

文章编号: 1004-0609(1999)03-0606-04

Fe³⁺ 对 Al³⁺ 活化微斜长石产生屏蔽的机理^①

张琪¹ 方和平²

(1. 武汉科技大学 资源系, 武汉 430080; 2. 武汉工业大学 资源与环境工程系, 武汉 430070)

摘 要: 硅线石—微斜长石—油酸钠浮选分离系统中, 金属离子强烈干扰浮选过程, 而 Fe³⁺ 可明显削弱这种干扰作用。借助显微电泳仪和 X 射线光电子能谱, 研究了 Fe³⁺, Al³⁺ 金属离子在硅线石和微斜长石表面的竞争吸附, 揭示了 Fe³⁺ 对 Al³⁺ 活化微斜长石产生屏蔽作用的机理。研究发现由于 Fe³⁺ 能增加硅线石表面 ζ 电位, 同时降低微斜长石表面 ζ 电位, 削弱了 Al³⁺ 对微斜长石的活化作用; XPS 研究表明 Fe³⁺ 对 Al³⁺ 活化微斜长石产生屏蔽效应的根本原因在于 Fe³⁺ 能够降低微斜长石表面 Al_{2p} 电子的结合能, 从而降低其表面活性, 使其不易于与捕收剂油酸钠作用。

关键词: 硅线石; 微斜长石; 浮选分离; ζ 电位

中图分类号: TD 923

文献标识码: A

在硅酸盐矿物浮选中, 金属离子是干扰浮选过程的主要因素之一^[1,2]。矿浆中由于矿物自身溶解以及破碎磨矿均不可避免地存在 Fe³⁺, Al³⁺ 等多价金属阳离子, 这些离子不同程度地抑制欲浮矿物、活化脉石矿物, 而给浮选分离带来很大困难。

作者在研究金属离子对硅线石和微斜长石浮选分离的影响时发现, 金属离子中对浮选有显著干扰的是 Al³⁺, 而 Fe³⁺ 对 Al³⁺ 活化微斜长石有明显的削弱作用; 并由 X 射线光电子能谱(XPS) 和表面电动电位的研究结果, 探讨 Fe³⁺ 对 Al³⁺ 活化微斜长石产生屏蔽效应的本质原因及 Fe³⁺ 和 Al³⁺ 在微斜长石表面吸附的交互作用机理, 得出金属离子在硅酸盐矿物表面吸附及矿物浮选分离有理论和实践意义的结论。

1 试验方法

所用矿样为硅线石和微斜长石富矿块, 经人工手碎、机械破碎、瓷磨和多次人工手选后

再分级用摇床进行多次精选、脱泥, 最后再经干式强磁选、瓷磨、筛分得到 100~63 μm 硅线石纯矿样和微斜长石纯矿样, 用玛瑙研磨得到 <5 μm 纯矿样, 分别装入磨口玻璃瓶中备用。

实验所用 pH 调整剂为分析纯盐酸和分析纯氢氧化钠。金属离子氯盐均为化学纯, 所有试剂均用一次蒸馏水配成溶液使用。

取粒度 <5 μm 的矿样 0.2 g 放入 250 mL 蒸馏水中制成悬浮液, 顺序加入药剂后加入 KCl (浓度为 10^{-4}mol/L), 调浆后测定矿浆最终 pH 值, 然后测其电导(DDS-11A 型电导仪) 和矿浆温度。在 DDM-I 型显微电泳仪上测 10 颗不同粒子的电泳速度, 求其平均值, 按下式计算 ζ 值:

$$\zeta = \frac{0.0926cu\lambda_0}{I}$$

式中 I 为电流, λ_0 为电导, u 为电泳速度, c 为随温度变化的系数。

X 射线光电子能谱仪为 V.G. 公司生产的 ESCALAB MK II 型能谱仪。分别取粒度为 100~63 μm 的硅线石和微斜长石 2g, 加 25 mL

① 收稿日期: 1998-09-17; 修回日期: 1998-11-03 张琪(1973-), 女, 硕士, 助教

蒸馏水搅拌 1 min 后加入 pH 调整剂至 pH= 8 左右, 搅拌 2 min; 加金属离子(浓度均为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 搅拌 2 min; 经 20 min 的离心分离 (3 000 r/min), 取滤渣置 ZK-82A 型真空干燥箱, 低于 60 ℃ 下烘干; 最后, 进行 X 射线光电子能谱测试。

2 测试结果与机理分析

2.1 纯净硅线石和微斜长石的表面电动电位测定^[5, 6]

图 1 是纯净硅线石和微斜长石的电动电位 (ζ) 随 pH 值变化曲线。

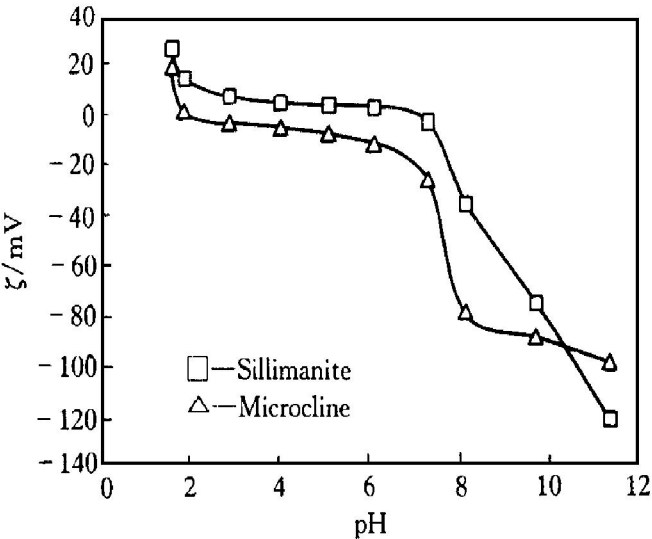


图 1 硅线石和微斜长石
电动电位与介质 pH 值的关系

Fig. 1 Relationship of zeta potential and pH of sillimanite and microcline

由图 1 可知, 纯净硅线石和微斜长石的零电点 pH 差别较大, 分别是 6.8 和 1.8, 因此在没有金属离子干扰情况下用油酸钠作捕收剂很

容易将二者分离。
2.2 金属离子对硅线石和微斜长石表面电动电位的影响
为考查金属离子对矿物表面电性的影响, 依次添加金属离子, 分析作用前后表面 ζ 电位的变化, 实验结果如表 1。

从表中数据可得出以下结论:

(1) Al³⁺ 的加入使硅线石和微斜长石的 ζ 值增加至反号, 说明 Al³⁺ 在两种矿物表面都发生了特性吸附; 而微斜长石的 $\Delta \zeta_1$ 大于硅线石的 $\Delta \zeta_1$, 说明微斜长石表面吸附的 Al³⁺ 比硅线石多, Al³⁺ 对微斜长石的活化作用比硅线石强。在浮选中微斜长石被强烈活化会造成两矿物难于分离。

(2) 在 Al³⁺ 和 Fe³⁺ 共同作用时, 微斜长石的 ζ 比只有 Al³⁺ 作用时降低了 1.72 mV, 而硅线石却增加了 6.73 mV。这一结果表明, Fe³⁺ 的加入对硅线石起更好的活化作用, 而对微斜长石则起到抑制作用, 证实了 Fe³⁺ 对 Al³⁺ 活化矿物的作用具有明显的选择性, 使硅线石和微斜长石之间的可浮性差异增大, 浮选实验证实了这一结论。

2.3 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱(XPS) 的显著特点是它不仅能够根据谱线的位置和强度进行元素的定性、定量分析, 而且能够根据与单质元素或标准化合物的谱线比较进行化学状态或化学环境的分析。目前它已成为强有力的表面化学分析手段, 被广泛地应用于多个科学技术研究领域^[3, 4]。

运用 XPS 测试微斜长石表面 Al³⁺ 的化学

表 1 金属离子与药剂对硅线石和微斜长石 ζ 电位的影响

Table 1 Zeta potential of sillimanite and microcline treated with metallic ions

Species	ζ / mV			$\Delta \zeta_1$ / mV	$\Delta \zeta_2$ / mV
	ζ_0	ζ_1	ζ_2	$\zeta_1 - \zeta_0$	$\zeta_2 - \zeta_1$
Sillimanite	- 41. 3	5. 54	12. 27	46. 84	6. 73
Microcline	- 79. 8	8. 11	6. 39	87. 91	1. 72

Note: ζ_0 —Without Al³⁺ and Fe³⁺; ζ_1 —With Al³⁺; ζ_2 —With Al³⁺ and Fe³⁺;

$c(\text{Al}^{3+}) = 3. 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $c(\text{Fe}^{3+}) = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

活性在 Fe^{3+} 加入前后的变化, 结果如图 2 和图 3。

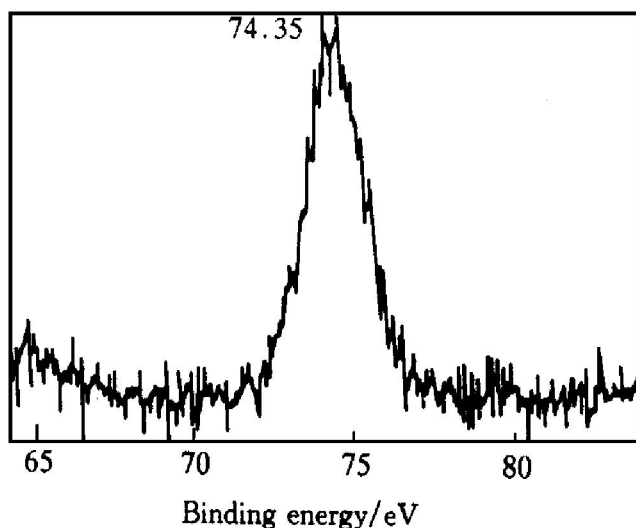


图 2 Al^{3+} 活化后的微斜长石
表面 Al_{2p} 电子的窄区扫描

Fig. 2 Spectra of binding energy of Al_{2p}
of microcline surface treated with Al^{3+}

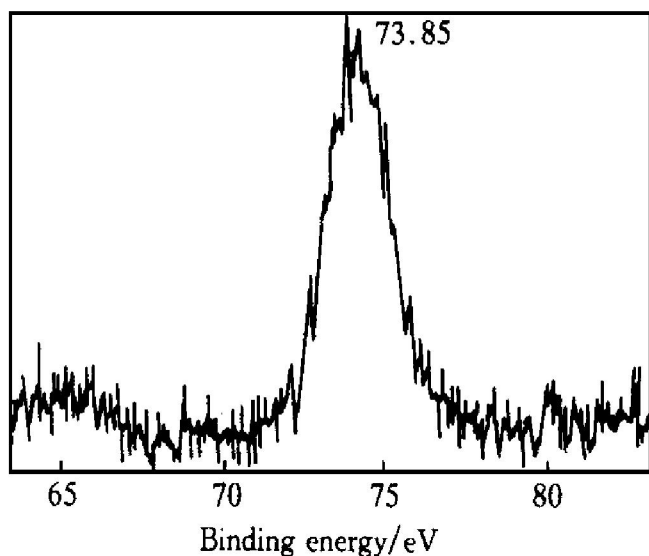


图 3 Al^{3+} , Fe^{3+} 活化后的微斜长石
表面 Al_{2p} 电子的窄区扫描

Fig. 3 Spectra of binding energy of Al_{2p} of
microcline surface treated with Al^{3+} and Fe^{3+}

Al_{2p} 电子结合能在 Fe^{3+} 加入前后的变化, 即化学位移 $\Delta E = 73.85 - 74.35 = -0.5(\text{eV})$, 说明 Fe^{3+} 的加入使 Al_{2p} 电子的结合能降低了 0.5 eV 。由于系统测试误差不大于 0.1 eV , 说明 Fe^{3+} 使矿物表面 Al_{2p} 的化学环境发生了变化, 加 Fe^{3+} 之前的 Al^{3+} 具有更高的化学活性, 易于跟油酸钠捕收剂作用, 而 Fe^{3+} 的加入使

其化学活性降低。 Al^{3+} , Fe^{3+} 同时加入就造成了竞争吸附的效应, 对硅线石、微斜长石的活化作用产生了明显的选择性, 这就是 Fe^{3+} 对 Al^{3+} 活化微斜长石作用产生屏蔽效应的根本原因。

3 结论

(1) 纯净硅线石和微斜长石的零电点 pH 分别是 6.8 和 1.8, 差别较大, 因此用油酸钠捕收剂容易实现浮选分离。

(2) Al^{3+} 在两种矿物表面都发生特性吸附, 使硅线石和微斜长石的 ζ 值增加, 并且微斜长石的 ζ 值增加幅度大, 表面吸附的 Al^{3+} 比硅线石多, Al^{3+} 对微斜长石强烈的活化作用是造成两矿物难于分离的主要原因。

(3) 在 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 共同作用时, Fe^{3+} 具有明显的选择性, 使微斜长石的 ζ 比只有 Al^{3+} 作用时降低了 1.72 mV , 而硅线石却增加了 6.73 mV 。证实了 Fe^{3+} 对 Al^{3+} 活化微斜长石的作用具有屏蔽效应, 表现出使硅线石和微斜长石之间的可浮性差异增大。

(4) 通过 XPS 分析微斜长石表面 Al^{3+} 的化学活性在 Fe^{3+} 加入前后的变化, 发现 Fe^{3+} 产生屏蔽作用的根本原因在于 Fe^{3+} 能够降低微斜长石表面 Al^{3+} 的化学活性, 从而降低了 Al^{3+} 与捕收剂油酸钠阴离子的作用。

REFERENCES

- 1 Dong Hongjun(董宏军) and Chen Jin(陈 蔭). Nonmetallic Minerals(非金属矿), 1996, (1): 27.
- 2 Ding Dunhuang(丁敦煌) and Li Tianrui(李天瑞). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1994, 4(4): 36~40.
- 3 Yuan Jizu(袁继祖) and Cao Mingli(曹明礼). The Journal of Sillicate(硅酸盐学报), 1992, 20(3): 31~35.
- 4 Fang Heping(方和平) and Xu Xiaojun(徐晓军). Mining Engineering(矿冶工程), 1994, 14(3): 25~29.
- 5 Wang Dianzuo(王淀佐) et al. Solution Chemistry of Flotation(浮选溶液化学). Changsha: Hunan Press of Science and

Technology, 1998: 231.

York: plenum Press 1979: 2.

6 Somasundaran K P. Solution Chemistry of Surfactants, New

Mechanism of resistance of Fe^{3+} to activation of Al^{3+} on microcline

Zhang Qi¹, Fang Heping²

1. Department of Resources Engineering,

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430080, P. R. China

2. Department of Mineral Resources and Environmental Engineering,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China

Abstract: The great disturbance of metallic ions (Al^{3+} especially), which is in the flotation system of sillimanite/ microcline using sodium oleate as a collector, decrease considerably the difference of floatability of the two minerals. It has been observed that Fe^{3+} can obviously resist the activation of Al^{3+} on microcline. The mechanism of competitive adsorption of Fe^{3+} and Al^{3+} on the surface of sillimanite and microcline has been studied by the research of zeta potential and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is observed that Fe^{3+} can decrease electrokinetic potential of microcline (from 8.11mV to 6.39mV) and the binding energy of Al_{2p} absorbed on the surface of microcline (from 74.35eV to 73.85eV). So, the activation of Al^{3+} can be selectively depressed by Fe^{3+} .

Key words: sillimanite; microcline; zeta potential; flotation separation

(编辑 吴家泉)