

改性水玻璃抑制剂研究进展

熊浩^{1,2,3}, 刘建^{1,2,3}, 秦晓艳^{1,2,3}, 白旭^{1,2,3}, 赖浩^{1,2,3}

1. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南昆明 650093;
2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南昆明 650093;
3. 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 云南昆明 650093

中图分类号: TD923⁷.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)05-0138-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.05.015

摘要 水玻璃是矿物浮选过程中一种常用的调整剂,但近年来矿石呈现出品位低、嵌布粒度细和组成复杂的特点,使用单一水玻璃作为调整剂难以实现选择性抑制,而对水玻璃进行改性可以实现低成本配制的同时大幅度增强水玻璃的选择性抑制效果。综述了金属离子和酸分别对水玻璃的改性方法,探讨了铝盐改性水玻璃、铁盐改性水玻璃和铅盐改性水玻璃等多种盐化水玻璃,以及硫酸酸化水玻璃和草酸酸化水玻璃在浮选中的应用现状和抑制机理,展望了未来改性水玻璃的发展方向,为高性能改性水玻璃的研发以及改性水玻璃在矿石高效分选中的应用提供参考。

关键词 水玻璃; 改性方法; 抑制剂; 浮选

引言

水玻璃是一种由碱金属氧化物和二氧化硅结合而成的可溶性碱金属硅酸盐^[1],又称泡花碱。根据碱金属的种类水玻璃可分为钠水玻璃和钾水玻璃^[2],其分子式分别为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 和 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, 式中的系数 n 称为水玻璃模数^[3],它是水玻璃中的氧化硅和碱金属氧化物的分子比(或摩尔比)。模数是水玻璃的重要参数^[4],一般在 1.5~3.5 之间,当 $n \geq 3$ 的时候就称为中性水玻璃, $n < 3$ 的时候称为碱性水玻璃。水玻璃的模数越大氧化硅含量就越高,其黏度增大,易于分解硬化,黏结力增大,越难溶于水^[5]。

目前矿产资源呈现出贫、细、杂的特点^[6],水玻璃作为单一调整剂时难以实现选择性抑制的目的,导致无法有效回收矿产资源中的有用矿物,造成资源的浪费。为了尽可能地原矿中回收目的矿物,改善浮选指标,需要改用其他调整剂或者对水玻璃进行改性^[7],前者不仅需要更高的成本,而且在处理复杂难选矿石时,其选择性抑制效果无明显提升,而对水玻璃进行改性成本较低,可使其选择性抑制效果大幅度增强^[8],由此可见,水玻璃的改性是提高矿物分选效果的关键之一。

1 水玻璃的种类及改性方法

水玻璃在浮选过程中主要用作调整剂,对水玻璃进行改性处理能很好地增强其选择性抑制的效果^[9],常用的方法是分别将金属离子或酸与水玻璃按照一定比例组合,前者称为盐化水玻璃,后者称为酸化水玻璃。

以硫酸酸化的水玻璃为例,改性水玻璃的配制方法如下:首先确定水玻璃和硫酸的比例,然后分别稀释水玻璃溶液及浓硫酸溶液,搅拌均匀,配制成水玻璃标准液和浓硫酸标准液,再将水玻璃标准液和浓硫酸标准液按比例混合,搅拌均匀,最终得到酸化水玻璃标准液成品。金属离子改性水玻璃制备方法与硫酸酸化的水玻璃制备方法类似。

1.1 盐化水玻璃

将金属离子和水玻璃溶液混合时,二者会发生自组装,生成具有选择性抑制能力的成分^[10]。目前自组装的理论主要有两种:一种是水解理论^[11],该理论认为金属离子在水解的过程中会生产很多具有选择抑制性的硅酸盐胶粒;另一种理论是成盐理论^[12],该理论认为金属离子与水玻璃自组装时能生成比水玻璃活性

收稿日期: 2023-03-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52174251)

作者简介: 熊浩(2000—),男,云南大理人,本科生, E-mail: 2902979951@qq.com。

通信作者: 刘建(1984—),男,四川广元人,博士,教授,主要从事矿产资源综合利用、浮选表面、界面及量子化学等研究, E-mail: vacation2008@126.com。

更高的复合硅酸盐胶体, 从而增强水玻璃抑制脉石矿物的选择性。

针对第二种成盐理论, 胡永平等人^[13]以 Al³⁺对水玻璃进行改性为例, 通过红外光谱测试和溶液化学分析等方法, 证明了 Al-Na₂SiO₃ 是一种复合铝硅酸盐聚合物。卫召等人^[14]通过 Al³⁺改性水玻璃的红外光谱分析发现铝离子与硅酸钠之间通过化学键连接, 水玻璃

与 Al³⁺自组装生成了比水玻璃更稳定的 Al-Na₂SiO₃ 聚合物。孙伟^[15]认为水解和成盐这两种理论不会互相冲突, 而是共存, 因为在生成复合硅酸盐胶体的同时也会促进体系中活性硅酸胶粒的生成, 这要根据溶液体系的反应平衡来判断。

Al-Na₂SiO₃ 聚合物可能的脱水缩聚反应如图 1 所示^[16-17]。

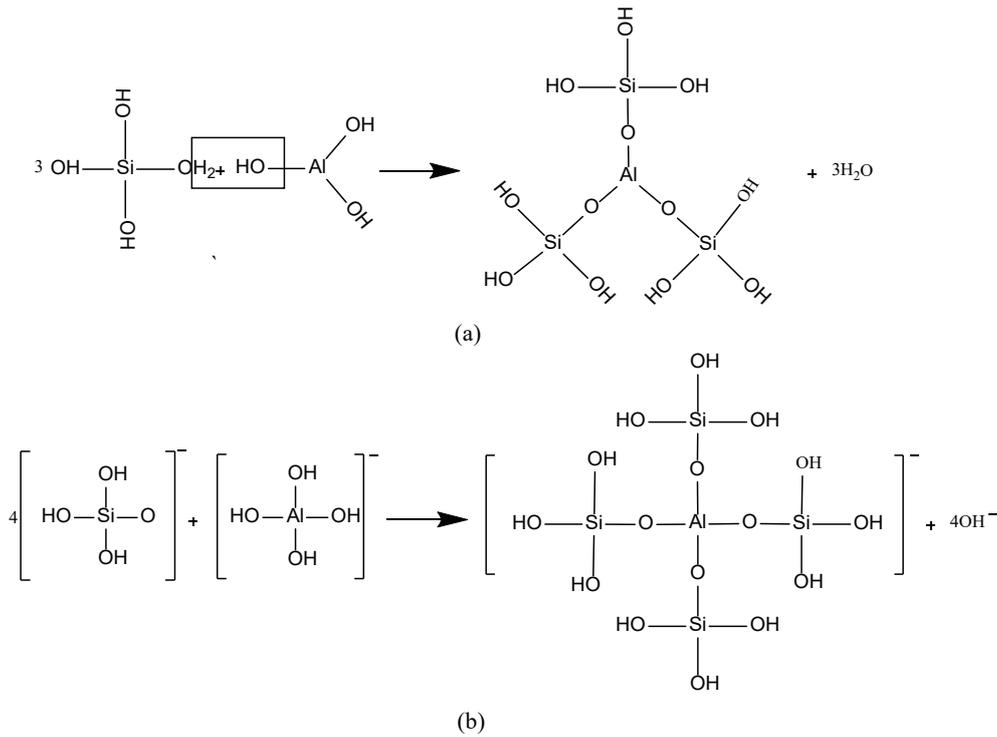


图 1 溶液中硅酸根离子和铝离子优势组分自组装形成 Al-Na₂SiO₃ 聚合物^[16]

Fig. 1 Al-Na₂SiO₃ polymer was formed by the self-assembly of the dominant components of silicate ion and aluminum ion in solution under acid or neutral condition(a) and alkaline conditions(b)

1.2 酸化水玻璃

除了用金属离子对水玻璃进行改性以外, 用酸对水玻璃进行改性也是一种常用的改性方法^[18]。常用的酸有硫酸和草酸等。其改性作用机理普遍认为是酸加入硅酸钠溶液中后促进了硅酸钠的水解朝着生成

硅酸胶粒的方向移动, 这些硅酸胶粒具有很强的活性和亲水性, 在抑制矿物的过程中选择性更强。梅光军等人^[19]认为 Na₂SiO₃ 溶液中的硅酸阴离子主要以 An⁻(An=H_{2n}SiO_{3n+1}) 的形式存在, 并以单硅酸离子 H₂SiO₄²⁻ 为例, 对其酸化过程进行了表述如图 2。

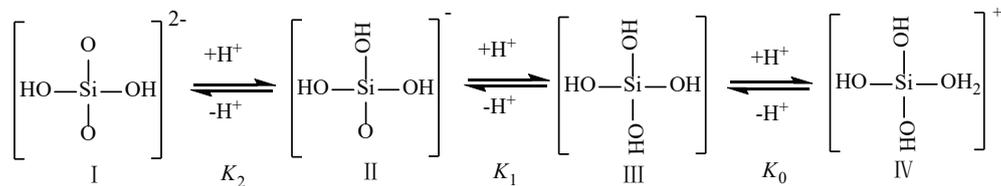


图 2 H₂SiO₄²⁻ 的酸化过程^[19]

Fig. 2 Acidification process of H₂SiO₄²⁻

硅酸的各级离解方程式和离解常数表达如下:

$$\text{H}_5\text{SiO}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_4\text{SiO}_4, K_0 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_4\text{SiO}_4]}{[\text{H}_5\text{SiO}_4^+]} \quad (1)$$

$$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^-, K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} \quad (2)$$

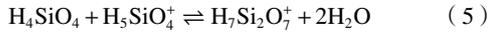
$$\text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}, K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]} \quad (3)$$

硅酸在溶液中以两种不同的机制聚合^[20]:

(1) 在碱性、中性和弱酸性条件下的聚合机制如下:



(2) 在酸性溶液中的聚合机制如下:



酸化水玻璃由于具有良好的浮选效果在实践中应用很广泛,特别在白钨矿与方解石浮选^[21-22]和萤石与方解石浮选^[23]中。

对于水玻璃的改性,水解理论认为金属离子改性水玻璃是金属离子促进了硅酸胶粒的生成,成盐理论认为金属离子改性水玻璃的过程中,金属离子与水玻璃中的 Si-O 键发生成键作用,形成了新的化学键,生成了金属离子水玻璃聚合物,例如,铝离子改性水玻璃时能生成 Si-O-Al 键^[24]。也有学者认为两种理论并存。水玻璃在酸化的过程中会生成硅酸胶粒,含有硅酸胶粒使酸化水玻璃具有选择性抑制作用。水玻璃在经过改性之后选择性抑制的效果有了明显提升,同时水玻璃的改性具有方法简单、成本低廉的优点。

2 改性水玻璃的应用及作用机理

2.1 铝盐改性水玻璃

铝盐改性水玻璃对硅酸盐矿物和碳酸盐矿物有明显的选择性抑制效果,目前主要应用在脉石矿物为硅酸盐矿物或者碳酸盐矿物的浮选中,如从方解石中浮选分离白钨矿,同时还对伊利石有抑制作用,可应用于伊利石中浮选分离菱锰矿。

卫召等人^[14]用硅酸钠和硫酸铝以质量比 2:1 配制成的 Al-水玻璃作为抑制剂,以 Pb-BHA 配合物作为捕收剂从方解石中分离白钨矿,发现单独使用水玻璃为抑制剂时,方解石矿物在一定程度上富集。而使用 Al-水玻璃作为抑制剂后,得到白钨矿回收率为 89.8%、方解石回收率为 27% 的精矿,达到了更好的分离效果。Al-水玻璃在白钨矿和方解石表面的吸附均为化学吸附,但与白钨矿相比,Al-水玻璃对方解石表面的 Ca-O 键结合能的影响更为显著,这表明 Al-水玻璃在方解石表面的吸附相对较强。而且 Al-水玻璃比水玻璃的电性更负,这使其更难吸附在带负电的白钨矿表面。

胡永平等人^[13]在浮选湖南某菱锰矿时,发现使用单一水玻璃难以有效抑制伊利石黏土类矿物,而使用由 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 Na_2SiO_3 按质量比 1:1 配制的 Al-水玻璃作为抑制剂时,伊利石回收率可降到 5% 以下,菱锰矿的回收率可保持在 90% 以上。由此可见 Al-水玻璃对伊利石黏土类矿物有很强的抑制作用。Al-水玻璃在伊利石表面的吸附以化学吸附为主,在菱锰矿表面的吸附以物理吸附为主。同时 Al-水玻璃中的 SiO_3^{2-} 和 OH 基团为亲水基团,在脉石矿物表面形成较

厚的水化膜,导致脉石矿物颗粒表面强烈亲水,实现抑制效果。

Al-水玻璃能实现选择性抑制的主要原因是 Al-水玻璃中含有大量的亲水基团,如 SiO_3^{2-} 和 OH, 可以吸附在脉石矿物表面形成水化膜而达到抑制的效果,同时 Al-水玻璃表面带负电,很难吸附在表面带负电的矿物表面,如白钨矿等,但却非常容易吸附在表面带正电的矿物上,如方解石等,所以在目的矿物表面带负电的情况下,Al-水玻璃能取得更好的效果。

2.2 铁盐改性水玻璃

铁盐改性水玻璃对碳酸盐矿物有明显的选择性抑制效果,目前主要应用在脉石矿物为碳酸盐矿物的浮选中,如从方解石中浮选分离白钨矿和从方解石中浮选分离萤石等。

邓荣东等人^[24]在研究云南某主要成分为白钨矿和方解石的矿样时,发现使用水玻璃作为抑制剂时,对方解石的抑制作用较弱,方解石回收率超过 65%; 当使用 Fe-水玻璃代替水玻璃时,方解石的回收率明显降低。Fe-水玻璃对方解石有选择性抑制效果的主要原因是铁离子能够增强方解石表面硅酸盐的吸附,同时促进了聚合硅酸盐的生成,而聚合硅酸盐由于其质量大,尺寸大,能够更好地覆盖在矿物表面。

宁江峰等人^[25]对分别从湖南柿竹园和江西香炉山选取的高纯度萤石和方解石开展了浮选试验,仅使用水玻璃作抑制剂无法将两种矿物有效分离。而使用 Fe-水玻璃作抑制剂时,对方解石产生较强的选择性抑制作用,从而实现了两种矿物的浮选分离。Fe-水玻璃能实现选择性抑制的主要原因是 Fe^{3+} 的加入能增加溶液中 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的数量,同时生成 Fe-水玻璃聚合物, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 Fe-水玻璃聚合物能选择性地吸附在方解石表面,从而抑制方解石,而 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 数量的增加会导致抑制萤石的水玻璃水解组分 $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 含量减少,从而提高萤石的可浮性。

改性水玻璃能实现比水玻璃更好的选择性抑制效果是因为其中含有大量的硅酸盐胶粒以及复合硅酸盐胶体,而 Fe-水玻璃在改性的过程中加入的 Fe^{3+} 能增加溶液中 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的数量,同时生成 Fe-水玻璃聚合物,二者都是抑制方解石的主要成分, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 数量的增加会导致抑制萤石的 $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 含量减少,所以当萤石为脉石矿物时,Fe-水玻璃的抑制效果不如其他盐化水玻璃。

2.3 铅盐改性水玻璃

铅盐改性水玻璃对萤石和碳酸盐矿物有明显的选择性抑制效果,目前主要应用在脉石矿物为萤石或碳酸盐矿物的浮选中,如从方解石、萤石中浮选分离白钨矿和从方解石中浮选分离萤石等。

姚文等人^[26]研究了铅离子盐化水玻璃对白钨矿、方解石和萤石浮选效果的影响, 使用 Pb-水玻璃代替水玻璃作为抑制剂, 在最佳条件下, 白钨矿的回收率接近 90%, 方解石的回收率低于 20%, 萤石的回收率低于 10%, 实现了白钨矿的有效富集。与单独使用水玻璃相比, 使用 Pb-水玻璃作为抑制剂不仅能增强自身对方解石和萤石的吸附, 实现选择性抑制, 而且 Pb^{2+} 能通过形成 W-O- Pb^{2+} 结构轻微地活化白钨矿。

孙若凡等人^[27]对萤石和方解石进行了浮选分离试验, 将抑制剂由水玻璃改为 Pb-水玻璃, 精矿中的萤石品位从 48.18% 增加到 77.26%, 方解石品位从 51.82% 下降到 22.74%, 这表明 Pb-水玻璃对方解石具有较强的选择性抑制作用。Pb-水玻璃中 Pb^{2+} 在方解石表面具有较强的吸附能力, 同时 Pb^{2+} 促进了 Pb-水玻璃聚合物的形成。Pb-水玻璃能减少方解石表面 Ca 的活性位点, 干扰捕收剂与方解石表面的相互作用, 从而降低了方解石的浮选回收率。相比之下, 吸附在萤石表面的 Pb^{2+} 量较小, 因此铅离子的添加对 Pb-水玻璃在萤石表面的吸附影响不大。

由于改性水玻璃一般都是现用现配, 所以使用金属离子改性水玻璃时, 会有部分金属离子未参与水玻璃改性而存在于改性水玻璃溶液中, 这部分金属离子在特殊条件下能改善浮选指标。例如使用 Pb-水玻璃浮选白钨矿时, Pb^{2+} 能在白钨矿表面形成 W-O- Pb^{2+} 结构轻微地活化白钨矿, 使用 Pb-水玻璃浮选分离萤石和方解石时, Pb^{2+} 能吸附在方解石表面为 Pb-水玻璃提供了更多的吸附位点。Pb-水玻璃比较适用于目的矿物为白钨矿, 或者脉石矿物为方解石的浮选。

2.4 铜盐改性水玻璃

铜盐改性水玻璃对石英和碳酸盐矿物有明显的选择性抑制效果, 目前主要应用在脉石矿物为石英或碳酸盐矿物的浮选中, 如从石英中浮选分离萤石和从方解石、萤石中浮选分离白钨矿等。

何景峰等人^[28]用萤石和石英样品研究了经过 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Al^{3+} 分别盐化的水玻璃对萤石浮选的影响。试验结果表明, 在最佳条件下使用 Cu-水玻璃作为抑制剂时, 萤石的回收率为 83.56%, 而石英的回收率为 6.09%, 实现了萤石和石英的高效分离。Cu-水玻璃没有阻碍捕收剂在萤石表面的吸附, 但却减弱了由萤石溶解产生的 Ca^{2+} 对石英的活化, 以及捕收剂在石英表面的吸附, 从而达到选择性抑制的效果。

严伟平等人^[29]分别使用 Cu-水玻璃和单一水玻璃作为抑制剂, 探究了铜离子盐化水玻璃对白钨矿、萤石和方解石的抑制性能, 使用 Cu-水玻璃作为抑制剂, 在一定条件下, 白钨矿的回收率能达到 70% 左右, 而萤石和方解石的回收率均低于 20%, 均优于使用单一水玻璃作为抑制剂。Cu²⁺ 对水玻璃性能的影响主要

是改变溶液中有效组分的含量, 即增加硅酸胶粒和硅酸盐聚合物的种类和数量, 而且 Cu^{2+} 可以吸附于白钨矿表面, 从而改变其表面电势, 增加白钨矿对阴离子捕收剂的吸附作用。

含有大量硅酸胶粒和硅酸盐聚合物是 Cu-水玻璃实现选择性抑制效果的主要原因, 其次, 由于 Cu^{2+} 的存在, 在特殊情况下, Cu-水玻璃能发挥出更好的效果, 例如在浮选分离萤石和石英时减弱 Ca^{2+} 对石英的活化, 以及目的矿物为白钨矿时, 通过改变白钨矿表面电势促进阴离子捕收剂的吸附。Cu-水玻璃比较适用于从石英中浮选分离萤石, 以及目的矿物为白钨矿的浮选。

2.5 锌盐改性水玻璃

锌盐改性水玻璃对碳酸盐矿物和硅酸盐矿物有明显的选择性抑制效果, 目前主要应用在脉石矿物为碳酸盐矿物或硅酸盐矿物的浮选中, 如从方解石中浮选分离白钨矿和从方解石中浮选分离萤石等。

姚文等人^[30]探究了锌离子盐化的水玻璃对白钨矿和方解石的抑制效果。当水玻璃被 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 与水玻璃的质量比为 1 : 9 的 Zn-水玻璃取代时, 方解石的回收率从 39.31% 降低到 2.00% 左右, 白钨矿的回收率恒定在 80.00% 左右。结果表明, 与单一水玻璃作为抑制剂相比, Zn-水玻璃的选择性抑制效果更好。因为 Zn-水玻璃产生的聚合物种类和 $Si(OH)_4$ 数量更多, $Si(OH)_4$ 择性地吸附在方解石表面, 并抑制捕收剂的进一步吸附, 降低方解石的回收率, 从而增强方解石的抑制效果。相反, 在白钨矿表面, Zn-水玻璃聚合物种类和 $Si(OH)_4$ 的吸附量较低, 导致白钨矿的浮选回收率更高。

宁江峰等人^[31]研究了 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 与水玻璃组合抑制剂对萤石和方解石浮选分离的影响。Zn-水玻璃与水玻璃的质量比为 1 : 3 时, 萤石的回收率为 80.00% 左右, 方解石的回收率几乎为零。Zn²⁺ 与水玻璃混合后, 在溶液中生成的 $Si(OH)_4$ 和硅酸盐聚合物可以择性地吸附在方解石表面, 阻碍捕收剂在方解石表面的吸附。

使用 Zn²⁺ 改性水玻璃时, 同样能生成大量的硅酸胶粒以及硅酸盐聚合物, 实现对硅酸盐类矿物的选择性抑制, 适用于大部分脉石矿物为硅酸盐类矿物的浮选。

2.6 酸化水玻璃

酸改性水玻璃, 即酸化玻璃, 对硅酸盐矿物和碳酸盐矿物有明显的选择性抑制效果, 目前主要应用在脉石矿物为硅酸盐矿物或碳酸盐矿物的浮选中, 如从方解石中浮选分离重晶石和从橄榄石中浮选分离钛铁矿等。

刘凤春等人^[32]用浮选分离萤石和石英时, 分别使用水玻璃和酸化水玻璃进行试验。发现水玻璃降硅

的作用不明显,萤石精矿中萤石的品位为 96.19%,石英的含量为 1.51%。而使用酸化水玻璃时,萤石精矿中石英的含量为 0.56%,降硅效果明显。用酸化水玻璃作为抑制剂抑制石英时,一方面,水玻璃酸化的过程中会产生大量的硅酸胶粒,这些硅酸胶粒会吸附在石英表面,使石英表面呈现亲水性,从而达到抑制石英的作用,另一方面,矿浆 pH 为弱酸性,因此石英不会受到水中存在的金属离子的干扰,特别是矿浆中的大量 Ca^{2+} 的活化,从而增强了对石英的抑制效果。

邓杰等人^[35]在方解石浮选试验中,分别用水玻璃和硅酸钠与硫酸配制成的酸化水玻璃作为抑制剂。研究证明,使用单一水玻璃作为抑制剂时,分离效果不理想,使用相同剂量的酸化水玻璃时,重晶石的回收率几乎不变,但方解石的回收率降为 10% 以下,实现了重晶石与方解石的有效分离。酸化水玻璃能实现选择性抑制主要是因为酸化的水玻璃在酸化过程中形成亲水性硅酸胶粒,选择性地吸附在方解石表面,增加其亲水性,同时重晶石表面带有强负电荷,导致带负电的酸化水玻璃与重晶石表面之间的相互作用较弱。

杨耀辉等人^[34]分别用水玻璃和草酸酸化水玻璃作为抑制剂抑制橄榄石从而浮选钛铁矿,发现与水玻璃相比,酸化水玻璃不仅使 Ti 精矿的回收率和品位分别提高了 7.74 个百分点和 3.82 百分点,而且降低了 2/5 的抑制剂消耗量。因为草酸酸化水玻璃在橄榄石表面的吸附性比在钛铁矿表面的吸附性更强,它在橄榄石表面的吸附可阻碍捕收剂在橄榄石表面的吸附,但却不影响捕收剂在钛铁矿表面的吸附。

冯波等人^[35]分别用水玻璃和草酸酸化水玻璃作为抑制剂浮选分离方解石和白钨矿。发现使用单一水玻璃作为抑制剂时,白钨矿和方解石的回收率都在 80% 左右,无法实现白钨矿与方解石的浮选分离。当使用酸化水玻璃作为抑制剂时,白钨矿的回收率几乎不变,但方解石的回收率降到了 20% 以下。草酸酸化水玻璃在方解石上的吸附干扰了油酸钠在方解石表面的吸附,同时不影响油酸钠在白钨矿表面的吸附,从而达到选择性抑制的目的。

董浏阳等人^[36]研究了酸化水玻璃作为抑制剂从方解石中浮选分离白钨矿的方法。结果表明,酸化水玻璃在 pH=7 时能选择性地抑制方解石,与单独使用水玻璃作为抑制剂时相比,方解石的浮选回收率从 83.5% 急剧下降到 22.6%,白钨矿的浮选则不受影响。一系列机理实验证实,酸化水玻璃在方解石表面的化学吸附比在白钨矿表面的吸附更强,虽然捕收剂在方解石表面的化学吸附几乎不受酸化水玻璃的影响,但酸化水玻璃在方解石表面的化学吸附阻碍了捕收剂在方解石表面的化学吸附。

酸化水玻璃实现选择性抑制的主要原因是含有

大量具有亲水性的硅酸胶粒,这些硅酸胶粒能选择性地吸附在脉石矿物表面。其次,酸化水玻璃有可能使矿浆变为酸性,若脉石矿物为石英,则可以避免 Ca^{2+} 对石英的活化。此外,酸化水玻璃表面带负电,若目的矿物表面也带负电,则可以增强酸化水玻璃选择性抑制的效果。

2.7 组合改性水玻璃

当矿石性质复杂时,使用单一改性水玻璃作为抑制剂可能依旧难以将有用矿物与脉石矿物高效分离,因此常将改性水玻璃与其他抑制剂组合使用。

田佳等人^[37]使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和酸化水玻璃作为混合抑制剂,通过浮选将萤石从方解石和天青石中分离出来。试验结果表明,单独使用水玻璃时,分离效果并不理想;当使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和酸化水玻璃作为混合抑制剂时,精矿中萤石的品位和回收率分别为 63.19% 和 82.91%。与单独使用水玻璃相比,联合抑制剂使精矿中萤石的品位和回收率分别提高了 13.10 个百分点和 3.58 百分点。

湖南某尾砂中主要矿物为萤石、石英、云母与方解石,刘振军等人^[38]为了综合回收该尾砂中的萤石,将水玻璃与硫酸铝以摩尔比 4 : 1 (pH=9) 混合制得 Al-水玻璃,水玻璃与硫酸以摩尔比 5 : 1 (pH=2) 混合制得酸化水玻璃,二者组合作为组合抑制剂,实现了该尾矿中萤石的富集。

综上所述,在矿石性质复杂时,使用改性水玻璃和其他抑制剂作为组合抑制剂,其选择性抑制效果与使用单一改性水玻璃相比有较大提升。当脉石矿物中含有碳酸盐矿物、硅酸盐矿物等受改性水玻璃抑制的矿物和其他类型的矿物时,可以考虑改性水玻璃和其他抑制剂混合使用,使改性水玻璃发挥抑制碳酸盐矿物和硅酸盐矿物的作用。改性水玻璃在作为混合抑制剂之一使用时,其选择性抑制机理与单独使用改性水玻璃作为抑制剂时相似。

改性水玻璃对矿物抑制的强弱顺序为:石英>硅酸盐>方解石>磷灰石>钼酸盐>重晶石>萤石>白钨矿,目前主要用于白钨矿-方解石、白钨矿-石英硅酸盐类、白钨矿-重晶石和含钼白钨矿的分离^[39-43],在其他矿石浮选过程中也有少量应用^[44],改性水玻璃在矿物浮选分离中的应用现状如表 1 所示。

3 结语

(1) 目前用于浮选的改性水玻璃主要有盐化水玻璃和酸化水玻璃两大类,前者主要有铝盐改性水玻璃、铁盐改性水玻璃、铅盐改性水玻璃、铜盐改性水玻璃和锌盐改性水玻璃,后者主要有硫酸酸化水玻璃和草酸酸化水玻璃。

(2) 盐化水玻璃的改性机理目前主要有水解理论、

表 1 改性水玻璃在矿物浮选分离中的应用现状

Table 1 Application status of modified water glass in mineral flotation separation

改性水玻璃类型	名称	矿物种类	作用机理
盐化水玻璃	Al-水玻璃	菱锰矿-伊利石白钨矿-方解石	(1) 由于金属离子改性水玻璃表面带负电, 故很难吸附在表面带负电的矿物表面, 如白钨矿等, 但却非常容易吸附在表面带正电的矿物上, 如方解石和伊利石等。(2) 金属离子能增加硅酸胶粒的种类和数量, 硅酸胶粒和捕收剂在脉石矿物表面是竞争吸附的关系, 而硅酸胶粒的吸附能力一般强于捕收剂的吸附能力, 硅酸胶粒在脉石矿物表面的吸附能阻碍捕收剂在脉石矿物表面的吸附。(3) 金属离子加入水玻璃中促进了聚合硅酸盐的生成, 而聚合硅酸盐由于其重量较重, 尺寸较大, 能够更好地覆盖在矿物表面, 达到抑制的目的
	Fe-水玻璃	白钨矿-方解石萤石-方解石	
	Pb-水玻璃	白钨矿-萤石、方解石 萤石-方解石	
	Cu-水玻璃	萤石-石英 白钨矿-萤石、方解石	
	Zn-水玻璃	白钨矿-方解石 萤石-方解石	
酸化水玻璃	酸化水玻璃	萤石-石英 重晶石-方解石 铁矿-橄榄石 白钨矿-方解石	(1) 含有大量亲水性的硅酸胶粒能选择性地吸附在脉石矿物表面(2) 有可能使矿浆变为酸性, 若脉石矿物为石英, 则可以避免Ca ²⁺ 对石英的活化(3) 表面带负电, 若目的矿物表面也带负电, 则可以增强酸化水玻璃选择性抑制的效果

成盐理论和两者共存三种观点, 水解理论认为金属离子加入水玻璃中能生成更多具有选择性和亲水性的硅酸胶粒。成盐理论认为金属离子与水玻璃发生自组装生成硅酸盐聚合物。酸化水玻璃的改性机理普遍认为与金属离子改性水玻璃的水解理论类似, 即酸加入水玻璃中后生成了更多硅酸胶粒。

(3) 盐化水玻璃抑制脉石矿物的机理与其改性过程有直接联系, 即盐化水玻璃中的大量硅酸胶粒和硅酸盐聚合物选择性地吸附在脉石矿物上, 阻碍捕收剂的吸附, 同时由于改性水玻璃表面带负电, 能减少其在带负电的目的矿物上吸附, 增强抑制过程的选择性。酸化水玻璃中大量的硅酸胶粒能选择性地吸附在脉石矿物上, 阻碍捕收剂的吸附, 而且酸化水玻璃表面带负电, 若目的矿物表面也带负电, 则可以增强酸化水玻璃选择性抑制的效果。同时, 由于酸化水玻璃有可能使矿浆变为酸性, 从石英中浮选萤石时, 则可以避免Ca²⁺对石英的活化。

(4) 改性水玻璃作为抑制剂在未来的研究应集中在以下三个方面:(1) 尝试使用不同的有机盐、有机酸和金属离子以不同比例与水玻璃混合进行改性。(2) 尝试混合使用多种有机盐、有机酸或金属离子与水玻璃混合进行改性。(3) 改性水玻璃与其他抑制剂组合使用, 使其发挥出最佳的协同作用, 以达到更好的抑制效果。

参考文献:

- [1] 张书弟, 许宇恒, 何欢欢, 等. 耐高温防腐涂料及其在镁合金上应用的研究进展[J]. 材料保护, 2023, 56(2): 100-110.
ZHANG S D, XU Y H, HE H H, et al. Research progress on high-temperature and anti-corrosion coatings and their applications on magnesium alloys[J]. Materials Protection, 2023, 56(2): 100-110.
- [2] 许士龙, 王文硕, 靳通, 等. 无机涂料的种类、机理及展望[J]. 山东陶瓷, 2021, 44(1): 1-8.
XU S L, WANG W S, JIN T, et al. Types, mechanisms, and prospects of

inorganic coatings[J]. Shandong Ceramics, 2021, 44(1): 1-8.

- [3] 王超, 朱一民, 刘杰, 等. 不同模数水玻璃对白钨矿浮选行为的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(2): 364-371.
WANG C, ZHU Y M, LIU J, et al. Effect of different modulus water glass on scheelite flotation behavior[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2023, 52(2): 364-371.
- [4] 刘鲤棕, 于潇洋. 水玻璃参数对改性聚氨酯注浆材料稳定性的影响[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(8): 103-107.
LIU L Z, YU X F. The influence of water glass parameters on the stability of modified polyurethane grouting materials[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(8): 103-107.
- [5] 赵永林. 水玻璃激发矿渣超细粉胶凝材料的形成及水化机理的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2007.
ZHAO Y L. Study on the formation and hydration mechanism of water glass activated superfine slag powder cementitious materials [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2007.
- [6] 唐珏. 浅谈当前我国矿产资源与矿业经济可持续发展[J]. 国有资产管理, 2022(10): 47-51.
TANG J. On the sustainable development of mineral resources and mining economy in china[J]. State owned Asset Management, 2022(10): 47-51.
- [7] 陈明波, 宋宝旭, 赵荣, 等. 新型捕收剂浮选云南个旧矽卡岩型白钨矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 8-13.
CHEN M B, SONG B X, ZHAO R, et al. Experimental study on flotation of gejiu skarn type scheelite in yunnan with new collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 8-13.
- [8] 李育彪, 杨旭. 萤石浮选药剂及浮选机理研究进展[J]. 金属矿山, 2022(10): 122-129.
LI Y B, YANG X. Research progress on fluorite flotation reagents and flotation mechanisms[J]. Metal Mines, 2022(10): 122-129.
- [9] 孙伟, 宋韶博. 水玻璃及其在白钨矿浮选中的应用和分析[J]. 中国钨业, 2013(4): 22-25.
SUN W, SONG S B. Water glass and its application and analysis in scheelite flotation[J]. China Tungsten Industry, 2013(4): 22-25.
- [10] FENG et al. The combined effect of lead ion and sodium silicate in the flotation separation of scheelite from calcite[J]. Separation Science and Technology, 2017, 52(3): 567-573.
- [11] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理: 2版[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.

- ZHU Y S, ZHU J G. Chemical principles of flotation reagents: 2nd Edition[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996.
- [12] 陈臣. 无机阴离子对三种典型含钙盐类矿物浮选行为影响及作用机制[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
CHEN C. The effect and mechanism of inorganic anions on the flotation behavior of three typical calcium containing salt minerals [D]. changsha: Central South University, 2011.
- [13] 胡永平, 蔡殿忱. 盐化水玻璃在微细粒菱锰矿与伊利石等脉石矿物分离中的作用[J]. 中国锰业, 1991(5): 30-35.
HU Y P, CAI D C. The role of salinized sodium silicate in the separation of gangue minerals such as fine rhodochrosite and illite[J]. China Manganese Industry, 1991(5): 30-35.
- [14] 卫召, 孙伟, 韩海生, 等. Al-Na₂SiO₃聚合物抑制剂在白钨矿与方解石浮选分离中的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 3006-3017.
WEI Z, SUN W, HAN H S, et al. Mechanism of Al-Na₂SiO₃ polymer inhibitor in flotation separation of scheelite and calcite[J]. Chinese Journal of Non ferrous Metals, 2020, 30(12): 3006-3017.
- [15] 孙伟, 胡岳华, 覃文庆, 等. 钨矿浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2000(3): 42-46.
SUN W, HU Y H, QIN W Q, et al. Research progress in tungsten ore flotation reagents[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2000(3): 42-46.
- [16] 王建军, 卫召, 韩海生, 等. 钨矿浮选药剂设计与组装[J]. 金属矿山, 2021(6): 26-43.
WANG J J, WEI Z, HAN H S, et al. Design and assembly of tungsten ore flotation reagents[J]. Metal Mines, 2021(6): 26-43.
- [17] 孙文娟, 韩海生, 胡岳华, 等. 金属离子配位调控分子组装浮选理论及其研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 927-941.
SUN W J, HAN H S, HU Y H, et al. The theory and research progress of metal ion coordination controlled molecular assembly flotation[J]. Chinese Journal of Non ferrous Metals, 2020, 30(4): 927-941.
- [18] 郎建平, 唐晓艳, 陶建清. 无机化学[M]. 南京: 南京大学出版社: 2020: 626.
Lang J P, Tang X Y, Tao J Q. Inorganic chemistry [M]. Nanjing: Nanjing University Press: 2020: 626.
- [19] 梅光军, 余永富. 活性硅酸溶胶在矿物浮选分离中的作用[J]. 西部探矿工程, 1999(6): 1-3+9.
MEI G J, YU Y F. The role of active silica sol in mineral flotation separation[J]. Western Exploration Engineering, 1999(6): 1-3+9.
- [20] 梅光军, 余军, 薛玉兰, 等. 活性硅酸胶体在赤铁矿直接浮选中的抑制作用[J]. 有色金属(选矿部分), 2000(2): 32-37.
MEI G J, YU J, XUE Y L, et al. Inhibition of active silicic acid colloid in direct flotation of hematite[J]. Nonferrous Metals (beneficiation part), 2000(2): 32-37.
- [21] 丁军, 黄超军, 李少平, 等. 某白钨尾矿中伴生萤石的选矿试验[J]. 金属矿山, 2018(3): 187-191.
DING J, HUANG C J, LI S P, et al. Mineral processing experiment of accompanying fluorite in a certain scheelite tailings [J] Metal Mines, 2018(3): 187-191.
- [22] 焦文亚. 某白钨尾矿浮选萤石试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
JIAO W Y. Experimental study on flotation of fluorite from a certain scheelite tailings [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [23] 王守彬, 钱玉鹏, 熊遥, 等. 云南某萤石矿抑制剂效果对比研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(3): 79-82.
WANG S B, QIAN Y P, XIONG Y, et al. Comparative study on the inhibitory effect of a fluorite mine in Yunnan[J]. Non metallic Minerals, 2021, 44(3): 79-82.
- [24] DENG R D. Effect of Fe(II) as assistant depressant on flotation separation of scheelite from calcite[J]. Minerals Engineering, 2018, 118: 133-140.
- [25] 宁江峰, 李茂林, 崔瑞, 等. Fe³⁺与水玻璃组合抑制剂对萤石和方解石浮选分离的影响[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 64-70.
NING J F, LI M L, CUI R, et al. Effect of Fe³⁺ and sodium silicate combined inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 64-70.
- [26] YAO W, ZHANG C, SHI N. Effects of Pb²⁺ ions on the flotation behavior of scheelite, calcite, and fluorite in the presence of water glass[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 632: 127826.
- [27] SUN R F, LIU D, LIU Y B, et al. Pb-water glass as a depressant in the flotation separation of fluorite from calcite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 629: 127447.
- [28] HE J F, CHEN H, ZHANG M M, et al. Combined inhibitors of Fe³⁺, Cu²⁺ or Al³⁺ and sodium silicate on the flotation of fluorite and quartz[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 643: 128702.
- [29] 严伟平, 熊立, 陈晓青. 水玻璃在白钨浮选中的适用环境研究及机理分析[J]. 中国钨业, 2014, 29(4): 20-25.
YAN W P, XIONG L, CHEN X Q. Research on the applicable environment and mechanism analysis of water glass in scheelite flotation[J]. China Tungsten Industry, 2014, 29(4): 20-25.
- [30] YAO W, LI M L, ZHANG M, et al. Effect of Zn²⁺ and its addition sequence on flotation separation of scheelite from calcite using water glass[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 588: 124394.
- [31] 宁江峰, 李茂林, 崔瑞, 等. ZnSO₄·7H₂O与水玻璃组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响[J]. 矿产综合利用, 2020(6): 186-192.
NING J F, LI M L, CUI R, et al. The Effect of ZnSO₄ · 7H₂O and Water Glass Combined Inhibitor on the Flotation Separation of Fluorite and Calcite[J]. Mineral Comprehensive Utilization, 2020(6): 186-192.
- [32] 刘凤春, 崔振坤. 酸化水玻璃在萤石精选降硅中的影响研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2021(1): 65-68.
LIU F C, CUI Z K. Study on the effect of acidized water glass on silicon reduction in fluorite selection[J]. China Journal of Non metallic Mineral Industry, 2021(1): 65-68.
- [33] DENG J, LIU C, YANG S Y, et al. Flotation separation of barite from calcite using acidified water glass as the depressant[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579: 123605.
- [34] YANG Y H, XU L H, TIAN J, et al. Selective flotation of ilmenite from olivine using the acidified water glass as depressant[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 157: 73-79.
- [35] FENG B, LUO X P, WANG, WANG J Q, et al. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant[J]. Minerals Engineering, 2015, 80: 45-49.
- [36] DONG L Y, JIAO F, QIN W Q, et al. Effect of acidified water glass on the flotation separation of scheelite from calcite using mixed cationic/anionic collectors[J]. Applied Surface Science, 2018, 444: 747-756.
- [37] TIAN J, XU L H, SUN W, et al. Use of Al₂(SO₄)₃ and acidified water glass as mixture depressants in flotation separation of fluorite from calcite and celestite[J]. Minerals Engineering, 2019, 137: 160-170.
- [38] 刘振军, 耿志强, 孙伟. 从湖南某尾砂中综合回收萤石的试验研

- 究[J]. 矿冶工程, 2014, 34(2): 42-45.
- LIU Z J, GENG Z Q, SUN W. Experimental study on comprehensive recovery of fluorite from tailings in hunan[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2014, 34(2): 42-45.
- [39] 匡敬忠, 邹耀伟, 李琳, 等. 改性水玻璃和捕收剂KC2对萤石与方解石、石英浮选分离的作用效果[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(10): 21-24.
- KUANG J Z, ZOU Y W, LI L, et al. Effect of modified sodium silicate and collector KC2 on flotation separation of fluorite, calcite and quartz[J]. Chemical Minerals and Processing, 2016, 45(10): 21-24.
- [40] 窦源东, 张全明, 唐俊杰, 等. 改性水玻璃在含高岭土复杂萤石浮选中的综合应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(5): 130-136.
- DOU Y D, ZHANG Q M, TANG J J, et al. Comprehensive application of modified water glass in flotation of complex fluorite containing kaolin[J]. Non ferrous Metals (Mineral Processing Part), 2022(5): 130-136.
- [41] 谭俊峰. 湖南某高钙型钨萤石矿综合回收新工艺研究[J]. 现代矿业, 2021, 37(1): 113-116.
- TAN J F. Research on a new comprehensive recovery process for a high calcium tungsten fluorite mine in hunan province[J]. Modern Mining, 2021, 37(1): 113-116.
- [42] 张辉, 张发明, 蒋海勇, 等. 湖南某白钨矿选矿试验研究[J]. 中国钨业, 2020, 35(1): 23-28.
- ZHANG H, ZHANG F M, JIANG H Y, et al. Experimental study on mineral processing of a scheelite mine in Hunan[J]. China Tungsten Industry, 2020, 35(1): 23-28.
- [43] 胡红喜, 董天颂, 张忠汉. 某烧绿石矿的选矿试验研究[J]. 材料研究与应用, 2015, 9(4): 275-278.
- HU H X, DONG T S, ZHANG Z H. Experimental study on mineral processing of a certain pyrochlore mine[J]. Materials Research and Application, 2015, 9(4): 275-278.
- [44] 李龄值. 用改性水玻璃浮选钼矿石[J]. 有色金属(选矿部分), 2003(3): 33-34.
- LI L Z. Flotation of molybdenum ore with modified water glass[J]. Non ferrous Metals (Mineral Processing Part), 2003(3): 33-34.

Review on Modified Water Glass Inhibitors

XIONG Hao^{1,2,3}, LIU Jian^{1,2,3}, QIN Xiaoyan^{1,2,3}, BAI Xu^{1,2,3}, LAI Hao^{1,2,3}

1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resource Clean Utilization, Kunming 650093, China;
2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources, Kunming 650051, China

Abstract: Water glass is a commonly used regulator in mineral flotation processes, but it is difficult to achieve selective inhibition because of the characteristics of low grade, fine embedded particle size, and complex composition for minerals. However, modifying water glass can enhance the selective inhibition effect and save costs. This article reviews the modification methods of water glass by metal ions and acids, and the application and inhibition mechanism of various types of salted water glass such as aluminum salt modified water glass, iron salt modified water glass, and lead salt modified water glass, as well as sulfuric acid acidified water glass and oxalic acid acidified water glass in flotation. It also looks forward to the development direction of future modified water glass, and provides a reference for the development of high-performance modified water glass and its application.

Keywords: water glass; modification method; inhibitor; flotation

引用格式: 熊浩, 刘建, 秦晓艳, 白旭, 赖浩. 改性水玻璃抑制剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 138-145.

XIONG Hao, LIU Jian, QIN Xiaoyan, BAI Xu, LAI Hao. Review on modified water glass inhibitors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 138-145.