

钙镁离子对胶磷矿浮选影响的溶液化学分析*

李冬莲, 张亚东

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 武汉, 430073)

摘要: 磷矿浮选矿浆中存在大量难免离子, 回水循环利用时, 这些离子的累积往往严重影响浮选指标。研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子对胶磷矿浮选影响, 分析了胶磷矿、油酸钠及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子在矿浆中各组分的浮选溶液化学行为, 结果表明, 随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度的增加, 胶磷矿的浮选回收率下降; Ca^{2+} 离子不仅消耗油酸根离子, 而且抑制矿物表面油酸钙的生成; Mg^{2+} 在低浓度时生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀, 增加胶磷矿表面活性点, 有利于浮选; 但 Mg^{2+} 浓度增加时, 也会消耗油酸根离子, 甚至在胶磷矿表面形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 影响胶磷矿浮选。

关键词: 钙镁难免离子; 胶磷矿; 浮选溶液化学

中图分类号: TD971+.3; TD923 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2013)04-0041-05

Solution Chemistry Analysis on Effects of Calcium and Magnesium Ions in Cellophane Flotation

LI Dong-lian, ZHANG Ya-dong

(School of environment and civil engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, china)

Abstract: In cellophane flotation there are many unavoidable ions in the pulp, which will exacerbate the flotation index when the water recycles. The effects of calcium and magnesium ions in cellophane flotation were studied and the solution chemistry action of phosphate, sodium oleate, and calcium and magnesium ions in the pulp were analyzed. The results show that the cellophane recovery declines with the increase of calcium ions or magnesium ions. Calcium ions not only cost oleate ions, but also restrain forming of calcium oleate on mineral surface. When the content of the magnesium ions is low, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ is generated on the cellophane surface, then the activity of particle increases and it will be beneficial to the flotation. As the content of magnesium ions increases, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is generated on the surface, which will restrain the flotation of cellophane.

Key words: calcium and magnesium ions; cellophane; solution chemistry

金属离子可通过物理、化学作用吸附于矿物表面, 形成或增加矿物表面与选矿药剂作用的活性中心, 增强或削弱选矿药剂的作用。王淀佐、胡岳华^[1]经过大量溶液化学计算发现, 金属离子在界面区域的性质与金属离子在溶液中的性质差别较大, 金属离子在矿物表面生成沉淀的溶度积比金属离子在溶液中形成的氧氧化物沉淀的溶度积小; 贾木欣和孙传尧等^[2]研究了 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 在不

同矿物(石英、锂辉石、绿柱石、锂云母和长石)表面的吸附现象, 发现不同矿物晶格中能提供的与金属离子相配位的氧原子容易程度是金属离子在矿物表面吸附的重要因素; C. Demir 等^[3]对金属离子在钾长石和钠长石分离中的影响进行了研究, 认为 Ba^{2+} 和 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 离子半径相当, 故 Ca^{2+} 能取代钠长石晶格中的 Na^+ 、 Ba^{2+} 可取代钾长石晶格中的 K^+ ; 当 Ca^{2+} 浓度的变化较小时, 钙离子能在钠长石

* 收稿日期: 2013-06-14; 修回日期: 2013-07-28

基金项目: 湖北省自然科学基金创新群体项目(2010CDA07)

作者简介: 李冬莲(1966-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 磷矿浮选理论、药剂与工艺, 计算机在矿物加工中的应用。

表面快速地进行离子交换和离子吸附,导致钠长石的表面电负性下降,阻碍阳离子型捕收剂在矿物表面的吸附而降低钠长石的可浮性,实现钠长石与钾长石浮选分离;M. C. Fuerstenau 等^[4]研究了烷基磺酸盐及烷基硫酸盐作捕收剂时,金属离子对石英、绿柱石浮选的活化机理,通过对比石英和绿柱石浮选的最佳 pH 值与金属离子的 $\log C - \text{pH}$ 图,发现最佳浮选 pH 值与金属离子-羟基络合物生成量最大的 pH 值一致,由此提出羟基络合物是金属离子起活化作用的主要组分。

胶磷矿矿床中伴生有大量含钙镁离子的脉石,这些 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 多以类质同象的形式存在于矿物中,在磨矿、调浆过程中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶解进入矿浆,致使浮选矿浆中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 增多^[5]。大峪口磷矿选矿厂回水中的 Ca^{2+} 达 466.91 mg/L, Mg^{2+} 达 98.92 mg/L。钙镁离子会使捕收剂用量增加,甚至影响精矿质量,有必要进行溶液化学分析,研究其作用机理。

1 浮选试验

高品位胶磷矿、石英由云南磷化有限公司提供。取 100~500 目粒级作试验样品,胶磷矿 P_2O_5 含量 38.21%,石英纯度达 99.99%。

温度 25℃,油酸钠浓度 42.86 mg/L 时, pH 对胶磷矿浮选效果的影响如图 1; pH = 10 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子对胶磷矿浮选影响如图 2。

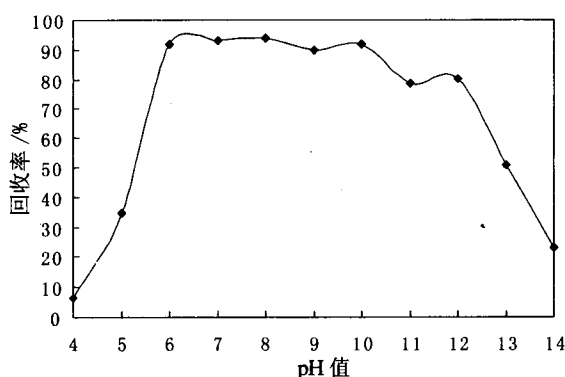


图 1 胶磷矿浮选回收率与 pH 值关系曲线

由图 1 和图 2 可以看出,胶磷矿浮选最佳区间 pH 为 6~12,而在胶磷矿的浮选实践中,浮选常在弱碱性或中强碱性矿浆中进行。在 pH = 10 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对胶磷矿浮选影响较大,随着 Ca^{2+} 浓度的增加,胶磷矿回收率显著降低;而 Mg^{2+} 浓度在小

于 10 mg/L 时,胶磷矿回收率有所升高,随后其浓度增加,回收率明显下降。

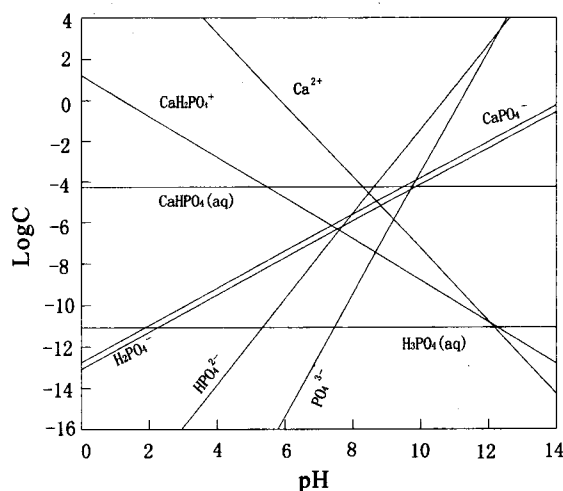


图 2 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子对胶磷矿浮选的影响

2 胶磷矿浮选溶液化学分析

2.1 胶磷矿溶液化学分析

胶磷矿中主要的含磷矿物为磷灰石,羟基磷灰石溶解组分状态分布图见图 3。^[1]

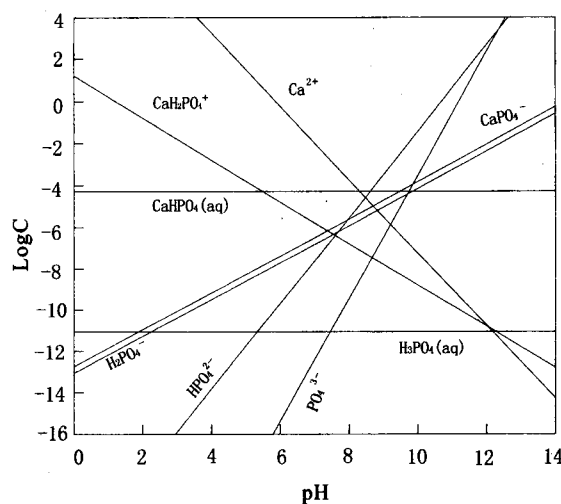


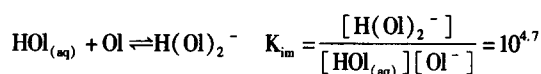
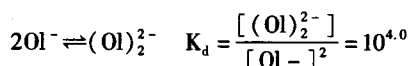
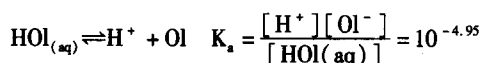
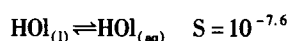
图 3 羟基磷灰石溶解组分状态分布图

由图 3 可知,在碱性 pH 范围内,磷灰石在矿浆中的主要组分为 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- ,在中性及酸性条件下,主要为 Ca^{2+} 、 $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$,其中 Ca^{2+} 浓度偏高,因此若采用油酸钠阴离子捕收剂,则酸性条件下不利于磷灰石的浮选。磷灰石单矿物溶解的晶格阳离子 Ca^{2+} 随 pH 升高而减少,当 pH = 10 时,矿浆中主要存在的是 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- ,而定

位离子是 Ca^{2+} 。

2.2 油酸(盐)溶液的溶液化学分析

油酸的溶解度 $S = 10^{-7.6} \text{ mol/L}$, 通常浮选用量时, 矿浆中油酸的浓度均大于溶解度, 此时水溶液中溶解的油酸 $\text{HOL}(\text{aq})$ 与不溶的油态油酸 $\text{HOL}(\text{l})$ 间成饱和溶液, 平衡如下:



质量守恒式为:

$$C_T = [\text{HOL}(\text{aq})] + [\text{Ol}^-] + 2[(\text{Ol})_2^{2-}] + 2[\text{H}(\text{Ol})_2^-]$$

由上式计算, 起始浓度 $C_T = 9.3 \times 10^{-5}$ 时, $\text{HOL}(\text{aq})$ 与 $\text{HOL}(\text{l})$ 成平衡的 $\text{pH}_0 = 8.21$, 再分别计算 $\text{pH} > \text{pH}_0$ 及 $\text{pH} \leq \text{pH}_0$ 各组分的 $\lg[\text{HOL}(\text{aq})]$ 、 $\lg[\text{Ol}^-]$ 、 $\lg[(\text{Ol})_2^{2-}]$ 、 $\lg[\text{H}(\text{Ol})_2^-]$, 可绘出油酸溶液的 $\lg C - \text{pH}$ 图, 由图 4 可知, 形成离子-分子缔合物浓度最大的 $\text{pH}_m = 8.21$ 。

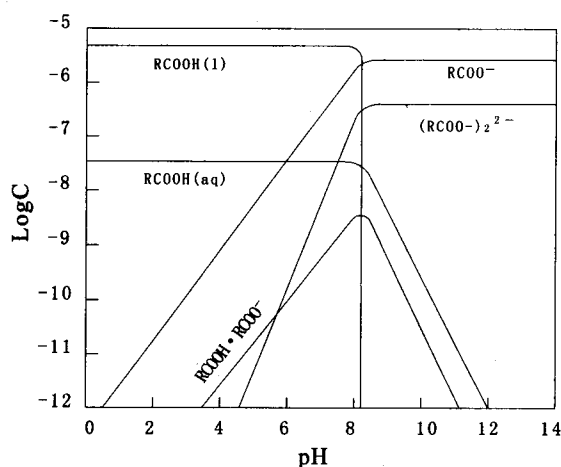


图4 油酸盐溶液各组分的 $\lg C - \text{pH}$ 图
 $C_T = 9.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

当 $\text{pH} > \text{pH}_0$ 时, 油酸分子在矿浆中主要以 RCOO^- 和 $(\text{RCOO}^-)_2^{2-}$ 的形式存在, 对浮选有利的, 在这种矿浆条件下, 斯特恩(stern)面上会有大量的捕收剂存在, 试验中 $\text{pH} = 10$ 精矿回收率较高与此理论符合; 但矿浆的 pH 值不宜过高, 否则矿浆中高浓度的 OH^- 离子会与 RCOO^- 和 $(\text{RCOO}^-)_2^{2-}$ 离子

发生竞争吸附, 争夺矿物表面或从矿物表面排挤 RCOO^- 和 $(\text{RCOO}^-)_2^{2-}$ 离子, 降低矿物表面的疏水性, 抑制矿物浮选。另一方面, 在强碱性介质条件下, 有效成分 $(\text{RCOOH} \cdot \text{RCOO})^-$ 的浓度会急剧降低。因此油酸钠作捕收剂时, 浮选通常在弱碱性或中强碱性条件下进行。

2.3 钙镁离子溶液化学分析

金属离子在矿浆中存在形式较为复杂, 主要有三个方面作用^[6]: (1) 吸附在矿物表面上, 与矿物晶格发生键合, 或生成氢氧化物表面沉淀; (2) 金属离子与捕收剂作用形成络合物或沉淀; (3) 与水作用, 发生电离、水解或生成体相沉淀。一般来说, 上述三种作用同时存在。在矿浆溶液中由于矿物颗粒具有晶种作用, 金属氢氧化物或络合物沉淀在矿物表面的溶度积小于它在溶液中的溶度积, 金属离子在矿物表面将比在溶液中更容易生成沉淀。

浮选试验表明, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的加入对胶磷矿浮选有一定的影响。说明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在矿浆中溶液化学行为会影响浮选过程。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在矿浆中的溶液化学平衡如下, 绘出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度对数图如图 5 和图 6。

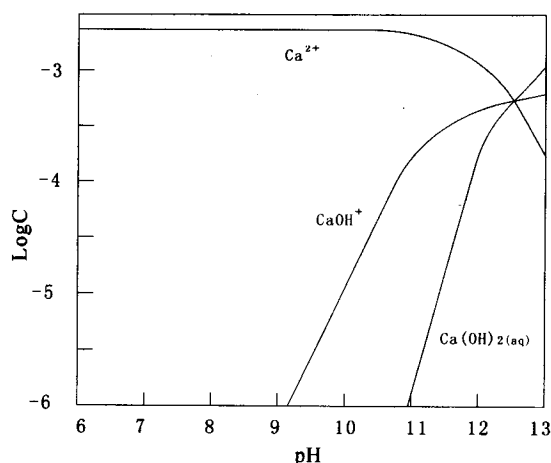
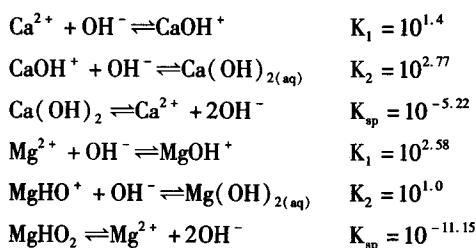


图5 Ca^{2+} 浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 在 NaOH 体系中水解组分图

图 5 所示, $\text{pH} > 9$ 有 CaOH^+ 生成, 当 $\text{pH} > 11$, Ca^{2+} 组分浓度下降, CaOH^+ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ 组分的浓度随 pH 值升高而增加, 成为优势组分。 Ca^{2+} 浓度 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, $\text{pH} = 6 \sim 13$ 范围内无 $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 沉淀生成。

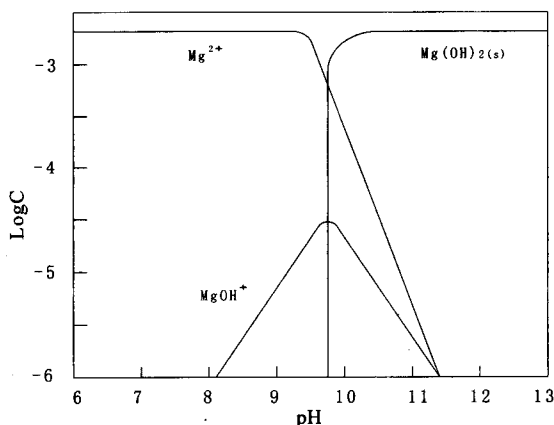


图 6 Mg^{2+} 浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时在 NaOH 体系中水解组分图

由图 6 知, Mg^{2+} 浓度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 溶液组分分布与 Ca^{2+} 不同。 $\text{pH} > 8$ 时, 有 MgOH^+ 络离子生成, 其浓度随 pH 值升高而增大; $\text{pH} \approx 9.8$, MgOH^+ 浓度达到最大, 有 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 生成; $\text{pH} > 10$ 时, Mg^{2+} 与 MgOH^+ 组分浓度下降, $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 所占的比例超过 95%。

3 钙镁离子影响胶磷矿浮选机理探讨

从胶磷矿、油酸钠及钙镁离子溶液化学分析可知: Ca^{2+} 是磷灰石的晶格离子, 以定位离子的形式吸附在矿物表面。矿浆中主要有 Ca^{2+} 、 CaOH^+ 、 $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ 、 CaPO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 $\text{HOL}_{(\text{aq})}$ 、 OL^- 、 $(\text{OL})_2^{2-}$ 、 $\text{H}(\text{OL})_2^-$ 等, 在中性及酸性条件下, 主要以 Ca^{2+} 、 CaOH^+ , 等阳离子为主, 而在碱性矿浆中, 主要有 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 等, $\text{pH} = 10$ 时, 矿浆中的阴阳离子基本平衡, 处在零电荷区域, 添加油酸钠捕收剂后, 矿浆中就会产生 OL^- 、 $(\text{OL})_2^{2-}$ 、 $\text{HOL} \cdot \text{OL}^-$ 这些油酸根离子, 油酸根离子与磷矿物表面定位离子产生化学吸附, 生成油酸络合物沉淀, 使矿物表面疏水, 进而浮选过程得以进行。

而 $\text{pH} = 10$ 条件下加入 Ca^{2+} 离子, 矿浆中的 Ca^{2+} 离子会与油酸根发生化学作用生成油酸钙, 消

耗部分捕收剂, 使磷矿回收率降低, 同时生成的油酸钙吸附在矿物表面同样会抑制油酸根与矿物表面 Ca^{2+} 离子作用, 致使浮选效果降低。

$\text{pH} = 10$, Mg^{2+} 离子在试验中表现出对胶磷矿浮选的活化, 其原因可能是一部分 Mg^{2+} 吸附在胶磷矿表面, 与晶格离子 PO_4^{3-} 发生键合, 反应生成难溶的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀, 增加了胶磷矿与捕收剂作用的表面活性中心, 因此, 低浓度的 Mg^{2+} 离子, 会有利于胶磷矿的浮选。而浓度增大时, 除了会消耗矿浆中的油酸根离子外, Mg^{2+} 离子则与矿浆中的 OH^- 作用生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 氢氧化镁会与油酸络合物沉淀竞争吸附于胶磷矿表面, 对胶磷矿浮选不利。

4 表面张力试验及结果分析

表面张力的测定采用德国 KRUSS 张力仪 K100 铂金板法, 量取 60 mL 试液, 置于张力仪托盘上, 在 $\text{pH} = 10$ 、温度为 10°C 的情况下, 测量不同溶液的表面张力, 测量结果见表 1。

表 1 钙镁离子对溶液表面张力影响

试液名称	表面张力 mM/m
一级去离子水	53.61
油酸钠 (10^{-4} mol/L)	26.31
油酸钠 (10^{-4} mol/L) + Ca^{2+} (500 mg/L)	51.69
油酸钠 (10^{-4} mol/L) + Mg^{2+} (500 mg/L)	40.71
Ca^{2+} (500mg/L)	58.76
Mg^{2+} (500mg/L)	53.87

由表中结果可知, 油酸钠的加入降低了溶液的表面张力, 从而较容易分散在矿浆体系中充分与胶磷矿接触, 利于浮选。钙镁离子的加入使得溶液的表面张力有所上升, 降低捕收剂在矿浆体系中的活性, 影响胶磷矿的浮选, 这与之前的浮选试验结果相统一。

5 结论

(1) $\text{pH} = 10$ 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度增加会降低胶磷矿单矿物浮选回收率。

(2) 浮选溶液化学分析, $\text{pH} = 10$ 时, 胶磷矿表面的定位离子是 Ca^{2+} , Ca^{2+} 与油酸根离子在矿物表面生成络合物沉淀, 有利于胶磷矿的浮选。矿浆中 Ca^{2+} 离子增加会消耗油酸根离子, 不利于浮选; 而 Mg^{2+} 离子主要的 MgOH^+ 络离子和 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 组分

存在,低浓度可生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀,增加磷矿表面活性,利于浮选,但 Mg^{2+} 离子浓度增加,会消耗油酸根离子,甚至在胶磷矿表面形成氢氧化物沉淀,影响胶磷矿浮选。

(3) 表面张力试验进一步证实在胶磷矿浮选中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度增加会降低油酸钠捕收剂活性。

参考文献:

- [1] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1988:132-156.
- [2] 贾木欣,孙传尧. 几种硅酸盐矿物对金属离子吸附特性的研究[J]. 矿冶,2001,10(3):25-30.
- [3] C. Demir, I. Bentli, I. Gulgonul, M. S. Celik. Effects of bivalent salts on the flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar[J]. Minerals Engineering, 2003, (16): 551-554.
- [4] M. C. FUERSTENAU. FLOTATION MC [M]. Fuerstenau Ed. A. M. Gaudin Memorial volume 1, 1976:148-150.
- [5] 毛钜凡,张勇. 多价金属离子对菱锰矿可浮性的影响[J]. 中国锰业,1994,12(6):23-28.
- [6] F. Andreola, E. Castellini, T. Manfredini, et al. The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004(24):2113-2124.

《矿冶工程》杂志 2014 年征订启事

《矿冶工程》(双月刊)创刊于1981年,由中国金属学会、长沙矿冶研究院有限责任公司主办。本刊是中国期刊方阵“双效期刊”、全国中文核心期刊、《中国科学引文数据库》(CSCD)及《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊、中国核心学术期刊(RCCSE),是集学术性和技术性于一体的综合性刊物,已被中国知网(CNKI)、万方数据库、重庆维普资讯、台湾华艺数据库等全文收录,是国外多家知名检索机构的检索对象。

《矿冶工程》杂志主要栏目为:采矿、选矿、冶金、材料、矿冶行业企业管理等。读者对象是采矿、选矿、冶金、材料、地质、煤炭、化工等系统的有关生产人员、院校师生和管理人员。

《矿冶工程》面向国内外公开发行人,读者分布在17个国家与地区,机构用户将近3000个。《矿冶工程》为国际标准大16K本,120版。国内统一刊号:CN43-1104/TD,国际标准刊号:ISSN0253-6099,邮发代号:42-58。真诚欢迎新、老订户向全国各地邮局订阅本刊,也可直接向编辑部订阅。定价10元,全年60元。

《矿冶工程》编辑部承接彩色、黑白及文字广告业务,欢迎各企事业单位来电来函联络。

联系人:黄小芳 电话:(0731)88657070/88657176/88657173 传真:(0731)88657186

地址:湖南省长沙市麓山南路966号《矿冶工程》编辑部 邮编:410012

E-mail:kuangyegongchengzz@163.com

开户名称:长沙矿冶研究院有限责任公司

开户银行:长沙市工商银行左家垅分行

帐号:1901013009014450276