

石英长石矿物结晶化学特性 与药剂作用机理^①

刘亚川 龚焕高

(东北工学院)

张克仁

(地矿部矿产综合利用研究所)

摘 要

根据油酸钠和十二胺在长石、石英表面的吸附作用机理,分析了矿物晶体结构特性与药剂作用机理之间的关系。发现石英和长石在晶体结构和化学组成上的相似性,使其在荷电机理上相同,荷电量上亦接近,从而决定了以静电吸附为主的胺类捕收剂在浮选分离这两种矿物时是没有选择性的。两矿物在化学组成上的差异带来了油酸吸附性质上的差异,即油酸离子与长石表面上的 Al^{3+} 存在化学吸附,这种吸附所占的比重虽不大,却为油酸钠选择性活化长石提供了可能。长石和石英在结晶化学上的特性差异是实现其浮选分离的基础。

关键词: 石英 长石 结晶化学 吸附 浮选

对共生矿物的结晶化学特点进行充分研究,找出决定和影响矿物表面性质的特殊点,结合药剂作用机理,在充分研究这些特点对药剂吸附强度和吸附量的影响之后,可以开发出更有选择性的浮选分离工艺。本文将对石英、长石这两种典型的架状晶体矿物的结晶化学特点及其与浮选药剂之间的作用进行分析,探索矿物结晶化学与其可浮性之间的关系。

1 石英长石的结晶化学及其表面性质

1.1 石英的结晶化学

石英具有典型的架状晶体结构,即每个硅原子以4个单键分别连接4个氧原子构成硅氧四面体。而四面体中的氧原子又均为两个硅氧四面体所共用,形成角顶相连的空间晶体结构。硅与周围的四个氧都以原子键结合,其中60%是共价键,40%是离子键,且各方向的

键力相等,故无解理面形成。

1.2 长石的结晶化学

长石的晶体结构与石英基本相同,也是架状结构。只是由于具有不同晶胞参数($Al-O$ 间距 $1.761\text{\AA}^{[1]}$)的 $[AlO_4]$ 四面体取代了 $1/4$ 的硅氧四面体($Si-O$ 键长 $1.60\text{\AA}^{[1]}$),使晶体结构上有微小改变。同石英一样,长石结构中也是靠公共氧实现环与环、键与键及面与面之间的联结的,但与石英不同的是,由于 Al^{3+} 的取代,各向的连结力不同。环与环间连接的公共氧两边均是硅氧键,受力均衡,故结合很紧,很难分开,即使断裂也只能使长石出现不规则断口。在键与键之间,由于存在为补偿 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 所造成的电价不平衡而引进的 K^+ 、 Na^+ ,这些碱金属离子与 O^{2-} 之间的离子键强度很低,加上键之间的硅氧键密度也低,故连结力较弱,长石在平行于键的方向形成较好的解理。

从键长测定结果看,由于 $Al-O$ 键键长大

^①于1992年6月19日收到

于 Si-O 键, 故前者的键强必低于后者, 在同样的受力情况下, Al-O 键易于断裂。另外, 根据 Pauling^[2]提出的化学键离子性百分率计算的公式算出 Si-O 键和 Al-O 键的离子性程度分别为 $P_{\text{Si-O}}=37\%$, $P_{\text{Al-O}}=46\%$, 也说明 Al-O 键的离子性程度高, 键的强度低。因此, 长石断口应朝着有 Al-O 离子存在的方向发展, 也就是说, Al 原子应较多地暴露在断口上。

Al-O 键的离子程度高, 也表明 Al^{3+} 的化学活性高于 Si^{4+} 。文献[3]通过原子及原子键集居数计算后证实, 长石中的 Al 原子及 $[\text{AlO}_4]$ 四面体中与 Al 相连的氧原子的化学活性明显高于 Si 原子及 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的氧原子。

Al 在表面的存在为长石与药剂的作用提供了活性点。

1.3 矿物的荷电机理

在水溶液中, 石英表面酸基的形成, 及此酸基随后的溶解, 是石英动电行为的起源^[4,5,6]。Gaudin 等人^[7,8]提出的石英在水中的荷电机理模式是

- (1) 石英晶体破裂后, 硅氧键破裂;
- (2) 在水溶液中吸附定位离子, 生成羟基表面;
- (3) 在不同介质 pH 条件下, 产生解离或吸附, 形成不同的表面电性。

由于这种解离和吸附是可逆过程, 石英表面虽然常常整体表现出负电性, 但不能排除局部荷正电的可能。Fuerstenau D W^[9]认为, 不同 pH 下矿物表面电性及所带电荷的大小, 只是氧化物正电荷区、负电荷区和中性区分配率变化的反映。对于在 pH 高于零电点时石英表面仍存在正电区, 通过药剂在矿物表面的吸附研究, 已有一些证实^[10,3]。

长石的晶体中 3/4 是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体, 其基本荷电机理与石英相同, 但 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的存在也为长石表面的荷电状态带来一些变化。Fuerstenau D W^[11]认为铝硅酸盐矿物是 Al-O 键和 Si-O 键的混合物, 所以其表面荷电状态应是铝氧体和硅氧体的综合反映。铝氧体的零

电点是 9, 石英是 2~3, 所以铝硅酸盐的零电点介于二者之间, 即在 2~9 之间出现。但对长石来说, 由于其解理面上的配衡阳离子 K^+ , Na^+ 易溶, 给表面留下一个荷负电的晶格和活泼的 SiOH 、 SiO^- 区域, 导致其零电点较低。

石英和长石的零电点测定结果较多, 但由于测定的样品来源和方法不同, 具体数值有很大差异。本研究测得石英的零电点为 2.1, 长石为 1.8(图 1)。

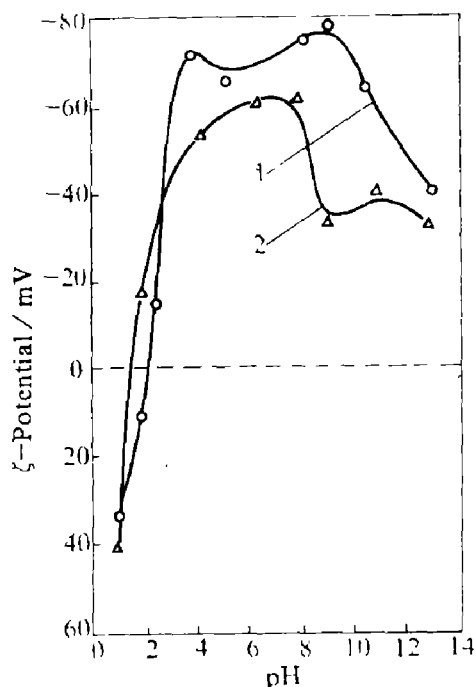


图 1 在纯水中矿物 ζ -电位与 pH 的关系曲线

1——石英; 2——长石

2 石英长石与药剂作用机理

2.1 与阳离子胺类捕收剂作用

胺类捕收剂是氧化矿浮选的常用捕收剂, 一般认为其与矿物的作用机理是静电力起主导作用。通过对在十二胺盐酸溶液中 ζ -电位随 pH 值变化的关系研究(图 1、图 2), 证实荷正电的十二胺离子的吸附, 使长石和石英的 ζ -电位负值均下降, 且在碱性区内由于分子离子二聚物的形成与吸附, 使 ζ -电位值变化幅度加大。红外光谱分析结果表明, 十二胺在石英

和长石表面的吸附形式有:胺离子的静电吸附,靠分子间缔合力作用的胺分子吸附和靠氢键作用的胺分子吸附,且在两矿物表面的存在形式和吸附性质均为一致。如前所述,石英和长石的表面荷电机理基本相同,二者的零电点也接近,靠静电力等物理吸附作用不可能导致可浮性产生大的差异,也就是矿物的结晶化学性质的相似决定了矿物的荷电机理相似,也决定了在采用物理吸附的胺类捕收剂时浮选缺乏选择性。浮选试验对此作了证实(图3)。

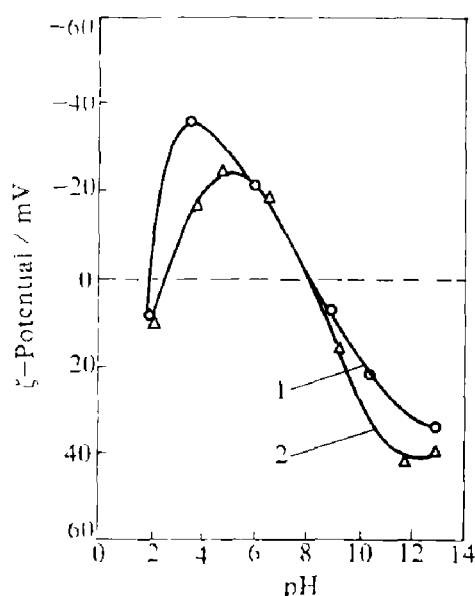


图2 在十二胺盐酸盐溶液中矿物 ζ -电位与pH的关系

(十二胺盐酸盐浓度 1×10^{-3} mol/L)

1—石英; 2—长石

3 与阴离子捕收剂作用

ζ -电位研究(图1、4)表明,在油酸钠溶液中,石英的 ζ -电位负值确有因油酸离子的吸附而升高的现象。红外光谱分析结果则证明,在石英表面的油酸吸附只是静电力和氢键作用的结果。从化学吸附的角度来看,由于纯石英矿物晶体上缺乏金属阳离子活性点,阴离子捕收剂没有产生化学吸附的基础。对静电吸附,从整体电性上分析,当pH超过零电点后,石英表面荷负电,不应存在阴离子捕收剂的吸

附,而 ζ -电位测定和吸附量测定(图5)结果都表明这种吸附确实产生了,这只能表示在石英表面局部正电区的客观存在。

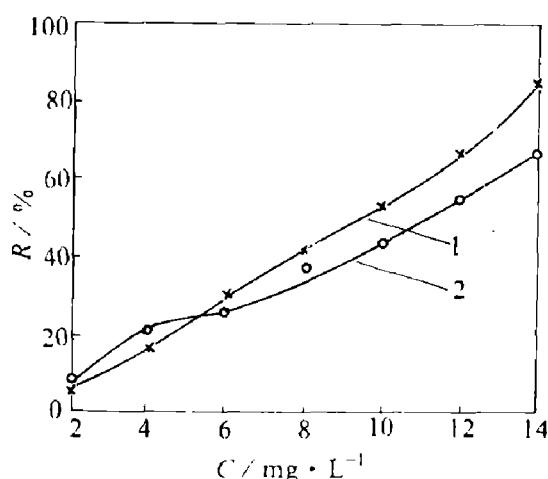


图3 单独采用十二胺盐酸盐为捕收剂时矿物回收率(R)与药剂用量(C)的关系曲线

1—石英; 2—长石

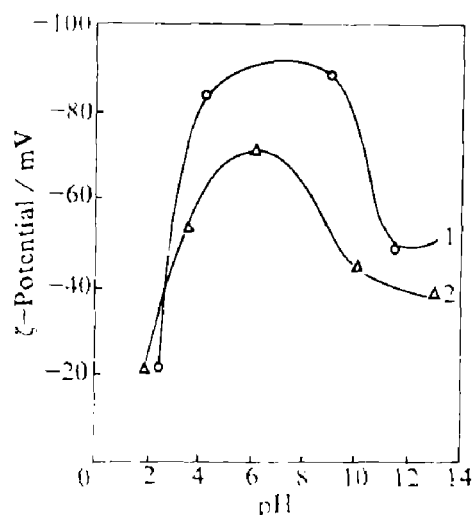


图4 在油酸钠溶液中矿物 ζ -电位与pH的关系曲线

(油酸钠浓度 1×10^{-3} mol/L)

在长石表面,红外光谱分析发现存在三种油酸组分:一是静电吸附的油酸根;二是氢键或分子力吸附的油酸分子;三是油酸根离子与 Al^{3+} 反应生成的油酸铝。由于表面 Al^{3+} 含量不高,故化学吸附的油酸占总吸附量比例不会很高,但这种化学吸附的油酸具有不可逆性,吸附强度相对较高,在长石表面对以其他作用方式吸附的油酸组分起着一种如栅栏的立柱般的

固定作用,通过分子间作用力,互相牵扯形成一种栅栏状吸附层,从而提高了油酸在长石表面的整体吸附强度。解吸试验结果(见图6)证实了这个认识,在用去离子水冲洗三次后,石英表面的吸附油酸即被解吸完毕,而长石表面却仍然保留大约40%的被吸附油酸。根据油酸钠在石英和长石表面的这种吸附差异,采用抑制剂对石英表面的油酸加以选择性解吸和抑制,而长石表面保留的栅栏状油酸吸附层则对胺类捕收剂吸附起活化作用,从而扩大两矿物之间的可浮性差异,使分离得以实现。图7所示为按这个机理设计的浮选试验结果,它说明以六偏磷酸钠为抑制剂,在油酸钠活化剂用量为20 mg/L时,长石和石英在用十二胺盐酸浮选时的可浮性具有明显差异,足以进行分离。

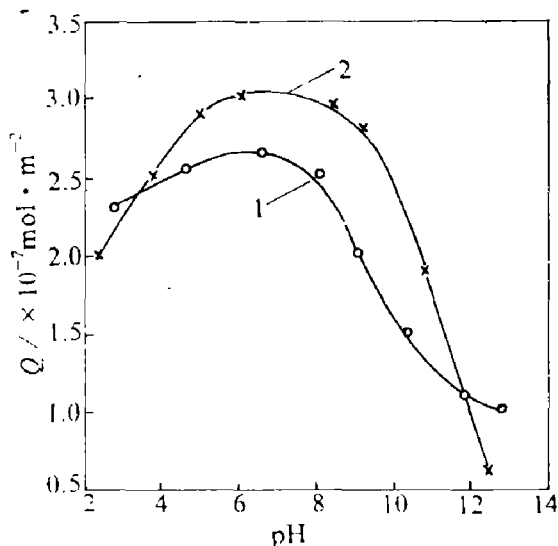
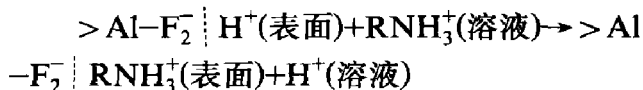
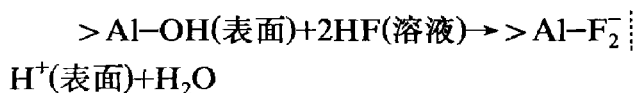


图5 在油酸钠溶液(3.28×10^{-4} mol/L)中矿物的吸附等温线

1—石英; 2—长石

从上述分析可以看出,尽管长石与石英的晶体结构相同,但由于其组成中含有活性较高的Al离子,为油酸离子的化学吸附提供了活性点。尽管其数量不足以造成阴离子捕收剂浮选的进行,但在适当抑制剂的配合下,阴离子捕收剂的选择性吸附对胺类捕收剂的浮选起着具有关键意义的活化作用。此机理与氟化物活化长石是相同的。Buckenhan等人^[12]指出氟化物与表面Al络合成荷电的氟化铝络合物区

域,阳离子捕收剂就吸附在这些区域上:



Smith^[13]则认为氟化物浸蚀表面硅酸,在溶液中生成 SiF_6^- 离子,这种氟硅酸离子再吸附到表面铝的区域上,其结果产生了吸引阳离子捕收剂的负电区:

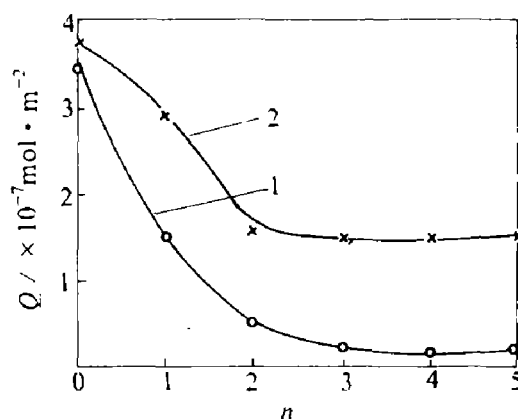
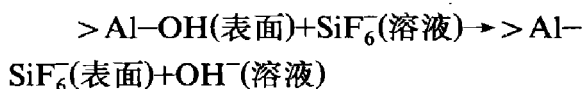


图6 去离子水冲洗次数(n)对矿物表面药剂吸附量(Q)的解吸

1—石英; 2—长石

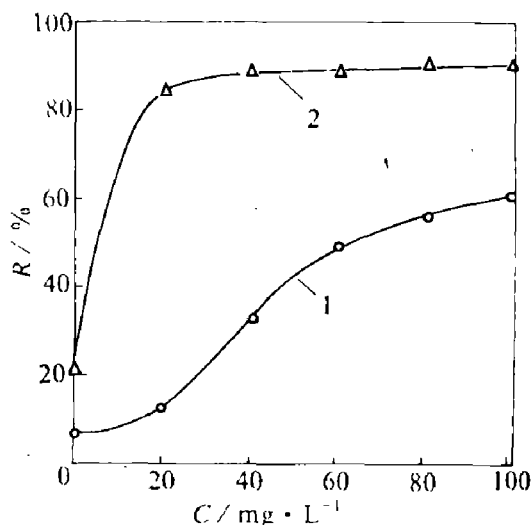


图7 以油酸钠为活化剂,十二胺盐酸盐浮选时,矿物回收率(R)与油酸钠用量(C)的关系

1—石英; 2—长石

SiF_6^- | NH_3R (表面)

尽管这两种观点不尽相同,但其共同点都建立在通过氟化物与表面铝的预先络合,从而起到活化胺离子吸附的作用。

4 结论

(1) 石英和长石具有相同的晶体结构,二者在水溶液中的荷电机理也基本相同,零电点十分接近,单靠阳离子捕收剂浮选是不可能实现其分离的;

(2) 阴离子脂肪酸类捕收剂在石英表面仍可靠局部正电区吸附,但这种吸附是可逆的,吸附强度很低。在长石表面有油酸根离子与Al离子之间的化学吸附,化学吸附的油酸对其他吸附油酸起一定的固定作用,提高了油酸吸附层的整体强度;

(3) 长石表面Al离子的存在为长石的选择性活化提供了基础。油酸钠对长石的活化机理与氟化物基本相同;

(4) 长石与石英的晶体化学和组成上的特性仍然决定着其分离工艺发展的方向,对这方面的深入研究,有助于开发更具选择性的浮选

分离工艺。

参考文献

- 1 南京大学地质系. 结晶学与矿物学. 北京: 地质出版社, 1978, 341, 488, 489.
- 2 埃文思 R C(著). 结晶化学导论. 北京: 人民教育出版社, 1981, 67.
- 3 陈贤国. 硕士论文, 武汉工业大学北京研究生部, 1988.
- 4 Healg T W, Fuerstenau D W. J. Colloid Sci., 1965, 20: 675.
- 5 Davis J T, Rideal E K. Interfacial Phenomena. Academic Press, 1963, 108.
- 6 Li H C, Da Bruyn P L. Surface Science, 1960, (5): 203-220.
- 7 Gaudin A M, Fuerstenau D W. Trans. AIME, 197, 202: 958.
- 8 Yopps J A, Fuerstenau D W. J. Colloid Interface Sci, 1968, 28: 343.
- 9 Fuerstenau D W(著). 国外金属矿选矿, 1978, (9): 32.
- 10 陈忠民. 硕士论文, 东北工学院, 1985, 65.
- 11 Fuerstenau D W(著). 国外金属矿选矿, 1978, (9).
- 12 Buckenhan M H, Rogers J. Trans. IMM, 1954, 64: 11-30.
- 13 Smith, R W. Trans. AIME, 1965, 232: 160-168.