

DOI :10.3969/j.issn.1009-0622.2013.04.006

# 水玻璃及其在白钨矿浮选中的应用和分析

孙 伟 宋韶博

(中南大学 资源加工与生物工程学院 湖南 长沙 410083)

**摘 要** 收集了国内外有关水玻璃的研究及其在白钨矿浮选中应用和分析的文献,综述了水玻璃的性质、溶液化学特性和抑制机理,详细阐述了水玻璃在白钨矿浮选中的多种应用形式,并对其进行了分析、总结和展望。

**关键词** 水玻璃;抑制剂;白钨矿;浮选

**中图分类号** :TD923+.1;TD954

**文献标识码** :A

## 0 前 言

中国是钨资源大国,有着极其丰富的钨矿储量,其中白钨矿储量比重最大,约占一半以上,黑钨矿次之。由于黑钨矿比白钨矿易采易选,长期以来都是开采的首选对象,但随着国内黑钨矿资源逐渐枯竭,如何高效利用白钨矿资源显得尤为重要。白钨矿浮选的技术难点是嵌布粒度细、品位低、伴生矿物复杂,其中的主要难题是白钨矿与含钙矿物的分离,它们表面化学性质相近,拥有相同的表面活性点钙离子。这些含钙矿物的存在使白钨矿的选择性降低,如何高效使用调整剂和捕收剂成为解决白钨矿浮选困难的一个关键途径。水玻璃是白钨矿浮选中重要的调整剂,应用广泛,浮选作用多种多样,浮选中常作为抑制剂使用,因此,研究水玻璃的高效使用对我们解决白钨矿浮选的难题具有重要意义。

## 1 水玻璃

### 1.1 水玻璃的性质

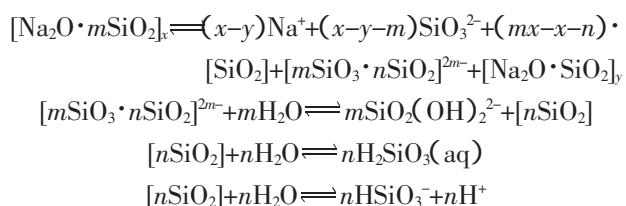
水玻璃是一种黏稠的高浓度强碱性水溶液,是将石英砂与纯碱,或石英与硫酸钠及碳粉共同熔融制得,颜色呈青灰色或淡黄色。水玻璃可分为硅酸钾型水玻璃和硅酸钠型水玻璃。浮选中通常用的水玻璃是硅酸钠型水玻璃,常用  $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$  表示,其中二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )与碱金属氧化物( $\text{K}_2\text{O}$  或  $\text{Na}_2\text{O}$ )的摩尔数的比值  $m$  称为水玻璃的“模数”。当  $m \geq 3$  时称

为中性水玻璃,  $m < 3$  时称为碱性水玻璃。水玻璃中硅酸钠含量为 35%~50%,黏度为 0.25~0.5 Pa·s, pH 值为 13~14, 滴定碱度相当于 3~4 mol/L 的 NaOH 溶液。水玻璃有黏性,很容易和玻璃黏结在一起,所以盛水玻璃的瓶子,不能用玻璃塞,以免黏结。

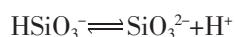
### 1.2 水玻璃的溶液化学

水玻璃是一个复杂的胶体-分子-离子体系,体系中有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{HSiO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$  分子以及由胶核和包在胶核外面的硅酸和氢氧化物的分子和离子所组成的胶团。其分子组成很大程度取决于与非晶二氧化硅溶解度有关的溶液浓度。

赫尔曼对水玻璃进行了研究,认为水玻璃在水中的解离过程按下面的反应进行<sup>[1]</sup>:



其中  $\text{HSiO}_3^-$  又可进一步电离:



从以上反应式中,不难看出,在不同的 pH 条件下,反应会沿着不同的方向进行,这时溶液中的主要组分是不一样的。通过以上反应和 pH 值与水玻璃解离组分之间的关系图,不难看出,在碱性环境下, pH 值为 10~11,溶液中以  $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSiO}_3^-$  为主要组分,而当 pH < 7,溶液中主要组分则是分散状态的胶体

收稿日期 2013-06-13

作者简介 孙 伟(1973-)男,河北邯郸人,教授,博士生导师,主要从事浮选研究。

宋韶博(1987-)男,山东菏泽人,硕士研究生,主要从事白钨矿浮选研究。

$\text{SiO}_2$ 。通过了解水玻璃的溶液化学性质,对下面解释水玻璃的抑制机理有很大帮助。

### 1.3 水玻璃的抑制机理

在白钨矿浮选中,水玻璃作为抑制剂,对石英和硅酸盐类脉石有很好的抑制作用。水玻璃的抑制顺序是:石英>硅酸盐>磷灰石>钼酸盐>重晶石>白钨矿。水玻璃的模数对它的抑制效果有重要影响,不同用途的水玻璃,模数各异。当模数低,碱性强,抑制作用就会较弱,模数高,则不易溶解,分散不好。针对水玻璃的抑制机理,许多学者进行了研究与讨论,结果也大同小异。总体有以下几个观点:

朱建光<sup>[2]</sup>等认为,水玻璃的抑制作用,是由  $\text{HSiO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  引起的,这两种物质吸附在矿物表面,并具有很强的吸水性,使得矿物亲水而起抑制作用。另一方面, $\text{HSiO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  在矿物表面的吸附程度不同,吸附牢固的矿物会受抑制,反之,吸附能力差的矿物就不会被抑制。

D. W. Fuerstenau<sup>[3]</sup>等人研究了水玻璃在非金属矿浮选中的应用,认为胶体  $\text{SiO}_2$  是抑制方解石的物质形态。

胡熙康<sup>[4]</sup>等认为水玻璃抑制矿物的原因是,硅酸盐矿物表面的硅氧四面体群容易成为硅胶体聚合物的聚合中心,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  和  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  可吸附在某些矿物表面,形成类似于羟基化石英表面的结构,因此能够较多地吸附活化硅胶体,使矿物强烈亲水引起抑制作用;此外,硅酸胶粒及  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  离子通过竞争吸附还可解吸某些矿物表面已经吸附的脂肪酸类捕收剂。

## 2 水玻璃在白钨矿浮选中的应用及分析

中国的白钨矿矿床,多为夕卡岩型,这种类型的矿石,白钨矿嵌布粒度很细,一般与其他金属伴生或共生。在白钨矿浮选中,主要难题是白钨矿与含钙脉石的分离,因为其浮选性质相似,拥有相同的表面活性点钙离子。同时,随着白钨矿的开采,“贫细杂”白钨矿增多,这给白钨矿的浮选又增加了分离难度。水玻璃作为白钨矿的常用抑制剂,在浮选应用中有着非常重要的作用。

### 2.1 水玻璃作为单一抑制剂

当白钨矿矿石组成简单,易于选别时,一般水玻璃单一使用,白钨矿能很好浮选。用水玻璃作抑制剂,油酸钠作捕收剂,可以将方解石和白钨分离,这表明硅酸根比油酸根更容易吸附在方解石表面上。精选白钨矿时,将大量的水玻璃与粗精矿作用,并在

高温下加热,油酸能与白钨矿作用而被浮选,方解石不与油酸作用,被水玻璃抑制,这样可以得到合格的白钨精矿。

### 2.2 水玻璃与药剂的混合使用

组合抑制剂是混合用药的重要组成部分,药剂的组合使用已经是浮选药剂领域的重要发展方向。实践证明,水玻璃与其他药剂的混合使用,相对单一的水玻璃,明显增强了对脉石矿物的选择抑制性,提高了白钨矿的浮选指标,有着广泛的应用前景。

#### 2.2.1 铵盐+水玻璃

铵盐与水玻璃的组合在国内白钨矿浮选中应用较少,美国专利介绍采用硫酸铵和硅酸钠做调整剂选别钨矿石浮选效果好,且不需预先脱泥<sup>[5]</sup>。

#### 2.2.2 金属离子+水玻璃

对于成分较复杂的矿石,单加水玻璃并不能充分抑制脉石矿物,还需加入一些金属离子(如  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  及  $\text{Ca}^{2+}$  等)或其他药剂来强化水玻璃的抑制作用,这些药剂本身不能抑制脉石矿物,但添加之后,抑制效果明显增强。这些药剂被称为“助抑制剂”。

J.F.Oliveira<sup>[6]</sup>等在回收巴西白钨矿重选细粒尾矿时,用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  来强化水玻璃的抑制作用。研究表明,单加水玻璃不能很好地抑制萤石和磷灰石,而添加水玻璃和硫酸亚铁形成的水溶胶可明显改善浮选效率。有研究证明,用 6.3% 硫酸亚铁, 6.3% 硫酸钴,水玻璃组合成水溶胶,对于印度白钨矿中的方解石是最好的抑制剂。

金属离子之所以能强化水玻璃的抑制作用,很多学者做了一些研究。朱建光等人认为金属离子与羟基作用后,产生了大量的硅酸胶体<sup>[2]</sup>。也有学者认为金属离子的加入使溶液中产生了一种复合的硅酸盐胶体,这种胶体相对普通的水玻璃具有更好的选择抑制性<sup>[7]</sup>。孙伟<sup>[8]</sup>认为金属离子的助抑机理是既存在活性硅酸胶体又有复合的硅酸盐胶体,但是这要在不同条件下来看,要根据生成产物的溶度积来考虑。同时,他还发现金属离子或许先与白钨矿表面选择性反应,再与水玻璃等作用,从而发挥抑制效果。

#### 2.2.3 水玻璃与其他药剂的组合使用

水玻璃与其他药剂组合使用是浮选中混合用药的常见应用,是将水玻璃与其他药剂按一定比例组合,产生协同效应,实现脉石矿物的选择性抑制。一般组合用药是根据不同浮选药剂的结构和特性决定的,通过与不同药剂、不同比例的组合,达到需要的选矿效果。

抑制剂组合的作用机理类型主要有<sup>[9]</sup>：

(1)亲水叠加机理。即多种亲水化合物在被抑制矿物表面形成,使亲水作用强化。如硫酸锌单独使用时对闪锌矿抑制作用很弱,但当与碱组合使用时,由于在闪锌矿表面同时存在有 $Zn(OH)_2$ 胶粒的吸附和 $Zn_4(CO_3)(OH)_2 \cdot H_2O$ 的吸附,而达到有效地抑制。抑制剂的这种作用机理类似于组合捕收剂的共吸附机理。

(2)作用配伍机理。对被抑制矿物产生抑制作用和抑制条件的作用有效配合。如氰化物与硫酸锌组合。除存在亲水叠加效应外,氰化物可去除闪锌矿的活化膜,还其在碱性介质中较难浮游的本性,以补单一用硫酸锌之不足;且比较稳定的 $Zn(CN)_4^{2-}$ 络离子在矿物表面可阻碍捕收剂的吸附或解吸捕收剂,这些抑制作用的配伍结果达到了更有效的抑制。

(3)功能对应机理。即浮选某一矿物需同时抑制多种矿物,如从含黄铁矿的铜锌矿中浮选铜矿物时,采用石灰与氰化物或其他锌抑制剂组合,利用其共同功能外,还利用石灰对黄铁矿的特殊抑制作用和氰化物对锌矿物的典型抑制作用。

混合抑制剂 AD<sup>[10]</sup>是一种新型抑制剂,是由水玻璃、羧甲基纤维素、硫酸铝按一定比例制成,由于羧甲基纤维素和硫酸铝的加入,这种抑制剂更具有选择性,现这种药剂已取得不错的应用效果。

程新潮<sup>[11]</sup>利用 BLR 与水玻璃组合使用,在保证回收率的情况下,提高了白钨矿的品位,显然与单一使用水玻璃比较,它的选择抑制性更好,很好地抑制了萤石和方解石等脉石矿物。

叶雪均<sup>[12]</sup>将偏磷酸钠与水玻璃配合使用,很好地将白钨矿精选在常温下进行,取得了很好的效果,同时它有着不错的降磷效果,这对白钨矿的常温浮选研究有很重要的意义。

陈文胜<sup>[13]</sup>将硫化钠与水玻璃组合使用,在黑钨矿的精选中,很好的将白钨矿与萤石等脉石矿物分离,使水玻璃的用量减少,同时获得不错的分选指标。

王秋林<sup>[14]</sup>利用组合抑制剂 Y88,在白钨矿常温精选中,获得了含钨品位 72.80%,回收率 84.85% 的选矿指标,在常温精选的难题上获得一定突破。

曾庆军<sup>[15]</sup>等将 YN 与水玻璃组合使用,作白钨矿浮选时的抑制剂,用  $NaCO_3$  作 pH 调整剂,经加温精选,在原矿品位为 2.83% 时,获得了品位 75.01%,回收率 91.89% 的白钨精矿。

程琼<sup>[16]</sup>等用 EL+水玻璃的组合抑制剂,有效地抑制了萤石,在白钨矿加温精选中,最终取得了钨精矿( $WO_3$ )品位为 65.37%,回收率为 95.10% 的钨选

矿指标。

## 2.3 酸性水玻璃

酸性水玻璃<sup>[17]</sup>,是水玻璃在被酸或酸式盐活化后生成的,是比普通水玻璃更为有效的抑制剂,在氧化矿浮选中有着广泛的应用。这种水玻璃又被称为“活性硅酸胶体”,它热力学不稳定而动力学稳定,很容易聚合成冻状凝胶,失去活性,同时它 also 具有很好的水处理作用。

关于酸性水玻璃的抑制机理尚无统一论,别尔林斯基(Берлинский)<sup>[18]</sup>对其进行了一定研究,他用红外光谱研究了酸性水玻璃和碱性水玻璃分别与白钨矿、钼钨钙矿、磷灰石和方解石的相互作用,发现酸性水玻璃的  $SiO_2$  胶体主要是以  $[(SiO_3)_3]_{\infty}$ 、 $[Si_2O_5]_{\infty}$  等三维结构形式存在,在矿物表面以物理吸附为主,而碱性水玻璃的  $SiO_2$  的存在形式主要是  $[SiO_4]$  链,并在矿物表面观测到了化学吸附。

田学达<sup>[19]</sup>用水玻璃与含磷酸性物质形成组合抑制剂 WTXD, TXD 能使水玻璃成为酸性水玻璃,这增强了抑制效果,在柿竹园白钨矿浮选中取得了良好指标。

在白钨矿浮选中,酸性水玻璃表现出良好的选择性,是一种优良的抑制剂,对硅酸盐和碳酸盐矿物抑制作用较强,这种抑制剂制备成本较低,同时具有良好的水处理作用。因此,进一步研究酸性水玻璃的作用机理,使其成为一种稳定的、便于储存的浮选药剂,防止其因聚合而失去活性,对于高效抑制剂的研制和白钨矿的浮选有重要意义。

## 2.4 改性水玻璃

改性水玻璃在国内有了一定的应用,例如对钽矿石、钨矿石、萤石等,它作为一种新型的抑制剂,可以显著提高有用矿物的选矿指标,同时改性水玻璃还有相当的凝聚作用,这对以后固液分离的作业有一定帮助。

改性水玻璃<sup>[20]</sup>,是由活化剂将水玻璃分解后,产生具有活性很高的单分子硅酸。这些单分子硅酸能选择性的吸附在目的矿物上,形成很强的亲水层而起到抑制作用。

张忠汉<sup>[21]</sup>采用改性水玻璃进行白钨矿的粗选,在工业试验中取得了很好的选矿指标,在原矿品位为 1.45% 的情况下,取得白钨精矿品位 68.19%,回收率 82.16% 的选矿指标。

周晓彤<sup>[22]</sup>等采用改性水玻璃处理品位很低的复杂钨矿,用 GY 法浮选黑白钨共生矿,在小型试验中,黑白钨都获得了很好的选矿指标。



实践证明,改性水玻璃抑制脉石的效果比单一水玻璃好,具有更好的选择抑制性,尤其当脉石矿物为萤石、方解石等时,它可以减少精选作业,提高选择效率,同时改性水玻璃还有分散矿泥、改善浮选效果的作用,很好地减少了矿泥对白钨矿的遮盖。

### 3 结语及展望

面对国内黑钨资源的逐渐枯竭,大量“贫、细、杂”白钨矿的存在,寻找和研制高效的白钨矿浮选药剂成为一个重要趋势,而水玻璃作为选矿中一种应用非常广泛的调整剂,它来源广、价格低、用途广泛,对方解石、萤石等含钙脉石矿物有良好的抑制作用,高效利用水玻璃对于我们解决白钨矿浮选的难题有着重要意义。水玻璃既可以作为单一抑制剂使用,抑制组成简单的矿石;同时水玻璃也可以和其他药剂组合使用,增强其选择性抑制作用。而且,通过对水玻璃的改性处理,可以显著提高其选择性抑制效果。

水玻璃的研究对于适应性较强的抑制剂和组合抑制剂的研发有着重要意义,水玻璃的改性或与其他药剂的组合使用,对白钨矿浮选规律性及作用机理仍待下一步研究。目前浮选药剂的研究是一项非常艰巨的工作,药剂分子设计和组合用药是两个重要方向;在保证对药剂的基础理论研究和精确的药剂设计的基础上,通过对传统药剂的改性或改良能很大的节约成本,这也不失为一个值得重视的方向。

#### 参考文献:

- [1] 彭儒,罗廉明.磷矿选矿[M].武汉:武汉测绘技术大学出版社,1992.
- [2] 朱建光,朱玉霜.浮选药剂的化学原理[M].长沙:中南工业大学出版社,1987.
- [3] Fuerstenon M C, Palmer B R. Anionic flotation of oxides and silicates[J]. Flotation, 1976 (1): 148-196.
- [4] 胡熙康,黄和慰,毛钊凡.浮选理论与工艺[M].长沙:中南工业大学出版社,1970:225-230.
- [5] 刘旭.微细粒白钨矿浮选行为研究[D].长沙:中南大学,2010.
- [6] 张迎棋.改性水玻璃对钼矿浮选影响[D].沈阳:东北大学,2007.
- [7] 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.
- [8] 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,2000,6(3):42-46.
- [9] 刘旭.微细粒白钨矿浮选行为研究[D].长沙:中南大学资源加工与生物工程学院,2010.
- [10] 林海清.近20年来我国钨选矿技术的进展[J].中国钨业,2001,16(5/6):69-75.
- [11] 程新潮.白钨矿常温浮选工艺及药剂研究[J].有色金属:选矿部分,2000,3(3):35-38.
- [12] 叶雪均.白钨矿常温浮选工艺研究[J].中国钨业,1999,14(5):113-117.
- [13] 陈文胜.硫化钠在黑白钨加温精选中的应用研究[J].中国钨业,2002,17(3):26-28.
- [14] 王秋林,周菁,刘忠荣等.高效组合抑制剂Y88白钨矿常温精选工艺研究[J].湖南有色金属,2003,19(5):11-12.
- [15] 曾庆军,林日孝,张先华等.东北某白钨矿选矿工艺的研究[J].广东有色金属学报,2006,16(3):164-167.
- [16] 程琼,徐晓萍,曾庆军等.江西某白钨矿粗精矿加温精选试验研究[J].矿产综合利用,2007,4(4):3-6.
- [17] 梅光军,余军,余永富.活性硅胶胶体的化学性质及在矿物浮选分离中的作用[J].国外金属矿选矿,2000,1(1):9-12.
- [18] Berlinskii A I, Klyuera N D, Obagashchh[J]. Rud, 1972, 17(4):16-18.
- [19] 田学达.含钙矿物浮选分离新工艺与理论[D].长沙:中南工业大学,1995.
- [20] 李岭值.用改性水玻璃浮选钼矿石[J].有色金属:选矿部分,2003,3(3):33-34.
- [21] 张忠汉,张先华,林日孝等.难选白钨矿选矿新工艺的研究[J].广东有色金属学报,2000,10(2):84-87.
- [22] 周晓彤,林日孝.CY法浮选黑白钨矿新工艺的研究[J].矿产综合利用,2000,2(2):1-4.

## The Application and Analysis of Water Glass in the Scheelite Flotation

SUN Wei, SONG Shao-bo

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** This paper has collected some literatures about the study of water glass and its application and analysis in the flotation of scheelite. The nature of water glass, solution chemical properties and inhibition mechanism are summarized. Several application forms of water glass in scheelite flotation are discussed.

**Key words:** water glass; depressors; scheelite; flotation