

水玻璃与磷灰石、方解石作用的 溶液化学研究*

胡岳华 徐 竞 王淀佐

(中南工业大学)

摘 要 本文通过浮选实验, ζ -电位与吸附量测定及溶液平衡计算, 研究了水玻璃与磷灰石及方解石的相互作用。方解石的溶解度较大, 溶解后钙离子浓度较大, 水玻璃水解组分 HSiO_3^- 及 SiO_3^{2-} 与方解石表面 Ca^{2+} 发生化学反应, 生成硅酸钙沉淀, 硅酸钠在方解石表面的吸附量远大于在磷灰石表面的吸附量。水玻璃使方解石表面负 ζ -电位显著增大, 在 $\text{pH} > 9.5$, 对方解石有选择性抑制作用。

关键词 水玻璃 磷灰石 方解石 溶液化学

方解石是磷酸盐矿石中最常见的脉石之一, 它们都可用脂肪酸类捕收剂浮选。磷灰石与方解石的分离比较困难, 水玻璃是常用的抑制剂。研究水玻璃与磷灰石、方解石的相互作用, 对于指导磷灰石与方解石的分离有实际意义。关于水玻璃的作用, 有人曾提出过亲水胶粒吸附说。本文根据溶液化学计算, 浮选实验, ζ -电位及吸附量测定结果, 提出新的看法。

1 试验方法

磷灰石取自湖北王集磷矿, 方解石取自长沙矿石粉厂。矿样经破碎、磨细后, 在蒸馏水中筛出 $-5\mu\text{m}$ 粒级作电泳样品, $-74+0\mu\text{m}$ 粒级作浮选实验及吸附量测定用样品。磷灰石含 P_2O_5 39.5%, 方解石纯度大于98%。

所用药剂中, 油酸钠为化学纯试剂, 硅酸钠为分析纯试剂, 水玻璃为工业品, 模数为2.5。

浮选实验在50ml挂槽中进行, 每次矿样2g, 浮选4min。 ζ -电位用MRK型显微电泳仪测定, 吸附量用751-G型紫外分光

光度计测定, 测试方法参阅文献[6]。

2 试验结果

2.1 浮选

用油酸钠作捕收剂, 磷灰石及方解石浮选回收率与pH的关系分别见图1、图2。由图1—2可以看出, 当不加水玻璃时, 磷灰石及方解石的可浮性都很好。当水玻璃用量为80mg/l时, 在 $\text{pH} > 9.5$, 水玻璃对方解石有强烈的抑制作用, 回收率从90%左右降到10%左右。水玻璃对磷灰石也产生抑制, 但作用较弱, 回收率只降低10%左右。

2.2 ζ -电位测定结果

磷灰石表面的 ζ -电位与pH值的关系见图3, 等电点 $\text{IEP} = 2.8$, 加入40mg/l水玻璃时, 表面负 ζ -电位略有增加。方解石表面的 ζ -电位与pH值的关系见图4, 在纯水中, 方解石表面负 ζ -电位值较低, 但加入40mg/l水玻璃时, ζ -电位向负方向显著增大。

图5则表明, 在水玻璃溶液中, 方解石表面负 ζ -电位值的增加远比磷灰石的大并在 $\text{pH} 9.5-12$ 范围内有一明显的峰值。

* 本课题得国家自然科学基金资助。

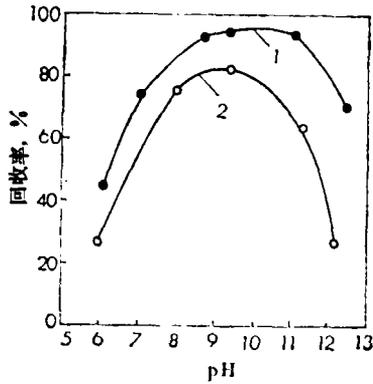


图1 磷灰石浮选回收率与pH值的关系
油酸钠: 10^{-4} mol/l, 水玻璃: 1—0, 2—80mg/l

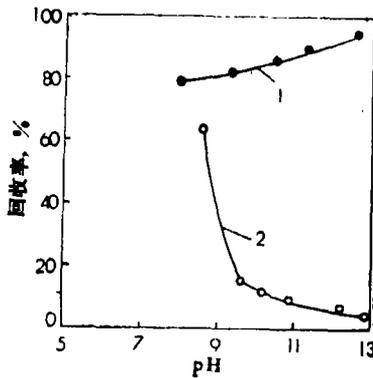


图2 方解石浮选回收率与pH值的关系
油酸钠 10^{-4} mol/l, 水玻璃: 1—0, 2—80mg/l

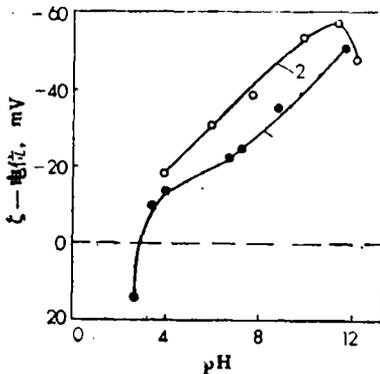


图3 磷灰石表面 ζ -电位与pH值的关系
 $I = 10^{-3}$ mol/l KNO_3 ,
水玻璃: 1—0, 2—40mg/l

2.3 吸附量测定结果

水玻璃的主要成分为 Na_2SiO_3 , 为了便于测定吸附量, 采用分析纯 Na_2SiO_3 做吸附量试验。

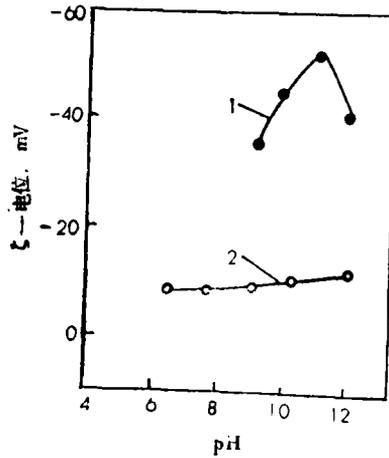


图4 方解石表面 ζ -电位与pH值的关系
 $I = 10^{-3}$ mol/l KNO_3 ,
水玻璃: 1—0, 2—40mg/l

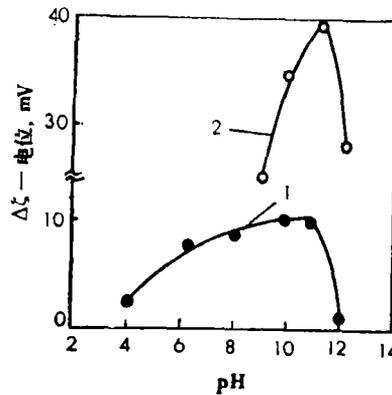


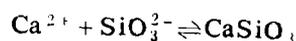
图5 磷灰石(1)与方解石(2)在纯水中与在水玻璃(40mg/l)溶液中表面 ζ -电位之差与pH值的关系

Na_2SiO_3 在方解石与磷灰石表面的吸附量与pH值的关系见图6, 可见, Na_2SiO_3 在两种矿物表面吸附的最佳pH范围为9.5—12.0, 并且, 在方解石表面的吸附量明显大于在磷灰石表面的吸附量。因此, 水玻璃对方解石的抑制作用强, 使方解石表面负 ζ -电位增加更大。

3 讨论

3.1 硅酸钙的生成反应

硅酸钙的生成反应可用下式表示



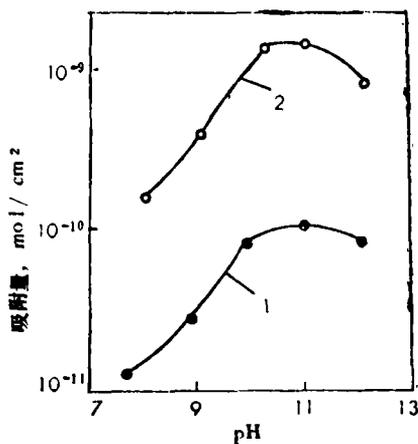
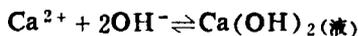
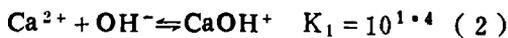


图6 硅酸钠在磷灰石(1)及方解石(2)表面吸附量与pH值的关系
 $[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

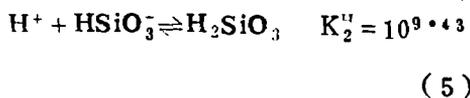
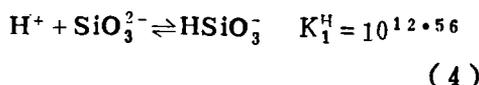
$$K_{\text{SP}} = 10^{-11.08} \quad (1)$$

Ca^{2+} 离子的水解反应为



$$K_2 = 10^{2.77} \quad (3)$$

SiO_3^{2-} 的加质子反应为



生成硅酸钙的条件溶度积为

$$K'_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} \cdot [\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}} = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\alpha_{\text{Ca}}[\text{SiO}_3^{2-}] \alpha_{\text{SiO}_3^{2-}} = K_{\text{SP}} \alpha_{\text{Ca}} \alpha_{\text{SiO}_3^{2-}} \quad (6)$$

式中： α_{Ca} 为 Ca^{2+} 的副反应系数，由下式确定
 $\alpha_{\text{Ca}} = 1 + K_1[\text{OH}^-] + K_2[\text{OH}^-]^2 \quad (7)$

$\alpha_{\text{SiO}_3^{2-}}$ 为 SiO_3^{2-} 的副反应系数，由下式确定

$$\alpha_{\text{SiO}_3^{2-}} = 1 + K_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2 \quad (8)$$

则由式(6) — (8) 及式(1) — (5) 各反应的平衡常数，求得硅酸钙的条件溶度积与pH值的关系见图7曲线1，曲线1表明，当溶

液中钙离子总浓度 $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ 与 SiO_3^{2-} 的总浓度 $[\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}}$ 的乘积的负对数值 $-\lg[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} \cdot [\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}}$ 在曲线1的上方时，就能产生 CaSiO_3 的沉淀。

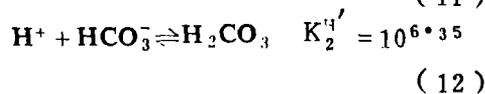
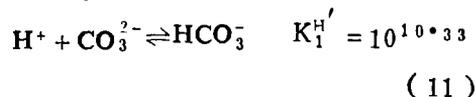
3.2 硅酸钠与磷灰石及方解石溶解 Ca^{2+} 的反应及水玻璃的作用机理

方解石溶解 Ca^{2+} 的总浓度由下式计算

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}' = (K_{\text{SPCaCO}_3} \alpha_{\text{Ca}} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}})^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$K_{\text{SPCaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8.35} \quad (10)$$

$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ 为 CO_3^{2-} 的副反应系数，根据下列反应



$$\text{则 } \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + K_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2 \quad (13)$$

当 $[\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}}' = 80 \text{ mg/l} = 10^{-3.49} \text{ mol/l}$ 时，由式(7)及(9) — (12) 可求得方解石溶解 Ca^{2+} 离子总浓度与 $[\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}}'$ 的乘积与pH值的关系，从图7曲线2，可以看出， $\text{pH} > 9.5$ ，曲线2在曲线1的上方，表明， $\text{pH} > 9.5$ 后，由于方解石的溶解， SiO_3^{2-} 或 HSiO_3^- 可在方解石表面发生化学反应，生成硅酸钙沉淀。曲线2还表明，在 $\text{pH} 9.5 - 12$ 范围内， $-\lg[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}' \cdot [\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}}'$ 最小，亦即在该pH范围，硅酸钙容易生成。比较图7与图2、4、5、6，可以看出，硅酸钙容易生成的pH范围，正是硅酸钠在方解石表面吸附量最大，水玻璃对方解石抑制作用最强，使方解石表面负 ζ -电位增加最显著的pH范围。因此，水玻璃与方解石表面作用机理可以认为是(在 $\text{pH} > 9.5$) 化学反应生成硅酸钙沉淀。

对于磷灰石，溶解的总 Ca^{2+} 浓度可用下式计算

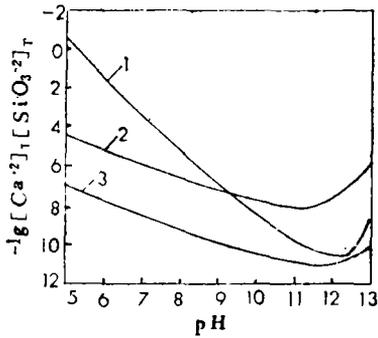


图7 硅酸钙的条件溶度积及磷灰石、方解石溶解的总钙离子浓度与 $10^{-3.49} \text{mol/l} / [\text{SiO}_3^{2-}]$ 的乘积与 pH 值的关系

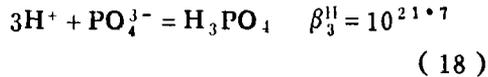
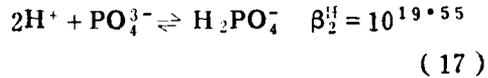
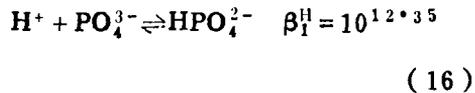
- 1— $\text{CaSiO}_3(\text{s})$; 2— $\text{CaCO}_3 \sim \text{SiO}_3^{2-}$;
- 3— $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \sim \text{SiO}_3^{2-}$

$$\lg[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}'' = \frac{1}{16} [\lg K_{\text{SPCa}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2} \cdot \alpha_{\text{Ca}^{10}} \cdot \alpha_{\text{PO}_4^3}^6 - 2\text{pH} + 13.33] \quad (14)$$

$$K_{\text{SPCa}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2} = [\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{OH}^-]^2 = 10^{-115} \quad (15)$$

$\alpha_{\text{PO}_4^3}$ 为 PO_4^{3-} 的副反应系数, 由下列

关系确定:



$$\alpha_{\text{PO}_4^3} = 1 + \beta_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + \beta_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2 + \beta_3^{\text{H}}[\text{H}^+]^3 \quad (19)$$

则由式(7)及式(14)~(19)求得, 当 $[\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}}' = 80 \text{mg/l} = 10^{-3.49} \text{mol/l}$ 时, 磷

灰石溶解 Ca^{2+} 离子总浓与 $[\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{T}}'$ 的乘积与 pH 值的关系, 见图7曲线3, 可见, 在整个 pH 范围, 曲线3在曲线1的下方, 表明, 磷灰石溶解度较方解石小, 硅酸钠在其表面不足以形成硅酸钙沉淀, 因此, 硅酸钠在磷灰石表面吸附量较小, 水玻璃对磷灰石抑制作用较小。也就是说, 在磷灰石、方解石浮选中, 水玻璃对方解石在 $\text{pH} > 9.5$ 有选择性抑制作用, 使用水玻璃作抑制剂分离磷灰石与方解石时, 需控制 $\text{pH} > 9.5$ 。

SOLUTION CHEMISTRY STUDY OF INTERACTION OF WATER GLASS WITH APATITE AND CALCITE

Hu Yuehua Xu Jing Wang Dianzuo
(Central South University of Technology)

Abstract

The interaction of water glass with apatite and calcite was investigated through flotation tests, ζ -potential and adsorption measurement and solution equilibrium calculation. It has been shown that a chemical reaction can take place between hydrolysis species of water glass (HSiO_3^- or SiO_3^{2-}) and calcium ions on calcite, resulting in the formation of calcium silicate on calcite surfaces. Hence, the adsorption capacity of sodium silicate is much greater on calcite than on apatite. Water glass makes the negative ζ -potential on the calcite surface increase evidently and exhibits selective depression effect on calcite at $\text{pH} > 9.5$.

Key words: Water glass, Apatite, Calcite, Solution chemistry