

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2012.06.003

钙离子影响十二烷基磺酸钠捕收石英的机理研究

陈琳璋, 侯清麟, 银锐明, 李 静, 袁 毅

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用浮选实验、ZETA 电位测定、红外光谱分析及钙离子溶液的化学计算, 研究了钙离子在阴离子捕收剂十二烷基磺酸钠 (SAS) 体系下对石英表面 ZETA 电位和浮选行为的影响。结果表明: $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 是影响石英表面 ZETA 电位的主要原因, 同时说明 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 是钙离子活化阴离子捕收剂 SAS 捕收石英的主要活性成分。

关键词: 阴离子捕收剂; 钙离子; 十二烷基磺酸钠; 浮选; 活性成分

中图分类号: TQ170.1+2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2012)06-0008-05

The Mechanism of Calcium Ions Effects on Quartz Collection in the System of Dodecyl Sulphonate

Chen Linzhang, Hou Qinglin, Yin Ruiming, Li Jing, Yuan Yi

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Investigated the effect of calcium ions in SAS on the Zeta potential of quartz surface and the flotation process by means of flotation experiment, Zeta potential measurement, infrared spectroscopy analysis and calcium ion solution chemical calculation. The results show that $\text{Ca}(\text{OH})^+$ is the main factor to affect the Zeta potential of quartz surface, and $\text{Ca}(\text{OH})^+$ is the main active ingredient that activate flotation of quartz in the system of anionic collector dodecyl sulphate.

Keywords: anionic collector; calcium ions; sodium dodecyl sulfate; flotation; active ingredient

0 引言

石英 (SiO_2) 是一种硅氧四面体结构的硅酸盐类矿物, 在自然界中以水晶、石英岩、石英砂岩、脉石英等形式生长。石英与长石等同为硅酸盐类的矿物相伴而生^[1], 同时, 作为一种重要的工业原料, 石英可为众多领域提供尖端材料, 是 21 世纪矿物应用的重要方向^[2-4]。因此, 从硅酸盐类矿物中有效地分

离出石英具有重要的研究意义。至目前为止, 国内外科研人员对石英与其它硅酸盐类矿物的分离做了大量的实验研究, 这些研究结果表明: 实现矿物分离最有效的方法是浮选法^[6]。而浮选分离最成熟的方案是氢氟酸法^[5], 但由于氟离子会对环境造成严重污染, 因此, 无氟浮选分离方案成为近年来主要的研究方向^[6]。如张兄明等人^[7]在中碱性条件下, 利用二胺

收稿日期: 2012-08-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51174085)

作者简介: 陈琳璋 (1987-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为非金属材料,

E-mail: linzhangc@163.com

通信作者: 侯清麟 (1956-), 男, 湖南安仁人, 湖南工业大学教授, 博士生导师, 主要从事非金属材料方面的研究,

E-mail: qinlinhou@yahoo.com.cn

作捕收剂,在无氟条件下浮选分离石英-长石,得到了最佳的工艺路线,并通过在山东荣成旭口硅砂矿的具体应用,验证了该项新技术的可靠性。但是,仅利用阴离子捕收剂浮选石英的研究鲜见报道。

十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfate, SAS)是一种阴离子捕收剂,易溶于水,具有良好的乳化、发泡、渗透、去污和分散性能。文献[8]的研究结果表明,碱性介质情况下,由于长石表面水合层的原因,在SAS体系下添加钙离子作为活化剂不能使长石被浮选出矿浆。因此,利用钙离子活化阴离子捕收剂SAS捕收石英具有较大的研究价值。王淀佐等人^[9]的研究结果显示,氢氧化物沉淀对阴离子捕收剂捕收石英有很好的活化作用。关于其浮选机理,石云良等人^[10]认为是阴离子捕收剂与沉淀在石英表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生了交换反应,从而使得石英上浮;而S. W. Clark等人^[10]认为,在溶液中,存在 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 并吸附在石英表面,能活化浮选;而形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 时,它在石英表面脱附,浮选不能进行。

本文拟采用浮选实验、动电位测定及红外光谱分析,在阴离子捕收剂SAS体系中,分析 Ca^{2+} 的水解特性,系统地研究 Ca^{2+} 对石英表面ZETA电位以及捕收剂捕收石英能力的影响机制。

1 材料与方法

1.1 试样与预处理

本研究选用石英矿样为试样,购于美国尤尼明公司,其化学组分主要为 SiO_2 ,且 $m(\text{SiO}_2) > 99.99\%$ 。试验前对试样进行如下预处理:

1) 将试样进行破碎和筛分处理,以得到粒度为 $0.15\sim 0.20\ \mu\text{m}$ 的石英矿样;

2) 将所得石英矿样放入烧杯中,加入体积分数为5%的稀硫酸,并在磁力搅拌器中于 $2\ 000\ \text{r/min}$ 的转速下搅拌 $20\ \text{min}$;

3) 用去离子水多次清洗,直至试样呈中性;

4) 将试样放入 $80\ ^\circ\text{C}$ 的恒温箱中烘干,然后移入广口烧杯中,以备浮选实验之用。

1.2 试剂与仪器

本研究所选用的试剂主要包括:SAS、氢氧化钠、硫酸、草酸钙,均为分析纯,购自南京某石英厂;实验用水为去离子水,自制。

所选用的仪器主要包括:浮选机,XFD-3L型,由南昌朝阳化验设备制造有限公司生产;磁力搅拌器,型号为SZCL/CL,由上海玛尼仪器设备有限公司生产;超声波粉碎机,型号为KQ116,由昆山市超声仪器有限公司生产;红外光谱分析仪,型号为

Nicolette380,由美国热电-尼高力仪器公司生产;ZETA电位测定仪,型号为MPT-2,由英国马尔文仪器有限公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 浮选

每个浮选试样均取经预处理的石英矿样 $300\ \text{g}$,并将其置于XFD-3L浮选机的浮选槽中,加入 $3\ \text{L}$ 去离子水。以硫酸或氢氧化钠作为酸碱调整剂,SAS为捕收剂,氯化钙为 Ca^{2+} 调整剂,在pH值为 $4\sim 14$ 的范围内进行浮选。同时,以未添加 Ca^{2+} 调整剂的实验为对照。

1.3.2 ZETA电位测定

将试样在玛瑙钵中研磨至小于 0.010 粒级,用电子天平准确称取 $0.05\ \text{g}$ 矿样,并置于 $100\ \text{mL}$ 烧杯中;再加入 $100\ \text{mL}$ 去离子水(添加调整剂),利用磁力搅拌器搅拌 $10\ \text{min}$,使其充分溶解;然后用超声波超声粉碎 $20\ \text{min}$,静置 $10\ \text{min}$ 。最后,取上层清液,测试其ZETA电位。

1.3.3 红外光谱分析

将 $2.0\ \text{g}$ 纯矿物加入含有相应药剂的 $25\ \text{mL}$ 溶液中,在研钵中研磨 $10\ \text{min}$,然后静置 $10\ \text{min}$,在滤纸上利用自然风干后,使用红外光谱分析仪对其进行红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 不同pH值下钙离子对捕收剂捕收石英能力的影响

在不同的pH值条件下,加入浓度为 $0.5 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ 的 Ca^{2+} 调整剂后,阴离子捕收剂SAS(以下简称捕收剂)捕收石英的回收率结果如图1所示。

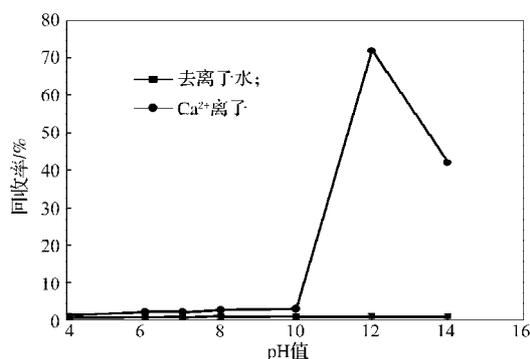


图1 不同pH值下 Ca^{2+} 对石英回收率的影响

Fig. 1 The effect of Ca^{2+} on the quartz recovery at different pH values

由图1可知,在pH值为 $4.0\sim 14.0$ 的范围内,未加入 Ca^{2+} 前,阴离子捕收剂对石英的捕收能力很弱,基本上可以看作是不能捕收石英(图1中去离子水所示曲线)。加入浓度为 $0.5 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ 的 Ca^{2+} 后,石英

在阴离子捕收剂 SAS 体系下的回收率明显上升。当 pH 值为 10 时, 回收率开始随 pH 的增大而急剧增加; 当 pH 值为 12 时, 回收率达最大值, 约为 72%。此后, 随着 pH 值的继续增大, 回收率开始降低。

2.2 钙离子和捕收剂浓度对捕收石英能力的影响

当 pH=12, Ca^{2+} 浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 捕收剂浓度对石英可浮性的影响结果如图 2 所示。

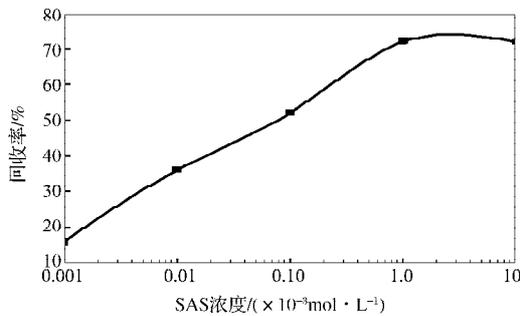


图2 捕收剂浓度与石英回收率的关系

Fig. 2 The relationship between quartz recovery and collecting agent concentration

由图 2 可看出, 石英在阴离子捕收剂 SAS 体系下的捕收性能随着捕收剂浓度的增加而增强, 大约在捕收剂浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 石英的回收率可达到 72%; 此后, 随着捕收剂浓度的进一步增加, 回收率略有下降。

当 pH=12, 阴离子捕收剂 SAS 的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, Ca^{2+} 浓度对石英可浮性的影响结果如图 3 所示。

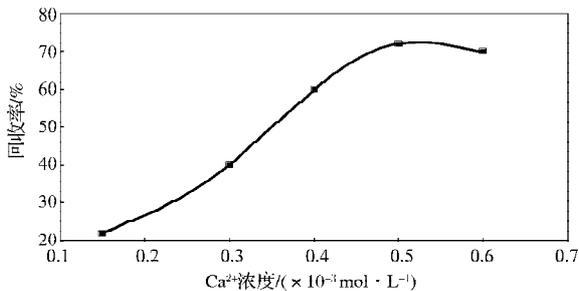


图3 Ca^{2+} 浓度与石英回收率的关系

Fig. 3 The relationship between quartz recovery and Ca^{2+} concentration

由图 3 可知, 随着 Ca^{2+} 浓度的增加, 石英的回收率逐渐上升。当 Ca^{2+} 浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 石英的回收率可达 72%。其后, 当 Ca^{2+} 浓度继续增加时, 石英的回收率略有回降的趋势。M. C. Fuerstenua 等人在研究阴离子捕收石英时, 也发现了这种回收率回降的现象^[11]。因此, Ca^{2+} 浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 为较佳浮选浓度。

2.3 捕收机理

石英是架状结构的硅酸盐矿物, 其结构中每个

硅原子被 4 个氧原子包围, 构成了 $[\text{SiO}_4]$ 四面体基本结构单元, 而硅氧四面体彼此共 4 个角顶连接而成三维空间的无限延展骨架^[12]。石英表面硅酸 H_2SiO_3 的解离程度与溶液的 pH 值有关, 如图 4 所示。

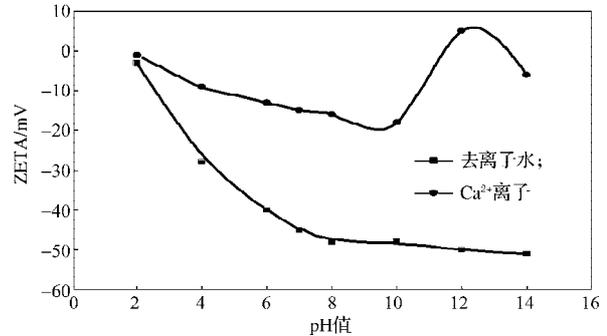
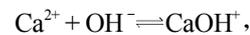


图4 pH 值对石英电位的影响

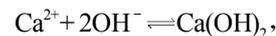
Fig. 4 The effect of pH value on the Zeta potential of quartz

由图 4 可看出, 当水中的 pH 值大于 2 时, 石英带负电, 此时不利于阴离子捕收剂的吸附。而当加入了 Ca^{2+} 后, 石英表面的 ZETA 电位朝较小负电位方向变化, 且大约在 pH=10 时, ZETA 电位急剧增大。同时, pH 值大约在 11.5~13.5 之间时, ZETA 电位的值变为正值。由此可以判断, Ca^{2+} 对石英的活化作用与 Ca^{2+} 在水溶液中的水解组分有关。

Ca^{2+} 的水化平衡^[13] :



$$\beta_1 = [\text{CaOH}^+] / [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]; \quad (1)$$



$$\beta_2 = [\text{Ca(OH)}_2] / [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2. \quad (2)$$

其中 β_1 , β_2 为积累稳定常数。

设定 c 代表溶液中各组分的浓度之和, 则有:

$$c = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Ca(OH)}_2] = [\text{Ca}^{2+}](1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2), \quad (3)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = c / (1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2), \quad (4)$$

$$\lg[\text{Ca}^{2+}] = \lg c - \lg(1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2), \quad (5)$$

$$\lg[\text{CaOH}^+] = \lg \beta_1 + \lg[\text{Ca}^{2+}] + \lg[\text{OH}^-], \quad (6)$$

$$\lg[\text{Ca(OH)}_2] = \lg \beta_2 + \lg[\text{Ca}^{2+}] + 2\lg[\text{OH}^-]. \quad (7)$$

根据上述各平衡关系, 利用式 (1)~(7), 并参考文献^[13]中的金属离子羟基络合物稳定常数, 为了方便计算, 设定 Ca^{2+} 的初始浓度为 $0.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\lg \beta_1 = 1.40$, $\lg \beta_2 = 2.77$, 做 Ca^{2+} 水解组分浓度对数图, 如图 5 所示。从图 5 可知, 在 pH 值小于 8 时, 它们主要以 Ca^{2+} 形式存在于溶液中, 其他组分由于水解浓度太低 ($< 10^{-8} \text{ mol/L}$), 可以不予考虑; 当 pH 值约为 8.6 时, Ca(OH)^+ 的浓度开始上升; 当 pH=10.5 时, Ca(OH)_2 的浓度开始上升。当 pH 值为 11.5~13.5 时, Ca(OH)^+ 在 Ca^{2+} 溶液组分中的浓度达最大, 结合图 1

和4可知,此时石英的ZETA电位显正电,石英回收率也对应地达最大。

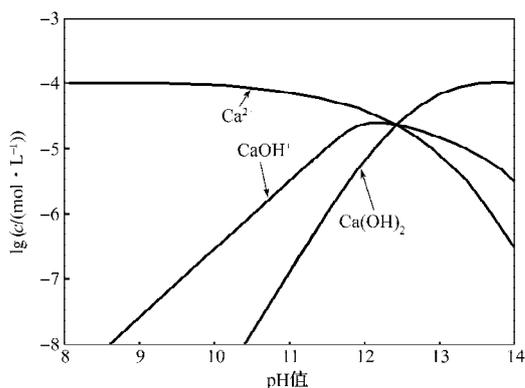


图5 Ca^{2+} 离子水解组分的浓度对数曲线

Fig. 5 The concentration logarithmic curve of Ca^{2+} hydrolysis components

石英表面的红外光谱分析结果如图6所示,其中曲线1为石英的红外光谱图,曲线2为经阴离子捕收剂SAS作用后的石英红外光谱图。

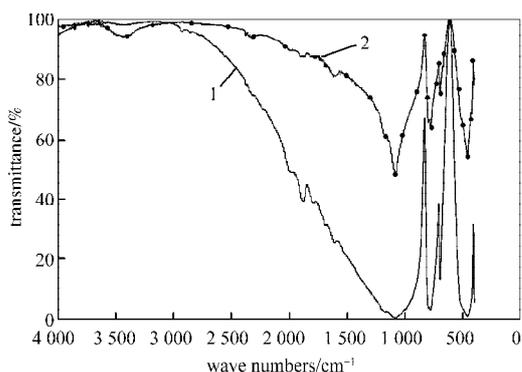


图6 石英表面的红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of quartz

对比图6中石英的红外光谱图和经阴离子捕收剂SAS作用后的红外光谱图,可知两者在788, 693, 457 cm^{-1} 处均出现了Si—O键的特征谱。其中,经捕收剂作用后的曲线在3430 cm^{-1} 处出现了1个宽而强的特征吸收峰,这是石英与药剂作用时吸附了结晶水的羟基红外特征谱带。由此可以推断,捕收剂此时并没有吸附到石英上。

经浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 Ca^{2+} 作用后的石英表面的红外光谱如图7所示,其中曲线1为石英的红外光谱图,曲线2为阴离子捕收剂SAS体系下加入 Ca^{2+} 活化后的石英红外光谱图。由图7可以看出,石英和经 Ca^{2+} 活化后的石英红外光谱图中,两者在788, 693, 457 cm^{-1} 处均出现了Si—O键的特征谱。其中经 Ca^{2+} 离子活化后的曲线在3335, 3430, 3480 cm^{-1} 处的峰位为 OH^- 的吸收峰,且在2925 cm^{-1} 和2956 cm^{-1} 处出现了捕收剂中的亚甲基(— CH_2 —)的伸缩振动吸收

峰和甲基— CH_3 的伸缩振动吸收峰。在1302 cm^{-1} 处出现1个C—O的伸缩振动特征峰,在1088 cm^{-1} 处的特征峰是S=O的伸缩振动引起的,在1319 cm^{-1} 处出现1个特征峰,这是由C—O引起的。由此可以判断,在 Ca^{2+} 活化作用下,将阴离子捕收剂SAS吸附到了石英表面上。

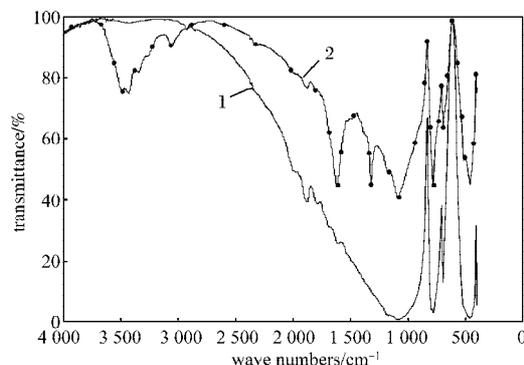


图7 Ca^{2+} 离子作用后石英表面的红外光谱图

Fig. 7 IR spectrum of quartz in the role of Ca^{2+}

3 结论

1) 在pH值为11.5~13.5时, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 在 Ca^{2+} 离子溶液组分中的浓度达最大,此时,石英表面的ZETA电位显正电性,有利于阴离子捕收剂SAS吸附在石英表面,此时,石英的回收率达最大。

2) $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 是 Ca^{2+} 离子活化阴离子捕收剂SAS捕收石英的主要活性成分。

参考文献:

- [1] 侯清麟, 陈琳璋, 银锐明, 等. 石英-长石的浮选分离工艺研究[J]. 湖南工业大学学报, 2011, 25(3): 27-30. Hou Qinglin, Chen Linzhang, Yin Ruiming, et al. Research on Flotation Separation Process of Quartz-Feldspar[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2011, 25(3): 27-30.
- [2] León M, Martín P, Vila R, et al. Neutron Irradiation Effects on Optical Absorption of KU1 and KS-4V Quartz Glasses and Infrasil 301[J]. Fusion Engineering and Design, 2009, 84(7/8/9/10/11): 1174-1178.
- [3] Frank Preusser, Makaiko L Chithambo, Thomas Götte, et al. Quartz as a Natural Luminescence Dosimeter[J]. Earth-Science Reviews, 2009, 97(1/2/3/4): 184-214.
- [4] Harouiya N, Oelkers E H. An Experimental Study of the Effect of Aqueous Fluoride on Quartz and Alkali-Feldspar Dissolution Rates[J]. Chemical Geology, 2004, 205: 155-167.
- [5] 于福顺. 石英长石无氟浮选分离工艺研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2005(3): 52-54.

- Yu Fushun. Current Studies of Separating Quartz from Feldspar through Flotation without Fluoride[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2005 (3): 52-54.
- [6] 汪 灵. 矿物科学的概念[J]. 矿物学报, 2005, 25(1): 1-8.
Wang Ling. The Concepts of Mineral Science[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2005, 25(1): 1-8.
- [7] 张兄明, 郭银祥, 孙学成. 硅砂浮选新工艺: 中、碱性介质中分离长石和石英[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(2): 28-30.
Zhang Xiongmeng, Guo Yinxiang, Sun Xuecheng. New Flotation Process of Quartz Sand: Separation Feldspar from Quartz in Neutral or Alkalinity Medium[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2004(2): 28-30.
- [8] 黎小玲. 碱土阳离子在石英与长石浮选分离中的作用[J]. 国外选矿快报, 1994(14): 12-16.
Li Xiaoling. The Role of Alkaline Earth Cations in Flotation Separation of Quarz and Feldspar[J]. Foreign Mineral Letters, 1994(14): 12-16.
- [9] 王淀佐, 胡岳华. 氢氧化物表面沉淀在石英浮选中的作用[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 1990, 21(6): 248-253.
Wang Dianzuo, Hu Yuehua. The Investigation of Role of Surface Precipitation of Meta Hydroxide in Flotation of Quartz[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 1990, 21(6): 248-253.
- [10] 石云良, 邱冠周, 胡岳华, 等. 石英浮选中的表面化学反应[J]. 矿冶工程, 2001, 21(3): 43-48.
Shi Yunliang, Qiu Guanzhou, Hu Yuehua, et al. Surface Chemical Reactions in Oleate Flotation of Quartz[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2001, 21(3): 43-48.
- [11] Fuerstenua M C. Flotation[M]. New York: AIME, 1976: 21-67.
- [12] 万 鹏, 王中海. 长石-石英浮选分离工艺研究[J]. 矿业工程, 2008, 6(2): 32-35.
Wan Peng, Wang Zhonghai. Study of Flotaion Technology of Feldspar and Quartz[J]. Mining Engineering, 2008, 6(2): 32-35.
- [13] 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: 132-135, 336.
Wang Dianzuo, Hu Yuehua. Solution Chemistry of Flotation [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 132-135, 336.

(责任编辑: 廖友媛)

(上接第 3 页)

- Guo Zhuo, Zhu Guangshan, Xin Minghong, et al. Adsorption Behavior of VB12 on Mesoporous Carbon Molecular Sieves with Different Pore Diameters[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(1): 9-12.
- [7] Eltekova N A, Berek D, Novák I, et al. Adsorption of Organic Compounds on Porous Carbon Sorbents[J]. Carbon, 2000, 38(3): 373-377.
- [8] Kim D, Lee H, Yie J, et al. Orderd Mesoporous Carbons: Implication of Surface Chemistry, Pore Structure and Adsorption of Methyl Mercaptan[J]. Carbon, 2005, 43(9): 1868-1873.
- [9] Samant Purnakala V, Pereira Manuel F, Figueiredo Jos é L. Mesoporous Carbon Supported Pt and Pt-Sn Catalysts for Hydrogenation of Cinnamaldehyde[J]. Catalysis Today, 2005(102/103): 183-188.
- [10] Zhou Haoshen, Zhu Shenmin, Honma Itaru, et al. Methane Gas Storage in Self-Ordered Mesoporous Carbon (CMK-3)[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 396(4/5/6): 252-255.

(责任编辑: 邓 彬)