

六偏磷酸钠对方解石的抑制机理

冯其明, 周清波, 张国范, 卢毅屏, 杨少燕

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要:通过浮选试验、红外光谱分析、吸附量测试、动电位测试等研究六偏磷酸钠对方解石浮选行为与表面性质的影响。浮选试验结果表明, 六偏磷酸钠很好地抑制方解石的上浮。机理测试则表明, 六偏磷酸钠未大量吸附在方解石表面, 而是在其作用下, 方解石表面的金属离子 Ca^{2+} 从固相转入液相, 减少方解石表面捕收剂吸附的活性点, 从而实现方解石的浮选抑制。

关键词:方解石; 六偏磷酸钠; 浮选; 抑制机理

中图分类号: TD91

文献标志码: A

Inhibition mechanism of sodium hexametaphosphate on calcite

FENG Qi-ming, ZHOU Qing-bo, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping, YANG Shao-yan

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

Abstract: The effect of sodium hexametaphosphate on the flotation of calcite and its surface properties was investigated by flotation test, IR spectroscopy, adsorptive capacity and ζ potential. The flotation result shows that the inhibition of calcite is remarkable when the sodium hexametaphosphate is used. The mechanism tests indicate that hexametaphosphate is not adsorbed too much on the surface of calcite, and the active points of adsorption on the calcite are decreased for Ca^{2+} on the surface of calcite taken from solid phase to liquid phase under the action of hexametaphosphate, thus calcite is inhibited.

Key words: calcite; sodium hexametaphosphate; flotation; inhibition mechanism

方解石是大多数氧化矿石的重要脉石矿物, 它的存在直接影响有用矿物的浮选。白钨矿和黑钨矿同时有效浮选及钨矿物与含钙脉石矿物的浮选分离一直是选矿的技术难题^[1]; 对于脉石以含钙矿物为主的氧化铅锌矿石, 用传统的硫化法浮选存在许多不能满意解决的复杂问题^[2]; 由于结构中含有相同的金属钙离子, 从方解石中优先浮选萤石存在很多问题^[3]。

六偏磷酸钠是典型的无机调整剂, 用途很广。在浮选过程中常用作抑制剂, 例如在一水硬铝石和高岭石的浮选分离中^[4], 六偏磷酸钠在低用量条件下, 对高岭石的抑制作用大于对一水硬铝石的, 可实现铝土

矿的正浮选脱硅; 而在高用量的条件下, 六偏磷酸钠对一水硬铝石的抑制作用很强, 对高岭石的抑制作用与低用量条件相比没有明显变化, 从而可以实现铝土矿的反浮选脱硅; 谭欣和李长根^[5]以新研制的氧化矿浮选整合型捕收剂 CF 为核心, 用六偏磷酸钠和水玻璃作为方解石、白云石等的选择性抑制剂, 在常温条件下自然 pH 矿浆中成功实现了氧化铅锌矿物和含钙、镁、铁、硅矿物的分离, 并取得良好的指标。六偏磷酸钠还可用作分散剂, 陈建华等^[6]针对云南兰坪氧化铅矿石嵌布粒度较细、含泥较高的特点, 采用大量六偏磷酸钠作为矿泥分散剂来消除矿泥的影响, 试验结

果表明, 在不脱泥的情况下, 采用一次粗选、一次精选和一次扫选的流程, 铅精矿品位可以达到 64.35%, 铅浮选回收率达到 89.06%; 王毓华等^[7]利用沉降试验考察了六偏磷酸钠对一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石分散行为的规律, 分析了六偏磷酸钠提高 4 种铝硅酸盐矿物分散性的作用机理, 并发现六偏磷酸钠的分散效果要比焦磷酸钠和磷酸三钠的好。

虽然六偏磷酸钠在浮选中是一种重要的调整剂, 但关于其与矿物作用的机理研究并不是很多。王德燕和戈保梁^[8]认为六偏磷酸钠对蛇纹石矿泥的抑制作用来自以下几个方面: 1) 六偏磷酸钠生成 $\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{18}^{2-}$ 离子吸附于蛇纹石表面并生成稳定的亲水络合物; 2) 六偏磷酸钠吸附在蛇纹石表面会使矿物表面电负性增强, 使得矿物难以附着在带电的气泡上; 3) 六偏磷酸钠的吸附还使蛇纹石水化作用得到加强, 而对阴离子的吸附减弱。张国范等^[9]认为, 六偏磷酸钠和捕收剂油酸钠在矿物表面存在竞争吸附, 六偏磷酸钠的存在影响了油酸钠在一水硬铝石和高岭石表面的吸附。胡岳华等^[4]通过研究发现, 六偏磷酸钠与矿物表面上的 Al 元素络合, 对一水硬铝石完全罩盖而产生抑制作用, 对高岭石的部分吸附使得阳离子捕收剂可以栅栏吸附而使高岭石矿物表面疏水被浮。丁浩等^[10]通过金红石与石榴石浮选分离研究发现, 六偏磷酸钠对石榴石的抑制作用存在两种机理: 1) $(\text{NaPO}_3)_6$ 与石榴石表面 Fe^{2+} 发生化学键合导致其牢固吸附而使石榴石表面强烈亲水; 2) $(\text{NaPO}_3)_6$ 选择性溶解石榴石表面 Ca^{2+} 导致石榴石与捕收剂作用的表面活性质点减少。本文作者同过浮选试验、红外光谱、吸附量测试、动电位测试等技术和方法, 就六偏磷酸钠对方解石表面性质的影响进行研究, 为发展高效含钙矿物抑制方法提供基础。

1 实验

1.1 原料与试剂

(1) 矿样

方解石取自长沙矿石粉厂, 块矿经手碎手选后用瓷球磨细并筛分至粒径小于 0.15 mm, 化学分析与 X 射线衍射分析均表明其纯度在 95% 以上。

(2) 试剂

油酸钠, 化学纯, 相对分子质量 304.45; 六偏磷酸钠 $(\text{NaPO}_3)_6$, 分析纯, 相对分子质量 611.77; 无水碳酸钠 Na_2CO_3 , 分析纯, 相对分子质量 105.99; 氢氧化钠 NaOH , 分析纯, 相对分子质量 40。试验用水为

一次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 浮选试验

称取 2 g 粒径小于 0.15 mm 方解石矿样加入到挂槽浮选机中, 加适量蒸馏水, 搅拌, 用 Na_2CO_3 溶液调 pH 值, 搅拌时间为 3 min; 六偏磷酸钠为调整剂, 搅拌时间为 4 min; 油酸钠为捕收剂, 搅拌时间 4 min; 刮泡时间为 4 min。泡沫产品过滤, 干燥, 称量。

1.2.2 ICP 光谱仪元素分析

六偏磷酸钠在方解石表面吸附量的测定 称取 2 g 粒径小于 0.15 mm 矿样, 加到挂槽浮选机中, 加入 40 mL 蒸馏水, 用 Na_2CO_3 溶液调 pH 值, 再加入六偏磷酸钠, 搅拌 30 min; 将调好的矿浆放入离心机中离心, 取上层清液, 利用 ICP 光谱仪对其进行元素分析, 得到残余液 P 的含量, 差减即可得到吸附在方解石表面六偏磷酸钠的含量。

方解石表面钙离子溶解量的测定: 称取 2 g 粒径小于 0.15 mm 矿样, 加到挂槽浮选机中, 加入 40 mL 蒸馏水, 用 Na_2CO_3 溶液调 pH, 再加入六偏磷酸钠, 搅拌 30 min; 将调好的矿浆放入离心机中离心, 取上层清液, 利用 ICP 光谱仪对其进行元素分析, 可得到残余液钙离子的含量, 即在六偏磷酸钠作用下方解石表面钙离子溶解量。

1.2.3 红外光谱分析

将粒径小于 0.15 mm 的纯矿物用玛瑙研钵研磨至粒径小于 5 μm , 称取 2 g, 加到挂槽浮选机中, 加入 40 mL 蒸馏水, 调节 pH, 加入一定量的六偏磷酸钠, 搅拌 30 min, 滤去上层清液, 取下层矿物, 干燥, 送样分析。另方解石纯矿物和六偏磷酸钠药剂也做红外光谱分析。

1.2.4 动电位测定

将粒径小于 0.15 mm 的纯矿物样用玛瑙研钵研磨至粒径小于 5 μm , 配成 0.01% 的矿浆, 在磁力搅拌器上搅拌 5 min, 测定矿浆 pH 值, 取上述样品加入样品池, 在 Zetaplus 电位测定仪上测量药剂作用前后矿样的动电位。

2 结果与讨论

2.1 浮选试验

浮选试验考查了六偏磷酸钠对方解石可浮性的影响, 试验结果如图 1 和 2 所示。

图1所示为六偏磷酸钠用量对方解石可浮性的影响,图2所示为pH值对方解石可浮性的影响。两个试验的结果均表明,六偏磷酸钠对方解石有着良好的抑制效果。

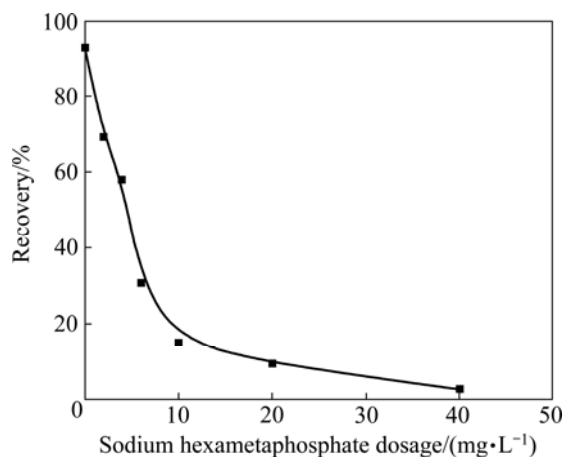


图1 六偏磷酸钠用量对方解石可浮性的影响

Fig.1 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on flotation of calcite (Dosage of sodium oleate 6.25×10^{-5} mol/L; pH 9.5)

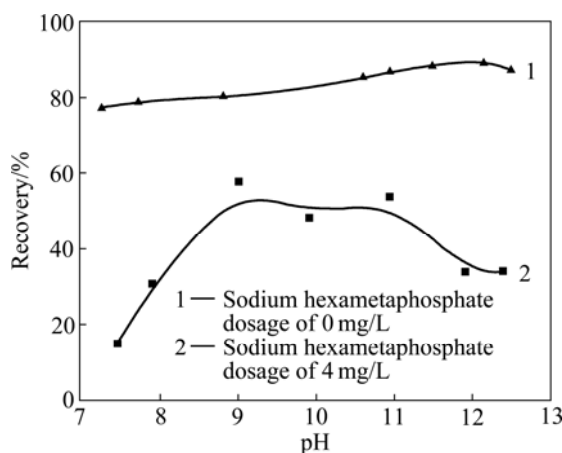


图2 pH对方解石可浮性的影响

Fig.2 Effect of pH on flotation performance of calcite

2.2 六偏磷酸钠作用前后方解石的红外光谱

关于六偏磷酸钠对某些矿物的作用机理,传统观念多从吸附、解析、去活几个方面解释^[11],某些研究也表明^[12],六偏磷酸钠等聚磷酸盐抑制某些氧化矿物时,磷酸盐组分在矿物表面的吸附并不重要,重要的是药剂对矿物表面产生的影响。

首先,本文作者利用红外光谱从微观上来解释六偏磷酸钠对矿物的作用形式。

图3所示为六偏磷酸钠在方解石表面作用前后的红外光谱谱图。其中谱曲线(a)所示为方解石纯矿物的

红外光谱;谱曲线(b)所示为六偏磷酸钠作用后方解石的红外光谱;谱曲线(c)所示为六偏磷酸钠的红外光谱。谱曲线(c)中 1280 cm^{-1} 处为六偏磷酸钠分子中的 $\text{P}=\text{O}$ 特征峰; 1097 cm^{-1} 和 991 cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{O}$ 特征峰; 876 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 特征峰。谱线(a)和(c)均与标准谱图相吻合。由图3可知,六偏磷酸钠在方解石表面作用后没有出现 $\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{P}-\text{O}$ 、 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 特征峰,说明六偏磷酸钠在方解石表面吸附量很少或未吸附,以至于红外光谱检测不出来。

对于六偏磷酸钠抑制方解石的机理,以往的研究大致有以下两种说法:1) 六偏磷酸钠吸附在矿物的表面,改变矿物表面的性质,使其亲水性变强,从而捕收剂不能作用在矿物表面,达到抑制的效果^[13];2) 六偏磷酸钠在水中电离生成阴离子,这些阴离子与矿物表面金属离子形成难溶盐,继而转化为稳定的可溶性络合物,使矿物表面的活性点溶解于矿浆中,捕收剂因无吸附点而达到抑制的效果^[14]。红外光谱的结果可以初步认为,在本研究条件下,其六偏磷酸钠不是在方解石表面形成吸附物来实现抑制的,而是方解石表面发生了不利于阴离子捕收剂作用的变化。

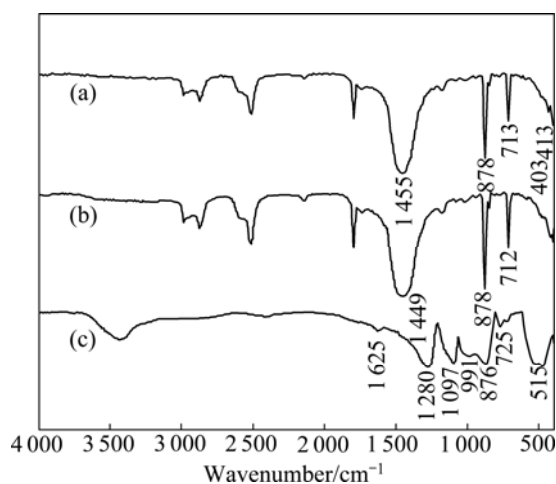


图3 方解石-六偏磷酸钠红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of calcite- sodium hexametaphosphate: (a) Calcite; (b) Calcite affected by sodium hexametaphosphate; (c) Sodium hexametaphosphate

2.3 六偏磷酸钠在方解石表面的吸附量

为了进一步了解六偏磷酸钠对方解石抑制机理,本文作者考察了六偏磷酸钠在方解石表面的吸附量。试验采用 ICP 光谱仪元素分析矿浆中的磷含量,采用残余浓度方法测量了六偏磷酸钠在方解石表面的吸附量,结果如图4所示。

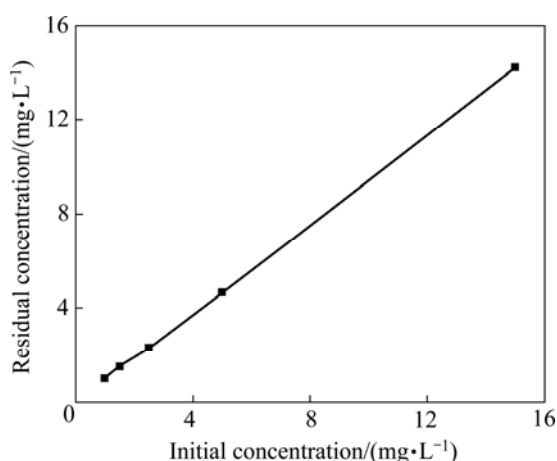


图 4 作用前后体系六偏磷酸钠浓度变化

Fig.4 Concentration change of sodium hexametaphosphate of flotation system before and after action

由图 4 可以看到,虽然六偏磷酸钠用量不断增加,但作用前后溶液中六偏磷酸钠浓度变化不大,说明六偏磷酸钠没有或者未大量吸附于方解石表面。试验结果进一步表明,六偏磷酸钠不是在方解石表面形成吸附物而实现抑制。但六偏磷酸钠是否影响方解石表面上的钙离子的溶解,还需要做进一步的研究。

2.4 方解石表面钙离子的溶解量

为了考察六偏磷酸钠能否将方解石表面的钙离子溶解下来,本研究利用 ICP 光谱仪元素分析矿浆中的钙含量,采用残余浓度方法测量了方解石表面钙离子的溶解量,其结果如表 1 所列。

从表 1 可以看到,未加六偏磷酸钠时,矿浆中钙离子浓度仅为 3 mg/L,而加了六偏磷酸钠后,矿浆中钙离子浓度显著的提高。

六偏磷酸钠是一种络合剂,与 Ca^{2+} 作用强烈。根据六偏磷酸钠的结构及有关文献^[15]报道,六偏磷酸钠与 Ca^{2+} 形成的螯合物具有极高的稳定性和水溶性。六偏磷酸钠对 Ca^{2+} 的螯合作用极强,生成螯合物后使 Ca^{2+} 在方解石表面晶格中的固着稳定性减弱,并最终脱离矿物表面。生成的螯合物具有极高的水溶性,不能滞留在方解石表面,一生成便溶入水中。这样,螯合物的稳定性为六偏磷酸钠与 Ca^{2+} 螯合并使 Ca^{2+} 脱离晶格表面提供了条件,而生成的螯合物的水溶性又为螯合作用提供了空间。螯合、脱附、溶解过程的不断进行,使表面更多的 Ca^{2+} 被六偏磷酸钠螯合而进入溶液。

表 1 方解石表面钙离子在六偏磷酸钠作用下溶解量

Table 1 Ca^{2+} concentration in ore pulp from surface of calcite effected by sodium hexametaphosphate (ρ_{sh})

$\rho_{\text{sh}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
0	3.00
4	19.17
10	20.62
20	40.68

关于油酸钠浮选方解石的作用机理,国内外学者做了众多研究。SOMASUNDARAN^[16]通过 Zeta 电位测量和吸附实验等方法,阐明了油酸钠在方解石表面的吸附机理。当 pH 小于方解石的零电点时,在较低油酸钠浓度下, RCOO^- 静电吸附在带正电的方解石矿物表面;当油酸钠浓度增加时,由于疏水链间的疏水性作用,开始形成半胶束吸附。当 pH 大于方解石的零电点时,在较低油酸钠浓度下,矿物表面的 Ca^{2+} 与矿浆中的油酸根发生化学键合;当油酸钠浓度进一步增加时,有可能在矿物表面生成油酸钙沉淀,该沉淀有可能直接产生在矿物表面,也有可能先在溶液中形成,然后再吸附到矿物表面。FREE 和 MILLER^[17]认为当油酸钠的浓度大于 $4\times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,即可在溶液中形成 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 沉淀(OL 为油酸根),然后迁移并吸附在矿物表面。CEBECI 和 SONMEZ^[18]应用 Zeta 电位测量和 FTIR 方法证实了油酸钠在方解石表面的化学吸附。YOUNG 和 MILLER^[19]采用 FTIR/IRS 方法证明了油酸钠浓度较低时,在方解石表面形成不完全的单层化学吸附;而浓度升高时,则形成 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 的多分子层物理吸附。由此可见,油酸钠对方解石表面的改性机理是多方面的,包括静电作用、半胶束吸附、化学吸附和化学沉淀等。这些改性机理都表明,方解石表面上的活性点 Ca^{2+} 在油酸钠浮选过程中起着极其重要的作用,它是连接矿物和药剂的衔接点。

根据本文研究的结果及前人的各种机理研究,六偏磷酸钠没有或未大量吸附在方解石表面,而是选择性地将其表面的 Ca^{2+} 溶解下来,使阴离子捕收剂油酸钠没有作用点而达到抑制的效果。

2.5 六偏磷酸钠对方解石动电位的影响

为了进一步说明六偏磷酸钠对方解石表面性质的影响,本研究测量了六偏磷酸钠作用前后方解石表面电位的变化。

图5所示为六偏磷酸钠对方解石表面动电位的影响。在纯水中,方解石的零电点在8.5左右,在 $\text{pH} > 8.5$ 时,方解石表面电位为负。六偏磷酸钠作用后,方解石表面电位大幅下降,在测量 pH 范围内,未出现正的电位。这可以从另外一个方面说明了六偏磷酸钠将方解石表面 Ca^{2+} 吸附下来溶解于矿浆中,从而导致方解石表面电位大幅下降。

如前面所述,有研究认为^[12],当 pH 小于方解石的零电点时, RCOO^- 静电吸附在带正电的方解石矿物表面。而经六偏磷酸钠作用后,方解石表面的 Ca^{2+} 减少,同时表面电位降低,这些均不利于阴离子捕收剂油酸钠的作用,而达到抑制的效果。

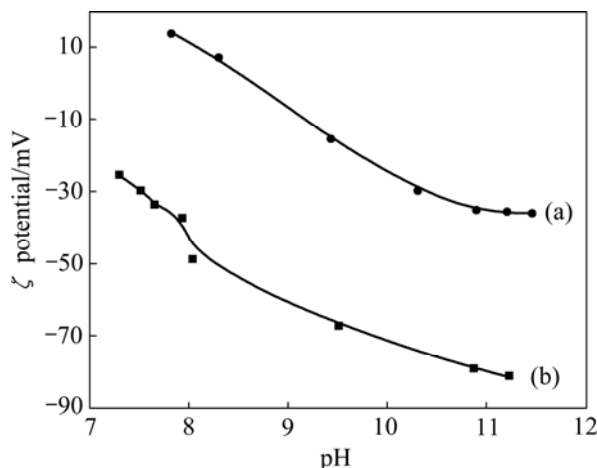


图5 在纯水和4 mg/L六偏磷酸钠中方解石表面动电位与 pH 的关系

Fig.5 Relationship between ζ potential of calcite and pH in pure water(a) and 4 mg/L sodium hexametaphosphate(b)

3 结论

1) 浮选试验结果表明,六偏磷酸钠则对方解石有着良好的抑制作用。

2) 红外光谱分析和吸附量测试均表明,六偏磷酸钠不是在方解石表面形成吸附物来实现抑制的。方解石表面钙离子溶解量测试结果进一步表明,六偏磷酸钠能溶解方解石表面的 Ca^{2+} ,即能去掉方解石表面活性点,从而使油酸钠分子结构中的阴离子活性基团难以在方解石表面吸附,因此实现方解石的抑制。

3) 动电位测试从另外一个方面证明了六偏磷酸钠溶解了方解石表面的活性点 Ca^{2+} ,从而导致方解石表面动电位显著下降。

REFERENCES

- [1] 程新朝. 钨矿物和含钙矿物分离新方法及药剂作用机理研究[J]. 国外金属选矿, 2006(6): 21-25.
CHENG Xin-chao. New method of separation and mechanism of pharmacy of tungsten minerals and calcium minerals[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2006(6): 21-25.
- [2] MARABINI A M, RINELLI G. Advances in mineral processing[M]. Littleton Colorado: the Society of Mining Engineers Inc, 1986: 269-288.
- [3] YUCAL A, 袁小云, 林 森. 萤石浮选中捕收剂的吸附机理[J]. 国外金属选矿, 2003(7): 20-23.
YUCAL A, YUAN Xiao-yun, LIN Sen. Adsorption mechanism of collector in fluorite flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2003(7): 20-23.
- [4] 胡岳华, 陈湘清, 王毓华. 磷酸盐对一水硬铝石和高岭石浮选的选择性作用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 222-227.
HU Yue-hua, CHEN Xiang-qing, WANG Yu-hua. Selective effect of phosphates impact on the flotation of diaspore and kaolinite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 222-227.
- [5] 谭 欣, 李长根. 氧化铅锌矿物和含钙、镁、铁、硅矿物分离新方法—CF法研究[J]. 矿冶, 2002, 11(2): 20-25.
TAN Xin, LI Chang-gen. Study on a new method for separation of lead and zinc oxides from calcium, magnesium, iron and silicon minerals—the CF method[J]. Mining & Metallurgy, 2002, 11(2): 20-25.
- [6] 陈建华, 龙秋容, 金 锐, 王景双. 云南兰坪氧化铅矿强化分散浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2008(9): 51-53.
CHEN Jian-hua, LONG Qiu-rong, JIN Rui, WANG Jing-shuang. Tests on flotation of oxidized lead ore from Lanping, Yunnan with enhanced dispersion[J]. Metal Mine, 2008(9): 51-53.
- [7] 王毓华, 陈兴华, 胡业民, 兰 叶. 磷酸盐对细粒铝硅酸盐矿物分散行为的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(2): 238-244.
WANG Yu-hua, CHEN Xin-hua, HU Ye-min, LAN Ye. Influences of phosphates on dispersion of fine alumin-silicate minerals[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(2): 238-244.
- [8] 王德燕, 戈保梁. 硫化铜镍矿浮选中蛇纹石脉石矿物的行为研究[J]. 有色矿冶, 2003, 19(4): 15-17.
WANG De-yan, GE Bao-liang. A study on behavior of serpentine in processing of copper-nickel sulphide[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2003, 19(4): 15-17.
- [9] 张国范, 冯其明, 卢毅屏, 刘广义, 欧乐明. 六偏磷酸钠在铝土矿浮选中的作用[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2001, 32(2): 127-130.
ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, LIU Guan-yi, OU Le-ming. The effects of sodium hexametaphosphate in the

- bauxite flotation[J]. The Journal of Central South University of Technology: Nature Science, 2001, 32(2): 127–130.
- [10] 丁 浩, 任瑞晨, 邓雁希, 杜高翔. 金红石与石榴石浮选分离及调整剂作用机理[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2007, 26(5): 787–790.
- DING Hao, REN Rui-chen, DENG Yan-xi, DU Gao-xiang. Separation of rutile and almandine by flotation and action mechanism of regulator[J]. Journal of Liaoning Technical University, 2007, 26(5): 787–790.
- [11] 丁 浩. 六偏磷酸钠在金红石浮选中对磷灰石的抑制作用[J]. 建材地质, 1992(1): 31–34.
- DING Hao. Inhibiting effect mechanism between SHMP and apatite in rutile flotation[J]. Geological Materials, 1992(1): 31–34.
- [12] 卢寿慈. 矿物浮选原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 135–137.
- LU Shou-ci. Principles of mineral flotation[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1988: 135–137.
- [13] HU Y H. Solution chemistry study of salt-type mineral flotation systems: Role of inorganic dispersants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42: 1641–1647.
- [14] 罗家珂, 杨久流. $(\text{NaPO}_3)_6$ 对方解石的分散作用机理[J]. 有色金属, 1999, 51(2): 15–18.
- LUO Jia-ke, YANG Jiu-liu. Dispersion mechanism between SHMP and calcite[J]. Nonferrous Metals, 1999, 51(2): 15–18.
- [15] LI C G, LU Y X. The mechanism of the interaction between phosphate modifiers and minerals[J]. International Journal of Mineral Processing, 1983(10): 219–235.
- [16] SOMASUNDARAN P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1969, 31(4): 557–565.
- [17] FREEM L, MILLER J D. The significance of collector colloid adsorption phenomena in the fluorite oleate flotation system as revealed by FTIR/IRS and solution chemistry[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 48: 197–216.
- [18] CEBECI Y, SONMEZ I. A study on the relationship between critical surface tension of wetting and oil agglomeration recovery of calcite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 273: 300–305.
- [19] YOUNG C A, MILLER J D. Effect of temperature on oleate adsorption at a calcite surface: an FT-NIR/IRS study and review[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58: 331–350.

(编辑 龙怀中)