文章编号：1004-0609(2013)10-2993-06

油酸钠浮选钼酸钙及其吸附行为

王 振[1]，刘润清[2]，孙 伟[2]，徐龙华[1]，刘若华[2]

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室，绵阳 621010；
2. 中南大学 资源加工与生物工程学院，长沙 410083)

摘 要：通过浮选试验、接触角测定后矿物颗粒黏着功的计算以及芘荧光探针检测，考察捕收剂油酸钠对钼酸钙及磷灰石的浮选性能。结果表明：在碱性条件下，两种矿物的浮选行为相似，浮选回收率均可达到 80%以上，油酸钠对钼酸钙和磷灰石有很好的捕收性能。六偏磷酸钠用量达到 220 mg/L 时，钼酸钙的回收率为 62.5%，而此时磷灰石的回收率仅有 20.3%，两种矿物的可浮性差异显著增加。油酸钠可以显著增加两种矿物颗粒的黏着功，使其更易向气泡粘附并上浮。六偏磷酸钠显著扩大两种矿物的表面疏水性差异，优化其浮选分离条件。油酸钠在钼酸钙及磷灰石表面未形成胶束、半胶束吸附和非静电吸附，而是化学吸附。

关键词：镍钼矿；尾矿；钼酸钙；黏着功；芘荧光探针；动电位

中图分类号：TD913 **文献标志码**：A

Flotation and adsorption behavior of sodium oleate on calcium molybdate

WANG Zhen[1], LIU Run-qing[2], SUN Wei[2], XU Long-hua[1], LIU Ruo-hua[2]

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The flotation performance of sodium oleate (SOL) on powellite and apatite was investigated through flotation tests, contact angle measurements, work of adhesion calculations and pyrene fluorescent probe detections. The results show that the recovery of two minerals is more than 80% and their flotation behaviors are similar under alkaline conditions. And SOL has good flotation performance on both powellite and apatite. Sodium hexametaphosphate (SHMP) decreases of flotation recovery of powellite and apatite at varying degrees, and the recovery of powellite and apatite are 62.5% and 20.3%, respectively, at SHMP dosage 220 mg/L. SOL can significantly augment the work of adhesion of the two kind of mineral grains, which make them much easier to be absorbed by bubbles and to rise with them. SHMP enlarges dramatically the difference of hydrophobicity between apatite and powellite, which optimizes the flotation separation conditions of two minerals. SOL absorbs on powellite and apatite by chemisorptions rather than micelle, half micelle adsorption or electrostatic adsorption.

Key words: Ni-Mo ore; tailings; powellite; work of adhesion; pyrene fluorescent probe; electrokinetic potential

钼是一种稀有金属，具有多种优质的功能。无论是钼的金属、合金还是化合物，都在电子、机械、军事等多种现代行业中有广泛的应用[1]。镍钼矿是一种非传统矿物资源，主要存在于我国的湘、鄂、渝、黔、川、贵、陕、甘等省份，其矿带长度达 1 600 km。镍钼矿中的元素以钼为主，同时还伴生有元素镍，有时还含有铁、砷、硒等杂质元素。这种镍钼矿分布广泛，而且其中的镍、钼元素的含量很高，钼品位为 2%~

基金项目：国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA06Z129)
收稿日期：2012-11-02；**修订日期**：2013-08-10
通信作者：孙 伟，教授，博士；电话：13507310692；E-mail: sunmenghu@126.com

11%，镍品位稍低，为钼元素含量的 35%~70%[2]。

目前，对镍钼矿的研究比较深入的单位有中南大学和湖南有色金属研究院。孙伟等[3]将镍钼矿破碎至 25~200 mm，然后将该粒度范围的矿粒送入 X 射线分选机的传动系统，由辐射系统完成选别，再由截取系统分离后，完成镍钼矿的抛尾过程。运用这种技术可以提前抛弃大量低品位矿物或者无用的脉石矿物，提高了后续作业的入选品位，降低磨矿成本。陈代雄等[4−5]将高碳型镍钼矿破碎到合适的粒度后，首先对钼镍矿进行浮选除碳，然后采用筛分作业将镍钼矿分成不同的粒级，并通过跳汰作业抛除大量尾矿，最后将重选的粗精矿进行浮选作业，获得了不错的指标。

随着对镍钼矿浮选研究的深入，研究人员发现很难比较彻底的回收镍钼矿中的钼元素，造成尾矿钼品位偏高，总体回收率不佳。通过工艺矿物学研究手段对镍钼矿浮选尾矿研究发现，镍钼矿中的难选钼矿物——MoO_3 导致了这一问题。镍钼矿中的钼元素在 MoO_3 中的分布率有时甚至可以达到 45%以上[6]，它的上浮与否直接影响钼元素的回收率。

为了解决这一问题，在以往对实际矿石研究中将镍钼矿浮选尾矿加适量改性剂石灰煮沸一定时间，使三氧化钼颗粒表面与石灰发生反应而生成钼酸钙。反应式为

$$MoO_3+CaO \longrightarrow CaMoO_4 \tag{1}$$

通过式(1)的反应，将三氧化钼颗粒表面化学反应改性成为钼酸钙，然后用阴离子捕收剂油酸钠捕收改性了的氧化钼，获得了较好的浮选指标。为了查明油酸钠与钼酸钙的作用机理，本文作者通过单矿物浮选试验、接触角测定和黏着功计算研究油酸钠捕收钼酸钙及磷灰石的性能及其可能的作用机理，并用分子动力学模拟的方法计算钼酸钙(111)面和磷灰石(010)面与油酸钠阴离子之间的吸附能。

1 实验

1.1 试验矿样与药剂

本试验所用的钼酸钙矿物(CaMoO4，90.6%)及磷灰石($Ca_5(PO_4)_3F$，99.0%)在北京水远山长矿物标本公司购买。块型较好的纯矿物磨片抛光用来进行接触角的测试；其余试验矿样分别经过瓷球罐磨碎、筛分，<74 μm 的粒级作为单矿物浮选试验的给料。

试验采用分析纯油酸钠作为矿物捕收剂，分析纯试剂 NaOH 和 HCl 溶液作为矿浆 pH 调整剂，分析纯六偏磷酸钠作为磷灰石的抑制剂，试验所有用水为去离子超纯水。

1.2 单矿物的浮选

纯矿物浮选试验在 XFG 挂槽浮选机上进行，主轴转速为 1 650 r/min。每次称取 2.0 g 单矿物放入 40 mL 浮选槽中，加 35 mL 蒸馏水，调浆 1 min，再用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值至所需条件 2 min 后，加入捕收剂，搅拌 3 min，浮选 4 min。泡沫产品和槽内产品分别烘干称量，并计算其回收率。

1.3 矿物表面接触角的测定与黏着功的计算

1.3.1 接触角测定

选取纯度极高的块状矿物，对矿块进行切片、磨片、抛光，制成纯矿物薄片。试验时将片状矿物置于相应条件的烧杯中用磁力搅拌器搅拌一定时间，用镊子将其取出，用蒸馏水冲洗表面数次，用滤纸将矿物表面的残余水分吸干，然后将其置于载物台上，在平整的矿物表面滴一滴一定体积的蒸馏水，利用 ES−103HA 接触角测定仪测量接触角。每测完一次接触角，将测接触角的那一个表面重新用抛光机抛光，露出新鲜表面，然后进行下一个接触角测定。

1.3.2 黏着功的计算

在实际浮选的过程当中，气泡向矿粒附着的过程发生了系统自由能的变化，这个变化量即是黏着功 W_{SG}，其计算公式如式(2)[7]：

$$W_{SG}=\gamma_{l\text{-}g}(1-\cos\theta) \tag{2}$$

式中：$\gamma_{l\text{-}g}$ 为液气界面张力；θ 为矿物表面接触角。

当矿物的亲水性增加时，接触角 θ 减小，此时，W_{SG} 减小，根据热力学第二定律，如果过程变化前的自由能比变化后的自由能大，则过程就具有自发进行的趋势。所以，越亲水的矿物，自发附着于气泡的趋势越小，反之亦然。因此，可以用黏着功 W_{SG} 更加直观地表征矿物颗粒表面的疏水性。

1.4 荧光探针

将芘溶解在热水中至饱和，然后冷却到 25 ℃过滤，制备芘原液。将油酸钠钠、芘原液和矿物混合成为矿浆，其中芘的浓度为 6.84×10^{-7} mol/L[8]。静置 2 h 使其达到悬浮平衡后用日立 F−4500 荧光分光光度计测定悬浮液的稳态发射光谱(芘的特征波长是 335 nm)。

1.5　ξ-电位测量

采用美国 BECKMAN COULTER 公司的 Coulter Delsa 440sx 型 Zeta 电位分析仪测定矿物表面的动电位。将矿样用玛瑙研钵研磨至＜2 μm，每次称取 20 mg 矿样加入装有 50 mL 的超纯水的 100 mL 烧杯中，用磁力搅拌器搅拌 3 min，再用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值，测定矿浆 pH 值，最后加入一定浓度的捕收剂，搅拌 4 min，使矿浆充分分散，沉降 10 min 之后取上层稀释的矿浆注入 Coulter Delsa 440sx Zeta 电位分析仪的矩形电泳池内进行电位测定。每个样品测量 3 次，取其平均值。

2　结果与讨论

2.1　矿物可浮性试验

油酸又名十八烯酸，是天然不饱和脂肪酸中存在最广泛的一种。作为一种阴离子捕收剂，是氧化矿的常用捕收剂[8]，其钠盐油酸钠溶解性能更好。钼酸钙矿物在酸性条件下不稳定[9]，故其试验在碱性条件下(pH 为 8~12)条件下进行。pH 和油酸钠用量与矿物浮选回收率的关系分别显示在图 1 中。

在试验 pH 范围之内磷灰石的浮选回收率由低 pH 时的 40%左右上升到较高 pH 时的 80%以上。在低 pH 值范围之内，磷灰石矿物的浮选回收率增加很快；当 pH 达到碱性条件时，其浮选回收率的上升趋于平稳；而在碱性条件下，pH 的变化对钼酸钙矿物的上浮影响不大，其浮选回收率基本保持在 79%左右，如图 1(a)所示。由图 1(b)可以发现，钼酸钙和磷灰石两种矿物对捕收剂油酸钠的用量变化均较为敏感，这与文献[10]报道的结果一致。当油酸钠用量达到 160 mg/L 时，钼酸钙和磷灰石的浮选回收率均可达到 85%以上。试验结果表明：在酸性条件下，磷灰石的浮选受到抑制，回收率不高；在碱性条件下，油酸钠对两种矿物的捕收能力均较强，两种矿物的浮选回收率接近。浮选行为的相似，给其浮选分离带来了困难。

2.2　油酸钠对钼酸钙、磷灰石的选择性能

图 2 和 3 所示为六偏磷酸钠作用下油酸钠对两种矿物捕收性能的结果。六偏磷酸钠是典型的无机抑制剂，作为脉石矿物抑制剂的同时还可以分散矿浆，消除 Ca^{2+}和 Mg^{2+}离子的影响，创造良好的浮选环境[11]。六偏磷酸钠能够与 Ca^{2+}、Mg^{2+}及其他多价金属离子生成络合物[12]，从而使得含有这些例子的矿物受到抑制。因此，采用六偏磷酸钠作抑制剂及矿浆分散剂考察油酸钠对两种矿物的选择性能。

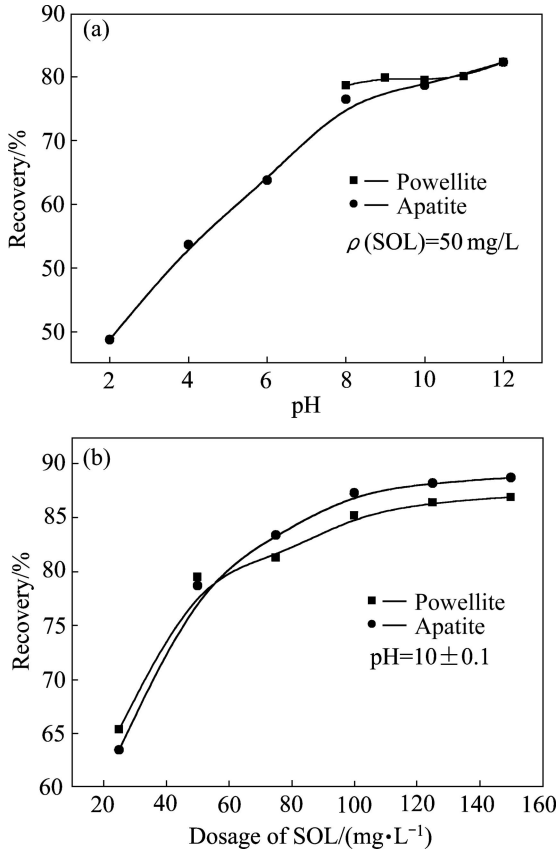

图 1　体系 pH 与捕收剂用量对钼酸钙、磷灰石浮选回收率的影响

Fig. 1　Effect of pH(a) and dosage of collector(b) on flotation recovery of powellite and apatite

图 2 所示为不同 pH 值条件下六偏磷酸钠对油酸钠捕收性能的影响。图 3 所示为六偏磷酸钠的用量对钼酸钙、磷灰石浮选回收率的影响。结合图 1、2 和 3 可以看出，油酸钠捕收剂体系中六偏磷酸钠对磷灰石的抑制作用更为明显，当六偏磷酸钠的用量达到 220 mg/L 时，磷灰石的浮选回收率仅有 20%左右，而此时钼酸钙的浮选回收率仍可达到 60%以上。结果表明：六偏磷酸钠可以显著降低油酸钠对两种矿物的捕收性能，但对磷灰石的抑制作用更大；六偏磷酸钠的加入进一步增加两种矿物在油酸钠体系中的可浮性差异，为其浮选分离创造了条件。

2.3　接触角测定与黏着功的计算

黏着功 W_{SG} 反映了矿物颗粒向气泡粘附的趋势，其值越大说明这种趋势也越明显，反之亦然[13]。图 4 所示为不同捕收剂用量下矿物颗粒向气泡粘附的黏着功的变化以及不同抑制剂用量下黏着功的变化。

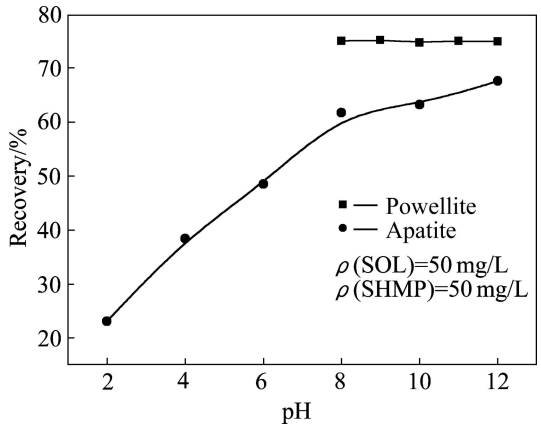

图 2 不同 pH 值时六偏磷酸钠对油酸钠捕收性能的影响

Fig. 2 Effect of SHMP on SOL collection function at different pH

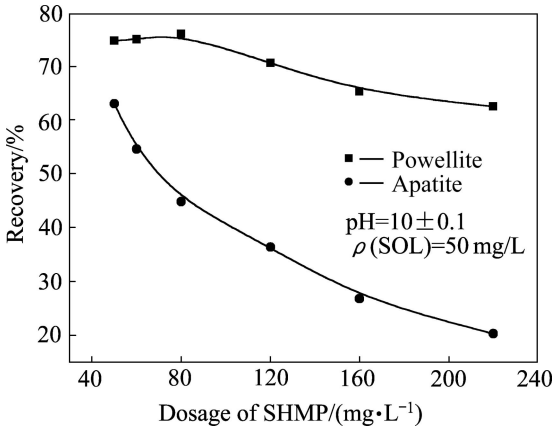

图 3 六偏磷酸钠用量对钼酸钙、磷灰石浮选回收率的影响

Fig. 3 Effect of dosage of SHMP on flotation recovery of powellite and apatite

由图 4(a)可以看出，随着捕收剂油酸钠用量的增加，两种矿物的黏着功均增加而且趋势基本相同，当油酸钠用量低于 50 mg/L 时，钼酸钙矿物颗粒的黏着功稍高于磷灰石矿物颗粒的对应值；而当油酸钠用量超过 50 mg/L 时，磷灰石矿物颗粒的黏着功要大一些，这与浮选试验结果是一致的。从图 4(b)可以发现，六偏磷酸钠的加入显著降低两种矿物颗粒的黏着功，磷灰石颗粒向气泡粘附的趋势大大降低。计算结果表明：随着油酸钠用量的增加，矿物颗粒表面更加疏水，向气泡粘附的趋势大大增加；抑制剂六偏磷酸钠大幅降低磷灰石矿物颗粒的表面疏水性，使其不易于向气泡粘附，从而降低其可浮性，而六偏磷酸钠对钼酸钙颗粒的表面疏水性的影响较小，两者表面疏水性差异的增加优化了其浮选分离的条件。

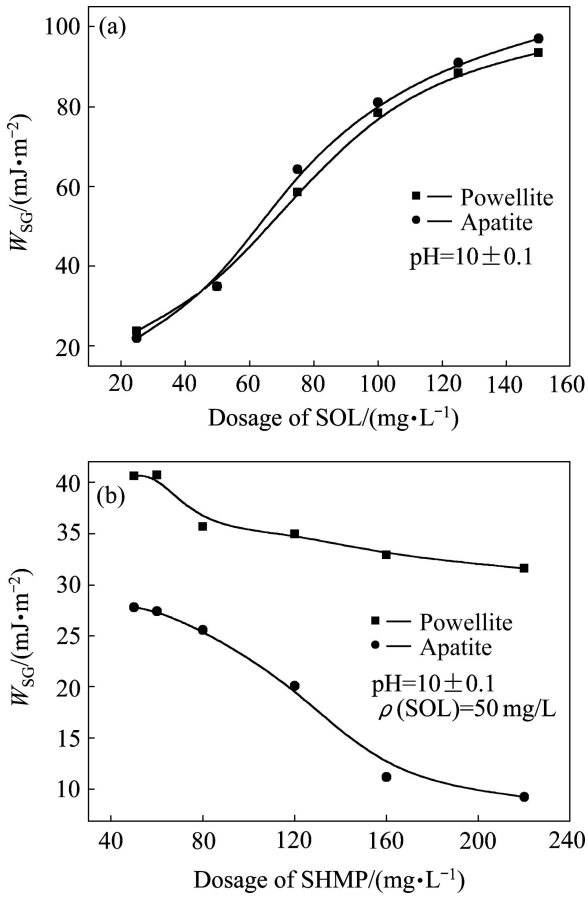

图 4 油酸钠和六偏磷酸钠用量对钼酸钙、磷灰石黏着功的影响

Fig. 4 Effect of dosages of SOL(a) and SHMP(b) on work of adhesion of powellite and apatite

2.4 荧光探针检测

芘单体的荧光发射光谱中出现 5 个电子振动峰，其中第一、三两个电子振动峰的比值 I_3/I_1 在疏水环境中比在亲水环境中高[14]。因此，可以将芘作为荧光探针，研究捕收剂吸附于矿物表面的吸附层结构及吸附后矿物表面的微极性的变化。

图 5 所示为两种矿物表面芘荧光 I_3/I_1 与捕收剂油酸钠浓度的关系。由图 5 可知，在油酸钠捕收剂体系之中芘在两种矿物表面 I_3/I_1 的大小顺序与浮选回收率相似，当油酸钠用量小于 75 mg/L 时，钼酸钙的 I_3/I_1 比磷灰石的大；而当捕收剂油酸钠用量大于 75 mg/L 时，磷灰石的 I_3/I_1 比钼酸钙的大。说明在低油酸钠用量时，钼酸钙表面比磷灰石表面更疏水，而高油酸钠用量时，则相反。另外，在整个试验捕收剂浓度范围之内，I_3/I_1 值在 0.65~0.75 之间，说明两种矿物表面均是非极性的，而捕收剂烃链之间的作用力较弱，并没

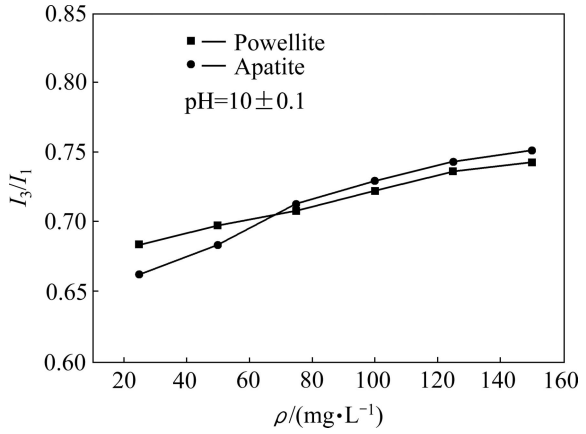

图 5　油酸钠用量对钼酸钙和磷灰石表面芘荧光 I_3/I_1 的影响

Fig. 5　Effect of dosage of SOL on pyrene fluorescence I_3/I_1 of powellite and apatite

有形成胶束和半胶束吸附，而是靠静电力或者化学吸附[15−16]。

2.5　矿物表面 ξ-电位

钼酸钙和磷灰石在蒸馏水中和在 50 mg/L 油酸钠溶液中的动电位与 pH 的关系显示在图 6 中。磷灰石在 pH<3 时表面荷正电，但是结合图 1 可以看出，在该 pH 范围内磷灰石的回收率最高只有 45%，因此可以得到，油酸阴离子在磷灰石表面不是靠静电吸　附[17]；另一方面，钼酸钙、磷灰石颗粒表面在大部分 pH 范围之内于蒸馏水中荷负电，但是带负电的油酸根离子仍然可以在它们表面吸附，说明油酸钠在两种矿物表面均发生的是化学吸附，这使得当加入油酸钠之

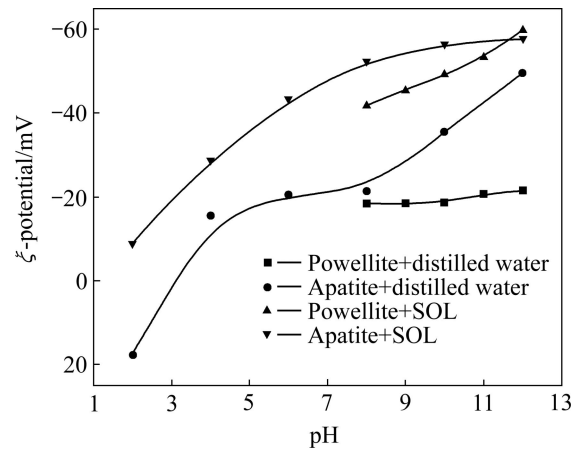

图 6　不同 pH 值时钼酸钙和磷灰石分别在蒸馏水和油酸钠溶液中的动电位

Fig. 6　Zeta potential of powellite and apatite in distilled water and SOL solution at different pH

后，两种矿物表面的负 ξ-电位都显著增加[18]。

3　结论

1) 油酸钠作捕收剂浮选分离钼酸钙与磷灰石，在碱性范围之内，两者的浮选回收率差别不大，浮选行为相似，不加抑制剂的情况下，难以浮选分离。六偏磷酸钠作为磷酸盐矿物的抑制剂对磷灰石有很大的抑制作用，而对钼酸就钙的抑制作用不大，六偏磷酸钠的存在下可以实现两种矿物的浮选分离。

2) 油酸钠可以显著增加两种矿物颗粒的黏着功，使其更加易于向气泡粘附并上浮。抑制剂六偏磷酸钠可以大幅降低磷灰石矿物颗粒的表面疏水性，使其不易于向气泡粘附而其对钼酸钙颗粒的表面疏水性的影响较小。

3) 捕收剂油酸钠与抑制剂六偏磷酸钠的配合使用可以一方面增加钼酸钙矿物的可浮性，另一方面降低磷灰石矿物的可浮性，即增加了两者的可浮性差异，优化其浮选分离的条件。

4) 油酸钠在两种矿物表面的吸附量不大，没有形成胶束、半胶束吸附，动电位测量结果表明，这种吸附也不是靠静电力吸附，而是化学吸附。

REFERENCES

[1]　马　晶. 钼矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
MA Jing. Molybdenum ore dressing[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

[2]　朱　军, 王彦君, 李营生. 高碳镍钼矿的浸出试验研究[J].矿冶工程, 2009, 29(2): 75−78.
ZHU Jun, WANG Yan-jun, LI Ying-sheng. Experimental study on leaching of high carbon Ni-Mo ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(2): 75−78.

[3]　孙　伟, 胡岳华, 刘文莉. 用 X 射线分选机对镍钼矿进行抛尾的方法: 中国专利, 201010226395.9[P]. 2010−12−01.
SUN Wei, HU Yue-hua, LIU Wen-li. Method of tailing-discarding for Ni-Mo ore using X-ray separator: China Patent, 201010226395.9[P]. 2010−12−01.

[4]　陈代雄, 刘锡贵, 罗新明, 杨建文. 一种高碳钼镍矿的选矿方法: 中国专利, 200910042493.4[P]. 2009−07−15.
CHEN Dai-xiong, LIU Xi-gui, LUO Xin-ming, YANG Jian-wen. A method ore dressing for high carbon Mo-Ni ore: China Patent, 200910042493.4[P]. 2009−07−15.

[5]　陈代雄, 杨建文, 刘锡桂, 李晓东, 曾惠明. 一种高碳钼镍矿高效浮选分离钼镍矿回收钼镍得到钼精矿和镍钼混合精矿的方法: 中国专利, 201110029957.5[P]. 2011−10−19.

CHEN Dai-xiong, YANG Jian-wen, LIU Xi-gui, LI Xiao-dong, ZENG Hui-ming. A method of effective flotation separation Ni-Mo ore to get concentration of Mo and Mo Ni bulk concentration: China Patent, 201110029957.5[P]. 2011−10−19.

[6] 吴海国. 含碳镍钼矿提取镍钼冶炼新工艺试验研究[J]. 湖南有色金属, 2008, 24(2): 16−18.
WU Hai-guo. Experimental study of new Ni Mo smelting craft for extracting Ni Mo from Ni-Mo ore containing carbon[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2008, 24(2): 16−18.

[7] 胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
HU Wei-bo. Flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989.

[8] MATHIAS J H, ROSEN M J, DAVENPORT L. Fluorescence study of premicellar aggregation in cationic gemini surfactants[J]. Langmuir, 2001, 17(20): 6148−6154.

[9] 周 强, 卢寿慈. 油酸钠捕收剂的合理使用[J]. 国外金属矿选矿, 1993, 9: 38−41.
ZHOU Qiang, LU Shou-ci. Fair use of sodium oleate collector[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1993, 9: 38−41.

[10] MICHAEL J W, CONLAN K, MAYER U, BLASKOVICH R, BECKIE R D. Solubility controls for molybdenum in neutral rock drainage[J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2012, 12(1): 21−32.

[11] KOU J, TAO D, XU G. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D[J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 95(1/4): 1−9.

[12] YOUNG C A, MILLER J D. Effect of temperature on oleate adsorption at a calcite surface: An FT-NIR/IRS study and review[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58: 331−350.

[13] SHANG Jian-ying, FLURY M, HARSH J B, ZOLLARS R L. Contact angles of aluminosilicate clays as affected by relative humidity and exchangeable cations[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 353(1): 1−9.

[14] BROWN S E, GREEN M C, MOESER G D, REZNEK S R. Carbon blacks and polymers containing the same: USA Patent, WO2006124773 A3[P]. 2006−05−16.

[15] MAZOR S, VANOUNOU S, FISHOV I. Pyrene as a membrane depth gauge: Wavelength selective fluorescence approach to monitor pyrene localizations in the membrane[J]. Chemistry and Physics of Lipids, 2012, 165(1): 125−131.

[16] 蒋 昊. 铝土矿浮选脱硅过程中阳离子捕收剂与铝矿物和含铝硅酸矿物作用的溶液化学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
JIANG Hao. Studies on solutions chemistry of interactions between cationic collectors and silicon aluminum minerals in bauxite flotation[D]. Changsha: Central South University, 2004.

[17] 汤佩徽. 磷灰石和硅质脉石浮选分离的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
TANG Pei-hui. Studies on the flotation separation of apatite and siliceous gangue[D]. Changsha: Central South University, 2011.

[18] 王淀佐. 浮选理论的新进展[M]. 北京: 科学技术出版社, 1992.
WANG Dian-zuo. New advances in flotation theory[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1992.

(编辑 李艳红)