

金属离子在二氧化硅-水界面的络合反应 及其对石英活化浮选的影响^①

孙中溪^② *Willis Forsling*

(瑞典, 律勒欧大学)

陈 蓉

(中南工业大学)

摘 要

研究了二氧化硅/水界面的络合反应和石英浮选行为之间的相互关系。通过SOLGASWATER 计算机程序进行的辅助计算,建立了二氧化硅-金属离子-氢离子水溶液体系的表面组份分布图。经比较证实,表面络合反应、表面电荷和浮选结果之间有很好的-致性。还以表面反应平衡常数为依据,对钙、镁、铁等常见金属离子活化石英的浮选机理进行了定量的讨论。

关键词: 金属离子, 络合反应, 石英活化浮选

金属离子对石英的活化作用是浮选领域的一项重要课题,已有许多研究工作者致力于此项研究,但对活化机理的解释仍不十分清楚。已经发现各种金属离子对石英的活化行为与溶液pH有关,最佳活化区间对应于金属离子在水溶液中水解的pH范围^[1-8]。基于此,有些研究工作者^[2-4]曾将活化机理解释为金属离子的水解。然而,表面化学反应与溶液化学反应不完全相同,在石英浮选体系中的矿物表面络合作用尚待深入研究。

本研究旨在应用有关不定形硅表面络合的理论,对三价铁和钙、镁等常见金属离子石英的活化行为进行定量的解释,并阐述其机理。

1 理论基础

水溶液中石英表面有一个与不定形硅相似的紊乱层^[9,10],而不定形硅表面的氢氧根官能团具有加质子或脱质子的作用,其反应可表示为:



表面基团 $\equiv\text{SiOH}$ 在水溶液中吸附氢质离子时起碱的作用,但从表面释放质子又起Bronsted酸的作用。因此,表面电荷也由表面区 $\equiv\text{SiOH}$ 通过以上加质子或脱质子反应而产生。由于电位不同,从表面解离的氢离子不同于在溶液中的氢离子,前者的吸附和脱附引起了表面电位及反应性的变化。这个表面电位相当于通过电位梯度把质子从溶液移到表面所作的功,亦即

$$W_1 = [\equiv\text{SiOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot e^{(F\Psi_0/RT)} / [\text{SiOH}^+] \quad (3)$$

$$W_2 = [\equiv\text{SiO}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot e^{(-F\Psi_0/RT)} / [\equiv\text{SiOH}] \quad (4)$$

式中 F 是法拉第常数, R 是气体常数。

不定形硅的酸式反应常数见文献 [9]、[10]。

^①于1991年7月5日收到

^②中南工业大学派赴瑞典学习人员

当有金属离子存在时, 金属-表面络合物可以类似于溶液中金属硅酸盐络合物的方式在表面上形成。Schindler^[11]等测定了金属离子在不定形硅表面的稳定常数。

水溶液中的石英表面在 $\text{pH} > 2$ 时 荷负电^[1]。由于石英表面双电层的斥力, 阴离子捕收剂不能在石英表面吸附。然而, 当有一定量的多价金属离子时, 由于金属离子-表面络合物的形成, 石英表面可呈电中性, 甚至带正电, 阴离子捕收剂能吸附于表面。在石英活化浮选体系中, 必定含有二维的表面-金属以及三维的表面-金属-捕收剂络合物。

在石英浮选中, 表面电荷是一个重要参数。多价金属离子可以在石英表面形成特性吸附, 即进入 Holmholtz 内层而形成表面络合物。由于电中性效应, 表面的电动性质将发生显著变化。阳离子捕收剂可以吸附在带负电的石英表面; 而阴离子捕收剂可以吸附在经金属离子活化而带正电的表面。表面的氢质离子反应和金属离子络合物都与溶液 pH 密切相关。在不同 pH 条件下, 表面的优势组份及其电荷也不同。而表面电荷受表面络合作用控制。

表面疏水是矿物浮选的先决条件。由于石英天然亲水, 必需引入阳离子或阴离子捕收剂来创造其表面疏水条件。油酸是浮选石英的典型的阴离子捕收剂。油酸的 pH 值在 5 左右, 这就意味着中性或碱性 pH 区域, 油酸阴离子是优势组分。油酸与石英表面的反应行为可以归因于表面络合反应, 这里活化的石英表面起路易斯酸的作用, 而油酸阳离子作为配位体或路易斯碱。

2 实验

2.1 样品制备

纯石英样品经瓷球磨机磨碎, 筛出 $-75+45\ \mu\text{m}$ 级别用于酸处理, 用 6N 沸腾 HCl 溶液处理约 30 min, 酸洗后用二次蒸馏水反复洗涤, 最后用硝酸银检验无氯离子。样品经风干, 含杂质低于 0.02%; 经 B.E.T 方

法测定, 比表面为 $0.027\ \text{m}^2/\text{g}$ ^[18]。

2.2 试剂及溶液

试验用化学试剂均为分析纯。各种溶液均用二次蒸馏水制备, 其 pH 值通过添加稀盐酸和 NaOH 溶液调整。

2.3 浮选试验

浮选槽(XEG-63)容积为 100 ml。浮选机转速为 1 700 r/min。试验样品为每批 5 g, 添加各种药剂后的搅拌时间为 5 min。石英的浮选回收率用精矿的重量百分比(wt.-%)表示。

1 电位测定

电位用电渗法测定, 盐桥由饱和氯化钾溶液冷凝浓度为 30 g/l 的石花菜溶液构成。将样品放入 U 型玻璃试管在 2 500 r/min 条件下离心 20 min。离心前后溶液的电导和 pH 值分别用电导仪和 pH 计测定, 每个样品重 2.5 g。试验温度为 20 °C 左右。

2 表面键位

参照确定不定形硅表面羟基基团(5/100 Å)的方法计算表面键位^[12,13]。结果为 $1.11 \times 10^{-5}\ \text{M}$ (50 g/l, $0.027\ \text{m}^2/\text{g}$)。

3 计算机辅助计算

参照浮选条件, 定义各种表面和溶液组分及其反应平衡常数并构成相应的组成矩阵, 采用计算机程序 SOLGAS-WATER^[14]计算体系中各种组份的平衡浓度。并用最佳浮选条件下组份的理论分布来分析评价金属离子的活化机理。

在 SOLGASWATER 的组成矩阵中, 各组份被分成为组成元素和络合物, 以组成元素为描述体系组成的纯物质基本元素。该体系中的每一个组份均在计算之前给定, 其反应平衡常数 K_f 与组成结构一起经检验计算确定。体系中各组成元素的量也需给定, 这种量一般以总量来表示, 有时也用该组成元素的活度而不是其总浓度(例如 pH)进行更准确的表达。计算结果以图或表的形式表示。其中分布图是根据表面组份分数与悬浮液 pH 值的函数关系划出的, 其组份分数随溶液 pH 的变化情况, 以

及酸、碱, 离子交换等表面性质也可在分布图中反应出来。

3 结果和讨论

3.1 金属离子对石英的活化条件

当浮选体系中无多价金属离子时, 油酸类捕收剂不能使石英浮游, 有多价金属离子时, 却可以使石英表面活化用油酸类捕收剂浮选。金属离子活化石英的最佳 pH 值范围, 根据金属离子自身的浓度而定, 当体系中分别存在 $1 \times 10^{-3} \text{ M Ca}^{2+}$, $1 \times 10^{-3} \text{ M Mg}^{2+}$, $5 \times 10^{-5} \text{ M Fe}^{3+}$ 时, 可以相应地在 pH 12.5, 11.0 和 6 时, 获得最佳石英回收率^[1]。此外, 石英开始浮游时, 溶液 pH 值与活化剂浓度之间的关系可认为是:

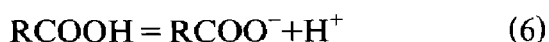
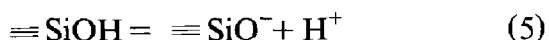
$$\text{pH} / C = \text{常数}^{[1]}$$

为解释金属离子在石英浮选体系中的活化行为, Furstenau 和 Palmer^[4]比较了活化 pH 值与金属离子水解的关系, 发现有较好的一致性, 因而得出金属离子的羟基络合物是石英活化物质的结论; Ahemed 和 Van Cleave^[5]把金属离子当作活化剂, 提出碱性 pH 值使得石英表面电荷变得更负而吸引带正电的金属离子。然而, Clark 和 Cook^[6]却发现镁离子对石英活化的最佳 pH 值对应于难溶金属氢氧化物的生成域。其实金属离子对石英的活化过程是一个表面作用过程, 必然有表面络合作用, 因而也可以把活化当做分步表面的络合反应, 通过引进一系列表面平衡常数来定量表面化学反应。

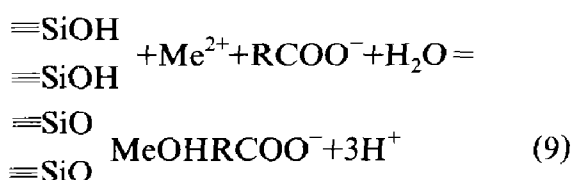
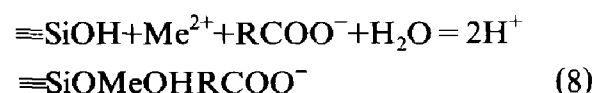
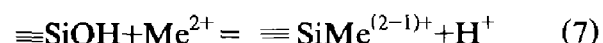
3.2 表面络合作用

石英浮选体系中的表面络合反应可考虑为:

无金属离子存在时



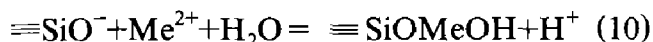
有金属离子存在时,



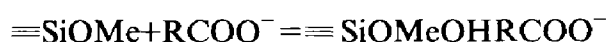
上面各反应式中, (5)式的 $\lg k = -6.8^{[15]}$; (6)式的 $\lg k = 6.0^{[16]}$; (7)~(9)式的反应可能引起表面疏水效应。

1 存在钙镁离子时

在最佳浮选条件, 被钙、镁离子活化的石英表面几乎是电中性的^[1]; 浮选过程中, 活化剂和捕收剂的结合导致矿物的浮游, 像金属离子那样的活化剂和油酸盐类捕收剂之间的相互接触是石英活化的先决条件。所以假定活化是一个分步作用过程, 而第一步是根据下面的反应式来综合表面电荷, 即



然后, 由表面络合物 $\equiv \text{SiMeOH}$ 与油酸盐反应, 形成表面-水合金属油酸表面络合物引起石英浮游, 即



为验证上式对钙、镁离子活化石英过程的有效性, 我们用计算机进行了辅助计算。为此, 需将预估的平衡常数输入物质组成矩阵, 参照不定形氧化硅的表面常数确定反应常数, 参考文献[17]选取溶液的反应平衡常数。钙、镁离子活化反应组成矩阵见表 1、表 2;

在 $\equiv \text{SiOH} - \text{Ca}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}^- - \text{CO}_3^{2-}$ 和 $\equiv \text{SiOH} - \text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}^- - \text{CO}_3^{2-}$ 体系中的优势组份分布分别于图 1 和图 2。从图 1 和图 2 明显看出: 浮选回收率的峰值与表面络合物的最大分数相对应; 浮选回收率分别与表面优势组份 $\equiv \text{SiOCaHO}^-$ 和 $\equiv \text{SiOMgOHO}^-$ 有很好的-一致性关系。看来, 上述推测反应确实存在, 平衡常数的取值也是合理的, 这种三元络合物很可能是石英的活化组份。

3.3 存在铁离子时

与存在钙镁离子不同, 存在铁离子时, 石英是在弱酸性范围内被活化的。用计算机仿真法最佳预测模式为表面反应(9)。这时, 引起石英浮游的表面络合作用需要两个表面键位,

表1 $\text{SiOH}-\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{OI}-\text{CO}_3^{2-}$ 体系中的组成元素和组份及其等化学量组成矩阵

试样	组成元素	lgkf	等化学量组成矩阵					参考文献
1	H^+	0.000	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
2	Ca^{2+}	0.000	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	
3	$\equiv\text{SiOH}^-$	0.000	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	
4	OI^-	0.000	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	
5	CO_3^{2-}	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	
6	$\equiv\text{SiOCa}^+$	-8.100	-1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	11
7	$(\equiv\text{SiO})_2\text{Ca}$	-16.700	-2.00	1.00	2.00	0.00	0.00	11
8	SiOCaOHOI^-	-9.500	-2.00	1.00	1.00	1.00	0.00	本文
9	$\equiv\text{SiO}^-$	-6.800	-1.00	0.00	1.00	0.00	0.00	11
10	OH^-	-14.000	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	20
11	CaOH^+	-12.700	-1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	20
12	HOI	5.240	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	16
13	HCO_3^-	10.330	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	17
14	H_2CO_3	16.680	2.00	0.00	0.00	0.00	1.00	17
15	CaCO_3	3.150	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	17
16	CaHCO_3^+	11.330	1.00	1.00	0.00	0.00	1.00	17
SOLIDS								
17	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	-22.810	-2.00	1.00	0.00	0.00	0.00	17
18	$\text{Ca}(\text{OI})_2(\text{s})$	15.450	0.00	1.00	0.00	2.00	0.00	18
19	$\text{HOI}(\text{l})$	12.550	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	18
20	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	8.000	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	18

表2 $\text{SiOH}-\text{Mg}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{OI}-\text{CO}_3^{2-}$ 体系中的组成元素和组份及其等化学量组成矩阵

试样	组成元素	lgkf	等化学量组成矩阵					参考文献
1	H^+	0.000	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
2	Mg^{2+}	0.000	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	
3	$\equiv\text{SiOH}$	0.000	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	
4	OI^-	0.000	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	
5	CO_3^{2-}	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	
6	$\equiv\text{SiOMgOHOI}^-$	-8.250	-2.00	1.00	1.00	1.00	0.00	本文
7	$\equiv(\text{SiO})^-$	-6.800	-1.00	0.00	1.00	0.00	0.00	11
8	$\equiv\text{SiOMg}^+$	-7.300	-1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	11
9	$(\equiv\text{SiO})_2\text{Mg}$	-14.700	-2.00	1.00	2.00	0.00	0.00	11
10	OH^-	-14.000	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	17
11	$\text{Mg}_4(\text{OH})_4^{4+}$	-39.170	-4.00	4.00	0.00	0.00	0.00	17
12	MgOH^+	-12.150	-1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	17
13	HOI	5.240	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	16
14	HCO_3^-	10.000	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	17
15	H_2CO_3	16.680	2.00	0.00	0.00	0.00	1.00	17
16	MgCO_3	2.880	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	17
17	MgHCO_3^+	11.280	1.00	1.00	0.00	0.00	1.00	17
SOLIDS								
18	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$	-16.850	-2.00	1.00	0.00	0.00	0.00	17
19	$\text{Mg}(\text{OI})_2(\text{s})$	13.800	0.00	1.00	0.00	2.00	0.00	18
20	$\text{HOI}(\text{l})$	12.550	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	17
21	$\text{MgCO}_3(\text{s})$	7.460	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	17

其在 $\equiv \text{SiOH}-\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}-\text{OI}-\text{CO}_3^{2-}$ 体系中的物质组成矩阵及平衡常数见表 3。由该表可见，铁的各种羟基络合物和难溶沉淀物均已作为体系组份而被考虑进去。图 3 示出了优势组份分布图，它表明反应式(9)所展示的表面络合物与浮选回收率的最佳值有很好的—致性。

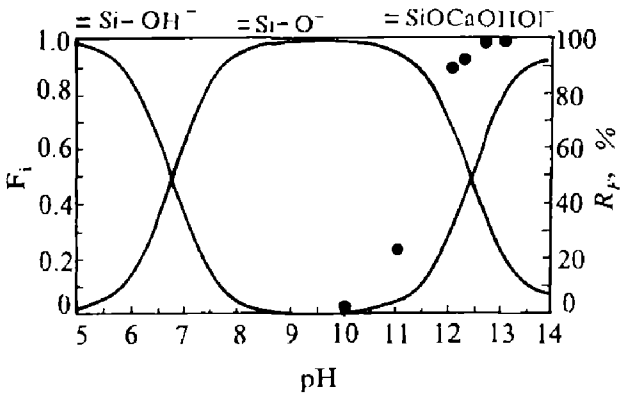


图 1 表面组份分布率(F_i)与经钙离子活化的石英回收率(R_F)的关系

• — R_F ; / —理论分布率 F_i
TC / mM 值: Ca^{2+} —1.00; OI^- —0.20;
 CO_3^{2-} —1.00; Si-OH —0.11E-01

- 4 结论
- (1) 石英活化现象可通过表面络合反应模式来解释。表面络合反应能引起表面电荷和疏水性变化;

(2) 在碱性溶液中,石英可以被钙、镁、离

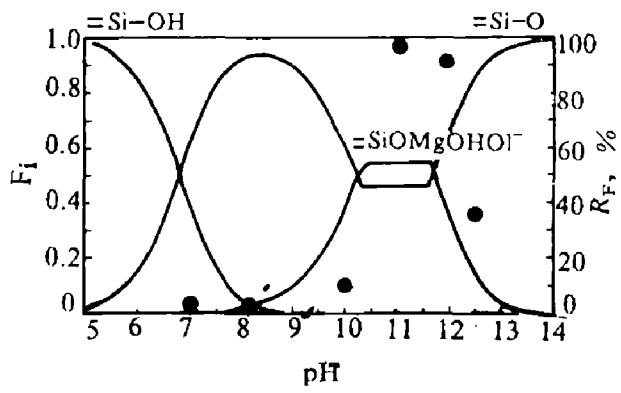


图 2 表面组份分布率(F_i)与经镁离子活化的石英回收率(R_F)的关系

• — R_F ; / —理论分布率 F_i
TC / mM 值: Mg^{2+} —1.00; OI^- —0.20;
 CO_3^{2-} —1.00; Si-OH —0.11E-01

表 3 $\equiv \text{SiOH}-\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}-\text{OI}-\text{CO}_3^{2-}$ 体系中的组成元素和组份及其等化学量组成矩阵

试样	组成元素	lgkf		等化学量组成矩阵				参考文献
1	H^+	0.000	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
2	Fe^{3+}	0.000	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	
3	$\equiv \text{SiOH}$	0.000	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	
4	OI^-	0.000	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	
5	CO_3^{2-}	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	
6	$\equiv \text{SiO}^-$	-6.800	-1.00	0.00	1.00	0.00	0.00	11
7	$\equiv \text{SiOFe}^{2+}$	-1.770	-1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	11
8	$(\equiv \text{SiO})_2\text{Fe}^+$	-4.220	-2.00	1.00	1.00	0.00	0.00	本文
9	$(\equiv \text{SiO})_2\text{FeOHOI}^-$	8.600	-3.00	1.00	2.00	1.00	0.00	11
10	OH^-	-14.000	-1.00	0.00	.00	0.00	0.00	17
11	FeOH^{2+}	-2.190	-1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	17
12	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-5.700	-2.00	1.00	0.00	0.00	0.00	17
13	FeOH_4^+	-21.600	-4.00	1.00	0.00	0.00	0.00	17
14	HOI	5.240	1.00	0.00	0.00	1.00	0.00	16
15	HCO_3^-	10.330	1.00	0.00	.00	0.00	1.00	17
16	H_2CO_3	16.680	2.00	0.00	0.00	0.00	1.00	17
SOLIDS								
17	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	-3.200	-3.00	1.00	0.00	0.00	0.00	17
18	$\text{HOI}(\text{l})$	12.550	1.00	0.00	.00	1.00	0.00	18
19	$\text{Fe}(\text{OI})_3(\text{s})$	32.950	0.00	1.00	0.00	3.00	0.00	16

子活化。表面络合物 $\equiv\text{SiOMeOHR}\text{COO}^-$ 可能是引起石英浮游的主要物质。浮选结果可以满意地用反应模式和平衡常数做解释。观察到的石英浮选回收率与表面优势组份有很好的—致关系；

(3) 在弱酸性溶液中，石英可被铁离子活化。表面络合物 $\begin{matrix} \equiv\text{SiO} \\ \equiv\text{SiO} \end{matrix}\text{FeOHR}\text{COO}^-$ 看来是石英浮选的活化组份。按照有关模型和常数计算的理论分布可以用来解释对应的浮选试验结果。

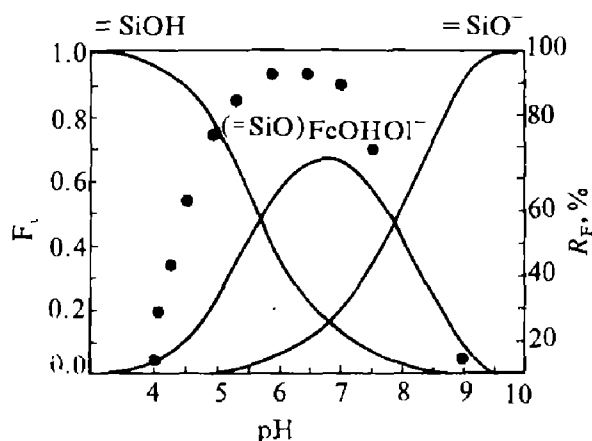


图3 表面组份分布(F_i)与经过铁离子活化的石英回收率(R_F)的关系

• —浮选回收率；/ —计算的表面组份理论分布

$T_c / \text{m M}$: Fe^{3+} —0.5; SiOH — $0.11\text{E}-01$

OI^- —0.2; CO_3^{2-} —1.0

参考文献

- 1 孙中溪, 硕士论文, 中南工业大学, 1981
- 2 Kraeber L, Boppel A. Metall. Erz, 1934, 31: 412—427
- 3 Gutzeit G. Trans. AIME, 1943, 153: 471—472

- 4 Fuerstenau M C, Palmer B R. in: Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, Fuerstenau M C, Ed. Vol 1, 1976 148—196
- 5 Ahemed S M, Van Cleave A B. Can. J. Chem. Engng., 1965, 43: 23—29
- 6 Clark S W, Cook S R B. Trans. AIME, 1968, 241: 334—341
- 7 James R O, Healy T W. J. Colloid Interface Sci. 1972, 40: 42—81
- 8 Malati M A, Estafan S F. J. Appl. Chem., 1967, 17: 209—212
- 9 Iler R K. in: The Chemistry of Silica. New York: Wiley, 1979
- 10 Alexanian C, CR Acad. Sci., 1956, 242: 2145
- 11 Schindler P W. In: Adsorption of Inorganics at the Solid / Liquid Interface, Aderson M A and Rubin A J Eds., Ann Arbor Science Ann Arbor, Mich., 1981
- 12 Schindler P W, Furst B, Dick B, Wolf P U. J. Colloid Interface Sci., 1976 55: 469—475
- 13 Davydov V Ya, Kiselev A V, Zhuravlev L T. Trans Faraday Soc., 1964 60: 2254—2284
- 14 Eriksson G A, Anal. Chim. Acta., 1979, 112: 375—383
- 15 Schindler P W, Kamber H R. Helv. Chem. Acta, 1968 51: 1781—1786
- 16 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学. 长沙: 湖南科学技术出版社 1988
- 17 Martell A E, Smith R M. Critical Stability Constants, Vol.4. New York: Plenum Press, 1976
- 18 Jung R F, Ph.D. Thesis, University of Melbourne, 1976