

溶液环境对两种菱镁矿阴离子捕收剂浮选泡沫性能的影响

徐长明¹⁾, 何东升¹⁾, 唐 远^{1,2)✉}, 叶利峰¹⁾, 李智力¹⁾, 付艳红¹⁾

1) 武汉工程大学资源与安全工程学院, 武汉 430073 2) 湖北省地质局资源与生态环境地质湖北省重点实验室, 武汉 430034
✉通信作者, E-mail: yuan.tang@wit.edu.cn

摘要 浮选体系中浮选泡沫各项性能直接影响其与矿物颗粒间的相互作用。采用 DFA 100 动态泡沫分析仪, 研究了不同 pH 值和 Mg²⁺环境下磷酸酯盐捕收剂的起泡性能、泡沫稳定性以及泡沫结构等的性能差异, 并与传统油酸盐捕收剂进行了对比分析。结果表明, 同为菱镁矿捕收剂, 十六烷基磷酸酯钾(CP)捕收剂相较于传统油酸钠(NaOl)捕收剂, 在 pH 值和 Mg²⁺浓度变化时的泡沫适应性更强, 且在菱镁矿浮选中显示出更大的优势。具体来说, 在相同质量浓度条件下, CP 捕收剂溶液表面张力变化相对缓慢, 且在所研究 pH 值和 Mg²⁺浓度范围内均显示相对更适宜的起泡能力和泡沫稳定性, 泡沫结构也更稳定。单矿物浮选试验结果表明, 菱镁矿上浮率与溶液环境对两种捕收剂泡沫性能的影响结果具有一致性。在 pH 值小于 6.0 或 Mg²⁺质量浓度超过 30 mg·L⁻¹ 时, 传统 NaOl 体系中菱镁矿上浮困难, 浮选泡沫性能差, 而 CP 体系中菱镁矿上浮率均保持在 60% 以上。本研究为磷酸酯类捕收剂在菱镁矿浮选中的应用提供了理论依据和实践指导。

关键词 浮选; 泡沫性能; 溶液环境; 磷酸酯捕收剂; 菱镁矿

分类号 TD923

Effect of solution environment on the foam properties of two anionic collectors in magnesite flotation

XU Changming¹⁾, HE Dongsheng¹⁾, TANG Yuan^{1,2)✉}, YE Lifeng¹⁾, LI Zhili¹⁾, FU Yanhong¹⁾

1) School of Resources and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China

2) Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-Environment Geology, Hubei Geological Bureau, Wuhan 430034, China

✉Corresponding author, E-mail: yuan.tang@wit.edu.cn

ABSTRACT The properties of flotation foam within a flotation system play a crucial role in its interaction with mineral particles, directly impacting the efficiency and selectivity of the entire flotation process. Currently, most collectors exhibit favorable foaming properties, and the formation and characteristics of the foam in the collector system significantly affect the regulation of the mineral flotation process. Given the poor selectivity of conventional anionic collectors in magnesite flotation, developing new collectors has become a hot topic in mineral processing research. Investigating the relationship between foam properties and flotation outcomes is significant for optimizing the mineral flotation process and enhancing the utilization rate of mineral resources. Previous research has revealed that potassium cetyl phosphate can selectively adsorb on magnesite surfaces, enabling effective flotation separation of magnesite from calcium-bearing gangue minerals. This suggests significant application prospects for potassium cetyl phosphate as a new anionic collector in froth flotation purification of magnesite ores. However, to our knowledge, the foam properties of this collector have not been extensively studied. This study employs the DFA 100 Dynamic Foam Analyzer to systematically investigate the foam

收稿日期: 2024-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52104263); 湖北省技术创新计划重点研发专项(2023BCB079); 资源与生态环境地质湖北省重点实验室开放基金项目(HBREGKFJJ-202311); 武汉工程大学研究生教育创新基金项目(CX2023186)

properties of two anionic magnesite collectors. Key performance differences, including foaming characteristics, foam stability, and structural integrity under various pH conditions and different Mg^{2+} concentrations resulting from mineral dissolution, were examined. A comparative analysis relative to the conventional sodium oleate collector systems was also conducted. The results indicate that, under identical mass concentration conditions, the surface tension of the cetyl phosphate ester collector varies more gently. As a novel anionic magnesite collector, CP demonstrates significantly superior foam adaptability under changing pH values and Mg^{2+} concentrations compared to the traditional sodium oleate (NaOl) collector. Specifically, within the studied ranges of pH values and Mg^{2+} concentrations, cetyl phosphate exhibits superior foaming propensity and more pronounced foam stability. Notably, the foam structure generated by cetyl phosphate is more stable, with inhibited foam coalescence observed at elevated pH values. By contrast, the NaOl collector loses its foaming ability in solution environments with pH values below 8.0 and Mg^{2+} concentrations exceeding $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Single-mineral flotation tests further confirm the consistency between the flotation rate of magnesite and the impact of the solution environment on the foam properties of both collectors. Under conditions where the pH is below 6.0 or the Mg^{2+} concentration exceeds $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, traditional collector NaOl struggles to capture mineral particles during magnesite flotation. By contrast, the flotation rate of magnesite with the cetyl phosphate collector remains above 60%. The experiments also revealed that the microstructure of foam generated by the cetyl phosphate collector has a more uniform size distribution and a more compact foam layer structure. These characteristics are crucial for improving the collection efficiency of mineral particles and enhancing the selectivity of the flotation process. This study provides a solid theoretical foundation for the application of phosphate ester collectors in magnesite flotation through an in-depth analysis of foam microstructure and a comprehensive comparative assessment of foam properties between phosphate ester and oleate collectors under varying solution conditions. Furthermore, this study offers valuable practical insights for efficient collector selection and flotation process optimization in industrial applications. These insights contribute to advancing magnesite flotation upgrading technology and processes. The results presented in this paper also serve as an important reference for optimizing the theory and practice of calcium and magnesium salt minerals. This is significant for the development of flotation technology.

KEY WORDS flotation; foam property; solution environment; phosphate ester collector; magnesite

泡沫是由气体和液体相结合形成的一种多孔物质, 属于分散相, 具有热力学上的不稳定性。在矿物浮选过程中, 需要体系泡沫具有一定的稳定性, 从而保证矿物颗粒的稳定吸附。浮选捕收剂可以通过吸附或反应等方式改变矿物表面的性质, 使矿物颗粒表面变得疏水, 增强特定矿物颗粒与气泡的附着力, 从而提高颗粒上浮效果和选择性^[1-2]。目前, 大多数捕收剂兼具较好的起泡性, 捕收剂体系泡沫的形成及特性对矿物浮选过程调控具有十分重要的影响^[3-5]。Ahmed 和 Jameson^[6]指出, 浮选泡沫尺寸对矿物的浮选速率有直接影响, 气泡尺寸越小则空气弥散愈好, 增加了气泡的表面积及其与矿物颗粒的接触机会, 浮选速率显著提升, 但气泡过小也会降低浮选速率。而浮选泡沫的稳定性则影响着气泡和矿物颗粒在浮选系统中的附着力和持久性^[7]。泡沫过稳定时泡沫黏性大且会影响精矿品位或回收率。泡沫不稳定时易破裂且会导致矿物颗粒从泡沫脱附。因此, 研究泡沫性能与浮选效果间的关系, 对于优化矿物浮选过程、提高矿产资源的利用率具有重要意义。

浮选法被广泛应用于菱镁矿石的提质降杂工艺, 现阶段菱镁矿石浮选所采用的捕收剂通常

以十二胺及其复配药剂为主的阳离子捕收剂^[8-11], 以及一些脂肪酸类阴离子捕收剂^[12]。尽管上述捕收剂对菱镁矿浮选回收效果较好, 但仍存在选择性不足的缺点, 因此开发新型菱镁矿捕收剂是十分必要的。前期研究发现^[13-15], 十六烷基磷酸酯(CP)可作为菱镁矿石浮选脱钙的高效捕收剂, 具有明显优于传统油酸钠(NaOl)捕收剂的选择性和适应性, 但针对 CP 捕收剂的泡沫性质及其影响因素的研究仍未见报道。鉴于此, 本文通过动态泡沫分析和表面张力测定, 系统地研究了菱镁矿浮选溶液环境中酸碱度和离子浓度对捕收剂泡沫性能的影响, 并与传统 NaOl 捕收剂相关泡沫性能进行对比分析, 以期为菱镁矿高效浮选药剂开发提供理论与技术指导。

1 试验原料及方法

1.1 原料与试剂

试验用菱镁矿天然矿物采自我国辽宁省海城地区, 经人工筛选、粉碎, 制备成 $0.038 \sim 0.075 \text{ mm}$ 粒级样品用于单矿物浮选试验。化学成分和矿物组成分析结果表明^[16], 菱镁矿试样中 MgO 质量分数达 47.24%, 未见其他杂质矿物, 纯度超 98%, 能

满足后续试验要求。试验所用盐酸、碳酸钠、氯化镁等药剂购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯试剂。试验中所用菱镁矿捕收剂为磷酸酯类捕收剂 CP(十六烷基磷酸酯, Colonial Chemical Inc. US, 化学纯)和羧酸盐类捕收剂 NaOl(油酸钠, 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯)。以上试验试剂均按需配制成一定质量浓度的溶液使用, 试验用水均为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 溶液表面张力测试

借助全自动表界面张力仪(JK99D, 上海中晨数字技术设备有限公司), 采用铂金板法对不同浓度梯度的捕收剂溶液和不同溶液环境(pH值、离子环境)条件下的表面张力进行测量。试验过程中, 保持测试溶液温度为 $25\pm0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 每次测量体积为 60 mL, 重复三次测试并计算平均值和标准偏差, 记录平均值作为捕收剂溶液的最终表面张力值。

1.2.2 泡沫性能测试

泡沫性能测试借助动态泡沫分析仪(DFA 100, 克吕士科学仪器(上海)有限公司)进行, 测试过程中配置一定浓度和体积的捕收剂溶液, 并利用超声波清洗仪(KQ-500E, 昆山市超声仪器有限公司)超声预处理 5 min 后备用。准确量取 50 mL 待测液转移至透明玻璃柱, 气体通过玻璃柱底部砂芯过滤器(FL4533-G3-30)进入溶液, 通气量为 $0.3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 通气时间设定为 30 s, 测量时间设置为 45 min。测量过程中以发泡结束 5 s 内的泡沫体积评价捕收剂的起泡性能, 以发泡结束后泡沫体积衰减到一半所用的时间作为泡沫半衰期以评价泡沫的稳定性, 利用高速摄像机拍摄并分析距溶液底部 65 mm 处泡沫结构, 以发泡结束后 20 s 所测得的每平方米气泡个数和气泡平均半径来评价泡沫的结构。

1.2.3 菱镁矿浮选试验

菱镁矿单矿物浮选试验在 XFG II 型挂槽式浮选机中进行, 每次称取 2 g 菱镁矿单矿物放入浮选槽中, 加入 40 mL 蒸馏水, 调浆 2 min 后, 分别用一定浓度的 HCl 或 Na₂CO₃ 溶液调节矿浆 pH 值, 再加入不同浓度梯度的捕收剂溶液, 搅拌 2 min, 持续刮泡 3 min, 泡沫产品和槽内产品分别过滤、烘干、称重并计算回收率。浮选试验流程详见文献[17]。

2 试验结果分析

2.1 溶液环境对捕收剂溶液表面张力的影响

在矿物浮选领域, 溶液的表面张力是影响泡沫性能的重要因素之一, 溶液表面张力的变化直

接影响着气泡的形成、稳定性以及泡沫的排液性能, 进而影响浮选效率^[18-20]。

2.1.1 捕收剂浓度的影响

在溶液温度为 $25\pm0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 自然 pH 值条件下, 测定了两种菱镁矿捕收剂 CP 和 NaOl 溶液在不同浓度 C 时的表面张力, 结果如图 1 所示。

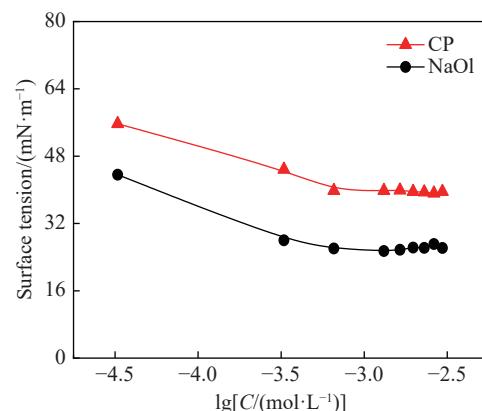


图 1 表面张力随捕收剂浓度对数的变化

Fig.1 Variation in surface tension with logarithm of concentrations

由图 1 可知, 在自然 pH 值条件下, 随着捕收剂浓度的增加, CP 和 NaOl 溶液的表面张力分别降至 $38.38\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $25.45\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 左右后基本保持不变, 且 NaOl 溶液的表面张力值均低于 CP 溶液, 即 NaOl 溶液可能具有更显著的起泡能力^[21]。经计算, 两种阴离子捕收剂溶液临界胶束质量浓度(CMC)所在位置接近, 均在 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 且都具有良好的活性, 而在相同用量时, NaOl 降低表面张力的效果更显著。为方便比较, 后续试验过程中固定两种捕收剂质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.1.2 溶液 pH 值的影响

在溶液温度为 $25\pm0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 捕收剂质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 测定了 CP 和 NaOl 溶液在 pH 值变化时的表面张力, 结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着捕收剂溶液 pH 值的增加, 两种捕收剂溶液表面张力均呈下降趋势, 且 NaOl 溶液下降趋势略大, 表明 NaOl 溶液受 pH 值的影响更显著。CP 和 NaOl 均属于阴离子表面活性剂, 在水溶液中能够形成胶束结构, 在不同 pH 值时, 捕收剂溶液组分不同, 导致捕收剂的表面活性也会发生一定改变^[22-24]。从总体上看, 酸碱度的变化, 对两种捕收剂溶液的表面活性及其在水中的临界胶束浓度未产生根本性影响。这也间接表明, 溶液 pH 值的变化可能既没有改变捕收剂在溶液表面的吸附方式, 也没有改变其形成胶束的方式, CP 捕收剂溶液在一个较宽 pH 值范围内是稳定的。

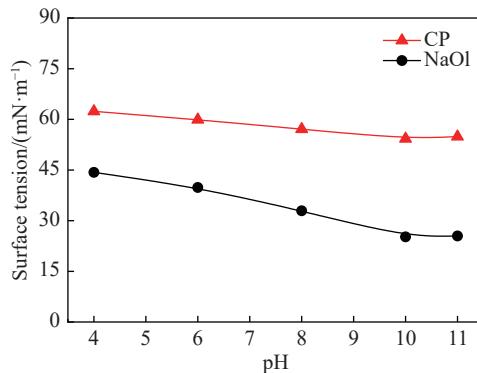
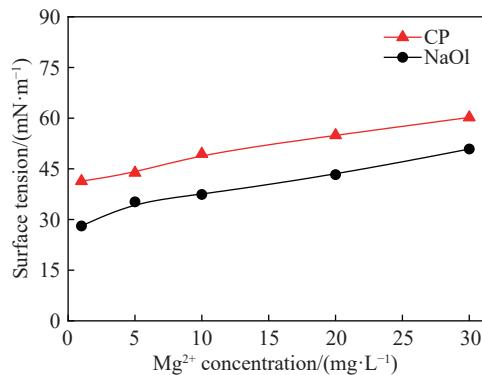


图 2 表面张力随溶液 pH 值变化图

Fig.2 Variation in surface tension with the pH value of solutions

2.1.3 溶液中 Mg^{2+} 浓度的影响

菱镁矿浮选矿浆体系中不可避免地会产生大量的游离态 Mg^{2+} ^[25-27], 为了探究 Mg^{2+} 的影响, 在溶液温度为 25 ± 0.5 °C, 捕收剂质量浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 测定了两种菱镁矿捕收剂在溶液晶格 Mg^{2+} 浓度变化时(依据菱镁矿在水中达到溶解平衡的离子浓度范围设定)的表面张力, 结果如图 3 所示.

图 3 表面张力随溶液 Mg^{2+} 浓度变化图Fig.3 Variation in surface tension with Mg^{2+} concentration of solutions

由图 3 可知, 随着捕收剂溶液中 Mg^{2+} 浓度的增加, 两种捕收剂溶液表面张力均呈上升趋势, 且上升趋势基本相同, 表明两种捕收剂溶液受 Mg^{2+} 浓度变化的影响较一致, 同时, Mg^{2+} 可能因与捕收剂分子的极性头基发生反应, 改变其在溶液中的分布和行为, 进而影响表面张力^[28]. 因此, Mg^{2+} 浓度越高, 捕收剂溶液表面张力越大, 越不利于稳定泡沫层的形成, 这可能是 Mg^{2+} 浓度的增加, 强化了捕收剂溶液中的盐析作用, 造成溶液中捕收剂阴离子的有效浓度降低^[29].

2.2 溶液环境对捕收剂溶液泡沫性能的影响

2.2.1 溶液 pH 值的影响

(1) 对起泡性能和泡沫稳定性的影响.

研究指出, 泡沫体积和半衰期可直观反映捕

收剂的起泡性和稳定性^[30-33]. 在溶液温度为 25 ± 0.5 °C, 捕收剂质量浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 测定了不同 pH 值条件下捕收剂溶液的起泡性能和稳定性, 结果如图 4 和图 5 所示.

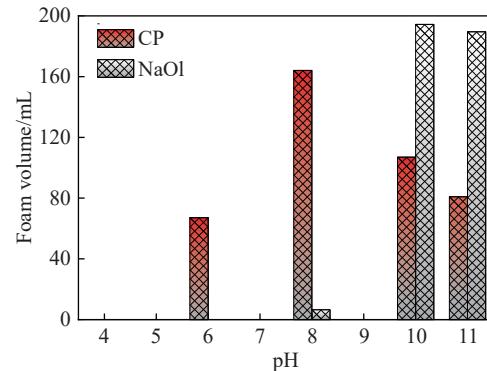


图 4 pH 值对捕收剂泡沫体积的影响

Fig.4 Effect of pH value on the collector foaming volume

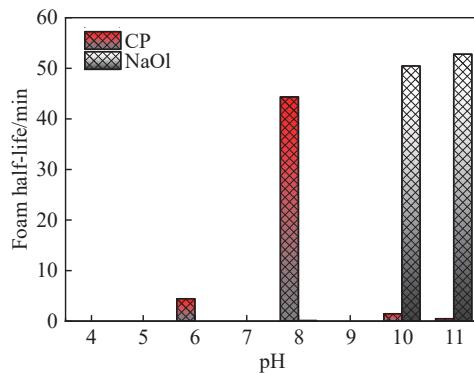


图 5 pH 值对捕收剂泡沫半衰期的影响

Fig.5 Effect of pH value on the half-life period of the collector foam

由图 4 和图 5 结果可知, CP 捕收剂溶液起泡体积和泡沫半衰期均呈现随 pH 值的增加而先上升后下降的趋势, 且在 pH 值为 8 时存在极大值, 此时泡沫体积达到 163.3 mL , 泡沫半衰期达 42.5 min . 当溶液 pH 值小于 8 时, NaOl 溶液的起泡性和泡沫稳定性均较差, 而在 pH 值 > 10 时出现较大值, 这与表面张力突变所对应的 pH 值位置一致. 此外, 对于 CP 溶液而言, pH 值对泡沫体积的影响小于对泡沫半衰期的影响, 这表明在 pH 值变化时, CP 捕收剂溶液憎水基团在气-液界面可能发生解吸附作用^[22], 导致泡沫稳定性降低, 而在过酸条件下两种捕收剂溶液的憎水基团分解^[34], 导致捕收剂溶液失去了起泡性.

(2) 对泡沫结构的影响.

在上述条件下, 同时测试了发泡结束后不同 pH 值时两种捕收剂溶液的平均泡沫尺寸和泡沫数量, 结果如图 6 和图 7 所示.

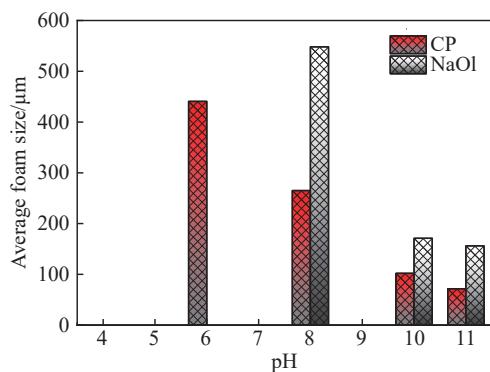


图 6 pH 值对捕收剂溶液泡沫尺寸的影响

Fig.6 Effect of pH value on the foam size of the collector solution

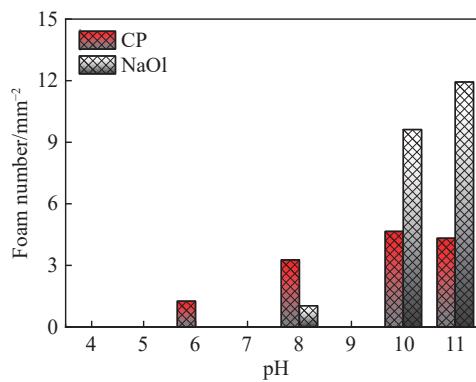


图 7 pH 值对捕收剂溶液泡沫个数影响

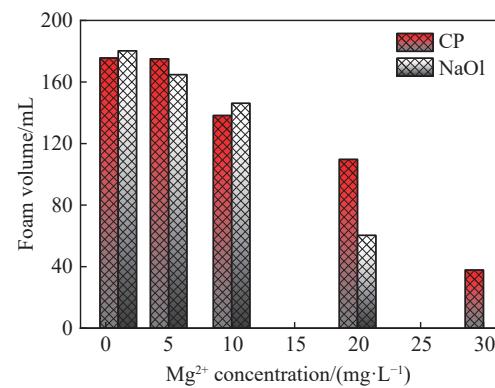
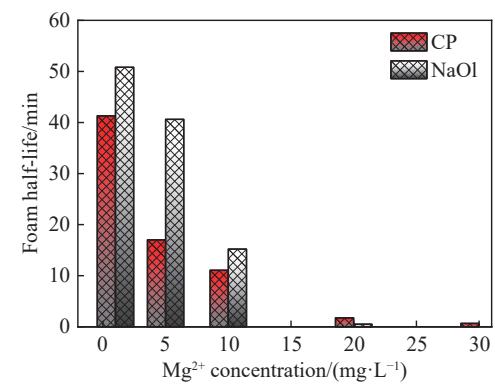
Fig.7 Effect of pH value on the foam number of collector solutions

通过观察不同 pH 值条件下 CP 和 NaOl 捕收剂溶液平均泡沫尺寸和每平方毫米气泡个数(图 6 和图 7)可知, 随 pH 值的增加, 捕收剂溶液平均泡沫尺寸呈逐渐减小的趋势, 而泡沫数量呈增加趋势。即 pH 值升高, 溶液中 OH⁻浓度增大, 使得捕收剂分子的解离程度增强, 更多地增加了气液界面的电荷密度, 从而使得泡沫更加紧密, 体积变小^[34]。在溶液 pH 值 ≥ 8 时, NaOl 溶液的泡沫平均尺寸明显大于 CP 溶液, 且泡沫数量也明显更多, 表明 pH 值的增加能够有效抑制泡沫凝聚, 从而产生更多中等大小泡沫^[35]。对于离子型表面活性剂, 静电和疏水相互作用会发生协同效应, 在碱性条件下, CP 溶液和 NaOl 溶液中离子在气液界面的排列分布紧密, 泡沫液膜强度增加, 使泡沫兼并能力减弱, 导致泡沫尺寸降低^[23,36]。

2.2.2 溶液中 Mg²⁺浓度的影响

(1) 对起泡性能和泡沫稳定性的影响

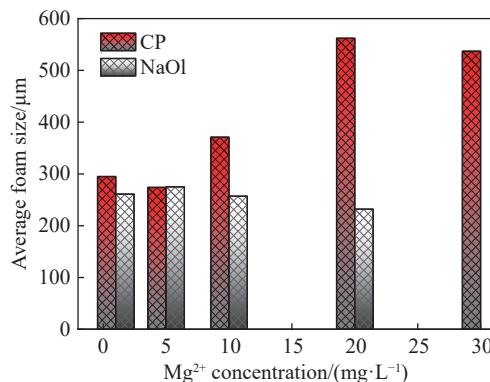
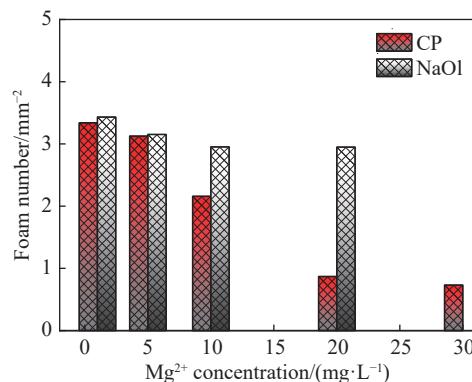
在溶液温度为 25 ± 0.5 °C, 捕收剂质量浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 研究了两种捕收剂溶液中在 Mg²⁺浓度变化时的起泡性和稳定性, 结果如图 8 和图 9 所示。

图 8 Mg²⁺浓度对捕收剂溶液泡沫体积的影响Fig.8 Effect of Mg²⁺concentration on the collector foaming volume图 9 Mg²⁺浓度对捕收剂溶液泡沫半衰期的影响Fig.9 Effect of Mg²⁺ concentration on the half-life period of the collector foam

由图 8 和图 9 结果可知, 随着溶液中 Mg²⁺浓度的增加, 捕收剂溶液的泡沫体积和泡沫半衰期呈现逐渐降低的趋势。对于 CP 捕收剂, 当溶液中 Mg²⁺质量浓度保持在 $1 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中泡沫体积变化不大, 但半衰期显著降低, 即 Mg²⁺浓度对 CP 捕收剂泡沫体积的影响较小, 但泡沫稳定性降低明显; 当进一步增加 Mg²⁺质量浓度至 $\geq 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 CP 捕收剂仍能产生稳定的泡沫。对于 NaOl 捕收剂, 当溶液中 Mg²⁺质量浓度 $> 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液基本失去了起泡性, 表明 NaOl 抵抗溶液中 Mg²⁺干扰的能力较弱。根据双电层理论^[37-38], Mg²⁺可能压缩捕收剂溶液的亲水头基双电层, 减弱了同性和异性电荷的头基静电斥力, 从而产生屏蔽效果, 改变了溶液体系中分子的相互作用。随着 Mg²⁺浓度的增加, 这种效果得到增强, 导致捕收剂溶液的起泡性和泡沫稳定性都降低。

(2) 对泡沫结构的影响

在上述条件下, 同时测试了发泡结束后不同 Mg²⁺浓度下两种捕收剂溶液平均泡沫尺寸和泡沫数量, 结果如图 10 和图 11 所示。

图 10 Mg^{2+} 浓度对捕收剂溶液泡沫尺寸的影响Fig.10 Effect of Mg^{2+} concentration on the foam size of the collector solution图 11 Mg^{2+} 浓度对捕收剂溶液泡沫个数影响Fig.11 Effect of Mg^{2+} concentration on the foam number of the collector solution

通过观察不同 Mg^{2+} 浓度条件下 CP 和 NaOl 捕收剂溶液平均泡沫尺寸和每平方毫米气泡个数(图 10 和图 11)可知,当 CP 溶液中 Mg^{2+} 质量浓度在 $1\sim 5\ mg \cdot L^{-1}$ 时,CP 溶液的泡沫平均尺寸在 $250\sim 300\ \mu m$ 之间,每平方毫米气泡个数维持在 3.0 左右,说明在 Mg^{2+} 质量浓度为 $1\sim 5\ mg \cdot L^{-1}$ 的范围内,对 CP 溶液的泡沫基本无影响;但当溶液中 Mg^{2+} 质量浓度大于 $5\ mg \cdot L^{-1}$ 时,泡沫的平均尺寸和每平方毫米气泡个数随着 Mg^{2+} 浓度的增加先发生变化而后趋于稳定;这可能是当溶液中 Mg^{2+} 浓度增加时,溶液体系中离子的电荷密度增大,静电力增强,氢键作用减弱,静电力和氢键之间的平衡力破坏^[39],促进了泡沫间的兼并,导致泡沫尺寸增大.当 NaOl 溶液中 Mg^{2+} 在 $1\sim 20\ mg \cdot L^{-1}$ 时,NaOl 溶液的泡沫平均尺寸在 $200\sim 300\ \mu m$ 之间,每平方毫米气泡个数维持在 3.0 左右,与自然 pH 时的泡沫结构相差很小,但当 NaOl 溶液中 Mg^{2+} 质量浓度大于 $20\ mg \cdot L^{-1}$ 时,溶液基本不具起泡性,说明当 NaOl 溶液中 Mg^{2+} 质量浓度在 $1\sim 20\ mg \cdot L^{-1}$ 时对 NaOl

的泡沫结构影响较小. Craig 等^[40]研究表明,无机盐溶液中气泡兼并是由离子对决定的,NaOl 溶液中 Na^+ 和 Mg^{2+} 会形成 $\alpha\alpha$ 离子对,这可能抑制 NaOl 溶液中气泡的兼并.

2.3 溶液环境对菱镁矿浮选效果的影响

2.3.1 溶液 pH 值的影响

在溶液温度 $25\pm 0.5\ ^\circ C$,捕收剂质量浓度为 $200\ mg \cdot L^{-1}$ 的条件下,考察了不同 pH 值对菱镁矿单矿物浮选回收率的影响,结果如图 12 所示.

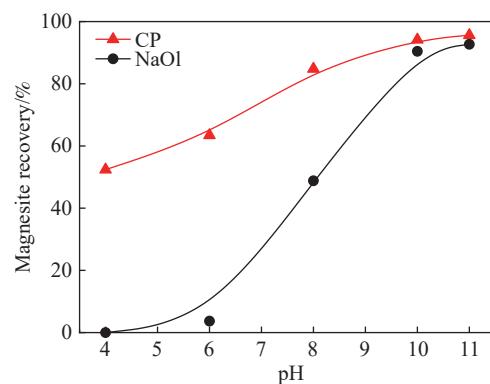


图 12 pH 值对菱镁矿浮选回收率的影响

Fig.12 Effect of pH value on magnesite recovery

由图 12 结果可知,随着矿浆 pH 值的增加,两种捕收剂体系菱镁矿的浮选回收率均呈不断上升趋势.在酸性条件下 NaOl 捕收剂对菱镁矿基本无捕收能力,而捕收剂 CP 在所研究 pH 值范围内均具有一定的捕收能力,且在矿浆 pH 值为 10 左右时,菱镁矿的浮选回收率可达 94.16%.以上结果,均与前述不同 pH 值条件下的泡沫性能测试结果相一致.

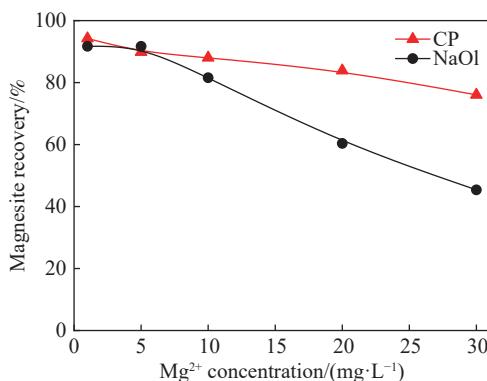
2.3.2 溶液中 Mg^{2+} 浓度的影响

在溶液温度为 $25\pm 0.5\ ^\circ C$,捕收剂质量浓度为 $200\ mg \cdot L^{-1}$ 的条件下,考察不同 Mg^{2+} 浓度对菱镁矿单矿物浮选回收率的影响,结果如图 13 所示.

由图 13 结果可知,随着 Mg^{2+} 浓度的增加,菱镁矿回收率逐渐降低,当 Mg^{2+} 浓度小于 $5\ mg \cdot L^{-1}$ 时其对菱镁矿浮选的影响较小,回收率均保持在 90% 以上;当进一步增大 Mg^{2+} 浓度时,NaOl 体系菱镁矿回收率明显下降,在 Mg^{2+} 浓度为 $30\ mg \cdot L^{-1}$ 时菱镁矿上浮率仅为 45% 左右,而此时 CP 溶液体系菱镁矿上浮率仍保持在 80% 左右.以上结果,均与前述不同 Mg^{2+} 浓度下的泡沫性能测试结果相一致.

3 结论

在菱镁矿浮选体系下研究了溶液环境对新型

图 13 Mg²⁺浓度对菱镁矿浮选回收率的影响Fig.13 Effect of Mg²⁺ concentration on magnesite recovery

捕收剂 CP 泡沫性能的研究, 并且与传统捕收剂 NaOl 进行对比, 研究发现:

(1) 捕收剂 CP 溶液表面张力高于 NaOl 溶液, 两种捕收剂溶液的表面张力随溶液 pH 值增加而降低, 但变化幅度较小; 而溶液中 Mg²⁺浓度的增加则使两种捕收剂溶液表面张力逐渐上升, 且上升趋势基本相同。

(2) 捕收剂 CP 在溶液 pH 值为 8 左右时表现出最佳起泡性和稳定性, 碱性进一步增强时泡沫体积和稳定性均有所降低, 泡沫尺寸变小。捕收剂 NaOl 泡沫性能受 pH 值影响较小, 但 pH 值过低仍会失去起泡能力。

(3) 溶液中 Mg²⁺浓度较低 ($< 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, Mg²⁺ 对捕收剂 CP 溶液泡沫体积影响不大, 但泡沫稳定性降低; 随着 Mg²⁺浓度增加, CP 捕收剂泡沫体积和稳定性均有所降低, 泡沫尺寸增大, 浓度超 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时失去起泡能力; 而 NaOl 溶液的泡沫性能受 Mg²⁺浓度影响更大, 当 Mg²⁺质量浓度超过 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时即失去起泡能力。

(4) 单矿物浮选试验表明, 菱镁矿上浮率与其捕收剂溶液在不同溶液环境中的泡沫性能结果较一致, 相较于 NaOl, 捕收剂 CP 表现出更强的耐酸性和抗离子干扰能力, 有望在菱镁矿石浮选提质过程中发挥一定优势。

参 考 文 献

- [1] Yin W Z, Li Q, Ma Y Q. Flotation research on dolomite-containing magnesite ore. *Adv Mater Res*, 2010, 158: 113
- [2] Li Y M, Huang L Y, Sun X, et al. Study on flotation mechanism of silico-malachite by a new hydroxamic acid collector. *Nonferrous Met Eng*, 2024, 14(2): 69
(李亚民, 黄凌云, 孙鑫, 等. 新型羟肟酸捕收剂对硅孔雀石的浮选机理研究. 有色金属工程, 2024, 14(2): 69)
- [3] Gu Y L. *Study on Performance and Function of Foaming Agent for Flotation of Sulfide Ore*. [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2013
(谷艳玲. 硫化矿浮选起泡剂性能与作用研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2013)
- [4] Zeng X B, Ge Y Y. Control of foam behavior in reverse flotation with cationic collector for phosphate rock. *Ind Miner Process*, 2008, 37(1): 1
(曾小波, 葛英勇. 胶磷矿阳离子反浮选泡沫行为调控研究. 化工矿物与加工, 2008, 37(1): 1)
- [5] Bourmival G, Ata S, Jameson G J. Bubble and froth stabilizing agents in froth flotation. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2017, 38(6): 366
- [6] Ahmed N, Jameson G J. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. *Int J Miner Process*, 1985, 14(3): 195
- [7] Bhondiyai C. Flotation froth phase bubble size measurement. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2022, 43(2): 251
- [8] Sun W, Dai S, Liu W, et al. Study on removing impurity from magnesite ore by two step reverse flotation. *Bulg Chem Commun*, 2017, 49(3): 678
- [9] Zhou Y. *Study on Combined Collector for Decalcification Flotation of Magnesite* [Dissertation]. Shenyang: Northeastern University, 2019
(周游. 菱镁矿脱钙浮选组合捕收剂研究[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2019)
- [10] Fu Y H. *Development and Application of Flotation Collector for Refractory Magnesite* [Dissertation]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2021
(付泳贺. 难选菱镁矿浮选捕收剂研制与应用[学位论文]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2021)
- [11] Brezání I, Škvarla J, Sisol M. Reverse froth flotation of magnesite ore by using (12-4-12) cationic gemini surfactant. *Miner Eng*, 2017, 110: 65
- [12] Zhu Y M, Sun S, Huang Y M. Experimental study on flotation of magnesite by novel collector. *Met Mine*, 2019(2): 125
(朱一民, 孙升, 黄玉梅. 新型捕收剂 DYM-1 对菱镁矿浮选试验. 金属矿山, 2019(2): 125)
- [13] Tang Y, Yin W Z, Kelebek S. Magnesite-dolomite separation using potassium cetyl phosphate as a novel flotation collector and related surface chemistry. *Appl Surf Sci*, 2020, 508: 145191
- [14] Tang Y, Yin W Z, Kelebek S. Selective flotation of magnesite from calcite using potassium cetyl phosphate as a collector in the presence of sodium silicate. *Miner Eng*, 2020, 146: 106154
- [15] Tang Y, Sun H R, Yin W Z, et al. Computational modeling of cetyl phosphate adsorption on magnesite (104) surface. *Miner Eng*, 2021, 171: 107123
- [16] Zhu A N, Tang Y, Li Q Q, et al. Effect of the depressant PBTCA on flotation separation of magnesite and dolomite. *Met Mine*, 2023(8): 131
(朱奥妮, 唐远, 李倩倩, 等. 抑制剂 PBTCA 对菱镁矿与白云石浮选分离的影响. 金属矿山, 2023(8): 131)
- [17] Li S. *Study on Flotation Behavior and Mechanism of Carbonate*

- Minerals [Dissertation]. Guiyang: Guizhou University, 2023.
(李帅. 碳酸盐矿物浮选行为及机理研究[学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2023)
- [18] Gao Z H, Zhu Y M. Effect of hydrophobic carbon chain length on properties of monoamine collector foaming abilities. *Met Mine*, 2019(2): 129
(高子蕙, 朱一民. 疏水碳链长度对胺类捕收剂起泡性能的影响研究. 金属矿山, 2019(2): 129)
- [19] Che D M, Mei G J, Zhu X Y, et al. Study on foam performances of new ester-based quaternary ammonium salt cationic collectors. *Min Res Dev*, 2017, 37(10): 67
(车冬梅, 梅光军, 朱晓园, 等. 新型酯基季铵盐阳离子捕收剂的泡沫性能研究. 矿业研究与开发, 2017, 37(10): 67)
- [20] Kanokkam P, Shiina T, Santikunaporn M, et al. Equilibrium and dynamic surface tension in relation to diffusivity and foaming properties: Effects of surfactant type and structure. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2017, 524: 135
- [21] Atrafi A, Pawlik M. Surface tension and gas dispersion properties of fatty acid solutions. *Miner Eng*, 2016, 85: 138
- [22] Zawala J, Todorov R, Olszewska A, et al. Influence of pH of the BSA solutions on velocity of the rising bubbles and stability of the thin liquid films and foams. *Adsorption*, 2010, 16(4): 423
- [23] Xie W M, He D S, Liu S, et al. Effect of pH and dodecylamine concentration on the properties of dodecylamine two-phase foam. *JCS Pak*, 2020, 42(4): 495
- [24] Sung K J, Choo L J. Interfacial properties of imidazoline cationic surfactant. *Korean Chemical Engineering Reserch*, 2009, 47(1): 38
- [25] Zhang M, Dai S J, Ma F Y, et al. The influence of calcium and magnesium ion on the flotation of magnesite and dolomite. *Non Met Mines*, 2015, 38(5): 50
(张孟, 代淑娟, 马芳源, 等. 钙、镁离子对菱镁矿与白云石浮选行为的影响. 非金属矿, 2015, 38(5): 50)
- [26] Luo N. *Study on Flotation Separation and Strengthening of Magnesite and Dolomite* [Dissertation]. Shenyang: Northeastern University, 2018
(罗娜. 菱镁矿与白云石的浮选分离强化研究[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2018)
- [27] Yu X. *Effect of Dissolution of Magnesite and Dolomite on Its Floatability* [Dissertation]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2023
(余鑫. 菱镁矿和白云石的溶解对其可浮性的影响[学位论文]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2023)
- [28] Li E Z, Duan P M, Du Z P, et al. Colloidal properties of octadecylamine hydrochloride and the wettability of KCl crystal surface in different saturated salt solutions. *J Mol Liq*, 2016, 223: 107
- [29] Li H Q, Zhang W, Tian C T, et al. Study on the effect of inorganic salts on the characteristics of gas-liquid two-phase froths. *Multipurp Util Miner Resour*, 2021(1): 204
(李洪强, 张文, 田承涛, 等. 无机盐对气液两相泡沫特性的影响研究. 矿产综合利用, 2021(1): 204)
- [30] Jiao C S F, Zheng S B, Xu P J, et al. Method of evaluating the foaming properties of surfactant solutions—Real sphere bubble method. *Chin J Appl Chem*, 2022, 39(7): 1108
(焦陈斯帆, 郑少波, 许鹏军, 等. 评价表面活性剂溶液泡沫性能的方法—真球气泡法. 应用化学, 2022, 39(7): 1108)
- [31] Peng X Y, Yan Y E, Zhang L, et al. Enhancement mechanism of muscovite flotation behavior by Pb(II) : Improving foaming property of sodium oleate. *Adv Powder Technol*, 2024, 35(4): 104381
- [32] Xu Z H, Zhu J H, Zhang R Z. Study on evaluation method of flotation frother's froth stability. *J Chem Ind Eng China*, 1999, 50(3): 399
(徐振洪, 朱建华, 张荣曾. 浮选起泡剂泡沫稳定性的评价方法研究. 化工学报, 1999, 50(3): 399)
- [33] Gu Y L, Feng Q M, Ou L M, et al. A new method of testing frother performance. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2013, 23(9): 2776
- [34] Kim J S, Lim J C. Effect of pH on physical properties of triethanolamine-ester quaternary ammonium salt cationic surfactant system. *Appl Chem Eng*, 2009, 20(5): 479
- [35] Xu M D, Guo F Y, Bao X C, et al. Study on the strengthening mechanism of a MIBC-PEG mixed surfactant on foam stability. *ACS Omega*, 2023, 8(30): 27429
- [36] Zhang D R. *Study on pH Response and Foam Properties of Amino Acid Surfactant Sodium Lauryl Glutamate* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2016
(张典锐. 氨基酸型表面活性剂月桂酰基谷氨酸钠的 pH 响应性及泡沫性质研究[学位论文]. 济南: 山东大学, 2016)
- [37] Wu G. *Study on the Mechanism of The Influence of Inorganic Salts on The Foam Stability of Surfactants and Their Composite Systems* [Dissertation]. Dongying: China University of Petroleum (Huadong), 2017.
(吴刚. 无机盐对表面活性剂及其复合体系泡沫稳定性影响的机理研究[学位论文]. 东营: 中国石油大学(华东), 2017)
- [38] Choi J, Choi S Q, Park K, et al. Flotation behaviour of malachite in mono- and di-valent salt solutions using sodium oleate as a collector. *Int J Miner Process*, 2016, 146: 38
- [39] Wu Z J, Wang X M, Liu H N, et al. Some physicochemical aspects of water-soluble mineral flotation. *Adv Colloid Interface Sci*, 2016, 235: 190
- [40] Craig V S J, Ninham B W, Pashley R M. The effect of electrolytes on bubble coalescence in water. *J Phys Chem*, 1993, 97(39): 10192