

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.04.014

# 低温组合药剂对菱镁矿与白云石浮选分离影响

薛 铭, 印万忠

(东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

**摘 要:**在  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下,以瓜尔胶为调整剂,NaOL 和 Tween-80 为组合捕收剂,在矿浆 pH 值为 8~12 的碱性条件下对菱镁矿和白云石分别进行了浮选试验,考察了组合捕收剂配比、组合捕收剂用量、矿浆 pH 值、瓜尔胶用量对菱镁矿和白云石浮选回收率的影响。浮选试验发现,与 NaOL 体系中加入 20 mg/L 瓜尔胶相比,组合捕收剂体系(Tween-80 用量为 NaOL 用量的 2.5%)和 20 mg/L 瓜尔胶的药剂制度效果更好,使用后菱镁矿回收率从 55.5% 提高到了 87%,白云石回收率从 29% 升高到 30.5%,使矿石回收率上升,二者之间的浮游差变大。在该条件下进行了菱镁矿与白云石比例为 9:1 的人工混合矿浮选试验,发现瓜尔胶可以选择性抑制白云石,实现菱镁矿与脉石矿物白云石的有效分离。接触角测试结果表明,在组合捕收剂体系下,瓜尔胶可以降低白云石表面的疏水性。结合动电位、红外光谱和 XPS 分析,在  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$  的条件下加入 Tween-80 后,动电位降低,红外光谱无新吸收峰,菱镁矿和白云石元素结合能均未发生明显变化,且矿物表面 C 元素含量增加,得出 Tween-80 通过促进 NaOL 溶解和分散,加强了 NaOL 的吸附从而提高回收率;加入瓜尔胶后,相较于菱镁矿,白云石电位明显负移,红外光谱中出现瓜尔胶特征峰,N、P 元素显著增多,且 Ca 结合能变化大于 Mg 结合能变化,由此得出瓜尔胶对 Ca 位点吸附能力大于对 Mg 位点的吸附能力,故可以选择性吸附在白云石表面,使 NaOL 与白云石结合变少,疏水性降低导致下沉,从而实现  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$  下菱镁矿和白云石的浮选分离。

**关键词:**低温;组合药剂;菱镁矿;白云石;浮选

**中图分类号:**TD923+.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**1671-9492(2024)04-0124-12

## Effect of Low-Temperature Combined Reagent on Flotation Separation of Magnesite and Dolomite

XUE Ming, YIN Wanzhong

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Flotation experiments on magnesite and dolomite under alkaline conditions with pulp pH ranging from 8 to 12 was conducted, using guar gum as the adjusting agent and NaOL and Tween-80 as the combined collectors at  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The effects of the ratio of the combined collectors, the amount of the combined collectors, the pH value of the pulp, and the amount of guar gum on the flotation recovery of magnesite and dolomite were investigated. The flotation test found that compared with the addition of 20 mg/L guar gum to the NaOL system, the combination collector system (Tween-80 dosage is 2.5% of NaOL dosage) and 20 mg/L guar gum had better effect. After use, the recovery of magnesite increased from 55.5% to 87%, and the recovery of dolomite increased from 29% to 30.5%, resulting in an increase in ore recovery and a larger difference in planktonic activity between the two. Under these conditions, an artificial mixed ore flotation experiment with a ratio of 9:1 between magnesite and dolomite was conducted, and it was found that guar gum can selectively inhibit dolomite, achieving effective separation of magnesite and gangue mineral dolomite. The contact angle test results indicated that under the combined collector system, guar gum can reduce the surface hydrophobicity of dolomite. Combining dynamic potential, infrared spectroscopy, and XPS analysis, it was found that the addition of Tween-80 at  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$  resulted in a decrease in dynamic potential, no new absorption peaks in infrared spectroscopy, no significant changes in the binding energies of magnesite and dolomite elements, and an increase in the

收稿日期:2023-12-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874072,52174239,52374259)

作者简介:薛 铭(1999—),男,黑龙江密山人,硕士研究生,主要从事矿物加工研究。

通信简介:印万忠(1970—),男,浙江临安人,博士,教授,主要从事矿物加工研究。

content of C element on the mineral surface. It was found that Tween-80 enhanced the adsorption of NaOL by promoting its dissolution and dispersion, thereby improving the recovery. After adding guar gum, compared to magnesite, the potential of dolomite shifts significantly negatively, and guar gum characteristic peaks appeared in the infrared spectrum. N and P elements significantly increased, and the change in Ca binding energy was greater than that of Mg binding energy. Therefore, it can be concluded that guar gum had a greater adsorption capacity for Ca sites than for Mg sites, and can selectively adsorb on the surface of dolomite, reducing the binding of NaOL with dolomite and reducing hydrophobicity, leading to sinking, thus achieving flotation separation of magnesite and dolomite at  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Key words:** low temperature; combination reagents; magnesite; dolomite; flotation

我国菱镁矿储量居世界首位<sup>[1-2]</sup>,其中辽宁省菱镁矿储量最多,占全国的86%<sup>[3]</sup>。菱镁矿石中的主要化学成份为碳酸镁,化学式为 $\text{MgCO}_3$ ,主要脉石矿物有石英和白云石等。其中,因为白云石与菱镁矿均属于碳酸盐类矿物,有相同的分子结构和相似的化学性质,所以二者分离有一定难度。

菱镁矿浮选时,常用的捕收剂有脂肪酸类捕收剂、烷基磺酸盐及烷基硫酸盐等。脂肪酸类捕收剂是一种廉价、高效、易在矿物表面进行化学吸附的新型捕收剂,在菱镁矿浮选中得到了广泛应用。脂肪酸类捕收剂通过与矿物表面金属离子发生化学反应,形成化学键,使矿物具有疏水性,从而上浮。这个过程需要较高的离子性分数,为了达到较好的捕收能力,需要匹配较长的非极性烃链。因此,脂肪酸类捕收剂通常具有较高的熔点,在水中的溶解度较低,在低温水溶液中的分散性较差等特点<sup>[4-6]</sup>。为了解决这一问题,国内外研究人员进行了大量研究,其中最常用的方法是采用组合捕收剂。通过将不同性质的捕收剂组合使用,可以改善脂肪酸类捕收剂的溶解度和分散性,提高其捕收效果。同时,组合捕收剂还可以降低使用成本<sup>[7-14]</sup>。

研究发现,捕收剂复配可以明显改变捕收剂的溶解性和捕收能力<sup>[15-17]</sup>。Tween-80为一种具有较强亲水性的非离子型表面活性剂<sup>[18]</sup>。将 Tween-80 与离子型捕收剂复配后,离子型捕收剂在水中的溶解度会随着加入溶解度较大的非离子表面活性剂而明显增加。当 Tween-80 浓度超过 CMC 时,离子型捕收剂就会溶解<sup>[19]</sup>。STRELTSOVA 等<sup>[20]</sup>在废水处理过程中,加入非离子型表面活性剂 Tweens 复配后,浮选效果平均提高了 15%。YUAN 等<sup>[21]</sup>发现在 SDBS 体系中添加 Tween-80 后,对高岭土中六氯苯的解吸能力强于单独加 SDBS。罗惠华等<sup>[22]</sup>发现 Tween-80 对 SH-1 有良好的增效作用,使磷矿的上浮率提高 10%,达到单独使用 SH-1 加温浮选的

同样指标。

瓜尔胶是一种来源于豆科植物瓜尔豆种子的非离子型水溶性多糖,它是一种绿色无毒,来源广泛的天然产物<sup>[23]</sup>。ELKHOLY 等<sup>[24]</sup>通过 Monte Carlo (MC)模拟计算出瓜尔胶在钙盐表面有吸附倾向。YANG 等<sup>[25]</sup>的研究表明,瓜尔胶很容易与方解石表面的  $\text{Ca}^{2+}$  发生强烈的化学相互作用,选择性吸附在方解石表面,阻碍 NaOL 与方解石的相互作用。

故本文采取油酸钠、Tween-80 和瓜尔胶组合,来解决  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$  下菱镁矿回收率低且与白云石分离较难的问题。

## 1 试验原料及研究方法

### 1.1 试验原料

分别选取取自辽宁省营口市菱镁矿和河北省石家庄市的白云石进行浮选试验,手选纯度较高的块状试样、破碎、三头研磨机进行磨矿,然后通过振动筛分得到  $-0.106+0.045\text{ mm}$  粒级的样品,进行单矿物和人工混合矿浮选试验。

菱镁矿和白云石的 XRD 结果见图 1、2,化学多元素分析结果见表 1。

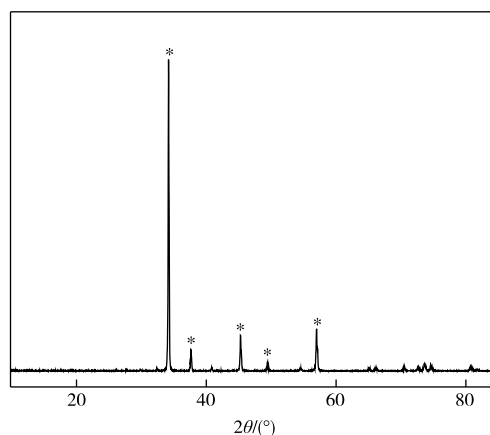


图 1 菱镁矿矿样 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of magnesite

表 1 菱镁矿和白云石的化学多元素分析结果

Table 1 The analysis results of chemical multi-element of magnesite and dolomite/%

样品名称	化学成分				纯度
	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	TFe	
菱镁矿	47.21	0.32	0.90	0.20	98.74
白云石	21.52	30.71	0.68	0.032	98.99

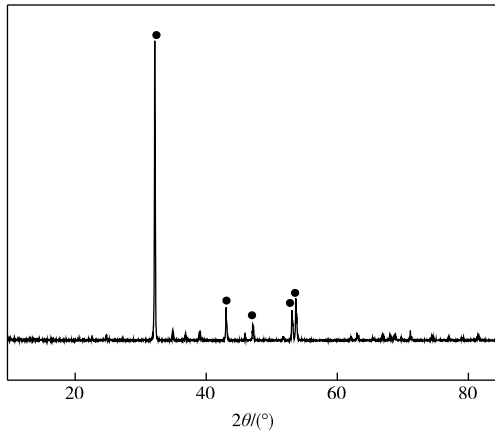


图 2 白云石矿样 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of dolomite

XRD 结果表明,菱镁矿和白云石样品均未发现其他成分的特征峰,根据化学成分分析计算得到菱镁矿和白云石的纯度分别为 98.74% 和 98.99%,符合试验要求。

浮选试验中所使用的药剂 NaOL、Tween-80 均为化学纯试剂,瓜尔胶是一种纯化学产品,它的黏度为 5 000~5 500 厘泊。浮选试验中选用盐酸和氢氧化钠作为 pH 调整剂,整个浮选试验均在去离子水中进行。

### 1.2 研究方法

#### 1.2.1 浮选试验

采用 XFG II 型挂槽式浮选机,以 1 500 r/min 的浮选机叶轮转速对单矿物进行浮选试验。单矿物试验每次取 2 g 单矿物置于浮选槽中,人工混合矿试验每次取 1.8 g 菱镁矿和 0.2 g 白云石组成混合矿浮选,加入 40 mL 去离子水,搅拌 2 min,使矿浆充分分散,然后加入 pH 值调整剂,调节矿浆 pH 值,搅拌 2 min,然后加入调整剂瓜尔胶,充分反应 2 min,再加入捕收剂油酸钠和 Tween-80,搅拌 2 min 后,放入刮板,浮选 3 min,将泡沫刮于表面皿中,经高温烘干后,称量并计算其回收率。浮选流程如图 3 所示。用选择性分离指数(SI)来评价加入瓜尔胶前后菱镁矿-白云石浮选体系下矿物的浮选分离特征,并由式(1)来计算<sup>[26]</sup>。

$$SI = \sqrt{\frac{R_m \times J_d}{(100 - R_m) \times (100 - J_d)}} \quad (1)$$

式中,SI 为 Gaudin 选择性指数, $R_m$  为精矿中菱镁矿的回收率, $J_d$  为尾矿中白云石的回收率。

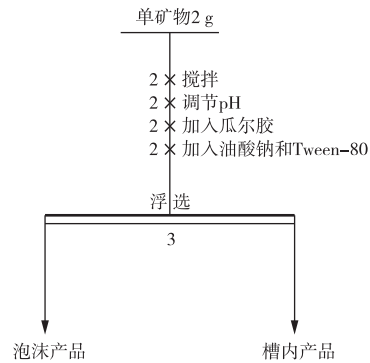


图 3 浮选试验流程

Fig. 3 Flowsheet of flotation tests

#### 1.2.2 接触角测量

将矿物按规定的药剂制度进行处理,得到的样品在室温下晾干,取适量样品压制成薄片,然后利用 JC2000A 型接触角测量仪测量,高速放大摄像机拍照,最后通过五点拟合法得到接触角的大小。

#### 1.2.3 Zeta 电位分析

将待测矿样研磨至 5 μm 以下,将 20 mg 待测矿样放入 50 mL KCl 溶液中,KCl 溶液浓度为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L。搅拌 2 min 后按照浮选药剂制度依次加入药剂,然后将最终溶液静置 5 min,取上层清液进行检测,重复测试 3 次,取平均值作为最终结果。

#### 1.2.4 傅里叶变换红外光谱分析

将按浮选流程处理后的矿样及溴化钾烘干,把两者按照质量比 1 : 100 的比例混合并研磨至  $-2 \mu\text{m}$ 。取适量混合物压制成薄片进行红外光谱分析,扫描波数范围为  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### 1.2.5 XPS 分析

采用 Thermo Scientific K-Alpha 光谱仪测量组合药剂加入前后菱镁矿和白云石的 XPS 图谱,分析确定样品表面元素相对含量及化学状态。称取 2 g 矿样,依次加入药剂,最终样品用去离子水冲洗三次,自然条件下晾干后进行检测。所得光谱使用 Thermo Advantage 软件处理。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 单矿物可浮性试验

#### 2.1.1 温度对菱镁矿和白云石浮选回收率的影响

在  $\text{pH} = 10$  的碱性环境中,添加  $60 \text{ mg/L}$  的  $\text{NaOL}$ ,探究不同温度下菱镁矿和白云石可浮性的变化规律,试验结果见图 4。

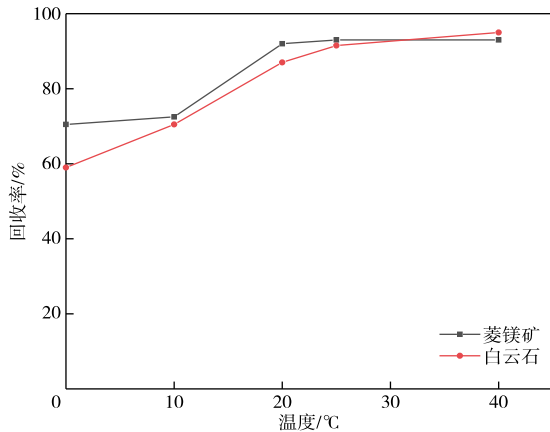


图 4 温度对菱镁矿和白云石可浮性的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the flotation recovery of magnesite and dolomite

由图 4 可以看出,在  $T < 20 \text{ }^\circ\text{C}$  时,菱镁矿和白云石回收率随温度的升高而增加,之后菱镁矿回收率稳定在  $92\%$ ,白云石回收率在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  达到最大值  $91.5\%$  后保持稳定。由此可知,在低温条件下,脂肪酸类捕收剂  $\text{NaOL}$  的捕收性能较差。这可能是因为捕收性能好的脂肪酸类捕收剂通常有较长的非极性烃链,导致在低温水溶液中的溶解性差,当温度上升时,溶解的油酸钠变多,从而使菱镁矿和白云石回收率上升。为找到低温条件下能提高菱镁矿和白云石回收率的药剂组合,固定  $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  进行浮选试验,此时菱镁矿回收率为  $72.5\%$ ,白云石回收率为  $70.5\%$ 。

#### 2.1.2 组合捕收剂比对菱镁矿和白云石浮选回收率的影响

在  $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,组合捕收剂用量为  $60 \text{ mg/L}$  的条件下,探究不同配比的组合捕收剂对菱镁矿和白云石可浮性的影响,试验结果见图 5。

由图 5 可知,在组合捕收剂中,随着 Tween-80 用量的增加,菱镁矿回收率先升高,之后逐渐降低直至保持稳定,当 Tween-80 用量为  $\text{NaOL}$  用量的  $2.5\%$  时,菱镁矿回收率达到峰值  $92.5\%$ 。白云石回收率随着 Tween-80 用量增加先上升后稳定在  $85\%$ 。在加入了非离子型表面活性剂 Tween-80 后,菱镁矿和白云石的回收率都发生了明显的提高。这

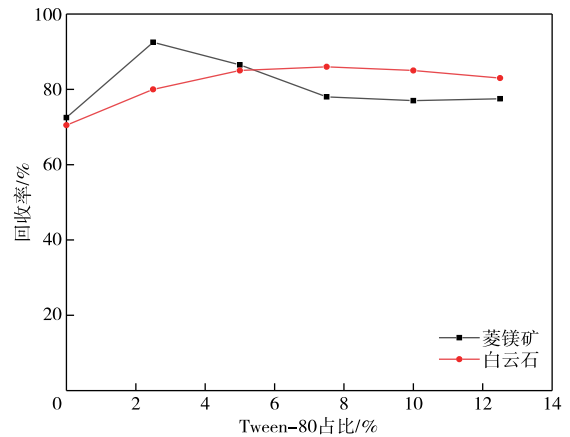


图 5 低温时组合药剂比例对菱镁矿和白云石浮选行为的影响

Fig. 5 Effect of combined reagent ratio on the flotation behavior of magnesite and dolomite at low temperatures

是由于 Tween-80 的加入,使菱镁矿和白云石的疏水性得到了提升。两者在 Tween-80 用量为  $\text{NaOL}$  用量的  $2.5\%$  时,差值最大,故选取此时 Tween-80 用量进行后续试验。

#### 2.1.3 组合捕收剂用量对菱镁矿和白云石浮选回收率的影响

在  $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10$ , Tween-80 加入量为  $\text{NaOL}$  用量的  $2.5\%$  的组合捕收剂条件下,考察组合捕收剂用量对菱镁矿和白云石回收率的影响,试验结果见图 6。

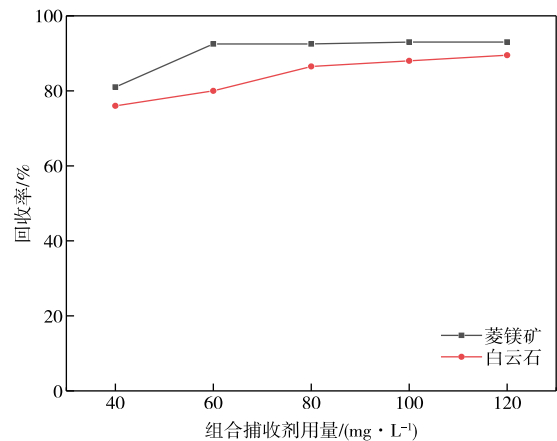


图 6 低温时组合药剂用量对菱镁矿和白云石浮选行为的影响

Fig. 6 Effect of combined reagent dosage on the flotation behavior of magnesite and dolomite at low temperatures

由图 6 可知,菱镁矿和白云石回收率随着组合捕收剂用量的增加均呈逐渐提高后稳定的趋势。在组合捕收剂用量  $< 60 \text{ mg/L}$  时,菱镁矿回收率随组

合捕收剂用量的提升逐渐增加,之后菱镁矿回收率逐渐稳定在 92.5% 左右;在组合捕收剂用量 <80 mg/L 时,白云石回收率随着 NaOL 用量的提升也逐渐增加,之后白云石回收率稳定在 89.5% 左右。考虑到白云石为脉石矿物,且后续试验中调整剂对菱镁矿和白云石回收率的影响,选用 NaOL 用量为 60 mg/L。

2.1.4 pH 值对菱镁矿和白云石浮选回收率的影响

固定  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,组合捕收剂用量为 60 mg/L (Tween-80 用量为 NaOL 用量的 2.5%),通过调节 pH 值,研究不同 pH 值对菱镁矿与白云石回收率的影响,试验结果见图 7。

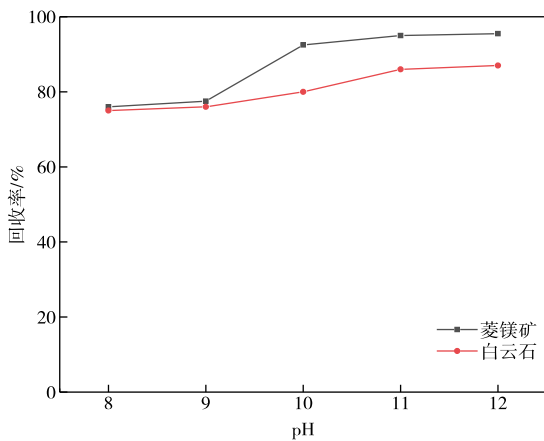


图 7 低温时矿浆 pH 值对菱镁矿和白云石浮选行为的影响

Fig. 7 Effect of pH value of slurry at low temperature on the flotation behavior of magnesite and dolomite

由图 7 可知,在 NaOL-Tween-80 体系下,当  $\text{pH}<10$  时,菱镁矿回收率不断上升,由原来的 76% 升高到 92.5% 后保持稳定。白云石在  $\text{pH}=8\sim 11$  时,回收率先不断升高,之后回收率保持不变。两者回收率在  $\text{pH}=10$  时差值最大,为 12.5%,故选取矿浆 pH 值为 10。

2.1.5 瓜尔胶用量对菱镁矿和白云石浮选回收率的影响

固定  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,捕收剂用量为 60 mg/L (Tween-80 用量为 NaOL 用量的 2.5%), $\text{pH}=10$ ,考察瓜尔胶用量对菱镁矿和白云石浮选分离的影响,试验结果见图 8。

由图 8 可知,NaOL 体系中加入瓜尔胶后,两种矿物回收率普遍较低,在瓜尔胶浓度为 20 mg/L 时,菱镁矿回收率为 55.5%,白云石回收率为 29%。组合捕收剂体系中两种矿石回收率都高于 NaOL 体系

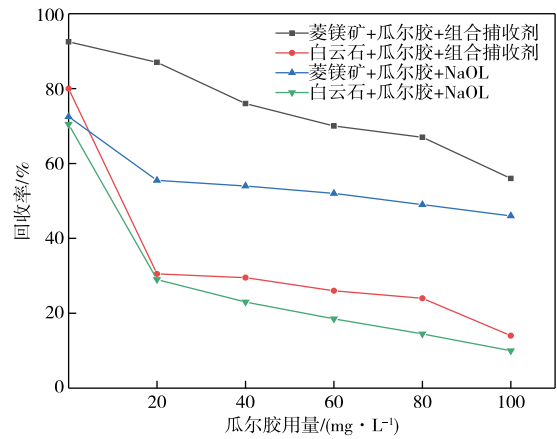


图 8 低温时瓜尔胶用量对菱镁矿和白云石浮选行为的影响

Fig. 8 Effect of guar gum dosage on the flotation behavior of magnesite and dolomite at low temperatures

中矿物回收率,这说明 Tween-80 的加入让更多的 NaOL 吸附在矿物上,使矿物回收率升高。瓜尔胶的加入使菱镁矿和白云石受到了不同程度的抑制,瓜尔胶对白云石表现出了较强的抑制作用。菱镁矿回收率随着瓜尔胶用量的增加不断降低但趋势较为缓慢,由原来的 92.5% 降低至 56%。加入瓜尔胶后白云石回收率迅速降低,由原来的 80% 降低至 14%。当瓜尔胶用量在 20~80 mg/L 时,白云石回收率变化不大。两者在瓜尔胶用量为 20 mg/L 时,回收率取得最大差值,为 56.5%,选择此用量进行后续试验。

单一矿物可浮性的试验研究表明,瓜尔胶在  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$  下能够有效分离菱镁矿和白云石,现通过人工混合矿浮选分离试验对这一观点进行验证。

2.2 人工混合矿浮选分离试验

菱镁矿与白云石低温( $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )浮选分离的最佳药剂制度为:组合捕收剂用量 60 mg/L (Tween-80 用量为 NaOL 用量的 2.5%)、瓜尔胶用量为 20 mg/L、矿浆 pH 值为 10。在此药剂制度下进行人工混合矿浮选分离试验,试验结果见表 2。

由表 2 可知,在  $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下对混合矿单独使用 NaOL,菱镁矿与白云石回收率都较低,且无法实现菱镁矿和白云石的分离,此时选择性指数为 1.12。当使用组合捕收剂(NaOL+Tween-80)进行浮选后,菱镁矿和白云石的回收率分别提升至 90.73% 和 90.03%,符合单矿物试验所得结果。由此可见,Tween-80 的加入提高了低温条件下 NaOL 的捕收性能。在加入瓜尔胶后,精矿中菱镁矿回收



率降低至 77.33%，下降程度较小，精矿中白云石回收率降低至 40.18%；精矿中 MgO 品位由 44.66% 提升到 45.81%，CaO 品位由 3.02% 降低至 1.66%；

选择性指数提高到了 2.26，取得了良好的分离效果。综上可知，调整剂瓜尔胶对脉石矿物白云石有明显的抑制作用，可以实现菱镁矿和白云石的分离。

表 2 人工混合矿浮选分离试验结果

Table 2 Results of flotation separation tests on artificial mixed ore

浮选药剂制度	产品名称	产率/%	元素含量/%		菱镁矿 回收率/%	白云石 回收率/%	选择性 指数 SI
			MgO	CaO			
油酸钠 60 mg/L pH=10	精矿	75.51	44.77	2.88	75.95	71.51	1.12
	尾矿	24.49	44.22	3.86	24.05	28.49	
	合计	100.0	44.64	3.36	100.0	100.0	
组合捕收剂 60 mg/L pH=10	精矿	90.67	44.66	3.02	90.73	90.03	1.04
	尾矿	9.33	44.46	3.56	9.27	9.97	
	合计	100.0	44.64	3.36	100.0	100.0	
组合捕收剂 60 mg/L 瓜尔胶 20 mg/L pH=10	精矿	73.62	45.81	1.66	77.33	40.18	2.26
	尾矿	26.38	41.39	7.21	22.67	59.82	
	合计	100.0	44.64	3.36	100.0	100.0	

## 2.3 作用机理分析

### 2.3.1 接触角测量

矿物的接触角大小在一定程度上反映出矿物的可浮性。对与药剂作用前后菱镁矿和白云石进行接触角测量，考察低温条件下( $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )不同药剂组合对菱镁矿与白云石接触角的影响，测量结果见图 9。

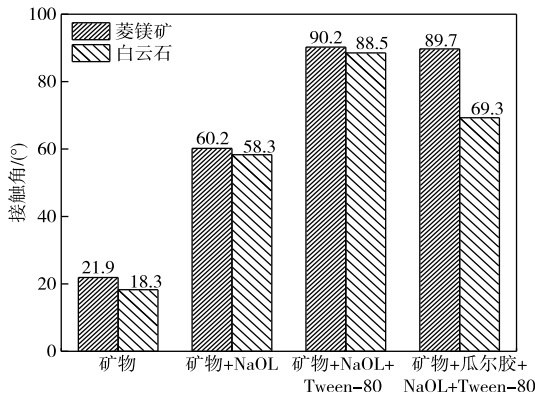


图 9 低温下不同药剂组合对菱镁矿和白云石接触角的影响

Fig. 9 Effect of different combinations of reagents on the contact angle between magnesite and dolomite at low temperatures

由图 9 可知，菱镁矿与白云石在自然条件下接触角较小。低温条件下( $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )添加 NaOL，使二者的疏水性得到了提升。当加入 NaOL 与 Tween-80 的组合药剂后，菱镁矿与白云石接触角分别为  $90.2^{\circ}$  和  $88.5^{\circ}$ ，远大于只加 NaOL 时的接触角，这与单矿物试验中组合药剂作用下，菱镁矿和白云石回收率明显上升这一现象保持一致。在加入瓜尔胶后，菱镁矿接触角几乎不变，白云石接触角由原来的  $88.5^{\circ}$  减小到  $69.3^{\circ}$ ，减少了  $19.2^{\circ}$ 。从这一点可以看出，与菱镁矿相比，瓜尔胶对白云石可浮性的影响

更大。因此，可以推断瓜尔胶能阻止白云石对 NaOL 的吸附，降低白云石表面疏水性。

### 2.3.2 Zeta 电位测量

为进一步考察药剂作用前后菱镁矿和白云石 Zeta 电位的变化情况，在不同 pH 值下对矿物 Zeta 电位进行了测量，结果见图 10、11。

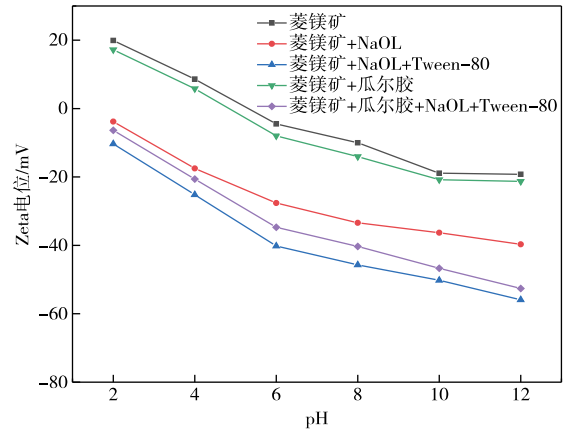


图 10 单一药剂及组合药剂作用前后菱镁矿 Zeta 电位变化情况

Fig. 10 Changes in Zeta potential of magnesite before and after the action of single and combined reagents

由图 10、11 可知，在试验 pH 值范围内，菱镁矿和白云石的零电点分别为 5.8 和 3.8。二者在 NaOL 加入后，动电位发生了明显负移，说明阴离子捕收剂 NaOL 能在菱镁矿和白云石表面发生强烈吸附。在 NaOL 体系中加入 Tween-80，促进了油酸钠在低温条件下的溶解和分散，使 NaOL 更多地吸附在菱镁矿和白云石上，导致电位负移。

在矿浆 pH 值大于 5.8 的情况下，菱镁矿表面带负电荷。菱镁矿表面动电位随着瓜尔胶的加入产

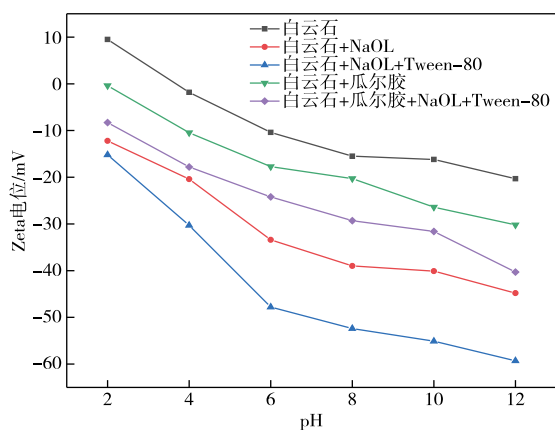


图 11 单一药剂及组合药剂作用前后白云石 Zeta 电位变化情况

Fig. 11 Changes in Zeta potential of dolomite before and after the action of single and combined reagents

生较小的负移,说明菱镁矿对瓜尔胶吸附能力较弱。当矿浆 pH 值大于 3.8 时,白云石表面荷负电。瓜尔胶与其作用后,白云石表面动电位发生明显位移,说明在研究范围内,瓜尔胶对白云石有较强的吸附能力。当 pH=10 时,在组合捕收剂体系中加入瓜尔胶,与单独加入瓜尔胶相比,菱镁矿动电位下降了 25.89 mV,下降较多,说明菱镁矿对组合捕收剂的吸附作用远远强于对瓜尔胶吸附作用,而白云石动电位仅仅下降了 5.2 mV,说明瓜尔胶的存在能有效阻止组合捕收剂在白云石上的吸附。与瓜尔胶作用后菱镁矿与白云石仍然可以对组合捕收剂发生吸附作用,但两者对组合捕收剂吸附能力的不同,导致了菱镁矿和白云石浮选效果的差异。

### 2.3.3 红外光谱分析

通过红外光谱分析,探究组合捕收剂与瓜尔胶加入前后,菱镁矿和白云石上特征峰变化情况及二者在矿石表面的吸附情况,结果见图 12~14。

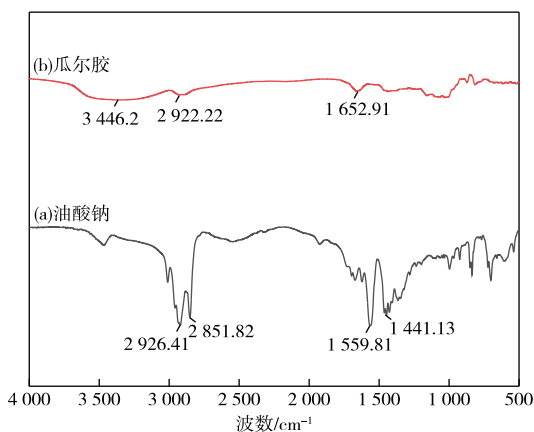


图 12 油酸钠和瓜尔胶红外光谱

Fig. 12 Infrared spectra of sodium oleate and guar gum

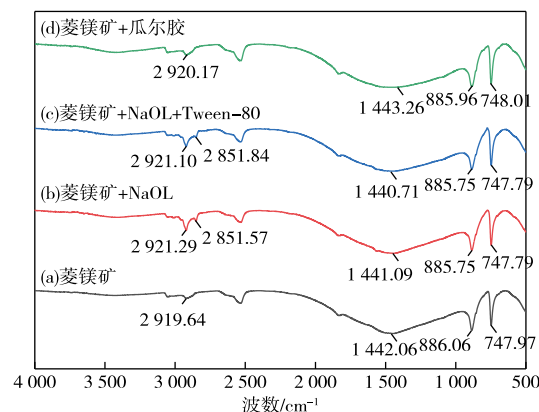


图 13 单一药剂及组合药剂和菱镁矿作用前后的红外光谱

Fig. 13 Infrared spectra of single and combined reagents and magnesite before and after interaction

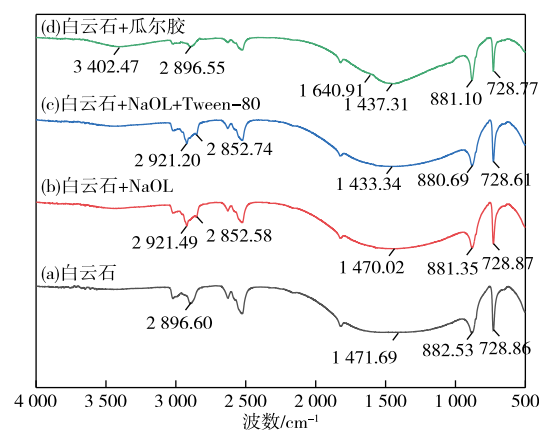


图 14 单一药剂及组合药剂和白云石作用前后的红外光谱

Fig. 14 Infrared spectra before and after the action of single or combination reagents and dolomite

如图 12(a)所示,  $-CH_2-$ 和 $-CH_3$ 的伸缩振动峰分别出现在  $2926.41\text{ cm}^{-1}$ 和 $2851.82\text{ cm}^{-1}$ ,羧基的对称和不对称伸缩振动峰分布在  $1559.81\text{ cm}^{-1}$ 和 $1441.13\text{ cm}^{-1}$ 处<sup>[27]</sup>。在图 12(b)中可以观察到羟基伸缩振动峰位为  $3446.23\text{ cm}^{-1}$ ,  $2922.22\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-CH_2-$ 的伸缩振动峰,碳氧六元环的伸缩振动峰位在  $1652.91\text{ cm}^{-1}$ 处<sup>[28]</sup>。

从图 13(a)可以看出,  $1442.06\text{ cm}^{-1}$ 处峰对应的是反对称伸缩振动,  $886.06\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应了面外弯曲振动,  $747.97\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应了平面弯曲振动<sup>[29]</sup>。由图 13(b)可看出,加入 NaOL 后,在  $2851.57\text{ cm}^{-1}$ 出现新的吸收峰,这是 NaOL 的 $-CH_3$ 伸缩振动峰,且其余峰都发生了偏移,说明 NaOL 在菱镁矿表面发生了化学吸附,羧基的吸收振动峰可能被长而宽的吸收带所覆盖。图 13(c)为经过 NaOL 和 Tween-80 共同处理后的菱镁矿红外

光谱,相较于图 13(b),因 Tween-80 用量较少,所以无新的峰出现,也没有特征峰发生变化。当瓜尔胶单独作用于菱镁矿表面时,没有新的吸收峰出现,但其余峰均有偏移,说明瓜尔胶对菱镁矿表面作用很弱。

从图 14(a)可以看出,1 471.69  $\text{cm}^{-1}$ 处峰对应了反对称伸缩振动,882.53  $\text{cm}^{-1}$ 和 728.86  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰则对应了面外弯曲振动和平面弯曲振动<sup>[30]</sup>。由图 14(b)可看出,加入 NaOL 后,在 2 852.58  $\text{cm}^{-1}$ 出现新的吸收峰,其余峰分别偏移到了 2 896.60、1 470.02、881.35、728.87  $\text{cm}^{-1}$ ,说明 NaOL 在白云石表面发生了化学吸附。图 14(c)为经过 NaOL 和

Tween-80 共同处理后的白云石红外光谱,相较于图 14(b),没有新的吸收峰出现,故 Tween-80 并未吸附在白云石表面。当瓜尔胶单独作用于白云石表面时,在 3 402.47  $\text{cm}^{-1}$ 处和 1 640.91  $\text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,这对应了瓜尔胶的特征峰,且其余峰也发生了较大的位移,这表明瓜尔胶在白云石表面发生了化学吸附。

### 2.3.4 XPS 分析

通过 XPS 分别对菱镁矿和白云石原矿、单独与 NaOL 作用、同时与 NaOL 和 Tween-80 作用这三种条件下的表面结合能和元素含量进行了分析,结果如表 3~4 所示。

表 3 药剂作用前后菱镁矿和白云石表面的结合能

Table 3 The binding energy of magnesite and dolomite surfaces before and after the action of chemicals

不同浮选条件	结合能/eV			
	C	O	Mg	Ca
菱镁矿+NaOL	284.8	531.97	1 304.22	—
菱镁矿+NaOL+Tween-80	284.8	531.97	1 304.21	—
白云石+NaOL	284.8	531.44	1 304.01	350.63
白云石+NaOL+Tween-80	284.8	531.44	1 304.02	350.63

表 4 药剂作用前后菱镁矿和白云石表面的元素含量

Table 4 Element content on the surface of magnesite and dolomite before and after action of chemicals

不同浮选条件	元素相对含量/%			
	C	O	Mg	Ca
菱镁矿+NaOL	37.64	53.52	8.84	—
菱镁矿+NaOL+Tween-80	38.07	53.35	8.58	—
白云石+NaOL	37.18	48.43	4.13	10.26
白云石+NaOL+Tween-80	37.48	48.34	4.03	10.15

由表 3 可知,加入 Tween-80 后,菱镁矿和白云石各元素表面结合能均未发生明显变化;由表 4 可知,添加 Tween-80 可以提高菱镁矿和白云石表面 C 元素含量,O、Mg、Ca 三个元素含量均下降,结合红外光谱中 Tween-80 加入后无新吸收峰这一现象来看,得出 Tween-80 通过促进 NaOL 溶液的溶解和分散,加强了 NaOL 的吸附,其本身并不会吸附在菱镁矿和白云石表面。

通过对瓜尔胶作用前后的矿物表面进行 XPS 分析,深入研究了瓜尔胶在两种矿物表面的作用机理,结果见图 15、16。与瓜尔胶作用前后,菱镁矿表面仅有 Mg 1s、O 1s、C 1s 的特征峰,表明菱镁矿对瓜尔胶吸附能力较弱。在瓜尔胶与白云石反应前,白云石表面仅有 Mg 1s、Ca 2p、O 1s、C 1s 特征峰,瓜尔胶处理后的白云石表面出现了 N 1s、P 2p 两个新特征峰,表明瓜尔胶在白云石表面发生了较强的

吸附作用。为了更详细地描述矿石表面化学成分的变化,对比分析了菱镁矿和白云石表面各元素相对含量,结果如表 5 所示。

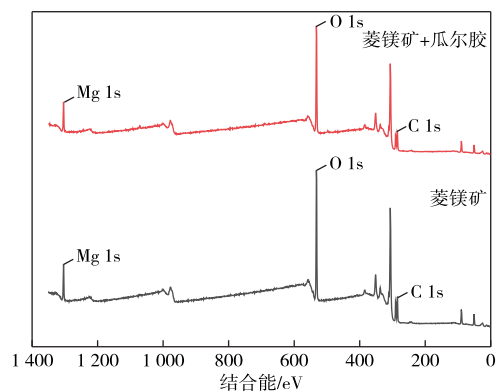


图 15 菱镁矿与瓜尔胶作用前后 XPS 光谱

Fig. 15 XPS spectra before and after the interaction between magnesite and guar gum



表 5 抑制剂瓜尔胶作用前后菱镁矿和白云石表面的元素含量

Table 5 Element content on the surface of magnesite and dolomite before and after the action of inhibitor guar gum

不同浮选条件	元素相对含量/%					
	C	O	Mg	Ca	N	P
菱镁矿	38.07	53.26	8.67	—	—	—
菱镁矿+瓜尔胶	38.01	53.41	8.45	—	0.11	0.04
白云石	35.41	49.81	4.47	10.31	—	—
白云石+瓜尔胶	35.28	49.99	4.36	9.43	0.63	0.31

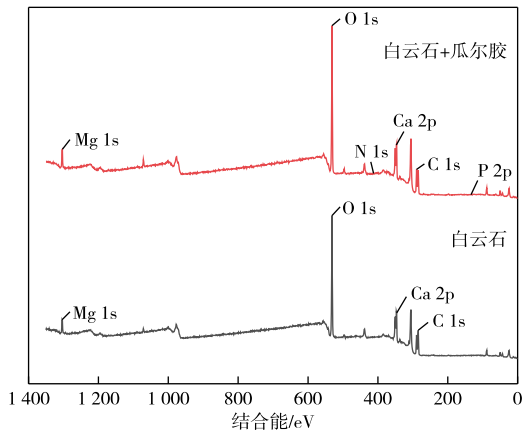


图 16 白云石与瓜尔胶作用前后 XPS 光谱

Fig. 16 XPS spectra before and after the interaction between dolomite and guar gum

从表 5 可以看出,菱镁矿和白云石表面在瓜尔

胶加入后出现了 N、P 元素,菱镁矿上 N、P 元素含量分别增加到了 0.11% 和 0.04%。白云石表面 N、P 元素增加幅度远大于菱镁矿,N 元素含量为 0.63%,增加幅度为菱镁矿的 6 倍,P 元素含量为 0.31%,增幅达到 8 倍,这表明白云石对瓜尔胶的吸附能力更强。菱镁矿表面 Mg 相对含量下降了 0.22 个百分点,从 8.67% 下降至 8.45%,白云石表面的 Ca 元素和 Mg 元素相对含量分别下降了 0.88 和 0.11 个百分点,Ca 元素含量降低程度比 Mg 明显,说明瓜尔胶不仅与 Mg 位点存在弱吸附作用,而且与 Ca 位点存在强吸附作用。因此,可以推断瓜尔胶对矿物表面的作用是通过与 Ca 位点结合来实现的。

通过对瓜尔胶作用前后,菱镁矿和白云石表面上各元素结合能变化,进一步阐述了瓜尔胶对菱镁矿和白云石的作用机理,结果见图 17、18。

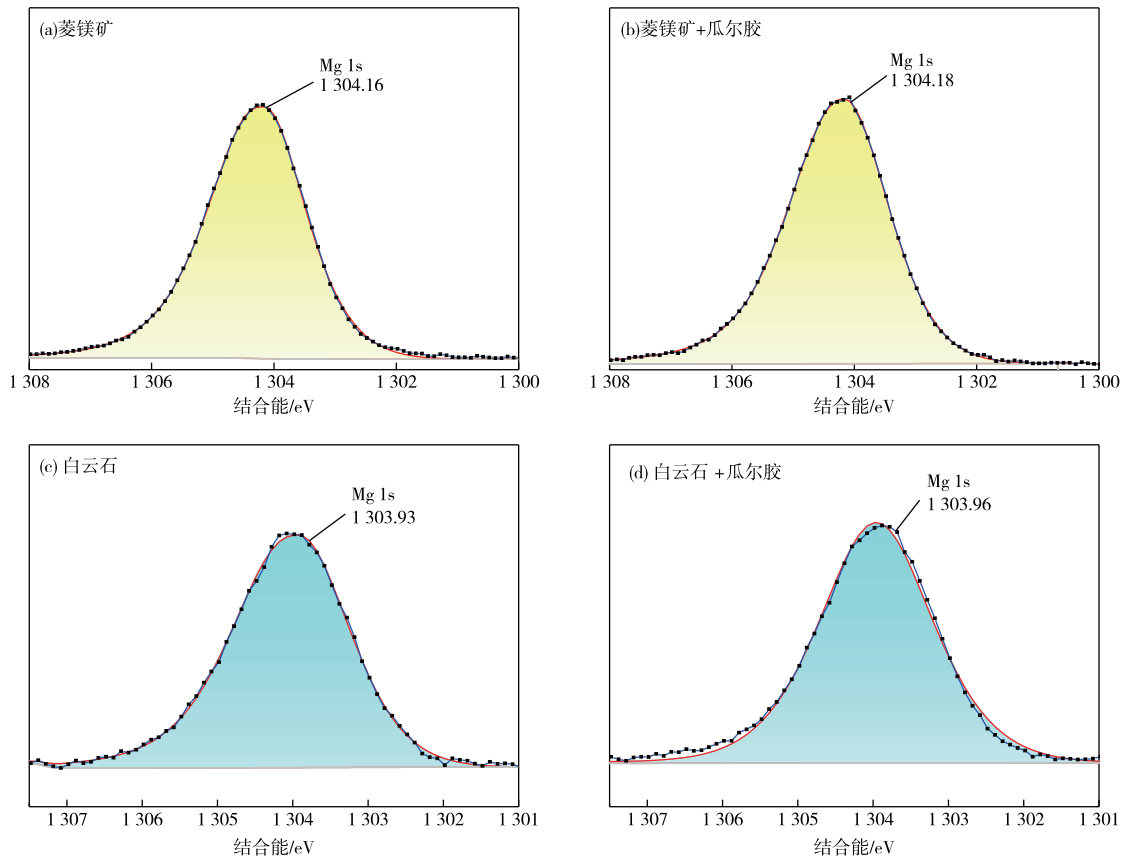


图 17 瓜尔胶作用前后菱镁矿和白云石 Mg 1s 图谱

Fig. 17 Mg 1s spectra of magnesite and dolomite before and after guar gum action

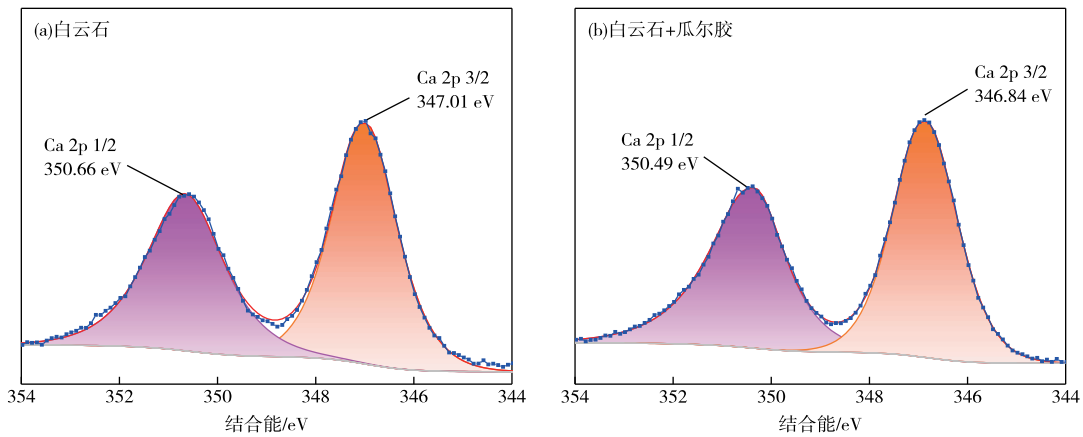


图 18 瓜尔胶作用前后白云石 Ca 2p 谱图

Fig. 18 Ca 2p spectra of dolomite before and after guar gum action

菱镁矿和白云石表面有 Mg 位点共同存在,由图 17 可知,在与瓜尔胶作用后,菱镁矿与白云石 Mg 1s 峰位分别有 0.02 eV 和 0.03 eV 位移,变化较小,这说明瓜尔胶与 Mg 位点有较弱吸附作用,这与浮选结果保持一致。

图 18 结果表明,在瓜尔胶作用前后,Ca 2p 峰位发生了明显的位移。在瓜尔胶作用前,峰位分别在 350.66 eV 和 347.01 eV,作用后峰位为 350.49 eV 和 346.84 eV,分别下降了 0.19 eV 和 0.17 eV,远超 Mg 1s 峰位下降的 0.03 eV。证明了瓜尔胶与 Ca 元素之间存在较强的吸附作用。

2.3.5 机理分析

动电位和红外光谱分析都说明 Tween-80 并未吸附在矿物表面;瓜尔胶在白云石表面吸附能力强于在菱镁矿表面吸附能力。且 XPS 检测进一步证实了瓜尔胶在白云石上吸附能力更强的原因是瓜尔

胶与白云石表面的 Ca 位点之间的强相互作用,故给出以下模型图。

由图 19 可得出,在低温条件下,由于温度较低,NaOL 在水中溶解性较差,在 NaOL 单独与菱镁矿和白云石作用时,Mg 和 Ca 位点与 NaOL 结合较少,矿物疏水性较低,故回收率较低。NaOL 与 Tween-80 组合使用后,Tween-80 使 NaOL 在水中溶解度变大,更多的与 Mg 和 Ca 位点结合,增强了矿物表面疏水性,使二者回收率上升。加入瓜尔胶(GG)时,瓜尔胶几乎不与 Mg 位点结合,所以瓜尔胶的加入对菱镁矿浮选回收率影响很小,菱镁矿仍能保持较好的浮选指标;但在白云石中加入瓜尔胶,瓜尔胶与其表面 Ca 位点结合较强,使白云石中 Ca 位点不能与 NaOL 结合,疏水性较差,所以白云石回收率显著降低,这一选择性实现了二者的浮选分离。

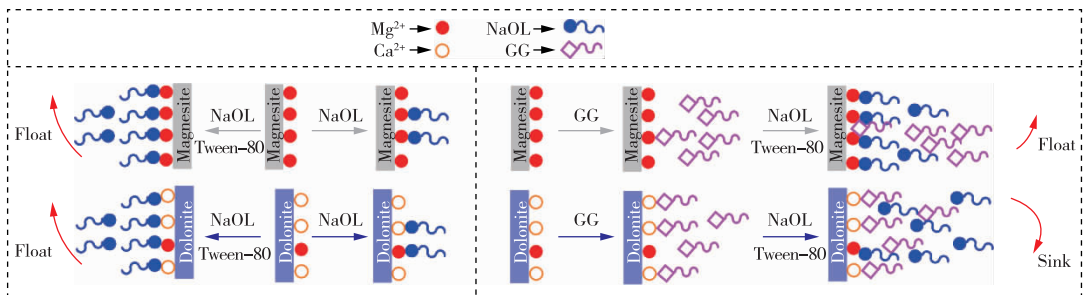


图 19 药剂作用模型

Fig. 19 Model of reagent action

3 结论

1)单矿物可浮性试验和人工混合矿浮选试验表明,低温条件下,在 NaOL 用量为 60 mg/L(Tween-80 用量为 NaOL 用量的 2.5%)、矿浆 pH 值为 10、抑制剂瓜尔胶用量为 20 mg/L 的药剂制度下,菱镁矿

和白云石之间可浮性差异较大,可以高效分离菱镁矿和白云石。

2)Tween-80 通过促进 NaOL 溶液的溶解和分散,加强了低温条件下 NaOL 在矿物表面的吸附,提高了单矿物浮选回收率。

3)瓜尔胶对矿物表面的 Mg 位点的吸附能力较

弱,但对 Ca 位点的吸附能力很强。这一结果表明,相较于菱镁矿,瓜尔胶对白云石有更强的选择性吸附能力。瓜尔胶与白云石上 Ca 位点大量结合,抑制了 NaOL 的吸附,导致白云石下沉;菱镁矿受瓜尔胶影响较小,仍能与 NaOL 结合,从而上浮,实现了二者的浮选分离。

#### 参考文献

- [1] 代淑娟,于连涛,张孟. 辽宁吉美地区某低品位菱镁矿浮选提纯实验研究[J]. 矿冶工程,2014,34(4):52-54.  
DAI Shujuan, YU Liantao, ZHANG Meng. Experimental study on flotation purification of a low-grade magnesite ore in the Jimei area of Liaoning province [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014,34(4):52-54.
- [2] 邸素梅. 我国菱镁矿资源及市场[J]. 非金属矿,2001,24(1):5-6,39.  
DI Sumei. Magnesite resources and market in China [J]. Non-Metallic Mines,2001,24(1):5-6,39.
- [3] 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 Yongkui. Current situation and prospect analysis of development and utilization of magnesite in China [J]. Science and Technology Information, 2013(5):424-425.
- [4] 康博文,邓冰,张渊,等. 组合捕收剂低温浮选某铅锌尾矿中萤石的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2021(4):138-143.  
KANG Bowen, DENG Bing, ZHANG Yuan, et al. Experimental study on low-temperature flotation of fluorite in a lead-zinc tailings using a combination collector [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2021(4):138-143.
- [5] 杜飞飞,吕宪俊,孙丽君. 油酸低温浮选技术综述[J]. 现代矿业,2010,26(1):31-34.  
DU Feifei, LÜ Xianjun, SUN Lijun. Review of low-temperature flotation technology for oleic acid [J]. Modern Mining,2010,26(1):31-34.
- [6] 韦迪,李智力,李进,等. 氧化矿常温浮选脂肪酸类捕收剂的研究现状[J]. 有色金属(选矿部分),2023(2):161-172.  
WEI Di, LI Zhili, LI Jin, et al. The research status of fatty acid collectors for ambient temperature flotation of oxidized ores [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2023(2):161-172.
- [7] 周强,卢寿慈. 油酸捕收剂的合理使用[J]. 国外金属矿选矿,1993(9):38-41,54.  
ZHOU Qiang, LU Shouci. Reasonable use of oleic acid collectors [J]. Metallic Ore Dressing Abroad,1993(9):38-41,54.
- [8] MAN X F, WANG C L, YU S C, et al. Low-temperature flotation separation of diasporite from kaolinite by using a mixed collector [J]. Minerals,2022,12(7):891. DOI: 10.3390/min12070891.
- [9] CHEN C, ZHU H L, SUN W, et al. Synergetic effect of the mixed anionic/non-ionic collectors in low temperature flotation of scheelite [J]. Minerals,2017,7(6):87. DOI: 10.3390/min7060087.
- [10] 朱一民. 2022年浮选药剂的进展[J]. 有色金属(选矿部分),2023(3):17-32.  
ZHU Yimin. Progress of flotation reagents in 2022 [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023(3):17-32.
- [11] ZHU H L, QIN W Q, CHEN C, et al. Interactions between sodium oleate and polyoxyethylene ether and the application in the low temperature flotation of scheelite at 283 K [J]. Journal of Surfactants and Detergents,2016,19(6):1289-1295.
- [12] 呼振峰,阳光,罗科华,等. 低温捕收剂 BK421 浮选内蒙古某萤石矿应用研究[J]. 有色金属(选矿部分),2022(3):144-149.  
HU Zhenfeng, YANG Guang, LUO Kehua, et al. Research on the application of low temperature collector BK421 in flotation of a fluorite mine in Inner Mongolia [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(3):144-149.
- [13] 刘鸿,李颖,王舰,等. 复合捕收剂在低温反浮选铁矿石中的协同效应[J]. 矿业研究与开发,2023,43(5):211-215.  
LIU Hong, LI Ying, WANG Jian, et al. The synergistic effect of composite collectors in low-temperature reverse flotation of iron ore [J]. Mining Research and Development,2023,43(5):211-215.
- [14] 杨帆,龙思思. 捕收剂混合使用的协同效应综述[J]. 有色金属(选矿部分),2020(5):112-116.  
YANG Fan, LONG Sisi. A review of the synergistic effects of mixed use of capture agents [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2020(5):112-116.
- [15] LIU A, FAN M Q, LI Z H, et al. Non-polar oil assisted DDA flotation of quartz I: interfacial interaction between dodecane oil drop and mineral particle [J]. International Journal of Mineral Processing,2017,168:1-8.
- [16] 何建聪,罗溪梅,蒋旺强,等. 十二胺与十二烷基磺酸钠组合捕收剂对赤铁矿浮选优化及其泡沫性能调控[J]. 有色金属工程,2023,13(5):75-83.  
HE Jiancong, LUO Ximei, JIANG Wangqiang, et al. Optimization of hematite flotation by combined

- collectors of dodecylamine and sodium dodecyl sulfonate and regulation of foam performance [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(5):75-83.
- [17] QIAO X X, LIU A, LI Z H, et al. A novel miscible collector DDA-2-octanol-kerosene: properties and flotation performance[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156:106475. DOI:10.1016/j.mineng.2020.106475.
- [18] 徐芳. 吐温-80 及其在药剂中的应用[J]. *中国药学杂志*, 1991(8):459-462.  
XU Fang. Tween-80 and its application in pharmaceuticals[J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 1991(8):459-462.
- [19] 李思明, 刘汉桥, 魏国侠. 表面活性剂应用于浮选中的研究进展[J]. *天津城建大学学报*, 2022, 28(3):192-197.  
LI Siming, LIU Hanqiao, WEI Guoxia. Research progress on the application of surfactants in flotation[J]. *Journal of Tianjin Chengjian University*, 2022, 28(3):192-197.
- [20] STRELTSOVA E A, MAZURYK A A. Possibilities of using the surface concentration of surfactant mixtures for wastewater treatment [J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2018, 40:348-353.
- [21] YUAN S H, SHU Z, WAN J Z, et al. Enhanced desorption of hexachlorobenzene from kaolin by single and mixed surfactants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314:167-175.
- [22] 罗惠华, 钟康年, 魏以和. 增效作用对磷灰石浮选的影响[J]. *化工矿物与加工*, 2000, 31(5):8-10.  
LUO Huihua, ZHONG Kangnian, WEI Yihe. The effect of efficiency enhancement on the flotation of apatite[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2000, 31(5):8-10.
- [23] 薛广海, 李强, 刘庆, 等. 瓜尔胶改性沉降剂对湿法磷酸下游料浆沉降性能的影响[J]. *矿冶*, 2023, 32(2):102-106.  
XUE Guanghai, LI Qiang, LIU Qing, et al. The effect of guar gum modified settling agent on the settling performance of downstream slurry of wet process phosphoric acid[J]. *Mining and Metallurgy*, 2023, 32(2):102-106.
- [24] ELKHOLY E A, HEAKAL E F, RASHAD M A, et al. Monte Carlo simulation for guar and xanthan gums as green scale inhibitors[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 166:263-273.
- [25] YANG D, LI B Q, FENG D X, et al. Flotation separation of smithsonite from calcite with guar gum as depressant [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650. DOI:10.1016/J.COLSURFA.2022.129562.
- [26] GONG X F, YAO J, YANG B, et al. Selective activation of new regulator SMP in reverse flotation separation of brucite and calcite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 675:132049. DOI:10.1016/COLSURFA.2023.132049.
- [27] YIN W Z, SUN H R, HONG J S, et al. Effect of Ca selective chelator BAPTA as depressant on flotation separation of magnesite from dolomite [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 144:106050. DOI:10.1016/j.mineng.2019.106050.
- [28] GONG X F, YAO J, YANG B, et al. Study on the inhibition mechanism of guar gum in the flotation separation of brucite and dolomite in the presence of SDS[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 380. DOI:10.1016/J.MOLLIQ.2023.121721.
- [29] YAO J, YANG B, CHEN K Q, et al. Sodium tripolyphosphate as a selective depressant for separating magnesite from dolomite and its depression mechanism[J]. *Powder Technology*, 2020. DOI:10.1016/j.molliq.2018.07.067.
- [30] LIU W B, LIU W G, DAI S J, 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.

(本文编辑 刘水红)