



## 菱镁矿浮选体系中 $\text{Fe}^{3+}$ 对白云石的选择性活化及机理分析

班小淇<sup>1</sup>, 顾畔<sup>2</sup>, 印万忠<sup>1,3</sup>, 姚金<sup>1</sup>, 池冬瑞<sup>1</sup>, 郭万中<sup>1</sup>

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 辽宁省国家新型原材料基地建设工程中心, 辽宁 沈阳 110819;

3. 东北大学基因矿物加工研究中心, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 通过单矿物浮选实验, 研究了在十二胺浮选体系中菱镁矿、白云石的浮选行为及调整剂  $\text{Fe}^{3+}$  对两种矿物可浮性的影响。依据傅里叶红外光谱 (FTIR)、接触角测试研究了  $\text{Fe}^{3+}$  的作用机理。浮选实验结果表明: 十二胺体系中, 在矿浆自然 pH 值条件下, 白云石的可浮性优于菱镁矿, 菱镁矿与白云石具有一定的浮游差, 添加少量的  $\text{Fe}^{3+}$  显著提升了两种矿物的浮游差。红外光谱测试结果表明: 十二胺在白云石、菱镁矿表面的吸附主要是静电吸附, 白云石- $\text{CH}_3$  和- $\text{CH}_2$  的对称和不对称拉伸振动的峰值增大。接触角测试结果表明: 少量  $\text{Fe}^{3+}$  的加入使得白云石接触角明显增大, 疏水性增强, 对菱镁矿可浮性影响不大, 起到了选择性活化白云石的作用。

**关键词:** 菱镁矿; 白云石; 反浮选; 选择性活化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.021

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0126-05

世界菱镁矿已探明储量约 126.25 亿 t, 主要分布在中国、朝鲜、俄罗斯等国家和地区, 我国已探明菱镁矿储量 36.42 亿 t, 占世界总储量的 1/4, 居世界首位, 远超其他国家<sup>[1]</sup>。其中以辽宁菱镁矿储量最为丰富, 主要集中于营口大石桥至海城一带, 其次是山东, 此外, 西藏、新疆、甘肃等地区菱镁矿也较丰富。而且我国菱镁矿的主要资源特点是储量相对集中, 大型矿床较多, 特别是辽宁省的矿石品质优良, 一般  $\text{MgO}$  的含量都在 46%~47%<sup>[2]</sup>。菱镁矿是一种极具工业价值的碳酸镁矿物, 因具有良好的耐火性及其他优良物化特性而被广泛应用于冶金、建材、化工、轻工、农牧及金属镁提炼等领域<sup>[3]</sup>。

菱镁矿主要与白云石、滑石伴生, 其次是透闪石、方解石、蛇纹石、石英等<sup>[4]</sup>。现阶段, 通过使用胺类捕收剂对菱镁矿进行反浮选脱硅可以达到很好的效果<sup>[5]</sup>, 而由于菱镁矿与白云石均属于碳

酸盐, 这些半溶性盐类矿物的晶体结构、化学组成、表面性质及浮选性能十分相似<sup>[6]</sup>, 在矿石中常会出现类质同象的现象, 并且二者的分离同时受到 pH 值、矿浆中的金属离子、调整剂种类等诸多因素影响, 使得菱镁矿脱去钙质矿石仍是难题<sup>[7]</sup>。

### 1 实验原料及试剂

#### 1.1 实验原料

原料: 菱镁矿和白云石取自辽宁大石桥地区, 选用纯度较高的菱镁矿、白云石矿块, 用包裹干净白布的铁锤敲成-2 mm 的块状颗粒, 采用研钵磨矿后再进行筛分处理, 最后选取 0.047~0.074 mm 的产品作为实验所用矿样, 其化学分析结果见表 1, 由分析结果可知菱镁矿和白云石纯度均在 95% 以上, 符合纯矿物实验要求。

#### 1.2 实验试剂

试剂: 浮选实验以十二胺 (DDA) 为捕收

收稿日期: 2020-09-11; 改回日期: 2020-11-05

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目 (N180104017); 国家自然科学基金面上项目 (51974064)

作者简介: 班小淇 (1996-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 姚金 (1982-), 男, 副教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为矿物加工工程。

表1 单矿物化学组分分析/%  
Table 1 Chemical analysis of pure minerals

名称	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
菱镁矿	45.68	1.20	0.80	0.055	0.15
白云石	25.10	35.08	0.55	0.099	0.10

剂<sup>[8]</sup>；盐酸和氢氧化钠水溶液为pH值调整剂；FeCl<sub>3</sub>为浮选调整剂；DDA为化学纯，其余药剂均为分析纯，实验用水为去离子水。

## 2 实验方法

### 2.1 单矿物浮选实验

单矿物浮选实验在XFG挂槽浮选机中进行，浮选机主轴转速为1800 r/min，温度设定为25℃，每次实验称取2.0 g菱镁矿或白云石单矿物试样于浮选槽内，加入20 mL去离子水，调浆2 min，加入pH值调整剂、浮选调整剂、捕收剂分别搅拌3 min后浮选3 min。之后对泡沫产品进行烘干、称重，计算回收率。

### 2.2 红外光谱测试

红外光谱检测使用NICOET 460傅里叶红外光谱仪（FTIR）完成，将矿样与十二胺（DDA）搅拌1 h，烘干后研磨至-2 μm，取2 mg矿样与200 mg KBr（待测样品与KBr质量比为1:100）研磨混匀，然后进行压片测试。设备工作条件：分辨率4 cm<sup>-1</sup>，在400~4000 cm<sup>-1</sup>的中红外区测试，扫描次数为16次。

### 2.3 接触角测试

接触角检测使用JC2000A型接触角测量仪完成，将试样进行压片，制备成表面光滑的薄片，通过高速摄像机拍摄照片，使用量角法测出接触角数值，测量温度为25℃左右。

## 3 结果与讨论

### 3.1 十二胺用量对单矿物可浮性影响

在无调整剂加入，自然pH值条件下，考查了捕收剂十二胺用量对菱镁矿、白云石可浮性的影响，实验结果见图1。

由图1可知，随着十二胺用量逐渐增大，菱镁矿、白云石回收率逐渐增大。对于菱镁矿当十二胺用量为10~70 mg/L时，菱镁矿的浮选回收率从3.1%增加至61.5%，继续增大十二胺用量，菱镁矿回收率趋于平稳。对于白云石当十二胺用量

为10~80 mg/L时，白云石的浮选回收率从14.45%增加至86.85%。对比不同条件下两种矿物的浮选回收率，表明不同十二胺用量条件下，可浮性：白云石>菱镁矿，当十二胺用量为30 mg/L时，白云石的回收率为55.05%，菱镁矿的回收率为23.35%，此时两种矿物可浮性差异较大。综上所述，确定十二胺用量30 mg/L为菱镁矿与白云石的浮选分离条件。

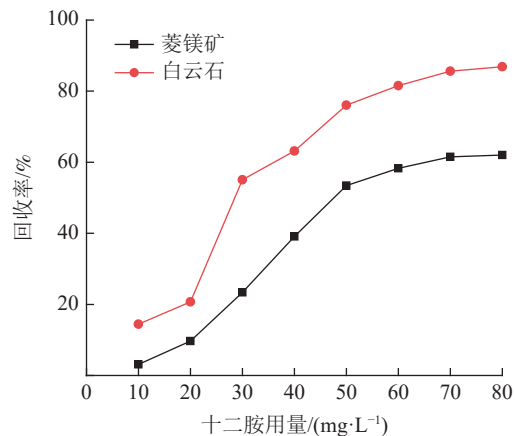


图1 十二胺用量对菱镁矿与白云石可浮性的影响  
Fig.1 Effect of DDA dosage on floatability of magnesite, dolomite

### 3.2 矿浆pH值对单矿物可浮性影响

在十二胺用量为30 mg/L的条件下，用盐酸和氢氧化钠水溶液调节矿浆pH值，考查不同pH值对菱镁矿、白云石可浮性的影响，实验结果见图2。

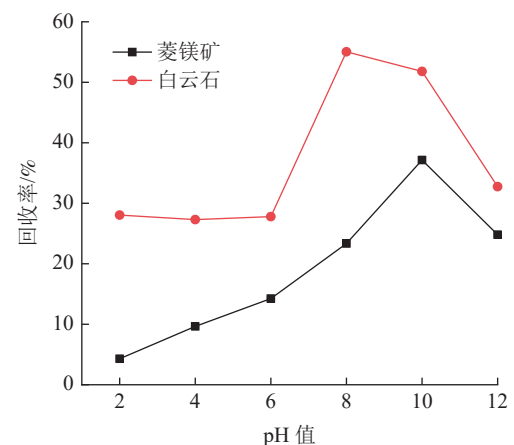


图2 矿浆pH值对菱镁矿与白云石可浮性的影响  
Fig.2 Effect of pH value on the floatability of magnesite, dolomite

由图2可知，菱镁矿和白云石的回收率受矿浆pH值影响较大，对于白云石当矿浆pH=2~6

时,白云石浮选回收率稳定在 27.8%左右,当 pH=8 时,其回收率较高达到 55.05%,随着矿浆 pH 值的增加,白云石浮选回收率逐渐降低。对于菱镁矿当矿浆 pH=2~10 时,菱镁矿浮选回收率从 4.3% 增加至 37.15%,继续增加矿浆 pH 值,菱镁矿回收率减少至 24.8%。对比所有 pH 值条件下两种矿物的浮选回收率,表明强酸、强碱条件不利于两种矿物浮选,当 pH=8 时,两种矿物可浮性差异较大。综上所述,确定矿浆 pH=8 为菱镁矿与白云石的浮选分离条件。

### 3.3 Fe<sup>3+</sup>用量对单矿物可浮性影响

在确定了十二胺用量为 30 mg/L,矿浆 pH 值为 8 之后,考查了 Fe<sup>3+</sup>对菱镁矿、白云石可浮性的影响,实验结果见图 3。

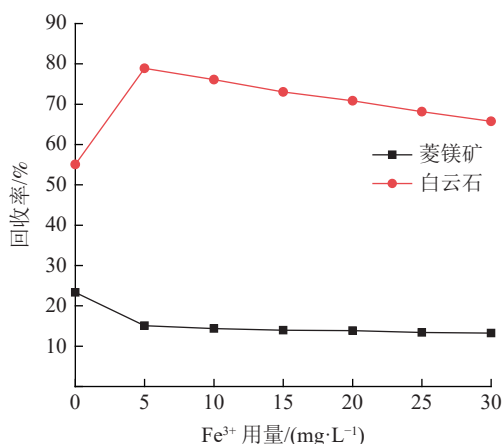


图 3 Fe<sup>3+</sup>用量对菱镁矿与白云石可浮性的影响  
Fig.3 Effect of ferric ion dosage on floatability of magnesite, dolomite

由图 3 可知,对于白云石当 Fe<sup>3+</sup>浓度为 5 mg/L 时,白云石回收率由 55.05% 大幅增加达到 78.9%,与未添加 Fe<sup>3+</sup>相比回收率增幅达 24%,随着 Fe<sup>3+</sup>浓度继续增大,白云石回收率逐渐降低至 65.75%,说明添加少量 Fe<sup>3+</sup>对白云石具有良好的活化效果,过量添加 Fe<sup>3+</sup>对白云石的活化效果会减弱。对于菱镁矿其回收率随着 Fe<sup>3+</sup>浓度逐渐增大而降低,最后趋于稳定在 13% 左右。当 Fe<sup>3+</sup>浓度为 5 mg/L 时,两种矿物可浮性差异较大。

### 3.4 红外光谱分析

#### 3.4.1 白云石红外光谱分析

白云石、十二胺及白云石与十二胺作用后红外光谱分析见图 4。

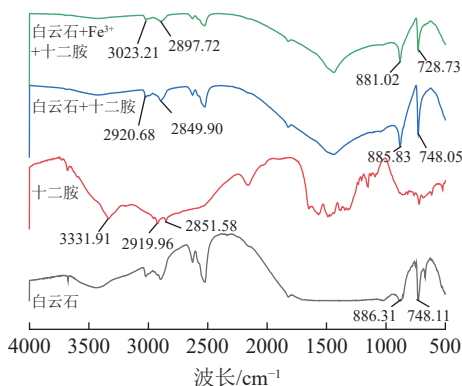


图 4 白云石与十二胺作用后红外光谱分析  
Fig.4 Infrared spectroscopy analysis of dolomite with dodecylamine

由图 4 可知,白云石属碳酸盐矿物包含 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,故其特征峰为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的面外弯曲振动峰和面内弯曲振动峰,分别在 886.31 cm<sup>-1</sup> 和 748.11 cm<sup>-1</sup> 处<sup>[9]</sup>。DDA 的 3331.91 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应-NH<sub>2</sub> 对称拉伸振动峰,而 DDA 的 2919.96 cm<sup>-1</sup> 和 2851.58 cm<sup>-1</sup> 处的峰则对应甲基-CH<sub>3</sub> 和亚甲基-CH<sub>2</sub> 的对称振动及亚甲基-CH<sub>2</sub> 的不对称拉伸振动<sup>[10]</sup>。在 DDA 作用于白云石表面之后,白云石的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>面外弯曲振动和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>面内弯曲振动以较低的频率偏移存在,在 DDA 中对应于-CH<sub>3</sub> 和-CH<sub>2</sub> 的对称和不对称拉伸振动的新峰分别位于 2920.68 cm<sup>-1</sup> 和 2849.90 cm<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>。这表明特征基团参与了吸附过程,DDA 在白云石表面的吸附主要是静电吸附。加入调整剂 Fe<sup>3+</sup>后,白云石的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>面外弯曲振动和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>面内弯曲振动几乎无变化,对应于-CH<sub>3</sub> 和-CH<sub>2</sub> 的对称和不对称拉伸振动的峰分别位于 3023.21 cm<sup>-1</sup> 和 2897.72 cm<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>。加入调整剂后,峰值增大,DDA 对白云石的吸附增强。

#### 3.4.2 菱镁矿红外光谱分析

菱镁矿、十二胺及菱镁矿与十二胺作用后红外光谱分析见图 5。

由图 5 可知,菱镁矿属碳酸盐矿物包含 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,故其特征峰为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的面外弯曲振动峰和面内弯曲振动峰,分别在 886.31 cm<sup>-1</sup> 和 748.11 cm<sup>-1</sup> 处。DDA 的 3331.91 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应-NH<sub>2</sub> 对称拉伸振动峰,而 DDA 的 2919.96 cm<sup>-1</sup> 和 2851.58 cm<sup>-1</sup> 处的峰则对应甲基-CH<sub>3</sub> 和亚甲基-CH<sub>2</sub> 的对称振动及亚甲基-CH<sub>2</sub> 的不对称拉伸振动。在 DDA 作用于菱镁矿表面之后,菱镁矿的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>面外弯曲振动和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>面内弯曲振动以较低的频率偏移存在,在

DDA 中对应于-CH<sub>3</sub> 和-CH<sub>2</sub> 的对称和不对称拉伸振动的新峰分别位于 2919.94 cm<sup>-1</sup> 和 2921.00 cm<sup>-1</sup>。这表明特征基团参与了吸附过程，DDA 在菱镁矿表面的吸附主要是静电吸附。加入调整剂 Fe<sup>3+</sup> 后，菱镁矿的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 面外弯曲振动和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 面内弯曲振动几乎无变化，对应于-CH<sub>3</sub> 和-CH<sub>2</sub> 的对称和不对称拉伸振动的峰分别位于 2019.42 cm<sup>-1</sup> 和 2920.03 cm<sup>-1</sup>。

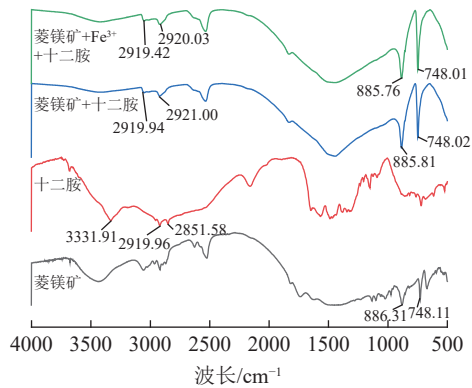


图5 菱镁矿与十二胺作用后红外光谱分析  
Fig.5 Infrared spectroscopy analysis of magnesite with dodecylamine

### 3.5 接触角分析

Fe<sup>3+</sup>用量对白云石、菱镁矿接触角的影响见图6。

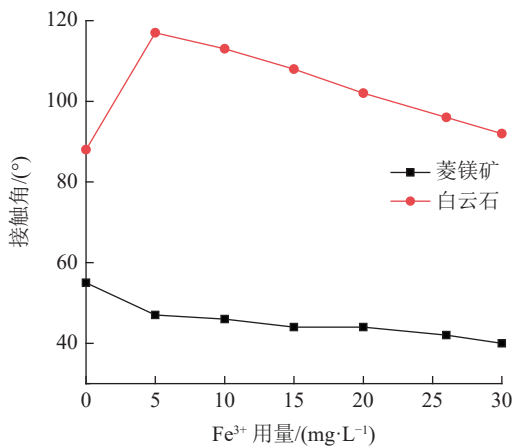


图6 Fe<sup>3+</sup>用量对白云石与菱镁矿接触角的影响  
Fig.6 Effect of Fe<sup>3+</sup> dosage on the contact angle of magnesite, dolomite

由图6可知，未加入 Fe<sup>3+</sup> 时，DDA 与白云石作用后与水的接触角为 88°。当 Fe<sup>3+</sup> 用量为 5 mg/L 时，接触角由 88° 增加至 117°，白云石的疏水性增强，说明少量 Fe<sup>3+</sup> 的加入起到了活化白云石的作用。随着 Fe<sup>3+</sup> 用量继续增大，接触角逐渐减小，表

明过量加入 Fe<sup>3+</sup> 会使得活化效果减弱，不利于菱镁矿浮选脱钙。DDA 与菱镁矿作用后与水的接触角为 42°，当 Fe<sup>3+</sup> 用量为 5~30 mg/L 时，接触角保持在 38° 左右，说明菱镁矿的可浮性小幅度减小，该检测结果与浮选实验结果一致。

## 4 结论

(1) 十二胺体系中，对比所有条件下，白云石回收率始终高于菱镁矿，两种矿物在浮选过程中具有浮游差。强酸、强碱条件下不利于二者浮选分离，确定了十二胺用量为 30 mg/L，矿浆 pH 值=8 为菱镁矿与白云石的较佳分离条件。

(2) 少量的 Fe<sup>3+</sup> 对白云石具有显著的活化效果，当 Fe<sup>3+</sup> 浓度为 5 mg/L 时，白云石与菱镁矿的浮游差较大，回收率差值可达到 63.8% (白云石回收率 78.9%，菱镁矿回收率 15.1%)。浮选过程中可以添加适量 Fe<sup>3+</sup>，提升白云石和菱镁矿的浮游差，从而达到分离目的。

(3) 红外光谱测试结果表明，十二胺在白云石、菱镁矿表面的吸附形式主要是静电吸附，白云石 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 面外弯曲振动和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 面内弯曲振动几乎无变化，-CH<sub>3</sub> 和-CH<sub>2</sub> 的对称和不对称拉伸振动的峰值增大。接触角测试结果表明：少量 Fe<sup>3+</sup> 的加入使得白云石疏水性增强，对菱镁矿可浮性影响不大，起到了选择性活化白云石的作用，有利于菱镁矿反浮选脱钙。

## 参考文献:

- [1] 姚金. 含镁矿物浮选体系中矿物的交互影响研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2014.  
YAO J. Research on the interaction of minerals in the flotation system of magnesium-containing minerals [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [2] 谢绍炳, 李育彪, 管俊芳, 等. 菱镁矿浮选精矿中杂质元素的赋存状态研究 [J]. 矿产综合利用, 2019(3):71-73.  
XIE S B, LI Y B, GUAN J F, et al. Study on occurrence of impurities in magnesite flotation concentrate [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):71-73.
- [3] 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 Q Q, LI X A, WEI D Z, et al. Comparison of the effect of reverse flotation of magnesite with two collectors [J]. *Metal Mine*, 2012(2):82-85+120.

- [4] 姚金, 印万忠, 王余莲, 等. 油酸钠浮选体系中菱镁矿与白云石和石英的交互影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(9):1330-1334.
- YAO J, YIN W Z, WANG Y L, et al. Interaction of magnesite, dolomite and quartz in sodium oleate flotation system[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2013, 34(9):1330-1334.
- [5] 郗悦, 代淑娟, 张作金, 等. 反浮选法提纯低品位菱镁矿研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(2):29-36.
- XI Y, DAI S J, ZHANG Z J, et al. Research progress in purification of low-grade magnesite by reverse flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):29-36.
- [6] 张志京, 毛钜凡. Effect of sodium oleate on flotation of magnesite[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science, 1992(4):60-70.
- ZHANG Z J, MAO J F. Effect of sodium oleate on flotation of magnesite[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science, 1992(4):60-70.
- [7] 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 W G, YAO G Z, LU W, et al. The effect of metal ions in the dodecylamine system on the flotation behavior of magnesite and dolomite[J]. *Mineral Resources Conservation and Utilization*, 2018(3):67-70+76.
- [8] 朱一民. 2019年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用, 2020(5):1-17.
- ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2019[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):1-17.
- [9] LIU W, PENG X, LIU W, 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.
- [10] LIU W, LIU W, DAI S, et al. Adsorption of bis(2-hydroxy-3-chloropropyl) dodecylamine on quartz surface and its implication on flotation[J]. *Results Phys.* 2018, 9: 1096-1101.
- [11] LIU W, LIU W, DAI S, et al. Enhancing the purity of magnesite ore powder using an ethanolamine based collector, Insights from experiment and theory[J]. *J. Mol. Liq.*, 2018, 268:215-222.
- [12] LIU C, AI G, SONG S, et al. The effect of amino trimethylenephosphonic acid on the flotation separation of pentlandite from lizardite[J]. *Powder Technology*, 2018, 336:527-532.

## Study on Reverse Flotation Process of Magnesite and Dolomite in Dodecylamine System

Ban Xiaoqi<sup>1</sup>, Gu Pan<sup>2</sup>, Yin Wanzhong<sup>1,3</sup>, Yao Jin<sup>1</sup>, Chi Dongrui<sup>1</sup>, Guo Wanzhong<sup>1</sup>  
 (1.School of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;  
 2.The Construction Engineering Center of National New Raw Material Base of Liaoning Province,  
 Shenyang, Liaoning, China; 3.Genetic Mineral Processing Research Center, Northeastern  
 University, Shenyang, Liaoning, China)

**Abstract:** Through the single mineral flotation test, the flotation behavior of magnesite and dolomite in the dodecylamine flotation system and the influence of the regulator  $\text{Fe}^{3+}$  on the floatability of the two minerals were studied. Based on Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR) and contact angle test, the mechanism of  $\text{Fe}^{3+}$  was studied. The flotation test results show that in the dodecylamine system, under the natural pH condition of the pulp, the floatability of dolomite is better than that of magnesite. There is a certain flotation difference between magnesite and dolomite, and the addition of a small amount of  $\text{Fe}^{3+}$  significantly improves the flotation difference of the two minerals. Infrared spectroscopy test results show that the adsorption of dodecylamine on the surface of dolomite is mainly electrostatic adsorption, dolomite  $\text{CO}_3^{2-}$  out-of-plane bending vibration and  $\text{CO}_3^{2-}$  in-plane bending vibration are almost unchanged, and  $-\text{CH}_3$  and  $-\text{CH}_2$  are symmetrical and asymmetrical. The peak value of extensional vibration increases. The contact angle test results show that the addition of a small amount of  $\text{Fe}^{3+}$  enhances the hydrophobicity of dolomite, which has the effect of activating dolomite.

**Keywords:** Magnesite; Dolomite; Reverse flotation; Selective activation