

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0298-04

油酸钠对一水硬铝石和高岭石的捕收机理^①

张国范, 冯其明, 卢毅屏, 欧乐明

(中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 用油酸钠为捕收剂, 研究了一水硬铝石和高岭石的可浮性, 并对捕收剂与矿物的作用机理进行了探讨, 结果表明: 油酸钠对一水硬铝石和高岭石的捕收主要由两方面因素控制, 在 pH 4~7 范围内, 为化学反应起主要作用, 在 pH 7~10 以形成离子-分子缔合物为主要因素; 在以油酸钠为捕收剂时, 矿物表面活性 Al^{3+} 数量的不同导致了高岭石和一水硬铝石的可浮性差异, 这为铝土矿正浮选脱硅提供了理论依据。

[关键词] 捕收剂; 一水硬铝石; 高岭石; 油酸钠; 离子-分子缔合物

[中图分类号] TD 91

[文献标识码] A

有关油酸(或油酸钠)溶液化学和油酸(或油酸钠)与各种金属氧化矿作用机理的研究, 已有众多文献报道。Peck 等用红外光谱对油酸(油酸钠)和赤铁矿的作用机理研究后认为, 在介质 pH 较高时, 油酸(或油酸钠)在矿物表面发生化学反应, 生成油酸铁, 在低 pH 条件下, 油酸(或油酸钠)在赤铁矿表面既发生化学吸附, 又发生物理吸附^[1]。也有人根据矿物的表面化学和动电性质来解释捕收剂吸附, 认为对于赤铁矿-油酸盐体系, 在 pH 中性范围内赤铁矿可浮性高, 归因于在中性表面—OH 区化学吸附了油酸盐, 而在 pH 中性区, 赤铁矿出现零电点, 此时, 中性表面—OH 区浓度最高。恰恰相反, 在 pH 中性附近, 油酸盐在赤铁矿表面吸附未显示出任何最大值, 而此时浮选却达到最高峰^[2]。Somasundaran 研究了矿物可浮性、表面张力和表面张力衰变速率与 pH 的关系以及油酸(油酸钠)的溶液化学, 认为生成离子-分子表面活性剂络合物是支配油酸盐浮选赤铁矿的一个决定因素, 提出以离子-分子络合物为基础的浮选机理^[3, 4]。

作者主要研究油酸钠对一水硬铝石和高岭石两种矿物的捕收性能, 并对其捕收机理进行讨论。

1 实验方法

一水硬铝石取自河南省登封矿, Al_2O_3 质量分数为 77.65%, SiO_2 质量分数为 2.91%, 用 0.1 mm 至 0.074 mm 粒级进行浮选试验。高岭石由北京地

质博物馆提供, Al_2O_3 质量分数为 37.35%, SiO_2 质量分数为 46.85%, 破碎至 -0.074 mm 进行浮选试验。

试验采用 40 mL 挂槽浮选机, 每次取 2 g 试样, 加 pH 调整剂后搅拌 1 min, 加捕收剂后搅拌 3 min, 浮选 6 min。

2 结果与讨论

图 1 所示为一水硬铝石和高岭石在不同 pH 值条件下用油酸钠浮选的可浮性关系曲线, 可以看出, 一水硬铝石在 pH 为 4~10 之间时可浮性较好, 回收率达 95% 左右。在 pH 值从 2.5 增大到 8.5 时, 高岭石回收率逐渐升高到 80% 左右, 而后就随 pH 值增大而急速下降。可见二种矿物的高可浮区均在 pH=5~9 之间。

图 2 所示为油酸钠用量与矿物回收率关系曲线。从图 2 可以看出, 一水硬铝石和高岭石表面可浮性差异大, 当捕收剂为 1×10^{-4} mol/L 时, 一水硬铝石回收率为 80% 以上, 而高岭石仅 35%, 当用量为 1.5×10^{-4} mol/L 时, 两者回收率分别为 95%, 50%。

3 捕收机理

3.1 捕收机理的溶液化学

3.1.1 油酸钠捕收一水硬铝石捕收的溶液化学

假定捕收剂油酸钠与矿物表面活性铝离子发生

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(提高铝材质量的基础研究)(G1999064901)

[收稿日期] 2000-04-11; [修订日期] 2000-07-14

[作者简介] 张国范(1971-), 男, 博士生。

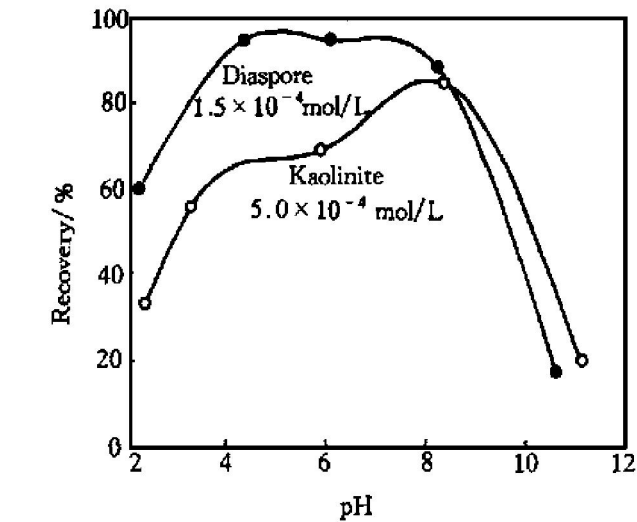


图 1 pH 值与矿物可浮性关系

Fig. 1 Relationship of mineral floatability and pH

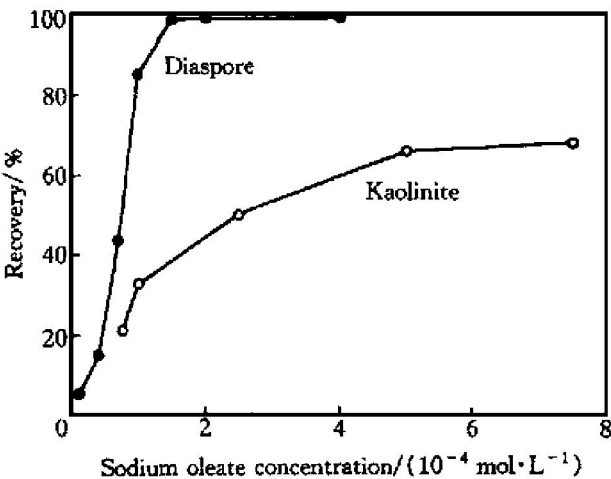


图 2 油酸钠用量与矿物回收率关系曲线

Fig. 2 Relationship between dosage of sodium oleate and recovery of minerals

化学反应:

$$\text{Al}^{3+} + 3\text{R}^- = \text{AlR}$$
$$L_s = [\text{Al}^{3+}][\text{R}^-]^3 \tag{1}$$

$$\text{R}^- + \text{H}^+ = \text{HR}$$
$$K^H = \frac{[\text{HR}]}{[\text{H}^+][\text{R}^-]} \tag{2}$$

$$\text{Al}^{3+} + n(\text{OH})^- = \text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}$$
$$\beta_n = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^n} \tag{3}$$

则

$$\alpha_{\text{R(H)}} = 1 + K^H[\text{H}^+] \tag{4}$$

$$\alpha_{\text{Al}} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 \tag{5}$$

式中 L_s 为油酸铝溶度积(1×10^{-30}), K^H 为油酸根离子的加质子常数(1×10^6), β_n 为 $\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}$ 的累积稳定常数, $\alpha_{\text{R(H)}}$ 为油酸根离子副反应系数,

α_{Al} 为铝离子副反应系数。
令 L'_s 代表条件浓度积, 则式 (1) 的反应标准自由能变化为

$$\Delta G_{\text{Al}}^\ominus = RT \ln L'_s = RT \ln L_s \alpha_{\text{Al}} \alpha_{\text{R(H)}}^3 \tag{6}$$

由 (6) 式可以绘出 Al^{3+} 与油酸钠反应的 $\Delta G^\ominus$ 和 pH 的关系 (图 3), 计算所需要的数据见表 1。

如图 3 所示, 在 pH 为 5~6 左右时, $-\Delta G^\ominus$ 最大, 而 pH 值 4~10 具有很好的可浮性, 因此油酸根离子与矿物表面的活性铝离子反应生成油酸盐是油酸钠浮选一水硬铝石的原因之一。

表 1 Al^{3+} 的羟基络合物累积稳定常数^[5]

Table 1 Accumulation stability constants of Al^{3+} hydroxocomplex			
β_1	β_2	β_3	β_4
9.01	18.7	27.0	33.0

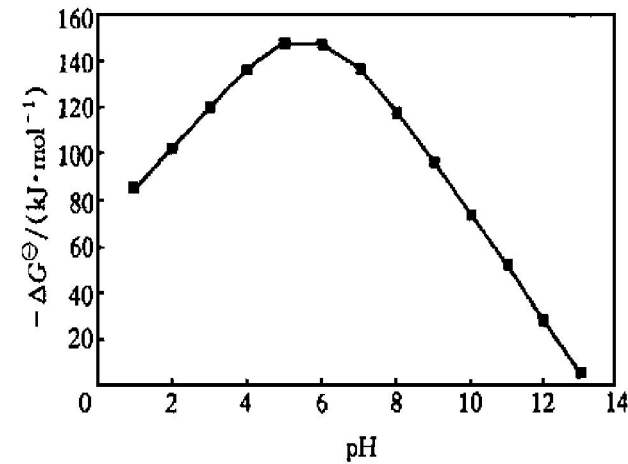


图 3 油酸根离子与 Al^{3+} 离子反应的 $\Delta G^\ominus$ 和 pH 的关系

Fig. 3 Relation of pH and Al^{3+} and oleate reaction free energy $\Delta G^\ominus$

表 2 是形成离子-分子缔合物时 pH 与油酸盐总浓度的关系, 从表 2 可以看出, 当油酸盐总浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 离子-分子缔合物浓度最大值的 pH 在 8.2~8.8 之间。在这个 pH 范围内, 生成油酸铝的反应标准自由能 $\Delta G^\ominus$ 已经不是最小值, 因

表 2 形成离子-分子缔合物时 pH 与油酸盐总浓度的关系^[5]

Table 2 Relationship between total oleate concentration and pH at ion-molecular association				
$c_T / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1×10^{-3}	1×10^{-4}	5×10^{-5}	3×10^{-5}
pH	8.8	8.21	8.01	7.85
$c_T / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.5×10^{-5}	1×10^{-5}	7.5×10^{-6}	1×10^{-6}
pH	7.61	7.48	7.36	6.54

此一水硬铝石在 pH 7~10 范围内仍具有很好可浮性, 应该与形成离子-分子缔合物有关^[4]。

3.1.2 油酸钠捕收高岭石机理的溶液化学

如图 1 所示, 高岭石在 pH 值为 8~9 时, 具有最大浮选值, 而 pH 4~7 范围内, 具有一定可浮性。这主要与矿物结构有关^[6, 7]。高岭石属于层状硅酸盐矿物, 由硅氧四面体层和硅氧八面体组成, 网层间为氢键联结, 矿物解体时, 主要沿层间断裂, 端面 Si—O 和 Al—O 键断裂后, 仅有少量的 Al^{3+} 暴露^[8]。所以靠油酸钠与表面活性铝发生反应所得到的可浮性是比较低, 这从 pH 4~7 范围内高岭石可浮性较低可以得到证实。当捕收剂用量为 5×10^{-4} mol/L 时, 在 pH 8.2~8.8 之间形成离子-分子缔合物浓度最大值, 与浮选最大值刚好吻合, 这也说明在此区间离子-分子缔合物起了主要作用。

综上所述, 油酸钠捕收一水硬铝石和高岭石的机理应该是: 在 pH 值 4~7 的范围内以化学反应起主要作用, 在 pH 值 7~10 范围内, 以形成离子-分子缔合物为主要因素。两种矿物的可浮性差异主要与矿物表面活性铝离子的多少有关, 从图 2 可以知道, 采用油酸钠在一定用量条件下, 可以对这两种矿物进行分离。

3.2 油酸钠捕收矿物的动电位

为了进一步证实上述的分析, 在 pH 8.5~8.9 范围内测试油酸钠对矿物表面动电位的影响。图 4 为油酸钠浓度的变化对一水硬铝石和高岭石的表面动电位的影响。从图 4 可以看出: 随着油酸钠用量的增加, 高岭石的表面动电位变化不大, 这主要是由于高岭石表面的活性吸附点比较少, 尽管捕收剂浓度增大, 但油酸钠吸附在矿物表面的量比较少, 所以对矿物表面的动电位影响较小。在用量小于 1×10^{-5} mol/L 时一水硬铝石表面动电位没有变化, 随着捕收剂用量增加, 一水硬铝石表面动电位开始降低, 当捕收剂浓度达到 1×10^{-4} mol/L 时, 矿物表面动电位降低到最低点, 这是由于在 pH 8.5~8.9 范围内, 油酸钠在矿物表面生成油酸铝的趋势很小, 而浓度较低油酸钠形成离子-分子缔合物的量也相当少, 所以对一水硬铝石表面动电位影响较小; 当油酸钠浓度继续增加时, 形成离子-分子缔合物的量逐渐增大, 矿物表面的动电位也随着降低; 油酸钠用量为 $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ mol/L 时, 在这个 pH 条件下形成离子-分子缔合物的量达到最大值, 此时矿物表面的动电位也达到最低值。至于继续增大油酸钠浓度, 矿物表面动电位反而升高, 原因尚

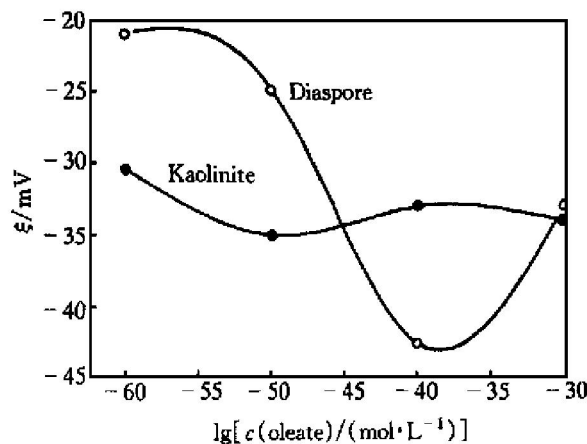


图 4 油酸钠对矿物动电位的影响

Fig. 4 Effect of sodium oleate on mineral zeta potential (pH = 8.5~8.9)

不太清楚, 有可能是随着油酸钠用量的继续增加, 溶液中 Na^{+} 离子的浓度也增大, 大量的 Na^{+} 离子在矿物表面的吸附, 造成了矿物表面的动电位升高。

4 结论

1) 油酸钠捕收一水硬铝石和高岭石的机理有两个方面的因素起主要作用, 在 pH 值 4~7 的范围内以化学反应起主要作用, 在 pH 值 7~10 范围内, 以形成的离子-分子缔合物为主要因素。

2) 矿物表面的 Al^{3+} 离子活性点的多少决定矿物的可浮性, 采用一定的捕收剂用量可以将一水硬铝石和高岭石分离, 这为采用油酸钠为捕收剂进行铝土矿正浮选脱硅提供了依据。

[REFERENCES]

- [1] ZHANG Hong-en (张洪恩). Mineral Processing of Hematite(红铁矿选矿) [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1983. 12.
- [2] ZHU Yu-shuang(朱玉霜) and ZHU Jian-guang(朱建光). Chemistry Theory of Flotation Reagents(浮选药剂的化学原理) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987. 2.
- [3] Somasundaran P. 以离子-分子络合物为基础的浮选机理 [J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy(中南矿冶学院学报), 1983, 8(Supple 2): 59-69.
- [4] Ananthapadmanabhan K P and Somasundaran P. 油酸盐化学与赤铁矿浮选 [J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy(中南矿冶学院学报), 1988, 12(Special 5): 125-136.
- [5] WANG Di-zuo(王淀佐) and HU Yue-hua(胡岳华).

- Solution Chemistry of Flotation(浮选溶液化学) [M]. Changsha: Hunan Technology Press, 1988. 11.
- [6] Fuerstenau D W. 硅酸盐矿物的结晶化学、表面特性与浮选行为 [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*(国外金属矿选矿), 1978(9): 28– 45.
- [7] CUI Jirang(崔吉让), FANG Qixue(方启学) and HUANG Guozhi(黄国志). 一水硬铝石与高岭石的晶体结构和表面性质 [J]. *Nonferrous Metals*(有色金属), 1999, 51(4): 25– 30.
- [8] SUN Chuanyao(孙传尧) and YIN Wanzhong(印万忠). 关于硅酸盐矿物的可浮性与其晶体结构及表面特性关系的研究 [J]. *Mining and Metallurgy*(矿冶), 1998, 7(3): 22– 28.

Mechanism on diaspora and kaolinite collected by sodium oleate

ZHANG Guofan, FENG Qiming, LU Yiping, OU Leming
(Department of Mineral Process, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The floatability of diaspora and kaolinite using sodium oleate as collector was studied and the collection mechanism of sodium oleate on minerals was investigated. The collection is controlled by two factors. Chemical reaction plays an important role during pH4~ 7, and on the other side, forming ion-molecular association is dominant factor during pH 7~ 10. Using sodium oleate as collector, the different floatability of diaspora and kaolinite results from the different amount of active Al^{3+} on the surface of minerals, which offers theoretics foundation for desilicate of bauxite by floatation.

[Key words] collector; diaspora; kaolinite; sodium oleate; ion-molecular association

(编辑 朱忠国)