



油酸钠体系下碳酸钠对菱锌矿浮选行为影响及作用机理

刘 诚, 冯其明, 张国范, 陈 伟, 陈延飞

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 通过菱锌矿纯矿物浮选试验、溶液化学理论计算、动电位测试和吸附量测试, 考察碳酸钠在油酸钠浮选菱锌矿体系中的影响。结果表明: 在碱性条件下($\text{pH} > 10$), 油酸钠浮选菱锌矿效果较差, 当 $\text{pH} = 10.5$ 时, 碳酸钠用量的增加能显著改善菱锌矿的可浮性。由泡沫稳定性测试可知, 浮选体系三相泡沫层稳定性能随着碳酸钠浓度的增加而增强。结合起泡剂 MIBC、松醇油实验说明, 当 $\text{pH} > 10$ 时碳酸钠调浆能显著提高菱锌矿矿物的可浮性很可能是起到稳定油酸钠泡沫层作用。

关键词: 菱锌矿; 碳酸钠; 油酸钠; 浮选; 泡沫稳定性

文章编号: 1004-0609(2017)-11-2379-06

中图分类号: TD91

文献标志码: A

浮选过程中的影响因素有很多, 如矿物表面所带的电荷, 捕收剂的电性质和相对分子质量, 矿物溶解所产生的物质与捕收剂作用形式等, 所有的这些因素都与浮选过程中的水化学紧密相关^[1]。

碳酸钠常被做为调整剂用于矿物的浮选过程中, 如石英、闪锌矿、黄铁矿等^[2-4]。碳酸钠不仅可以改变矿浆 pH, 还能与溶液中的金属离子(如钙离子)形成碳酸盐沉淀^[5]。而菱锌矿实际矿石浮选过程中采用碳酸钠作调整剂将 pH 调至 10 左右, 脂肪酸盐油酸钠作捕收剂有大量报道^[6-8], 但在浮选机理方面大多都考虑油酸钠与菱锌矿之间的作用规律, 对油酸钠浮选菱锌矿过程中碳酸钠的作用规律很少有文献报道, 因此, 油酸钠体系下浮选菱锌矿碳酸钠的作用机理尚不清楚。本文作者通过单矿物试验, 研究了碳酸钠作用下油酸钠对菱锌矿浮选行为的影响, 运用动电位测试、吸附量测试和三相泡沫稳定性测试等分析手段, 系统讨论油酸钠体系下碳酸钠对菱锌矿的作用机理, 为菱锌矿的浮选提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

本试验所用菱锌矿取自湖南某宝石市场, 经手选、

破碎、干式瓷球磨后筛分后, 得到粒级小于 0.074 mm 的纯矿物, 对样品的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可知, 未检测到杂质峰, 说明菱锌矿的纯度极高, 符合纯矿物实验的要求。矿浆 pH 调整剂为盐酸、氢氧化钠和碳酸钠, 均为分析纯, 氯化钠为分析纯, 硬脂酸钠、油酸钠(NaOL)及亚油酸钠为化学纯, MIBC 和松醇油均为工业品。实验用水为一次蒸馏水。

1.2 浮选实验

浮选实验采用容积为 40 mL 的 XFG 型挂槽式浮选机, 浮选温度为 25 °C。每次实验称取矿样 2 g 置于浮选槽内, 加入适量蒸馏水搅拌 1 min 后加 pH 调整剂搅拌 2 min, 加入捕收剂搅拌 3 min 后测定 pH 值, 浮选 3 min。浮选过程采取手工刮泡, 浮选完成后将刮出所得的精矿(泡沫产品)和尾矿(槽内产品)经烘干、称量、计算产率。纯矿物试验所刮出的泡沫产品产率等于浮选回收率。

1.3 Zeta 电位测试

采用 Coulter Delsa440sx Zeta 电位分析仪进行 Zeta 电位测试。用高精度天平称取 30 mg 粒度磨制小于 2 μm 的单矿物样品, 放入烧杯中并加入 50 mL 蒸馏水, 调节溶液 pH 值并添加相关浮选药剂后搅拌 3 min, 然后放入样品池中进行 Zeta 电位测定, 每个实

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643402)

收稿日期: 2016-07-08; 修订日期: 2017-02-28

通信作者: 张国范, 教授, 博士; 电话: 0731-8830913; E-mail: zhangguofan204@sina.com

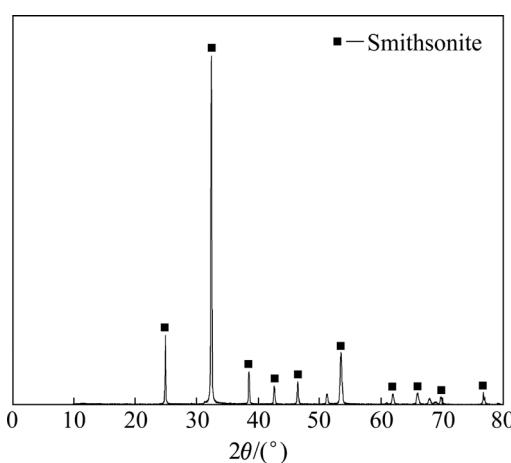


图1 菱锌矿的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of flotation sample

验条件测量3次后取平均值。实验所用电解质为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 KNO_3 溶液。

1.4 吸附量测定

药剂吸附量的测定采用残余浓度法，油酸钠浓度使用日本岛津总有机碳分析仪，测定总有机碳浓度，绘制标准曲线后可得油酸钠浓度。样品制备过程如下：每次称取单矿物试样放入单矿物浮选中，加水至40 mL，调节pH值，按照试验要求加入一定浓度药剂，置振荡器上震荡，作用完成的矿在5000 r/min转速下离心取上层清液进行总有机碳测定。

1.5 泡沫稳定性能测试

本实验中采用Bikerman法^[9]测定泡沫的动态稳定性。测试装置是由一个长为85 cm，内径为4 cm的玻璃管组成，在玻璃管底部设有一个进气阀，并连有气流控制器保持空气流量为0.10 L/min。向玻璃柱里加入已准备好的40 mL待测矿浆，打开充气阀门，充气至泡沫层稳定后，记下泡沫层高度，三相泡沫高度值越大表示泡沫越稳定。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

油酸钠作用下，分别用氢氧化钠和碳酸钠调矿浆碱度，菱锌矿的可浮性随pH值变化如图2所示。从图2(a)可知，碳酸钠调浆和氢氧化钠调浆时菱锌矿的浮选回收率均呈S曲线变化，在pH等于10时，氢氧化钠调浆，菱锌矿回收率只有10%左右，而碳酸钠调

浆时，菱锌矿浮选回收率达到20%以上，pH值大于10时，可浮性差异较大，同等条件下碳酸钠对矿物的可浮性较好；图2(b)中可知在pH 10时，碳酸钠用量添加能显著提高菱锌矿的可浮性，当用量达到 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时，菱锌矿可获得90%以上的回收率，说明油酸钠体系下碳酸钠的添加有利于菱锌矿的浮选。

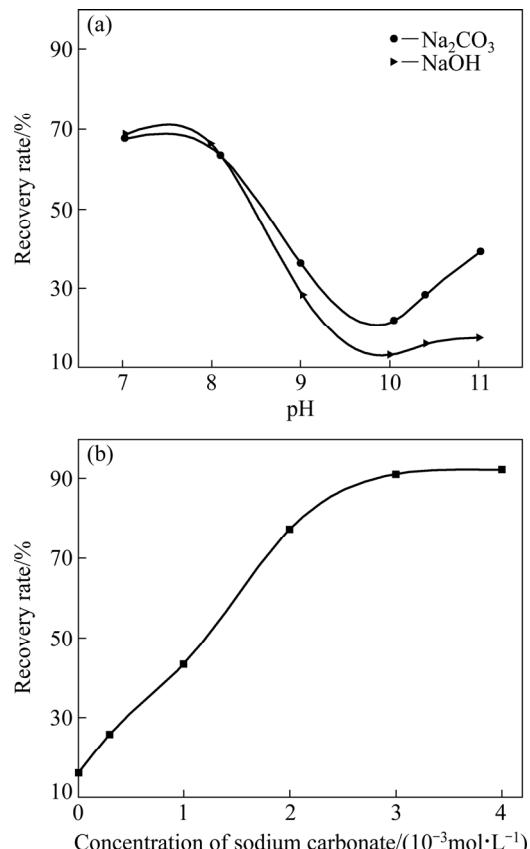


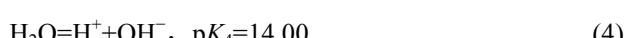
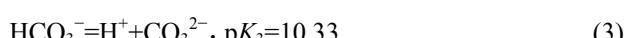
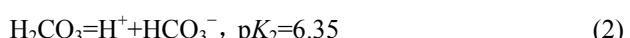
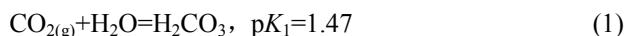
图2 油酸钠作用下菱锌矿可浮性与碳酸钠的关系($\text{NaOL}: 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

Fig. 2 Effect of sodium carbonate on flotation of smithsonite in presence of NaOL: (a) Recovery and pH value; (b) Recovery and sodium carbonate

2.2 作用机理

2.2.1 碳酸钠溶液化学

大气中二氧化碳会溶于矿浆中，开放体系中取 $p_{\text{CO}_2}=1.01 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ，根据酸/碱溶液平衡理论，碳酸根在溶液中能发生解离以及水解反应，由不同的化学组分形成的常数得到pK。反应平衡方程如下^[10-11]：



由式(1)~(4)可以得出碳酸根离子-pH 曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 当 pH 值小于 6.3 时, H_2CO_3 占优势组分; pH 值在 6.3~10.3 之间时, HCO_3^- 占优势组分; pH 值大于 10.3 时, CO_3^{2-} 占优势组分^[12~13]。

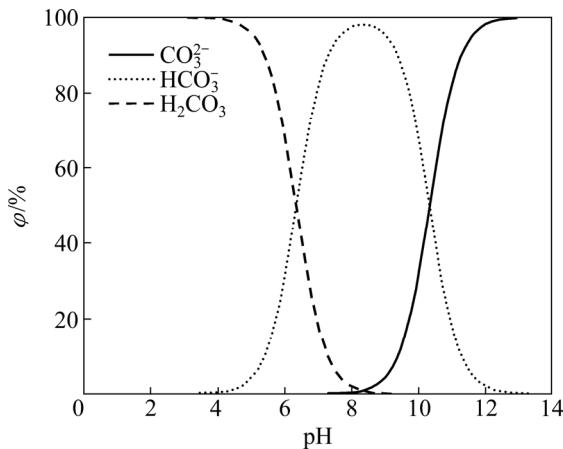


图 3 碳酸根离子组分-pH 图

Fig. 3 Aqueous carbonate species distribution diagram as function of pH in solutions open to atmosphere at 25 °C

2.2.2 矿物表面电性分析

图 4 所示为 pH=10.5 时菱锌矿表面 Zeta 电位与碳酸钠浓度的关系曲线。从图 4 可知, 随着碳酸钠浓度的增加, 矿物的 Zeta 电位从 -34 mV 变化到 -23.5 mV, 说明碳酸根离子没有在菱锌矿表面发生显著吸附。据文献[14~15]报道, 随着溶液中碳酸根离子浓度的增加, 菱锌矿表面的双电层会受到压缩, 该过程会导致菱锌矿表面动电位向正向移动。结合图 2 可知, 菱锌矿的回收率随着碳酸钠用量的增加而提高, 那么是否是由于菱锌矿表面双电层被压缩导致其回收率升高

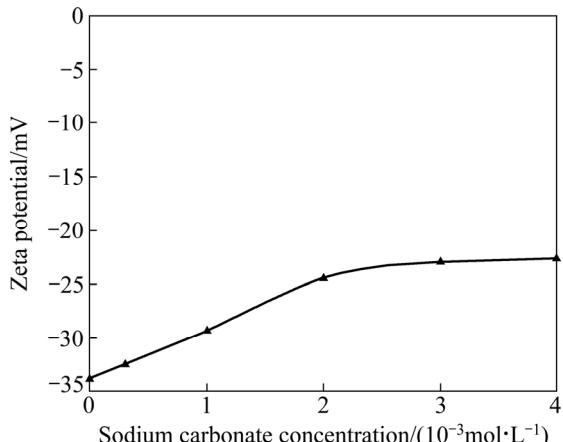


图 4 pH=10.5 时碳酸钠用量对菱锌矿 Zeta 电位的影响
Fig. 4 Zeta potential of smithsonite as function of sodium carbonate concentration at pH of 10.5

呢? 为了论证这个假设, 采用氯化钠作为电解质, 在 pH 值为 10.5 时, 进行了浮选试验和动电位测试, 研究结果见图 5。由图 5 中可见, 随着氯化钠用量的增加, 菱锌矿表面的双电层得到压缩, 但其回收率却没有发生变化。由此可见, 碳酸钠能提高菱锌矿回收率不是因为其压缩了菱锌矿表面双电层。

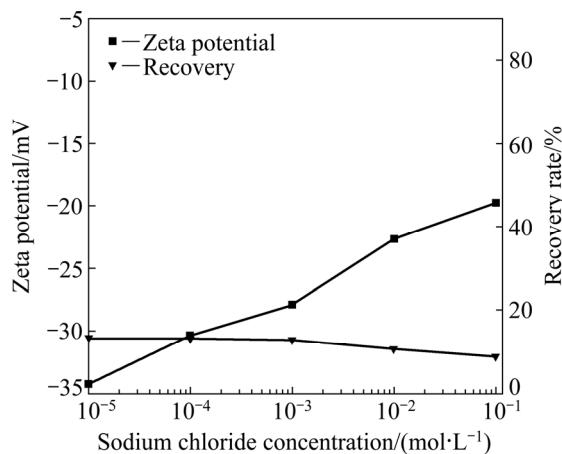


图 5 pH=10.5 时氯化钠用量对菱锌矿 Zeta 电位及浮选行为的影响

Fig. 5 Zeta potential and flotation recovery of smithsonite as function of sodium chloride concentration at pH of 10.5

2.2.3 吸附量分析

图 6 所示为碳酸钠浓度对菱锌矿表面油酸钠吸附量的影响。由图 6 可知, 当碳酸钠用量为 0 mol/L 时, 油酸钠在菱锌矿物表面吸附量约为 28 mg/L, 说明在 pH 为 10.5 时, 油酸钠能吸附在菱锌矿表面, 与文献报道吻合^[16], 随着碳酸钠用量增加, 油酸钠在菱锌矿

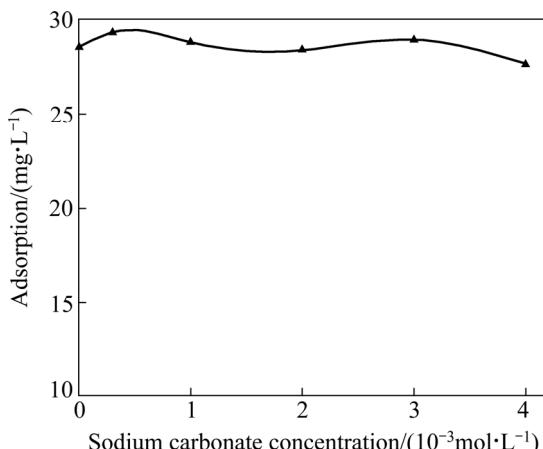


图 6 碳酸钠用量对油酸钠在菱锌矿表面吸附量的影响

Fig. 6 Absorption of NaOL on smithsonite as function of sodium carbonate concentration at pH of 10.5 (NaOL: 2×10^{-4} mol/L)

矿物表面的吸附量无明显变化，吸附量结果表明碳酸钠不能促进油酸钠在菱锌矿表面吸附。

2.2.4 泡沫动态稳定性分析

根据有关文献报道，油酸钠(NaOL)属于单元不饱和脂肪酸盐，含有一个C=C双键，在浮选解理不完全的菱锌矿时，泡沫稳定性较差，添加碳酸钠可增强其泡沫稳定性^[17-19]。图5所示为油酸钠作用下碳酸钠浓度对菱锌矿动态泡沫稳定性的影响。由图5可知，当pH为10.5、碳酸钠用量为0时，三相泡沫动态高度基本为0 mm，此时基本不形成稳定泡沫层，不利于菱锌矿的浮选，与图2中可浮性实验结果相吻合；当碳酸钠浓度增加时，三相泡沫动态高度增加明显，当碳酸钠用量超过 3×10^{-3} mol/L时，泡沫层厚度基本趋于平缓，与浮选结果趋势一致。

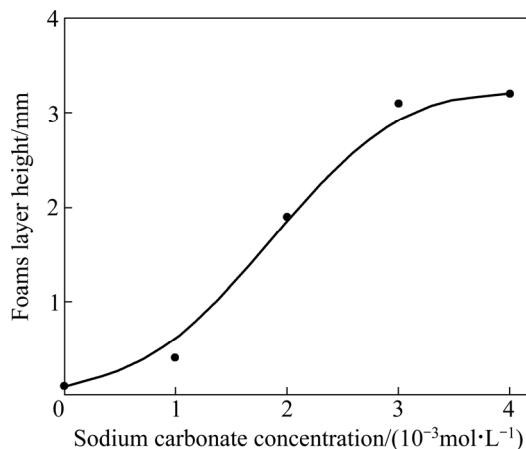


图7 碳酸钠浓度对油酸钠作用菱锌矿泡沫性能影响

Fig. 7 The relationship between the froth stability of smithsonite with NaOL as concentration of Na_2CO_3 at pH of 10.5 (NaOL: 2×10^{-4} mol/L)

为进一步确定在pH为10.5时，油酸钠浮选性能较差可能是由泡沫稳定性引起的，进行一组都含18个C原子，但具有不同起泡性能的脂肪酸实验，同时进行一组添加起泡剂MIBC、松醇油与添加碳酸钠对比实验，实验结果分别见表1和图9。由表1可知，3种C18的脂肪酸中，硬脂酸不含C=C双键，属于饱和脂肪酸盐，油酸和亚油酸分别含一个C=C双键和两个C=C双键，均属于不饱和脂肪酸盐，由饱和度可知^[24]，泡沫稳定性由小到大的顺序为硬脂酸钠、油酸钠、亚油酸钠，当三种脂肪酸用量都为 2×10^{-4} mol/L时，菱锌矿的浮选行为由小到大的顺序为硬脂酸钠、油酸钠、亚油酸钠，与三者泡沫稳定性呈正相关关系。图9结果表明，pH为10.5时，添加40 mg/L起泡剂MIBC时，或者松醇油40 mg/L时，菱锌矿回收率均

能达到90%以上，表明起泡剂MIBC或松醇油的添加能显著提高菱锌矿物的可浮性，从图9中还可知，起泡剂MIBC，或松醇油添加对菱锌矿的浮选性能与碳酸钠的添加基本产生等同效应，表明碱性条件下油酸钠浮选菱锌矿可能需要形成稳定的三相泡沫，结合泡沫稳定性结果说明油酸钠作用下碳酸钠能促进菱锌矿浮选的主要原因可能是形成了稳定的三相泡沫层。图9中单一使用MIBC、碳酸钠，菱锌矿基本不可浮，排除的泡沫夹带的可能性。

表1 不同脂肪酸对菱锌矿可浮性的影响

Table 1 Effect of different fatty acid on flotation of smithsonite at pH 10.5

Reagents	linoleic sodium oleate	Sodium oleate	Sodium stearate
Recovery rate/%	3.39	13.23	35.47

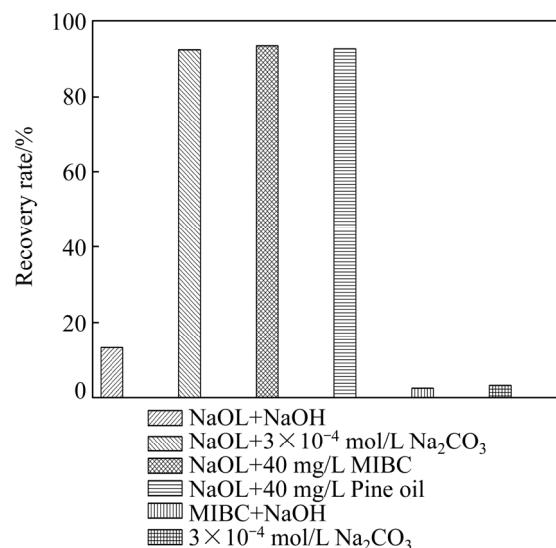


图8 不同药剂制度对菱锌矿可浮性的影响

Fig. 8 Effect of different reagents on flotation of smithsonite in presence and absence of 2×10^{-4} mol/L NaOL at pH 10.5

3 结论

1) 在碱性条件下，油酸钠浮选菱锌矿试验结果表明碳酸钠调节矿浆pH值时较氢氧化钠要好，pH为10.5时，碳酸钠用量增加能显著提高菱锌矿的浮选回收率，说明碳酸钠可以改善菱锌矿的可浮性。

2) 动电位测试结果表明，在pH为10.5时，碳酸根离子没有在菱锌矿表面发生吸附，其浓度的增加会压缩菱锌矿表面双电层，但该过程不会促进菱锌矿的浮选；吸附量测试表明，油酸钠的添加也并不能促进

油酸钠在菱锌矿表面吸附。

3) 泡沫稳定性测试表明, 当 pH 为 10.5 时, 碳酸钠的添加能显著增加三相泡沫层的稳定性, 结合不同脂肪酸、起泡剂 MIBC、松醇油实验表明, 油酸钠作用下碳酸钠的添加能促进菱锌矿浮选的主要原因可能是形成了稳定的三相泡沫层。

REFERENCES

- [1] SAYILGAN A, AROL A I. Effect of carbonate alkalinity on flotation behavior of quartz[J]. *Int J Miner Process*, 2004, 74: 233–238.
- [2] DÁVILA-PULIDO G I, URIBE-SALAS A. Effect of calcium, sulphate and gypsum on copper-activated and non-activated sphalerite surface properties[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 55: 147–153.
- [3] 冯博, 卢毅屏, 翁存建. 碳酸根对蛇纹石/黄铁矿浮选体系的分散作用机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(4): 1085–1091.
FENG Bo, LU Yi-ping, WENG Cun-jian. Dispersion mechanism of carbonate on flotation system of serpentine and pyrite[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2016, 47(4): 1085–1091.
- [4] CALDEIRA C L, CIMINELLI V S T, OSSEO-ASARE K. The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 1777–1789.
- [5] FORSSBERG, K S, SUBRAHMANYAM T V, Nilsson L K. Influence of grinding method on complex sulphide ore flotation: A pilot plant study[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1993, 38: 157–175.
- [6] JUNG R F, JAMES R O, HEALY T W. Adsorption, precipitation, and electrokinetic processes in the iron oxide (Goethite)-oleic acid-oleate system[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, 118: 463–472.
- [7] HOSSEINI S H, FORSSBERG E. Adsorption studies of smithsonite flotation using dodecylamine and oleic acid[J]. *Miner Metall Process SME*, 2006, 23: 87–96.
- [8] GRIFFITHS P C, FALLIS I A, CHUENPRATOOM T, WATANESK R. Metallosurfactants: Interfaces and micelles[J]. *Advance in Colloid and Interface Science*, 2006, 122: 107–117.
- [9] BIKERMAN J. *Applied physics and engineering*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1973.
- [10] BUTLER J N. *Carbon dioxide equilibria and their applications*[M]. Massachusetts: Addison-Wesley, 1984: 259–260.
- [11] LOPEZ-VALDIVIESO A, ROBLEDO-CABRERA A, URIBE-SALAS A. Flotation of celestite with the anionic collector sodium dodecyl sulfate. Effect of carbonate ions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 60: 79–90.
- [12] 周兆安, 甘红祥, 李家元, 杨天足, 楚广. 含锰废水深度净化的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2676–2681.
ZHOU Zhao-an, GAN Hong-xiang, LI Jia-yuan, YANG Tian-zu, CHU Guang. Thermodynamic analysis of deep purification in manganiferous wastewater[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2676–2681.
- [13] SOMASUNDARAN P, WANG D Z. *Solution chemistry minerals and reagents*[M]. Amsterdam: Elsevier Press, 2006.
- [14] PENG Y, BRADSHAW D. Mechanisms for the improved flotation of ultrafine pentlandite and its separation from lizardite in saline water[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 36/38: 284–290.
- [15] 孙伟, 陈臣, 唐鸿鹄. 碳酸根对方解石浮选速率的影响及机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(1): 48–51.
SUN Wei, CHEN Chen, TANG Hong-hu. Effects and action mechanism of CO_3^{2-} on flotation rate of calcite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2012, 41(1): 48–51
- [16] IRANNAJAD M, EJTEMAEI M, GHARABAGHI M. The effect of reagents on selective flotation of smithsonite-calcite-quartz[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22: 766–771.
- [17] MORIGAKI K, WAIOE P. Fatty acid vesicles[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, 12(2): 75–80.
- [18] MURAKAMI M, TAKADA K, FUJII T, MURANISHI S. Intestinal absorption enhanced by unsaturated fatty acids: inhibitory effect of sulphydryl modifiers[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1988, 939: 238–246.
- [19] TEDETTI M, KAWAMURA K, NARUKAWA M, JOUXC F, CHARRIÈRE B, SEMPÉR B. Hydroxyl radical-induced photochemical formation of dicarboxylic acids from unsaturated fatty acid (oleic acid) in aqueous solution[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 2007, 188(1): 135–139.
- [20] 曹绪龙, 马汉卿, 赵修太, 王增宝, 陈文雪, 陈泽华. 不同含油饱和度时泡沫的稳定性及调驱机理研究[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(5): 66–70.
CAO Xu-long, MA Han-qing, ZHAO Xiu-tai, WANG Zeng-bao, CHEN Wen-xue, CHEN Ze-hua. Foam stability and mechanism on profile control under different oil saturation[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 16(5): 66–70.

Effect of sodium carbonate on flotation behavior of smithsonite and its mechanism in presence of sodium oleate

LIU Cheng, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, CHEN Wei, CHEN Yan-fei

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

Abstract: The effect of sodium carbonate on flotation system of smithsonite with sodium oleate and its mechanism were investigated through flotation experiments, calculations of solution chemistry, Zeta potential tests and adsorption tests. The results of the micro-flotation experiments indicate that the floatability of smithsonite is very low using NaOH as pH above pH 10, and increasing the concentration of sodium carbonate can improve the flotation recovery of smithsonite clearly at pH 10.5. Carbonate mainly exists in the form of CO_3^{2-} ions in pH range and can't absorb on the smithsonite surface, also can't improve the adsorption of sodium oleate on smithsonite surface. The froth stability of sodium oleate solution results indicate that foam layer is more stabilized with the increase of sodium carbonate concentration above pH 10. The experiment results of MIBC and pine oil indicated that the froth stability behavior of sodium oleate solution above pH 10 which is more likely caused by Na_2CO_3 improves smithsonite's floatability.

Key words: smithsonite; sodium carbonate; sodium oleate; flotation; froth stability

Foundation item: Project(2014CB643402) supported by the Major State Basic Research Development Program of China

Received date: 2016-07-08; **Accepted date:** 2017-02-28

Corresponding author: ZHANG Guo-fan; Tel: +86-731-8830913; E-mail: zhangguofan204@sina.com

(编辑 龙怀中)