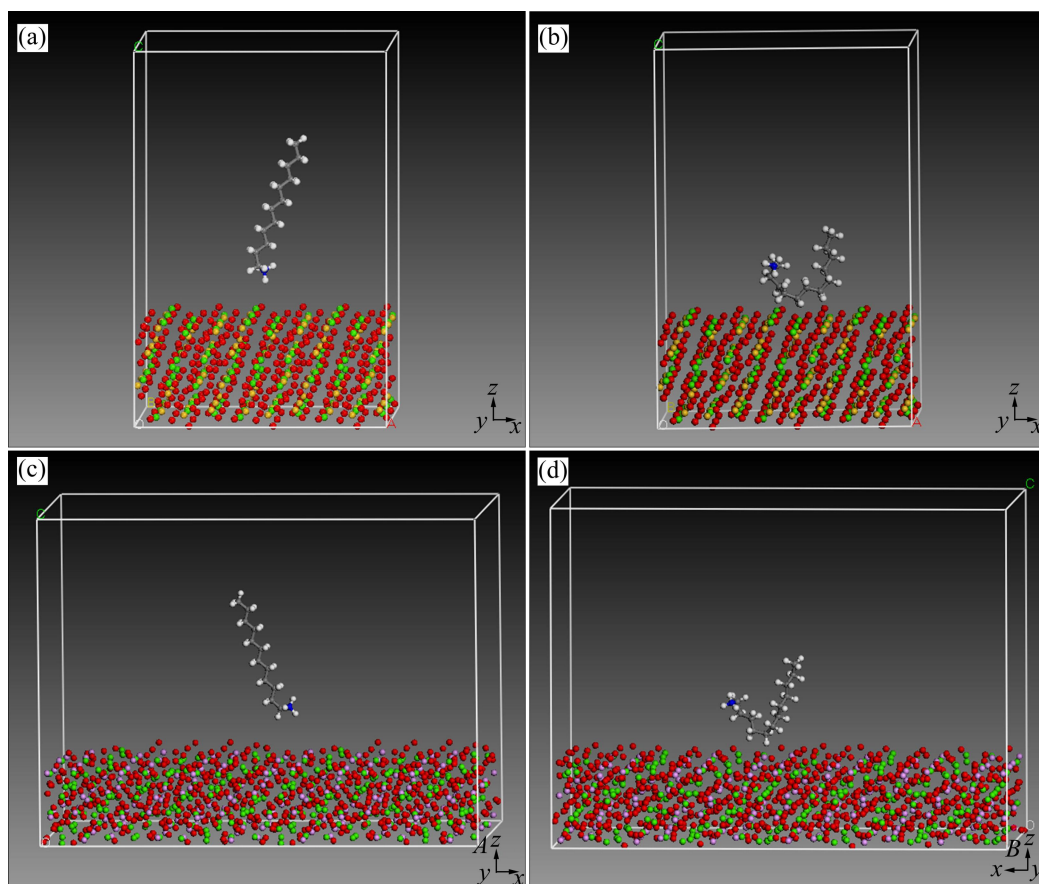


图 4 十二胺在硅酸钙和络合物的表面吸附初态和终态

Fig. 4 Initial((a), (c)) and end((b), (d)) states of laurylamine adsorption on calcium silicate((a), (b)) and calcium phosphate((c), (d)) surfaces

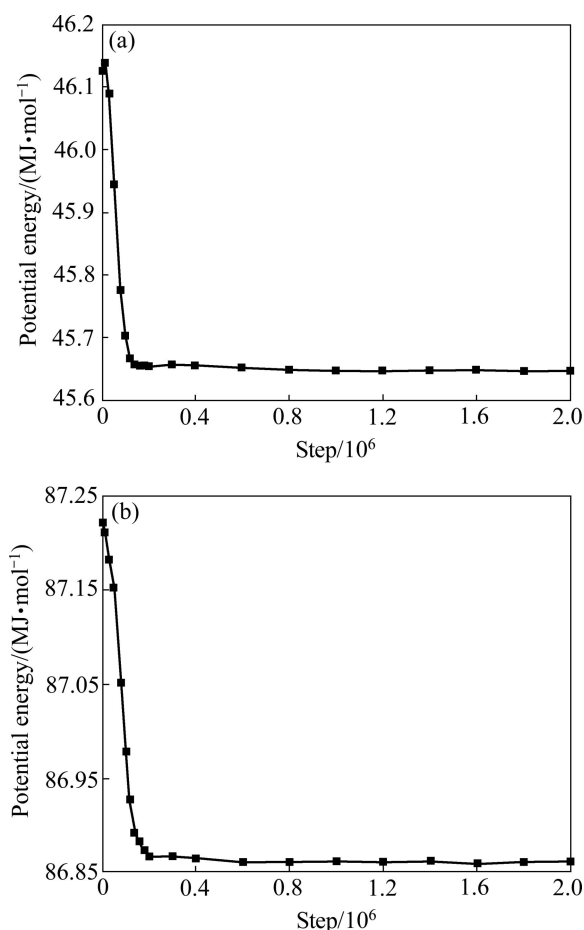


图5 十二胺阳离子在硅酸钙和络合物(100)面吸附模拟过程的势能变化

Fig. 5 Potential energy changes of laurylamine adsorption on calcium silicate(a) and complex compound(b) surfaces

与初态药剂和被吸附表面能量之差。 ΔE 为负值时,吸附稳定且容易发生, ΔE 为0或者正值时,吸附难发生。由图5计算得出,在硅酸钙(100)面吸附过程中, ΔE 为-478.11 kJ/mol,络合物(100)面的则为-368.36 kJ/mol,两者吸附能相差110 kJ/mol,且硅酸钙的吸附能更负,因此,硅酸钙吸附体系更为稳定,即水玻璃是更为有效的调整剂,证实了浮选试验结果。

3 结论

1) 采用十二胺反浮选煅烧后菱镁矿的工艺流程,严格控制十二胺、水玻璃用量和矿浆pH值,开路浮选可以获得含MgO 76.48%、SiO₂ 0.27%、CaO 0.24%的精矿产品,MgO回收率为79.75%和CaO脱除率66%以上的氧化镁与氢氧化镁的混合物精矿。

2) 此浮选法是菱镁矿除钙提纯的有效方法, ζ 电位测定与MS模拟在一定程度上揭示了浮选机理。

3) 浮选尾矿MgO品位较高,作为尾矿丢弃会造成资源的浪费。

REFERENCES

- [1] 赵东甫,冯本智. 非金属矿床[M]. 北京:地质出版社,1986:191-192.
ZHAO Dong-fu, FENG Ben-zhi. Nonmetal ore deposits[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1986: 191-192.
- [2] 吕品,程恩庆. 辽宁镁质材料行业发展趋势[J]. 辽宁化工,2004,33(10): 591-604.
LÜ Pin, CHENG En-qing. Development trend of magnesia material industry in Liaoning Province[J]. Liaoning Chemical Industry, 2004, 33(10): 591-604.
- [3] 王兆敏. 中国菱镁矿现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊,2006(5): 8-9.
WANG Zhao-min. Present situation and the development tendency of magnesite in China[J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, 2006(5): 8-9.
- [4] 张兴业. 提高我国菱镁矿资源利用率的途径[J]. 矿产保护与利用,2008(4): 24-25.
ZHANG Xing-ye. Ways of improving utilization level of magnesite resource in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2008(4): 24-25.
- [5] GENCE N. Wetting behavior of magnesite and dolomite surfaces[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 3744-3750.
- [6] 王金良,杨秀花. 菱镁矿除钙可选性研究[J]. 中国非金属工业导刊,2010(4): 26-29.
WANG Jin-liang, YANG Xiu-hua. Study on separability of dolomite from magnesite ores[J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, 2010(4): 26-29.
- [7] KANGAL O. Flotation behavior of huntite (Mg₃Ca(CO₃)₄) with anionic collectors[J]. Int J Miner Process, 2005, 75: 31-39.
- [8] 李强,孙明俊,印万忠,丁亚卓. 菱镁矿浮选特性研究[J]. 金属矿山,2010(11): 91-94.
LI Qiang, SUN Ming-jun, YIN Wan-zhong, DING Ya-zhuo. Study on the flotation characteristic of magnesite[J]. Metal Mine, 2010(11): 91-94.
- [9] 张勇,丁爽. 白云石的热分解对氧化镁活性的影响[J]. 化工矿物与加工,2008(4): 9-11.
ZHANG Yong, DING Shuang. Study on impact of thermal decomposition of dolomite on MgO activity[J]. Industrial Minerals & Processing, 2008(4): 9-11.
- [10] 王福良,孙传尧. 利用分子力学分析黄药捕收剂浮选未活化白铅矿的浮选行为[J]. 国外金属矿选矿,2008(6): 25-27.
WANG Fu-liang, SUN Chuan-yao. Molecular mechanics analysis of the unactivated smithsonite flotation behavior by

- xanthates[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2008(6): 25–27.
- [11] 王福良, 罗思岗, 孙传尧. 利用分子力学分析黄药浮选未活化菱锌矿的浮选行为[J]. *有色金属: 选矿部分*, 2008(4): 43–47.
- WANG Fu-liang, LUO Si-gang, SUN Chuan-yao. Molecular mechanics analysis of the unactivated smithsonite flotation behavior by xanthates[J]. *Nonferrous Metals: Mineral Processing Section*, 2008(4): 43–47.
- [12] 王福良, 孙传尧. 黄药捕收剂浮选未活化孔雀石行为的分子力学分析[J]. *矿冶*, 2008, 17(6): 1–5.
- WANG Fu-liang, SUN Chuan-yao. Molecular mechanics analysis of the unactivated malachite flotation behavior by xanthates[J]. *Mining and Metallurgy*, 2008, 17(6): 1–5.
- [13] 张国范, 朱阳戈, 冯其明, 卢毅屏, 欧乐明. 油酸钠对微细粒钛铁矿的捕收机理[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(2): 375.
- ZHANG Guo-fan, ZHU Yang-ge, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, OU Le-ming. Flotation mechanism of fine ilmenite by sodium oleate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(2): 375.
- [14] 刘亚川, 龚焕高, 张克仁. 油酸钠和十二胺盐酸盐在长石和石英表面的吸附[J]. *矿冶工程*, 1993, 13(2): 28–29.
- LIU Ya-chuan, GONG Huan-gao, ZHANG Ke-ren. Absorption of sodium oleate and dodecyl amine hydrochloride on feldspar and quartz[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1993, 13(2): 28–29.
- [15] 王 资. 浮游选矿技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 45.
- WANG Zi. Flotation processing technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 45.
- [16] 朱建光. 浮选药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 117–120.
- ZHU Jian-guang. Flotation reagents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 117–120.

(编辑 李艳红)