



钙离子对红柱石浮选的影响及作用机理

卢 佳, 高惠民, 金俊勋, 岑对对, 任子杰

(武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070)

摘要: 通过单矿物浮选试验, 考察钙离子在 pH 为 3~9 的浮选条件下对十二胺浮选红柱石的影响。通过对钙离子溶液化学分析和采用波耳兹曼理论计算红柱石表面捕收剂离子浓度变化, 探讨钙离子对红柱石浮选的抑制机理。结果表明: 3≤pH≤7 时, 钙离子对红柱石具有较强的抑制作用; 7<pH≤9 时, 钙离子的抑制作用逐渐减弱; 3≤pH≤7 时, 钙离子主要以 Ca^{2+} 组分形式存在, 在红柱石矿物表面吸附后降低了其表面负电性, 使十二胺的静电吸附力减弱, 此时界面层内 RNH_3^+ 的浓度均小于液相内部 RNH_3^+ 的浓度, 钙离子对红柱石具有较强的抑制作用; 7<pH≤9 时, CaOH^+ 组分浓度较低, 活化作用并不强烈, 只是在一定程度上减弱了 Ca^{2+} 组分的抑制作用, 此时界面层内 RNH_3^+ 的浓度大于液相内部 RNH_3^+ 的浓度, 钙离子的抑制作用逐渐减弱。

关键词: 钙离子; 十二胺; 红柱石; 浮选; 溶液化学

中图分类号: TD923

文献标志码: A

红柱石为蓝晶石族铝硅酸盐矿物, 化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 属于斜方晶系^[1-2]。硅酸盐矿物表面在溶液中较宽的 pH 值范围内荷负电, 十二胺作为阳离子捕收剂, 可通过静电吸附作用对其有较好的捕收作用^[3-5]。在浮选中, 水质影响着试验指标, 不同区域的水质有硬软水之分, 选矿厂回水循环利用时, 会累积大量的金属离子, 并且金属离子通常荷正电, 会通过静电吸附在矿物表面, 影响捕收剂对目的矿物的捕收效果^[6-8], 因此, 研究钙离子对矿物浮选过程中的影响具有实际意义。

在不同捕收剂体系下钙离子对不同矿物的作用效果不同。若形成或增加了矿物表面与捕收剂作用的活化中心, 就会对矿物产生活化作用, 若与捕收剂发生反应, 就会产生抑制作用^[9-10]。李冬莲等^[11]研究了 Ca^{2+} 离子对胶磷矿可浮性的影响, 发现一定浓度的 Ca^{2+} 离子对胶磷矿-油酸钠浮选体系具有活化作用, Ca^{2+} 离子浓度增加时会消耗油酸根离子而表现出抑制作用。董宏军等^[12]研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 4 种金属离子对红柱石可浮性的影响, 发现 Ca^{2+} 离子对红柱石-十二烷基磺酸钠浮选体系具有抑制作用; 何小民等^[13]研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 及其组合离子对红柱石可浮性的影响, 发现均因生成相应的氢氧化物沉淀而强烈抑制了红柱石的浮选; 张晋霞等^[14]研究了几种金

属离子对蓝晶石浮选行为的影响, 发现 Ca^{2+} 离子对蓝晶石-十二胺浮选体系具有活化作用。但在十二胺体系下, 钙离子对红柱石浮选影响及作用机理少有报道, 因此, 本文作者通过对有、无钙离子存在的单矿物浮选对比试验和动电位测试考察了十二胺体系下钙离子对红柱石浮选行为的影响, 并通过溶液化学计算和波耳兹曼理论探讨了钙离子的作用机理。

1 实验

1.1 试样制备

从取自河南西峡红柱石矿的矿石块样中手选出富矿块, 经锤碎、搅拌磨、高梯度磁选完成提纯。从提纯产物中筛分出 0.074~0.150 mm 粒级, 用去离子水反复洗涤, 自然风干后放入广口瓶中备用, 作为红柱石纯矿物试样。经 XRF 和显微镜观察分析, 试样的纯度为 94.61%。试样的化学多元素分析结果见表 1。

1.2 主要试剂

试验以十二胺为捕收剂, 配成浓度为 0.5% 的溶液使用; 以盐酸、氢氧化钠为 pH 值调整剂, 配成浓度为 1% 的溶液使用; 以 CaCl_2 为人工添加的钙离子试

表 1 试样化学多元素分析结果**Table 1** Chemical multi-element analysis result of sample
(mass fraction, %)

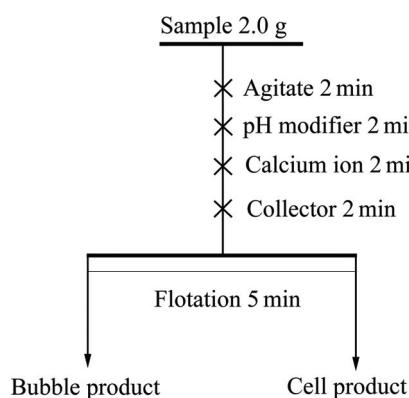
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Ignition loss
38.52	59.68	0.19	0.26	0.10	0.17	1.04

剂，配成浓度为 0.1% 的溶液使用。

1.3 试验方法

1.3.1 浮选试验

浮选试验在 RK/FGC-35 型挂槽浮选机中进行，浮选机转速 1800 r/min。每次试验取 2.0 g 红柱石试样于浮选槽中，加 30 mL 去离子水，浮选流程如图 1 所示。将泡沫产物和槽内产物分别过滤、烘干、称取质量，通过计算泡沫产物回收率衡量浮选指标。

**图 1** 浮选试验流程**Fig. 1** Flowsheet of flotation test

1.3.2 Zeta 电位测试

将 0.074~0.150 mm 粒级试样磨至粒度小于 5 μm，每次称取 30 mg 置于烧杯中，加 50 mL 去离子水定容，用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值，添加或不添加钙离子试剂，用超声波分散 2 min 后在 90 Plus Particle Size Analyzer 型分析仪上进行 Zeta 电位测量。

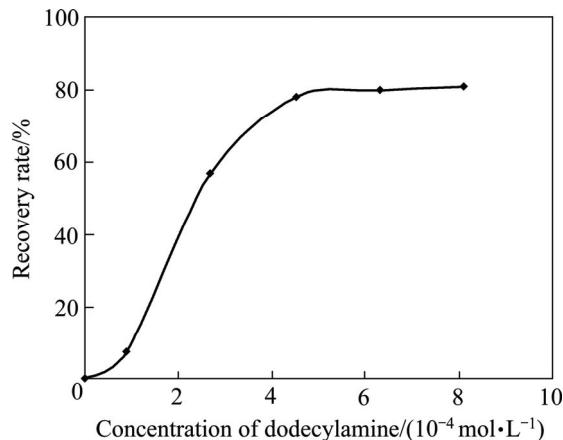
2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

2.1.1 红柱石可浮性与十二胺用量关系

固定矿浆 pH 值为 7，考察不同十二胺用量下对红柱石可浮性的影响，试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知，随着十二胺的用量由 0 增加到 8.11×10^{-4} mol/L，红柱石的回收率先持续升高后趋于平缓。

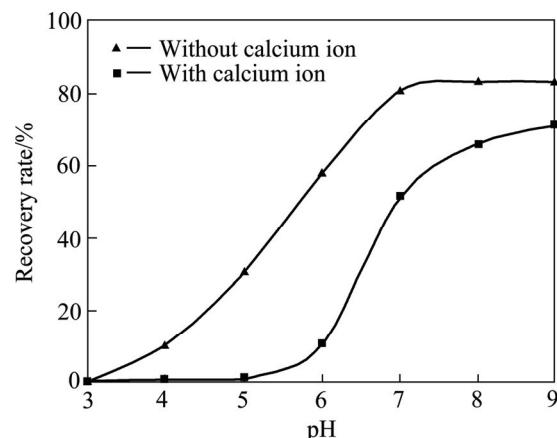
**图 2** 红柱石可浮性与十二胺用量关系**Fig. 2** Relationship between flotation behavior of andalusite and concentration of dodecylamine

平缓。在十二胺用量大于 2.7×10^{-4} mol/L 时，红柱石表现出较好的可浮性；十二胺的用量超过 4.51×10^{-4} mol/L 后，红柱石的回收率基本保持不变，因此，确定后续试验的十二胺用量为 4.51×10^{-4} mol/L。

2.1.2 钙离子对红柱石浮选行为的影响

固定十二胺用量为 4.51×10^{-4} mol/L、钙离子浓度为 1×10^{-4} mol/L，考察添加钙离子对红柱石可浮性的影响，试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知，在矿浆 pH 值从 3 变化至 9 的过程中：未添加钙离子时，红柱石的回收率先持续升高后趋于平缓，pH>6 时，红柱石具有较好的可浮性；添加钙离子后，在 pH>7 时，红柱石才有较好的可浮性。两者曲线对比后可以发现： $3 \leq \text{pH} \leq 7$ 时，钙离子对红柱石具有较强的抑制作用； $7 < \text{pH} \leq 9$ 时，钙离子的抑制作用逐渐减弱。

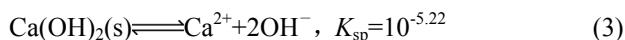
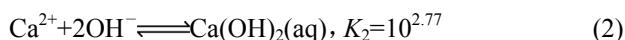
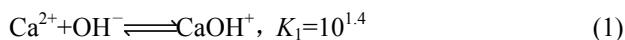
**图 3** 钙离子对红柱石可浮性的影响**Fig. 3** Effect of calcium ion on flotation behavior of andalusite

2.2 钙离子对红柱石抑制作用机理分析

在十二胺浮选体系中, 金属离子对硅酸盐矿物浮选具有抑制作用。其抑制机理首先是由于金属离子在矿物表面吸附后提高了其表面电性, 使捕收剂的静电吸附力减弱; 其次是由于在金属离子作用下, 矿物界面层内的捕收剂阳离子浓度大大降低, 从而减弱了捕收剂的捕收性能^[15]。因此可以通过对钙离子进行溶液化学计算及采用波耳兹曼理论分析矿物界面层内的捕收剂阳离子浓度, 探讨钙离子对红柱石的抑制机理。

2.2.1 钙离子溶液化学分析

在十二胺浮选体系中, 钙离子对矿物的抑制作用与其在溶液中的水解组分有关, 因此, 通过对钙离子进行溶液化学分析, 计算出钙离子在不同 pH 值条件下的各组分浓度, 对分析其抑制机理具有重要意义。钙离子在矿浆中的溶液化学平衡方程式如下^[16]:



根据式(1)~(3), 计算并绘制出钙离子初始浓度为 1×10^{-4} mol/L 时的水解组分的浓度对数图(见图 4)。

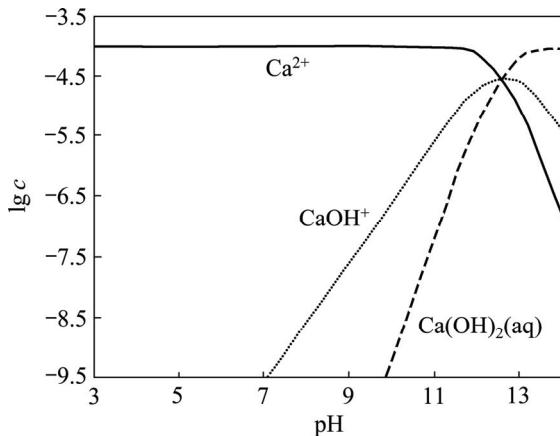


图 4 钙离子水解组分浓度对数

Fig. 4 Logarithmic plot of hydrolysis component concentration of calcium ion

由图 4 可知, $3 \leq \text{pH} \leq 7$ 时, 钙离子主要以 Ca^{2+} 组分存在于溶液中; $7 \leq \text{pH} \leq 9$ 时, CaOH^+ 组分开始形成并逐步增加, 此时溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 组分浓度小于 1×10^{-9} mol/L, 可以忽略。

结合单矿物浮选试验, 钙离子的抑制作用机理主要是: $3 \leq \text{pH} \leq 7$ 时, 钙离子主要以 Ca^{2+} 组分形式存在, 在红柱石矿物表面吸附后提高了其表面电性, 使十二胺的静电吸附力减弱, 从而对红柱石浮选产生了抑制作用。 $7 < \text{pH} \leq 9$ 时, CaOH^+ 组分开始形成并逐步增

加, FUERSTENAU 等^[17]认为金属离子羟基络合物组分有一定的活化作用, 但由于 CaOH^+ 组分浓度较低, 活化作用并不强烈, 只是在一定程度上减弱了 Ca^{2+} 组分的抑制作用。

2.3 波耳兹曼理论分析

矿物表面因带电荷会形成一个静电场, 在表面电场的作用下, 界面层会发生液相离子、分子的重新分布。采用波耳兹曼粒子分布理论描述矿物表面离子浓度的变化:

$$c_s = c_0 \exp[-\varphi F/(RT)] \quad (4)$$

式中: c_s 为矿物表面离子浓度; c_0 为液相体相内部离子浓度; F 为法拉第常数; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度; φ 为矿物表面电位, 对硅酸盐矿物:

$$\varphi = 0.059(\text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH}) \quad (5)$$

式中: pH_{PZC} 为硅酸盐矿物零电点时的 pH 值, pH 值为对应于所求 φ 时的溶液 pH 值^[13]。

由单矿物浮选试验可知, 在矿浆 pH 值从 3 变化至 9 的过程中, 钙离子对红柱石具有一定程度的抑制作用。因此, 可以通过计算不同 pH 值条件下钙离子作用前后胺离子在矿物界面浓度的变化来说明其抑制机理。在十二胺浓度为 4.51×10^{-4} mol/L 时, 其对数浓度图如图 5 所示。

由图 5 可知, pH 值从 0 变化至 9.3 的过程中, RNH_3^+ 组分浓度基本保持不变, RNH_2 分子逐渐升高, 在 $\text{pH}=9.3$ 时, 开始形成 RNH_2 沉淀, 在 $\text{pH} < 9.3$ 的广大区域内, 胺主要以离子形态存在, RNH_3^+ 组分浓度远大于 RNH_2 组分浓度, 胺分子可以忽略不计。由于整个试验 pH 值在 3~9 的范围内, 所以 $c_0 = 4.51 \times 10^{-4}$ mol/L。添加金属离子后, 矿物表面的零电点会发生漂

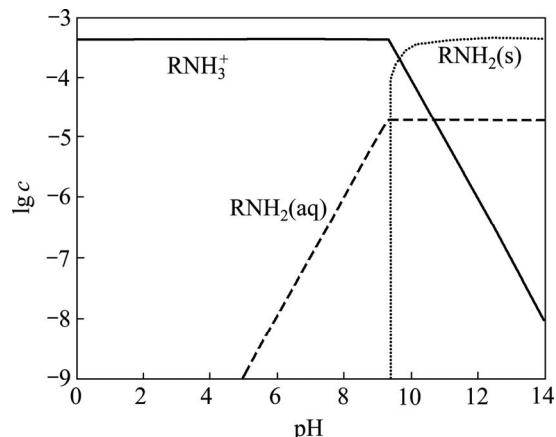


图 5 十二胺水解组分浓度对数

Fig. 5 Logarithmic plot of hydrolysis component concentration of dodecylamine

移, 影响矿物表面捕收剂离子浓度, 钙离子作用前后矿物表面电位变化情况如图 6 所示。

由图 6 可知, 未添加钙离子时红柱石的零电点为 6.0, 添加钙离子后红柱石的零电点向高 pH 值漂移至 7.2, 将 c_0 、 φ 代入式(4)后计算结果如表 2 所列。

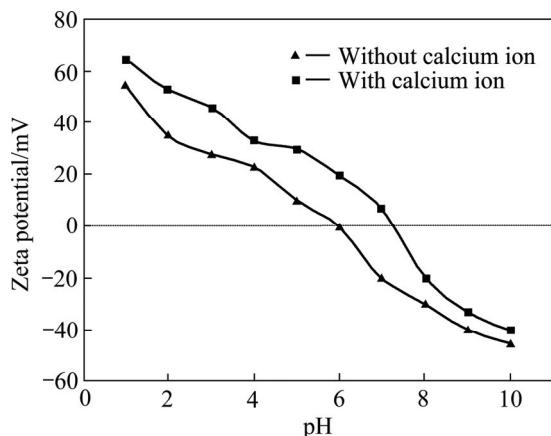


图 6 钙离子对红柱石 Zeta 电位的影响

Fig. 6 Effect of calcium ion on Zeta potential of andalusite

表 2 钙离子作用前后红柱石界面层 RNH_3^+ 的浓度

Table 2 Concentration of RNH_3^+ in andalusite interface layer before and after adding calcium ion

pH	$c_s/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	c_s/c_0	$c'_s/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	c'_s/c_0
3	4.57×10^{-7}	1.01×10^{-3}	2.90×10^{-8}	6.43×10^{-5}
4	4.55×10^{-6}	1.01×10^{-2}	2.89×10^{-7}	6.40×10^{-4}
5	4.53×10^{-5}	0.10	2.87×10^{-6}	6.37×10^{-3}
6	4.51×10^{-4}	1.00	2.86×10^{-5}	6.34×10^{-2}
7	4.49×10^{-3}	9.95	2.85×10^{-4}	0.63
8	4.47×10^{-2}	99.09	2.84×10^{-3}	6.29
9	0.445	986.39	2.82×10^{-2}	62.58

由表 2 可知, 与钙离子作用前相比: 钙离子作用后的界面层内 RNH_3^+ 浓度 c'_s 变小, 在 $3 \leq \text{pH} \leq 7$ 时, 界面层内 RNH_3^+ 的浓度均小于液相内部 RNH_3^+ 的浓度, 因此, 在 $3 \leq \text{pH} \leq 7$ 的条件下, 钙离子对红柱石具有较强的抑制作用; $7 < \text{pH} \leq 9$ 时, 界面层内 RNH_3^+ 的浓度大于液相内部 RNH_3^+ 的浓度, 钙离子的抑制作用逐渐减弱, 这与单矿物实验结果及溶液化学分析结果相吻合。

3 结论

1) 单矿物浮选试验结果表明, $3 \leq \text{pH} \leq 7$ 时, 钙

离子对红柱石具有较强的抑制作用; $7 < \text{pH} \leq 9$ 时, 钙离子的抑制作用逐渐减弱。

2) 钙离子溶液化学分析表明, $3 \leq \text{pH} \leq 7$ 时, 钙离子主要以 Ca^{2+} 组分形式存在, 在红柱石矿物表面吸附后降低了其表面负电性, 使十二胺的静电吸附力减弱, 对红柱石浮选产生了抑制作用; $7 < \text{pH} \leq 9$ 时, CaOH^+ 组分浓度较低, 活化作用并不强烈, 只是在一定程度上减弱了 Ca^{2+} 组分的抑制作用。

3) 波耳兹曼理论分析表明: 在 $3 \leq \text{pH} \leq 7$ 时, 界面层内 RNH_3^+ 的浓度均小于液相内部 RNH_3^+ 的浓度, 此时钙离子对红柱石具有较强的抑制作用; $7 < \text{pH} \leq 9$ 时, 界面层内 RNH_3^+ 的浓度大于液相内部 RNH_3^+ 的浓度, 钙离子的抑制作用逐渐减弱。

REFERENCES

- [1] 林彬荫. 蓝晶石、红柱石、硅线石[M].3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 61–66.
LIN Bin-yin. Kyanite, adalusite, sllimanite[M].3 ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 61–66.
- [2] 李胜荣. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 215–216.
LI Sheng-rong. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008: 215–216.
- [3] WANG J, SOMASUNDARAN P, NAGARAJ D R. Adsorption mechanism of guar gum at solid-liquid interfaces[J]. Miner Eng, 2005, 18(1): 77–81.
- [4] 刘谷山, 冯其明, 欧乐明, 卢毅屏, 张国范. 铜离子和镍离子对滑石浮选的影响及作用机理[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 1018–1022.
LIU Gu-shan, FENG Qi-ming, OU Le-ming, LU Yi-ping, ZHANG Guo-fan. Influence and mechanism of copper ions and nickel ions on flotation of talc[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(8): 1018–1022.
- [5] ZHOU Ling-chu, ZHANG Yi-min. Flotation separation of Xixia andalusite ore[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(6): 1388–1392.
- [6] MALYSIAK V, O'CONNOR C T, RALSTON J, GERSON A R, COETZER L P, BRADSHAW D J. Pentlandite feldspar interaction and its effect on separation by flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 66(14): 89–106.
- [7] 冯其明, 刘谷山, 喻正军, 卢毅屏, 欧乐明, 张国范. 铁离子和亚铁离子对滑石浮选的影响及作用机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 37(3): 476–480.
FENG Qi-ming, LIU Gu-shan, YU Zheng-jun, LU Yi-ping, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Influence and mechanism of ferric and ferrous ions on flotation of talc[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2006, 37(3): 476–480.

- University (Science and Technology), 2006, 37(3): 476–480.
- [8] ZHU Hai-ling, DENG Hai-bo, CHEN Chen. Flotation separation of andalusite from quartz using sodium petroleum sulfonate as collector[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1279–1285.
- [9] 卢佳, 高惠民, 金俊勋. 金属离子对十二烷基磺酸钠浮选蓝晶石的影响[J]. 金属矿山, 2015(2): 73–76.
- LU Jia, GAO Hui-min, JIN Jun-xun. Effects of metal ions on flotation of kyanite with sodium dodecyl sulfate[J]. Metal Mine, 2015(2): 73–76.
- [10] OZDEMIR O, DU H, KARAKASHEV S I, NGUYEN A V, CELIK M S, MILLER J D. Understanding the role of ion interactions in soluble salt flotation with alky-lammonium and alkylsulfate collectors[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 163(1): 1–22.
- [11] 李冬莲, 张亚东. 钙镁离子对胶磷矿浮选影响的溶液化学分析[J]. 矿产保护与利用, 2013(4): 41–45.
- LI Dong-lian, ZHANG Ya-dong. Solution chemistry analysis on effects of calcium and magnesium ions in cellophane flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013(4): 41–45.
- [12] 董宏军, 陈蕊, 毛钜凡. 金属离子对红柱石的吸附与活化[J]. 有色金属, 1996, 48(2): 35–39.
- DONG Hong-jun, CHEN Jin, MAO Ju-fan. Adsorption and activation of metal ions to andalusite[J]. Nonferrous Metals, 1996, 48(2): 35–39.
- [13] 何小民, 邓海波, 朱海玲, 吴承桧. 金属离子对红柱石与绢云母可浮性的影响[J]. 矿冶工程, 2012, 32(2): 55–57, 61.
- HE Xiao-min, DENG Hai-bo, ZHU Hai-ling, WU Cheng-hui. Effect of metal ions on floatability of andalusite and sericite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(2): 55–57, 61.
- [14] 张晋霞, 冯雅丽, 牛福生. 矿浆中金属离子对蓝晶石矿物浮选行为的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(12): 1787–1791.
- ZHANG Jin-xia, FENG Ya-li, NIU Fu-sheng. Influence of metal ions in pulp on floatability of kyanite minerals[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2014, 35(12): 1787–1791.
- [15] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 216–223.
- SUN Chuan-yao, YIN Wan-zhong. Flotation principle of silicate mineral[M]. Beijing: Science Press, 2001: 216–223.
- [16] 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: 132–138.
- WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Science & Technology Press, 1988: 132–138.
- [17] FUERSTENAU M C, PALMER B R. Anionic flotation oxides and silicates in flotation[M]// FUERSTENAU M C. Flotation-Gaudin A M Memorial. New York: AIME, 1976: 148–150.

Effect and mechanism of calcium ion on flotation of andalusite

LU Jia, GAO Hui-min, JIN Jun-xun, CEN Dui-dui, REN Zi-jie

(College of Resourceful and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Through single mineral flotation test, the effect of calcium ion on flotation system of andalusite-dodecylamine was studied under the flotation conditions of pH=3–9. Through solution chemical analysis of calcium ion and the use of Boltzmann theory calculating the collector ion concentration in andalusite surface, the inhibition mechanism of calcium ion to andalusite flotation was discussed. The results show that calcium ion has a strong inhibition to andalusite when the pH is in range of 3–7 and inhibition of calcium ion is waning when the pH is in range of 7–9. When the pH is in range of 3–7, the major component of calcium ion is the form of Ca^{2+} , after adsorption in andalusite mineral surface, its surface potential decreases, the electrostatic adsorption force of dodecylamine decreases, at this time, the RNH_3^+ concentration in interfacial layer is less than the RNH_3^+ concentration inside liquid, calcium ion has a strong inhibition to andalusite. When the pH is in range of 7–9, the component concentration of CaOH^+ is lower, and the activation is not strong, only the inhibition of Ca^{2+} component is reduced, at this time the RNH_3^+ concentration in interfacial layer is more than the RNH_3^+ concentration inside liquid, the inhibition of calcium ion is waning.

Key words: calcium ion; dodecylamine; andalusite; flotation; solution chemistry

Received date: 2015-09-08; **Accepted date:** 2016-01-06

Corresponding author: GAO Hui-min; Tel: +86-13971465349; E-mail: gaohuimin1958@126.com

(编辑 王超)