

萤石-白钨矿浮选分离体系中硅酸钠的溶液化学行为

孙 伟, 唐鸿鹄, 陈 臣

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 针对传统溶液化学算法难以处理复杂溶液体系的问题, 采用 Newton-Raphson 数值算法对复杂溶液体系进行溶液化学计算, 利用硅酸钠添加总浓度代替活度绘制新型组分浓度图, 研究硅酸钠在萤石白钨矿浮选分离中的作用机理。通过进行纯矿物浮选实验、Zeta 电位测试, 结合组分浓度图, 初步确定硅酸钠在油酸钠浮选分离萤石白钨矿中的主要抑制机理是在萤石表面选择性地生成了硅酸钙沉淀, 相关的 XPS 分析结果进一步证实了这一结论。结果表明, 在适量硅酸钠抑制条件下可以选择性地分离萤石和白钨矿, 该溶液化学新方法在分析和预测盐类矿物浮选过程中具有很好的实践指导意义。

关键词: 硅酸钠; 萤石; 白钨矿; 溶液化学计算; 盐类矿物浮选; XPS 分析

中图分类号: TD923

文献标志码: A

Solution chemistry behavior of sodium silicate in flotation of fluorite and scheelite

SUN Wei, TANG Hong-hu, CHEN Chen

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

Abstract: Complex solution system can be difficult to deal with by conventional solution chemistry calculation. In order to avoid this problem and investigate the influence of sodium silicate on the flotation of scheelite from fluorite, Newton-Raphson method was applied to solution chemistry calculation. And a new kind of species distribution diagram was drawn in terms of changing the total concentration of sodium silicate rather than the activity of silicate or hydrogen ion. According to the study of single-mineral flotation tests, electrokinetic measurements and species distribution diagrams, the selective surface precipitation of calcium silicate on the fluorite was identified to be the major depression mechanism of fluorite in the flotation of separating scheelite from fluorite using sodium silicate as the modifier and sodium oleate as the collector. X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) analyses also provided strong evidence for this conclusion. The results show that the selective depression of scheelite flotation from fluorite can be achieved under conditions of moderate depression. The evaluated surface precipitation concentrations are in good agreement with the results of flotation experiments and XPS analysis results. This study also confirms that solution chemistry calculation with Newton-Raphson method has practical value in the interpretation and prediction of mineral flotation.

Key words: sodium silicate; fluorite; scheelite; solution chemical calculations; salt-type mineral flotation; XPS analysis

硅酸钠是浮选过程中广泛应用的一种调整剂^[1]。许多学者研究了其在浮选过程中的抑制作用, 提出了很多硅酸钠的作用机制。但这些机制在预测硅酸钠在

浮选中的影响时并不十分有效^[2-3]。溶液化学计算是分析化学、浮选体系^[4]、化学浸出、湿法冶金^[5]等过程中一类十分重要的问题, 此类计算问题通常需要花费大

量的时间来解决^[6]。简单的溶液体系计算可通过代数方法完成, 而复杂体系溶液化学计算往往难以利用类似方法处理。LEGGETT^[7]指出了有效快速解决这类问题的一些方法, 并将这些方法分为两大类: 第一类方法是吉布斯自由能最低法^[8], 此法将平衡问题转化为全局最优解问题, 适合于多相体系^[9-10]; 第二类方法是平衡常数法, 此法通过求解从平衡问题中得到的一系列非线性代数方程进行, 相对第一类方法更为简单、高效^[11]。国内学者提出了一些对复杂平衡体系进行计算的较好方法, 如逐步迭代法^[12]和双平衡电算法^[13-14]。然而, 当平衡中存在沉淀等相变过程时, 相关的溶液化学计算变得较难处理。此外, 实际浮选分离体系的研究中还存在许多非理想态的操作条件, 如浮选药剂往往以分子形式添加到溶液中, 而在一般的计算过程中往往以药剂离子形式代替药剂添加的总量进行计算^[15]。

本文作者旨在提出一种研究盐类矿物浮选体系药剂作用机理的溶液化学计算新方法。以硅酸钠为对象, 以萤石白钨矿浮选体系为例, 采用 Newton-Raphson 溶液化学算法, 利用硅酸钠添加总浓度代替活度绘制新型组分浓度图, 结合纯矿物浮选实验、Zeta 电位测试和 XPS 分析, 研究硅酸钠在油酸钠浮选分离萤石白钨矿中的主要影响。

1 实验

1.1 纯矿物制备

白钨矿取自青海省同德县克穆达矿业有限公司, 萤石矿样购于长沙市大托矿石粉厂。两种单矿物经锤碎、手选和提纯等处理, 化验合格后用瓷球磨磨至粒度小于 0.074 mm, 并用蒸馏水多次冲洗晾干后供试验研究用。X 射线衍射(XRD)和化学分析结果表明, 萤石的纯度达到 99.5%, 白钨矿的纯度达到 95%, 白钨矿中 5%的杂质为石英。

1.2 单矿物浮选实验

单矿物浮选在 XFG 型挂槽式浮选机中进行, 转速为 1 600 r/min。试验每次称取 2.0 g 矿样放入浮选槽中, 加入适量蒸馏水后搅拌 2 min, 再加入调整剂硅酸钠溶液搅拌 3 min, 最后加入捕收剂油酸钠(油酸钠用量 2×10^{-4} mol/L)搅拌 3 min, 浮选刮泡 3 min。浮选完成后将所得产品烘干称量, 计算浮选回收率。单矿物浮选试验流程图见图 1。

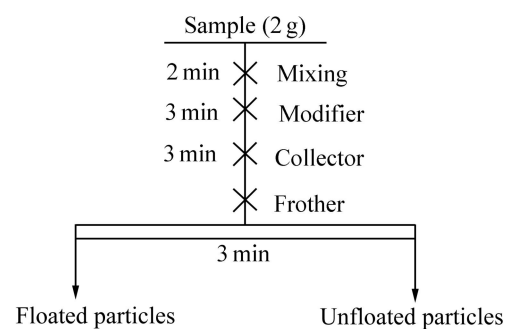


图 1 单矿物浮选试验流程

Fig. 1 Flowchart of flotation test

1.3 Zeta 电位测试

试验采用 DELSA-440SX 型 ZETA 电位分析仪测定矿物表面 Zeta 电位, 具体试验步骤如下: 取纯矿物样品在玛瑙研钵中磨细至粒径小于 2 μm , 每次称取矿样 20 mg 置于 50 mL 烧杯中, 加入 40 mL 蒸馏水, 用磁力搅拌器调浆 1 min; 然后按照与单矿物浮选试验相同的调浆条件加药剂, 用磁力搅拌器搅拌 3 min 后, 静置 5 min, 抽取上层悬浮液注入样品池, 在 Zetaplus Zeta 分析仪上进行矿物表面 Zeta 电位测量。每个样品测量 3 次, 取平均值。

1.4 XPS 检测

采用英国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 K-Alpha 1063 型 X 射线光电子能谱仪进行检测。X 射线源为功率 72 W 的 Al K_{α} 微聚集单色器, 分析器为 180° 双聚集半球分析器-128 通道探测器, 测试真空度为 1×10^{-7} Pa。数据分析采用 Thermo Advantage software 软件进行, 以 C 1s 的 284.6 eV 为标准进行标定。

样品制备过程如下: 称取 2.00 g 纯矿物, 置于 40 mL 浮选机中, 加入适量的蒸馏水, 按单矿物浮选流程调浆、加药剂, 然后用离心沉降机进行固液分离, 沉淀用去离子水清洗 3 次, 自然晾干后进行 XPS 检测。

1.5 溶液化学计算 MATLAB 程序

为了高效地实现溶液化学计算的新方法, 本文作者编写了大量 MATLAB 程序来实现溶液化学的 Newton-Raphson 算法, 同时利用 MATLAB 中的绘图模块, 绘制出用硅酸钠添加总浓度代替硅酸根离子活度的新型组分浓度图。程序首先计算出临界沉淀浓度, 再以此临界沉淀浓度分段进行后续溶液化学计算, MATLAB 计算主程序中 Newton-Raphson 算法的流程如图 2 所示。图 2 中第一重循环用于实现硅酸钠添加总浓度的控制, 第二重循环用于实现非线性方程组的求解计算。

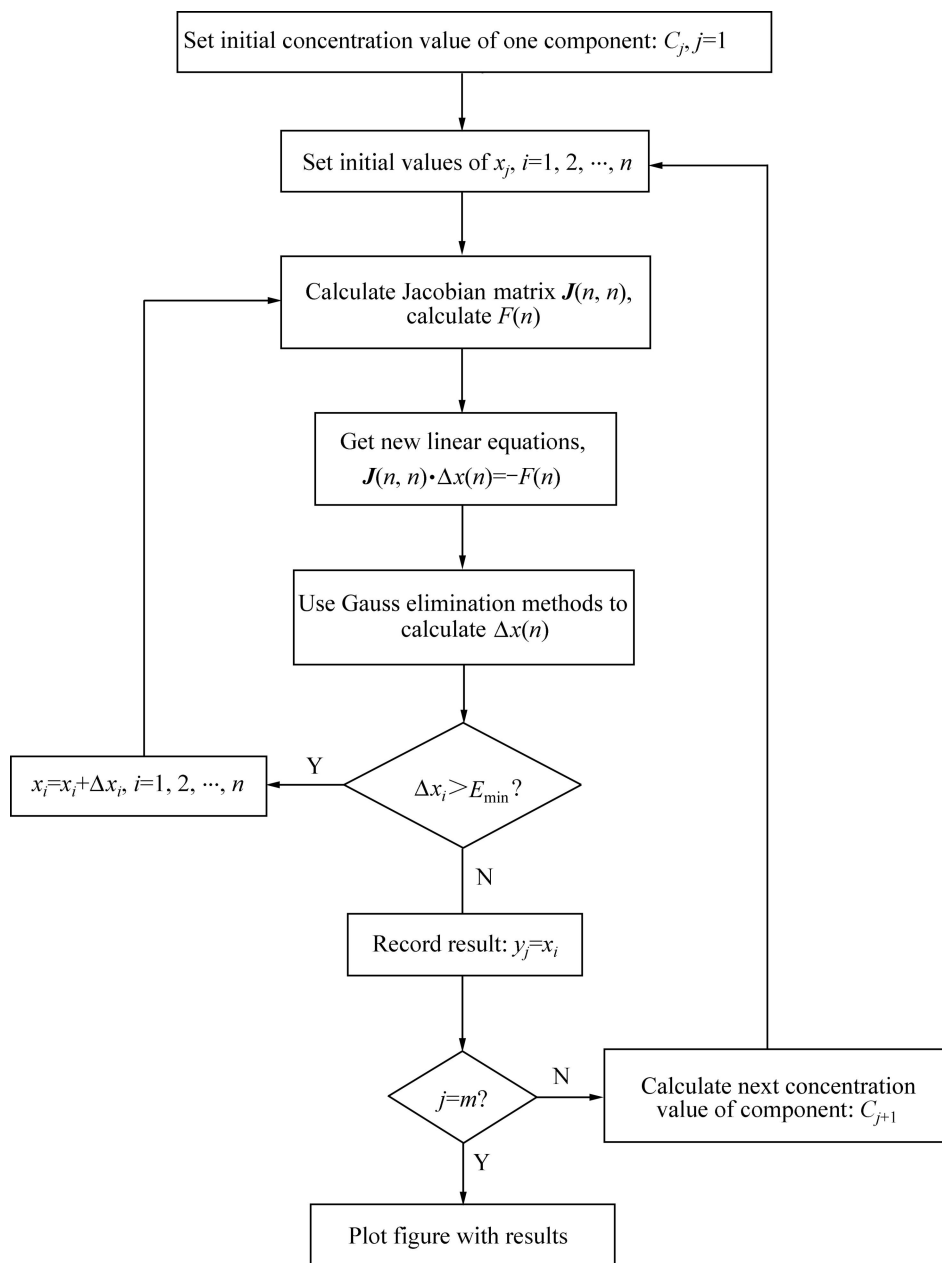


图 2 MATLAB 计算主程序中 Newton-Raphson 算法的流程图

Fig. 2 Flowchart of Newton-Raphson algorithm in main MATLAB calculation program

2 溶液化学 Newton-Raphson 算法的实现

2.1 白钨矿-硅酸钠-水体系

在水溶液中白钨矿本身将进行微量溶解；而硅酸钠是强碱弱酸盐，硅酸根离子也将发生水解，因此体系中的组分十分复杂，该体系中的化学反应和平衡常数列于表 1 中。

白钨矿-硅酸钠-水体系中存在 11 个方程 11 个未知数，难以高效进行平衡的计算。因此，利用体系中钙元素质量守恒、钨元素质量守恒、硅元素质量守恒和电荷平衡关系，式(1)、(2)、(3)和(4)如下：

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Ca(OH)}_2] \quad (1)$$

$$[\text{WO}_4^{2-}]_{\text{T}} = [\text{WO}_4^{2-}] + [\text{HWO}_4^-] + [\text{H}_2\text{WO}_4] \quad (2)$$

$$[\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}} = [\text{SiO}_3^{2-}] + [\text{HSiO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_3] \quad (3)$$

表 1 白钨矿-硅酸钠-水体系在 25 °C 时的化学反应方程和平衡常数

Table 1 Chemical reactions and equilibrium constants of scheelite-sodium silicate-water system at 25 °C

Reaction	Equilibrium constant	Reference
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_{\text{W}} = 1.00 \times 10^{-14}$	
$\text{CaWO}_{4(\text{s})} = \text{Ca}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	$K_{\text{sp1}} = 10^{-8.06}$	
$\text{WO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HWO}_4^-$	$K_1 = 10^{2.2}$	
$\text{HWO}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{WO}_4$	$K_2 = 10^{3.7}$	Ref.[16]
$\text{CaSiO}_{3(\text{s})} = \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_3^{2-}$	$K_{\text{sp2}} = 10^{-7.6}$	
$\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSiO}_3^-$	$K_3 = 10^{11.9}$	
$\text{HSiO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3$	$K_4 = 10^{9.9}$	
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	$\beta_1 = 10^{1.4}$	Ref.[17]
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	$\beta_2 = 10^{2.77}$	

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] &= [\text{OH}^-] + 2[\text{WO}_4^{2-}] + \\ &+ [\text{HWO}_4^-] + 2[\text{HSiO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_3] \end{aligned} \quad (4)$$

式中: 下标 T 表示总浓度, 中括号表示离子浓度, mol/L。

首先利用式(5)、(6)和(7)计算体系中的临界沉淀浓度:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{WO}_4^{2-}]_{\text{T}} \quad (5)$$

$$K_{\text{sp1}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{WO}_4^{2-}] \quad (6)$$

$$K_{\text{sp2}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SiO}_3^{2-}] \quad (7)$$

为了简化变量个数, 仅选取式(8)中列举的 3 个变量为主元。

$$\begin{cases} [\text{WO}_4^{2-}] = x \\ [\text{H}^+] = y \\ [\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}} = z \end{cases} \quad (8)$$

因此, 式(5)、(6)和(7)可转化成如下方程式:

$$\begin{cases} f_1 = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} - [\text{WO}_4^{2-}]_{\text{T}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + \\ \quad [\text{Ca}(\text{OH})_2] - ([\text{WO}_4^{2-}] + [\text{HWO}_4^-] + [\text{H}_2\text{WO}_4]) = 0 \\ f_2 = [\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] - \\ \quad ([\text{OH}^-] + 2[\text{WO}_4^{2-}] + [\text{HWO}_4^-] + \\ \quad 2[\text{SiO}_3^{2-}] + [\text{HSiO}_3^-]) = 0 \\ f_3 = [\text{SiO}_3^{2-}] + [\text{HSiO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_3] - [\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}} = 0 \end{cases} \quad (9)$$

用式(8)中选定的 3 个主元来代替式(9)中的其他变量进行计算, 代替方法如式(10)所示:

$$\begin{cases} [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{W}}}{y} \\ [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp1}}}{x} \\ [\text{CaOH}^+] = \beta_1 \frac{K_{\text{W}}}{y} \frac{K_{\text{sp1}}}{x} \\ [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \beta_2 \left(\frac{K_{\text{W}}}{y} \right)^2 \frac{K_{\text{sp1}}}{x} \\ [\text{HWO}_4^-] = K_1 y x \\ [\text{H}_2\text{WO}_4] = K_1 K_2 y^2 x \\ [\text{SiO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{sp2}}}{K_{\text{sp1}}} x \\ [\text{HSiO}_3^-] = K_3 y \frac{K_{\text{sp2}}}{K_{\text{sp1}}} x \\ [\text{H}_2\text{SiO}_3] = K_4 K_2 y^2 \frac{K_{\text{sp2}}}{K_{\text{sp1}}} x \end{cases} \quad (10)$$

经过上述迭代后, 式(9)转化为非线性方程组(11), 迭代结果如下:

$$\begin{cases} f_1 = \frac{K_{\text{sp1}}}{x} \left(1 + \beta_1 \frac{K_{\text{W}}}{y} + \beta_2 \left(\frac{K_{\text{W}}}{y} \right)^2 \right) - \\ \quad y(1 + K_1 y x + K_1 K_2 y^2 x) = 0 \\ f_2 = y + \frac{K_{\text{sp1}}}{x} \left(2 + \beta_1 \frac{K_{\text{W}}}{y} \right) - \\ \quad \left(\frac{K_{\text{W}}}{y} + x(2 + K_1 y) + \frac{K_{\text{sp2}}}{K_{\text{sp1}}} x(2 + K_3 y) \right) = 0 \\ f_3 = \frac{K_{\text{sp2}}}{K_{\text{sp1}}} x(1 + K_3 y + K_4 K_2 y^2) - z = 0 \end{cases} \quad (11)$$

接下来进行非线性方程组(11)的 Jacobian 矩阵计算。对于方程 f_1 , 计算非线性方程组(11)Jacobian 矩阵相应元素的方法如式(12)所示:

$$\begin{cases} \frac{\partial f_1}{\partial x} = -\frac{K_{\text{sp1}}}{x^2} \left(1 + \beta_1 \frac{K_{\text{W}}}{y} + \beta_2 \left(\frac{K_{\text{W}}}{y} \right)^2 \right) - \\ \quad x(1 + K_1 y + K_1 K_2 y^2) \\ \frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{K_{\text{sp1}}}{x} \left(-\beta_1 \frac{K_{\text{W}}}{y^2} - 2\beta_2 \frac{K_{\text{W}}^2}{y^3} \right) - x(K_1 + K_1 K_2 y) \\ \frac{\partial f_1}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (12)$$

对于方程 f_2 , 计算非线性方程组(11)Jacobian 矩阵

相应元素的方法如式(13)所示:

$$\begin{cases} \frac{\partial f_2}{\partial x} = -2 \frac{K_{sp1}}{x^2} - \frac{\beta_1 K_W K_{sp1}}{y x^2} - \\ \quad \left(2 + K_1 y + 2 \frac{K_{sp2}}{K_{sp1}} + K_3 \frac{K_{sp2}}{K_{sp1}} y \right) \\ \frac{\partial f_2}{\partial y} = -\frac{\beta_1 K_W K_{sp1}}{x y^2} + 1 - \left(-\frac{K_W}{y^2} + K_1 x + K_3 \frac{K_{sp2}}{K_{sp1}} x \right) \\ \frac{\partial f_2}{\partial z} = 2 \end{cases} \quad (13)$$

对于方程 f_3 , 计算非线性方程组(11) Jacobian 矩阵相应元素的方法如式(14)所示:

$$\begin{cases} \frac{\partial f_3}{\partial x} = (1 + K_3 y + K_3 K_4 y^2) \frac{K_{sp2}}{K_{sp1}} \\ \frac{\partial f_3}{\partial y} = (K_3 + K_3 K_4 y) \frac{K_{sp2}}{K_{sp1}} x \\ \frac{\partial f_3}{\partial z} = -1 \end{cases} \quad (14)$$

最后利用如下矩阵关系式进行求解计算:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x} & \frac{\partial f_1}{\partial y} & \frac{\partial f_1}{\partial z} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x} & \frac{\partial f_2}{\partial y} & \frac{\partial f_2}{\partial z} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x} & \frac{\partial f_3}{\partial y} & \frac{\partial f_3}{\partial z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_1 \\ -f_2 \\ -f_3 \end{bmatrix} \quad (15)$$

可利用高斯迭代法计算式(15), 通过控制相对误差在 1×10^{-6} 范围内, 用程序计算得出白钨矿体系在硅酸钠添加总浓度为 $1 \times 10^{-2.76}$ mol/L (即 1.738 mmol/L) 时, 产生硅酸钙沉淀。

计算并绘制溶液化学图的方法与上述过程相似, 但应选取式(16)所示的 3 个主元进行计算:

$$\begin{cases} [\text{WO}_4^{2-}] = x \\ [\text{H}^+] = y \\ [\text{SiO}_3^{2-}] = z \end{cases} \quad (16)$$

控制硅酸钠总浓度在 0.01~10 mmol/L 之间, MATLAB 程序选取了 1 000 个点进行求解计算, 并计算出每个点相应的组分浓度, 最后绘制出组分分布双对数图, 结果如图 3 所示。

2.2 萤石-硅酸钠-水体系

萤石-硅酸钠-水体系中的平衡控制化学反应时与白钨矿-硅酸钠-水体系有所不同, 其化学反应和平衡常数如表 2 所示。

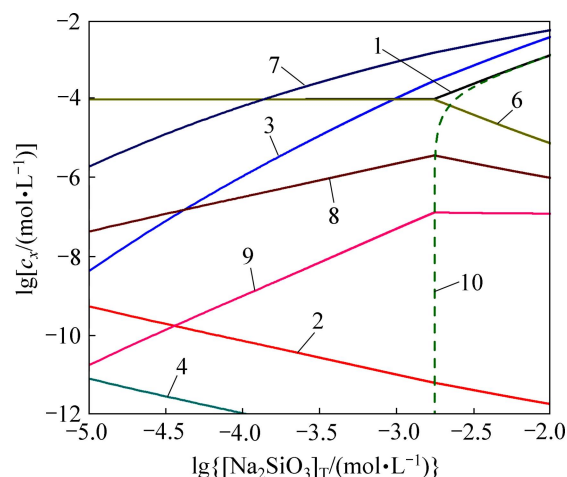


图 3 白钨矿-硅酸钠-水体系组分浓度分布图

Fig. 3 Species distribution diagram for scheelite-sodium silicate-water system (Concentration of $\text{H}_2\text{WO}_{4(\text{aq})}$ is less than 10^{-12} mol/L): 1— WO_4^{2-} ; 2— H^+ ; 3— SiO_3^{2-} ; 4— HWO_4^- ; 5— $\text{H}_2\text{WO}_{4(\text{aq})}$; 6— Ca^{2+} ; 7— HSiO_3^- ; 8— CaOH^+ ; 9— $\text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$; 10— $\text{CaSiO}_{3(\text{s})}$

表 2 萤石-硅酸钠-水体系在 25 °C 时的化学反应方程和平衡常数

Table 2 Chemical reactions and equilibrium constants of fluorite-sodium silicate-water system at 25 °C

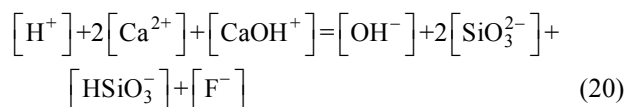
Reaction	Equilibrium constant	Reference
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_W = 1.00 \times 10^{-14}$	
$\text{CaF}_{2(\text{s})} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$K_{sp3} = 10^{-8.28}$	
$\text{F}^- + \text{H}^+ = \text{HF}_{(\text{aq})}$	$K_5 = 10^{3.25}$	Ref.[16]
$\text{CaSiO}_{3(\text{s})} = \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_3^{2-}$	$K_{sp2} = 10^{-7.6}$	
$\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSiO}_3^-$	$K_6 = 10^{11.9}$	
$\text{HSiO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3$	$K_7 = 10^{9.9}$	
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	$\beta_1 = 10^{1.4}$	Ref.[17]
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ca(OH)}_{2(\text{aq})}$	$\beta_2 = 10^{2.77}$	

计算过程与白钨矿-硅酸钠-水体系相似, 不同的是应选取钙元素质量守恒、氟元素质量守恒、硅元素质量守恒和电荷平衡关系进行计算:

$$[\text{Ca}^{2+}]_T = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Ca(OH)}_2] \quad (17)$$

$$[\text{F}^-]_T = [\text{F}^-] + [\text{HF}] \quad (18)$$

$$[\text{SiO}_3^{2-}]_T = [\text{SiO}_3^{2-}] + [\text{HSiO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_3] \quad (19)$$



利用编写的 MATLAB 程序计算得出萤石体系在硅酸钠添加总浓度为 $1 \times 10^{-3.34} \text{ mol/L}$ (即 0.457 mmol/L) 时产生硅酸钙沉淀。绘制的组分分布双对数图如图 4 所示。

3 结果与讨论

3.1 纯矿物浮选结果

为了研究表面硅酸钙沉淀对矿物浮选的影响和意义,改变调整剂用量,进行相应的纯矿物浮选实验,结果如图 5 所示。从图 5(b)和 5(d)可以看出,白钨矿、萤石的可浮性随着硅酸钠添加量的增加呈现出先增大后减小的现象。当硅酸钠浓度在 $1 \times 10^{-3.1} \sim 1 \times 10^{-2.7} \text{ mol/L}$ 之间时,白钨矿可浮性最大,白钨矿体系中硅

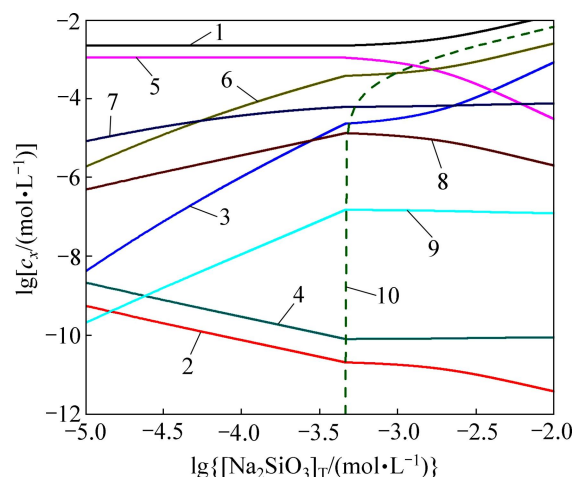


图4 萤石-硅酸钠-水体系组分浓度分布图

Fig. 4 Species distribution diagram for fluorite-sodium silicate-water system: 1— F^- ; 2— H^+ ; 3— SiO_3^{2-} ; 4— HF(aq) ; 5— Ca^{2+} ; 6— HSiO_3^- ; 7— $\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{aq})$; 8— CaOH^+ ; 9— $\text{Ca(OH)}_2(\text{aq})$; 10— $\text{CaSiO}_3(\text{s})$

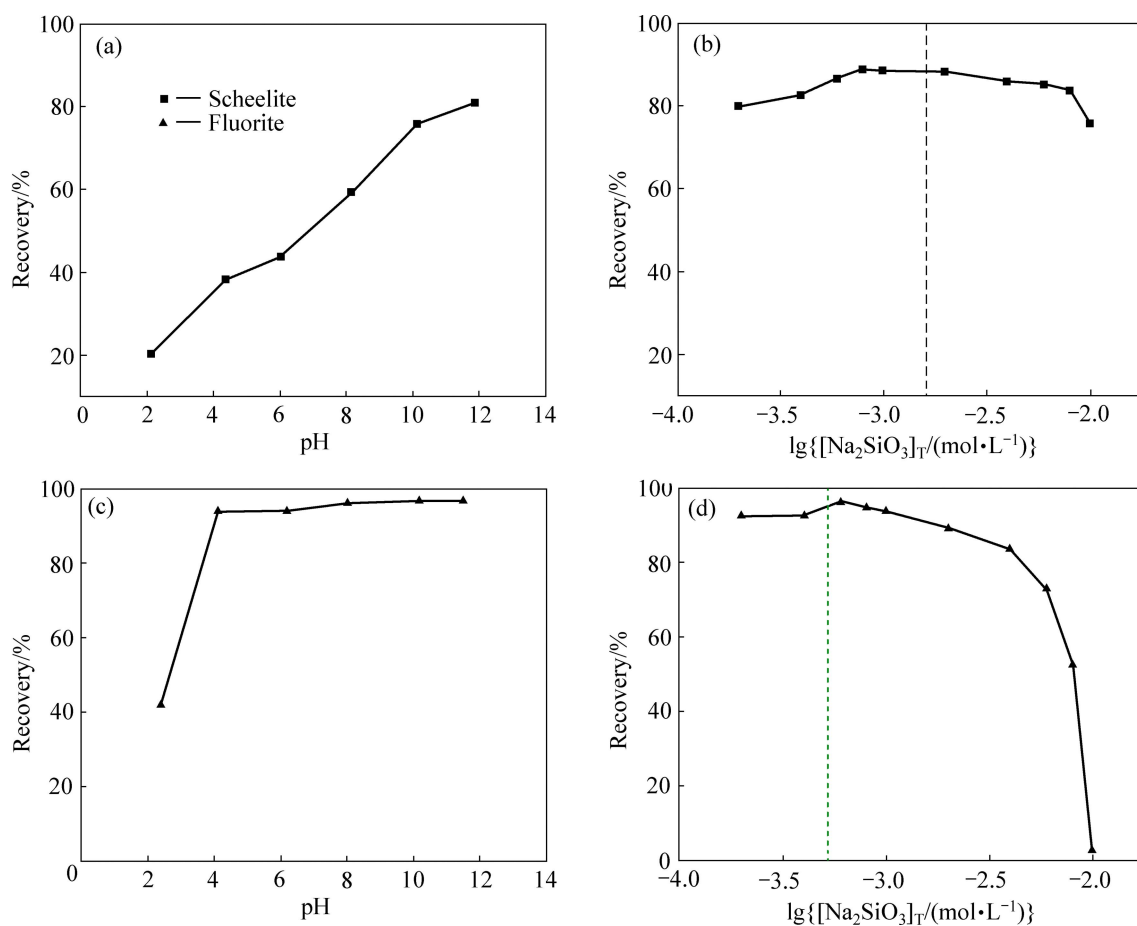


图5 白钨矿、萤石可浮性与 pH 及硅酸钠总添加量的关系

Fig. 5 Relationship between floatability of minerals and pH ((a), (c)) and relationship between floatability of minerals and dosage of sodium silicate ((b), (d)) (Black dash: Sodium silicate adding concentration at calcium silicate precipitation point in scheelite-sodium silicate-water system; Green dash: Sodium silicate adding concentration at calcium silicate precipitation point in fluorite-sodium silicate-water system)

酸钙沉淀生成点处硅酸钠浓度($1 \times 10^{-2.76}$ mol/L)位于这一浓度范围;当硅酸钠浓度在 $1 \times 10^{-3.3} \sim 1 \times 10^{-3.2}$ mol/L 之间时,萤石的可浮性最大,该浓度略大于萤石体系中硅酸钙沉淀生成点处硅酸钠浓度($1 \times 10^{-3.34}$ mol/L)。更高浓度的硅酸钠使白钨矿可浮性变差,而萤石的可浮性急剧下降,可见体系中硅酸钙的形成与其可浮性的下降有一定关系。

而硅酸钠除了使体系中产生硅酸钙沉淀外,由于其自身的水解作用显著改变了体系的 pH,从图 3 和 4 可以得到,硅酸钠的添加使白钨矿体系的 pH 维持在 9.2~11.7,使萤石体系的 pH 维持在 9.2~11.4。结合图 5(a)和图 5(c)可知,白钨矿、萤石的可浮性随 pH 的增大而增强,文献报道白钨矿的最佳浮选 pH 是 8.0~11.0^[18],这一浮选范围也是对萤石的浮选也是十分有利的^[19]。因此,可以推断低浓度硅酸钠使白钨矿、萤石可浮性增强的可能原因是硅酸钠对体系 pH 的调节作用。

3.2 Zeta 电位测试结果

从 Zeta 电位测试的结果可以分析出矿物表面电性的改变,从而间接判断矿物在溶液体系中表面性质的改变^[20]。从图 6(a)可以看出,未添加硅酸钠仅改变体系 pH 时,白钨矿、萤石分别在 pH 为 2 和 pH 为 9.7 处出现零电点,并且白钨矿的 Zeta 电位(-7.5~17.5 mV)在测试范围内均低于萤石的 Zeta 电位(30~-36 mV)。从图 6(b)中可以看出,随着硅酸钠添加,白钨矿的 Zeta 电位略有增大,而萤石的 Zeta 电位变化明显,当硅酸钠的添加浓度大于 4.57×10^{-4} mol/L ($1 \times 10^{-3.3}$ mmol/L)时,其 Zeta 电位明显低于白钨矿,这显示硅酸钠在萤石表面发生了强烈的化学吸附。同时可以发现,该处的硅酸钠添加浓度正是萤石体系硅酸钙沉淀生成点处的硅酸钠浓度($1 \times 10^{-3.34}$ mol/L)。由此可以推断硅酸钙沉淀的生成是白钨矿萤石浮选分离的主要原因,这一结果也得到了相关学者研究的证明^[21]。

3.3 X 射线光电子能谱检测结果

X 射线光电子能谱(XPS)是通过测量原子内层的电子结合能来推知样品中所含元素的种类,并通过分析结合能的化学位移,找到元素的价态变化或与电负性不同原子结合的证据,因此,可通过对内层电子结合能变化的分析,获得元素化学状态的变化情况^[22-23]。

在本实验检测中,样品为经 $1 \times 10^{-3.0}$ mol/L 硅酸钠溶液处理的萤石纯矿物,检测结果谱如图 7 所示,

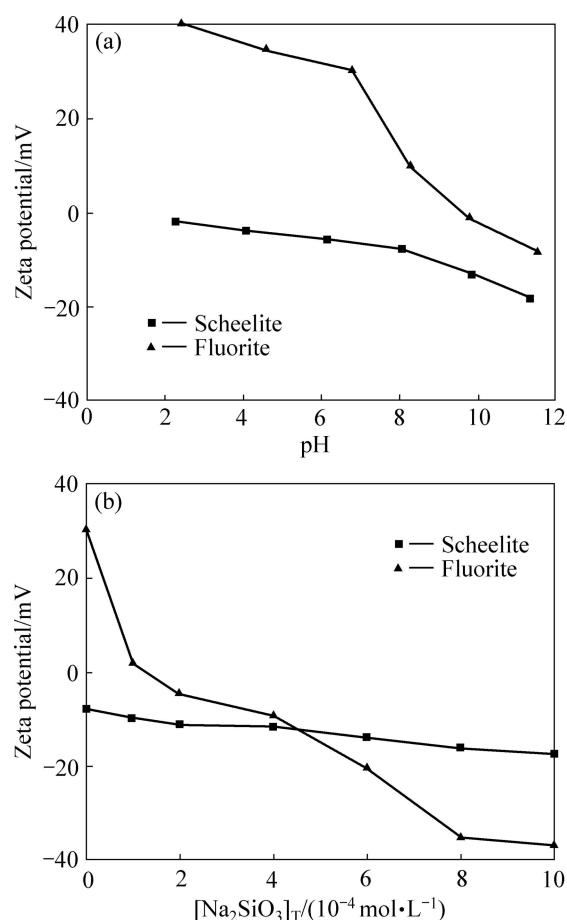


图 6 白钨矿、萤石 Zeta 电位与 pH 及添加量的关系

Fig. 6 Relationship among Zeta potential of minerals and pH (a) and relationship between Zeta potential of minerals and dosage of sodium silicate (b)

相关数据如表 3 所列。Si 2p_{3/2} 峰的最大值(最大结合能)在 102.16 eV 处(见图 7(a)),与 CaSiO₃^[24]的相符,证实了表面硅酸钙沉淀的生成。F 1s 峰的最大结合能在 685.20 eV(见图 7(b)),与 CaF₂^[25]的相近,略微偏小,显示与 F 相连的 Ca 原子中可能存在另一种化学键,间接证实了萤石表面化学态的变化。O 1s 峰的最大结合能在 532 eV 处(见图 7(c)),经分峰处理后得到 3 个峰分别如下: OH—键峰 531.6 eV^[26], CaO—键峰 532.4 eV^[27]和 Si—O 键峰 530.4 eV^[27],表明萤石表面除了有硅酸钙沉淀的生成外,还有一定的羟基化现象。Ca 2p 峰的情况比较复杂,存在明显的化学位移,其结合能普遍偏大,因此,在 CaF₂ 峰 347.7 eV^[24, 28]和 CaSiO₃ 峰 347 eV^[28]进行分峰时,将文献值的最大结合能加大 0.5 eV,得到了非常好的拟合峰(见图 7(d))。综合图 7 中 4 种元素的 XPS 检测结果可知, Si 2p_{3/2} 和 O 1s 能谱与硅酸钙形成的吻合, F 1s 和能谱存在偏小化学位移, Ca 2p 能谱存在偏大的化学位移,其化学环境改

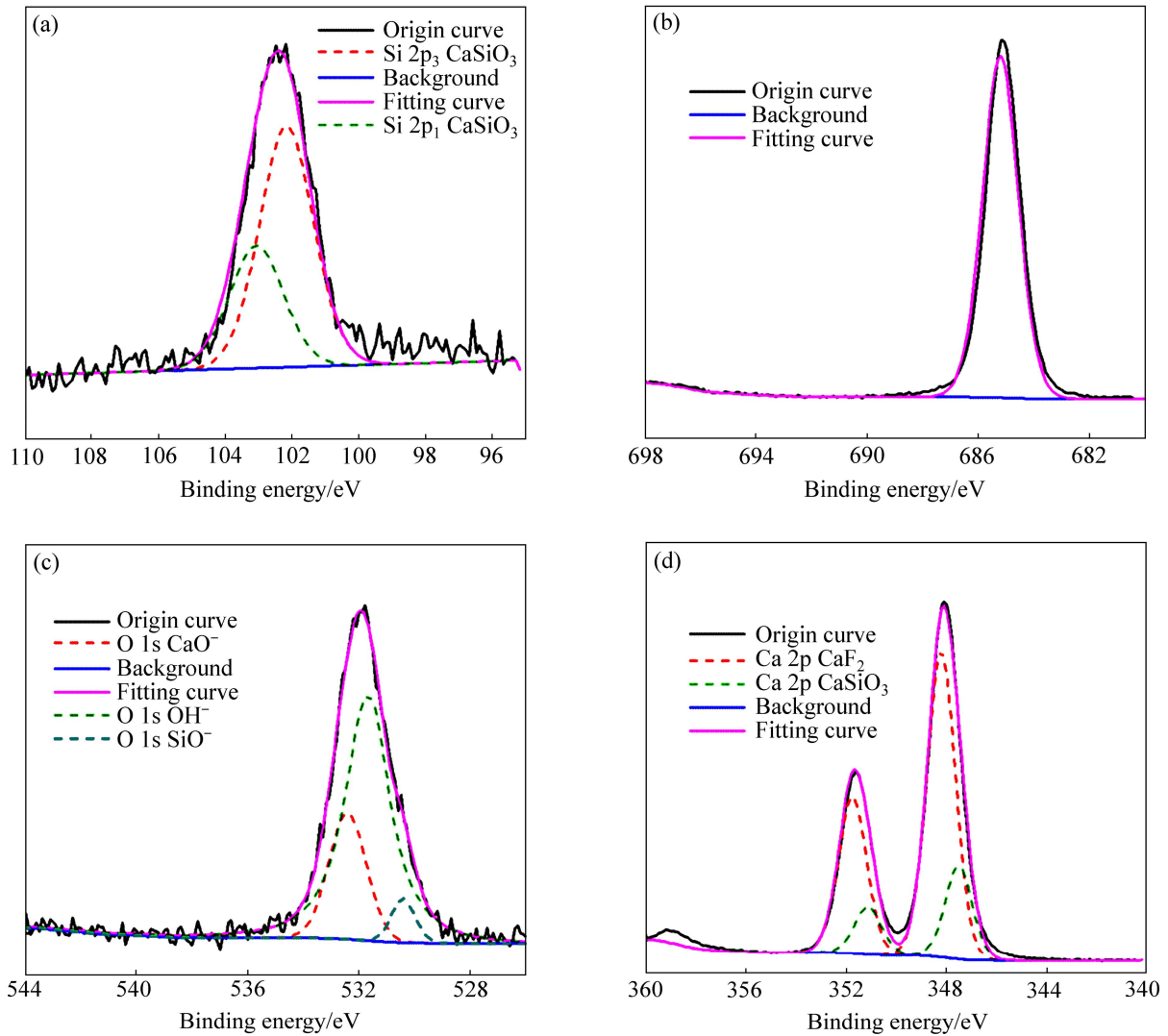


图 7 $1 \times 10^{-3.0}$ mol/L 硅酸钠处理后萤石的 XPS 谱

Fig. 7 Spectra of fluorite dealt with $1 \times 10^{-3.0}$ mol/L sodium silicate solution: (a) Si 2p spectrum; (b) F 1s spectrum; (c) O 1s spectrum; (d) Ca 2p spectrum (Peak fit parameters are provided in Table 3. Black solid curves are origin data curve. Blue solid curves are Shirley background. Pink solid curves are peak fitting curve. Dash curves are peak curves)

表 3 由 XPS 分析数据计算出的 $1 \times 10^{-3.0}$ mol/L 硅酸钠溶液处理后萤石表面的组成

Table 3 Surface functional group compositions of fluorite dealt with $1 \times 10^{-3.0}$ mol/L sodium silicate solution calculated from XPS analytical data (Peak BE is short for peak binding energy, FWHM is short for full width half maximum and x is short for mole fraction)

Functional group	Peak BE/eV	FWHM/eV	$x/\%$	Functional group	Peak BE/eV	FWHM/eV	$x/\%$
Ca 2p ₃ of CaF ₂	348.2	1.5	16.31	Si 2p ₁ of CaSiO ₃	103.06	1.93	2.67
Ca 2p ₁ of CaF ₂	351.4	1.5	16.34	F 1s of CaF ₂	685.2	1.5	35.27
Ca 2p ₃ of CaSiO ₃	347.5	1.27	7.67	O 1s of CaO—	532.4	1.6	2.82
Ca 2p ₁ of CaSiO ₃	350.5	1.27	7.68	O 1s of OH—	531.6	1.9	7.96
Si 2p ₃ of CaSiO ₃	102.16	1.93	2.67	O 1s of SiO—	530.4	0.99	0.61

变,与硅酸钙生成相吻合,可确定 $1 \times 10^{-3.0}$ mol/L 硅酸钠溶液处理过的萤石纯矿物表面确实有硅酸钙沉淀生成,由此也验证了溶液化学计算的结果。

4 结论

1) 使用溶液化学 Newton-Raphson 算法能够高效地处理多相溶液化学计算,较好地预测最佳浮选分离条件,解释盐类矿物浮选药剂的作用机理。

2) 硅酸钠在油酸钠作捕收剂浮选分离白钨矿萤石过程中有双重影响。当浓度低于硅酸钙沉淀生成点时,其对 pH 的改变能够增加矿物的可浮性,从而起到促进作用;当浓度高于硅酸钙沉淀生成点时,硅酸钠促使矿物表面沉淀的生成将降低矿物可浮性,从而起到抑制作用。

3) X 射线光电子能谱结果证实了萤石表面硅酸钙的生成,验证了由纯矿物实验 Zeta 电位测试和溶液化学 Newton-Raphson 算法推测的结果。

REFERENCES

- [1] 王成行, 童 雄, 孙吉鹏. 水玻璃在选矿中的应用与前景的分析[J]. 国外金属选矿, 2008, 45(10): 6-10.
WANG Cheng-xing, DONG Xiong, SUN Ji-peng. The application and foreground analysis of sodium silicate in mineral processing[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2008, 45(10): 6-10.
- [2] GONG W Q, KLAUBER C, WARREN L J. Mechanism of action of sodium silicate in the flotation of apatite from hematite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1993, 39: 251-273.
- [3] 邓传宏, 马军二, 张国范, 冯其明, 朱阳戈. 水玻璃在钛铁矿浮选中的作用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 551-556.
DENG Chuan-hong, MA Jun-er, ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, ZHU Yang-ge. Effect of water glass on floatation of ilmenite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(3): 551-556.
- [4] 胡岳华, 蒋 昊, 邱冠周, 王淀佐. 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离的溶液化学[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 125-130.
HU Yue-hua, JIANG Hao, QIU Guan-zhou, WANG Dian-zuo. Solution chemistry of flotation separation of diasporic bauxite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(1): 125-130.
- [5] 李光辉, 刘牡丹, 黄武华, 姜 涛, 范晓慧. 天青石精矿制备碳酸锶工艺及其溶液化学机理[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(3): 459-464.
LI Guang-hui, LIU Mu-dan, HUANG Wu-hua, JIANG Tao, FAN Xiao-hui. Preparation of strontium carbonate from celestite concentrate and its solution chemistry mechanism[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(3): 459-464.
- [6] SOMASUNDARAN P. Solution chemistry of flotation[C]// *Advances in Mineral Processing*. SOMASUNDARAN P. SME/AIME: Littleton Co., 1986: 137-153.
- [7] LEGGETT D J. Machine computation of equilibrium concentrations—Some practical considerations[J]. *Talanta*, 1977, 24: 535-542.
- [8] GIBBS J W. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by mean of surfaces[J]. *Trans Conn Acad*, 1873: 2.
- [9] SILVA G I, PETRICIOLET A B, EUBANK P T, HOLSTE J C, HALL K R. An algebraic method that includes Gibbs minimization for performing phase equilibrium calculations for any number of components or phases [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 210(2): 229-245.
- [10] BURGOS G I, BRENNECKE J F, STADTHER M A. Validated computing approach for high-pressure chemical and multiphase equilibrium[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 219 (2): 245-255.
- [11] OHANOMAH M O, THOMPSON D W. Computation of multicomponent phase equilibrium[J]. *Comput Chem Engng*, 1984, 8: 147-170.
- [12] SOMASUNDARAN P, WANG D Z. Solution chemistry (Volume 17): Minerals and reagents[M]. Elsevier Science, 2006, 3: 49-50.
- [13] 唐谟堂, 赵天从. 关于 Sb-S-H₂O 系和 Sb-Na-S-H₂O 系碱性负电位区的热力学研究[J]. 中南矿业学院学报, 1988, 19(1): 35-43.
TANG Mo-tang, ZHAO Tian-cong. A thermodynamic study on the basic and negative potential fields of the systems of Sb-S-H₂O and Sb-Na-S-H₂O[J]. *J Cent South Inst Min Metall*, 1988, 19(1): 35-43.
- [14] 唐谟堂, 赵天从, 鲁君乐. 新氯化-水解法的原理和应用[J]. 中南矿业学院学报, 1992, 23(4): 405-411.
TANG Mo-tang, ZHAO Tian-cong, LU Jun-le. Principle and application of the new chlorination-hydrolyzation process[J]. *J Cent South Inst Min Metall*, 1992, 23(4): 405-411.
- [15] ZHONG Shao-lin, HEPWORTH M T. A calculation method for determining equilibria in metal-ammonia-water[J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 38: 15-37.
- [16] DEAN J A. Lange's handbook of chemistry[M]. 16th ed. New York: McGraw-Hill Inc., 1992.
- [17] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988, 7(4): 199.
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Scientific Press, 1988, 7(4): 199.
- [18] 许 时, 孟书青, 郭德曼. 白钨矿-两性捕收剂体系浮选工艺因素的研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 1987(1): 34-37.

- XU shi, MENG Shu-qing, GUO De-man. Study on the effects of Scheelite-amphoteric collector system flotation technique[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 1987(1): 34-37.
- [19] PUGH R J. The role of the solution chemistry of dodecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite[J]. Colloids and Surfaces, 1986, 18(1): 19-41.
- [20] YU Juan, YANG Hong-ying, FAN You-jing. Effect of potential on characteristics of surface film on natural chalcopyrite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1880-1886.
- [21] HU Yue-hua, RUAN Chi, XU Zheng-he. Solution chemistry study of salt-type mineral flotation systems: Role of inorganic dispersants[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 1641-1647.
- [22] 华中胜, 姚广春, 马 佳, 张志刚, 梁李斯. 碳纤维表面镍镀层的 XPS 分析[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 165-170. HUA Zhong-sheng, YAO Guang-chun, MA Jia, ZHANG Zhi-gang, LIANG Li-si. XPS analysis of nickel layers on carbon fibers[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 165-170.
- [23] 钱建刚, 李 获, 王学力, 郭宝兰. 硅酸钠浓度对镁合金阳极化的影响[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(1): 28-31, 98. QIAN Jian-gang, LI Di, WANG Xue-li, GUO Bao-lan. Effects of concentration of sodium silicate on anodizing for magnesium alloys[J]. Materials Science and Technology, 2006, 14(1): 28-31, 98.
- [24] BRIGGS D, SEAH M P. Practical surface analysis[M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1993: 201-255.
- [25] DZHURINSKII B F, GATI D, SERGUSHIN N P, NEFEDOV V I, SALYN Y V. Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1975, 20: 2307-2314.
- [26] COSTA D, MARCUS P, YANG W P. Resistance to pitting and chemical composition of passive films of a Fe-17%Cr alloy in chloride-containing acid solution[J]. Journal Electrochem Soc, 1994, 141(10): 2669-2676.
- [27] KANEDO Y, SUGIOHARA Y. Observation of Si2p binding energy by ESCA and determination of O, O⁻ and O²⁻ ions in silicates[D]. Sendai: Graduate School, Tohoku University, 1977: 285-289.
- [28] WAGNER C D, MOULDER J F, DAVIS L E, RIGGS W M. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979: 52-53, 64-65.

(编辑 龙怀中)