

盐类矿物的浮选溶液化学^①

肖力平

陈 荃

(美国哥伦比亚大学亨利克鲁姆矿业学院) (中南工业大学)

摘 要

浮选剂、矿物和溶液的化学平衡,是决定复杂浮选体系行为的重要因素,盐类矿物如方解石、磷灰石等在水溶液中是微溶的,其溶解矿物的离子进入体相溶液后,与其它矿物相互作用会导致矿物的表面转化;也能与各种浮选剂相互作用形成表面或体相沉淀,使浮选失去选择性。该文讨论了这些盐类矿物的溶液平衡及其与药剂间的相互作用。通过控制这些相互作用和溶液化学平衡能够获得较好的浮选选择性。

关键词: 盐类矿物 油酸盐 磺酸盐 溶液化学

对浮选体系具有决定性影响的物理化学相互作用,是由矿物、浮选药剂、水和气泡或油滴等组分的性质决定的,这些组分在水溶液中多有自己的特征化学平衡,某一组分的存在将会使其它组分的化学平衡变得异常复杂。这些相互作用包括表面活性剂的自聚合作用,固体的溶解和被溶矿物离子的水解、络合、沉淀以及与溶液中各种浮选药剂的相互作用。除了各种吸附以外,发生于固-液界面类似于体相反应的几种反应,对浮选药剂的吸附及浮选也有决定性作用。特定的表面化学转化则将决定矿物表面的疏水性。

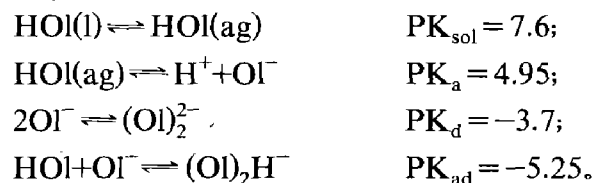
已经在白钨矿、黑钨矿等盐类矿物的浮选化学方面做了大量工作^[1-6]。但是,由于化学组成的相似性和矿物的半可溶性,使浮选过程复杂化和选择性差;我们的前期工作则表明,表面转化和溶解的矿物离子-浮选药剂相互作用是浮选选择性差的主要原因^[7-9]。所以,弄清溶液化学平衡对提高浮选的选择性是很有帮助的。基于本文研究了浮选剂、矿物-溶液、矿物-浮选剂三种类型的溶液平衡及其对浮选

的意义。

1 浮选剂溶液平衡

除硫化矿外,大多数矿物的浮选都需要长链表面活性剂,它们在溶液中的行为取决于极性基、非极性基和溶剂的性质。

水解性浮选剂缔合后,对吸附和浮选性能均有影响。例如,油酸 pH 值较高时解离形成离子(R^-),pH 值较低时以中性分子(RH)的形式存在^[10,11],pH 值居中时,此油酸离子和中性分子缔合成离子-分子络合物。由于捕收剂浓度的增大,溶液中的捕收剂会形成胶束或沉淀。此外,在胶化之前表面活性剂离子能形成其它形式的聚合物如二聚物(R_2^-)。油酸溶液平衡如下^[12]:



根据文献[13]可知:(1)在给定浓度下油酸

①于1992年4月25日收到

沉淀的 pH 值为 7.45; (2) 高于此 pH 值时油酸离子单体和二聚体的活度几乎保持恒定, 低于此 pH 值时则浓度急剧下降; (3) 酸-皂 (R_2H^-) 的活度在中性 pH 范围出现一最大值。另一方面, 阳离子浮选剂如十二胺的溶液平衡也与油酸盐类似^[14], pH 高时中性胺分子 (RNH_2) 沉淀, pH 酸性范围时形成 RNH_2^+ 和 $(RNH_2)^{2+}$ 。溶液 pH 值的变化再一次表明捕收剂离子-分子络合物有最大值。

强离子化型表面活性剂如十二烷基磺酸盐, 即使在浓度较高时也不会形成显著量的酸-皂 (R_2H^-), 但可望形成二聚体 (R_2^{2-})。又据文献[13], 不同磺酸盐的组分分布表明: R_2^{2-} 在整个 pH 范围内都存在, 但是酸-皂及中性酸分子仅在较低的 pH 值下, 才以可比较的数量存在。

2 矿物-溶液平衡

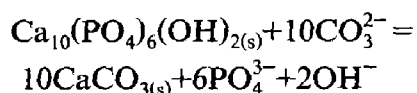
盐类矿物颗粒与水接触时会发生溶解, 溶解量依矿物种类和药剂的浓度而定。溶解的矿物离子又能进一步反应, 如水解、络合、吸附甚至表面或体相沉淀。所有这些反应的复杂平衡可用于确定矿粒的表面性质及它们的浮选行为^[7,15], 例如, 在大气条件下磷酸盐矿物在水中溶解时将伴随发生溶解离子的水解和络合。根据各种溶液平衡和化学计量限制计算可知: 在酸性 pH 范围内 Ca^{2+} 占优势, 而在碱性 pH 范围内 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 占优势。磷灰石中磷酸根组分主要是随 pH 值而变的 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 。

文献[7]和[16]用 ζ -电位数据揭实了微溶盐类矿物的溶解离子对界面性质的影响, 这些 ζ -电位是方解石-磷灰石分别在水中和彼此的上层清液中获得。当磷灰石处于方解石的上层清液中时, 它的 ζ -电位转化为方解石在水中的 ζ -电位。从而可以认为磷灰石的表面转化成了方解石, 反之亦然。这使人们注意到了这些转换对选择性浮选的意义。

根据有关的矿物溶解平衡, 可以用热力学

稳定性图预测由溶解离子反应引起的矿物表面转化。方解石/磷灰石/白云石非均质体系可用图 3b 解释。与各固相处于平衡状态的 Ca^{2+} 活度表明, 方解石和磷灰石的表面转化点是 $pH=9.3$; 大于此 pH 值, 磷灰石没有方解石稳定, 从而在磷灰石-方解石体系中的磷灰石表面转化为方解石。与此类似, 方解石-白云石和磷灰石-白云石的转化点分别为 $pH 8.2$ 和 8.8 。

磷灰石转化为方解石的溶液条件, 可以由这一过程的化学反应更方便地确定如下



可见, 如果溶液中碳酸根离子的总浓度大于某一临界值, 磷灰石就可转化为方解石。实际上 pH 值较高时, 空气中的 CO_2 溶解产生的碳酸根浓度就大大超过了磷灰石转化为方解石所需的碳酸根浓度。尽管这种转化的动力学尚不清楚, 但是在决定矿物表面特性时, 这种反应都是至关重要的。图 3a 所示的界面动电位结果和表面分析数据^[7]为磷灰石或方解石表面转化层的存在提供了有力的凭证。

已经建立起类似化学平衡的非均质体系还有方解石、菱镁矿、白云石、石膏、黑钨矿等等^[6,7,16]。

综上, 盐类矿物的溶解平衡显然对决定矿粒表面的性质起重要作用, 而应用表面活性剂使矿粒选择性疏水化是浮选分离的关键。所以下面将讨论溶解矿物与浮选剂间的相互作用及其在浮选中的应用。

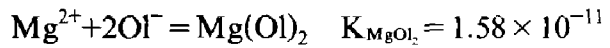
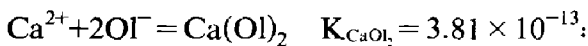
3 矿物-浮选剂平衡

有矿物和浮选剂存在的水溶液化学平衡将比仅有矿物或浮选剂时复杂得多。除了浮选剂在固-液界面吸附之外还有溶解矿物组分与浮选剂离子的相互作用。还应注意到在某些情况下, 吸附过程与体相相互作用有相似性; 而在另外一些情况下, 化学吸附的溶液条件与表面活性剂在界面区域表面沉淀的条件一致, 因

而, 可以认为化学吸附实际上就是一种表面沉淀现象。

文献[15]及[17, 18]揭示油酸在细晶磷灰石和白云石上的过渡型吸附等温线的斜率在油酸浓度为 10^{-4} kmol/m³ 处发生变化, 且浓度大于 1.7×10^{-4} kmol/m³ 时两等温线的斜率均较大, 即消耗了更多的油酸根离子。同时, 对吸附实验样品上层清液中的溶解矿物离子进行分析(图 1)表明: 对于细晶磷灰石当油酸浓度大于 1.0×10^{-5} kmol/m³ 后, 对于白云石当油酸浓度大于 3.0×10^{-5} kmol/m³ 后, 上层清液中的 Ca、Mg 浓度迅速减少, 表明在这种条件下的钙、镁离子与油酸发生了体相沉淀。就象已经看到的那样, 在低浓度区 ($C_{O1} < 10^{-4}$ kmol/m³), 等温线的上升表示油酸在两矿物表面依靠化学键引起的吸附占主导地位, 而没有形成任何沉淀; 在中浓度区 ($C_{O1} 10^{-4}$ kmol/m³ 附近), Ca、Mg 的油酸盐达到了界面区域的极限溶解度, 但达不到体相溶液的溶解度极限, 也就是说在这两种矿物表面发生了表面沉淀; 在高浓度区间 ($C_{O1} > 5 \times 10^{-4}$ kmol/m³), 占主导地位是在矿物表面和溶液体相内形成的 Ca、Mg 类油酸盐沉淀^[18,19]。

钙、镁离子与油酸根生成沉淀时的主要化学平衡为^[20,21]:



在矿物表面或体相形成 Ca、Mg 油酸盐会导致表面和体相沉淀。在白云石/油酸盐和细晶磷灰石/油酸盐体系中形成 CaOI₂ 和 MgOI₂ 沉淀的起点可由它们的溶度积计算, 结果示于图 1(a)和(b)中。由 CaOI₂ 和 MgOI₂ 的溶度积数据计算的油酸盐起始沉淀浓度与实测结果吻合得很好。在白云石/细晶磷灰石体系中, 表面和体相沉淀在矿物浮选中的作用可由相互关联的浮选和表面沉淀起始浓度来解释。表面活性剂的优先分隔体相沉淀与表面沉淀相反, 似乎对白云石和细晶磷灰石浮选有不利影响, 研究了白云石和细晶磷灰石的浮选行为与油酸盐浓度和 pH 的关系(图 2(a))。由图 2(a)可见, 白云石和细晶磷灰石的可浮性非常相似; 对油酸盐浓度都很敏感。从图 2(b)可见, 在 pH 大于 9.0 时选择性浮选细晶磷灰石或 pH 小于 5 时选择性浮选白云石是可能的。然而白云石和细晶磷灰石二元混合矿的浮选选择性并不好(表 1)。

油酸盐浮选的主要问题是油酸溶解度低和抗高价阳离子能力弱。已发现用羟乙基磺酸盐作捕收剂浮选白云石和细晶磷灰石可以避免这种沉淀^[9]。辛基苯磺酸盐和羟乙基磺酸盐在白云石和细晶磷灰石上的吸附等温线示于图 3。

辛基苯磺酸盐在这两种矿物上的吸附等温线是 4 段 S 型, 羟乙基磺酸盐的吸附等温线是

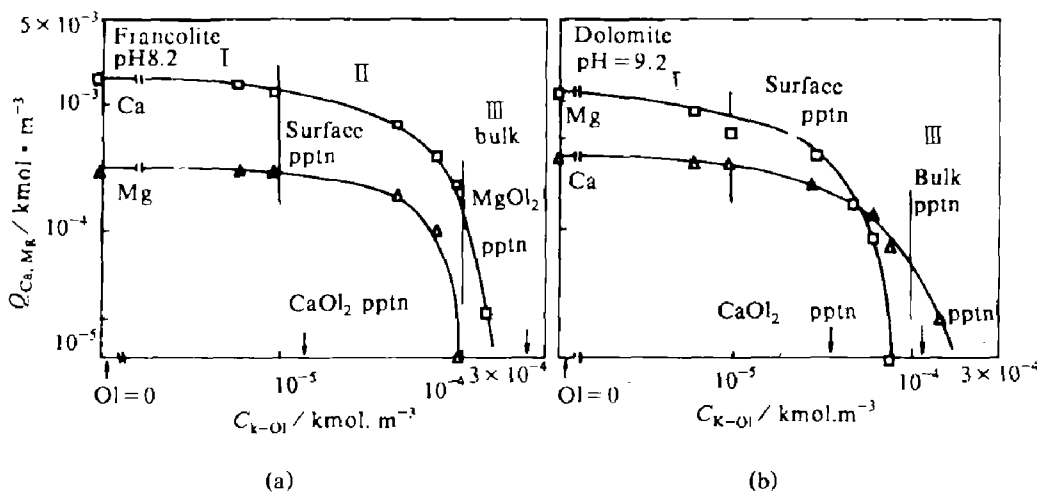


图 1 细晶磷灰石(a)和白云石(b)中 Ca、Mg 的溶解量 $Q_{Ca, Mg}$ 与油酸盐浓度 C_{K-OI} 的关系

表1 白云石和细晶磷灰石二元混合矿的分离

条件	品位/%	回收率/%
[油酸钾] = $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH = 5.2	58.0	85.0 (白云石)
pH = 9.0	58.7	86.1 (细晶磷灰石)
[油酸钾] = $7.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, [羟乙基磷酸盐] = $7.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, pH = 5.0	77.0	92.0 (白云石)

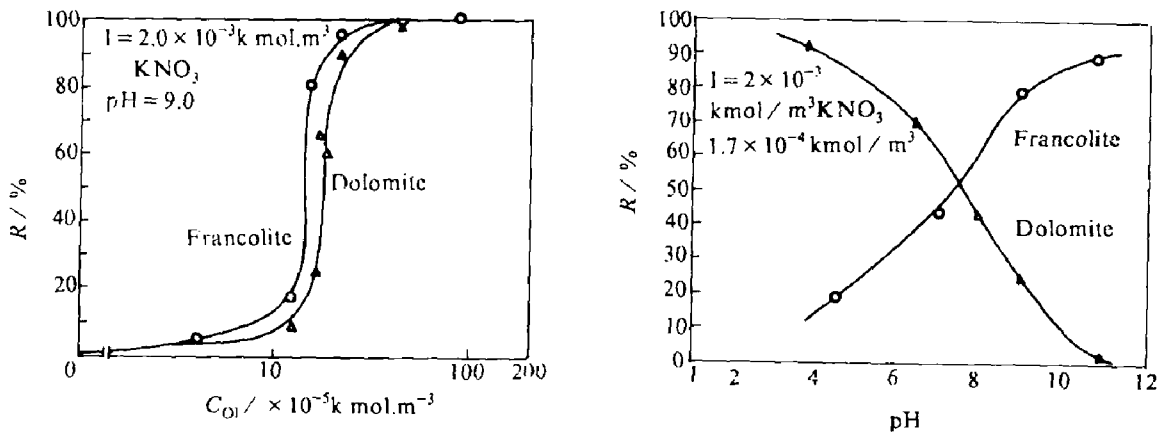


图2 细晶磷灰石和白云石浮选回收率 R 与酸盐浓度 C_{OI} 或 pH 值的关系

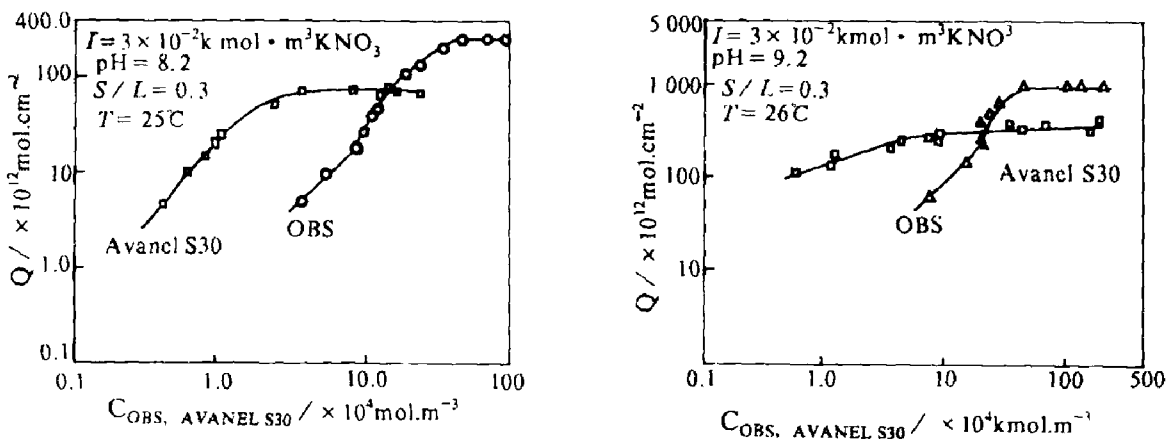


图3 辛基苯磷酸盐(Avanel S30)及辛基苯磷酸盐(OBS)的吸附等温线—吸附量 Q 对残留磷酸盐浓度 C

(a)—细晶磷灰石; (b)—白云石

典型的兰格缪尔型，只有一个上升段和一个平顶区。对比这两种表面活性剂的吸附等温线可知，达到平顶区以前，羟乙基磷酸盐在矿物上的吸附多于辛基苯磷酸盐，但是在平顶区却显著减少。平顶区吸附量的减少可能是由于羟乙基基团与矿物表面的特种相互作用或位阻效应(庞大的水化羟乙基基团妨碍了烃链的紧密堆积)的缘故。

通过对上层清液中溶解的钙和镁分析(图4和图5)表明，辛基苯磷酸盐浓度大于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时可形成二磷酸钙沉淀但不能形成二磷酸镁沉淀(图4(a)和(b))。辛基苯磷酸盐浓度为 $3 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时二磷酸钙沉淀可以重新溶解。这是由于胶束的增溶作用引起的^[22]。然而在白云石、细晶磷灰石/羟乙基磷酸盐体系中，在试验的浓度范围内钙、镁离

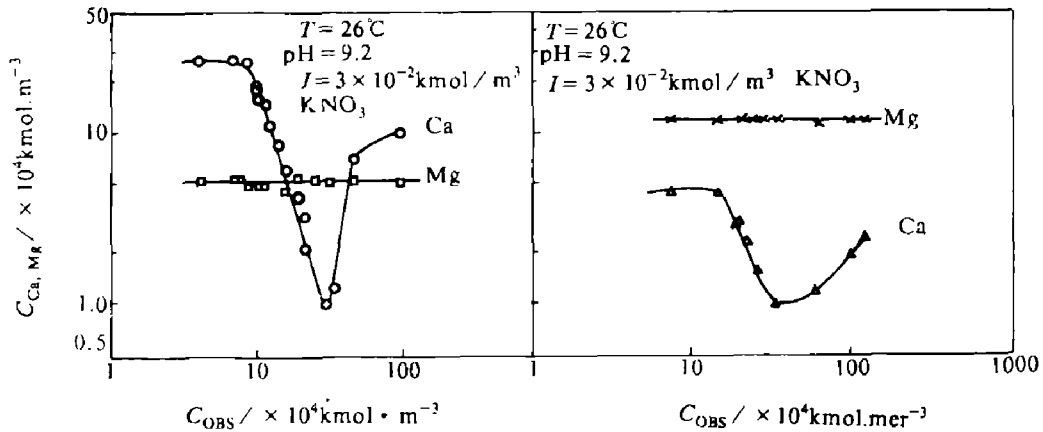


图 4 细晶磷灰石(a)和白云石(b)中 Ca、Mg 溶解度 $C_{Ca,Mg}$ 与残留的辛基苯磺酸盐浓度 C_{OBS} 的关系

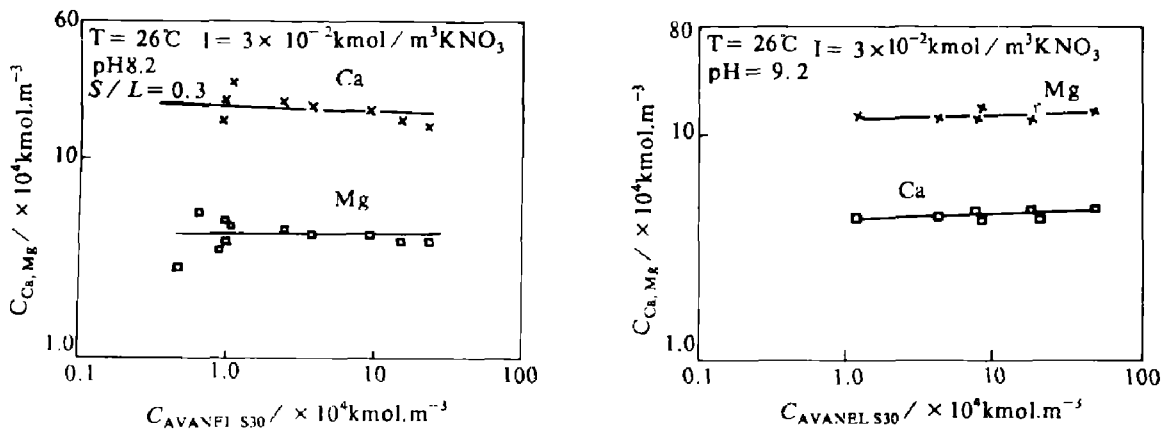


图 5 细晶磷灰石(a)和白云石(b)中 Ca、Mg 溶解度 $C_{Ca,Mg}$ 与羟乙基磺酸盐浓度 $C_{AVANEL S30}$ 的关系

子含量保持恒定, 表明没有任何沉淀形成(图 5)。这是由于在磺酸盐的烃链上增加了羟乙基从而增强了表面活性剂对盐的抵抗能力。

用油酸和羟乙基磺酸盐的混合物作捕收剂, 油酸的水平择在形成油酸钙沉淀之前($7.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 见图 1), 仅在酸性范围内可以从白云石和细晶磷灰石(1:1)的二元混合料中选择性地浮选出白云石(品位 77%, 回收率 92%, 见表 1)。当使用油酸和羟乙基磺酸盐的混合物时药剂耗量可减少一半(总浓度为 $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)。

进一步提高选择性的可以控制的因素包括 pH 值、浮选剂浓度、离子强度、温度和调浆。化学物质的作用在不同的体系中是不一样的, 可能包括固体表面性质的转换和离子的络合, 从而引起矿物的活化或表面活性剂的沉

淀。

4 结论

浮选体系中浮选剂及微溶盐类矿物的溶液化学是复杂的, 并且决定着混合体系矿物的浮选行为。盐类矿物, 如白云石、磷灰石和细晶磷灰石, 溶解形成溶解矿物离子, 主要取决于溶液条件如 pH 值、离子浓度。这些溶解离子与矿物相互作用可导致表面转化, 与油酸根相互作用可导致表面或体相沉淀。通过对许多体系如油酸盐/白云石和磺酸盐/细晶磷灰石/白云石的吸附和浮选研究表明, 这些沉淀可以通过选择适当的浮选剂和溶液条件来控制以获得较好的浮选选择性。

(董宏军 译)

参考文献

- 1 Hanna H S and Somasundaran P. In: Fuerstenau M C ed. Flotation—A M Gaudin Memorial Volume, Vol. 1, N. Y.: AIME, 197—272.
- 2 Lawver J E, Weigel R L, Snow R E and Huang C L. In: Proceedings of XIVth Int. Miner. Process. Congress, Session IV—Flotation, Paper IV—20, Toronto.
- 3 Moudgil B M and Somasundaran P. In: Somasundaran P ed. Advances in Mineral Processing Colorado: SME / AIME, 1986, 426—41.
- 4 Somasundaran P, Xiao L P and Wang D Z. SME preprint 90—188, 1990 Annual Meeting of AIME / SME, Denver, Colorado: 1990 Mineral & Metall. Process., AIME / SME, in print to be published in 1991.
- 5 Somasundaran P, Wang D Z and Xiao L P Solution Chemistry of Reagents in Mineral Processing, Elsevier Science Publishers B. V., to be published 1991.
- 6 Wang D Z and Hu Y H. Solution Chemistry of Flotation, Changsha, Hunan Scientific Press, 1989.
- 7 Somasundaran P, Amankonah J O and Anathapadmanabhan K P., Colloids and Surfaces, 1985, 15, 309—33.
- 8 Somasundaran P and Anathapadmanabhan K P, In: Somasundaran P ed., Advances in Mineral Processing, SME / AIME, Colorado, 1986, 137—53.
- 9 Xiao L P, Viswanathan K V and Somasundaran P. In: Li S *et al* eds, Extractive Metallurgy and Material Sci.—Proceed. Inter. Sym, Changsha, China, 1987, 110—20.
- 10 Somasundaran P. Int. J. Miner. Process., 1976, 3, 35—40.
- 11 Anathapadmanabhan K P and Somasundaran P. In: Yarar B ed, Interfacial Phenomena in Mineral Processing, Engineering Foundation, N Y., 1980, 207—27.
- 12 Anathapadmanabhan K P and Somasundaran P., J. Colloid Interface Sci. 1988, 22(1): 104—9.
- 13 Anathapadmanabhan K P. D. E. S. Thesis, Columbia University. 1980.
- 14 Anathapadmanabhan K P, Somasundaran P and Healy T. W. Trans. SME / AIME, 1980, 266, 2003—9.
- 15 Xiao L P, Viswanathan K V and Somasundaran. 1988, SME preprint 88—189, 1988 Annual Meeting of AIME / SME, Phoenix, Arizona Mineral & Metall. Process., AIME / SME, May 1989, 100—3.
- 16 Amankonah J O and Somasundaran P. Colloids and Surfaces, 1985, 15: 335—353.
- 17 Xiao L P *et al.* to be published on J. Colloid Interface Sci.
- 18 Xiao L P *et al.*, In: Proceed. 17th Inter. Mineral Process. Congress. 1991.
- 19 Xiao L P. D. Eng. Sc. Thesis, Henry Krumb School of Mines, Columbia University; Uniform Press, Michigan, 1990.
- 20 Leja J. Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, N. Y., 1982, 295.
- 21 Somasundaran P and Hu Y H. In: Mishra ed, Adsorption and Surface Chemistry of Hydroxyapatite, Plenum, N. Y., 1984, 129—49.
- 22 Somasundaran P. *et al.*, Soc. Petroleum Eng. J., 1984, Dec: 667—74.

(上接 P7)

- 11 Seward T M. In: Foster R P Ed, Gold' 82, the geology, geochemistry and genesis of gold deposits, Rotterdam, Balkman, 1984.
- 12 Barnes H L. In: Barnes H L Ed, Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd edition. N. Y.: John Wiley Sons, 1979.
- 13 Rose A *et al.* In: Barnes H. L, Ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd edition. N. Y.: John Wiley Sons, 1979.
- 14 Barton M D. Econ. Geol., 1980, 75: 303—316.
- 15 Henly R W. Chem. Geol., 1973, (11): 73—87.
- 16 涂光炽等. 中国层控矿床地球化学, 第三卷. 北京: 科学出版社, 1988.
- 17 Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry, 2nd edition. Berlin: Springer-Verlag, 1980.
- 18 Ohmoto H. Econ. Geol., 1972, 67: 551—579.
- 19 Zartman R E. Haines S M. Geochimica et Cosmochimica Acta., 1988, 62: 1327—1339.
- 20 汪东波等. 地质找矿论丛, 1991, 6(1).