

# 金属离子在氧化物矿物/水界面的 吸附及浮选活化机理

胡岳华 王淀佐

(矿物工程系)

## 提 要

本文评述了金属离子活化石英等矿物的-羟基络合物假说。从溶液化学的角度,考察了氧化物矿物/水界面特性、金属离子在界面的吸附及其对 $\zeta$ -电位和浮选的影响。研究表明:金属离子对氧化矿浮选的活化作用,不能简单地归因于金属离子-羟基络合物的生成,在很多情况下,金属氢氧化物表面沉淀的生成起着更重要的作用。表面沉淀的形成受界面区域金属离子的活度、界面pH值及界面溶度积的控制。金属离子在氧化矿表面的吸附及其对氧化矿 $\zeta$ -电位和浮选的影响,与表面沉淀的生成条件,有相对应的关系。

**主题词:** 阳离子; 浮游选矿; 活化; 化学吸附; 氧化矿物; 液体-固体界面; 氢氧化物; 沉淀物

**自由词:** 金属离子; 浮选

**分类号:** TD923

长期以来,金属离子的-羟基络合物被认为是活化氧化物矿物浮选的主要有效组分。本文在第一部分里,通过溶液平衡计算,分析金属离子在氧化矿表面的吸附及其对矿物浮选的影响,提出金属氢氧化物表面沉淀物是主要的活性组分。这一观点为本文第二部分的界面区域热力学讨论及第三部分的实验结果所证实。

## 一、金属离子对氧化物矿物浮选的活化机理

### 1. -羟基络合物假说的计算依据

M. C. Fuerstenau 及其同事曾研究金属阳离子对石英浮选的活化,用烷基磺酸盐作捕收剂,结果见图1。他们提出,金属离子的-羟基络合物是起活化作用的主要组分,这一结论的基本依据是金属离子的浓度对数图<sup>[2]</sup>,图2是其中常见几种金属离子各组分的浓度对数图。

比较图1和图2,可见,浮选最佳pH值与金属离子-羟基络合物生成量最大的pH值相近,M. C. Fuerstenau 等人,正是据此提出了金属离子活化的-羟基络合物假说。到目前为止,文献中经常采用这一假说解释金属离子的活化作用。

### 2. 金属氢氧化物表面沉淀的生成

根据浓度对数图提出金属离子的-羟基络合物是活化组分的假说,有三点需要讨论,

1) -羟基络合物形成量最大的pH 值一般也对应于金属氢氧化物沉淀生成的 pH 值, 这一点应引起足够重视,

2) -羟基络合物形成的pH 范围较窄且浓度很低, 既使在生成量最大的 pH 值内, 其浓度通常不到总浓度的 1—10%。

3) 界面区域物化条件和性质对金属离子吸附的影响, 应予以考虑。

在下面的讨论中, 将逐渐进行分析, 但着重分析金属氢氧化物表面沉淀的活化作用问题。

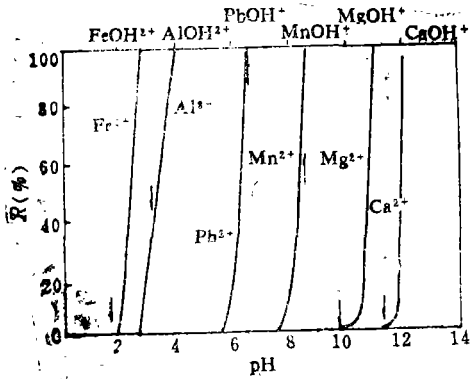


图 1 石英浮选回收率R(%)与pH的关系  
金属离子浓度 $1.0 \times 10^{-4}$ mol/L

Fig.1 Minimum flotation edges of quartz as a function of pH<sup>[1]</sup>

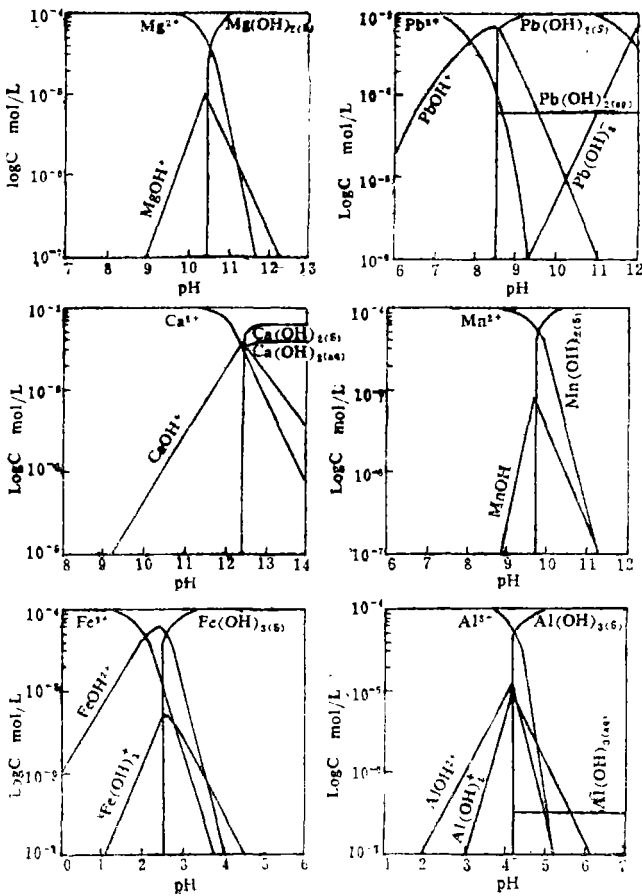


图 2 金属离子的浓度(C)对数图

Fig.2 Logarithmic concentration diagrams of metallic ions

## 二、金属离子在氧化物矿物/水界面的吸附机理——

### 金属氢氧化物表面沉淀的生成及其浮选活化作用

#### 1. 吸附量与 pH 的关系

图 3 和图 4 是 James 等人测定的金属离子在石英表面的吸附结果, 吸附百分数显著上升的 pH 值一般低于金属离子形成-羟基络合物和溶液中氢氧化物沉淀生成的 pH 值。并且, 由图 3 计算的  $\text{Co(II)}$  各水解组分的分布曲线可知,  $\text{CoOH}^+$  在  $\text{pH} = 8$ , 占总浓度的百分数小于 2%, 而吸附百分数大于 90%。难以想象这里  $\text{Co(II)}$  的吸附是由  $\text{CoOH}^+$  引起的。图 4 中其它离子的吸附也有类似结果。

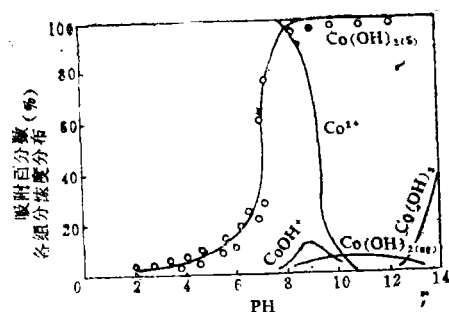


图 3  $\text{Co(II)}$  ( $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) 离子在  $\text{SiO}_2$  上的吸附百分数及组分浓度百分数的计算值与 pH 的关系<sup>[4]</sup>

Fig.3 Adsorption isotherm of  $\text{Co(II)}$  on silica at  $25^\circ\text{C}$  and the calculated percentage of each aquo complex as a function of pH<sup>[4]</sup>

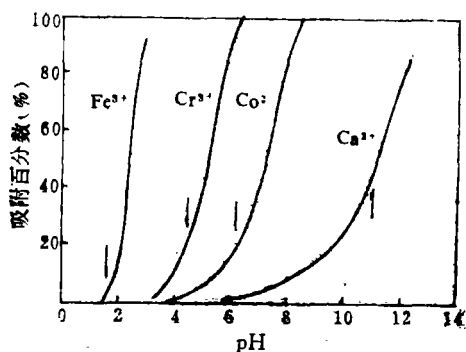


图 4 金属离子在  $\text{SiO}_2$  上吸附的等温线 ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>[4]</sup>

$[\text{Fe(III)}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Cr(III)}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

$[\text{Co(II)}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Ca(II)}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

吸附剂表面积为  $75 \text{ m}^2/\text{L}$

Fig.4 Adsorption isotherms of metallic ions on silica

图 5 和图 6 分别是 Clark 和 M. C. Fuerstenau 测定的  $\text{Ca(II)}$  在  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Pb(II)}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的吸附量与 pH 的关系, 与图 3—4 相似, 吸附量迅速上升的 pH 值小于-羟基络合物及溶液中氢氧化物沉淀生成的 pH 值。那么, 吸附量的增加是由哪个组分引起的呢? 这是下面要解决的问题。

#### 2. 吸附机理

下面从三个方面讨论金属氢氧化物表面沉淀是金属离子在氧化矿表面吸附, 进而是起活化作用的主要组分。

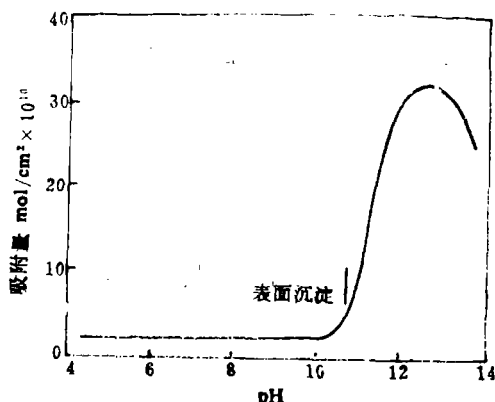


图5 Ca(II)(100ppm)在石英表面的吸附量与 pH 的关系<sup>[5]</sup>

Fig.5 pH dependence of adsorption of Ca(II) on quartz

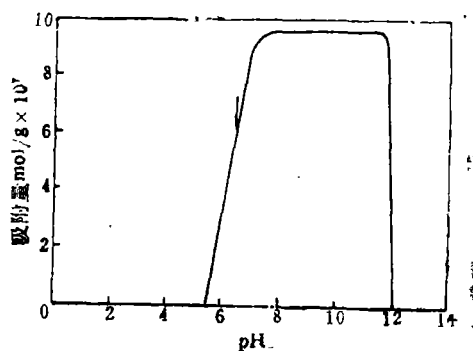


图6 Pb(II)在刚玉上的吸附量与 pH 的关系<sup>[6]</sup>

$[Pb(II)] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig.6 pH dependence of adsorption of Pb(II) on corundum

### 1) 界面区域溶液度积

在界面区域,由于存在电场,介质的介电常数远低于溶液的介电常数,金属离子在溶液中和在界面区域形成氢氧化物沉淀的条件有显著差别,相应的溶度积数据也存在差别。设  $K'_{sp}$  代表金属氢氧化物的界面溶度积,据研究,它与金属氢氧化物溶液中的溶度积  $K_{sp}$  有下列关系<sup>[7]</sup>:

$$\log(K_{sp}/K'_{sp}) = \frac{G'_M + G'_{OH}}{2.303RT} \quad (1)$$

$$G'_M = \frac{Z^2}{(r_+ + 2r_w)} \times 6.46 \times 10^{-7} (\text{J} \cdot \text{md}^{-1}) \quad (2)$$

$$G'_{OH} = 1579.5 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (3)$$

式中:  $G'_M$  是在界面电场影响下相应离子的自由能,  $Z$  为离子价数,  $r_+$  为阳离子半径,  $r_w$  取  $1.38 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。由式(1)~(3)可计算出各金属离子的  $\log(K_{sp}/K'_{sp})$ , 从而求得  $K'_{sp}$ , 结果见表1。可见,  $K'_{sp} < K_{sp}$ , 说明金属离子在界面区域比在溶液中更易形成氢氧化物沉淀, 即在溶液中形成氢氧化物沉淀的 pH 值以下, 就有可能产生氢氧化物表面沉淀。

按照  $K'_{sp}$  计算图1及图3~4中各金属离子形成氢氧化物表面沉淀的 pH 值, 图中箭头所示。可见, 金属离子吸附量及矿物被活化浮选的回收率显著上升的 pH 值, 均对应于相应离子的氢氧化物表面沉淀生成的 pH 值。这提示这样的事实: 金属氢氧化物表面沉淀物是主要活性组分。

但是, 图5和图6中, 金属离子吸附量显著上升的 pH 值均低于按  $K'_{sp}$  求得的相应离子生成氢氧化物表面沉淀的 pH 值, 这时还需考虑两个因素。

表1 一些金属氢氧化物的 $\log(K_{sp}/K'_{sp})$ 和 $K'_{sp}$   
Table 1  $K_{sp}$  and  $K'_{sp}$  of metal hydroxides

金属离子	$r, (\text{\AA})^{0.23}$	$\log(K_{sp}/K'_{sp})$	$K_{sp}$	$K'_{sp}$
Ca(II)	0.99	1.48	$10^{-5.19}$	$10^{-6.67}$
Mg(II)	0.65	1.60	$10^{-11.16}$	$10^{-12.75}$
Mn(II)	0.80	1.55	$10^{-12.4}$	$10^{-14.15}$
Co(II)	0.74	1.57	$10^{-14.7}$	$10^{-16.47}$
Pb(II)	1.20	1.42	$10^{-15.1}$	$10^{-16.52}$
Al(III)	0.50	2.47	$10^{-33.5}$	$10^{-35.97}$
Fe(III)	0.64	2.40	$10^{-38.8}$	$10^{-41.3}$
Cr(III)	0.69	2.39	$10^{-29.8}$	$10^{-32.19}$

## 2) 界面区域金属离子的浓度

假定用浓度近似代替活度, 则金属离子在界面区域,  $i$  组分的浓度  $C_i^s$  与该组分在溶液中的浓度  $C_i^b$  有下述关系:

$$C_i^s = C_i^b \exp(u_i^{a,*} - u_i^{b,*} / RT) \quad (4)$$

在界面区域, 由于吸附,  $i$  组分的浓度将大于溶液中的浓度. 图5中, Ca(II)在  $\text{pH} = 4 - 10$ , 当溶液浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时, 在  $\text{SiO}_2$  上的吸附量是  $3.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot (\text{cm}^2)^{-1}$ , 假定吸附层厚度为双电层厚度, 约  $35 \text{ \AA}$ , 则界面区域 Ca(II) 的浓度将达到  $0.86 \text{ mol/L}$ , 这时再按  $K_{sp}$  计算, 形成  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ , 表面沉淀的  $\text{pH}$  值约为  $10.7$  (图5中箭头所指), 与 Ca(II) 吸附量显著增大的  $\text{pH}$  值相一致.

## 3) 界面区域值 $\text{pH}$ 值

对于  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  在氧化矿表面的吸附, 主要考虑静电力作用, 由式(4)有:

$$C_{\text{H}^+}^s = C_{\text{H}^+}^b \exp(-e\psi_d / KT) \quad (5)$$

则界面区域  $\text{pH}$  值与溶液  $\text{pH}$  值的关系为:

$$\text{pH}_s = \text{pH}_b + F\psi_d / 2.3RT \quad (6)$$

当表面电位为负时, 界面区域的  $\text{pH}_s$  值将小于溶液的  $\text{pH}_b$  值, 反之,  $\text{pH}_s > \text{pH}_b$ .

刚玉表面  $\text{pH} = 6.5$  带正电,  $\zeta$ -电位约为  $+70 \text{ mV}^{[9]}$ , 对应的  $\text{pH}_s = 7.7$ , 即比实际溶液  $\text{pH}_b$  值高出  $1.2$ . 按  $K_{sp}$  计算图6中 Pb(II) 形成  $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$  表面沉淀的  $\text{pH} = 7.7$ , 这样, 当溶液  $\text{pH} = 6.5$  时, 就能满足这一条件, 如图6中箭头所示. 即吸附量开始上升的  $\text{pH}$  值仍与  $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$  表面沉淀生成的条件一致.

综上所述, 本研究结果认为, 金属离子在氧化物矿物表面的吸附及对浮选的活化作用是由于金属氢氧化物表面沉淀的生成所致.

## 三、金属离子吸附对氧化物矿物 $\zeta$ -电位的影响

图7—9是金属离子对石英, 硅孔雀石  $\zeta$ -电位的影响, 可以看出, 存在一个共同趋势: 在

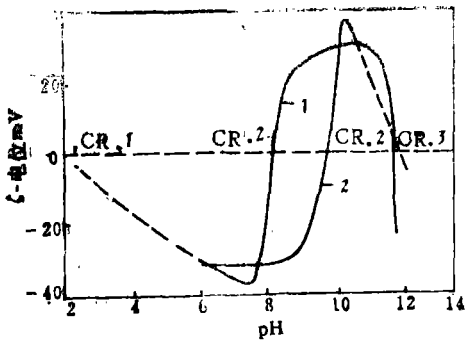


图7 金属离子对石英 $\zeta$ -电位的影响<sup>[6]</sup>

1— $\text{FeCl}_2, 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

2— $\text{MgCl}_2, 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig.7 Effect of pH on zeta potential of quartz<sup>[6]</sup>

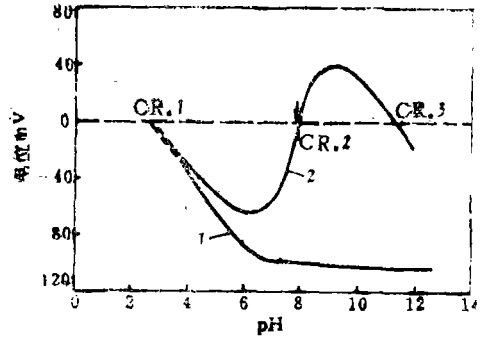


图8  $\text{Co(II)}$ 对石英 $\zeta$ -电位的影响<sup>[7]</sup>

1—不加 $\text{Co(II)}$  2— $[\text{Co(II)}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig.8 Effect of  $\text{Co(II)}$  on zeta potential of quartz<sup>[7]</sup>

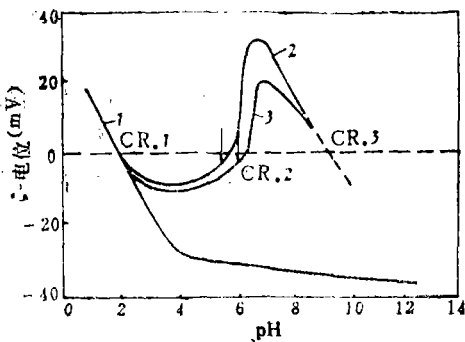


图9  $\text{Cu(II)}$ 对硅孔雀石 $\zeta$ -电位的影响<sup>[10]</sup>

1—不加 $\text{Cu(II)}$ , 2— $[\text{Cu(II)}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

3— $[\text{Cu(II)}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig.9 Effect of  $\text{Cu(II)}$  on zeta potential of chrysocolla<sup>[10]</sup>

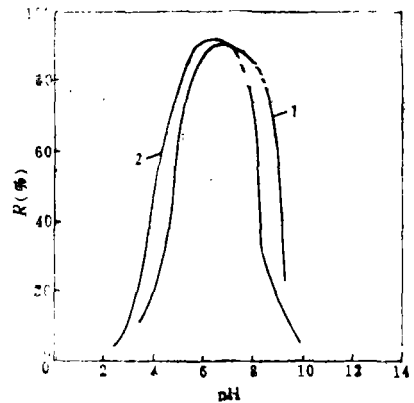


图10 长石浮选回收率 $R(\%)$ 与pH的关系<sup>[8]</sup>

十二烷基硫酸钠 $1.38 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

1— $[\text{Al(III)}] = 6.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

2— $[\text{Fe(III)}] = 3.75 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig.10 Flotation response of feldspar as a function of pH sodium dodecyl sulphate  $1.38 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ <sup>[8]</sup>

$\zeta$ -电位与 pH 的关系曲线上,  $\zeta$ -电位有三次变号, 分别以 CR.1, CR.2, 及 CR.3 表示。

1) CR.1 一般就是矿物表面自身的 PZC, 如石英的 PZC = 2 左右, 硅孔雀石的 PZC = 2, 与 CR.1 一致, 这时金属离子还没开始吸附。

2) CR.2 则可认为是金属氢氧化物表面沉淀生成(图7—8中箭头指示的 pH 值), 导致氧化物矿物表面  $\zeta$ -电位向正值方向迅速增大并变号。由于表面沉淀的 pH 值受金属离子浓度的影响, 当金属离子浓度增大时, 形成表面沉淀的 pH 值降低, 相应的 CR.2 也减小(见图9)。

$\text{pH} > \text{CR}_2$ 后,氧化矿表面的动电行为类似于氢氧化物固体的动电行为, $\text{CR}_3$ 一般为金属氢氧化物的PZC.图7中,曲线1的 $\text{CR}_3$ 对应于 $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ 的 $\text{PZC} = 12.0 \pm 0.5$ ,曲线2的 $\text{CR}_3$ 对应于 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ 的 $\text{PZC} = 12.0$ ;图8中的 $\text{CR}_3$ 则为 $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ 的 $\text{PZC} = 11.4$ ;图9中的 $\text{CR}_3$ 为 $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ 的 $\text{PZC} = 9.5^{[11]}$ .

在金属离子存在下,上述氧化物矿物 $\zeta$ -电位随 $\text{pH}$ 值的这种变化规律,是不能用-羟基络合物解释的.

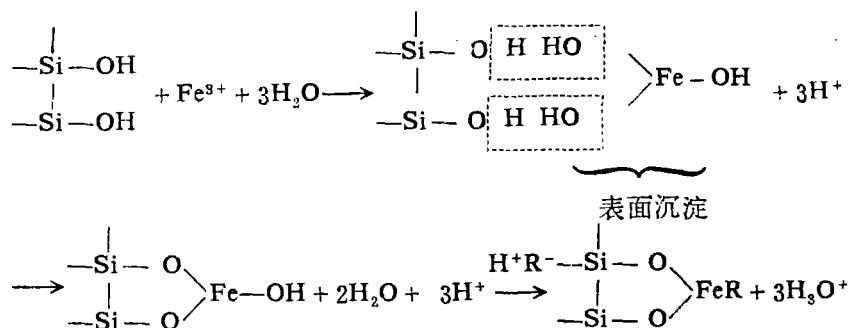
因此,金属离子在带负电的氧化物矿物表面吸附后,氧化物表面在 $\text{CR}_2$ 与 $\text{CR}_3$ 之间带正电,用靠静电力作用的阴离子捕收剂浮选时,被活化浮选的最佳 $\text{pH}$ 范围应在 $\text{pH} = \text{CR}_2 - \text{CR}_3$ 之间.图10是用十二烷基硫酸钠浮选长石的结果,表明, $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Al}(\text{III})$ 离子活化浮选的起始 $\text{pH}$ 值,对应于金属氢氧化物表面沉淀开始形成的 $\text{pH}$ 值,浮选回收率开始下降的 $\text{pH}$ 值分别对应于 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 的 $\text{PZC} = 8.0 \pm 0.4$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 的 $\text{PZC} = 9.1$ .即在 $\text{CR}_2$ 与 $\text{CR}_3$ (PZC)之间,长石被最有效地活化浮选.

上述结果表明,金属离子对氧化物矿物 $\zeta$ -电位及浮选的影响均与金属氢氧化物表面沉淀的生成条件有密切关系.

#### 四、金属氢氧化物表面沉淀物的活化机理

金属氢氧化物表面沉淀物对氧化矿浮选的活化作用机理,可用三价离子 $\text{Fe}(\text{III})$ 对石英的活化作用为例加以讨论.

活化反应为:



氢氧化铁表面沉淀与石英表面硅酸发生中和反应脱去水,使 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子与两个 $\text{O}$ 成化学键合,形成五员螯环,很稳定.然后,捕收剂与金属离子发生化学键合,使表面疏水上浮.

#### 五、结 语

通过本文分析讨论,可得出如下结论:

1. 金属离子在氧化矿表面的吸附及其对浮选的活化作用,不能单纯地归因于-羟基络合物的形成,金属氢氧化物表面沉淀的生成应是更有效的作用方式,金属离子在氧化物矿物表面吸附量迅速增大及活化浮选的最佳 $\text{pH}$ 值,对应于表面沉淀生成的 $\text{pH}$ 值.

2. 金属氢氧化物表面沉淀生成以后, 氧化矿表面的动电行为类似于氢氧化物固体的动电行为。CR<sub>2</sub>是表面沉淀形成的 pH 值, CR<sub>3</sub>一般是氢氧化物固体的PZC。用静电力吸附的阴离子捕收剂浮选时, CR<sub>2</sub>—CR<sub>3</sub>应是金属离子活化浮选的最佳 pH 范围。这一点还有待更多的实验证明。

3. 在低于溶液中形成氢氧化物沉淀的 pH 值条件下, 能形成金属氢氧化物的表面沉淀, 是由于界面区域的物化条件, 如界面溶度积, 界面区域金属离子浓度及 pH 值, 均比在溶液中的物化条件更有利。

本文1986年11月收到

### 参 考 文 献

- [1] Fuerstenau, M. C. et al.: *In Flotation*, M. C. Fuerstenau ed., A. M. Gaudin Memorial (1976), 148.
- [2] 王旋佐, 胡岳华: 《浮选溶液化学》上册, 中南工业大学教材, 1986年。
- [3] 胡岳华: “金属离子对长石浮选的影响”, 中南矿冶学院学士学位论文, 1981年。
- [4] James, R. O. et al.: *J. Coll. Inter. Sci.* 40 (1972), №1, 42.
- [5] Clark, S. W. et al.: *Trans AIME*, 241 (1968), 334.
- [6] Fuerstenau, M. C. et al.: *Trans. AIME*, 247 (1970), 11.
- [7] James, R. O. et al.: *J. Coll. Inter. Sci.*, 40 (1972), №1, 53.
- [8] 何福成, 朱正和: 《结构化学》, 人民教育出版社, 北京, 1979.
- [9] Kuzkin, S. F.: *VII Int. Miner Process Congr.*, P.347.
- [10] Palmer, B. R. et al.: *Trans AIME*, 258 (1975), 257.
- [11] Parks, G. A.: *Chemical Reviews*, 65, (1965), №2, 177.

**Subject words:** ultrabasic rock; pillow lava; rock texture; olivine; clinopyroxene

**Free terms:** komatiite; spinifex texture; middle-spaced skeleton crystal; pseudomorph

## AN APPROACH TO CREEP FAILURE REGULARITY OF WEAK ROCK

*Zhong Shiyou Ma Mingjun*

(Department of Mining)

### Abstract

Based on the results obtained from the uniaxial compression creep tests of the sandy shale specimens of Dongxiang Copper Mine, several characteristic parameters, which can not only describe creep deformation and creep failure process but will also be of great value to us in engineering application, are presented and verified, and the relationships between these parameters and applied loads have been established in this paper. In addition, rock's long-term strength, its engineering design strength, failure time prediction and its limit strain are discussed in terms of these relationships. Finally, according to the results obtained through scanning the electron microscope analyses of microstructure of the sandy shale samples in the different unstable creep periods, the mechanism of creep deformation and creep failure have been suggested.

**Subject words:** Failure mechanism of rock; Creep rupture; Creep failure strength; Rock test; Creep tests; Electron micro-probe analysis

**Free terms:** Weak rock; Long-term strength; Rock mass engineering reasonable design

## MECHANISM OF ADSORPTION AND ACTIVATION FLOTATION OF METALLIC ION ON OXIDE MINERAL-WATER INTERFACE

*Hu Yuehua, Wang Diansuo*

(Department of Mineral Engineering)

### Abstract

This paper reviews the mono-hydroxy complex hypothesis of the metallic ion activation of quartz. A number of cases of adsorption of metallic ions on the oxide-water interface and its effect on zeta potential and flotation of oxide mineral in the

literatures are analysed based on the thermodynamics and physicochemical principle of interface. It might be concluded that the adsorption and activation mechanism of metallic ion on oxide can not be simply related to the first metal-hydroxy species. In most cases, the surface precipitation of metal hydroxide plays a more important role. The reaction of surface precipitation are controlled by the activities of the species, pH value and solubility product in interfacial region. It has been shown that the sharp increases of adsorption of metallic ion on oxide and flotation response of oxide as well as the charge reverse of mineral surface are correlated with the conditions for surface precipitation. The optimum flotation pH range is predicated to be between CR.3 and CR.2 which corresponds to the initial pH of the formation of surface precipitation and the PZC of hydroxide, respectively. This has been proved by the flotation results of feldspar activated by Al(III) and Fe (III) with sodium dodecyl sulphate. Activation mechanism may be assumed to be due to the surface precipitation of metal hydroxide resulting in the formation of surfactant-metal salt on the surface of oxide mineral.

**Subject words:** cation; floating separation; activation; chemical adsorption; oxide minerals; liquid-solid interfaces; hydroxide; precipitates

**Free terms:** metallic ion; flotation

## STUDY ON THE "POORLY-FLOATED REGION" PHENOMENON OF SULFIDE MINERALS

*Tang Lingshen, Huang Kaiguo, Wang Dianzuo*

(Department of Mineral Engineering)

### Abstract

The floatability of sulfide minerals is often poor in some special pH region, while above or below this special pH region, the floatability is good. This fact is defined as the "poorly-floated region" phenomenon. Based on the flotation tests and  $\zeta$ -potential measurements, this "poorly-floated region" phenomenon is discussed in this paper. And it is suggested that the phenomenon may be the result of the adsorption of hydroxylated complexes of metal ions on the surfaces of sulfide minerals.

**Subject words:** sulfide minerals; pyrite; blende; floatability; zeta potential; pH value; hydroxide; adsorption; iron ion; copper ion.