

# 1-羟基-2-萘羟肟酸浮选氟碳铈矿作用机理<sup>①</sup>

任俊 卢寿慈  
(北京科技大学 614 信箱, 北京 100083)

池汝安  
(清华大学)

**摘要** 通过  $\xi$ -电位、吸附作用规律、药剂基团电负性理论及红外吸收光谱法论述了 1-羟基-2-萘羟肟酸对氟碳铈矿的捕收性能及作用机理。1-羟基-2-萘羟肟酸主要是以羟肟基上的两个氧原子与氟碳铈矿表面的  $\text{Re(III)}$  形成了  $\text{O}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{Re(III)}-\text{O}$  五元环的螯合物而化学吸附, 同时兼有多层的、不均匀的物理吸附, 吸附方程  $\Gamma = 6.76 \times 10^{-2} \cdot C^{1/1.02}$ , 吸附速率常数  $K = 2.64 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

**关键词** 1-羟基-2-萘羟肟酸 氟碳铈矿 浮选 电负性 螯合特性

氟碳铈矿属氟碳酸盐矿物, 呈三方晶系, 分子式为  $\text{RECO}_3\text{F}$ 。其中稀土氧化物的含量约 75%。以它为原料生产的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  约占稀土总产量( $\text{RE}_2\text{O}_3$ )的 60%。氟碳铈矿浮选的研究曾采用过多种不同类型的捕收剂, 如油酸, 氧化煤油, 十二烷基磺酸钠, 磺化琥珀酸盐, 环烷酸, 辛基异羟肟酸, N-羟基邻苯二甲酰亚胺以及有机膦酸<sup>[1-6]</sup>等。

1-羟基-2-萘羟肟酸是一种具有羟基和羟肟基的双活性基团螯合捕收剂, 最初用作化学试剂, 由于在弱碱性介质中, 它对稀土金属离子具有较好的选择性, 故被用作稀土矿物的捕收剂, 曾报导它与其它药剂组合浮选分离氟碳铈矿和独居石混合型稀土矿及单一氟碳铈矿<sup>[7-11]</sup>。但是, 对它与稀土矿物的浮选作用机理的研究工作较少, 尚未见到较详细的报导。

本文在氟碳铈矿螯合捕收剂浮选、吸附行为及电性质的研究的基础上, 用药剂基团电负性理论及红外吸收光谱法进一步讨论 1-羟基-2-萘羟肟酸对氟碳铈矿的捕收作用。

## 1 实验方法

氟碳铈矿取自中国牦牛坪稀土矿。经破

碎、手选、重选、磁选反复提纯, 陶瓷球磨机细磨至  $-100 \mu\text{m}$  后, 去除  $-37 \mu\text{m}$  粒级的细粒, 然后用蒸馏水反复清洗至表面纯净, 在低于  $60^\circ\text{C}$  下晾干备用。氟碳铈矿纯度 98.13%, 比表面积  $0.201 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

1-羟基-2-萘羟肟酸是在实验室合成并提纯, 主成分含量 95.7%。

浮选用 XFG-36 型容积 50 mL 的挂槽浮选机, 步骤为每次浮选矿样 2.0 g, 用一次蒸馏水调浆 1 min, 每加一次 1-羟基-2-萘羟肟酸搅拌 5 min, 浮选 5 min。

用 MRK 型显微电泳仪测定矿物表面  $\xi$  电位, UV-3000 紫外分光光度计测定吸附量, 740FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪测定吸附产物。

## 2 实验结果

### 2.1 浮选实验

用 1-羟基-2-萘羟肟酸浮选氟碳铈矿, 浮游率与 pH 值及药剂浓度( $C$ )的关系如图 1 所示。1-羟基-2-萘羟肟酸对氟碳铈矿有较强的捕收作用, 在酸性介质中, 氟碳铈矿浮游率随 pH 值增大而增加, 在碱性较强的介质中, 浮游率

① 收稿日期: 1995-06-02; 修回日期: 1995-11-17 任俊, 男, 34岁

随 pH 值增大而降低, 氟碳铈矿最佳浮选 pH 值为 8.5~ 9.5。浮游率与 1-羟基-2-萘羟肟酸浓度呈递增关系, 浓度低时, 递增速度较快, 浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 氟碳铈矿浮游率可达 90%, 增大至  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L, 浮游率趋于 95%。

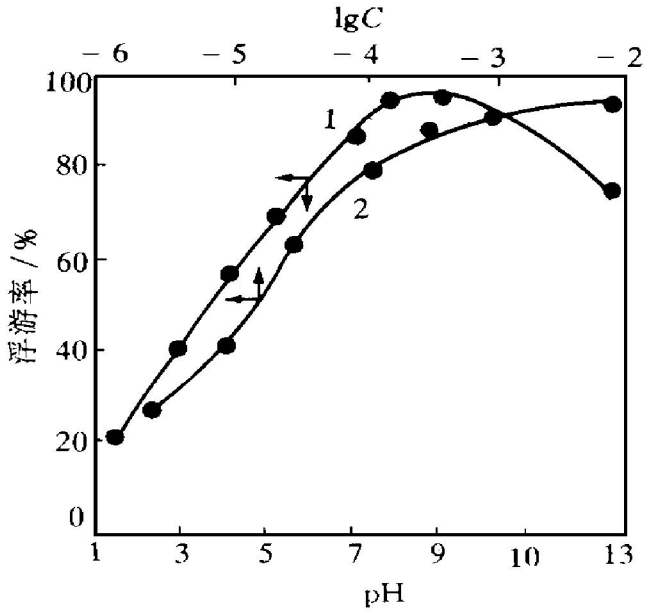


图1 浮游率与 pH 及 1-羟基-2-萘羟肟酸浓度的关系  
1—浮游率与 pH 关系; 2—浮游率与 lgC 关系

### 2.2 $\xi$ 电位测定

氟碳铈矿吸附 1-羟基-2-萘羟肟酸前后表面  $\xi$  电位与 pH 值的关系也见图 2。氟碳铈矿在纯水中, 零电点(PZC)为 pH 8.0, pH 值小于 8.0, 其表面荷正电, 大于 8.0 时表面荷负电。氟碳铈矿吸附 1-羟基-2-萘羟肟酸后, 其表面的  $\xi$  电位整体向负值方向移动, 零电点前移至 pH 值 5.9, 与在纯水中的  $\xi$  电位相比, 吸附捕收剂后, 氟碳铈矿的  $\xi$  电位在 pH 7.5~ 9.5 之间发生较大变化, 且 pH 9 左右出现一个负电位峰值。

### 2.3 吸附实验

1-羟基-2-萘羟肟酸在氟碳铈矿表面上的吸附量( $\Gamma$ )与 pH 值的关系见图 2, 在 pH 8~ 10 的范围内, 吸附量最大; pH > 11 时, 吸附量显著降低, 这与浮选实验结果一致。

图 3、图 4 分别是 1-羟基-2-萘羟肟酸在氟碳铈矿表面吸附量与其浓度 C 及吸附平衡时

间  $t$  的关系。

### 2.4 红外吸收光谱

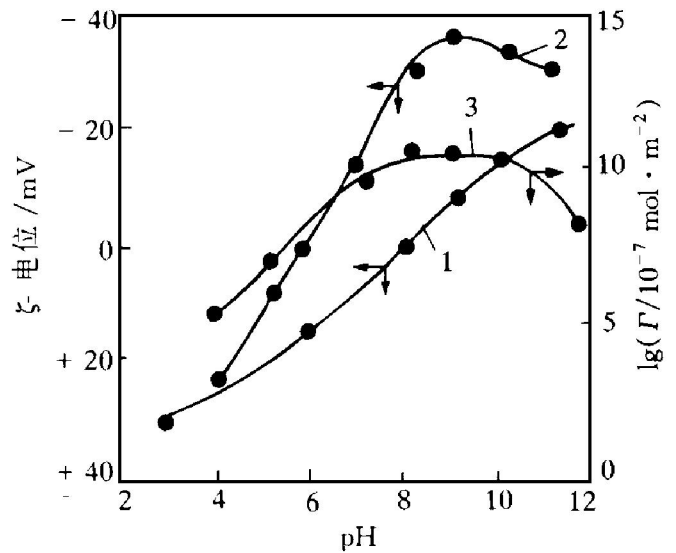


图2 氟碳铈矿的吸附量及  $\xi$ -电位与 pH 的关系  
1—氟碳铈矿  $\xi$ -电位;  
2—药剂作用后氟碳铈矿  $\xi$ -电位; 3—吸附量

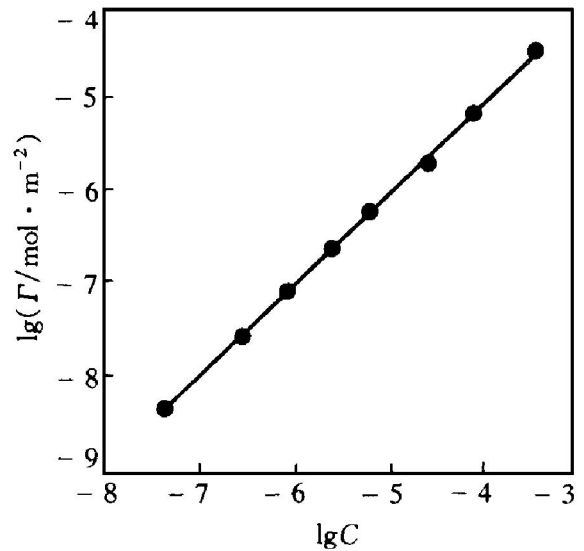


图3 lg  $\Gamma$  与 lgC 的关系

1-羟基-2-萘羟肟酸, 氟碳铈矿以及 1-羟基-2-萘羟肟酸在氟碳铈矿表面吸附作用后的红外吸收光谱见图 5。1-羟基-2-萘羟肟酸的活性基团特征吸收峰位于  $1610 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  附近; 氟碳铈矿的特征吸收峰位于  $1550 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  和  $950 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$  附近; 1-羟基-2-萘羟肟酸与氟碳铈矿表面作用后, 在  $1600 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  及  $1100 \text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰明显变宽, 并且有所

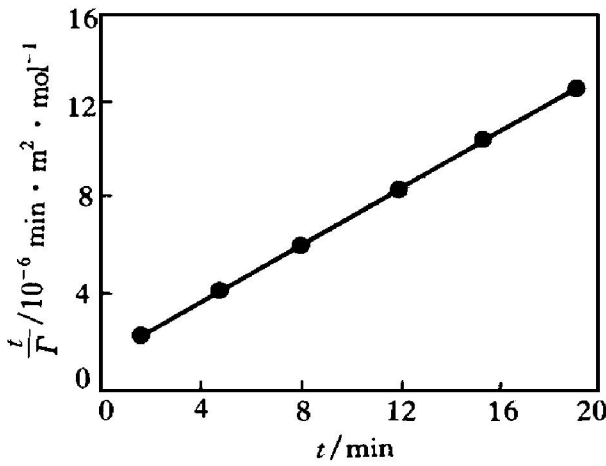


图4 t/Γ 与 t 的关系

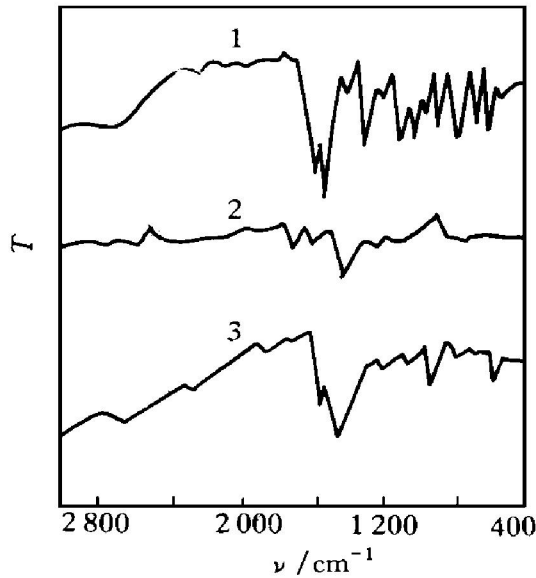


图5 红外吸收光谱

1—1-羟基-2-萘羟肟酸; 2—氟碳铈矿;  
3—药剂与氟碳铈矿作用后

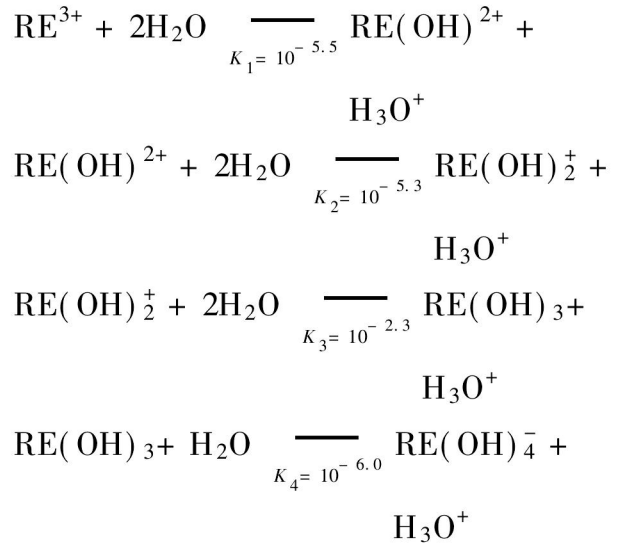
加强。

### 3 讨论

#### 3.1 荷电机理

矿物表面定位离子吸附及溶液中其它离子特殊吸附则产生 Stern 层电位, 即矿物表面的  $\xi$  电位。对氟碳铈矿表面来说, 除了  $RE^{3+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$  外,  $H^+$  和  $OH^-$  也是定位离子, 它们控制着氟碳铈矿晶格阳离子  $RE(III)$  的溶解及溶液中  $RE(III)$  的活度。 $RE(III)$  的水化能较

高, 极易产生水化作用生成具有强表面活性的羟基络合物离子, 并能强烈吸附在氟碳铈矿的 Stern 层面上。在水溶液中,  $RE(III)$  的水解反应为:



根据  $RE(III)$  羟基络合物的稳定性常数和溶液平衡关系, 绘制如图 6 所示的  $RE(III)$  溶液平衡图。

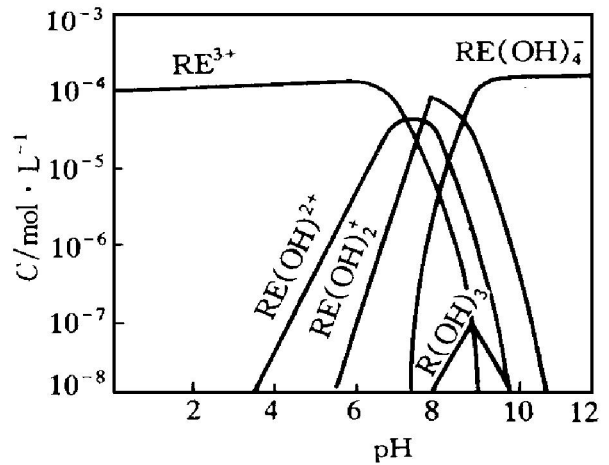


图6  $1 \times 10^{-4}$  mol/L  $RE(III)$  的溶液平衡图

由图 2 和图 6 知, 在高 pH 值下, 由于  $OH^-$ ,  $RE(OH)_4^-$  的吸附, 氟碳铈矿表面荷负电, 当  $pH < 8$ ,  $RE$  以  $RE(III)$ 、 $RE(OH)_2^+$ 、 $RE(OH)^{2+}$  形式存在于表面而荷正电。氟碳铈矿与 1-羟基-2-萘羟肟酸作用后其  $\xi$  电位整体向负值方向移动, 零电点由  $pH 8.0$  移至  $pH 5.9$ , 并且  $\xi$  电位负峰值与吸附量的峰值几乎同时出现。说明氟碳铈矿表面吸附了带负电荷 1-羟基-2-萘羟肟酸根离子。捕收剂在矿物表面以离子形式吸附有两种可能, 既可能是化学吸附,

也可能是静电吸引力产生的物理吸附。阴离子捕收剂 1-羟基-2-萘羟肟酸在大于零电点的 pH 区域内, 仍能吸附于带负电的氟碳铈矿表面且使其表面电位变得更负, 由此可以推断, 1-羟基-2-萘羟肟酸根离子不是靠静电吸引力在氟碳铈矿表面上吸附, 而是进入氟碳铈矿双电层的紧密层, 发生了化学吸附作用。

### 3.2 吸附方程

图 3 表明,  $\lg \Gamma - \lg C$  为一直线关系, 符合 Freundlich 方程  $\Gamma = KC^{1/n}$ 。由此可得 1-羟基-2-萘羟肟酸在氟碳铈矿上的吸附方程为

$$\Gamma = 6.76 \times 10^{-2} \cdot C^{1/1.02}$$

Freundlich 吸附方程是在吸附产物是多层的, 不均匀的前提下推导出来的, 按照表面化学对典型等温方程式的解释, 1-羟基-2-萘羟肟酸在氟碳铈矿表面的吸附是多层的, 不均匀的吸附, 结合表面  $\xi$  电位结果可知, 第一层是化学吸附, 其余是物理吸附。由 Freundlich 公式中  $1/n$  的意义表明, 1-羟基-2-萘羟肟酸在氟碳铈矿上的吸附是牢固的、稳定的。

图 4 结果说明 1-羟基-2-萘羟肟酸在氟碳铈矿表面吸附量与平衡时间, 即  $t/\Gamma - t$  有很好的线性关系, 它的吸附关系符合  $t/\Gamma = 1/(K\Gamma_\infty^2) + t/\Gamma_\infty$  二级吸附速率方程式。由图 4 可得其吸附速率方程为:

$$t/\Gamma = 1/[2.64 \times 10^5 \times (1.64 \times 10^{-6})^2] + t/(1.64 \times 10^{-6})$$

因此得吸附速率常数为  $K = 2.64 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 3.3 1-羟基-2-萘羟肟酸与 RE(III) 螯合特性

1-羟基-2-萘羟肟酸与 RE(III) 螯合作用主要决定于该药剂极性基团的性能。下面从药剂基团电负性理论角度确定 1-羟基-2-萘羟肟酸的键合原子。

电负性采用 Pauling 电负性标度, 基团电负性用王淀佐推荐的方法<sup>[2]</sup> 计算(均只考虑萘环上第一个与基团相邻的 C 原子)。

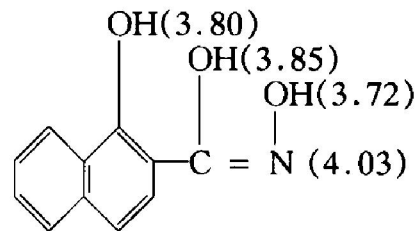
$$X_g = 0.31[(n^* + 1)/r] + 0.5$$

其中:

$$n^* = (N - P) + \sum 2m \frac{X_A}{X_A + X_B} + \sum S \frac{X_B - X_A}{X_B + X_A} + \sum \frac{2m_i + S_i}{a_i} \left( \frac{X_{i+1} - X_i}{X_{i+1} + X_i} \right)$$

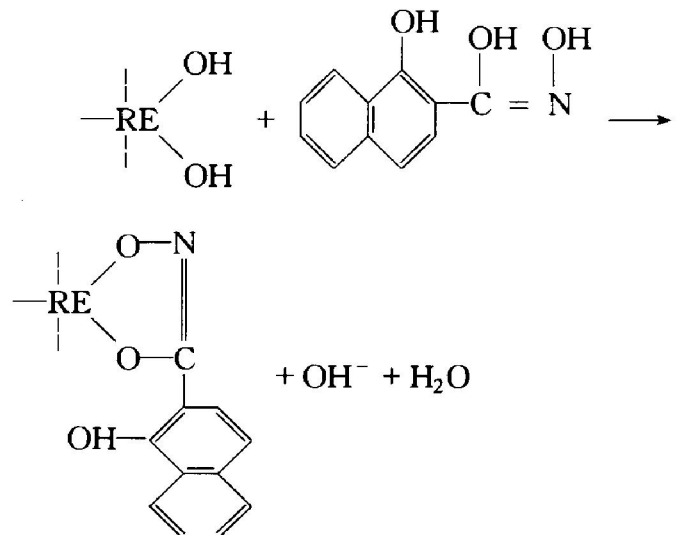
式中  $X_g$ —基团电负性,  $n^*$ —有效价电子,  $r$ —共价半径,  $N$ —直接键合原子(A)的价电子数,  $P$ —A 被相邻原子(B)键合的电子数,  $X$ —原子电负性,  $i$ —基团中原子序号数,  $m$ —AB 键上电子对数,  $s$ —未成键电子数,  $a$ —隔离系数(= 2.7)。

将已知数据代入上式得萘环上各基团 N 原子和 O 原子电负性值为:



计算结果表明, 萘环上基团中 N 原子获得电子能力较 O 原子强, 即 O 原子给电子倾向性比 N 原子大。根据络合物化学理论, 应是萘环上羟肟基团的两个 O 原子作为键合原子提供电子与 RE(III) 螯合生成稳定的五元环螯合物, 使氟碳铈矿表面具有更强的疏水性。

红外吸收光谱(图 5)的结果进一步证实了在氟碳铈矿表面有 C—O—RE 及 N—O—RE 键生成。因此, 1-羟基-2-萘羟肟酸在氟碳铈矿表面发生的化学吸附模型为:



## 4 结论

1-羟基-2-萘羟肟酸与氟碳铈矿的作用机理是以化学吸附及生成 O·O 型五元环(O—C=N—O—RE(III)—O)的表面螯合物的表面反应为主,同时兼有多层的、不均匀的物理吸附。表面 RE(III) 决定了氟碳铈矿的浮选行为。

1-羟基-2-萘羟肟酸在氟碳铈矿表面的吸附方程为:  $\Gamma = 6.76 \times 10^{-2} \cdot C^{1/1.02}$ , 吸附速率方程为:  $t/\Gamma = 1/[ (2.64 \times 10^5 \times (1.64 \times 10^{-6})^2 ] + t/(1.64 \times 10^{-6})$ , 吸附速率常数  $K = 2.64 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。吸附规律与浮选结果一致。

## 参考文献

- 1 任俊. 金属学报, 1993, 29(6): B241-245.
- 2 ДВРМИНЕНЮ Д И. 国外金属矿选矿, 1974, 12(7-8): 29.
- 3 向井滋. 浮选, (日文), 1984, (31): 209.
- 4 ЛДАКИНИ Н, МЕЛХХВ М. 国外金属矿选矿, 1964, 2(5): 21.
- 5 张泾生等. 矿冶工程, 1983, 4(2): 23.
- 6 罗家珂等. 见: 选矿及提取冶金国际会议论文集. 北京: 中国选矿情报网, 1984: 476.
- 7 任俊. 有色金属(选矿部分), 1990, (4): 16.
- 8 张新民. 稀土, 1987, 8(2): 25.
- 9 任俊. 有色金属(选矿部分), 1989, (6): 15.
- 10 余永富等. 矿山, 1988, 4(2): 15.
- 11 肖越信等. 稀土, 1989, 10(3): 26.
- 12 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 111.

# FLOTATION MECHANISM OF BASTNAESITE WITH 1-HYDROXY-2-NAPHTHYL HYDROXAMIC ACID

Ren Jun, Lu Shouci

*P. O. Box 614, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*

Chi Ruan

*Tsinghua University, Beijing 100084*

**ABSTRACT** The collecting behaviour of bastnaesite with 1-hydroxy-2-naphthyl hydroxamic acid was investigated and its mechanism was discussed by  $\xi$  potential measurement, law of adsorption, means of theoretical calculation on the group electronegativity and method of infrared absorption spectrum. The result showed that two oxygen atoms from 1-hydroxy-2-naphthyl hydroxamic acid chelate RE(III) on the surface of bastnaesite forms five-chain O—C=N—O—RE(III)—O chelate which is chemically adsorbed on the surface of bastnaesite, together with the polylamine. The nonhomogeneous physical adsorption equation is  $\Gamma = 6.76 \times 10^{-2} \cdot C^{1/1.02}$ . The constant of adsorption velocity is  $K = 2.64 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

**Key words** 1-hydroxy-2-naphthyl hydroxamic acid flotation bastnaesite

(编辑 吴家泉)