

文章编号:1673-9981(2015)01-0016-04

金属离子对捕收剂作用影响的研究现状

李瑞^{1,2}, 邱显扬², 周晓彤²

1. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083;

2. 广东工业技术研究院稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东广州 510650

摘要:介绍了金属离子在浮选过程中对离子型捕收剂、非离子型捕收剂的影响及其活化和抑制的机理。

关键词:金属离子; 捕收剂; 活化作用; 抑制作用

中图分类号:TD91

文献标识码:A

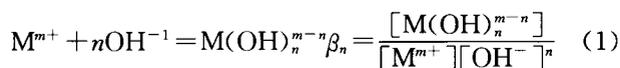
自然界中的矿石是矿物的集合体, 并且大部分矿物之间紧密共生. 由于目的矿物和脉石矿物的溶解, 碎矿、磨矿和浮选过程中的污染以及外部操作加入的金属离子等原因, 矿浆中总会存在一些难免的金属离子. 这些金属离子会吸附在矿物表面, 使矿物的可浮性偏离自然可浮性. 研究金属离子在矿物表面的吸附及作用机理对调控这些金属离子的影响、改善矿物的可浮性、提高浮选指标、实现资源的高效利用, 有着重要现实意义.

1 金属离子的溶液化学

在离子捕收剂浮选体系中金属离子对矿物的活化或抑制作用, 与金属离子在水溶液中的水解组分或沉淀生成物在矿物表面的吸附有关. 因此, 研究金属离子的溶液化学, 得出金属离子在特定 pH 溶液中的优势组分, 对于分析金属离子在矿物表面的吸附作用机理是十分必要的.

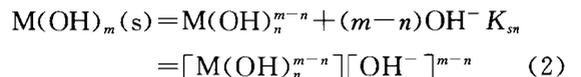
金属离子在溶液中发生水解反应, 生成多种水解产物, 各组分的浓度可通过溶液平衡关系求得.

在均相体系中金属离子的水化平衡^[1]如(1)式:



式(1)中 β_n 为积累稳定常数.

对于多相体系:



根据上述平衡, 并参考有关文献, 可以计算出一定浓度的金属离子水解组分浓度与 pH 值的关系, 从而确定金属离子各水解组分中优势组分与 pH 值的关系.

2 金属离子对捕收剂作用的影响

浮选矿浆中存在着大量的金属离子, 金属离子对捕收剂捕收行为的影响主要有以下 4 个方面: (1) 金属离子及其水解产物吸附在矿物表面改变矿物表面电性, 使矿物表现出亲水性, 不利于捕收剂的吸附, 起抑制作用; (2) 金属离子及其水解产物吸附在矿物表面改变矿物表面电性, 成为捕收剂吸附的活性点, 促进捕收剂的吸附, 起活化作用; (3) 溶液中过量的多价金属阳离子与捕收剂生成难溶沉淀, 消耗捕收剂, 从而对矿物浮选产生抑制作用; (4) 金属离子对捕收剂作用不明显.

2.1 离子型捕收剂

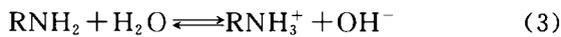
2.1.1 阳离子型捕收剂

阳离子型捕收剂是指在水溶液中亲水基为阳离子的表面活性剂, 如第一脂肪胺及其盐和季铵盐等. 在酸碱度不同的溶液体系中, 该类捕收剂的水解组分不同. 以十二胺^[2]为例:

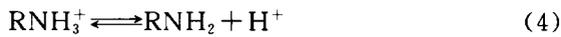
收稿日期: 2015-01-08

作者简介: 李瑞(1989-), 男, 江西赣州人, 硕士研究生.

在碱性溶液中,



在酸性溶液中,



孙传尧、印万忠^[1]认为由于金属离子在矿物表面的吸附,提高了矿物表面的正电性,影响阳离子捕收剂的吸附,从而抑制矿物上浮.在其研究用十二胺浮选白云鄂博的霓石时,实验结果显示 Fe^{3+} 和 Pb^{2+} 在较小的用量范围内对霓石表现出强烈的抑制.特别是 Fe^{3+} ,在 $\text{pH}=6$ 条件下, Fe^{3+} 含量从 0 增加到 60 mg/L,霓石回收率从 95% 降至 0.

周瑜林^[3]用季铵盐 123C 进行一水硬铝石和高岭石纯矿物的浮选试验,发现:(1) Na^+ , K^+ , Fe^{3+} 对两者的可浮性影响不大.(2) Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对一水硬铝石的可浮性影响很小,而对高岭土具有一定的活化作用,在碱性范围内可使高岭土的浮选回收率从 40% 提高到 90%.(3) Al^{3+} 具有两性,在溶液中会水解成多种组分,当溶液 $4 < \text{pH} < 8$ 时, Al^{3+} 形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀吸附高岭土表面,阻碍 123C 在高岭土表面的吸附,高岭土回收率下降 50% 左右; $\text{pH} > 8$ 时 Al^{3+} 主要以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 吸附于高岭土表面,根据静电作用原理,可利用阳离子捕收剂作用来改善矿物浮选.

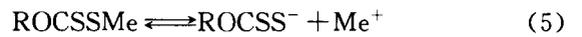
王灿霞^[4]研究 pH 对胺类捕收剂反浮选脱硅的影响中发现:在强酸性条件下,石英表面带正电,与胺类捕收剂电性相斥,不利于捕收剂吸附,石英脱除率低于 30%;在弱酸性和弱碱性范围内,胺主要以 RNH_3^+ 或 $\text{RNH}_2 \cdot \text{RNH}_3^+$ 形式存在,通过静电作用胺离子与石英表面的双电层吸附在一起,此时石英脱出率达到 45% 以上;在强碱性范围内,胺主要以胺分子存在溶液中,与石英作用较弱,石英脱除率低于 30%.

在阳离子捕收剂浮选体系中,多价金属阳离子多数情况下对矿物的浮选起抑制作用.带正电的金属离子及其羟基络合物在矿物表面的吸附,提高了矿物表面的电性,而阳离子捕收剂靠静电吸附作用于矿物表面,金属离子作用过的矿物表面对阳离子捕收剂产生静电斥力,不利于阳离子捕收剂的吸附,矿物的可浮性降低,起抑制作用;在一定 pH 值范围内,金属离子水解产物中以阴离子化合物为优势组分并吸附于目的矿物表面,根据静电作用原理,可促进阳离子捕收剂在矿物表面吸附,起活化作用.因此,浮选过程中使用阳离子捕收剂应该特别注意溶液中金属离子的干扰.

2.1.2 阴离子型捕收剂

阴离子型捕收剂是指在水溶液中亲水基为阴离

子的表面活性剂,主要有巯基类、硫氧酸类和羧基类等.以黄药^[2]为例,黄药在水中的解离如(5)式:



黄原酸根水解成黄原酸,如(6)式:



黄原酸是弱酸,易分解, $\text{ROCSSH} \rightleftharpoons \text{ROH} + \text{CS}_2$. pH 愈低,分解愈迅速.为防止黄药分解失效,常在碱性矿浆中使用.

魏明安和孙传尧^[5]用乙基硫胺脂作捕收剂研究金属离子对黄铜矿、方铅矿浮选的影响时发现:在弱碱性溶液中, Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} 等离子与 OH^- 作用生成氢氧化物沉淀,并在方铅矿表面发生化学吸附,从而使方铅矿表现出亲水性而受到抑制.当金属离子浓度达到 2.5×10^{-3} mol/L 时,方铅矿的回收率从 48% 降至 5%,降幅达 90%. Cu^{2+} 可起到活化作用,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 基本不起作用.金属离子对黄铜矿浮选的影响很小,当金属离子浓度较高时会消耗捕收剂而造成假象抑制. Mariana A. dos Santos 等^[6]研究也发现 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与磷灰石捕收剂(大豆油和淀粉、氢氧化钠制成皂类捕收剂)因形成沉淀,消耗了捕收剂,从而恶化浮选.

D. Fornasiero 等^[7]用单矿物试验及动电位分析的方法研究了 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 对蛇纹石、绿泥石和石英可浮性的影响.在 $7 < \text{pH} < 10$ 条件下, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 形成稳定的带正电的氢氧化物沉淀并吸附在矿物表面,从而促进黄药吸附,并形成疏水的黄原酸盐,活化浮选.不加金属离子时蛇纹石、绿泥石和石英的浮选回收率接近于 0,加入金属离子后回收率达到 40%~65%.张国范等^[8]往浮选体系中加入 Ca^{2+} ,在碱性条件下活化了钛辉石的浮选.他们认为,在碱性条件下 Ca^{2+} 以羧基络合物和氢氧化物沉淀形式吸附在钛辉石表面,使钛辉石表面油酸根离子的吸附活性点增加,是 Ca^{2+} 起活化作用的主要原因.

欧乐明等^[9]通过浮选试验及 ζ 电位测试发现,以戊基钾黄药为捕收剂, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} 分别在合适的 pH 范围内可提高石英回收率 55%, 24%, 18%, 而 Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 对石英的可浮性基本没有影响. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 金属离子均可吸附在石英表面而使其动电位升高,但只有 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} 在合适的 pH 范围生成相应的氢氧化物沉淀或羟基络合物并吸附矿物表面,才会使戊基钾黄药吸附在石英表面.

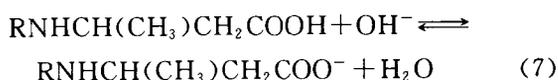
毛锯凡等^[10]利用 Auger 能谱分析矿物表面性

质发现, Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 在菱锰矿浮选中既有活化作用又有抑制作用。活化的原因是这些离子吸附于矿物表面, 增加了菱锰矿对 OI 的吸附活性; 抑制的原因则是矿浆中的金属离子与 OI 生成难溶的油酸盐沉淀, 降低了捕收剂有效浓度。同时, 这些金属离子在水介质中生成的羟合离子对浮选也有一定的活化作用。

在阴离子捕收剂浮选体系中, 金属阳离子对矿物的浮选表现为活化或抑制作用。在适宜的浓度范围内, 金属离子可吸附在矿物表面, 并成为阴离子捕收剂吸附的活性点, 促进阴离子捕收剂在矿物表面的吸附, 表现为金属离子对矿物浮选的活化作用; 金属离子与 OH^- 作用生成的氢氧化物或者羟基化合物沉淀在矿物表面发生化学吸附, 从而使矿物表现出亲水性而受到抑制。当溶液中存在过量的多价金属阳离子时, 这些金属阳离子与捕收剂生成难溶沉淀, 消耗捕收剂, 从而对矿物浮选产生抑制作用。

2.1.3 两性型捕收剂

两性表面活性剂是指同时具有阳离子和阴离子两种性质的表面活性剂。溶液酸碱性影响两性捕收剂的水解, 以氨基酸^[2]为例:



两性捕收剂在碱性溶液中解离为阴离子, 在酸性溶液中解离为阳离子。在适当 pH 值时, 处于阴、阳离子平衡状态: $\text{X}_1^+ - \text{R}_1\text{R}_2 - \text{X}_2^-$, 此时的 pH 值称为“零电点 pH 值”, 也用 pH_0 表示。此时药剂的解离程度最小, 溶解度也较小。

王伟东等^[11]用胺醇黄药代替丁黄药浮选金川地区镍黄铁矿, 得到与用丁黄药回收率相当, 精矿品位更高的指标。他认为两性捕收剂胺醇黄药除具有普通黄药的作用外, 在酸性、中性和弱碱性介质中分别与镍黄铁矿产生静电斥力、静电吸附和螯合作用, 所以胺醇黄药在中性和弱碱性介质中对镍黄铁矿的捕收性能优于丁黄药。

朱建光^[12]用 6R0-12 浮选柿竹园浮钨尾矿 (CaF_2 品位 27.68%), 得到品位 97.56%、回收率 72.83% 的萤石精矿, 指标好于 731 和 733。他认为两性捕收剂主要是靠羧基 ($-\text{COOH}$) 和亚氨基 ($-\text{NH}-$) 与矿物表面的金属离子发生化学吸附,

亦有部分两性捕收剂以物理吸附的形式吸附在矿物表面, 因烷基疏水而起捕收作用。

Yuehua HU 等^[13]通过动电位、红外光谱和吸附量测定研究两性型捕收剂 (BABP), 认为一价的捕收剂基团为有效组分, 并在矿物表面形成化学吸附。矿物表面的 Ca^{2+} 浓度决定了捕收剂吸附量。

两性捕收剂在矿物表面的作用有物理吸附、化学吸附和表面化学反应, 并在合适的捕收剂浓度范围内表现出良好的捕收性能。目前, 国内外关于金属离子对两性捕收剂影响的研究偏少, 可参考金属离子对阴离子型捕收剂和阳离子型捕收剂的影响, 推测金属离子对两性型捕收剂也有类似的影响。

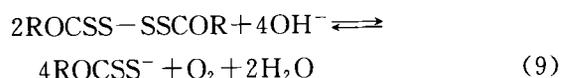
2.2 非离子型捕收剂

非离子型捕收剂是指在水溶液中不能解离为离子的表面活性剂, 有非极性油和含硫化合物两类。它们化学活性低, 一般不和矿物表面发生化学作用, 微溶或不溶于水。金属离子对非离子型捕收剂的影响极小。

目前, 单独使用非极性油作捕收剂的, 只是一些天然可浮性很好的非极性矿物, 如石墨、辉钼矿、煤、硫磺和滑石等矿物。该类捕收剂多用作辅助捕收剂。其作用原理^[14]为: 向矿浆中加入离子型捕收剂使目的矿物疏水, 再加入非极性油使其在疏水颗粒表面铺展开来形成油桥, 被非极性油覆盖的细颗粒通过油桥相互粘附形成油聚团, 油聚团强化了细颗粒目的矿物的疏水性能, 再通过常规浮选方法对其进行回收。H. Sots 和 I. Iwasaki^[15]通过试验指出, 添加一定量的非极性油可以降低成本, 加快浮选速率, 而且表现出较高的选择性。S.R.N. 佩雷拉^[16]在巴西某铁矿阳离子反浮选工艺中, 证实用非极性油替代一部分胺类捕收剂是完全可行的。徐建平等^[17]利用油聚团分选对混合煤样进行黄铁矿脱除研究, 最终获得硫脱除率 73.12%、精煤产率 84.01% 的满意指标。为了改善非极性油的浮选性能, 有的浮选厂还使用乳化剂。

含硫化合物主要有黄药酯、双黄药、黄原酸酯、硫氨酯这四类。它们都是硫化矿物的有效捕收剂, 不但选择性好, 而且用药量比单用黄药少。通常它们和黄药类捕收剂混合使用, 并且浮选效果比单用一种捕收剂好。

双黄药会随着 pH 升高而分解, 反应如下:



矿浆中的金属离子和黄原酸根作用生成黄原酸盐, 从而促进双黄药在碱性条件下的解离; 此外, 氧

化性金属离子会氧化黄原酸根,生成双黄药。G.布鲁特等^[18]电化学测试表明,黄药存在时,溶液中铁浓度提高一倍,是由于 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,而黄药被氧化成双黄药所致。

3 结 语

(1)金属离子对捕收剂作用的影响依矿浆的环境而定,跟矿浆中金属离子的具体形态、pH值、矿物表面特性和和药剂解离组分等紧密相关。

(2)金属离子的吸附导致矿物表面电性提高,不利于阳离子型捕收剂的作用。适量的金属离子吸附,可以成为阴离子型捕收剂吸附的活性点,促进阴离子捕收剂的吸附,表现为活化作用;但金属离子过量时,会与阴离子型捕收剂生成难溶沉淀,消耗捕收剂,表现为抑制作用。

(3)两性型捕收剂具有阴、阳性基团,会受到金属离子对其作用的影响。非离子型捕收剂主要作为辅助捕收剂和主捕收剂混合使用,金属离子则通过影响主捕收剂来影响非离子型捕收剂的捕收行为。

参考文献:

- [1] 孙传尧,印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001:228-229.
- [2] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983:27-31.
- [3] 周瑜林,王毓华,胡岳华,等. 金属离子对一水硬铝石和高岭石浮选行为的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009,40(2):268-274.
- [4] 王灿霞. pH对胺类捕收剂反浮选脱硅的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2011,22(2):53-57.
- [5] 魏明安,孙传尧. 矿浆中难免离子对黄铜矿和方铅矿浮选的影响[J]. 有色金属, 2008,60(2):92-95.
- [6] DOS SANTOS M A, SANTANA R C, CAPPONI F, et al. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation [J]. Separation and Purification Technology, 2010,76:15-20.
- [7] FORNASIERO D, RALSTON J. Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite[J]. Mineral Processing, 2005,76:75-81.
- [8] 张国范,鄢代翠,朱阳戈,等. Ca^{2+} 对钛铁矿与钛辉石浮选行为的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011,42(3):561-567.
- [9] 欧乐明,黄思捷,朱阳戈. 硫化矿浮选体系中金属离子对石英浮选行为的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012,43(2):31-33.
- [10] 毛钜凡,张勇. 多价金属离子对菱锰矿可选性的影响[J]. 中国钨业, 1994,12(6):23-28.
- [11] 王伟东,刘金华,胡熙庚. 用两性捕收剂—胺醇黄药浮选金川硫化镍矿石[J]. 矿冶工程, 1990,10(1):37-39.
- [12] 朱建光. 同分异构原理在合成两性捕收剂中的应用[J]. 中南矿冶学院学报, 1993,24(5):596-601.
- [13] HU Yuehua, XU Zhenghe. Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation[J]. Mineral Processing, 2003,72:87-94.
- [14] OZKAN A, AYDOGAN S, YEKELER M. Critical solution surface tension for oil agglomeration[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005,76:83-91.
- [15] SOTO H, IWASAKI I. 用阳离子捕收剂从白云石中有限浮选磷酸盐[J]. 国外金属矿选矿, 1987,2:13-21.
- [16] S. R. N. 佩雷拉. 非极性油在某铁矿石阳离子反浮选工艺中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 2007,3:16-18.
- [17] 徐江平,陈跃华,彭晓琴,等. 煤中黄铁矿硫团聚脱硫的主要影响因素[J]. 煤炭科学技术, 2006,34(6):81-84.
- [18] G. 布鲁特. 双黄药在黄铁矿浮选中的作用:可溶性、吸附研究、Eh和FTIR测定[J]. 国外金属矿选矿, 2012,12:17-43.

Current research status on the influence of metal ion on collectors functions

LI Rui^{1,2}, QIU Xianyang², ZHOU Xiaotong²

1. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong General Research Institute of Industrial Technology, Guangzhou 510650, China

Abstract: This study presents an introduction to the impact of metal ion during the flotation on ionic/non-ionic collectors as well as mechanisms of relevant activation and inhibition.

Key words: metal ion; collector; activation; inhibition