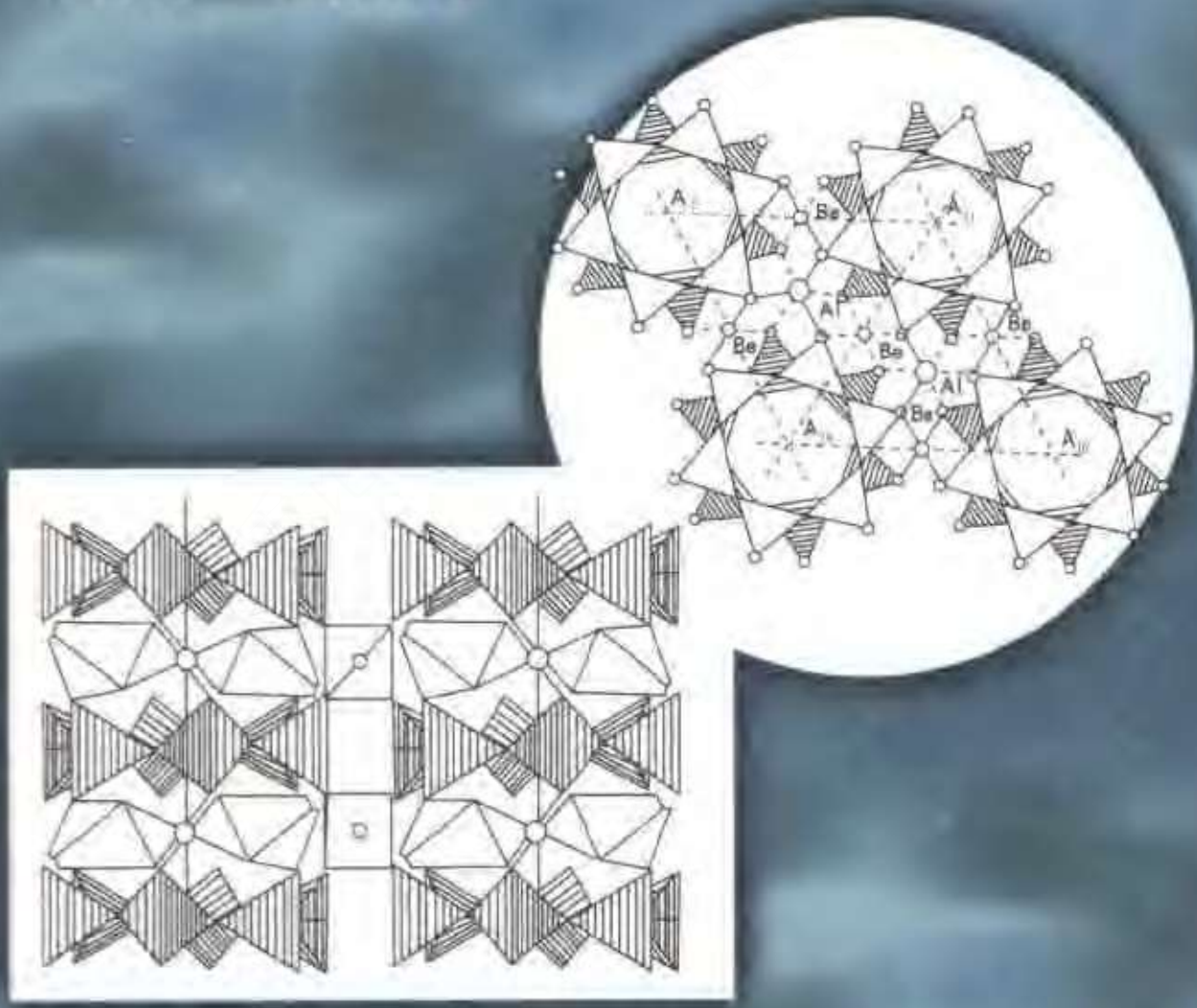
地信网论坛
BBS.35001.COM

硅酸盐矿物浮选原理

孙传尧 印万忠 著

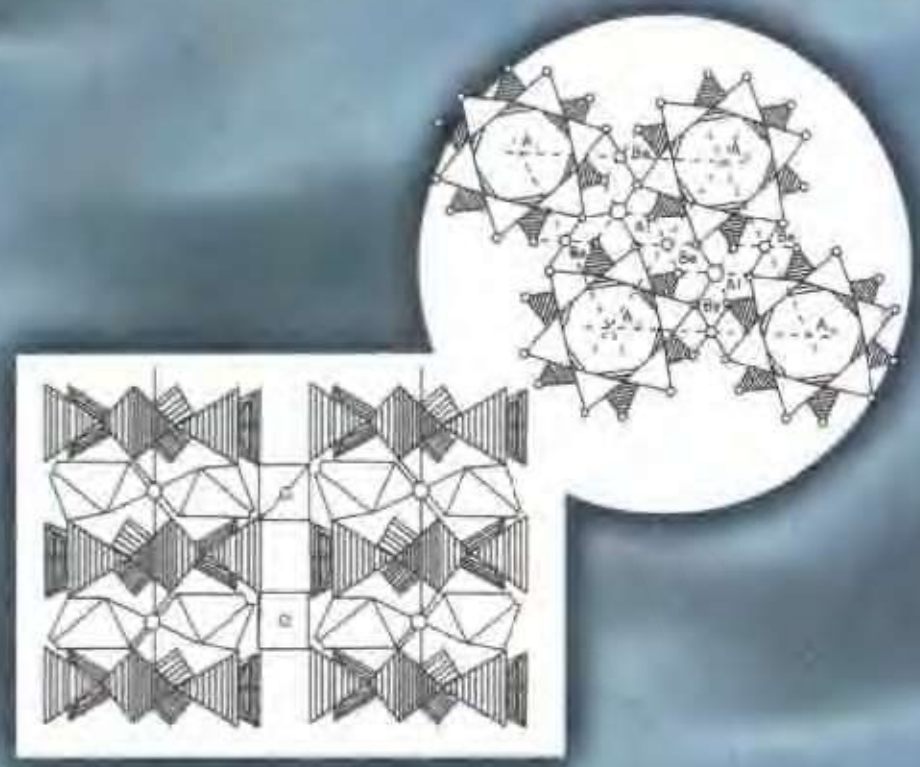


科学出版社

地信网论坛
BBS.35001.COM

(P-1268,1101)
责任编辑：谢淑容　杨鹏霖　封面设计：王浩

硅酸盐矿物浮选原理



ISBN 7-03-009230-9
9 787030 092304 >

ISBN 7-03-009230-9/P·1268
定价：38.00 元

地信网论坛
BBS.35001.COM

硅酸盐矿物浮选原理

孙传尧　印万忠　著

科学出版社

2001

地信网论坛
BBS.35001.COM

内 容 简 介

本书着重于矿物加工领域的应用基础研究。作者在长期从事硅酸盐矿物浮选理论研究及工业浮选生产的基础上，系统论述了岛状、环状、链状、层状和架状五类晶体结构硅酸盐矿物的晶体化学特征、表面特性与可浮性之间的关系；在胺类阳离子捕收剂和脂肪酸类阴离子捕收剂浮选体系中，不同类型调整剂对矿物的活化、去活、抑制和解抑作用及机理，以及谱学研究方法；根据矿物晶体化学原理总结了硅酸盐矿物浮选工艺流程制定的原则，并介绍了典型结构硅酸盐矿物的浮选工业实践。

本书可供从事有色金属、黑色金属、稀有金属和非金属等领域矿物加工和工艺矿物学专业的科研、设计人员、企业的工程技术人员和高等院校的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

硅酸盐矿物浮选原理/孙传尧，印万忠著．-北京：科学出版社，2001.4

ISBN 7-03-009230-9

Ⅰ.硅… Ⅱ.孙… Ⅲ.硅酸盐矿物-浮游选矿 Ⅳ.TD95

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 07513 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 4 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

2001 年 4 月第一次印刷 印张：15 1/2

印数：1—1 500 字数：400 000

定 价：38.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换(杨中))

地信网论坛
BBS.35001.COM

作 者 简 介



孙传尧，1944 年 12 月生，国家有突出贡献的专家，全国劳动模范，现任北京矿冶研究总院院长、研究员、博士生导师。1991 年当选为俄罗斯圣·彼得堡工程科学院院士，现兼职中国矿业联合会选矿委员会主任，中国有色金属学会选矿学术委员会主任，北京金属学会副理事长，中南大学、昆明理工大学、东北大学、中国矿业大学和北京科技大学教授。

孙传尧 1968 年毕业于东北大学有色冶金系矿物加工专业，同年分配到新疆可可托海矿务局工作，曾任选矿厂副厂长，从事稀有金属锂铍钽铌硅酸盐和氧化物的选矿达 10 年之久。1978 年考取北京矿冶研究总院矿物加工专业硕士研究生，1981 年毕业后分配到该院工作，历任选矿工程师、科研处长、副院长，1988 年 2 月起任院长。该同志长期从事硅酸盐和氧化物以及复杂多金属矿石的浮选理论和工艺研究，有丰富的工程化经验，在锂铍钽铌、铜镍、铅锌、钨钼铋和铁矿石等选矿领域完成了多项科研工作，获国家科技进步二等奖 2 项、省部级科技进步奖 8 项，发表学术论文 50 余篇，出版学术专著一部，主编大型科技专业工具书一部，指导博士研究生 5 名，硕士研究生 5 名。

地信网论坛
BBS.35001.COM



印万忠，1970 年 6 月生于浙江省临安市。1988 年考入东北大学（原东北工学院）矿物工程系选矿专业，1992 年保送读硕士研究生，1995 年 5 月获东北大学矿物加工工程专业工学硕士学位，同年留校任教，1996 年在职攻读博士学位（由东北大学和北京矿冶研究总院联合培养），1999 年 9 月获东北大学矿物加工工程专业工学博士学位。现任教于东北大学资源与土木工程学院矿物工程系，主讲《选矿学》、《浮选溶液化学》等课程，任系副主任，并在本校材料与冶金学院在职进行博士后的研究工作。在硅酸盐矿物浮选原理、黄金选冶、多金属矿物浮选分离和非金属矿物材料等研究领域具有一定的造诣，完成了 6 项与上述研究领域相关的研究课题，参与编写了《中国黄金生产实用技术》一书，在国内外学术期刊和会议上发表学术论文 20 余篇，获辽宁省科学技术进步二等奖、辽宁省科学技术研究成果等奖项。

地信网论坛
BBS.35001.COM

序

我国是矿冶工业的大国，在矿物加工技术，包括浮选技术研究方面也具有强大实力。我国的钢铁、煤炭工业规模都是世界第一位，有色金属排名第二，非金属矿物的加工利用也是名列前茅。我国学者在矿物加工工程，包括浮选技术与科学的研究方面，取得了许多重要的、在国际同行中有影响的成果，撰写出版了许多优秀专著。呈现在我们面前的由孙传尧、印万忠两位同志著作的《硅酸盐矿物浮选原理》一书，是一本有特色的、高水平的学术专著。

选矿工作者通常将矿物分为硫化物、氧化物、盐类和硅酸盐矿物4大类，其中硅酸盐矿物对于选矿技术具有特别重要的研究意义。首先硅酸盐矿物是重要的工业基础原料，经过精选及特殊加工，它们更可以成为具有独特性能的结构材料和功能材料。其次，许多稀有金属以硅酸盐矿物的形态赋存于自然界，例如含铍的绿柱石，含锂的锂辉石、锂云母，含锆的锆石等等，是获取稀有金属的原料。此外，硅酸盐矿物是主要的造岩矿物，存在于各种矿石中。当我们从矿石中精选某种有用矿物时，必须解决与硅酸盐矿物的分离问题，因而硅酸盐矿物成为重要的研究对象。然而以往还没有见到过系统研究硅酸盐矿物浮选的理论与实践的有足够分量的专门著作，由此，我们可以看到本书的重要性。

在介绍本书的特点之前，我们首先介绍一点作者的学术背景和写书的过程。这本书的第一作者孙传尧同志，

地信网论坛
BBS.35001.COM

20世纪60年代末毕业于东北大学矿物加工专业，随即到新疆可可托海锂铍钽铌矿选矿厂工作，历经10年的硅酸盐矿物浮选生产实践，积累了丰富的工业生产经验。之后攻读研究生，进一步研究硅酸盐矿物的浮选理论与技术。在北京矿冶研究总院的20年工作中，孙传尧继续这一研究，并且指导了多位研究生，在这一研究领域取得了大量实验数据和一系列创新性成果。总结前人的成就和自己研究心得，撰写出这本硅酸盐矿物浮选的专著，是作者多年的愿望，也是长期潜心研究，付出大量劳动的结果。

我读了书稿之后，认为这本书的特点和贡献主要在以下几个方面。首先是系统全面地搜集了前人的工作，但不是简单罗列，而是经过精心梳理归纳，并且与最新的研究成果，特别是作者自己的研究成果比较分析，贯通融合，使读者从中可了解到硅酸盐矿物浮选理论与技术的发展过程，认识过程，从而更好地了解硅酸盐矿物浮选研究的来龙去脉和全貌。其次，这本书的主要内容是介绍作者的研究成果，特别是对5类9种典型硅酸盐矿物的结构与可浮性；各种硅酸盐矿物对捕收剂、抑制剂、活化剂的作用特征；多价金属离子和非金属离子对各类矿物的活化、抑制作用；含氟化合物对各类矿物的表面的溶蚀作用等，提供了完整系列的测试数据和结果，形成了规律性的看法。再次，作者运用基础科学的新成就研究讨论硅酸盐矿物浮选问题，如用美国著名化学家Pauling的键价理论和量子化学、表面电化学计算结果讨论硅酸盐矿物的结构——浮选性能关系；系统介绍用各种能谱光谱研究硅酸盐矿物浮选理论的方法和研究结果等等，有许多令人耳目一新的前人尚未涉足的内容。最后，作者还将研究工

地信网论坛
BBS.35001.COM

作与丰富的生产经验相结合，提出硅酸盐矿物浮选流程制定的基础，并且按照硅酸盐矿物结构分类，介绍典型矿物的浮选工业实践。以上几点，在已经见到的各种浮选著作中，也堪称特色鲜明，独树一帜。此书的出版，对于硅酸盐矿物浮选的研究与工业发展，将会产生重要的影响和推动作用。

孙传尧同志正当年富力强，目前领导着北京矿冶研究总院选矿研究的学术队伍，承担一系列重要研究任务，已有多项出色的成果，是我国矿物加工工程领域的主要学术带头人之一。印万忠同志更是一位朝气蓬勃的年轻学术骨干，相信他们今后还会继续取得更多更好的学术成就，写出更多的学术著作，为矿物加工学科的发展，为我国矿冶工业的发展，做出新的贡献。

王淀佐

2000年2月

地信网论坛
BBS.35001.COM

前　言

本书的构思和撰写基于如下考虑：首先，硅酸盐矿物化学成分复杂、结构复杂、种类繁多，是矿物加工的重要对象。某些硅酸盐矿物本身就是提取稀有金属的重要原料，例如锂辉石、绿柱石、锆石等；某些硅酸盐矿物经选别加工后可作为重要的矿物材料，例如云母、蓝晶石、夕线石等，这是当今功能材料开发的热点之一。此外，硅酸盐矿物还是主要造岩矿物，几乎所有的浮选工艺都涉及到有用矿物同硅酸盐脉石矿物的分离问题。并且，当有用矿物本身就是硅酸盐矿物时，浮选分离的难度就更大。长期以来，国内外的研究者对硅酸盐矿物的浮选理论及工艺实践进行了大量的研究工作，攻克了某些世界性的浮选难题。自 20 世纪 80 年代以来，随着科技的发展和研究手段的更新，国内外研究者，特别是我国学者对硅酸盐矿物浮选理论的研究较为活跃，发表了不少学术论文，只是还缺乏对各类硅酸盐矿物较系统的研究，而且迄今尚未见到反映系统理论研究的专著。

其次，应用矿物晶体化学原理研究矿物浮选有可能在矿物晶体结构、表面特性和矿物浮选行为之间建立某种联系，这是作者长期感兴趣的课题。以往浮选研究者以化学的观点，对浮选药剂、浮选溶液和矿浆组分以及界面现象研究很多，对矿物本身的研究，特别是对矿物的晶体结构、表面特性和浮选关系的研究少。可喜的是，近 20 年来与此相关的研究与报道有所增加。与硫化矿物、氧化矿

地信网论坛
BBS.35001.COM

物和其他盐类矿物相比，结晶矿物学家们对硅酸盐矿物的晶体结构研究得比较早，也比较系统；此外，硅酸盐矿物样品的采集与加工制备也相对容易。因此，目前有关矿物的晶体化学与浮选关系的研究涉及到个别硅酸盐矿物的文献还能看到一些，有关其他类型矿物的文献就更少。

其三，作者长期从事硅酸盐矿物的工业浮选实践及科研工作，对硅酸盐矿物晶体化学特征与浮选关系的研究做过一些探讨。近年来我们对岛状、环状、链状、层状和架状5大类硅酸盐的代表性矿物进行了较系统地研究，并从中得出了某些规律。长期的科研与生产实践使作者深刻认识到硅酸盐矿物浮选工业化的复杂性，尤其是有关硅酸盐矿物晶体化学特征与浮选关系的研究，还有待于更多的结晶矿物学和浮选研究者联手合作才能别开生面。由此，作者总结了以往在科研和生产中的相关工作和体会并参考国内外学者的研究成果撰写成此书，目的是使国内外同行增加对此研究方向的兴趣，同时也为科研、设计机构和企业相关专业的科技人员、高等院校的教师、研究生和本科生提供一本研究内容较新、较为翔实的参考书。由于本书所涉及的多种硅酸盐矿物尚不足以代表各类硅酸盐矿物的复杂性，还因为影响矿物破碎及表面特性的因素很多，显然某些研究成果还有局限性，大量的研究工作还有待深化。

本书是按硅酸盐矿物的晶体结构分类体系，试图以矿物晶体化学的基本原理，主要是应用键价理论观点讨论某些硅酸盐矿物的晶体结构、表面特性和浮游性的关系，也包括硅酸盐矿物的表面电性，在阴阳离子捕收剂浮选体系中矿物的浮选行为，多价金属阳离子和无机阴离

地信网论坛
BBS.35001.COM

子调整剂、有机高分子调整剂和络合调整剂对硅酸盐矿物浮选的活化与去活、抑制和解抑作用及机理等方面的研究，对于当今硅酸盐矿物浮选理论中所涉及的谱学研究也做了介绍。在此基础上，结合作者多年科研和生产实践的体会阐述了硅酸盐矿物浮选工艺流程制定的基础，并介绍了典型矿物的浮选工艺实践。

需要说明的是，石英本是一种氧化物，由于它与硅酸盐矿物共生关系密切，也为了研究、讨论问题的方便，因此本书将其也纳入典型的矿物之列。

作者的主要研究工作是在北京矿冶研究总院完成的。在研究工作中曾得到原院副总工程师吕永信先生的指导。在样品的采集、制备、试验、测试以及书稿的撰写过程中还得到该院汤集刚、杨锡惠、王淑秋、刘树藻、夏晓鸥、周秀英以及东北大学魏德洲、余仁焕、张力先和新疆有色金属公司李金海、唐洪勤等同行的帮助，中国科学技术大学研究生院何铸文先生也提出过宝贵意见，本书的出版还得到国家自然科学基金的资助，作者一并表示感谢。

感谢中国科学院院士、中国工程院院士王淀佐先生对部分科研选题的指导和在百忙之中审阅书稿并为本书撰写序言。感谢中国工程院院士陈清如先生、余永富先生、李东英先生以及北京矿冶总院吕永信先生对书稿的审阅及指导。

作者水平有限，书中难免有错漏之处，敬请广大读者指正。

作者

2001年1月

地信网论坛
BBS.35001.COM

目　录

序
前言
1　绪论
1.1　研究硅酸盐矿物浮选的重要意义 …… (1)
1.2　硅酸盐矿物浮选原理的研究进展 …… (2)
2　硅酸盐矿物的晶体结构特征及表面特性
2.1　硅酸盐矿物的基本晶体结构特征…… (10)
2.1.1　岛状结构硅酸盐矿物 …… (10)
2.1.2　环状结构硅酸盐矿物 …… (11)
2.1.3　链状结构硅酸盐矿物 …… (12)
2.1.4　层状结构硅酸盐矿物 …… (14)
2.1.5　架状结构硅酸盐矿物 …… (18)
2.2　硅酸盐矿物的浮游性与晶体结构及表面特性研究概况…… (19)
2.2.1　岛状结构硅酸盐矿物 …… (19)
2.2.2　环状结构硅酸盐矿物 …… (20)
2.2.3　链状结构硅酸盐矿物 …… (21)
2.2.4　层状结构硅酸盐矿物 …… (22)
2.2.5　架状结构硅酸盐矿物 …… (24)
参考文献 …… (26)
3　硅酸盐矿物的化学键
3.1　硅酸盐矿物结构中 Si—O 键的性质 …… (28)
3.2　硅酸盐矿物中金属离子对 Si—O 键影响的量子化学研究…… (33)
3.3　硅酸盐矿物结构中 Al 及 Al—O 键的性质…… (38)
3.4　硅酸盐矿物中 M—O 键的性质及阳离子多面体的

地信网论坛
BBS.35001.COM

离子性程度…… (40)
3.5 鲍林(Pauling)规则与硅酸盐矿物的晶体化学 …… (42)
3.6 硅酸盐矿物晶体结构中化学键的计算…… (45)
3.7 硅酸盐矿物破碎后表面特性分析与预测…… (56)
参考文献 …… (73)
4 硅酸盐矿物的表面电性及其与矿物晶体化学特征的关系
4.1 纯水中矿物表面电性及其与矿物晶体化学特征的关系…… (74)
4.1.1 岛状结构硅酸盐矿物 …… (75)
4.1.2 环状结构硅酸盐矿物 …… (78)
4.1.3 链状结构硅酸盐矿物 …… (79)
4.1.4 层状结构硅酸盐矿物 …… (83)
4.1.5 架状结构硅酸盐矿物 …… (87)
4.1.6 硅酸盐矿物表面电性的分析及 PZC 的计算方法 …… (90)
4.2 金属阳离子对矿物 ζ 电位的影响…… (93)
4.3 无机阴离子调整剂对矿物 ζ 电位的影响 …… (105)
4.4 有机调整剂对矿物 ζ 电位的影响 …… (112)
4.5 捕收剂对矿物 ζ 电位的影响 …… (117)
参考文献…… (121)
5 无调整剂作用下硅酸盐矿物的浮游性及机理
5.1 常用捕收剂的溶液化学 …… (125)
5.1.1 阴离子捕收剂油酸钠…… (125)
5.1.2 阳离子捕收剂十二胺…… (127)
5.1.3 其他捕收剂的溶液化学…… (129)
5.2 捕收剂在硅酸盐矿物表面的吸附特性 …… (130)
5.3 不同捕收剂作用下硅酸盐矿物的自然可浮性及浮选作用机理 …… (143)
5.3.1 阴离子捕收剂浮选体系中矿物的自然可浮性…… (143)
5.3.2 阳离子捕收剂浮选体系中矿物的可浮性…… (166)
5.3.3 混合捕收剂浮选体系中矿物的可浮性…… (186)
参考文献…… (191)

地信网论坛
BBS.35001.COM

6 多价金属阳离子对硅酸盐矿物浮游性的影响及作用机理
6.1 油酸钠浮选体系中多价金属阳离子的活化作用 …… (196)
6.2 十二胺浮选体系中多价金属阳离子的抑制作用 …… (216)
6.3 其他类捕收剂浮选体系中多价金属阳离子的作用 …… (223)
6.4 金属阳离子的溶液化学 …… (228)
6.5 金属阳离子在硅酸盐矿物表面的吸附特性 …… (231)
6.6 多价金属阳离子对硅酸盐矿物活化和抑制作用的机理 …… (240)
6.6.1 活化作用机理 …… (240)
6.6.2 抑制作用机理 …… (247)
参考文献 …… (252)
7 无机阴离子调整剂对硅酸盐矿物可浮性的影响及作用机理
7.1 氟化物的作用 …… (254)
7.2 硫化钠的作用 …… (272)
7.3 氢氧化钠的作用 …… (280)
7.4 碳酸钠的作用 …… (283)
7.5 水玻璃的作用 …… (287)
7.6 六偏磷酸钠的作用 …… (295)
7.7 其他无机调整剂的作用 …… (304)
参考文献 …… (309)
8 高分子量有机调整剂对硅酸盐矿物浮游性的影响
8.1 淀粉的作用 …… (312)
8.2 单宁的作用 …… (324)
8.3 糊精的作用 …… (327)
参考文献 …… (330)
9 络合调整剂对硅酸盐矿物浮游性的影响
9.1 酒石酸的作用 …… (332)
9.2 草酸的作用 …… (340)
9.3 柠檬酸的作用 …… (342)

地信网论坛
BBS.35001.COM

9.4 EDTA 的作用 …… (348)
9.5 络合调整剂的作用机理 …… (349)
参考文献 …… (352)
10 同种硅酸盐矿物表面元素分布的微小差异对浮游性的影响
10.1 不同颜色锂辉石浮游性的差异及产生的原因 …… (353)
10.1.1 浮选试验结果 …… (353)
10.1.2 矿物表面特性测定结果 …… (355)
10.1.3 矿物可浮性差异的晶体化学分析 …… (356)
10.1.4 结论 …… (360)
10.2 两种霓石浮游性的差异及原因 …… (360)
10.2.1 浮选试验结果 …… (360)
10.2.2 两种霓石的表面电性 …… (361)
10.2.3 两种霓石表面钙镁含量的差异 …… (362)
10.2.4 关于霓石可浮性差异的晶体化学分析 …… (363)
参考文献 …… (364)
11 硅酸盐矿物浮选原理的谱学研究
11.1 X 射线光电子能谱分析(XPS) …… (366)
11.2 俄歇电子能谱分析(AES) …… (392)
11.3 穆斯堡尔谱分析 …… (400)
11.4 红外光谱分析(IR) …… (407)
11.5 紫外光电子能谱分析(UPS) …… (421)
参考文献 …… (426)
12 硅酸盐矿物浮选工艺流程制定的基础
12.1 关于矿石性质的研究 …… (429)
12.2 根据硅酸盐矿物晶体化学、表面特性及自然可浮性的差异拟定分离方案 …… (430)
12.3 磨矿过程中铁离子及矿浆中难免离子对硅酸盐矿物浮选的重要影响 …… (440)
12.4 原则浮选工艺的确定和流程结构的设计 …… (441)
12.5 捕收剂的选择 …… (442)

地信网论坛
BBS.3S001.COM

12.6 调整剂的选择…… (444)
12.7 原矿中少量易浮矿物对精矿的影响…… (445)
12.8 伴生矿物的综合回收和联合流程的应用…… (446)
13 典型硅酸盐矿物的浮选工业实践
13.1 岛状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践…… (447)
13.1.1 蓝晶石类矿物的浮选工业实践 …… (447)
13.1.2 石榴子石的浮选工业实践 …… (453)
13.2 链状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践…… (454)
13.2.1 锂辉石的浮选工业实践 …… (454)
13.2.2 硅灰石的浮选工业实践 …… (459)
13.3 环状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践…… (461)
13.3.1 绿柱石的浮选工业实践(含绿柱石与锂辉石的浮选分离)…… (461)
13.4 层状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践…… (468)
13.4.1 云母的浮选工业实践 …… (468)
13.5 架状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践…… (471)
13.5.1 长石和石英的浮选工业实践 …… (471)
参考文献…… (475)

地信网论坛
BBS.35001.COM

1 绪　论

1.1 研究硅酸盐矿物浮选的重要意义

硅酸盐矿物在各类矿物中的地位极为重要。首先，硅酸盐矿物种类繁多，目前已知的有548种，约占已知矿物种类的24%左右。在常见的矿物中约有40%是硅酸盐矿物，据估算地壳中大约有90%是硅酸盐矿物，因此它是主要的造岩矿物，广泛分布于自然界中；其次，从某些硅酸盐矿物中可提取稀有金属，如绿柱石中的铍、锂云母和锂辉石中的锂、锆石中的锆、铪等；有些硅酸盐矿物本身是重要的工业基础原料，如云母、高岭石、滑石、石棉、硅灰石、沸石等。

在当代矿物加工领域中浮选法是应用最广泛的高效分离方法。特别是随着入选矿石中有用矿物的品位越来越低，矿物共生关系复杂，遇到的硅酸盐矿物种类和数量越来越多，应用重选和磁选法通常都难以获得良好的分选结果，因此对浮选法提出了更高的要求。在大多数情况下，硅酸盐矿物总是作为脉石矿物与有用矿物共生的。因此，几乎所有的浮选工艺都涉及到将有用矿物同硅酸盐脉石矿物进行浮选分离。此外，某些氧化物（如石英、金红石）与硅酸盐矿物浮选性质相近，某些有用的硅酸盐矿物（例如绿柱石、锂辉石、云母等）与硅酸盐脉石矿物的浮游性也相近，因而某些硅酸盐矿物和氧化物的浮选被列为世界性的浮选难题。在浮选实践中对某些硅酸盐矿物能否实现有效的选择性抑制和活化，是浮选工艺成败的关键。可见，系统地研究各类硅酸盐矿物的浮选行为，无论对硫化矿还是非硫化矿的浮选理论与工业实践均有十分重要的意义。

地信网论坛
BBS.35001.COM

1.2 硅酸盐矿物浮选原理的研究进展

近年来国内外对于硅酸盐矿物浮选原理的研究较多，但大都是针对某些具体的问题进行研究，尚没有系统地把这些研究成果进行归纳和总结。下面就国内外在硅酸盐矿物浮选原理研究方面的进展作简要总结，并在以后的章节中作较详细的叙述。

首先，在硅酸盐矿物浮选的晶体化学原理研究方面，国内外学者进行了长期的探索，并取得了一定的进展。所谓硅酸盐矿物浮选的晶体化学原理指矿物的晶体结构、化学组成等晶体化学特征与矿物表面特性和浮游性之间的相关关系。研究硅酸盐矿物浮选的晶体化学原理，有助于掌握不同结构硅酸盐矿物的浮游性以及各种药剂在矿物表面的作用机理。

国外在硅酸盐矿物浮选晶体化学原理的研究中以 Fuerstenau 和 Manser 的研究成果最为典型。

美国学者 Fuerstenau 等在早期总结了硅酸盐矿物晶体化学、双电层性质以及矿物的表面化学与浮选行为的关系，探讨了各类结构硅酸盐矿物的晶体结构特点以及它们的表面性质，捕收剂在硅酸盐矿物表面的物理吸附和化学吸附特性，并研究了在浮选过程中金属离子及氟化物对硅酸盐矿物的活化和抑制作用及硅酸盐矿物的选择性浮选。他们认为硅酸盐矿物的疏水和亲水本质可通过它们的晶体化学和解离性质来确定，并且这些特殊的性质给硅酸盐矿物的浮选提供了相当的选择性。在硅酸盐矿物浮选中，通常所遇到的绝大部分是亲水性硅酸盐矿物的混合物，此时采用与矿物表面金属阳离子能选择性作用并形成化学吸附的捕收剂是分离矿物的最好方法。如果矿浆 pH 值对矿物表面电荷的影响有差异，则对于物理吸附的捕收剂有较好的选择性，此性质取决于硅酸盐矿物的晶体结构。如果体系中的阳离子会偶然活化非目的矿物，那么硅酸盐矿物晶格中金属离子的选择性溶解和再吸附对浮选过程是有害的。另外，通过研究还认为氟化物在硅酸盐矿物浮选中在提

地信网论坛
BBS.35001.COM

高某些矿物的分离选择性方面十分有效。综上所述，利用硅酸盐矿物的晶体化学特征可以较好地了解硅酸盐矿物的浮选行为和掌握矿物浮选分离的方法。

英国学者 Manser 广泛地研究了硅酸盐矿物的选择性浮选，认为硅酸盐矿物的浮游性与其晶体化学特征相关，特别是与矿物成分中氧硅比的含量、表面离子和活性区域密切相关。氧硅比越大，矿物的接触角就越大；表面金属阳离子越多，阴离子捕收剂就越易吸附，矿物在该浮选体系中浮游性就越强，当用阳离子捕收剂时浮游区域相对就小。表面阴离子活性区域（$-SiOH$ 和 SiO^-）越多，阳离子捕收剂就越易吸附在这些活性区域上，矿物在该浮选体系中的浮游性就越强，而在阴离子捕收剂浮选体系中的浮游性就很差。

国内也有不少研究者在某些硅酸盐矿物浮选的晶体化学原理方面进行了研究。如针对锂辉石和绿柱石的浮选分离，有人研究了这两种矿物的晶体化学特征与其可浮性的关系，认为由于这两种矿物晶体化学特征的差异，导致矿物解离后表面暴露的金属阳离子种类及价态的差异，从而为两种矿物在阴离子捕收剂浮选体系中的浮选分离创造了条件。作者在早期也曾以矿物晶体化学理论为基础，研究了单链结构硅酸盐矿物霓石的晶体结构与表面特性及可浮性的关系，认为由于霓石结构中化学键强弱的差异，使矿物解离后表面暴露的不同离子的相对含量不同，进而决定了霓石在阴、阳离子捕收剂浮选体系中的浮游特性。针对石英和长石的浮选分离，有人从晶体化学角度对这两种矿物浮游性的差异进行了分析，认为长石中铝氧四面体对硅氧四面体的取代是导致两者晶体化学、表面性质及浮游性差异的主要原因。还有研究者通过研究认为长石解离表面的 Al^{3+} 的活性是浮选分离石英、长石的关键。一些研究者通过对夕线石、蓝晶石和红柱石可浮性差异的研究认为，尽管三种矿物的化学组成相同，但由于矿物晶体结构不同，因此使矿物体相中或解离表面铝的相对含量有差异，进而导致三者浮选行为的不同。

地信网论坛
BBS.35001.COM

作者从硅酸盐矿物晶体化学特征的研究作为切入点，借助于现代表面测试技术，测定了代表岛状、环状、链状、层状、架状5大结构类型的9种硅酸盐矿物表面暴露离子的性质和数量以及在水溶液中矿物的表面电性，对硅酸盐矿物结构中的化学键进行了理论计算，较系统地研究了矿物在阴、阳离子捕收剂浮选体系中不加活化剂和抑制剂时的自然可浮性及多价金属阳离子、无机阴离子调整剂、有机调整剂和络合调整剂对其可浮性的影响。研究认为，各类结构硅酸盐矿物的晶体化学特征及表面特性和浮游性具有密切的关系。不同结构类型硅酸盐矿物解离时Si—O键和Al—O键的断裂程度、Al^{3+}对Si^{4+}的替代程度及Al的配位方式、矿物的化学组成及矿物的解离程度等晶体化学特征的差异，导致矿物表面电性(包括零电点)、暴露于矿物表面的阴阳离子的种类、性质和相对含量、表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度($\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$)、表面不均匀性、表面金属阳离子的溶解度及表面键合羟基的能力等诸多表面特性的不同，进一步导致矿物在阴、阳离子捕收剂浮选体系中在不加活化剂和抑制剂时的自然可浮性及多价金属阳离子、无机阴离子调整剂、有机高分子调整剂及有机络合调整剂对矿物可浮性影响的差异，得出了不同浮选条件下矿物可浮性与矿物主要晶体化学特征和表面特性之间的某些相关规律。

另外，在硅酸盐矿物浮选的溶液化学和物理化学原理方面，国内外学者也进行了较系统的研究。这些研究包括：矿物与液相的溶解平衡，捕收剂、无机阴离子和阳离子调整剂、有机调整剂等在不同介质条件下的状态，药剂在硅酸盐矿物表面的物理吸附或化学吸附特性及与矿物浮游性之间的关系。上述研究有助于找出浮选药剂在硅酸盐矿物表面的选择性作用机理，进而研究出能对硅酸盐矿物具有强选择性作用的浮选药剂和调整剂，控制浮选介质的pH值、氧化还原气氛及其他活化与抑制因素，从而找到矿物浮选分离的最佳工艺和方法。

Fuerstenau早期研究了某些阴阳离子在硅酸盐矿物表面的吸

地信网论坛
BBS.35001.COM

附与矿物浮游性的关系。研究得出，两价阴离子在矿物表面能发生特性吸附，从而使矿物表面的ζ电位符号发生改变，而一价阴离子则不然。多价金属阳离子能在硅酸盐矿物表面发生特性吸附，当阳离子水解而生成早期羟基络合物时，就能发生这种特性吸附现象，即在金属羟基络合物占优势的pH值范围与石英ζ电位为正值的pH值范围相一致，表明金属羟基络合物在矿物表面发生了吸附。但此羟基络合物观点对低电价、大半径的金属阳离子符合的较好，而不符合高电价、小半径的金属阳离子。1971年，James等提出了氢氧化物表面沉淀观点，认为金属离子在矿物表面形成氢氧化物表面沉淀而吸附，因为金属氢氧化物在界面的溶度积小于在溶液中的溶度积，界面区域金属离子的浓度远大于在溶液体相内金属离子的浓度。作者通过大量试验研究认为，对于高电价、小半径的金属阳离子，主要以氢氧化物沉淀形式在矿物表面吸附，然后进一步以化学吸附形式吸附捕收剂；对于低电价、大半径的金属阳离子，主要以羟基络合物形式在矿物表面吸附；对于具有中等电价和半径的金属阳离子，氢氧化物沉淀和羟基络合物在矿物表面的吸附形式都存在，哪种吸附形式占优势与介质的pH值条件有关。国内还有学者提出了金属离子在浮选矿浆中的吸附沉淀百分数的概念。所谓吸附沉淀百分数是指吸附或沉淀在矿物表面或形成体相沉淀的金属离子数量占原有数量的百分数。研究认为，吸附沉淀百分数代表了金属离子对矿物浮选的活化能力，在阴离子捕收剂浮选体系中，此百分数值越大，金属离子的活化能力就越强；百分数值越小，金属离子的活化能力就越弱，当百分数值小到一定程度时，金属离子对矿物的浮选具有抑制作用。总而言之，不管离子以何种形式吸附，离子在矿物表面的吸附改变了矿物的表面电性，从而影响了矿物在阴、阳离子捕收剂浮选体系中的可浮性。

国内外有许多学者研究了无机阴离子调整剂在水溶液中存在状态及其对阳离子活化后硅酸盐矿物可浮性的影响。无机阴离子调整剂在水溶液中能发生解离，使其在不同的pH值条件下具有不同的优势组分。研究发现，无机阴离子在阳离子活化后的不同硅

地信网论坛
BBS.35001.COM

酸盐矿物表面的吸附具有选择性，对不同硅酸盐矿物表面阳离子的解吸能力也具有选择性，因而无机阴离子调整剂对不同硅酸盐矿物浮游性的影响也具有选择性，这是矿物浮选分离的基础。

一些学者研究了捕收剂在水溶液中的状态、在硅酸盐矿物表面的吸附特性及对硅酸盐矿物浮游性的影响。对于长烃链表面活性剂在溶液中的行为取决于极性基、非极性基和溶剂的性质。这类捕收剂在水溶液中要发生水解反应，在溶液中存在溶解平衡、水解平衡、解离平衡和聚合平衡，使捕收剂在不同的 pH 值时存在不同的形态，从而在不同介质 pH 值条件下对不同的硅酸盐矿物具有不同的捕收能力。研究认为，捕收剂浓度较低时，是以单个离子状态在硅酸盐矿物表面吸附，当浓度较高时，捕收剂在矿物表面发生半胶束吸附。捕收剂在硅酸盐矿物表面除了通过静电力和疏水缔合作用发生物理吸附外，还能通过极性基与矿物表面金属离子之间进行化学键合，即在矿物表面发生化学吸附。这些吸附作用对硅酸盐矿物的浮选行为起了决定性的作用。捕收剂在硅酸盐矿物表面的吸附选择性与矿物的晶体结构、晶格中离子的种类和存在形态、表面电荷特性等具有密切的关系。捕收剂对硅酸盐矿物浮游性的影响与捕收剂在水溶液中的状态及介质 pH 值有密切的关系。如用阳离子捕收剂十二胺浮选硅酸盐矿物的结果表明，最大浮选的 pH 值与形成 $RNH_2-RNH_3^+$ 缔合物浓度最大的 pH 值相符，并且最大浮选 pH 值与药剂浓度有关，其变化趋势与离子-分子缔合物形成最大时的 pH 值同浓度的关系相符合。用阴离子捕收剂油酸钠浮选硅酸盐矿物的结果同样证明了上述结论。还有人研究了阴/阳离子捕收剂混合使用的溶液化学以及对石英、长石浮选分离的影响，结果表明，带相反电荷的捕收剂通过电荷中和而形成表面活性高的分子缔合物，从而有利于长石和石英的选择性分离。

某些硅酸盐矿物的表面组分在水溶液中要发生溶解，从而使溶液中的这些溶解组分发生交互作用后进而又影响矿物的表面性质。由于某些硅酸盐矿物化学组成的相似性和矿物一定程度上的可溶性，导致浮选过程复杂化和选择性差，使矿物之间的浮选分离

地信网论坛
BBS.35001.COM

发生困难。可溶性硅酸盐矿物表面的变化和溶解的矿物离子与浮选药剂的相互作用是浮选选择性差的原因之一。浮选体系中浮选剂及微溶矿物的溶液化学也很复杂，并且决定着混合体系矿物的浮选行为。矿物溶解时部分矿物表面离子能否转入液相，主要取决于矿物表面离子的特性和溶液条件，如 pH 值、离子浓度等。这些溶解的离子反过来又可与矿物表面相互作用导致表面转化，与捕收剂作用后形成矿物表面或矿浆体相沉淀，对于这些沉淀可以选择适当的浮选剂和溶液条件来控制，以便获得较好的分离选择性。因此，弄清矿物溶液化学平衡对提高浮选的选择性很有帮助。对于在矿浆中溶解度小的矿物，如石英，组成矿物的惟一阳离子是硅，故只有在浮选矿浆中加入金属阳离子活化后，才能用阴离子捕收剂浮选。矿浆温度在一定程度上影响矿物的溶解度、捕收剂的溶解度及捕收剂离子的表面活性。当捕收剂以化学吸附的形式影响浮选过程时，温度是一个重要的因素。

捕收剂在不同硅酸盐矿物表面具有不同的吸附形式。如有人研究石英和长石的浮选分离时利用红外光谱分析得出，油酸根离子在石英表面的吸附主要是静电作用和氢键作用的结果，而在长石表面，通过光谱分析发现存在三种油酸组分：一是静电作用的油酸根；二是氢键和分子力吸附的油酸分子；三是油酸根离子与 Al^{3+} 反应生成的油酸铝。故油酸根离子除了静电作用外还产生了化学吸附。阳离子捕收剂十二胺在矿物表面主要靠静电力作用，在矿物表面的吸附形式有：胺离子的静电吸附、靠分子间缔合力作用的胺分子吸附和靠氢键作用的胺分子吸附。石油磺酸钠在红柱石和石榴子石表面的固着是物理吸附和化学吸附并存，且以化学吸附为主，而在石英和黑云母表面的吸附则是借助于库仑力和烃链间缔合作用的物理吸附。石油磺酸钠在这几种矿物表面吸附强度的差异，为从石英和黑云母等杂质中有效地分选红柱石提供了先决条件。油酸钠、十二胺等药剂对霓石的作用机理是捕收剂在矿物表面发生了化学吸附和静电物理吸附。有人采用吸附量测定和 X 射线光电子能谱技术研究了糊精在改性的石英和金红石表面的吸

地信网论坛
BBS.35001.COM

附机理，确定糊精是通过与矿物表面的金属羟基络合物作用而吸附，矿物表面的疏水性对这种吸附不起主导作用，但可提高吸附的协同效应。X 射线光电子能谱测试结果表明，单宁酸处理后的硅灰石和透辉石表面元素价电子结合能均产生了较大的化学位移，认为单宁酸在两种矿物表面均产生了化学吸附，由于透辉石吸附后产生的化学位移是硅灰石的 2 倍，因此单宁酸在透辉石表面更容易产生化学吸附，这种吸附特性的差异，形成了这两种矿物的选择性分离。有学者研究表明，烃链较短的磺酸盐、烷基硫酸盐及羧酸盐同系物的吸附是由于与硅酸盐矿物表面静电作用的结果，如十二烷基硫酸盐和十二烷基磺酸盐在蓝晶石表面的吸附是物理吸附，而烃链较长的磺酸盐和硫酸盐，在矿物表面既有物理吸附又有化学吸附。油酸钠在蓝晶石上的吸附既有物理吸附又有化学吸附，但在浮选 pH 值范围内以化学吸附为主。在物理吸附过程中，有时无机阴离子和阴离子捕收剂在矿物表面双电层内发生竞争吸附，如当浮选零电点较低的矿物（如石英）时，即使矿物表面同捕收剂带有相反的电荷，在零电点以下的 pH 值范围内矿物仍然被抑制。这一现象是由于同 pH 值调整剂中 H^+ 一起加入的阴离子对荷正电矿物表面争夺的结果。捕收剂对不同硅酸盐矿物的化学吸附具有选择性，如有人研究硅铍石和绿柱石在油酸盐浮选体系中的可浮性时，利用红外吸收光谱发现油酸盐约在 pH 值为 6.5 时在硅铍石表面发生化学吸附，这一 pH 值正是浮选最佳的 pH 值，因此时在硅铍石表面必存在铍的羟基络合物；对于绿柱石，在任一 pH 值下都未观察到油酸盐的吸附。这是由于绿柱石表面铍的羟基络合物数量不足所致，因此油酸盐很难在绿柱石表面产生化学吸附，即捕收剂油酸盐能否在矿物表面发生化学吸附与矿物表面金属阳离子能否生成羟基络合物有关。认为浮选药剂在硅酸盐矿物表面发生化学吸附过程中可能发生下列现象：① 矿物轻度溶解，继而其所含金属离子水解成羟基络合物或形成氢氧化物沉淀；② 借助于氢键吸附在矿物表面；③ 借助于金属羟基络合物吸附或氢氧化物沉淀吸附在矿物表面上。

地信网论坛
BBS.35001.COM

总之，近年来，随着矿物晶体化学、结构化学、工艺矿物学、浮选理论与工艺以及现代测试技术等领域研究工作的不断深化，在硅酸盐矿物浮选原理的研究方面也取得了重要的进展，特别是中国学者的研究工作，无论从深度还是广度方面足令国外同行高度关注。作者将自己的研究工作及国内外部分学者的研究成果整理后将在本书以后章节介绍给读者，以期望对硅酸盐矿物浮选理论研究及工艺的制定能起到借鉴作用。

地信网论坛
BBS.35001.COM

2 硅酸盐矿物的晶体结构特征及表面特性

2.1 硅酸盐矿物的基本晶体结构特征

硅酸盐矿物结构中的基本结构单元是$[SiO_4]$四面体。Si 的原子组态是 $3s^2p^2$，当 Si 原子形成四价阳离子时其组态为 $3s^0p^0$，空出全部的四个 s、p 轨道，这四个 sp 轨道形成了四个 sp^3 杂化轨道。氧的原子组态是 $2s^22p^4$，当形成负二价阴离子时其组态为 $2s^22p^6$，四个 sp 轨道上均具有成对的电子。在$[SiO_4]$四面体中 Si^{4+} 的四个 sp^3 杂化轨道与 O^{2-} 的四个成对电子轨道结合形成牢固的共价键结合的络阴离子团$[SiO_4]^{4-}$。在$[SiO_4]$四面体中，Si-O 键中 40% 是离子键，60% 是共价键。从电价配键的角度看，带正电荷 Si^{4+} 赋予每一个氧离子的电价为 1，即等于氧离子电价的一半，氧离子另一半电价既可以用来联系其他的四面体阳离子，也可以与另一个硅离子相联。因此，$[SiO_4]$四面体既可以孤立地被其他阳离子包围起来，也可以彼此以共角顶的方式连结起来形成各种形式的硅氧骨干，这就是硅酸盐矿物结构种类繁多的原因。根据其硅氧骨干的构型可分为岛状、环状、链状、层状和架状 5 大结构类型。

以下介绍各类硅酸盐矿物的基本晶体结构特征[1-3]。

2.1.1 岛状结构硅酸盐矿物

在岛状结构硅酸盐矿物中，$[SiO_4]$四面体被其他阳离子(如 Ca^{2+}、Al^{3+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}等)所隔开，彼此分离犹如孤岛。根据其岛状基型的不同，还可分为单四面体岛状结构(又称正硅酸盐)、双四面体岛状结构(又称聚硅酸盐)和单四面体与双四面体共存的岛状结构，如图 2-1 所示。

地信网论坛
BBS.35001.COM



图 2-1　岛状结构硅酸盐矿物的不同岛状基型

a. 单四面体，$[SiO_4]^{4-}$；b. 双四面体，$[Si_2O_7]^{6-}$；

c. 单四面体和双四面体共存，$[Si_3O_{10}]^{8-}$

在单四面体结构硅酸盐矿物中，$[SiO_4]$之间互相不连接，其四个角顶均为活性氧，依靠这些活性氧与其他阳离子相结合而连接起来。在双四面体结构硅酸盐矿物中，基本结构单元$[Si_2O_7]$为两个四面体共一个角顶组成，具有六个活性氧，分别与其他阳离子相结合。位于中间用来连接两个硅氧四面体的氧原子，其负电荷已全部用来与硅配衡，为不活泼原子。在单四面体与双四面体共存的硅酸盐矿物结构中，分单四面体与双四面体共存、单四面体与$[Si_3O_{10}]$共存和单四面体与$[AlSi_4O_{16}]$共存。

在岛状结构硅酸盐矿物中有时还具有一些附加阴离子如O^{2-}、$(OH)^-$、Cl^-、F^-等。在这类晶体结构中络阴离子间一般不直接相联，而靠其他阳离子来联系。硅氧骨干中的$[SiO_4]$四面体一般不被或很少被$[AlO_4]$四面体替代。该类矿物的结构比较紧密，硅氧骨干内部以共价键为主，而硅氧骨干与其他阳离子之间以离子键为主。

2.1.2　环状结构硅酸盐矿物

该类矿物的基本结构单元为$[SiO_4]$四面体共角顶相连接而成的封闭环，并有单层环和双层环之分。根据组成环的硅氧四面体的个数，单层环可分为三环$[Si_3O_9]^{6-}$、四环$[Si_4O_{12}]$、六环$[Si_6O_{18}]$、九环$[Si_9O_{27}]$和斧石环$[B_2O_2(Si_2O_7)_4]$。双层环可分为双三环$[Si_6O_{15}]$、双四环$[Si_8O_{20}]$和双六环$[Si_{12}O_{30}]$，单层环如图 2-2，双层环如图2-3。

地信网论坛
BBS.35001.COM

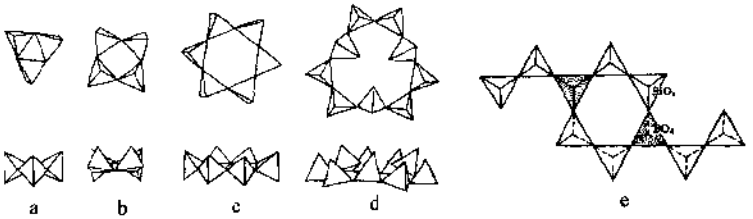


图 2-2　不同类型的单层环

a. 三环[Si_3O_9]；b. 四环[Si_4O_{12}]；c. 六环[Si_6O_{18}]；
d. 九环[Si_9O_{27}]；e. 斧石环[$B_2O_2(Si_2O_7)_4$]

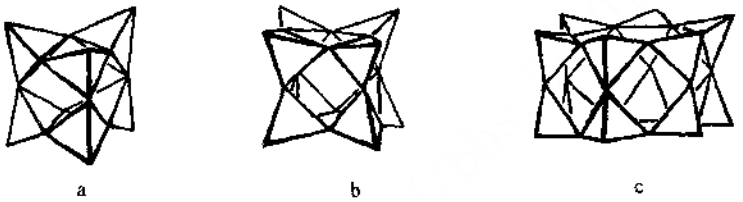


图 2-3　不同类型的双层环

a. 双三环[Si_6O_{15}]；b. 双四环[Si_8O_{20}]；c. 双六环[$Si_{12}O_{30}$]

在环状结构硅酸盐矿物中连接环的主要阳离子有 Ca^{2+}、Na^+、K^+、Al^{3+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Li^+、Zr^{4+}等，在环的大空隙处常为水分子、OH^-和较大阳离子所占据。

2.1.3　链状结构硅酸盐矿物

链状结构硅酸盐矿物为[SiO_4]四面体共两个(或三个)角顶连结而成的沿一个方向无限延伸的链，链可分为单链、双链和似管状链。

单链是硅氧四面体共两个角顶连接而成的链，每个硅氧四面体都有两个活性氧与阳离子相连接。根据重复周期和联结方式，单链又可分为简单二元链(辉石链[Si_2O_6])、简单三元链(硅灰石链[Si_3O_9])、简单五元链(蔷薇辉石链[Si_5O_{15}])和简单七元链(锰辉石链[Si_7O_{21}])，如图 2-4 所示。

双链由两个单链相互联结而成。两个二元链共用氧原子连接

地信网论坛
BBS.35001.COM

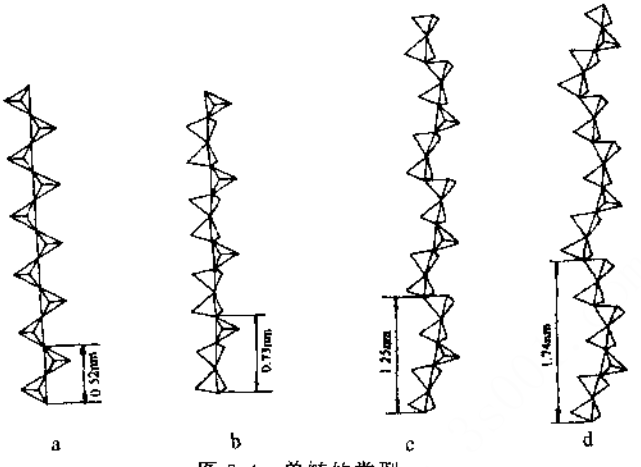


图 2-4　单链的类型

a. 辉石链[Si_2O_4]；b. 硅灰石链[Si_3O_9]；
c. 蔷薇辉石链[Si_5O_{15}]；d. 锰辉石链[Si_7O_{21}]

就形成闪石链，两个三元链共用氧原子连接就形成了硬硅钙石链如图 2-5 所示。

闪石链可看作是由两个辉石链共角顶连接而成的直线形双链，由[Si_4O_{11}]表示。链中具有附加阴离子OH^-，链与链间通过活性氧与阳离子连接。硬硅钙石链由活性指向相反的两个硅灰石链共角顶连接而成的一种双链，以[Si_6O_{17}]表示。

在链状结构硅酸盐矿物中，连接链的主要阳离子有Ca^{2+}、Na^+、Fe^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Mn^{2+}、K^+、Ba^{4+}、Li^+等，这些阳离子的配位多面体同链的类型之间具有相互制约的关系，尤其是大

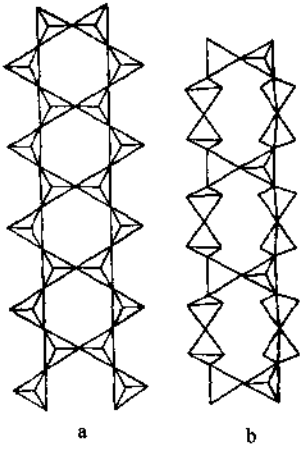


图 2-5　双链的类型

a. 闪石链[Si_4O_{11}]；
b. 硬硅钙石链[Si_6O_{17}]

地信网论坛
BBS.35001.COM

阳离子的配位多面体，对硅氧骨干往往起着支配作用。矿物中常见附加阴离子有 OH^-、F^-、Cl^- 等，其硅氧骨干中的 Si^{4+} 常被少量的 Al^{3+} 所替代，故常有低电价、大半径的阳离子来补偿电荷，但一般 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 的量少于 1/3。

2.1.4 层状结构硅酸盐矿物

在层状结构硅酸盐矿物中的硅(包括铝、硼、铍)氧骨干，主要由硅(包括铝、硼、铍)氧四面体共三个角顶连接成沿二个方向展平的网层。结构中与两个硅相联结的氧电价饱和，可称为桥氧(惰性氧)，而只与一个硅相联结的氧为活性氧(端氧)。另外，$[SiO_4]$四面体也有不同的联结方式，因此层状骨干类型多样，如六方网层、鱼眼石层、钡铁钛石层、黄长石层以及星叶石层、水硅钙石层等，其中以六方网层最重要。

六方网层是由硅(包括铝)氧四面体共三个角顶彼此连接成六方(包括三方)状的网层，以$[(Si,Al)_4O_{10}]$表示。鱼眼石网层为八环－四环网层的一个典型，它是由活性氧指向上方的硅氧四面体四环，与活性氧指向下方的四环沿对角线方向共角顶连接而成的单层网层，以$[Si_8O_{10}]$表示。水硅钙石网层为八环-五环网层，这种网层是由硬硅钙石链彼此错开对接而成的单层网层，以$[Si_8O_{15}]$表示。黄长石网层以双四面体-四面体网层为代表，它是以双四面体和四面体共角顶连接而成，具有四方对称。钡铁钛石网层为双四面体-$[TiO_6]$八面体网层的代表，它是由双四面体和$[TiO_6]$八面体共角顶连接而成。星叶石网层为双四面体链-$[TiO_6]$八面体网层，该网层是由双四面体链(亦称星叶石链)与$[TiO_6]$八面体共角顶连接而成。

在层状结构硅酸盐矿物中，除了$[SiO_4]$四面体成层状排列外，$[MgO_6]$或$[AlO_6]$八面体亦呈六方网层的排列。八面体层中的阳离子有 Al^{3+}、Mg^{2-}、Fe^{2+}、Fe^{3+} 和 Ti^{4-} 等，由于阳离子的电价不同，因此在单位晶胞中的数目也不同。在四面体层和八面体层的相互匹配中，$[SiO_4]$四面体所组成的六方环范围内有三个八面体与

地信网论坛
BBS.35001.COM

之相适应，如图 2-6 所示。如果在这三个八面体的中心位置被二价离子（如 Al^{3+}）充填，即在半个晶胞中含有两个充填离子，则这种结构称为二八面体型结构；如果这三个八面体的中心位置均被二价离子（如 Mg^{2+}）占据时，即半个晶胞中含有三个充填阳离子，则这种结构称为三八面体型结构。同时存在这两种结构时称过渡结构。层状结构硅酸盐矿物中的[SiO_4]四面体层与[AlO_6]（或[MgO_6]）八面体层通常都组合在一起，形成构造单元层。当一个四面体层和一个八面体层组合时，称 1：1 型（即 TO 型），如高岭石结构，如图 2-7a。当两个四面体层与一个八面体层组合时，八面体层便夹在两个四面体的中间形成夹心式的构造单元层，称 2：1 型（即 TOT 型），如滑石（或白云母）结构，如图 2-7b。

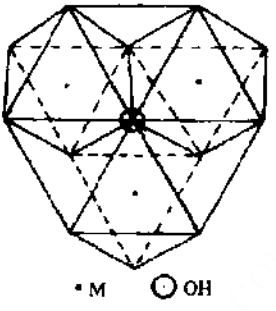


图 2-6 与[SiO_4]四面体所形成的六方网格相适应的八面体

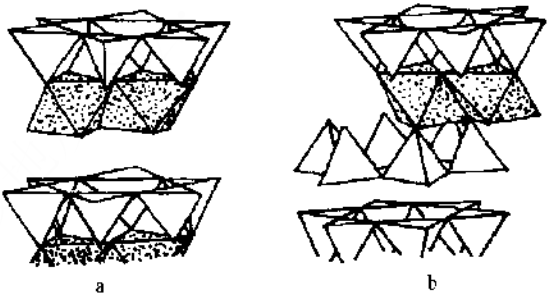


图 2-7 1：1 型(TO)和 2：1 型(TOT)结构层
a. 1：1 型；b. 2：1 型

1：1 型层状结构硅酸盐的典型矿物有高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$ 和叶蛇纹石 $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$，晶体结构断面如图 2-8a 所示。2：1 型层状结构硅酸盐的典型矿物有滑石

00945622

表 2-1　各类结构硅酸盐矿物晶体化学特征的比较

硅酸盐矿物结构类型	岛状结构	环状结构	链状结构	层状结构	架状结构
基本结构单元	单四面体 $[SiO_4]^{4-}$ 双四面体 $[Si_2O_7]^{6-}$	$[SiO_3]_n^{2n-}$ 和 $[Si_2O_5]_n^{2n-}$ ($n\geqslant 3$)	单链 $[SiO_3]_n^{2n-}$ ($n\geqslant 2$) 双链 $[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$ ($n\geqslant 1$)	$[Si_2O_5]_n^{2n-}$ ($n\geqslant 2$)	$[SiO_2]^0$ $[(Al,Si)O_2]$
Si/O 值	1∶4 和 1∶3.5	1∶3 和 1∶2.5	1∶3 和 1∶2.75	1∶2.5	1∶2
硅氧骨干中 Si-O 键的性质	单四面体 4 个 O 与 Si 成共价结合，4 个有效负电荷与 M 成离子键结合。双四面体中 7 个共价键和 1 个离子键结合，6 个有效负电荷与 M 成离子键结合	3 个 O 与 Si 形成 3 个共价键和 1 个离子键，4 个有效电荷与 M 形成离子键结合	单链硅氧骨干中 3 个 O 与 Si 形成 3 个共价键和 1 个离子键。双链硅氧骨干中 11 个 O 与 Si 形成 11 个共价键和 5 个离子键	10 个 O 与 Si 形成 10 个共价键和 6 个离子键，有效负电荷与 M 成离子键结合	2 个 O 与 Si 以两个离子键和两个共价键相结合，由于 Al 对 Si 的取代，从而有一个有效负电荷与 M 成离子键结合
结构中共用氧角顶数	无共用氧或共用 1 个氧	闭合的四面体独立环共用 2 个氧	单链共用 2 个氧，双链交替共用 2 个或 3 个氧	每个四面体共用 3 个氧	四面体共用所有 4 个氧

地信网论坛 BBS.35001.COM

续表

硅酸盐矿物结构类型	岛状结构	环状结构	链状结构	层状结构	架状结构
矿物结构中的阳离子类型	主要为八面体的配位离子（如 Al、Mn、Fe 等）	既存在低电价、高配位的离子，也存在小半径、低配位的离子	既存在低电价、高配位的八配位离子，也存在小半径、低配位的八面体配体离子	既存在低电价、高配位的离子，也存在小半径、低配位的离子	主要为低电价、高配位的阳离子（如 Na、K、Ca、Ba 等）
结构中 Al 对 Si 的取代程度及 Al 的配位方式	很少取代。Al 以 $[AlO_6]$ 八面体形式存在	部分取代。Al 主要以 $[AlO_6]$ 八面体形式存在，少量以 $[AlO_4]$ 四面体形式存在	单链部分取代，双链比单链取代多一些，最多能替换 1/4，Al 主要以 $[AlO_6]$ 八面体形式存在，少量以 $[AlO_4]$ 四面体形式存在	2∶1 型结构中取代普遍，最高达 20%，1∶1型结构中取代极少。Al 主要以 $[AlO_6]$ 八面体形式存在，少量以 $[AlO_4]$ 四面体形式存在	每种矿物都发生取代，最高替换程度能达 50%，Al 以 $[AlO_4]$ 四面体形式存在
结构中离子的堆积方式	按最紧密方式堆积，阳离子配位数为 4 或 6 时，氧离子呈最紧密堆积，配位数大于 6 时，氧离子不能按最紧密堆积方式排列	环与环之间以尽可能紧密的方式做平行排列，氧离子不按最紧密堆积方式排列	硅氧骨干尽可能以最紧密堆积方式做平行排列	硅氧骨干尽可能以最紧密堆积方式做平行排列	离子不做最紧密堆积排列

地信网论坛 BBS.3S001.COM

地信网论坛
BBS.35001.COM

$Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$(断面如图 2-8b)、叶蜡石 $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2$(断面如图 2-8b)、白云母 $KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$(断面如图 2-8c)、绿泥石 $Mg_3[AlSi_3O_{10}][OH]_2Mg_2Al(OH)_6$(断面如图 2-8d)、多水高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8 \cdot 4H_2O$(断面如图 2-8e)和蒙脱石 $(1/2Ca,Na)_{0.66}\{(Al,Mg,Fe)_4[(Si,Al)_8O_{20}][OH]_4 \cdot nH_2O\}$(断面如图 2-8f)。

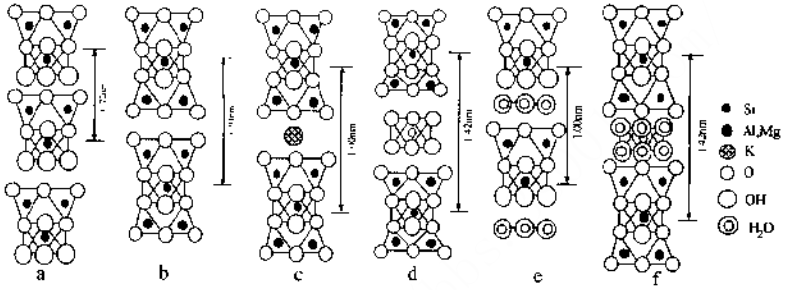


图 2-8 层状结构硅酸盐矿物晶体结构断面单位示意图(最小圈表示交换阳离子)

a. 高岭石或蛇纹石;b. 滑石或叶蜡石;c. 白云母;d. 绿泥石或蛭石;e. 多水高岭石;f. 蒙脱石

2.1.5 架状结构硅酸盐矿物

架状结构硅酸盐矿物是硅(包括硼、铍等)氧四面体共四个角顶连接而成的三度空间的骨架,其中的每个氧与两个硅相联系,因此所有的氧均是惰性的。骨架中当部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替代时,形成 $[AlO_4]$ 四面体,这时正电荷的不足主要由一些低电价、大半径的阳离子如 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Ba^{2+} 来补偿,这些阳离子与带有部分剩余电荷的氧离子的结合,从而使该类型矿物形成一个比较空旷但非常稳固的晶体结构。在架状结构硅酸盐矿物中,由于化学成分的差异,如各矿物中 Si 与 O 搭配数目的不同、Al^{3+} 替换 Si^{4+} 的数目不同、阳离子种类和数目不同,以及是否存在附加阴离子(Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、F^-、OH^- 等)和附加阳离子(Na^+、Ca^{2+})或者含有结晶水等,此外,还由于 $[SiO_4]$ 间的排列方式不同,因此四面体在三

地信网论坛
BBS.35001.COM

度空间不同方向上的排列密度有时各不相同，架状结构硅酸盐矿物有许多不同的矿物。当硅氧四面体形成四环或六环等轴状骨架时，就形成了方钠石型和方沸石型矿物；当硅氧四面体以六环或双层环为结构单元彼此相连成架状结构时，就形成了霞石族、钙霞石族、菱沸石族以及毛沸石和菱锌沸石族矿物；当四环链彼此相连成架状时，就构成了长石族、方柱石族、钠沸石族和硅锆钠石族矿物；此外架状结构硅酸盐矿物还有以$[SiO_4]$四面体三环和$[TiO_6]$八面体或$[ZrO_6]$八面体相连成架的形式，如蓝锥矿族和钠锆石族矿物。

各类结构硅酸盐矿物晶体化学特征比较如表 2-1 所示。

2.2 硅酸盐矿物的浮游性与晶体结构及表面特性研究概况

利用硅酸盐矿物的晶体化学原理来分析矿物浮游性与矿物晶体结构和表面特性的关系，国内外都有一些研究。下面按硅酸盐矿物晶体结构类型分述国内外在这方面的研究状况[4]。

2.2.1 岛状结构硅酸盐矿物

岛状结构硅酸盐矿物的结构特点决定了矿物的解离一般都在阳离子（Al^{3+}、Fe^{2-}、Mn^{2+}、Mg^{2-}、Ca^{2+}等）占优势的表面产生，解离后使矿物表面处于高能状态，亲水性强，易吸附带相反电荷的阴离子捕收剂[5]。这类矿物解离时 Si —O 键极少断裂。由于矿物解离表面存在金属阳离子，因此矿物的零电点总地来说比其他结构类型硅酸盐矿物要高，零电点为 4～8。表现在浮选上，用阴离子捕收剂浮选时具有一定的可浮性。在矿浆中由于矿物表面金属阳离子本身具有键合 OH^- 的能力，因此矿物表面带负电，用阳离子捕收剂十二胺浮选也可以获得较好的效果。Manser[6]通过实验证实了上述观点。他通过对岛状结构硅酸盐矿物锆石、红柱石、橄榄石等可浮性的研究表明，该类矿物用阳离子捕收剂十二胺浮选效果良

地信网论坛
BBS.35001.COM

好，但对 pH 值较敏感，添加氟离子能活化矿物的浮选。用阴离子捕收剂油酸钠浮选这类矿物时，尽管浮选区域较窄，但与其他结构类型硅酸盐矿物的可浮性相比，具有最大的浮选趋势。

文献[7]报道了镁橄榄石的结晶特性和表面不均匀性对其可浮性的影响。研究表明，矿物晶体的结晶程度越差，矿物表面的不均匀性就越大，其可浮性也就越差。但把这些不均匀性较大的矿物用酸处理后，发现镁橄榄石的均质度增加，矿物的可浮性也得到了改善。

Cases[8]研究了蓝晶石、锆石、石榴子石等岛状硅酸盐矿物与捕收剂作用时浮选行为与矿物零电点的关系，认为这些矿物的浮选行为明显受到矿物静电相互作用的制约。Purcell 等通过研究也得出橄榄石的浮选符合静电因素，说明岛状结构硅酸盐矿物与阴离子捕收剂（如油酸钠）作用时，主要以静电物理吸附为主。

2.2.2 环状结构硅酸盐矿物

环状结构硅酸盐矿物解离时，一般沿由金属阳离子连接的环间断裂，同时环也有一些破坏，因此解离表面暴露了一些金属阳离子。另外，由于有少许 Si—O 键断裂，表面还暴露一些 Si^{4+} 和 O^{2-}。一方面 Si^{4+} 能键合水中的 OH^- 基，另一方面起充填作用的阳离子溶解，使阳离子与水中的 H^+ 吸附在原来与充填阳离子相联接的 O^{2-} 上，以上这两种因素导致矿物表面带负电，因此与岛状结构硅酸盐矿物相比，零电点要低，一般在 pH＝3～4 的范围内。表现在浮选时环状硅酸盐矿物能用阳离子捕收剂进行浮选，同时由于其金属阳离子区域的存在，因此用阴离子捕收剂浮选时也具有一定的可浮性[5]。

Manser[6]对绿柱石可浮性的研究表明，绿柱石用阴离子捕收剂油酸钠浮选时效果良好，但对 pH 值的变化十分敏感，氟化物对浮选可产生较大的抑制作用。用阳离子捕收剂十二胺浮选时，绿柱石具有中等浮游性，对 pH 值变化不敏感，添加氟化物可产生活化作用。吕永信等[9,10]认为，采用阴离子捕收剂浮选时，绿柱石属难

地信网论坛
BBS.35001.COM

浮矿物，需经酸碱处理或多价阳离子活化后才具有良好的可浮性。Viswanathan[11]认为在酸性及弱酸性条件下，当采用油酸钠做捕收剂时，经 HCl 处理后的纯净绿柱石可浮性很好。张忠汉[12]研究了绿柱石的晶体化学与其可浮性关系，他通过详细分析绿柱石的晶体结构，认为当绿柱石沿(10$\bar{1}$0)和(0001)面解离时，解理面有金属阳离子区和带高负电荷的硅酸盐环，少数硅氧键可能断裂。当垂直于环平面沿环间断裂及沿上下环间断裂时，金属阳离子区中 Be—O、Al—O 键断裂，从而使 Al^{3+}、Be^{2+} 外露，这有利于绿柱石用阴离子捕收剂进行浮选。通过俄歇电子能谱对矿物表面进行分析证明绿柱石解离表面暴露出较多的是 Al^{3+}，Be^{2+} 也有一定的暴露，但数量相对较少。

2.2.3 链状结构硅酸盐矿物

链状结构硅酸盐矿物主要由单链的辉石类和双链的闪石类矿物为代表。该类矿物解离时，有 Si--O 键和其他化学键断裂。在水溶液中，由于矿物表面能吸附 OH^- 或表面阳离子与 H^+ 形成交换等因素，形成一个依赖于 pH 值的负电荷表面。因此该结构类型的硅酸盐矿物零电点要比岛状结构硅酸盐矿物的零电点低，约为 3，这类硅酸盐矿物易用阳离子捕收剂浮选[5]。

Manser[6]通过对普通辉石、锂辉石和透辉石浮游性的研究表明，链状结构硅酸盐矿物用阳离子捕收剂浮选时可浮性良好，但对 pH 值的变化较为敏感，氟化物很难活化这类矿物。用阴离子捕收剂浮选时，不管是否存在氟化物调整剂，这类矿物基本不浮。

作者[13,14]以矿物晶体化学理论为基础，研究了单链结构的硅酸盐矿物霓石($NaFe[Si_2O_6]$)的晶体结构与表面特性及可浮性的联系。霓石的$[SiO_4]$四面体以共角顶氧的方式沿 c 轴方向连成无限延伸的硅氧四面体链，而 Fe^{3+} 以$[FeO_6]$八面体形式同样沿 c 轴方向形成延伸的八面体链并且依靠 Na 和 O 与$[SiO_4]$链组合连接成“I”形杆的结构。通过测试及理论计算表明，由于 Na--O 键弱于 Fe—O 键，矿物破裂时 Na--O 键先断裂，其次有 Fe—O 键和

地信网论坛
BBS.35001.COM

Si—O键的断裂，因此破裂的表面有较多的氧、钠及少量硅和铁，俄歇电子能谱的研究结果证实了上述结果。在溶液中，表面起平衡电荷作用的碱金属钠离子与液相中氢离子互相交换，使 H^+ 吸附在矿物表面氧区，而硅和铁离子一端吸附 OH^-，使霓石破裂表面键合大量的羟基。因此，霓石在较大的 pH 值范围内带负电，零电点很低，可用阳离子捕收剂十二胺很好地浮选，而用阴离子捕收剂油酸钠浮选时可浮性较差。另外，还研究了粗晶霓石和细晶霓石可浮性的差异。研究表明，用十二胺浮选时，粗晶霓石比细晶霓石难浮，认为这种差异是矿物中含钙量的不同引起的。细晶霓石钙少钠多，粗晶霓石钙多钠少，当霓石破裂时，粗晶霓石在矿物表面必然富集较多的 Ca^{2+}，造成其零电点较高，用十二胺浮选时的浮游性下降。

文献[12]报道了锂辉石的晶体结构与矿物解离后断裂面的性质及可浮性的关系。通过对 Li—O 和 Al—O 键静电引力和共价键成分及强度的计算表明，Li—O 键要弱于 Al—O 键，故链间解离时 Li—O 键断裂，矿物表面暴露了较多的 Li^+。对锂辉石表面进行俄歇电子能谱测定证实，矿物表面有较多的 Li^+，而 Al^{3+} 相对较少。由于 Li^+ 离子半径大，离子电荷少，因此对阴离子捕收剂吸收能力较少，以上原因造成锂辉石用阴离子捕收剂油酸钠浮选时，可浮性较差。

Palmer 等[15]研究了蔷薇辉石浮选行为与其零电点的关系。研究表明，蔷薇辉石的浮选效果与矿物零电点无关，说明辉石矿物与阴离子捕收剂的作用可能是由于阴离子捕收剂与矿物表面的金属离子键合，发生化学吸附所致，并认为这种吸附形式与矿物表面上阳离子的羟基络合物有直接关系。Fuerstenau 和 Palmer[16]用油酸盐浮选时也发现了表面羟基络合物的作用。

2.2.4 层状结构硅酸盐矿物

层状结构硅酸盐矿物由于其化学成分及晶体结构的复杂性，因此使矿物解离后表面性质差异很大。如高岭石属两层结构硅酸

地信网论坛
BBS.35001.COM

盐矿物，由硅氧四面体层和铝氧八面体层组成，两层间依靠氢键互相联接，矿物解离时主要沿层间断裂，因此矿物解离后棱上由于Si—O键发生断裂主要存在Si^{4+}和O^{2-}；面间氢键发生断裂，因此面上含有O^{2-}和OH^-，造成矿物表面亲水，天然可浮性差[15]。

对于三层结构的叶蜡石和滑石，三层夹心为电中性，而晶体由范德瓦耳斯力结合在一起。由于矿物解离时夹心破裂使表面仅有一些破裂的残余键，呈现非极性。因此矿物具有很好的疏水性，仅用起泡剂就能得到足够的回收率。Brien，Kan[17]和Chander[18]测定了滑石的ζ电位表明，在pH值为3～10的范围内，ζ电位为负值，说明棱边的行为与SiO_2相似，而与$Mg(OH)_2$的性质无关。Woodfill[19]及Mchardy和Salman[20]研究了无捕收剂时滑石的浮选回收率与pH值的关系，发现在pH—5.2～7.3时，滑石的回收率很低。而Woodfill发现滑石的浮选回收率在pH—3时为最高，当pH>3时则迅速下降。研究还表明，当pH>9～10时，滑石的ζ电位突然降低，这是由于滑石矿物表面与水中的氢氧根离子反应引起的。

云母族硅酸盐矿物也为三层结构硅酸盐，其结构中一些Al^{3+}类质同象替换硅氧四面体中的Si^{4+}，因此夹心面带一个受单位层间阳离子补偿的电荷。层间依靠12配位的碱金属离子互相联系，键较弱且离子具有活性，因此矿物解离后在水溶液中表面带有不依赖于pH值的较高的负电荷，使其在低pH值时也可使阳离子捕收剂覆盖在负电荷区而使矿物疏水。文献[21]认为云母层面上的双电层是一种恒电荷系统，仅依赖于与同晶格离子交换的类型和程度。美国Zheng和Lin[22]研究了钡氟金云母的晶体结构对矿物表面特性的影响。钡氟金云母属三层结构的硅酸盐矿物，为两个$[SiO_4]$四面体夹一层Al(Mg)—OH(F)—O的八面体层的“三明治”结构，由于用于中和负电荷的金属阳离子充填于夹层中，键力较弱，因此解离沿着此层即(001)面进行，解离后阳离子同等分布在破裂的两个新表面上。在水溶液中，矿物表面的阳离子能溶解并与H^+进行交换，使表面带负电荷。实验还表明，钡氟金云母中钡

地信网论坛
BBS.35001.COM

的含量越大，Ba—O 键越长，造成晶胞体积越大，[SiO_4]层间距也越大，从而使离子堆积相对越松散，此时矿物表面的 Ba^{2+} 更容易从表面释放到溶液中，因此导致矿物表面带有更大的负电荷，使矿物与阳离子捕收剂极性基团间发生较强的作用。

蛇纹石族硅酸盐矿物结构中氢氧镁石层与硅氧四面体层以 1∶1的形式连接成构造单元层，层间依靠范德瓦耳斯力联系在一起，矿物本身很松散。矿物解离发生在氢氧镁石层间，使其表面分布有大量镁和氢氧基团。因此矿物可用阴离子捕收剂浮选，但由于其表面水化作用强，可浮性较差。Smith 和 Trivedi[23]研究了纤纹石表面零电点与老化时间的关系，研究表明经过 50d 的老化，纤蛇纹石的零电点由原来的 11.7 降到 8.6，说明构成表面的$Mg(OH)_2$层会在溶液中逐渐溶解。

绿泥石型层状硅酸盐矿物也为三层结构，由于层中铝硅比的增加，使其离子电荷充足，金属离子更适于在层间以键合配位形式存在，通过“水镁石型”层来达到键合的目的。在“水镁石型”层中有三分之一的 Mg^{2+} 已被 Al^{3+} 所替换，而产生一个带正电的$[Mg_2Al(OH)_2]^+$层。该矿物解离后，表面存在水镁石层破裂的键，使矿物表面具有交错带电的碎面，从而使阴阳离子捕收剂更容易吸附，故绿泥石具有较大的浮选范围。

2.2.5 架状结构硅酸盐矿物

架状结构硅酸盐矿物中每个硅氧四面体与 4 个硅氧四面体共角顶，联结成三维空间无限延伸的架状结构。该类矿物解离时，在水溶液中必定会造成大量的 Si—O 和 Al—O 键断裂，从而在新产生的表面形成带负电荷的晶格和活泼的 SiOH 和 SiO^- 区域，矿物零电点低，pH 值为 2 左右，所以用阴离子捕收剂浮选时几乎完全不浮游，而用阳离子捕收剂时，浮选的 pH 值范围较宽[5]。

Manser[6]研究钠长石、石英和正长石等架状结构硅酸盐矿物的可浮性时指出，用阴离子捕收剂浮选这类矿物时可浮性最差，但用阳离子捕收剂时浮选效果很好。

地信网论坛
BBS.35001.COM

刘亚川[24]在研究长石和石英浮选分离时，从晶体化学角度分析了两者差异，研究认为，长石中铝氧四面体对硅氧四面体的取代是两者晶体化学和表面性质差异的主要原因。在长石结构中，由于铝对硅的取代，使晶格间隙中引入了补偿电价的大半径阳离子钾和钠，这些阳离子溶于水后，给长石表面留下带负电的空穴；铝氧四面体对硅氧四面体的取代，造成长石晶体中各向连接力不平衡，从而在平行于硅氧链的方向形成两个较好的解理面，解理面上断裂的 Si- O 键数量少，极化程度较低；铝氧键长大于硅氧键，使长石的晶体结构强度比石英低；另外，长石表面铝原子的化学活性比硅原子高，与之相连的氧原子的化学活性也比与硅原子相连的氧原子高。长石和石英这些结构的差异造成两者矿物表面荷电机理的不同及浮选性质的差异，在此基础上提出了石英、长石分离的二步捕收浮选新技术。戴强等[25]也分析了石英、长石浮选分离的各种方法，并提出了如何利用长石解离表面 Al^{3+} 的浮选活性是浮选分离石英、长石的关键。

Ревнивцев[26]利用改变性质和结构相近的钾长石和斜长石的晶格缺陷来实现两者的分离。研究中发现在细磨这两种矿物时，与水接触后在两种长石晶格表面产生的钠、钾、钙阳离子的溶解动力学特征有差异，导致两种矿物的表面电荷状态不同，使浮选药剂对它们的吸附作用不同，从而实现了这两种矿物的浮选分离。

在水溶液中，由于石英解离时大量 Si- O 键断裂，使矿物表面带有大量的负电荷，因此宜用阳离子捕收剂十二胺进行捕收。高桥克侑[27]通过 CNDO/2 分子轨道法从理论上进行了研究，得出了与浮选实践相吻合的结果。

总之，不同结构类型的硅酸盐矿物的可浮性与其晶体结构和化学组成密切相关。矿物化学组成和晶体结构的差异导致矿物解离后表面性质各异，进而使矿物的可浮性不同。有的硅酸盐矿物化学组成相同，但由于结晶特性不同，因此使矿物表面特性和可浮性产生差异。如夕线石、蓝晶石、红柱石这三种矿物的分子组成相同，分子式均为 Al_2SiO_5，但矿物的晶体结构不同。蓝晶石和红柱石属

地信网论坛
BBS.35001.COM

岛状结构硅酸盐矿物，而夕线石属链状结构硅酸盐矿物。Smolik[28]研究了这三种矿物的结晶特性与零电点的关系，如表2-2所示。可见，矿物体相中或解离表面铝的成分越少，零电点越低。李筱晶[29]认为这三种矿物结构的差异导致了它们浮选行为的不同。董宏军[30]研究了蓝晶石类同质异相矿物的结构与浮选行为的关系，并提出了金属离子活化矿物表面的吸附沉淀百分数的概念。

表 2-2　夕线石、红柱石和蓝晶石的结晶特性及零电点

矿物	电泳法零电点	体积的 Al－O/Si－O（键密度）	流动电位法零电点	解理面	解理面的 Al/Si 值
夕线石	pH6.8	2.5	pH2.8	(001)	2
红柱石	pH7.2	2.7	pH7.8	(110)	3
蓝晶石	pH7.9	3.0	pH7.9	(100)和(010)	3

参 考 文 献

1　佐尔泰 T，斯托特 J H 著. 施倪承等译. 矿物学原理. 北京：地质出版社，1992

2　王濮等编著. 系统矿物学(中). 北京：地质出版社，1984

3　潘兆橹主编. 结晶学与矿物学(下). 北京：地质出版社，1994

4　孙传尧，印万忠. 关于硅酸盐矿物的可浮性与其晶体结构及表面特性关系的研究. 矿冶，1998(3)：22～28

5　Fuerstenau D W. 硅酸盐矿物结晶化学、表面性质和浮选行为. 国外金属矿选矿，1978(9)：28～15

6　Manser R M. Handbook of Silicate Flotation. England，DOB.Sevices LTD.，1975. 国外金属矿选矿，1979，(7)：20～37；1979，(8)：7～23

7　J. Mining and Metal. Process. Inst. Jap.，1989，103(14)：33～39

8　Cases J M. J. De Chimie Physique，1967，64：1101～1107

9　吕水信，幸伟中，李金荣. 概论锂辉石和绿柱石矿石浮选理论与实践. 有色金属(月刊)，1965，(6)：14～18

10　Fuerstenau M C et al. The role of iron in the flotation of some silicates. Trans. Soc. Min. Eng. (AIME)，1976，235：321～328

11　Viswanathan K V et al. The role of inorganic ions in the flotation of beryl. Trans. Soc. Min. Eng. (AIME)，1965，(3)：282～286

12　张忠汉. 关于绿柱石锂辉石活化和抑制规律及其机理的研究[硕士学位论文]. 北

地信网论坛
BBS.35001.COM

京:北京有色金属研究总院,1982

13 孙传尧,印万忠. 用络合侵蚀浮选法分离萤石和铁矿物. 有色金属(季刊),1982,(2):42~51

14 孙传尧. 分离钙铁矽酸盐萤石和铁矿物新方法 —络合侵蚀浮选法[硕士学位论文]. 北京:北京矿冶研究总院,1981

15 Palmer B R, Gutierrez B, Fuerstenau M C. Trans. AIME, 1975,258:257~263

16 Fuerstenau M C,Palmer B R. Flotation. AIME,1976:148~196

17 Brien F B and Kan G. Trdnd Engineering. Univ. of Washington, 1968, 20:8

18 Chander S, Wie J M,Fuerstenau D W. AICNE Stmposium Series, 1975, 71: 183~188

19 Woodfill J C. M. S. Thesis. College of Engineering, Univ. of Washington, 1968,20:8

20 Mchardy J and Salman T. Trans. IMM,1974, 83:25~30

21 Van Olphen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Interscience, New York, 1963

22 Zheng X P, Lin H K. Effect of Mineralogical Properties of Synthetic Mica on Its Flotability, Minerals and Metallurgical Processing, 1994,(2):20~25

23 Smith R N, Trivedi N. Trans. AIME, 1974,255:69~74

24 刘亚川. 长石石英浮选分离新技术及其机理研究[博士学位论文]. 沈阳:东北大学,1993

25 戴强等. 石英长石浮选分离的进展. 非金属矿, 1996,(2):16~21

26 Ревницев Н Н. 工艺矿物学在选矿中的应用. 矿产资源综合利用. 1983,(1):56~60

27 高桥克侑. 用分子轨道法对十二烷基胺同石英相互作用的解析——捕收剂和抑制剂在金属及矿物上的吸附作用. 国外金属矿选矿. 1986,(6):29~36

28 Smolik J J, Harman, Fuerstenau D W. Trans. AIME. 1966. 235:367~375

29 李筱晶. 红柱石浮选特性及药剂作用机理研究[硕士学位论文]. 武汉:武汉工业大学,1990

30 董宏军. 蓝晶石类同质异相矿物结构与浮选行为的研究及产品开发[博士学位论文]. 长沙:中南工业大学,1993

地信网论坛
BBS.35001.COM

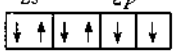
3 硅酸盐矿物的化学键

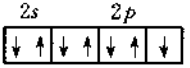
原子(或离子)可结合成分子和晶体,原子间比较强的结合力称为化学键,这种结合力比范德瓦耳斯力要大得多。化学键的键型可大致分为离子键、共价键、金属键三种基本类型。在硅酸盐矿物结构中,大量存在的是 Si—O 键和 Al—O 键以及其他金属阳离子与 O 形成的 M—O 键。由于矿物的解离总是在结构中键力最弱的部位发生,因此对其结构中这些键的了解,有助于掌握矿物解离的方向,从而可以了解和预测矿物破碎后的表面特性及其浮游性。以下将结合某些研究结果作简要介绍。

3.1 硅酸盐矿物结构中 Si—O 键的性质

$[SiO_4]$四面体是硅酸盐矿物的基本结构单元,了解 Si—O 键,对深入了解各类结构的硅酸盐矿物很有必要。

在$[SiO_4]$中,氧具有很高的电负性,同时它的第一和第二电子亲合能有很大的差值,因此当氧和其他元素结合时可以出现一个单电子和一个负电价($O^{\downarrow -}$)的状态,表示如下[1]:

$O(1s^2 2s^2 p^4)$:$O^{\downarrow\uparrow 0}$ 

$+e \rightarrow O^{\downarrow -}$ 

$O^{\downarrow\uparrow 0}$为氧原子基态,元素符号上的"↓"表示不成对的电子,"0"表示正负电荷数相等。当它与其他元素结合时,获得一个电子 e,则形成 $O^{\downarrow}$,即具有一个单电子和一个负价状态。

在硅酸盐矿物结构中,Si—O 键的性质与结构中其他阳离子存在的情况以及 Si∶O 比值有关。在不同类型的硅氧骨干中 Si∶O 比值如表 3-1 所示。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3-1　不同类型硅氧骨干的 Si：O 比值

骨干	岛状		环状	链状		层状	架状
	孤立四面体	双四面体		单链	双链		
基本结构单元	SiO_4	Si_2O_7	Si_3O_9	SiO_3	Si_4O_{11}	Si_4O_{10}	SiO_2
Si：O 比值	1：4	2：7	1：3	1：3	1：2.75	1：2.5	1：2

从表 3-1 可以看出，从孤立四面体至架状骨干 Si：O 比值由 1：4 递增至 1：2，表明在 Si—O—M（M 为骨干外阳离子）的关系中，Si—O 键的作用递增，而 O—M 键的作用递减，从而使 Si 离子化的趋势逐渐增强。

在孤立[SiO_4]四面体骨干的硅酸盐矿物中，$4O^{1-}$ 与 Si^{4+} 成共价结合，其负电荷则与 Mg^{2+}、Fe^{2+} 等阳离子成离子键结合。

在具有环或单链[SiO_3]硅氧骨干的硅酸盐矿物中，$3O^{1-}$ 与 Si^{4+} 形成三个共价键和一个离子键，而另两个有效负电荷则与骨干外的阳离子形成离子键结合。

[Si_2O_7]双四面体骨干，介于上述两种情况之间，即 $7O^{1-}$ 与 $Si^{4+} + Si^{3+}$ 以七个共价键和一个离子键结合，并以六个负电荷与骨干外的阳离子形成离子键结合。

在具有架状结构的矿物石英（SiO_2）中，$2O^{1-}$ 与 Si^{4+} 以两个共价键和两个离子键相结合。但在具有架状结构的铝硅酸盐矿物中，必有部分 Si^{3+} 被 Al^{3+} 类质同象替换，从而有一个有效负电荷与骨干外的碱金属或碱土金属等低价阳离子成离子键结合。

双链[Si_4O_{11}]及层状[Si_4O_{10}]骨干，介于单链及架状之间，双链硅酸盐矿物中硅原子的 3/4 呈 Si^{3+} 状态，1/4 呈 Si^{4+} 状态；层状结构硅酸盐矿物中硅原子呈 Si^{3+} 和 Si^{4+} 状态各为1/2。

在硅酸盐矿物基本结构单元[SiO_4]四面体中，单个的 Si—O 键长在 0.157～0.172nm 之间，平均键长与氧的配位数有关，当氧的配位数为 2 时，Si—O 键平均键长为 0.1608nm，氧配位数为 3 时平均键长为 0.1622nm，在氧配位数为 4 时，平均键长为 0.1638nm。在各类结构硅酸盐矿物中，硅氧四面体 Si—O 键的平

地信网论坛
BBS.35001.COM

均距离为：架状结构 0.1605nm，层状结构 0.162nm，岛状结构 0.163nm。

当[SiO_4]四面体中 Si 被 B^{3+}、Be^{2+}替换时，Si—O 键长缩短，而 Si 被 Al^{3+}、Fe^{3+}、Ti^{4+} 替换时 Si—O 键长增加。Si—O 键长还受 M—O 键强(M 为骨干外阳离子)、氧原子配位数和 Si—O—Si 键角的影响。在硅酸盐矿物的 Si—O—M 中，金属原子也要吸引氧原子，并与硅原子相抗争。对于一个特定的氧原子而言，联系的 M 越多(配位数越大)、M—O 键强越强，则 Si—O 键愈弱，Si—O 键越长。

连接到 Si—O 键氧原子上的另一硅原子，由于它的高价，因此对 Si—O 键的削弱更大。在硅酸盐矿物中当一个氧原子与两个硅相联结时，氧电价已饱和，称为惰性氧或桥氧。当氧原子只与一个硅相联结时，称为活性氧(非桥氧)或端氧。在 $Si—O^{桥}—Si—O^{非}$ 中，$Si—O^{桥}$ 比 $Si—O^{非}$ 的键长平均长约 0.0025nm。在具有孤立[SiO_4]四面体的岛状结构硅酸盐矿物中(如石榴子石、橄榄石等)，只有非桥氧 Si—$O_1^{非}$；在单链结构硅酸盐矿物中(如辉石)，每个[SiO_4]四面体具有两个桥氧(分别属于两个四面体中的每一个)和两个非桥氧：[$SiO_2^{桥}O_2^{非}$]；在双链结构硅酸盐矿物中(如角闪石)，每一个硅氧四面体中仅有一个非桥氧，其余三个为桥氧，即在双链(Si_4O_{11})中有：[$Si_4O_5^{桥}O_6^{非}$]；在层状结构硅酸盐矿物中，每个硅氧四面体中有三个氧是桥氧，只有一个氧是非桥氧：[$Si_2O_5^{桥}O_2^{非}$]；在架状结构硅酸盐矿物中的氧都是桥：[$SiO_2^{桥}$]。桥氧键($Si—O^{桥}—Si$)基本上是共价性的，而非桥氧的键($Si—O^{非}—Si$)有双重特性：与八面体阳离子 M 成的键基本上是离子键，而与 Si 的成键接近于硅与桥氧的键。化学键状态的这种差异反映在 Si—O 键长的变化上，在桥氧和非桥氧都存在时，$Si—O^{桥}$ 键长要比 $Si—O^{非}$ 键长要大。如透辉石中，Si—$O^{非}$ 键长为 0.1602nm 和 0.1585nm，平均为 0.1594nm，但 Si—$O^{桥}$ 的键长为 0.1664nm 和 0.1687nm，平均为 0.1676nm。

然而，在单一类型的氧结构中，也出现键长的变化，如在架状结构的钙长石中，单个 Si—$O^{桥}$ 键长从 0.1559 到 0.1646nm 之间

地信网论坛
BBS.35001.COM

变化，其平均键长取决于最邻近的 Ca 原子的数目：具有两个 Ca 时，平均键长为 0.1632nm，具有一个钙时为 0.1622nm，没有钙时为 0.1588nm。因此，在硅酸盐矿物中，除了氧的桥式或非桥式特性之外，它的平均配位数也是有意义的。

进一步研究指出 Si-O 键长还取决于 Si-O—Si 键角和邻接的非四面体阳离子的类型。Si-O 键长与 Si-O-Si 键角之间的相关关系与氧原子轨道的 $s-p$ 杂化作用有关，较大的 Si-O—Si 角，对应于氧的 $s-p$ 杂化态中有较多数量的 s 轨道，当 s 轨道的数量越多时 Si—O 键长就愈短。

当 SiO_4 四面体相互以共角顶相联时，Si-O-Si 键角的变化很大。例如，对于具有架状结构的 SiO_2 来说，在其等轴晶系的变体方石英，Si-O-Si 键角为 180°。在硅酸盐矿物中，目前已发现的最小 Si-O—Si 键角为 114°，存在于羟硅铍石 $Be_4[Si_2O_7](OH)_2$。

表 3-2 SiO_4^{4-} 的分子轨道图计算结果

	MO	E, a. u.	Si			O		
			C_{3s}	C_{3p}	C_{3d}	C_{2s}	$C_{2p\sigma}$	$C_{2p\pi}$
I	$1a_1$	−0.327	0.38		—	0.92	0.13	-
	$1t_2$	−0.308	—	0.29	0.23	0.93	0.03	0.04
II	$2a_1$	0.270	0.74	—	-	−0.39	0.55	-
	$2t_2$	0.364		0.66	0.33	−0.32	0.45	0.39
III	$1e$	0.432	—		0.35	—	—	0.94
	$3t_2$	0.468	—	0.10	0.49	−0.12	0.13	−0.85
IV	t_1	0.579	—	—				1.00

I. 较低的成键分子轨道主要由配位(氧原子轨道)体形成的，并且主要由氧的 $2s$ 轨道($1a_1$ 和 $1t_2$)构成的。

II. 强成键分子轨道($2a_1$ 和 $2t_2$)是硅 $3s$ 和 $3p$ 轨道(与硅的 $3d$ 轨道混合)和氧的 $2p$ 轨道组成的，这些分子轨道是主要的化学成键轨道。

III. 弱成键分子轨道(基本上是 $d-p$ 成键)主要是由氧 $2p$ 轨道与少量的硅 $3d$ 和 $3p$ 轨道形成的($1e$ 是纯 π 分子轨道，$3t_2$ 是 σ,π 轨道)。

IV. 非键分子轨道 t_1 是由氧的 $2p$ 轨道形成的，它是最后被占据的轨道，它的能量确定了 SiO_4^{4-} 的电离势。

V. 在表中未表示出的反键分子轨道基本上是由 Si 原子轨道($4t_2, 2e_2, 3a_2, 5t_2$)形成的。

地信网论坛
BBS.35001.COM

的硅氧双四面体之中。Si－O 键的离子性愈强，由于 Si 离子的斥力，因此 Si－O－Si 键角愈大。较小的 Si－O－Si 键角存在于双四面体或环状骨干中，它们的 Si－O 键具有更强的共价性。

某些研究者利用分子轨道理论研究了 Si—O 键的特点。

文献[2～3]报道曾用 Wolfsberg－Helmholz（或推广的 Hückel）方法对规则四面体对称的 SiO_4^{4-} 进行分子轨道计算，通过计算的分子轨道图对 SiO_4^{4-} 中的化学键进行描述。SiO_4^{4-} 中化学键的分子轨道描述示于图 3-1 和表 3-2 中。

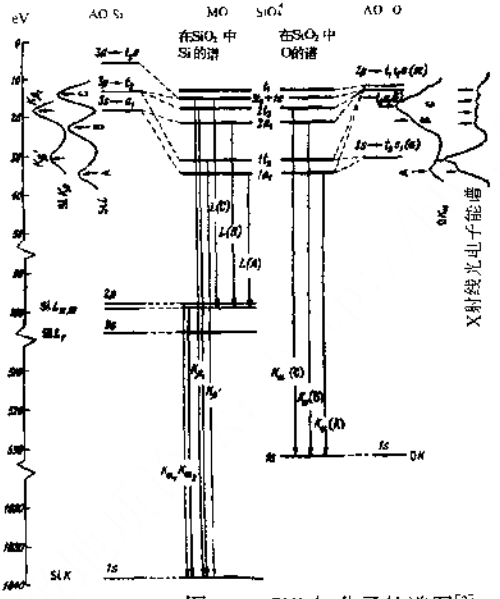


图 3-1　SiO_4^{4-} 分子轨道图[3]

SiK_α，SiK_β，$SiL_{\mathrm{II},\mathrm{III}}$，$OK_\alpha X$ 射线发射光谱和 X 射线光电子能谱

分子轨道图表明，Si 的 3*d* 原子轨道参与了化学键：参与到 $1e_1(s-p_\pi)$、$2t_2$ 和 $3t_2(d-p_{\pi,\pi})$ 分子轨道之中。尽管 Si 的 3*d* 原子轨道参与到化学键中的相对百分数很小，但不能低估它的作用。

由 X 射线发射光谱和 X 射线光电子能谱（ESCA）测定证实了 SiO_4^{4-} 的分子轨道图。在这些谱中谱带的相对强度反映了相应的

地信网论坛
BBS.35001.COM

原子轨道对分子轨道的贡献以及分子轨道对化学键的贡献。

3.2 硅酸盐矿物中金属离子对 Si—O 键影响的量子化学研究

硅酸盐矿物中存在三种不同类型的化学键，即硅桥氧键($Si-O^{桥}$)、硅非桥氧键(或硅端氧键，氧为非桥氧即 $Si-O^{非}$)以及氧与金属离子间的化学键 M—O。M—O 通常属离子键，而 $Si-O^{桥}$ 和 $Si-O^{非}$ 以共价键为主，三种化学键决定了硅酸盐矿物的基本骨架与性质。

在以后的章节中将说明矿浆中的金属离子对硅酸盐矿物浮选的影响。此外，硅酸盐矿物晶格中的金属离子在硅酸盐矿物浮选中也具有重要的作用。研究矿物晶格中的金属离子对硅氧键的影响，特别是不同金属离子对 $Si-O^{桥}$ 和 $Si-O^{非}$ 键的影响，很有意义。

尹周澜、高孝恢、邹祖荣[4]用量子化学方法研究了硅酸盐矿物晶体结构中的金属离子对 Si—O 键的影响。他们认为当用半经验的 CNDO/2 法研究金属离子对硅氧键影响时，由于硅酸盐矿物中电子的局域性，因此计算所用的模型分子不必取得很大，通常用两个[SiO_4]四面体共顶连结即可模拟聚硅酸盐矿物骨架化学键的性质，采用氢原子去饱和悬空键。

金属离子既可以与非桥氧($O^{非}$)配位，也可以与桥氧($O^{桥}$)配位，故可采用如图 3-2 所示的分子模型。四种模型分子都具有 C2v 对称性，其中 M 和 M'分别取 H、Li、K、Rb、Be、Mg、Ca、Sr、Al、Ga、In、Pb、Sc、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Au 等元素，键长、键角如图 3-2a所示，金属离子与氧间距 R(O- M)取两离子半径之和。模型分子 a 可以作为有关 Si- O 键研究的相对标准，用以比较当其中某些氢被 M 取代后各种键的变化，研究键角对 $Si-O^{桥}$ 和 $Si-O^{非}$键的影响。模型分子 b 用于研究非桥氧与金属离子配位时体系各种性质的变化，了解硅酸盐矿物表面的若干行为。模型分子 c 用于研究当金属离子为 $O^{桥}$ 的第三配体时，各种化学键性质的变

地信网论坛
BBS.35001.COM

化和高聚合硅酸盐矿物骨架与金属离子的相互作用。模型分子 d 把 b 和 c 综合起来考察 Si—$O^{桥}$ 键和 Si—O^{+} 键所受的影响。上述模型分子中当用铝原子取代其中一个硅原子时可作为模拟铝硅酸盐进行计算，以对 Al—$O^{桥}$、Si—$O^{桥}$ 等化学键的性质进行讨论。用 CNDO/2 程序进行计算，结果如表 3-3、3-4、3-5、3-6 所示。

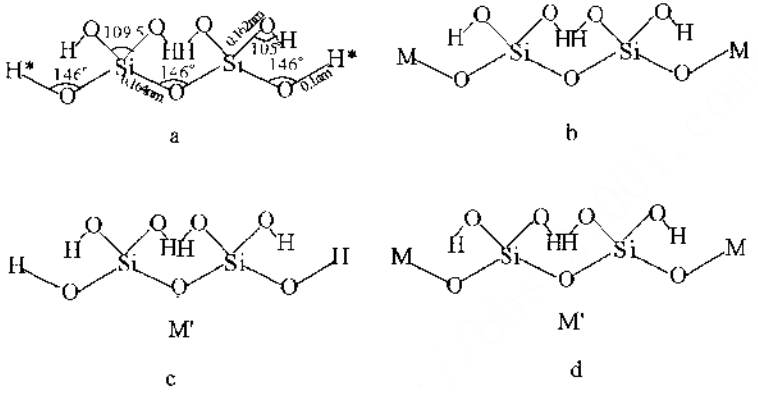


图 3-2 计算的模型分子

表 3-3 计算模型分子 a 及 b 的某些结果(au)[4]

ε(A-B) / M	ε(Si—$O^{桥}$)	ε(Si—$O^{非M}$)*	ε(Si—$O^{非H}$)*	ε(O—H)
H	−0.8069	−0.7497	−0.6558	−0.7283
N	−0.7681	−0.8520	−0.5842	−0.7226
K	−0.7371	−0.8409	−0.5479	−0.7173
Mg	−0.7830	−0.8080	−0.6137	−0.7257
Ca	−0.7429	−0.8381	−0.5530	−0.7182
Al	−0.7924	0.7709	−0.6312	−0.7269
Fe	−0.7943	0.7900	−0.6266	−0.6266

* ε(Si—$O^{非M}$)、ε(Si—$O^{非H}$)分别表示与金属离子及氢离子键合的非桥氧与硅原子间的双原子能。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3-4　计算模型分子 c 的部分结果(au)[4]

ε(A-B) / M	ε(Si—O^{桥})	ε(Si—O^{非})*	ε(A-B) / M	ε(Si—O^{桥})	ε(Si—O^{非})*
H	0.3325	0.7781	Sc	−0.6148	−0.6484
Li	−0.5816	−0.6150	Ti	−0.5862	−0.6485
Na	0.6550	−0.6127	Mn	−0.4722	−0.6301
K	−0.7659	−0.6442	Fe	0.4532	−0.6457
Rb	−0.7958	−0.6463	Co	−0.4325	−0.6452
Be	−0.4386	−0.6578	Ni	−0.4098	−0.6444
Mg	0.5940	−0.6535	Cu	−0.3513	−0.6215
Ca	−0.7510	−0.6433	Zn	−0.7351	−0.6487
Sr	0.7733	−0.6431	Sn	−0.6342	0.6704
Al	−0.5716	−0.6579	Pb	−0.6992	−0.6633
Ga	0.6732	−0.6573	Au	0.7163	−0.6112
In	−0.6318	−0.6652	Na,Na	−0.5988	−0.6138

* 以后表中的 ε(Si—O^{非})均指 ε(Si—O^{非M})。

表 3-5　阴离子对铝硅酸盐中

Si—O^{桥}、Al—O^{桥}、Si—O^{非}、Al—O^{非} 键的影响[4]

ε(A-B) / M	ε(Si—O^{桥})	ε(Al—O^{桥})	ε(Si—O^{非})	ε(Al—O^{非})
	−0.8529	−0.4781	−0.6307	−0.4412
Li	−0.4660	−0.3407	−0.7261	−0.4716
Na	0.5527	−0.4012	−0.5995	−0.4300
K	−0.6648	−0.3819	−0.6018	−0.4626
Rb	−0.7283	−0.4814	−0.5932	−0.4595
Be	0.4460	−0.0812	−0.6378	−0.4780
Mg	−0.6023	−0.2072	−0.6425	−0.4707
Ca	−0.7754	−0.3657	−0.6170	−0.4533
Sr	−0.8026	−0.3910	−0.6144	−0.4523
Mn	−0.3898	−0.2156	−0.6042	−0.4592
Fe	0.4797	0.1217	−0.6467	−0.4506
Co	−0.2573	−0.1900	−0.6068	−0.4662
Ni	0.4359	−0.0814	−0.6482	−0.4672
Cu	−0.4301	−0.0345	−0.6235	−0.4458
Zn	0.7525	−0.3459	−0.6226	−0.4589
Pb	−0.6870	−0.2833	−0.6421	−0.4768
Al	−0.4811	−0.3116	−0.6110	−0.4972
Ga	−0.6586	−0.3685	−0.6220	−0.4778
In	−0.6615	−0.2659	−0.6511	−0.4889
Sc	−0.6159	−0.2753	−0.6696	−0.4999
Sn	−0.5799	0.2258	−0.6607	−0.5028
Fe^{3+}	−0.3976	−0.1668	−0.6546	−0.4823
Au	−0.7175	0.3289	−0.6195	−0.4276

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3-6　计算模型分子 d 的部分结果(au)[4]

	M	ε(Si－O^{桥})	ε(Si　O^{非})	ε(Si　O^{非M})
H	Na	－0.4238	－0.6022	－0.8417
	K	－0.4020	－0.5791	－0.8172
	Mg	－0.4351	－0.6233	－0.8289
	Ca	－0.4058	－0.5810	－0.8116
	Al	－0.3381	－0.6059	－0.7261
	Fe	－0.3453	－0.5958	－0.7369
Na	Na	－0.6502	－0.5857	－0.8033
	K	－0.6440	－0.5479	－0.6858
	Mg	－0.6532	－0.6022	－0.7670
	Ca	－0.6435	－0.5667	－0.7324
	Al	－0.6591	－0.6297	－0.7494
	Fe	－0.6615	－0.6221	－0.7558
Al	Na	－0.5514	－0.5963	－0.8386
	K	－0.5242	－0.5671	－0.8103
	Mg	－0.5534	－0.6193	－0.7833
	Ca	－0.4906	－0.5749	－0.7471
	Al	－0.5683	－0.6237	－0.7514
	Fe	－0.5688	－0.6339	－0.7723

计算标准模型分子的结果如表 3-3 第一行所示，可见Si—O^{非}由于∠Si—O—H 不同，(Si—O^{非H}) = －0.6558au，(Si—O^{非H*}) = －0.7497au，都比(Si—O^{桥}) = －0.8069au 高，因此 Si—O^{桥} 键比Si—O^{非}键更稳定。另外，由于 ε(Si—O^{非H})与 ε(Si—O^{非H*})数据相差很大，这与它们∠Si—O—H 角不同有关，当∠Si—O—非 H* = 146°时，ε(Si—O^{非H*})与 ε(Si—O^{桥})比较接近，因此氧的两个键间夹角即氧的成键状态对 ε(Si—O)双原子能的影响显著。这是由于氧的配键间夹角愈大，氧提供 s 轨道成键的成分愈大，愈有利于成键电子的稳定性，因此在硅酸盐矿物中，氧的各配键间的夹角对硅酸盐矿物稳定性的影响很显著。

对模型分子 c 的计算可以了解，当不同金属离子与 O^{桥} 配位时最邻近的 Si—O^{桥} 键的变化情况。比较表 3-3 和表 3-4 的相关数据可知，O^{桥} 为二配位标准分子中的 Si—O^{桥} 键是所有硅桥氧键中最强的。当任何一个阳离子与 O^{桥} 接近时，都会使 Si—O^{桥} 键发生不同程度的削弱。即如果阳离子为 O^{桥} 的第三配位体，则可能使硅桥氧键断裂，降低聚合度。如果还有金属离子为第四配体，则这种

地信网论坛
BBS.35001.COM

现象更为强烈。如表 3 4 中最后列出的当同时有两个钠分别为 $O^{桥}$ 的第三与第四配体时，其 ε(Si—$O^{桥}$)比只有一个钠为 $O^{桥}$ 的第三配体时明显升高。表 3-4 的数据还表明，在众多的阳离子中，氢作为 $O^{桥}$ 的第三配体使 Si —$O^{桥}$ 键削弱得最厉害，其中 ε(Si—$O^{桥}$)值从 −0.8069au 变化到 −0.3325au，故氢与 $O^{桥}$ 配位，最易使硅桥氧键发生断裂，在硅酸盐矿物中，找不到氢为 $O^{桥}$ 稳定的第三或第四配位的聚硅酸盐矿物。过渡金属为 $O^{桥}$ 的第三配体，也能使 Si- $O^{桥}$键的强度大为降低，其顺序是：Cu＞Ni＞Co＞Fe＞Mn＞Ti＞Sc＞Au＞Zn，故过渡金属进入高聚合硅酸盐矿物中的顺序与上述顺序相反，并且比碱金属与碱土金属困难。碱金属元素与 $O^{桥}$ 配位时使 Si-- $O^{桥}$ 键削弱得最小，而且其离子半径愈大、电负性愈小，对 Si—$O^{桥}$ 键影响愈小。碱土金属离子与 $O^{桥}$ 配位使 Si—$O^{桥}$ 键削弱的程度介于碱金属与过渡金属之间，其顺序与碱金属类似。

如果用一个铝原子取代模型分子 c 的一个硅原子，则成为一个模拟铝硅酸盐的模型分子，计算结果见表 3-5。从表中数据可知，在无金属离子为 $O^{桥}$ 的第三配体时，Si—$O^{桥}$ 键比硅酸盐矿物中 Si—$O^{桥}$ 键还略强，但其中 Al—$O^{桥}$ 键却弱的多。说明铝硅酸盐中的 Si-- $O^{桥}$ 键比硅酸盐矿物中的 Si—$O^{桥}$ 键还难于断裂，而其中 Al $O^{桥}$ 键是很容易断裂的。当有金属离子作为≡Si—O—Al≡中的 $O^{桥}$ 的第三配体时，对 Si--$O^{桥}$ 键也有不同程度的削弱，其顺序大致同硅酸盐中的情况。$O^{桥}$ 的第三配位金属离子对 Al—$O^{桥}$ 键也有显著的削弱，但过渡金属的影响相对来说更大一些。

表 3-6 列出了计算模型分子 d 的若干结果。可见，当 $O^{非}$ 与 $O^{桥}$ 都有金属离子配位时，Si ··$O^{桥}$ 键所受影响仍然由 $O^{桥}$ 上配位金属离子所控制。例如 H、Na、Al 作为 $O^{桥}$ 的配位体后对 Si--$O^{桥}$ 键削弱顺序仍然是 H＞Al＞Na，与模型分子 c 的相对顺序一致，而且端氧上金属离子的变动对 Si--$O^{桥}$ 键的影响在大多数情况下趋于平均化。

因此与 $O^{桥}$ 配位的金属离子能削弱 Si· $O^{桥}$ 键的能力的原因是：第一，金属离子能夺取 $O^{桥}$ 上成键电子。夺取 $O^{桥}$ 上成键电子

地信网论坛
BBS.35001.COM

能力愈大，使 Si—$O^{桥}$ 键上的集居数降低得愈多，Si—$O^{桥}$ 键强度降低的程度愈大。即 ε(Si—$O^{桥}$)随金属原子的电负性 x 的升高而升高。$O^{桥}$ 上第三配体的金属离子削弱 Si—$O^{桥}$ 键的第二个原因是 $O^{桥}$ 有第三配体时，$O^{桥}$ 与 Si 成键的 s 轨道成分降低，不利于 Si—$O^{桥}$ 键上的电子处于更稳定状态。故 $O^{桥}$ 上配位数的增加是削弱 Si—$O^{桥}$ 键的最主要原因。

金属离子对 Si—$O^{非}$ 键的影响分两种情况来讨论：第一种情况是只有 $O^{非}$ 才有金属离子配位，$O^{桥}$ 无第三配位的金属离子；第二种情况是 $O^{非}$ 和 $O^{桥}$ 上均有金属离子配位。

对于第一种情况，即模型分子 b，由表 3-3 可见，当金属离子接在∠Si—O—M=146°时的 $O^{非}$ 上时，电负性小的碱金属、碱土金属使 ε(Si—$O^{非M}$)降低到比 ε(Si—$O^{桥}$)低。即使是电负性较大的元素如氢、铁等接在∠Si—O—M=146°的 $O^{非}$ 上，其 ε(Si—$O^{非M}$)也接近 ε(Si—$O^{桥}$)。因此金属离子尽可能优先与非桥氧配位，尤其是与∠Si—O—M 大的非桥氧配位，过剩的金属离子才与 $O^{桥}$ 配位，这样更有利于整个体系的稳定。当然，在一些聚硅酸盐矿物中，如果有铝、硼元素取代骨架上的硅，由于电荷平衡的要求，因此对 Si—$O^{桥}$ 键削弱不大的元素将同样优先进入聚硅酸盐中与 $O^{桥}$ 配位。另外，金属离子 M 对次邻近键的影响可以忽略，即不论 M 与哪个 $O^{非}$ 配位，ε(O—H)几乎不随 M 而变化。对于第二种情况，对比表 3-3 和表 3-6 的数据可见，除 $O^{非}$ 有金属离子作为第二配体外，$O^{桥}$ 也有金属离子为其第三配体时，对 Si—$O^{非}$ 键无明显影响。

3.3 硅酸盐矿物结构中 Al 及 Al—O 键的性质

Al^{3+} 的离子半径为 0.046nm，与 Si^{4+} 的离子半径(0.039nm)相近。因此，Al 在硅酸盐矿物中有两种不同的配位形式。一是因两者离子半径相近，Al^{3+} 代替 Si^{4+} 的现象较多，此时的 Al^{3+} 配位数为 4，代替 Si^{4+} 形成铝氧四面体参与硅酸盐矿物骨干，这对硅酸盐矿物的晶体结构影响很大。此时形成的硅酸盐矿物称为铝硅酸盐

地信网论坛
BBS.35001.COM

矿物。由于 Al^{3+} 取代 Si^{4+}，因此存在电荷不平衡，需要有阳离子充填来平衡电荷。另一种情况是，四面体骨干全部由 $[SiO_4]$ 四面体组成，Al^{3+} 存在于骨干之外，以六配位的形式组成配位多面体，再以一定的形式（例如以共棱方式）与硅氧四面体连结。此时形成的矿物称铝的硅酸盐矿物。例如高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$。还有一种情况是 Al^{3+} 在同一结构中呈两种形式，$[AlO_4]$ 四面体和 $[AlO_6]$ 八面体同时存在。例如，夕线石的晶体结构是硅氧四面体和铝氧八面体共角顶连接成链，再同 $[AlO_6]$ 八面体共棱结合，称为铝的铝硅酸盐矿物。

Al 之所以能与氧既可以形成四配位又可以形成六配位，其原因是 Al 既可以形成 sp^3 杂化轨道又可以形成 sp^3d^2 杂化轨道。当前一种杂化轨道与氧结合时就形成铝氧四面体，当后一种杂化轨道与氧结合时，就形成铝氧配位八面体。另外由于 Al^{3+} 与 O^{2-} 的半径比为 0.41，极其接近（以 O^{2-} 为配位离子的）正八面体的临界半径比，因此 Al^{3+} 可以处于骨干以外配位数为 6 的 $[AlO_6]$ 八面体中，也可以部分取代 Si^{4+} 处于骨干之中以配位数为四的形式形成铝硅酸根。

Al^{3+} 在骨干中部分取代 Si^{4+} 后所产生的晶体结构效应很重要。由于 Al^{3+} 的电价低于 Si^{4+}，因此在骨干中每引进一个 Al^{3+}，在骨干外就需引入一个 Na^+、K^+ 等一价正离子或半个 Ca^{2+} 等二价正离子，以使晶体在总体上保持正、负电价的平衡。另外，Al^{3+} 取代 Si^{4+} 的另一效应是由于 Al—O 键的键强为 3/4Si—O 键的键强，骨干中 Al 取代 Si 的比例越高，则骨架强度的削弱程度越大。因此从理论上说，在硅铝酸根中，Al 取代 Si 的量不应超过总数的一半。当骨干中引入 Al^{3+} 后，铝氧四面体必将尽可能地分散在硅氧四面体间。对于铝氧四面体与硅氧四面体交接处的桥氧，其键强和应为 $\Sigma S=4/4+3/4=1.75$，偏离 O^{2-} 电价 1/8，未超过鲍林电价规则中对稳定化合物所允许偏离的弹性范围。当骨干中 Al/Si 值超过 1 时，势必要出现铝氧四面体间彼此连接的情况，此时连接两个 Al^{3+} 的桥氧键强和为 1.5，偏离 2 已达 25%，超过了稳定化合物键

地信网论坛
BBS.35001.COM

强和偏差容忍限 16%。

[AlO_4]四面体是一种不稳定的配位形式，在结构中需要由[SiO_4]四面体的支持。因此在具有孤立[SiO_4]四面体骨干的硅酸盐矿物结构中，[AlO_4]难以存在，只有在具有无限延伸的硅氧骨干(链、层、架)的结构中，Al 代 Si 才有可能。而在具有架状硅氧骨干的硅酸盐中，Al 代 Si 是必须的，Al：Si 最高可达 1：1。在硅氧骨干中按照 Al 替代 Si 的易难程度可以列出如下顺序：架状、层状、双链和单链。在晶体结构中，两个[AlO_4]不能相连，否则电荷将难以平衡，同时两个不稳定配位多面体相连将使结构的不稳定性增加。因此，在[AlO_4]之间一定要有[SiO_4]四面体隔开[1]。

在[AlO_6]八面体中，Al—O 键键长为 0.19nm 左右。而在[AlO_4]中，Al—O 键键长为 0.1716nm。因此，在八面体中的 Al—O键要弱于四面体中的 Al—O 键。

3.4 硅酸盐矿物中 M—O 键的性质及阳离子多面体的离子性程度

以上讨论了硅酸盐矿物中 Si—O 键、Al—O 键的性质及晶体结构中的金属离子(M)对 Si—O 键的影响，本节进一步讨论 M—O键的性质及阳离子配位多面体的特征。

在讨论硅酸盐矿物的化学键时，可以把阳离子多面体分成四种类型[3]：八面体，例如[MgO_6]、[FeO_6]、[AlO_6]；近似八面体，例如[CaO_6]、[CaO_7]；多面体，例如[$KO_{7,8,9}$]、[$NaO_{7,8,9}$]和四面体，例如[LiO_4]、[BeO_4]、[AlO_4]等。

在八面体的阳离子中，分为非过渡元素阳离子(首先是镁)和过渡金属阳离子(首先是铁)。它们在晶体结构方面相似，但在电子组态类型及键的状态方面有区别。八面体中，过渡金属原子轨道的顺序为 *d*-*s*-*p*，而非过渡元素的顺序为 *s*-*p*-*d*(Mg 没有 *d* 轨道)，过渡金属和非过渡元素阳离子比例的变化，会强烈地影响矿物的性质。

地信网论坛
BBS.35001.COM

由电子顺磁共振动谱(EPR)的超精细结构参数能确定阳离子多面体中的离子——共价键程度。在 EPR 参数中,超精细结构参数显示出最强烈的与化学键状态的依赖关系,如图 3-3。

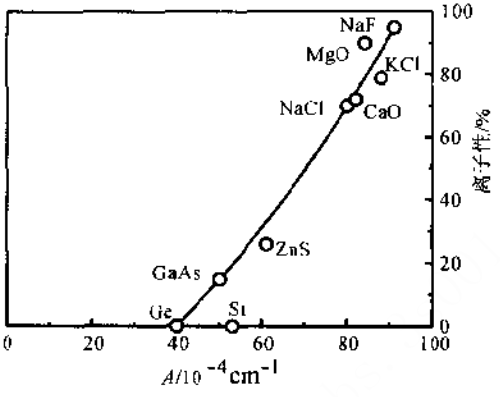


图 3-3 硅酸盐矿物中阳离子多面体的离子性与
电子顺磁共振谱的超精细结构的关系(与几种化合物对比)

在硅酸盐矿物中,最容易观察到超精细结构的是 Mn^{2+}。Mn^{2+} 离子键的状态和超精细结构参数取决于配位离子的类型(按配位体 F—Cl -O- S—Se—Te 系列超精细结构参数急剧减小)和由 Mn^{2+} 所取代的阳离子的成键特征。超精细结构参数较大值对应于较强的离子性。表 3-7 为硅酸盐矿物和某些其他矿物中 Mg—O_6、Ca—O_6 和其他阳离子多面体中 Mn^{2+} 的超精细结构参数值。

通过对表 3-7 的数值进行对比表明:① 大多数 Mg、Ca 阳离子多面体 Mg -O 键和 Ca—O 键的离子性比 NaCl 强,比 NaF 弱,它们的离子性程度为 80%～85%(参看图 3-3);② 在 Ca—O_6、Ca—O_7、Ca—O_8 多面体中,键的离子性状态彼此相近,并且比 Mg -O_6中的离子性强;③ 在硅酸盐矿物中 Mg—O_6 和Ca—O_6键比 MgO 和CaO的离子性强;④ 在硅酸盐矿物中 Mg—O_6 和 Ca—O_6离子性程度接近于在碳酸盐、硫酸盐和磷酸盐中的 Mg-O 和 Ca -O 键;当氟替代氧(以及在某些情况以 OH 替代氧)则超精细结构参数值增高;⑤ 在各亚类和各族硅酸盐矿物中,Mg—O_6

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3-7　在硅酸盐矿物和某些矿物中 Mn^{2+} 的电子顺磁共振谱(EPR)的超精细结构参数/$10^{-4}cm^{-1}$

配位多面体	矿物	A	B	C
$Mg—O_6$	方镁石	81.4		
	镁橄榄石、透辉石、透闪石、滑石	78.8		
	菱镁矿	86.3	87.3	
	白云石	86.3	85.7	
$Ca—O_6$	CaO	84.5		
	方辉石	87.8	87.7	
	白云石	86.8	87.6	
	磷灰石	91.4	89.6	84.0
$Ca—O_7$	磷灰石	72.0	81.6	80.2
	木耐石	89.9		
	鱼眼石	84.9		
$Ca—O_8$	透辉石	85.3	85.6	
	透闪石	87.0	85.4	
	硅硼钙石	88.8		
	白钨矿	88.9	89.5	
$Al—O_6$	刚玉	79.6	78.8	
	锂辉石	83.6	81.7	
$Al—O_4$	透锂长石	70.0		
$Li—O_4$	透锂长石	69.0		

和 $Ca—O_6$ 多面体中化学键的状态很相似;⑥ 在阳离子四面体中 $Li—O_4$ 和 $Al—O_4$ 化学键基本上是共价的,在氧的络合物中它们的共价性最强。但当 Li、Al 与 O 不以四面体配位时,例如,在锂辉石($LiAl[Si_2O_6]$)的晶体结构中,Li—O 键和 Al—O 键的离子键成分会适当增加。

3.5　鲍林(Pauling)规则与硅酸盐矿物的晶体化学

1928～1929 年间,鲍林(Pauling L)在铝硅酸盐的晶体化学研究中取得了很大成就,结合大量复杂多样含氧酸盐的晶体结构信息,总结了一整套关于离子化合物晶体结构的规则,共提出了五大规则[15]。第一规则主要涉及配位多面体的几何、物理特性,即在(每

地信网论坛
BBS.35001.COM

个)正离子周围形成(一个)由若干负离子组成的配位多面体,正、负离子的间距取决于正、负离子半径和,正离子的配位数取决于正、负离子半径比。第二规则(电价规则)涉及一个多面体的顶点能为几个多面体共用的问题,即在一个稳定的离子化合物结构中,每一负离子的电价等于或近似等于从邻近正离子至该负离子的各静电键强度的总和。第三规则涉及相邻配位多面体共用棱和面将降低结构稳定性的问题,即在一配位结构中,多面体间共用棱,特别是共用面的存在会降低这个结构的稳定性,对于高价和低配位的正离子,这一效应尤为突出。第四规则涉及怎样的多面体倾向于不共用其多面体几何元素的问题,即在含有多种正离子的晶体中,以高价正离子为中心的多面体间倾向于彼此不共用其多面体的顶、棱、面等元素。第五规则要求同种离子或离子基团在离子晶体结构中结合方式的类别趋于最少,即晶体中实质不同的组成者的种数趋向于最小。

总之,在鲍林规则的表述中,突出了形成离子配位多面体的原理及制约配位多面体相互连结的规律,同时也联系离子晶体结构的稳定性问题。它将离子晶体结构看做是按照一定方式连结起来的配位多面体的集合,这种配位多面体是以正离子为核心而取各配位负离子的中心为其顶点。即将正离子周围形成的负离子配位体看做是基本的"结构元件",对"结构元件"按一定顺序进行"组装"构成离子晶体[5]。鲍林规则可将硅酸盐矿物晶体化学的层次与线索完全理顺。硅(铝)酸盐的合理分类应以结构中存在不同类别的硅(铝)酸根为基础。硅酸盐矿物中,Si^{4+}是电价高、半径小的正离子,根据第一规则,Si^{4+}按硅氧离子半径比(r^+/r^-为0.37,介于正四面体与八面体临界半径比值之间)选择了配位数低的正四面体配位。Si^{4+}的氧配位数与其电价相等这一特点,决定了Si—O键的键强为4/4=1。而当一个O^{2-}与两个Si^{4+}桥接时恰能使两个Si—O键的键强和与O^{2-}的电价匹配,这正是由第二规则所指明的形成稳定、多核硅(铝)酸根的基础。基于硅氧四面体是以高价正离子为中心的低配位数多面体,硅氧键的离子性成分又不低,因而按

地信网论坛
BBS.35001.COM

第三规则确定了相邻四面体间将不共面、棱的主导倾向，第四规则则表明，在氧硅比等于（或大于）4 的条件下形成含分立的（岛状）正硅酸根的晶体是比较有利的。鲍林规则明确地决定了硅氧四面体的形成及其联结方式。在硅（铝）酸根中，每个硅氧四面体可提供被共用的基点数设为 p，则此值将有五种场合，即 $p=0、1、2、3、4$。当 $p=0、1$ 时对应于岛状结构硅酸根，$p=2$ 对应于环状结构和单链结构的硅酸根，$p=3$ 对应于层状结构的硅酸根，$p=4$ 对应于架状结构的硅酸根，在双链型结构的硅酸根中 $p=2$ 和 3 的四面体并存。硅酸盐矿物中骨干的分类如表 3-8 所示。

表 3-8　硅酸盐矿物中硅氧骨干的分类及实例[5]

骨干形式及组成			O/(Si+Al) 摩尔比值	p 值	实例
岛状结构	孤立四面体	SiO_4	4	0	锆石 $Zr[SiO_4]$
	双四面体	Si_2O_7	3.5	1	异极矿 $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$
环状结构	三元环	$[(SiO_3)_3]$	3	2	硅灰石 $Ca_3[Si_3O_9]$
	四元环	$[(SiO_3)_4]$	3	2	星叶石 $Na_2FeT[Si_4O_{12}]$
	六元环	$[(SiO_3)_6]$	3	2	绿柱石 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$
	八元环	$[(SiO_3)_8]$	3	2	大隅石 $Ba_{10}Ca_4[Si_8O_{24}]C_{12} \cdot 4H_2O$
链状结构	单链	$[SiO_3]_n$	3	2	透辉石 $CaMg[SiO_3]_2$
	并八元环双链	$[Si_6O_{17}]_n$	2.83	2.3	硬钙硅石 $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$
	并六元环双链	$[Si_4O_{11}]_n$	2.75	2.3	蛇纹石 $Mg_6[Si_4O_{11}](OH)_6$
	并四元环双链	$[AlSiO_3]_n$	2.5	3	夕线石 $Al[AlSiO_5]$
层状结构	并六元环层	$[(Si,Al)_4O_{10}]_n$	2.5	3	珍珠云母 $CaAl_2[Si_2Al_2O_{10}](OH)_2$
	含四、八元环层	$[Si_4O_{18}]_n$	2.5	3	高岭土 $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$
	含四、六、八元环层				鱼眼石 $KCa_4[Si_8O_{20}]F \cdot 8H_2O$
		$[Si_6O_{15}]_n$	2.5	3	钾锆石
	含四、六、十二元环层				$KZr[Si_6O_{15}]$
		$[Si_{12}O_{30}]_n$	2.5	3	$Mn_{12}Fe_3Mg_1[Si_{12}O_{30}](OH,Cl)_{20}$
架状结构	中性架	$[SiO_2]_n$	2	4	石英 SiO_2
	铝硅酸架	$[Al_pSi_qO_{2(p+q)}]_n$	2	4	正长石 $K[AlSi_3O_8]$

从表 3-8 可知，随着四面体共用顶点数由 0、1、2、3，向 4 的变

地信网论坛
BBS.35001.COM

化，骨干中负、正离子比[即 O/(Si+Al)]由 4 经 3.5、3、2.8、2.5 过渡到 2，晶体结构则由岛状(分立型)以环状、链状、层状转向架状。

3.6 硅酸盐矿物晶体结构中化学键的计算

硅酸盐矿物中的化学键以离子键和共价键为主。离子键为不同电荷的离子在库仑力(静电引力)的作用下相互吸引所产生的键，共价键为具有自旋相反的未成对电子的两个原子共用电子对所形成的键。但在实际的矿物晶体中，不存在纯离子键和纯共价键，两个质点间的化学键的键性，或者共价键成分多一些或者离子键成分多一些。在矿物结构中原子间离子键成分越大，键的极性就越大，键就越容易断裂，因此矿物表面与水的相互作用活性就越强，即亲水性越强。相反，当共价键成分越大时，键的非极性程度就越大，键越难以断裂，矿物表面与水相互作用的活性就较弱，即矿物表面疏水性越强。

鲍林[6]提出以下经验式来计算化合物中键的离子性：

$$\varphi = 100\left[1 - \exp^{\frac{-(x_A - x_B)^2}{4}}\right] \tag{3-1}$$

式中 φ 为化合物中离子键百分数，x_A、x_B 为化合物分子中原子的电负性差。

文献[7～8]报道了矿物结构中金属和非金属化学键特性的计算方法。应用这种方法时要利用下列几个公式：

$$\begin{aligned} r_i^M &= r_0^M; \qquad r_i^X = r_0^X + 2R \\ r_c^M &= r_0^M + R \qquad r_c^X = r_0^X + R \\ d(M—X) &= r_0^M + 2R + r_0^X = r_i^M + r_i^X = r_c^M + r_c^X \end{aligned} \tag{3-2}$$

式中符号的含意如图 3-4 所示。M^{n+} 为金属原子骨架，X^{m+} 为非金属原子骨架，2 e 为金属原子和非金属原子间的电子云，r_0^M 为金属离子半径，r_0^X 为非金属离子半径，R 为电子云半径，r_i^M、r_i^X 为金属(阳离子)和非金属(阴离子)组分的离子半径，r_c^M、r_c^X 为共价半径。

地信网论坛
BBS.35001.COM

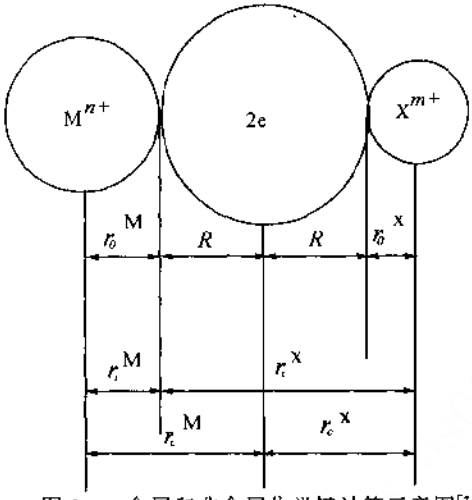


图 3-4　金属和非金属化学键计算示意图[7,8]

d(M—X)代表原子间距。

$$F = \frac{Z}{CN \cdot r_c^2} \tag{3-3}$$

式中 F 为键力；Z 为成键电子与核分开后原子核的电价数；CN 为配位数。

$$\lambda = \frac{F_X - F_M}{F_X + F_M} \tag{3-4}$$

式中 F_M 和 F_X 分别代表金属和非金属离子的键力。λ 为键力的比值，λ 越大，表示键的极性越大，所占的离子键成分越多。

$$\begin{aligned} Q_M &= Z_M - CN_M(1 - \lambda) \\ Q_X &= Z_X - CN_X(1 + \lambda) \end{aligned} \tag{3-5}$$

式中 Q_M 和 Q_X 分别代表金属和非金属离子的有效电荷。

$$q(M - X) = -(Z_M/CN_M + Z_X/CN_X) \tag{3-6}$$

式中 q(M —X)代表一个键的电子电荷。

文献[8]以具体矿物为例介绍了计算方法。

如石英(SiO_2)结构中，硅为四面体配位，一个氧与两个硅相联

地信网论坛
BBS.35001.COM

接。但当考虑到氧原子具有不共享的电子对，立体化学是活性的，起到了配位体的作用，因此氧原子的配位数应取 3 而不是 2。$r_0[Si^{4+}]=0.04nm$，$r_0[O^{6-}]=0.009nm$，$d(Si—O)=0.161nm$，$R=0.056nm$，根据这些数据计算得出：$r_c(Si)=0.096nm$，$r_c(O)=0.065nm$；$F(Si)=1.09$，$F(O)=4.75$；$\lambda=0.63$；$Q_{(Si)}=+1.8$，$Q_{(O)}=-0.9$。

如果取 $r_c(O)=0.060nm$，则 $r_c(Si)=0.101nm$，这样就得到：$Q_{(Si)}=+2.2$，$Q_{(O)}=-1.1$；$Si^{2.2}O_2^{1.1}$。在石英晶体的化学键中，Si—O键的极性特征如图 3-5。

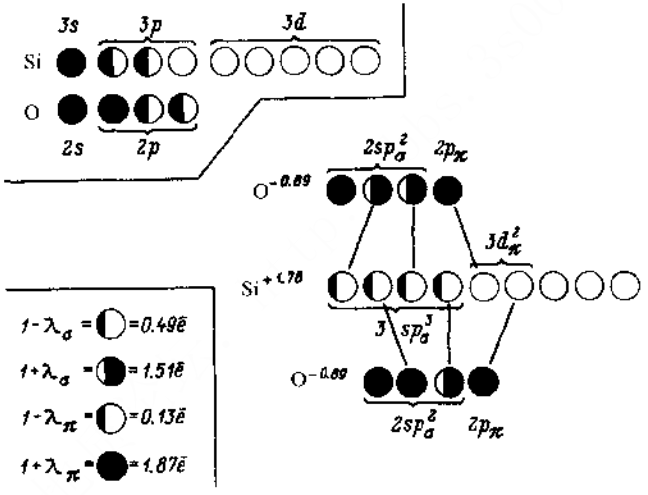


图 3-5　在石英晶体中共价轨道密度示意图[7,8]

由于 M 和 X 的共价半径是以其骨架和电子分布半径的总和评价。当所取的 $r_c(M)$ 和 $r_c(X)$ 的值不同时，最后计算出的 λ 值和 Q_M、Q_X 的值也将是不同的，为了计算方便，表 3-9 列出了部分阴离子的原子共价半径值。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3-9 晶体中(M—X 键) r_c(X)的值[5]

原子	r_c(X)	原子	r_c(X)	原子	r_c(X)	原子	r_c(X)
C	0.8	F	0.5	Cl	0.90	Sb	1.2
N	0.65	S	1.2	As*	1.1	Te	1.2
O	0.45～0.50*	P	1.1	Se	1.1	I	1.1
O	0.60	S	1.0	Br	1.0		

* 对于多重键 MO，在 CO_3^{2-}、NO_3^-、SO_4^{2-} 类型中。

又如镁橄榄石($Mg_2[SiO_4]$)为岛状结构硅酸盐矿物，镁原子为八面体配位($[MO_6]$)，硅原子为四面体配位($[SiO_4]$)，氧原子的配位是 3Mg＋1Si。Mg、Si、O 原子有关参数值如下：Mg：Z 2，CN6，Z/CN 0.33，r_c 0.152nm，F 0.144；Si：Z 4，CN 4，Z/CN 1.0，r_c 0.103nm，F 0.943；O：Z 6，CN 4，Z/CN 1.5，r_c0.06nm，F 4.167。根据上述数据按(3-6)式计算得到 Mg—O 键的电子电荷等于 1.83e⁻，而 Si—O 键的电子电荷为 2.5e⁻。由于忽略了键长差异，因此获得的键的电子电荷有偏差，应进行修正。

将由(3-6)式计算得出的电子电荷 q 变为 q^*，真实键的电子电荷 q 正比于 q^*，反比于键长，如下式：

$$q = k \cdot q^*/d \tag{3-7}$$

式中 k 为比例系数；d 为键长。因为其他值是已知的，因此只需确定 k 值。对于 Mg—O 键，q^* 为 1.83e⁻，d 为 0.212nm，q^*/d 为 0.864e⁻；对于 Si—O 键，q^* 为 2.5e⁻，d 为 0.163nm，q^*/d 为 1.534e⁻。

为了与 Mg_2SiO_4 一致，Mg—O 键为 6×2=12，Si—O 键为 4。q_1(Mg—O)和 q_2(Si—O)的总和为 $12\times q_1+4\times q_2=32e^-$，此值应等于骨架总电荷(2×2＋4×1＋6×4＝32)，只是符号相反。由于已知 $12\times q_1+4\times q_2=32e^-$ 或 $3\times q_1+q_2=8e^-$，因此利用(3-7)式得到：

$$k = 8/(3\times q_1^*/d_1 + q_2^*/d_2)$$
$$= 8/(3\times 0.864 + 1.534) = 1.94$$

再利用(3-7)式得到：$q_1=1.68e^-$、$q_2=2.96e^-$，然后利用下式

地信网论坛
BBS.35001.COM

求出有效电荷：

$$Q_M = Z_M - CN_M \cdot C$$

$$Q_x = Z_x - CN_x \cdot (q - C) \tag{3-8}$$

式中

$$C = 2F_M/(F_M + F_X) \tag{3-9}$$

通过计算得到镁橄榄石的有效电荷为：$Mg_2^{+1.66}Si^{+1.82}O_4^{-1.285}$。

对于复杂化合物，k 值可由下式确定：

$$k = \frac{\sum Z_{M_1}, Z_{M_2}, \cdots, Z_x}{\sum_{i=1}^{n} q_i^* / d_i} \tag{3-10}$$

表 3-10 列举了一些硅酸盐矿物的化学键极性和原子的有效电荷的计算结果，这些计算结果是引用文献[8]的资料。这些资料向我们直观地提供了矿物晶体化学键的某些特性的信息。

表 3-10 某些硅酸盐矿物键的极性和原子有效电荷的计算结果[8]

矿物名称	配位情况	键(M—X)	λ	标记有原子有效电荷的化学式
石英		Si—O	0.70	$Si^{+2.2}O_2^{-1.1}$
钠长石	$T=1/4Al+3/4Si$ $Na \rightarrow 8OT \rightarrow 4O$ $O \rightarrow Na + 2T$	Na—O T—O	0.99 0.69	$Na^{+0.94}T_4^{+1.92}O^{-1.08}$
铁铝石榴子石		Fe—O Al—O Si—O	0.96 0.887 0.635	$Fe_3^{+1.78}Al_2^{+2.31}Si_3^{+1.84}O_{12}^{-1.285}$
红柱石	$Al_{(A)} \rightarrow 2O_{(A)} + 2O_{(B)} + 2O_{(D)}$ $Al_{(B)} \rightarrow 2O_{(A)} + 2O_{(C)} + 2O_{(D)}$ $Si \rightarrow O_{(B)} + O_{(C)} + 2O_{(D)}$ $O_{(A)} \rightarrow 2Al_{(A)} + Al_{(B)}$ $O_{(B)} \rightarrow 2Al_{(A)} + Si$ $O_{(C)} \rightarrow 2Al_{(B)} + Si$ $O_{(D)} \rightarrow Al_{(A)} + Al_{(B)} + Si$	$Al_{(A)}—O_{(A)}$ $Al_{(A)}—O_{(B)}$ $Al_{(A)}—O_{(D)}$ $Al_{(B)}—O_{(A)}$ $Al_{(B)}—O_{(C)}$ $Al_{(B)}—O_{(D)}$ $Si—O_{(B)}$ $Si—O_{(C)}$ $Si—O_{(D)}$	0.89 0.89 0.89 0.845 0.845 0.845 0.66 0.66 0.66	$Al_{(A)}^{+2.30}Al_{(B)}^{+2.15}Si^{+1.55}$ $O_{(A)}^{-1.18}O_{(B)}^{-1.25}$ $O_{(C)}^{-1.36}O_{2(D)}^{-1.31}$

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

矿物名称	配位情况	键(M—X)	λ	标记有原子有效电荷的化学式
绿柱石	$Be\rightarrow 4O_{(B)}$ $Al\rightarrow 6O_{(B)}$ $Si\rightarrow 2O_{(A)}+2O_{(B)}$ $O_{(A)}\rightarrow 2Si$ $O_{(B)}\rightarrow Be+Al+Si$	$Be-O_{(B)}$ $Al-O_{(B)}$ $Si-O_{(A)}$ $Si-O_{(B)}$	0.83 0.88 0.70 0.65	$Be_3^{+1.28}Al_2^{+2.28}Si_6^{+2.06}$ $O_{6(A)}^{-1.08}O_{12(B)}^{-1.18}$
赛黄晶	$Ca\rightarrow 8O$ $(B,Si)\rightarrow 4O$ $O\rightarrow Ca+B+Si$	$Ca-O$ $B-O$ $Si-O$	0.97 0.65 0.66	$Ca^{+1.84}B_2^{+1.12}Si_2^{+1.92}$ $O_8^{-0.99}$
硬玉	$Na\rightarrow 2O_{(A)}+2O_{(B)}+4O_{(C)}$ $Al\rightarrow 4O_{(A)}+2O_{(B)}$ $Si\rightarrow O_{(A)}+O_{(B)}+2O_{(C)}$ $O_{(A)}\rightarrow Na+2Al+Si$ $O_{(B)}\rightarrow Na+Al+Si$ $O_{(C)}\rightarrow 2Na+2Si$	$Na-O_{(A)}$ $Na-O_{(B)}$ $Na-O_{(C)}$ $Al-O_{(A)}$ $Al-O_{(B)}$ $Si-O_{(A)}$ $Si-O_{(B)}$ $Si-O_{(C)}$	0.983 0.983 0.983 0.874 0.886 0.63 0.66 0.63	$Na^{+0.94}Al^{+2.25}Si_2^{+1.76}$ $O_{2(A)}^{-1.30}O_{2(B)}^{-0.94}$ $O_{2(C)}^{-1.11}$
高岭石	$Al\rightarrow 4(OH)+2O_{(B)}$ $Si\rightarrow 3O_{(A)}+O_{(B)}$ $O_{(A)}\rightarrow 2Si$ $O_{(B)}\rightarrow 2Al+Si$ $(OH)\rightarrow 2Al$	$Al-O_{(B)}$ $Al-(OH)$ $Si-O_{(A)}$ $Si-O_{(B)}$	0.88 0.87 0.705 0.66	$Al_4^{+2.25}Si_4^{+2.16}O_{5(A)}^{-1.12}$ $O_{4(B)}^{-1.23}(OH)_8^{-0.74}$
蓝晶石	$Al\rightarrow 4O_{(A)}+2O_{(B)}$ $Si\rightarrow 4O_{(A)}$ $O_{(A)}\rightarrow 2Al+Si$ $O_{(B)}\rightarrow 4Al$	$Al-O_{(A)}$ $Al-O_{(B)}$ $Si-O_{(A)}$	0.88 0.87 0.66	$Al_2^{+2.27}Si^{+1.92}O_{1(A)}^{-1.25}$ $O_{(B)}^{-1.48}$
叶蜡石	$Al\rightarrow 4O_{(B)}+2(OH)$ $Si\rightarrow 3O_{(A)}+O_{(B)}$ $O_{(A)}\rightarrow 2Si$ $O_{(B)}\rightarrow 2Al+Si$ $(OH)\rightarrow 2Al$	$Al-O_{(B)}$ $Al-OH$ $Si-O_{(A)}$ $Si-O_{(B)}$	0.88 0.87 0.70 0.65	$Al_2^{+2.27}Si_4^{+2.12}O_{8(A)}^{-1.10}$ $O_{4(B)}^{-1.23}(OH)_2^{-0.74}$
滑石	$Mg\rightarrow 4O_{(B)}+2(OH)$ $Si\rightarrow 3O_{(A)}+O_{(B)}$ $O_{(A)}\rightarrow 2Si$ $O_{(B)}\rightarrow 3Mg+Si$ $(OH)\rightarrow 3Mg$	$Mg-O_{(B)}$ $Mg-OH$ $Si-O_{(A)}$ $Si-O_{(B)}$	0.935 0.940 0.630 0.630	$Mg_3^{+1.56}Si_4^{+1.76}O_{6(A)}^{-0.88}$ $O_{4(B)}^{-1.29}(OH)_2^{-0.82}$

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

矿物名称	配位情况	键(M X)	λ	标记有原子有效电荷的化学式
夕线石	$Al_{(A)}\rightarrow 2O_{(A)}+2O_{(B)}+2O_{(C)}$ $Al_{(B)}\rightarrow 2O_{(A)}+O_{(B)}+O_{(D)}$ $Si\rightarrow 2O_{(A)}+O_{(C)}+O_{(D)}$ $O_{(A)}\rightarrow Al_{(A)}+Al_{(B)}+Si$ $O_{(B)}\rightarrow 2Al_{(A)}+Al_{(B)}$ $O_{(C)}\rightarrow 2Al_{(A)}+Si$ $O_{(D)}\rightarrow Al_{(B)}+Si$	$Al_{(A)}-O_{(A)}$ $Al_{(A)}-O_{(B)}$ $Al_{(A)}-O_{(C)}$ $Al_{(B)}-O_{(A)}$ $Al_{(B)}-O_{(B)}$ $Al_{(B)}-O_{(D)}$ $Si-O_{(A)}$ $Si-O_{(C)}$ $Si-O_{(D)}$	0.882 0.882 0.882 0.790 0.790 0.820 0.65 0.65 0.70	$Al_{(A)}^{+2.25}Al_{(B)}^{+1.99}$ $Si^{+1.97}O_{2(A)}^{-1.37}$ $O_{(B)}^{-1.23}O_{(C)}^{-1.24}$ $O_{(D)}^{-1.04}$
榍石	$Ca\rightarrow O_{(A)}+2O_{(B)}+4O_{(C)}$ $Ti\rightarrow 2O_{(A)}+2O_{(B)}+2O_{(C)}$ $Si\rightarrow 2O_{(B)}+2O_{(C)}$ $O_{(A)}\rightarrow Ca+2Ti$ $O_{(B)}\rightarrow Ca+Ti+Si$ $O_{(C)}\rightarrow 2Ca+Ti+Si$	$Ca-O_{(A)}$ $Ca-O_{(B)}$ $Ca-O_{(C)}$ $Ti-O_{(A)}$ $Ti-O_{(B)}$ $Ti-O_{(C)}$ $Si-O_{(B)}$ $Si-O_{(C)}$	0.96 0.96 0.96 0.84 0.84 0.84 0.64 0.64	$Ca^{-1.81}Ti^{+2.90}Si^{+1.80}$ $O_{(A)}^{-1.23}O_{2(B)}^{-1.23}$ $O_{(C)}^{-1.44}$
黄玉	$Al\rightarrow 4O+2F$ $Si\rightarrow 4O$ $O\rightarrow 2Al+Si$ $F\rightarrow 2Al$	$Al-O$ $Al-F$ $Si-O$	0.88 0.94 0.67	$Al_2^{+2.33}Si^{+2.06}O_4^{-1.27}$ $F_2^{-0.82}$
铁橄榄石		$Fe-O$ $Si-O$	0.94 0.63	$Fe_2^{+1.69}Si^{+1.78}O_4^{-1.29}$
镁橄榄石		$Mg-O$ $Si-O$	0.93 0.63	$Mg_2^{+1.66}Si^{+1.80}O_4^{-1.28}$
锆石		$Zr-O$ $Si-O$	0.92 0.656	$Zr^{+3.38}Si^{+1.82}O_4^{-1.39}$
白云母	$T=1/4Al+3/4Si$ $K\rightarrow 12O_{(A)}$ $Al\rightarrow 4O_{(B)}+2(OH)$ $T\rightarrow 3O_{(A)}+O_{(B)}$ $O_{(A)}\rightarrow 2K+2T$ $O_{(B)}\rightarrow 2Al+T$ $(OH)\rightarrow 2Al$	$K-O_{(A)}$ $Al-O_{(B)}$ $Al-(OH)$ $T-O_{(A)}$ $T-O_{(B)}$	0.994 0.89 0.88 0.66 0.69	$K^{+0.96}Al_2^{+2.32}T_4^{+1.77}$ $O_{6(A)}^{-1.33}O_{4(B)}^{-1.26}$ $(OH)_2^{-0.75}$

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

矿物名称	配位情况	键(M-X)	λ	标记有原子有效电荷的化学式
霓石	$Na\rightarrow 2O_{(A)}+2O_{(B)}+4O_{(C)}$ $Fe\rightarrow 4O_{(A)}+2O_{(B)}$ $Si\rightarrow O_{(A)}+O_{(B)}+2O_{(C)}$ $O_{(A)}\rightarrow Na+2Fe+Si$ $O_{(B)}\rightarrow Na+Fe+Si$ $O_{(C)}\rightarrow 2Na+2Si$	$Na-O_{(A)}$ $Na-O_{(B)}$ $Na-O_{(C)}$ $Fe-O_{(A)}$ $Fe-O_{(B)}$ $Si-O_{(A)}$ $Si-O_{(B)}$ $Si-O_{(C)}$	0.983 0.983 0.983 0.89 0.89 0.622 0.622 0.622	$Na^{+0.93}Fe^{+2.35}Si_2^{+1.73}$ $O_{2(A)}^{-1.43}O_{2(B)}^{-0.94}$ $O_{2(C)}^{-1.11}$
锂霞石	$(Li,Al,Si)\rightarrow 4O$ $O\rightarrow Li+Al+Si$	$Li-O$ $Al-O$ $Si-O$	0.943 0.78 0.65	$Li^{+0.84}Al^{+1.92}Si^{+1.88}$ $O_4^{-1.16}$

矿物结构中原子间的化学键还可通过阴阳离子间的静电引力来衡量，静电引力可用库仑定律来计算，如下式[9]：

$$F=k\frac{2Ze^2}{(R_c+R_a)^2} \tag{3-11}$$

式中 F 为阳离子与阴离子之间的静电引力；Z 为阳离子的电价；e 为电子的电量；R_c 为阳离子半径；R_a 为阴离子半径(对于 O^{2-}，$R_a=0.124nm$)；k 为常数。因 k、e^2 均为常数，故阴阳离子的引力只与比值 $Z/(R_c+R_a)^2$ 成正比，在硅酸盐矿物中阳离子与 O^{2-} 的引力实际上只取决于阳离子的半径和电价数。因此，当知道矿物结构中各阳离子的电价、离子半径等参数，可借助(3-11)式计算出阳离子与阴离子 O^{2-} 之间的库仑力。

作为一个例子，作者对单链硅酸盐矿物霓石中可能出现的 Na—O、Ca—O、Fe—O 和 Si—O 键的计算结果及有关参数列于表 3-11 中。

由表 3-11 可知，霓石中 Na^+、Ca^{2+}、Fe^{3+}和 Si^{4+}与 O^{2-}结合的静电力之比为 1∶1.94∶4.2∶6.7。再结合表中的其他参数分析，按着键断裂的可能性(易断程度)排序为 Na—O>Ca—O>Fe—O>Si—O。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3-11 霓石中的化学键参数对比[10]

阳离子 M^{n+}	电价 Z	离子半径 /nm	化学键	配位数 n	静电键强度 $S=Z/n$	M—O 键长/nm	$\frac{Z}{(R_c+R_a)^2}$	离子键成分
Na^{-}	1	0.098	Na—O	8	1/8	0.2414 0.2831	0.18	0.65
Ca^{2-}	2	0.093	Ca—O	8	2/8=1/4	0.2390	0.35	0.61
Fe^{3+}	3	0.060	Fe—O	6	3/6=1/2	0.2025	0.75	0.36
Si^{4+}	4	0.041	Si—O	4	4/4=1	0.1614 0.1642	1.22	0.36

另外，矿物晶体结构中结晶格子的强度还可通过阴阳离子的相对键合强度来衡量，如下式[11]：

$$\sigma = \frac{kW_kW_a}{CN \cdot d^2}\beta \tag{3-12}$$

式中 σ 为阴阳离子的键合强度；k 为键合强度系数，大小取决于共价程度；W_k 为正离子配位数；W_a 为负离子电价；CN 为正离子配位数；d 为正、负离子间距(0.1nm)；β 为键合弱化系数，$\beta=0.7\sim1.0$。矿物结构中 M^{n+} 和 O^{2-} 间的相对键合强度越大，键越牢固，矿物解离时键就越难以断裂。

键价理论认为[5]，键价的高低是衡量键强弱的一个量度，键价高键强，键价低键弱；长键与较低键价对应，短键与较高的键价相对应。20 世纪 70 年代加拿大学者布朗(Brown I D)等针对键长—键价提出下列指数关系式[5,12]：

$$S = \left(\frac{R}{R_0}\right)^{-N} \text{ 或 } S = e^{-\left(\frac{R-R_0}{B}\right)} \tag{3-13}$$

式中 S 为键价，R 为键长；R_0 与 N(或 R_0 与 B)是与原子种类、价态有关的经验常数。通过查阅文献[5]中附表可获得与 O 相连的各种金属的 R_0、N 和 B 值。当知道晶体结构中各化学键的平均键长后，可以通过(3-13)式计算出各 $M^{n+}-O^{2-}$ 键的平均键价。

作者根据以上提出的各个公式计算了五类结构的九种典型硅

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 3-12　某些硅酸盐矿物晶格中

硅酸盐矿物	结构类型	阳离子 M^{n+}	电价 Z	离子半径 r_c/nm	配位数 n 或 CN	元素电负性 X	静电价强度 $S=Z/n$
铁铝石榴子石	岛状	Si^{4+}	4	0.034	4	1.74	4/4=1
		Fe^{2+}	2	0.071	8	1.64	2/8=1/4
		Al^{3+}	3	0.061	6	1.47	3/6=1/2
蓝晶石	岛状	Si^{4-}	4	0.034	4	1.74	4/4=1
		Al^{3-}	3	0.031	6	1.47	3/6=1/2
绿柱石	环状	Si^{4+}	4	0.034	4	1.74	4/4=1
		Be^{2+}	2	0.035	4	1.47	2/4=1/2
		Al^{3+}	3	0.061	6	1.47	3/6=1/2
锂云母	层状	Li^{+}	1	0.082	6	0.97	1/6
		Si^{4+}	4	0.034	4	1.74	4/4=1
		Al_{I}^{3+}	3	0.061	6	1.47	3/6=1/2
		Al_{II}^{3+}	3	0.047	4	1.47	3/4
		K^{+}	1	0.168	12	0.91	1/12
锂辉石	层状	Li^{+}	1	0.082	6	0.97	1/6
		Al^{3+}	3	0.061	6	1.47	3/6=1/2
		Si^{4+}	4	0.034	4	1.74	4/4=1
普通角闪石	双链	Ca^{2+}	2	0.120	8	1.04	2/8=1/4
		Na^{+}	1	0.124	8	1.01	1/8
		Mg^{2+}	2	0.080	6	1.23	2/6=1/3
		Fe^{2+}	3	0.063	6	1.64	3/6=1/2
		Si^{4+}	4	0.034	4	1.74	4/4=1
		Al_{I}^{3+}	3	0.061	6	1.47	3/6=1/2
		Al_{II}^{3+}	3	0.047	4	1.47	3/4
石英	架状	Si^{4+}	4	0.034	4	1.74	4/4=1
微斜长石	架状	K^{+}	1	0.167	10	0.91	1/10
		Al^{3+}	3	0.047	4	1.47	3/4
		Si^{4+}	4	0.034	4	1.74	4/4=1
叶钠长石	架状	Na^{+}	1	0.116	10	1.01	1/10
		Al^{3+}	3	0.047	4	1.47	3/4
		Si^{4+}	4	0.034	4	1.74	4/4=1

地信网论坛
BBS.35001.COM

$M^{n+}-O^{2-}$ 键性质的计算结果

$M^{n+}-O^{2-}$ 平均键长/nm	$M^{n+}-O^{2-}$ 离子键成分/%	M^{n+} O^{2-} 库仑力 F/ke^2	$M^{n+}-O^{2-}$ 键的相对键合强度 σ	M^{n+} O^{2-} 键的极性 λ	$M^{n+}-O^{2-}$ 键的键价 S
0.162	53.90	3.20	0.78～1.11	0.635	1.30
0.218	57.89	1.05	0.10～0.15	0.96	0.31
0.190	64.30	1.75	0.26～0.38	0.887	0.51
0.162	53.90	3.20	0.78～1.11	0.66	1.03
0.191	64.30	1.75	0.26～0.37	0.88	0.50
0.160	53.90	3.20	0.80～1.14	0.67	1.09
0.166	64.30	1.58	0.34～0.49	0.83	0.47
0.192	64.30	1.75	0.26～0.37	0.88	0.48
0.221	79.81	0.47	0.06～0.08	0.96	0.15
0.165	53.90	3.20	0.75～1.07	0.66	0.95
0.195	64.30	1.75	0.25～0.36	0.88	0.45
0.173	64.30	2.05	0.48～0.68	0.69	0.80
0.310	81.31	0.23	0.01～0.02	0.91	0.06
0.221	79.81	0.47	0.06～0.08	0.96	0.15
0.192	64.30	1.75	0.26～0.37	0.85	0.48
0.162	53.90	3.20	0.78～1.12	0.63	1.03
0.251	77.97	0.67	0.07～0.10	0.96	0.22
0.265	78.78	0.33	0.03～0.04	0.98	0.11
0.210	72.42	0.96	0.14～0.19	0.92	0.33
0.213	57.89	1.72	0.22～0.31	0.84	0.37
0.162	53.90	3.20	0.78～1.11	0.63	1.03
0.195	64.30	1.75	0.25～0.36	0.85	0.45
0.173	64.30	2.05	0.48～0.68	0.73	0.80
0.160	53.90	3.20	0.80～1.14	0.70	1.09
0.300	81.31	0.23	0.02～0.03	0.99	0.08
0.173	64.30	2.05	0.48～0.68	0.73	0.80
0.162	53.90	3.20	0.78～1.11	0.63	1.03
0.267	78.78	0.35	0.02～0.03	0.99	0.10
0.174	64.30	2.05	0.47～0.67	0.71	0.78
0.161	53.90	3.20	0.79～1.12	0.63	1.06

地信网论坛
BBS.35001.COM

酸盐矿物结构中 $M^{n+}-O^{2-}$ 间的化学键，计算结果如表 3-12 所示。

表 3-12 计算结果表明，硅酸盐矿物晶格中 $M^{n+}-O^{2-}$ 键的键长、静电价强度、离子键成分、库仑力、相对键合强度、极性和键价之间具有极好的一致性。当矿物结构中阳离子半径较小、电荷较高时，$M^{n+}-O^{2-}$ 键的键长较短、离子键成分及极性相应较小。$M^{n+}-O^{2-}$ 键的静电价强度、库仑力及相应键合强度及键价较高时，其键就较强，反之亦然。另外，在硅酸盐矿物结构中，Si—O 键是最强的键，当 Al 取代 Si 时 Al—O 键的键强次之，其他金属氧键的键强均较弱，因此硅酸盐矿物的解离最易在[SiO_4]四面体骨干外的金属阳离子与氧成的键(M—O)上发生断裂，特别是 Na—O、K—O、Li—O、Ca—O、Mg—O 键尤其容易断裂，而且解离后矿物表面暴露的这些金属离子也容易溶解于水中，导致矿物表面键合大量羟基，所以大部分硅酸盐矿物在较宽的 pH 值范围内在水溶液中均荷负电。

3.7 硅酸盐矿物破碎后表面特性分析与预测

硅酸盐矿物的表面特性直接取决于它的晶体化学特征，因为晶体化学特征在很大程度上决定了矿物破裂时解离的方向，进而决定了表面断裂键的种类和强弱。因此，根据矿物的晶体化学特征大体上可以分析和预测矿物破碎后的某些表面特性。

对于破碎后表面暴露的金属阳离子难以溶解于水的硅酸盐矿物，矿物表面性质受表面断裂的 SiO 键和 M(金属)—O 键所控制；对于破碎后表面暴露的晶格阳离子能溶解于水的硅酸盐矿物，其表面性质主要受断裂的 Si—O 键、M—O 键中 M 的种类或受构成硅酸盐矿物的链或网层中的电荷所控制。断裂的 Si—O 键在水中与水分子作用，Si 键合 OH^-，O 吸附 H^+，这两种因素使矿物表面键合羟基。随着介质 pH 变化，OH^- 或 H^+ 在矿物表面的分布发生变化，使矿物表面荷电。M—O 键断裂后，当 M 离子部分转入液相时，在水中生成水化程度不同的金属羟基络离子，改变了介质

地信网论坛
BBS.35001.COM

pH 值，也改变了羟基络合物在矿物表面的吸附密度。

岛状结构硅酸盐矿物破碎时，一般带阳离子占优势的表面产生，因此表面有极强的亲水性，且表面有多价金属阳离子暴露。对于该类结构矿物解离时，$[SiO_4]$四面体或 Si—O 键的破裂一般不易发生。由于金属阳离子区的存在，因此可以预测这类矿物的零电点一般比其他结构硅酸盐矿物高。如铁铝石榴子石($Fe_3Al_2[SiO_4]_3$)，晶体结构如图 3-6 和图 3-7 所示，结构中孤立的$[SiO_4]$四面体由包含三价阳离子 Al^{3+}的$[AlO_6]$八面体联结，其间形成一些较大的十二面体空隙，这些空隙实际上为畸变的立方体，其每个角顶都由 O^{2-}占据，中心位置被 Fe^{2+}占据。通过化学键计算(表 3-12)表明，Fe—O 键和 Al—O 键与 Si—O 键相比较，键强相对较弱，故矿物解离时 Fe—O 和 Al—O 键较易发生断裂，而 Si—O 键很难断裂。故矿物解离后破碎表面必定暴露较多的 Fe^{2+}、Al^{3+}，而 Si^{4+}暴露的相对较少，可以预测其破碎解离面具有强亲水性，且矿物在水溶液中零电点较高，负电性相对较弱，其浮选化学特性受矿物表面断裂的 Si—O 和 M—O 键所控制。

蓝晶石($Al_2[SiO_4]O$)晶体结构如图 3-8 和 3-9 所示，其结构

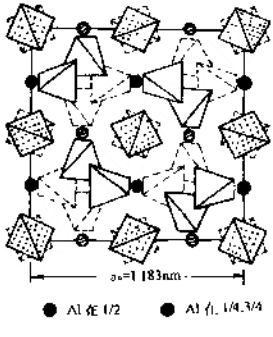


图 3-6 铁铝石榴子石配位多面体形式表示的投影图(Fe 未标出)

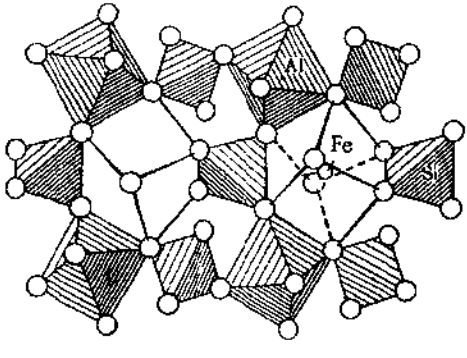


图 3-7 铁铝石榴子石结构中三种配位体的连接方式

地信网论坛
BBS.35001.COM

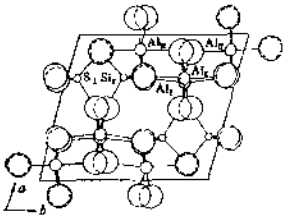


图 3-8 蓝晶石的晶体结构

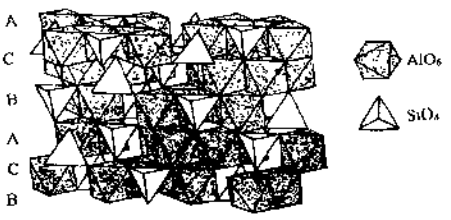


图 3-9 蓝晶石晶体结构的立体图

中每个氧与一个 Si^{4-}、两个 Al^{3+} 或者四个 Al^{3+} 相联结，1/2 的 Al^{3+} 形成共棱相联的[AlO_6]八面体链(亚链)，另一半 Al^{3+} 也呈[AlO_6]八面体，与[AlO_6]八面体链(亚链)以共角顶和共棱的方式联结成平行(100)面的八面体复杂层，其层间以[SiO_4]四面体与[AlO_6]八面体相联结。由于[SiO_4]的键合强度远大于[AlO_6]，因此该矿物的破裂将发生在 Al—O 键上，而 Si—O 键很难断裂，故解离后矿物表面 Al^{3+} 得到较多的暴露，Si^{4-} 暴露的相对较少，故可以预测蓝晶石在水溶液中零电点较高，负电性较小。红柱石($AlAl[SiO_4]O$)晶体结构中 1/2 的 Al 构成[AlO_6]八面体以共棱的方式沿 c 轴联接而形成链，链间以另一半配位数为 5 的[AlO_5]三方双锥多面体和[SiO_4]四面体相联结，[SiO_4]四面体为孤立状，不直接相联。[SiO_4]四面体中的氧与一个 Si^{4+} 和两个 Al^{3+} 配位，未参加[SiO_4]的氧只与三个 Al^{3+} 相联。红柱石的解离一般也是在 Al 离子占优势的区域产生，断裂面上主要是电价不平衡的 Al 离子，而 Si 离子的相对含量不高，故可以预测红柱石破碎表面正电性强，在水溶液中的零电点较高，且红柱石表面具有较强的亲水性。

环状结构硅酸盐矿物破碎时，一般在由金属阳离子连接的硅氧骨干[SiO_4]环间断裂，故解离面有金属阳离子区和带电荷的[SiO_4]四面体环，同时环也有可能发生断裂，导致部分Si—O键发生断裂。故该类矿物破碎后与岛状矿物相比表面负电性强，零电点低。如绿柱石($Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$)为六环结构硅酸盐矿物，晶体结构如图 3-10～3-12 所示，其结构中六个硅氧四面体联结组成六元环，在六元环中心的垂

地信网论坛
BBS.35001.COM

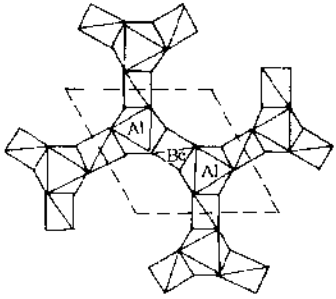


图 3-10 $[BeO_4]$四面体与$[AlO_6]$八面体在六元环之间的联结

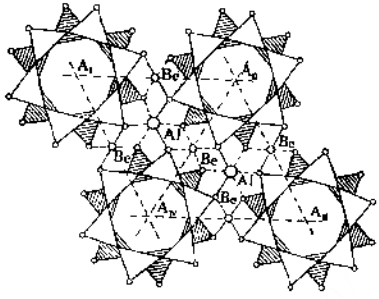


图 3-11 绿柱石晶体结构在(0001)面上的投影

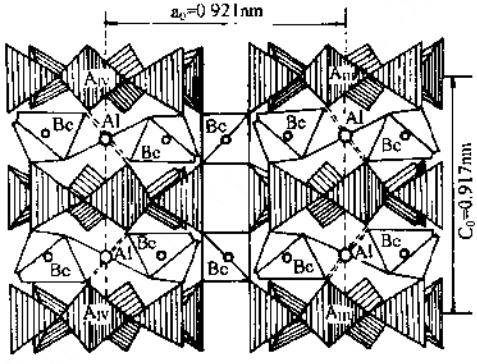


图 3-12 绿柱石晶体结构(平行 c 轴的投影)

直方向上环呈串状排列,即六元环垂直 c 轴平等排列。环与环之间不直接相联,上环和下环相互错开 25°,由 Al^{3+}及 Be^{2+}连接。因此绿柱石结构中各个分立的六元环在$[BeO_4]$四面体和$[AlO_6]$八面体的联结下,形成了三度空间的网格,使其结构非常牢固。由于在六元环的内部,即环中心平行 c 轴处有宽阔的孔道,因此某些大半径的离子如 K^+、Na^+、Cs^+、Rb^+及水分子能容纳其中。通过化学键计算(表 3-12)表明,绿柱石结构中 Be··O 和 Al—O 键的键强接近,但弱于 Si—O 键,故矿物解离时,Be—O 和 Al—O 键更易发生

地信网论坛
BBS.35001.COM

断裂，即矿物最易沿着垂直于环平面的上下环间断裂，使 Be^{2+}、Al^{3+} 等离子外露，使矿物解离后表面有金属阳离子区存在。由于矿物解离的复杂性，绿柱石结构中的环也有可能破坏，导致部分 Si—O 键断裂，使 Si^{4+} 外露。另外表面暴露的 Be^{2+}、K^+、Na^+ 较易溶解，与水中 H^+ 交换，使表面键合大量羟基，因此可预测绿柱石在水溶液中主要带负电，零电点也较低。

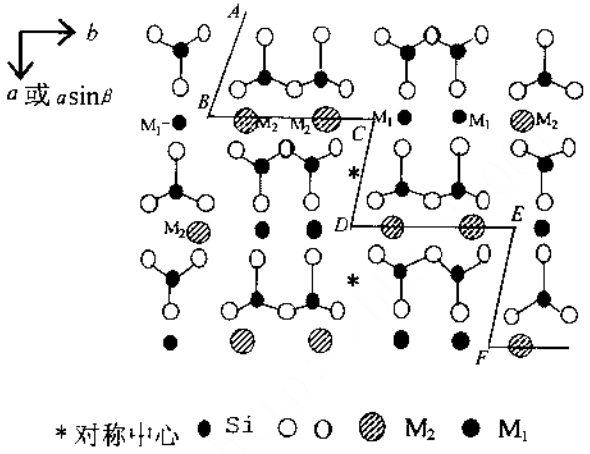


图 3-13　辉石晶体结构(沿 c 轴的投影)

单链状结构硅酸盐矿物，以辉石为例。辉石类矿物的晶体结构如图 3-13，化学通式为 $XY[T_2O_6]$，式中 X 组的阳离子为 Na^+、Ca^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+}、Li^+ 等，在晶体结构中占据 M_2 的位置，Y 组阳离子为 Mn^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{n+}、Al^{3+}、Ti^{n+} 等，Y 组的阳离子占据 M_1 的位置。T 组离子主要为 Si^{4+}，其次为 Al^{3+}，还有少量情况下可有 Fe^{3+}、Cr^{3+}、Ti^{4+} 等，它们与 O 组成四面体。当 M_2 位置为 Fe^{2+}、Mg^{2+} 等小半径阳离子时，一般为斜方晶系，当 M_2 位置是大半径的 Ca^{2+}、Na^+、Li^+ 类的阳离子时，往往为单斜晶系。当辉石类矿物解离时，主要是连接链的大半径、低电价的阳离子与氧形成的键断裂(沿平行链的方向断裂)，这些阳离子处在 M_2 位置，有 Ca^{2+}、Na^+、K^+、Li^+、Mg^{2+}、Ba^{2+} 等。当化学键断裂时，这些阳离

地信网论坛
BBS.35001.COM

子充分暴露，其中像 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+}、Li^{+}等离子是可溶于水的。此外，由于链也发生断裂（沿垂直链的方向断裂），必将使部分 Si—O 键和 M_1 位置的阳离子与氧形成的键（例如 Fe—O 键、Al—O 键等）断裂。可以预测，这两个方向断裂的结果均使单链状结构矿物在水溶液中在广泛的 pH 值范围内带负电，并且零电点较低。单链状矿物破碎后的表面特性主要取决于 M_2、M_1 位置阳离子的半径、电荷、可溶性和键合羟基的能力。此外也与溶液的 pH 值有关。例如，锂辉石（$LiAl[Si_2O_6]$）的晶体结构特征为 $[SiO_4]$ 四面体以共角顶氧的方式沿 c 轴方向连结成无限延伸的硅氧四面体链，Al 与 O 形成 $[AlO_6]$ 八面体并以共棱方式也沿 c 轴方向连结成“之”字形的无限延伸的八面体链。两个 $[SiO_4]$ 四面体链与一个 $[AlO_6]$ 八面体链形成 2∶1 夹心状的“I”形杆链，再借助于 Li 连接起来。Li 在 M_2 位置，Al 在 M_1 位置，化学键的计算结果（表 3-12）表明，Li—O 键的键强远小于 Al—O 键和 Si—O 键的键强，因此矿物破碎时，平行 c 轴方向的 Li—O 键大量断裂，此外垂直 c 轴方向的 Al—O 键和 Si—O 键也部分断裂。由于 Li 易溶于水，与水中的 H^{+} 发生交换吸附，Al^{3+} 端和 Si^{4+} 端也能吸附 OH^{-}，这两种作用的结果使锂辉石在水中表面键合大量的羟基，在广泛的 pH 值范围内带负电，而且零电点也低。又如霓石（$NaFe[Si_2O_6]$）的晶体结构与锂辉石相似，只不过是 M_2 位置的阳离子是 Na^{+}，M_1 位置的阳离子是 Fe^{3+}。计算表明[10]，Na—O 键弱于 Fe—O 键和 Si—O 键，因此当霓石破碎时，Na—O 键大量断裂，此外也有部分 Fe—O 键和 Si—O 键断裂。与锂辉石同样的原因，可以预测在水中霓石表面键合大量的羟基，在广泛的 pH 值范围内带负电，而且零电点较低。又如硅灰石（$Ca[SiO_3]$）和透辉石（$CaMg[Si_2O_6]$）均是单链状硅酸盐矿物，但两者晶体结构不同，透辉石的结构是典型的辉石链，其中 Ca^{2+} 在 M_2 位置，为八配位，Mg^{2+} 在 M_1 位置为六配位。与锂辉石及霓石相似，矿物破碎时，表面暴露有大量的 Ca^{2+} 及部分 Mg^{2+} 和 Si^{4+}。硅灰石的结构不同于辉石链。其特点是一个孤立的硅氧四面体和一个双四面体相连接构成的以三个硅氧四面体为一

地信网论坛
BBS.35001.COM

重复单位的$[Si_3O_9]$单链平行 b 轴延伸(辉石链是平行 c 轴延伸),链与链平行排列,链间的空隙仅由 Ca 充填,形成$[CaO_6]$八面体,$[CaO_6]$八面体共棱连结成平行 b 轴的链,其中两个$[CaO_6]$八面体的长度刚好与三个四面体的重复单位$[Si_3O_9]$长度相当(见图 3-14)。当矿物破碎时,必有 Ca—O 键和 Si—O 键断裂,表面有大量的Ca^{2+}及部分Si^{4+},但没有Mg^{2+},预计两种矿物在水中表面也大量带负电,且零电点也较低。

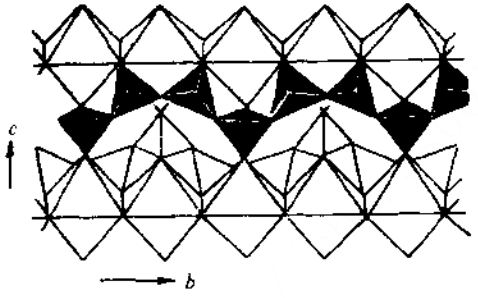


图 3-14 硅灰石的晶体结构

双链结构的硅酸盐矿物以角闪石族矿物为例。角闪石族矿物的化学通式为$A_{0\sim1}X_2Y_5[T_4O_{11}]_2(OH,F,Cl)_2$,式中 $A=Na^+$、Ca^{2+}、K^+、H_3O^+,$X=Na^+$、Li^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+},$Y=Mg^{2+}$、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Ti^{4+}、Cr^{3+},$T=Si^{4+}$、Al^{3+}、Ti^{4+},A、X、Y 组阳离子类质同象替代十分复杂。图 3-15 是理想化的角闪石的晶体结构示意图。

在晶体结构中,角闪石可看做两个辉石单链构成的双链,链与链之间存在空隙,由 A、X、Y 类阳离子充填,并将双链联系起来。在顶对顶的双链间的空隙分别以M_1、M_2、M_3表示,这些位置主要由 Y 组小半径阳离子Mg^{2+}、Fe^{2+}等充填形成配位八面体。硅氧四面体底面对底面(或比喻为"背靠背")的双链空隙,其位置以M_4表示,主要由 X 类阳离子充填。A 类离子恰位于底面相对的双链之间,且恰好在$[Si_4O_{11}]^{6-}$双链的六方环的中心附近的宽大而连续

地信网论坛
BBS.35001.COM

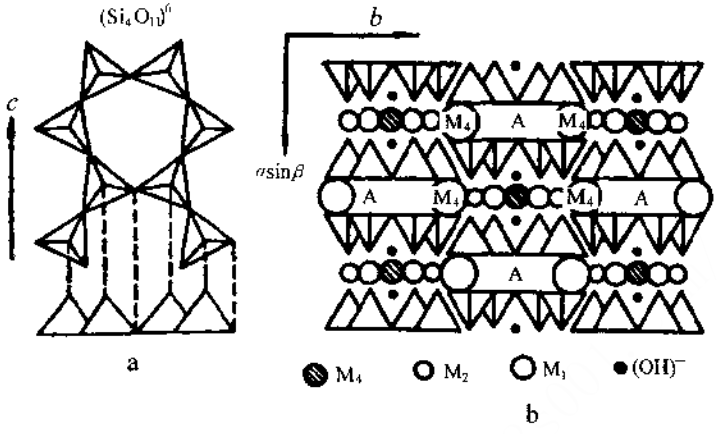


图 3-15　角闪石的晶体结构示意图

a. 硅氧四面体双链；b. 晶体结构在(001)面上的投影

的空隙上，它主要用来平衡晶体结构中的电价，常被 Na^+、K^+、H_3O^+ 所充填，有时也全空着。整个晶体结构以“背靠背”的底面相对的 $[Si_4O_{11}]^{6-}$ 链之间的键力最弱，可产生完全解理或破碎。由以上晶体化学特征可知，当角闪石破碎时，M_4 位置的 X 类的阳离子 Na^+、Li^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 及 A 位置的 Na^+、Ca^{2+}、K^+、H_3O^+ 最易暴露，其次为 M_1、M_2、M_3 位置的 Y 类小半径的阳离子 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 等暴露，当然还有 Si^{4+} 的暴露。由于部分金属阳离子易溶于水中及矿物表面键合大量的羟基，因此在广泛的 pH 值范围内矿物表面带负电，零电点较低，但与辉石类矿物相比，角闪石类矿物表面暴露的阳离子数量相对多，且复杂。后面章节将用 X 射线光电子能谱(XPS)证明表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度($\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$)为 0.58∶1，比辉石荷正电多，因此，其零电点略高于辉石是很自然的。

夕线石($Al[AlSiO_5]$)也为双链结构硅酸盐矿物，晶体结构如图 3-16 所示。其基本结构是 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 四面体沿 c 轴交替排列，组成 $[AlSiO_5]$ 双链，双链间由 $[AlO_6]$ 八面体联结；$[AlO_6]$ 八面

地信网论坛
BBS.35001.COM

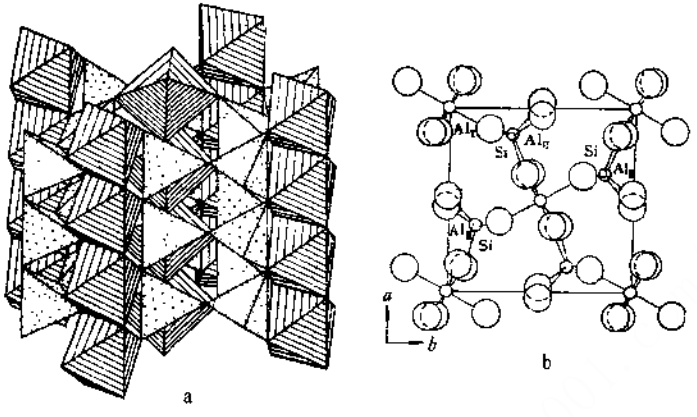


图 3-16　夕线石的晶体结构

体共棱联结成链，有半数 Al 为四次配位。夕线石晶体中硅氧四面体的 Si—O 键最牢固，$[AlO_4]$四面体的 Al—O 键次之，$[AlO_6]$八面体的Al—O键最弱。在外力作用下矿物易沿骨干外的 Al—O 键断裂，断裂面暴露出价键不饱和的铝与硅之比为 2∶1。故夕线石断裂面表面剩余键能、极性较强，亲水，无天然可浮性，且表面含有较多的活性铝离子。可以预测表面负电性较弱，在水溶液中的零电点较高。

层状结构硅酸盐矿物解离时一般朝键力较为薄弱的层间发生断裂，由于该类结构矿物化学组成和晶体结构的复杂性，因此解离后表面特性也较为复杂。以云母类矿物为例，云母类矿物的化学通式可写做为：$X\{Y_{2\sim3}[Z_4O_{10}](OH)_2\}$，式中 Z 为 Si、Al 为主，是四面体配位，Y 组阳离子为八面体配位，主要是 Al^{3+}、Fe^{2+}、Mg^{2+}，有时有 Li^+及少量的 V^{3+}、Cr^{3+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}、Ti^{4+}等。X 组阳离子位于结构单元层之间起平衡层电荷的作用，主要是大半径阳离子 K^+，呈十二配位，有时有 Na^+、Ca^{2+}、Rb^+、Cs^+等。附近阴离子 OH^-可被 F^-、Cl^- 代替。云母族矿物呈 TOT 型三层结构，如锂云母(或白云母)，晶体结构如图 3-17 所示，其基本结构是由呈八面

地信网论坛
BBS.35001.COM

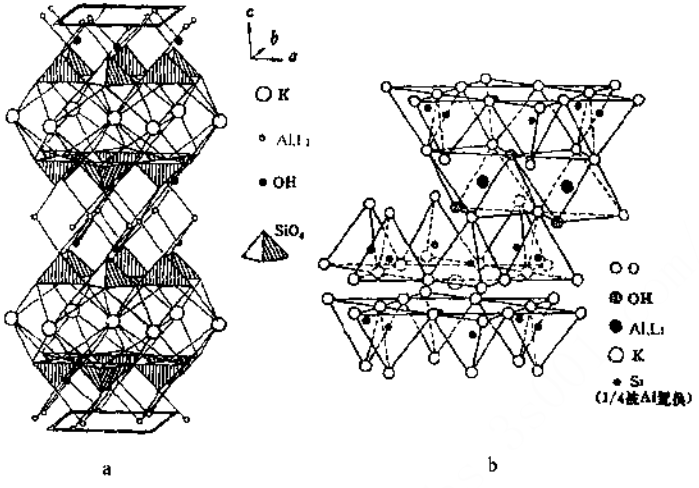


图 3 17　沿锂云母(010)的晶体结构

体配位的阳离子夹在两个相同的[(Si,Al)O_4]四面体网层之间，[(Si,Al)O_4]四面体共三个角顶相连组成六方网层，四面体活性氧朝向一边。附加阴离子OH^-位于六方网层的中央，并与活性氧位于同一平面上。两层六方网层的活性氧上下相对，和OH^-呈最紧密堆积，组成的八面体空隙被阳离子 Al(白云母)或 Li、Al(锂云母)充填，结成八面体层，从而构成了两层六方网层中夹一层八面体层的云母结构层。由于[SiO_4]四面体六方网层中的Si^{4+}有 1/4 被Al^{3+}取代，使结构层内正电荷短缺，因此结构层间有大半径、低电价的阳离子K^+充填以补偿电荷。云母结构中 K—O 键(和 Li—O 键)的键强远小于 Al—O 键和 Si—O 键，因此矿物解离时 K—O 键最易断裂，即在外力作用下云母主要沿层间断裂，解离面上暴露出K^+和硅氧四面体阴离子，端面上含有铝、氧和部分硅离子。由于云母解离面与端面的面积比很大，因此其表面上主要是硅氧四面体阴离子，表面剩余键能为离子键，同时由于K^+在水溶液中易于溶解，因此导致矿物表面具有很强键合羟基的能力，且亲

地信网论坛
BBS.35001.COM

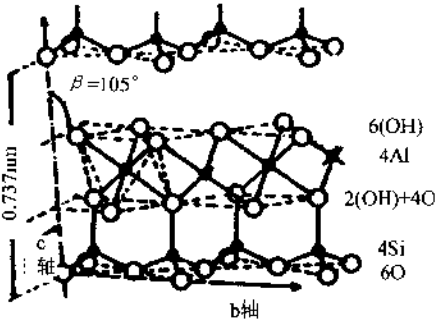


图 3-18　高岭石的晶体结构[13]

水，可以预测云母在水溶液中断裂表面带有恒定的负电荷，负电性较强，零电点很低。高岭石（$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_4$）为两层结构铝硅酸盐矿物，晶体结构如图 3-18 所示。其基本结构由[SiO_4]四面体层和Al—(O,OH)八面体联结而成。在联结面上Al—(O,OH)八面体层中的 3 个(OH)，有 2 个的位置被 O 代替，使每个 Al 周围被 4(OH)和 2(OH) 所包围，八面体空隙中只有 2/3 位置被 Al 所占据，高岭石每个结构单元层（实际包括一个四面体层和一个八面体层，共两层）的氧，与相邻单元层的八面体层的氢氧形成氢键。结构单元层间靠氢键连结成重叠的层状堆叠。硅氧四面体群的三个顶点氧原子，分别为相邻的三个硅氧四面体连接，组成二维延伸的平面层；第四个顶点氧原子，仅与四面体中的硅原子连接，处于硅氧四面体的同一侧和水铝氧八面体层的铝连接，为四面体和八面体所共有。硅氧四面体中 Si—O 键约有 40%为离子键，60%为共价键。水铝氧八面体中 Al—O 键约有 63%为离子键，37%为共价键。高岭石解离时，易于沿与层面平行的方向劈开，这是由于高岭石的层间力为氢键和范德瓦耳斯力，远小于离子键和共价键的键能。高岭石结构中的八面体 Al—OH 键具有两性水解作用，酸性介质中失去 OH^-，表面带正电；碱性以预测云母在水溶液中断裂表面带有恒定的负电荷，负电性较强，零电点很低。高岭石（$Al_4[Si_4O_{10}]$

地信网论坛
BBS.35001.COM

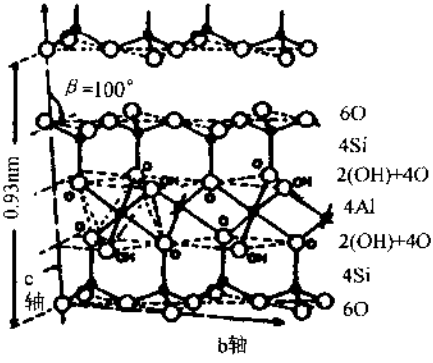


图 3-19　叶蜡石的晶体结构[12]

$(OH)_4$)为两层结构铝硅酸盐矿物，晶体结构如图 3-18 所示。其基本结构由[SiO_4]四面体层和 Al -(O,OH)介质中，络合 OH^-，表面带负电。高岭石解离后，底面由于类质同象取代，即晶格上金属离子被带较低电荷的阳离子取代，如 Si^{4+} 被 Al^{3+}、Fe^{3+}，Al^{3+} 被 Mg^{2+}、Fe^{2+}的置换，导致晶格中正电荷不足，因此使底面带负电，这种荷电性质仅和晶格中异价阳离子取代置换程度有关，而与介质 pH 值无关。另外，由于晶格缺陷的存在，也使底面荷电。高岭石端面(棱面)性质由该面上断裂的 Si—O 键和 Al—O 键所控制，即高岭石中 SiO_2、Al_2O_3 组成的表面行为，受控于 H^+ 和 OH^-(两者是端面的定位离子)的浓度，pH 值低时，端面荷正电；中性、弱酸性介质中端面不荷电；碱性介质中，端面荷负电。因此高岭石在水溶液中的零电点可近似地由层电荷和端面电荷的代数和确定。叶蜡石(以及滑石)，为三层结构的硅酸盐矿物，晶体结构如图 3-19 所示。其结构为“夹心层”状结构，其第一层和第三层是硅氧四面体，夹心层为氢氧铝石层(滑石为氢氧镁石层)，三层夹心是电中性的，晶体由范德华瓦耳斯结合在一起，矿物在 Si—O/Al—OH/Si—O 夹心间易破碎，解离后矿物表面仅有一些破裂的残余键，故主要呈现非极性，矿物表面具有很好的疏水性。胡岳华等[13]研究了高岭石、伊利石和叶蜡石晶体单位晶面上的断

地信网论坛
BBS.35001.COM

裂键数，进而预测和分析这些矿物的表面性质。高岭石的晶体结构如图 3-18，其结构单元层属双层型，即一个[SiO_4]四面体层与一个[$AlO_2(OH)_4$]八面体层连结组成单元层。结构单元层之间靠氢键连接。从图可知在(001)面上，当矿物破碎时，氢键会断裂，单位晶胞内(001)面上氢键的断裂键数最大为 6，由此可计算出该面的单位面积上的断裂键数 $N_{(001)}=N_{氢键}=6/(a_0\times b_0\times\sin\gamma)=13.07nm^{-2}$。同理可计算出(010)面上 $N_{(010)}=8.18nm^{-2}$，(110)面上 $N_{(110)}=7.94nm^{-2}$，(100)面上 $N_{(100)}=12.16nm^{-2}$，故高岭石各面断裂键数从大到小排序为：(001)>(100)>(010)>(110)。因此高岭石解离时主要沿(001)面断裂，表面残余键为氢键，(110)和(010)面也是常见的断裂面，使 Si—O 键和 Al—O 键断裂，导致表面亲水性强，可浮性差。对于叶蜡石($Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$)晶体结构如图 3-19 所示，其结构单元层属三层型，即两个[SiO_4]四面体层夹一个[$AlO_4(OH)_2$]八面体层组成单元层，结构单元层之间靠微弱的范德瓦耳斯力连接。根据其结构通过同样方法得到$N_{(001)}$($13.07nm^{-2}$) > $N_{(100)}$($12.6nm^{-2}$) > $N_{(010)}$($8.48nm^{-2}$) > $N_{(110)}$($8.24nm^{-2}$)，可见叶蜡石在两层硅氧四面体和一层八面体所构成的单位层内部，电价平衡，结合牢固，而单位层之间是靠微弱的分子键连接，键力较弱。故叶蜡石解离时主要沿(001)面层间断裂，表面残余键以范德瓦耳斯力为主，表面疏水性较好，而(110)和(010)面也是常见的断裂面，解离时 Si—O 键和 Al—O 键断裂，表面亲水性则较强，因此通过适当的磨矿方式来控制(001)面与边面(110)、(010)面出现的比例，对控制叶蜡石的可浮性具有重要作用。伊利石($K_{1-x}\{Al_2[(Si_{3+x}Al_{1-x})O_{10}](OH)_2\}$，$x=0.25\sim0.5$)，其晶体结构与白云母相似，只是在云母通式中 X 组阳离子主要是 K，也可以是 Na 及少量的 Ca、Mg、H。Y 组阳离子以 Al 为主，也可由少量的 Mg、Fe 代替。伊利石晶体结构如图 3-20 所示，其结构单元层属三层型，即由呈八面体配位的阳离子层夹在两个相同的[$(Si,Al)O_4$]四面体网层之间组成结构单元层，结构单元层之间阳离子数目小于 2，而且有水分子存在，是水化了的层状结构矿物，

地信网论坛
BBS.35001.COM

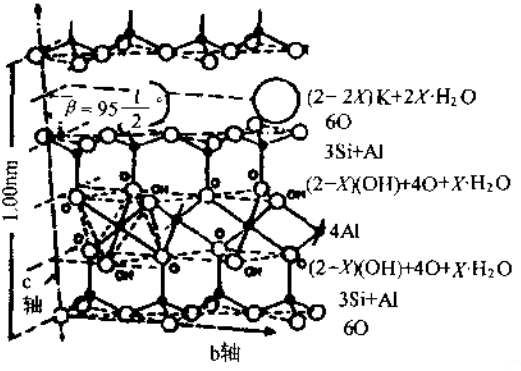


图 3-20 伊利石的晶体结构[14]

层间的阳离子通常为 K^+，有时为 Na^+、Ca^{2+}，用以补偿四面体中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换所引起的正电荷短缺，并将相邻的结构单元层连结起来，层间为较弱的离子键和分子键。据其结构同理可得到 $N_{(001)}(25.64(1-x)) > N_{(100)}(15.56nm^{-2}) > N_{(010)}(7.73nm^{-2}) > N_{(110)}(7.71nm^{-2})$，表明伊利石在两层硅氧四面体和一层八面体所构成的单位层内部，电价是不平衡的，单位结构层和层间亦是不平衡的，且单位层之间是靠离子键和微弱的分子键连接。故伊利石解离时主要沿(001)面断裂，表面残余键为离子键和微弱的分子键，(110)面(010)面也是常见的断裂面，解离时 Si—O 键和 Al—O 键断裂，故表面亲水性较强，可浮性差。通过进一步计算表明，三种矿物晶体边面上晶面的单位面积断裂键数都有如下关系：$N_{Si-O(110)} < N_{Si-O(010)} < N_{Si-O(100)}$，$N_{Al-O(110)} < N_{Al-O(010)} < N_{Al-O(100)}$，表明三种矿物不同晶面润湿性的各向异性，亲水性顺序为：(100)面>~(010)面>(110)面。对于蛇纹石族硅酸盐矿物，其结构中氢氧镁石层与硅氧四面体层以 1:1 的比例连接成构造单元层，层间依靠范德瓦耳斯力联系在一起，矿物本身很松散。矿物解离发生在氢氧镁石层间，使破碎表面分布了大量镁和氢氧质点，故矿物表面带有一定的正电荷，且表面水化作用较强；绿泥石硅酸盐矿物为三层结构，由于层中铝硅比大，因此使其离子电荷充足，金属离子更

地信网论坛
BBS.35001.COM

适于在层间以键合配位形式存在，通过“水镁石层”来达到键合的目的。在“水镁石层”中有三分之一的镁离子已被三价铝离子所替换，而产生一个带正电的$[Mg_2Al(OH)]^+$层。矿物沿水镁石层解离后，表面存在水镁石层破裂的键，使表面具有交错带电的碎面。总结层状硅酸盐矿物解离后的表面性质，发现该类矿物不仅叠层面上有双电层，而且棱边上也存在双电层。对于层状黏土矿物，Si—O/Al—OH/Si—O棱边的原子结构完全与面上的不同。在棱上，当主要键被破坏时，硅氧四面体层和铝氧八面体层也被破坏，故棱上的硅石表面带负电荷。由于黏土溶解而产生的少量铝离子的再吸附使棱表面带一个净正电荷，因此在一定条件下，整个表面区荷正电。

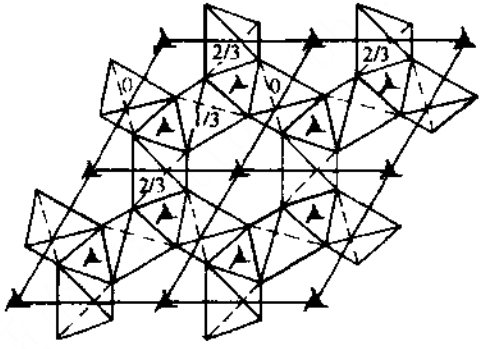


图 3 21　石英的晶体结构

架状结构硅酸盐矿物解离时，必定会造成大量的 Si—O 或 Al—O键断裂。对于长石矿物，补偿表面的 Na^+或 K^+阳离子迅速溶解，留下荷负电的晶格和活泼的 SiOH 及 SiO^-区。故该类矿物的零电点很低，表面负电性很强，且表面具有强亲水性。如石英(SiO_2)为典型的架状晶体结构，其晶体结构如图 3-21 所示，其结构中每个硅原子以 4 个单键分别连接 4 个氧原子构成硅氧四面体，而四面体中的氧原子又与相邻的$[SiO_4]$四面体共用而联结成三维空间无限延伸的架状结构。以角顶相联的四个$[SiO_4]$四面体

地信网论坛
BBS.35001.COM

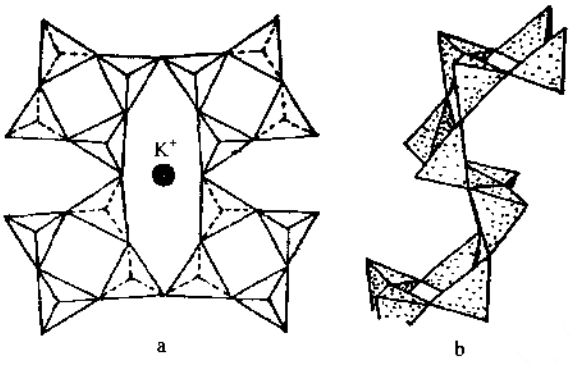


图 3-22　微斜长石晶体结构

a. 垂直 a 轴的投影；　b. 沿 a 轴的硅氧链

围成一个四方环，环环相连形成硅氧层，两个活性氧更叠地指向上或向下的硅氧层重叠起来，因此[SiO_4]在 c 轴方向上呈螺旋状排列。石英结构中的硅与周围的四个氧都以原子键结合，其中 60% 是共价键，40% 是离子键，且各向键力相等，故无解理面形成。由于石英结构中只有 Si—O 键存在，当受到外力强行破碎时，会造成 Si—O 键的大量断裂，因此矿物表面暴露了大量 Si^{4+} 和 O^{2-}。由于 Si—O 键键能很高(88.2kcal① /mol)，因此可预测石英破碎断面上的极化程度较高，亲水性极强，在水溶液中溶解度较高，表面负电性较强，零电点很低，化学活性较强。长石的晶体结构与石英类似，也是架状结构。但由于具有不同晶胞参数(Al- O 间距 0.1761nm)的[AlO_4]四面体取代了 1/4 的硅氧四面体(Si—O 键长 0.160nm)，使晶体结构上有微小改变。长石的晶体结构如图 3-22所示，同石英一样，长石结构中也是靠公共氧实现环与环、键与键及面与面之间的联结，但与石英不同的是，由于 Al^{3+} 的取代，各向的连结力不同。环与环间连接的公共氧两边均是硅氧键，受力均衡，因此结合很紧，很难分开，即使断裂也只能使长石出现不规

① 1kcal=4 186.8J。

地信网论坛
BBS.35001.COM

则断口。在键与键之间，由于存在为补偿 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 所造成的电价不平衡而引进的 K^+、Na^+，这些碱金属离子与 O^{2-} 之间的离子键强度很低，加上键之间的硅氧键密度也低，因此联结力较弱，长石在平行于键的方向形成较好的解理。通过化学键测定和计算表明，K—O 或 Na—O 键的键强最弱，由于 Al—O 键键长略大于 Si—O 键，因此前者的键强必低于后者，在同样受力的情况下，K—O、Na—O 和 Al—O 键易于断裂。另外，由于 Al—O 键的离子性程度高，键的强度低。因此长石解离优先沿着 K—O、Na—O 和 Al—O 键断裂的方向进行，然后才沿着 Si—O 键断裂的方向进行。因此长石解离表面暴露了 K^+ 或 Na^+、Al^{3+} 和 Si^{4+}。由于 K^+、Na^+ 易溶于水中与液相中 H^+ 进行交换，给表面留下一个荷负电的晶格和活泼的 SiOH、SiO^- 区域，因此可以预测长石在水溶液中的负电性强，零电点低。

通过以上分析可得出各类结构硅酸盐矿物的主要表面特性概况如表 3-13 所示。

表 3-13　各类结构硅酸盐矿物主要表面特性概况

硅酸盐矿物结构类型	主要表面特性
岛状结构	Si—O 键难以断裂，沿阳离子占优势表面产生断裂，表面有多价金属阳离子区存在，表面具有强亲水性，水中表面带负电，零电点高
环状结构	沿金属阳离子连接的环间断裂，同时环也有部分断裂。部分 Si—O 键断裂。表面有金属阳离子区存在，水中表面负电性强，零电点较低
链状结构	主要沿连接链的大半径、低电价阳离子处断裂。同时链也发生断裂，部分 Si—O 键断裂。表面有金属阳离子，水中表面负电性强，部分阳离子溶于水，亲水性强，且表面呈各向异性，零电点较低
层状结构	沿键力较弱的层间发生断裂，表面荷负电或中性，表面特性较为复杂（如云母类矿物，水中表面负电性强，零电点很低，而叶蜡石或滑石表面呈现非极性，疏水性强）
架状结构	整个表面都有 Si—O 键断裂，矿物在水溶液中的零电点很低，水中表面负电性很强，且表面具有强亲水性，但对某些矿物例如长石类，情况较为复杂

地信网论坛
BBS.35001.COM

参 考 文 献

1 潘兆橹主编. 结晶学与矿物学(下册). 北京:地质出版社,1994
2 王裕先编著. 矿物物理学. 北京:地质出版社,1985
3 马尔福宁 A S(前苏). 李高山等译,潘道均校. 矿物物理学导论. 北京:地质出版社,1984
4 尹周澜,高孝恢,邹祖荣. 硅酸盐中金属离子对 Si—O 键影响的量子化学研究. 矿物学报,1990,10(4):348～355
5 邵美成. 鲍林规则与键价理论. 北京:高等教育出版社,1993
6 格列姆博茨基 B A. 郑飞等译. 浮选过程物理化学基础. 北京:冶金工业出版社,1985
7 Зуев В В. Конституция и свойства минералов. Ленинград, 《НАУКА》,1990
8 李英堂,田淑艳,汪美凤编. 应用矿物学. 北京:科学出版社,1995
9 Coudurier L et al. Fundamentals of Metallurgical Process. 1978: 184～188
10 孙传尧. 分离钠铁硅酸盐霓石和铁矿物的新方法 · 络合侵蚀浮选法[硕士学位论文]. 北京:北京矿冶研究总院,1981
11 阿列克谢耶夫 B C. 著. 蓝晶石选矿理论与实践. 冶金工业部鞍山矿山研究院技术情报室内部资料
12 Brown I D, Shannon R D. Acta Cryst. Sect. A, 29. 1973:266
13 胡岳华等. 一水硬铝石型铝土矿铝硅分离浮选分离溶液化学. 矿冶工程,2000,20(2):11～14

地信网论坛
BBS.35001.COM

4 硅酸盐矿物的表面电性及其与矿物晶体化学特征的关系

矿物在水溶液中会发生表面吸附或解离，固—液界面就分布有与表面异名的电荷，使矿物与水溶液界面形成电位差，即形成双电层。硅酸盐矿物的表面电性与矿物的晶体化学特征及解离后表面暴露元素的性质密切相关，因此，研究矿物在纯水中及药剂作用下的表面电性及其与矿物晶体化学特征和表面暴露元素性质之间的关系具有重要的理论意义。

4.1 纯水中矿物表面电性及其与矿物晶体化学特征的关系

在无浮选药剂作用下，矿物荷电的原因主要有以下两个方面：第一，矿物表面组分的优先解离或溶解。矿物在水中，其表面受到水偶极的作用，由于正、负离子受水偶极的吸引力不同，会产生非等当量的转移，有的离子会优先解离(或溶解)转入溶液，从面使表面产生过剩的电荷而荷电；第二，矿物解离后吸引 H^+ 或 OH^-。许多难溶矿物，如石英及一些硅酸盐矿物，在水中先形成羟基化表面，使表面荷负电。

硅酸盐矿物的定位离子是 H^+ 或 OH^-，矿物的表面电位可由下式计算[1,2]：

$$\Psi_0 = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{a^0_{H^+}} = \frac{2.303}{F}RT(pH_{PZC} - pH) \qquad (4\text{-}1)$$

式中 Ψ_0 为矿物的表面电位；R 为气体常数；T 为绝对温度；F 为法拉第常数；a_{H^+} 表示溶液中 H^+ 的活度；$a^0_{H^+}$ 表示当 Ψ_0 为零时 H^+ 的活度；pH_{PZC} 表示硅酸盐矿物的零电点，pH 为溶液的酸碱度。

地信网论坛
BBS.35001.COM

25 C时，(4-1)式可变为：

$$\Psi_0 = 0.059(pH_{PZC} - pH) \qquad (4\text{-}2)$$

由上式可见，在水溶液中当 $pH > pH_{PZC}$ 时，硅酸盐矿物表面荷负电；当 $pH < pH_{PZC}$ 时，矿物表面荷正电。相对应，对于硅酸盐矿物，当 $pH > pH_{PZC}$ 时，矿物的表面 ζ 电位 < 0，当 $pH < pH_{PZC}$ 时，ζ 电位 > 0。

由于矿物表面电位 Ψ_0 与动电电位是一致的，可以用 ζ 电位来表征矿物表面荷电的正负及相对大小。对于大部分硅酸盐矿物来说，在水溶液中荷负电，只有在强酸性条件下才荷正电。

下面对硅酸盐矿物在纯水中表面电性曾做过的一些研究进行概括和总结。

4.1.1 岛状结构硅酸盐矿物

图 4-1 为岛状结构矿物石榴子石在纯水中的 ζ 电位与 pH 值的关系。矿样 1 是取自新疆可可托海稀有金属矿的铁铝石榴子石，矿样 2 是取自湖北冯家山硅灰石矿中的钙铁石榴子石，矿样 3 是取自河南西峡红柱石矿中的铁铝石榴子石。试验测得铁铝石榴子石的零电点 pH_{PZC} 为 3.8、4.0，而钙铁石榴子石的零电点 pH_{PZC} 为 5.4，当 pH 在零电点以下，矿物荷正电，pH 值超过零电点时，矿物表面荷负电。有文献[3]报道钙铝石榴子石($Ca_3Al_2[SiO_4]_3$)的零电点为 4.7，贵榴石($Fe_3Al[SiO_4]_3$)为 5.8，钙铁石榴子石($Ca_3(Fe,Ti)_2[SiO_4]_3$)零电点为 3.5、4.4。可见虽然石榴子石在水溶液中的零电点相对较高，但在广泛的 pH 值范围内仍呈负电性。石榴子石属岛状结构硅酸盐矿物，独立的 $[SiO_4]$ 四面体靠金属阳离子 M(Ca^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+} 等)联结，矿物解离时 M—O 键大多发生断裂，使其解离面暴露较多的多价金属阳离子，故矿物表面金属阳离子对于阴离子的相对密度 $\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$ 大(本书第 11 章将说明，采用 X 射线光电子能谱法可测得铁铝石榴子石表面的 $\Sigma Mn^{n+}/\Sigma O^{2-}$ 为 1.04∶1，见表 11-5)，这导致在中强酸性条件下矿物表面荷正电。随着 pH 值的增加，矿物表面暴露离子(包括 Si^{4+})由于键合大量

地信网论坛
BBS.35001.COM

羟基而荷负电。另外在试验的介质条件下，石榴子石表面的部分阳离子的溶解性增加，这也是造成矿物表面负电性增加的一个原因。

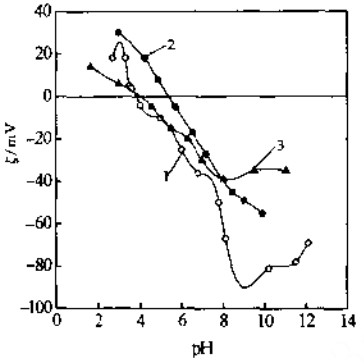


图 4-1　石榴子石的 ζ 电位与 pH 值的关系

1. 新疆铁铝石榴子石；2. 湖北钙铁石榴子石；3. 河南铁铝石榴子石

岛状结构矿物蓝晶石在纯水中的 ζ 电位与 pH 值的关系如图 4-2 所示。可见，取自河南南阳隐山蓝晶石矿的蓝晶石零电点高达 6.8，而取自新疆可可托海稀有金属矿的蓝晶石零电点相对低一些，为 4.2。文献报道蓝晶石在纯水中表面电性的研究结果较多，所测得的零电点值也各不相同，有关文献报道数据为 5.4[7]、7.9[8]、4.9、4.7[9]、6.9[10,11]、6.2[12]。总之，蓝晶石与石榴子石一样，在水溶液中具有较高的零电点，这一现象与其晶体化学特征有一定的关系。蓝晶石也属于岛状结构硅酸盐矿物，其晶体结构中四面体中的 Si—O 键比八面体中的 Al—O 键要牢固得多，因此蓝晶石解离时，晶体的破坏大都发生在 Al—O 键上，致使新生面上都暴

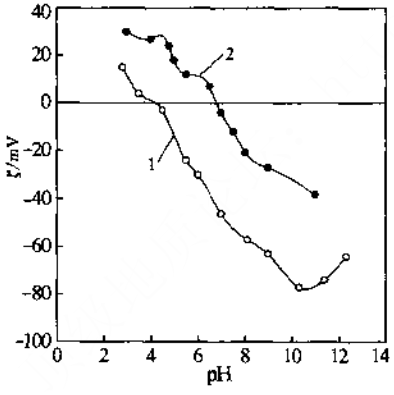


图 4-2 蓝晶石表面 ζ 电位与 pH 值关系

1. 新疆可可托海蓝晶石[4]；
2. 河南南阳隐山蓝晶石[5,6]

地信网论坛
BBS.35001.COM

露出铝，形成了蓝晶石的活性点。由于蓝晶石表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度 $\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2}$ 高（$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$ 为 0.58∶1，见表 11-5），因此在酸性条件下矿物呈正电，零电点相对较高。蓝晶石结构中铝氧键显两性，在水溶液中的荷电与溶液 pH 有关，如图 4-3 所示。

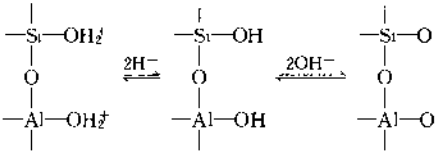


图 4-3　蓝晶石表面的荷电机理

在碱性介质中，蓝晶石表面具有较强的负电性，且此时难溶物形成使矿物表面 Al 的活性中心数目减少；在酸性介质中，蓝晶石表面负电荷减少，Al 活性中心的数目增加；在较强的酸性介质中，蓝晶石表面上铝离子被浸出的数量逐渐增加，导致 Al^{3+} 的突出暴露，从而使其表面正电性增加。

与蓝晶石同族的矿物红柱石在纯水中的 ζ 电位与 pH 值的关系如图 4-4 所示。红柱石表面在酸性条件下也具有较强的正电性，零电点为 5.0。有关文献报道红柱石的零电点为 5.2[10,11]、7.2[8]、7.8[8]、6.0[7]。与蓝晶石相似，红柱石在水溶液中的零电点也较高。红柱石和蓝晶石的化学式均为 Al_2SiO_5，但两种矿物的晶体化学特征略有差异。Si 在两种矿物中均为四面体配位，呈孤立的[SiO_4]四面体。在两个 Al^{3+} 中，有一个均呈八面体配位，并以共棱的方式联结成平行于 c 轴方向的延伸[AlO_6]八面体链，这是共同点。不同点是，另一个 Al^{3+} 在两种矿物中的配位形式不同，在红柱石中呈五次配位，形成[AlO_5]多面体，在蓝晶石中为六次配位，形成[AlO_6]八面体。尽管红柱石与蓝晶石的晶体结构存在差异，但红柱石与蓝晶石破碎解高时 Al—O 键断裂是主要的，因此荷电机理相似。

对于岛状结构矿物橄榄石在水溶液中的零电点有些文献已有报道。其中镁橄榄石（$Mg_2[SiO_4]$）的零电点为 4.1[13]，铁橄榄石（$Fe_2[SiO_4]$）为 5.7[14]，镁铁橄榄石（$(Mg,Fe)_2[SiO_4]$）为 4.1[13]，

地信网论坛
BBS.35001.COM

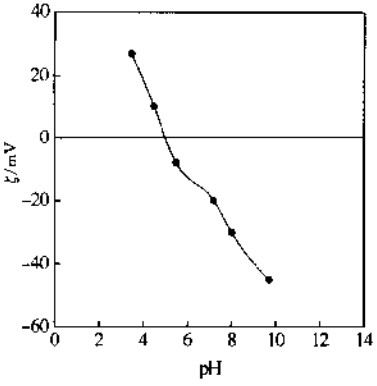


图 4-4　红柱石表面 ζ 电位与 pH 值关系

锰橄榄石为 6.0[16]。岛状结构矿物锆石($Zr[SiO_4]$)的零电点为 5.8[12]，黄玉($Al_2[SiO_4](OH,F)_2$)的零电点为 3.5[14]。

综上所述，岛状结构硅酸盐矿物的零电点相对较高，一般在 pH＝4～8 范围内，这与该类结构矿物解离后表面存在较多金属阳离子相关。

4.1.2　环状结构硅酸盐矿物

环状结构硅酸盐矿物绿柱石在纯水中的 ζ 电位与 pH 值的关系如图 4-5 所示。

矿样 1 取自新疆可可托海稀有金属矿，矿样 2 为巴西某绿柱石矿的高纯度绿柱石，从图 4-5 结果可知，两种矿样的零电点均为 2.8 左右。有关文献还报道了绿柱石的零电点为 3.2[15]、3.4[14]。绿柱石为六环结构硅酸盐矿物，化学式为 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$。绿柱石的晶体结构为$[SiO_4]$四面体组成六方环垂直 c 轴平行排列，相邻的两个环错位 25°。纵向及横向六方环由 Al^{3+} 及 Be^{2+} 连结。Al^{3+} 配位数为 6，Be^{2+} 配位数为 4，均分布在环的外侧。因此，在六方环中心平行于 c 轴方向有宽阔的孔道，以容纳低电价、大半径的离子 K^+、Na^+、Cs^+、Rb^- 以及水分子。由于结构中 Si—O 键较强，矿物解离时 Al—O 键、Be—O 键、K—O 键、Na—O 键等为主要断裂键。矿

地信网论坛
BBS.35001.COM

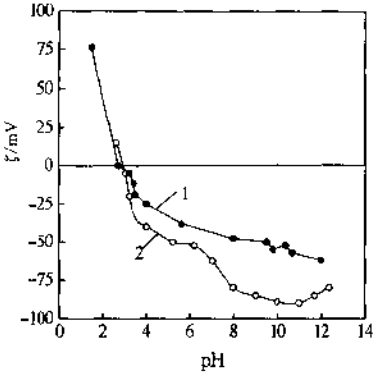


图 4-5 绿柱石表面 ζ 电位与 pH 值关系

1. 新疆绿柱石;2. 巴西绿柱石

物表面必然暴露有 Al、Be 等金属阳离子。

X 射线光电子能谱测定表明绿柱石表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度为 0.36∶1(见第 11 章),由于绿柱石结构中的六方环不可避免地也要发生破坏,导致 Si—O 键断裂,表面也有一部分 Si 可以键合羟基,另一方面,绿柱石表面的大半径离子 Be^{2+}、K^+、Na^+ 等易溶,这些阳离子的溶解导致表面正电荷短缺,因此绿柱石在较宽的 pH 值范围内均荷负电,零电点与岛状结构矿物相比较低。文献还报道了另外一种六环结构硅酸盐矿物堇青石($(Mg,Fe)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$)的零电点为 pH3.5[15],其荷电机理与绿柱石相似。

4.1.3 链状结构硅酸盐矿物

对于单链状硅酸盐矿物,某些辉石类矿物在纯水中的 ζ 电位与 pH 值的关系如图 4-6 所示。研究发现锂辉石($LiAl[Si_2O_6]$)的零电点为 3,蔷薇辉石($CaMn_4[Si_5O_{15}]$)的零电点为 2.6,霓石(I)和霓石(II)(两种霓石均取自白云鄂博矿,但两矿物的颜色及 Ca、Mg、Na 的含量不同,浮游性也不同,参见 10.2 节。)的零电点分别为 2.0 和 3.2[64]。有文献报道锂辉石的零电点为 2.6[13],蔷薇辉石

地信网论坛
BBS.35001.COM

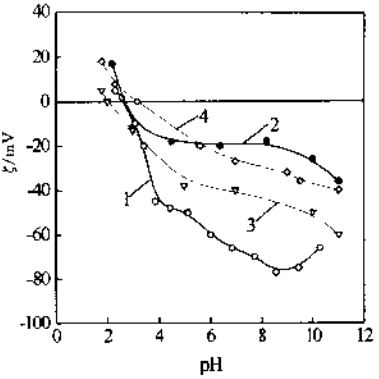


图 4-6　辉石类矿物表面 ζ 电位与 pH 值关系

1. 锂辉石；2. 蔷薇辉石；3. 霓石(I)；4. 霓石(II)

的零电点为 2.8[16]，与试验实测的结果基本接近。某些文献还报道了其他辉石类矿物的零电点，如顽辉石（$(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$）的零电点为 3.8[13]，透辉石（$CaMg[Si_2O_6]$）为 2.8[17]，普通辉石（$(Ca,Mg,Fe,Al)_2[(Si,Al)_2O_6]$）为 2.7[17]。可见辉石类矿物的零电点均较低(pH 值为 3 左右)，这与辉石类矿物的晶体化学特征有关。辉石类矿物断裂时，结构空隙中 M_2 位置充填的金属阳离子与氧形成的键较易断裂，因此 M_2 位置中的低电价、大半径阳离子暴露较多，其次结构中 M_1 位置充填的离子及 Si^{4+} 也有一定的暴露。M_2 位置的阳离子大都易溶，且电荷较低。因此矿物解离表面金属阳离子对于阴离子的相对密度较小(例如 X 射线光电子能谱测得锂辉石表面 $\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$ 为 0.37∶1，见表 11-5)，另一方面，辉石表面上 Si、O 及部分外露的阳离子会以不同的方式键合羟基，故此类矿物的零电点较低，在很宽的 pH 值范围内带负电。

除辉石族矿物外，硅灰石也为单链结构硅酸盐矿物，该矿物在纯水中的 ζ 电位与 pH 值的关系如图 4-7 所示。硅灰石矿样取自湖北冯家山硅灰石矿，纯度>93%。图中曲线延伸得到该硅灰石矿样的零电点为 2.4。文献[18]报道了硅灰石的零电点为 1.8 左右。可见硅灰石与辉石类矿物相比零电点更低。这是由于硅灰石结构中

地信网论坛
BBS.35001.COM

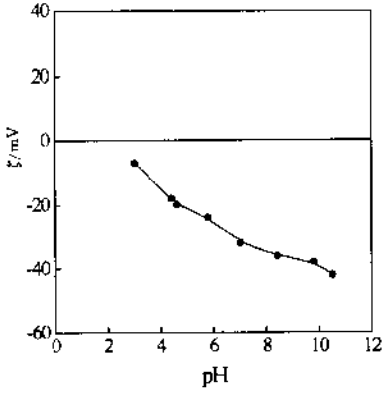


图 4-7　硅灰石表面ζ电位与 pH 值关系

链间空隙仅由 Ca 充填，矿物解离时沿 Ca—O 键发生断裂，导致 Ca^{2+} 在矿物表面大量存在，又由于 Ca^{2+} 的高溶解性，矿物表面主要由断裂的 Si—O 键组成，因此硅灰石的零电点很低。

双链结构硅酸盐矿物中最典型的是闪石类矿物，该类矿物中普通角闪石($Ca_2Na(Mg,Fe)_4(Al,Fe^{3+})[(Si,Al)_4O_{11}]_2(OH)_2$)在纯水中的ζ电位与 pH 值的关系如图 4-8 所示。可见普通角闪石与单链结构硅酸盐矿物相比零电点要高，该普通角闪石矿样(取自新疆)的零电点为 4.2。文献报道了其他一些闪石类矿物的零电点，如铁石棉(铁直闪石，$(Fe,Mg)_7[Si_8O_{22}](OH)_2$)的零电点为 3.0[19]，镁铁闪石($(Mg,Fe)_7[Si_8O_{22}](OH)_2$)为 5.2[20]，青石棉(钠闪石，$Na_2Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}[Si_8O_{22}](OH)_2$)为 3.3[15]。从晶体化学特征方面分析，双链结构的闪石类矿物比单链结构辉石类矿物零电点高。这是由于闪石类矿物结构中双链间可以形成更大更多的空隙，可以容纳更多的金属离子，金属离子的大量充填导致矿物解离后表面存在更多的金属阳离子区，因此该类矿物表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度较高(XPS 法测得普通角闪石表面 $\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$ 为 0.58∶1)，因此矿物表面正电性强，零电点相应较高。

另外一类双链结构硅酸盐矿物为夕线石，该矿物在纯水中的

地信网论坛
BBS.35001.COM

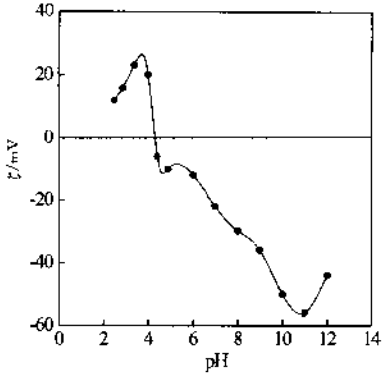


图 4-8　普通角闪石表面 ζ 电位与 pH 值关系

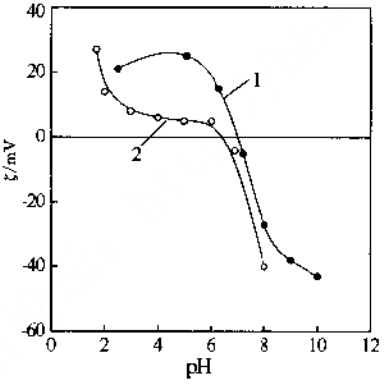


图 4-9　夕线石表面 ζ 电位与 pH 值关系

1. 夕线石 1；2. 夕线石 2

ζ 电位与 pH 值关系如图 4-9 所示[21]。夕线石 1 矿样取自黑龙江林口夕线石矿，纯度高于 95%，从采用显微电泳法测出的矿物 ζ-pH 值图可见，夕线石在酸性条件下表面荷正电，而在碱性条件下荷负电，零电点为 7.0，夕线石 2 是 Somasundaran 的测定结果[65]，零电点为 6.8。即接近中性条件下，夕线石表面不荷电。还有文献报道夕线石的零电点为 6.2[7]、6.8[8]。可见夕线石比同属双链结构的闪石类矿物的

地信网论坛
BBS.35001.COM

零电点要高得多，这与夕线石的晶体化学特征有关。夕线石结构中Si—O键最强，$[AlO_4]$四面体中的Al—O键次之，$[AlO_6]$八面体中的Al—O键最弱。因此矿物解离时在外力作用下Al—O键最易断裂，导致断裂表面暴露大量难溶于水的高价金属阳离子Al^{3+}，而闪石类矿物解离表面暴露的只是一些大半径、低电价的金属离子，并且这些离子在水溶液中均具有一定的溶解性，因此夕线石表面的正电性强于闪石类矿物，零电点相应较高。

4.1.4 层状结构硅酸盐矿物

在层状结构硅酸盐矿物中，云母族矿物是最为典型的。部分云母族硅酸盐矿物在纯水中的ζ电位与pH值的关系如图4-10所示。锂云母（取自新疆可可托海稀有金属矿）的零电点为2.6，白云母（取自湖北通城白云母矿）的零电点为1.0，黑云母（取自河南西峡红柱石矿）的零电点为0.8。文献报道白云母的零电点为1.0[122]，黑云母的零电点为0.4[112]。可见云母类矿物的零电点极低，几乎在整个pH值范围内均荷负电，这与云母矿物的晶体化学特征有关。云母的基本结构是由呈八面体配位的阳离子夹在两个相同的$[(Si,Al)O_4]$四面体网层之间而组成的，$[(Si,Al)O_4]$四面体共三个角顶相连成六方网层，六方网层中的硅有1/4被铝取代，使结构内正电荷短缺，故在结构层间由碱金属钾来补偿。K呈十二配位，且K—O键很弱，极易断裂，因此在外力作用下云母主要沿层面断裂，解离面上暴露出K^+和硅氧四面体阴离子，端面上含有铝、氧和部分硅离子。由于云母解离面与端面的面积比很大，因此表面上主要是硅氧四面体阴离子，表面多价阳离子对阴离子的相对密度较低（XPS测得锂云母表面的$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$为0.34∶1，见表11-5）。另外由于暴露于表面上的K^+极易溶解，与水溶液中H^+交换，云母矿物表面具有极强的键合羟基的能力，因此表面带有相对较为恒定的负电荷，零电点极低。

滑石和叶蜡石也为三层结构硅酸盐矿物，该矿物在纯水中的ζ电位与pH值的关系如图4-11所示。滑石1为辽宁海城滑石矿

地信网论坛
BBS.35001.COM

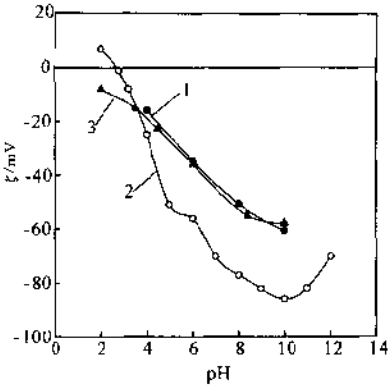


图 4-10　云母族矿物表面 ζ 电位与 pH 值关系

1. 白云母；2. 锂云母；3. 黑云母

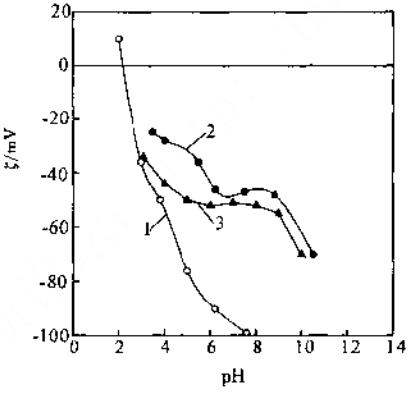


图 4-11　滑石表面 ζ 电位与 pH 值的关系

1. 滑石 1；2. 滑石 2；3. 滑石 3

的高纯矿样，测定结果[23]表明该矿滑石的零电点为 2.0；滑石 2 为 Fuerstenau 的研究结果[24]，曲线延伸得零电点为 1.4；滑石 3 是 Brient 和 Kar 的研究结果[25]，曲线延伸得滑石的零电点为 1.2。还有文献报道滑石的零电点为 3.6[26]。可见滑石的 ζ 电位在大部分 pH 值范围内显负电性。在滑石结构中，结构单元层内电荷是平衡

地信网论坛
BBS.35001.COM

的，层间无离子充填，结构单元层间为微弱的分子键，即是一种由范德瓦耳斯力将[SiO_4]四面体层结合在一起而组成的镁硅酸盐。矿物解离时，在 SiO/Mg(OH)/SiO 夹心间易破碎，形成由面和棱边组成的滑石表面。尽管滑石层面是电中性的，但其棱边有 Si^{4+} 及 O^{2-} 暴露，故其性质决定了矿物 ζ 电位与 pH 值的关系[27]。由于这些区域具有较强的键合羟基的能力，因此导致滑石在很宽的 pH 值范围内荷负电，且在碱性条件下随 pH 增加 ζ 电位绝对值增加幅度较大。

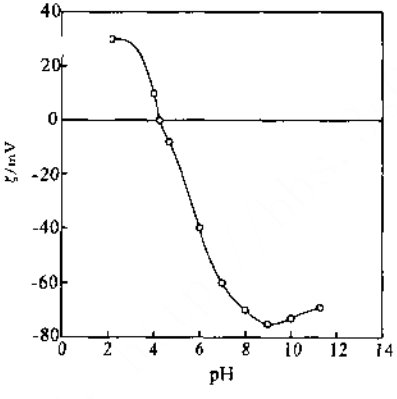


图 4-12　高岭石表面 ζ 电位与 pH 值的关系

二层结构矿物高岭石在纯水中的 ζ 电位与 pH 值的关系如图 4-12 所示[28]，可见高岭石的零电点为 4.4。文献报道高岭石的零电点为 3.4[29]。可见与其他层状结构硅酸盐矿物相比，高岭石零电点偏高，这与其晶体化学特征有关。高岭石属于 TO 型结构，即由[SiO_4]四面体层和“氢氧铝石”层连结而成，每个结构单元层（实际包括一个四面体和一个八面体层）的氧，与相邻单元层的八面体层的氢氧形成氢键，结构单元层间靠氢键联结成重叠的层状堆叠。高岭石结构中 Si—O 键主要以共价键为主，而八面体中的 Al—O 键约有 63% 为离子键，高岭石的层间力为氢键或范德瓦耳斯力，小于离子键和共价键的键能，故矿物解离时易沿与层面平行的方向劈开。断裂后高岭石产生两个性质不同的表面，即底面（或称层

地信网论坛
BBS.35001.COM

面)和端面(或称棱面)。高岭石底面的荷电来源于类质同象取代,即 Si^{4+} 被 Al^{3+}、Fe^{3+} 取代,Al^{3+} 被 Mg^{2+}、Fe^{2+} 置换,导致晶格中正电荷不足,故使底面带负电。这种荷电性质仅和晶格中异价阳离子取代置换程度有关,而与介质 pH 值无关,故底面带有恒定负电荷,另外底面的晶格缺陷(如脱位、局部键断裂)也有可能使底面荷电。高岭石端面可与水介质间界面上形成双电层,其荷电被端面上破裂的 Si—O 和 Al—O 键所控制,即高岭石中 SiO_2、Al_2O_3 组成的表面行为受控于 H^+ 和 OH^-,当 pH 值低时端面荷正电;中性、弱酸性介质中端面不荷电;碱性介质中端面荷负电。实际测得的高岭石零电点是水介质中表面荷电的总反映,可近似地由底面电荷和端面电荷的代数和确定。

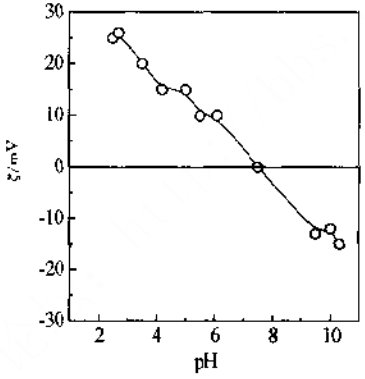


图 4-13 叶蛇纹石 ζ 电位与 pH 值的关系

文献[62]报道了二层结构矿物叶蛇纹石的 ζ 电位与 pH 值的关系,如图 4-13 所示。可见叶蛇纹石的零电点在 pH=7.5 左右。即其零电点与其他层状结构硅酸盐矿物相比较高。蛇纹石晶体结构中[SiO_4]四面体层与[MgO_6]八面体层以 1∶1 的比例构成其结构单元层,解离时在氢氧镁石层之间发生断裂,故解离表面暴露大量的金属离子 Mg^{2+},导致其表面正电性强,零电点高。

文献还报道了其他一些层状结构硅酸盐矿物的零电点,如蒙脱石($Al_{1.67}Mg_{0.33}[(OH)_2Si_4O_{10}]Na_{0.33}(H_2O)_4$)的零电点为 2[29]或

地信网论坛
BBS.35001.COM

小于 1[30]，纤蛇纹石（温石棉，$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$）的零电点高达 12.4[31]，膨润土（主要成分是蒙脱石）的零电点小于 3.0[29]。

4.1.5 架状结构硅酸盐矿物

石英是最典型的架状结构矿物（严格地说是氧化物），石英在纯水中 ζ 电位与 pH 值关系的研究较多，研究结果总结于图 4-14 中。石英的零电点作者的研究结果为 2.4，Fuerstenau 为 2.2，韦书立为 1.8，刘亚川为 2.0，翁达为 1.8。还有文献报道了石英的零电点为 1.9[34]、2.2、2.3、1.7[14,31]。可见石英的零电点为 2.0 左右。石英结构中，$[SiO_4]$四面体均以其四个角顶上的 O^{2-} 分别与相邻的 $[SiO_4]$四面体共用而联结成三维空间无限延伸的架状结构，结构中的硅与周围的四个氧均以原子键结合，其中 60%是共价键，40%是离子键，且各向键力相等。因此当石英受到外力强行作用时，会造成 Si—O 键的大量断裂，使矿物表面暴露大量的 Si^{4+} 和 O^{2-}，表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度接近零（XPS 法测得石英表面 $\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$ 为 0.07∶1，见表 11-5）。在水溶液中石英动电行为的起源有人认为是石英表面酸基的形成及此酸基随后

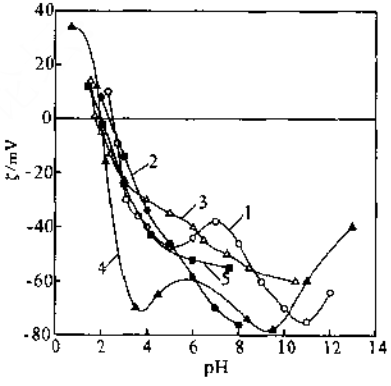


图 4-14 石英表面 ζ 电位与 pH 值关系

1. 作者；2. Fuerstenau[18]；3. 韦书立[6]；4. 刘亚川[32]；5. 翁达[33]

地信网论坛
BBS.35001.COM

的溶解[35,36,37]。Gaudin 等[38,39]提出的石英在水中的荷电机理模式是：① 石英晶体破裂后，硅氧键破裂；② 在水溶液中吸附定位离子，生成羟基表面；③ 在不同介质 pH 值条件，产生解离或吸附，形成不同的表面电性。由于这种解离和吸附是可逆过程，因此石英表面在较宽的 pH 值范围内整体表现出负电性。

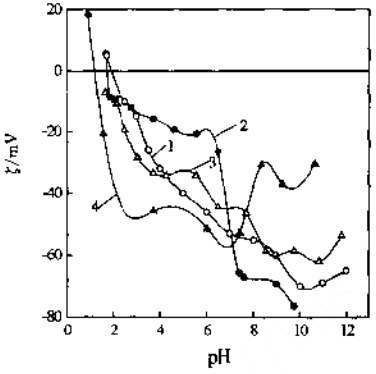


图 4-15　长石表面 ζ 电位与 pH 值的关系

1. 微斜长石 1；2. 微斜长石 2；3. 叶钠长石；4. 正长石

图 4-15 为架状结构硅酸盐矿物长石在纯水中的 ζ 电位与 pH 值的关系。微斜长石 1 为作者的研究结果，矿样取自新疆可可托海稀有金属矿，测得该矿微斜长石零电点为 1.9；微斜长石 2 为张琪[40]的研究结果，测得零电点为 1.8；叶钠长石也取自新疆，测得零电点为 2.2。正长石（钾长石）为刘亚川的研究结果[32]，测得其零电点为 pH＝1.8。有不少文献报道了长石类矿物的零电点为微斜长石（$K[AlSi_3O_8]$）1.9[41]、1.7[42]、1.8[43]；正长石（$K[AlSi_3O_8]$）的零电点为 1.7[42]、1.4[43]；钠长石（$Na[AlSi_3O_8]$）的零电点为 1.9[42]、2.3[43]、1.9[23]；透长石（$K[AlSi_3O_8]$）的零电点为 1.7[42]；钙长石（$Ca[Al_2Si_2O_8]$）的零电点为 2.4[43]、2.0[44]、3.6[44]；奥长石（Na、Ca 长石）的零电点为 1.5[43]；歪长石（$(K,Na)[AlSi_3O_8]$）的零电点为 1.6[43]。在长石的晶体结构中，由于具有不同晶胞参数的 $[AlO_4]$ 四面体取代了 1/4 的 $[SiO_4]$ 四面体，因此使晶体结构发生

地信网论坛
BBS.35001.COM

了改变。由于 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的取代，因此形成了多余的负电荷。这些多余的负电荷要求有阳离子加入进行电荷补偿。补偿电荷的阳离子一般为低电价、大半径、配位数高的阳离子，主要是 K、Na、Ca、Ba 等，有时还有 Rb、Cs、NH_4 等，一般不存在六配位的 Fe、Mg、Mn、Al 等。这些金属离子与 O^{2-} 之间的离子键的键强度很低，故联结力较弱，易形成解离。由于长石晶体中 3/4 是[SiO_4]四面体，因此其基本荷电机理与石英相同，但[AlO_4]四面体的存在也为长石表面的荷电状态带来一些变化。长石可以看做是 Al—O 键和 Si—O 键的混合物，所以其荷电状态是铝氧四面体和硅氧四面体的综合反映。但对于长石来说，由于其解离面上的配衡阳离子 K^+、Na^+、Ca^{2+} 等易溶，给表面留下负电荷和活泼的 SiOH、SiO^- 区域，另外长石解离表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度较低(XPS 测得微斜长石表面的 $\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$ 为 0.28∶1，叶钠长石为 0.34∶1)，其综合因素的总和导致零电点较低。

总结以上研究结果可得出硅酸盐矿物表面电性及零电点与它们的晶体化学特征的关系如表 4-1 所示。可见硅酸盐矿物的表面电性及零电点与矿物解离时 Si—O 键的断裂程度、表面暴露阳离子的种类、数量及溶解性有关，进而与表面金属阳离子区对 ΣO^{2-} 的相对密度等晶体化学特征密切相关。

表 4-1　硅酸盐矿物的表面电性及零电点与其晶体化学特征的关系

硅酸盐结构类型	Si—O 键断裂程度	晶格阳离子的溶解性	表面多价金属阳离子区对 ΣO^{2-} 的相对密度	零电点范围(PZC)
岛状结构	基本不断裂	难溶	大	4～8
环状结构	少量断裂	易溶	中	2.5～3.5
单链结构	部分断裂	易溶	小	1.5～4
双链结构	部分断裂	部分可溶	大	3～5.5
层状结构	少量断裂	易溶	小	0.6～3.5
架状结构	大量断裂	易溶	小	1.5～2.5

地信网论坛
BBS.35001.COM

4.1.6 硅酸盐矿物表面电性的分析及 PZC 的计算方法

当硅酸盐矿物晶格(或表面)的阳离子易溶于水时,如架状、层状、环状及单链硅酸盐矿物,断裂面的表面电荷取决于矿物中结构单元的电荷和断裂键的性质;当硅酸盐矿物的晶格(或表面)的阳离子部分可溶时,如双链结构硅酸盐矿物,溶下阳离子的水解产物可重新在矿物表面吸附,吸附的每个带正电的水合络离子可在表面形成一个正电荷区,从而影响表面电荷,见式(4-3)、式(4-4)和式(4-5)[5]:

$$M_2O_3+3H_2O=2M(OH)_3(水) \tag{4-3}$$

$$M(OH)_3=M(OH)_n^{3-n}(水)+(3-n)OH^-(水) \tag{4-4}$$

$$M(OH)_n^{3-n}(水)=M(OH)_n^{3-n}(表面) \tag{4-5}$$

当硅酸盐矿物的晶格(或表面)阳离子难溶时,如岛状结构硅酸盐矿物,阳离子留在表面与断裂的 Si—O 键一起影响表面性质,双电层的形成受断裂的 Si—O 键和 M—O 键共同制约,此时硅酸盐矿物表面的电性将取决于 Si^{4+}、O^{2-} 及金属阳离子的性质和数量。

硅酸盐矿物解离时 Si—O 键的断裂程度越大,矿物的零电点越低,负电性越强。这是由于 Si^{4+} 能吸附水溶液中的 OH^- 形成 SiOH,同时水溶液中的 H^+ 也能吸附于矿物表面 O^{2-} 区形成 OH^-。矿物表面键合羟基的能力越强,表面亲水性及负电性越大,因此零电点越低。

硅酸盐矿物解离后表面多价金属阳离子区的相对密度越大,矿物表面负电性越小,零电点相应越高。说明矿物表面存在的金属阳离子区是影响硅酸盐矿物表面电性及零电点的主要原因之一。

对于层状结构硅酸盐矿物,由于层内发生低价阳离子的类质同象替换,层面上总是带有负电荷,双电层的性质取决于晶格中类质同象替换的程度和类型,而与外界的影响无关。除层面双电层外,还应考虑到端面的双电层,这可按混合氧化物 Si—O/Al—OH/Si—O来对待。

地信网论坛
BBS.35001.COM

对于 Al—O 与 Si—O 共存的硅酸盐矿物，可视为 Si—O 区与 Al—O 区独立地与氢离子反应，H^+ 和 OH^- 为定位离子。Fuerstenau[1]等通过表面电荷区分数的计算，得出对于 SiO_2/Al_2O_3 —1 的硅酸盐矿物，零电点(pH_{PZC})为 6；当 $SiO_2/Al_2O_3=2$ 时，零电点为 3.7。

硅酸盐矿物的零电点除了通过采用测定 ζ 电位的方法确定以外，还可以通过溶液化学计算的方法得到。王淀佐、胡岳华[1]介绍了通过等当点法来计算硅酸盐矿物零电点的方法。所谓等当点(EP)是指任何一对正离子和负离子组分，它们的浓度相当时的 pH 值，用 EP(a,b)表示，a 是电荷为+a 的组分，b 为电荷为−b 的组分。对于硅酸盐矿物，记为 Epa(1,1)，表示矿物阳离子的正一价组分与矿物阴离子的负一价组分浓度相等的 pH 值对应于硅酸盐矿物的 PZC。以铁橄榄石 $Fe_2[SiO_4]$ 为例，通过绘测矿物溶解度对数图来确定其零电点。

将 Fe_2SiO_4 分为 $FeSiO_3$ 及 FeO，分别考虑它们的平衡：

$$FeSiO_{3(s)}+H_2O=SiO_{2(s)}+Fe^{2+}+2OH^- \quad K_s=10^{-18.92} \quad (4\text{-}6)$$

$$Fe^{2+}+OH^- =FeOH^+ \quad K_1=10^{4.5}$$

$$Fe^{2+}+2OH^-=Fe(OH)_{2(aq)} \quad K_2=10^{7.4}$$

$$Fe^{2+}+3OH^-=Fe(OH)_3^- \quad K_3=10^{10.0}$$

$$Fe^{2+}+4OH^-=Fe(OH)_4^{2-} \quad K_4=10^{9.6}$$

$$Fe(OH)_{2(s)}=Fe^{2+}+2OH^- \quad K_s'=10^{-15.1} \quad (4\text{-}7)$$

$$SiO_{2(s)}+2H_2O=H_4SiO_{4(aq)} \quad K_s''=10^{-2.7}$$

$$H^++H_2SiO_4^{2-}=H_3SiO_4^- \quad K_5=10^{12.56}$$

$$H^++H_3SiO_4^-=H_4SiO_4 \quad K_6=10^{9.43}$$

$$2H^++2H_2SiO_4^{2-}=H_2(H_2SiO_4^{2-})_2^{2-} \quad K_7=10^{26.16} \quad (4\text{-}8)$$

于是有：

$$\log[Fe^{2+}]=5.08-2pH$$

$$\log[FeOH^+]=-4.42-pH$$

$$\log[Fe(OH)_3^-]=-27+pH$$

$$\log[Fe(OH)_4^{2-}]=-41.4+2pH$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$\log[Fe(OH)_{2(aq)}] = -15.52$$
$$\log[H_4SiO_{4\ (aq)}] = -2.7$$
$$\log[H_3SiO_4^-] = -12.13 + pH$$
$$\log[H_2SiO_4^{2-}] = -24.69 + 2pH$$
$$\log[H_6Si_2O_8^{2-}] = -23.04 + 2pH \qquad (4\text{-}9)$$

据以上方程可绘出铁橄榄石的溶解度对数图，如图 4-16 所示。

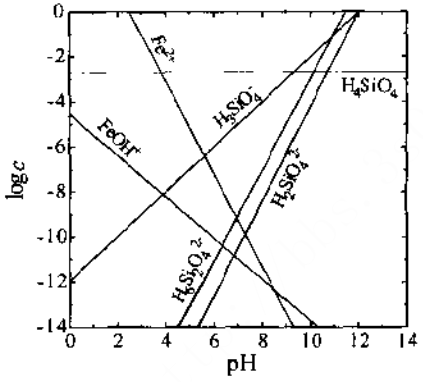


图 4-16　铁橄榄石的溶解度对数图

可见，Epa(1,1)=4.0 为$[FeOH^+]=[H_3SiO_4^-]$的 pH 值，与文献报道的零电点 PZC 为 4.1 的结果一致[45]。另外计算得到锆石 $Zr[SiO_3]$的零电点为 5.5，与文献值 5.8 相一致，蓝晶石 $Al_2[SiO_5]$ 计算值 5.8 与文献值 6.2 相一致。

利用 Yoon-Salman-Donnay 方程(YSD)也可在理论上计算出硅酸盐矿物的零电点。对于硅酸盐矿物，YSD 方程为[46]：

$$PZC = 18.34 - 43.56\left(\frac{v}{L}\right)_{eff} - \frac{1}{2}\log\left(\frac{L-v}{v}\right) \qquad (4\text{-}10)$$

式中 v 是与氧离子化合的键价，$L=\overline{L}+r$，$\overline{L}$ 为晶格内部 M—O 键的平均键长，r 取 0.101nm(冰晶格中 O—H 间的距离)，对于复杂硅酸盐矿物：

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$PZC = \frac{\sigma_i}{H} + 18.34 - 43.56\sum_{i=1}^{n} f_i\left(\frac{v}{L}\right)_{eff}^{i} - \frac{1}{2}\sum_{i=1} f_i \log\left(\frac{I_i - v}{v}\right), \tag{4-11}$$

式中 f_i 为表面原子百分数，σ_i 是结构特征电荷。

通过以上两式可求得石英 SiO_2 的 PZC 为 1.8，蓝晶石的 PZC 为 7.3，红柱石的 PZC 为 6.5，夕线石的 PZC 为 5.6，与文献值较为接近。

本节所列举的各类硅酸盐矿物表面电性的实测结果与 3.7 节中关于硅酸盐矿物破碎后表面电性的分析与预测结果相符合。

4.2 金属阳离子对矿物 ζ 电位的影响

矿浆中常常含有一些“难免”阳离子，如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Fe^{2+}等，另外矿物本身也可能发生溶解作用而释放一些金属阳离子于矿浆中，这些离子在矿物表面的吸附，改变了矿物的表面电性，使矿物零电点发生漂移，从而使矿物的浮游性发生改变。因此研究这些离子对硅酸盐矿物表面电性的影响规律具有理论和实际意义。

几乎所有的浮选矿浆中都含有 Ca^{2+}，因此有关 Ca^{2+}对硅酸盐矿物 ζ 电位的影响很多学者都进行过研究。作者研究了 Ca^{2+}对五大结构类型的九种硅酸盐矿物 ζ 电位的影响，如图 4-17～图4-20 所示($CaCl_2$ 用量：1×10^{-3}mol/L)，无 Ca^{2+}作用时各种矿物的 ζ-pH 图见上节。Ca^{2+}作用下各种结构硅酸盐矿物零电点的漂移情况如表 4-2 所示。

表 4-2 Ca^{2+}作用后硅酸盐矿物零电点的漂移

	岛状		环状	层状	链状		架状		
	铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母	锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钠长石
纯水中 pH_{PZC}	3.80	4.50	2.80	2.80	3.00	4.20	2.45	1.90	2.20
Ca^{2+}作用后 pH_{PZC}'	4.30	4.30	3.50	3.50	3.50	5.60	2.25	2.20	2.25
漂移幅度 ΔpH_{PZC}	+0.50	−0.20	+0.70	+0.70	+0.50	+1.40	−0.20	+0.30	−0.05

地信网论坛
BBS.35001.COM

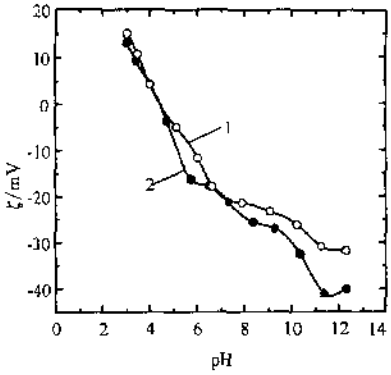


图 4-17 Ca^{2+}对岛状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响
[$CaCl_2$:1×10^{-3}mol/L]
1. 铁铝石榴子石;2. 蓝晶石

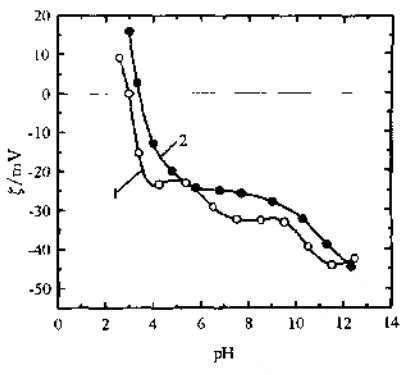


图 4-18 Ca^{2+}对环状和层状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响
[$CaCl_2$:1×10^{-3}mol/L]
1. 绿柱石(环状);2. 锂云母(层状)

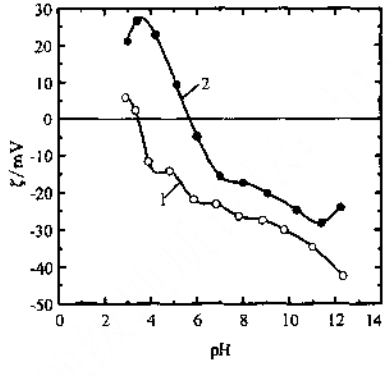


图 4-19 Ca^{2+}对链状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响
[$CaCl_2$:1×10^{-3}mol/L]
1. 锂辉石(单链);2. 普通角闪石(双链)

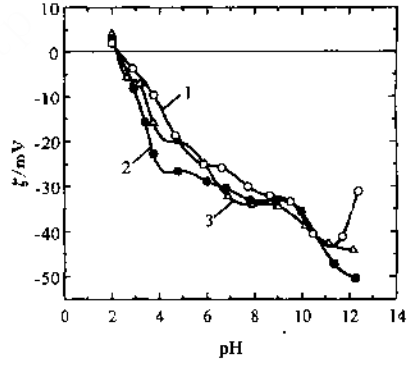


图 4-20 Ca^{2+}对架状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响
[$CaCl_2$:1×10^{-3}mol/L]
1. 石英;2. 微斜长石;3. 叶钠长石

上述结果表明,Ca^{2+}作用后大部分硅酸盐矿物的零电点均向高 pH 值方向发生了漂移,而有的硅酸盐矿物,如蓝晶石、石英和

地信网论坛
BBS.35001.COM

叶钠长石都向低 pH 值方向发生漂移，但漂移的幅度都不大。另外通过与纯水中矿物的 ζ 电位进行对比发现，Ca^{2+} 作用后矿物负电性都有不同程度的减弱，假如纯水中矿物的 ζ 电位为 ζ_1，Ca^{2+} 作用后矿物的 ζ 电位为 ζ_2，则 Ca^{2+} 作用前后矿物的 ζ 电位变化值为 $\Delta\zeta = \zeta_2 - \zeta_1$，不同 pH 值时 Ca^{2+} 作用后硅酸盐矿物 ζ 电位的变化值 Δζ 如表 4-3 所示。

表 4-3　不同 pH 值时 Ca^{2+} 作用后硅酸盐矿物ζ电位的变化 Δζ /mV

pH 值	岛状		环状	层状	链状		架状		
	铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母	锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钠长石
4	8	2	20	12	7	3	25	6	15
6	13	23	23	32	28	5	14	22	8
8	28	33	48	51	37	11	14	23	16
10	53	46	52	57	45	26	32	35	32
12	38	28	39	29	26	19	28	26	27

尽管 Ca^{2+} 作用下可以使硅酸盐矿物表面负 ζ 电位的绝对值减小，但很难使 ζ 电位变号，说明 Ca^{2+} 主要起压缩矿物表面双电层厚度的作用，Ca^{2+} 主要集中在双电层中的扩散层。爱格列斯 M A[47]研究了石英和绿泥石的 ζ 电位随 $CaCl_2$ 溶液浓度的变化，如图 4-21 所示。结果表明，当 Ca^{2+} 浓度和介质中 H^+ 浓度提高时，石英和绿泥石 ζ 电位的绝对值减小，但即使 Ca^{2+} 浓度增加到 0.1mol/L，ζ 电位仍旧是负值，并没有发生符号的改变，这与作者的研究结果极为一致。有文献[28]报道了 Ca^{2+} 对高岭石 ζ 电位的影响，如图 4-22 所示。可见 $CaCl_2$ 溶液浓度为 5×10^{-4}M 时，随着 pH 值的升高 Ca^{2+} 以 $Ca(OH)^+$ 和 $Ca(OH)_2$ 形式在矿物表面吸附，导致矿物 ζ 电位的负值降低，零电点发生轻微漂移。

Mg^{2+} 对硅酸盐矿物 ζ 电位的影响与 Ca^{2+} 相似，同样可以使矿物的零电点向高 pH 值方向发生漂移，且使 ζ 电位的负值降低，Mg^{2+} 对高岭石 ζ 电位的影响如图 4-23 所示[28]。与图 4-22 对比发现，Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的作用基本一致。Fuerstenau[48]研究了两种用量

地信网论坛
BBS.35001.COM

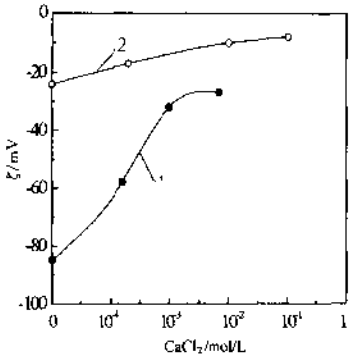


图 4-21 $CaCl_2$ 浓度与硅酸盐矿物 ζ 电位的影响

1. 石英(pH=11.7)；2. 绿泥石(pH=8.5)

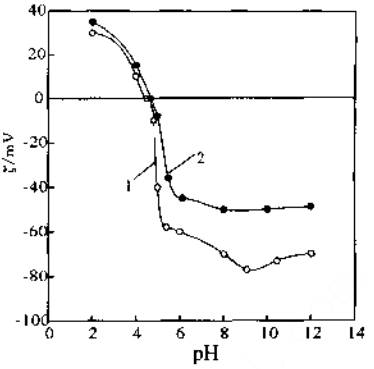


图 4-22 Ca^{2+}对高岭石 ζ 电位的影响

1. 蒸馏水中；2. $CaCl_2$ 溶液中

的 $MgCl_2$ 对石英 ζ 电位的影响，如图 4-24 所示。结果表明，在浓度为 1×10^{-4}mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液中在 pH>10.9 时，石英的 ζ 电位为正值，当 $MgCl_2$ 的用量增加时，石英 ζ 电位变正的 pH 值降为 10。这与 pH>10 的条件下 $Mg(OH)_2$ 溶液沉淀的生成有关。

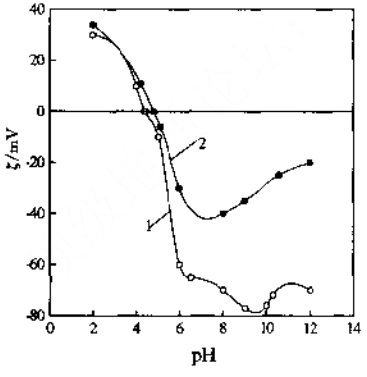


图 4-23 Mg^{2+}对高岭石 ζ 电位的影响

1. 蒸馏水中；2. $MgCl_2$ 溶液中

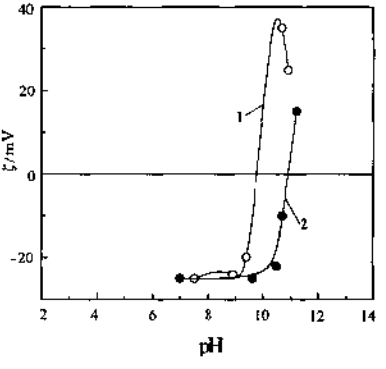


图 4-24 Mg^{2+}对石英 ζ 电位的影响

1. $MgCl_2$(1×10^{-3}mol/L)；

2. $MgCl_2$(1×10^{-4}mol/L)

地信网论坛
BBS.35001.COM

作者还系统研究了 Pb^{2+} 对各类结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响，如图 4-25～4-28 所示。结果表明，硅酸盐矿物在 Pb^{2+} 的作用下，大部分矿物的 ζ 电位出现三次变号现象。如果以 CR_1、CR_2 和 CR_3 表示 ζ 电位变号时的 pH 值，则各种硅酸盐矿物的 CR 值列于表 4-4 中。表中，当 $pH<CR_1$ 时，$\zeta>0$；$CR_1\leqslant pH\leqslant CR_2$ 时，$\zeta>0$；$pH\geqslant CR_3$ 时，$\zeta<0$。与各种硅酸盐矿物在纯水中的 pH_{PZC} 进行对比发现，CR_1 值与 pH_{PZC} 较为接近，CR_1 值体现了矿物自身的零电点。CR_2、CR_3 的产生与 Pb^{2+} 的一些水解组分及金属氢氧化物在硅酸盐矿物表面的覆盖有关。CR_2 值与 $Pb(OH)_3^-$ 浓度的提高有关。

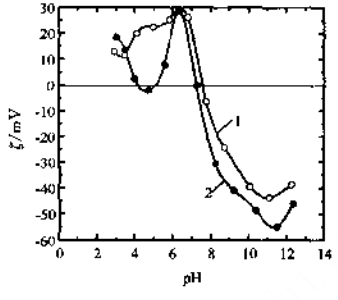


图 4-25　$Pb(NO_3)_2$ 对岛状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[$Pb(NO_3)_2$：1×10^{-3}mol/L]
1. 铁铝石榴子石；2. 蓝晶石

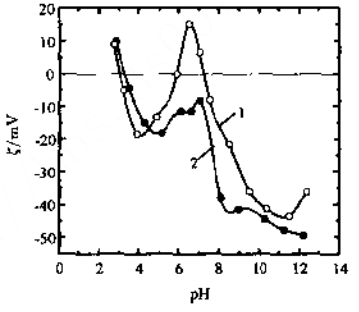


图 4-26　$Pb(NO_3)_2$ 对环状和层状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[$Pb(NO_3)_2$：1×10^{-3}mol/L]
1. 绿柱石(环状)；2. 锂云母(层状)

表 4-4　$Pb(NO_3)_2$ 作用后硅酸盐矿物 ζ 电位的 CR 值
(ζ 电位变号时的 pH 值)

硅酸盐矿物	岛状		环状	层状	链状		架状		
	铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母	锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钠长石
CR_1	—	4.20	3.00	3.25	3.60	—	2.40	2.40	2.20
CR_2	—	5.10	5.90	—	5.10	—	4.00	4.80	5.30
CR_3	7.60	7.20	7.20	—	7.40	7.30	7.40	7.10	7.00

地信网论坛
BBS.35001.COM

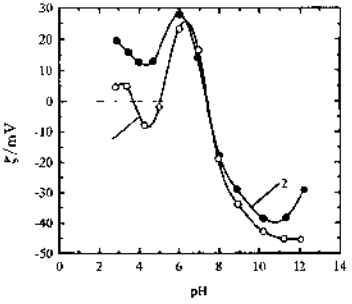


图 4-27 $Pb(NO_3)_2$ 对链状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[$Pb(NO_3)_2$:1×10^{-3}mol/L]
1. 锂辉石(单链);2. 普通角闪石(双链)

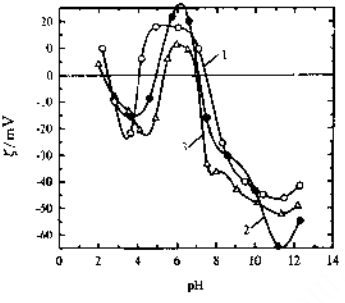


图 4-28 $Pb(NO_3)_2$ 对架状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[$Pb(NO_3)_2$:1×10^{-3}mol/L]
1. 石英;2. 微斜长石;3. 叶钠长石

Fuerstenau[48]在研究 Pb^{2+} 对石英 ζ 电位的影响时也发现了 ζ 电位的反向变化现象,如图 4-29 所示。研究认为在 pH 值为 6.2～10.8 时,$PbOH^+$ 的含量占优势.这正是在同样的溶液中石英 ζ 电位为正值的 pH 值范围,显然这是由于石英表面上吸附 $PbOH^+$ 的结果。Fe^{2+} 对硅酸盐矿物 ζ 电位的影响与 Pb^{2+} 相似,ζ 电位也存在反向变化现象。用浓度为 1×10^{-4}mol/L 的/$FeCl_2$ 溶液对石英 ζ 电位的影响如图 4-30 所示[49]。可见在 pH 值 8.4～11.9 的范围内,石英的 ζ 电位为正值。与 Pb^{2+} 对石英 ζ 电位影响不同的是此时石英 ζ 电位为正值时的 pH 值范围不同,这与 Fe^{2+} 和 Pb^{2+} 在不同 pH 值条件下水解组分的浓度有关。爱格列斯 MA[47]研究了 Fe^{2+} 浓度对绿泥石动电位的影响,如图 4-31 所示。可见由于 Fe^{2+} 水解产物在矿物表面的吸附,使绿泥石 ζ 电位改变符号。说明 Fe^{2+} 及其水解产物能在绿泥石表面发生特性吸附。另外有些学者研究了二价金属阳离子 Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+} 等对硅酸盐矿物 ζ 电位的影响,如图 4-32、4-33 和 4-34 所示。可见,与 Pb^{2+}、Fe^{2+} 一样,在 Cu^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+} 等金属阳离子作用下,硅酸盐矿物的 ζ 电位均出现反向变化的现象。另外,通过研究发现最后一次反向变号时的 pH 值对应于相应金属氢氧化物固体的 PZC。可见,金属氢氧化物

地信网论坛
BBS.35001.COM

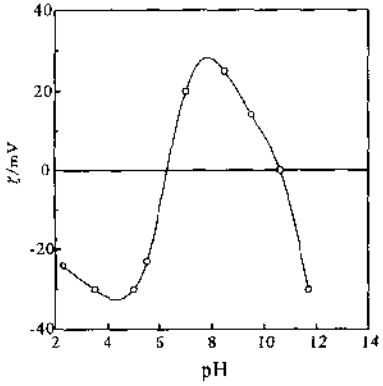


图 4-29　加入 $PbCl_2$(1×10^{-4}mol/L)时石英ζ电位与pH值的关系

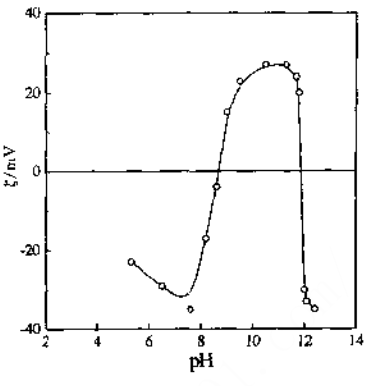


图 4-30　加入 $FeCl_2$(1×10^{-4}mol/L)时石英ζ电位与pH值的关系

在矿物表面沉淀生成以后，硅酸盐矿物表面的动电行为类似于氢氧化物固体的动电行为。

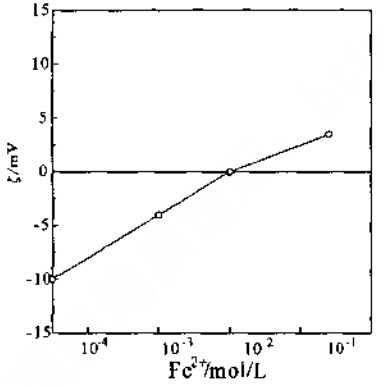


图 4-31　Fe^{2+}浓度对绿泥石[pH值为7.0]ζ电位的影响

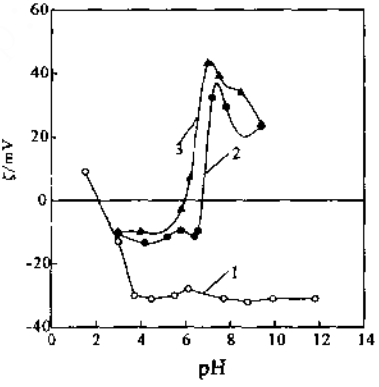


图 4-32　Cu^{2+}对硅孔雀石ζ电位的影响[16]
1. 无Cu^{2+}；2. Cu^{2+}(1×10^{-4}mol/L)；3. Cu^{2+}(1×10^{-3}mol/L)

作者关于三价金属阳离子 Fe^{3+}对各类结构硅酸盐矿物ζ电位的影响如图 4-35～4-38 所示($FeCl_3$：1×10^{-3}mol/L)。可见，几种硅酸盐矿物在 $FeCl_3$ 作用后，ζ电位变化的基本规律相似。在酸

地信网论坛
BBS.35001.COM

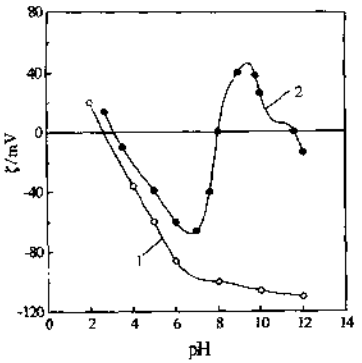


图 4-33 Co^{2+}对石英ζ电位的影响[50]

1. 无 Co^{2+}；2. Co^{2+}(1×10^{-4}mol/L)

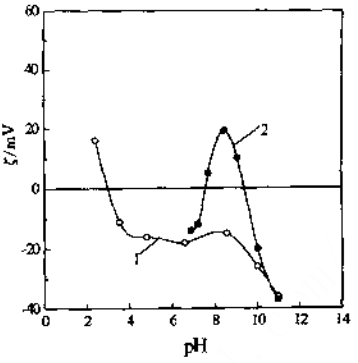


图 4-34 Mn^{2+}对蔷薇辉石ζ电位的影响[16]

1. 无 Mn^{2+}；2. Mn^{2+}(1×10^{-4}mol/L)

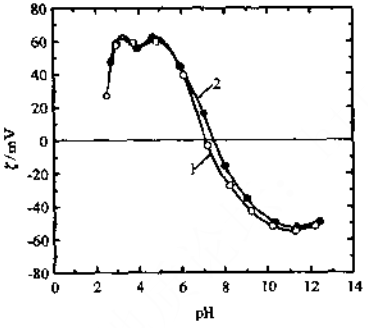


图 4-35 $FeCl_3$对岛状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响

[$FeCl_3$(1×10^{-3}mol/L)]

1. 铁铝石榴子石；2. 蓝晶石

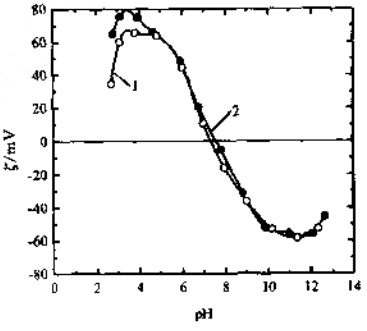


图 4-36 $FeCl_3$对环状和层状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响

[$FeCl_3$(1×10^{-3}mol/L)]

1. 绿柱石(环状)；2. 锂云母(层状)

性条件下先向正值方向变化，随着 pH 值的提高，再由正值向负值方向变化，零电点均漂移至附近，如表 4-5 所示。Fe^{3+}对各种硅酸盐矿物ζ电位的影响无明显的选择性，即所有硅酸盐矿物均能较好地吸附 Fe^{3+}，使矿物零电点均在 7.00～7.70 之间。上述结果表

地信网论坛
BBS.35001.COM

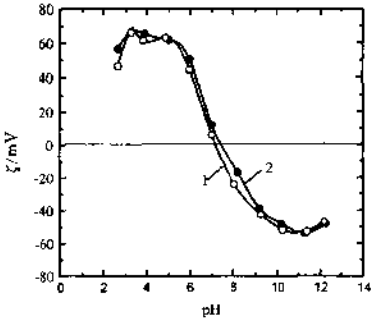


图 4-37 $FeCl_3$ 对链状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[$FeCl_3$(1×10^{-3}mol/L)]
1. 锂辉石(单链);2. 普通角闪石(双链)

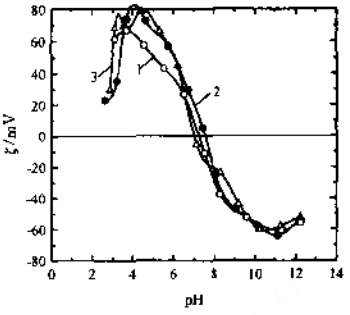


图 4-38 $FeCl_3$ 对架状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[$FeCl_3$(1×10^{-3}mol/L)]
1. 石英;2. 微斜长石;3. 叶钠长石

明 Fe^{3+} 及其水解组分能在硅酸盐矿物表面发生特性吸附。

表 4-5 Fe^{3+}作用后硅酸盐矿物零电点的漂移

	岛状		环状	层状	链状		架状		
	铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母	锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钠长石
纯水中 pH_{PZC}	3.80	4.50	2.80	2.80	3.00	4.20	2.45	1.90	2.20
Fe^{3+}作用后 $pH_{PZC'}$	7.10	7.60	7.40	7.70	7.20	7.50	7.30	7.60	7.00
漂移幅度 ΔpH_{PZ}	3.30	3.10	4.60	4.90	4.20	3.30	4.85	5.70	4.80

文献[51]报道了 Fe^{3+} 对硅灰石和钙铁石榴子石 ζ 电位的影响,如图 4-39 所示。可见 Fe^{3+}作用后石榴子石表面 ζ 电位的变化较大,且零电点发生了较大的漂移,而硅灰石在 Fe^{3+}作用后零电点并没有发生明显改变,只是 ζ 电位的负值减少。上述结果表明,Fe^{3+}在石榴子石表面的吸附较强,而在硅灰石表面的吸附较弱。在 pH 值为 6～7 时,Fe^{3+}使石榴子石表面 ζ 电位正值出现一最大值,这与 Fe^{3+}是石榴子石的定位离子有关。经 Fe^{3+}作用的硅灰石表面,其 ζ 电位始终为负值。文献[28]报道有人研究了 Fe^{3+}对高岭石 ζ 电位的影响,如图 4-40 所示。可见经 Fe^{3+}作用后高岭石的零

地信网论坛
BBS.35001.COM

电点漂移至 6.4，这与某些人的研究结果相一致。

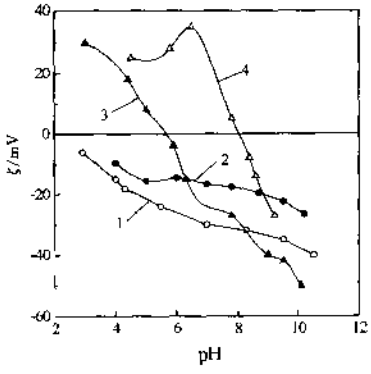


图 4-39 Fe^{3+}对矿物 ζ 电位的影响
1. 硅灰石；2. 硅灰石 + $FeCl_3$(3×10^{-4} mol/L)；3. 钙铁石榴子石；4. 钙铁石榴子石 + $FeCl_3$(3×10^{-4}mol/L)

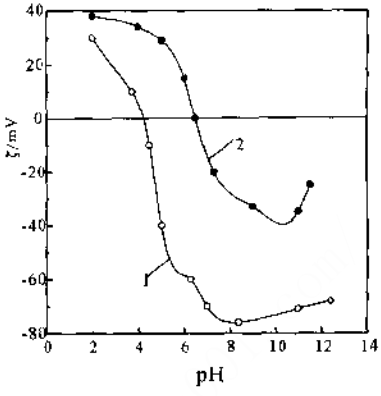


图 4-40 Fe^{3+}对高岭石 ζ 电位的影响
1. 蒸馏水中；
2. Fe^{3+}作用时

文献[40]研究了 Al^{3+}、$Al^{3+}+Fe^{3+}$对夕线石和微斜长石 ζ 电位的影响，结果如表 4-6 所示，表中 ζ_1 为 Al^{3+}加入后矿物表面的动电电位，ζ_2 为 $Al^{3+}+Fe^{3+}$加入后矿物表面的动电电位。可见 Al^{3+}的加入使夕线石和微斜长石的 ζ 电位值增加至反号，说明 Al^{3+}在两种矿物表面都发生了特性吸附。微斜长石的 $\Delta\zeta_1$ 大于夕线石的 $\Delta\zeta_1$，说明微斜长石表面比夕线石表面吸附更多的 Al^{3+}，导致在浮选中 Al^{3+}对微斜长石的活化作用比夕线石强。Al^{3+}和 Fe^{3+}共同作用时，微斜长石的 ζ 电位比只有 Al^{3+}作用时降低了 1.72mV，而夕线石却增加了 6.73mV。表明 Fe^{3+}的加入对夕线石起更好的活化作用，而对微斜长石的作用不明显，说明 Fe^{3+}对 Al^{3+}活化矿物的作用具有明显的选择性。文献[52]报道了采用动电位法研究了水解的 Al^{3+}、Cr^{3+}和 Fe^{3+}对滑石 ζ 电位的影响。结果表明，在阳离子水解形成的羟基络合物的作用下，滑石的 ζ 电位从负号变到正号，认为这种变化是由于金属的羟基络合物在滑石表面强烈吸附造成的。在该金属氢氧化物零电点下的 pH 值处，阳

地信网论坛
BBS.35001.COM

离子形成氢氧化物沉淀，使滑石的极性表面和非极性表面丧失疏水性。

表 4-6　金属阳离子对夕线石和微斜长石 ζ 电位的影响

	ζ/mV			$\Delta\zeta_1$/mV	$\Delta\zeta_2$/mV
	ζ_0	ζ_1	ζ_2	$\zeta_1-\zeta_0$	$\zeta_2-\zeta_1$
夕线石	41.3	5.54	12.27	46.84	6.73
微斜长石	−78.9	8.11	6.39	87.91	−1.72

王淀佐和胡岳华[34]讨论了 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 对架状结构硅酸盐矿物石英表面 ζ 电位的影响，研究认为金属离子对石英 ζ 电位的影响呈现如图 4-41 所示的一般性规律。在蒸馏水中，石英在广泛的 pH 值范围内荷负电，PZC 为 1.9，在金属离子存在下，石英表面的 ζ 电位发生三次变号，这与前面所述的某些研究结果是一致的。用 CR_1、CR_2 和 CR_3 来表示三次变号时的 pH 值。CR_1 就是石英的 PZC，CR_2 与 CR_3 则有其特殊意义。实验得出在一定浓度下，各金属离子使石英表面 ζ 电位变号的 CR_2 和 CR_3 值列表 4-7。表中 pH_s 是相应浓度下由 K_{sp}'（金属氢氧化物在界面区域的溶度积）求得的生成表面氢氧化物沉淀的 pH 值。由表中结果可知，CR_2 和 pH_s 有对应关系，表明金属离子在石英表面吸附并生成表面沉淀后，使石英表面的 ζ 电位向正方向移动，一般 $CR_2 \geqslant pH_s$。表中，PZC_e 为氢氧化物固相的零电点，当 pH 值进一步增加时，石英表面 ζ 电位再次变号，即 CR_3。CR_3 和 PZC_e 值有对应关系，即当 pH 值进一步增加到氢氧化物固体的零电点后，石英表面 ζ 电位也随之变负，一般

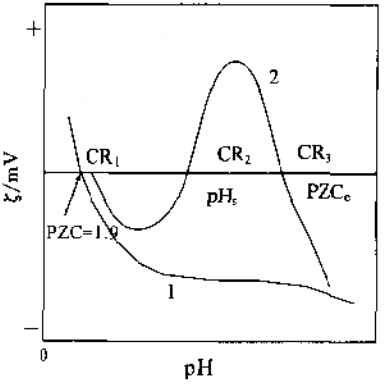


图 4-41　金属离子对石英表面 ζ 电位的影响规律

1. 在蒸馏水中；2. 金属离子存在

地信网论坛
BBS.35001.COM

$CR_3 \leqslant PZC_e$值。因此，在金属离子存在下，石英表面在$pH_s \leqslant pH \leqslant PZC_e$或$CR_2 \leqslant pH \leqslant CR_3$范围内带正电，在该pH值范围内，石英表面动电行为与氢氧化物固体相似。

表 4-7　CR_2和CR_3与pH_s及PZC_e的关系

离子浓度/10^{-4}mol/L	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
pH_s	5.5	6.9	7.8	7.6	3.3	1.4
CR_2	5.8	7.3	7.8	8.1	3.6	1.6
PZC_e	9.8	9.7	11.3	10.6	9.1	7.8
CR_3	9.8	9.5	11.2	10.6	9.0	7.8

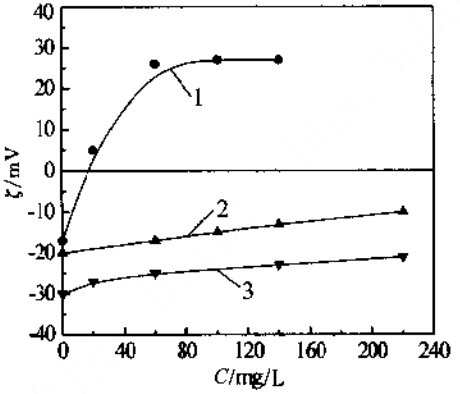


图 4-42　金属阳离子盐对霓石ζ电位的影响

1. $FeCl_3$；2. $Pb(NO_3)_2$；3. $CaCl_2$

作者研究了金属阳离子对包头白云鄂博矿霓石ζ电位的影响。试验结果见图4-42。在无金属阳离子存在时，霓石的ζ电位与pH值的关系已列于图4-6中，对比图4-42和图4-6可见，不同的金属阳离子对霓石ζ电位的影响不同。Ca^{2+}、Pb^{2+}影响较弱，在较大的浓度范围内没有使ζ电位变号，但Fe^{3+}的影响却十分强烈。在14mg/L浓度时足以使其ζ电位变号，表明Fe^{3+}已在霓石表面发生特性吸附。相对比面言，几种金属阳离子的影响顺序为$Fe^{3+} > Pb^{2+} > Ca^{2+}$。而且阳离子的价数越高、金属氢氧化物的溶度

地信网论坛
BBS.35001.COM

积越低，生成金属羟基络合物或氢氧化物的趋势越强，对ζ电位的影响就越大。霓石经铁球磨机湿磨后，由于表面受到铁的污染，负电性降低，而且零电点 PZC 正向漂移由原 2.0 升至 2.7，当用络合剂酒石酸和 EDTA 处理后，霓石表面固着的铁被侵蚀溶出生成稳定的络离子转入液相，此时霓石表面的正电荷减少，ζ电位迅速变负，见图 4-43。

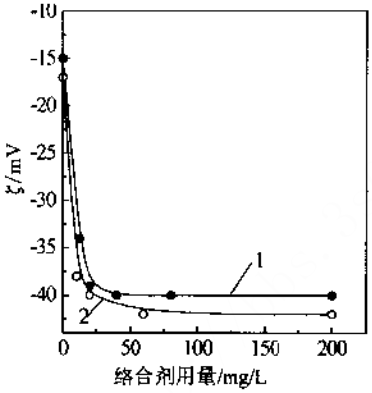


图 4-43　铁球磨机湿磨后经酒石酸、EDTA 处理后霓石ζ电位的变化
1. 酒石酸处理后；2. EDTA 处理后

4.3　无机阴离子调整剂对矿物ζ电位的影响

无机阴离子调整剂能在矿物表面发生静电吸附、特性吸附等多种形式吸附，从而使矿物表面电性发生变化。如弱酸或强酸根阴离子在矿物表面发生静电吸附；硅酸根、磷酸根离子主要通过化学键力与矿物表面金属阳离子发生键合产生化学吸附；多价无机阴离子易吸附于矿物表面双电层中的内亥姆霍兹面，发生特性吸附；含有 O、N、F、Cl 等大电负性的无机酸根能与矿物表面羟基以氢键键合而吸附。

作者系统研究了无机阴离子调整剂 HF 和 NaF 对五类结构的九种硅酸盐矿物ζ电位的影响。HF 的作用如图 4-44～4-47 所示。

地信网论坛
BBS.35001.COM

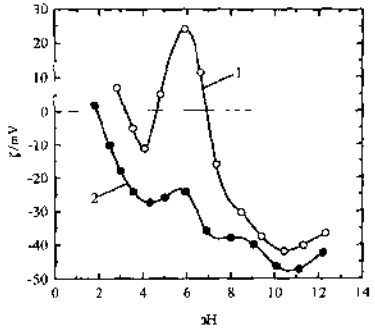


图 4-44　HF 对岛状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[HF(1×10⁻³mol/L)]
1. 铁铝石榴子石;2. 蓝晶石

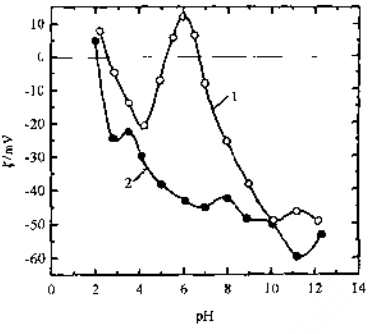


图 4-45　HF 对环状和层状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[HF(1×10⁻³mol/L)]
1. 绿柱石(环状);2. 锂云母(层状)

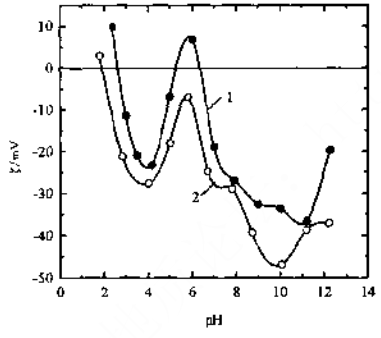


图 4-46　HF 对链状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[HF(1×10⁻³mol/L)]
1. 普通角闪石(双链);2. 锂辉石(单链)

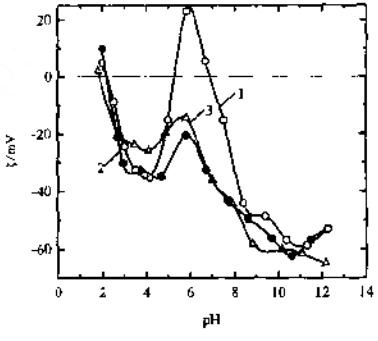


图 4-47　HF 对架状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[HF(1×10⁻³mol/L)]
1. 石英;2. 微斜长石;3. 叶钠长石

通过与纯水中矿物 ζ 电位的对比(参见 4.1 节),可见,HF 作用后硅酸盐矿物 ζ 电位的负值减小,矿物表面正电性提高。特别在 pH＝6 左右,ζ 电位出现最大峰值。HF 作用后,某些硅酸盐矿物的

地信网论坛
BBS.35001.COM

ζ电位出现三次反向变化现象，如铁铝石榴子石、绿柱石、普通角闪石和石英，在第二次和第三次变号的pH值范围内，矿物的ζ电位均为正值。表4-8为各种硅酸盐矿物在pH＝6时HF作用前后的ζ电位及其变化幅度Δζ。

表4-8　pH＝6时HF作用前后硅酸盐矿物的ζ电位及其变化幅度（单位，mV）

	岛状		环状	层状	链状		架状		
	铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母	锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钠长石
纯水中ζ	23	−30	−49	−57	−52	−10	−42	−48	−33
HF作用后ζ	23	−25	12	−43	10	7	23	−22	−18
变化幅度Δζ	46	5	61	14	42	17	65	26	15

在HF作用下硅酸盐矿物负电性的减弱，与HF对矿物表面的清洗以及矿物表面的溶蚀作用有关，这些作用的结果都导致矿物表面阳离子的突出暴露，从而使矿物表面的正电性增加，负电性减弱。

NaF对五类九种硅酸盐矿物ζ电位的影响如图4-48～图4-51所示。与纯水中矿物的ζ电位相比，NaF作用后硅酸盐矿物的零电点均往低pH值方向发生了漂移，如表4-9所示。

表4-9　NaF作用后硅酸盐矿物的零电点的漂移

	岛状		环状	层状	链状		架状		
	铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母	锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钠长石
纯水中 pH_{PZC}	3.80	4.50	2.80	2.80	3.00	4.20	2.45	1.90	2.20
NaF作用后 pH_{PZC}	3.60	2.30	2.60	2.00	1.95	2.40	2.40	2.15	2.15
ΔpH_{PZC}	−0.20	−2.20	−0.20	−0.80	−2.05	−1.80	−0.05	0.25	−0.05

NaF在水溶液中解离产生的F^-能通过氢键作用或与矿物表面金属阳离子的化学作用而吸附，从而增加表面负电性，使矿物零电点向低pH值方向发生漂移。

地信网论坛
BBS.35001.COM

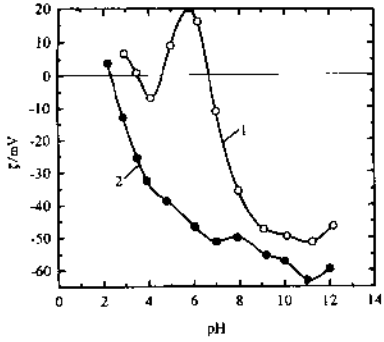


图 4-48 NaF 对岛状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[NaF(1×10^{-3}mol/L)]
1. 铁铝石榴子石;2. 蓝晶石

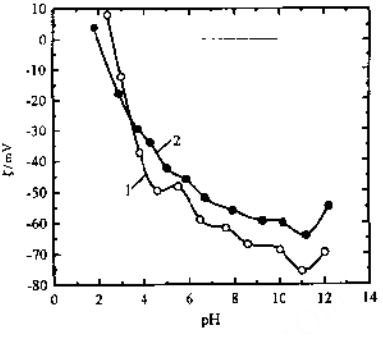


图 4-49 NaF 对环状和层状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[NaF(1×10^{-3}mol/L)]
1. 绿柱石(环状);2. 锂云母(层状)

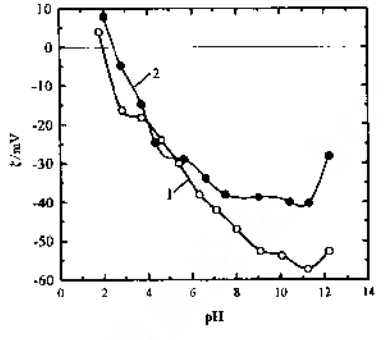


图 4-50 NaF 对链状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[NaF(1×10^{-3}mol/L)]
1. 锂辉石(单链);2. 普通角闪石(双链)

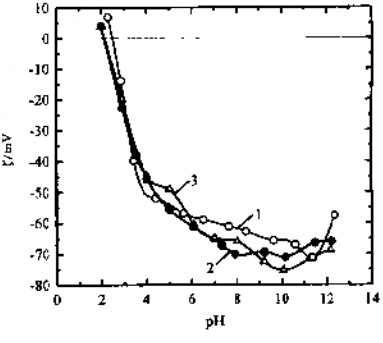
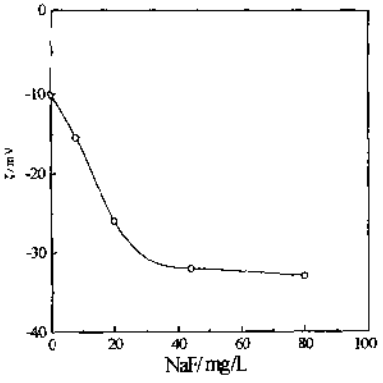


图 4-51 NaF 对架状结构硅酸盐矿物 ζ 电位的影响
[NaF(1×10^{-3}mol/L)]
1. 石英;2. 微斜长石;3. 叶钠长石

与纯水中矿物的 ζ 电位对比还可看出,有些矿物(如铁铝石榴子石、锂云母、锂辉石、绿柱石)当 pH>6 时在 NaF 作用下表面负电性减弱,而有些矿物(如普通角闪石、石英和长石)在 pH<10 时表面负电性都有一定程度的提高。爱格列斯 M A[47]研究了 NaF

地信网论坛
BBS.35001.COM



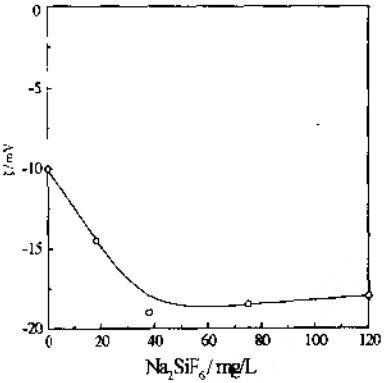


图 4-52 NaF 对绿泥石 ζ 电位的影响　图 4-53 Na_2SiF_6 对绿泥石 ζ 电位的影响

对绿泥石 ζ 电位的影响，如图 4-52 所示。可见，随着 NaF 浓度的增加，绿泥石 ζ 电位的负值显著增加。NaF 与 HF 的区别在于 NaF 极易在水溶液中电离而产生大量的 F^-，而 HF 电离能力较弱，故 HF 对硅酸盐矿物表面电位的影响归因于 HF 本身对矿物表面的清洗和对表面的溶蚀作用，而 NaF 主要是 F^- 的作用。爱格列斯 MA还研究了另外一种氟化物 Na_2SiF_6 对绿泥石 ζ 电位的影响，如图 4-53 所示。可见随着 Na_2SiF_6 浓度的增加，绿泥石 ζ 电位的负值增加，当 Na_2SiF_6 浓度增加到 80mg/L 时，绿泥石的 ζ 电位负值开始有些减少。Na_2SiF_6 加入水溶液中能显著地降低矿浆的 pH 值，在溶液中 SiF_6^{2-} 能分解为氟离子和氟化硅离子，而氟化硅离子能发生水解而生成硅酸和氢氟酸，此时由于氢氟酸对矿物表面的溶蚀，使金属离子突出暴露于矿物表面，从而使 ζ 电位的负值减少。因此当 Na_2SiF_6 加入一定量后能使绿泥石的 ζ 电位负值减少。

酸或碱能在矿物表面发生静电吸附或溶解矿物表面组分而改变表面电性。Smolik[8]等研究表明，酸浸会使蓝晶石（或红柱石、夕线石）表面的铝组分较硅组分更多地溶解，导致蓝晶石的零电点向酸性区偏移。对于蓝晶石类矿物，表面电荷由表面上－SiOH 区和－AlOH 区的相对比例确定。当矿物在酸性与碱性溶液之间交替进行 ζ 电位测定时，红柱石表面的零电点逐渐地向酸性 pH 区移

地信网论坛
BBS.35001.COM

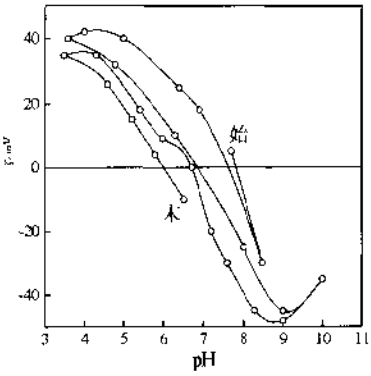


图 4-54　弱酸性及强碱性溶液对红柱石流动电位测定的交互影响

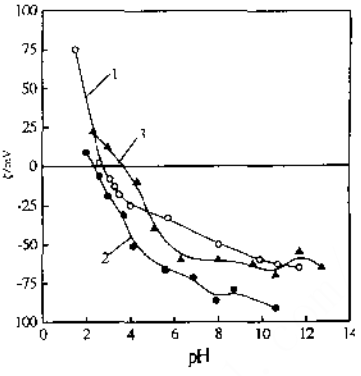


图 4-55　绿柱石 ζ 电位与 pH 值的关系
1. 不作预处理；2. 用 HCl 预处理；
3. 用 HCl、HF 预处理

动，如图 4-54 所示。文献[53]报道了在添加不同浓度电介质 KCl 条件下，pH 值由酸性区向碱性区变化，再由碱性区向酸性区变化时，石英和长石的 ζ 电位所显示出的不同变化规律。对石英而言，无论从哪个方向测定都未发现 ζ 电位的平衡阻碍。而长石则出现平衡阻碍现象，即溶液的 pH 值由碱性区降到酸性区时，ζ 电位急剧降低，然后逐渐减小；溶液 pH 值由酸性区向碱性区增大时，ζ 电位平缓地不断增高，当高至一定 pH 值时，ζ 电位沿着后半部曲线发展。卞饭等认为这是酸洗作用改变了长石的表面特性。Torem 等[54]研究了不经预处理、用 HCl 预处理和用 HCl、HF 预处理三种条件下绿柱石在 10^{-3}mol/LKCl 溶液中 ζ 电位与 pH 值的关系，如图 4-55 所示。可见，用 HCl 预处理后的绿柱石，ζ 电位曲线偏移到左边，零电点从不做预处理时的 pH 值为 2.7 漂移至 pH 值为 2.3，其行为可能与用 HCl 从绿柱石表面清除铍、铝原子有关。用 HCl、HF 联合预处理的绿柱石，由于药剂对表面的溶蚀作用，从而使零电点漂移到 pH 值为 3.7。

文献[55]报道了 Na_2CO_3 和 Na_2S 对 Ca^{2+}、Fe^{3+} 活化后的锂辉石和绿柱石 ζ 电位的影响。Na_2S 对 Ca^{2+} 活化后的矿物 ζ 电位的影

地信网论坛
BBS.35001.COM

响如图 4-56，Na_2CO_3 对 Ca^{2+} 活化后的矿物 ζ 电位的影响如图 4-57。可见，HS^-(S^{2-})对矿物 ζ 电位几乎无影响，CO_3^{2-} 则使两矿物 ζ 电位朝着负向变动达几十毫伏。故可以推断，CO_3^{2-} 能与绿柱石表面上的 OH^- 发生离子交换，过量的 CO_3^{2-} 能与 Ca^{2+} 亲合，即 CO_3^{2-} 能在矿物表面发生化学吸附。Na_2S 对 Fe^{3+} 活化后的绿柱石和锂辉石的 ζ 电位的影响如图 4-58 所示。可见，HS^-(S^{2-})使两矿物 ζ 电位负向变化，在一定用量范围内，绿柱石 ζ 电位的负值大于锂辉石。这可能与绿柱石和锂辉石表面微观裂隙及比表面积的差异有关。惰性电解质(如 KCl、NaCl)在硅酸盐矿物表面的吸附也会改变矿物的 ζ 电位，如图 4-59 所示[56]。可见，NaCl 不能改变矿物 ζ 电位的符号，说明 NaCl 只是在矿物表面发生静电吸附。

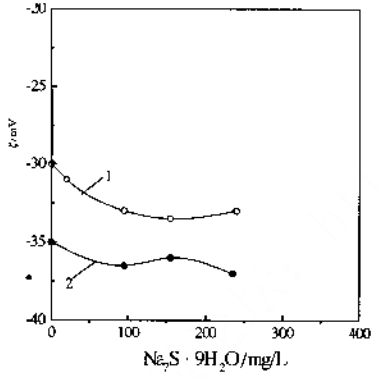


图 4-56 Na_2S 对绿柱石、锂辉石 ζ 电位的影响
(pH 11.55，$CaCl_2$ 60mg/L)
1. 绿柱石；2. 锂辉石

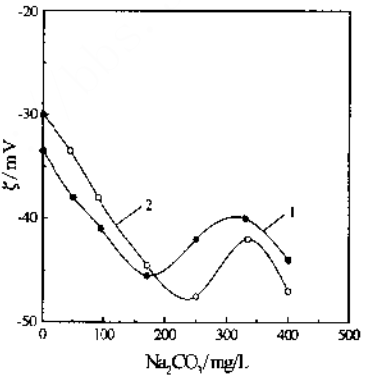


图 4-57 Na_2CO_3 对绿柱石、锂辉石 ζ 电位的影响
(pH 11.55，$CaCl_2$ 60mg/L)
1. 绿柱石；2. 锂辉石

文献[62]报道了 $(NaPO_3)_6$ 对叶蛇纹石 ζ 电位的影响，如图4-60和 4-61 所示。图中表明，$(NaPO_3)_6$ 加入后，在整个 pH 值范围内，叶蛇纹石的表面电性呈负值，且随着 pH 值的升高负值增大。当 $(NaPO_3)_6$ 浓度增加时，叶蛇纹石表面 ζ 电位的负值也升高。认为 $(NaPO_3)_6$ 负离子在叶蛇纹石表面的吸附是改变其表面电性的主要

地信网论坛
BBS.35001.COM

原因。

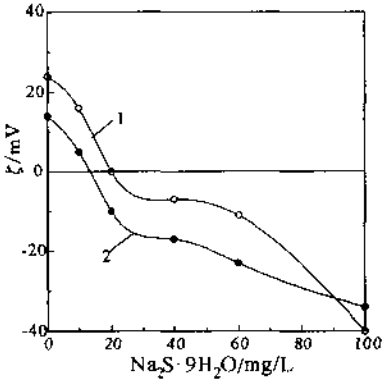


图 4-58 Na_2S 对 Fe^{3+} 活化后矿物 ζ 电位的影响(pH 7～8，$FeCl_3$ 8mg/L)

1. 绿柱石；2. 锂辉石

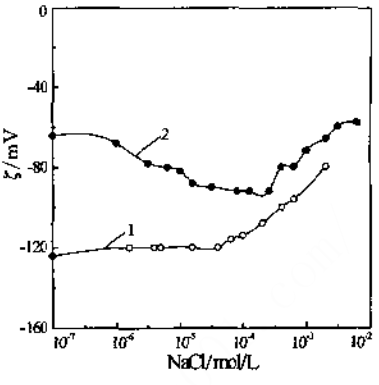


图 4-59 石英在 NaCl 溶液中的 ζ 电位

1. pH=10；2. pH=7

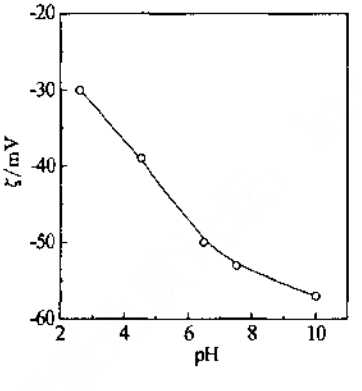


图 4-60 $(NaPO_3)_6$(65.6mg/L)对叶蛇纹石 ζ 电位的影响
(在 10^{-1}mol/L 的 KNO_3 介质中)

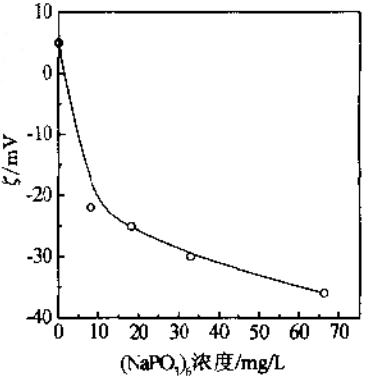


图 4-61 $(NaPO_3)_6$ 浓度与叶蛇纹石(−20μm)表面电性的关系

4.4 有机调整剂对矿物 ζ 电位的影响

有机调整剂包括高分子量有机调整剂(如淀粉、单宁等)和低

地信网论坛
BBS.35001.COM

分子量有机调整剂(又称有机络合剂,如酒石酸、柠檬酸和草酸等)。有机调整剂能依靠静电力、氢键、范德瓦耳斯力和化学键力与矿物表面作用,从而改变矿物表面电性和浮游性。

作者研究了有机高分子抑制剂淀粉对五类九种硅酸盐矿物ζ电位的影响,如图4-62～图4-65所示。与纯水中矿物的ζ电位相比,淀粉作用后硅酸盐矿物的零电点发生了漂移,漂移幅度如表4-10所示。

表4-10 淀粉作用后硅酸盐矿物零电点的漂移

	岛状		环状	层状	链状			架状		
	铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母	锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钠长石
纯水中 pH_{PZC}	3.80	4.50	2.80	2.80	3.00	4.20	2.45	1.90	2.20
淀粉作用后 pH_{PZA}	2.90	2.80	2.80	2.60	2.90	3.85	1.90	2.40	2.15
ΔpH_{PZA}	−0.90	−1.70	0.00	−0.20	−0.10	−0.35	−0.55	0.50	−0.05

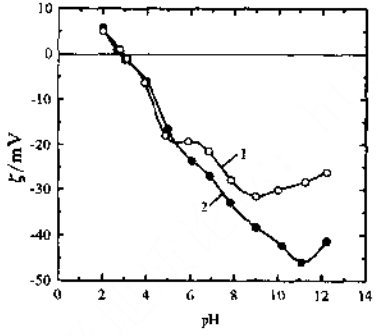


图4-62 淀粉对岛状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响(淀粉:20mg/L)
1. 铁铝石榴子石;2. 蓝晶石

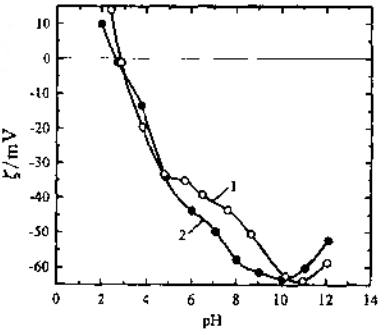


图4-63 淀粉对环状和层状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响(淀粉:20mg/L)
1. 绿柱石(环状);2. 锂云母(层状)

可见,除岛状结构硅酸盐矿物的漂移幅度较大外,其余硅酸盐矿物的漂移幅度均较小。淀粉在矿物表面的吸附作用主要依靠氢键(缔合)或范德瓦耳斯力的作用,也能与矿物表面暴露的金属阳离子发生键合而吸附于矿物表面。岛状结构矿物解离后表面暴露

地信网论坛
BBS.35001.COM

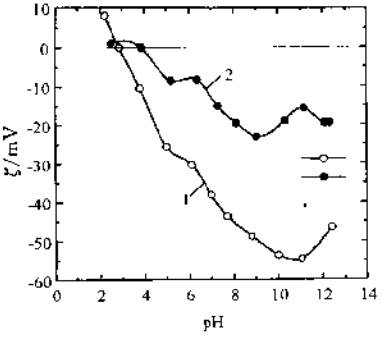


图 4-64　淀粉对链状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响(淀粉:20mg/L)
1. 锂辉石(单链);2. 普通角闪石(双链)

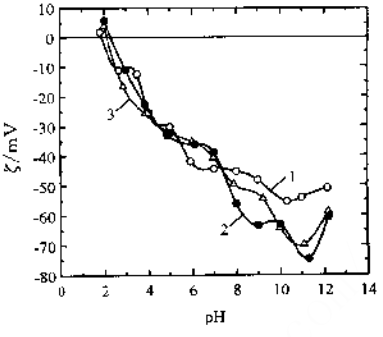


图 4-65　淀粉对架状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响(淀粉:20mg/L)
1. 石英;2. 微斜长石;3. 叶钠长石

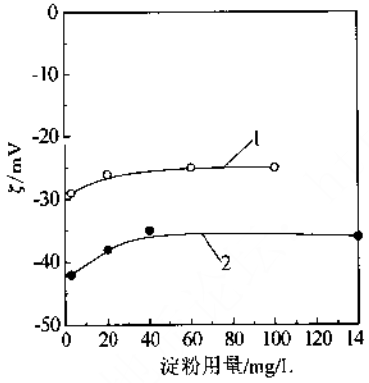


图 4-66　淀粉对霓石ζ电位的影响
1. 铁球磨机湿磨霓石;2. 纯净霓石

了大量金属阳离子(主要为Al^{3+}、Fe^{2+}),这些金属阳离子与淀粉发生化学键合,使带负电的淀粉牢固地吸附于矿物表面,从而使矿物负电性增加,零电点向酸性区漂移。作者还研究了淀粉对霓石ζ电位的影响如图 4-66 所示。研究表明淀粉用量大小不十分明显地影响霓石的表面电性。这一结果与淀粉对锂辉石和普通角闪石的影响结果相近。

作者还研究了低分子量有机抑制剂酒石酸对五类结构九种硅酸盐矿物ζ电位的影响,如图4-67～4-70所示。与纯水中矿物ζ电位相比,酒石酸作用后硅酸盐矿物的零电点均发生了漂移,漂移幅度如表 4-11 所示。可见岛状及双链结构矿物零电点向低 pH 值方向漂移的幅度最大,而其余结构矿物零电点的漂移幅度较小。酒石酸的主要作用是能与多

地信网论坛
BBS.35001.COM

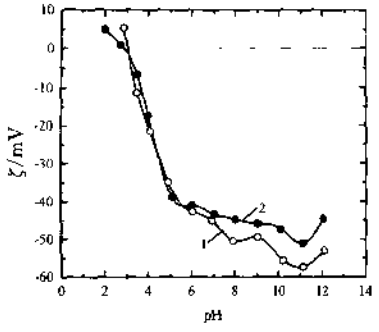


图 4-67 酒石酸对岛状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响(酒石酸:20mg/L)
1. 铁铝石榴子石;2. 蓝晶石

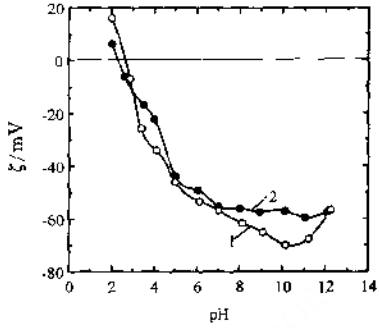


图 4-68 酒石酸对环状和层状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响(酒石酸:20mg/L)
1. 绿柱石(环状);2. 锂云母(层状)

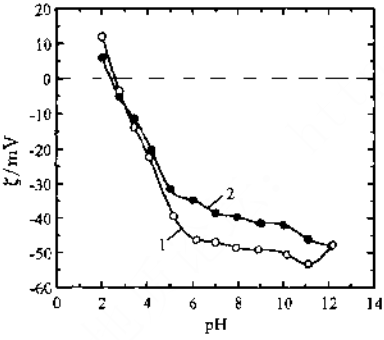


图 4-69 酒石酸对链状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响(酒石酸:20mg/L)
1. 锂辉石(单链);2. 普通角闪石(双链)

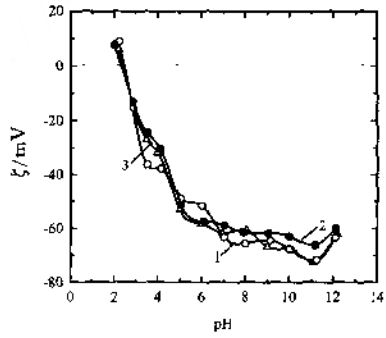


图 4-70 酒石酸对架状结构硅酸盐矿物ζ电位的影响(酒石酸:20mg/L)
1. 石英;2. 微斜长石;3. 叶钠长石

价金属阳离子发生络合作用生成稳定的络合物进入液相中,减少了矿物表面的正电荷,也有可能吸附到矿物表面,从而使 PZC 向负向移动。例如岛状及双链结构矿物解离后表面暴露了大量的 Al^{3+}、Fe^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等金属阳离子,这使它们易于与酒石酸发生络合

地信网论坛
BBS.35001.COM

作用，减少了金属阳离子在矿物表面所起的正电荷的作用，因此零电点向低 pH 值方向发生较大的漂移，但长石的情况较特殊。

表 4-11　酒石酸作用后硅酸盐矿物零电点的漂移

	岛状		环状	层状	链状		架状		
	铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母	锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钠长石
纯水中 pH_{PZC}	3.80	4.50	2.80	2.80	3.00	4.20	2.45	1.90	2.20
酒石酸作用后 pH_{PZC}	3.10	2.80	2.70	2.30	2.60	2.40	2.50	2.30	2.40
ΔpH_{PZC}	−0.70	−1.70	−0.10	−0.50	−0.40	−1.80	0.05	0.40	0.20

文献[62]报道了羧甲基纤维素(CMC)对层状结构矿物叶蛇纹石 ζ 电位的影响，如图 4-71 和 4-72 所示。可见，CMC 吸附以后，叶蛇纹石表面电性负值增加，CMC 吸附量越大，叶蛇纹石 ζ 电位的负值就越大。CMC 是一种具有许多羟基和羧基的阴离子聚合物，其极性基团能够相当稳定地附着于固相表面上。羧基、羟基能与氢氧镁石层中的氢形成氢键。红外光谱研究表明，CMC 巨大分子中的部分羧基在矿物表面的吸附是由于化学反应能和与氢结合的能[63]。CMC 的吸附导致叶蛇纹石表面电性发生改变。

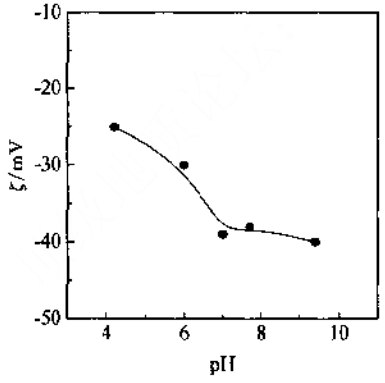


图 4-71　CMC(用量：65.6mg/L)对叶蛇纹石 ζ 电位的影响(在 10^{-3}mol/L 的 KNO_3 介质中)

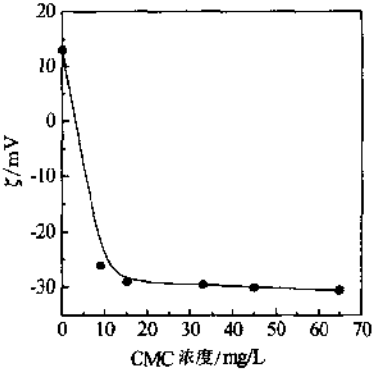


图 4-72　CMC 用量对叶蛇纹石(−20μm)ζ 电位的影响

地信网论坛
BBS.35001.COM

4.5 捕收剂对矿物ζ电位的影响

捕收剂在矿物表面能以多种吸附形式吸附，从而改变矿物表面电位。高登[48]等发现，低浓度的十二烷基醋酸铵与普通的氯化钠一类的电解质相似，会影响石英的ζ电位。但当十二烷基醋酸铵(DAA)的浓度达到一定临界值时，ζ电位值随DAA浓度进一步增高而明显降低，最终使ζ电位符号转换，如图4-73所示。认为由于石英面的负电位，因此RNH^{3+}在双电层中的浓度高于整体溶液中的浓度。当双电层中胺的总浓度达到一定的临界值后，就通过烃链的缔合而形成吸附。Somasundaran等[57,58]观察到在不同烃链长度的醋酸铵盐溶液中石英的ζ电位发生类似变化，发现在给定pH条件下ζ电位变为零时的醋酸铵盐浓度取决于烃链中CH_2基的数量。Fuerstenau[59]等也研究了石英的ζ电位随十二烷基醋酸铵(DAA)浓度变化的关系(pH=6～7，温度20～30℃)，得到了与高登相类似的研究结果，另外还研究了十二烷基醋酸铵浓度为4×10^{-5}mol/L时石英ζ电位与pH值的关系[60]，如图4-74。可见在

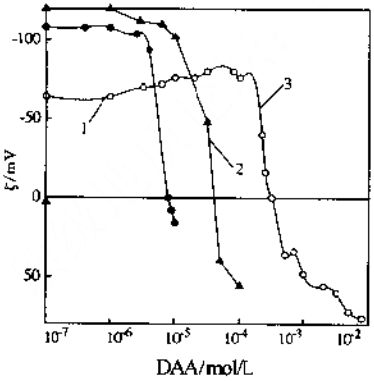


图4-73 DAA对石英ζ电位的影响
1. pH 7；2. pH 11；3. pH 10

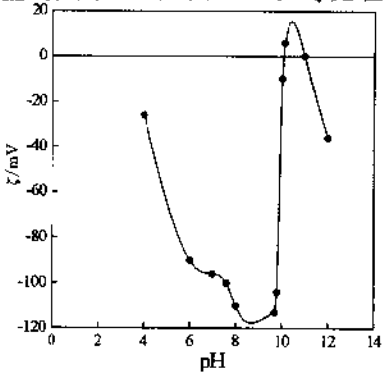


图4-74 十二烷基醋酸铵浓度为4×10^{-5}mol/L时石英ζ电位与pH值的关系

地信网论坛
BBS.35001.COM

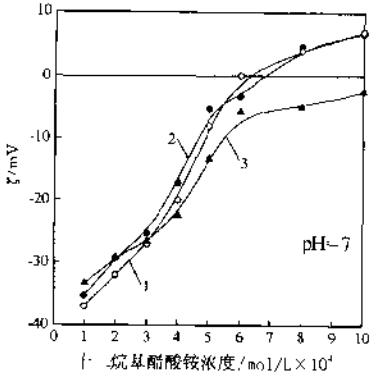


图 4-75 在不同温度下石英的ζ电位与十二烷基醋酸铵浓度的函数关系

1.5℃；2.25℃；3.45℃

pH=10～11时，石英的ζ电位急剧上升，认为这是由于在该介质条件下溶解的胺分子浓度增加，因此导致临界胶束浓度降至形成半胶束时的浓度值，使石英双电层中Stern层内的捕收剂显著增加，进而导致石英的ζ电位剧增。Ball等[61]还研究了十二烷基醋酸铵溶液-石英体系中温度对石英ζ电位的影响，如图4-75。可见石英ζ电位的绝对值随温度升高而下降，表明十二烷基醋酸铵的吸附随温度升高而下降。

针对石英和长石的浮选分离，文献[63]报道了两种矿物在十二胺盐酸盐和油酸钠溶液的ζ电位，研究结果如图4-76和图4-77所示。可见，荷正电的十二胺离子的吸附，使长石和石英的ζ电位负值均下降，且在碱性区内由于分子、离子二聚物的形成与吸附，使ζ电位值变化幅度加大。由于石英和长石的荷电机理基本相同，胺类捕收剂只依靠静电力在矿物表面吸附，这种吸附缺乏选择性。在油酸钠溶液中，石英的ζ电位负值因油酸根离子的吸附而升高。由于石英表面荷负电，此时阴离子捕收剂在矿物表面的吸附认为是由于石英表面存在局部正电区。另外，文献[53]报道了十二胺醋酸盐（DAA）、混合胺、醚胺等阳离子捕收剂浓度对石英和长石ζ电位的影响。研究结果表明随着阳离子捕收剂浓度的改变，ζ电位也随之改变，最后导致石英、长石ζ电位变号。三种阳离子捕收剂对ζ电位的影响大小不相同，其顺序是醚胺>混合胺>十二胺。对二元胺而言显示出更大程度的影响。下饭等还研究了NATMD(正烷基三甲基二元胺)与PS(石油磺酸钠)共存条件下石英、长石表面ζ电位的变化。研究表明，在酸性介质中长石首先吸附NATMD，使长石表面ζ电位符号

地信网论坛
BBS.35001.COM

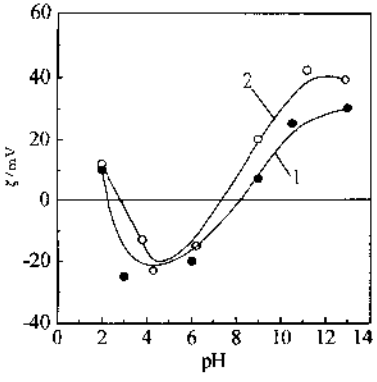


图 4-76 在十二胺盐酸盐溶液中矿物ζ电位与 pH 的关系(十二胺盐酸盐浓度 1×10^{-3}mol/L)
1. 石英; 2. 长石

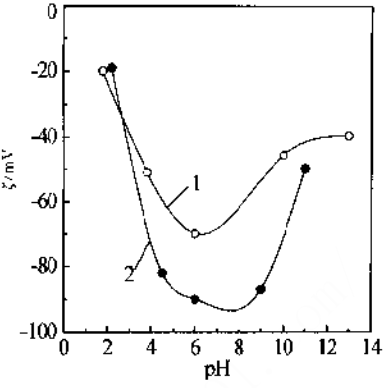


图 4-77 在油酸钠溶液中矿物ζ电位与 pH 值的关系
(油酸钠浓度 1×10^{-3}mol/L)
1. 石英; 2. 长石

由负变成正值,当添加与 NATMD 等当量的石油磺酸钠以后,则长石的ζ电位符号又由正值变成负值,显然,这是 PS 的共吸附导致了ζ电位符号的改变。

文献[6]报道了蓝晶石被十二烷基磺酸钠作用前后的ζ电位与 pH 值的关系。如图 4-78 所示。可见,蓝晶石的零电点 pH 值为 6.7,捕收剂作用后,在酸性 pH 值范围内,其ζ电位明显向负值移动,并随 pH 值的降低,改变值愈来愈大;在弱碱性范围内ζ电位改变较小,且 pH 值大于 8.6 时,ζ电位几乎不受十二烷基磺酸钠的影响。蓝晶石表面由于受十二烷基磺酸钠的作用,致使其在整个 pH 值范围内始终显负电性。蓝晶石ζ电位随捕收剂十二烷基磺酸钠用量关系如图 4-79。可见,随捕收剂用量的增加,蓝晶石的ζ电位迅速向负值移动,当用量增加到 27.2mg/L 时,ζ电位则由 10mV 迅速移到−18mV;当用量大于 81.6mg/L 时,ζ电位几乎不再改变,此时ζ电位超过−20mV。有人[21]研究了 pH=5 时月桂酸与 IM(一种阴离子表面活性剂)混合用药及 IM 对夕线石表面ζ电位的影响,如图 4-80。可见,在该介质条件下由于 IM 及混合药

地信网论坛
BBS.35001.COM

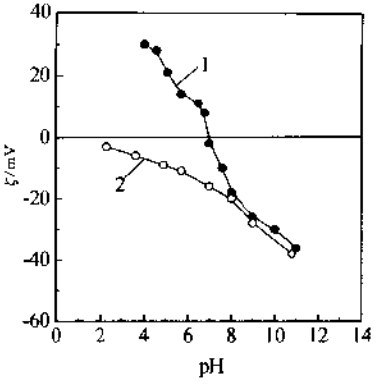


图 4-78　蓝晶石被十二烷基磺酸钠(5×10⁻⁵mol/L)作用前后的ζ电位与pH值的关系
1. 作用前；2. 作用后

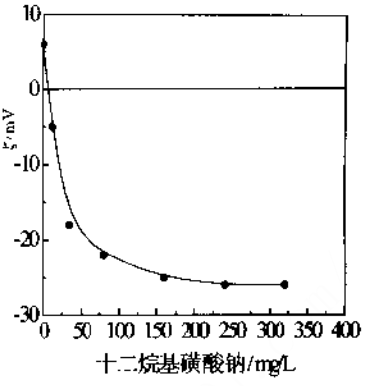


图 4-79　pH＝3.15～3.20时蓝晶石ζ电位与捕收剂用量之间的关系

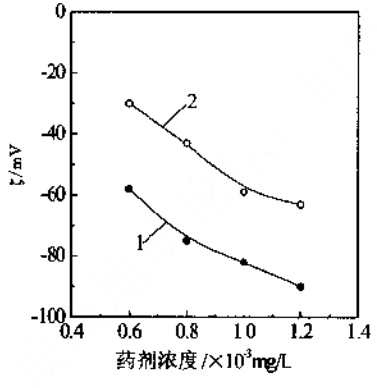


图 4-80　药剂浓度对夕线石表ζ电位的影响
1. 混合用药；2. IM

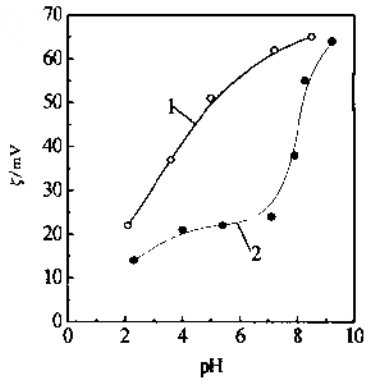


图 4-81　十二胺对白云母、夕线石ζ电位的影响
1. 白云母；2. 夕线石

剂在矿物表面的吸附，夕线石表面ζ电位都向负值方向变化(实验测得pH＝5时夕线石在纯水中的ζ电位为＋30mV)，这是IM及

地信网论坛
BBS.35001.COM

混合药剂在夕线石表面发生特性吸附所致。此时使用混合药剂时的ζ电位绝对值大于单独使用 IM 的ζ电位绝对值，表明混合用药时，IM 与月桂酸在夕线石表面可能由于协同作用而发生共吸附。另外，该研究者还研究了十二胺对白云母、夕线石ζ电位的影响，如图 4-81 所示。可见，当溶液 pH 值大于白云母的零电点时（实验测得白云母的零电点为 1），白云母ζ电位值由负变正，且在 pH＝2～10范围内，pH 值愈高，ζ值愈大，说明十二胺在白云母表面发生了特性吸附（即半胶束吸附），而夕线石在溶液 pH 值小于 7.1 时，矿物表面带正电，十二胺在矿物表面不能有效吸附，此时夕线石表面ζ值变化很小，当溶液 pH 值大于 7.1 以后，矿物表面ζ值急剧增大。在溶液 pH 值为 4～6 时，由于十二胺在矿物表面选择性吸附，因此此时白云母与夕线石表面ζ电位变化的差值最大。

参 考 文 献

1 王淀佐，胡岳华著. 浮选溶液化学. 长沙：湖南科学技术出版社，1988
2 胡熙庚，黄和慰，毛钜凡编著. 浮选理论与工艺. 长沙：中南工业大学出版社，1994
3 Fuerstenau D W 等. 硅酸盐矿物的结晶化学，表面性质和浮选行为. 国外金属矿选矿，1978，(9)：28～45
4 印万忠. 硅酸盐矿物晶体化学特征与表面特性及可浮性关系的研究[博士学位论文]. 沈阳：东北大学，1999
5 张维庆，韦书立，弗朗西斯. 蓝晶石和石英浮选行为的研究. 金属矿山，1996，(1)：30～33，1996，(2)：20～23
6 韦书立，魏克武. 烷基磺酸盐浮选蓝晶石的研究. 矿产综合利用，1991，(1)：49～52
7 董宏军，陈荩，毛钜凡. 蓝晶石类矿物的选矿工艺与理论述评. 国外金属矿选矿，1993，(12)：8～11，7
8 Smolik J J，Harman，Fuerstenau D W. Surface characteristics and flotation of aluminosilicate. Trans. SME/AIME，1966，235：367～375
9 阿列克谢耶夫 B C. 蓝晶石矿选矿理论与实践（夏绍柱，刘明鉴 1983 年译），1976
10 崔亨变，吴在贤. 蓝晶石与红柱石的界面现象与浮游特性. 日本矿业会志，1965，81：927，614～620
11 Choi H S，Oh J. Inst. Min. Metall，Japan，1965，81：614～620
12 Cases J M，Trans. AIME，1970，247：123～127
13 Deju R A，Bhappu R B. Trans. AIME，1966，235：329～332

地信网论坛
BBS.35001.COM

14 Manser R M.“Handbook of Silicate Flotation.”Warren Spring Laboratory, England,1975
15 Smith R N, Trivedi N. Trans. AIME,1974,255:69～74
16 Palmer B R,Gutierrez G B. Fuerstenau M C. Trans. AIME.1975.258:257～263
17 Fuerstenau M C.Palmer B R, Gutierrea G B. Trans AIME.1977
18 毛钜凡.程卫泉. 硅灰石与方解石的浮选分离研究. 矿冶工程,1991,11(2):43～47
19 Ralston J, Kitchener J A.,J. Coll. Int. Sci. .1975.50:242～249
20 Iwasaki I,Cooke S R B,Choi H S. Trans. AIME.1961,220:394
21 方和平.肖玉菊,罗亚田. 夕线石和白云母浮选分离研究. 矿产综合利用,1996,(1):16～19
22 Cases J M. Chim. Phys. Physicochemical. Biol. .1969,66,10:1602～1611
23 郭梦熊,王绿良. 药剂对滑石浮选的影响. 非金属矿,1990, (2): 20～23,54
24 Fuerstenau M.C,Sc D Thesis. Mass. Inst. of Tech. Cambridge,1953
25 Brien F B, Kar G. Ireland Engineering, Univ. Washington,1968,20, 8
26 Hube O, weigl J. Wochenbl Papierfab.1969,97:359～370
27 McHardy J, Salman T. Trans. IMM.1974,83,25
28 魏克武,牟杏妹. 高岭石和石英的浮选分离. 非金属矿,1992,(2):53～57
29 Iwasak. I,Cooke S R B,Harraway D H. Choi H S. Trans. AIME,1962,223:97～108
30 Clark S. Ph Thesis. College of Engineering, University of California, Berkeley, 1974,307
31 Park G A. Chem. Kev,1965,65:177～198
32 刘亚川,龚焕高,张克仁. 石英长石矿物结晶化学特性与药剂作用机理. 中国有色金属学报,1992,2(4): 21～25
33 翁达,周灵初. 烷基磺酸盐捕收红柱石作用机理初探. 武汉冶金科技大学学报,1998,21(2):134～137
34 王淀佐,胡岳华. 氢氧化物表面沉淀在石英浮选中的作用. 中南矿冶学院学报,1990,21(3):248～253
35 Healg T W, Fuerstenau D W. J. Collod Sci. , 1965.20:675
36 Davis J T, Rideal E K. Interfacial Phenomena. Academic Press.1963,108
37 Li H C, De Bruyn P L. Surface Science, 1950,(5):203～220
38 Gaudin A M, Fuerstenau D W. Quartz Flotation With Cationic Collectors. Trans. AIME.1955.202:958～962
39 Yopps J A, Fuerstenau D W J. Coll. Int. Sci,1968,28:343

地信网论坛
BBS.35001.COM

40 张琪，方和平. Fe^{3+} 对 Al^{3-} 活化微斜长石产生屏蔽的机理. 中国有色金属学报，1999，9(3)：606～609

41 Fuerstenau M C，Rice D A，Elgillani，D A，Alak S，Bhappu R B. Trans. AIME，1966，235：321～328

42 Lai R W. Ph D Thesis. College of Engineering. University of California，Berkeley，1970.152

43 Hudiburg G W，Clifford R K. Trans. AIME，1976，260：161～165

44 Abido A M. National Metallurgical Laboratory Tech. J. (India)，1969，11：25～29

45 Fuerstenau D W，Fuerstenau M C. The Principles of Flotation，Chapt. 1985，7

46 Yoon R H et al. J. Coll. Int. Sci.，1970，70：483～493

47 爱格列斯 M A 卡编. 罗荣昌，郭庆华译. 硅酸盐和氧化物的浮选. 北京：中国工业出版社，1965

48 Fuerstenau M C et al. Trans. 1970，AIME，247：11

49 Fuerstenau M C. AICHE Sym. Ser.，71：150，Somasundaran P. and Grieves R B，Editor，1975，16

50 Bushell C H，Krauss C J. Canad. Min. Met. Bull.，1962，55：314～318

51 方和平，除晓军. 硅灰石和石榴子石浮选分离特性研究. 矿冶工程，1994，14(3)：37～40

52 Int. J. Miner. Process，1988，23：161～170

53 王栋知，张强等. 石英和长石的浮选分离研究 无氟浮选工艺研究之一. 国外金属矿选矿，1983，(2)：30～39

54 Torem M L 等. 绿柱石的浮选原理. 国外金属矿选矿，1992，(10)：13～15，12

55 李毓康. 含绿柱石、锂辉石矿石浮选分离工艺及"三碱"调整剂作用机理的研究. 国外金属矿选矿，1991，(7，8)：89～96

56 Smith R W，Akhtar S. 阳离子浮选氧化矿和硅酸盐矿物. Fuerstenau M C 编. 浮选. 北京：冶金工业出版社，1981

57 Somasundaran P. The Effect of Van der waals Interaction Between Hydrocarbon Chains on Solid-Liquid Interfacial Properties. Ph. D. Dissertation，University of California，Berkeley，California，1964

58 Somasundaran P，Healy T W and Fuerstenau D W. Surface Adsorption at the Solid-Liquid Interface-Dependence of Mechanism on Chain Length. J. Phys. Chem.，1966，68：3562～3566

59 Fuerstenau D W，Healy T W，Somasundaran P. Trans，1964，AIME，229，321

60 Fuerstenau D W，Metzger，Seele G D 1975，Eng. Mining J.，158，93

61 Ball B. Fuerstenau D W. Disc. Faraday Soc.，1971，52，361

62 东乃良，崔保宾等. 叶蛇纹石浮游特性及其抑制机理探讨. 北京矿冶研究总院院

地信网论坛
BBS.35001.COM

报，1984，(3)：31～36

63 Bakinov K G. 提高铜镍硫化物精矿品位. 专译论文集，白银矿冶研究院，1978，8：85～88

64 孙传尧，杨锡惠. 矿物表面微量元素对浮游性的影响. 矿山地质，1987，(4)：46～54

65 Samasundaran P. Solution Chemistry of Surfactants, New York, Plenum Press, 1979, 2

地信网论坛
BBS.35001.COM

5 无调整剂作用下硅酸盐矿物的浮游性及机理

在不添加任何活化剂、抑制剂等调整剂条件下研究硅酸盐矿物的自然浮游性，有助于更好地了解矿物本身的表面特性及其与矿物晶体化学特征之间的关系。本章基于常用硅酸盐矿物捕收剂的溶液化学，阐述不同捕收剂作用下硅酸盐矿物的浮游性及捕收剂在矿物表面的吸附特性。

5.1 常用捕收剂的溶液化学

5.1.1 阴离子捕收剂油酸钠

油酸钠，分子式 $C_{17}H_{33}COONa$，是一种不饱和脂肪酸盐。该捕收剂是一种强碱弱酸盐，在水中能发生水解反应。油酸的溶解度 $S=10^{-7.5}mol/L$，当试验所用药剂浓度大于溶解度时，水溶液中溶解的油酸 $C_{17}H_{33}COOH_{(aq)}$（简记为 $HOl_{(aq)}$）与水溶的液态油酸 $C_{17}H_{33}COOH_{(l)}$ 间形成饱和溶液，在水溶液中存在下述平衡[1,2]：

溶解平衡 $HOl(l) \rightleftharpoons HOl(aq)$

$$S=10^{-7.6}mol/L=2.5\times10^{-8} \tag{5-1}$$

水解平衡 $Ol^- + H_2O \rightleftharpoons HOl + OH^-$

$$K_H=\frac{[HOl][OH^-]}{[Ol^-]} \tag{5-2}$$

解离平衡 $HOl \rightleftharpoons Ol^- + H^+$

$$K_a=\frac{[Ol^-][H^+]}{[HOl]}=10^{-4.95}=1\times10^{-5} \tag{5-3}$$

二聚平衡 $2Ol^- \rightleftharpoons (Ol)_2^{2-}$

$$K_d=\frac{[(Ol)_2^{2-}]}{[Ol^-]^2}=10^{4.0}=1\times10^4 \tag{5-4}$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

酸皂二聚平衡 $HOl(aq)+Ol^- \rightleftharpoons H(Ol)_2^-$

$$K_{二聚}=\frac{[H(Ol)_2^-]}{[HOl(aq)][Ol^-]}=10^{1.7}=5\times10^1 \tag{5-5}$$

根据以上平衡，作者计算并绘制出浓度为 $C=5.25\times10^{-4}$ mol/L 时油酸钠各组分的浓度对数图，如图 5-1 所示。

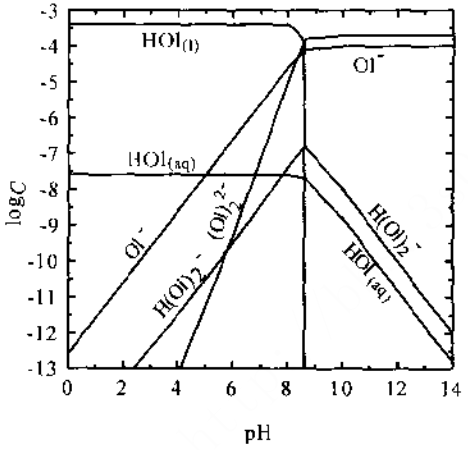


图 5-1 油酸钠各组分的浓度对数图
($C=5.25\times10^{-4}$mol/L)

从图 5-1 可知，油酸钠在水中的解离是一个比较复杂的过程，其解离产物不是单一的，而是多种多样的；各组分浓度之间的比例关系取决于溶液的 pH 值大小；在酸性及弱碱性区域内，油酸主要以分子状态存在，而在中强碱性范围内则主要以离子状态存在，在 pH＝8.69 时形成的油酸离子-分子缔合物的浓度最大。

油酸钠在矿物表面作用时，当其在溶液中的浓度增大到某一值后，可使矿物表面上聚集的溶质分子增多形成单分子层，而且在溶液体相内表面活性基的疏水基互相靠拢，开始从单体缔合成为聚合物。当油酸钠浓度足够大时，形成胶团，此时溶液的物化性质也发生突变。这个形成胶团的浓度称临界胶束浓度（又称临界胶团

地信网论坛
BBS.35001.COM

浓度),简记为 CMC。通过计算可得出油酸钠的 CMC 为 1.87×10^{-4}mol/L。CMC 越小,药剂的疏水性越大,表明表面活性剂分子中非极性基比例较大,捕收性较强。CMC 越大,说明药剂分子中亲水性强,极性基比例较大。通常把浮选回收率对油酸钠浓度曲线中急剧上升部分外推至回收率为零时的浓度,规定为开始浮选和开始形成半胶团的浓度简记为 HMC。当用烷基胺醋酸盐浮选石英时,HMC 约为 CMC 的 1/10～1/100。HMC 一般作为捕收剂用量的下限,故油酸钠参考用量的下限为 1.87×10^{-5}～1.87×10^{-6}mol/L。通常把回收率下降或不发生浮选时的捕收剂浓度称为临界抑制浓度,简记为 CDC。CDC 约为 CMC 的 4 倍,故可近似把 4CMC 作为捕收剂用量的上限。所以油酸钠参考用量的上限为 7.48×10^{-4}mol/L。由此可以得出油酸钠的用量范围为 1.87×10^{-6}～7.48×10^{-4}mol/L。

油酸钠能依靠静电作用吸附在带正电的矿物表面,同时油酸钠在矿物表面也可以发生化学吸附,即通过极性基与矿物表面金属阳离子进行化学吸附甚至发生化学反应形成沉淀。这两种形式对矿物的浮选行为起着决定性的作用。

5.1.2 阳离子捕收剂十二胺

十二胺(又称月桂胺),分子式 $C_{12}H_{27}N$,是一种一元胺。一元胺是无机氨的有机衍生物[3]。即 NH_3 分子中的一个或几个氢原子被烃基所取代,按取代烃基的数目,分别称伯胺、叔胺和季胺。十二胺属伯胺,分子式为 $C_{12}H_{25}NH_2$,可简记为 RNH_2。由于十二胺在多数浮选情况下主要是以解离后带有疏水烃基的阳离子 RNH_3^+ 起主要作用,因此称为阳离子捕收剂。

十二胺在水溶液中的溶解度很小,实践中常将其溶于盐酸或醋酸水溶液中,生成盐酸盐或醋酸盐后使用。

十二胺在水溶液中存在如下平衡[1]:

溶解平衡 $RNH_{2(s)}\rightleftharpoons RNH_{2(aq)}$

$$S=10^{-4.69}=2.0\times10^{-5} \tag{5-6}$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

酸式解离平衡　$RNH_3^+ \rightleftharpoons RNH_{2(aq)} + H^+$

$$K_a = \frac{[RNH_2][H^+]}{[RNH_3^+]} = 10^{-10.64} = 2.3 \times 10^{-11} \quad (5\text{-}7)$$

碱式解离平衡　$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]} = 10^{-3.37} = 4.3 \times 10^{-4} \quad (5\text{-}8)$$

离子缔合平衡　$2RNH_3^+ \rightleftharpoons (RNH_3^+)_2^{2+}$

$$K_d = \frac{[(RNH_3^+)_2^{2+}]}{[RNH_3^+]^2} = 10^{2.08} = 1.2 \times 10^2 \quad (5\text{-}9)$$

离子-分子缔合平衡

$$RNH_3^+ + RNH_{2(aq)} \rightleftharpoons (RNH_3^+ \cdot RNH_{2(aq)})$$

$$K_{im} = \frac{[RNH_3^+ \cdot RNH_{2(aq)}]}{[RNH_3^+][RNH_2]} = 10^{3.12} = 1.32 \times 10^3 \quad (5\text{-}10)$$

由以上平衡作者通过计算绘制出浓度 $C = 3.2 \times 10^{-4}$mol/L 时十二胺各组分的浓度对数图，如图 5-2 所示。

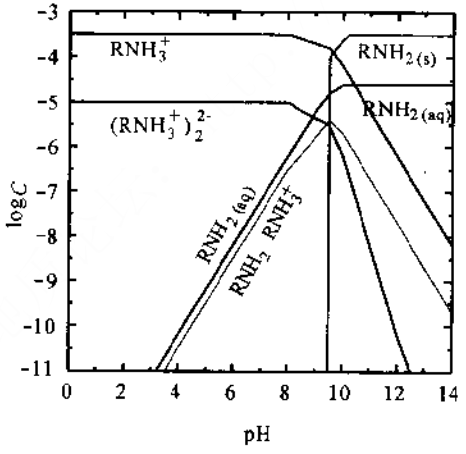


图 5-2　十二胺各组分的浓度对数图($C = 3.2 \times 10^{-4}$mol/L)

从图 5-2 可以看出，在水溶液中同时存在胺分子和胺离子，但两者浓度不相等，随介质 pH 值的变化呈现很大的差别。在强碱性范围内，溶液中主要是胺分子；在 pH≤9.5 的广大区域里，胺主要

地信网论坛
BBS.35001.COM

以胺离子方式存在。当$C=3.2\times10^{-4}$mol/L时，pH=9.51处十二胺形成的离子分子络合物的浓度最大。在pH=10.6时，$[RNH_2]=[RNH_3^+]$，此时一半的胺以离子状态存在，另一半以未解离的胺分子状态存在。用十二胺浮选有色金属氧化矿时多在碱性介质中进行，因为此时有足够的RNH_2生成，RNH_2中氮原子的孤对电子能与矿物表面的Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Co^{2+}等一些金属阳离子共享，以共价键结合形成比较稳定的络合物，即胺分子能在这些氧化矿表面产生络合吸附，从而使矿物表面疏水易浮[3,4]。

十二胺与矿物表面的相互作用，在大多数情况下，主要是由胺的阳离子RNH_3^+或$RNH_2\cdot RNH_3^+$在矿物表面双电层依靠静电引力吸附在荷负电的矿物表面，这种吸附形式不牢固，药剂易从矿物表面脱落，故十二胺应具有足够浓度。在适宜浓度下十二胺能在矿物表面形成半胶束吸附，此时除了静电引力吸附外，烃链间的范德瓦耳斯力亦起重要作用。十二胺的临界胶束浓度CMC为1.3×10^{-2}mol/L，据此可以求出十二胺的用量范围为$1.3\times10^{-4}\sim5.2\times10^{-2}$mol/L。

另外，胺离子(RNH_3^+)与胺分子(RNH_2)之间，其非极性基易于发生相互缔合作用，并使它们易于在矿物表面产生共吸附，或形成胺分子和离子二聚体$(RNH_2)_2H^+$的半胶束吸附。

5.1.3 其他捕收剂的溶液化学

Smith[5]研究了各种伯胺、仲胺和叔胺在水溶液中的水解，认为这些化合物溶液在水溶液中必然包括酸-碱平衡，通式如下：

$$BH^+ \rightleftharpoons B^- + H^+ \tag{5-11}$$

式中B为中性胺RNH_2。酸解离常数按下式：

$$K_a = C_0[H^+]/C_+ \tag{5-12a}$$

或

$$pK_a = pH + \log(C_+/C_0) \tag{5-12b}$$

式中C_0和C_+分别表示整体溶液中中性胺和胺阳离子的克分子浓度。总胺浓度C_a如下式：

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$C_a = C_0 + C_1 \tag{5-13}$$

由此求出了各种伯胺、仲胺和叔胺的 pK_a 值。Bleier [16]根据这些数据得出了 N-取代-正十二胺的 pK_a 值，伯胺、仲胺和叔胺的 pK_a 值分别为 10.63、11.00 和 10.00。这些化合物按 pK_a 值大小的次序如下：

叔胺<伯胺<仲胺

通过这些捕收剂对石英浮选的试验表明，此顺序与石英上浮量最大时的 pH 值相一致。

文献[7]报道了十二烷基磺酸盐在不同 pH 值时水解组分的浓度，研究表明其二聚体(R_2^{2-})在整个 pH 值范围内都存在，但即使在浓度较高时酸-皂(R_2H^-)和中性酸的数量也不会很高，只有在较低的 pH 值下，其存在的数量相对较高。

5.2 捕收剂在硅酸盐矿物表面的吸附特性

捕收剂在矿物表面可以通过静电力、化学键力及分子力等发生吸附。研究捕收剂在矿物表面的吸附特性对于了解矿物的可浮性及特定矿物的选择性捕收剂具有重要的意义。

捕收剂在矿物表面的吸附可以利用 Stern-Graham 吸附方程进行计算[1]：

$$\Gamma_{i,\delta} = 2rc_i\exp\left(-\frac{\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \tag{5-14}$$

当只有一种组分时：

$$\Gamma_i = 2rc\exp\left(-\frac{\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \tag{5-15}$$

式中 r 为吸附离子半径(计算时以 cm 为单位)；c 为溶液浓度 mol/cm^3；Γ 为 Stern 层的吸附量(mol/cm^2)；$\Delta G_{ads}{}^0$ 为吸附总自由能(kJ/mol)，包括以下各项：

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta G^0_{elec} + \Delta G^0_{spec} \tag{5-16}$$

式中 $\Delta G_{elec}{}^0$ 为静电吸附自由能，$\Delta G_{spec}{}^0$ 为特性吸附自由能，包括以

地信网论坛
BBS.35001.COM

下各项：

$$\Delta G^0_{spec} = \Delta G^0_{chem} + \Delta G^0_{CH_2} + \Delta G^0_{solv} + \Delta G^0_H + \cdots \quad (5\text{-}17)$$

式中 ΔG^0_{chem} 为同表面生成共价键的自由能，$\Delta G^0_{CH_2}$ 表示因吸附捕收剂离子的烃链在界面上的缔合（有时称疏水缔合）而发生的相互作用，ΔG^0_{solv} 为溶剂化对捕收剂和矿物极性端影响的分量，ΔG^0_H 表示氢键力。非极性基的疏水缔合能为：

$$\Delta G^0_{CH_2} = n\phi \quad (5\text{-}18)$$

式中 n 为链中 CH_2 基数，ϕ 为通过缔合从水中除去 1molCH_2 基的标准自由能。

当捕收剂在矿物表面的吸附只存在静电力和分子间的缔合能时，(5-15)式变为：

$$\Gamma_\sigma = 2rc\exp\left(\frac{ZF\zeta + n\phi}{RT}\right) \quad (5\text{-}19)$$

式中 F 为法拉第常数，ζ 为动电电位。

捕收剂浓度较低时，是以单个离子状态在矿物表面吸附，当浓度较高时，被吸附的捕收剂离子烃链之间靠范德瓦耳斯力发生缔合，但此时的浓度还低于溶液中的 CMC（临界胶束浓度），故形成了半胶束，称之为半胶束吸附。

捕收剂在矿物表面除了通过静电力和疏水缔合作用发生物理吸附外，还能通过极性基与矿物表面金属离子之间进行化学键合，即在矿物表面发生化学吸附。这些吸附作用对矿物的浮选行为起了决定性的作用。

作者曾对包头白云鄂博矿的霓石进行了十二胺吸附特性的研究[18]，结果表明，当 pH 值为 9～10 时，霓石对十二胺的吸附速度进行得相当快，在 1 min 内已近饱和，并且符合 Freundlich 等温吸附方程：

$$\lg\Gamma = \lg a + n\lg c \quad (5\text{-}20)$$

或 $\Gamma = ac^n$

式中 Γ 为吸附量；c 为十二胺的浓度；a、n 为系数。

在不同 pH 值下霓石对十二胺的吸附特性如图 5-3 所示。结

地信网论坛
BBS.35001.COM

果表明在 pH=10.6 附近，霓石对十二胺的吸附量达最大，计算表明此时十二胺分子和胺离子量之比为 1∶1，出现了共吸附缔合作用。对比浮选试验可知，在吸附量与浮选回收率之间有一定的对应关系。当霓石经铁球磨机湿磨后，表面受铁污染，负电性降低（第 4 章已说明 ζ 电位及霓石的零电点均正向漂移），因此对十二胺的吸附略有降低。

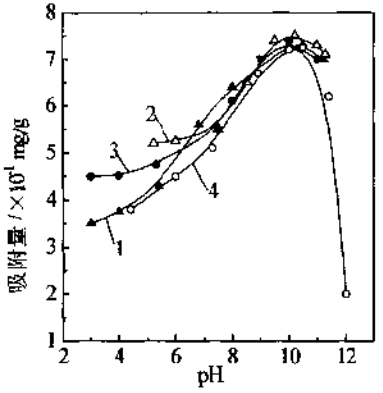


图 5-3　不同 pH 值下两种霓石对十二胺的吸附特性

1. 细晶霓石；2. 粗晶霓石；3. 细晶霓石（有淀粉 20mg/L）；4. 铁球磨机湿磨的霓石

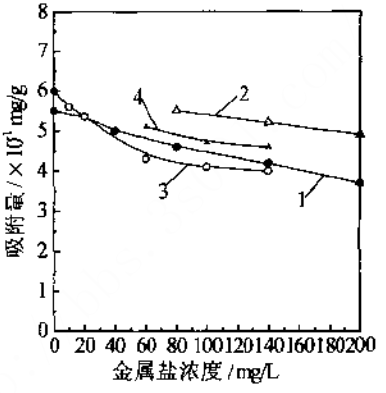


图 5-4　金属盐对霓石吸附十二胺的影响

1. $Pb(NO_3)_2$，pH=7；2. $Pb(NO_3)_2$，2# 油 720mg/L；3. $FeCl_3$，pH=7；4. $FeCl_3$，2# 油 720mg/L

研究还表明，溶液中多价金属阳离子的存在影响霓石对十二胺的吸附，见图 5-4。可见，当加入 $Pb(NO_3)_2$ 和 $FeCl_3$ 时，明显地减少了霓石对十二胺的吸附量，因此时霓石表面正电性增加，对十二胺的吸附量自然减少。补加少量的 2# 油能使吸附量增加，显然是与十二胺缔合作用的结果。

很多文献报道了胺类捕收剂在石英表面的吸附特性。DeBruyn[9]在中性 pH 值的十二烷基醋酸铵盐溶液中，测定了十二烷胺（RNH_3^+ 和 RNH_2）在石英上的吸附，如图 5-5 所示。发现吸附等温线可用下列关系式表示：

地信网论坛
BBS.35001.COM

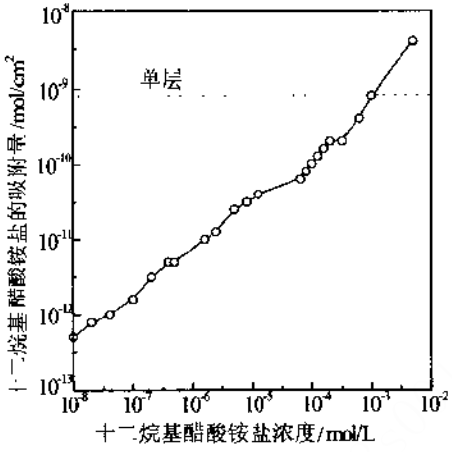


图 5-5　pH6～7 的条件下十二烷基醋酸铵在石英上的吸附等温线

$C \leqslant 2\times10^{-4}$M 时，$\Gamma = 8.1\times10^{-9}C^{0.5}$

及　　$C > 2\times10^{-4}$M 时，$\Gamma = 2.2\times10^{-6}C^{1.16}$

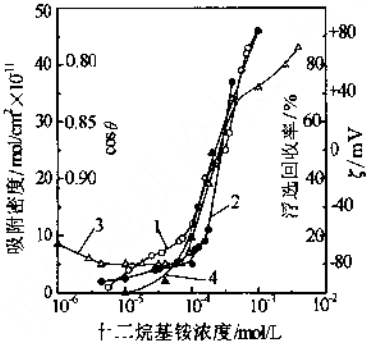


图 5-6
石英的接触角(1)、吸附密度(2)、浮选效应(4)及电动电位(3)随十二烷基醋酸铵(DAA)浓度变化的关系
(pH＝6～7；温度 20～30℃)

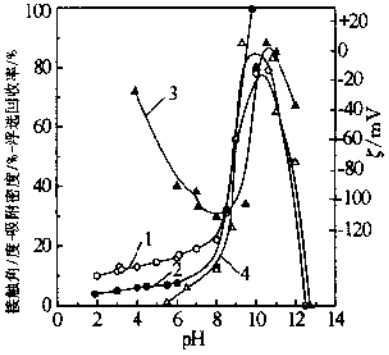


图 5-7
石英的接触角(1)、吸附密度(2)、ζ 电位(3)与浮选回收率(4)之间的关系[捕收剂 RNH_2Ac 浓度(4×10^{-5}mol/L)]

地信网论坛
BBS.35001.COM

式中 Γ 和 C 分别用 mol/cm^2 及 mol/L 来表示。从结果可以看出，当十二烷基醋酸铵盐浓度达到一定值后，在石英表面的吸附量急剧上升，这可能是捕收剂在矿物表面产生半胶束吸附所引起的。Fuerstenau [10,11]研究了十二烷基铵水溶液中石英的吸附密度与浮选效应的关系，如图 5-6 和 5-7 所示。结果表明，在胺-石英浮选体系中，反映固液界面条件的表面现象（如吸附密度及 ζ 电位）与反映固-液-气界面条件的表面现象（如接触角及浮选速率）具有直接的关系，接触角、浮选速率及 ζ 电位的近似峰值，约在相当于胺完全单层覆盖时出现。在 pH 值为 8～10 的范围内曲线的明显上升，归因于溶解的胺分子浓度的增加，这种胺的存在使临界胶束浓度降至形成半胶束时的浓度。

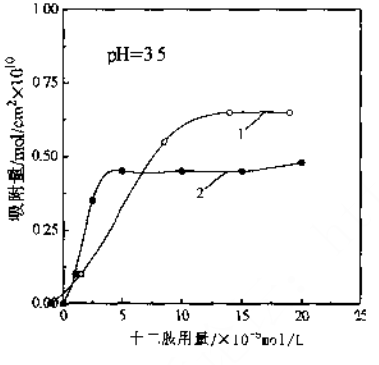


图 5-8　pH＝3.5 时矿物对胺的吸附量和胺用量的关系
1. 石英；2. 高岭石

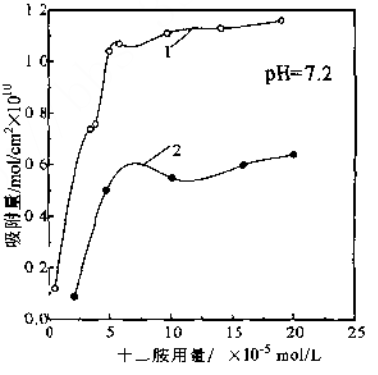


图 5-9　pH＝7.2 时矿物对胺的吸附量和胺用量的关系
1. 石英；2. 高岭石

国内有文献[12]报道了十二胺在石英和高岭石表面的吸附行为，如图 5-8 和图 5-9 所示。结果表明，高岭石对胺的吸附行为不同于石英，当介质 pH 值为 3.5 时，高岭石对胺吸附量随胺用量的增加，一开始增加迅速，当胺用量大于 5×10^{-5}mol/L 以后，趋于稳定不再增加。而石英对胺的吸附量和胺用量近于呈正比增加。当介质 pH 值为 7.2 时，石英对胺吸附量从一开始就迅速增加，吸附

地信网论坛
BBS.35001.COM

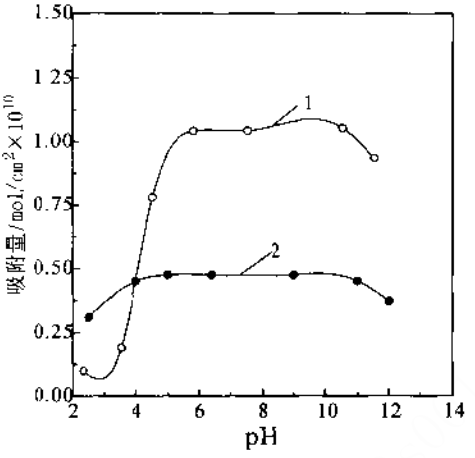


图 5-10 矿物对胺的吸附量与 pH 值的关系[十二胺用量(5×10^{-5}mol/L)]

1. 石英；2. 高岭石

在较低胺浓度下即可接近平衡，此后随胺浓度增大，石英对胺的吸附量几乎不再增加。而高岭石在相同条件下，吸附量只是在低水平下趋于稳定。对胺的吸附量和介质 pH 值的关系见图 5-10。可见，高岭石在广泛的 pH 值范围内对胺有相近的吸附量。而石英的吸附量在 pH 值 7～11 之间较高，并基本维持稳定。研究表明，此结果和矿物浮选行为相符合。胺在石英表面依靠静电作用发生吸附，高岭石在 pH≤PZC(高岭石的零电点 PZC 为 4.7)时显著吸附胺离子的原因是由高岭石的晶体结构和特殊的荷电机理所决定。高岭石有一带有恒定负电荷的层面和受控于 pH 值的端面组成，其表面电性是层面和端面电性的总反映。在 pH<PZC 时，矿物表面电位为正值，但其层面仍有荷负电区域存在，这就为胺离子的静电吸附提供了基础。另外，有学者认为，胺阳离子的吸附，是通过离子交换作用吸附于黏土矿物上的。对胺吸附量最高点可达阳离子交换能力的 2 倍，胺的吸附与碳链长度有关，这部分胺的键合作用包括离子-偶极和离子与离子之间的相互作用，还存在有范德瓦耳斯

地信网论坛
BBS.35001.COM

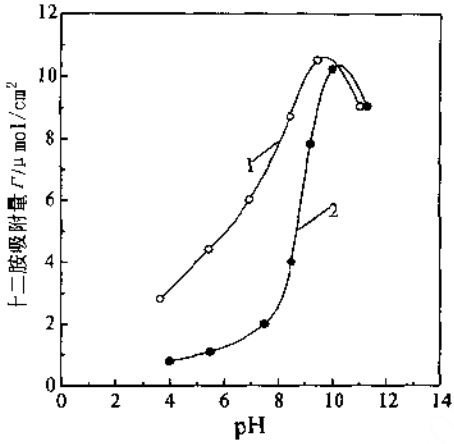


图 5-11　硅灰石、石英表面对
十二胺吸附量与 pH 值的关系

1. 石英；2. 硅灰石(十二胺浓度为 5×10^{-5}mol/L)

力的作用。高岭石的阳离子交换能力尽管较低，但这种交换能力对于浮选药剂的用量而言，也是不可忽视的。有文献[13]报道了硅灰石和石英的浮选分离时，这两种矿物对十二胺的吸附活性。硅灰石和石英都可用阳离子捕收剂浮选。两种矿物对十二胺的吸附量变化(在不同 pH 值的去离子水中测到的结果)如图5-11所示。可见，硅灰石和石英对十二胺都有吸附活性，石英的吸附活性比硅灰石更强些；在碱性介质中吸附量明显大于酸性介质中，最大吸附量在 pH 值为 10～11 附近；两种矿物在碱性介质中吸附活性差异不大，在酸性介质及弱碱性介质中有较大的差异。由于硅灰石破碎后 Ca-O 易断裂，表面存在钙离子，因此造成硅灰石对胺离子的吸附活性比石英低。在碱性介质中这种差异较小，在酸性介质中这种差异较明显。

作者曾研究了霓石对油酸钠吸附特性。在 pH 值为 9～12 的范围内霓石对油酸钠吸附量很低，但添加 $FeCl_3$ 和 $Pb(NO_3)_2$ 后吸附量大幅度增加，见表 5-1 及图 5-12。对比霓石对十二胺和油酸钠的吸附特性可知，霓石对十二胺吸附量大，易用十二胺浮选，对

地信网论坛
BBS.35001.COM

油酸钠吸附量低，不易用油酸钠浮选。$FeCl_3$、$Pb(NO_3)_2$ 等金属盐的添加，使十二胺的吸附量降低，但使油酸钠吸附量增加，恰好呈反向关系。

表 5-1 $FeCl_3$ 对霓石吸附油酸钠的影响

$FeCl_3$ 浓度/mg/L	0	20	140
对油酸钠吸附量/mg/L	0.21	0.53	0.98
霓石的浮选回收率/%	0	90	90

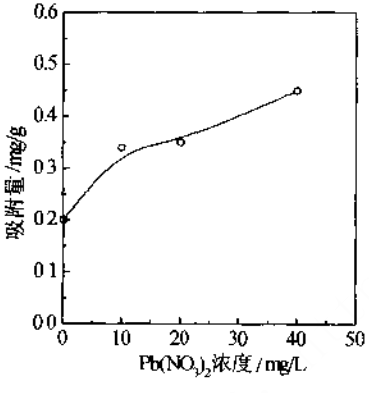


图 5-12 $Pb(NO_3)_2$ 对霓石吸附油酸钠的影响
油酸钠浓度为 120mg/L

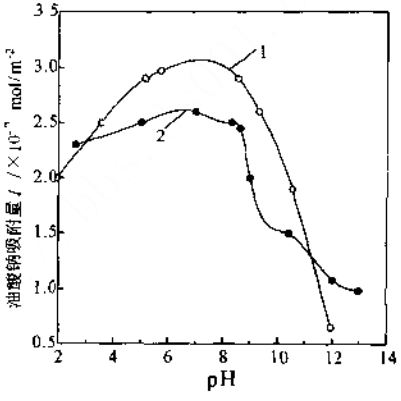


图 5-13 长石、石英对油酸钠吸附量与 pH 值的关系
油酸钠浓度为 3.28×10^{-4}mol/L
1. 长石；2. 石英

针对长石和石英的浮选分离，文献[14]报道了油酸钠在两种矿物表面的吸附特性，如图 5-13 所示。可见，油酸钠在石英表面产生了吸附。石英的零电点大约为 2～3 左右，当 pH 值超过零电点后，石英表面荷负电，从静电吸附角度看，不应存在阴离子捕收剂在石英表面的吸附；从化学吸附的角度看，由于纯石英矿物表面缺乏金属阳离子活性点，因此阴离子捕收剂也没有产生化学吸附的基础。油酸钠在石英表面的吸附可能是矿物表面局部存在正电区。油酸钠在长石表面的吸附，通过红外光谱分析长石表面存在静电

地信网论坛
BBS.35001.COM

吸附的油酸根、氢键或分子力吸附的油酸分子和油酸根离子与Al^{3+}反应生成的油酸铝。由于长石表面Al^{3+}含量不高，因此化学吸附的油酸占总吸附量比例不会很高，但这种化学吸附的油酸具有不可逆性，吸附强度相对较高。通过分子间作用力，互相牵扯形成一种栅栏状吸附层，从而提高了油酸在长石表面整体吸附强度。解吸试验结果（如图 5-14）证实了这个认识，在用去离子水冲洗 3 次后，石英表面吸附的油酸立即被解吸完毕，而长石表面被吸附的油酸却仍保留大约 40%。根据上述吸附特性差异，采用抑制剂对石英表面的油酸加以选择性解吸以实现抑制，而长石表面保留的栅栏状油酸吸附层对胺类捕收剂吸附则起活化作用，从而扩大两矿物之间的可浮性差异，实现了两矿物的浮选分离。

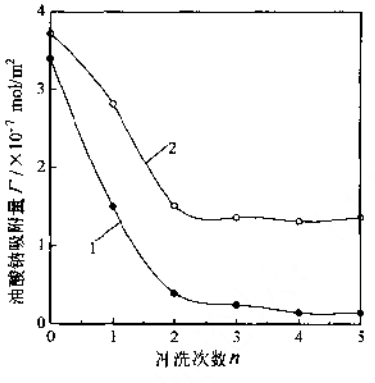


图 5-14　去离子水冲洗次数 n 对矿物表面药剂吸附量的解吸
1. 石英；2. 长石

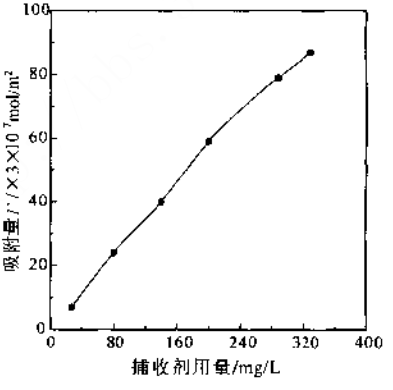


图 5-15　pH＝3.15～3.20 条件下蓝晶石对捕收剂十二烷基磺酸钠的吸附量与其用量之间的关系

文献[15,16]报道了阴离子捕收剂磺酸盐在矿物表面的吸附特性。捕收剂十二烷基磺酸钠在蓝晶石表面的吸附量如图 5-15 所示。可见蓝晶石表面对捕收剂的吸附量随捕收剂用量的增加几乎成直线上升，即使用量超过 81.6mg/L 时，也未达饱和，此时蓝晶石的浮选回收率超过 98%，动电电位几乎不再改变。通过用十二烷基磺酸钠作用后的蓝晶石进行解吸试验表明，蓝晶石表面对捕

地信网论坛
BBS.35001.COM

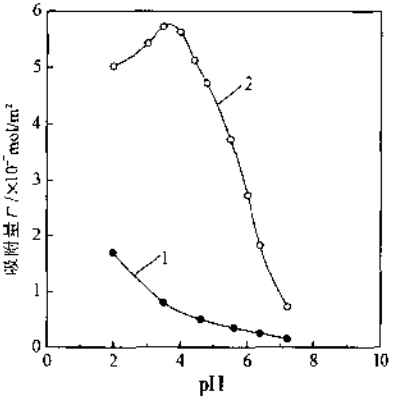


图 5-16　十二烷基磺酸盐在蓝晶石和
石英表面的吸附量与 pH 值的关系
1. 石英；2. 蓝晶石捕收剂浓度为 5×10^{-5}mol/L

收剂的吸附量在前 4 次冲洗时迅速降低，而后保持不变。冲洗前吸附量为 6.1×10^{-7} mol/m²，冲洗后吸附量保持在 1.6×10^{-7} mol/m²，捕收剂解吸率约为 73%。换言之，已吸附的捕收剂中还有 27%固着强度相当高，超过了物理吸附所能达到的强度，表明存在化学吸附。阿列克谢耶夫 BC 认为，当溶液中捕收剂浓度较低时，磺酸盐的附着基本上具有非离子交换特性；而在较大的浓度下，离子交换特性上升，即在整个吸附过程中既有物理吸附作用又有化学吸附作用。当十二烷基磺酸盐用量为 5×10^{-5}mol/L 时，蓝晶石和石英表面捕收剂吸附量与 pH 值的关系如图 5-16 所示。表明在 pH 值3～4范围内，蓝晶石表面对捕收剂的吸附量较大，当 pH 值 <3 时吸附量略有下降，当 pH 值>4 时，吸附量迅速下降。石英的吸附量随 pH 值增加而略有降低，在试验的 pH 值范围内蓝晶石表面对捕收剂的吸附量比石英大得多，在碱性介质中两者对捕收剂几乎都没有吸附。由矿物表面的电性研究可知，在碱性介质中，两种矿物表面均有较高的负电性，从而阻碍了阴离子捕收剂的吸附，导致吸附量降低。另外 OH^- 的竞争吸附也会使捕收剂在碱性介质

地信网论坛
BBS.35001.COM

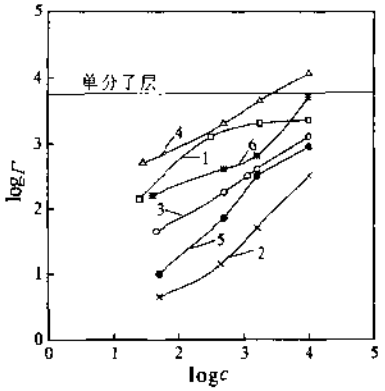


图 5-17 十二烷基硫酸钠在绿柱石表面的吸附等温线

c 表示平衡浓度(μmol/L)；

Γ 表示吸附密度(mmol/m²)；

HCl 预处理后绿柱石：

1. pH=2；2. pH=10；3. pH=4

HCl、HF 预处理后绿柱石：

4. pH=2；5. pH=10；6. pH=4

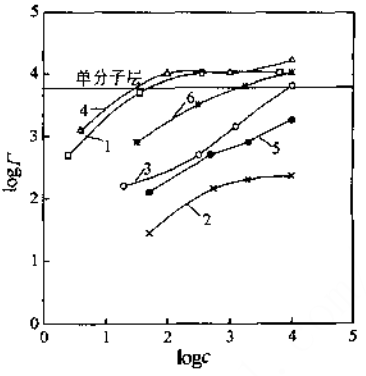


图 5-18 石油磺酸钠在绿柱石表面的吸附等温线

c 表示平衡浓度(μmol/L)；

Γ 表示吸附密度(mmol/m²)；

HCl 预处理后绿柱石：

1. pH=2；2. pH=10；3. pH=4

HCl、HF 预处理后绿柱石：

4. pH=2；5. pH=10；6. pH=4

中的吸附量降低。当 pH 值高于蓝晶石的零电点(测得零电点为 pH 值为 6.7)时，捕收剂通过化学吸附在蓝晶石表面保留一定的吸附量。在酸性介质中，矿物表面负电荷减少，特别是岛状结构硅酸盐矿物蓝晶石因[AlO_6]八面体中 Al—O 键断裂，使表面带有 Al^{3+}，形成吸附活性中心，造成捕收剂在蓝晶石表面的吸附量比石英大得多。国外有文献[16]报道了十二烷基硫酸钠和石油磺酸钠在不同 pH 值时，在用 HCl 预处理后和用 HCl、HF 预处理后的绿柱石表面的等温吸附特性，如图 5-17 和图 5-18 所示。可见绿柱石用 HF 预处理后十二烷基磺酸钠在矿物表面的吸附密度增加。用石油磺酸钠做捕收剂时，在 pH=2.0 时，两种预处理均使绿柱石产生了相同的吸附密度。红外光谱研究证实了两种捕收剂的吸附，且表明两种预处理方法均不改变绿柱石的内部结构。

地信网论坛
BBS.35001.COM

爱格列斯 M A[17]总结了脂肪酸类捕收剂在某些硅酸盐矿物表面的吸附。表 5-2 列举了在某些有纯净表面的硅酸盐矿物上直接测定脂肪酸类捕收剂吸附量的试验数据。可见在用酸清洗处理后的石英、长石和绿柱石表面上，脂肪酸类捕收剂的吸附量很小，在同样清洗的红柱石表面上吸附量非常大。另外，部分捕收剂的吸附是可逆的，易于用蒸馏水洗去，如用 100ml 水洗涤石英表面（吸附在 250mL 溶液中进行），能洗下 40%吸附的油酸钠；用 120ml 水从绿柱石表面能洗下 34.8%吸附的十三酸钠（吸附是在 75ml 溶液中进行的）。

表 5 2　脂肪酸类捕收剂在酸洗矿物表面上的吸附

矿物	pH	捕收剂	捕收剂用量/g/t	吸附量			测定方法
				mg/g	mol/cm²×10¹⁰	占捕收剂的%	
石英（−0.06+0.02mm）	5.8	油酸钠	275	0.035	—	14	碘量法
长石（−0.10+0.02mm）	7.13	十三酸钠	250	0.0058	0.25	2.3	放射测量法
绿柱石	7.13	十三酸钠	250	0.0134	0.5	5.4	放射测量法
红柱石	5.9	油酸钠	330	0.216	—	65.5	碘量法

如果硅酸盐矿物表面不用酸清洗，则有相应数量的脂肪酸类捕收剂吸附在矿物表面，表 5-3 列举了某些数据。可见，如果矿物表面不用酸清洗，则捕收剂在硅酸盐矿物上的吸附量会显著地增加。这一点对石英特别明显，但对于清洗后表面上吸附量很小的矿物也都较明显。对于石英来说，在酸处理后表面上的捕收剂吸附量小于自然表面上的吸附量。

阴离子捕收剂能显著地吸附在未经清洗的硅酸盐矿物表面，一般是由于在矿物表面上有多价金属阳离子，因此这些离子能成为牢固地固着捕收剂阴离子的活性中心。图 5-19 为捕收剂在石英表面上的吸附量与 $CaCl_2$ 用量之间的关系。石英上钙的吸附量随溶液中钙浓度的增加和介质 pH 值的提高而增加，同时随着钙吸

地信网论坛
BBS.35001.COM

附量的提高，十三酸钠在石英表面上的吸附量也提高。

表 5-3　脂肪酸类捕收剂在矿物上的固着量(矿物表面未用酸清洗)

矿物	pH	捕收剂	捕收剂用量/g/t	吸附量			测定方法
				mg/g	$\times10^{10}$mol/cm^2	占捕收剂的%	
石英(−0.05+0.02mm)	6.0	油酸钠	275	0.144	—	52.4	碘量法
石英(−0.06+0.02mm)	6.0	油酸钠	750	0.263	—	35.7	碘量法
石英(−0.18+0.02mm)	8.0	油酸	1000	0.242	—	24.2	萃取-容量法
绿泥石(−0.10+0.06mm)	7.2	十三酸钠	150	0.088	1.26	56.5	放射测量法
钠长石(−0.06+0.02mm)	5.9	油酸钠	1000	0.410	—	41.0	碘量法
绢云母-石英-红柱石矿石(−0.088mm)	5.9	油酸钠	330	0.275	—	83.3	碘量法
高岭石-石英-红柱石矿石(−0.088mm)	5.9	油酸钠	330	0.165	—	50.0	碘量法

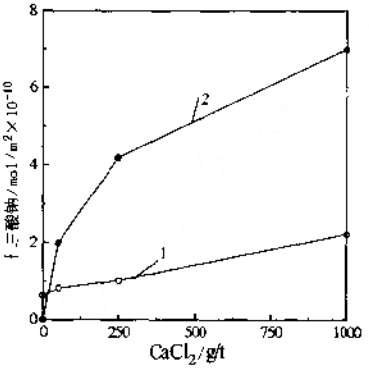


图 5-19　不同 $CaCl_2$ 用量对十三酸钠在石英表面上的吸附量
1. pH=5.3；2. pH=11.7
(十三酸钠用量：250g/t)

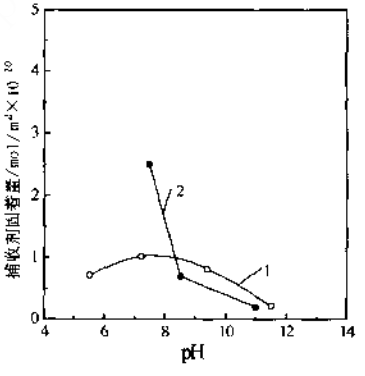


图 5-20　不同 pH 值时捕收剂在矿物上的吸附量
1. 绿柱石(十三酸钠 250g/t)；
2. 石英(油酸钠 250g/t)

另外还讨论了介质 pH 值对脂肪酸类捕收剂在硅酸盐矿物表

地信网论坛
BBS.35001.COM

面上吸附量的影响，如图 5-20 所示。可见，介质 pH 值对硅酸盐矿物表面上捕收剂吸附量的影响较为明显。

5.3 不同捕收剂作用下硅酸盐矿物的自然可浮性及浮选作用机理

5.3.1 阴离子捕收剂浮选体系中矿物的自然可浮性

本书所定义的矿物自然可浮性是指不加活化剂和抑制剂，只加捕收剂条件下的浮游性(与天然可浮性不同)。硅酸盐矿物浮选中常用的阴离子捕收剂为脂肪酸类捕收剂和部分含硫有机化合物。在脂肪酸类捕收剂中，研究较多的是油酸(钠)，而工业上应用较多的是氧化石蜡皂及其精制产品、塔尔油、环烷酸皂等。科研及工业生产中常见的含硫有机化合物有十二烷基磺酸钠、苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等。在本章以下的篇幅中报告了作者对取自新疆可可托海稀有金属矿同一矿体中的五类九种硅酸盐矿物浮游性的较系统的研究结果以及国内外学者相关的研究结果，从而得出了各类结构硅酸盐矿物在阴离子捕收剂浮选体系中的一些主要规律。

作者关于岛状结构硅酸盐矿物铁铝石榴子石和蓝晶石在油酸钠浮选体系中的可浮性的研究如图 5-21 所示。可见，岛状结构矿物的可浮性与其他结构类型硅酸盐矿物相比，具有最好的可浮性。此研究结果与 Manser 和 Fuersteau 的研究相一致。对于石榴子石在油酸钠浮选体系中的可浮性，文献[18]报道了如图 5-22 和图 5-23的研究结果，可见石榴子石在 pH＜10 的范围内浮选回收率均保持在 80%以上，且少量油酸钠即可使石榴子石得到较好的浮游。对于蓝晶石在油酸钠浮选体系中的可浮性，有很多学者做过研究，这些研究结果总结于图 5-24 中。可见，对于取自不同矿床的蓝晶石，可浮性存在差异，但这些研究结果的共同之处是蓝晶石在 pH＝7～8 的弱碱性介质中均具有较好的可浮性，这一结果与生产实践相一致。在生产中，用羧酸类捕收剂浮选蓝晶石时，矿浆 pH

地信网论坛
BBS.35001.COM

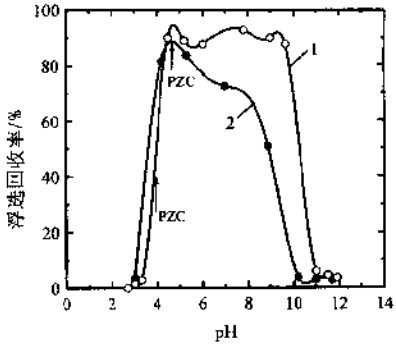


图 5-21 油酸钠浮选体系中岛状结构硅酸盐矿物的可浮性与 pH 值的关系(油酸钠 160mg/L)
1. 铁铝石榴子石;2. 蓝晶石

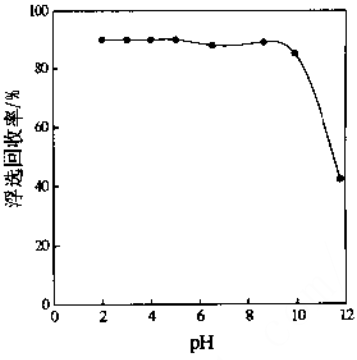


图 5-22 油酸钠浮选体系中石榴子石的可浮性与 pH 值的关系(油酸钠 5×10^{-4}mol/L)

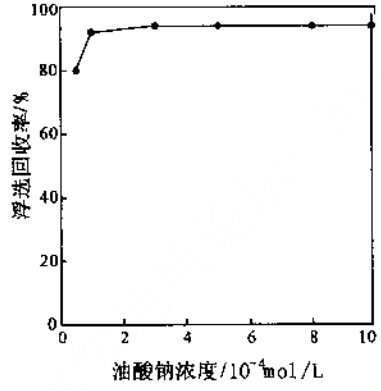


图 5-23 石榴子石的可浮性与油酸钠浓度的关系(pH=7.3)

值为碱性,称为碱法流程。Somasundaran P 等[19]从油酸钠的溶液化学角度解释了上述现象,提出了捕收剂分子-离子缔合物为起浮选作用的有效成分的浮选机理。油酸以适当的 pH 值条件下产生水解,生成油酸离子(R^-)、油酸分子(RH)、酸皂(R_2H^-)、酸皂盐(R_2HNa)和油酸盐二聚物(R_2^{2-})。酸皂在中性时浓度较大,在 pH=7.8 时,酸皂浓度迅速减少。当油酸盐总浓度大于 10mg/L 时,在中性区出现酸皂沉淀。R_2^{2-} 的浓度随总浓度增加而迅速增加,并且在 pH 值低于 7.8 时,油酸呈散状沉淀,随 pH 值降低而增加。蓝晶石浮选的最佳 pH 值与酸

地信网论坛
BBS.35001.COM

皂最大活性的pH值相吻合。在pH值增高或降低时，蓝晶石可浮性下降，同时酸皂浓度也下降，由此可见，酸皂比其他组分具有更高活性。蓝晶石破碎时[AlO_6]八面体中Al—O键易断裂，其表面的不饱和键及水化程度不同的铝离子是活性中心，能与酸皂作用并牢固地吸附于矿物表面。同时，酸皂分子中极性基存在氢键，有利于捕收剂分子在矿物表面的吸附，在矿物表面分布也更紧密、合理，从而提高了矿物的疏水性。此外，酸皂分子有两个亲水基，水溶性及分散性更好，与矿物表面作用的概率增大，从而使低浓度酸皂能产生高的捕收性能。上述观点与阿列克谢耶夫B C的观点也相符合，阿列克谢耶夫B C认为油酸钠在蓝晶石上的吸附既有物理吸附又有化学吸附，但在浮选pH值范围内以化学吸附为主。文献还报道了与蓝晶石属同一族矿物的红柱石在油酸钠浮选体系中的可浮性，如图5-25所示。与蓝晶石一样，在pH值=7～8时，红柱石的浮选回收率也较高，同样油酸钠在红柱石表面发生了化学吸附。某些矿区的红柱石(如曲线3、4)在pH<8时，红柱石可保持较高的浮选回收率。Manser[25]通过研究表明，在油酸钠浮选体系中岛状结构矿物蓝晶石在pH=3.0～8.5时可得到较好的浮游，且其可浮性对pH值变化不敏感，红柱石在pH=3～10时也具有较好的可浮性，同样可浮性对pH值变化不敏感，但浮选蓝晶石所需要的捕收剂浓度要比红柱石高。Choi和Oh[28]通过研究得出，在pH=4～9时，用油酸可以很好地浮选红柱石，在这个pH值范围之外，其可

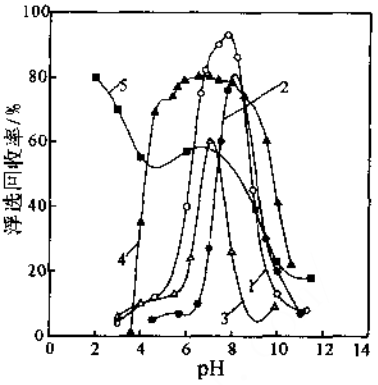


图5-24 蓝晶石在油酸钠浮选体系中的可浮性

1. 油酸钠1.0mg/g，引自文献[20]；2. 油酸钠0.5mg/L，引自文献[21]；3. 油酸钠5.0×10^{-4}mol/L，引自文献[22]；4. 油酸钠1.0×10^{-4}mol/L，引自文献[23]；5. 油酸钠5.0×10^{-4}mol/L，引自文献[24]

地信网论坛
BBS.35001.COM

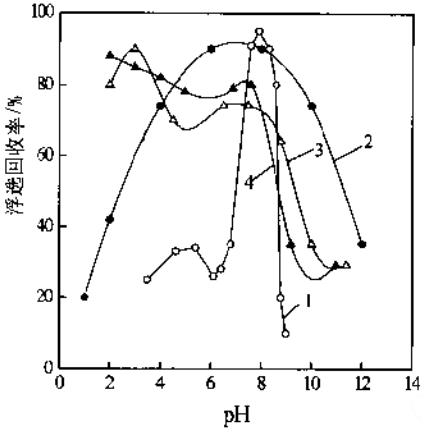


图 5-25 红柱石在油酸钠浮选体系中的可浮性

1. 油酸钠 1.5mg/g，引自文献[20]；
2. 油酸钠 4.5×10^{-4}mol/L，引自文献[26,27]；
3. 油酸钠 5.0×10^{-4}mol/L，引自文献[18]；
4. 油酸钠 5.0×10^{-4}mol/L，引自文献[24]

浮性急剧降低。当用十二酸作捕收剂时，红柱石具有较低的浮游性。当 pH＝2～10 时，用油酸可以很好地浮选蓝晶石，蓝晶石的可浮性要比红柱石好得多。绿帘石仅在酸性 pH 值范围内才可用油酸钠很好地浮选，最佳浮选区域为 pH＝3.0～4.0。对于橄榄石族矿物中的镁橄榄石和锰橄榄石在 pH＝3.5～10 时可被油酸钠很好地浮选，且矿物可浮性对 pH 值变化不敏感。黄玉在油酸钠浮选体系中是除绿泥石和滑石外最易浮选的矿物之一，在 pH＝3～12 范围内可很好地浮选，当 pH＝4～11 时，黄玉的可浮性对 pH 值变化不敏感。对于电气石族矿物中的黑电气石、铁低锂高的红电气石和铁锂含量相等的蓝色电气石，采用油酸钠浮选时，三种电气石的浮选区域较大，当 pH＝4～12 时可很好地浮起，其可浮性对 pH 值变化不敏感，当捕收剂浓度增高时，浮选区域转移至酸性范围内（pH＝2～8）。锆石采用油酸钠捕收时，在 pH＝3.0～9.5 时可很好地浮选，且其可浮性对 pH 值变化不敏感。

地信网论坛
BBS.35001.COM

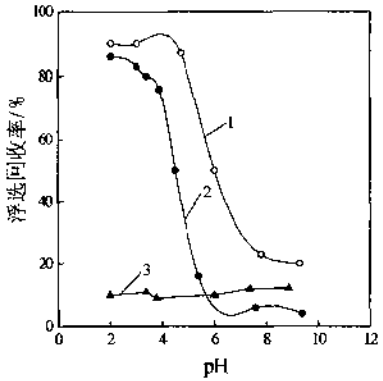


图 5-26 十二烷基磺酸钠浮选体系中红柱石、石英和石榴子石的可浮性与 pH 值的关系[十二烷基磺酸钠浓度(2×10^{-4}mol/L)]
1. 石榴子石；2. 红柱石；3. 石英

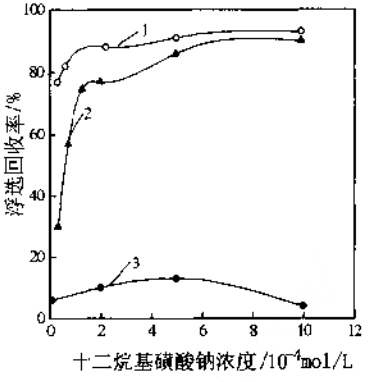


图 5-27 红柱石、石英和石榴子石的可浮性与十二烷基磺酸钠浓度的关系 (pH =3.3～3.1)
1. 石榴子石；2. 红柱石；3. 石英

针对红柱石的浮选，国内有文献[18]报道了采用十二烷基磺酸钠作为捕收剂时红柱石及伴生矿物石英和石榴子石的浮选行为，研究结果如图5-26和图 5-27 所示。可见，当用十二烷基磺酸钠作为捕收剂时，在试验的 pH 值范围和捕收剂浓度范围内，岛状结构的石榴子石的可浮性好于同属岛状结构的红柱石，而架状结构矿物石英较为难浮。因此，当采用十二烷基磺酸钠作为捕收剂时，尽管不能实现红柱石和石榴子石的浮选分离，但可实现红柱石/石英或石榴子石/石英的浮选分离。针对红柱石和石英的浮选分离，还有文献[27]报道了采用十二烷基磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠做捕收剂时红柱石和石英的可浮性，如图 5-28 和图 5-29 所示。可见采用十二烷基磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠做捕收剂时，在强酸性和酸性介质中，对红柱石的浮选效果较好，而对石英的浮选效果差，故可实现红柱石和石英的浮选分离。对于红柱石矿物的浮选，由于用烷基磺酸盐浮选红柱石的选择性较高，因此目前国内外都有采用烷基磺酸盐做捕收剂的浮选实践。针对河南西峡红柱石矿

地信网论坛
BBS.35001.COM

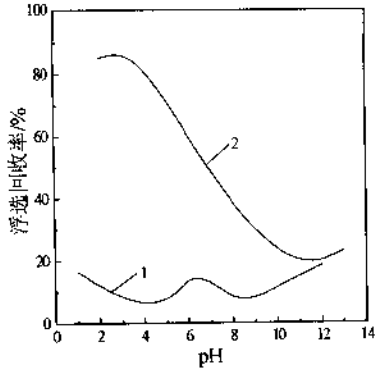


图 5-28 十二烷基磺酸钠浮选红柱石和石英的可浮性与 pH 值的关系（十二烷基磺酸钠：4.5×10^{-4} mol/L）

1. 石英；2. 红柱石

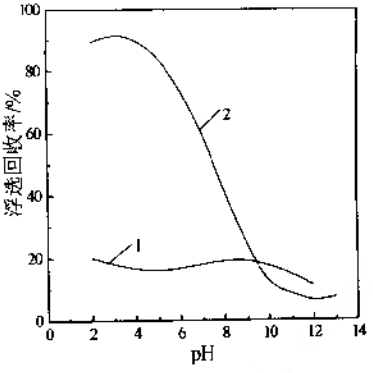


图 5-29 十二烷基苯磺酸钠浮选红柱石和石英的可浮性与 pH 值的关系（十二烷基苯磺酸钠：4.5×10^{-4}mol/L）

1. 石英；2. 红柱石

物的浮选，一些学者研究了在十二烷基苯磺酸钠浮选体系中，红柱石及伴生矿物铁铝石榴子石、黑云母和石英的可浮性[29]，结果如图5-30所示。可见，红柱石在 pH 值为 3 左右具有最佳的可浮性，此时红柱石与石英、黑云母的浮选分离有较好的选择性，而在碱性介质中，红柱石的可浮性急剧降低，甚至被黑云母所超过。从图 5-30 还可看出，用烷基磺酸盐做捕收剂，铁铝榴石的可浮性与红柱石相似，如不添加适宜的调整剂，无法实现两者的浮选分离。蓝晶石类矿物包括蓝晶石、红柱石和夕线石，文献[24]报道了这三种矿物在十二烷基磺酸钠浮选体系中的可浮性，如图 5-31 所示。可见这三种矿物的可浮性随 pH 值的变化具有相似的规律，在强酸性条件下，矿物在十二烷基磺酸钠浮选体系中的可浮性较好，与其他人的研究结果相一致。有关烷基磺酸盐在蓝晶石类矿物表面的吸附机理，阿列克谢耶夫 B C[30]认为，分子量较小的短烃基磺酸盐在蓝晶石上的吸附是物理吸附，而分子量较大时既有物理吸附又有化学吸附，但物理吸附对浮选的贡献较大。针对蓝晶石和石英的浮

地信网论坛
BBS.35001.COM

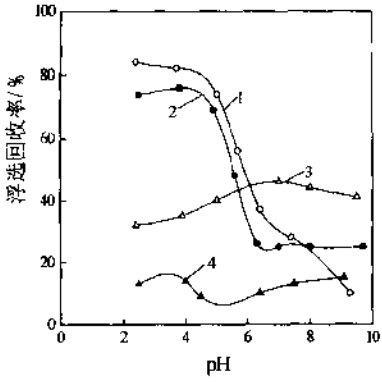


图 5-30 介质 pH 值对矿物可浮性的影响

十二烷基苯磺酸钠用量(12.5mg/L)

1. 红柱石;2. 铁铝石榴子石;3. 黑云母;4. 石英

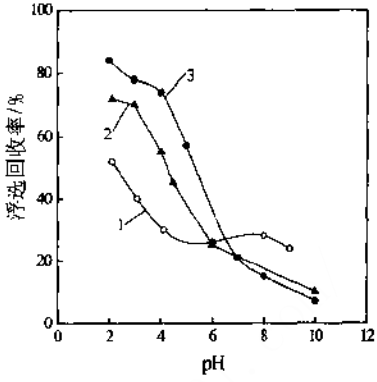


图 5-31 介质 pH 值对蓝晶石类矿物可浮性的影响

十二烷基磺酸钠用量(2×10^{-4}mol/L)

1. 蓝晶石;2. 红柱石;3. 夕线石

选分离,文献[15]还报道了这两种矿物在十二烷基磺酸钠浮选体系中的可浮性,如图 5-32 所示。蓝晶石浮选回收率与十二烷基磺酸钠用量的关系如图 5-33 所示。可见,蓝晶石在pH=3～4范围内具有较好的可浮性,当 pH>4 时蓝晶石的可浮性迅速下降,石英在该浮选体系中基本不浮。当十二烷基磺酸钠的用量较低时,蓝晶石随捕收剂用量的增加,浮选回收率迅速增加,当用量增加到 27.2mg/L (1×10^{-4}mol/L)时,回收率已达 95%。上述研究结果与图 5-31 的结果基本一致,蓝晶石在强酸性条件下可浮性较好的原因是,该介质条件下蓝晶石表面负电荷较少而活性中心 Al^{3+} 数目较多,使捕收剂在矿物表面大量吸附所致。这一结果与该矿物晶体化学特点及表面电性研究结果相对应。

文献[31,32]报道了岛状结构矿物锆石在阴离子捕收剂油酸钠、烷基硫酸钠浮选体系中的可浮性,如图 5-34 所示。可见油酸钠对锆石具有很强的捕收性能,而烷基硫酸钠对锆石不起浮选作用。图 5-35 为采用油酸钠、环烷酸黑药(P_2S_5 与环烷酸反应产物的钠

地信网论坛
BBS.35001.COM

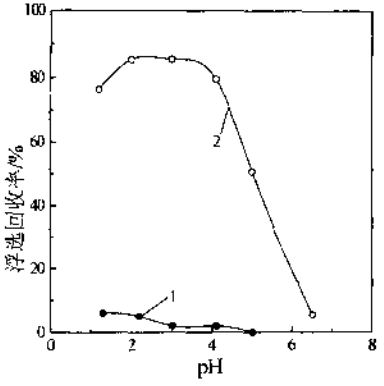


图 5-32　蓝晶石和石英在十二烷基磺酸钠浮选体系中的可浮性

十二烷基磺酸钠(5×10^{-5}mol/L)

1. 石英;2. 蓝晶石

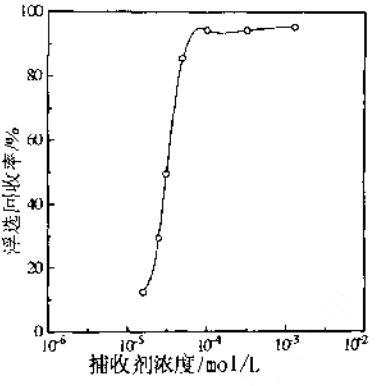


图 5-33　pH＝3.15～3.2 时蓝晶石浮选回收率与捕收剂用量之间的关系

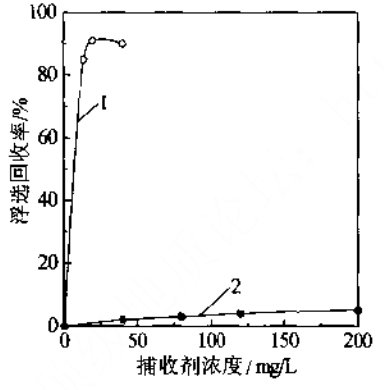


图 5-34　不同捕收剂用量对锆石浮选的影响

1. 油酸钠;2. 烷基硫酸钠(pH=5.6)

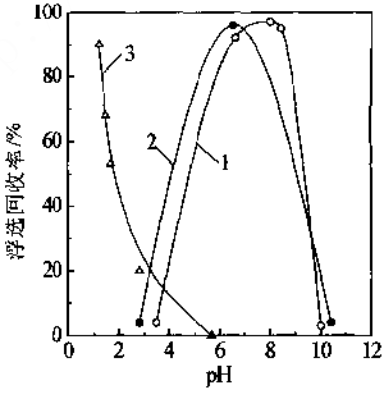


图 5-35　矿浆 pH 值对锆石浮选的影响

1. 油酸钠(35mg/L);2. 环烷酸黑药(70mg/L);3. 烷基硫酸钠(200mg/L)

盐)和烷基硫酸钠时矿浆 pH 值对锆石浮选的影响,可见采用油酸钠为捕收剂时,浮选的最佳 pH 值为 7～8.8,用环烷酸黑药为捕收

地信网论坛
BBS.35001.COM

剂时，最佳pH值为5～9，采用烷基硫酸钠时，最佳pH值为1.4。

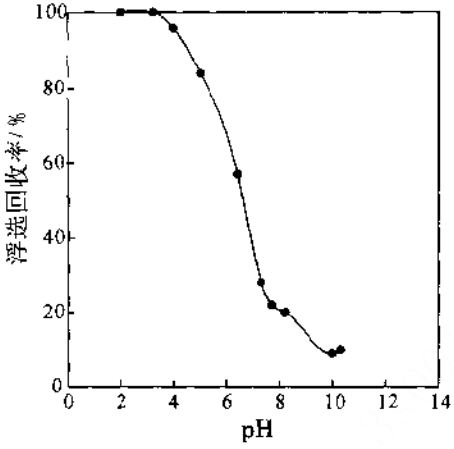


图5-36 十二烷基硫酸钠浮选体系中蓝晶石的浮选回收率与pH值的关系
十二烷基硫酸钠用量(1×10^{-4}mol/L)

Choi和Oh[28]在十二烷基硫酸钠浮选体系中研究了蓝晶石的可浮性，如图5-36所示。可见蓝晶石在pH值小于其零电点(测得该蓝晶石的零电点为pH值6.9)时可被十二烷基硫酸钠很好地浮选；pH值大于零电点，蓝晶石的可浮性急剧下降，可见十二烷基硫酸钠主要通过物理吸附形式与矿物表面发生作用。向井滋[33]使用高纯的十二烷基硫酸钠做捕收剂也观察到镁铁闪石的浮选也受零电点控制。针对红柱石和石英的浮选分离，文献[20]报道了十二烷基硫酸钠浮选体系中这两种矿物的可浮性，如图5-37所示。可见，十二烷基硫酸钠在强酸性和酸性介质中对红柱石的浮选效果好，而对石英的浮选效果差，因此可用于红柱石和石英的浮选分离。

文献[20]报道了用羟肟酸做捕收剂时红柱石和石英的可浮性，如图5-38所示。可见，羟肟酸钠在pH值为5左右可较好地浮选红柱石，这与红柱石表面有金属阳离子Al^{3+}有关，而对石英的

地信网论坛
BBS.35001.COM

可浮性相对较差，此时可实现红柱石和石英的浮选分离，但分离效率不会太高。用磺化醚做捕收剂时，红柱石和石英的可浮性如图

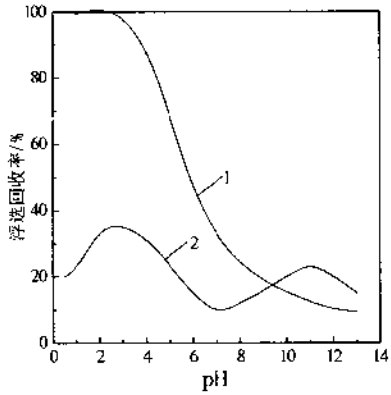


图 5-37　十二烷基硫酸钠浮选体系中红柱石和石英的可浮性
十二烷基硫酸钠(5×10^{-4} mol/L)
1. 红柱石；2. 石英

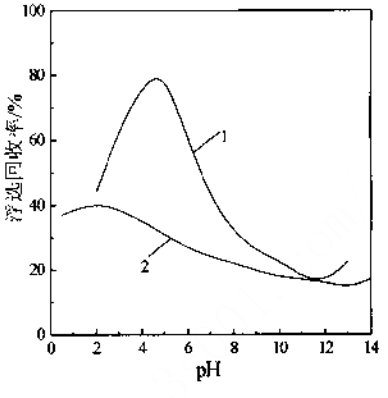


图 5-38　羟肟酸钠浮选体系中红柱石和石英的可浮性
羟肟酸钠[0.1%(体积%)]
1. 红柱石；2. 石英

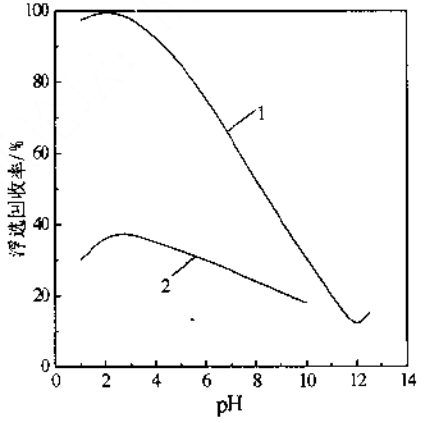


图 5-39　磺化醚浮选体系中红柱石和石英的可浮性
[磺化醚：0.091%(体积%)]
1. 红柱石；2. 石英

5-39 所示。可见在强酸性和酸性介质中，磺化醚对红柱石的浮选

地信网论坛
BBS.35001.COM

效果较好，而对石英的浮选效果较差，用磺化醚做捕收剂可实现红柱石的石英的浮选分离。另有文献[34]报道，在多种阴离子捕收剂中，羟肟酸和塔尔油对红柱石具有最强的捕收性能；用月桂酸浮选红柱石时具有较弱的捕收性能[28]。

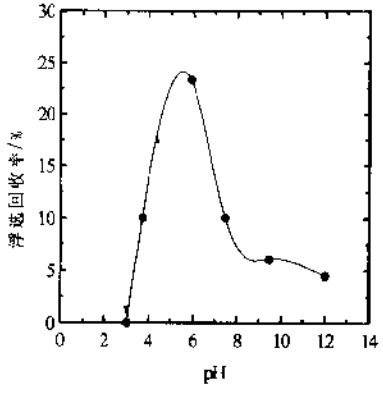


图 5-40　油酸钠浮选体系中绿柱石的可浮性[油酸钠(160mg/L)]

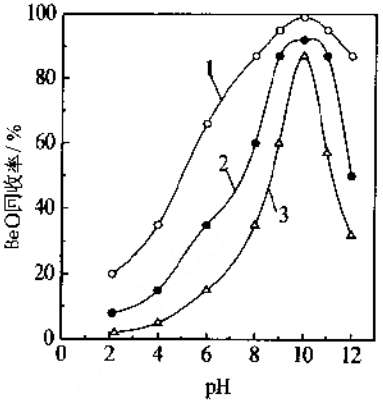


图 5-41　矿浆 pH 值对绿柱石浮选的影响
油酸用量：1.3kg/t；2.2kg/t；3.1kg/t

作者对环状结构硅酸盐矿物绿柱石在油酸钠浮选体系中的可浮性研究如图 5-40 所示。可见绿柱石在油酸钠浮选体系中具有一定的可浮性。Manser [25]研究认为，绿柱石用油酸钠浮选时效果良好，但对 pH 值的变化十分敏感。吕永信等[35,36]认为用油酸钠浮选时，绿柱石属难浮矿物，需经酸碱处理或多价金属阳离子活化后才具有良好的可浮性。文献[31,32]报道了在油酸钠浮选体系中矿浆 pH 值对绿柱石浮游性的影响，如图 5-41 所示。可见绿柱石在强酸性介质中浮游性最差，随着 pH 值上升，其浮游性逐渐转好，在 pH＝10.3 时，浮游性最佳，超过 10.3，浮选又急剧变坏。Viswanathan [37]认为在酸性至弱酸性条件下，采用油酸钠做捕收剂时，经 HCl 处理后的纯净绿柱石可浮性很好。还有文献[38]报道了不同油酸钠用量时，绿柱石浮选回收率与介质 pH 值的关系，如

地信网论坛
BBS.35001.COM

图 5-42 所示。可见，绿柱石在 pH 值 4.0～10.5 范围内上浮率可达 50%，即在油酸钠浮选体系中具有一定可浮性。Manser 通过研究还指出环状结构矿物斧石在油酸钠浮选体系中可浮性较弱，小的浮选区域位于 pH＝3.0～4.5 之间，其可浮性对 pH 值变化敏感。

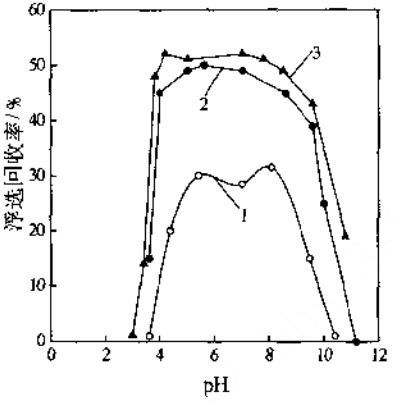


图 5-42 不同油酸钠用量时绿柱石浮选回收率与介质 pH 值的关系

1. 油酸钠(120mg/L)；2. 油酸钠(160mg/L)；3. 油酸钠(200mg/L)

文献[16]报道了石油磺酸钠做捕收剂时 HCl 预处理后和 HCl、HF 预处理后绿柱石浮选回收率与 pH 值及捕收剂用量的关系，如图 5-43 所示。可见，在 pH＝2.2 左右绿柱石具有最佳可浮性，研究者认为这是捕收剂在矿物表面发生静电吸附所致，pH＜2.2 时绿柱石的可浮性下降，可能是由于氯离子和磺酸根离子在带正电的矿物表面晶格上竞争吸附所致。HCl、HF 预处理后绿柱石，由于表面铝和铍密度的增加，有利于捕收剂在矿物表面发生特性吸附，因此使绿柱石的可浮性增加。研究者在十二烷基硫酸钠浮选体系中还研究了 HCl 预处理后和 HF、HCl 预处理后绿柱石的可浮性，如图 5-44 所示。可见当捕收剂浓度为 5×10^{-4}mol/L 时，

地信网论坛
BBS.35001.COM

HCl 处理后绿柱石的可浮性随 pH 值的增高而降低，说明十二烷

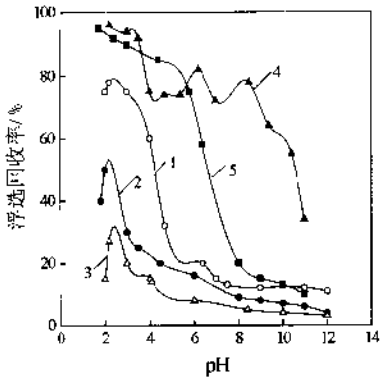


图 5-43　石油磺酸钠做捕收剂时绿柱石可浮性与 pH 值的关系

HF 处理后绿柱石，石油磺酸钠用量：1. 1.5×10^{-3}mol/L；2. 5.0×10^{-4}mol/L；3. 1.0×10^{-5}mol/LHCl、HF 预处理后绿柱石，石油磺酸钠用量；4. 1.5×10^{-3}mol/L；5. 1.0×10^{-2}mol/L

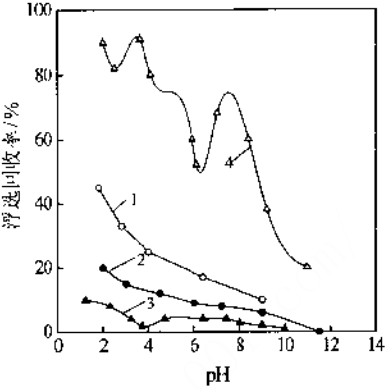


图 5-44　绿柱石用十二烷基硫酸钠做捕收剂时浮选回收率与 pH 值的关系

1. HCl 预处理后绿柱石，十二烷基硫酸钠 5.0×10^{-4}mol/L；2. HCl 预处理后绿柱石，十二烷基硫酸钠 5.0×10^{-3}mol/L；3. HF、HCl 预处理后绿柱石，十二烷基硫酸钠 5.0×10^{-4}mol/L；4. HF、HCl 预处理后绿柱石，十二烷基硫酸钠 1.0×10^{-2}mol/L

基硫酸钠在矿物表面主要发生了静电吸附。而 HF、HCl 处理后绿柱石的可浮性在 pH 值在 6.0～8.5 之间由低到高发生变化，可见十二烷基硫酸钠在矿物表面的特性吸附起着重要作用，研究者认为绿柱石约 60%的可浮性或许与捕收剂在矿物表面铝与铍离子上发生持性吸附有关。

作者对链状结构硅酸盐矿物锂辉石(单链结构)和普通角闪石(双链结构)在油酸钠浮选体系中的可浮性研究如图 5-45 所示。可见在该浮选体系中，锂辉石和普通角闪石具有弱可浮性，且双链结构矿物普通角闪石的可浮性大于单链结构矿物锂辉石的可浮性。文献[31,32]报道了用油酸钠为捕收剂时，油酸钠的用量对锂辉石浮游性的影响，如图 5-46 所示。可见，即使油酸钠用量很大，锂辉

地信网论坛
BBS.35001.COM

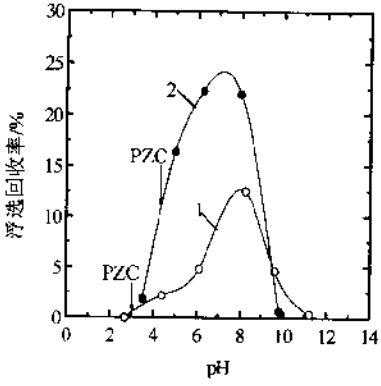


图 5-45 油酸钠浮选体系中链状结构硅酸盐矿物的可浮性

1. 锂辉石(单链);2. 普通角闪石(双链)

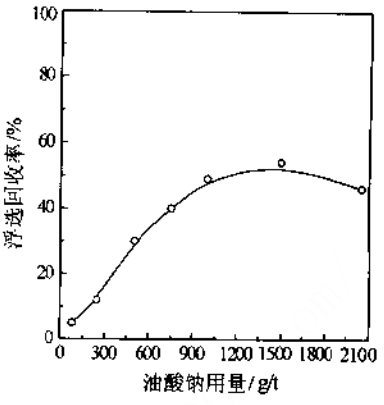


图 5-46 油酸钠用量对锂辉石浮选的影响

石的浮选回收率也不高(<60%)。国内有学者早期曾对取自新疆可可托海稀有金属矿的锂辉石做过研究[38],结果如图 5-47 所示。可见,在所试验的 pH 值范围内,无论捕收剂用量多少,锂辉石上浮率不超过 10%。Fuerstenau [39]研究了油酸钠浮选体系中锂辉石浮选回收率与 pH 值及油酸钠浓度之间的关系,如图 5-48 所示。可见当油酸钠浓度超过一定的值后锂辉石具有较好的可浮性,这与通常对锂辉石自然可浮性的研究结果有差异,本书作者认为可能与加入 Na_2CO_3 有关。锂辉石的可浮性出现了两个峰值,研究者认为在 pH=3.5 左右出现的小峰可能是由于油酸钠的物理吸附而致,而 pH=8 左右出现的最高浮选回收率峰值,可能是由于此条件下锂辉石表面的 Al 水解,与油酸钠产生化学作用,使油酸钠在矿物表面的吸附最有利。Fuerstenau 等[40]研究了普通辉石浮选回收率与 pH 值及油酸钠浓度之间的关系,如图 5-49 所示。可见,普通辉石在油酸钠浮选体系中具有较好的可浮性。本书作者认为,在普通辉石的晶体结构中,M_2 位置由 Ca 充填,并且由于类质同象替代的原因,因此 Ca 还被 Mg、Fe 所代替。当矿物破碎时位

地信网论坛
BBS.35001.COM

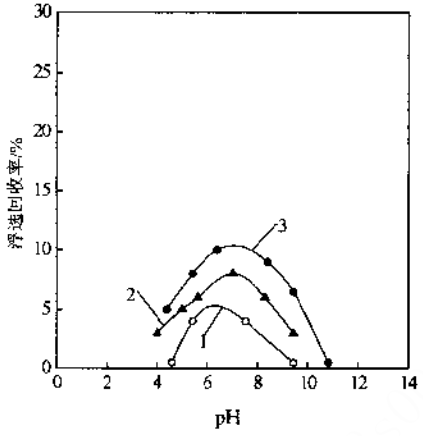


图 5-47　不同油酸钠用量时，锂辉石浮选回收率与介质 pH 值的关系

1. 油酸钠(120mg/L)；2. 油酸钠(160mg/L)；3. 油酸钠(200mg/L)

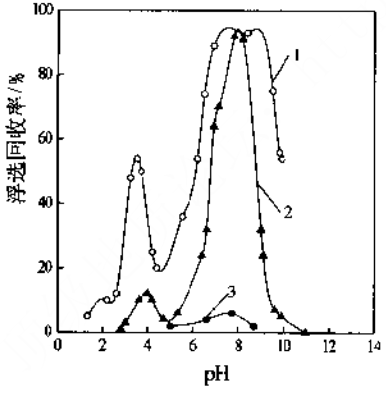


图 5-48　锂辉石浮选回收率、pH 值与油酸钠浓度的关系

(Na_2CO_3 2×10^{-3}mol/L，25±1℃)

1. 油酸钠(1×10^{-3}mol/L)；2. 油酸钠(1×10^{-4}mol/L)；3. 油酸钠(1×10^{-5}mol/L)

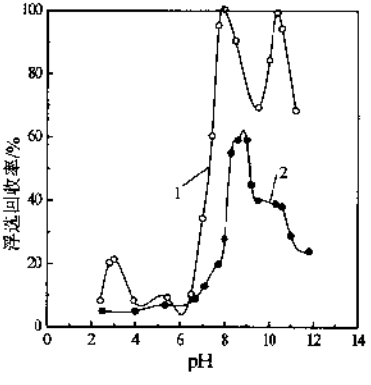


图 5-49　普通辉石浮游性与 pH 值及油酸钠浓度的关系

1. 油酸钠(1.5×10^{-4}mol/L)；2. 油酸钠(5.0×10^{-5}mol/L)

地信网论坛
BBS.35001.COM

于 M_2 位置的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+} 等阳离子会暴露在矿物表面，成为吸附油酸钠的活性中心，因此，显示出较好的浮游性。当油酸钠浓度为 5.0×10^{-5}mol/L 时，普通辉石的浮选回收率出现三个峰值，研究者认为 pH=3 时的峰值可能是由于高铁离子早期羟基络合物 $FeOH^{2+}$ 的作用，pH 值为 8 时的峰值是由于表面 Fe^{2+} 的水解产物 $FeOH^{+}$ 的作用，pH 值 10～12 时的峰值是由于表面 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 水解产物 $MgOH^{+}$ 和 $CaOH^{+}$ 的作用结果。该普通辉石的矿物成分含有 4.6%Fe，3.3%Ca 及 9.6%Mg。在 pH 值约为 3(矿物零电点为 pH 值 2.7)时，随着矿物溶解，Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，以及 Fe^{3+} 水解成 $FeOH^{2+}$，从而导致油酸根离子和分子在矿物表面的吸附，使矿物产生浮选。但 Manser 却报道普通辉石在不同 pH 值下浮游性不足。文献[13]报道了油酸钠浮选体系中单链结构硅酸盐矿物硅灰石的浮选回收率与介质 pH 值的关系，如图 5-50 所示。可见，硅灰石在油酸钠浮选体系中强碱性条件下具有很好的可浮性。作者认为这与硅灰石的矿物晶体化学特性有关。当硅灰石破碎时，构成 $[CaO_6]$ 八面体的 Ca-O 键最易断裂，使 Ca^{2+} 较多地暴露在矿物表面，故硅灰石具有某些含钙矿物的特性，在高 pH 值下由于硅灰石表面钙离子以钙的羟基络合物或氢氧化钙沉淀形式存在，对油酸钠的吸附活性大，因此使其在油酸钠浮选体系中高 pH 值下具有良好的可浮性。双链结构矿物除闪石类矿物外，还有夕线石类矿物，对于夕线石在油酸钠浮选体系中的可浮性，也有不少学者做过研究，如图 5-51 所示。可见，不同矿床的夕线石可浮性具有一定的差异，但这些研究的共同之处是 pH 在 8 左右，夕线石矿物表面以 $Al-OH_2^{+}$ 形式存在，而溶液中的油酸以油酸离子(R^{-})、油酸离子二聚物(R_2^{2-})及油酸分子-离子二聚物(R_2H^{-})形式存在。这时矿物表面具有较高活性，表面大量吸附上述油酸活性组分而生成难溶的油酸铝，这些油酸铝牢固地吸附在矿物表面，即此时油酸钠在夕线石表面产生了较稳定的化学吸附。针对夕线石和白云母的浮选分离，文献[41]报道了这两种矿物在月桂酸浮选体系中的可浮性，如图 5-52 所示。可见月桂酸对白云母的捕收作用较弱，而

地信网论坛
BBS.35001.COM

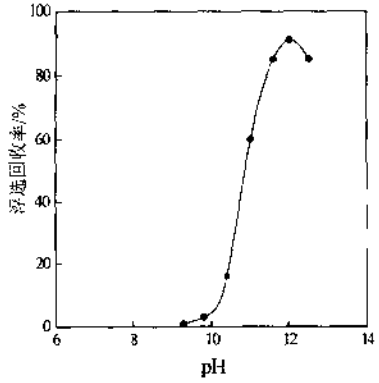


图 5-50 油酸钠浓度 1×10^{-4}mol/L 时硅灰石的浮选回收率与介质 pH 值的关系

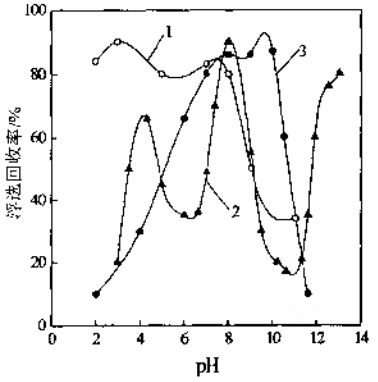


图 5-51 介质 pH 值对夕线石可浮性的影响

1. 油酸钠(5.0×10^{-4}mol/L),引自文献[27];2. 油酸钠(0.8mg/g),引自文献[20];3. 油酸钠(2.27×10^{-4}mol/L),引自文献[22]

对夕线石的捕收能力相对较高,且月桂酸浮选的适宜的 pH 值为 4～6。在适当的 pH 值条件下(pH=5.0),月桂酸用量与夕线石可浮性关系曲线如图 5-53 所示。可见,当月桂酸用量为 2×10^{-4} mol/L 时,夕线石的浮选回收率可达 60%,药剂用量再增大时回收率反而会下降。Manser [25]研究链状结构硅酸盐矿物在油酸钠浮选体系中的可浮性表明,辉石类矿物霓石在全部 pH 值范围内均不浮。透辉石、钙铁辉石也不浮。硬玉在 pH=3.5～5.0 之间有小的浮选区域,锂辉石在 pH=4.0～9.0 之间具有一定的可浮性,在弱酸性及中性介质中浮选较佳,单链结构矿物硅灰石在任何 pH 值范围内均不浮,闪石类矿物阳起石在 pH=10.0～11.0 之间有小的浮选区域,角闪石在整个 pH 值范围内均不浮,钠闪石的浮选区域为 pH=3.0～11.0 之间,且其可浮性对 pH 值变化敏感,在捕收剂油酸钠浓度较低时,在碱性介质中浮选较好,在捕收剂浓度较

地信网论坛
BBS.35001.COM

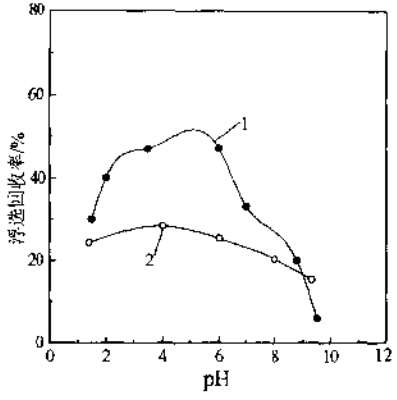


图 5-52　月桂酸浮选体系中白云母和夕线石的浮选回收率与 pH 值的关系[月桂酸(1×10^{-4}mol/L)]
1. 夕线石；2. 白云母

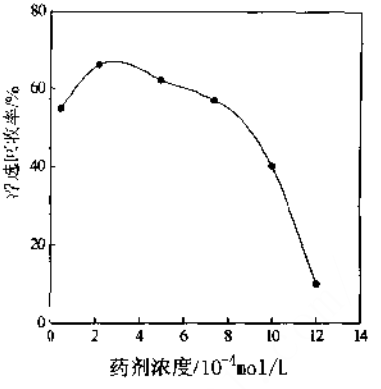


图 5-53　月桂酸浓度对夕线石浮选的影响

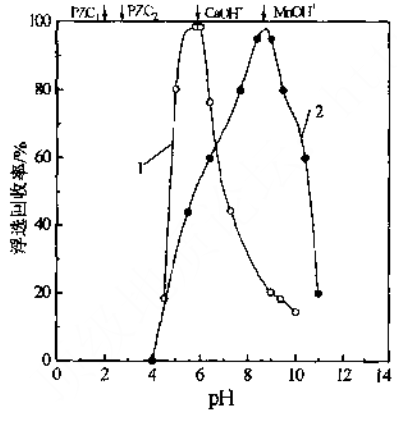


图 5-54　用辛基异羟肟酸钾做捕收剂，pH 值对硅孔雀石和蔷薇辉石浮选的影响
1. 硅孔雀石，辛基异羟肟酸钾 3.3×10^{-4}mol/L；2. 蔷薇辉石，辛基异羟肟酸钾 1×10^{-4}mol/L

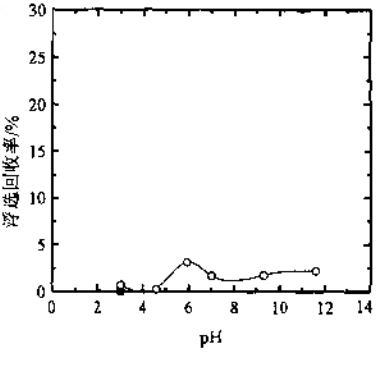


图 5-55　油酸钠浮选体系中锂云母的可浮性[油酸钠(160mg/L)]

地信网论坛
BBS.35001.COM

高时，在酸性介质中浮选较好，透闪石在油酸钠浮选体系中具有较小的浮选区域，位于 pH＝10～11 之间，可能与矿物溶解产生的 Ca^{2+} 对矿物的活化有关。作者曾系统研究了霓石的浮游性，当用油酸钠做捕收剂时，在 pH 值为 3～12 的广泛区域内霓石几乎完全不具有浮游性。Palmer [42]等研究了用烷基异羟肟酸钾做捕收剂时硅孔雀石和蔷薇辉石的可浮性，如图 5-54 所示。可见，硅孔雀石（测得零电点为 2）在 pH 值约为 6 时，出现最佳的浮选，蔷薇辉石（测得零电点为 2.8）在 pH＝9 时出现最佳的浮选，上述结果表明硅孔雀石和蔷薇辉石的浮选效果与矿物的零电点无关，辛基异羟肟酸钾在矿物表面发生了化学吸附。研究认为这种捕收剂在矿物表面的吸附机理很可能与矿物表面上的羟基化阳离子 $CaOH^{+}$、$MnOH^{+}$ 的存在有直接的关系。

作者对层状结构硅酸盐矿物锂云母在油酸钠浮选体系中的可浮性的研究如图 5-55 所示。可见，层状结构矿物锂云母在整个 pH 值范围内不浮。这与 Manser [25]的研究结果不一致。Manser 研究表明采用油酸钠做捕收剂时，锂云母具有较大的浮选区域。上述浮选结果差异的原因有待研究。Manser 研究白云母在油酸钠浮选体系中的可浮性时得出，白云母也存在小的浮选区域，认为是由于阳离子活化所致。文献报道[41]了白云母和夕线石在十二烷基磺酸钠浮选体系中的可浮性，如图 5-56 所示。研究表明用十二烷基磺酸钠对白云母和夕线石的捕收能力均较差，并且捕收缺乏选择性。除此之外，Manser 通过研究得出，层状结构矿物蛇纹石在油酸钠浮选体系中，在 pH＝9.0～11.5 之间具有较小的浮选区域，认为也与金属离子活化有关。滑石采用油酸钠做捕收剂时具有较大的浮选区域，且在酸性矿浆中更适于在该体系中浮选。文献[43]报道了海城滑石在油酸钠浮选体系中的可浮性，如图 5-57 和图 5-58 所示。可见，其研究结果与 Manser 的研究结果比较一致。滑石在中性或碱性条件下表面呈负电性（测得滑石的零电点为 pH 值 2.3），从物理吸附的角度来看阴离子捕收剂油酸钠不应该在矿物表面吸附，可见滑石和油酸钠之间存在化学吸附，X 射线光电子能谱的研

地信网论坛
BBS.35001.COM

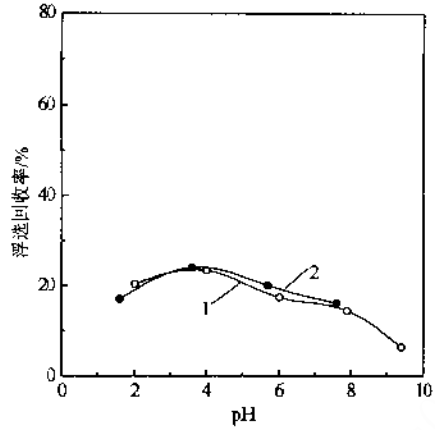


图 5-56 十二烷基磺酸钠浮选体系中
白云母和夕线石的可浮性
[十二烷基磺酸钠(1×10^{-4}mol/L)]
1. 白云母;2. 夕线石

究证实了这一点。

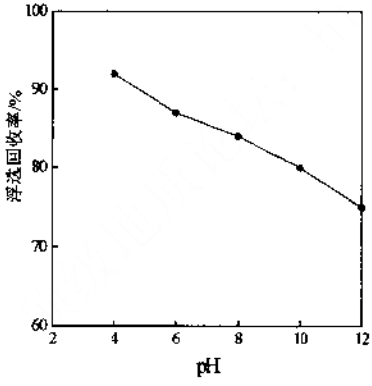


图 5-57 油酸钠浮选体系中滑石浮选回收率与 pH 值的关系
油酸钠(1000g/t),丁基醚醇(108.75g/t)

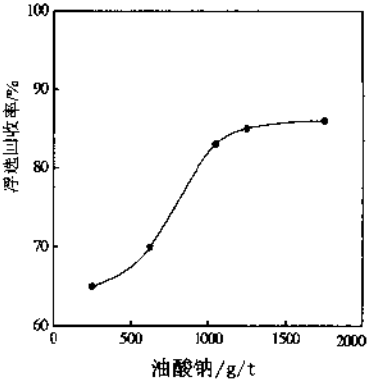


图 5-58 滑石浮选回收率与油酸钠用量的关系
丁基醚醇(108.75g/t,pH=8.0)

地信网论坛
BBS.35001.COM

文献[44]报道了用丁基黄药做捕收剂时叶蛇纹石的可浮性，如图 5-59 所示。可见，叶蛇纹石表面能吸附丁基黄药而具有一定的浮游性，通过测定证明了这一点，这与叶蛇纹石不吸附黄药的报道[45]不一致，认为叶蛇纹石在酸性介质中浮游性较低是由于矿泥受到分散造成的。随着 pH 值的升高接近叶蛇纹石零电点(PZC 为 7.5)的中性介质时，可浮性得到改善的原因是矿泥产生凝聚现象引起的[46]，在强碱性介质中蛇纹石可浮性急剧下降的原因是矿粒表面吸附了大量 OH^-，水化增强，使之不易与荷负电的气泡附着[47]。

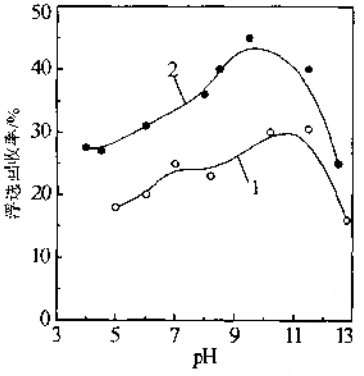


图 5-59　丁基黄药浮选体系中叶蛇纹石的浮选回收率与 pH 值的关系

1. −43～+20μm，2# 油 121.1 mg/L，丁基黄药 120.5 mg/L；2. −20μm，2# 油 121.1 mg/L，丁基黄药 120.5 mg/L

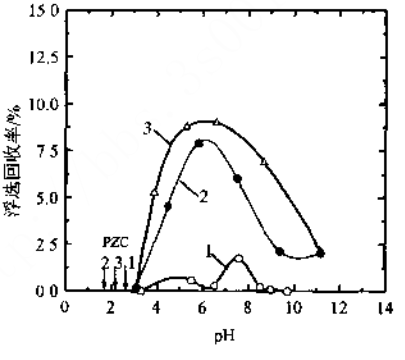


图 5-60　油酸钠浮选体系中架状结构硅酸盐矿物的可浮性

1. 石英；2. 微斜长石；3. 叶钠长石

对于架状结构硅酸盐矿物，作者选择了石英、微斜长石和叶钠长石作为研究对象，其可浮性如图 5-60 所示。可见在油酸钠浮选体系中，该类结构矿物的可浮性很差。对于石英在油酸钠浮选体系中的可浮性，很多学者都进行过研究，这些研究结果列于图5-61

地信网论坛
BBS.35001.COM

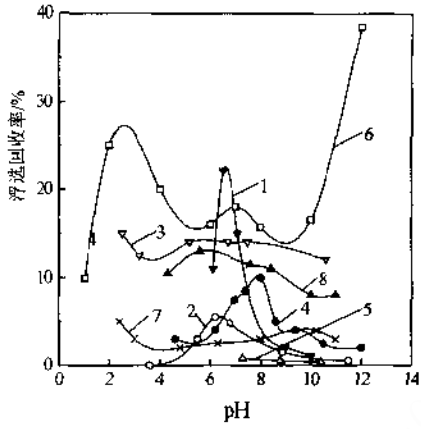


图 5-61　石英在油酸钠浮选体系中的可浮性

1. 石英在瓷磨机中磨碎，油酸用量 100g/t，引自文献[17]；2. 油酸钠 1.0×10^{-4}mol/L，引自文献[23]；3. 油酸钠 5.0×10^{-4}mol/L，引自文献[18]；4. 油酸钠 1.0mg/g，引自文献[20]；5. 油酸钠 1.0×10^{-4}mol/L，引自文献[13]；6. 油酸钠 4.5×10^{-4}mol/L，引自文献[26]；7. 油酸钠 2.27×10^{-4}mol/L，引自文献[48]；8. 油酸钠 0.5mg/L，引自文献[21]

中。Manser [25]认为纯净的石英在油酸钠浮选体系中应完全不浮。可见石英在油酸钠浮选体系中的可浮性很差。图 5-61 中一些研究结果所示的石英仍具有轻微可浮性的原因是石英表面不纯，或一些阳离子在石英表面存在使石英存在局部正电区，从而使阴离子捕收剂在石英表面部分区域产生吸附。Manser 在油酸钠浮选体系中研究其他架状结构硅酸盐矿物的可浮性后认为，长石类矿物：钠长石、正长石、歪长石、奥长石和拉长石在该浮选体系中，如果不用阳离子活化剂，这些矿物均不浮；霞石在油酸钠浮选体系中具有较小的浮选区域，且其可浮性与 pH 值变化关系密切；透锂长石在油酸钠浮选体系中在任何 pH 值范围内均不浮。

文献[49]报道了阴离子捕收剂高碳酸、干皂液、皂用酸、粗制脂肪酸、癸脂肪酸、油酸、石油磺酸钠对纯长石和石英的捕收作用，研究表明在 pH 值为 10 左右，以阴离子捕收剂高碳酸进行选别时

地信网论坛
BBS.35001.COM

效果最好，如图 5-62 所示。

Cases[50]用十二烷基磺酸钠对一系列很典型的硅酸盐矿物的浮选行为进行了研究。图 5-63 概括了用该捕收剂浮选蓝晶石、锆石、石榴子石、绿柱石、辉石和黑云母并以回收率与每种矿物零电点的关系做图的结果。可见，蓝晶石、锆石、绿柱石和石榴子石在该捕收剂浮选体系中均具有较好的可浮性，这与上述五种矿物的晶体结构分别为岛状和环状(绿柱石)有关。这两类结构的矿物破碎时，表面均暴露部分金属阳离子，它们是吸附或键合阴离子捕收剂的活性中心。由于黑云母及普通辉石的零电点很低，因此这两种矿物用阴离子捕收剂浮选时可浮性均很差。

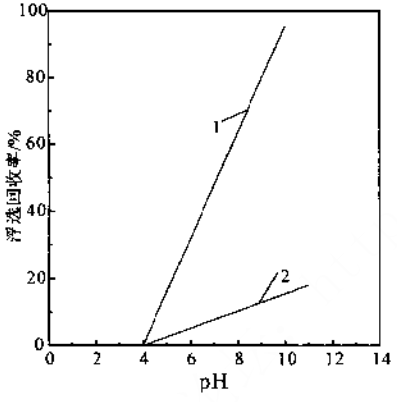


图 5-62　以高碳酸为捕收剂选别长石、石英时浮选回收率与 pH 值的关系

1. 石英；2. 长石

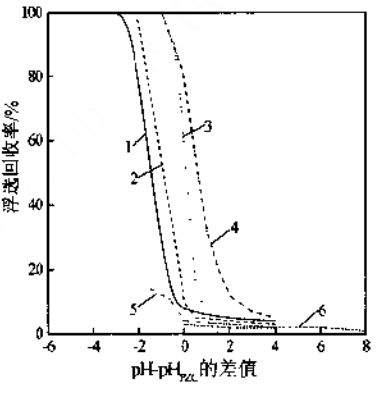


图 5-63　在 10^{-4}mol/L 十二烷基硫酸钠溶液中硅酸盐矿物的浮选效应对应于零电点 pH 值的关系

1. 蓝晶石；2. 锆石；3. 绿柱石；4. 石榴子石；5. 普通辉石；6. 黑云母

以上各类结构的硅酸盐矿物，当不添加活化剂和抑制剂条件下，由在阴离子捕收剂浮选体系中的自然可浮性结果可以看出，岛状结构硅酸盐矿物在适宜的捕收剂浓度和介质 pH 值条件下具有相对较好的可浮性，这与第 3 章中对岛状结构矿物表面特性的预测结果相一致，即岛状结构矿物解离后表面暴露了较多的多价金

地信网论坛
BBS.35001.COM

属阳离子，表面正电性强，零电点高，易吸附阴离子捕收剂；环状结构矿物在适宜的条件下也具有一定的可浮性，这与环状结构矿物解离后多价金属阳离子(特别是 Al^{3+})的暴露相一致；链状结构矿物具有相对较弱的可浮性，而且单链的辉石弱于双链的闪石，这与该类矿物解离后多价金属阳离子暴露很少，表面键合羟基能力较强，负电性低的预测结果相一致；层状结构矿物云母可浮性很差，与该类矿物解离后多价金属阳离子很难暴露，Al^{3+} 对 Si^{4+} 的类质同象替代所产生的正电荷不足等预测结果相一致；架状结构矿物的可浮性也很差，与该类矿物解离时 Si—O 键大量断裂所导致的强负电性的预测结果相一致。尽管各类结构硅酸盐矿物可浮性表现出上述总的趋势，但各类矿物中有一些矿物的可浮性与上述规律不完全相符。产生这一现象的原因较复杂，因为影响可浮性的因素除矿物表面离子暴露程度外，还受其他方面的因素影响，如不同研究者所采用的矿物取自不同矿区，另外即使同一种矿物的可浮性也不一定相同，所以需要综合分析。但总地来说，以上浮选现象的基本规律是存在的。

5.3.2 阳离子捕收剂浮选体系中矿物的可浮性

硅酸盐矿物在水溶液中在较宽的 pH 值范围内主要荷负电，因此阳离子捕收剂对硅酸盐矿物均具有较好的捕收作用。应用胺类捕收剂浮选硅酸盐矿物在国内外均有很多研究，在本章以下的篇幅中将报道作者对取自新疆可可托海稀有金属矿同一矿体中的五类九种硅酸盐矿物可浮性较系统的研究结果以及国内外学者相关的研究成果，从而得出了各类结构硅酸盐矿物在阳离子捕收剂浮选体系中的某些浮选规律。作者对岛状结构硅酸盐矿物铁铝石榴子石和蓝晶石在十二胺盐酸盐浮选体系中的可浮性的研究结果如图 5-64 所示。可见该类矿物在十二胺浮选体系中也具有较好的可浮性。文献[24]报道了蓝晶石、红柱石和夕线石在十四胺浮选体系中的可浮性，如图 5 65 所示。可见三种矿物在十四胺浮选体系中可浮性随 pH 值的变化具有相似的规律，均可用十四胺得到很

地信网论坛
BBS.35001.COM

好的浮选。针对红柱石与伴生矿物的浮选分离，文献[18]报道了红柱石、石英和石榴子石的可浮性与 pH 值及十四胺浓度的关系，如

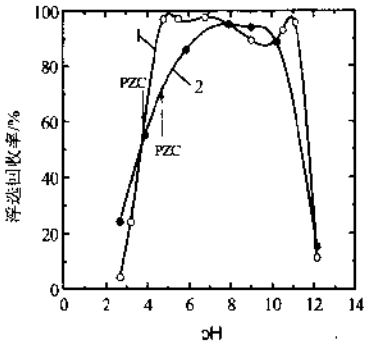


图 5-64　十二胺盐酸盐浮选体系中岛状结构硅酸盐矿物的可浮性

十二胺盐酸盐(60mg/L)

1. 铁铝石榴子石；2. 蓝晶石

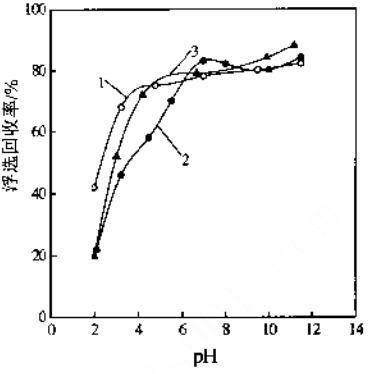


图 5-65　十四胺浮选体系中蓝晶石类矿物的可浮性

十二胺浓度(1×10^{-4}mol/L)

1. 蓝晶石；2. 红柱石；3. 夕线石

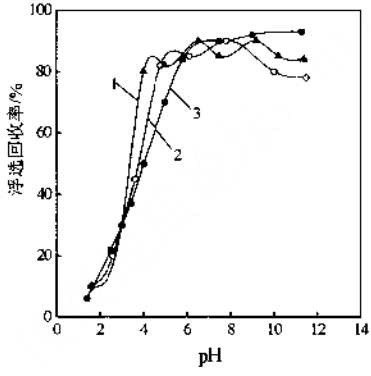


图 5-66　十四胺浮选体系中红柱石、石英和石榴子石的可浮性与 pH 值的关系

十四胺浓度(1×10^{-4}mol/L)

1. 红柱石；2. 石英；3. 石榴子石

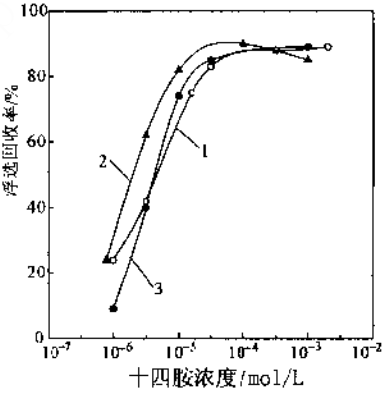


图 5-67　红柱石、石英和石榴子石的可浮性与十四胺浓度的关系

(pH=7.2～7.6)

1. 红柱石；2. 石英；3. 石榴子石

地信网论坛
BBS.35001.COM

图 5-66 和图 5-67 所示。可见，用阳离子型捕收剂十四胺浮选时，这三种矿物的可浮性十分接近，无法实现彼此间的浮选分离。这与胺类捕收剂捕收能力较强，使不同矿物之间的可浮性差异较小有关。

文献[31,32]报道了岛状结构矿物锆石在阳离子捕收剂 HM-1(烷基胺盐酸盐)浮选体系中的可浮性，如图 5-68 和图 5-69 所示。可见，锆石在 HM-1 浮选体系中在 pH＝8～10 时具有较好的可浮性。

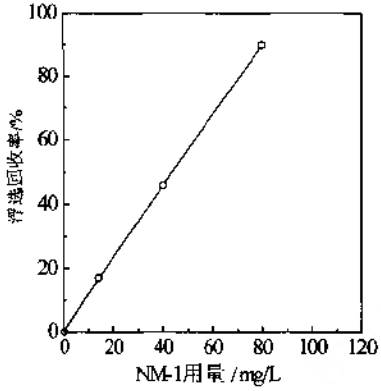


图 5-68 HM-1 用量对锆石浮选的影响(HM-1:49mg/L)(pH＝5.6)

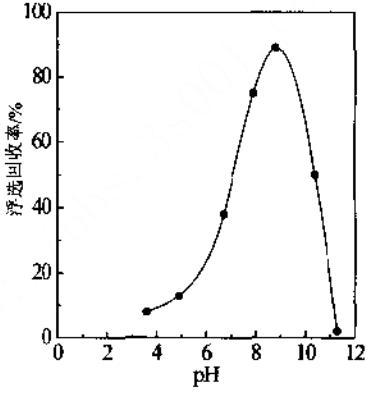


图 5-69 HM-1 做捕收剂时矿浆 pH 值对锆石浮选的影响

针对蓝晶石和石英的浮选分离，有人[23]研究了这两种矿物在十二胺盐酸盐浮选体系中的浮选行为，如图 5-70 所示。可见 pH＝5～12 时，石英的最大浮选回收率可达 100%；在 pH＝7～12 时，超声波清洗和酸洗后蓝晶石也具有较好的可浮性，在强碱性条件下酸洗后蓝晶石的可浮性略好于超声波清洗后的蓝晶石。酸性条件下在该浮选体系中蓝晶石和石英浮选时具有一定的选择性。针对红柱石和石英的浮选分离，文献[26,27]报道了这两种矿物在十二胺盐酸盐浮选体系中的可浮性，如图 5-71 所示，可见红柱石和

地信网论坛
BBS.35001.COM

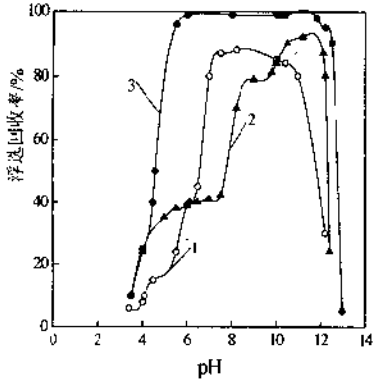


图 5-70 十二胺盐酸盐浮选体系中蓝晶石和石英的浮选回收率与 pH 值的关系

十二胺盐酸盐：5×10^{-5}mol/L

1. 超声波清洗蓝晶石；2. 酸洗蓝晶石；3. 石英

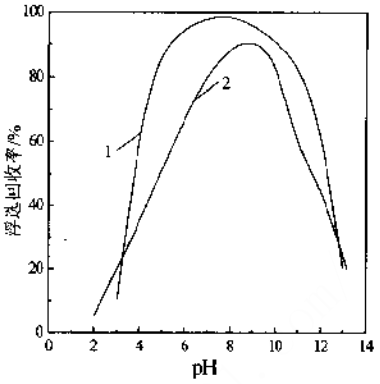


图 5-71 红柱石和石英在十二胺盐酸盐浮选体系中的可浮性

十二胺盐酸盐：2×10^{-3}mol/L

1. 石英；2. 红柱石

石英的浮选效果相近，且两者浮选的最佳 pH 值也相近，采用十二胺盐酸盐做很难实现这两种矿物的浮选分离。

作者对层状和环状结构硅酸盐矿物锂云母和绿柱石在十二胺盐酸盐浮选体系中可浮性的研究如图 5-72 所示。可见层状和环状结构矿物在十二胺浮选体系中具有极强的可浮性，在较宽的 pH 值范围内，均可得到完全回收。

文献[43]报道了层状结构矿物滑石在十二胺浮选体系中的可浮性如图 5-73 和图 5-74 所示。滑石本身具有较好的天然可浮性，仅加起泡剂就可获得较好的可浮性。在十二胺浮选体系中，当其用量为 300g/t 以上时，滑石回收率均在 90%以上，且随其用量增加而增加，400g/t 时回收率达到了 95%以上，认为十二胺在滑石表面的吸附主要是静电力及分子力的物理吸附。在 pH 值为 4 时，滑石浮选回收率为 87%，当 pH 值增高时，回收率增加，当 pH 值为 8 时，回收率达到最高值，然后随 pH 值上升，回收率急剧下降，在

地信网论坛
BBS.35001.COM

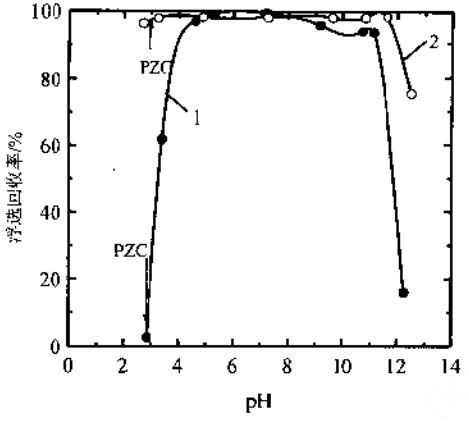


图 5-72　十二胺盐酸盐浮选体系中层状和环状结构硅酸盐矿物的可浮性
(十二胺盐酸盐:60mg/L)
1. 锂云母(层状);2. 绿柱石(环状)

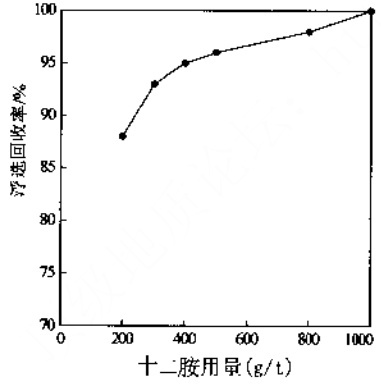


图 5-73　滑石浮选回收率与十二胺用量的关系(pH=7.8)

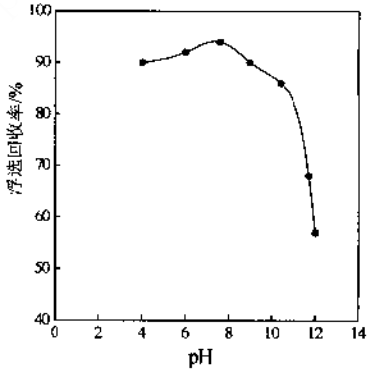


图 5-74　pH 值对滑石浮选回收率的影响(十二胺:375g/t)

pH 值为 12 时,回收率仅为 57%。造成上述情况的原因是胺的溶解度及中性分子含量的影响,在 pH 值为 10 以后,溶解的胺离子

地信网论坛
BBS.35001.COM

急降，分子胺增加，而胺做捕收剂浮选时，主要靠静电力的物理吸附，因此回收率下降。所以用胺浮选滑石时，宜在中性 pH 值或偏酸性条件下，即胺离子浓度高的条件下进行。

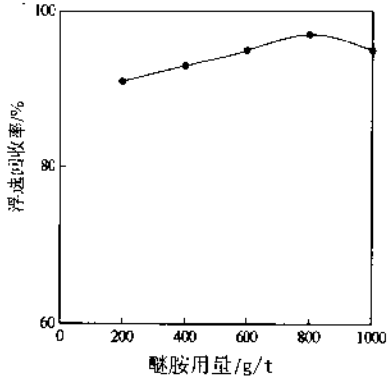


图 5-75　醚胺用量与滑石浮选回收率的关系
pH 值 8.0，丁基醚醇：108.75g/t

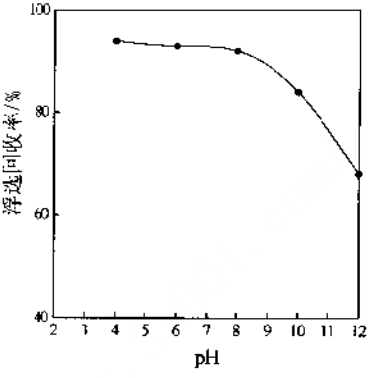


图 5-76　滑石浮选回收率与 pH 值的关系
醚胺 600 g/t，丁基醚醇：108.75g/t

文献[43]还报道了醚胺做捕收剂时滑石的可浮性，如图 5-75 和图 5-76 所示。可见，在 pH 值为 8 时，醚胺的用量由 200g/t 增至 1 000g/t时，滑石浮选回收率由 90%增加到 95%，变化不明显。当 pH<8 时，滑石浮选回收率为 95%左右，pH>8 时则急剧下降。

针对高岭石和石英的浮选分离，文献[12]报道了高岭石和石英在十二胺盐酸盐浮选体系中的可浮性，高岭石和石英浮选回收率与 pH 值及十二胺盐酸盐用量的关系如图 5-77 和图 5-78 所示。可见用十二胺盐酸盐浮选高岭石时，高岭石回收率与捕收剂的用量有显著的关系。当用量增加到 3×10^{-4}mol/L(即 5.9kg/t)时，其浮游的适宜 pH 值范围最大；当用量为 5×10^{-5}mol/L 时，pH 值超过 4.7 后，浮选回收率突然下降。石英在十二胺盐酸盐浮选体系中的可浮性明显要强于高岭石，但当用量小于 5×10^{-5}mol/L 时，在强酸性条件下的可浮性较差，故在适宜的条件下可实现高岭石和石英的浮选分离。如在适宜的胺用量条件下(5×10^{-5}mol/L)，可

地信网论坛
BBS.35001.COM

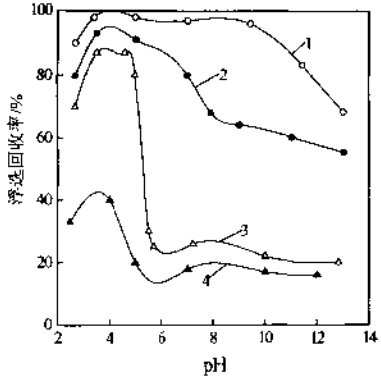


图 5-77 十二胺用量及 pH 值对高岭石可浮性的影响

1. 3.0×10^{-4}mol/L；2. 2.0×10^{-4}mol/L；3. 5.0×10^{-5}mol/L；4. 2.5×10^{-5}mol/L

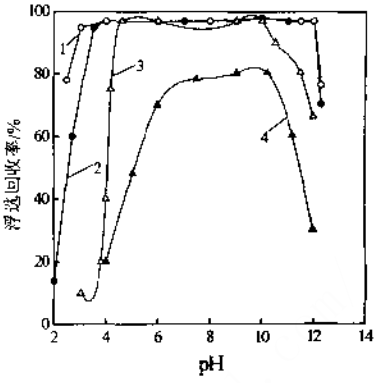


图 5-78 十二胺用量及 pH 值对石英可浮性的影响

1. 3.0×10^{-4}mol/L；2. 2.0×10^{-4}mol/L；3. 5.0×10^{-5}mol/L；4. 2.5×10^{-5}mol/L

在强酸性介质中浮选高岭石或在中性或弱碱性介质中浮选石英。

文献[31,32]报道了采用不同的胺为捕收剂时，矿浆 pH 值对环状结构矿物绿柱石浮选的影响，如图 5-79 所示。可见，采用胺类捕收剂浮选绿柱石时，最佳的 pH 值为 9.0～10.5。当采用ИМ-11时，浮选的 pH 值范围较宽(6～10)；但采用硬脂酸胺时，浮选的 pH 值范围较窄(8～10)，采用月桂胺和辛基胺为捕收剂时，其 pH 值范围更窄，其浮游性也最差。

作者对链状结构硅酸盐矿物锂辉石和普通角闪石在十二胺盐酸盐浮选体系中的可浮性研究如图 5-80 所示。可见该类矿物在十二胺浮选体系中也具有较好的可浮性，但与其他结构类型硅酸盐矿物相比，可浮性稍差，对 pH 值敏感性要大。Fuerstenau [39]研究了锂辉石用十二胺盐酸盐做捕收剂时可浮性与 pH 值的关系，如图 5-81 所示。可见在碱性溶液中锂辉石可用十二胺盐酸盐很好地浮选，认为这是阳离子捕收剂十二胺盐酸盐浮选表面荷负电的硅酸盐矿物的典型浮选行为。

作者还对取自包头白云鄂博铁矿的单链结构硅酸盐矿物霓石

地信网论坛
BBS.35001.COM

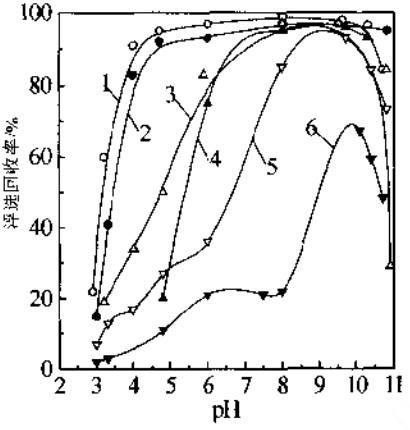


图 5 79　采用不同胺时矿浆 pH 值对绿柱石浮选的影响(胺用量:200g/t)

1. C_{11}(AHH);2. C_{14}(HM-11);3. C_{18}(油酸胺);4. C_{16}(硬脂酸胺);5. C_{12}(月桂胺);6. C_8(辛基胺)

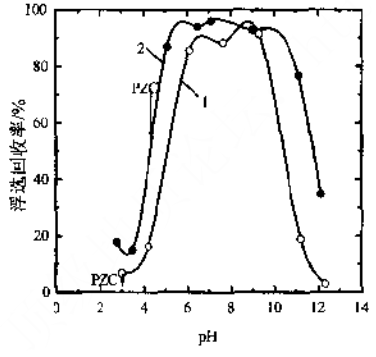


图 5-80　十二胺盐酸盐浮选体系中链状结构硅酸盐矿物的可浮性

(十二胺盐酸盐:60mg/L)

1. 锂辉石(单链);2. 普通角闪石(双链)

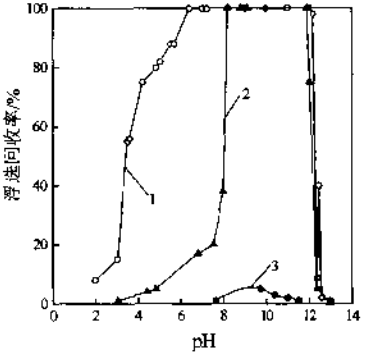


图 5-81　锂辉石浮选回收率、pH 值与十二胺盐酸盐用量的关系

(25℃±1)

1. 1×10^{-3}mol/L;2. 1×10^{-4}mol/L;3. 1×10^{-5}mol/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

用十二胺进行了系统的研究[51]，如图 5-82 所示。结果表明，当用十二胺做捕收剂时，在 pH 值 3～12 的广泛区间内，纯净的霓石均可浮，并且在中性及碱性条件下浮游性最好。但当霓石经铁球磨机湿磨后，因矿物表面固着铁或铁的羟基络合物，使表面负电性减弱，故浮游性下降(浮选区大幅度减少)。图 5-82 中还列举了霓石与其他几种矿物的对比试验结果。

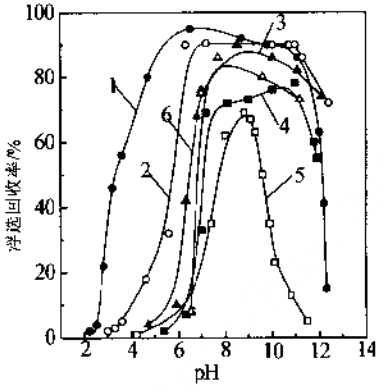


图 5-82　用十二胺做捕收剂时不同 pH 值下矿物的自然可浮性(十二胺浓度：80mg/L)

1. 细晶霓石；2. 原生赤铁矿；3. 磁铁矿；4. 假象赤铁矿；5. 粗晶霓石；6. 铁球磨机湿磨的细晶霓石

对于硅灰石与透辉石的浮选分离，文献[52]报道了两者在十二胺盐酸盐浮选体系中的可浮性，如图 5-83 和图 5-84 所示。可见十二胺盐酸盐对硅灰石和透辉石均具有很好的浮选效果。对于透辉石，当 pH 值为 7.0～8.7 时，浮选回收率可达 80%以上。适当控制 pH 值，可使回收率提高到 95%以上。对于硅灰石，可浮性的 pH 值区间更大，在 pH 值为 7.0～10.0 时浮选回收率可达 80%以上，pH 值为 8.0～9.0 时，回收率可超过 95%。在同样浮选药剂用量下，硅灰石比透辉石显示出更大的可浮性。当十二胺盐酸盐用量为 2.74×10^{-5}mol/L 时，硅灰石回收率已过 80%以上，但随其用量增大，回收率增加幅度减少。而透辉石在十二胺盐酸盐用量为

地信网论坛
BBS.35001.COM

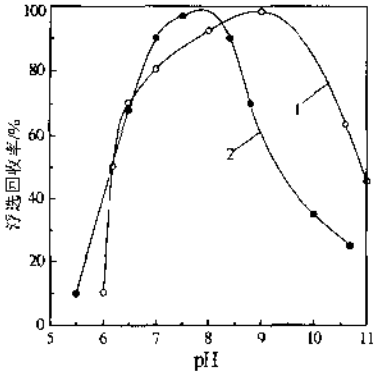


图 5-83 十二胺盐酸盐对硅灰石和透辉石的影响
(十二胺盐酸盐:2.37×10^{-4}mol/L)
1. 硅灰石;2. 透辉石

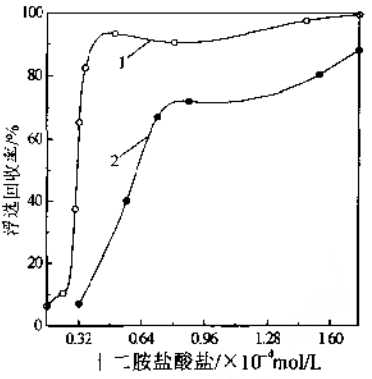


图 5-84 十二胺盐酸盐用量与硅灰石和透辉石可浮性的关系
(pH=8.3)
1. 硅灰石;2. 透辉石

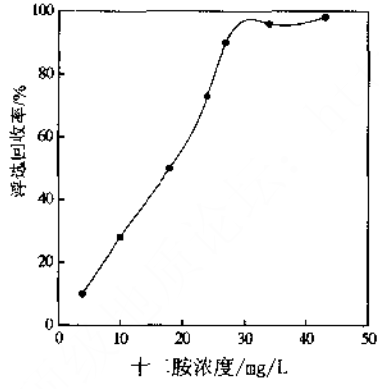


图 5-85 硅灰石浮选回收率与十二胺浓度之间的关系
(pH=7~8.5)

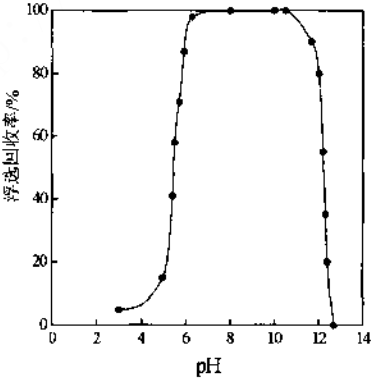


图 5-86 硅灰石浮选回收率与矿浆 pH 值的关系
(十二胺浓度:25mg/L)

1.42×10^{-4}mol/L 时,回收率才超过 80%。故控制十二胺盐酸盐用量,对两种矿物的浮选有一定的选择性。但仅靠控制用量,仍难

地信网论坛
BBS.35001.COM

实现两者分离，需添加选择性抑制剂以增大硅灰石和透辉石可浮性的差异，实现两者的分离。关于硅灰石在十二胺浮选体系中的可浮性，还有文献[53]进行了报道，如图 5-85 和图 5-86 所示。可见十二胺浮选体系中硅灰石具有较好的可浮性，在十二胺浓度为 25mg/L 时，硅灰石的最佳浮选 pH 值为 5～12。当 pH 值大于 12 时，浮选急剧变坏，认为这与十二胺生成 RNH_2，溶液中 RNH_3^+ 大量减少有关。针对硅灰石和石英的浮选分离，文献[13]报道了吉林梨树硅灰石和石英在十二胺浮选体系中的可浮性，如图 5-87 和图 5-88 所示。可见，当十二胺用量较低时，石英和硅灰石在碱性介质中可以浮选，石英的可浮性比硅灰石好；当十二胺用量增加到 5×10^{-5}mol/L，在碱性介质中都达到最大的浮选回收率，但在酸性介质中仍存在明显差异。图 5-88 的结果更加证实了这一点。

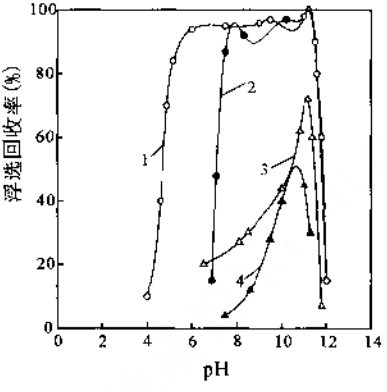


图 5-87　十二胺浮选体系中硅灰石和石英的浮选回收率与介质 pH 的关系

1. 石英，十二胺 5×10^{-5}mol/L；
2. 硅灰石，十二胺 5×10^{-5}mol/L；
3. 石英，十二胺 1×10^{-5}mol/L；
4. 硅灰石，十二胺 1×10^{-5}mol/L

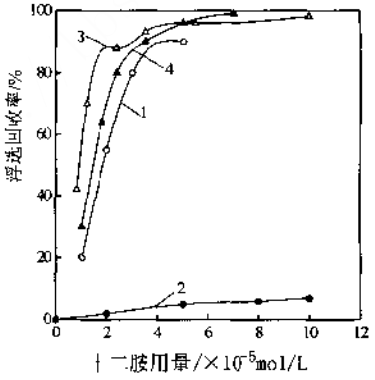


图 5-88　硅灰石、石英浮选回收率与十二胺用量的关系

1. 石英，pH=6.2～6.3；
2. 硅灰石，pH=6.2～6.3；
3. 石英，pH=8.6～8.9；
4. 硅灰石，pH=8.6～8.9

作者对架状结构矿物石英、微斜长石和叶钠长石在十二胺盐

地信网论坛
BBS.35001.COM

酸盐浮选体系中的可浮性研究如图 5-89 所示。可见架状结构矿物当用十二胺盐酸盐捕收时，在较宽的 pH 值范围内均具有很强的可浮性，这与该类矿物在水溶液中有较强的负电性有关。由于胺类捕收剂与矿物的作用机理是静电力起主要作用，另外也发生靠分子间缔合力作用和氢键作用的胺分子吸附，因此这些吸附形式缺少选择性。文献[15]报道了用十二胺盐酸盐做捕收剂时架状结构矿物石英、长石回收率与药剂用量的关系，如图 5-90 所示。可见石英、长石在十二胺浮选体系中的可浮性相近，在不加调整剂的情况下用十二胺做捕收剂无法实现石英和长石的浮选分离。石英和长石架状结构及表面性质的相似决定了它们的荷电机理相似，两者的零电点也接近，单靠静电力等物理吸附作用不可能使可浮性产生大的差异。

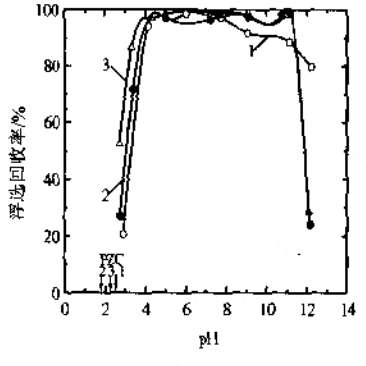


图 5-89 十二胺盐酸盐浮选体系中架状结构硅酸盐矿物的可浮性
（十二胺盐酸盐：60mg/L）
1. 石英；2. 微斜长石；3. 叶钠长石

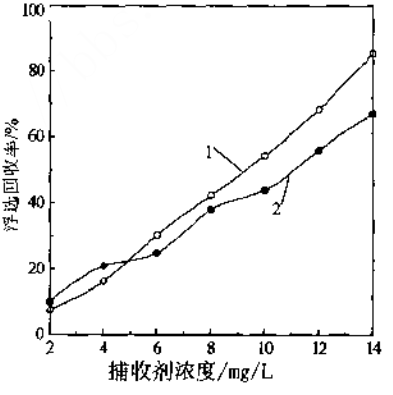


图 5-90 十二胺盐酸盐浮选体系中石英长石浮选回收率与药剂用量的关系
1. 石英；2. 长石

Somasundaran 和 Fuerstenau [10,54]等研究了不同链长的烷基醋酸铵盐对石英捕收能力的差异，如图 5-91 所示。可见石英浮选所需的捕收剂浓度，从十八碳胺的约 10^{-6}mol/L，增加到丁基胺的约 0.5mol/L。这一效应是由于每个 CH_2 基在溶液中发生迁移时

地信网论坛
BBS.35001.COM

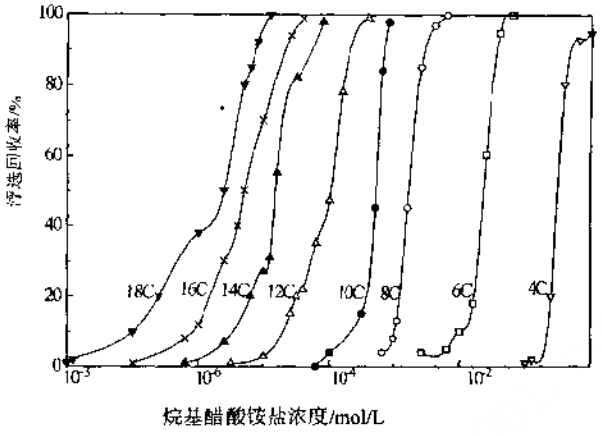


图 5-91　在 pH＝6～7 时，烷基醋酸铵盐的链长度对石英浮选性质的影响

自由能的降低引起的，该自由能值大约是－0.7kcal/mol。Bleier A 等[6]研究了胺捕收剂结构对石英浮选的影响，胺捕收剂选择了 3 种伯胺和 5 种仲胺。pH 值为 8.00 时正十二烷基胺、正辛烷基胺和 1,5-二甲基己烷基胺对石英浮选回收率的影响如图 5-92 所示。正十二烷基-丙基-1,3 二胺和十三烷基醚-正丙基-丙基-1,3-二胺-醋酸盐对石英可浮性的影响如图 5-93 所示。根据上述结果可得出这些药剂对石英的临界浮选浓度如表 5-4 所示。上述结果表明对于伯胺结构中直链胺对石英的捕收能力要强于支链胺，且链越长，对石英的捕收能力越强；仲胺的捕收性能要强于伯胺，其原因可能是仲胺基能使捕收剂具有比十二碳原子以上的单胺更易在水中分散

表 5-4　几种胺类捕收剂的临界浮选浓度

胺类捕收剂	pH 值	临界浮选浓度 mol/L
正十二烷基胺	8.00	1.58×10^{-5}
正辛烷基胺	8.00	7.76×10^{-5}
1,5-二甲基己烷基胺	8.00	2.00×10^{-4}
正十二烷基-丙基-1,3 二胺	8.00	2.51×10^{-5}
十三烷基醚-正丙基-丙基-1,3-二胺-醋酸盐	8.00	1.51×10^{-6}

地信网论坛
BBS.35001.COM

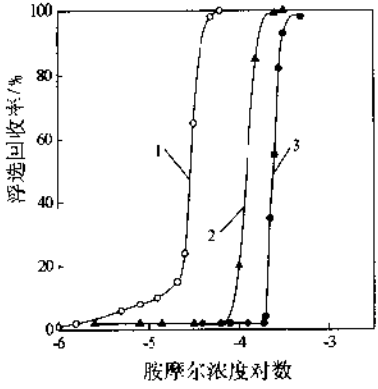


图 5-92 石英浮选回收率与捕收剂浓度的关系

pH=8.00，$2.00\times10^{-4}KNO_3$

1. 正十二烷基胺；2. 正辛烷基胺；3. 1,5-二甲基己烷基胺

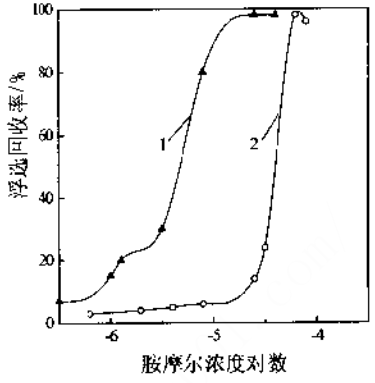


图 5-93 石英浮选回收率与二胺浓度的关系

1. 正十二烷基-丙基-1,3 二胺；2. 十三烷基醚-正丙基-丙基-1,3-二胺-醋酸盐

的性能。另外，还研究了用 N-取代-正十二烷基胺为捕收剂时，恒定浓度（1.73×10^{-5}mol/L）下溶液 pH 值对石英可浮性的影响。此种胺的 N 被 0，1，2 或 3 个甲基取代，结果如图 5-94 所示。可见，捕收剂结构对于石英浮选的影响非常明显。溶液 pH 值变化时对伯胺、仲胺、叔胺的浮选效果影响很灵敏，而对季胺效果的影响很小。采用伯胺和仲胺，石英浮选最佳结果的 pH 值范围在 10.75 以上。叔胺捕收剂的最佳浮选的 pH 值接近 9.5，而季胺捕收剂浮选时，pH 值的影响虽然较小，但在pH＞9.5时季胺的效果有所提高。通过对 pH 值 8.00 和 pH 值 10.00 时各种胺浓度与石英浮选回收率关系的研究表明，pH＝8 时各种胺的效率按如下次序递减：季胺＞伯胺＞仲胺＞叔胺，pH＝10 时，捕收剂浮选石英的效率按如下顺序递减：伯胺＞仲胺＞季胺＞叔胺。针对石英与长石的浮选分离，国外有人[55]研究了使用 N—烷基二胺做捕收剂时石英和长石的浮选回收率与 pH 值的关系。用 1,12—十二烷基二胺做捕收剂

地信网论坛
BBS.35001.COM

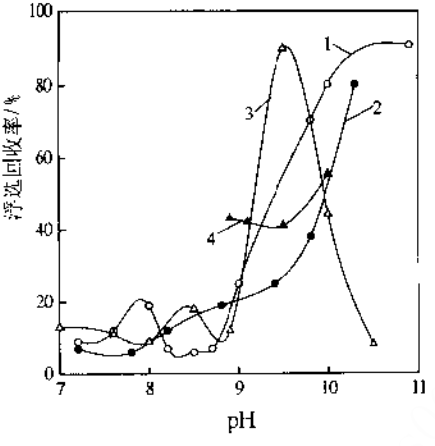


图 5-94 N-取代下十二烷基胺为捕收剂时石英浮选回收率与 pH 值的关系

1. 伯胺;2. 仲胺;3. 叔胺;4. 季胺

药剂用量:1.78×10^{-5}mol/L

时石英、微斜长石的可浮性如图 5-95 所示。可见在该捕收剂浮选体系中石英和长石的可浮性相似,在 pH 值 10～11.5 之间石英能被完全浮起,而 pH 值 10.8 时微斜长石的可浮性约 80%。使用不同长度碳链的二胺做捕收剂时石英和微斜长石的可浮性如图 5-96。比较图 5-95 和图 5-96 的试验结果可见,12 个碳的二胺比 10,9,8 个碳的二胺具有较强的捕收能力,且使用 1,10-十烷基二胺(C_{10})和 1,9-九烷基二胺(C_9)做捕收剂时微斜长石与石英相比可浮性普遍偏低。使用十烷基二胺,九烷基二胺和 1,8-八烷基二胺做捕收剂时,石英、微斜长石浮选回收率与二胺浓度的关系如图 5-97,图 5-98 和图 5-99 所示。结果表明,十烷基二胺对矿物的捕收能力大于九烷基二胺,更大于八烷基二胺。使用 1,8-八烷基二胺做捕收剂时,微斜长石根本不浮,在高 pH 值时使用高浓度的 1,8-八烷基二胺可以从微斜长石中分离出石英。研究认为高 pH 值二胺做捕收剂时石英、长石获得最好浮选结果的主要原因是胺的离子-分子缔合物在矿物表面吸附,在酸性范围内的浮选可能与

地信网论坛
BBS.35001.COM

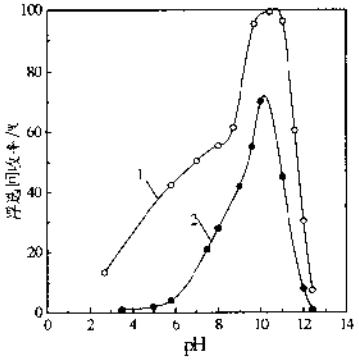


图 5-95　用 1,12-十二烷基二胺做捕收剂时石英、微斜长石的浮选回收率与 pH 值的关系

捕收剂浓度 1×10^{-4}kmol/m^3

1. 石英；2. 微斜长石

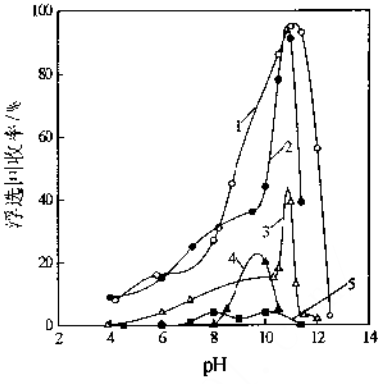


图 5-96　用 8C,9C,10C-二胺做捕收剂时石英、微斜长石的浮选回收率与 pH 值的关系

捕收剂浓度 1×10^{-4}kmol/m^3

1. 石英 10C；2. 石英 9C；3. 石英 8C；4. 微斜长石 10C；5. 微斜长石 9C

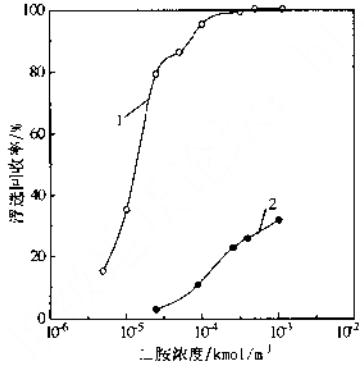


图 5-97　使用十烷基二胺做捕收剂时浮选回收率与二胺浓度的关系

pH=10.8～11.2

1. 石英；2. 微斜长石

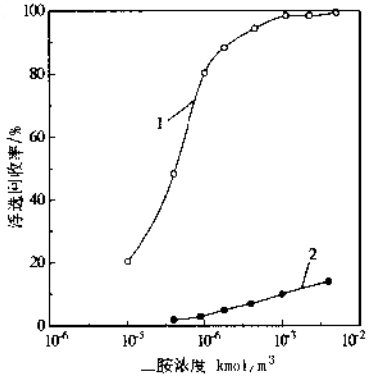


图 5-98　使用九烷基二胺做捕收剂时浮选回收率与二胺浓度的关系

pH=10.8～11.2

1. 石英；2. 微斜长石

地信网论坛
BBS.35001.COM

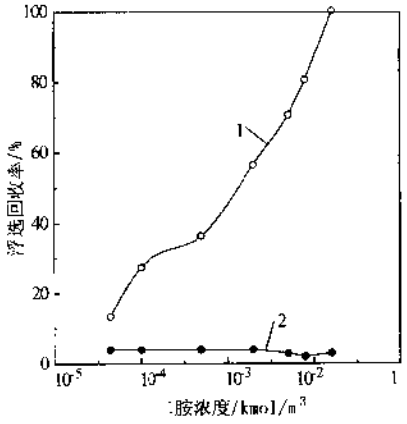


图 5-99 使用 1,8-八烷基二胺做捕收剂时浮选回收率与二胺浓度的关系

pH—10.8～11.2

1. 石英;2. 微斜长石

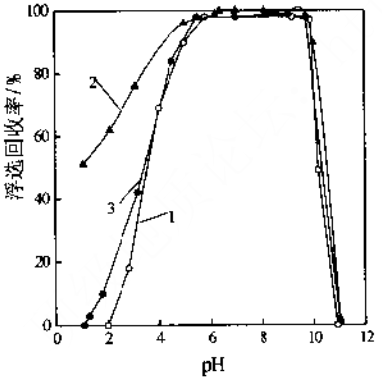


图 5-100 用正烷基三甲基醋酸二元胺做捕收剂时石英和长石的可浮性

1. 石英;2. 长石;3. 酸洗过的长石

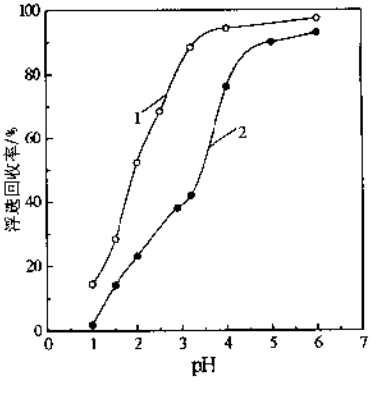


图 5-101 醚胺浮选体系中钾微斜长石、石英的可浮性与 pH 值的关系

C_{10-13}的醚胺用量:120mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

双电层的作用有关；二胺捕收剂的碳链越长，临界半胶束浓度越低，溶液中捕收剂的吸附和因此影响浮选所需的捕收剂用量就越少；使用短链二胺时微斜长石受抑制的原因是高 pH 值时，长石表面铝离子富集而硅离子减少，而二胺的离子 分子缔合物对硅的吸附比对铝的吸附亲合力强。还有文献[56]报道了二胺捕收剂对石英、长石可浮性的影响，如图 5-100 所示。结果表明，用 二胺捕收剂在一定程度上有可能使石英与长石分离，经酸洗以后长石表面特性与石英相近导致了两种矿物不能分离。用醚胺类捕收剂浮选硅酸盐矿物的研究近来有一些报道，如醚胺和醚二胺用来浮选硅石以提高含泥量高的苏必利尔湖地区铁矿石的品位[57]，也可以从磷灰石矿石中除去硅石以及浮选制造玻璃所需的硅砂。文献[56]报道了用醚胺做捕收剂时钾微斜长石、石英的可浮性与 pH 值的关系，如图5-101所示。可见，用醚胺做捕收剂有可能使石英与长石分离。图 5-102 和图 5-103 示出了粗级别和细级别石英与长石混合矿样(石英：长石为 2∶1)用醚胺做捕收剂时浮选回收率与醚胺用量的关系。粗粒级浮选时石英为－60＋100 目，长石为－100＋140 目；细级别石英为－200＋270 目，长石为 －270＋320 目。可见，对粗粒级在 pH 值 2～2.5 范围内，当醚胺用量为 400mg/L 时分离较好，药剂用量过大则使石英、长石混杂严重，很难达到分离的目的。当 pH＝2.5 时，控制药剂浓度在 400mg/L，长石回收率能达 70%，石英则只有 16%。对细级别分选比粗级别好浮，在 pH＝2.5 条件下醚胺用量为 200mg/L 时分离效果较好。

Manser [25]在十二胺浮选体系中也研究了各类结构硅酸盐矿物的可浮性。研究表明，在岛状结构硅酸盐矿物中，红柱石在碱性 pH 值范围内具有较好的可浮性；绿帘石在 pH＝3.0～12.0 时可很好地浮选，在碱性 pH 值范围内选择性很低；蓝晶石在 pH＝3.0～12.0时具有很强的可浮性，但其可浮性对 pH 值变化敏感，在碱性介质中浮选较好；镁橄榄石在碱性条件下可很好地浮选；黄玉也具有较好的可浮性，但其可浮性对 pH 值变化敏感；电气石可浮性对 pH 值变化敏感，捕收剂浓度高时，在酸性条件下浮选较

地信网论坛
BBS.35001.COM

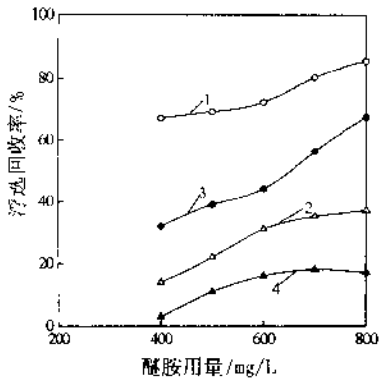


图 5-102 粗级别石英、长石混合矿样浮选分离试验结果

1. 长石，pH=2.5；2. 石英，pH=2.5；3. 长石，pH=2；4. 石英，pH=2

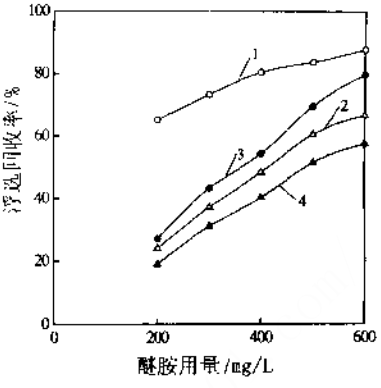


图 5-103 细级别石英、长石混合矿样浮选分离试验结果

1. 长石，pH=2.5；2. 石英，pH=2.5；3. 长石，pH=2；4. 石英，pH=2

好，捕收剂浓度低时，在碱性条件下浮选较好；锆石在碱性条件下可浮性对 pH 值变化敏感，适于浮选。在环状结构硅酸盐矿物中，绿柱石可浮性对 pH 值变化敏感；斧石可得到很好的浮选，可浮性对 pH 值变化敏感，最佳浮选 pH=8.0～9.0。在链状结构硅酸盐矿物中，霓石在 pH=3.0～10.0 时可浮性较弱，且对 pH 值变化敏感，在弱碱性介质中(pH=8.0～10.0)浮选较佳；透辉石浮选区域位于 pH=3.0～10.0 之间，此时可浮性对 pH 值变化敏感，在碱性介质中浮选较佳；钙铁辉石浮选区域位于 pH=2.5～11.5 之间，可浮性对 pH 值变化敏感，在碱性介质中浮选较佳；硬玉浮选区域位于 pH=3.0～11.5 之间，可浮性对 pH 值变化敏感，在碱性介质中用少量捕收剂浮选较佳；锂辉石在 pH=3.0～11.0 时，可浮性对 pH 值变化敏感，在碱性介质中浮选较佳；硅灰石浮选区域很大，在 pH=3.0～12.0 时，可浮性对 pH 值变化不敏感。对于闪石类矿物，阳起石浮选区域位于 pH=3.0～11.0 之间，在碱性条件下用少量捕收剂浮选较好；角闪石浮选区域位于 pH=2.5～11.0 之间，可浮性对 pH 值变化不敏感；钠闪石浮选区域位于 pH=3.0

地信网论坛
BBS.35001.COM

～11.0之间，可浮性对pH值变化敏感，在捕收剂浓度较低时，在碱性介质中浮选较好，在捕收剂浓度较高时，在酸性介质中浮选较好；透闪石浮选区域位于pH＝3.0～11.0之间，在捕收剂浓度较低时，可浮性对pH值变化较敏感。在层状结构硅酸盐矿物中，对于绿泥石浮选，当捕收剂浓度较低时，pH值上限为11.5，当捕收剂浓度增高时，这个上限消失，即绿泥石在胺浮选体系中具有极强的可浮性；黑云母具有两个最佳浮选范围，一个位于强酸性介质中，一个位于弱碱性介质中。而Cases未观察到黑云母的两个最大浮选范围，认为pH＞4.0时黑云母回收率最高，黑云母的浮选区域是pH＝3.0～10.0，pH＝1.0时，黑云母回收率降至15%；锂云母有较宽的浮选区域(pH＝2.0～11.0)，用低浓度十二胺就可浮选；白云母浮选区域与锂云母十分类似，浮选区域为pH＝2.0～12.0，捕收剂浓度很低时，白云母就开始浮选；蛇纹石采用十二胺浮选时不浮；滑石在碱性矿浆中适于用十二胺浮选。在架状结构硅酸盐矿物中，钠长石的最佳浮选区域是pH＝8.0～9.0，奥长石和拉长石最佳浮选区域是pH＝10.0～11.0，正长石可浮性对pH值变化很不敏感；霞石的可浮性与长石类矿物类似；透锂长石浮选区域位于pH＝2.0～11.0之间，可浮性对pH值变化不敏感；石英在pH＝3.0～13.0时，少量的十二胺即可浮选，最佳浮选区域为pH＝7.0～9.0。Cases[50]用十二胺盐酸盐对一系列很典型的硅酸盐矿物的浮选行为进行了研究，蓝晶石、锆石、石榴子石、绿柱石、辉石和白云母在该捕收剂浮选体系中的可浮性与每种矿物零电点的关系如图5-104所示。可见所有这些矿物在十二胺盐酸盐浮选体系中均具有较好的可浮性，且矿物的浮选行为明显受表面静电相互作用的制约。

从上述结果可见，各类结构的硅酸盐矿物在阳离子捕收剂浮选体系中均具有很好的可浮性，所不同的只是各类矿物具有较好可浮性的pH值范围不同，这与第3章中对硅酸盐矿物表面特性的预测结果相一致，即硅酸盐矿物均具有较强的键合羟基的能力，在正常的浮选pH值范围内均荷负电，因此较易用阳离子捕收剂浮选。

地信网论坛
BBS.35001.COM

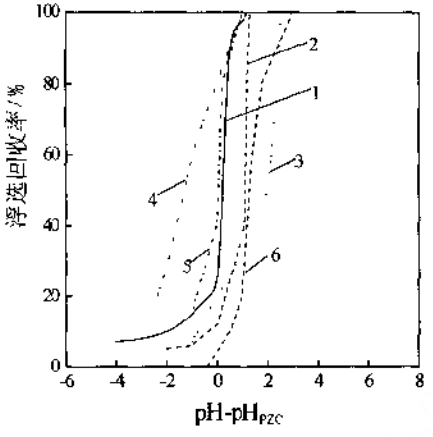


图 5-104　十二胺盐酸盐浮选体系中
硅酸盐矿物的浮选效应对应于
零电点 pH 值的关系
1. 蓝晶石；2. 锆石；3. 绿柱石；4. 石榴子石；
5. 普通辉石；6. 黑云母

5.3.3　混合捕收剂浮选体系中矿物的可浮性

混合捕收剂，特别是阴离子捕收剂和阳离子捕收剂混合使用，可以发挥药剂之间的协同作用而提高矿物表面的疏水性。混合捕收剂在硅酸盐矿物浮选中的应用，目前已有一些文献报道。文献[23]报道了油酸钠-十二胺混合浮选体系中，蓝晶石和石英的浮选回收率与 pH 值的关系，如图 5-105 所示。与单独使用油酸钠和十二胺相比，在加宽了的 pH 值范围内，蓝晶石的浮选回收率得以改善。故油酸钠和十二胺对蓝晶石的浮选发生了协同作用，而对石英，由于十二胺的作用，因此使其具有极好的可浮性，掩盖了协同效应的作用。在 pH<4 时，单独使用油酸钠或十二胺，蓝晶石的可浮性均较差，而在混合系统中，十二胺可以通过电性中和的机理同油酸钠产生共吸附，从而增加矿物颗粒的疏水性，改进矿物的浮选。研究者认为十二胺共吸附在蓝晶石表面，而蓝晶石表面被部分

地信网论坛
BBS.35001.COM

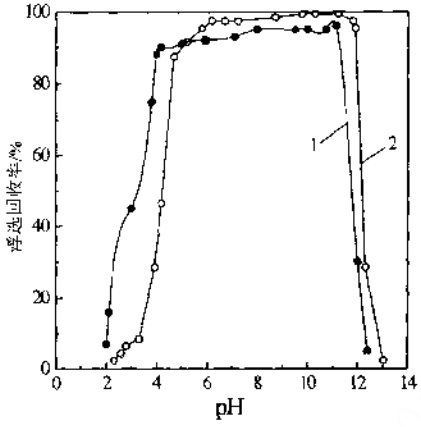


图 5-105 油酸钠-十二胺混合体系中蓝晶石和石英浮选回收率与 pH 值的关系

混合药剂总浓度：1.0×10^{-4}mol/L

1. 蓝晶石；2. 石英

通过静电相互作用的油酸根离子所覆盖，从而形成胺－油酸盐络合物。通过表面张力测定可知，这些络合物表面活性剂分子比组成它们的单元组分的分子有较高的表面活性。当 pH 值增加时，矿物表面正电性减小，油酸根离子的化学吸附变得重要，已经发现油酸盐的最大吸附是在蓝晶石矿物表面的零电点(pH 值 6.7)附近。此时，也是油酸根离子先吸附，十二胺离子发生共吸附。然而，在碱性 pH 值范围内，当荷负电的表面占主导时，胺离子的吸附成为主要因素，此时可能胺离子首先吸附，接着是油酸根离子的共吸附。因此由带相反电荷的表面活性剂的协同作用，必须是表面活性剂中的一个首先以足够的数量吸附到矿物表面，然后另一个表面活性剂才可以通过电性中和产生共吸附，进而形成络合物。

国外学者片柳昭和 Malghan [56]发明了阴阳离子捕收剂混合使用分离石英和长石的方法。下饭等人对其机理作了一些研究，图 5-106 为 pH＝2 的盐酸介质中阳-阴离子捕收剂混合使用时长石的可浮性。混合药剂的总量为 250g/t。由图可见，阳阴离子捕收剂

地信网论坛
BBS.35001.COM

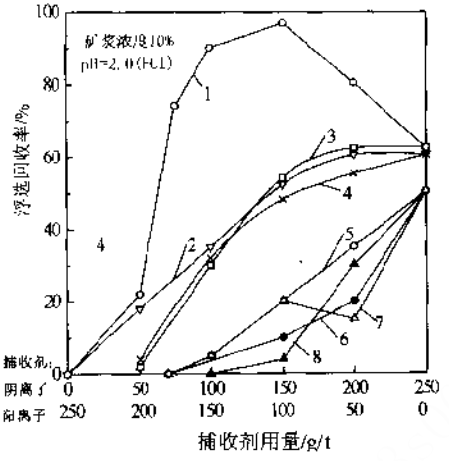


图 5-106 混合捕收剂对长石可浮性的影响

1. 正烷基三甲基二元胺(NATMD)+石油磺酸钠(PS);2. 乙烷基三甲基醋酸二元胺(NATMD);3. 正烷基三甲基二元胺(NATMD)+十二烷基苯磺酸钠(SDBS);4. 正烷基三甲基二元胺(NATMD)+十二烷基硫酸钠(SDS);5. 十二烷基醋酸胺(DAA);6. 十二烷基醋酸胺(DAA)+十二烷基苯磺酸钠(SDBS);7. 十二烷基醋酸胺(DAA)+石油磺酸钠(PS);8. 十二烷基醋酸胺(DAA)+十二烷基硫酸钠(SDS)

配比浮选,DAA+SDS, DAA+PS, DAA+SDBS, NATMD+SDBS,NATMD+ SDS 都未发现有共同的浮选效应,可浮性指标与单独添加各种阳离子捕收剂时相差不大。共同的浮选效应仅在NATMD+PS 配比时才显示出来,当配比为 1∶1 时,长石的浮选回收率获得最大值。作者还探讨了 DAA、混合胺、醚胺与 PS 混用对石英和长石可浮性的影响,但未发现有协同作用存在。为了说明阳-阴离子药剂共用时浮选分离长石和石英的机理,下饭等人研究了石油磺酸钠与正烷基三甲基二元胺共存条件下长石表面上 ζ 电位及药剂吸附量的变化:石英在 pH<3 时,NATMD 的吸附量随 pH 值的变化比 PS 不共存时增大得更快,但在 pH<3 时,几乎不

地信网论坛
BBS.35001.COM

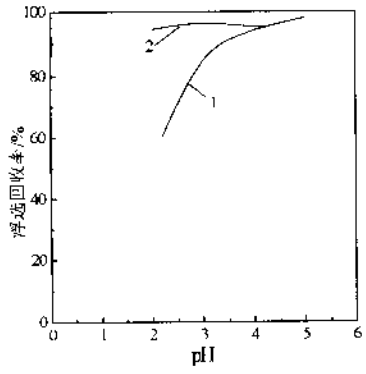


图 5-107 氮烷基丙撑二胺与石油磺酸钠为捕收剂时石英、长石的浮选回收率与 pH 值的关系

1. 石英;2. 长石

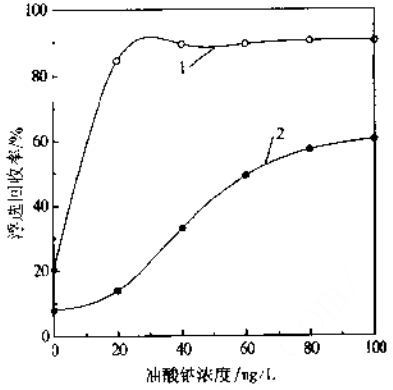


图 5-108 以油酸钠为活化剂，十二胺盐酸盐浮选时矿物浮选回收率与油酸钠用量的关系

1. 石英;2. 长石

吸附捕收剂。长石在 pH=2 时，单加 NATMD，表面上则吸附了约 70%的二元胺离子，如果与 PS 共存，则吸附量立即大大增加，浮选回收率提高，证明 NATMD 和 PS 的共吸附提高了长石表面的疏水性。ζ 电位的变化则更进一步证明了这种吸附过程，在酸性介质中，长石首先吸附 NATMD，使长石表面 ζ 电位符号由负变成正值，当添加 NATMD 等当量的石油磺酸钠以后，则长石的 ζ 电位符号又由正变成负值，显然这是 PS 共吸附导致了 ζ 电位符号的改变。下饭等认为这与 NATMD 和 PS 组合生成盐类化合物有关，只有在 NATMD 和 PS 混合使用时，在和浮选实践浓度相近的条件下才生成沉淀。阳-阴离子捕收剂共吸附到长石表面上时，NATMD 在长石表面有特性吸附的趋向，其中包括生成盐类。文献[49]报道了氮烷基丙撑二胺与石油磺酸钠为捕收剂时长石和石英浮选回收率与 pH 值的关系，如图 5-107 所示。可见两种捕收剂混用时可使长石和石英得到较好的分离。通过与醚胺、十二胺、混合胺与石油磺酸钠混用时的效果相比较，其回收率大大高于这些药剂组合时浮选回收率。刘亚川[14]研究了油酸钠和十二胺混合捕

地信网论坛
BBS.35001.COM

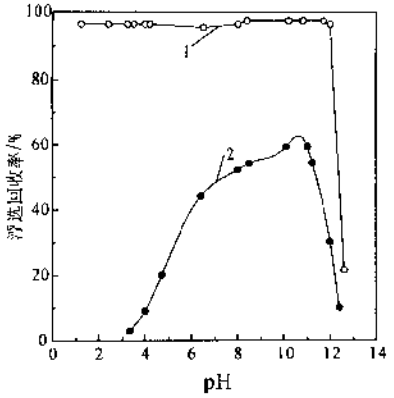


图 5-109　使用十烷基二胺＋Brij 58 作混合捕收剂时矿物浮选回收率与 pH 值的关系

（十烷基二胺：2×10^{-5}kmol/m³；Brij 58：1×10^{-5}kmol/m³）

1. 石英；2. 微斜长石

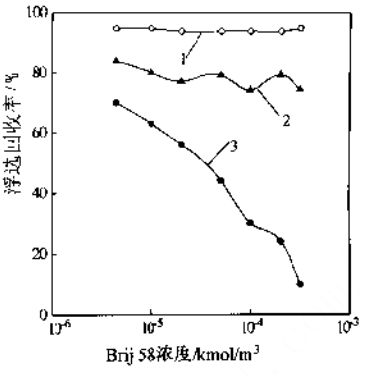


图 5-110　不同 pH 值下十烷基二胺存在时加入 Brij 58 对石英和微斜长石浮选的影响

1. 石英（pH＝7～7.3）；2. 微斜长石（pH＝7～7.3）；3. 石英（pH＝3.0）；4. 微斜长石（pH＝3.0）十烷基二胺：1×10^{-4}kmol/m³

收剂浮选体系中长石和石英的浮选回收率与油酸钠用量的关系，如图 5-108 所示。可见当油酸钠用量为 20mg/l. 时，长石和石英在用十二胺盐酸盐浮选时的可浮性具有明显差异，足以进行分离。Elsalmany 等[55]研究了十烷基二胺和非离子表面活性剂 Brij58（为十六烷基乙醚聚氧乙烯，$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$）做混合捕收剂时石英和微斜长石的可浮性，如图 5-109 和图 5-110 所示。可见混合使用十烷基二胺和 Brij58 时，石英浮选的下限移到了更加酸性的范围，pH＝1.0～11.5 范围内石英能得到完全的浮选。在 pH＜3.0 时使用十烷基二胺和 Brij58 做混合捕收剂时可以很好地选择性分离石英和微斜长石。pH 值为 7.0 时，加入 Brij58 时提高了石英和微斜长石的可浮性，但此时石英和微斜长石间的选择性很差，然而，pH 值低于 3.0 时，石英显然能很好地优先浮选。pH 值 11.0 时，十烷基二胺和十二烷基磺酸钠混合捕收剂对石英和微斜

地信网论坛
BBS.35001.COM

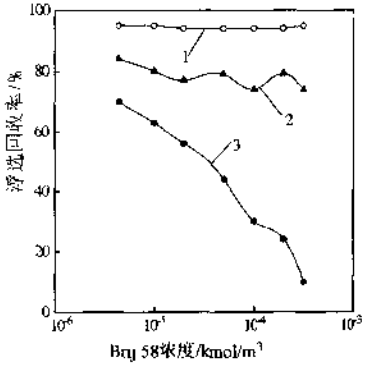


图 5-111　1×10^{-4}kmol/m³ 十烷基二胺存在时，加入十二烷基磺酸钠对石英、微斜长石和浸沥过的微斜长石可浮性的影响
1. 石英；2. 浸沥过的微斜长石；3. 微斜长石

长石浮选的影响如图 5-111 所示。可见在高 pH 值时加入十二烷基磺酸钠引起了二胺浮选微斜长石的急剧抑制，而对石英的浮选没有显著影响。在同样的药剂制度下用盐酸预处理后大大增加了微斜长石的浮选。研究认为 Brij58 具有双重作用：根据浮选的 pH 值可作为半胶束的促进剂或单独作为捕收剂。在相对高 pH 值时加入 Brij58 观测到石英和微斜长石回收率的提高是由于其调节了半胶束的形成过程。在很低的 pH 值时，Brij58 只作为活性组分。由于其对石英表面有较高的亲合力，因此石英和微斜长石具有较好的选择性。十烷基二胺浮选过程中，长石表面铝离子和氢氧根离子的脱除阻碍了十二烷基磺酸钠作为微斜长石抑制剂的反应。

参 考 文 献

1　王淀佐，胡岳华著. 浮选溶液化学. 长沙：湖南科学技术出版社，1988
2　Ananthpadnmanabhan K P, Somasundaran P. Interfacial Phenomena in Miner. Process., 1981, 207～227
3　胡熙庚等. 浮选理论与工艺. 长沙：中南工业大学出版社，1991

地信网论坛
BBS.35001.COM

4 胡为柏主编. 浮选. 北京:冶金工业出版社,1983
5 Smith J W. Basicity and Complex Formation, The Chemistry of the Amino Group, Patai S. ed., Interscience. New York,1968,161～204
6 Fuerstenau M C 编. 浮选(下册). 北京:冶金工业出版社,1981
7 Ananthpadmanabhan K P. D.E.S. Thesis. Columbia University, 1980
8 孙传尧. 萤石、赤铁矿对月桂胺、油酸钠和淀粉吸附特性的研究. 北京矿冶研究总院院报,1984,(3)
9 DeBruyn P L. Flotation of Quartz by Cationic Collectors. Trans. AIME.,1955, 202:291～296
10 Fuerstenau D W, Healy T W and Somasundaran P. Trans. AIME., 1964,229, 321
11 Fuerstenau D W. Collelation of Contact Angles, Adsorption Density, Zeta Potentials, and Flotation Rate. Trans. AIME., 1957, 208:1365～1367
12 魏克武,牟杏妹. 高岭石和石英的浮选行为. 非金属矿,1992,(2):53～57
13 张守祥,刘民,龚焕高. 硅灰石和石英浮选分离研究(之一). 非金属矿,1992,(增刊)52～56
14 刘亚川,龚焕高,张克仁. 石英长石矿物结晶化学特性与药剂作用机理. 中国有色金属学报,1992,2(4):21～25
15 韦书立,魏克武. 烷基磺酸盐浮选蓝晶石的研究. 矿产综合利用,1991,(1):49～52
16 Torem M L 等. 绿柱石的浮选机理. 国外金属矿选矿,1992,(10):13～15,12
17 爱格列斯 M A 主编. 硅酸盐和氧化物的浮选. 北京:中国工业出版社,1965
18 董宏军,陈荩,毛钜凡. 红柱石及伴生矿物的可浮性与浮选分离. 矿产综合利用,1995,(5):15～19
19 Somasundaran P. Twelfth International Mineral Processing Congress. San Paulo. Bragie, 1977
20 毛钜凡,张志京. 蓝晶石类矿物浮选的表面化学研究. 国外金属矿选矿,1993,(6):28～33
21 毛钜凡,才艳艳,孙宅岐. 联合调整剂在蓝晶石和石英浮选分离中的作用. 金属矿山,1995,(8):30～33
22 董宏军,陈荩,毛钜凡. 金属离子对蓝晶石可浮性的影响及机理研究. 非金属矿,1995,(1):27～40
23 张维庆,韦书立,弗朗西斯. 蓝晶石和石英浮选行为的研究. 金属矿山,1996,(2):20～23
24 董宏军,陈荩,毛钜凡. 蓝晶石类矿物的选矿工艺及理论述评. 国外金属矿选矿,1993,(12):8～11

地信网论坛
BBS.35001.COM

25 Manser R M. 硅酸盐矿物的浮选. 国外金属矿选矿,1979,(7):20～37;1979,(8):7～23

26 李筱晶,袁楚雄,袁继祖. 红柱石浮选特性及捕收剂作用机理研究. 武汉工业大学学报,1993,15(2):63～67

27 袁楚雄,李筱晶,袁继祖. 红柱石和石英的浮选分离研究. 非金属矿,1992(增刊),74～78

28 Choi H S, Oh J J. J. Inst. Min. Metall. Japan,1965,81:614～620

29 翁达,周灵初. 红柱石浮选药剂的选择及其作用. 武汉冶金科技大学学报,1998,21(1):1～4

30 阿列克谢耶夫 B C. 蓝晶石矿选矿理论与实践,1976

31 Полькин. Флотация руд редких металлов и олова. Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу. Москва,1960

32 崔广仁编. 稀有金属选矿. 北京:冶金工业出版社,1975

33 Iwasaki I, Cooke S R B, Choi H S. Trans. AIME,1961,220:394～395

34 姜有才等. 红柱石矿可浮性的研究. 国外金属矿选矿,1983,(3):21

35 吕永信,辛伟中,李金荣. 概论锂辉石和绿柱石矿石浮选理论与实践. 有色金属(月刊),1965,(6):14～18

36 Fuerstenau M C et al. The role of iron in the flotation of some silicates. Trans. Soc. Min. Eng. AIME, 1966, 235: 321～328

37 Viswanathan K V et al. The role of inorganic irons in the flotation of beryl. Trans. Soc. Min. Eng. AIME, 1965, 3:282～286

38 李毓康. 含绿柱石、锂辉石矿石浮选分离工艺及"三碱"调整剂作用机理的研究. 国外金属矿选矿,1991,(7,8):89～96

39 Fuerstenau D W. 用物理吸附的捕收剂浮选氧化矿和硅酸盐矿物. 国外金属矿选矿,1980,(5):40～58

40 Fuerstenau M C, Palmer B R, Flotation E. AIME. New York,1,Chap. 1976,7,148～196

41 方和平,肖玉菊,罗亚田. 夕线石和白云母浮选分离研究. 矿产综合利用,1996,(1):16～19

42 Palmer B R, Gutierrez B, Fuerstenau M C. Trans. AIME,1975,258:257～263

43 郭梦熊,王续良. 药剂对滑石浮选的影响. 非金属矿,1990,(2):20～23,24

44 东乃良,崔保宾等. 叶蛇纹石浮选特性及其抑制机理探讨. 北京矿冶研究总院院报,1984,(3):31～36

45 郭吕槐,胡熙庚. 蛇纹石矿泥对金川含镍黄铁矿浮选特性的影响. 中南矿冶学院,1983,6

46 郭长阁等. 蚀变及氧化作用在难选硫化镍矿石浮选过程中的某些影响. 长沙矿冶

地信网论坛
BBS.35001.COM

研究院,1980.6
47 臼井进之助. 浮选物理化学,国外金属矿选矿,1981,(1):1～11
48 雷东升,许时. 夕线石和石英浮选分离研究. 化工矿山技术,1995,24(1):34～36
49 关明久. 新药剂在长石矿浮选中的应用研究. 矿产综合利用,1990,(4):12～15
50 Cases J M. Trans. AIME,1970,247:123～127
51 孙传尧,吕永信. 用络合侵蚀浮选法分离霓石和铁矿物. 有色金属(季刊),1992,(1)
52 曹明礼,袁继祖,袁楚雄. 硅灰石与透辉石的浮选分离研究. 非金属矿,1995,(3):20～22
53 毛钜凡,程卫泉. 硅灰石与方解石的浮选分离研究. 矿冶工程,1991,11(2):43～47
54 Somasundaran P,Healy T W, Fuerstenau D W. J. Phy. Chem.1964, 68,3562
55 埃尔萨尔麦伟 M S 等. 石英与长石浮选分离的新药剂制度. 国外金属矿选矿,1997,(9):23～28
56 王栋知,张强等. 石英和长石的浮选分离研究——无氟浮选工艺研究之一. 国外金属矿选矿,1983,(2):30～39
57 阳离子的硅石浮选. 国外金属矿选矿, 1977,(12):35～40

地信网论坛
BBS.35001.COM

6 多价金属阳离子对硅酸盐矿物浮游性的影响及作用机理

正如第5章所述，对于表面纯净的各类硅酸盐矿物而言，在无活化剂及抑制剂作用下，在阴离子捕收剂浮选体系中，尽管不同结构类型的硅酸盐矿物可浮性存在一定差异，例如岛状结构硅酸盐矿物可浮性略高，架状和层状硅酸盐矿物可浮性很差，但就整体上而言，可浮性大都不高。调整pH值或调整捕收剂的用量，对两种特定的矿物，可实现有限的选择性分离。其次，在阳离子捕收剂浮选体系中，由于各类结构的硅酸盐矿物零电点普遍较低，在较广泛的pH值范围内矿物表面普遍带负电，因此，以静电力吸附为主的阳离子捕收剂一般对各类硅酸盐矿物均具有很高的捕收能力，尽管适当调整pH值范围或调整阳离子捕收剂的用量可实现一两种特定矿物的浮选分离，但如同使用阴离子捕收剂一样分离的选择性很有限。另一方面，在工业浮选的实际条件下，硅酸盐矿物表面不可能保持纯净状态；在成矿条件下由于区域地球化学因素的影响，或者在湿式磨矿过程中由于受到铁或外来金属阳离子的作用，因此都可以使原本纯净的矿物表面不可避免地遭受铁或其他金属阳离子的外来污染。

此外，在工业浮选过程中，矿浆中总会存在一些“难免离子”，包括某些金属离子或无机阴离子，有时甚至还有有机离子。这些外来的污染或难免离子的影响，使原本纯净的矿物表面和纯净矿物表面所形成的自然可浮性以及有限的分离选择性面目皆非。因而国内外公认，硅酸盐矿物浮选是浮选领域的难题，其难点就在于此。于是，一个重要的课题也就产生了，这就是如何人为地调整与控制矿浆中的各类金属阳离子或无机阴离子的组分，达到化害为利实现选择性分离的目的，硅酸盐矿物浮选的成败也在于此。

地信网论坛
BBS.35001.COM

在阴离子捕收剂浮选体系中，多价金属阳离子对硅酸盐矿物存在活化与抑制双重作用。在适当的浓度范围内，多价金属阳离子能在矿物表面吸附，并成为矿物吸附阴离子捕收剂的活性点，通过这些多价金属阳离子的"活化桥梁"作用使矿物可浮性提高，故此时多价金属阳离子表现为对矿物产生活化作用。当溶液中存在过量的多价金属阳离子时，这些金属阳离子能与捕收剂生成难溶沉淀，不仅消耗部分捕收剂，而且也使捕收剂失去与矿物表面作用的机会，从而对矿物产生抑制作用。

在阳离子捕收剂浮选体系中，多价金属阳离子对矿物的浮选起抑制作用。多价金属阳离子能使矿物与矿浆形成的固-液界面层内捕收剂离子的浓度降低，从而减弱了阳离子捕收剂对矿物的捕收作用。

本章将较全面阐述作者及国内外学者在硅酸盐矿物浮选领域有关多价金属阳离子对不同浮选体系中矿物可浮性影响的研究成果，并结合金属离子的溶液化学，阐述多价金属阳离子对硅酸盐矿物的活化和抑制作用机理。

6.1 油酸钠浮选体系中多价金属阳离子的活化作用

前已论述，阴离子捕收剂是硅酸盐矿物浮选的常用药剂，油酸及其钠盐作为该类捕收剂的一个典型，常用于浮选研究中。在该浮选体系中，在适当的用量范围内多价金属阳离子对硅酸盐矿物的浮选均具有活化作用。关于这方面的研究国内外的学者都做过大量的工作。作者针对取自新疆可可托海稀有金属矿的五类九种硅酸盐矿物，系统研究了 Ca^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}等金属阳离子对矿物的活化作用。此外，结合作者其他研究工作及国内外学者的研究成果得出了金属阳离子活化硅酸盐矿物的一些基本规律。

在油酸钠浮选(油酸钠用量：160mg/L)体系中，Ca^{2+}、Pb^{2+}、

地信网论坛
BBS.35001.COM

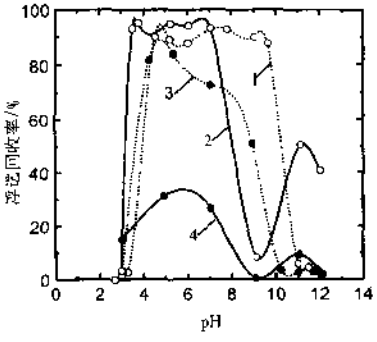


图 6-1　油酸钠浮选体系中 Ca^{2+} 对岛状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 铁铝石榴子石，不加活化剂；2. 铁铝石榴子石，$CaCl_2$ 40mg/L；3. 蓝晶石，不加活化剂；4. 蓝晶石，$CaCl_2$ 40mg/L

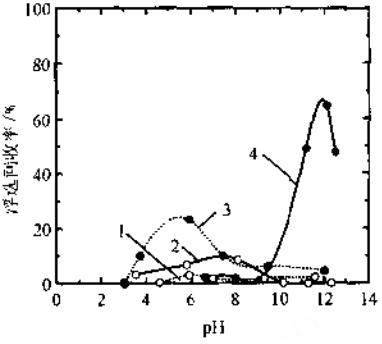


图 6-2　油酸钠浮选体系中 Ca^{2+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂云母(层状)，不加活化剂；2. 锂云母，$CaCl_2$ 40mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加活化剂；4. 绿柱石，$CaCl_2$ 40mg/L

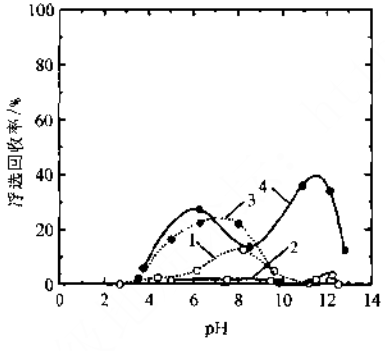


图 6-3　油酸钠浮选体系中 Ca^{2+} 对链状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂辉石(单链)，不加活化剂；2. 锂辉石，$CaCl_2$ 40mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加活化剂；4. 普通角闪石，$CaCl_2$ 40mg/L

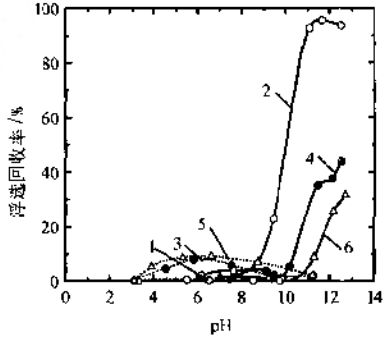


图 6-4　油酸钠浮选体系中 Ca^{2+} 对架状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 石英，不加活化剂；2. 石英，$CaCl_2$ 40mg/L；3. 微斜长石，不加活化剂；4. 微斜长石，$CaCl_2$ 40mg/L；5. 叶钠长石，不加活化剂；6. 叶钠长石，$CaCl_2$ 40mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

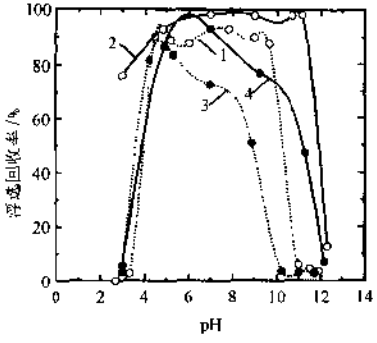


图 6-5 油酸钠浮选体系中 Pb^{2+} 对岛状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 铁铝石榴子石，不加活化剂；2. 铁铝石榴子石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；3. 蓝晶石，不加活化剂；4. 蓝晶石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L

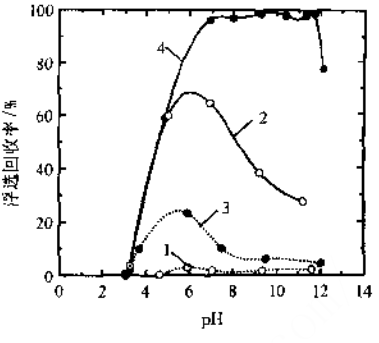


图 6-6 油酸钠浮选体系中 Pb^{2+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂云母(层状)，不加活化剂；2. 锂云母，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加活化剂；4. 绿柱石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L

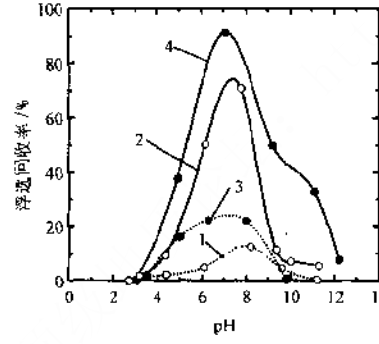


图 6-7 油酸钠浮选体系中 Pb^{2+} 对链状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂辉石(单链)，不加活化剂；2. 锂辉石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加活化剂；4. 普通角闪石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L

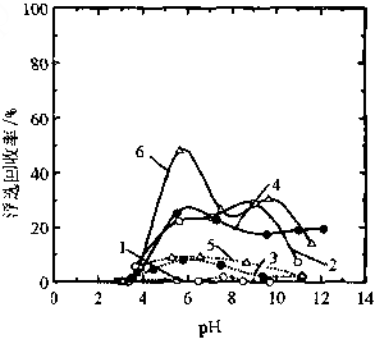


图 6-8 油酸钠浮选体系中 Pb^{2+} 对架状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 石英，不加活化剂；2. 石英，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；3. 微斜长石，不加活化剂；4. 微斜长石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；5. 叶钠长石，不加活化剂；6. 叶钠长石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

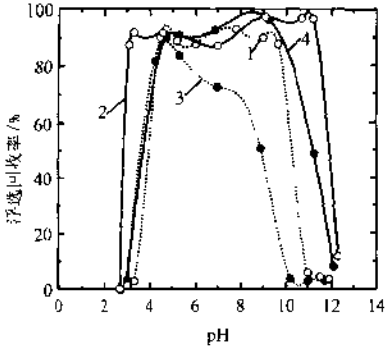


图 6-9 油酸钠浮选体系中 Cu^{2+} 对岛状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 铁铝石榴子石，不加活化剂；2. 铁铝石榴子石，$CuCl_2$ 40mg/L；3. 蓝晶石，不加活化剂；4. 蓝晶石，$CuCl_2$ 40mg/L

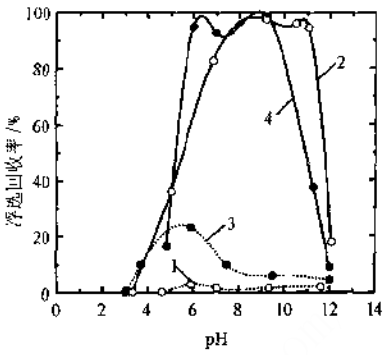


图 6-10 油酸钠浮选体系中 Cu^{2+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂云母(层状)，不加活化剂；2. 锂云母，$CuCl_2$ 40mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加活化剂；4. 绿柱石，$CuCl_2$ 40mg/L

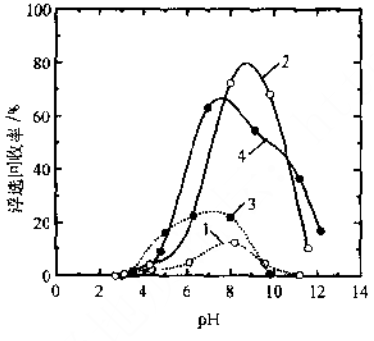


图 6-11 油酸钠浮选体系中 Cu^{2+} 对链状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂辉石(单链)，不加活化剂；2. 锂辉石，$CuCl_2$ 40mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加活化剂；4. 普通角闪石，$CuCl_2$ 40mg/L

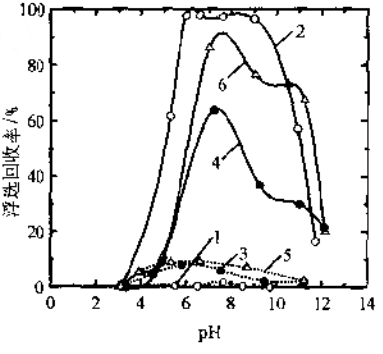


图 6-12 油酸钠浮选体系中 Cu^{2+} 对架状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 石英，不加活化剂；2. 石英，$CuCl_2$ 40mg/L；3. 微斜长石，不加活化剂；4. 微斜长石，$CuCl_2$ 40mg/L；5. 叶钠长石，不加活化剂；6. 叶钠长石，$CuCl_2$ 40mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

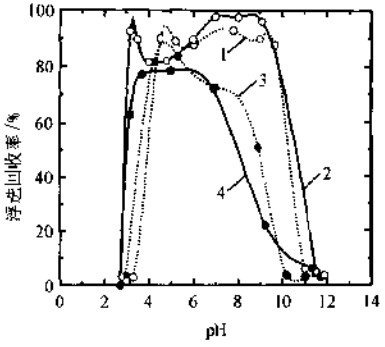


图 6-13　油酸钠浮选体系中 Fe^{2+} 对岛状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 铁铝石榴子石，不加活化剂；2. 铁铝石榴子石，$FeSO_4$ 40mg/L；3. 蓝晶石，不加活化剂；4. 蓝晶石，$FeSO_4$ 40mg/L

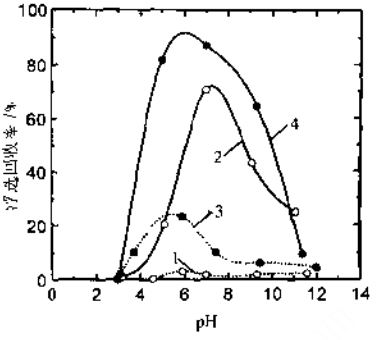


图 6-14　油酸钠浮选体系中 Fe^{2+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 钾云母(层状)，不加活化剂；2. 锂云母，$FeSO_4$ 40mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加活化剂；4. 绿柱石，$FeSO_4$ 40mg/L

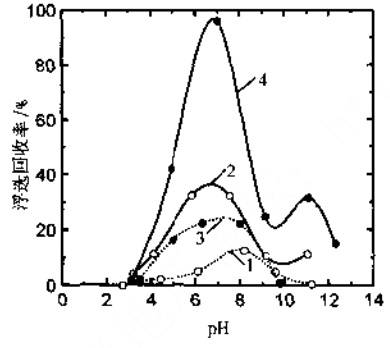


图 6-15　油酸钠浮选体系中 Fe^{2+} 对链状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂辉石(单链)，不加活化剂；2. 锂辉石，$FeSO_4$ 40mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加活化剂；4. 普通角闪石，$FeSO_4$ 40mg/L

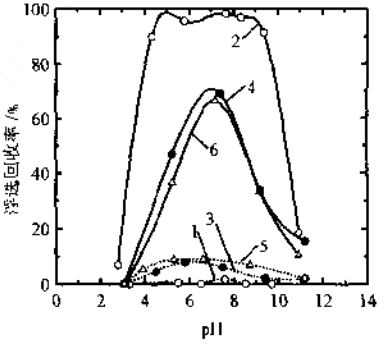


图 6-16　油酸钠浮选体系中 Fe^{2+} 对架状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 石英，不加活化剂；2. 石英，$FeSO_4$ 40mg/L；3. 微斜长石，不加活化剂；4. 微斜长石，$FeSO_4$ 40mg/L；5. 叶钠长石，不加活化剂；6. 叶钠长石，$FeSO_4$ 40mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

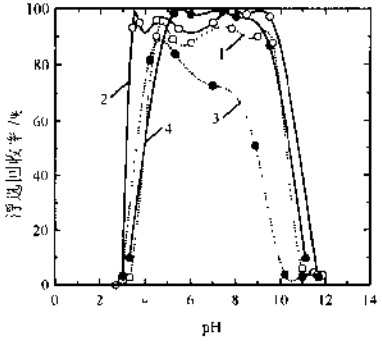


图 6-17　油酸钠浮选体系中 Fe^{3+} 对岛状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 铁铝石榴子石，不加活化剂；2. 铁铝石榴子石，$FeCl_3$ 20mg/L；3. 蓝晶石，不加活化剂；4. 蓝晶石，$FeCl_3$ 20mg/L

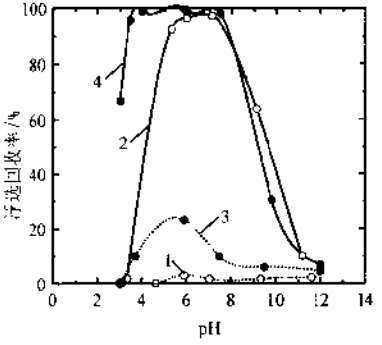


图 6-18　油酸钠浮选体系中 Fe^{3+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂云母(层状)，不加活化剂；2. 锂云母，$FeCl_3$ 20mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加活化剂；4. 绿柱石，$FeCl_3$ 20mg/L

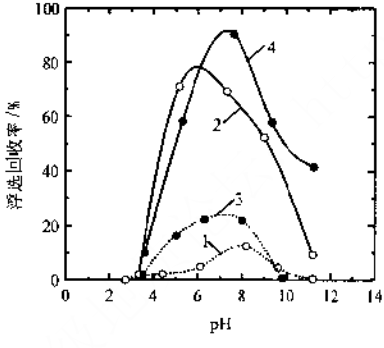


图 6-19　油酸钠浮选体系中 Fe^{3+} 对链状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂辉石(单链)，不加活化剂；2. 锂辉石，$FeCl_3$ 20mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加活化剂；4. 普通角闪石，$FeCl_3$ 20mg/L

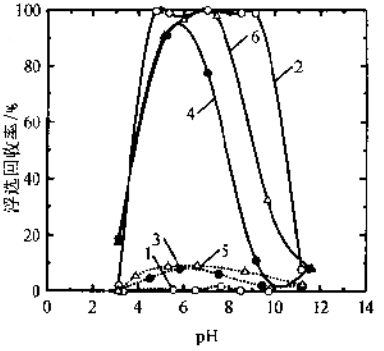


图 6-20　油酸钠浮选体系中 Fe^{3+} 对架状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 石英，不加活化剂；2. 石英，$FeCl_3$ 20mg/L；3. 微斜长石，不加活化剂；4. 微斜长石，$FeCl_3$ 20mg/L；5. 叶钠长石，不加活化剂；6. 叶钠长石，$FeCl_3$ 20mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

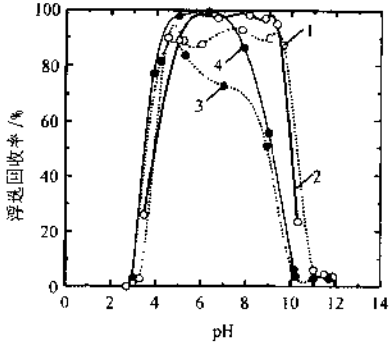


图 6-21　油酸钠浮选体系中 Al^{3+} 对盘状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 铁铝石榴子石，不加活化剂；2. 铁铝石榴子石，$AlCl_3$ 20mg/L；3. 蓝晶石，不加活化剂；4. 蓝晶石，$AlCl_3$ 20mg/L

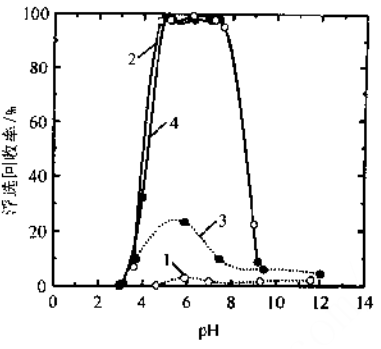


图 6-22　油酸钠浮选体系中 Al^{3+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 钾云母(层状)，不加活化剂；2. 锂云母，$AlCl_3$ 20mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加活化剂；4. 绿柱石，$AlCl_3$ 20mg/L

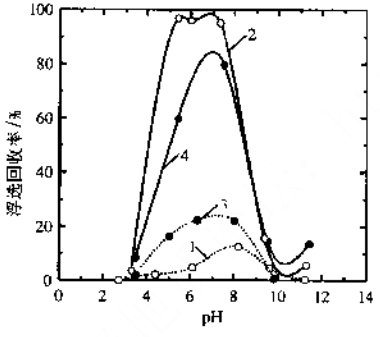


图 6-23　油酸钠浮选体系中 Al^{3+} 对链状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 锂辉石(单链)，不加活化剂；2. 锂辉石，$AlCl_3$ 20mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加活化剂；4. 普通角闪石，$AlCl_3$ 20mg/L

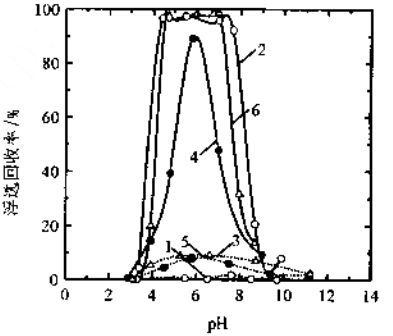


图 6-24　油酸钠浮选体系中 Al^{3+} 对架状结构硅酸盐矿物的活化作用

1. 石英，不加活化剂；2. 石英，$AlCl_3$ 20mg/L；3. 微斜长石，不加活化剂；4. 微斜长石，$AlCl_3$ 20mg/L；5. 叶钠长石，不加活化剂；6. 叶钠长石，$AlCl_3$ 20mg/L

地信网论坛 BBS.35001.COM

表 6-1 油酸钠浮选体系中多价金属阳离子对硅酸盐矿物的活化作用结果

		铁铝石榴子石（岛状）	蓝晶石（岛状）	绿柱石（环状）	锂云母（层状）	锂辉石（单链）	普通角闪石(双链）	石英（架状）	微斜长石（架状）	叶钠长石（架状）
40mg/L	活化适宜 pH 值范围	10.5～12	10～12	11～11.5	无	11.5～12	10～12.5	10～13	10.5～13	11.5～13
$CaCl_2$	最佳回收率及 pH 值	50.5(11.1)	9.5(11.1)	65.0(12.0)	无	4.0(12.0)	40.0(11.5)	96.0(11.5)	44.0(12.5)	32.0(12.7)
10mg/L	活化适宜 pH 值范围	5～12	5～7	6～12	4～8	6～8.5	5～9	6～10	5～8	4.5～7
$Pb(NO_3)_2$	最佳回收率及 pH 值	99.0(7～12)	97.0(6.0)	98.0(7～11.5)	68.0(6.0)	74.0(7.5)	92.0(7.0)	30.0(9.0)	28.0(6.0)	48.0(6.0)
40mg/L	活化适宜 pH 值范围	3～12	7.5～10	6～10	7～12	7～11	6～10	5.5～10	6～9	6～11.5
$CuCl_2$	最佳回收率及 pH 值	96.0(9.0)	98.0(8.5)	99.0(9.5)	98.0(9.0)	80.0(8.6)	67.0(7.5)	98.0(6～9)	64.0(7.5)	92.0(7.6)
40mg/L	活化适宜 pH 值范围	3～4.5，6.5～9.5	3～4	4～9	6.5～9	5.5～8	5～8.5	4～10.5	5～9	5～9
$FeSO_4$	最佳回收率及 pH 值	99.0(7～9)	7.0(3.5)	93.0(6.0)	72.0(7.5)	37.0(6.5)	96.0(6.8)	97.0(5～9)	70.0(7.0)	66.0(7.0)
20mg/L	活化适宜 pH 值范围	3.4～10.2	4.6～9.8	3.1～8.3	4.8～8.4	4～9	6.2～8.3	4.1～9.9	4.8～6.8	4.8～8.3
$FeCl_3$	最佳回收率及 pH 值	99.0(8～10)	99.0(4～8)	98.0(6～7)	99(3.5～8)	76.0(6.0)	90.0(7.2)	100(5～9)	99.0(6～8)	95.0(6.0)
620mg/L	活化适宜 pH 值范围	4.7～10	3.5～8.5	4～8.5	4～8.5	4～8	6～8	4～8	5～7	4～8
$AlCl_3$	最佳回收率及 pH 值	99.0(6～9)	99.0(5～7)	99.0(5～7)	99.0(5～7)	96.0(5～7)	82.0(7.0)	98(4.5～7)	90.0(6.0)	98.0(4.5～7)

地信网论坛
BBS.35001.COM

Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}和Al^{3+}对分属五大结构类型的九种硅酸盐矿物的活化作用如图6-1～图6-24所示。从这些曲线得出多价金属阳离子对硅酸盐矿物活化作用的适宜pH值范围及最佳浮选回收率如表6-1所示。从表6-1可知，在油酸钠浮选体系中所试验的金属阳离子对硅酸盐矿物均具有不同程度的活化作用，Ca^{2+}对硅酸盐矿物活化的适宜介质条件是pH＝10～13的强碱性条件，Pb^{2+}对硅酸盐矿物的活化作用发生在弱酸性及中性条件，Cu^{2+}在弱碱性条件下对硅酸盐矿物具有最好的活化作用，Fe^{2+}在近中性区域具有较好的活化作用，Fe^{3+}、Al^{3+}在酸性条件至弱碱性条件下对硅酸盐矿物均具有较强的活化作用。

多价金属阳离子对硅酸盐矿物的活化作用强弱与矿物的结构类型及种类有关。Ca^{2+}对架状结构矿物石英和环状结构矿物绿柱石具有很好的活化作用，对层状矿物锂云母及岛状结构矿物蓝晶石的活化作用较差，对其余矿物具有一定的活化作用；Pb^{2+}对岛状、环状及双链结构矿物具有很强的活化作用，对层状及单链结构矿物的活化作用次之，对架状结构矿物的活化作用最差；Cu^{2+}除了对链状及架状结构矿物微斜长石的活化作用稍差以外，对其余结构矿物均具有很好的活化作用；Fe^{2+}对铁铝石榴子石(岛状)、绿柱石(环状)、普通角闪石(双链)及石英(架状)具有很好的活化作用，对单链结构矿物锂辉石的活化作用较差，对其余矿物的活化作用适中；Fe^{3+}除了对单链的锂辉石活化作用略低外，对其他各种结构的矿物均有强烈的活化作用；Al^{3+}对岛状结构矿物具有强活化作用的pH值范围最宽，除了对双链结构矿物普通角闪石的活化作用略低外，对其他硅酸盐矿物的活化作用均较强。

相对比较，多价金属阳离子的活化能力大致为，高价金属阳离子的活化能力强于低价金属阳离子，高价金属阳离子中Fe^{3+}的活化能力稍强于Al^{3+}，在二价金属阳离子中，所试验的四种金属阳离子活化能力大小排序为：$Cu^{2+}>Fe^{2+}>Pb^{2+}>Ca^{2+}$。

如前所述，作者曾用油酸钠浮选纯净的霓石，结果表明在pH＝3～12广泛的区域内霓石不具有浮游性。但是，当加入多价金属

地信网论坛
BBS.35001.COM

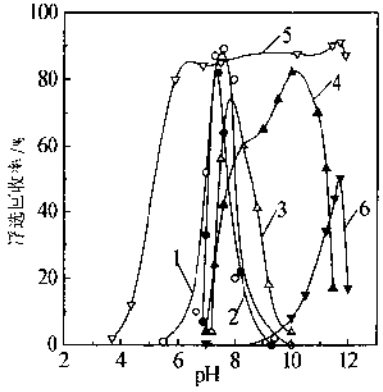


图 6-25　不同 pH 值下各种金属阳离子对霓石的活化作用

1. $FeCl_3$ 20mg/L；2. $Al_2(SO_4)_3$ 20mg/L；3. $ZnSO_4$ 20mg/L；
4. $MgCl_2$ 140mg/L；5. $Pb(NO_3)_2$ 20mg/L；6. $CaCl_2$ 140mg/L

阳离子时，霓石均受到强烈的活化，浮游性剧增。图 6-25 表明了作者用金属阳离子活化霓石的研究结果。研究表明，Pb^{2+}的活化能力最强，在 pH 值为 5～12 的广泛区域内可使霓石的回收率达 90%以上，Fe^{3+}的活化能力次之，仅在 pH 值为 7～8 的窄区间内强烈地活化霓石，Zn^{2+}、Ca^{2+}的活化能力相对较低，Mg^{2+}、Ca^{2+}的活化能力分别在弱碱性和强碱性条件下才能显示出来。

国外有人针对石英在油酸(钠)浮选体系中的可浮性，考察了多价金属阳离子对石英的活化作用。图 6-26 为多价金属阳离子活化石英时油酸用量与溶液 pH 值的关系[1]，可见对于每一种阳离子都有一定的活化石英的 pH 值范围。对于 Ca^{2+}、Mg^{2+}仅在强碱性介质中活化石英，而对于 Fe^{3+}、Fe^{2+}、Al^{3+}在中性的介质 pH 值范围内使石英活化。上述研究结果与作者的研究基本一致。另外，沃络娃 M 儿和爱格列斯 M A[2]通过试验得出浓度为 1.4×10^{-4} mol/L 的 Fe^{3+}活化石英最强烈是在 pH=4.7～6.3 时，用 Al^{3+}(6×10^{-5}mol/L)活化石英的最好条件是在 pH=6.8 时；浓度为 1.7×10^{-4}mol/L 的 Ca^{2+}在 pH 值为 9.3 的介质中不能活化石英。这些结果也与图 6-26 的结果相类似。

地信网论坛
BBS.35001.COM

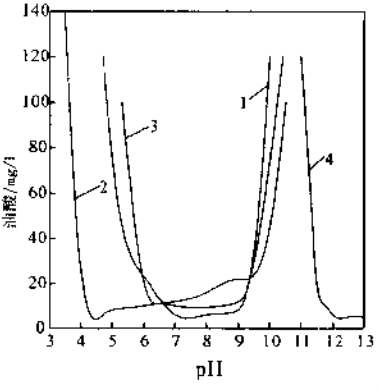


图 6-26　多价金属盐活化石英的 pH 范围

1. 硫酸铝；2. 氯化铁；3. 硫酸亚铁；4. 氯化钙、氯化镁

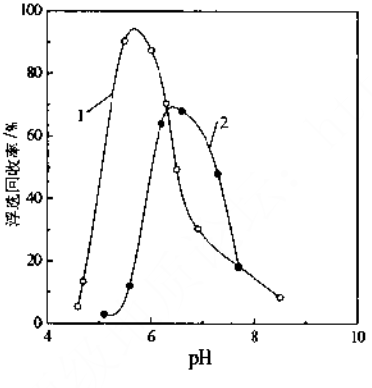


图 6-27　不同 pH 值下 Al^{3+} 对矿物的活化作用

油酸钠：0.5mg/g，$AlCl_3$：0.15mg/g

1. 蓝晶石；2. 石英

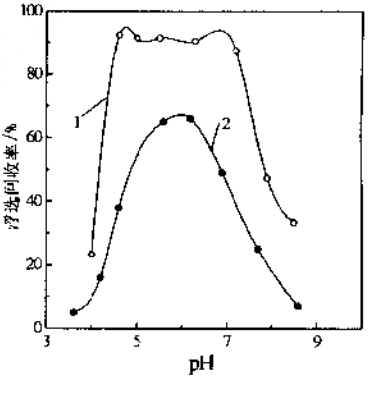


图 6-28　不同 pH 值下 Al^{3+} 对矿物的活化作用

油酸钠：0.5mg/g，$AlCl_3$：0.2mg/g

1. 红柱石；2. 石英

在油酸钠浮选体系中多价金属阳离子对蓝晶石类矿物及伴生矿物的活化作用，有很多文献报道。如针对蓝晶石、红柱石和夕线

地信网论坛
BBS.35001.COM

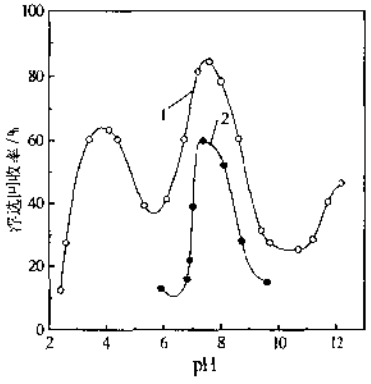


图 6-29　不同 pH 值下 Al^{3+} 对矿物的活化作用

油酸钠：0.8mg/g，$AlCl_3$：0.2mg/g

1. 夕线石；2. 石英

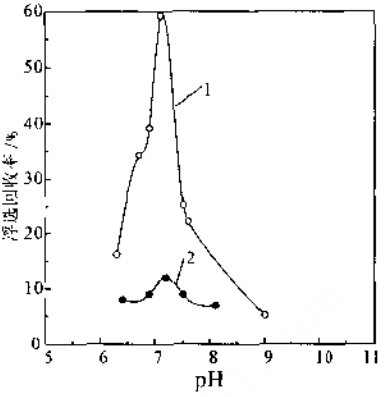


图 6-30　不同 pH 值下 Ca^{2+} 对矿物的活化作用

油酸钠：0.5mg/g，$CaCl_2$：0.075mg/g

1. 蓝晶石；2. 石英

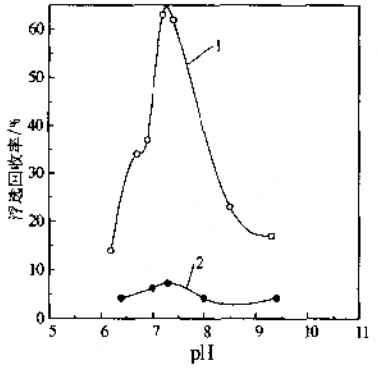


图 6-31　不同 pH 值下 Mg^{2+} 对矿物的活化作用

油酸钠：0.5mg/g，$MgCl_2$：0.075mg/g

1. 蓝晶石；2. 石英

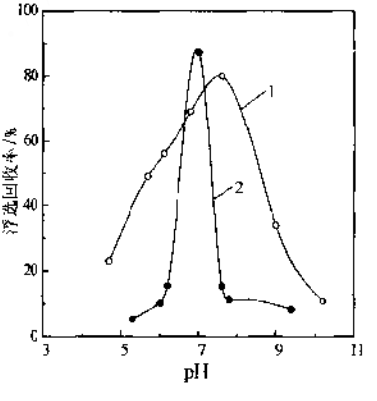


图 6-32　不同 pH 值下 Fe^{3+} 对矿物的活化作用

油酸钠：0.5mg/g，$FeCl_3$：0.15mg/g

1. 蓝晶石；2. 石英

石与石英的浮选分离问题，有文献[3]报道了一定量 $AlCl_3$ 作用下，不同介质 pH 值对蓝晶石类矿物与石英浮选分离的影响，如图

地信网论坛
BBS.35001.COM

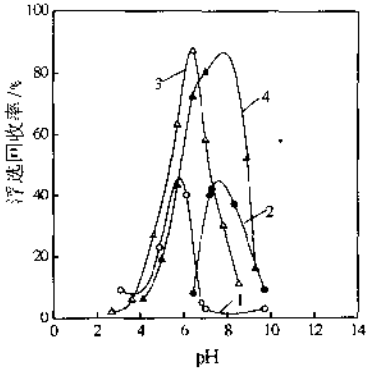


图 6-33　油酸钠浮选体系中金属离子对蓝晶石可浮性的影响

1. Ca^{2-}；2. Mg^{2+}；3. Al^{3+}；4. Fe^{3+}

6-27、图 6-28 和图 6-29 所示。可见 Al^{3+} 在弱酸性和近中性条件下对蓝晶石、红柱石、夕线石和石英均具有较好的活化作用，且三种矿物的可浮性相近，无法进行浮选分离。毛钜凡等[4]还研究了油酸钠浮选体系中 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+} 对蓝晶石和石英浮选的影响，如图 6-30～图 6-32 所示。可见 Ca^{2+}、Mg^{2+} 对蓝晶石浮选回收率的影响有相似规律，Fe^{3+} 对石英有强烈的活化作用。蓝晶石最佳浮选 pH 值在 7.0 左右，pH 值进一步降低或升高，回收率都急剧下降。石英浮选的最佳 pH 值为 6～7，pH 值的进一步降低或升高，回收率都急剧下降。董宏军等[5]也研究了 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+} 四种金属离子浓度均为 1×10^{-4}mol/L 时，蓝晶石-油酸钠体系浮选行为与 pH 值的关系，如图 6-33 所示。可见，四种金属离子对该体系浮选行为的影响分为两类：Al^{3+} 和 Fe^{3+} 两种三价离子对蓝晶石起活化作用；Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 两种二价离子对蓝晶石的活化作用不明显。用回收率大小为标准，金属离子对蓝晶石浮选的活化顺序为：$Al^{3+}>Fe^{3+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$。研究表明在蓝晶石最大浮选区域，三价金属离子的沉淀物对蓝晶石-油酸钠体系的浮选行为有重要影响。图6-34为金属离子浓度对蓝晶石浮选行为的影响。可见 Al^{3+}、Fe^{3+} 对蓝晶石的活化作用有一最佳浓度，过量的金属离子会因消

地信网论坛
BBS.35001.COM

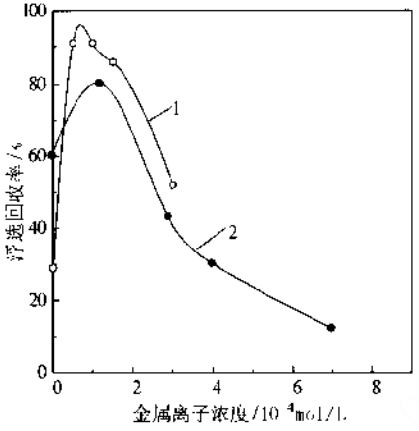


图 6-34　金属离子浓度对蓝晶石可浮性的影响(油酸钠:5×10^{-4}mol/L)
1. Al^{3+},pH=6.4～6.6;2. Fe^{3+},pH=7.1～7.3

耗捕收剂而起抑制作用。Al^{3+}对蓝晶石的活化作用大于Fe^{3+}。针对红柱石和石英的浮选分离,李筱晶等[6~8]研究了Al^{3+}、Fe^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}对红柱石和石英浮选分离的影响,如图6-35～图6-38所示。由图可见,Ca^{2+}、Mg^{2+}浓度对红柱石和石英的浮选影响不大,此时红柱石的浮选回收率仍在80%以上,石英的回收率仍在20%左右;Fe^{3+}对石英有明显的活化作用。随Fe^{3+}浓度的增大,红柱石与石英的分离越来越困难,当Fe^{3+}浓度达到4×10^{-4}mol/L时,红柱石与石英很难分离。Al^{3+}对石英也具有明显的活化作用,当浓度增大到一定量后对红柱石有明显的抑制作用,当Al^{3+}浓度达到4×10^{-4}mol/L时,石英几乎完全浮起。因此Fe^{3+}、Al^{3+}的活化作用对红柱石和石英的浮选分离造成不利影响,仅在两种金属离子用量低时才有一定的选择性。对夕线石和石英的浮选分离,文献[9]报道了Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}对夕线石和石英浮选分离的影响,如图6-39～图6-42所示。可见,几种金属离子对夕线石和对石英均起活化作用,且不同金属离子有不同的最佳活化pH值范围,Ca^{2+}为pH≥11.8,Mg^{2+}为pH≥11.0,Fe^{3+}为

地信网论坛
BBS.35001.COM

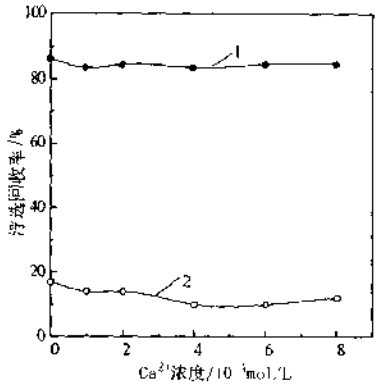


图 6-35 Ca^{2+}浓度对红柱石与石英浮游性的影响

pH=6.8，油酸钠：4.5×10^{-4}mol/L

1. 红柱石；2. 石英

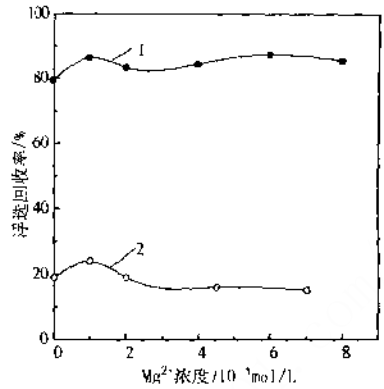


图 6-36 Mg^{2+}浓度对红柱石与石英浮游性的影响

pH=6.8，油酸钠：4.5×10^{-4}mol/L

1. 红柱石；2. 石英

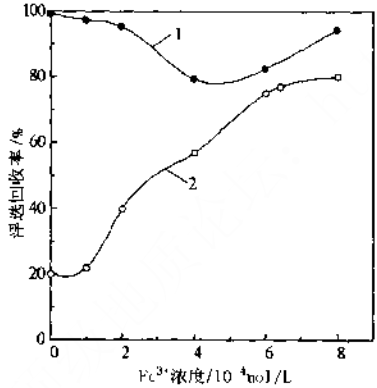


图 6-37 Fe^{3+}浓度对红柱石与石英浮游性的影响

pH=6.8，油酸钠：1.5×10^{-4}mol/L

1. 红柱石；2. 石英

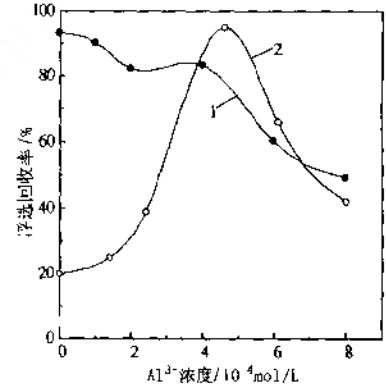


图 6-38 Al^{3+}浓度对红柱石与石英浮游性的影响

pH=6.8，油酸钠：4.5×10^{-4}mol/L

1. 红柱石；2. 石英

pH 值为 3.9～7，Al^{3+}为 pH 值为 2.9～9.8。但总地看，对石英的活化作用比夕线石大。显然，在中性和弱碱性介质中，工业浮选条

地信网论坛
BBS.3S001.COM

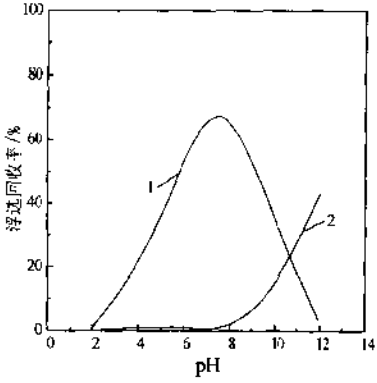


图 6-39 介质 pH 值对 Ca^{2+} 活化矿物的影响

油酸钠浓度：2.27×10^{-4}mol/L；

$CaCl_2$ 浓度：9.32×10^{-5}mol/L

1. 夕线石；2. 石英

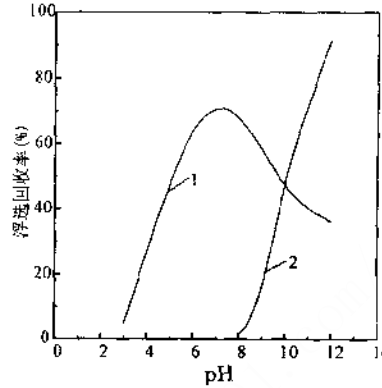


图 6 40 介质 pH 值对 Mg^{2+} 活化矿物的影响

油酸钠浓度：2.27×10^{-4}mol/L；

$MgCl_2$ 浓度：3.34×10^{-5}mol/L

1. 夕线石；2. 石英

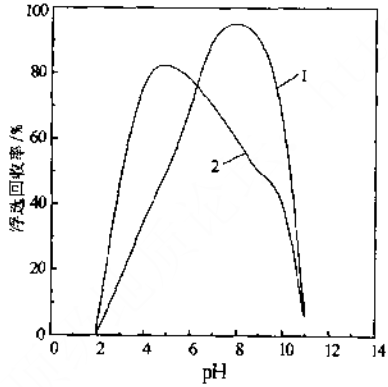


图 6-41 介质 pH 值对 Al^{3+} 活化矿物的影响

油酸钠浓度：2.27×10^{-4}mol/L；

$AlCl_3$ 浓度：4.30×10^{-5}mol/L

1. 夕线石；2. 石英

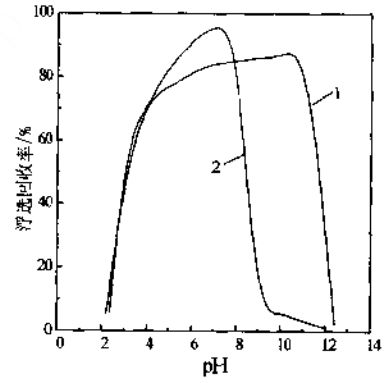


图 6-42 介质 pH 值对 Fe^{3+} 活化矿物的影响

油酸钠浓度：2.27×10^{-4}mol/L；

$FeCl_3$ 浓度：6.36×10^{-5}mol/L

1. 夕线石；2. 石英

地信网论坛
BBS.35001.COM

件下以油酸钠为捕收剂难以分离夕线石和石英的主要原因是矿浆中难免金属离子 Fe^{3+}、Al^{3+} 对石英起活化作用，降低了此两种矿物的可浮性差异。

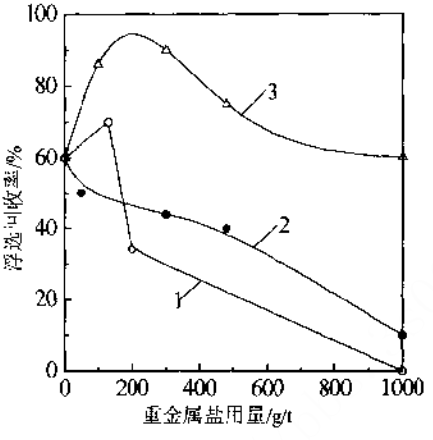


图 6-43　重金属盐的用量对锆石浮选的影响（油酸钠用量：100g/t）
1. $FeCl_3$；2. $CuSO_4$；3. $PbCl_2$

文献[10,11]报道了用油酸钠为捕收剂时，重金属盐类对岛状结构矿物锆石浮选的影响，如图 6-43 所示。可见在油酸钠浮选体系中，少量的 $FeCl_3$ 和 $PbCl_2$ 就活化了锆石的浮选，但随着其用量的增加（大于 200～300g/t）则急剧抑制了锆石的浮选；而 $CuSO_4$ 在较少用量时，就对锆石的浮选起抑制作用。

同样，在硅灰石和石英的浮选分离时，由于矿浆中存在钙镁离子，从而活化了石英的浮选，破坏了浮选分离的选择性，如图 6-44 所示[12]。在自然 pH 值条件下固定油酸钠用量，Ca^{2+} 的用量及介质 pH 值变化对硅灰石浮选的影响结果表明[13]，在自然 pH 值条件下 Ca^{2+} 对硅灰石没有明显的活化作用。但在固定油酸钠及 Ca^{2+} 用量时，介质 pH 值对硅灰石浮选有显著影响。从 pH 值为 7 开始，随着 pH 值的升高，硅灰石的浮游性急剧上升，到 pH＝11～12 时，硅灰石上浮量达到最大值。介质 pH 值对 Mg^{2+} 活化硅灰石的影响与对

地信网论坛
BBS.35001.COM

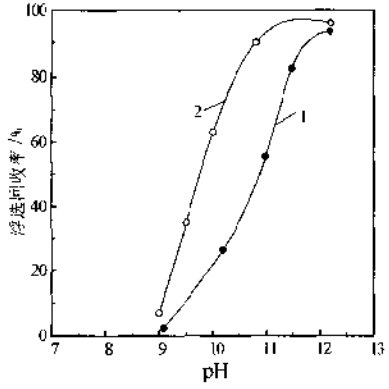


图 6-44 不同 pH 值下 Ca^{2+}(2.5×10^{-4}mol/L)对硅灰石、石英浮游性的影响(油酸钠浓度为 1×10^{-4}mol/L)
1. 硅灰石;2. 石英

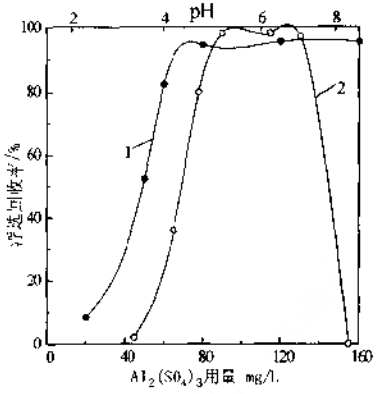


图 6-45 $Al_2(SO_4)_3$ 用量及介质 pH 值对硅灰石浮选的影响
1. 用量;2. pH

Ca^{2+}活化作用的影响基本相似,只是对硅灰石活化的 pH 值较低,并且活化的 pH 值范围也较窄。当 pH=9.5～10 时是硅灰石活化的最高峰,pH 值超过 11 则硅灰石被抑制。Al^{3+}亦能改变硅灰石的可浮性,但其作用条件与 Ca^{2+}、Mg^{2+}作用条件有较大差异。Al^{3+}用量及 pH 值影响试验结果如图 6-45 所示。可见在介质 pH=5～7 时,Al^{3+}加入量为 60～160mg/L 范围内,硅灰石的浮游性最高,当 pH 值超过 7 时,硅灰石浮选又被强烈抑制。在含石榴子石的硅灰石矿石中,矿浆中常会有难免金属离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}等,在油酸钠浮选体系中,Ca^{2+}、Mg^{2+}在 pH 值分别大于 10 和 11 时对硅灰石和石榴子石产生活化作用,Cu^{2+}对硅灰石和石榴子石具有较强的活化作用,但活化浮选的 pH 值范围相接近,难以实现两者分离。Fe^{3+}、Al^{3+}对硅灰石和石榴子石均有较好的活化作用,如图 6-46 和图 6-47 所示[14]。Fe^{3+}存在时石榴子石和硅灰石的最佳浮选 pH 值范围分别为 5～7 和 7.5～9,并在 pH 值为 6 或 9 附近存在最佳分离点。Al^{3+}对钙铁石榴子石的活化作用比钙铁铝石榴子石的强,在 pH 值为 6 和 8.5 时,存在石榴子石与

地信网论坛
BBS.35001.COM

硅灰石的最佳分离点。

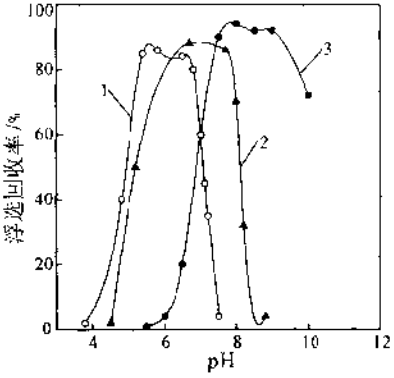


图 6-46　$FeCl_3$ 存在时 pH 值对矿物回收率的影响

$FeCl_3$：3×10^{-4}mol/L；
油酸钠：8×10^{-4}mol/L
1. 钙铁铝石榴子石；2. 钙铁石榴子石；3. 硅灰石

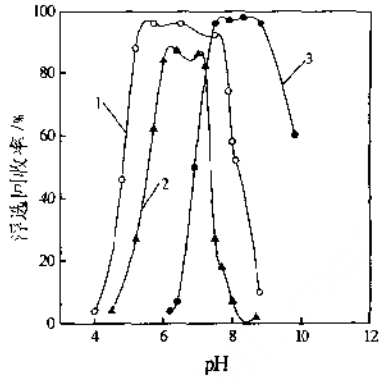


图 6-47　$Al_2(SO_4)_3$ 存在时 pH 值对矿物回收率的影响

$Al_2(SO_4)_3$：2.5×10^{-4}mol/L；
油酸钠：8×10^{-4}mol/L
1. 钙铁石榴子石；2. 钙铁铝石榴子石；3. 硅灰石

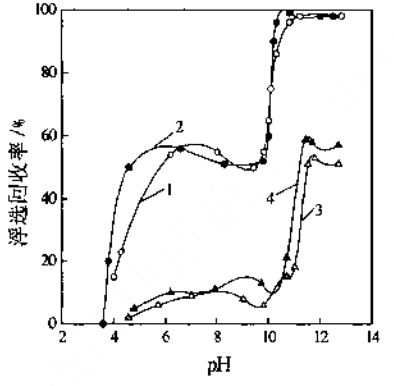


图 6-48　$CaCl_2$ 50mg/L 时，绿柱石、锂辉石浮选回收率与介质 pH 值的关系

1. 绿柱石，油酸钠 60mg/L；2. 绿柱石，油酸钠 100mg/L；3. 锂辉石，油酸钠 60mg/L；4. 锂辉石，油酸钠 100mg/L

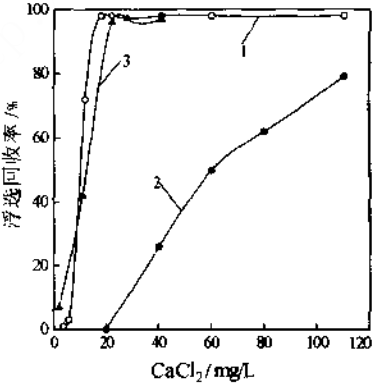


图 6-49　pH 值为 11.55，油酸钠 60 mg/L 时，绿柱石、锂辉石浮选回收率与 $CaCl_2$ 用量的关系

1. 绿柱石，油酸钠 60mg/L；
2. 锂辉石，油酸钠 60mg/L；
3. 绿柱石，油酸钠 20mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

李毓康等[15]的研究表明 Ca^{2+}、Fe^{2+} 存在足以使绿柱石、锂辉石充分活化。当 $CaCl_2$ 用量为 60mg/L 时，在不同用量捕收剂的作用下，Ca^{2+} 的活化作用与介质 pH 值的关系如图 6-48 所示。可见 Ca^{2+} 活化作用与 pH 值关系密切而与捕收剂用量关系不大。绿柱石在 pH 值大于 10，锂辉石在 pH 值大于 11.2 时被活化得相当充分。固定 pH 值为 11.55，油酸钠 60mg/L，Ca^{2+} 浓度对矿物浮选的影响如图 6-49 所示。结果表明，少量的 Ca^{2+} 就可以使绿柱石充分活化，而锂辉石随 Ca^{2+} 浓度的提高逐步被活化，两种矿物受 Ca^{2+} 的活化作用有一定的差异。当 $FeCl_3$ 用量为 8.0mg/L 时，Fe^{3+} 对绿柱石、锂辉石活化作用与 pH 值的关系如图 6-50 所示。可见近中性条件下 Fe^{3+} 对绿柱石和锂辉石均具有较好的活化作用，当油酸钠用量加大时，可扩大锂辉石浮游的 pH 值范围。Fe^{3+} 浓度对浮选的影响如图 6-51 所示，可见两种矿物受 Fe^{3+} 的活化作用有一定的差异。魏克武等[16]的研究表明，在油酸钠浮选体系中，不经多价金属阳离子活化时，高岭石与石英的可浮性均较差。经活化（活化

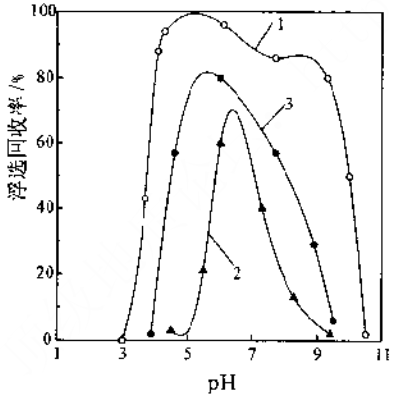


图 6-50 不同 pH 值下 Fe^{3+} 对绿柱石、锂辉石浮选回收率的影响（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$：8mg/L）

1. 绿柱石，油酸钠 20mg/L；
2. 锂辉石，油酸钠 20mg/L；
3. 锂辉石，油酸钠 60mg/L

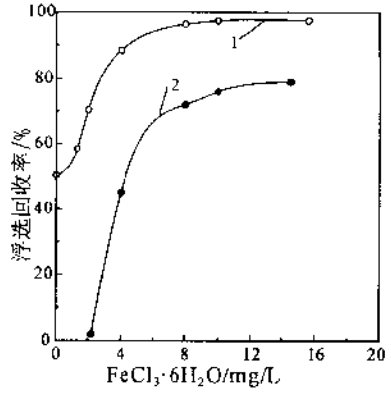


图 6-51 绿柱石、锂辉石浮选回收率与 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的关系

1. 绿柱石，油酸钠 20mg/L；
2. 锂辉石，油酸钠 20mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

剂为 $CaCl_2$、$MgCl_2$、$FeCl_3$ 等)后浮选,石英可浮性得到明显的改善,在 pH 值 10～11.5 范围内,石英浮选回收率可达 90%,而高岭石的回收率仅在 10%～20%。虽然金属离子对两种矿物的活化效果有差异,但当活化离子的浓度增加时,高岭石的浮游率随之升高,两者的浮游差下降,如图 6-52 所示。

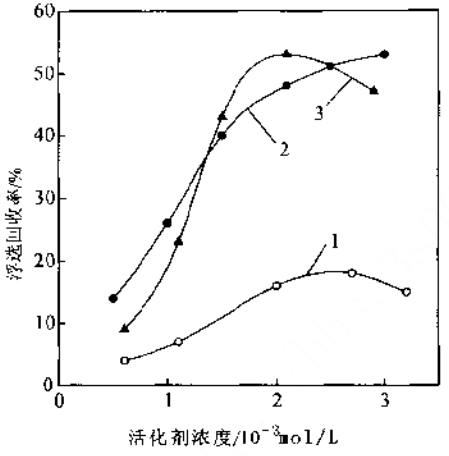


图 6-52 活化剂浓度对高岭石浮选回收率的影响

(pH=11.2,油酸钠用量:2.0×10^{-4}mol/L)

1. $FeCl_3$;2. $CaCl_2$;3. $MgCl_2$

以上的各项研究表明,在适当的用量范围内和适宜的 pH 值条件下,多价金属阳离子一般对各类硅酸盐矿物的浮选均有不同程度的活化作用。因此,在浮选实践中针对不同硅酸盐矿物浮选分离的需要,选择金属阳离子的种类,并控制用量及介质 pH 值,对提高分离的选择性至关重要。

6.2 十二胺浮选体系中多价金属阳离子的抑制作用

作为阳离子捕收剂的一个典型代表,研究硅酸盐矿物浮选时

地信网论坛
BBS.35001.COM

最常用的阳离子捕收剂是十二胺。在该捕收剂浮选体系中，由于多价金属阳离子在矿物表面的吸附提高了矿物表面的正电性，因此影响了捕收剂在矿物表面的吸附，从而对矿物的浮选产生抑制作用。作者在十二胺浮选体系中系统研究了 Ca^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+} 等金属阳离子对分属五类结构的九种硅酸盐矿物的抑制作用，得出了在阳离子捕收剂浮选体系中金属阳离子抑制硅酸盐矿物浮选的一些基本规律。

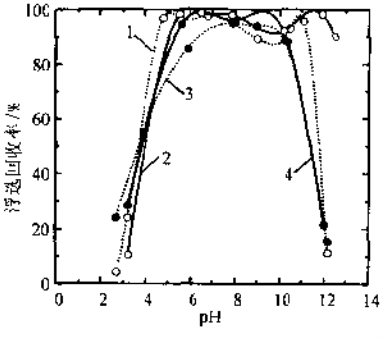


图 6-53　十二胺浮选体系中 Ca^{2+} 对岛状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 铁铝石榴子石，不加抑制剂；2. 铁铝石榴子石，$CaCl_2$ 120mg/L；3. 蓝晶石，不加抑制剂；4. 蓝晶石，$CaCl_2$ 120mg/L

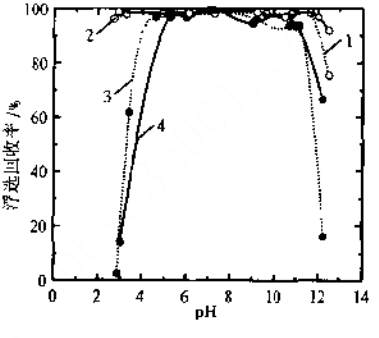


图 6-54　十二胺浮选体系中 Ca^{2+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 锂云母(层状)，不加抑制剂；2. 锂云母，$CaCl_2$ 120mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加抑制剂；4. 绿柱石，$CaCl_2$ 120mg/L

十二胺浮选体系中(十二胺：60mg/L)，Ca^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+} 对各类结构硅酸盐矿物的抑制作用如图 6-53～图 6-64 所示。从以上各图可见，在十二胺浮选体系中 Ca^{2+}、Pb^{2+} 对硅酸盐矿物抑制作用很小，而 Fe^{3+} 对各类结构硅酸盐矿物均产生了抑制作用，并且其抑制作用程度与矿物的结构类型及介质 pH 值有关。在酸性条件下 Fe^{3+} 对硅酸盐矿物的抑制作用较强；Fe^{3+} 对岛状、环状、单链及架状结构矿物叶钠长石的抑制作用较强，对其余结构矿物的抑制作用相对较弱。Ca^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+} 三种金属离子对硅酸盐矿物的抑制能力相比较，二价金属离子 Ca^{2+}、Pb^{2+} 的抑制能力明显弱于三价

地信网论坛
BBS.35001.COM

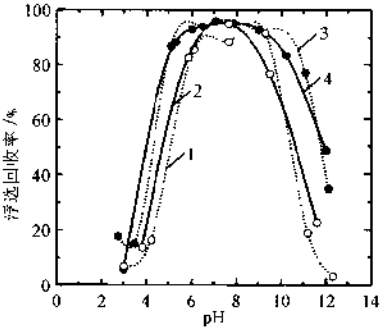


图 6-55　十二胺浮选体系中 Ca^{2+} 对链状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 锂辉石(单链)，不加抑制剂；2. 锂辉石，$CaCl_2$ 120mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加抑制剂；4. 普通角闪石，$CaCl_2$ 120mg/L

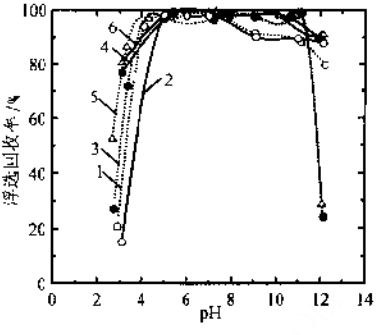


图 6-56　十二胺浮选体系中 Ca^{2+} 对架状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 石英，不加抑制剂；2. 石英，$CaCl_2$ 120mg/L；3. 微斜长石，不加抑制剂；4. 微斜长石，$CaCl_2$ 120mg/L；5. 叶钠长石，不加抑制剂；6. 叶钠长石，$CaCl_2$ 120mg/L

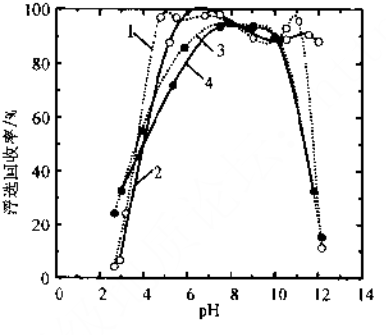


图 6-57　十二胺浮选体系中 Pb^{2+} 对岛状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 铁铝石榴子石，不加抑制剂；
2. 铁铝石榴子石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L；
3. 蓝晶石，不加抑制剂；
4. 蓝晶石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L

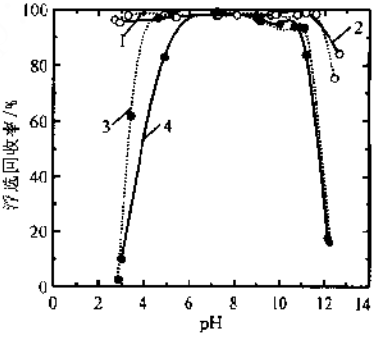


图 6-58　十二胺浮选体系中 Pb^{2+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 锂云母(层状)，不加抑制剂；
2. 锂云母，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L；
3. 绿柱石(环状)，不加抑制剂；
4. 绿柱石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

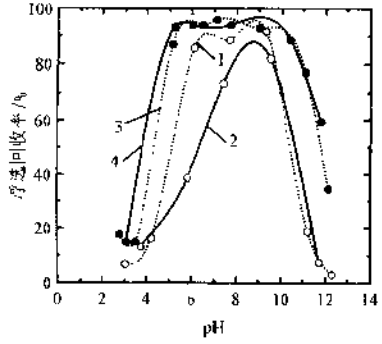


图 6-59　十二胺浮选体系中 Pb^{2+} 对链状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 锂辉石(单链),不加抑制剂;
2. 锂辉石,$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L;
3. 普通角闪石(双链),不加抑制剂;
4. 普通角闪石,$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L

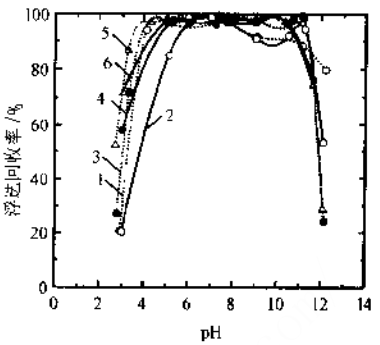


图 6-60　十二胺浮选体系中 Pb^{2+} 对架状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 石英,不加抑制剂;2. 石英,$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L;3. 微斜长石,不加抑制剂;4. 微斜长石,$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L;5. 叶钠长石,不加抑制剂;6. 叶钠长石,$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L

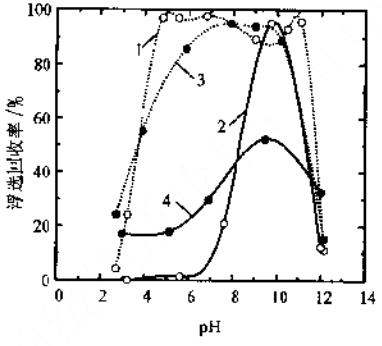


图 6-61　十二胺浮选体系中 Fe^{3+} 对岛状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 铁铝石榴子石,不加抑制剂;2. 铁铝石榴子石,$FeCl_3$ 20mg/L;3. 蓝晶石,不加抑制剂;4. 蓝晶石,$FeCl_3$ 20mg/L

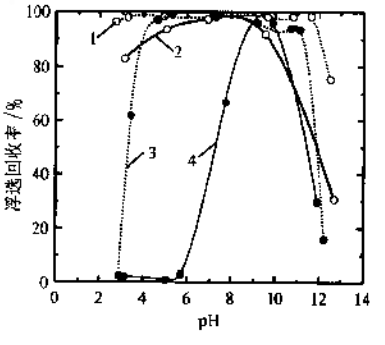


图 6-62　十二胺浮选体系中 Fe^{3+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的抑制作用

1. 锂云母(层状),不加抑制剂;2. 锂云母,$FeCl_3$ 20mg/L;3. 绿柱石(环状),不加抑制剂;4. 绿柱石,$FeCl_3$ 20mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

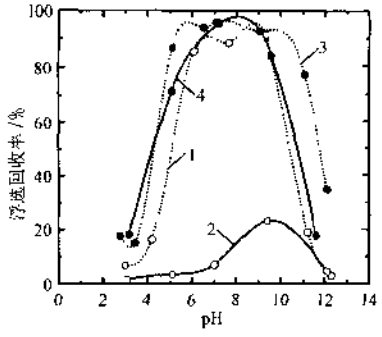


图 6-63 十二胺浮选体系中 Fe^{3+} 对链状结构硅酸盐矿物的抑制作用
1. 锂辉石(单链),不加抑制剂;2. 锂辉石,$FeCl_3$ 20mg/L;3. 普通角闪石(双链),不加抑制剂;4. 普通角闪石,$FeCl_3$ 20mg/L

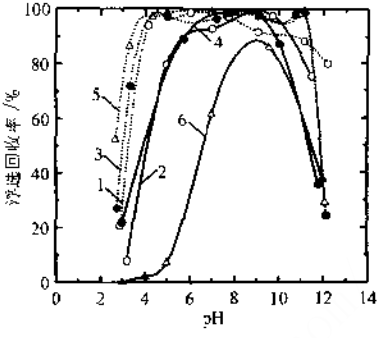


图 6-64 十二胺浮选体系中 Fe^{3+} 对架状结构硅酸盐矿物的抑制作用
1. 石英,不加抑制剂;2. 石英,$FeCl_3$ 20mg/L;3. 微斜长石,不加抑制剂;4. 微斜长石,$FeCl_3$ 20mg/L;5. 叶钠长石,不加抑制剂;6. 叶钠长石,$FeCl_3$ 20mg/L

金属离子 Fe^{3+},可见金属阳离子的价态越高,抑制能力越强。二价金属离子 Ca^{2+}、Pb^{2+} 相比,Pb^{2+} 的抑制能力强于 Ca^{2+}。从前面的论述已得知,当用油酸钠做捕收剂时,金属阳离子对各类硅酸盐矿物的活化能力是 Fe^{3+} 最强,三价离子比二价离子强,二价离子中 Pb^{2+} 比 Ca^{2+} 强。可见,抑制和活化能力恰呈一致的规律。

作者在研究用十二胺浮选白云鄂博的霓石时,详细考查了多价金属阳离子的抑制作用,见图 6-65 和图 6-66。图 6-65 表明了添加不同用量的金属盐时对霓石回收率的影响。显而易见,对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 而言,在一定的用量范围内对霓石的抑制作用不大,而 Fe^{3+} 和 Pb^{2+} 在较小的用量范围内已显示出强烈的抑制作用。图 6-66 的试验结果同样表明,Ca^{2+}、Mg^{2+} 的抑制作用不大,但 Fe^{3+} 和 Pb^{2+} 却使霓石的回收率大大降低,并且使其浮选的 pH 值范围变窄。对比图 6-25 和图 6-66 的试验结果可见,对于用阴离子捕收剂浮选时对霓石活化能力强的阳离子(例如 Fe^{3+}、Pb^{2+}),当用阳离子捕收剂浮选时,相应的抑制能力也强,反之亦然,恰成相一致的对应规律。

地信网论坛
BBS.35001.COM

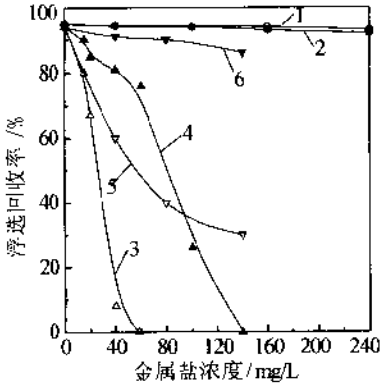


图 6-65 用十二胺浮选霓石时，多价金属阳离子的抑制作用（十二胺：80mg/L）

1. $CaCl_2$(pH=8～9)；2. $MgCl_2$(pH=9)；3. $FeCl_3$(pH=6)；4. $FeCl_3$(pH=6，2# 油：960mg/L)；5. $Pb(NO_3)_2$(pH=6.8)；6. $Pb(NO_3)_2$(pH=6.8，2# 油：720mg/L)

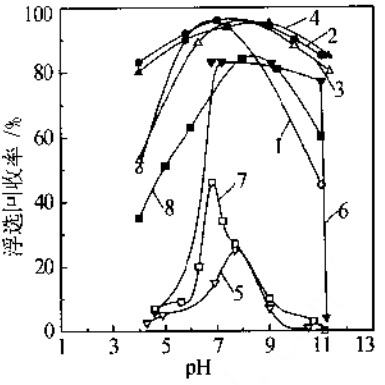


图 6-66 十二胺做捕收剂时，在不同 pH 值下多价金属盐对霓石的抑制作用

1. $CaCl_2$ 120mg/L；2. $CaCl_2$ 120mg/L，2# 油：960mg/L；3. $MgCl_2$ 100mg/L；4. $MgCl_2$ 100mg/L，2# 油：960mg/L；5. $FeCl_3$ 20mg/L；6. $FeCl_3$ 20mg/L，2# 油：960mg/L；7. $Pb(NO_3)_2$ 80mg/L；8. $Pb(NO_3)_2$ 80mg/L，2# 油：960mg/L

Богданов[17]研究了用十二胺浮选石英、长石、绿柱石时 K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+} 等金属阳离子对浮选的影响后认为，一价、二价阳离子不影响矿物的浮游性，三价 Al^{3+}，尤其是 Fe^{3+} 强烈地影响矿物浮选。研究者还认为在扩散层中二次交换吸附中竞争离子的价数有较大影响。此试验结果及观点与作者的某些结论大体上符合，但二价重金属离子（例如 Pb^{2+}）对浮选的影响是不能忽视的，此外，介质 pH 值和金属离子的浓度对金属离子的抑制作用也有影响。

十二胺在 pH=2～12 之间能很好地浮选石英，但在金属离子存在下，石英的浮选受到抑制。王淀佐、胡岳华研究了 10 种金属离子对胺浮选石英的影响[18]，图 6-67 表明了这种影响的一般规律。图中 CR_2、CR_3 表示矿物 ζ 电位变号时的 pH 值，pH_s 是由 K'_{sp}（金

地信网论坛
BBS.35001.COM

属氢氧化物在矿物界面区域的溶度积)求得的生成表面氢氧化物沉淀时的 pH 值，PZC_c 为氢氧化物固相的零电点。在浮选回收率曲线上出现低谷，各种金属离子使胺浮选石英出现低谷的 pH 值范围列于表 6-2。可见在 $pH>PZC_c(CR_3)$ 和 $pH<pH_s(CR_2)$ 时，由于石英表面带负电，浮选不受抑制。而在 $pH_s \leqslant pH \leqslant PZC_c$ 或 $CR_2 \leqslant pH \leqslant CR_3$ 的范围内，石英表面带正电，由于静电斥力，用胺浮选石英受到抑制，浮选回收率曲线上出现低谷。文献[19]还证明，Ba^{2+} 及 Na^+ 对石英的胺浮选起抑制作用。Somasundaran [20]详细研究了胺浮选石英时阳离子的抑制作用，如图 6-68 所示。可见，在几个固定的 pH 值及十二胺醋酸盐浓度为 1.5×10^{-4}mol/L 的条件下，石英的浮选回收率与 KNO_3 浓度的关系，除 pH 值为 6.4 时在高浓度 KNO_3 出现不规律情况以外，抑制作用随 KNO_3 浓度的增高而增大。认为石英随阳离子浓度增高而被抑制作用增强的原因，是由于电解质浓度的增高使捕收剂在气泡表面上吸附量增多所致。

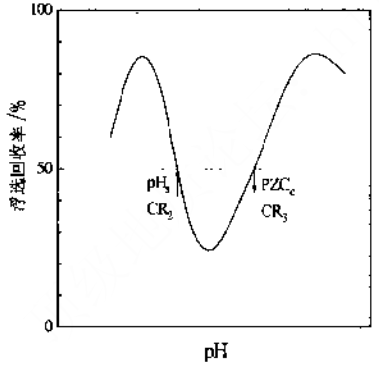


图 6-67　金属离子对石英胺浮选影响的一般规律

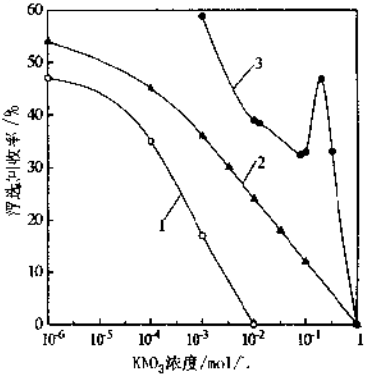


图 6-68　1.5×10^{-4}mol/L 十二胺浮选石英的回收率与 KNO_3 浓度及 pH 值的关系
1. pH=4.6；2. pH=5.0；3. pH=6.4

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 6-2　金属离子抑制十二胺浮选石英的范围[16]

金属离子浓度 5×10^{-4}mol/L，十二胺浓度 5×10^{-5}mol/L

金属离子	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
pH_s	5.2	6.6	7.1	8.6	7.3	7.4	7.3	9.3	1.4	3.1
PZC	9.8	9.5	10.0	12.1	11.2	11.3	10.6	12.1	7.8	9.1
抑制 pH 值范围	5.2～9.8	6.8～9.5	7.6～10.0	8.6～12.0	7.6～11.2	7.4～11.3	7.4～10.6	9.4～12.0	2.0～7.8	3.0～10.0

文献[21]的研究结果表明 Ca^{2+}、Mg^{2+} 对用十二胺浮选硅灰石时有一定的抑制作用，使硅灰石可浮的介质 pH 值范围缩小。此外，对石英的可浮性也起到微弱的抑制作用。在中性或弱酸性介质中，Ca^{2+}、Mg^{2+} 虽对硅灰石和石英都有微弱的抑制作用，但分离的范围略有扩大。

6.3　其他类捕收剂浮选体系中多价金属阳离子的作用

在阴离子捕收剂烷基芳基磺酸钠浮选体系中，Fuerstenau 及其同事[22]研究了多种活化剂（金属阳离子）对石英的活化作用，如图 6-69 所示。研究者认为，金属离子加入矿浆中后，在可水解成早期羟基络合物的 pH 值条件下才能发生浮选。而当金属氢氧化物开始沉淀时浮选终止，图 6-69 中浮选曲线下降部分省略了。某些活化剂存在时，浮选的 pH 值范围如图 6-70 所示。超过上部浮选边界 pH 值及低于下部浮选边界 pH 值时都不浮，其原因是浮选所需要的羟基络合物数量不足。在磺酸盐浮选体系中，某些金属盐存在时有效的浮选 pH 值列入表 6-3 中。

表 6-3　各种活化剂存在时石英浮选回收率达 90 %时的 pH 值

条件：1×10^{-4}mol/L 磺酸盐，1×10^{-4}mol/L 金属盐

金属盐	Fe^{3+}	Al^{3+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
pH 值	2.9～3.8	3.8～8.4	6.5～12	8.5～9.4	10.9～11.7	12.0 以上

地信网论坛
BBS.35001.COM

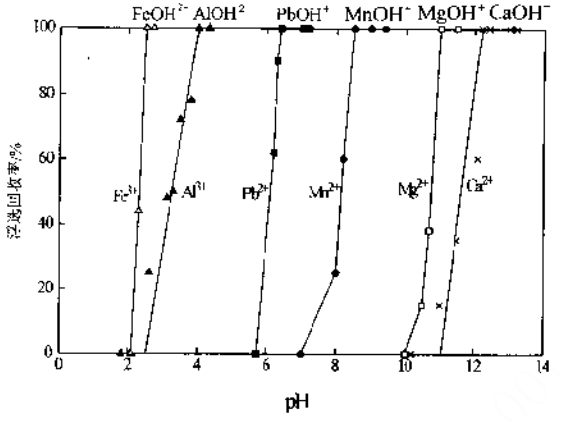


图 6-69　石英浮选边限与 pH 值的关系
1×10^{-4}mol/L 磺酸盐，1×10^{-4}mol/L 金属离子

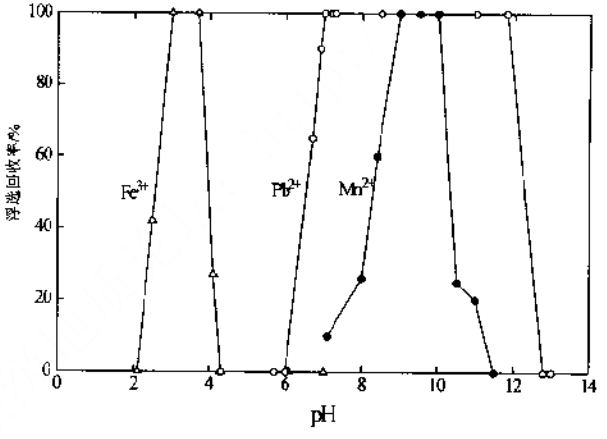


图 6-70　石英浮选与 pH 值的关系
1×10^{-4}mol/L 磺酸盐，1×10^{-4}mol/L 金属离子[23]

针对绿柱石和石英的浮选分离，Fuerstenau 等[24]还研究了磺酸盐浮选体系中有无各种金属阳离子做活化剂时，纯净绿柱石的浮选效应，如图 6-71 所示。在无活化剂时，绿柱石仅在一个窄小的

地信网论坛
BBS.35001.COM

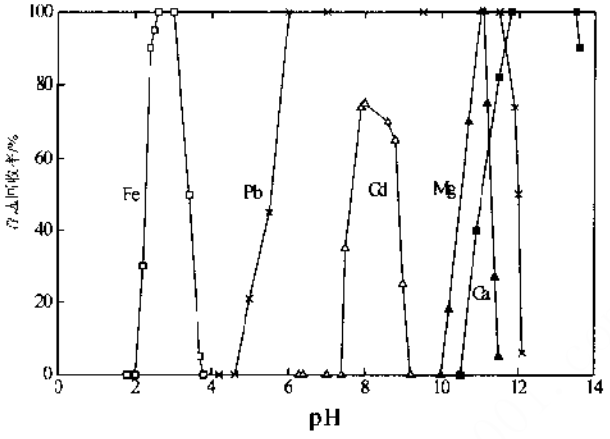


图 6-71　以多价金属阳离子做活化剂，用高分子量磺酸盐做捕收剂时，绿柱石的浮选回收率与 pH 值的关系

pH 值范围内稍能浮起。pH 值在 3 左右时，浮选回收率几乎等于零。但当有 1.8×10^{-4}mol/L Fe^{3+}时，浮选回收率在 pH=2～4 的狭窄范围内达到 100%；而在 1.8×10^{-4}mol/L Pb^{2+}存在时，浮选回收率在 pH=6～11 的较宽范围内为 100%。研究者把浮选回收率-pH 值图同描述溶液中各种金属离子的浓度图相比较，认为金属离子的第一羟基络合物($FeOH^{2+}$，$PbOH^{+}$等)是起活化作用的组分。王淀佐、胡岳华[18]在十二烷基硫酸钠浮选体系中考察了 11 种金属阳离子对石英的活化作用，各种金属阳离子的活化作用呈现如图 6-72 所示的变化规律，图中 pH_i 为活化起始 pH 值，pH_e 为活化终止 pH 值，CR_2、CR_3、pH_s、PZC_e 所表示的意义见本章 6.2 节。实验确定的各种金属阳离子活化石英的起始及终止 pH 值列于表 6-4 中。可以看出，金属阳离子活化石英浮选的起始 pH 值一般对应于表面沉淀生成的 pH 值，因为 $pH\geqslant pH_s(CR_2)$后，石英表面带正电，有利于阴离子捕收剂的吸附。当溶液 pH 值增加到 $CR_3(PZC_e)$后，石英表面 ζ 电位又变负，不利于阴离子捕收剂的吸附，浮选回收率下降。说明当用阴离子捕收剂浮选时，表面沉淀是

地信网论坛
BBS.35001.COM

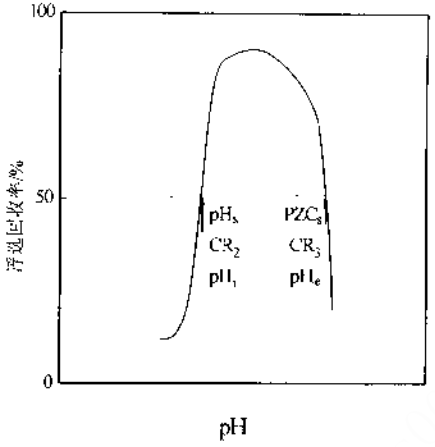


图 6-72 金属阳离子对十二烷基硫酸钠浮选石英的影响规律

金属阳离子活化石英的活性组分，活化有效 pH 值范围为 $pH_s \leqslant pH \leqslant PZC_s$，或 $CR_2 \leqslant pH \leqslant CR_3$。

表 6-4 金属离子活化石英浮选的起始 pH 值及终止 pH 值[18]

金属离子	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
浓度/mol/L	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}
pH_s	5.5	6.9	7.8	7.6	8.4	7.7	7.2	12.1	9.1	3.3	1.6
pH_i	5.6	7.0	7.8	7.6	7.6	7.8	7.2	11.6	9.4	3.4	2.8
PZC_s	9.8	9.5	11.3	10.6	12.1	11.2	10.0	13.1	12.1	9.1	7.8
PH_e	9.8	10.4	11.2	10.6	12.0	11.0	10.6	13.2	12.0	9.0	7.8

文献[10,11]报道了采用环烷酸黑药做捕收剂时，$FeCl_3$、$PbCl_2$ 和 $CuSO_4$ 对岛状结构矿物锆石浮选的影响，见图 6-73。可见，当环烷酸黑药用量为 200～300g/t 时，少量的 $FeCl_3$、$PbCl_2$ 和 $CuSO_4$ 就可对锆石的浮选起活化作用，但随着用量的增加对锆石的浮选产生了抑制作用。研究者认为，这是由于在锆石表面吸附了少量金属阳离子的结果。采用环烷酸黑药为捕收剂时，$FeCl_3$ 对锆石、石英、长石浮选的影响见图 6-74 所示。可见，$FeCl_3$ 对石英，特

地信网论坛
BBS.35001.COM

别是长石能起显著的活化作用，并且当 $FeCl_3$ 用量很大时，也不降低石英、长石的浮选回收率，然而当用大量的 $FeCl_3$ 时，可以强烈地抑制锆石。根据 $FeCl_3$ 对锆石和脉石矿物浮选时的作用选择性，就可以利用反浮选实现锆石和脉石矿物的浮选分离。

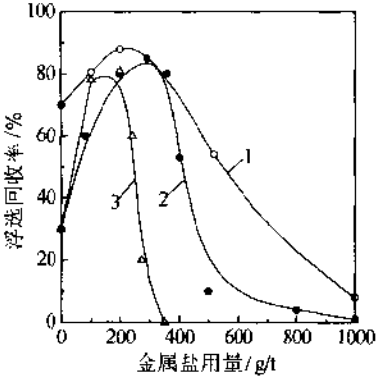


图 6-73　用环烷酸黑药做捕收剂时，金属盐用量对锆石浮选的影响
（环烷酸黑药：200～300g/t）
1. $FeCl_3$；2. $PbCl_2$；3. $CuSO_4$

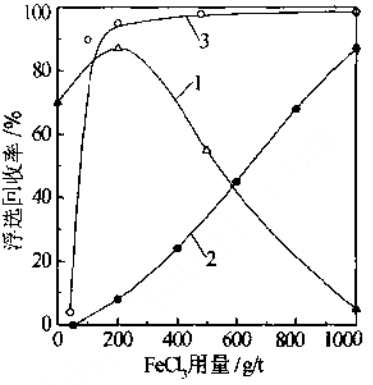


图 6-74　用环烷酸黑药做捕收剂时，$FeCl_3$ 用量对不同矿物浮选回收率的影响
1. 锆石（环烷酸黑药：300g/t）；
2. 石英（环烷酸黑药：750g/t）；
3. 长石（环烷酸黑药：750g/t）

文献[10,11]还报道了采用胺类阳离子捕收剂对绿柱石和黑云母进行浮选时，Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 对矿物浮选的影响，如图 6-75 和图 6-76所示。由图 6-75 可知，加大 Ca^{2+} 的用量(2 000g/t)对绿柱石的浮选起抑制作用，配合吸附量研究得出，Ca^{2+} 吸附量的增加使胺在矿物表面的吸附量下降。加大钙用量却可以大大提高黑云母的浮选回收率，吸附量研究得出，Ca^{2+} 用量的增加，胺和钙在黑云母上的吸附量也都相应增加，认为这是由于钙和胺在黑云母表面上形成 $Ca_n(RNH_2)_m^{2n-}$ 型阳离子络合物，因而导致钙与胺的吸附量增加。由图 6-76 可知，在碱性介质中(pH＝7.5～8.5)，Fe^{3+} 的添加可强烈地抑制绿柱石的浮选。实际上，在碱性介质中，$Fe(OH)_3$

地信网论坛
BBS.35001.COM

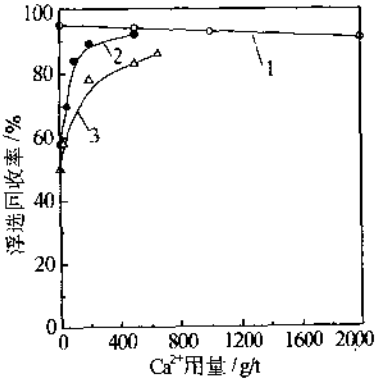


图 6-75 钙离子对绿柱石和黑云母浮选的影响

1. 绿柱石，pH=9.4，胺用量：100g/t；
2. 黑云母，pH=9.7，胺用量：200g/t；
3. 黑云母，pH=9.3，胺用量：200g/t

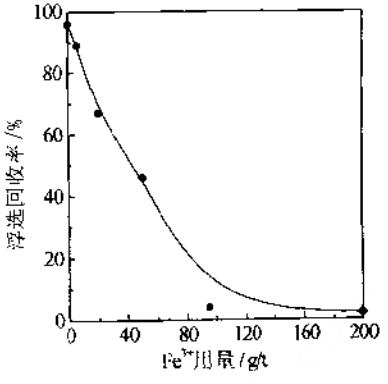


图 6-76 pH=7.5～7.8 时铁离子对绿柱石浮选的影响（用胺做捕收剂）

的吸附量远比 Fe^{3+} 的吸附量多，$Fe(OH)_3$ 的吸附相应减少了胺在绿柱石上的吸附量，使绿柱石的回收率下降。

文献[25]报道了在阳离子捕收剂 A Ⅱ Ⅱ 浮选体系中不同种类多价金属阳离子对珍珠云母和白云母可浮性的影响。研究表明，在所有 pH 值范围内，二价阳离子对这两种云母可浮性无影响。在碱性介质中，Fe^{3+} 和 Al^{3+} 抑制白云母，但对珍珠云母可浮性浮选无影响，在其他介质中，Fe^{3+} 也可抑制珍珠云母。还有人指出，在酸性介质中用阳离子捕收剂浮选时，有三价阳离子存在时，黑云母的可浮性比白云母差。

6.4 金属阳离子的溶液化学

在阴阳离子捕收剂浮选体系中多价金属阳离子对硅酸盐矿物的活化和抑制作用，与金属阳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，研究金属阳离子的溶液化学，得出金属阳离子在特定 pH 值时在溶液中的优势组分，对于分

地信网论坛
BBS.35001.COM

析金属阳离子在矿物表面的吸附作用机理具有重要的意义。

金属阳离子在溶液中发生水解反应，生成各种羟基络合物，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如下[26]：

$$M^{m+} + nOH^- = M(OH)_n^{m-n} \quad \beta_n = \frac{[M(OH)_n^{m-n}]}{[M^{m+}][OH^-]^n} \quad (6\text{-}1)$$

式中 β_n 为积累稳定常数。

对于多相体系：

$$M(OH)_{m(s)} = M(OH)_n^{m-n} + (m-n)OH^-$$

$$K_{sp} = [M(OH)_n^{m-n}][OH^-]^{m-n} \quad (6\text{-}2)$$

根据上述平衡，并参考文献[26]提供的有关数据可以求出各种金属离子在一定浓度时水解组分的浓度与 pH 值的关系。

作者通过计算得出 1.5×10^{-4}mol/L Al^{3+}、1.2×10^{-4}mol/L Fe^{3+}、1.1×10^{-3}mol/L Ca^{2+}、1×10^{-4}mol/L Mg^{2+}、1.2×10^{-4}mol/L Pb^{2+}、3.0×10^{-4}mol/L Cu^{2+}、2.6×10^{-4}mol/L Fe^{2+}、1×10^{-4}mol/L Cr^{3+} 等各种不同浓度的离子各水解组分的浓度对数图，如图 6-77～6-85 所示。

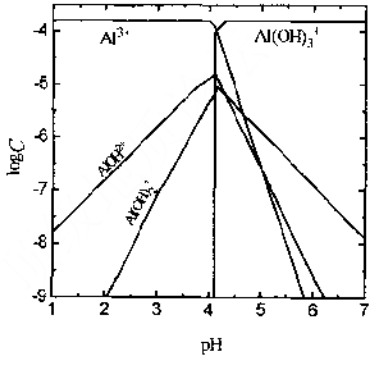


图 6-77 1.5×10^{-4}mol/L Al^{3+}的对数浓度图

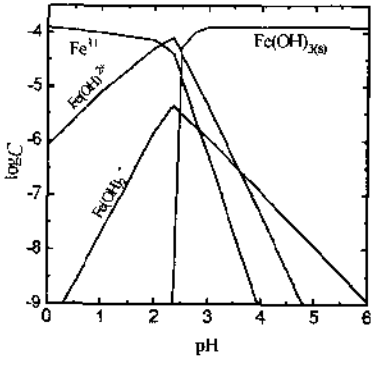


图 6-78 1.2×10^{-4}mol/L Fe^{3+}的对数浓度图

由图可见，在一定浓度下，介质 pH 值决定了金属阳离子各种

地信网论坛
BBS.35001.COM

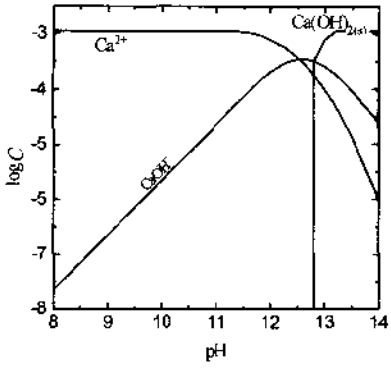


图 6-79　1.1×10^{-3}mol/L Ca^{2+}的对数浓度图

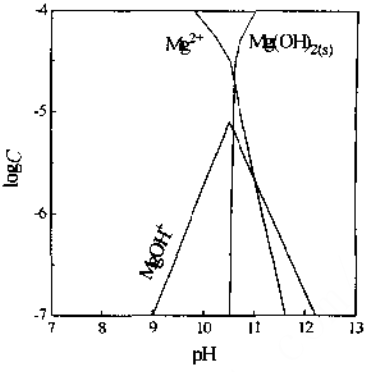


图 6-80　1×10^{-4}mol/L Mg^{2+}的对数浓度图

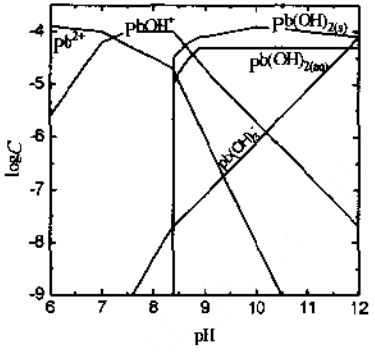


图 6-81　1.2×10^{-4}mol/L Pb^{2+}的对数浓度图

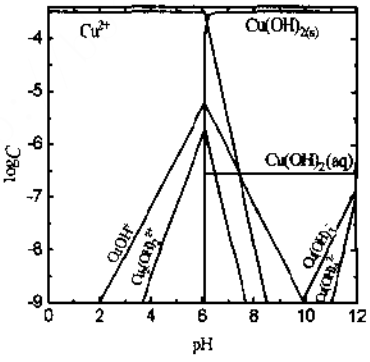


图 6-82　3.0×10^{-4}mol/L Cu^{2+}的对数浓度图

水解组分中何种组分占优势。以 Ca^{2+} 为例(图 6-79)，当 $CaCl_2$ 浓度为 1.1×10^{-3}mol/L 时 Ca^{2+}、$CaOH^+$、$Ca(OH)_2$的平衡浓度，随着 pH 值的升高，溶液中 $CaOH^+$ 增加，Ca^{2-}减少，若继续提高 pH 值，$CaOH^+$和 OH^-浓度继续增高，当 pH 值为 12 左右时，便生成 $Ca(OH)_2$ 沉淀。

地信网论坛
BBS.35001.COM

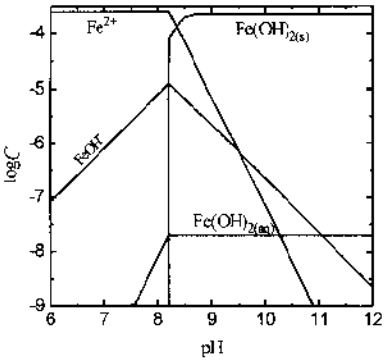


图 6-83　2.6×10^{-4}mol/L Fe^{2+}的对数浓度图

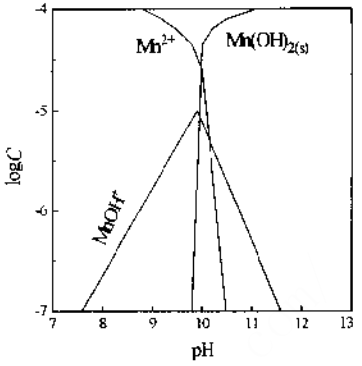


图 6-84　1×10^{-4}mol/L Mn^{2+}的对数浓度图

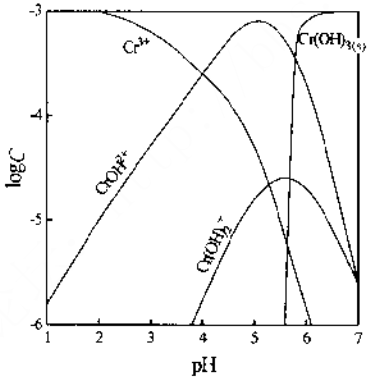


图 6-85　1×10^{-4}mol/L Cr^{3+}的对数浓度图

6.5　金属阳离子在硅酸盐矿物表面的吸附特性

金属阳离子在硅酸盐矿物表面的吸附导致矿物表面特性的改变，从而直接影响了矿物在阴、阳离子捕收剂浮选体系中的可浮性。因此了解金属阳离子在不同硅酸盐矿物表面的吸附能力和吸

地信网论坛
BBS.35001.COM

附状态对矿物浮选具有重要的意义。

金属阳离子在水溶液中，特别是过渡金属阳离子，只有当多电子配位体占有金属离子周围八面体的价电子轨道时，才能稳定存在。对于一个以水分子为配位体的 n^+ 价阳离子来说，通过氧原子上孤对电子形成键合，形成水合络离子，如 $Al(H_2O)_6^{3+}$、$Zn(H_2O)_4^{2+}$ 等。每个配位水分子中的一个氢原子是能电离的，因而阳离子行为似多元酸，逐步电离时首先电离出一个质子，其后是两个质子。如 Fe^{3+} 的水合阳离子，其第一步酸电离相当于一种比通常无机酸更强的酸，其水解作用可表示为：

$$M^{n+} + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2^{(n-2)+} + 2H^+ \tag{6-3}$$

此时

$$\beta_2 = \frac{[M(OH)_2^{(n-2)+}][H^+]^2}{[M^{n+}]}$$

或表示为另一形式：

$$M^{n+} + 3OH^- \rightleftharpoons M(OH)_3^{(n-3)+} \tag{6-4}$$

即

$$\beta_2 = \frac{[M(OH)_3^{(n-3)+}]}{[M^{n+}][OH^-]^3}$$

因此在水合金属离子的溶液中，溶液组成（即溶液中总金属量以各种水解组分出现的分数）与 pH 值密切相关，如 6.4 节。

当金属离子发生水解时，它们在矿物表面的吸附明显增加。图 6-86 和图 6-87 是 James 等测定的金属离子在石英表面上的吸附结果[27]，可见吸附百分数显著上升的 pH 值，一般早于金属离子形成羟基络合物和溶液中氢氧化物沉淀的 pH 值。从图 6-86 对应的 Co^{2+} 各水解组分的分布曲线可知，$CoOH^+$ 占总浓度的最大百分数还小于 10%，而 Co^{2+} 吸附百分数接近 100%。显而易见，钴的吸附不能完全归因于 $CoOH^+$ 的吸附。Clark[28]等进行了 Ca^{2+} 在石英表面的吸附试验，如图 6-88 所示。可见在 pH=4～11 时，水化钙离子在石英上的吸附有限，而当 pH>11 时，$CaOH^+$ 才大量吸附。对比 Ca^{2+} 在水溶液中的对数浓度图发现，吸附量显著上升的 pH 值，早于 Ca^{2+} 形成羟基络合物和溶液中氢氧化物沉淀的 pH 值。故金属离子在硅酸盐矿物表面的吸附不能简单地归因于羟基络合物组

地信网论坛
BBS.35001.COM

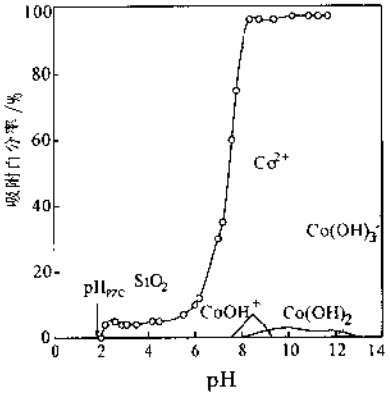


图 6-86　1.2×10^{-4}mol/L Co^{2+}在石英表面的吸附等温线及各组分浓度百分数的计算值与 pH 值的关系(25 C)

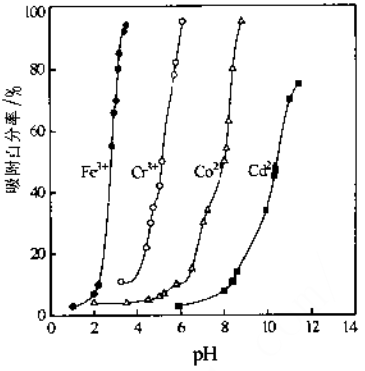


图 6 87　金属离子在石英表面上的吸附等温线

Fe^{3+}：1.2×10^{-4} mol/L；Cr^{3+}：2.0×10^{-4} mol/L；Co^{2+}：1.2×10^{-4} mol/L；Ca^{2+}：1.4×10^{-4}mol/L(吸附表面积为 75m²/L)

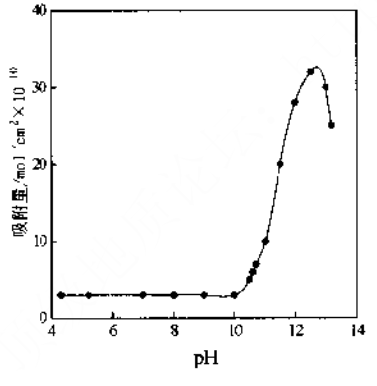


图 6-88　Ca^{2+}在石英表面的吸附量与 pH 值的关系

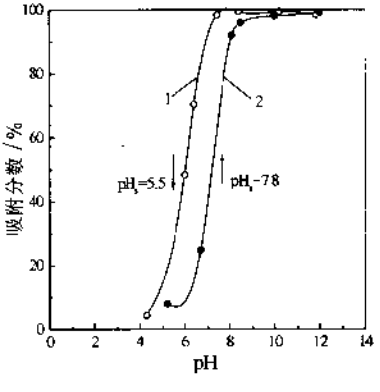


图 6-89　Cu^{2+}和 Co^{2+}在石英表面的吸附分数与 pH 值的关系

1. Cu^{2+}：1×10^{-4}mol/L；
2. Co^{2+}：1×10^{-4}mol/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

分的吸附。王淀佐、胡岳华[18]测定了 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 在石英表面的吸附分数与 pH 值的关系，图 6-89 是 Cu^{2+}、Co^{2+} 吸附的实验结果，可见吸附分数显著上升的 pH 值（图中箭头所指）与表面金属氢氧化物沉淀生成的 pH 值（pH_s）一致，$pH>pH_s$ 后，吸附分数几乎达到 100%。根据金属离子水解组分分布图（见 6.4 节），此时金属离子羟基络合物存在的 pH 值范围很窄，且所占分数很小。由此研究者认为金属离子在石英表面吸附的活性组分是氢氧化物沉淀。爱格列斯 M A 和沃洛娃[12]也研究了 Ca^{2+}、Al^{3+} 和 Fe^{3+} 在石英表面的吸附，采用放射测量法得出了 ^{45}Ca、^{59}Fe 在石英上的吸附量与介质 pH 值的关系，如图 6-90 所示。可见最大的钙吸附量发生在高 pH 值条件，与 Ca^{2+} 活化石英的 pH 值条件相一致，认为这是由于矿物表面界面层中生成了氢氧化钙沉淀。铁的吸附量随矿浆 pH 值的提高而增加，在 pH 值为 7.7 时石英上 Fe^{3+} 的吸附量为 0.02mg/g，当 pH 值再增加时铁的吸附量降低。

爱格列斯 M A 和鲍亚尔申诺娃 Г Ф[72]还用放射性测量法研究了 ^{45}Ca 在绿柱石、长石和石英上的吸附量随溶液平衡浓度的变化，如图 6-91 所示。可见在 pH 值为 11.5 的介质中，矿物吸附 Ca^{2+} 的强度不同。在低初始浓度时，按吸附降低程度把矿物排列成以下顺序：长石＞绿柱石＞石英。当钙浓度较高时，在矿浆中长石吸附钙的能力最强。石英的可逆吸附钙量可达 $36.9\times10^{-10}mol/cm^2$，即在铺成单分子形式时占据了 90%以上的矿物表面。图 6-92 为石英、长石和绿柱石表面在 pH 值为 2.3 时（此时铁大部分在溶液中以离子状态存在）^{59}Fe 在矿物表面的吸附量与 $FeCl_3$ 平衡浓度的关系。可见，金属阳离子 Fe^{3+} 在矿物表面的吸附量随 $FeCl_3$ 浓度的增加而增加。图 6-93 为 ^{45}Ca 在矿物表面上的吸附量与介质 pH 值的关系，结果表明，随着介质 pH 值的增加，钙离子在矿物表面的吸附量增加。Fe^{3+} 在石英、长石和绿柱石表面的吸附量与介质 pH 值的关系如图 6-94 所示。可见，在 pH＜8 时，矿物表面上吸附的铁量随着介质 pH 值的提高而增大。

另外，他们还研究了在不同的矿浆 pH 值时 $FeCl_3$ 对矿物吸

地信网论坛
BBS.35001.COM

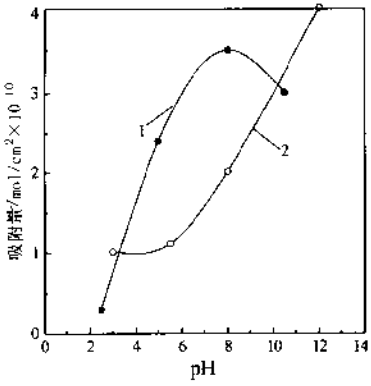


图 6-90 放射性同位素钙(^{45}Ca)和铁(^{59}Fe)在石英上的固着量与介质 pH 值的关系

1. $CaCl_2$(250g/t);2. $FeCl_3$(250g/t)

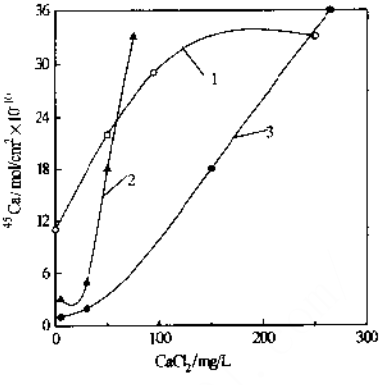


图 6-91 ^{45}Ca 在长石、绿柱石和石英上的吸附与 $CaCl_2$ 浓度的关系

1. 长石;2. 绿柱石;3. 石英

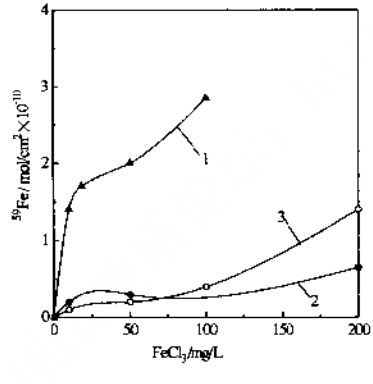


图 6-92 pH 值为 2.3 时^{59}Fe 在长石、绿柱石和石英上的吸附量与 $FeCl_3$ 浓度的关系

1. 长石;2. 绿柱石;3. 石英

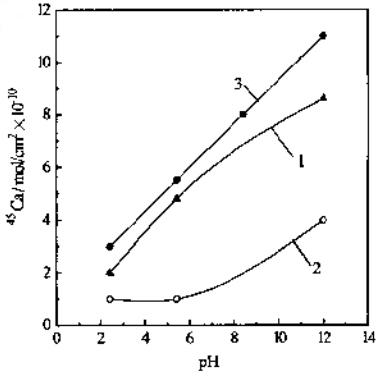


图 6-93 ^{45}Ca 在长石、绿柱石和石英上的吸附量与介质 pH 值的关系

1. 绿柱石;2. 石英;3. 长石

地信网论坛
BBS.35001.COM

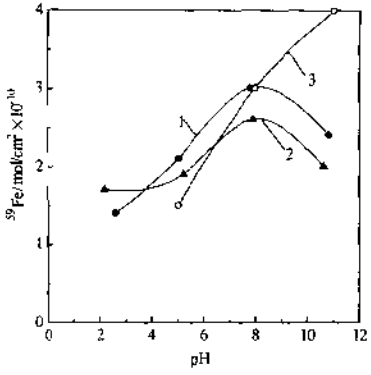


图 6-94 ^{59}Fe 在长石、绿柱石和石英上的吸附量与介质 pH 值的关系($FeCl_3$:250g/t)
1. 石英;2. 绿柱石;3. 长石

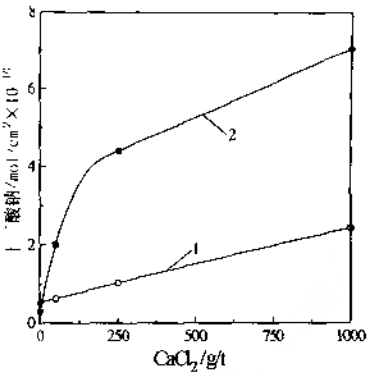


图 6-95 十三酸钠在石英上的吸附量与 $CaCl_2$ 用量的关系
(十三酸钠:250g/t)
1. pH=5.3;2. pH=11.7

附 Ca^{2+} 的影响,结果如表 6-5 所示。可见溶液中 $FeCl_3$ 存在时使 Ca^{2+} 的吸附量减少,且这种影响与矿物种类有关。在石英和绿柱石吸附钙时明显表现出这种影响,对长石吸附钙的影响较弱。在所有情况下,在先向矿浆中加入 $FeCl_3$ 时,$FeCl_3$ 对吸附钙的影响更为明显。但是存在另一种阳离子使一种阳离子的吸附量减小,并不表示硅酸盐矿物表面总吸附量的减少。除此之外,还研究了多价金属阳离子存在时对捕收剂吸附量的影响。图 6-95 为十三酸钠在石英表面的吸附量随 $CaCl_2$ 浓度的关系,可见金属离子水解产物在

表 6-5 $FeCl_3$ 对 ^{45}Ca 吸附量的影响

矿物	介质 pH 值	^{45}Ca 在矿物表面上的吸附量/mg/g×10⁻³		
		先加 $FeCl_3$ 后加 $CaCl_2$	先加 $CaCl_2$ 后加 $FeCl_3$	不加 $FeCl_3$
长石	2.7	14.8	13.4	16.0
长石	5.4	29.5	34.5	31.0
长石	11.5	42.6	47.6	61.5
绿柱石	11.5	5.8	8.5	44.0
石英	5.4	0.10	0.29	4.6
石英	11.5	0.78	3.31	16.7

地信网论坛
BBS.35001.COM

矿物表面吸附后，稳定定向排列的捕收剂阴离子随后吸附于这些表面生成物上。多价金属阳离子在矿物表面吸附得越多，则加入的阴离子捕收剂可以固着在矿物上的部分愈大。即金属离子能成为牢固地吸附捕收剂阴离子的中心。

何宏平等[29]报道了蒙脱石、伊利石和高岭石等层状硅酸盐矿物对 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{3+} 五种金属阳离子的竞争吸附研究，试验结果如表 6-6 和图 6-96 所示。可见蒙脱石、高岭石和伊利石对 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{3+} 五种金属离子的吸附选择性依次为：

蒙脱石：$Cr^{3+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}>Pb^{2+}$；

高岭石：$Cr^{3+}>Pb^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}$；

伊利石：$Cr^{3+}>Pb^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$

以上结果表明，蒙脱石、伊利石和高岭石对 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{3+} 五种金属离子的吸附具有明显的选择性。光谱研究表明，Cu^{2+} 在黏土类硅酸盐矿物中有三种结合状态：① Cu^{2+} 以水合离子的形式存在于黏土类矿物的层间；② 有部分 Cu^{2+} 进入了 Si—O 四面体层的复三方孔洞中；③ 有少量 Cu^{2+} 进入了铝氧八面体层的空位。前者属于交换吸附，后两者则属于特性吸附。研究者认为金属阳离子的选择性吸附与矿物本身是否具有较大的阳离子交换能力有关，如与伊利石和高岭石相比，蒙脱石有很大的阳离子交换容量，与此同时，蒙脱石的层电荷分布在铝氧八面体和 Si—O 四面体中，对层间阳离子的库仑引力比较弱，介质中的金属离子易与层间的阳离子发生交换反应。另外，在离子交换反应中，离子的电价越高，半径越小，越易发生交换反应。在 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{3+} 五种金属离子中，有效水合离子半径依次为：$Pb^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Cr^{3+}$，即 Cr^{3+} 的电价最高，有效水合离子半径最小，因此 Cr^{3+} 最易交换蒙脱石层间的 Na^{+}、Ca^{2+} 等阳离子。Cu^{2+} 在蒙脱石上的吸附量也较大，通过顺磁共振（EPR）研究发现，水合铜离子进入层间后，并不是稳定地滞留在蒙脱石的层间，有相当一部分 Cu^{2+} 进入到 Si—O 四面体层中的复三方形孔洞中，也有部分 Cu^{2+} 进入到八面体层中。这与 Cu^{2+} 有较小的离子半径

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 6-6　蒙脱石、高岭石和伊利石对
Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{3+}竞争吸附试验结果[29]

离子种类	蒙脱石		高岭石		伊利石	
	加入量/μg	吸附量/mmol/kg	加入量/μg	吸附量/mmol/kg	加入量/μg	吸附量/mmol/kg
Cr^{3+}	1005.5	17.692	196.1	1.748	403.2	3.123
Cu^{2+}	897.0	5.017	175.0	0.030	359.7	0.128
Pb^{2+}	828.0	2.378	161.5	0.112	332.1	0.977
Zn^{2+}	877.3	3.755	171.7	0.089	351.8	0.122
Cd^{2+}	101.0	2.643	198.5	0.0	409.2	0.077

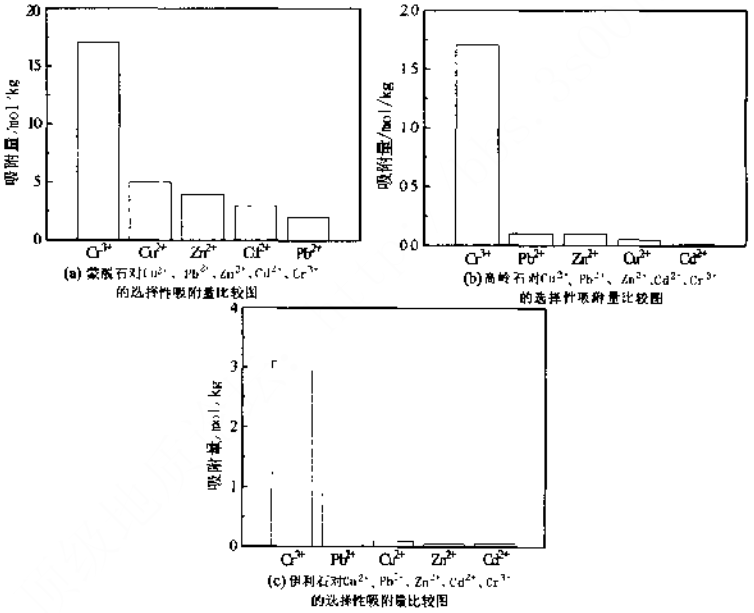


图 6-96　蒙脱石(a)、高岭石(b)、伊利石(c)对 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{3+}的选择性吸附量比较图(pH=4，t=23 C)[29]

关系密切，Cu^{2+}的离子半径为 0.073nm，与 Al^{3+}离子半径(0.072nm)非常接近，Cu^{2+}进入八面体层后，对其晶体稳定性没有很大的影响。实际上，Cu^{2+}在蒙脱石上的吸附是一种特性吸附。

地信网论坛
BBS.35001.COM

Pb^{2+}、Cd^{2+}等离子的离子半径和有效水合离子半径相对较大，它们与蒙脱石的层间阳离子发生交换反应相对要困难一些。因此蒙脱石对Cr^{3+}、Cu^{2+}的吸附选择性比较好，而对Pb^{2+}、Cd^{2+}等离子的选择性相对较差。伊利石对Pb^{2+}有很好的选择性，明显高于Cu^{2+}、Zn^{2+}和Cd^{2+}。在伊利石中，净电荷主要来自Si－O四面体层中Al^{3+}对Si^{4+}的置换，因此金属离子能直接吸附在Si—O四面体层上。这时高电价、小半径的离子最容易吸附。文献[30]认为，金属离子水合能的大小对其亲合力有较大的影响，具有低水合能的离子易产生层间脱水作用被固定在层间位置，在Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{3+}五种金属离子中，Pb^{2+}的水合能最小，因此进入层间后最易脱失配位体水而成为裸露的Pb^{2+}，同时Pb^{2+}的离子半径(0.132nm)与K^{+}的离子半径(0.133nm)非常接近，Pb^{2+}置换伊利石层间的K^{+}，对其原有的晶体结构没有明显影响，因此相对比较稳定，高岭石对Pb^{2+}的选择性吸附也较好，与蒙脱石的结果完全相反。高岭石晶体的永久电荷量很少，晶片之间主要依靠氢键联接，因此它的交换吸附量也有限，而它的特性吸附作用相对比较重要。由于Pb^{2+}的水化能最小，因而它最易在高岭石表面进行配位反应，以化学吸附的形式被吸附在高岭石的表面。同时，由于高岭石属于1∶1型层状硅酸盐矿物，因此不等价离子间的类质同象交换不管发生在Si—O四面体层还是$Al—O_2(OH)_2$层中，金属阳离子都会被直接吸附在荷电的表面上，这一点与伊利石的吸附特点是一致的。低水化能、易脱失配位水的Pb^{2+}容易被高岭石吸附。对比表6-6的试验结果，可较容易理解上述分析。

作者系统研究了Ca^{2+}、Pb^{2+}对分属五大结构的九种硅酸盐矿物的吸附量，并与矿物浮选回收率的增加幅度进行了比较，如表6-7所示。结果表明在所试验的硅酸盐矿物中，对同一结构类型的不同硅酸盐矿物，油酸钠浮选体系中，Pb^{2+}在矿物表面的吸附量越大，浮选回收率的增加幅度越大，即对矿物的活化作用越强，但当硅酸盐矿物结构类型不同时，这种对应关系不明显。Ca^{2+}在矿物表面吸附量多少与它对矿物的活化能力也不存在相对应的关

地信网论坛
BBS.35001.COM

系。这是由于硅酸盐矿物本身的表面特性和外加金属阳离子与捕收剂之间的作用强度影响着矿物的可浮性，另外金属阳离子在矿物表面的吸附强度、吸附密度和厚度及覆盖面积等因素也影响着捕收剂在矿物表面的吸附强度及数量。

表 6-7　Ca^{2+}、Pb^{2+}对硅酸盐矿物表面的吸附量及浮选回收率的增加幅度

硅酸盐矿物	结构类型	$CaCl_2$ 3.6×10^{-4}mol/L，pH=6.1		$Pb(NO_3)_2$ 1.2×10^{-4}mol/L，pH7	
		吸附量/mg/g×10^{-2}	浮选回收率的增加幅度/%	吸附量/mg/g×10^{-2}	浮选回收率的增加幅度/%
铁铝石榴子石	岛状	15.8	41.0	16.8	4.5
蓝晶石	岛状	18.4	3.0	22.1	20.5
绿柱石	环状	19.0	57.0	19.1	84.0
锂云母	层状	15.8	−2.0	14.5	61.0
锂辉石	单链	20.6	−2.0	19.9	60.5
普通角闪石	双链	22.2	40.0	22.3	65.0
石英	架状	20.2	96.0	19.4	22.0
微斜长石	架状	12.4	36.0	19.1	17.0
叶钠长石	架状	16.4	16.0	21.6	25.0

金属阳离子在矿物表面的吸附是一个比较复杂的过程，金属离子在硅酸盐矿物表面的吸附除了与矿物的结构类型和种类有关外，还与矿物的解理程度、微观裂隙、比表面积、吸附容量等多种因素有关，深入研究金属离子在硅酸盐矿物表面的吸附特性仍将是今后研究的课题之一。

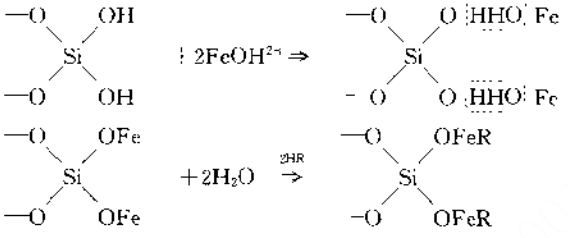
6.6　多价金属阳离子对硅酸盐矿物活化和抑制作用的机理

6.6.1　活化作用机理

关于多价金属阳离子在采用阴离子捕收剂时硅酸盐矿物浮选中的活化机理，主要有以下两种观点：

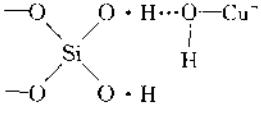
地信网论坛
BBS.35001.COM

第一，Fuerstenau [31]提出的“金属离子羟基络合物是起活化作用的主要组分”的观点，即金属羟基络合物的氢氧离子和矿物已吸附的氢氧离子结合并脱水，使金属阳离子吸附于矿物表面之上，以石英被 Fe^{3+} 活化为例(HR 为捕收剂)：



(6-5)

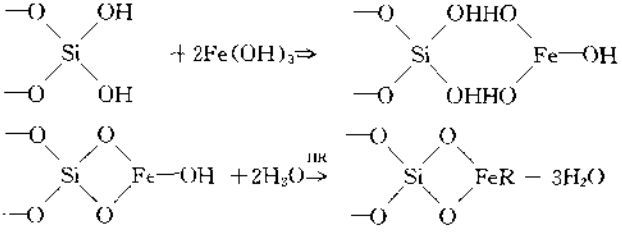
或者羟基络合物同表面进行氢键合。以 Cu^{2+} 活化石英为例，在已吸附的氢离子及羟基络合物之间会发生下列氢键合[32]：



(6-6)

另外，金属离子在固体表面能生成氢氧化物并吸附其上。不管哪种作用，当矿物吸附金属离子后，均在双电层的 Stern 层中产生了更多的电荷。

第二，James 等[27]提出了“金属氢氧化物表面沉淀是主要活性组分”的观点。根据金属离子的吸附量测量和理论分析认为，金属氢氧化物在界面的溶度积小于在溶液中的溶度积，通过计算进一步证明界面区域金属离子的浓度远大于溶液中金属离子的浓度。因此金属氢氧化物在矿物表面将比在溶液中优先发生氢氧化物沉淀。以石英被 Fe^{3+} 活化为例，可表示为：



(6-7)

地信网论坛
BBS.35001.COM

比较石英被 Fe^{3+} 活化的两种机理的表达式(6-5)和式(6-7)可知：金属离子通过羟基络合物的形式在矿物表面吸附的结果，是金属离子与表面一个氧发生键合；而通过氢氧化物表面沉淀物的形式在矿物表面的吸附，是表面的两个氧与金属离子键合(或螯合作用)，显然，此种吸附更牢固。

作者通过多种金属阳离子对石英的活化作用试验，得出金属阳离子羟基络合物生成量最大及石英最佳活化的 pH 值范围如表 6-8 所示。

表 6-8　金属阳离子羟基络合物浓度最大及石英最佳活化的 pH 值范围

金属阳离子	Fe^{3+}	Al^{3+}	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}
浓度/mol/L	1.2×10^{-4}	1.5×10^{-4}	3.6×10^{-4}	1.2×10^{-4}	3×10^{-4}	2.6×10^{-4}
羟基络合物浓度最大的 pH 值范围	1.5~3.0	3.0~5.0	11.5~13.5	6.0~10.0	5.0~7.0	6.0~10.5
石英最佳活化的 pH 值范围	4.1~9.9	4.1~7.9	10.0~13.0	6.0~10.0	5.5~10.0	4.0~10.5

结果表明，Fe^{3+}、Al^{3+} 和 Cu^{2+} 活化时最佳活化的 pH 值范围明显宽于羟基络合物浓度最大时的 pH 值范围，而 Ca^{2+}、Pb^{2+} 及 Fe^{2+} 活化时，两者符合较好。显然关于羟基络合物的观点具有一定的局限性，它比较适用于低电价、大半径的金属阳离子。对于高电价、小半径金属阳离子的活化作用还需进一步探讨。对比表 6-8 和 6.4 节中 Fe^{3+}、Al^{3+} 的对数浓度图发现，Fe^{3+}、Al^{3+} 最佳活化的 pH 值范围与形成氢氧化物沉淀的 pH 值相一致，Cu^{2+} 活化时的 pH 值范围比生成羟基络合物浓度最大时介质 pH 值范围更宽，也与形成 $Cu(OH)_2$ 沉淀的 pH 值相一致，说明 Fe^{3+}、Al^{3+} 活化时硅酸盐矿物表面吸附及起活化作用的有效组分主要是氢氧化物沉淀，Cu^{2+} 活化时在矿物表面起活化作用的有效组分中羟基络合物和氢氧化物沉淀都存在。通过上述研究，作者认为金属阳离子对硅酸盐矿物的活化机理为：①对于高电价、小半径的金属阳离子，如 Fe^{3+}、Al^{3+} 等，金属阳离子主要以氢氧化物沉淀形式在矿物表面吸附，并借助于此吸附使捕收剂进一步在矿物表面发生化学吸附；②

地信网论坛
BBS.35001.COM

对于低电价、大半径的金属阳离子，如 Pb^{2+}、Fe^{2+}、Ca^{2+}等，金属阳离子主要以羟基络合物形式在矿物表面吸附；③对于具有中等电价和半径的金属阳离子，如 Cu^{2+}等，氢氧化物沉淀及羟基络合物在矿物表面的吸附形式都存在，哪种吸附方式占优势与介质的pH值条件有关。

董宏军等[5]用吸附沉淀百分数的概念来讨论金属阳离子对硅酸盐矿物可浮性的影响。吸附沉淀百分数PAP的定义为：

$$PAP = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \qquad (6\text{-}8)$$

式中C_0为某元素的初始浓度，C为残余浓度。将Al^{3+}、Fe^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}四种金属离子同时加入矿浆中，用等离子体光谱(ICP-AES)法可同时测出它们在矿浆中的含量。测量结果如表6-9所示(用PAP表示)。

表6-9　1×10^{-4}mol/L的金属离子在蓝晶石油酸钠浮选体系中的吸附沉淀百分数/%

pH值	吸附沉淀百分数 PAP/%			
	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
2.27	46.7	1.6	10.9	20.5
3.37	94.3	3.1	8.6	17.8
4.18	100.0	79.6	14.4	43.3
7.30	93.5	99.3	21.4	43.3
10.20	94.9	23.2	55.4	45.5

根据定义，PAP由两部分组成：①吸附或沉淀在矿物表面上的金属离子。这部分金属离子可能直接与矿物晶格原子发生键合，也可能以羟基络合物或氢氧化物沉淀的形式吸附在矿物表面，对矿物的浮选有利；②与氢氧根或捕收剂离子作用形成体相沉淀的金属离子。这部分金属离子在浮选体系中所占比例不大。通过金属阳离子对蓝晶石的活化作用研究表明，蓝晶石的最佳浮游pH值为6～8。当pH=7.3时，四种金属离子的吸附沉淀百分数顺序

地信网论坛
BBS.35001.COM

为：

$$PAP_{Al}>PAP_{Fe}>>PAP_{Ca}>PAP_{Mg}。$$

这一顺序与金属离子对蓝晶石的活化顺序完全一致。在此pH值下，Fe^{3+}和Al^{3+}均生成了沉淀。正是这种氢氧化物沉淀，活化了蓝晶石的可浮性；而Ca^{2+}和Mg^{2+}以离子状态存在于溶液中，它们的量(100-PAP)越大，对浮选的抑制作用也越强。可见，PAP代表了金属离子对矿物浮选的活化能力，PAP越大，金属离子对矿物的活化能力越强；PAP小到一定程度，金属离子对矿物的浮选就起抑制作用。但用PAP判断金属离子对矿物浮选的作用时，还应综合考虑金属离子与捕收剂的作用和金属离子的体相沉淀等多种因素。如表6-9中pH=10.2时，除Al^{3+}外，其他离子的PAP均有所增加，但浮选试验结果表明，此时蓝晶石并不浮。原因是此时的金属离子已经形成了体相沉淀，即使形成表面沉淀，在这样高的pH值下，油酸钠也不能在蓝晶石表面发生吸附而导致浮选。

孙中溪等[33]应用有关不定形硅表面络合的理论定量解释了Fe^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}等常见金属离子对石英的活化行为及机理。认为石英在浮选体系中，表面有一个与不定形硅相似的紊乱层，可以发生表面络合反应，当无金属离子存在时，其表面络合反应表示为：

$$\equiv SiOH \rightleftharpoons \equiv SiO^- + H^+ \qquad (6\text{-}9)$$

$$RCOOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+ \qquad (6\text{-}10)$$

当有金属离子存在时：

$$\equiv SiOH + Me^{2+} \rightleftharpoons \equiv SiOMe^{(2-1)+} + H^+ \qquad (6\text{-}11)$$

$$\equiv SiOH + Me^{2-} + RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons$$

$$2H^+ + \equiv SiOMeOHRCOO^- \qquad (6\text{-}12)$$

$$\equiv SiOH \qquad \equiv SiOH$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$+ Me^{2+} + RCOO^- + H_2O \longrightarrow MeOHRCOO^- + 3H^+ \tag{6-13}$$

$$\equiv SiOH \qquad\qquad \equiv SiOH$$

上面各反应式中，(6-9)式的 $\lg k = -6.8$，(6-10)式的 $\lg k = 6.0$；(6-11)～(6-13)式的反应可能引进表面疏水效应。当存在 Ca^{2+}、Mg^{2+} 时，在最佳浮选条件下，被钙、镁离子活化的石英表面几乎是电中性的；浮选过程中，活化剂和捕收剂的结合导致矿物的浮游，像金属离子那样的活化剂和油酸盐类捕收剂之间的相互接触是石英活化的先决条件。所以假定活化是一个分步作用过程，而第一步是根据下面的反应式来综合表面电荷，即：

$$\equiv SiOH + Me^{2+} + H_2O \longrightarrow \equiv SiOMeOH + H^+ \tag{6-14}$$

然后，由表面络合物 $\equiv SiOMeOH$ 与油酸盐反应，形成表面一水合金属油酸表面络合物引起石英浮游，即：

$$\equiv SiOMeOH + RCOO^- \longrightarrow \equiv SiOMeOHRCOO^- \tag{6-15}$$

为验证上式对钙、镁离子活化石英过程的有效性，利用计算机进行了辅助计算，用计算机程序 SOLGAS－WATER 计算体系中各种组分的平衡浓度，在 $\equiv SiOH - Ca^{2+} - H_2O - RCOO - CO_3^{2-}$ 和 $\equiv SiOH - Mg^{2+} - H_2O - RCOO - CO_3^{2-}$ 体系中的优势组分分布如图 6-97 和图 6-98 所示。可见，浮选回收率的峰值与表面络合物的最大分数相对应；浮选回收率分别与表面优势组分 $\equiv SiOCaOHRCOO^-$ 和 $\equiv SiOMgOHRCOO^-$ 有很好的一致性关系。故上述推测反应确实存在，这种三元络合物很

地信网论坛
BBS.35001.COM

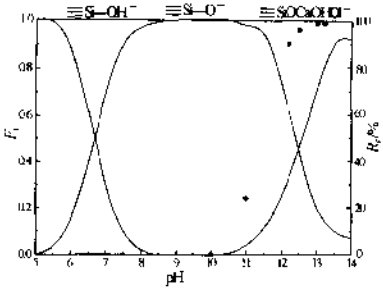


图 6-97　表面组分分布率(F_i)与经钙离子活化的石英回收率(R_F)的关系[33]

·:R_F;—:理论分布率 F_i

Ca^{2+}:1×10^{-3}mol/L;$RCOO^-$:2×10^{-4} mol/L;CO_3^{2-}:1×10^{-3}mol/L

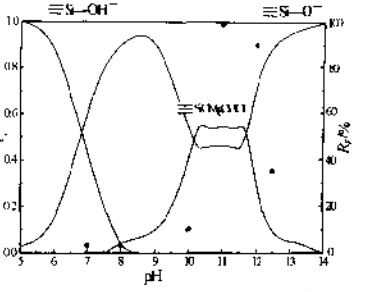


图 6-98　表面组分分布率(F_i)与经镁离子活化的石英回收率(R_F)的关系[33]

·:R_F;—:理论分布率 F_i

Mg^{2+}:1×10^{-3}mol/L;$RCOO^-$:2×10^{-4} mol/L;CO_3^{2-}:1×10^{-3}mol/L

可能是石英的活化组分。当铁离子存在时，与镁离子存在不同，石英是在弱酸性范围内被活化的。用计算机仿真法最佳预测模式为表面反应(6-13)。这时，引起石英浮游的表面络合作

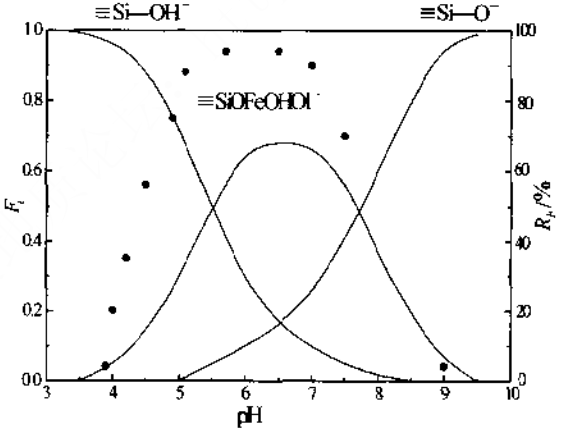


图 6-99　表面组分分布率(F_i)与经铁离子活化的石英回收率(R_F)的关系[33]

·:R_F;—:理论分布率 F_i

Fe^{3-}:5×10^{-4}mol/L;$RCOO^-$:2×10^{-4}mol/L;CO_3^{2-}:1×10^{-3}mol/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

用需要两个表面键位。图 6-99 为其优势组分分布图，表明反应式(6-13)所展示的表面络合物与浮选回收率的最佳值有很好的一致性。上述结果表明 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+} 作用时引起石英浮游的主要物质是 $\equiv SiOCaOHRCOO$、$\equiv SiOMgOHRCOO^{-}$ 和 $(\equiv SiO)_2FeOHRCOO$。

6.6.2 抑制作用机理

在阳离子浮选体系中多价金属阳离子对硅酸盐矿物具有抑制作用。其作用机理首先是由于金属阳离子在矿物表面吸附后提高了矿物表面的电性，使捕收剂的静电吸附力减弱；其次是由于硅酸盐矿物在多价金属阳离子作用下，可以使矿物界面层内的捕收剂阳离子浓度大大降低，从而减弱了捕收剂对矿物的捕收作用。

以十二胺体系中浮选石英为例，可以计算出 1.2×10^{-4}mol/L Fe^{3+} 作用前后任何 pH 值对液相内部胺离子(RNH_3^+)浓度、界面层胺离子的浓度及它们之间的比例关系。

矿物表面因带电荷形成一个无源、无旋的位势静电场[34,35]。此位势静电场由远距离作用的静电力和近距离作用的吸附力及化学交换力构成。在浮选药剂的分子和离子达到矿物表面之前，首先受到远距离电场力的作用，然后再受近距离作用力的作用。在矿物表面电场的作用下，在界面层(指矿物表面位势场所分布的液层)产生液相离子、分子的重新分布。可以采用波耳兹曼关于矢量场中粒子分布的理论确定矿物表面附近离子浓度的变化：

$$C_s = C_0\exp(-\varphi F/RT) \tag{6-16}$$

式中 C_s 为矿物表面附近离子浓度，mol/L；C_0 为液相体相内部离子浓度，mol/L；F 为法拉第常数，96 500 库仑；R 为气体常数，8.314J/mol.K；T 为绝对温度，K；φ 为矿物表面电位，V。

对于矿物表面区和液相体相内部药剂离子的浓度差也可以由(6-16)式得到如下形式：

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$\Delta C_i = 2C_0 \mathrm{sh}(\varphi F/RT) \tag{6-17}$$

如果已知液相内部药剂离子浓度，可由式(6-16)或式(6-17)计算出矿物界面层的药剂离子浓度。但公式中的矿物表面电位有时不易测得，对于硅酸盐矿物和氧化矿物可由下式计算：

$$\varphi = \frac{RT}{nF}\ln\frac{[a_{H^-}]}{[a_{H^-}]_{PZC}} \tag{6-18}$$

式中 n 为定位离子的价数，对于硅酸盐矿物，定位离子为 H^+ 和 OH^-，故 $n=1$；$[a_{H^+}]$ 为定位离子 H^+ 的活度，$[a_{H^-}]_{PZC}$ 为零电点处(即表面电位 φ 为零时)定位离子 H^+ 的活度，当溶液很稀时即为浓度。

把各常数代入 6-18 式，可得出硅酸盐矿物表面电位的计算公式如下：

$$\varphi = 2.303 \times \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96\,500}\ln\frac{[H^+]}{[H^-]_{PZC}} = 0.059(pH_{PZC} - pH) \tag{6-19}$$

式中 pH_{PZC} 为硅酸盐矿物零电点时的 pH 值，pH 值为对应于所求 φ 时的溶液 pH 值。

由十二胺体系中 Fe^{3+} 对石英的抑制作用试验结果可知，石英在 1.2×10^{-4}mol/L Fe^{3+} 作用后，用 3.2×10^{-4}mol/L 十二胺浮选时在 pH=3.5～5.5 时 Fe^{3+} 对矿物具有很强的抑制作用。因此可以通过计算 pH=4 时 Fe^{3+} 作用前后胺离子在矿物界面浓度的变化来说明 Fe^{3+} 对石英的抑制作用。

实测石英的零电点 pH_{PZC} 为 2.45，故 pH=4 时 Fe^{3+} 作用前后石英的表面电位为：

$$\varphi = 0.059(pH_{PZC} - pH) = 0.059(2.45 - 4) = -0.091\ \mathrm{V}$$

由十二胺的对数浓度图可知，在 pH<9.5 的广大区域内，胺均以离子形态存在，故 pH=4 时，$[RNH_3^+] \gg [RNH_2]$，胺分子可以忽略，所以 $C_0=3.2\times10^{-4}$mol/L，把 φ 值代入(6-16)式得：

$$C_i = C_0\exp(-\varphi F/RT)$$
$$= 3.2\times10^{-4}\exp(0.091\times96500/8.314\times298)$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

$= 0.011$ mol/L

故 Fe^{3+} 作用前 $C_s/C_0 = 0.011/3.2\times10^{-4} = 34.38$，即界面层内 RNH_3^+ 离子浓度是液相体积内部的 34 倍。Fe^{3+} 作用后，石英的零电点 pH_{PZC} 漂移至 7.3，故 pH=4 时，石英表面电位为：

$$\varphi' = 0.059(pH'_{PZC} - pH) = 0.059(7.3 - 4) = 0.195\ V$$

把 φ' 值代入(6-16)式得：

$$C_s' = C_0\exp(-\varphi' F/RT)$$
$$= 3.2\times10^{-4}\exp(-0.195\times96500/8.314\times298)$$
$$= 1.6\times10^{-7}\ mol/L$$

故 Fe^{3+} 作用后 $C_s'/C_0 = 1.6\times10^{-7}/3.2\times10^{-4} = 5.0\times10^{-4}$，即界面层内 RNH_3^+ 离子浓度是液相体积内部的 1/2 000。$C_s'/C_s = 1.6\times10^{-7}/0.011 = 1.45\times10^{-5}$，即 Fe^{3+} 作用后石英界面层内 RNH_3^+ 离子浓度是 Fe^{3+} 作用前 RNH_3^+ 离子浓度的 1/68 965。说明 Fe^{3+} 作用后，石英界面层内 RNH_3^+ 离子浓度大大降低，因此 pH=4 时 Fe^{3+} 对石英具有强烈的抑制作用。

通过上述方法可以求出石英在 Fe^{3+} 起抑制作用的任何 pH 值时界面 RNH_3^+ 的浓度及其与液相内部 RNH_3^+ 浓度之间比例关系，如表 6-10。表中 C_s 表示金属阳离子作用前界面 RNH_3^+ 浓度，C_0 为液相体积内部 RNH_3^+ 浓度，C_s' 为金属阳离子作用后界面 RNH_3^+ 浓度，ε 为金属阳离子作用前的浮选回收率/%，ε' 为金属阳离子作用后的浮选回收率/%，$\Delta\varepsilon$ 为浮选回收率的抑制幅度($\Delta\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon$，%)，以下同。

表 6-10　Fe^{3+} 作用前后石英界面层 RNH_3^+ 的浓度及浮选回收率的变化(十二胺浓度：$C_0 = 3.2\times10^{-4}$ mol/L)

pH 值	3	4	5	6	7	8
C_s/mol/L	1.13×10^{-3}	0.011	0.113	1.125	11.22	111.92
C_s/C_0	3.53	34.38	353.13	3515.72	3.51×10^4	3.50×10^5
C_s'/mol/L	1.62×10^{-8}	1.60×10^{-7}	1.61×10^{-6}	1.61×10^{-5}	1.60×10^{-4}	1.60×10^{-3}
C_s'/C_0	5.06×10^{-5}	5.00×10^{-4}	5.03×10^{-3}	5.03×10^{-2}	0.503	5.00

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

pH 值	3	4	5	6	7	8
ε/%	29.0	92.0	98.0	99.0	99.0	97.0
ε'/%	0.0	47.0	80.5	92.0	94.0	97.0
Δε/%	−29.0	−45.0	−17.5	−7.0	−5.0	0.0

从表 6-10 可以看出，Fe^{3+} 作用前后，pH 值每增加 1，界面层 RNH_3^+ 的浓度及其与液相内部 RNH_3^+ 的浓度之比增加 10 倍，浮选回收率也随之提高。Fe^{3+} 作用前，pH>3 时界面层内 RNH_3^+ 的浓度均远大于液相内部 RNH_3^+ 的浓度，而 Fe^{3+} 作用后在 pH<7 的范围内，界面层内 RNH_3^+ 的浓度均远小于液相内部 RNH_3^+ 的浓度，因此在 pH<7 的条件下 Fe^{3+} 对石英均具有抑制作用，在 pH=3.5～5.5时 Fe^{3+} 的抑制作用最强。

同理作者已求出其他硅酸盐矿物不同 pH 值时在 Fe^{3+} 作用前后界面层 RNH_3^+ 的浓度及其与液相内部 RNH_3^+ 的浓度之间的比例关系(本书不再详细列出)。计算结果表明酸性条件时各种硅酸盐矿物在 Fe^{3+} 作用下界面层 RNH_3^+ 的浓度大大降低，远小于液相内部 RNH_3^+ 的浓度，故此条件下 Fe^{3+} 对各种结构硅酸盐矿物均具有较好的抑制作用。

作为一个实例，作者曾考察了霓石用铁球磨机湿磨后，因受铁污染，当用十二胺做捕收剂时可浮性下降的情况。图 5-82 的试验结果表明，纯净的霓石当用十二胺浮选时，在 pH 值为 3～12 广泛的区域内具有良好的可浮性。但当经铁球磨机湿磨后，可浮性下降，不但回收率降低，而且可浮的 pH 值范围大幅度减少。以下通过计算说明这一现象。

作者测定，纯净的霓石零电点 PZC=2.0。以 pH=7.0 为例，设 $t=23$ C，则由 6-19 式计算得霓石矿物表面电位 φ_{01} 为 −0.295 V。试验所用十二胺总浓度为 80mg/L，由十二胺的浓度对数图可知 pH 值为 7 时，$[RNH_3^+]>>[RNH_2]$，即分子胺含量甚微，可忽略，此时 $[RNH_3^-]=4.3\times10^{-4}$mol/L。由(6-16)式或(6-

地信网论坛
BBS.35001.COM

17)式计算得 $C_s=47.24$mol/L。此时，霓石的固液界面层内十二胺离子浓度几乎是液相体相内部的 10^5 倍。

当霓石经铁球磨机湿磨后，表面吸附了铁，零电点位移为 PZC＝2.70，此时计算表面电位 φ_{b2} 为－0.254V。同样用(6-16)式或(6-17)式计算得出 $C_s=9.41$mol/L，可见霓石经铁球磨机湿磨后矿物表面静电场强度降低，致使固液界面层内十二胺离子浓度大大降低，只相当于纯净霓石时的 1/5。这样，霓石浮游性下降的原因也就可以得到解释。

按照上述方法求出不同 pH 值时石英在 1.01×10^{-3}mol/L Ca^{2+} 和 2.4×10^{-4}mol/L Pb^{2+} 作用前后界面层 RNH_3^+ 的浓度及其与液相内部 RNH_3^+ 浓度之间的比例关系，如表 6-11 所示。

表 6-11　Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 作用前后石英界面层 RNH_3^+ 浓度及浮选回收率的变化

pH 值		3	4	5	6	7	8
3.2×10^{-4}mol/L Ca^{2+}作用时	C_s/(mol/L)	1.13×10^{-3}	0.011	0.113	1.125	11.22	1.119×10^{2}
	C_s/C_0	3.53	34.38	353.13	3.52×10^{3}	3.51×10^{4}	3.50×10^{5}
	C_s'/(mol/L)	1.80×10^{-3}	1.79×10^{-2}	0.179	1.782	17.775	1.773×10^{2}
	C_s'/C_0	5.613	55.980	5.584×10^{2}	5.569×10^{3}	5.555×10^{4}	5.540×10^{5}
	ε/%	29.0	92.0	98.0	99.0	99.0	97.0
	ε'/%	10.0	65.0	98.0	98.0	98.0	95.0
	Δε/%	−19.0	−27.0	0.0	−1.0	−1.0	−2.0
3.2×10^{-4}mol/L Pb^{2+}作用时	C_s/(mol/L)	1.13×10^{-3}	0.011	0.113	1.125	11.22	1.119×10^{2}
	C_s/C_0	3.53	34.38	353.13	3.52×10^{3}	3.51×10^{4}	3.50×10^{5}
	C_s'/(mol/L)	1.27×10^{-3}	1.27×10^{-2}	0.127	1.262	12.589	1.256×10^{2}
	C_s'/C_0	3.975	39.646	3.954×10^{2}	3.944×10^{3}	3.934×10^{4}	3.924×10^{5}
	ε/%	29.0	92.0	98.0	99.0	99.0	97.0
	ε'/%	20.0	55.0	82.0	97.0	99.0	96.0
	Δε/%	−9.0	−37.0	−16.0	−2.0	0.0	−1.0

结果表明 Ca^{2+} 作用后矿物界面 RNH_3^+ 的浓度与 Ca^{2+} 作用前界面 RNH_3^+ 的浓度相近或具有相同的数量级，即 Ca^{2+} 并不能显著降低矿物界面 RNH_3^+ 的浓度，故 Ca^{2+} 对硅酸盐矿物的抑制作用很小。Pb^{2+} 作用后大部分硅酸盐矿物界面 RNH_3^+ 的浓度与

地信网论坛
BBS.35001.COM

Pb^{2+}作用前相近或具有相同的数量级，故Pb^{2-}对硅酸盐矿物的抑制作用也很小。

参 考 文 献

1 Schuhmann and Prakash B. Effect of $BaCl_2$ and Other Activators on Soap Flotation of Quart 2. Min. Eng. 1950,(5):591

2 爱格列斯 M A 主编. 硅酸盐和氧化物的浮选. 北京:中国工业出版社,1965

3 毛钜凡,张志京. 蓝晶石类矿物浮选的表面化学研究. 国外金属矿选矿,1993,(6):28～33,4

4 毛钜凡,才艳艳,孙宝岐. 联合调整剂在蓝晶石与石英浮选分离中的作用. 金属矿山,1995,(8):30～33

5 董宏军,陈葸,毛钜凡. 金属离子对蓝晶石可浮性的影响及机理研究. 非金属矿,1996,(1):27～29,40

6 李筱晶. 红柱石浮选特性及药剂作用机理研究[硕士学位论文]. 武汉:武汉工业大学,1990

7 袁楚雄,李筱晶,袁继祖. 红柱石和石英的浮选分离研究. 非金属矿,1992(增刊),74～78

8 李筱晶,袁楚雄,袁继祖. 红柱石浮选特性及捕收剂作用机理研究. 武汉工业大学学报,1993,5(2):63～67

9 雷东升,许时. 夕线石和石英浮选分离研究. 化工矿山技术,1995,24(1):34～36

10 Полькин С И. Флотация руд редких металлов и олова. Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу. Москва,1960

11 崔广仁编. 稀有金属选矿. 北京:冶金工业出版社,1975

12 张守祥,刘民,崔焕高. 硅灰石与石英浮选分离研究(之一). 非金属矿,1992(增刊),52～56

13 毛钜凡,程卫泉. 硅灰石和方解石的浮选分离研究. 矿冶工程,1991,11(2):43～47

14 方和平,徐晓军. 硅灰石和石榴子石浮选分离特性研究. 矿冶工程,1994,14(3):37～40

15 李毓康. 含绿柱石、锂辉石矿石浮选分离工艺及"三碱"调整剂作用机理的研究,国外金属矿选矿,1991,(7,8):89～96

16 魏克武,牟杏妹. 高岭石和石英的浮选分离. 非金属矿,1992,(2):53～57

17 Богданов О С и др. Вопросы теории и технологии флотации, Ленинград, 1959,272

18 王淀佐,胡岳华. 氢氧化物表面沉淀在石英浮选中的应用. 中南矿冶学院学报,1990,21(6):249～253

19 Onoda G V Fuerstenau D W. Amine Flotation of Quartz in the Presence of Inorganic Electrolytes. International Mineral Processing Congress Technical Papers.

地信网论坛
BBS.35001.COM

7th. vol. 1. Gordon and Breach, New York, 1964, 301～306

20 Somasundaran P. Cationic Depressing of Amine Flotation of Quartz. Trans. 1974 AIME. ,256:64～71

21 刘民,张守祥,龚焕高. 硅灰石与石英浮选分离研究(之). 非金属矿,1992(增刊),56～58

22 Fuerstenau M C, Martin C C, Bhappu R B. 1963, Trans. AIME. ,226,449

23 Fuerstenau M C. AICHE Symposium Series. 150. Vol. 71. Somasundaran P, Grieres R B, Edutors. 16,1975

24 Fuerstenau M C, Rice D A, Somasundaran P, Fuerstenau D W. 1965, Trans. IMM. ,74:381～391

25 Manser R M. 硅酸盐矿物的浮选. 国外金属矿选矿. 1979,(7):20～33,1979,(8):7～23

26 王淀佐,胡岳华著. 浮选溶液化学. 长沙:湖南科学技术出版社,1988

27 James R O, Healy T W. J. Coll. Int. Sci. 40, 1972,1,42～52

28 Clark S W, Cooke S R B. Trans. AIME. , 1968,241:334

29 何宏平等. 蒙脱石等黏土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究. 矿物学报,1999,19(2):231～235

30 武玫玲. 土壤矿质胶体的可变电荷表面对重金属离子的专性吸附. 土壤通报,1985,(16):138～141

31 Fuerstenau M C et al. Flotation, Gaudin A M memorial volume. 1976, AIME. , 1

32 Palmer B R, Gutierrez G B, Fuerstenau M C. 1975, Trans. AIME. 258

33 孙中溪,Willis Forsling,陈慧. 金属离子在二氧化硅-水界面的络合反应及其对石英活化浮选的影响. 中国有色金属学报,1992,2(2):15～20

34 Плаксин И Н, Шафеев Р Щ и др. ,Влияние гетерогенности поверхности минералон на взаимодействие с флотационными реагентами. Москва,1965

35 Шафеев Р Щ, Химия поверхностных явлений при флотации,《Недра》,1977

地信网论坛
BBS.35001.COM

7 无机阴离子调整剂对硅酸盐矿物可浮性的影响及作用机理

无机阴离子调整剂在浮选中常作为抑制剂使用。对矿物浮选的主要作用有：① 在矿物表面形成亲水性化合物薄膜、离子吸附膜或亲水性胶粒等作用形式，使矿物表面亲水化或削弱对捕收剂的吸附特性，从而起抑制作用；② 溶去矿物表面由捕收剂所形成的疏水性覆盖膜，使捕收剂从矿物表面解吸，或者与捕收剂在矿物表面竞争吸附，当无机阴离子调整剂吸附强度及浓度足够时，使捕收剂解吸，在矿物表面形成调整剂的亲水性薄膜；③ 增加或减少矿物表面的捕收剂吸附活性点；④ 改变矿浆的离子、分子组成。

无机阴离子调整剂的阴离子（简称无机阴离子）在硅酸盐矿物表面有多种吸附形式，弱酸或强酸根阴离子主要在矿物表面发生静电吸附；硅酸根、磷酸根等离子除了与矿物表面发生静电吸附作用外，更主要的是它们能通过化学键力与矿物表面金属阳离子发生键合，导致化学吸附或表面反应；多价无机阴离子易吸附于矿物表面双电层中的内赫姆霍兹面，发生特性吸附；含有 O，N，F，Cl 等大电负性原子的无机酸根能与矿物表面羟基以氢键键合，而使之吸附于矿物表面之上。

本章主要总结作者及其他国内外研究者关于几种常用的无机调整剂对硅酸盐矿物可浮性的影响及其作用机理方面的研究。

7.1 氟化物的作用

氟化物，包括 HF、NaF 和 Na_2SiF_6，是硅酸盐矿物浮选中广泛使用的调整剂。如在石英和长石的浮选分离工艺中，传统工艺就是氟法工艺，即在胺浮选体系中，在低 pH 值条件下用 HF 活化长石。尽管氟化物在浮选中的使用对环境造成了一定的影响，已经逐

地信网论坛
BBS.35001.COM

渐限制了它们在生产中的使用，但实践证明氟化物在硅酸盐矿物的浮选中对提高某些矿物分离的选择性十分有效，如何解决应用效果与环境之间的矛盾需作更深一步的探讨。

作者在油酸钠浮选体系（油酸钠：160mg/L）中系统研究了HF、NaF和Na_2SiF_6对分属五类结构类型的九种硅酸盐矿物可浮性的影响，如图7-1～图7-12所示。

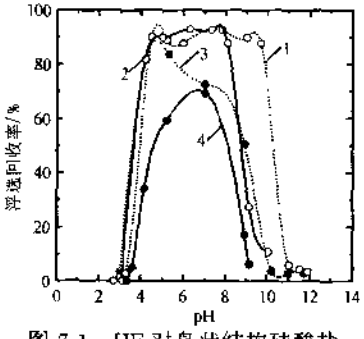


图7-1 HF对岛状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，HF 80mg/L；3. 蓝晶石，不加调整剂；4. 蓝晶石，HF 80mg/L

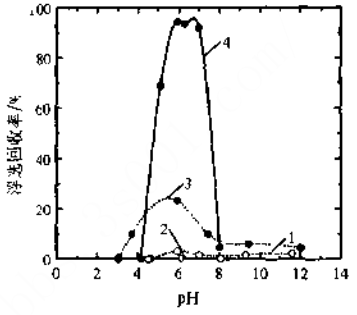


图7-2 HF对层状和环状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂云母（层状），不加调整剂；2. 锂云母，HF 80mg/L；3. 绿柱石（环状），不加调整剂；4. 绿柱石，HF 80mg/L

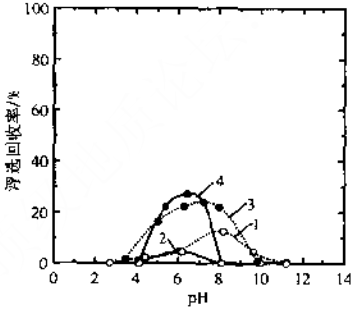


图7-3 HF对链状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂辉石（单链），不加调整剂；2. 锂辉石，HF 80mg/L；3. 普通角闪石（双链），不加调整剂；4. 普通角闪石，HF 80mg/L

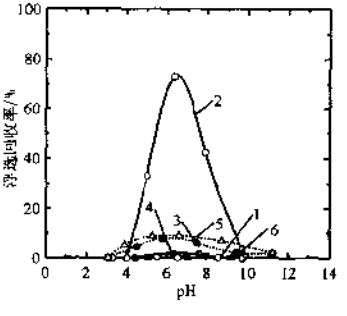


图7-4 HF对架状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 石英，不加调整剂；2. 石英，HF 80mg/L；3. 微斜长石，不加调整剂；4. 微斜长石，HF 80mg/L；5. 叶钠长石，不加调整剂；6. 叶钠长石，HF 80mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

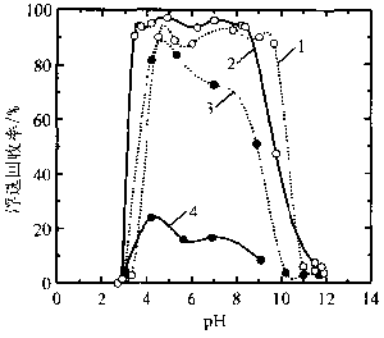


图 7-5　NaF 对岛状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，NaF 80mg/L；3. 蓝晶石，不加调整剂；4. 蓝晶石，NaF 80mg/L

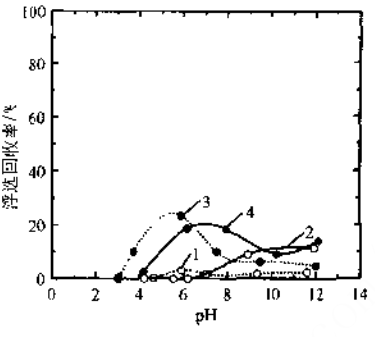


图 7-6　NaF 对层状和环状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂云母(层状)，不加调整剂；2. 锂云母，NaF 80mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加调整剂；4. 绿柱石，NaF 80mg/L

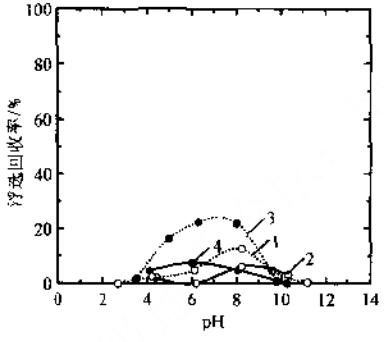


图 7-7　NaF 对链状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂辉石(单链)，不加调整剂；2. 锂辉石，NaF 80mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加调整剂；4. 普通角闪石，NaF 80mg/L

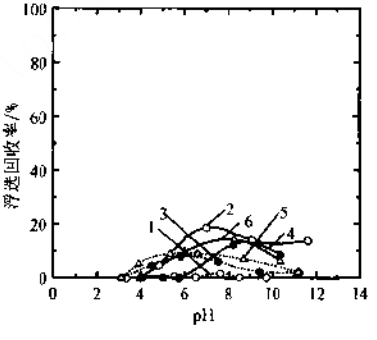


图 7-8　NaF 对架状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 石英，不加调整剂；2. 石英，NaF 80mg/L；3. 微斜长石，不加调整剂；4. 微斜长石，NaF 80mg/L；5. 叶钠长石，不加调整剂；6. 叶钠长石，NaF 80mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

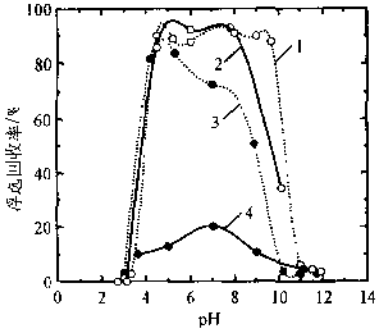


图 7-9　Na_2SiF_6 对岛状结构矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，Na_2SiF_6 80mg/L；3. 蓝晶石，不加调整剂；4. 蓝晶石，Na_2SiF_6 40mg/L

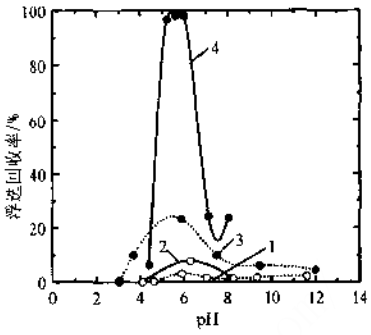


图 7-10　Na_2SiF_6 对层状和环状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂云母(层状)，不加调整剂；2. 锂云母，Na_2SiF_6 40mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加调整剂；4. 绿柱石，Na_2SiF_6 40mg/L

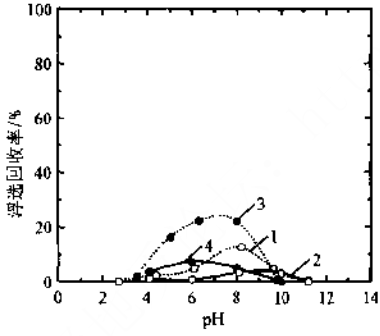


图 7-11　Na_2SiF_6 对链状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂辉石(单链)，不加调整剂；2. 锂辉石，Na_2SiF_6 40mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加调整剂；4. 普通角闪石，Na_2SiF_6 40mg/L

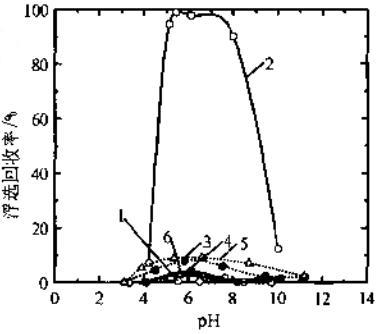


图 7-12　Na_2SiF_6 对架状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 石英，不加调整剂；2. 石英，Na_2SiF_6 40mg/L；3. 微斜长石，不加调整剂；4. 微斜长石，Na_2SiF_6 40mg/L；5. 叶钠长石，不加调整剂；6. 叶钠长石，Na_2SiF_6 40mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

从图可知，在油酸钠浮选体系中，HF 对大部分硅酸盐矿物具有抑制作用，但对环状结构矿物绿柱石、架状结构矿物石英及双链结构矿物普通角闪石在一定的介质条件下（特别在中性和弱碱性条件）具有活化作用，其中对绿柱石的活化作用最强，对石英的活化作用次之，对普通角闪石的活化作用较弱，并且 HF 对岛状结构矿物铁铝石榴子石在酸性条件下的影响作用较小，对蓝晶石的抑制作用也较弱；NaF 在碱性条件下对某些硅酸盐矿物（架状、环状及层状结构矿物）具有轻微的活化作用，在其余介质条件下对硅酸盐矿物均具有抑制作用。与 HF 对硅酸盐矿物可浮性的影响作用相对比，NaF 对岛状结构矿物蓝晶石的抑制作用更强，而对架状结构矿物石英和环状结构矿物绿柱石的活化作用远比 HF 弱。NaF 对普通角闪石具有较好的抑制作用，而 HF 则有轻微的活化作用；Na_2SiF_6 对硅酸盐矿物可浮性的影响作用与 HF 相似。Na_2SiF_6 对大部分矿物均具有抑制作用，但对架状结构矿物石英和环状结构矿物绿柱石有极强的活化作用，尤其在弱酸性条件下可使矿物得到完全回收。与 HF 相似，Na_2SiF_6 对岛状结构矿物铁铝石榴子石在酸性及弱碱性条件下的影响作用较小。与 HF 调整作用有差异的是，Na_2SiF_6 对蓝晶石和普通角闪石的抑制作用强于 HF，Na_2SiF_6 对石英、绿柱石的活化作用也强于 HF。

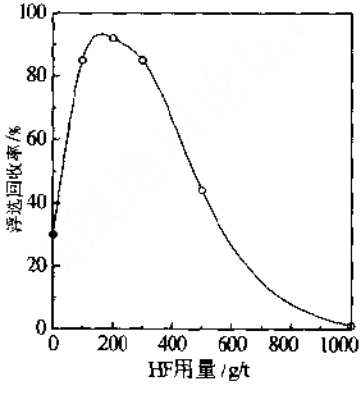


图 7-13　HF 对绿柱石浮游性的影响

油酸：1~2kg/t；松油：80g/t

文献[1,2]报道了用油酸为捕收剂时，HF 对绿柱石浮选的影响，如图 7-13 所示。由图可见，随着 HF 用量的增加，对绿柱石的浮选起活化作用，当用量达到 200g/t 时，活化作用最好；用量超过 500g/t 时就完全抑制了绿柱石的浮选。研究者通过试验得出，绿柱石和长石经氢氟酸处理后直接浮

地信网论坛
BBS.35001.COM

选时，矿物被明显活化，在矿浆的 pH<3.0 时，浮游性最高，但此时石英被强烈的抑制，认为这是绿柱石酸法浮选流程的工艺基础。

在十二胺浮选体系中（十二胺用量：60mg/L）作者也考察了 HF、NaF 和 Na_2SiF_6 对某些硅酸盐矿物可浮性的影响，如图 7-14～图 7-20所示。

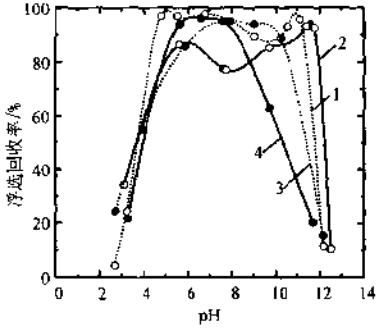


图 7-14　HF 对岛状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，HF 80mg/L；3. 蓝晶石，不加调整剂；4. 蓝晶石，HF 80mg/L

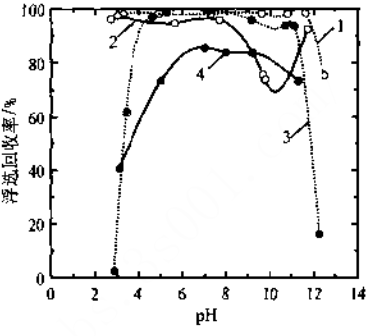


图 7-15　HF 对层状和环状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂云母（层状），不加调整剂；2. 锂云母，HF 80mg/L；3. 绿柱石（环状），不加调整剂；4. 绿柱石，HF 80mg/L

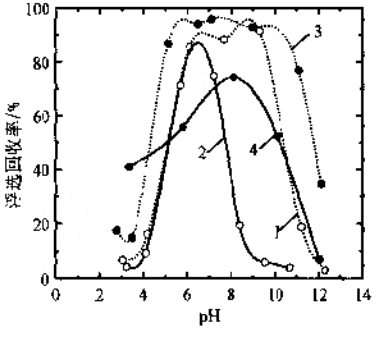


图 7-16　HF 对链状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂辉石（单链），不加调整剂；2. 锂辉石，HF 80mg/L；3. 普通角闪石（双链），不加调整剂；4. 普通角闪石，HF 80mg/L

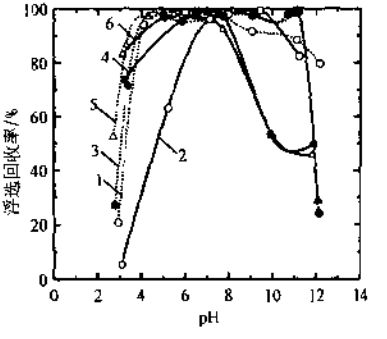


图 7-17　HF 对架状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 石英，不加调整剂；2. 石英，HF 80mg/L；3. 微斜长石，不加调整剂；4. 微斜长石，HF 80mg/L；5. 叶钠长石，不加调整剂；6. 叶钠长石，HF 80mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

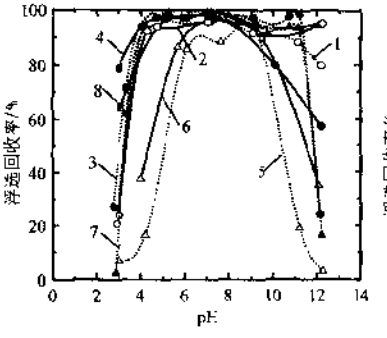


图 7-18　NaF 对硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 石英(单链),不加调整剂;
2. 石英,NaF 80mg/L;
3. 微斜长石(架状),不加调整剂;
4. 微斜长石,NaF 80mg/L;
5. 锂辉石(链状),不加调整剂;
6. 锂辉石,NaF 80mg/L;
7. 绿柱石(环状),不加调整剂;
8. 绿柱石,NaF 80mg/L

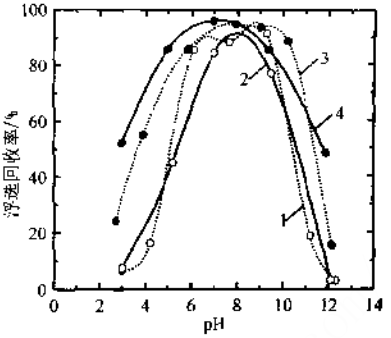


图 7-19　Na_2SiF_6 对链和岛状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂辉石(单链),不加调整剂;
2. 锂辉石,Na_2SiF_6 40mg/L;
3. 蓝晶石(岛状),不加调整剂;
4. 蓝晶石,Na_2SiF_6 40mg/L

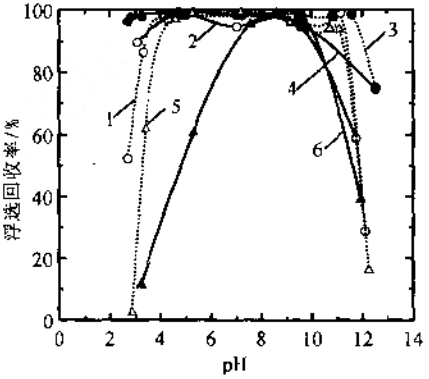


图 7-20　Na_2SiF_6 对架、层和环状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 叶钠长石(架状),不加调整剂;　2. 叶钠长石,Na_2SiF_6 40mg/L;
3. 锂云母(层状),不加调整剂;　4. 锂云母,Na_2SiF_6 40mg/L;
5. 绿柱石(环状),不加调整剂;　6. 绿柱石,Na_2SiF_6 40mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

可见，在十二胺浮选体系中，HF 对硅酸盐矿物的浮选具有不同程度的抑制作用，其中对链状结构矿物的抑制作用较强，对架状及环状结构矿物的抑制作用次之，对岛状及层状结构矿物的抑制作用较差。HF 在碱性条件下对长石具有抑制作用，而对石英的抑制作用发生在酸性条件，且酸性越强，抑制作用也越强。因此在强酸性条件下利用 HF 可使石英和长石得以浮选分离，这就是传统氟法工艺的分选原理。HF 对锂辉石、锂云母及蓝晶石的抑制作用均发生在碱性条件，而对普通角闪石及绿柱石在整个 pH 值范围内均具有较好的抑制作用；NaF 在十二胺浮选体系中对硅酸盐矿物的浮选具有活化作用，尤其在强酸性或强碱性条件更是明显，即 NaF 扩大了硅酸盐矿物浮选的 pH 值范围，与 HF 对硅酸盐矿物的抑制作用正好相反；Na_2SiF_6 在十二胺浮选体系中除了对环状结构矿物绿柱石在酸性及弱碱性条件下具有抑制作用以外，对其余结构硅酸盐矿物的影响很小，在一定的介质 pH 值条件下，对某些矿物（如蓝晶石）具有轻微的活化作用。

文献[1,2]报道了在阳离子捕收剂浮选体系中，氢氟酸对绿柱石浮游性的影响，如图 7-21 所示。可见当采用 C_{14}（AHⅡ），

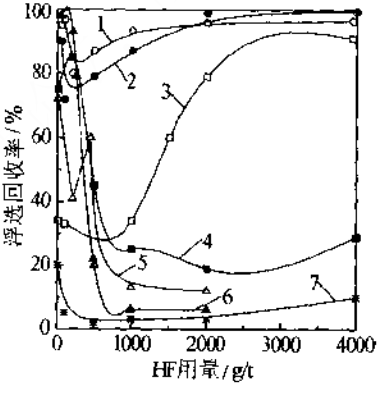


图 7-21　HF 处理对绿柱石浮选的影响

1. C_{14}（AHⅡ）；2. C_{14}（Hw-11）；3. C_{12}（十二胺）；4. C_{16}（棕榈酸胺）；5. C_{18}（油酸胺）；6. C_{18}（硬脂酸胺）；7. C_8（辛基胺）

地信网论坛
BBS.35001.COM

C_{14}(HM-11)和C_{12}(十二胺)为捕收剂时,随着 HF 的增加,绿柱石的浮选回收率也增加。但当用C_{16}(棕榈酸胺)、C_{18}(油酸胺)、C_{18}(硬脂酸胺)、C_8(辛基胺)时,随着 HF 用量的增加,绿柱石的浮选回收率急剧下降,而当 HF 用量很少,用C_{16}(棕榈酸胺)和C_{18}(硬脂酸胺)浮选时,绿柱石的浮选回收率很高。

Manser [3]系统研究了在油酸钠和十二胺浮选体系中,NaF 对各类结构硅酸盐矿物可浮性的影响,得出了硅酸盐矿物结构和氟化钠的使用对浮选的影响,如表 7-1 所示。可见,在采用阴离子捕

表 7-1 硅酸盐矿物结构与氟化钠的存在对浮选的影响

浮选条件	正硅酸盐	辉石	闪石	架状硅酸盐	层状硅酸盐
阴离子捕收剂(不用氟化钠)	好	差	无	无	无
阴离子捕收剂(用氟化钠)	差(抑制)	很差	无	无	无
阳离子捕收剂(不用氟化钠)	较好(对 pH 值变化敏感)	较好	好	很好	很好
阳离子捕收剂(用氟化钠)	较好(活化)	较好(很少影响)	好(弱活化)	很好(弱活化)	很好

收剂时,氟化钠起抑制作用,在采用阳离子捕收剂时,氟化钠起活化作用。氟化钠对浮选性质的影响与硅酸盐矿物结构有关。氟化钠对正硅酸盐的影响最明显,对辉石和闪石作用较弱,对架状硅酸盐矿物无作用。Read 和 Manser [4]在 pH 值为 8 时,在有无氟离子情况下测定了油酸在镁橄榄石上的吸附,并发现由于氟离子的存在,油酸开始吸附时所需的溶液浓度有明显增加,认为氟化钠的作用是通过与矿物表面上的阳离子作用生成络合物。试验证实,氟络合物的稳定性随 pH 值增加而降低,在高 pH 值下氟化钠的抑制效果减弱。Torem 等[5]研究了 HF 预处理对绿柱石可浮性的影响,研究表明 HF 处理后的绿柱石零电点从 pH 值为 2.7 移到 pH3.7,且捕收剂十二烷基硫酸钠能在矿物表面发生特性吸附;当用石油磺酸钠作捕收剂时,经 HF 处理后的绿柱石比没有经过处理或经 HCl 预处理后的绿柱石的可浮性都要高;经 HF 处理后,捕收剂在

地信网论坛
BBS.35001.COM

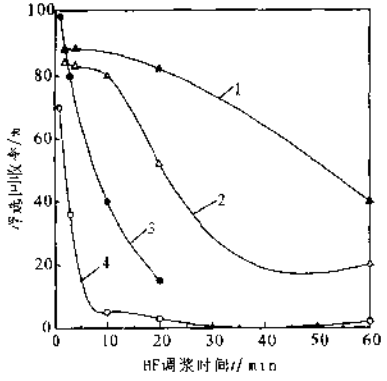


图 7-22　长石回收率与各种长石岩浮选中 HF 调浆时间的关系

1. 长石砂岩，HF 2800g/t，十二胺 100g/t；2. 伟晶岩正长石，HF 750g/t，十二胺 75g/t；3. 伟晶岩正长石，HF 2667g/t，十二胺 200g/t；4. 伟晶岩正长石＋石英，HF 2667g/t，十二胺 200g/t

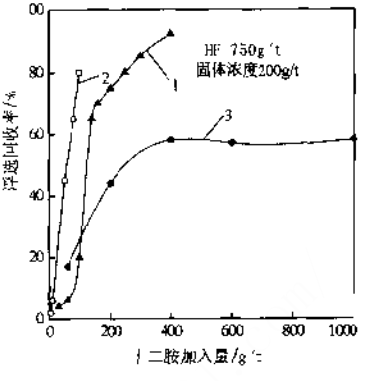


图 7-23　在不同的 HF 调浆时间下，伟晶岩长石和砂岩长石浮选回收率随十二胺加入量的变化

1. 长石砂岩，t_c=1min；2. 伟晶岩长石，t_c=1min；3. 伟晶岩长石，t_c=60min

绿柱石表面的吸附密度增大。研究认为，HF 预处理能提高矿物表面铝和铍的相对含量，从而有利于捕收剂的特性吸附。Uhlif [6]研究了 HF 调浆对不同矿床的长石可浮性的影响。研究表明：在试验所用的所有长石的浮选中，HF 调浆时间明显地影响长石的回收率，即随着搅拌时间增大，回收率明显下降，如图 7-22 所示。对于富含褐帘石且斜长石含量高的岩石及 Fe_2O_3 含量高（拉长石）的岩石来说，这种影响尤为强烈。加入 HF 进行长时间调浆时，所有岩石中 100～315μm 粒级长石的可浮性均大大降低，如图 7-23 所示。较长时间调浆面使回收率下降的程度取决于 HF 的浓度和矿物粒度组成，当 HF 加入量小时，这种下降幅度最大（图 7-24），HF 长时间高效调浆主要影响粗粒的可浮性（图 7-25），而对小于 100μm 粒级的浮选，实际上几乎没什么不良影响。研究者认为长石在 HF 矿浆中，矿物表面状态由来自 F^- 作用的过程来决定，包括：①F^- 先吸附在长石表面 Al 的位置；②长石和伴生矿物离子的

地信网论坛
BBS.35001.COM

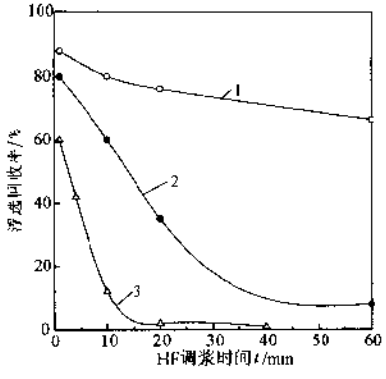


图 7-24　不同的 HF 加入量下，钾长石浮选回收率与 HF 调浆时间的关系

给矿粒度 100～315μm，十二胺 75g/t，固体浓度 750g/t

1. HF 53333g/t；2. HF 2667g/t；3. HF 750g/t

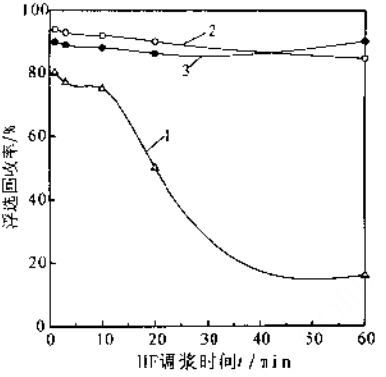


图 7-25　不同粒级钾长石浮选回收率与 HF 调浆时间的关系

HF 750g/t，十二胺 100g/t，固体浓度 750g/t

1. 100～315μm；2. 50～100μm；3. 25～50μm

溶解；③氟离子与溶解的矿物组分形成络合物；④溶解的离子及其形成的络合物分别在矿物表面产生特性吸附。这些过程受以下因素影响：①矿物特性，如化学成分、晶体结构或表面状态；②浮选矿浆中的离子成分和浓度条件，这在很大程度上取决于药剂制度；③浮选工艺参数，如调浆时间、温度和动力学特性等。HF 长时间调浆对粗粒长石浮选产生不良影响的主要原因如下：①难免离子，尤其是 Fe^{3+} 从长石表面溶解，其络合物束缚了 F^-；②矿物表面进入溶液的组分及其在液相中形成的含氟络合物产生再吸附作用；③长石表面组分的溶解作用，由于氟的吸附而对捕收剂的吸附具有决定性意义。氟离子对长石矿物具有活化作用的原因在于形成了 $AlF_{n(-n-1)}$（$n=1\sim3$）型表面负电基团，阳离子捕收剂活性基团能吸附在该基团上。矿物表面 Al 的溶解，使长石表面性质与石英相似，如果加 HF 长时间调浆对长石的浮选产生不良影响，这种影响对粗粒特别明显的原因是浮选中粗粒要比细粒有更多的捕收剂覆

地信网论坛
BBS.35001.COM

盖。当 HF 加入量不变时，随着 Al 离子数量与比表面积成正比增加，粒度越细，较细粒级矿物表面的 Al^{3+} 数量也越多，对于细粒浮选来说，即使经过长时间调浆，也有足够的 Al 离子数量满足捕收剂覆盖的需要。

氟化物作为调整剂对硅酸盐矿物可浮性影响的作用机理，前人曾提出过许多关于低 pH 值下氟化物活化的作用机理。Buckenham 和 Rogers [7]曾指出氟化物能与硅酸盐矿物表面的 Al 离子络合形成荷电的氟化铝络合物区域，阳离子捕收剂就吸附在这些区域上：

$$\text{Al}-\text{OH}(\text{表面})+2\text{HF}(\text{水})\longrightarrow \text{Al}-\text{F}_2\,|\text{H}^+(\text{表面})+\text{H}_2\text{O} \qquad (7\text{-}1)$$

$$\text{Al}-\text{F}_2\,|\text{H}^+(\text{表面})+\text{RNH}_3^+(\text{水})\longrightarrow \text{Al}-\text{F}_2^-\,|\text{RNH}_3^+(\text{表面})+\text{H}^+(\text{水}) \qquad (7\text{-}2)$$

Smith [8]研究了在阳离子捕收剂浮选体系中，氟化物对绿柱石和长石的活化作用，认为 HF 还能侵蚀硅酸盐矿物表面，引起大量 SiF_6^{2-} 的生成，该离子能吸附在由于氟化物侵蚀而暴露的表面铝区域上，产生吸引阳离子捕收剂的负电荷区域：

$$\text{Al}-\text{OH}(\text{表面})+\text{SiF}_6^{2-}(\text{水})\longrightarrow \text{Al}-\text{SiF}_6^{2}(\text{表面})+\text{OH}^-(7\text{-}3)$$

$$\text{Al}-\text{SiF}_6^{2-}(\text{表面})+\text{RNH}_3^+(\text{水})\longrightarrow \text{Al}-\text{SiF}_6^-\,|\text{NH}_3\text{R}(\text{表面}) \qquad (7\text{-}4)$$

对于碱性长石，也表现相似的反应式，认为此时可能是在表面生成氟硅酸钾或氟硅酸钠，并附着于铝的位置上，然后胺离子就可能与碱金属离子相交换。不拥有金属离子表面区的石英，则不吸附氟硅酸盐或氟硅酸盐-胺络合物。

Warren 和 Kitchner [9]也认为胺浮选体系中矿物表面上荷负电的氟化铝络合物的生成是氟化物起活化作用的一个原因。在 pH＝3 时，测定了微斜长石的 ζ 电位，发现随 F^- 浓度的增加，电位稍稍变负，认为这是由于氟化物浸入到铝硅酸盐晶格中的缘故。

针对用氟法工艺进行石英和长石浮选分离时氢氟酸的作用机

地信网论坛
BBS.35001.COM

理，有文献[10]进行了总结，主要包括以下一些结论：① HF 对长石和石英表面都有一种清洗作用，这种清洗能恢复两种矿物的表面性质原状，消除矿浆中难免离子和表面污染物对可浮性的影响；② HF 在低浓度下以 F^- 与长石表面的 Al^{3+} 作用，生成络合负电基团，而影响矿物表面电性和 pH 值；在高浓度下能溶解矿物表面不定形硅，并与之生成氟硅酸离子后重新与长石表面的 Al^{3+} 反应，而吸附于长石表面。起活化作用的是哪种含氟物质，决定于 HF 的浓度；③ HF 对长石的活化作用，是由于长石表面存在 Al、K 及 Na 等金属阳离子。长石表面 Al 离子含量的减少，意味着与石英表面的趋同，HF 的活化作用也随之减弱；④ 氟离子及氟硅酸络合物在长石表面的吸附，增加了长石的 ζ 电位负值，从而有利于阳离子胺类捕收剂的吸附。

作者针对油酸钠和十二胺浮选体系中三种氟化物对硅酸盐矿物可浮性的影响，从晶体化学角度对氟化物的作用机理进行了分析。首先讨论油酸钠浮选体系中氟化物对硅酸盐矿物的调整作用机理。表 7-2 列出了硅酸盐矿物晶体结构特点、表面性质与氟化物调整作用的关系。为了便于分析，把氟化物对硅酸盐矿物可浮性影响最大的介质 pH 值(pH=6.0)作为分析点。

从表 7-2 可知，HF 对架状结构矿物石英和环状结构矿物绿柱石具有很强的活化作用。为了更进一步探讨其作用机理，对石英和绿柱石在 HF 作用前后进行了 X 射线光电子能谱测试，见 11.1 节。研究结果表明，在 HF 清洗作用下石英表面的 Si^{4+} 及杂质金属阳离子 Fe^{3+} 的相对含量增加，从而改变了石英表面电位，表面电位从 −42mV 提高到 +23mV，因此有利于阴离子捕收剂以静电及化学吸附形式与矿物表面发生作用，导致矿物表面疏水性显著增加，浮游性得到改善。HF 对绿柱石表面具有溶蚀作用，结果导致矿物表面 Be^{2+} 和杂质金属 Fe^{3+} 大量富集，而使 Al^{3+}、Si^{4+} 及 OH^- 的含量减少，从而使绿柱石表面电位发生改变，从 −49mV 上升到 +12mV。因此阴离子捕收剂易于以静电吸附和化学吸附(吸附于金属阳离子区)形式在矿物表面吸附而显著改善矿物的浮游性。

地信网论坛 BBS.35001.COM

表 7-2 油酸钠浮选体系中氟化物对硅酸盐矿物的调整作用与其晶体结构特点和表面性质的关系

硅酸盐矿物		铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母	锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钠长石
结构类型		岛状	岛状	环状	层状	单链	双链	架状	架状	架状
Al 的配位方式及断裂程度	配位方式	$[AlO_6]$	$[AlO_6]$	$[AlO_6]$	$[AlO_6][AlO_4]$	$[AlO_6]$	$[AlO_6][AlO_4]$	—	$[AlO_4]^-$	$[AlO_4]$
	断裂程度	++++	++++	+++	+ ++	+	+ ++	—	+++	+++
Si—O 键的断裂程度		+	+	+++	++	++	++	++++	+++	++++
XPS 法测出的表面阳离子		Fe^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}	Fe^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}	Na^+, Al^{3+}, Si^{4+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}	Fe^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, K^+, Li^+	Fe^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, Li^+	Fe^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}	Fe^{3+}, Si^{4+}	Fe^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, K^+	Fe^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, Na^+
pH=6 时氟化物作用前后的 ζ 电位(mV)	未处理	−23	−30	−49	−57	−52	−10	−42	−48	−33
	HF	+23	−25	+12	−43	−10	+7	+23	−22	−18
	NaF	−17	−46	−53	−46	−36	−31	−58	−61	−61
未加调整剂时回收率/%		88	77	23	3	5	21	1	8	9
HF 的作用效果	回收率/%	92	68	95	0	5	26	67	2	0
	作用效果	弱活化	弱抑制	强活化	抑制	无影响	弱活化	强活化	抑制	抑制
NaF 的作用效果	回收率/%	93	16	18	0	0	8	15	1	10
	作用效果	弱活化	抑制	弱抑制	抑制	抑制	抑制	弱活化	抑制	弱活化
Na_2SiF_6 的作用效果	回收率/%	93	18	98	8	1	7	97	4	2
	作用效果	弱活化	抑制	强活化	弱活化	抑制	抑制	强活化	抑制	抑制

地信网论坛
BBS.35001.COM

综合对比表 7-2 中各种硅酸盐矿物晶体化学特征与 HF 对矿物可浮性的影响可以看出，在油酸钠浮选体系中，HF 对矿物可浮性的影响与其结构中金属阳离子的种类密切相关。当硅酸盐矿物结构中除小半径的 Al^{3+} 外还存在其他大半径的多价金属阳离子（如 Fe^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Be^{2+} 等）时，如铁铝石榴子石、绿柱石和普通角闪石，矿物表面在 HF 的溶蚀作用下，使 Al^{3+} 及其他金属阳离子突出暴露于表面。F^- 易与体积小的多价正离子形成稳定的络离子，这是由于正离子与 F^- 间存在强烈的静电引力所致。另一方面，由于 F^- 变形性很小，难以与体积较大的正离子形成稳定的络离子，因此 HF 解离后产生的少量 F^- 或溶蚀硅酸产生的 SiF_6^{2-} 不能吸附在大半径金属阳离子区，而只能吸附在小半径的 Al^{3+} 区，导致在 HF 作用下矿物表面大半径的多价金属阳离子富集，正电性增加。因此 HF 对这类矿物具有活化作用，活化作用的强弱与金属阳离子的相对含量有关；硅酸盐矿物结构中，除 Al^{3+} 外没有其他金属阳离子或只含有低电价、大半径的金属阳离子（如 Na^+、K^+、Li^+ 等）时，如蓝晶石、锂云母、锂辉石、微斜长石和叶钠长石等，在 HF 溶蚀作用下尽管能导致 Al^{3+} 及金属阳离子的突出暴露，但由于这些金属阳离子易溶于水中与液相中 H^+ 交换，使 H^+ 在表面氧区吸附而增加表面负电性，且 F^- 能在 Al^{3+} 区吸附形成铝氟络合物，阻碍了 Al^{3+} 与捕收剂的作用，因此对此类硅酸盐矿物具有抑制作用。

NaF 和 HF 相比，两者性质不同，HF 本身由于氢键的存在能产生缔合，因此稳定性较好，在酸性条件下很难电离，故溶液中存在的 F^- 离子浓度相对较少。NaF 在溶液中易电离，并能发生水解反应，生成 HF 和 OH^-，因此，在浮选介质中有 F^- 和 HF 的共同作用。F^- 能以氢键形式吸附在键合大量羟基的矿物表面，还能在矿物表面金属阳离子区（如 Al^{3+} 区）吸附，增加矿物表面负电性，因此 NaF 对大部分硅酸盐矿物具有抑制作用，但铁铝石榴子石和石英是例外。铁铝石榴子石在 NaF 作用下 ζ 电位从 $-23mV$ 上升到 $+17mV$，在油酸钠浮选体系中铁铝石榴子石的可浮性提高，其原

地信网论坛
BBS.35001.COM

因有待研究。石英结构中由于没有 Al^{3+} 区，因此 NaF 对石英只能产生类似于 HF 的清洗作用而轻微活化其浮游性。

氟硅酸钠在水溶液中电离和水解后，对浮选起作用的成分主要有 SiF_6^{2-}、F^-、HF 和 H_2SiO_3（分散状的硅酸胶粒）。Na_2SiF_6 溶液中含有的 F^- 量远小于 NaF 水溶液中的 F^-，因此 Na_2SiF_6 对浮选的影响与 HF 相似。当然 Na_2SiF_6 与 HF 存在差异，Na_2SiF_6 溶液中还存在同样能在矿物表面 Al^{3+} 区吸附的氟硅酸根离子 SiF_6^{2-} 和在矿物表面吸附后能增强矿物亲水性的硅酸胶粒。因此 Na_2SiF_6 对硅酸盐矿物的抑制作用比 HF 更强，Na_2SiF_6 对岛状结构矿物蓝晶石和双链结构矿物普通角闪石的较强抑制作用证实了上述结论。但 Na_2SiF_6 对石英和绿柱石却具有比 HF 更强的活化作用，其原因有待研究。

在十二胺浮选体系中，HF 对硅酸盐矿物的浮选有不同程度的抑制作用，NaF 对硅酸盐矿物的浮选具有活化作用，特别在强酸和强碱性条件下更为明显。在酸性条件下，Na_2SiF_6 对环状结构矿物具有一定的抑制作用，对其余结构矿物可浮性的影响很小。HF 的抑制作用主要是由于 HF 对硅酸盐矿物表面溶蚀后，促使金属阳离子在矿物表面富集，从而使矿物表面 ζ 电位提高，胺在矿物表面的静电吸附力减弱，导致矿物可浮性下降；NaF 作用时溶液中大量 F^- 在硅酸盐矿物表面的阳离子区吸附，特别还能与小半径的阳离子发生络合反应，这使大部分硅酸盐矿物表面的负电性增强，促使胺离子在矿物表面的静电吸附力增强，因此 NaF 对硅酸盐矿物具有活化作用。Na_2SiF_6 溶液中存在 HF、F^- 及 SiF_6^{2-} 等成分，硅酸盐矿物一方面会由于 HF 的溶蚀作用而使表面负电性减弱。另一方面 F^- 及 SiF_6^{2-} 在矿物表面的吸附，使表面负电性增强。矿物表面电位的变化趋势与以上两种因素中哪种因素占优势有关。

除此之外，作者还研究了油酸钠浮选体系中（油酸钠用量：160mg/L）氟化物对金属阳离子活化后硅酸盐矿物的去活作用（如图 7-26～图 7-30 所示），以及十二胺浮选体系中（十二胺

地信网论坛
BBS.35001.COM

用量：60mg/L）氟化物对极金属阳离子抑制后硅酸盐矿物的解抑作用（如图 7-31～图 7-33 所示）。可见 HF 对 Al^{3+} 活化后的硅酸盐矿物锂云母、锂辉石、微斜长石和叶钠长石均具有较强的去活作用，但对绿柱石和石英的去活作用较小，特别在 pH＝7 的近中性条件下对这两种矿物不存在去活作用。这与 HF 对石英具有最佳活化作用的介质 pH 值相一致；Na_2SiF_6 对 Fe^{3+} 活化后硅酸盐矿物也具有去活作用，对岛状、层状及链状结构硅酸盐矿物的去活作用很强，对环状及架状结构矿物的去活作用相对较差。Na_2SiF_6 对石英的整体去活作用虽然较强，但在 pH＝5～6.5 时，Na_2SiF_6 基本不存在去活作用。Na_2SiF_6 对 Fe^{3+} 活化后绿柱石在 pH＝4.5～7 的条件下也不存在去活作用，这与该介质条件下 Na_2SiF_6 对上述两种矿物的活化作用相一致。十二胺浮选体系中，NaF 在较宽的 pH 值范围内对 Fe^{3+} 抑制后叶钠长石具有很好的解抑作用；在 pH＜8 的介质下，Na_2SiF_6 对 Fe^{3+} 抑制后的硅酸盐矿

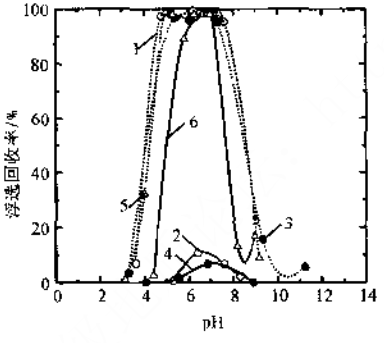


图 7-26　HF 对 Al^{3+} 活化后层、链、环状结构硅酸盐矿物的云活作用

1. 锂云母（层状），$AlCl_3$ 20mg/L；2. 锂云母，$AlCl_3$ 20mg/L＋HF 40mg/L；3. 锂辉石（链状），$AlCl_3$ 20mg/L；4. 锂辉石，$AlCl_3$ 20mg/L＋HF 40mg/L；5. 绿柱石（环状），$AlCl_3$ 20mg/L；6. 绿柱石，$AlCl_3$ 20mg/L＋HF 40mg/L

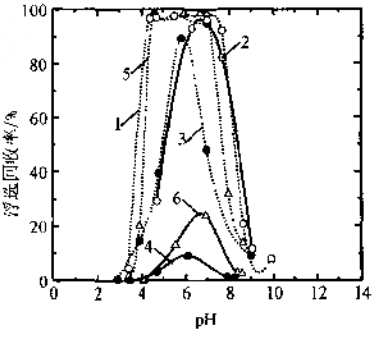


图 7-27　HF 对 Al^{3+} 活化后架状结构硅酸盐矿物的去活作用

1. 石英，$AlCl_3$ 20mg/L；2. 石英，$AlCl_3$ 20mg/L＋HF 40mg/L；3. 微斜长石，$AlCl_3$ 20mg/L；4. 微斜长石，$AlCl_3$ 20mg/L＋HF 40mg/L；5. 叶钠长石，$AlCl_3$ 20mg/L；6. 叶钠长石，$AlCl_3$ 20mg/L＋HF 40mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

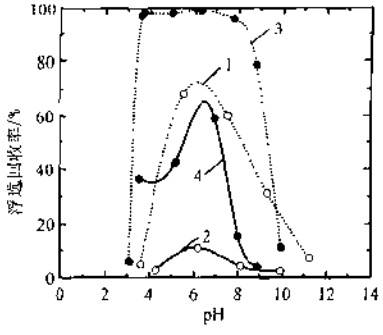


图 7-28 Na_2SiF_6 对 Fe^{3+} 活化后链及岛状结构硅酸盐矿物的去活作用

1. 钾辉石(链状),Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L;2. 锂辉石,Fe^{3+} 5×10^{-5} + Na_2SiF_6 4.25×10^{-4}mol/L;3. 蓝晶石(岛状),Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L;4. 蓝晶石,Fe^{3+} 5×10^{-5} + Na_2SiF_6 4.25×10^{-4}mol/L

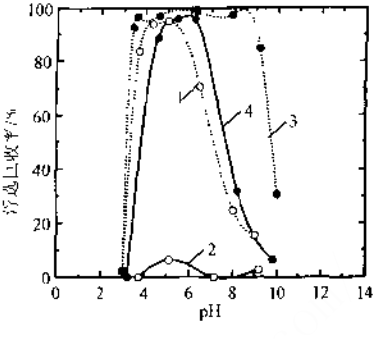


图 7-29 Na_2SiF_6 对 Fe^{3+} 活化后层及环状结构硅酸盐矿物的去活作用

1. 锂云母(层状),Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L;2. 锂云母,Fe^{3+} 5×10^{-5} + Na_2SiF_6 4.25×10^{-4}mol/L;3. 绿柱石(环状),Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L;4. 绿柱石,Fe^{3+} 5×10^{-5} + Na_2SiF_6 4.25×10^{-4}mol/L

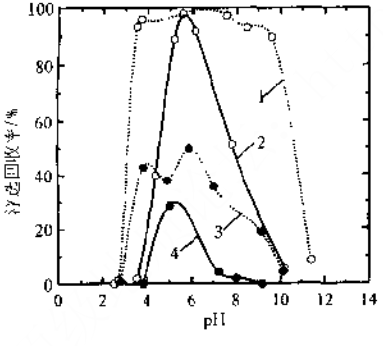


图 7-30 Na_2SiF_6 对 Fe^{3+} 活化后架状结构硅酸盐矿物的去活作用

1. 石英,Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L;2. 石英,Fe^{3+} 5×10^{-5} + Na_2SiF_6 4.25×10^{-4}mol/L;3. 微斜长石,Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L;4. 微斜长石,Fe^{3+} 5×10^{-5} + Na_2SiF_6 4.25×10^{-4}mol/L

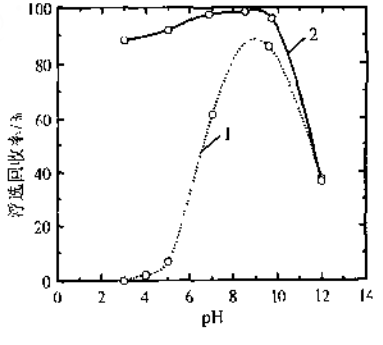


图 7-31 NaF 对 Fe^{3+} 抑制后叶钠长石的解抑作用

1. $FeCl_3$ 20mg/L + 十二胺 60mg/L;2. $FeCl_3$ 20mg/L + NaF 80mg/L + 十二胺60mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

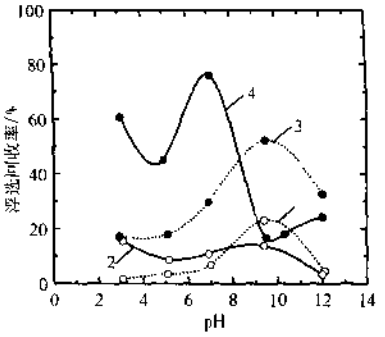


图 7-32 Na_2SiF_6 对 Fe^{3+} 抑制后链和岛状结构硅酸盐矿物的解抑作用

1. 锂辉石(链状),$FeCl_3$ 20mg/L;
2. 锂辉石,$FeCl_3$ 20mg/L+Na_2SiF_6 80mg/L;
3. 蓝晶石(岛状),$FeCl_3$ 20mg/L;
4. 蓝晶石,$FeCl_3$ 20mg/L+Na_2SiF_6 80mg/L

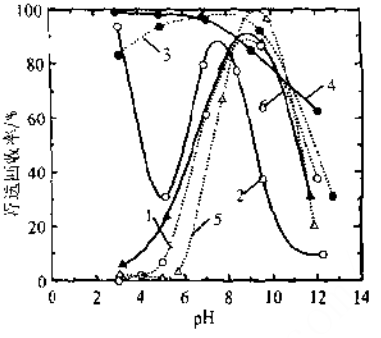


图 7-33 Na_2SiF_6 对 Fe^{3+} 抑制后层、架和环状结构硅酸盐矿物的解抑作用

1. 叶钠长石(架状),$FeCl_3$ 20mg/L;
2. 叶钠长石,$FeCl_3$ 20mg/L+Na_2SiF_6 80mg/L;3. 锂云母(层状),$FeCl_3$ 20mg/L;4. 锂云母,$FeCl_3$ 20Qmg/L+Na_2SiF_6 80mg/L;
5. 绿柱石(环状),$FeCl_3$ 20mg/L;
6. 绿柱石,$FeCl_3$ 20mg/L+Na_2SiF_6 80mg/L

物均具有一定的解抑作用。Na_2SiF_6 对蓝晶石和锂云母的解抑作用较好,对叶钠长石在强酸性条件下也具有很好的解抑作用,而对绿柱石和锂辉石的解抑作用较差。

上述结果表明氟化物能进一步吸附在已经吸附了外加金属阳离子的矿物表面或解吸已吸附在矿物表面的金属阳离子,从而对已受金属阳离子活化或抑制的硅酸盐矿物产生去活或解抑作用。

7.2 硫化钠的作用

硫化钠,$Na_2S \cdot 9H_2O$,是一种强电解质,易溶于水,在水溶液中可完全电离产生大量的硫离子[111]:

$$Na_2S \rightleftharpoons 2Na^+ + S^{2-} \qquad (7\text{-}5)$$

电离出的 S^{2-} 能与许多金属阳离子如 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、

地信网论坛
BBS.35001.COM

Co^{2+}、Ni^{2+}等反应生成难溶的硫化物沉淀，其反应(以Pb^{2+}为例)如下：

$$Pb^{2+} + S^{2-} = PbS\downarrow \tag{7-6}$$

故Na_2S在浮选中可作有色金属氧化物的活化剂(硫化作用)和用于调节离子组成、消除难免离子的有害影响。

硫化钠属强碱弱酸盐，在水溶液中发生分步水解反应：

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \tag{7-7}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^- \tag{7-8}$$

H_2S为二元弱酸，其分步解离如下：

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \quad K_1H = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = 10^{-7.02} \tag{7-9}$$

$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \quad K_2H = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = 10^{-13.9} \tag{7-10}$$

$$\beta_2H = K_1H \cdot K_2H = 10^{-20.92} \tag{7-11}$$

由上述平衡可求出Na_2S各水解组分的分布系数ϕ与pH值的关系，如图7-34所示。

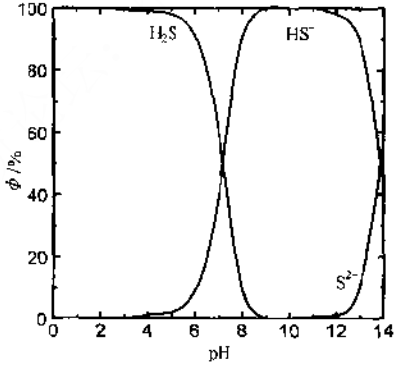


图7-34 Na_2S溶液中各水解组分的ϕ(分布系数)-pH图

可见，pH<7.0时，H_2S占优势；7.0<pH<13.9时，HS^-为优势组分；pH>13.9时，S^{2-}才是优势组分。

地信网论坛
BBS.35001.COM

作者在油酸钠浮选体系中(油酸钠用量:160mg/L)研究了Na_2S对各类结构硅酸盐矿物可浮性的影响,如图 7-35～图 7-36 所示。结果表明,Na_2S对硅酸盐矿物可浮性的影响不大,只在 pH=4～9 时对蓝晶石具有一定的抑制作用。油酸根离子能与矿物表面主要金属阳离子 Al^{3+}形成油酸盐沉淀(溶度积为 30.0),而 S^{2-}或 HS^-与 Al^{3+}不能形成稳定的化合物,因此油酸钠能优先与矿物发生作用,这可能是造成 Na_2S 对硅酸盐矿物可浮性影响较小的主要原因。

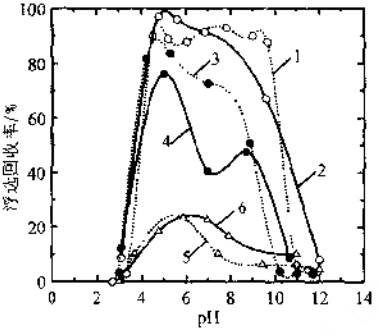


图 7-35 Na_2S 对岛和环状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石(岛状),不加调整剂;2. 铁铝石榴子石,Na_2S 40mg/L;3. 蓝晶石(岛状),不加调整剂;4. 蓝晶石,Na_2S 40mg/L;5. 绿柱石(环状),不加调整剂;6. 绿柱石,Na_2S 40mg/L

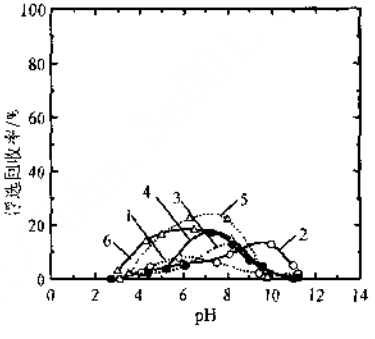


图 7-36 Na_2S 对架和链状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 微斜长石(架状),不加调整剂;2. 微斜长石,Na_2S 40mg/L;3. 锂辉石(单链),不加调整剂;4. 锂辉石,Na_2S 40mg/L;5. 普通角闪石(双链),不加调整剂;6. 普通角闪石,Na_2S 40mg/L

油酸钠浮选体系中(油酸钠用量:160mg/L)Na_2S 对 Pb^{2+}活化后硅酸盐矿物的去活作用如图 7-37～图 7-38 所示。结果表明,Na_2S 对 Pb^{2+}活化后架状结构矿物的去活作用较差,对其余结构矿物均具有很好的去活作用。但在 pH=4.5～8 条件下,对岛状结构矿物铁铝石榴子石的去活作用也较差。

地信网论坛
BBS.35001.COM

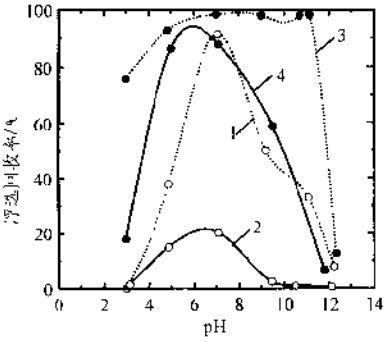


图 7-37 Na_2S 对 Pb^{2+} 活化后普通角闪石和铁铝石榴子石的去活作用

1. 普通角闪石(双链)，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；2. 普通角闪石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L + Na_2S 40mg/L；3. 铁铝石榴子石(盘状)，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；4. 铁铝石榴子石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L + Na_2S 40mg/L

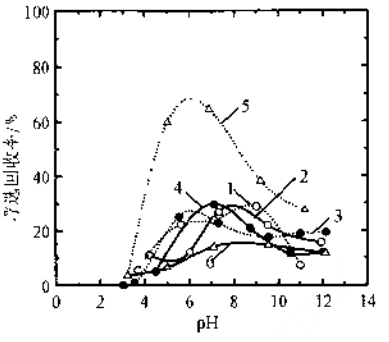


图 7-38 Na_2S 对 Pb^{2+} 活化后石英、微斜长石和锂云母的去活作用

1. 石英(架状)，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；2. 石英，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L + Na_2S 40mg/L；3. 微斜长石(架状)，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；4. 微斜长石，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L + Na_2S 40mg/L；5. 锂云母(层状)，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L；6. 锂云母，$Pb(NO_3)_2$ 40mg/L + Na_2S 40mg/L

文献[1,2]研究了 Na_2S 对绿柱石、锆石、黄绿石、独居石可浮性的影响。研究表明，采用油酸为捕收剂时，用 Na_2S 预先处理后的绿柱石进行浮选，可得到含 5.9%BeO 的精矿。但经洗涤，Na_2S 对石英、长石的抑制作用减弱，从而使绿柱石精矿品位下降 1 倍以上(为 2.2%BeO)；采用油酸钠为捕收剂，当 Na_2S 浓度为 10mg/L 时，能活化锆石、黄绿石和独居石的浮选，但当其浓度提高时(从 10mg/L 提高到 37.5mg/L)，则急剧抑制了黄绿石和锆石的浮选，但对独居石浮选基本上没有影响。

作者研究得出十二胺浮选体系中(十二胺用量：60mg/L)，Na_2S 对硅酸盐矿物可浮性的影响如图 7-39 所示。结果表明，十二胺浮选体系中 Na_2S 对硅酸盐矿物可浮性的影响也较小。

作者从矿物晶体化学角度分析了 Na_2S 的作用机理。Na_2S 水溶液中水解和电离出的 S^{2-} 和 HS^- 通过与矿物表面金属阳离子键

地信网论坛
BBS.35001.COM

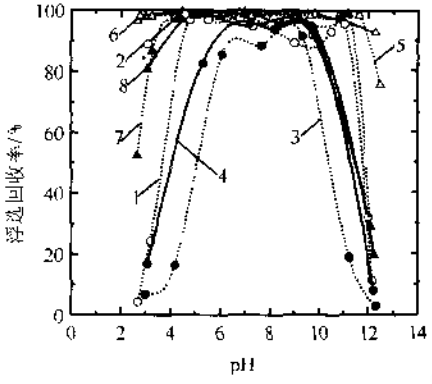


图 7-39 Na_2S 对硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石(岛状),不加调整剂;2. 铁铝石榴子石,Na_2S 40mg/L;
3. 锂辉石(链状),不加调整剂;4. 锂辉石,Na_2S 40mg/L;
5. 锂云母(层状),不加调整剂;6. 锂云母,Na_2S 40mg/L;
7. 叶钠长石(架状),不加调整剂;8. 叶钠长石,Na_2S 40mg/L

合而吸附在矿物表面,从而增加矿物表面负电性,使矿物表面亲水化。因此 Na_2S 对矿物可浮性的影响作用与硅酸盐矿物的结构特征有关。矿物解离后表面暴露出的金属阳离子数量越多,与 HS^- 或 S^{2-} 的键合能力越强,HS^- 和 S^{2-} 在矿物表面的吸附作用就越强,从而对矿物可浮性的影响越大。由于在 pH>5 的条件下溶液中才存在 HS^-,pH>12 时溶液中才存在 S^{2-}(见图 7-34),因此碱性条件下 Na_2S 才能对矿物的可浮性产生较大影响。在所试验的硅酸盐矿物中,铁铝石榴子石解离后表面存在能与 S^{2-} 或 HS^- 键合的金属阳离子 Fe^{2+},普通角闪石解离后表面也存在能与 S^{2-} 或 HS^- 键合的 Fe^{3+}、Ca^{2+} 和 Mg^{2+},因此油酸钠浮选体系中这两种矿物在碱性条件下能被 Na_2S 轻微抑制。抑制作用不强的原因是矿物解离后表面还存在能与油酸根离子作用而难以与 S^{2-} 或 HS^- 作用的 Al^{3+}。

Na_2S 能与许多重金属阳离子,如 Pb^{2+} 等生成难溶的硫化物沉淀,如式(7-6)所示,因此 Na_2S 能消除溶液中 Pb^{2+},或使已经吸

地信网论坛
BBS.35001.COM

附在矿物表面的 Pb^{2+} 以 PbS 沉淀形式从矿物表面解吸，或使 S^{2-} 覆盖在 Pb^{2+} 的外部，对 Pb^{2+} 活化后硅酸盐矿物产生去活作用。由文献[12]可知，PbS 的溶度积 K_{sp} 为 $10^{-27.9}$，而油酸铅的溶度积 K_{sp} 为 $10^{-17.6}$，因此油酸钠浮选体系中 S^{2-} 能优先与 Pb^{2+} 发生作用，而抑制矿物的浮选。

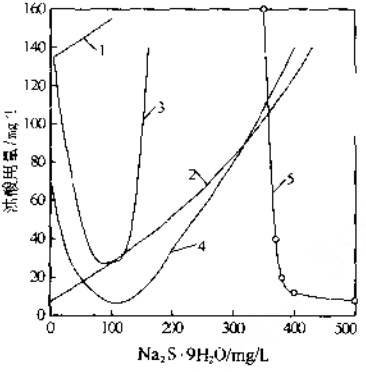


图 7-40　在多价金属阳离子和 Na_2S 存在时
石英粘着于气泡所必须的油酸用量

1. $FeCl_3$(活化的 pH 为 3.58)；2. $FeCl_3$(活化的 pH 值为 6.36)；3. $FeSO_4$；
4. $Al_2(SO_4)_3$；5. $CaCl_2$，$MgCl_2$

沃洛娃和爱格列斯[13]研究了 Na_2S 对预先用多价金属盐处理过的石英的作用，如图 7-40 所示。结果表明，当矿浆中的 Na_2S 量愈大，相应的 pH 值愈高，则钙盐和镁盐对石英的活化作用愈大(如图中曲线 5)，在这种情况下硫化钠的作用类似苛性钠，在有钙盐和镁盐存在时增加了石英的浮选活性。Na_2S 对 Al^{3+} 和 Fe^{2+} 活化的石英的作用也类似于苛性钠，在少量 Na_2S 时(在中性的 pH 值范围内)，Na_2S 促使 Al^{3+} 和 Fe^{2+} 对石英的活化作用，在中等用量和相应的较高的 pH 值时抑制石英(见图中曲线 3，4)。Na_2S 对 Fe^{3+} 活化的石英在其用量很低(200～300g/t)时即可起到去活作用(见图中曲线 1)。在接近于中性的介质中，Na_2S 对 Fe^{3+} 活化后石英也具有较好的去活作用(pH＝6.36)(见图中曲线 2)。另外他

地信网论坛
BBS.35001.COM

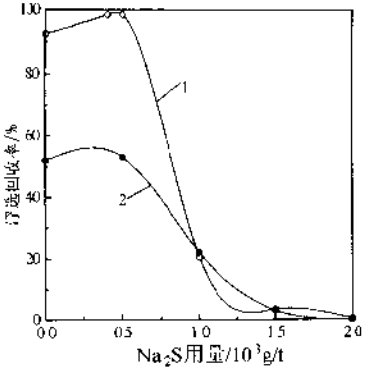


图 7-41 Na_2S 对清洗的石英浮选的影响

1. 在钢磨机中磨碎石英的浮选回收率；2. 在瓷磨机中磨碎石英的浮选回收率（油酸用量：1 000g/t）

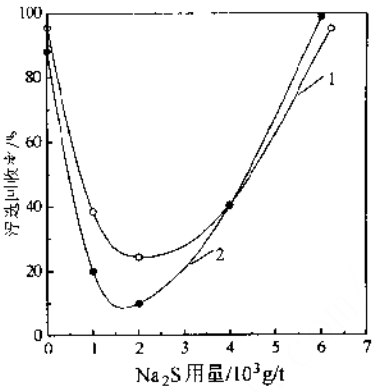


图 7-42 在有钙盐时 Na_2S 的作用

1. 有 1 000g/t$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 时，在蒸馏水中浮选；2. 在硬度为 12°的水中浮选（油酸用量 1 000g/t）

们还研究了 Na_2S 对未清洗的石英和有钙盐存在时石英可浮性的影响，如图 7-41 和图 7-42 所示。可见没有钙盐时，Na_2S 能有效地抑制石英，在硬水中有钙离子或外加钙盐时，增加 Na_2S 用量开始对石英有某些抑制作用，继续加入 Na_2S 时，随着介质 pH 值增高，引起钙和镁离子对石英的活化，石英的浮选回收率增加。因此，用 Na_2S 作石英的抑制剂，首先必须从矿浆中除去 Ca^{2+}，认为 Na_2S 对石英的作用归因于矿物表面与 Na_2S 水解产物 OH^-、HS^- 的相互作用及 Na_2S 与液相中多价金属离子之间的作用。

李毓康等[14]研究了油酸钠浮选体系中 Na_2S 对 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 活化后的锂辉石和绿柱石可浮性的影响，如图 7-43 和图 7-44 所示。结果表明，Na_2S 对 Ca^{2+} 活化后的锂辉石和绿柱石均无抑制作用，而对 Fe^{3+} 活化后的两种矿物具有较强的抑制作用，在中性介质中尤为强烈。两者比较，在自然 pH 值的水溶液中锂辉石受 Na_2S 的较强抑制，而绿柱石受 Na_2S 的抑制程度相对较弱。研究者考查了 HS^- (S^{2-}) 对 Fe^{3+} 吸附量的影响（如图 7-45）表明，HS^- (S^{2-}) 能使绿柱石上的 Fe^{3+} 吸附量降低，而未能使锂辉石上 Fe^{3+}

地信网论坛
BBS.35001.COM

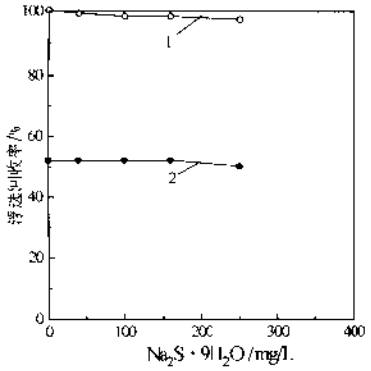


图 7-43　pH值为11.5时$Na_2S \cdot 9H_2O$对绿柱石、锂辉石浮选的影响

1. 绿柱石；2. 锂辉石($CaCl_2$ 60mg/L，油酸钠 60mg/L)

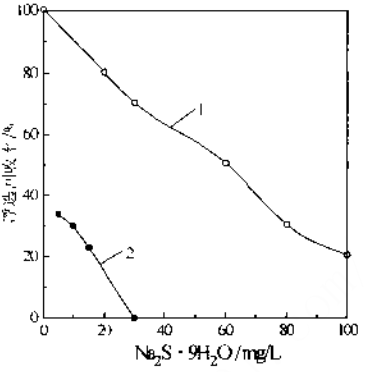


图 7-44　原始溶液中，$FeCl_3 \cdot 6H_2O$为 8mg/L 时，$Na_2S \cdot 9H_2O$ 对绿柱石、锂辉石浮选的影响

1. 绿柱石；2. 锂辉石(油酸钠 20mg/L)

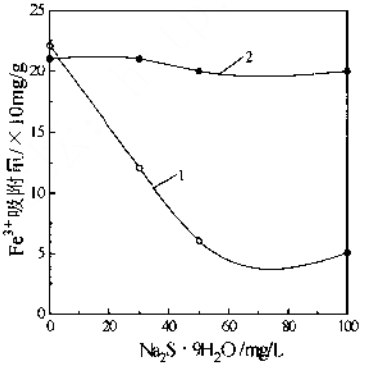


图 7-45　pH 值为 6.3，$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为 8mg/L 时，$Na_2S \cdot 9H_2O$ 对绿柱石、锂辉石表面 Fe^{3+} 吸附量的影响

1. 绿柱石；2. 锂辉石

吸附量降低。通过矿物表面动电电位特性测试表明，HS^-(S^{2-})能使两矿物 ζ 电位代数值下降，认为由于 Na_2S 作为一种强还原剂，能使 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}，生成 FeS 胶体，从光滑的绿柱石表面脱落下来，

地信网论坛
BBS.35001.COM

而锂辉石因表面微观裂隙发育，比表面大，因此 FeS 在裂隙中不易脱落。推测HS^-(S^{2-})与Fe^{3+}的亲合属于化学反应。绿柱石表面上的铁脱落下来，阴离子捕收剂可与表面露出的Ca^{2+}作用而吸附，故绿柱石易于上浮；而锂辉石吸附铁变化不大，与阴离子捕收剂相互作用小或不起作用，因而被抑制。这一现象还有待于深入探讨。

7.3 氢氧化钠的作用

NaOH 在硅酸盐矿物浮选中的作用，除了是一种 pH 值调整剂外，还是一种预处理剂。一些矿物用 NaOH 处理后，能减少和消除矿物表面污染，以及使矿物表面产生不均匀溶解。比如在石英和长石的浮选分离中，采用 NaOH 预处理，有人认为可以使长石表面不定形的硅溶解，从而扩大两矿物的表面性质差异。锂辉石经 NaOH 预处理可提高其可浮性。

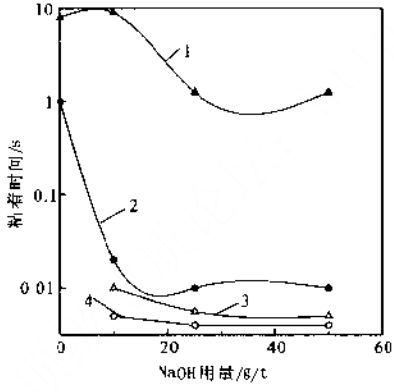


图 7-46 NaOH 处理对绿柱石粘着于气泡的影响

1. 未处理(−0.21+0.17mm)；2. 未处理(−0.71+0.15mm)；3. 处理后(−0.21+0.17mm)；4. 处理后(−0.71+0.15mm)

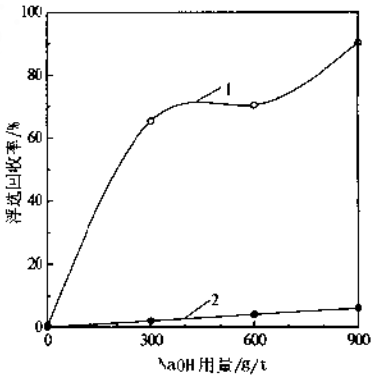


图 7-47 NaOH 处理后铁磨机中磨碎的绿柱石和钠长石的可浮性

1. 绿柱石；2. 长石

地信网论坛
BBS.35001.COM

爱格列斯[13]等总结了 NaOH 预处理对绿柱石和长石可浮性的影响。NaOH 处理对绿柱石粘着于气泡时间的影响如图 7-46 所示。结果表明，用 NaOH 处理绿柱石后，油酸使两矿物表面的疏水作用显著增加。研究还表明，NaOH 使石英疏水化困难。图7-47表明了用油酸钠做捕收剂时 NaOH 对铁磨机磨碎的绿柱石和钠长石可浮性的影响。这表明在 NaOH 所形成的碱性介质中，绿柱石表面更易受到 Fe^{3+} 的污染活化使其可浮性增加，而对同样受 Fe^{3+} 污染的长石的可浮性影响不大，故用 NaOH 预处理解使绿柱石与脉石有效地分离，其原因有待研究。

吕永信早期在研究锂辉石、绿柱石等硅酸盐矿物浮选时，曾提出“自生水玻璃”的观点。他认为传统的认识是在锂辉石、绿柱石

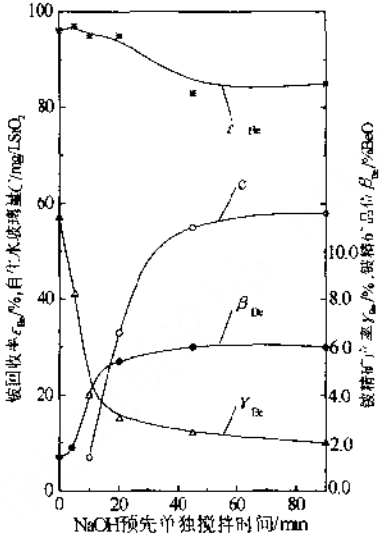


图 7-48　碱作用时间(即“自生水玻璃”量)对油酸浮选绿柱石矿的影响[15]
条件：原矿用少量 Na_2CO_3 及油酸除去易浮矿物后，用 NaOH1.5kg/t，油酸 0.5kg/t，松油 17g/t 浮选

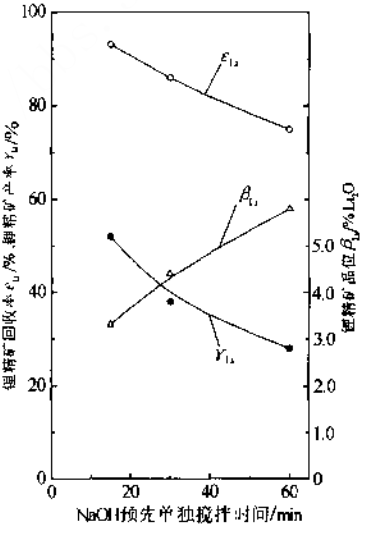


图 7-49　碱作用时间对环烷酸皂(混用氧化石腊皂)浮选锂辉石的影响
条件：NaOH 0.6kg/t 磨矿，NaOH 1.0kg/t 搅拌，环烷酸皂 542g/t，氧化石蜡皂 720g/t 浮选

地信网论坛
BBS.35001.COM

浮选时产生的硅酸盐矿泥使浮选恶化，因此一般在制定工艺流程时需加设浓密、脱泥等工序(当时美国、前苏联等国的文献中均有此说法)，这样做必定使工艺复杂化。他在研究中发现，在 NaOH 形成的高碱性介质中(pH＝11～12)辅助添加 Na_2CO_3，控制好 NaOH 用量、搅拌时间、搅拌强度、矿浆浓度、温度等因素，可使矿浆中的硅酸盐矿泥变为一定量的 Na_2SiO_3。这些“自生水玻璃”本身就是一种无机调整剂，适度调整可改善锂辉石、绿柱石及脉石分离的选择性，从而得到化害为利的效果。基于这样的观点发明和制定了锂辉石碱法不脱泥正浮选简化工艺流程，并成功地用于生产。关于“自生水玻璃”的形成与 NaOH 用量的关系及对绿柱石、锂辉石浮选的影响见图 7-48 和图 7-49[15]。

文献[1,2]报道了 NaOH 对锂辉石、绿柱石和钠长石可浮性的影响。研究者认为用 NaOH 预先对这些硅酸盐矿物进行处理，可以排除矿物表面的杂质和矿泥，使其净化；另一方面，预先用碱处理矿物表面，可以使其中的 SiO_2 发生选择性溶蚀，减少水化性

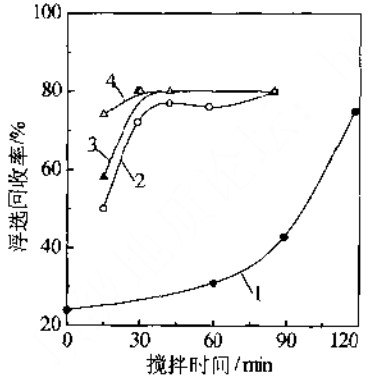


图 7-50　NaOH 用量和搅拌时间对锂辉石回收率的影响

1. 没经 NaOH 处理；2. 用 2.5 kg/t NaOH 处理；3. 用 10kg/tNaOH 处理；4. 用 20kg/tNaOH 处理

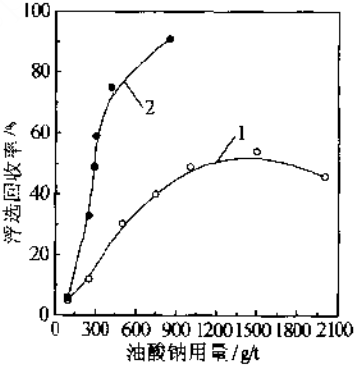


图 7-51　NaOH 预处理时锂辉石浮选回收率与油酸钠用量的关系

1. 没经 NaOH 预处理；2. 经 NaOH 预处理

地信网论坛
BBS.35001.COM

较强的硅酸盐表面区，使金属阳离子富集，从而有利于阴离子捕收剂在矿物表面吸附。图 7-50 为油酸用量1 000g/t，松油用量 130g/t 时，NaOH 用量和搅拌时间对锂辉石浮选的影响。由图可见，不用 NaOH 处理锂辉石也可浮游，但搅拌时间长。当用 NaOH 处理时，随着 NaOH 用量的增加，回收率逐渐地提高，搅拌时间也相应缩短。图 7-51 为 NaOH 预处理后，锂辉石在不同油酸钠用量时的可浮性，可见经 NaOH 活化后的锂辉石很容易浮游，而未经 NaOH 处理的锂辉石，即使在油酸用量很大时，其回收率也不太高（<60%）。

7.4 碳酸钠的作用

与 NaOH 一样，Na_2CO_3 在硅酸盐矿物浮选中除了可作为 pH 值调整剂外，也是一种碱预处理剂，此外，因其在水溶液中有 HCO_3^- 和 CO_3^{2-}，故还是很好的无机阴离子调整剂。

Na_2CO_3 是一种强碱弱酸盐，在矿浆中可以水解，具有一定的缓冲作用，使溶液的 pH 值保持稳定。反应式为：

电离式：$Na_2CO_3=2Na^+ -CO_3^{2-}$ (7-12)

水解式：$CO_3^{2-}+H_2O\rightleftharpoons HCO_3^- +OH^- \quad K_1=2.26\times10^{-4}$ (7-13)

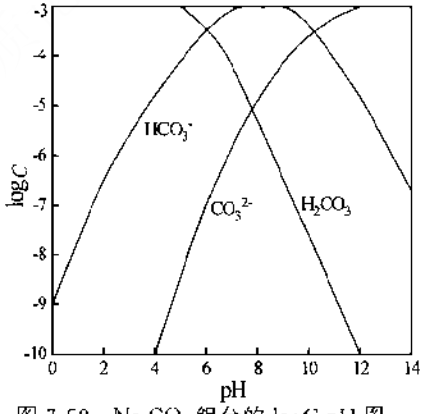


图 7-52 Na_2CO_3 组分的 logC-pH 图

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \quad K_2 = 2.95 \times 10^{-8} \quad (7\text{-}14)$$

由以上平衡可求出 Na_2CO_3 在不同 pH 值的优势组分，如图 7-52所示[12]。可见 pH＝6～10 时，HCO_3^- 占优势，pH＞10 时 CO_3^{2-} 是优势组分。

由反应式还可知，外来少量的 H^+ 和 OH^-，对矿浆 pH 值并无多大影响，故用 Na_2CO_3 调节的 pH 值比较稳定，它可使矿浆的 pH 值保持在 8～10 之间的中等碱性。

在用脂肪酸类捕收剂浮选硅酸盐矿物时，Na_2CO_3 是一种极重要的碱性调整剂，因为在 Na_2CO_3 所造成的稳定 pH 值范围内，脂肪酸捕收剂的作用最为有效，Na_2CO_3 还可消除 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的有害影响，改善过程选择性。Na_2CO_3 还是矿泥的良好分散剂，能防止矿浆中细泥的凝聚，提高浮选过程的选择性。

在硅酸盐矿物浮选中，Na_2CO_3 是一种良好的预处理剂，如在长石和石英的浮选分离时，矿浆中加入一定的 Na_2CO_3 搅拌擦洗，促进石英、长石矿物表面选择性溶蚀，增大两者矿物表面物理化学性质的差异。石英经与 Na_2CO_3 搅拌，表面会发生溶蚀，反应为[16]：

$$Na_2CO_3 + nSiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot nSiO_2 + CO_2\uparrow \quad (7\text{-}15)$$

从石英颗粒上溶蚀出的 $Na_2O \cdot nSiO_2$ 能与硫酸作用生成聚合硅酸[17]。聚合硅酸在对石英的选择性抑制及捕收剂对长石的吸附中均起有极为重要的作用。聚合硅酸与搅拌强度、擦洗时间、矿浆浓度、碱用量诸因素有关，如果搅拌强度过大、搅拌时间过长、碱用量过大，都将造成矿浆中 SiO_3^{2-} 浓度较大，生成的聚合硅酸过多而造成对长石的抑制。

Na_2CO_3 作为碱调整剂，李毓康等[14]研究了 Na_2CO_3 对被 Ca^{2+} 活化的锂辉石和绿柱石可浮性的影响，如图 7-53 所示。可见 Na_2CO_3 对已被 Ca^{2+} 活化的锂辉石有一定的抑制作用，但在所试验的用量下，Na_2CO_3 对受 Ca^{2+} 强烈活化的绿柱石还未显示出抑制。若降低活化剂（Ca^{2+}）及捕收剂（油酸钠）用量，则绿柱石受 Na_2CO_3 的抑制作用就表现出来。另外研究者还考察了 CO_3^{2-} 在被 Ca^{2+} 活化的锂辉石和绿柱石表面的吸附。当 pH 值为 11.55 时，

地信网论坛
BBS.35001.COM

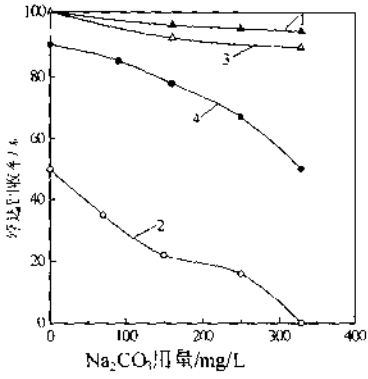


图 7-53 pH 值为 11.5 时，对绿柱石、锂辉石浮选的影响

1. 绿柱石，$CaCl_2$ 50mg/L，油酸钠 60mg/L；2. 锂辉石，$CaCl_2$ 50mg/L，油酸钠 60mg/L；3. 绿柱石，$CaCl_2$ 15 mg/L，油酸钠 20mg/L；4. 绿柱石，$CaCl_2$ 10mg/L，油酸钠 10mg/L

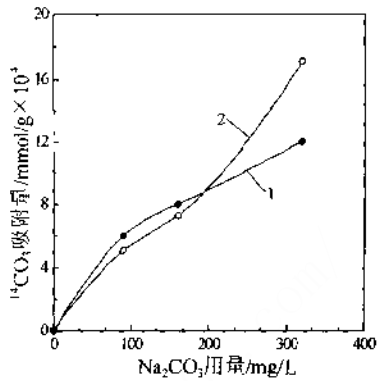


图 7-54 CO_3^{2-} 在绿柱石、锂辉石上的吸附量与 Na_2CO_3 用量的关系

1. 绿柱石；2. 锂辉石

Ca^{2+} 在两矿物上的吸附最为充分，CO_3^{2-} 在绿柱石上的吸附与 Na_2CO_3 用量的关系，可用示踪原子 Na_2CO_3 为试剂，测量被吸附到矿物表面的 $^{14}CO_3$ 数量来说明，如图 7-54 所示。可见，在同样条件下，Ca^{2+} 活化的锂辉石比 Ca^{2+} 活化的绿柱石对 $^{14}CO_3$ 的吸附量大，即前者被抑制程度强，而后者弱，则产生了浮游差。被 Ca^{2+} 活化的锂辉石之所以吸附 CO_3^{2-}，是由于它的微观裂隙发育、比表面大等原因造成的。通过对两矿物吸附 CO_3^{2-} 后表面动电特性的研究认为，CO_3^{2-} 能与绿柱石表面上的 OH^- 发生离子交换，因此属于化学吸附。罗家珂等[36]通过研究认为，强碱性介质中 CO_3^{2-}（浮选用水中的 HCO_3^-）是分选被 Ca^{2+} 活化的绿柱石和脉石矿物具有选择性的抑制因素。以不同调整剂控制矿浆中 Ca^{2+}、OH^-、CO_3^{2-} 以及其他主要离子的数量及比例，达到优先分离绿柱石的目的。

地信网论坛
BBS.35001.COM

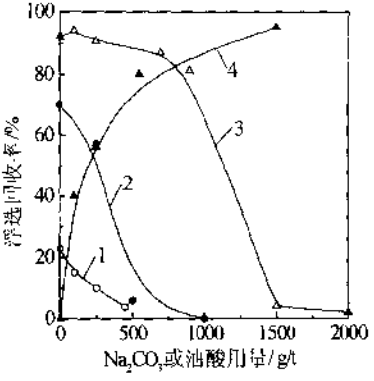


图 7-55 Na_2CO_3 和油酸用量变动对锆石浮选的影响

1. 油酸用量：100g/t；2. 油酸用量：250g/t；3. 油酸用量：1000g/t；4. 油酸用量变动

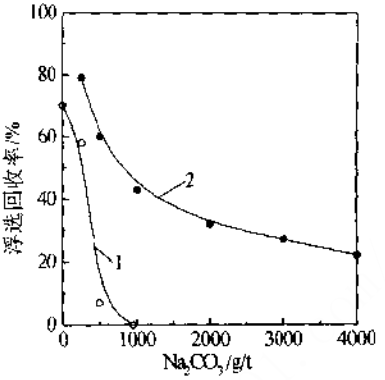


图 7-56 油酸浮选体系中 Na_2CO_3 对不同粒度锆石浮选的影响（油酸：250g/t）

1. 粒度：-0.15+0.053mm；2. 粒度：-0.053+0.02mm

文献[1,2]报道了 Na_2CO_3 对岛状结构矿物锆石浮游性的影响。采用油酸为捕收剂时，Na_2CO_3 用量对锆石的浮选影响如图 7-55 所示。由图可见，随着 Na_2CO_3 用量的增加，当用不同用量的油酸浮选锆石时，均产生了抑制作用。当 Na_2CO_3 用量为 250g/t 以下时，在中性和弱碱性介质中（pH＝7～8）锆石能顺利的被浮游（见曲线 2，3）。但当 Na_2CO_3 的用量提高（pH＝8.6～9.4）时，则抑制了锆石的浮选。从图 7-55 还可知，油酸用量不同，Na_2CO_3 对其抑制作用也有很大的差别，当 Na_2CO_3 用量为 250g/t 时，随着油酸用量的增加，Na_2CO_3 对锆石的抑制作用逐渐减弱。采用油酸为捕收剂，Na_2CO_3 对不同粒度锆石的抑制作用见图 7-56。可见，Na_2CO_3 对中粒级和细粒级的锆石矿粒的抑制作用有很大差异，Na_2CO_3 用量为1 000g/t时，对中粒级的回收率减少到 2.0%（曲线 1），而对细粒级则减少到 44.3%。

地信网论坛
BBS.35001.COM

7.5 水玻璃的作用

水玻璃是硅酸盐脉石矿物的有效抑制剂，且对矿泥有良好的分散效应。水玻璃在溶液中的溶解过程极其复杂，它是一种强碱弱酸盐，在水溶液中易发生强烈的水解反应。Na_2SiO_3 在水溶液中存在下列平衡[1,12]：

$$SiO_{2(s)} + 2H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_{4(aq)} \quad K_{s0} = 10^{-2.7} \tag{7-16}$$

$$SiO_2(OH)_2^{2-} + H^+ \rightleftharpoons SiO(OH)_3^- \quad K_1^H = 10^{12.56} \tag{7-17}$$

$$SiO(OH)_3^- + H^+ \rightleftharpoons SiO(OH)_4 \quad K_2^H = 10^{9.43} \tag{7-18}$$

$$\beta_2^H = K_1^H \cdot K_2^H = 10^{21.99} \tag{7-19}$$

由上述平衡可得出 Na_2SiO_3 各水解组分的 ϕ(分布系数)-pH 值关系，如图 7-57 所示。可见，pH<9.4 时，$Si(OH)_4$ 是优势组合；9.4 ≤ pH < 12.6 时，$SiO(OH)_3^-$ 占优势；pH ≥ 12.6 时，$SiO_2(OH)_2^{2-}$ 占优势。因此在通常的浮选条件，$Si(OH)_4$ 和 $SiO(OH)_3$ 是主要的作用成分。

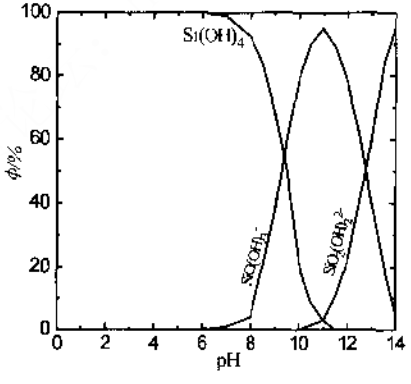


图 7-57 Na_2SiO_3 溶液中各水解组分的 ϕ(分布系数)-pH 图

水玻璃与酸(HCl、H_2SO_4)作用易形成硅酸，反应式如下：

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl \tag{7-20}$$

地信网论坛
BBS.35001.COM

H_2SiO_3 分子的生成和聚合，形成较多的细小硅酸胶粒，能增强对矿物的抑制效果或提高矿泥的分散作用。硅酸的聚合反应比较复杂，通常在碱性和弱酸性条件下，主要通过氧联作用实现聚合并荷负电；但在强酸性条件下，则主要通过羟联反应实现聚合而荷正电。水玻璃对矿物的抑制作用主要是带负电荷的硅酸胶粒（或称胶态硅酸）以及 $SiO(OH)_3^-$（或称硅酸氢根 $HSiO_3^-$）在矿物表面吸附后，使矿物强烈亲水。如胶态硅酸和 $SiO(OH)_3^-$ 与硅酸盐矿物具有相同的酸根，比较容易吸附在这些矿物表面，且吸附比较牢固，所以水玻璃是硅酸盐矿物的良好抑制剂。

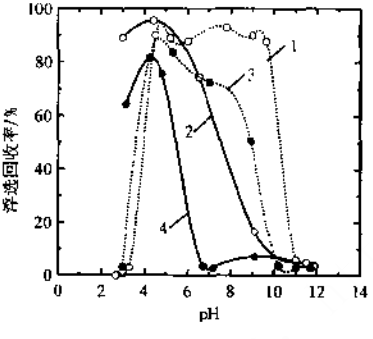


图 7-58　Na_2SiO_3 对岛状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，Na_2SiO_3 80mg/L；3. 蓝晶石不加调整剂；4. 蓝晶石，Na_2SiO_3 80mg/L

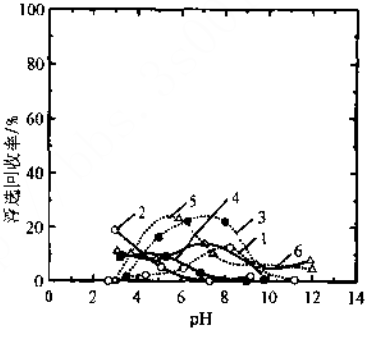


图 7-59　Na_2SiO_3 对链和环状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂辉石（单链），不加调整剂；2. 锂辉石，Na_2SiO_3 80mg/L；3. 普通角闪石（双链），不加调整剂；4. 普通角闪石，Na_2SiO_3 80mg/L；5. 绿柱石（环状），不加调整剂；6. 绿柱石，Na_2SiO_3 80mg/L

作者在油酸钠浮选体系中（油酸钠用量：160mg/L）考察了 Na_2SiO_3 对几种硅酸盐矿物可浮性的影响，如图 7-58～图 7-59 所示。结果表明，强酸性条件下，Na_2SiO_3 对硅酸盐矿物具有活化作用，在其他介质条件下 Na_2SiO_3 对矿物均具有较好的抑制作用，特别在 pH>7 的碱性条件下，Na_2SiO_3 的抑制作用很强。认为，弱酸

地信网论坛
BBS.35001.COM

性条件和碱性条件下，Na_2SiO_3 通过氧联作用聚合而成的带负电的硅酸胶粒以及 $SiO(OH)_3^-$ 在矿物表面吸附，导致 Na_2SiO_3 对矿物的抑制作用，pH>7 时，Na_2SiO_3 对矿物具有很强抑制作用的原因是该条件下 $SiO(OH)_3^-$ 在溶液中的含量及在矿物表面的吸附量大大增加。在强酸性条件下，Na_2SiO_3 主要以硅酸形式存在，通过羟联反应聚合形成荷正电的硅酸胶粒，此时的聚合物在硅酸盐矿物表面吸附后使矿物带正电，导致该条件下 Na_2SiO_3 对硅酸盐矿物具有活化作用。

油酸钠浮选体系中（油酸钠用量：160mg/L），Na_2SiO_3 对 Al^{3+} 活化后硅酸盐矿物的去活作用如图 7-60 所示。可见，Na_2SiO_3 在 pH>4 的条件下对所有 Al^{3+} 活化后硅酸盐矿物均具有很好的去

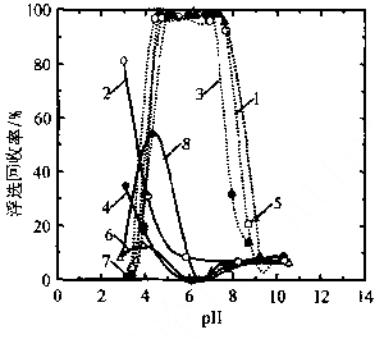


图 7-60　Na_2SiO_3 对 Al^{3+} 活化后硅酸盐矿物的去活作用

1. 石英（絮状），$AlCl_3$ 20mg/L；2. 石英，$AlCl_3$ 20mg/L + Na_2SiO_3 80mg/L；3. 叶钠长石（絮状），$AlCl_3$ 20mg/L；4. 叶钠长石，$AlCl_3$ 20mg/L + Na_2SiO_3 80mg/L；5. 锂云母（层状），$AlCl_3$ 20mg/L；6. 锂云母，$AlCl_3$ 20mg/L + Na_2SiO_3 80mg/L；7. 绿柱石（环状），$AlCl_3$ 20mg/L；8. 绿柱石，$AlCl_3$ 20mg/L + Na_2SiO_3 80mg/L

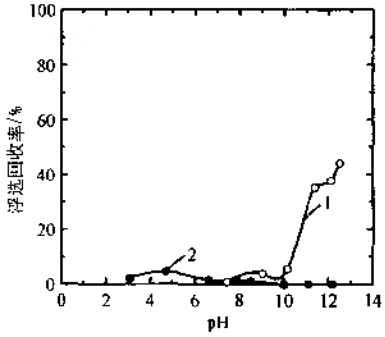


图 7-61　Na_2SiO_3 对 Ca^{2+} 活化后微斜长石的去活作用

1. $CaCl_2$ 40mg/L；2. $CaCl_2$ 40mg/L + Na_2SiO_3 80mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

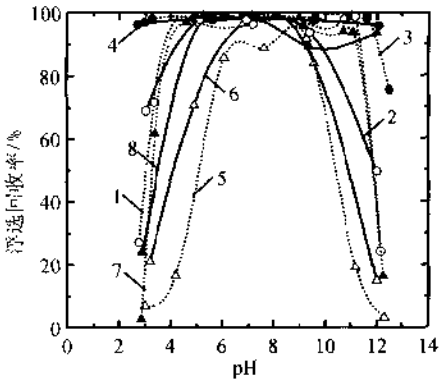


图 7-62 Na_2SiO_3 对硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 微斜长石(架状),不加调整剂;2. 微斜长石,Na_2SiO_3 80mg/L;
3. 锂云母(层状),不加调整剂;4. 锂云母,Na_2SiO_3 80mg/L;
5. 锂辉石(单链),不加调整剂;6. 锂辉石,Na_2SiO_3 80mg/L;
7. 绿柱石(环状),不加调整剂;8. 绿柱石,Na_2SiO_3 80mg/L

活作用,在 pH＞6 时,Na_2SiO_3 可使矿物的浮选回收率降低到10%以下,但在 pH＜4 的强酸性条件下,Na_2SiO_3 对硅酸盐矿物具有活化作用。Na_2SiO_3 对二价金属阳离子 Ca^{2+} 活化后微斜长石的去活作用如图 7-61 所示。结果表明,Na_2SiO_3 对 Ca^{2+} 活化后微斜长石也具有极强的去活作用。这是由于在 pH＞4 的条件下带负电的硅酸胶粒和 $SiO(OH)_3^-$ 能进一步吸附在已在矿物表面吸附的 Al^{3+} 或 Ca^{2+} 的外部,或解吸这些金属阳离子而改变矿物表面电性,并提高矿物亲水性。但在强酸性条件下,Na_2SiO_3 溶液中不存在 $SiO(OH)_3^-$,却能形成带正电的硅酸胶粒,硅酸胶粒能在矿物表面负电荷区吸附,因此在该条件下,Al^{3+} 和 Na_2SiO_3 实际上能对矿物产生联合的活化作用。

十二胺浮选体系(十二胺用量:60mg/L)中,Na_2SiO_3 对硅酸盐矿物可浮性的影响如图 7-62 所示。结果表明,十二胺浮选体系中 Na_2SiO_3 除了在 pH＜9 时,对锂辉石具有轻微的活化作用以外,对其余结构矿物可浮性的影响较小,只在 pH＞9 的强碱性条

地信网论坛
BBS.35001.COM

件下具有轻微的抑制作用。由于十二胺浮选体系中，硅酸胶粒和 $SiO(OH)_3^-$ 在矿物表面的吸附，一方面能增强矿物表面负电性而对矿物产生活化作用，另一方面能提高矿物表面亲水性而抑制矿物的浮选。因此 Na_2SiO_3 对矿物产生抑制作用还是活化作用要看上述两种因素中何种因素占优势。

文献[1,2]用油酸和环烷酸黑药为捕收剂时，Na_2SiO_3 对锆石等矿物浮选的影响，如图 7-63 和图 7-64 所示。由图 7-63 可知，随着 Na_2SiO_3 用量的增加，对锆石的抑制作用也增强，当 Na_2SiO_3 用量为1 000g/t时，可完全抑制锆石的浮选，Na_2CO_3 对锆石的抑制作用强于 Na_2SiO_3，两者混合使用时，对锆石的抑制作用更好。由图 7-64 可知，采用环烷酸黑药为捕收剂时，Na_2SiO_3 对锆石、长石、石英均具有抑制作用，其中石英最易被抑制，并且 Na_2SiO_3 对锆石、长石、石英的抑制作用具有选择性，因此在 Na_2SiO_3 用量为 700g/t 时，利用环烷酸黑药进行浮选，可以将锆石与石英、长石分离开。

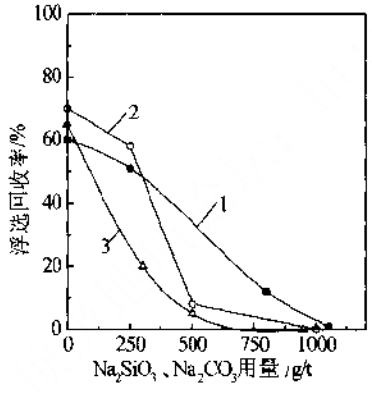


图 7-63　不同调整剂用量对锆石浮选回收率的影响

1. 油酸 250g/t，Na_2SiO_3 用量变动；2. 油酸250g/t，Na_2CO_3 用量变动；3. 油酸 400g/t，Na_2SiO_3 500g/t，Na_2CO_3 用量变动

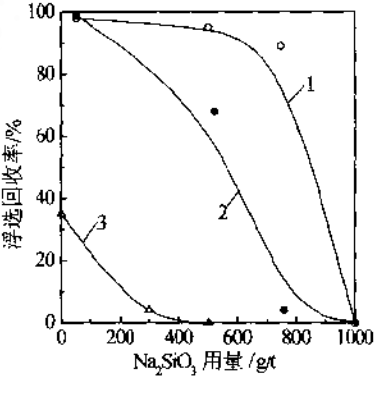


图 7-64　采用环烷酸黑药做捕收剂时 Na_2SiO_3 用量对矿物浮选回收率的影响

1. 锆石；2. 长石；3. 石英

地信网论坛
BBS.35001.COM

水玻璃与其他调整剂组合使用可提高浮选分离的选择性。如有人研究过多价金属阳离子配合水玻璃，在酸性介质中用阴离子捕收剂分离石英和长石。在该体系中，水玻璃抑制石英，金属离子与 H^+ 共同活化长石表面 Al^{3+}。有文献[18]报道了用羟肟酸作捕收剂，水玻璃配合羧甲基纤维素、柠檬酸作抑制剂时红柱石的可浮性，结果表明，联合抑制剂可消除金属离子对石英、白云母的活化作用，而对红柱石基本没有抑制作用。毛钜凡等[19,20]研究了水玻璃和 $AlCl_3$ 联合调整剂对蓝晶石类矿物与石英浮选分离的作用。研究结果表明，联合调整剂能显著提高蓝晶石与石英浮选分离的选择性。由试验得知，当水玻璃与 $AlCl_3$ 用量比例为 8∶3 时效果最佳。以油酸钠为捕收剂，不同 pH 值条件下蓝晶石和石英的可浮性如图 7-65 所示。可见蓝晶石的浮选回收率在 pH=8 时有一个活化峰，随着 pH 值进一步升高或降低，回收率急剧降低。石英虽有 Al^{3+} 的强烈活化作用，但在水玻璃的联合作用下，石英基本保持原来的不浮性质。pH=6～8 时，不同 $AlCl_3$ 用量对蓝晶石、红柱石、

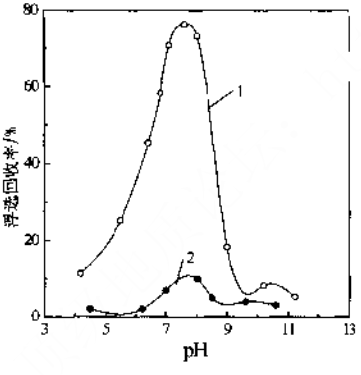


图 7-65　采用联合调整剂时，介质 pH 值对矿物浮选回收率的影响

油酸钠：0.5mg/L，水玻璃：0.4mg/L；$AlCl_3$：0.15mg/L

1. 蓝晶石；2. 石英

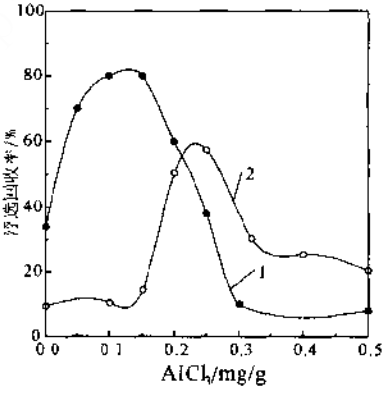


图 7-66　固定 pH 值，$AlCl_3$ 用量对蓝晶石和石英可浮性的影响

油酸钠：0.5mg/L，

水玻璃：0.4mg/L，pH=7.0

1. 蓝晶石；2. 石英

地信网论坛
BBS.35001.COM

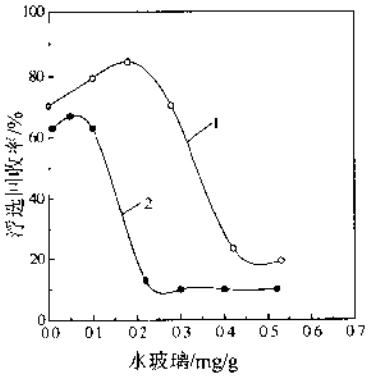


图 7-67　固定 pH 值，水玻璃用量对红柱石和石英可浮性的影响
油酸钠：0.5mg/L，$AlCl_3$：0.11mg/g，pH=7.0
1. 红柱石；2. 石英

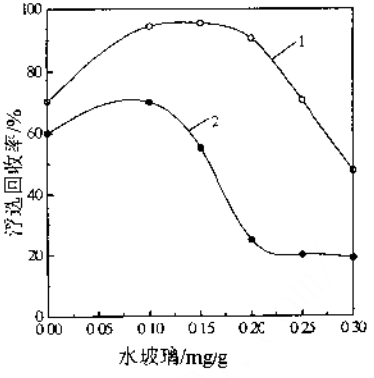
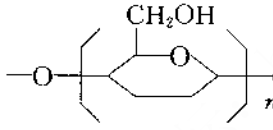


图 7-68　固定 pH 值，水玻璃用量对夕线石和石英可浮性的影响
油酸钠：0.8mg/L，$AlCl_3$：0.2mg/g，pH=7.0
1. 夕线石；2. 石英

夕线石与石英浮选分离的影响如图 7-66～图 7-68 所示。可见，在联合调整剂作用下，当水玻璃用量为 0.4mg/L、$AlCl_3$ 0.15 mg/L 时，蓝晶石和石英能有效分离。对夕线石和红柱石与石英，在介质 pH 值为 6～8 范围内用联合调整剂，也能获得很好的分离效果。联合使用水玻璃与 $AlCl_3$ 对蓝晶石、红柱石、夕线石三种矿物和石英的调整作用基本相似。当水玻璃浓度较低时，水玻璃与溶液中大量游离的 Al^{3+} 作用，减少了游离 Al^{3+} 对捕收剂的消耗，从而提高了捕收剂的有效作用，增大了对矿物的捕收活性，使泡沫更加稳定，有利于浮选；当水玻璃浓度较高时，联合调整剂活化蓝晶石类矿物的原因是溶液中水玻璃与 $AlCl_3$ 相互作用生成一种难溶的、具有独立浮选活性的胶状铝硅酸盐（这为红外光谱及俄歇能谱分析所证实），这种物质与三种矿物组成相近，而与石英组成相差很远，易于选择性地吸附在蓝晶石类矿物表面，对捕收剂有良好的吸附作用，促进油酸钠在矿物表面的吸附。同时，这种物质具有胶体的分散性，易于吸附在气泡表面，改善泡沫表面性质，使吸附了捕收剂

地信网论坛
BBS.35001.COM

的矿物颗粒易于在气泡表面附着。而对石英的影响则很小，从而使三种矿物与石英达到很好的分离；当加入水玻璃的量超过$AlCl_3$量时，一方面，溶液中仍有铝硅酸盐物质生成，另一方面，过量的水玻璃解离出来的胶体SiO_2、SiO_4^{2-}也大量存在，这些阴离子组分与铝硅酸盐组分结合而带负电，同时形成较大的粒子，因此在矿浆中所受阻力随之增大，与矿物表面碰撞的几率减少，使矿粒不易附着于气泡表面，即使附着也容易在搅拌中脱落下来。当胶状粒子大小超过气泡表面水化膜厚度时，吸附在气泡上的胶状微粒将阻止矿粒向气泡附着，使矿物的浮选受到抑制。联合调整剂对石英的活化作用是由于加入水玻璃后，提高了油酸钠的起泡性，并对泡沫有一定的稳定作用；联合调整剂对石英的抑制作用则是因为水玻璃与石英表面或液相中的Al^{3+}作用减弱，直至消除Al^{3+}对石英的活化作用，使捕收剂难于在石英表面吸附，而失去浮选活性。

文献[21]报道了有机抑制剂 HDF 与Na_2SiO_3组合使用对红柱石及伴生矿物可浮性的影响。HDF 为阴离子变性淀粉，其结构式为  ，与Na_2SiO_3以 1∶2 组合使用时，可明显改善红柱石、石英、黑云母和石榴子石的浮选效果，而单独用抑制剂Na_2SiO_3效果不佳。图 7-69 为 HDF：Na_2SiO_3(1∶2)组合药剂用量对矿物可浮性的影响。可见，随着组合药剂用量的增加，红柱石、石英、黑云母及石榴子石的浮游性均受到抑制，当组合药剂用量大于 0.2mg/g 时，红柱石和石榴子石回收率下降幅度较大，而石英和黑云母的回收率下降不大。因此 HDF：Na_2SiO_3组合用量应控制在 0.2mg/g 范围内。研究表明，在酸性条件下(pH≤5.5)，以 1∶2 组合使用 HDF 和Na_2SiO_3，实际矿石浮选中两者组合用量为1 200g/t时，可明显改善红柱石与石英、黑云母等的分选效果，两种药剂的组合使用实际上是一个强化提高Na_2SiO_3抑制能力的过程。

地信网论坛
BBS.35001.COM

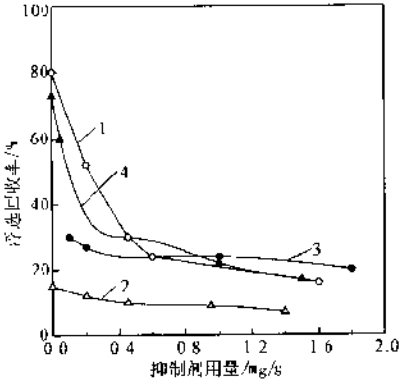


图 7-69 HDF:Na_2SiO_3(1∶2)组合用量对矿物可浮性的影响

1. 红柱石;2. 石英;3. 黑云母;4. 石榴子石

7.6 六偏磷酸钠的作用

六偏磷酸钠$(NaPO_3)_6$,它不是一个简单的化合物,而是一种多磷酸盐[22]。在水溶液中各基本结构单元相互聚合连成螺旋状的链状聚合体,可表示为$(NaPO_3)_n$,$n=20\sim100$。故六偏磷酸钠只是一种习惯通称,并不反映其实际的分子结构。

六偏磷酸钠在水溶液中可电离成阴离子,它有很强的作用活性,其中比较突出的是能与溶液中的Ca^{2+}或矿物表面晶格Ca^{2+}反应生成稳定的络合物,反应式为[23]:

$$(NaPO_3)_6 \rightleftharpoons Na_4P_6O_{18}^{2-} + 2Na^+ \qquad (7\text{-}21)$$

$$Na_4P_6O_{18}^{2-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaNa_4P_6O_{18} \qquad (7\text{-}22)$$

此外,也能与Fe^{2+}、Mg^{2+}、Ba^{2+}、Ni^{2+}等反应生成稳定的络合物。

六偏磷酸钠在水中按下式分解[24,25]:

水解反应:$(NaPO_3)_6 + 6H_2O \rightleftharpoons 6NaOH + 6HPO_3$ (7-23)

偏磷酸水解成正磷酸:$HPO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4$ (7-24)

正磷酸分步解离:

地信网论坛
BBS.35001.COM

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$K_{a_1} = \frac{1}{K_1^H} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{1}{10^{2.15}} \tag{7-25}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$K_{a_2} = \frac{1}{K_2^H} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{1}{10^{7.2}} \tag{7-26}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

$$K_{a_3} = \frac{1}{K_3^H} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{1}{10^{12.35}} \tag{7-27}$$

$$\beta_2^H = K_1^H \cdot K_2^H = 10^{19.55} \tag{7-28}$$

$$\beta_3^H = K_1^H \cdot K_2^H \cdot K_3^H = 10^{21.7} \tag{7-29}$$

由以上平衡可得出$(NaPO_3)_6$各水解组分的ϕ(分布系数)-pH值关系，如图7-70[L12]。

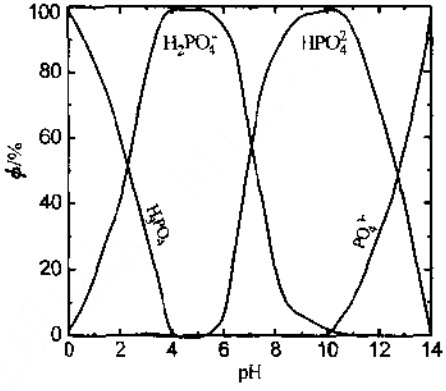


图7-70 $(NaPO_4)_3$溶液中各水解组分的ϕ(分布系数)-pH图

可见，pH<2.2时，H_3PO_4是优势组分，$H_2PO_4^-$占优势组分的pH值范围是2.2<pH<7.2，HPO_4^{2-}占优势是组分的pH值范围是7.2<pH<12.4，pH>12.4时，PO_4^{3-}占优势。

六偏磷酸钠与Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Ni^{2+}等反应生成亲水而稳定的络合物，使它能对晶格中含有这些金属阳离子的矿物产生抑制作用。六偏磷酸钠吸附在矿物表面后还能增加表面的负电性，使矿

地信网论坛
BBS.35001.COM

物与荷负电的其他矿物在静电斥力的作用下相互分离。也可使带负电的矿泥处于悬浮分散状态，排除它们对其他矿物可浮性的影响。刘亚川[36]关于六偏磷酸钠对石英可浮性影响的研究表明，六偏磷酸钠还能使矿物表面吸附强度不高的捕收剂解吸并取而代之，覆盖在矿物表面的捕收剂吸附层上，使之失去疏水作用。

作者在油酸钠浮选体系中（油酸钠用量：160mg/L），系统研究了 $(NaPO_3)_6$ 对各类结构典型硅酸盐矿物可浮性的影响，如图 7-71～图 7-74所示。结果表明，$(NaPO_3)_6$ 对岛状结构矿物具有很好的抑制作用，对其余结构矿物的抑制作用很弱，在一定的 pH 值条件下还具有轻微的活化作用；$(NaPO_3)_6$ 作用下矿物在近中性条件下的浮选回收率均出现一峰值，除铁铝石榴子石和普通角闪石外，其余矿物峰值的回收率均在 15%～35%之间。由于 $(NaPO_3)_6$ 能与矿物表面的金属阳离子如 Fe^{2+}、Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等生成稳定的络合物，因此 $(NaPO_3)_6$ 极易吸附在具有这些金属阳离子的矿物表面上。在所试验的硅酸盐矿物中，普通角闪石解离后表面暴露了一

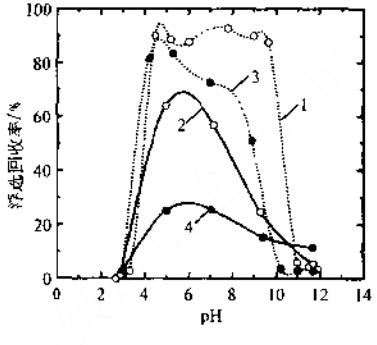


图 7-71 $(NaPO_3)_6$ 对岛状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，$(NaPO_3)_6$ 80mg/L；3. 蓝晶石，不加调整剂；4. 蓝晶石，$(NaPO_3)_6$ 80mg/L

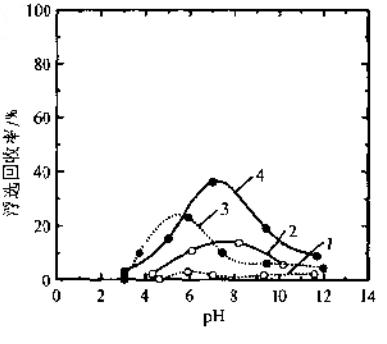


图 7-72 $(NaPO_3)_6$ 对层和环状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂云母（层状），不加调整剂；2. 锂云母，$(NaPO_3)_6$ 80mg/L；3. 绿柱石（环状），不加调整剂；4. 绿柱石，$(NaPO_3)_6$ 80mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

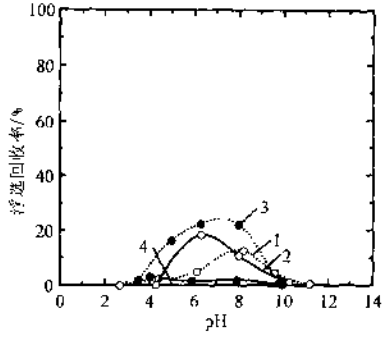


图 7-73 $(NaPO_3)_6$ 对链状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂辉石(单链),不加调整剂;2. 锂辉石,$(NaPO_3)_6$ 80mg/L;3. 普通角闪石(双链),不加调整剂;4. 普通角闪石,$(NaPO_3)_6$ 80mg/L

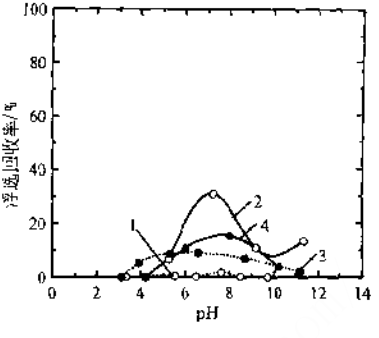
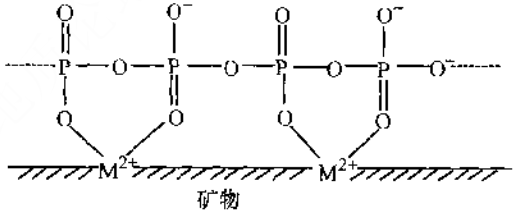


图 7-74 $(NaPO_3)_6$ 对架状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 石英,不加调整剂;2. 石英,$(NaPO_3)_6$ 80mg/L;3. 叶钠长石,不加调整剂;4. 叶钠长石,$(NaPO_3)_6$ 80mg/L

定数量的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等金属阳离子,岛状结构矿物铁铝石榴子石解离后表面暴露了大量的 Fe^{2+},因此 $(NaPO_3)_6$ 电离后的阴离子 $Na_4P_6O_{18}^{2-}$ 极易与这两种矿物表面上的二价金属阳离子络合,而使 $(NaPO_3)_6$ 吸附于矿物表面之上,吸附方式如下:



$(NaPO_3)_6$ 在矿物表面的吸附增加了表面的负电性和亲水性,也使矿物表面的这些金属阳离子失去了与捕收剂油酸钠阴离子的作用机会,因此油酸钠浮选体系中 $(NaPO_3)_6$ 对铁铝石榴子石和普通角闪石具有很好的抑制作用。另外,由于 $(NaPO_3)_6$ 在溶液中的水解组分带负电,因此 $(NaPO_3)_6$ 也能以静电作用吸附在矿物表面金属

地信网论坛
BBS.35001.COM

阳离子区，且矿物表面金属阳离子数量越多、电价越高、正电性越强，这种吸附作用越强烈。对于蓝晶石，由于其解离表面暴露了大量的 Al^{3+}，因此矿物零电点高，表面正电性强，$(NaPO_3)_6$ 极易在该矿物表面吸附，从而使矿物表面带上负电荷，亲水性增强；另外，$(NaPO_3)_6$ 也能与 Al^{3+} 的羟基络合物 $AlOH^{2+}$、$Al(OH)_2^+$ 发生络合，而使 $(NaPO_3)_6$ 在矿物表面吸附，导致 Al^{3+} 失去与油酸根阴离子作用的机会。故油酸钠浮选体系中 $(NaPO_3)_6$ 对蓝晶石具有很好的抑制作用。$(NaPO_3)_6$ 在溶液中的水解组分 HPO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$ 结构中含有羟基，因此它们也能以氢键形式在矿物表面吸附。故 $(NaPO_3)_6$ 在所试验的硅酸盐矿物上均能发生不同程度的吸附。此外，六偏磷酸钠也可能使矿物表面的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等阳离子转入液相中，从而造成对矿物的抑制。$(NaPO_3)_6$ 对某些硅酸盐矿物在一定的 pH 值条件下具有活化作用，在近中性条件时还出现浮选回收率较小的峰值，且峰值回收率均在 15%～30%之间。这是由于捕收剂油酸钠与吸附于矿物表面的 $(NaPO_3)_6$ 之间能以氢键作用发生键合。解离后表面含有高价金属阳离子及表面正电性较高的硅酸盐矿物，如铁铝石榴子石、蓝晶石和普通角闪石会由于吸附 $(NaPO_3)_6$ 而大大降低可浮性，但对于表面多价金属阳离子较少、负电性较高的硅酸盐矿物，如环状、单链、层状和架状结构硅酸盐矿物，可浮性取决于 $(NaPO_3)_6$ 与油酸钠的作用能力。由于 Si 的电负性为 1.8，P 的电负性为 2.1，O 的电负性是 3.5，且 P 的原子半径要小于 Si，故 P—O 键的共价键成分要大于 Si—O 键，即 P—O 键键强大于 Si—O 键，因此在矿浆搅拌过程中吸附于 $(NaPO_3)_6$ 表面捕收剂的脱落程度小于直接吸附在硅酸区的捕收剂，即捕收剂在 $(NaPO_3)_6$ 表面的吸附能力强于在硅酸表面的吸附能力。所以，对于那些解离时 Si—O 键断裂多的硅酸盐矿物，当吸附 $(NaPO_3)_6$ 后，捕收剂在矿物表面的吸附作用增强，可浮性得到提高，即 $(NaPO_3)_6$ 对这些矿物具有轻微的活化作用。在近中性条件下，由于 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 在矿物表面的共吸附作用最强，使油酸钠也具有最强的吸附作用，所以出现了浮选回收率的峰值。

地信网论坛
BBS.35001.COM

在油酸钠浮选体系中，作者还考察了$(NaPO_3)_6$对微斜长石表面已吸附Fe^{3+}和油酸钠的解吸作用。如图7-75所示。可见，$(NaPO_3)_6$对Fe^{3+}活化后的微斜长石产生了较好的去活作用，但在近中性条件下并没有出现15%～35%之间的浮选回收率的峰值，表明$(NaPO_3)_6$的主要作用是解吸矿物表面已吸附的Fe^{3+}，使Fe^{3+}从矿物表面解吸下来而恢复矿物本来的浮选特性；当$(NaPO_3)_6$在油酸钠之后加入时，$(NaPO_3)_6$不但不能抑制矿物的浮选，反而在pH>5的条件下活化了矿物的浮选，在近中性条件下，$(NaPO_3)_6$的活化作用最强。说明$(NaPO_3)_6$不能解吸已经吸附在矿物表面的捕收剂油酸钠。

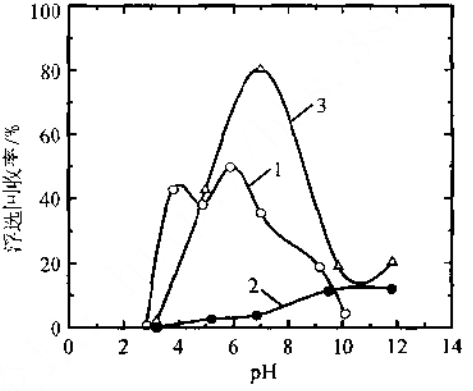


图7-75 $(NaPO_3)_6$对微斜长石表面药剂的解吸作用

$Fe^{3+}5\times10^{-5}$mol/L，$(NaPO_3)_6$ 80mg/L，RCOONa 160mg/L

1. Fe^{3+}；2. $Fe^{3+}+(NaPO_3)_6+NaCl$；

3. $Fe^{3+}+RCOONa+(NaPO_3)_6$

文献[27]报道了在丁基黄药浮选体系中，$(NaPO_3)_6$对叶蛇纹石可浮性的影响，如图7-76所示。可见$(NaPO_3)_6$对叶蛇纹石具有较好的抑制作用，且随着抑制剂浓度的增加，抑制作用加强。由于$(NaPO_3)_6$阴离子具有很高的吸附活性，可以稳定地吸附在矿物表面上，与多价金属阳离子有很强的络合作用，也容易络合溶解矿物表面的某些阳离子，使其转入溶液中，从而改变矿物表面的电性。

地信网论坛
BBS.35001.COM

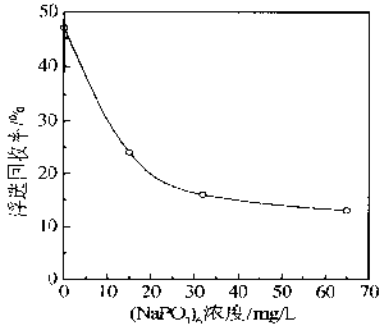


图 7-76 $(NaPO_3)_6$ 对−20μm 叶蛇纹石可浮性的影响

pH=8.2，丁基黄药 120.5mg/L，2#油 120.1mg/L

研究者通过俄歇电子能谱测定（见第 11 章）和矿浆水相中 MgO、Fe 和 $(NaPO_3)_6$ 浓度的测定（表 7-3 和表 7-4）及 $(NaPO_3)_6$ 作用过的叶蛇纹石用去离子水淋洗 4 次的试验结果（表 7-5）表明，经 $(NaPO_3)_6$ 处理后叶蛇纹石表面吸附了 $(NaPO_3)_n$，$(NaPO_3)_6$ 主要吸附在叶蛇纹石表面，而不是络合溶解矿物表面的金属阳离子。由于叶蛇纹石表面经过多次淋洗之后，$(NaPO_3)_6$ 仍留在矿物表面，因此认为 $(NaPO_3)_6$ 阴离子与矿物表面的阳离子形成了比较牢固的络合物。$(NaPO_3)_6$ 的吸附使叶蛇纹石水化作用加强，对阴离子捕收剂的吸附减弱。另外，因为矿物表面负电性增强，矿物就难以附着在带负电的气泡上，从而降低了叶蛇纹石的上浮量。

表 7-3 不同 $(NaPO_3)_6$ 用量时矿浆水相中 Fe、MgO 浓度（pH=2.7）

$(NaPO_3)_6$ 浓度/mg/L	[Fe]/mg/L	[MgO]/mg/L
0	117	200
27.14	147	200
54.29	141	220
108.57	135	180

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 7-4　不同$(NaPO_3)_6$用量与吸附量的关系(pH＝2.5)

$(NaPO_3)_6$原始浓度/mg/L	27.14	54.29	108.57
水相$(NaPO_3)_6$浓度/mg/L	0.56	1.12	2.37
叶蛇纹石吸附量/mg/m²	0.053	0.105	0.209
吸附百分数/%	97.9	97.9	97.8

表 7-5　滤液及淋洗液中$(NaPO_3)_6$浓度/mg/L(自然 pH 值)

叶蛇纹石粒级	原始浓度/mg/L	滤液浓度/mg/L	淋洗次数及淋洗浓度/mg/L			
			1	2	3	4
−20μm	115.8	<3.29	<3.29	<3.29	<3.29	<3.29
20～43μm	115.8	12.8	12.8	<3.29	<3.29	3.95

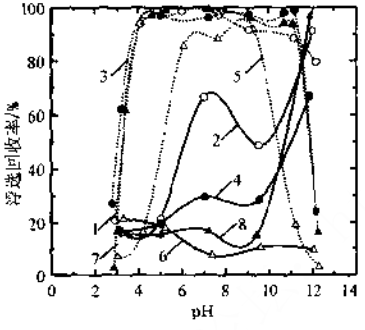


图 7-77　$(NaPO_3)_6$对硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 石英(架状),不加调整剂;
2. 石英,$(NaPO_3)_6$ 80mg/L;
3. 微斜长石(架状),不加调整剂;
4. 微斜长石,$(NaPO_3)_6$ 80mg/L;
5. 锂辉石(链状),不加调整剂;
6. 锂辉石,$(NaPO_3)_6$ 80mg/L;
7. 绿柱石(环状),不加调整剂;
8. 绿柱石,$(NaPO_3)_6$ 80mg/L

作者在十二胺浮选体系中(十二胺用量：60mg/L)，关于$(NaPO_3)_6$对硅酸盐矿物可浮性的影响的研究如图 7-77 所示。结果表明，十二胺浮选体系中，$(NaPO_3)_6$对硅酸盐矿物也具有较好的抑制作用，但在 pH>12 的强碱性条件下，$(NaPO_3)_6$对矿物不存在抑制作用，在近中性条件时，$(NaPO_3)_6$作用后硅酸盐矿物的浮选回收率也出现一峰值。$(NaPO_3)_6$对锂辉石的抑制作用很强，对绿柱石的抑制作用次之，对石英和微斜长石的抑制作用稍弱。阳离子浮选体系中，$(NaPO_3)_6$对硅酸盐矿物的抑制作用是由于$(NaPO_3)_6$在矿物表面的吸附大大增加了表面的亲水性。强碱性条

地信网论坛
BBS.35001.COM

件下，$(NaPO_3)_6$ 对矿物抑制作用较差的原因是该介质条件下 PO_4^{3-} 的含量大大增加，在矿物表面吸附后大大提高了表面的负电性，从而胺阳离子更易于以静电作用在矿物表面吸附，因而改善了矿物的可浮性。

十二胺浮选体系中，$(NaPO_3)_6$ 对硅酸盐矿物表面吸附的捕收剂的解吸作用，如图 7-78 所示。结果表明，$(NaPO_3)_6$ 对矿物表面已经吸附的捕收剂十二胺具有一定的解吸作用，故在加入十二胺之后加 $(NaPO_3)_6$ 也能对矿物产生抑制作用。与图 7-77 相比较可以看出，在捕收剂之前加入 $(NaPO_3)_6$ 所产生的抑制作用强于在捕收剂之后加入 $(NaPO_3)_6$ 时所产生的抑制作用。

研究还发现，对于解离后表面暴露金属阳离子数量较少、表面 Si、O 暴露较多的矿物，如石英、微斜长石、锂辉石和绿柱石，$(NaPO_3)_6$ 对矿物的抑制作用与矿物解离时 Si—O 键的断裂程度呈负相关关系，即四种矿物解离时 Si—O 键断裂程度：石英＞微斜长石＞绿柱石＞锂辉石，$(NaPO_3)_6$ 对矿物的抑制作用与上述顺序正好相反。

文献[28]报道了在胺浮选体系中六偏磷酸钠对硅灰石可浮性的影响，如图 7-79 所示。可见，在低 pH 值时，六偏磷酸钠对硅灰石具有强烈的抑制作用，而在 pH＞9 时，硅灰石又迅速活化上浮。在 pH＝10.5～12 时，硅灰石能完全上浮。低 pH 值时六偏磷酸钠对硅灰石的抑制作用认为，是由于硅灰石表面≡Si—OH 结构中 OH^- 和 PO_3^- 中的 O 间形成氢键键合，以及大分子的特性，阻止了 RNH_3^+ 在矿物表面的吸附，从而浮选被抑制。本书作者认为除上述原因之外，从矿物晶体化学角度分析，由于硅灰石属于沿 b 轴延伸的单链矿物，当其解离时除 Si—O 键断裂外，尚有 Ca—O 键断裂。六偏磷酸钠易与矿物表面的 Ca^{2+} 生成络合物而吸附于矿物表面，增加了矿物表面的亲水性，使矿物受抑制。在高 pH 值条件下，矿物表面负电性增强，氢键作用减弱，RNH_3^+ 在硅灰石表面的吸附增加，浮选性被急剧活化。

地信网论坛
BBS.35001.COM

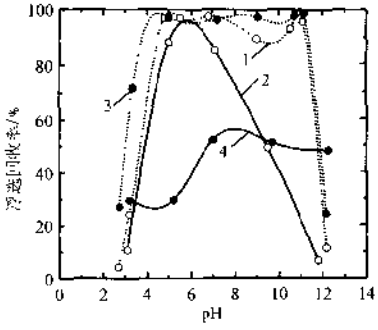


图 7-78 十二胺浮选体系中 $(NaPO_3)_6$ 对药剂的解吸作用

1. 铁铝石榴子石，十二胺 60mg/L；2. 铁铝石榴子石，十二胺 60mg/L + $(NaPO_3)_6$ 80mg/L；3. 微斜长石，十二胺 60mg/L；4. 微斜长石，十二胺 60mg/L + $(NaPO_3)_6$ 80mg/L

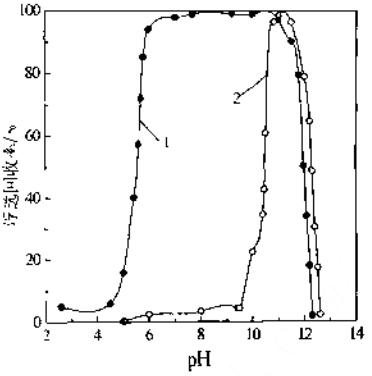


图 7-79 胺浮选时六偏磷酸钠对硅灰石浮选回收率的影响

1. 十二胺 25mg/L；2. 十二胺 25mg/L + 六偏磷酸钠 375mg/L

7.7 其他无机调整剂的作用

除了前面几节所讨论的几种常用无机阴离子调整剂外，还有很多其他无机调整剂在不同的浮选体系中起着重要的作用，这些调整剂如 H_2SO_4、HCl、NaCl（或 KCl、$CaCl_2$ 等）、磷酸二氢钾（或钠）等等。下面简单介绍这些药剂在硅酸盐矿物浮选中的作用。

硫酸（H_2SO_4）和盐酸（HCl），都是重要的 pH 值调整剂，对矿物表面具有化学清洗作用。它在降低矿浆 pH 值的同时，往往与活化或抑制作用交织在一起。因此 H_2SO_4 能把附着于矿物表面、妨碍捕收剂作用的薄膜清洗掉，以保证捕收剂的效能，提高捕收剂选择性。如浮选绿柱石和锆石时，用 H_2SO_4 进行处理，经酸洗净化后常有利于分离浮选。硫酸对硅酸盐细泥还有凝聚作用。又如在石英和长石的浮选分离时，可采用酸法工艺进行分离[28,19]，即以 H_2SO_4 作调整剂，在强酸性介质（pH＝2～3）中采用阴阳离子混合

地信网论坛
BBS.35001.COM

捕收剂(一般为胺和石油磺酸盐)优先浮选长石,此时石英表面基本呈现电中性。H_2SO_4 一方面能使长石表面解离平衡发生变化,使其负电性下降,另一方面长石晶格中 Al^{3+} 区域的空隙配衡金属离子 K^+ 或 Na^+ 被溶于矿浆相,使表面形成正电荷空洞。当阴离子混合捕收剂加入该矿浆体系时,在石英表面仅形成微弱的静电吸附和分子吸附;而在长石表面则有活性 Al^{3+} 对阴离子捕收剂的特性吸附,正电荷空洞对阳离子捕收剂的静电吸附和分子吸附,多种吸附互相促进、协同作用,使长石表面捕收剂吸附量比石英大,因而长石优先浮出,与石英分离。在石英长石浮选分离时除采用 H_2SO_4 作调整剂外,也可采用盐酸作调整剂,同样可获得较好的分离效果。日本一些硅砂厂把酸法工艺投入了工业应用,如日本岐阜县浊水处理中心的硅砂浮选厂,以十二胺醋酸盐为捕收剂,在弱酸性矿浆中浮选云母,然后加盐酸或硫酸调节矿浆的 pH 值至强酸性(pH=2),以丙撑二胺和石油磺酸钠作捕收剂浮选长石,槽内产品再调浆至中性 pH 值后浮选石英。北京科技大学对江西永修松门岛硅砂矿进行的醚胺与石油磺酸钠混合捕收剂在酸性介质(pH=2.2～3)中浮选长石的研究,获得了合格的石英砂精矿。西北矿冶研究院对兰州某硅砂矿的试验是以丙撑二胺和石油磺酸钠为捕收剂,在酸性矿浆中浮选,获得了与有氟工艺接近的结果。埃尔萨尔麦伟 M S 等[130]在研究石英和长石的浮选分离时,发现用 HCl 处理后的微斜长石再用十二烷基二胺和十二烷基磺酸钠混合捕收剂浮选时,微斜长石仍然可浮,认为这是由于烷基二胺系统中长石和酸性溶液反应除去了表面的铝和碱金属离子,

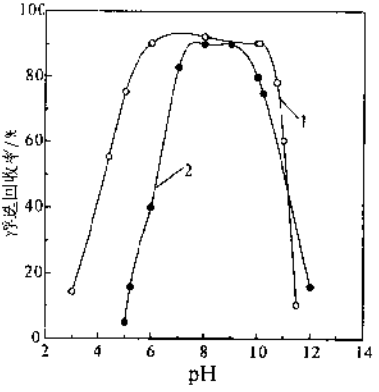


图 7-80 H_2SO_4 作调整剂时矿物浮选回收率与 pH 值的关系
十二胺 3×10^{-5}mol/L
1. 石英;2. 硅灰石

地信网论坛
BBS.35001.COM

提高了长石的可浮性。针对硅灰石和石英的浮选分离，文献[31]报道了 H_2SO_4 对两矿物浮选分离的影响，如图 7-80 所示。可见，在弱酸性 pH 值范围内，胺对石英和硅灰石的捕收能力存在明显差别，浮选回收率相差达 80%，故用酸作调整剂可实现两矿物的浮选分离。人工混合矿试验证明，用 H_2SO_4 作调整剂，胺浮选可实现两者浮选分离，回收率、品位均大于 96%。认为弱酸性介质中，十二胺在石英和硅灰石表面吸附及吸附强度明显差异，另外 H_2SO_4 对硅灰石表面的溶解作用，是造成石英和硅灰石有效分离的关键。文献[32]报道在红柱石的浮选过程中适量添加 H_2SO_4，可保证红柱石的最佳浮选，并且由于酸清洗矿物表面提高了浮选选择性。研究发现，当十二烷基苯磺酸钠的浓度为 12.5mg/L 时，经酸处理的红柱石比未经酸处理的红柱石，其可浮性要高 1 倍。与此同时，酸处理前后石英的可浮性则下降了 30%。黑云母经酸处理后，也受到一定程度的抑制。对于一些铝硅酸盐矿物，如夕线石，酸浸可以降低

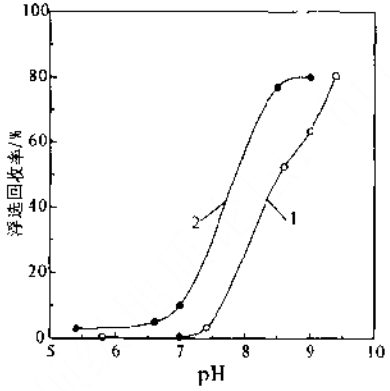


图 7-81　在有十二烷基醋酸铵做捕收剂时未溶解和溶解的硅酸盐的浮选回收率与 pH 值的关系

夕线石，十二胺 5×10^{-5}mol/L

1. 在 pH=2.5 时溶解；2. 未溶解

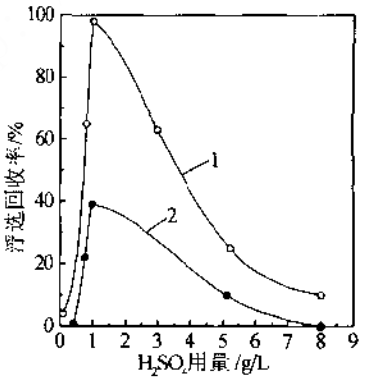


图 7-82　H_2SO_4 浓度对绿柱石浮选的影响

1. 石油磺酸钠 2kg/t；2. 石油磺酸钠 1kg/t

次氯酸钙：2kg/t，松油 80g/t

地信网论坛
BBS.35001.COM

铝硅比，且降低矿物的零电点。Smolik 等[35]研究了纯净的和酸浸出过的夕线石用十二烷基醋酸铵作捕收剂时的浮选效果，如图 7-81 所示。结果表明，浸洗铝硅酸盐会降低这类矿物的当量浮选效果的 pH 值。认为这是由于氧化铝从表面区选择性溶解，留下具有较为酸性的表面引起的。文献[1,2]报道了硫酸处理对绿柱石浮选的影响。当用石油磺酸盐为捕收剂，次氯酸钙为活化剂时，H_2SO_4 处理对绿柱石浮选的影响，如图 7-82 所示。可见不加 H_2SO_4 时，绿柱石完全不浮游，在少量的 H_2SO_4 存在下，随着 H_2SO_4 用量的增加，绿柱石的浮游性也提高，当 H_2SO_4 用量为 0.98g/L 时，绿柱石的浮游性最好；但超过该浓度，绿柱石开始被抑制，到用量为 8g/L 时，则完全被抑制。Fuerstenau [34]在讨论低 pH 值下阴离子捕收剂对石英的捕收作用时指出，在物理吸附过程中，无机盐阴离子同阴离子捕收剂对双电层位置进行争夺，如石英，即使矿物同捕收剂带有相反的电荷，在较低的 pH 值时仍出现矿物的抑制。这是由于加入的 HCl 的阴离子 Cl^- 对荷正电矿物表面争夺的结果。如使用 HCl 作 pH 值调整剂，pH＝1 并加入 1×10^{-4}mol/L 磺酸盐作捕收剂时，水溶液中的 Cl^- 浓度比捕收剂浓度高达 1 000 倍，这样氯离子就能极为有利地同磺酸盐离子对荷正电的矿物表面位置进行争夺。

氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、二氯化钙($CaCl_2$)等常作为惰性电解质使用，但在硅酸盐矿物浮选中可作为钠长石、钾长石及钙长石的选择性抑制剂。矿物双电层中离子的吸附和解吸，以及离子交换过程调整浮选矿浆中液相离子组成，是创造浮选工艺最佳条件的手段之一。矿物的定位离子，即矿物同名离子吸附对于浮选有重要意义。离子抑制方法就是以同名离子抑制矿物的方法，即晶格由阳离子 A^+ 和阴离子 B^- 组成的矿物 A^+B^-，使用常规(阴离子)捕收剂浮选这样的矿物时，捕收剂阴离子是利用矿物表面层阳离子的(饱和)自由键，在矿物晶格的阳离子上发生向矿物表面的固着。为了实现离子抑制，在添加捕收剂之前，往矿浆液相中加入某种与矿物阴离子同名的阴离子，加入的抑制阴离子自然不与捕收

地信网论坛
BBS.35001.COM

剂的阴离子起化学相互作用，但是在矿物表面上与矿物的阳离子活泼地相互作用，此时利用这些阳离子的自由不饱和键，并将其饱和，然后加入捕收剂阴离子，它与矿物阳离子相互作用在很大程度上将停止，因为吸附活性最强的矿物表面阳离子的自由化学键，已经由先于它加入矿浆的抑制剂阴离子所饱和，因此捕收剂阴离子难在矿物上固着，浮选不发生，矿物将被抑制。采用阳离子捕收剂时，为了抑制矿物，必须在矿浆中加入在其组分中与矿物阳离子同名阳离子的水溶性化合物。如钾长石和钠长石的分离是浮选技术中最复杂的问题，这两种矿物常共生，在制造高压绝缘器时，要求钾长石含量较高，钠长石含量低，由于阳离子(K^+、Na^+)化学性质接近，阴离子($AlSi_3O_8^-$)组成相同，因此两种铝硅酸盐分离相当困难，列夫尼大采夫(Ревнивцев)[35]采用月桂胺盐酸盐作为浮选捕收剂，用 NaCl 作为钠长石的离子抑制剂，成功实现了离子抑制的原理，与被抑制矿物同名的阳离子(钠离子)是抑制离子。研究还表明，同名阳离子盐类的抑制作用，只有在高浓度的条件之下才能显示出来，一般要在 6～10g/L 浓度的条件之下浮选才较为稳定。采用此分离方法对不同成因类型的花岗岩进行了试验，取得了较为满意的指标，如对塔科布斯克矿床细晶花岗岩的试验，可从 K_2O：Na_2O为 1.66 的长石混合精矿中，分离得到 K_2O：Na_2O 为 3.30 的钾长石精矿。

磷酸氢二钠作为一种无机阴离子调整剂被用来抑制被 Al^{3+} 活化的石英。红柱石和石英在没有金属离子存在时，可用油酸钠较好地分离这两种矿物。但当有金属离子如 Al^{3+}、Fe^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+} 存在时，由于这些离子能够活化石英而给分离过程造成困难。因此磷酸氢二钠可以抑制被 Al^{3+} 活化的石英，而红柱石则保持其本来的可浮性。其作用机理认为是磷酸氢二钠与石英表面吸附的铝离子生成$[Al(OH)_2HPO_4]^-$络离子进入溶液，起一种清洗作用，从而消除了铝离子对石英的活化作用。

地信网论坛
BBS.35001.COM

参 考 文 献

1 Полькин С И. Фотогания руд редких металлов и олова. Государственное научно техническое издательство литературы по горному делу. Москва,1960

2 崔,"仁编. 稀有金属选矿. 北京:冶金工业出版社,1975

3 Manser R M. Handbook of Silicate Flotation. Warren Spring Laboratory, England,1975

4 Read A D, Manser R M. Mineral Processing Information Note #8. Warren Spring Laboratory,1975

5 Torem M L 等. 绿柱石的浮选机理. 国外金属矿选矿,1992,(10):13～15,12

6 Uhlif D. 机械预处理和化学调浆对从各种共生岩中浮选长石的影响. 国外金属矿选矿,1989,(9):24～28

7 Buckenham M H, Rogers J. Trans IMM,1954,64,11～30

8 Smith R W. Trans. AIME,1965,232,160～168

9 Warren L J, Kitchner J A. Trans, IMM,1972,81,137～147

10 刘亚川,龚焕高. 石英长石浮选分离技术的开发与利用. 非金属矿,1992(增刊),63～66

11 胡熙庚等. 浮选理论与工艺. 长沙:中南工业大学出版社,1991

12 王淀佐,胡岳华著. 浮选溶液化学. 长沙:湖南科学技术出版社,1988

13 爱格列斯 M A 主编. 硅酸盐和氧化物的浮选. 北京:中国工业出版社,1965

14 李毓康. 含绿柱石、锂辉石矿石浮选分离工艺及"三碱"调整剂作用机理的研究. 国外金属矿选矿,1991,(7～8):89～96

15 锂辉石碱法正浮选简化流程,发明记录,0291 号,中华人民共和国科学技术委员会,1965.4

16 库尔凯特尼 R D,索玛桑达兰 P. 国际矿物加工杂志. 1977,(4):89

17 张予钊,梁燕文. 无氟浮选工艺影响因素及机理. 非金属矿,1989,(6):18～21

18 姜有才等. 红柱石矿可浮性的研究. 国外金属矿选矿,1983,(3):21

19 毛钜凡,刁艳艳,孙宝岐. 联合调整剂在蓝晶石与石英浮选分离中的作用. 金属矿山,1995,(8):30～33

20 毛钜凡,张志京. 蓝晶石类矿物浮选的表面化学研究. 国外金属矿选矿,1993,(6):28～33

21 吴力思,张 敏,翁达. 红柱石分选流程及主要浮选机理研究. 金属矿山,1998,(1):21～24

22 戴安邦等. 无机化学教程. 北京:人民教育出版社,1962

23 云南冶金. 1974,(2):6～19

24 王文清. 有色金属(选矿部分),1977,(1):20～23

25 朱玉霜,朱建光. 浮选药剂的化学原理. 长沙:中南工业大学出版社,1987

地信网论坛
BBS.35001.COM

26 刘亚川. 长石石英浮选分离新技术及其机理研究[博士学位论文]. 沈阳:东北大学,1993

27 东乃良,崔保安等. 叶蛇纹石的浮游特性及其抑制机理探讨. 北京矿冶研究总院院报,1981,(3):31～36

28 毛钜凡,程卫泉. 硅灰石与方解石的浮选分离研究. 矿冶工程,1991,11(2):43～47

29 戴强,唐甲莹,程正柄. 石英-长石浮选分离的进展. 非金属矿,1996,(2):16～18,21

30 埃尔萨尔麦伟 M S等. 石英与长石浮选分离的新药剂制度. 国外金属矿选矿,1997,(9):23～28

31 方和平,徐晓军. 硅灰石和石英浮选分离的研究. 非金属矿,1996,(4):18～20

32 翁达,周灵初. 红柱石浮选药剂的选择及其作用. 武汉冶金科技大学学报,1998,21(1):1～4

33 Smolik J J, Harman, Fuerstenau D W. Trans. AIME,1966,235:367～375

34 Fuerstenau M C. 浮选(上卷). 北京:冶金工业出版社,1981

35 Ревнивцев В И. и др. Флотационное разделение минералов изоморфной группы полевых шпатов.в. кн. VII Международный конгресс по обогащению Полезных. ископаемых том1 Ленинград,1969, с,442～451

36 罗家珂,周维志. 绿柱石浮选的几个问题. 冶金工业部有色金属研究院内部资料. 1946. 6

地信网论坛
BBS.35001.COM

8 高分子量有机调整剂对硅酸盐矿物浮游性的影响

有机调整剂对矿物主要有以下几种作用：① 改变矿浆离子组成及去活。有机抑制剂与矿浆中的"难免"离子作用，掩蔽、消除这些活化离子对矿物的活化作用；② 使矿物表面亲水性增大。有机抑制剂带有多个极性基，其中包括对矿物的亲固基和其他亲水基，当一个(或几个)极性基与矿物表面作用后，另一些亲水基朝向矿物表面之外使其呈较强的亲水性，降低可浮性；③ 使已吸附于矿物表面的捕收剂解吸或防止捕收剂吸附。一些有机抑制剂与捕收剂能在矿物表面发生竞争吸附而减少矿物表面捕收剂的吸附量；④ 某些有机调整剂可活化捕收剂在矿物表面的吸附作用。一些阴离子型有机抑制剂在矿物表面吸附后，有利于阳离子捕收剂在矿物表面吸附。

有机抑制剂能否在矿物表面吸附以及吸附固着强度，主要取决于药剂分子中极性基的特性及矿物表面的性质，其中的作用方式有以下几种：① 在矿物表面双电层中靠静电引力发生吸附；② 通过氢键和范德瓦尔斯力吸附于矿物表面；③ 通过化学吸附及表面化学反应使有机抑制剂在矿物表面吸附；④ 多种吸附形式同时存在。

有机调整剂包括低分子量有机调整剂和大(高)分子量有机调整剂，本章主要介绍大分子量有机调整剂在硅酸盐矿物浮选中的作用。大分子量有机调整剂包括淀粉类、纤维素类、树胶类、单宁及芳香族磺化缩合物、木质素类和腐殖酸类药剂。在硅酸盐矿物浮选研究及实践中，在阳离子捕收剂浮选体系中用淀粉类调整剂可有效地抑制滑石、绢云母等矿物，纤维素调整剂主要被用作含钙、镁硅酸盐等脉石矿物的抑制剂，树胶类调整剂也主要用作抑制硅酸盐矿物，特别是滑石、叶蜡石、云母，以及其他层状硅酸盐矿物如蛇

地信网论坛
BBS.35001.COM

纹石、绿泥石等脉石矿物的抑制剂，单宁是石英等脉石矿物的有效抑制剂。在浮选实践中主要用于抑制含钙、镁的脉石矿物，木质素类调整剂主要用作硅酸盐矿物的抑制剂。

以下介绍几种典型的有机调整剂在硅酸盐矿物浮选中的作用，其中包括作者的部分研究工作。

8.1 淀粉的作用

淀粉是一种非离子型的有机高分子聚合物，它吸附于矿物表面后使表面亲水，对表面已吸附的捕收剂还有掩盖屏蔽作用。淀粉在矿物表面的作用方式主要包括氢键、范德瓦耳斯力、双电层的静电引力和化学键力（化学吸附）。Balajee 等[1]认为带正电的淀粉官能团和带负电的矿物之间存在强的静电吸附作用。除了静电吸附和氢键作用以外，淀粉与矿物还具有较强选择性的化学作用。Bemiller 和 Frahn [2]等认为淀粉与矿物表面上钙能形成络合物，Hanna 和 Somasundaran [3]认为这种络合物对淀粉在方解石上的吸附十分重要。文献[4]报道通过测试一种 S-淀粉在方解石和萤石表面的吸附量时发现加入 $CaCl_2$ 和 $BaCl_2$ 后，矿物表面的 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 浓度与淀粉吸附量表现出规律性的变化，据此提出了外加的金属阳离子在淀粉吸附中起桥梁作用的观点。Samygin 认为淀粉在硫化矿表面的吸附，是源于淀粉与表面的 Cu^{2+}、Zn^{2+} 作用。Fuerstenau [5]等认为水解淀粉对赤铁矿的亲和性，在很大程度上可能是由于淀粉的一个羰基与矿物表面上的一个铁原子之间存在强配位键。Subramanian [6]等采用红外光谱和 X 射线光电子能谱也研究了氧化淀粉在赤铁矿上的吸附行为，提出该淀粉能直接与矿物表面上的铁离子键合而吸附。作者[7]在研究霓石和赤铁矿对淀粉的吸附特性时认为，淀粉在两种矿物表面的吸附量与矿物表面的含铁量有明显的关系。

作者在十二胺浮选体系中（十二胺用量：60mg/L），系统研究了淀粉对分属各类结构类型的典型硅酸盐矿物的抑制作用，如

地信网论坛
BBS.35001.COM

图 8-1～图 8-4 所示。结果表明，淀粉除了对锂云母的抑制作用不明显外，对其他所有硅酸盐矿物均具有不同程度的抑制作用。在酸

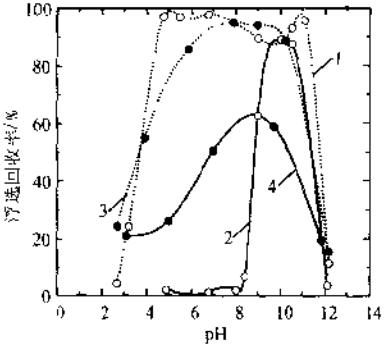


图 8-1　淀粉对晶状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，淀粉 20mg/L；3. 蓝晶石，不加调整剂；4. 蓝晶石，淀粉 20mg/L

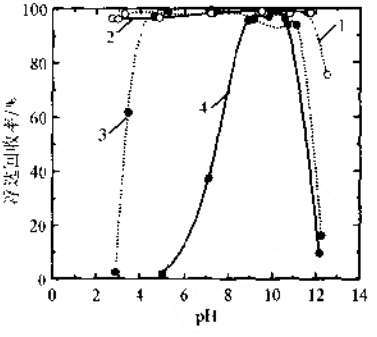


图 8-2　淀粉对层和环状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂云母(层状)，不加调整剂；2. 锂云母，淀粉 20mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加调整剂；4. 绿柱石，淀粉 20mg/L

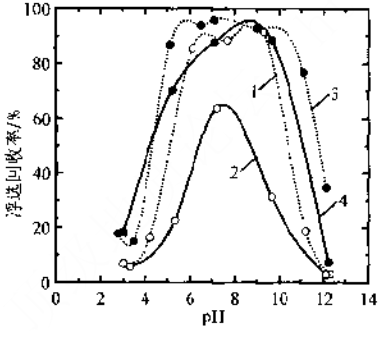


图 8-3　淀粉对链状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂辉石(单链)，不加调整剂；2. 锂辉石，淀粉 20mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加调整剂；4. 普通角闪石，淀粉20mg/L

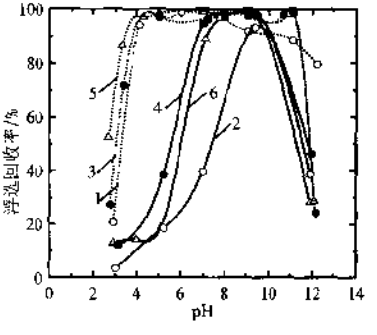


图 8-4　淀粉对架状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 石英，不加调整剂；2. 石英，淀粉 20mg/L；3. 微斜长石，不加调整剂；4. 微斜长石，淀粉 20mg/L；5. 叶钠长石，不加调整剂；6. 叶钠长石，淀粉 20mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

性条件下淀粉的抑制作用最佳，中性和碱性条件下淀粉的抑制作用明显减弱，在 pH 值为 10 左右，淀粉的抑制作用最差，在 pH＞11 时，淀粉对一些硅酸盐矿物仍具有一定的抑制作用。淀粉对岛状、环状结构矿物及架状结构矿物石英的抑制作用最强，对单链结构矿物锂辉石及架状结构中的长石类矿物的抑制作用次之，对层状及双链结构矿物的抑制作用很差。

在十二胺浮选体系中（十二胺用量：60mg/L），淀粉和 $CaCl_2$ 联合作用时对各类结构硅酸盐矿物可浮性的影响如图 8-5～图 8-8 所示。联合作用与淀粉对矿物的抑制作用进行对比可知，淀粉和 Ca^{2+} 联合作用下对硅酸盐矿物的抑制作用效果与单用淀粉抑制的效果相差不大，仅对石英和钾云母的抑制作用有轻微的加强，说明淀粉和 Ca^{2+} 对硅酸盐矿物的协同抑制作用不明显。

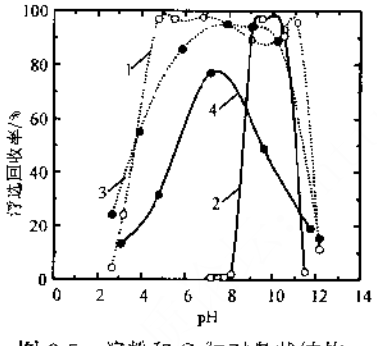


图 8-5　淀粉和 Ca^{2+} 对岛状结构硅酸盐矿物的联合抑制作用

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，$CaCl_2$ 120mg/L＋淀粉 20mg/L；3. 蓝晶石，不加调整剂；4. 蓝晶石，$CaCl_2$ 120mg/L＋淀粉 20mg/L

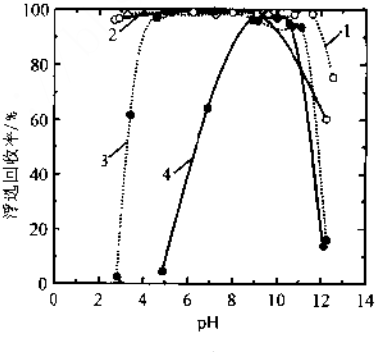


图 8-6　淀粉和 Ca^{2+} 对层状和环状结构硅酸盐矿物的联合抑制作用

1. 锂云母（层状），不加调整剂；2. 锂云母，$CaCl_2$ 120mg/L＋淀粉 20mg/L；3. 绿柱石（环状），不加调整剂；4. 绿柱石，$CaCl_2$ 120mg/L＋淀粉 20mg/L

十二胺浮选体系中（十二胺用量：60mg/L），淀粉和 $Pb(NO_3)_2$ 联合作用时对各类结构硅酸盐矿物可浮性的影响如图 8-9～图 8-12 所示。可见，在整个 pH 值范围内，淀粉和 Pb^{2+} 联合作用对各种结构硅酸盐矿物均产生了明显的抑制作用，而单独使用 Pb^{2+} 只

地信网论坛
BBS.35001.COM

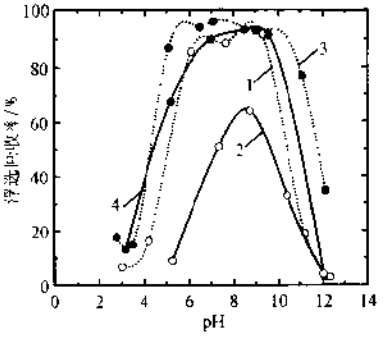


图 8-7　淀粉和 Ca^{2+} 对链状结构硅酸盐矿物的联合抑制作用

1. 锂辉石(单链),不加调整剂;2. 锂辉石,$CaCl_2$ 120mg/L+淀粉 20mg/L;3. 普通角闪石(双链),不加调整剂;4. 普通角闪石,$CaCl_2$ 120mg/L+淀粉 20mg/L

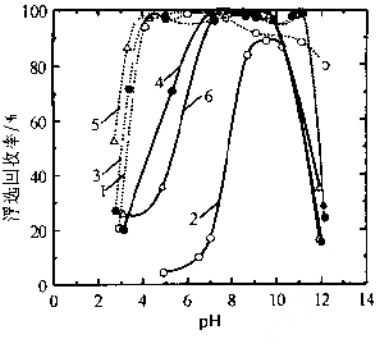


图 8-8　淀粉和 Ca^{2+} 对架状结构硅酸盐矿物的联合抑制作用

1. 石英,不加调整剂;2. 石英,$CaCl_2$ 120mg/L+淀粉 20mg/L;3. 微斜长石,不加调整剂;4. 微斜长石,$CaCl_2$ 120mg/L+淀粉 20mg/L;5. 叶钠长石,不加调整剂;6. 叶钠长石,$CaCl_2$ 120mg/L+淀粉 20mg/L

能对一些硅酸盐矿物产生轻微的抑制作用(见第 6 章),单独使用淀粉在碱性条件下的抑制作用也较差,因此可以认为淀粉和 Pb^{2+} 能对硅酸盐矿物产生"协同"抑制作用。并且淀粉和 Pb^{2+} 对硅酸盐矿物的协同抑制作用效果与矿物的种类及介质 pH 值条件相关。对铁铝石榴子石、锂辉石在整个 pH 值范围内均具有很好的抑制作用;对普通角闪石和锂云母仅在碱性条件下才具有一定的抑制作用;对石英、微斜长石、叶钠长石及绿柱石在酸性条件下可以完全得到抑制,碱性条件下抑制作用减弱,pH=10 左右,抑制效果相对最差。

上述结果说明,淀粉及其与金属阳离子对硅酸盐矿物的抑制和协同抑制作用效果与矿物的晶体化学特征密切相关。不同结构硅酸盐矿物解离后表面暴露的离子活性、表面电性、表面疏水性等表面性质直接影响淀粉、金属阳离子和捕收剂在矿物表面的吸附

地信网论坛
BBS.35001.COM

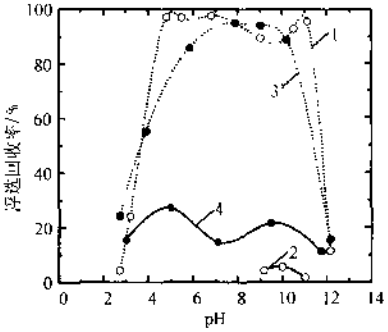


图 8-9 淀粉和 Pb^{2+} 对岛状结构硅酸盐矿物的联合抑制作用

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L＋淀粉 20mg/L；3. 蓝晶石，不加调整剂；4. 蓝晶石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L＋淀粉 20mg/L

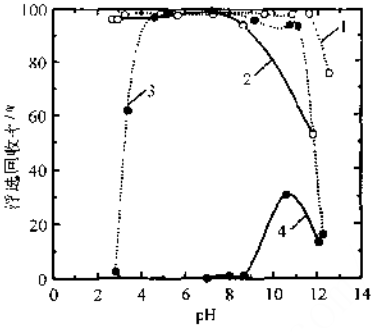


图 8-10 淀粉和 Pb^{2+} 对层状和环结构硅酸盐矿物的联合抑制作用

1. 锂云母(层状)，不加调整剂；2. 锂云母，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L＋淀粉 20mg/L；3. 绿柱石(环状)，不加调整剂；4. 绿柱石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L＋淀粉 20mg/L

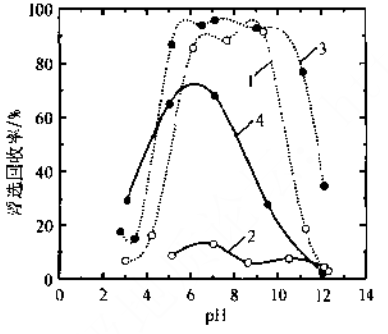


图 8-11 淀粉和 Pb^{2+} 对链状结构硅酸盐矿物的联合抑制作用

1. 锂辉石(单链)，不加调整剂；2. 锂辉石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L＋淀粉 20mg/L；3. 普通角闪石(双链)，不加调整剂；4. 普通角闪石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L＋淀粉 20mg/L

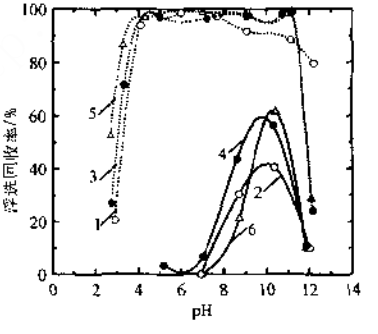


图 8-12 淀粉和 Pb^{2+} 对架状结构硅酸盐矿物的联合抑制作用

1. 石英，不加调整剂；2. 石英，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L＋淀粉 20mg/L；3. 微斜长石，不加调整剂；4. 微斜长石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L＋淀粉 20mg/L；5. 叶钠长石，不加调整剂；6. 叶钠长石，$Pb(NO_3)_2$ 80mg/L＋淀粉 20mg/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 8-1　硅酸盐矿物晶体结构特征、表面特性与淀粉及其与 Ca^{2+}、Pb^{2+} 抑制作用的关系

硅酸盐矿物		铁铝石榴子石	蓝晶石	绿柱石	锂云母
结构类型		岛状	岛状	环状	层状
Al 的配位方式及断裂程度	配位方式	$[AlO_6]$	$[AlO_6]$	$[AlO_6]$	$[AlO_6][AlO_4]$
	断裂程度	+	++	++	+++
Si—O 键的断裂程度		+	++	++	++
XPS 法测出的矿物表面主要存在离子		Fe^{2+}、Al^{3+}、Si^{4+}、O^{2-}	Al^{3+}、Si^{4+}、O^{2-}	Na^{+}、Al^{3+}、Si^{4+}、O^{2-}、Be^{2+}	Al^{3+}、Si^{4+}、K^{+}、Li^{+}、F^{-}、O^{2-}
实测的矿物零电点 pH_{PZC}(mV)	纯水中	3.80	4.50	2.80	2.80
	Ca^{2+} 作用	4.30	4.30	3.00	3.50
	Pb^{2+} 作用		4.20	3.00	3.25
	淀粉作用	2.90	2.80	2.80	2.60
抑制区绝对单位面积数	淀粉作用	50	30	38	0.5
	淀粉＋Ca^{2+}	52	28	33	5
	淀粉＋Pb^{2+}	72	48	75	9

硅酸盐矿物		锂辉石	普通角闪石	石英	微斜长石	叶钾长石
结构类型		单链	双链	架状	架状	架状
Al 的配位方式及断裂程度	配位方式	$[AlO_6]$	$[AlO_6][AlO_4]$	—	$[AlO_4]$	$[AlO_4]$
	断裂程度	+	++	—	+++	+++
Si—O 键的断裂程度		++	+−	+++++	++++	++++
XPS 法测出的矿物表面主要存在离子		Al^{3+}、Si^{4+}、Li^{+}、O^{2-}	Fe^{3+}、Al^{3+}、Si^{4+}、Ca^{2+}、O^{2-}、Mg^{2+}	Si^{4+} O^{2-}	Al^{3+}、Si^{4+}、K^{+}、O^{2-}	Al^{3+}、Si^{4+}、Na^{+}、O^{2-}
实测的矿物零电点 pH_{PZC}(mV)	纯水中	3.00	4.20	2.45	1.90	2.20
	Ca^{2+} 作用	3.50	5.60	2.25	2.20	2.15
	Pb^{2+} 作用	3.60	—	2.40	2.40	2.20
	淀粉作用	2.90	3.85	1.90	2.40	2.15
抑制区绝对单位面积数	淀粉作用	23	10	37	18	26
	淀粉＋Ca^{2+}	25	11	47	17	25
	淀粉＋Pb^{2+}	43	26	64	57	58

地信网论坛
BBS.35001.COM

特性，造成矿物浮游性的差异。为了研究硅酸盐矿物晶体结构特征、表面特性与药剂作用下可浮性的关系，对所试验的各种硅酸盐矿物进行了ζ电位测定，并用X射线光电子能谱(XPS)测定了矿物表面的离子组成，得出矿物晶体化学特征、表面特性与淀粉及其与Ca^{2+}、Pb^{2+}对矿物抑制作用的关系，如表8-1所示。

表8-1表明，硅酸盐矿物解离后表面均暴露了一些金属阳离子及氧离子，淀粉能通过氢键或与矿物表面金属阳离子发生化学键合作用而吸附于矿物表面。从淀粉作用后矿物表面零电点的变化可以看出淀粉确实在矿物表面发生了吸附，从而使矿物表面亲水化。这是淀粉对所试验的硅酸盐矿物均具有抑制作用的主要原因。另外，不同晶体结构的硅酸盐矿物解离后表面暴露离子的性质、价态、数量、溶解性及结合羟基能力的差异，使淀粉对不同硅酸盐矿物的抑制作用程度不同。如淀粉对铁铝石榴子石和绿柱石的强烈抑制是由于这两种矿物解离后表面暴露的大量Fe^{2+}、Al^{3+}和Be^{2+}等阳离子，这些阳离子能与淀粉发生化学键合作用；淀粉对石英也能产生较强的抑制作用，这可能是由于石英无解理，淀粉分子结构中的羟基能与矿物表面的氧离子形成全方位的氢键而促进淀粉的吸附，因而淀粉较好地抑制了矿物的浮选；淀粉对普通角闪石抑制作用比石英较差的原因与矿物解离后表面金属阳离子的高溶解性相关，普通角闪石中Mg^{2+}、Ca^{2+}等大半径阳离子以充填阳离子的形式存在，在水溶液中易溶于水，其结果必然会造成在矿物表面起桥梁作用的金属阳离子数量减少，使淀粉的吸附量减少，影响了对矿物的抑制作用；淀粉对锂云母的抑制作用不明显，这也与锂云母的晶体结构特征相关。锂云母为层状结构矿物，矿物沿层间发生解离后，呈片状形态存在，氧与氟离子大面积分布在矿物表面，因此该矿物表面具有更高的负电性，更有利于吸附阳离子捕收剂十二胺，使淀粉的抑制作用减弱；蓝晶石、叶钠长石、锂辉石和微斜长石解离后矿物表面均有Al^{3+}、Si^{4+}、O^{2-}等离子暴露，淀粉分子与这些离子的相互作用使淀粉对它们的浮选也具有较好的抑制作用。另外，淀粉对硅酸盐矿物的抑制作用与介质pH值相关。酸性

地信网论坛
BBS.35001.COM

条件下，淀粉对它们的抑制作用较强，而在中性和碱性条件时，淀粉的抑制作用效果明显减弱。这是由于酸性水溶液中[OH⁻]浓度较低，矿物表面的氧难以与水溶液中的OH⁻键合，而易以与淀粉分子结构中的OH⁻形成氢键；另外，酸性条件下矿物表面的金属阳离子没有形成羟基络合物，这有利于金属阳离子与淀粉产生化学键合作用，这些因素造成淀粉在酸性条件下易于吸附在矿物表面而抑制矿物的浮选。随着溶液碱性的提高，溶液中[OH⁻]浓度成倍增加，使OH⁻与带负电的淀粉在矿物表面发生竞争吸附，此时矿物表面的金属阳离子也形成了羟基络合物，难以与淀粉发生作用，因此淀粉很难在矿物表面发生吸附，另外，碱性越强，矿物表面的负电性越强，从而阳离子捕收剂的吸附能力大大提高，所以碱性条件下淀粉对硅酸盐矿物的抑制作用大大削弱。

淀粉与Ca^{2+}对硅酸盐矿物协同抑制作用较差的原因，是在强碱性条件下，Ca^{2+}在硅酸盐矿物表面主要以羟基络合物的形式吸附，而淀粉能以氢键形式吸附，与矿物表面的一些多价金属阳离子发生化学键合而吸附，而且还能以静电作用发生吸附，故淀粉在矿物表面的吸附作用强于Ca^{2+}。在淀粉的吸附过程中Ca^{2+}并不能完全充当桥梁作用，因此Ca^{2+}和淀粉的协同抑制作用不能得到体现，对矿物可浮性的抑制作用主要由淀粉来承担。

淀粉和Pb^{2+}联合作用下对各种结构矿物产生了较强的协同抑制作用。在酸性条件下，由于Pb^{2+}没有形成羟基络合物，因此两者对硅酸盐矿物的抑制作用主要由淀粉在矿物表面的吸附引起；碱性条件下，由于[OH⁻]浓度的增加，矿物表面键合了大量的羟基，此时Pb^{2+}能以羟基络合物和氢氧化物沉淀的形式固着于矿物表面，此时淀粉能通过与Pb^{2+}的化学键合作用而进一步吸附在Pb^{2+}的外面，从而大大提高了矿物的亲水性，并对矿物的浮选起到了抑制作用。淀粉和Pb^{2+}对硅酸盐矿物的协同抑制作用与矿物的晶体结构及介质pH值同样具有密切的关系。对环状及架状矿物，酸性条件下能完全被抑制，碱性条件下，协同抑制作用效果减弱，在pH值为10左右最差。这是由于在碱性条件时，矿物表面负

地信网论坛
BBS.35001.COM

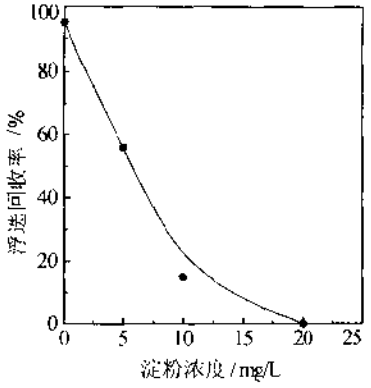


图 8-13 淀粉对霓石的抑制作用

pH=6.9~7.2，十二胺 80mg/L

电性增加，因此有利于吸附阳离子捕收剂十二胺。在 pH 值为 10 左右，矿物表面发生了胺离子和胺分子的共吸附，此时捕收剂在矿物表面的吸附能力最强，使淀粉和 Pb^{2+} 的协同抑制作用相对最差；对岛状结构矿物铁铝石榴子石和蓝晶石，矿物解离后表面存在大量 Fe^{2+} 和 Al^{3+}，这些金属阳离子在碱性条件下具有较强的键合羟基的能力，能促使金属阳离子和淀粉迅速在矿物表面吸附，提高矿物表面的亲水性，因此在整个 pH 值范围内该类矿物能较好地被抑制；对于链状结构矿物普通角闪石和层状结构矿物锂云母，由于在酸性条件下起主要抑制作用的淀粉对它们产生的抑制作用较差，而随着介质 pH 值的提高，淀粉和 Pb^{2+} 对它们产生了协同抑制作用，因此矿物受抑制的程度随着介质 pH 值的增加而增强。

作者较系统地研究了当用十二胺作捕收剂时淀粉对霓石的抑制作用，如图 8-13 所示。当无外加金属阳离子时，随着淀粉用量的增加，霓石的回收率下降。进一步的研究表明，在中性和酸性介质中，淀粉对霓石均有较强烈的抑制作用。但在碱性介质中，淀粉对霓石的抑制作用减弱。当 pH=10.6 时，其抑制作用最弱。此时如适当添加 2# 油及提高十二胺用量，由于共吸附的原因可使淀粉基本上失去抑制作用。添加金属阳离子（金属盐）对淀粉的抑制作用有很大影响，见图 8-14 所示。图 8-14 表明，几种金属阳离子的存在均能大幅度地加强淀粉对霓石的抑制作用，其中以 Pb^{2+} 最甚，在试验条件下，实际上将霓石完全抑制，尽管添加 2# 油也无效。

作者还曾研究了 $FeCl_3$ 的存在对霓石表面吸附淀粉的影响，

地信网论坛
BBS.35001.COM

如图 8-15 所示。图 8-15 表明，随着 $FeCl_3$ 用量增加，霓石表面对铁的吸附量增加，霓石对淀粉的吸附量相应增加，可见淀粉的吸附与矿物表面含铁量有相关性。在此基础上进一步考查了霓石在磨矿过程中表面含铁量与霓石对淀粉吸附量及浮选回收率之间的关系，见图 8-16。研究表明，在磨矿时，由于铁污染使霓石表面含铁量增加，霓石对淀粉的吸附量相应增加，从而使表面正电荷增加，当用十二胺浮选时霓石的回收率下降。

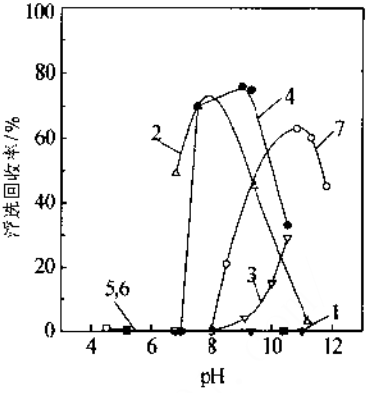


图 8-14 添加金属盐时不同 pH 值下淀粉对霓石的抑制作用

1. 十二胺 80mg/L 1. $CaCl_2$ 100mg/L，淀粉 60mg/L；2. $CaCl_2$ 100mg/L，淀粉 60mg/L，2# 油 1200mg/L；3. $MgCl_2$ 100mg/L，淀粉 60mg/L；4. $MgCl_2$ 100mg/L，淀粉 60mg/L，2# 油 960mg/L；5. $Pb(NO_3)_2$ 80mg/L，淀粉 40mg/L；6. $Pb(NO_3)_2$ 80mg/L，淀粉 40mg/L，2# 油 1440mg/L；7. 单独使用淀粉 20mg/L

文献[8]报道了十二胺浮选体系中淀粉对硅灰石的抑制作用，如图 8-17 所示。可见，硅灰石在淀粉量为 5mg/L 时，没有发现其抑制作用的存在。但试验表明，当淀粉用量进一步增加时，浮选逐渐被抑制。在 pH=7.5～10 时，硅灰石几乎能完全上浮，这是由于在该介质条件时，硅灰石表面 Ca^{2+} 的量极少，不能形成络合物被吸附，即使发生吸附也可能是氢键作用所致，因此此时淀粉对硅灰石的抑制作用较小。

文献[9]报道了一种阳离子变性淀粉 HDF 与 Na_2SiO_3 组合使用时对红柱石及伴生矿物浮选的影响（如图 7-70 所示）。研究表明，HDF 与 Na_2SiO_3 1∶2 组合使用时，随着用量增加，红柱石、石英、黑云母及石榴子石的浮选能力均受到抑制，当组合用量大于 0.2mg/g 时，红柱石和石榴子石回收率下降幅度较大，而石英和黑云母的回收率下降不大，上述结果表明 HDF 的存在对于石英、黑云母等有害杂质具有十分明显的抑制作用。深入研究表明，HDF 的这种抑制能力在于其去活作用，即取代进入浮选系统的

地信网论坛
BBS.35001.COM

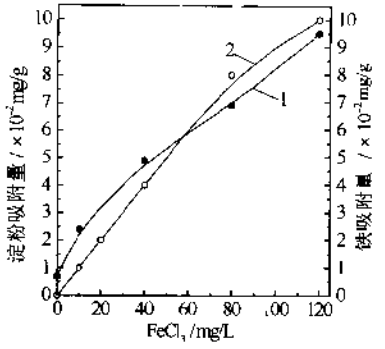


图 8-15　霓石对淀粉的吸附量（曲线 1），对铁的吸附量（曲线 2）与溶液中 $FeCl_3$ 浓度的关系

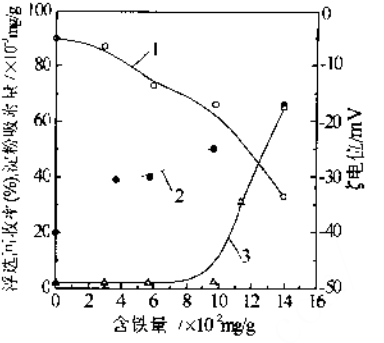


图 8-16　霓石的浮选回收率（曲线 1），对淀粉的吸附量（曲线 2），矿物表面 ζ 电位（曲线 3）与霓石表面含铁量之间的关系

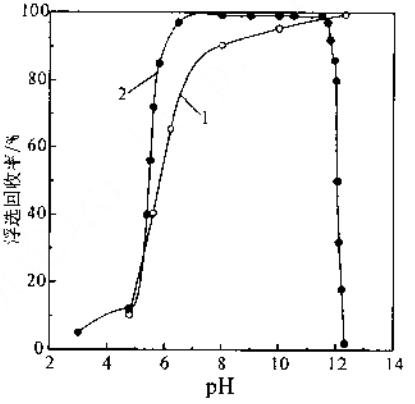


图 8-17　淀粉对硅灰石可浮性的影响

十二胺 25mg/L

1. 无抑制剂；2. 淀粉 5mg/L

Fe^{3+}、Al^{3+}并与之形成化合物。这一点可以通过在各种金属阳离子存在条件下，研究抑制剂 HDF 对红柱石及其伴生矿物可浮性的影响得到进一步证实。在含 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}均为 10mg/L 的蒸馏水中，用石油磺酸钠作为捕收剂，用量为 1mg/g，pH≤5.5

地信网论坛
BBS.35001.COM

时，HDF 对矿物可浮性的影响如图 8-18 所示。可见，在有各种金

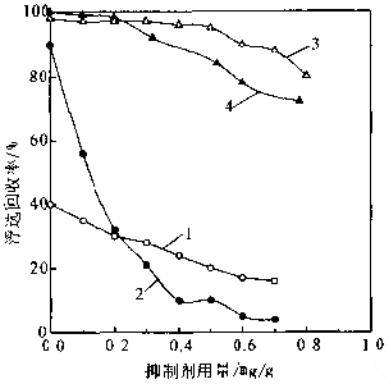


图 8-18　存在各种金属离子时，
HDF 抑制剂对矿物可浮性的影响
1. 黑云母；2. 石英；
3. 石榴子石；4. 红柱石

属离子存在的条件下，HDF 对红柱石和石榴子石均有一定的抑制能力，且抑制剂量越大，抑制能力越强。当用量达 0.4mg/L 时，HDF能大幅度消除各种离子对石英和黑云母的活化性能。比较图 7-70 和图 8-18 可得出，在矿浆中无金属离子存在时，石油磺酸钠在酸性矿浆(pH≤3.5)中的选择性较好，但当浮选矿浆中存在各种金属离子时，石英、黑云母被活化，上浮率增加，捕收剂选择性下降。此时，添加 HDF，石英、黑云母的可浮性显著下降。故可证实 HDF 的抑制能力在于它优良的去活作用。故当它以适当配比(1∶2)与 Na_2SiO_3 组合使用时，就能够有效地将红柱石从石英、黑云母等杂质中分离出来。

8.2　单宁的作用

单宁又称植物鞣质，是从植物中提取的高分子量的无定形物

地信网论坛
BBS.35001.COM

质。单宁分子一端的羧基能与矿物表面发生作用，而分子另一端的多个酚羟基朝外伸向介质（水）并与水分子形成氢键缔合吸附水分子，于是造成矿物表面的亲水化，引起抑制作用。单宁分子中的羧基如果与矿物表面的活性金属质点发生物理吸附，此时药剂分子易解吸，如果与金属阳离子形成络合物，即形成化学吸附，此时药剂分子难以脱落。单宁分子中的酚羟基也能以物理吸附的方式与矿物表面发生作用，即单宁在矿物表面的吸附作用力可能同时包括化学键力、氢键以及静电引力等多种方式。单宁还有可能在矿物表面与捕收剂发生强烈的竞争吸附，或使捕收剂从矿物表面解吸而抑制矿物的浮选。

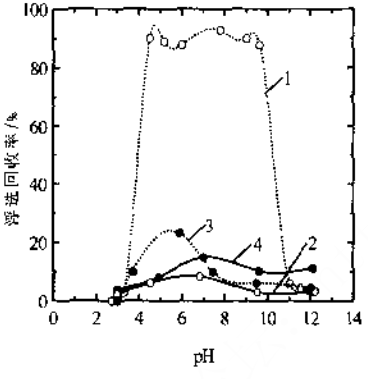


图 8-19　油酸钠浮选体系中单宁对硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石（岛状），不加调整剂；
2. 铁铝石榴子石，单宁 40mg/L；
3. 绿柱石（环状），不加调整剂；
4. 绿柱石，单宁 40mg/L

作者研究了油酸钠浮选体系中单宁对铁铝石榴子石和绿柱石可浮性的影响，如图 8-19 所示。结果表明，单宁对铁铝石榴子石在 pH＝3～12 的范围内产生了强烈的抑制作用，对绿柱石在 pH＝3～7时也产生了抑制作用，但在 pH＞7 时，单宁对绿柱石产生了轻微的活化作用。在十二胺浮选体系中单宁对硅酸盐矿物可浮性的影响如图 8-20～图 8-21 所示。可见，胺浮选体系中单宁对不同结构类型硅酸盐矿物具有不同程度的抑制作用，对叶钠长石、铁铝石榴子石、锂辉石的抑制作用较强，对绿柱石和锂云母的抑制作用次之，对石英的抑制作用最差。且单宁对硅酸盐矿物的抑制作用与介质的 pH 值有关，在强酸性条件下单宁的抑制作用强，强碱性条件时，单宁对硅酸盐矿物也具有一定的抑制作用。从油酸钠和十二胺浮选体系中单宁对矿物可浮性的影响可以看出，在阴、阳

地信网论坛
BBS.35001.COM

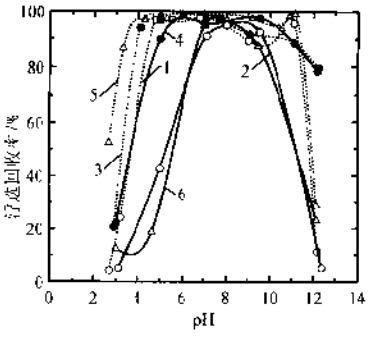


图 8-20　十二胺浮选体系中单宁对岛状和架状矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石(岛状)，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，单宁 20mg/L；3. 石英(架状)，不加调整剂；4. 石英，单宁 20mg/L；5. 叶钠长石(架状)，不加调整剂；6. 叶钠长石，单宁 20mg/L

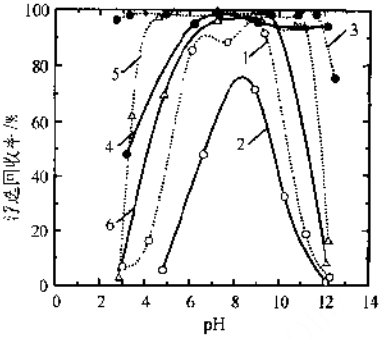


图 8-21　十二胺浮选体系中单宁对链状、层状和环状结构矿物可浮性的影响

1. 锂辉石(链状)，不加调整剂；2. 锂辉石，单宁 20mg/L；3. 锂云母(层状)，不加调整剂；4. 锂云母，单宁 20mg/L；5. 绿柱石(环状)，不加调整剂；6. 绿柱石，单宁 20mg/L

离子浮选体系中单宁对矿物均具有较好的抑制作用，说明单宁在矿物表面吸附后主要起亲水的作用。油酸钠浮选体系中单宁对铁铝石榴子石的抑制作用远强于十二胺浮选体系，这是由于油酸钠浮选体系中多价金属阳离子是导致矿物浮选的主要因素，因此单宁在金属阳离子外进一步吸附后，掩盖了金属阳离子与油酸钠的作用，而胺阳离子仍能在矿物表面负电荷区吸附，因此胺浮选体系中矿物仍具有一定的可浮性，特别当 pH 值增加到碱性条件时，由于矿浆中 OH^- 与单宁在矿物表面的竞争吸附，以及捕收剂胺离子和胺分子在矿物表面的共吸附，使单宁的抑制作用大大减弱。由于单宁与矿物表面晶格阳离子间较强的化学键合作用，因此单宁在矿物表面的吸附能力与矿物解离后暴露的金属阳离子的性质和数量密切相关。从浮选及 X 射线光电子能谱测试结果发现，十二胺浮选体系中单宁对硅酸盐矿物的抑制作用与矿物解离后表面暴露

地信网论坛
BBS.35001.COM

的 Al^{3+} 的相对含量之间具有相关性，如表 8-2 所示。可见矿物解离后表面暴露的 Al^{3+} 的相对含量越大，单宁对矿物的抑制作用就越强，表明单宁与金属阳离子 Al^{3+} 之间可能具有较强的键合作用。单宁在硅酸盐矿物表面也有可能通过氢键而吸附，因此单宁在不存在 Al^{3+} 的石英表面也能发生吸附而抑制矿物的浮选，但抑制作用较差，说明单宁依靠氢键在硅酸盐矿物表面的吸附并不是主要的吸附方式。

表 8-2　硅酸盐矿物表面 Al 的相对含量与单宁抑制作用的关系

硅酸盐矿物	钛铝石榴子石	绿柱石	锂云母	锂辉石	石英	叶钠长石
XPS 法测出的矿物表面 Al 的相对含量/%	9.29	9.18	8.06	9.40	0	10.45
单宁作用时抑制区的绝对单位面积数	21.0	15.0	14.0	22.0	4.0	33.0

针对硅灰石和透辉石的浮选分离，文献[10～12]报道了胺浮选体系中单宁对上述两种矿物可浮性的影响，如图 8-22～图 8-23 所示。可见，在较宽的 pH 值范围内，单宁对透辉石具有强烈的抑制作用，对硅灰石的抑制作用较弱，特别是 pH 值为 7.8～8.8 时，抑制作用很弱，pH 值在 8.3 左右，硅灰石的回收率达到 95%。pH＜8.3 时，当单宁用量 3.14×10^{-5}mol/L，十二胺用量为 1.58×10^{-4}mol/L 时，硅灰石回收率达 92.85%。因此采用十二胺为捕收剂，单宁为选择性抑制剂，可实现硅灰石和透辉石的有效浮选分离。通过 X 射线光电子能谱研究表明，单宁可在二种矿物表面发生化学吸附，相比较单宁更容易在透辉石表面产生化学吸附，而对硅灰石，只有在单宁浓度较高时，才产生同样的化学吸附。

8.3　糊精的作用

糊精是巨大淀粉分子裂解而成的产物，成分与淀粉相同，也为

地信网论坛
BBS.35001.COM

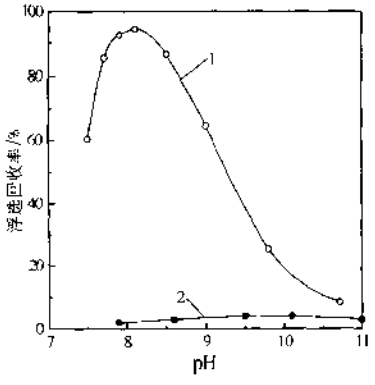


图 8-22 单矿物回收率与 pH 值的关系

十二胺：1.58×10⁻⁴mol/L；

单宁酸：3.14×10⁻⁵mol/L

1. 硅灰石；2. 透辉石

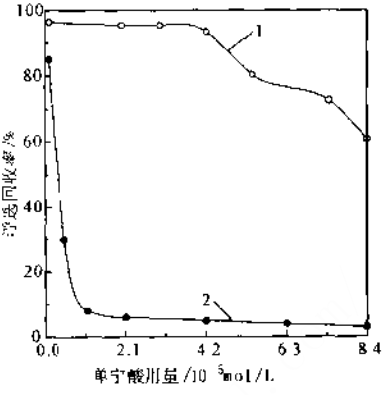


图 8-23 单矿物回收率与单宁酸用量的关系

pH=8.3，十二胺：1.58×10⁻⁴mol/L

1. 硅灰石；2. 透辉石

α-葡萄糖的聚合体，低分子量较小，故水溶性更好，可溶于冷水。

淀粉水溶液在稀酸存在时水解，第一步即为糊精，继续水解最后得到 α-葡萄糖，裂解式如下：

$$[\underset{\text{淀粉}}{C_6H_{10}O_5}]_n \xrightarrow{\text{水解}} y[\underset{\text{糊精}}{C_6H_{10}O_5}]_m \xrightarrow{\text{水解}} P[\underset{\text{麦芽糖}}{C_{12}H_{22}O_{11}}] \xrightarrow{\text{水解}} q[\underset{\alpha\text{-葡萄糖}}{C_6H_{12}O_6}] \tag{8-1}$$

在淀粉的水解过程尚未完成之前就停止进行，则可得到糊精。

糊精的分子量在 800～79 000 之间，其用途和作用机理与淀粉相似，在矿物表面主要以氢键力键合或与金属离子键合，对矿物表面起亲水作用。

糊精是非离子型的一种非电解质，它在矿物表面吸附后不会对矿物的双电层发生显著影响，只是起压缩扩散层的作用。

作者在油酸钠和十二胺浮选体系中研究了糊精对铁铝石榴子石和绿柱石可浮性的影响，如图 8-24、图 8-25 和图 8-26 所示。

结果表明，油酸钠浮选体系中糊精对绿柱石可浮性的影响不

地信网论坛
BBS.35001.COM

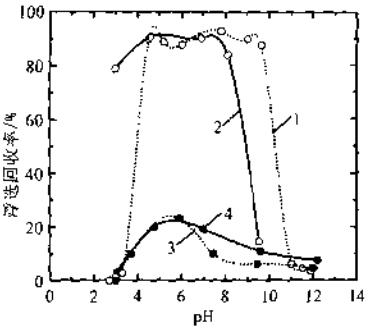


图 8-24 油酸钠浮选体系中糊精对硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石，不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，糊精 40mg/L；3. 绿柱石，不加调整剂；4. 绿柱石，糊精 40mg/L

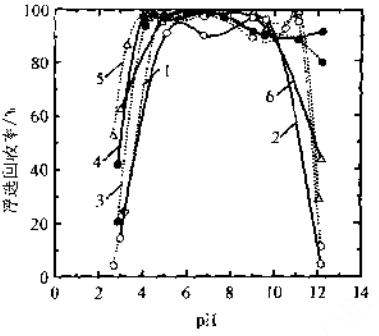


图 8-25 十二胺浮选体系中糊精对岛状和架状硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石（岛状），不加调整剂；2. 铁铝石榴子石，糊精 20mg/L；3. 石英（架状），不加调整剂；4. 石英，糊精 20mg/L；5. 叶钠长石（架状），不加调整剂；6. 叶钠长石，糊精 20mg/L

大，对铁铝石榴子石在 pH>8 时具有抑制作用，在 pH=2.5～8 时对矿物可浮性的影响不大。十二胺浮选体系中糊精对硅酸盐矿物可浮性的影响也不大，只具有轻微的抑制作用，远比淀粉对矿物的抑制作用弱。相对比较，糊精对岛状结构矿物铁铝石榴子石的抑制作用稍强，对架状及层状结构矿物的抑制作用最差，对链状和环状结构矿物的抑制作用介于两者之间。

糊精主要依靠氢键力在矿物表面吸附，也能与矿物表面的一些金属阳离子发生化学键合，或在金属阳离子区发生静电作用而吸附。岛状结构矿物解离后表面暴露了一些能与糊精结构中羰基结合的金属阳离子，如 Fe^{2+}、Al^{3+} 等，矿物表面正电性高，因此吸附糊精的能力较强，故无论是油酸钠浮选体系还是十二胺浮选体系糊精对该类矿物均具有一定的抑制作用；而架状和层状结构矿物解离后表面暴露金属阳离子数量的相对比例较小，表面负电性强，难以吸附糊精，因此糊精对这二类硅酸盐矿物的抑制作用最

地信网论坛
BBS.35001.COM

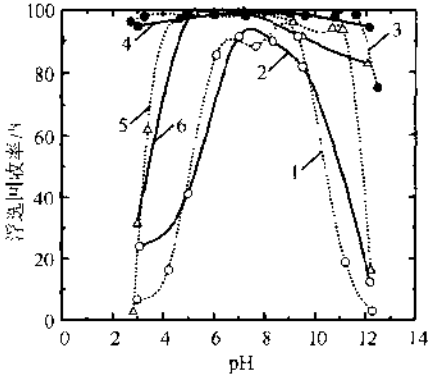


图 8-26 十二胺浮选体系中糊精对链状、层状和环状硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 锂辉石(链状),不加调整剂;2. 锂辉石,糊精 20mg/L;
3. 锂云母(层状),不加调整剂;4. 锂云母,糊精 20mg/L;
5. 绿柱石(环状),不加调整剂;6. 绿柱石,糊精 20mg/L

差;链状和环状结构矿物解离后表面也暴露了一定数量的金属阳离子,其数量介于上述两类矿物之间,因此糊精对它们的抑制作用也介于中间。

糊精对硅酸盐矿物的抑制作用远比淀粉弱的原因与两者性质及结构的差异有关。糊精是淀粉的水解产物,分子量远比淀粉小,它不像淀粉那样具有较长的分子链。淀粉巨大的分子结构使其在矿物表面吸附后能对表面已经吸附的捕收剂产生掩盖屏蔽作用,因此能对矿物产生较强的抑制作用,而糊精分子结构相对较小,也不具备长的分子链,因此无法对矿物表面吸附的捕收剂产生掩盖屏蔽作用,另外糊精的亲水性也比淀粉弱,因此糊精对硅酸盐矿物的抑制作用远比淀粉弱。

参 考 文 献

1 Balajee S R, Iwasaki I. Adsorption Mechanism of Starches in Flotation. AIME. 1969, 244: 401~406

地信网论坛
BBS.35001.COM

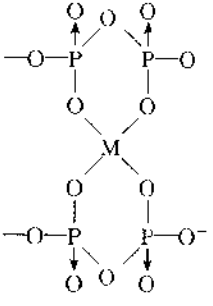
2 Frahn J L, Mills J A. Australian J. Chem., 1959, 2:65
3 Hanna H S, Somasundaran P. Flotation of Salt-type Minerals. AIME, 1976, 1:241
4 刘奇，李晔. 糊精在非金属矿物表面的吸附规律及其选择性抑制作用. 非金属矿，1989,6(3):12～16
5 Fuerstenau D W. 表面活性剂、无机阴离子及聚合物在矿物-水界面上的吸附. 国外金属矿选矿，1980,(5):39
6 Subramanian S et al. Minerals & Metallurgical Processing, 1989, 6(1):152～158
7 孙传尧. 萤石、赤铁矿对月桂胺、油酸钠和淀粉的吸附特性. 北京矿冶研究总院院报，1984,(3):44～50
8 毛钜凡，程卫泉. 硅灰石与方解石的浮选分离研究. 矿冶工程，1991,11(2):43～47
9 吴力忠，张 敏，翁达. 红柱石分选流程及主要浮选药剂机理研究. 金属矿山，1998,(1):21～24
10 曹明礼，袁楚雄，袁继祖. 单宁酸与硅灰石和透辉石的作用机理. 矿冶工程，1997,17(2):35～37
11 曹明礼，袁继祖，袁楚雄. 硅灰石与透辉石的浮选分离研究. 非金属矿，1996,(3):20～22
12 袁继祖，曹明礼，袁楚雄. 单宁酸在硅灰石和透辉石表面上吸附机理的光电子能谱研究. 硅酸盐学报，1992,20(3):280～285

地信网论坛
BBS.35001.COM

9 络合调整剂对硅酸盐矿物浮游性的影响

这里所指的络合调整剂是指与金属离子能生成螯合物的有机或无机化合物。在这些化合物的分子中，一般含有两个或两个以上能够供应电子的基团，它们与金属离子结合之后，形成环状结构的络合物，也叫金属螯合物。在结合的方式上，一部分是通过一般的价键（电子交换），另一部分则通过电场的作用所产生的“副价键”。环的大小最常见的有四元、五元或六元环。环状结构的形式不仅依赖于络合剂的分子构形，而且还取决于参与反应的金属阳离子的性质。因此，这种金属螯合物的形成有选择性[1]。

与金属阳离子能生成螯合物的无机化合物有无机二元酸类，包括碳酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、重铬酸盐、钼酸盐、磷酸盐等。例如调整剂六偏磷酸钠能在溶液中与 Ca^{2+}、Mg^{2+} 络合，形成环状螯合物，使 Ca^{2+}、Mg^{2+} 失去对矿物原有的作用，达到抑制或解抑的目的。其形成的环状结构如下[1]：



式中 M 为金属离子，分别为 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等。

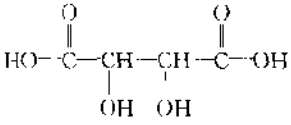
可作为有机络合剂的化合物有：酒石酸、柠檬酸、水杨酸、乳酸、草酸、氨基乙酸、抗坏血酸、EDTA 等有机酸以及它们的盐类。

地信网论坛
BBS.35001.COM

这些化合物大都可以做掩蔽剂，其特点是可与金属离子形成稳定的、可溶于水的金属螯合物，从而失去了金属离子在水溶液中的性质。利用这种水溶螯合物的生成原理，可有效地消除溶液中存在的乃至矿物表面吸附的金属离子对浮选的影响。以下分述作者关于几种络合调整剂作用的研究。

9.1 酒石酸的作用

酒石酸，分子式为 $C_4H_6O_6$，结构式如下：



通过水油度和基团电负性计算可求出酒石酸的 HLB 值为 14.05，浮选剂特性指数 i 为 7.87。与其他同类药剂相比较，酒石酸具有较高比例的极性基及亲水能力，因此酒石酸在矿物表面吸附后能大大提高矿物的亲水性。此外，更重要的特性是酒石酸能与金属阳离子生成稳定的可溶性金属螯合物，排除金属离子对矿物的活化或抑制作用。例如，当矿浆中或矿物表面有 Cu^{2+} 时，酒石酸可与 Cu^{2+} 生成酒石酸铜螯合物。酒石酸铜螯合物很稳定，并溶于水，只要酒石酸浓度足够大，矿浆中就不会存在游离的 Cu^{2+}，这样就可以排除 Cu^{2+} 对浮选的影响。

作者在油酸钠浮选体系中研究了酒石酸对几类硅酸盐矿物可浮性的影响，如图 9-1、图 9-2 所示。结果表明，在油酸钠浮选体系中酒石酸能较好地抑制硅酸盐矿物的浮选，除了对自然可浮性极差的架状结构硅酸盐矿物的抑制作用不明显以外，对岛状及双链结构矿物均具有很好的抑制作用。酒石酸对普通角闪石在酸性及弱碱性条件下具有较好的抑制作用，对岛状结构矿物在碱性条件下的抑制效果明显，好于酸性条件。上述结果表明酒石酸可能与暴露于矿物表面的金属阳离子作用，从而吸附于矿物表面或者与金

地信网论坛
BBS.35001.COM

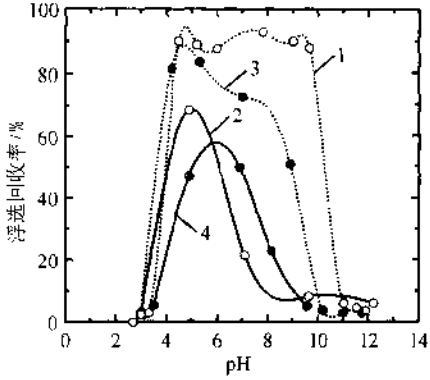


图 9-1　酒石酸对岛状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石，不加络合剂；2. 铁铝石榴子石，酒石酸 80mg/L；
3. 蓝晶石，不加络合剂；4. 蓝晶石，酒石酸 80mg/L

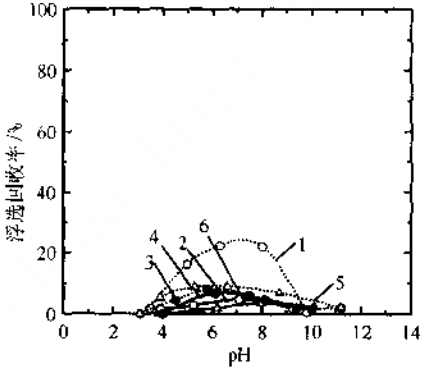


图 9-2　酒石酸对链状和架状结构硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 普通角闪石(链状)，不加络合剂；2. 普通角闪石，酒石酸 80mg/L；
3. 微斜长石(架状)，不加络合剂；4. 微斜长石，酒石酸 80mg/L；
5. 叶钠长石(架状)，不加络合剂；6. 叶钠长石，酒石酸 80mg/L

属阳离子生成络合物溶于水中，造成了对矿物的部分抑制作用。

在十二胺浮选体系中(十二胺用量：60mg/L)，酒石酸对淀粉抑制后的硅酸盐矿物可浮性的影响如图 9-3 所示。结果表明，酒石酸对淀粉抑制后的铁铝石榴子石和叶钠长石均具有很好的解抑作

地信网论坛
BBS.35001.COM

用，说明酒石酸在硅酸盐矿物表面的作用能力强于淀粉，这可能同酒石酸与矿物表面金属阳离子间强的络合侵蚀作用有关。酒石酸对矿物表面金属阳离子的络合侵蚀作用使淀粉从矿物表面脱附，从而使矿物的亲水性大大减小，部分恢复了矿物原有的可浮性，即酒石酸对矿物表面吸附的淀粉具有很好的解吸作用。

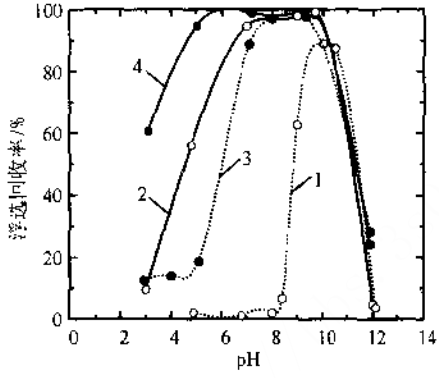


图 9-3　十二胺浮选体系中酒石酸对淀粉抑制后的硅酸盐矿物的解抑作用

1. 铁铝石榴子石(岛状)，淀粉 20mg/L；2. 铁铝石榴子石，淀粉 20mg/L＋酒石酸 80mg/L；3. 叶钠长石(架状)，淀粉 20mg/L；4. 叶钠长石，淀粉 20mg/L＋酒石酸 80mg/L

如前所述，在油酸钠浮选体系中外加金属阳离子在矿物表面的吸附，能很好地活化硅酸盐矿物的浮选。酒石酸能对矿物表面暴露的金属阳离子发生络合侵蚀作用，对于吸附在矿物表面的外加金属阳离子也就更容易发生络合作用。图 9-4 是酒石酸对 Ca^{2+} 活化后的硅酸盐矿物的去活作用结果。研究表明酒石酸对 Ca^{2+} 活化后的架状结构矿物石英和叶钠长石具有极强的去活作用，在整个 pH 值范围内使矿物完全失去了可浮性。说明酒石酸能与外加金属阳离子 Ca^{2+} 发生络合作用，使吸附于矿物表面的 Ca^{2+} 解吸下来并掩蔽于液相之中，从而抑制了矿物的浮选。

图 9-5、图 9-6 为油酸钠浮选体系中(油酸钠用量：160mg/L)酒石酸对 Fe^{3+} 活化后的硅酸盐矿物的去活作用结果。结果表明酒

地信网论坛
BBS.35001.COM

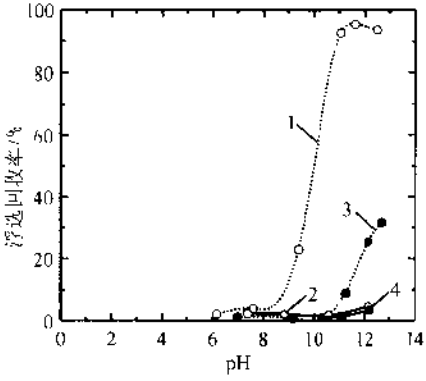


图 9-4 油酸钠浮选体系中酒石酸对 Ca^{2+} 活化后的硅酸盐矿物的去活作用

1. 石英(架状),$CaCl_2$ 40mg/L;2. 石英,$CaCl_2$ 40mg/L+酒石酸 80mg/L;3. 叶钠长石(架状),$CaCl_2$ 40mg/L;4. 叶钠长石 $CaCl_2$ 40mg/L+酒石酸 80mg/L

石酸对 Fe^{3+} 活化后的岛状和架状结构硅酸盐矿物均具有较好的去活作用。对于岛状结构硅酸盐矿物,酒石酸在碱性条件下的去活作用明显强于酸性条件,这与图 9-1 中酒石酸对岛状结构矿物的抑制作用规律极为一致。对于架状结构的硅酸盐矿物,酒石酸在整个浮选 pH 值范围均具有较好的去活作用。以上结果说明,酒石酸对外加金属阳离子 Fe^{3+} 也能发生较强的络合作用,使 Fe^{3+} 从矿物表面解吸下来生成稳定的酒石酸铁螯合物,将 Fe^{3+} 隐蔽于液相之中,从而对矿物产生很好的去活作用。

前已论述,在十二胺浮选体系中,多价金属阳离子在矿物表面吸附后能抑制矿物的浮选。酒石酸对 Fe^{3+} 抑制后的硅酸盐矿物可浮性的影响如图 9-7 所示。结果表明酒石酸对 Fe^{3+} 抑制后的蓝晶石和叶钠长石具有很好的解抑作用,再次说明酒石酸能与吸附于矿物表面的金属阳离子发生络合作用,生成稳定的酒石酸铁络合物,把 Fe^{3+} 从矿物表面解吸下来,并隐蔽于液相之中,恢复了矿物原有的表面特性及可浮性。

地信网论坛
BBS.35001.COM

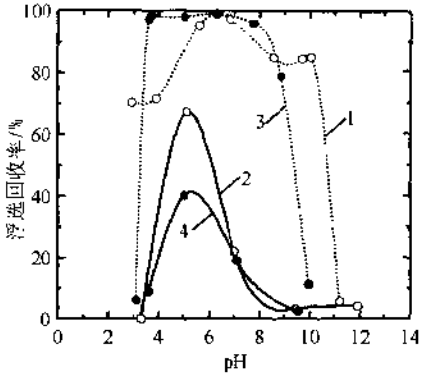


图 9-5　油酸钠浮选体系中酒石酸对 Fe^{3+} 活化后的岛状结构硅酸盐矿物的去活作用

1. 铁铝石榴子石，Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L；2. 铁铝石榴子石，Fe^{3+} 5×10^{-5}+酒石酸 5.3×10^{-4}mol/L；3. 蓝晶石，Fe^{3+} 5×10^{-5} mol/L；4. 蓝晶石，Fe^{3+} 5×10^{-5}+酒石酸 5.3×10^{-4}mol/l.

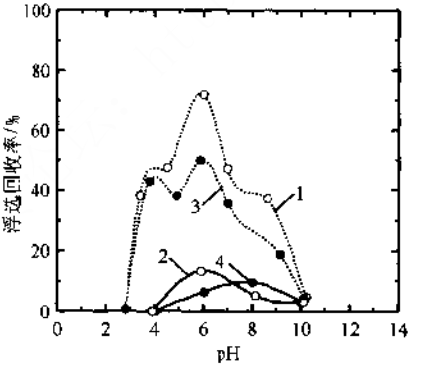


图 9-6　油酸钠浮选体系中酒石酸对 Fe^{3+} 活化后架状结构硅酸盐矿物的去活作用

1. 叶钠长石，Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L；2. 叶钠长石，Fe^{3+} 5×10^{-5}+酒石酸 5.3×10^{-4}mol/L；3. 微斜长石，Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L；4. 微斜长石，Fe^{3-} 5×10^{-5}+酒石酸 5.3×10^{-4}mol/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

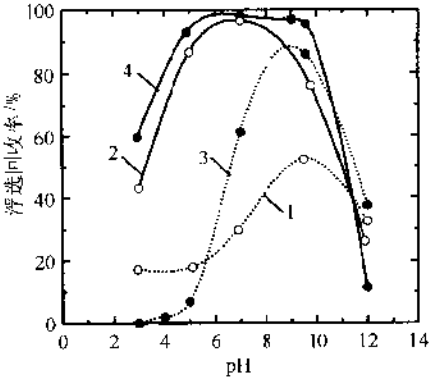


图 9-7　十二胺浮选体系中酒石酸对 Fe^{3+} 抑制后硅酸盐矿物的解抑作用

1. 蓝晶石(岛状),$FeCl_3$ 20mg/L;2. 蓝晶石,$FeCl_3$ 20mg/L + 酒石酸 80mg/L;3. 叶钠长石(架状),$FeCl_3$ 20mg/L;4. 叶钠长石,$FeCl_3$ 20mg/L + 酒石酸 80mg/L

在第 6 章曾阐述了作者用油酸钠作捕收剂浮选单链硅酸盐矿物霓石时,多价金属阳离子对霓石的活化作用。同样的原因,霓石经铁球磨机湿磨后由于表面受铁的污染使浮游性大增,当 pH 值为 8.54 时,原本不浮的纯净霓石经铁球磨机磨矿后回收率高达 92%。相反,当用阳离子捕收剂十二胺浮选时,经铁球磨机磨矿后的霓石浮游性明显低于纯净的霓石。为了消除铁对霓石的污染,作者曾用清水或盐酸水溶液强烈搅拌擦洗矿物表面,但无明显的效果,表明铁在矿物表面固着牢固。此后,作者制定了图 9-8 所示的流程,用酒石酸处理经铁球磨机湿磨后的霓石,分析水样并同时进行浮选试验,所得试验结果见表 9-1 和图 9-9 和图 9-10。结果表明:酒石酸在碱性介质中的作用效果不如酸性介质,随着酒石酸用量的增加,溶液中的铁含量增加、霓石的 ζ 电位曲线下降,对淀粉的吸附量下降,霓石表面的含铁量下降,当用十二胺浮选时,回收率上升。显见酒石酸能把霓石表面污染的铁充分解吸下来。根据测定的数据,以 $\lg\Gamma$ 对 $\lg C$ 作图,可得一直线,见图9-11,此直线方

地信网论坛
BBS.35001.COM

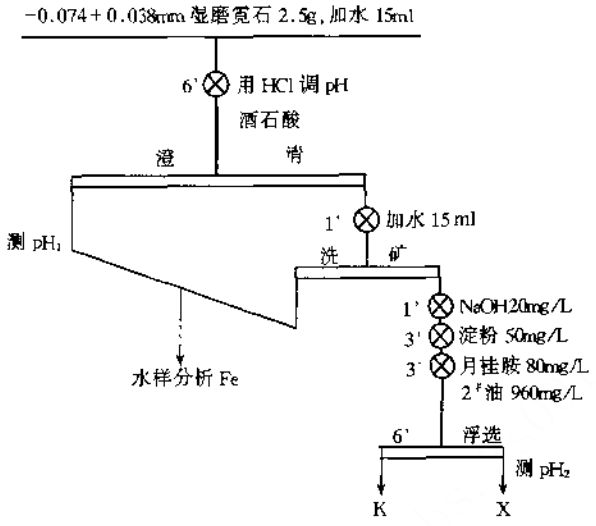


图 9-8 用酒石酸处理湿磨霓石流程图

表 9-1 用酒石酸处理湿磨霓石试验结果

	1	2	3	4	5
酒石酸浓度/C/mg/L	0	20	40	80	200
浸蚀 pH 值:pH_1	3.30	3.15	3.30	3.15	3.09
浮选终止 pH 值:pH_2	7.20	7.28	7.30	7.57	7.48
浮选回收率/ε%	33.97	68.68	72.68	87.98	90.28
浸液中总含铁量/mg/30mL	0.0543	0.170	0.268	0.336	0.404
矿物表面含铁量/Γ /mg/g	0.140	0.093	0.055	0.027	0
lgΓ		−1.03	−1.26	1.57	
lgC		1.3	1.6	1.9	2.3

程为：

$$\lg\Gamma = -n\lg C + \lg a \qquad (9\text{-}1)$$

式中 Γ 为霓石表面含铁量，mg/g；C 为酒石酸用量，mg/L；n 为

地信网论坛
BBS.35001.COM

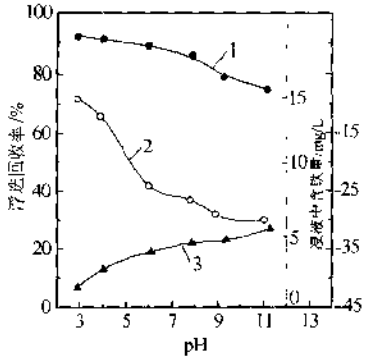


图 9-9　不同 pH 值下酒石酸的络合作用

酒石酸：200mg/L

1. 浮选回收率；2. 浸液中含铁量；3. 霓石的 ζ 电位

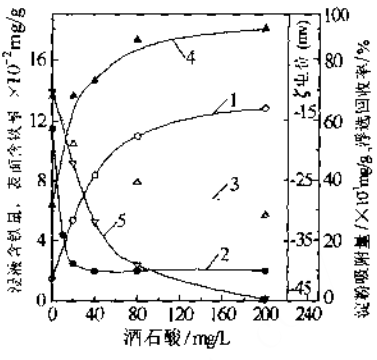


图 9-10　湿磨的霓石经酒石酸处理后浸液中含铁量（曲线 1），矿物的 ζ 荧电位（曲线 2），对淀粉的吸附量（曲线 3），用十二胺浮选的回收率（曲线 4），霓石表面含铁量（曲线 5）与酒石酸浓度的关系

直线斜率；a 为截距。

(9-1)式也可写为：

$$\Gamma = a\,C^{-n} \qquad (9\text{-}2)$$

式(9-2)为霓石表面的含铁量与酒石酸浓度(用量)关系的表达式。这一规律表明，霓石表面的含铁量与酒石酸的浓度呈负相关。分析(9-1)和(9-2)式，在形式上很像弗伦德利希(FreundLich)吸附等温式，只是直线的斜率是负值，并且 C 不代表被吸附溶质的浓度，而是代表解吸剂酒石酸的浓度。因此，可将(9-1)和(9-2)式看作是一个等温解吸式。

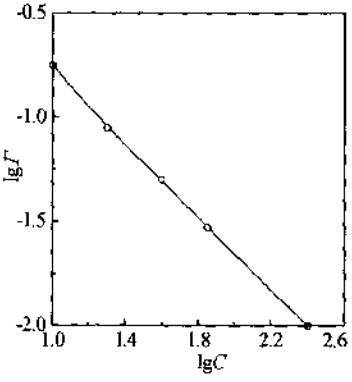


图 9-11　霓石表面含铁量与酒石酸浓度的关系

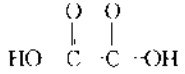
本书第 11 章的俄歇能谱分析结果证明，酒石酸作用后确实使霓石表面含铁量降低，与纯净的霓石相当，进一步用紫外分光光度

地信网论坛
BBS.35001.COM

法测定消光曲线证明，因此溶液中生成的酒石酸铁络合物存在无疑。

9.2 草酸的作用

草酸，分子式为 $C_2H_2O_4$，结构式如下：



通过水油度和基团电负性计算求出草酸的 HLB 值为 11.2，浮选剂特性指数 i 为 9.0。可见草酸极性-非极性的比例较大，但由于其极性基数量较少（只有两个），因此亲水能力一般，对矿物的实际抑制能力不大。

作者在油酸钠浮选体系中（油酸钠用量：160mg/L）研究了草酸对硅酸盐矿物可浮性的影响，如图 9-12 所示。结果表明，在油酸钠浮选体系中草酸对硅酸盐矿物也具有较好的抑制作用，说明草酸也能与矿物表面暴露的金属阳离子发生络合作用。与酒石酸的抑制作用相似。相比较而言，草酸对硅酸盐矿物的抑制作用弱于酒石酸，这与草酸结构中极性基数目较少有关。

在十二胺浮选体系中（十二胺用量：60mg/L），草酸对淀粉抑制后的铁铝石榴子石的解抑作用如图 9-13 所示。结果表明，草酸对淀粉抑制后铁铝石榴子石具有一定的解抑作用，但明显弱于酒石酸对该矿物的解抑作用（见图 9-3），说明草酸与铁铝石榴子石表面金属阳离子的络合能力强于淀粉，但弱于酒石酸。

在油酸钠浮选体系中，草酸对外加金属阳离子 Fe^{3+} 活化后的硅酸盐矿物的去活作用如图 9-14 所示。结果表明草酸对 Fe^{3+} 活化后的架状、层状及环状结构硅酸盐矿物均具有极好的去活作用，特别对层及环状结构矿物，在草酸的去活作用下，基本丧失了可浮性。架状结构矿物石英在草酸的作用下仍具有一定的可浮性。上述结果表明草酸与外加金属阳离子 Fe^{3+} 具有极强的络合作用，草

地信网论坛
BBS.35001.COM

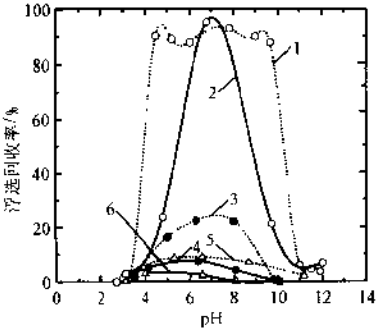


图 9-12　油酸钠浮选体系中草酸对硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石（岛状），不加络合剂；2. 铁铝石榴子石，草酸 80mg/L；3. 普通角闪石（链状），不加络合剂；4. 普通角闪石，草酸 80mg/L；5. 叶钠长石（架状），不加络合剂；6. 叶钠长石，草酸 80mg/L

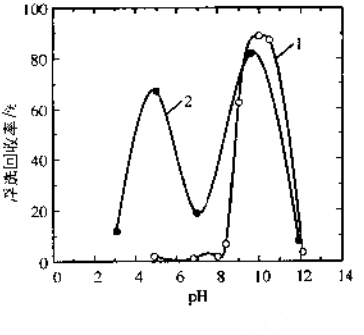


图 9-13　十二胺浮选体系中草酸对淀粉抑制后铁铝石榴子石的解抑作用

1. 淀粉 20mg/L；2. 淀粉 20mg/L + 草酸 80mg/L

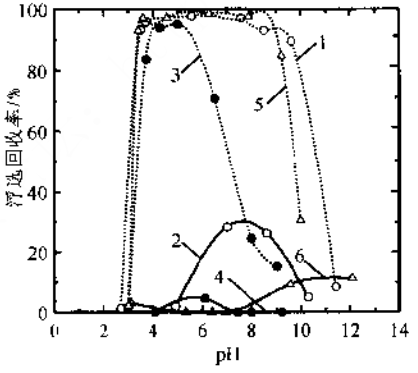


图 9-14　油酸钠浮选体系中草酸对 Fe^{3+} 活化后硅酸盐矿物的去活作用

1. 石英（架状），$Fe^{3+}5\times10^{-5}$mol/L；2. 石英，$Fe^{3+}5\times10^{-5}$ + 草酸 8.9×10^{-4}mol/L；3. 锂云母（层状），$Fe^{3+}5\times10^{-5}$mol/L；4. 锂云母，$Fe^{3+}5\times10^{-5}$ + 草酸 8.9×10^{-4}mol/L；5. 绿柱石（环状），$Fe^{3+}5\times10^{-5}$mol/L；6. 绿柱石，$Fe^{3+}5\times10^{-5}$ + 草酸 8.9×10^{-4}mol/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

酸可使吸附于矿物表面的 Fe^{3+} 解吸下来，并与之生成稳定的草酸铁络合物溶于水中，只要草酸的浓度足够大，溶液中不再会有游离的 Fe^{3+}，达到解吸与掩蔽的作用。

在十二胺浮选体系中，草酸对 Fe^{3+} 抑制后的硅酸盐矿物的解抑作用如图 9-15 所示。结果表明草酸在酸性条件下，对被 Fe^{3+} 抑制后的叶钠长石具有很好的解抑作用，但在碱性条件下却能抑制叶钠长石的浮选。产生这一现象的原因还有待深入研究。

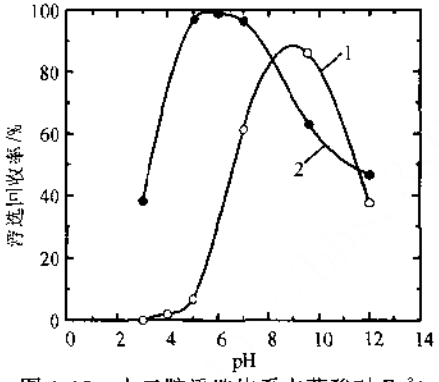
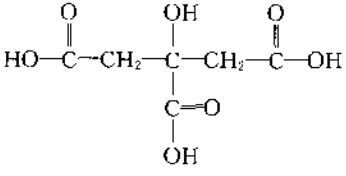


图 9-15 十二胺浮选体系中草酸对 Fe^{3+} 抑制后的叶钠长石的解抑作用

1. $FeCl_3$ 20mg/L；2. $FeCl_3$ 20mg/L + 草酸 80mg/L

9.3 柠檬酸的作用

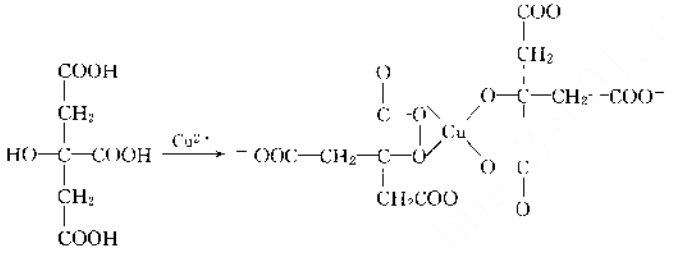
柠檬酸，分子式为 $C_6H_8O_7$，结构式如下：



通过水油度和基团电负性计算求出柠檬酸的 HLB 值为 13.77，浮选剂特性指数 i 为 6.2。可见柠檬酸极性基的能力较大。尽管亲水-疏水能力的平衡值不大，但由于柠檬酸极性基比例较

地信网论坛
BBS.35001.COM

大，数量较多，因此柠檬酸对矿物的抑制作用较强。柠檬酸对某些硅酸盐矿物具有选择性抑制作用，如在阴离子捕收剂浮选体系中，在中性 pH 值条件下用柠檬酸可作为石英的抑制剂来实现蓝晶石和脉石矿物的浮选分离。柠檬酸与金属阳离子能生成稳定的可溶性金属螯合物，从而排除金属离子对矿物的活化和抑制作用。如当矿浆中或矿物表面有 Cu^{2-} 时，柠檬酸可与 Cu^{2+} 生成柠檬酸铜螯合物。



此柠檬酸铜螯合物很稳定，并溶于水，只要柠檬酸浓度足够大，矿浆中就不会存在游离的 Cu^{2+}，这样就可以排除 Cu^{2+} 对浮选的影响。

作者在油酸钠浮选体系中（油酸钠用量：160mg/L）研究了柠檬酸对硅酸盐矿物可浮性的影响，如图 9-16 所示。可见在油酸钠浮选体系中柠檬酸对硅酸盐矿物具有极强的抑制作用。柠檬酸作用下双链结构矿物普通角闪石和架状结构矿物叶钠长石在整个 pH 值范围内完全丧失可浮性，岛状结构矿物铁铝石榴子石也只具有轻微的可浮性。说明柠檬酸与矿物表面的金属阳离子具有极强烈的络合侵蚀作用，其作用强于酒石酸和草酸，这可能与柠檬酸极性基比例较大、数量较多有关。

在十二胺浮选体系中（十二胺用量：60mg/L），柠檬酸对淀粉抑制后的铁铝石榴子石的解抑作用如图 9-17 所示。可见柠檬酸对淀粉抑制后的铁铝石榴子石具有很好的解抑作用。表明柠檬酸与矿物表面的金属阳离子的络合作用强于淀粉与表面金属阳离子的化学键合作用，因此柠檬酸可能使淀粉从矿物表面解吸下来，而其

地信网论坛
BBS.35001.COM

本身可能吸附到矿物表面提高了表面负电性，因此使铁铝石榴子石在阳离子浮选体系中的可浮性得到提高。但由于柠檬酸本身具有亲水性，它在矿物表面的吸附使表面的亲水性增强，因此柠檬酸处理后的铁铝石榴子石与不加调整剂时相比较浮选区域变窄。

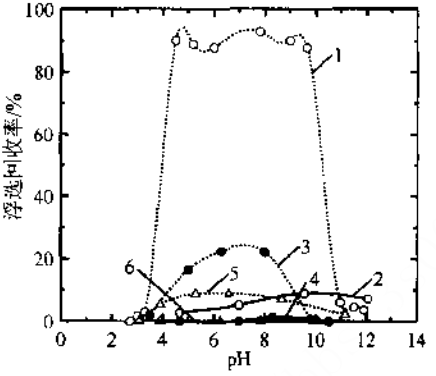


图 9-16　油酸钠浮选体系中柠檬酸对硅酸盐矿物可浮性的影响

1. 铁铝石榴子石(岛状)，不加络合剂；2. 铁铝石榴子石，柠檬酸 80mg/L；
3. 普通角闪石(链状)，不加络合剂；4. 普通角闪石，柠檬酸 80mg/L；
5. 叶钠长石(架状)，不加络合剂；6. 叶钠长石，柠檬酸 80mg/L

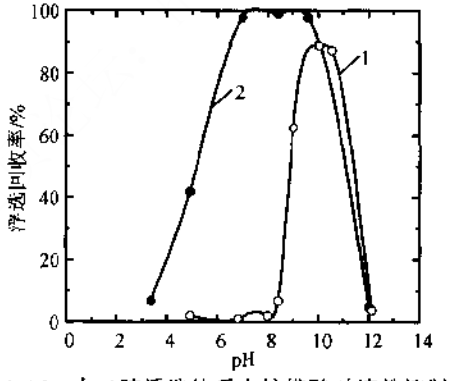


图 9-17　十二胺浮选体系中柠檬酸对淀粉抑制后铁铝石榴子石的解抑作用

1. 淀粉 20mg/L；2. 淀粉 20mg/L + 柠檬酸 80mg/L

在油酸钠浮选体系中(油酸钠用量：160mg/L)，柠檬酸对外加金属阳离子 Fe^{3+} 活化后的硅酸盐矿物的去活作用如图 9-18 所示。

地信网论坛
BBS.35001.COM

结果表明柠檬酸对外加金属阳离子 Fe^{3+} 活化后的架状、层状及环状结构硅酸盐矿物均具有很好的去活作用。在柠檬酸作用下，除石英仍具有轻微的可浮性外，锂云母和绿柱石基本丧失了可浮性。可见柠檬酸与外加金属阳离子 Fe^{3+} 具有极强的络合作用，通过这种络合作用与 Fe^{3+} 生成稳定可溶于水的柠檬酸铁络合物，并且，只要柠檬酸浓度足够大，液相中不会有游离的 Fe^{3+}，从而达到去活和掩蔽作用。

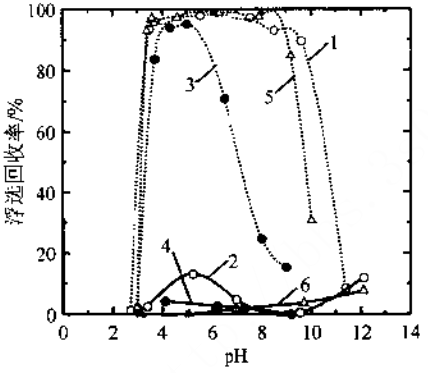


图 9-18 油酸钠浮选体系中柠檬酸对 Fe^{3+} 活化后矿物的去活作用

1. 石英(架状)，Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L；2. 石英，Fe^{3+} 5×10^{-5} + 柠檬酸 4.2×10^{-4}mol/L；3. 锂云母(层状)，Fe^{3+} 5×10^{-5}mol/L；4. 锂云母，Fe^{3+} 5×10^{-5} + 柠檬酸 4.2×10^{-4}mol/L；5. 绿柱石(环状)，Fe^{3+} 5×10^{-5} mol/L；6. 绿柱石，Fe^{3+} 5×10^{-5} + 柠檬酸 4.2×10^{-4}mol/L

在十二胺浮选体系中(十二胺用量：60mg/L)，柠檬酸对 Fe^{3+} 抑制后的叶钠长石的解抑作用见图 9-19。可见柠檬酸对叶钠长石具有很好的解抑作用。柠檬酸与酒石酸和草酸一样，能通过与外加金属阳离子 Fe^{3+} 的络合作用，使 Fe^{3+} 从矿物表面解吸下来，达到解抑的目的。

柠檬酸的解抑作用效果与酒石酸和草酸相比较，柠檬酸与酒石酸相似，两者都强于草酸对 Fe^{3+} 抑制后的叶钠长石的解抑作

地信网论坛
BBS.35001.COM

用。这同样与药剂结构中极性基的比例及数量有关。

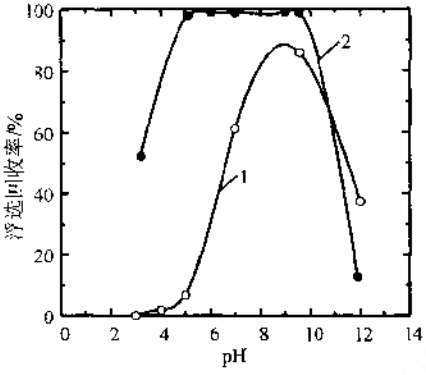


图 9-19 十二胺浮选体系中柠檬酸对 Fe^{3+} 抑制后叶钠长石的解抑作用

1. $FeCl_3$ 20mg/L；2. $FeCl_3$ 20mg/L ＋柠檬酸 80mg/L

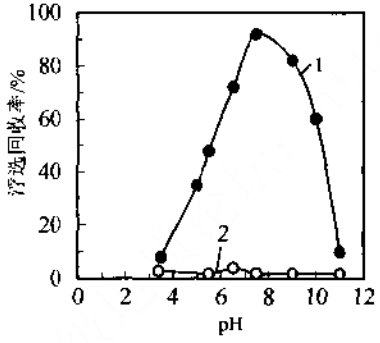


图 9-20 介质 pH 值对柠檬酸抑制矿物的影响

油酸钠浓度：2.27×10^{-4}mol/L；

Fe^{3+} 浓度：3.18×10^{-5}mol/L；

Al^{3+} 浓度：2.15×10^{-5}mol/L

1. 夕线石；2. 石英

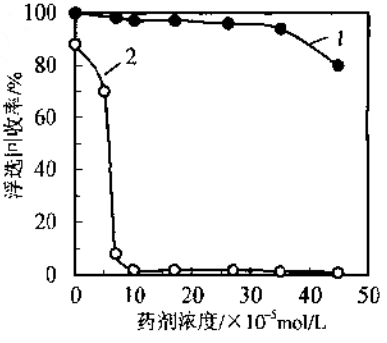


图 9-21 柠檬酸用量对矿物可浮性的影响

油酸钠浓度：2.27×10^{-4}mol/L；

Fe^{3+} 浓度：3.18×10^{-5}mol/L；

Al^{3+} 浓度：2.15×10^{-5}mol/L；

pH＝7～8

1. 夕线石；2. 石英

地信网论坛
BBS.35001.COM

文献[2]报道了柠檬酸对石英和夕线石浮选分离的影响，试验结果如图 9-20～图 9-22 所示。可见，pH＝7～8 时，在油酸钠浮选体系中用柠檬酸作抑制剂可实现夕线石和石英的浮选分离。从图 9-22可见，当其他条件固定时，抑制剂柠檬酸浓度为 6.73×10^{-5} mol/L 时，夕线石和石英混合矿可实现有效分离，浮选精矿 Al_2O_3 含量 59.20%，夕线石回收率 91.29%。研究认为，由于柠檬酸是一种低分子螯合剂，极性基是三个羧基（－COOH）和一个羟基（－OH），它们能与石英表面特性吸附的大量金属离子发生螯合作用生成可溶性螯合物，使捕收剂失去吸附活性点，降低其吸附量，从而使石英的浮选受到抑制。柠檬酸极性基团也能与夕线石表面铝发生作用，使表面铝量降低，活性点减少，但夕线石表面残存的大量铝仍能吸附到足以使其浮选发生的油酸钠用量，从而实现夕线石和石英的有效分离。

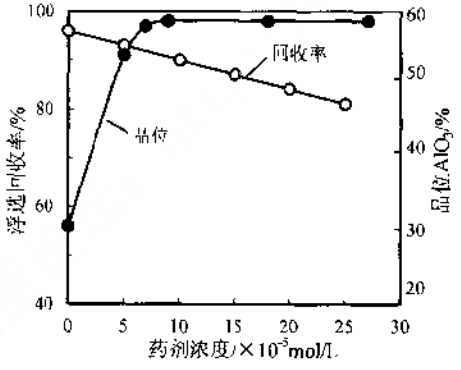


图 9-22　混合矿物浮选与柠檬酸用量的关系

油酸钠浓度：2.27×10^{-4}mol/L；Fe^{3+}浓度：3.18×10^{-5}mol/L；Al^{3+}浓度：2.15×10^{-5}mo./L

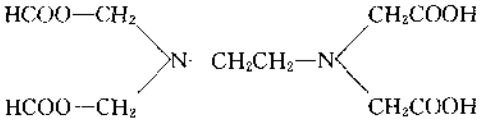
文献[3]的研究结果表明，金川铜镍矿中的蛇纹石和镁橄榄石等含镁脉石矿物，在矿浆中受 Ca^{2-}、Ni^{2-}的活化，当用黄药作捕收剂时，提高了脉石的浮游性，使精矿中含镁量增加。用柠檬

地信网论坛
BBS.35001.COM

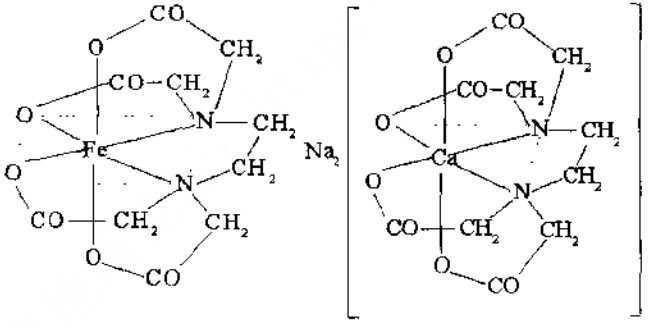
酸、酒石酸类调整剂作用后，它们能与脉石表面的 Ca^{2+}、Ni^{2+} 生成稳定可溶的络合物，可排除 Ca^{2+}、Ni^{2+} 对硅酸盐脉石矿物无益的活化。

9.4 EDTA 的作用

EDTA(乙二胺四乙酸)是一种氨羧络合剂，其结构式为：



EDTA 在分析化学中是应用很广的一种螯合剂，常作为某些金属离子的掩蔽剂。例如当与铁或钙离子形成螯合物时，可能形成如下形式：



(1)　　(2)

该药剂在浮选实践中应用不多，已知在硬水中进行浮选时，在添加捕收剂后，再加入 EDTA 的钠盐，可增强矿物的浮游性。例如，用粗塔尔油皂浮选假象赤铁矿时，添加 350g/t 的 EDTA 钠盐，硬水硬度为 32.9mmol/L 时，铁的回收率由 66.2%提高至 88.4%，浮选铬铁矿时，铁回收率由 70.4%增加到 91.3%。对于硅酸盐矿物浮选，作者曾用图 9-8 所示的流程，用 EDTA 处理铁球

地信网论坛
BBS.35001.COM

磨机湿磨后的霓石，再用十二胺浮选。溶液中含铁量的变化和ζ电位的变化如图9-23所示。结果表明，EDTA对铁的络合作用的基本规律与酒石酸相似。用油酸钠做捕收剂时，霓石的浮游性基本丧失。当用十二胺浮选时，其浮游性与纯净的霓石相当，可见EDTA对霓石表面固着的铁有很强的解吸能力。

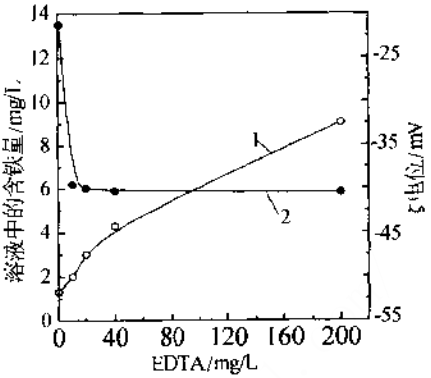


图9-23 EDTA对湿磨霓石的处理结果
1. 浸液中含铁量；2. 霓石的ζ电位

9.5 络合调整剂的作用机理

通过酒石酸、草酸、柠檬酸及EDTA对硅酸盐矿物中晶格阳离子及外加金属阳离子的络合作用及可浮性影响的研究表明，有机络合调整剂的极性基团通过与矿物表面晶格金属阳离子发生络合(或螯合)作用可能吸附于矿物表面，或解吸已经吸附在晶格金属阳离子表面的药剂，以提高矿物表面负电性和亲水性，络合调整剂也能利用其极性基团与外加的金属阳离子发生络合作用，生成稳定可溶性的金属螯合物，使金属阳离子隐蔽于液相之中而失去其活化或抑制矿物的作用；络合调整剂也可能依靠金属阳离子的桥梁作用而吸附于矿物表面，从而达到提高矿物负电性及亲水性的目的。

油酸钠浮选体系中有机络合物对硅酸盐矿物的抑制作用与矿物解离后表面暴露的金属阳离子的种类、数量及相对含量具有密切的关系，表9-2展示了它们之间的关系。

由表9-2可以看出，硅酸盐矿物表面多价阳离子与阴离子的相对密度越大，有机络合物的抑制作用就越强，表明有机络合物与

地信网论坛
BBS.35001.COM

矿物表面多价金属阳离子间的络合作用确实是引起药剂抑制作用的主要因素。三种有机络合剂对矿物表面含有两价金属阳离子 Ca^{2+}、Mg^{2+} 及 Fe^{2+} 的硅酸盐矿物普通角闪石和铁铝石榴子石具有很强的抑制作用。相对比较，抑制能力：柠檬酸＞酒石酸＞草酸。有机络合物对矿物的抑制能力与药剂结构中极性基的数量及比例有关，柠檬酸含有三个羧基一个羟基，酒石酸含有二个羧基二个羟基，草酸只含有两个羧基，可见有机络合物极性基(特别是羧基)的数量越多，与硅酸盐矿物晶格金属阳离子的络合作用越强，在油酸钠浮选体系中对矿物的抑制作用也越强。在十二胺浮选体系中，三种有机络合剂对淀粉和 Fe^{3+} 抑制后的铁铝石榴子石和叶钠长石的解抑作用表明，有机络合剂极性基的数量越多，药剂与矿物表面晶格金属阳离子和外加金属阳离子 Fe^{3+} 的络合作用越强，越易于解吸矿物表面吸附的淀粉和 Fe^{3+}，从而对矿物的解抑作用效果越好。

在油酸钠浮选体系中，有机络合剂对外加金属阳离子 Fe^{3+} 活化后的硅酸盐矿物的去活作用也与矿物的晶体结构特征有关。对于岛状结构矿物，加入的有机络合剂一部分与外加的金属阳离子 Fe^{3+} 发生络合作用，另一部分要与矿物解离后表面暴露的大量金属阳离子发生络合作用，故加入的有机络合剂不足以在整个矿物表面发生络合吸附，因此 Fe^{3+} 活化后的岛状结构矿物在有机络合物的去活作用下仍具有一定的可浮性，特别在酸性条件时，由于有机络合物的水解程度较差，对矿物的去活作用也较差；对于架状结构矿物石英，由于该矿物无解理，解离时 Si—O 键发生全方位的断裂，外加金属阳离子 Fe^{3+} 极易在石英表面发生全方位的吸附，有机络合剂虽然能与外加金属阳离子 Fe^{3+} 发生络合作用而隐蔽一部分 Fe^{3+}，但石英仍具有轻微的可浮性，且有机络合物极性基越少，络合能力越差，石英的可浮性越好，如草酸作用时石英的可浮性要强于柠檬酸作用时的可浮性(见图 9-13 和图 9-18)，其原因有待进一步研究；其他结构和种类的硅酸盐矿物既不能发生全方位的解离，解离后表面也不具有大量的金属阳离子，因此有机络合

地信网论坛 BBS.35001.COM

表 9-2　油酸钠浮选体系中硅酸盐矿物表面多价金属阳离子与有机络合物抑制作用的关系

硅酸盐矿物		铁铝石榴子石	蓝晶石	普通角闪石	微斜长石	叶钠长石
结构类型		岛状	岛状	双链	架状	架状
XPS 法测出的矿物表面主要金属阳离子及其含量	多价金属阳离子相对含量/%	Fe^{2+} Al^{3-} 22.34 9.29	Al^{3-} 16.94	Ca^{2-} Mg^{2+} Al^{3+} 1.04 7.48 13.99	Al^{3+} 8.94	Al^{3+} 10.45
多价金属阳离子与阴离子的相对密度 $\Sigma M^{n-}/\Sigma O^{2-}$		1.04 : 1	0.58 : 1	0.58 : 1	0.28 : 1	0.34 : 1
有机络合物抑制作用下抑制区的绝对单位面积及占原有浮选区的比例	草酸作用	23.0(38.98%)	—	7.5(65.22%)	—	3.5(63.64%)
	酒石酸作用	37.0(62.71%)	21.0(46.67%)	9.0(78.26%)	0.5(14.29%)	4.0(12.73%)
	柠檬酸作用	55.0(93.22%)	—	11.0(95.65%)	—	5.5(100.00%)

地信网论坛
BBS.35001.COM

剂足以隐蔽外加金属阳离子 Fe^{3+} 对矿物的活化作用，从而对这些矿物产生较好的去活作用。

参 考 文 献

1 见百熙. 浮选药剂. 冶金工业出版社，1981，289

2 雷东升，许时. 夕线石和石英浮选分离研究. 化工矿山技术，1995，24(1)：34～36

3 毕振峰. 镍黄铁矿、磁黄铁矿和主要含镁矿物的浮游性及电化学特性的研究［硕士学位论文］，北京矿冶研究总院，1999.8

地信网论坛
BBS.35001.COM

10 同种硅酸盐矿物表面元素分布的微小差异对浮游性的影响

在前面的章节中已说明，岛状、环状、链状、层状和架状结构硅酸盐矿物因其元素分布的差异导致其浮游性不同。作者在研究中发现，即使同一矿体中的同一种硅酸盐矿物，因矿物表面元素分布的微小差异也会造成矿物浮游性的不同，在本章中将以不同颜色的三种锂辉石和两种不同结晶状态的霓石为例来说明这一现象，并从矿物晶体化学角度进行分析。

10.1 不同颜色锂辉石浮游性的差异及产生的原因

锂辉石($LiAl[Si_2O_6]$)是一种单链结构的硅酸盐矿物，是提取稀有金属锂的重要矿物原料。作者及同事以往在长期从事锂铍矿物的工业浮选生产实践中发现，同一矿脉中不同颜色锂辉石的浮游性不同。一般认为，具有粉红色的锂辉石较易浮。为了考查不同颜色锂辉石的浮游差异及产生的原因，作者从新疆可可托海稀有金属矿花岗伟晶岩3号矿脉中采集了三种高结晶度的不同颜色(白色、浅绿色和粉红色)的纯锂辉石矿物，分别在阴离子捕收剂油酸钠和阳离子捕收剂十二胺浮选体系中研究其浮游性及主要活化与抑制因素。在此基础上根据矿物晶体化学原理，并结合X射线光电子能谱(XPS)和动电电位(ζ电位)的测定结果，分析了三种锂辉石浮游性差异产生的原因。

10.1.1 浮选试验结果

在用捕收剂油酸钠(用量：160mg/L)和十二胺(用量：60

地信网论坛
BBS.35001.COM

mg/L)的浮选体系中，在不添加活化剂和抑制剂时，不同颜色锂辉石浮游性的差异如图 10-1 和图 10-2 所示，添加酒石酸和淀粉时其抑制作用如图 10-3 和图 10-4 所示。在油酸钠浮选体系中，Fe^{3+} 对锂辉石的活化作用如图 10-5，十二胺浮选体系中 Fe^{3+} 对锂辉石的抑制作用如图 10-6 所示。

结果表明，不添加活化剂和抑制剂以油酸钠做捕收剂时，白色锂辉石的自然浮游性最强，浅绿色锂辉石次之，粉红色锂辉石最

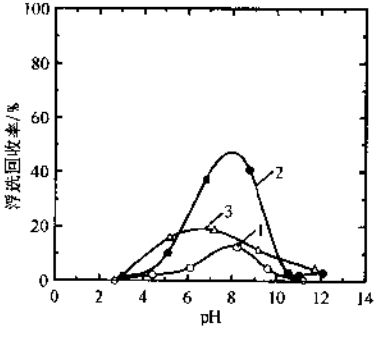


图 10-1　在油酸钠浮选体系中不同颜色锂辉石浮游性的差异

1. 粉红色；2. 白色；3. 浅绿色

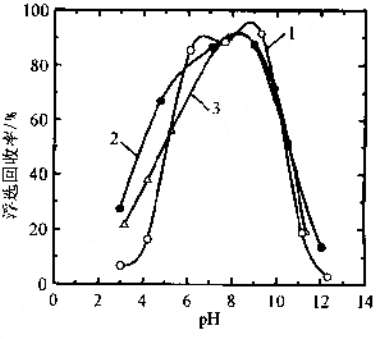


图 10-2　在十二胺浮选体系中不同颜色锂辉石浮游性的差异

1. 粉红色；2. 白色；3. 浅绿色

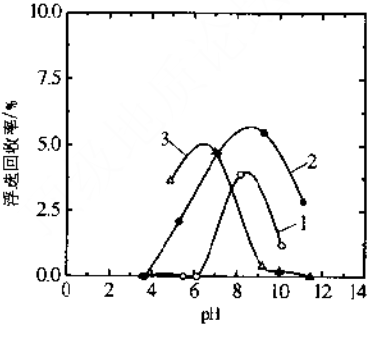


图 10-3　在油酸钠浮选体系中酒石酸对不同颜色锂辉石的抑制作用

1. 粉红色；2. 白色；3. 浅绿色

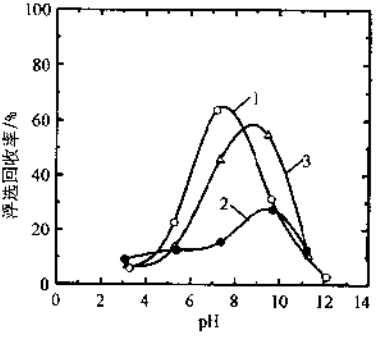


图 10-4　在十二胺浮选体系中淀粉对不同颜色锂辉石的抑制作用

1. 粉红色；2. 白色；3. 浅绿色

地信网论坛
BBS.35001.COM

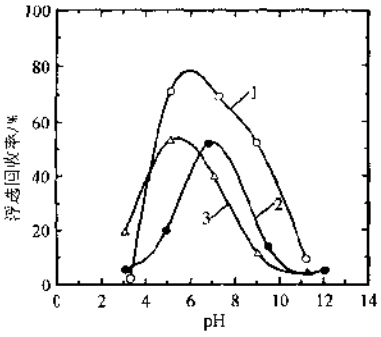


图 10-5 在油酸钠浮选体系中 Fe^{3+} 对不同颜色锂辉石的活化作用($FeCl_3$:20mg/L)
1. 粉红色;2. 白色;3. 浅绿色

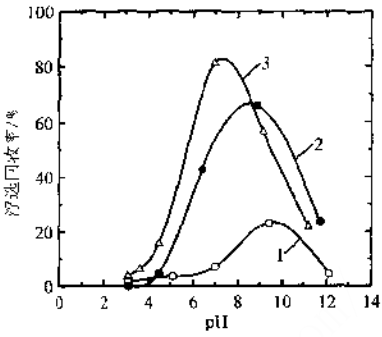


图 10-6 在十二胺浮选体系中 Fe^{3+} 对不同颜色锂辉石的抑制作用($FeCl_3$:20mg/L)
1. 粉红色;2. 白色;3. 浅绿色

差;当以十二胺做捕收剂时三种锂辉石的浮游性接近。酒石酸和淀粉对三种锂辉石的抑制能力是:白色锂辉石>浅绿色锂辉石>粉红色锂辉石,这恰好与油酸钠浮选体系中的浮游性顺序相同。以油酸钠做捕收剂时,Fe^{3+} 对粉红色锂辉石的活化作用最强,浅绿色锂辉石次之,对白色锂辉石的活化作用最弱,与不加活化剂和抑制剂时锂辉石浮游性的大小顺序正好相反;当以十二胺做捕收剂时,在酸性及弱碱性条件下,Fe^{3+} 对粉红色锂辉石具有很强的抑制作用,对白色和浅绿色锂辉石的抑制作用也较强。

10.1.2 矿物表面特性测定结果

1. 矿物表面暴露元素相对含量的测定

粉红色、浅绿色和白色锂辉石表面 X 射线光电子能谱的测定结果如图 10-7~图 10-9 所示。对能谱图中出现的元素进行精细能量扫描,然后通过计算元素能谱图的峰面积,根据原子灵敏度因子(ASF)法可以测出原子的相对浓度[1,2],进而计算出表面多价金属阳离子与阴离子的相对密度($\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$),计算结果见表10-1。

地信网论坛
BBS.35001.COM

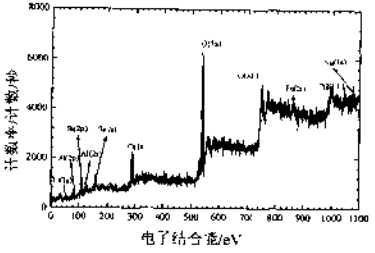


图 10-7　粉红色锂辉石的 X 射线光电子能谱

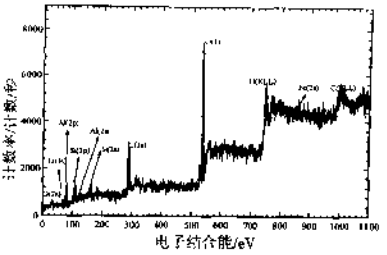


图 10-8　浅绿色锂辉石的 X 射线光电子能谱

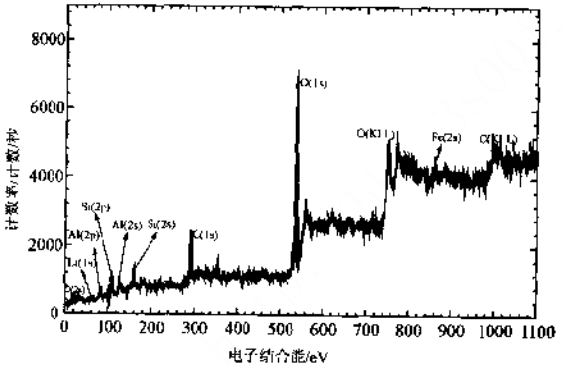


图 10-9　白色锂辉石的 X 射线光电子能谱

2. 矿物表面电性的测定

在去离子水中对不同颜色锂辉石的动电电位(ζ 电位)测试结果如图 10-10 所示。可见三种矿物的零电点较为接近,相对比较,白色锂辉石的零电点最高($pH_{PZC}=3.1$),浅绿色锂辉石最低($pH_{PZC}=2.9$),粉红色锂辉石的零电点介于两者之间($pH_{PZC}=3.0$)。在较宽的 pH 值范围内三种锂辉石均具有较强的负电性,其中以粉红色锂辉石的负电性最强。

10.1.3　矿物可浮性差异的晶体化学分析

在锂辉石($LiAl[Si_2O_6]$)的晶体结构中,硅以四配位的形式与

地信网论坛
BBS.35001.COM

氧形成[SiO_4]四面体，并以共顶氧的方式沿 c 轴方向连接成无限延伸的[SiO_4]四面体链。铝以六配位的形式与氧形成[AlO_6]八面体，并以共棱方式也沿 c 轴方向连接成无限延伸的“之”字形链。每两个[SiO_4]四面体链与一个[AlO_6]八面体链形成 2∶1 型的“I”形杆。各“I”形杆之间靠锂并借助于氧连接起来，形成锂辉石的晶体结构。图 10-11 表示锂辉石理想结构在(001)面上的投影，其中 M_1 位置被 Al^{3+} 占据，M_2 位置被 Li^+ 占据。由于类质同象的置换，因此有时有少量的 Fe^{3+} 取代 Al^{3+} 也占据 M_1 位置。

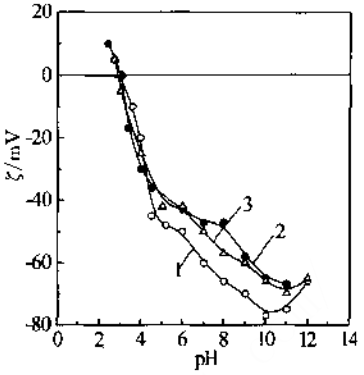


图 10-10 不同颜色锂辉石的 ζ 电位-pH 关系

1. 粉红色；2. 白色；3. 浅绿色

锂辉石晶体结构中 Si—O 键主要为共价键，键强较大，而 Li—O 和 Al—O 键离子键特征明显。结构中 Li—O 键的平均键长为 0.221nm，Al—O 键的平均键长为 0.192nm，根据鲍林(Pauling)的经验公式[4]计算出 Li—O 键的离子成分达 79.81%，

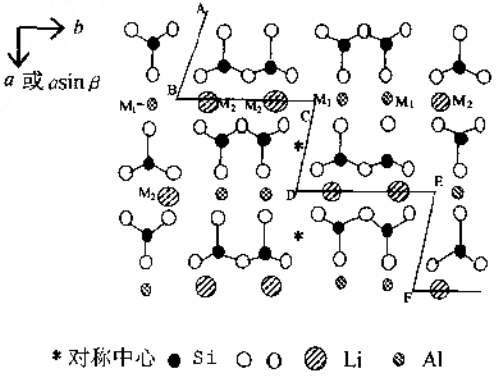


图 10-11 锂辉石理想的晶体结构(在(001)面上的投影)

地信网论坛
BBS.35001.COM

Al—O键的离子键成分为64.30%，因此Li—O键的键强相对最弱，矿物解离时主要沿Li—O键断裂的方向进行(如图10-11中A→B-C-D-E-F方向)，故矿物解离后破裂表面有较多的Li及少量的Si和Al(当Fe^{3+}取代Al^{3+}时，有时暴露有少量的Fe^{3+})，X射线光电子能谱的测定结果证实了这一点(见表10-1)。锂辉石表面的Li^{+}与液相中的H^{+}进行交换使H^{+}吸附于矿物表面氧区，Si和Al离子端也能吸附OH^{-}，因此锂辉石表面能键合大量羟基，导致矿物在较大的pH值范围内带负电、零电点较低，较易用阳离子捕收剂十二胺浮选，而难以用阴离子捕收剂油酸钠浮选。

表10-1 不同颜色锂辉石表面性质与可浮性的差异

硅酸盐矿物		粉红色锂辉石	白色锂辉石	浅绿色锂辉石
XPS法测得的矿物表面主要元素相对含量/%	Si	11.51	10.11	13.81
	O	29.67	28.47	27.69
	Al	9.40	10.86	7.21
	Li	24.04	25.12	27.03
	Fe	1.58	3.65	2.12
	Na	—	-	0.41
表面多价金属阳离子与阴离子的相对密度($\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$)		0.37∶1	0.51∶1	0.34∶1
零电点(pH_{PZC})		3.00	3.10	2.90
油酸钠浮选时不添加活化剂和抑制剂时浮选区的单位面积数*		4.5	17.0	11.0
油酸钠浮选时酒石酸抑制区的单位面积数		3.5	14.0	9.0
油酸钠浮选时Fe^{3+}作用时活化区的单位面积数		38.5	5.5	14.0
十二胺浮选时不添加活化剂和抑制剂时浮选区的单位面积数		53.0	60.0	53.0
十二胺浮选时淀粉抑制区的单位面积数		25.0	45.0	27.0
十二胺浮选时Fe^{3+}作用时抑制区的单位面积数		43.0	23.0	15.0

*以1(pH值)×10%(回收率)作为单位面积。

由表10-1可知，白色锂辉石与粉红色和浅绿色锂辉石相比，矿物表面多价金属阳离子Fe^{3+}和Al^{3+}的总含量最高，相应的表面

地信网论坛
BBS.35001.COM

多价金属阳离子与阴离子的相对密度($\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$)也最大，这是造成白色锂辉石零电点最高，在油酸钠浮选体系中浮游性最高的主要原因。浅绿色锂辉石与粉红色锂辉石相比，尽管表面多价金属阳离子与阴离子的相对密度稍低，但表面阴离子(O^{2-})的相对含量却比粉红色锂辉石低约2%，且表面Fe^{3+}的相对含量要高于粉红色锂辉石(高0.54%)，因此在油酸钠浮选体系中浅绿色锂辉石的浮游性略强于粉红色锂辉石。

以油酸钠做捕收剂时，在Fe^{3+}的作用下，原本难以上浮的粉红色锂辉石易被Fe^{3+}所活化，相反原本易上浮的白色锂辉石却越难被Fe^{3+}所活化。Fe^{3+}在矿物表面能依靠化学键力和静电力的作用而吸附，主要以氢氧化物沉淀的形式，少量以铁的羟基络合物形式吸附于矿物表面，因此Fe^{3+}在矿物表面的吸附能力与表面阴离子(O^{2-})的相对含量及表面负电性具有密切的关系，矿物表面O^{2-}的相对含量越高，表面负电性越强，Fe^{3+}在矿物表面的吸附能力越强，相应地对矿物的活化作用就越强。在三种锂辉石中，粉红色锂辉石表面O^{2-}的相对含量最高(见表10-1)，矿物表面负电性最强(见图10-10)，故Fe^{3+}对该矿物具有最强的活化作用。基于上面的研究和文献[4]的研究结果可以认为，在锂辉石工业浮选中，锂辉石矿物表面在磨矿做业受磨机矿浆中铁离子的充分污染活化，当以阴离子捕收剂氧化石蜡皂及环烷酸皂作捕收剂时，这种污染活化大大提高了矿物的浮游性。还由于粉红色锂辉石受Fe^{3+}的活化作用最强，因此就显示出相对好的浮游性。此结论恰好与工业生产中观察到的浮选现象相吻合。白色锂辉石尽管表面O^{2-}的相对含量略高于浅绿色锂辉石，但由于其表面多价金属阳离子与阴离子的相对密度大于浅绿色锂辉石，因此表面负电性要弱于浅绿色锂辉石，在浮选时，Fe^{3+}对白色锂辉石的活化作用略弱于浅绿色锂辉石。

Fe^{3+}对粉红色锂辉石表面较强的吸附作用导致在十二胺浮选体系中Fe^{3+}对该矿物具有很强的抑制作用(见表10-1)。与粉红色锂辉石相比，白色和浅绿色锂辉石表面O^{2-}的相对含量略低，表面

地信网论坛
BBS.35001.COM

负电性弱，因此 Fe^{3+} 在矿物表面的吸附量相对较小，导致 Fe^{3+} 对该矿物的抑制作用比粉红色锂辉石弱。另外由于酒石酸和淀粉能与矿物表面多价金属阳离子发生较强的静电吸附和络合作用，导致油酸钠浮选体系中的酒石酸和十二胺浮选体系中的淀粉对表面多价金属阳离子含量较高的白色锂辉石产生较强的抑制作用。

10.1.4 结论

(1) 在阴离子捕收剂油酸钠浮选体系中，在无外界活化和抑制条件下，不同颜色锂辉石浮游性大小排序为：白色锂辉石＞浅绿色锂辉石＞粉红色锂辉石，酒石酸对三种矿物抑制能力的排序与此相同。在阳离子捕收剂十二胺浮选体系中，三种锂辉石的浮游性接近，淀粉对三种矿物的抑制能力排序也与此相同。

(2) 矿物解离后表面元素的相对含量，特别是多价金属阳离子与阴离子的相对密度($\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$)的差异是引起白色、浅绿色和粉红色锂辉石自然浮游性差异的主要原因，也是酒石酸和淀粉抑制作用差异的主要原因。

(3) 使用阴阳离子捕收剂浮选时，Fe^{3+} 对不同颜色锂辉石的活化和抑制作用，与矿物表面暴露的 O^{2-} 的相对含量及表面电性具有密切的关系，表面 O^{2-} 的相对含量越大，表面负电性越强，Fe^{3+} 对矿物的活化(用油酸钠时)和抑制作用(用十二胺时)越强烈。

(4) 对于纯净的粉红色锂辉石，当用油酸钠浮选时，最易受 Fe^{3+} 的活化。因此，工业浮选过程中在磨矿作业受铁离子的充分污染活化使其当用脂肪酸类捕收剂浮选时具有相对好的浮游性。本研究结果与工业浮选现象相吻合。

10.2 两种霓石浮游性的差异及原因

10.2.1 浮选试验结果

霓石($NaFe[Si_2O_6]$)同锂辉石一样，同属于单链结构的硅酸盐

地信网论坛
BBS.35001.COM

矿物。作者在研究包头白云鄂博矿石的选矿工艺时发现，同一矿体中的霓石浮游性差异较大。图 10-12 表明了作者用油酸钠和十二胺做捕收剂时，细晶霓石和粗晶霓石浮选试验结果。研究表明，当用油酸钠浮选时，在 pH 值为 3～12 的范围内，两种霓石浮游性很低，但相比较而言，粗晶霓石的浮游性略高于细晶霓石（曲线 2，1）。当用十二胺浮选时，两种霓石的浮游性差异甚大，细晶霓石的浮游性要远高于粗晶霓石（曲线 3，4），对于粗晶霓石，当用去离子水强烈搅拌清洗后，其浮游性相对下降（曲线 5）。

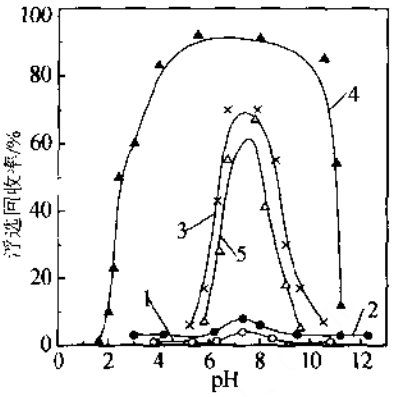


图 10-12　油酸钠和十二胺做捕收剂时霓石的浮游性

1. 细晶霓石（油酸钠200mg/L）；2. 粗晶霓石（油酸钠200mg/L）；3. 粗晶霓石（十二胺80mg/L）；4. 细晶霓石（十二胺 80mg/L）；5. 水洗后的粗晶霓石（十二胺 80mg/L）

10.2.2　两种霓石的表面电性

在去离子水中，测定了细晶霓石和粗晶霓石的 ζ 电位与 pH 值关系曲线，见图 10-13。研究表明，在广泛的 pH 值范围内，两种霓石在水中带负电荷，但相比较而言，粗晶霓石表面带负电程度要低于细晶霓石，并且两者的零电点不同。对于粗晶霓石，PZC 为 3.5 左右，对于细晶霓石 PZC 为 2.0 左右。这同样表明，粗晶霓石表面所带正电荷相对较多。

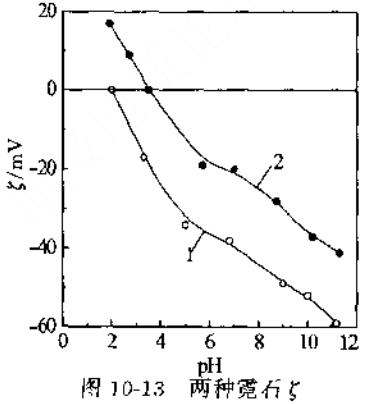


图 10-13　两种霓石 ζ 电位与 pH 的关系

1. 细晶霓石；2. 粗晶霓石

地信网论坛
BBS.35001.COM

10.2.3 两种霓石表面钙镁含量的差异

按图 9-8 所示的原则流程用不同用量的酒石酸对两种表面纯净的霓石进行浸出处理。所得溶液中 CaO 和 MgO 的含量及矿物回收率的关系如图 10-14 所示。结果表明，对于粗晶霓石，随着酒石酸用量的增加，从矿物表面浸出的钙、镁量增加，当用十二胺浮选时，回收率也相应增加。对于细晶霓石，在同样条件下浸出的钙、镁量较少，并且霓石浮选回收率变化不大，这是由于细晶霓石表面含钙、镁量较少的缘故。两种霓石的共同点就是浸出液中铁的含量很少，虽略有上升的趋势，但总体上变化幅度不大。

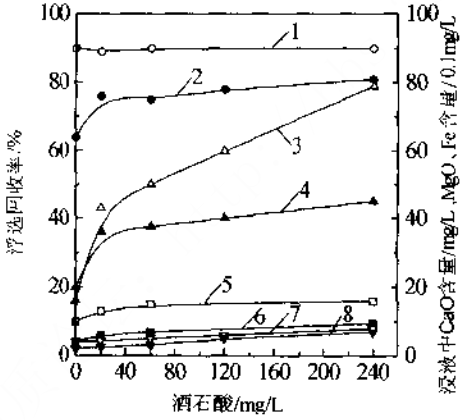


图 10-14 两种霓石经酒石酸处理后，溶液中的钙、镁含量与浮选回收率的关系

1. 细晶霓石回收率；　　2. 粗晶霓石回收率；
3. 粗晶霓石浸液中的含钙量；4. 粗晶霓石浸液中的含镁量；
5. 细晶霓石浸液中的含镁量；6. 细晶霓石浸液中的含钙量；
7. 细晶霓石浸液中的含铁量；8. 粗晶霓石浸液中的含铁量

地信网论坛
BBS.35001.COM

10.2.4 关于霓石可浮性差异的晶体化学分析

霓石的含铁量约占 25%，按讲应当具有某些铁矿物的性质。但是，由于它具有单链状的结构，因此使其破碎后在霓石表面上（尤其是柱面上）暴露了大量的氧和钠，极少有铁。对于霓石暴露的新鲜表面，起平衡电荷作用的碱金属阳离子是易溶的。作者曾将粗晶霓石 2.5g 置于 25ml 的离子交换水中搅拌 6min，前后测得 Na^+ 浓度分别为 1×10^{-8}mol/L 和 1×10^{-7}mol/L。可见在霓石表面的 Na—O 键断裂时，Na^+ 部分地溶入液相，这就造成了液相中 H^+ 与矿物表面的 Na^+ 相互交换，其结果使溶液中的 pH 升高[5]。H^+ 吸附在氧区，使矿物表面带有羟基，另一方面，当 Si—O 键和 Fe—O 键断裂时，在 Si 和 Fe 的一端将吸附 OH^-，在另一氧区同样吸附 H^+，这一过程也会使霓石在水溶液中表面羟基增加。总之，霓石在水溶液中表面键合大量的羟基而带负电是其基本特征，也是其 PZC 低的原因。由于这一原因，当用油酸钠浮选时，浮游性很低，但当用十二胺浮选时，浮游性却很高。因此这一现象也同样适用于锂辉石。

对于两种霓石，作者曾进行了穆斯堡尔谱和俄歇电子能谱测试及多元素化学分析，这些分析结果表明两种霓石中 Si、Fe、O、Na 主元素的含量大致相同，但是在低含量元素之间存在着一定的差异。

表 10-2 两种霓石多元素化学分析的部分结果

矿物	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Mn	FeO	TFe
细晶霓石	12.03	0.023	0.51	0.079	50.72	1.20	0.019	0.13	22.50
粗晶霓石	11.72	0.29	1.81	1.07	51.03	0.95	0.12	0.39	22.20

由表 10-2 发现，在低含量元素中一个明显的差异是两种霓石的 Ca、Mg 含量不同。细晶霓石含 CaO 0.51%，含 MgO 0.079%，粗晶霓石含 CaO 1.81%，含 MgO 1.07%。这种次要元素含量的差异一般不引起人们注意，但如果从矿物晶体化学角度分析，就有理

地信网论坛
BBS.35001.COM

由认为这种差异是造成两种霓石浮游性不同的重要原因之一。借助于图 10-11 分析可知，霓石在 M_2 位置的阳离子主要是 Na^+ 离子。由于 Ca^{2+}、Na^+ 离子半径相似，在晶体构造中 Na^+、Ca^{2+} 两种离子极易产生类质同象的置换，此外 Na^+、Mg^{2+} 离子也有一定程度的置换。因此，Ca^{2+}、Mg^{2+} 能以八配位的形式取代部分 Na^+ 而占据 M_2 的位置。化学分析表明，细晶霓石含 Na^+ 高而含 Ca^{2+}、Mg^{2+} 低，而粗晶霓石含 Na^+ 低而含 Ca^{2+}、Mg^{2+} 高。当霓石破碎时，对于粗晶霓石表面 Ca^{2+}、Mg^{2+} 数要相对大得多，从而造成该种霓石 ζ 电位正向漂移，用十二胺浮选时浮游性下降（见图 10-12 和图 10-13），特别是当添加淀粉时，浮游性急剧下降。图 10-14 的结果表明，所得的浸出试验结果与预先的分析判断完全吻合。细晶霓石 Ca^{2+}、Mg^{2+} 浸出量少，而粗晶霓石 Ca^{2+}、Mg^{2+} 浸出量大，后者是前者的 8～10 倍，随着 Ca^{2+}、Mg^{2+} 浸出量的增加，浮选回收率增加，但对细晶霓石 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的浸出率及变化率均小，其浮选回收率变化不大。当用 EDTA 验证时，也得到了完满的证实。由此可见，尽管 Ca^{2+}、Mg^{2+} 总量不多，但由于它在霓石晶体结构中位居 M_2 的特殊位置，而使其在矿物表面明显富集，对矿物浮游性的影响是不可忽视的。由于 Fe 居 M_1 位置，矿物表面含量不多，对浮选的影响相对较小。因此可以认为，少量金属元素在矿物晶体结构中的分布往往比其含量更为重要。

参 考 文 献

1 刘世宏，王当憨，潘承璜编著. X 射线光电子能谱分析. 北京：科学出版社，1988

2 华中一，罗维昂编著. 表面分析. 上海：复旦大学出版社，1989

3 格列姆博茨基 B A. 著，郑飞等译. 浮选过程物理化学基础. 北京：冶金工业出版社，1985

4 孙传尧，片水信. 用络合浸出浮选法分离霓石和铁矿物. 有色金属（季刊），1982，(2)：42～51

5 Deju R A，Bhappu R B. Surface Properties of Silicate Minerals. Trans. SME/AIME，235，1966

地信网论坛
BBS.35001.COM

11 硅酸盐矿物浮选原理的谱学研究

矿物谱学方法是研究矿物在不同波长电磁波的辐照下(有外磁场或无外磁场)所出现的共振吸收和发射现象。主要的矿物谱学方法见图 11-1 [1]。矿物吸收外界能量后,可以产生电子、声子、激子等的电子能级或核能级之间的跃迁。跃迁满足能量守恒定律:

$$\Delta E = E_f - E_p = h\nu \qquad (11\text{-}1)$$

即入射电磁波 $h\nu$ 等于终态 E_f 和始态 E_p 的能量差。此外,跃迁还需满足动量守恒定律,这表现为不同的谱学方法所要求的不同选择定则。

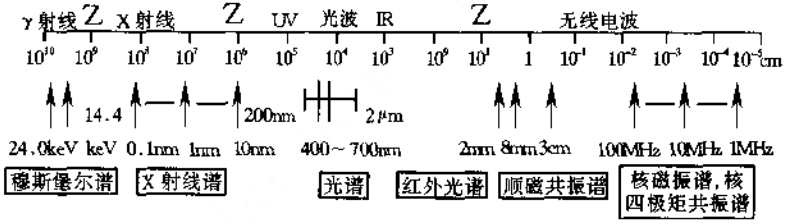


图 11-1 在不同波段电磁波下呈现的矿物谱学方法

谱学在硅酸盐矿物浮选研究中的应用,目前主要涉及以下几个方面:一是确定矿物晶体结构中金属阳离子的价态及所占据的位置,以便确定阳离子的配位形式、化学键的特性及矿物粉碎时可能出现的断裂面。例如,借助于穆斯堡尔谱,可测定辉石或闪石中铁的价态,并进一步确定其在晶体中的位置和配位多面体的特性。二是对矿物进行表面分析。例如用 X 射线光电子能谱或俄歇电子能谱确定矿物表面离子的大致含量、相对比例和价态等。三是用于浮选药剂与矿物表面作用机理的研究。例如用 X 射线光电子能谱、俄歇电子能谱、红外光谱和紫外光谱等直接或间接研究调整

地信网论坛
BBS.35001.COM

剂、捕收剂与矿物表面的作用机理。这些研究方法是近二三十年来国内外研究者在工艺矿物学或浮选理论研究中所采用的手段，虽然尚不完善，尤其不能准确定量或定性，但对于揭示浮选过程的机理已起到重要作用，以下就几种常用谱学技术的应用情况作一介绍，其中也包含了作者的某些研究工作。

11.1 X射线光电子能谱分析(XPS)

X射线光电子能谱仪是主要利用爱因斯坦的光电效应定律而研制出来的一种观察元素不同轨道电子电离的能谱峰的仪器[2,3,4]。

当物质遭受高能光子辐照时，某一轨道中的电子被击出，成为发射的光电子，称为光电发射或光致电离。这一过程可简单地表示为[4]：

$$A + h\nu \rightarrow A_j^+ + e^- \tag{11-2}$$

式中A为始态的中性原子，A_j^+为激发态离子，hν和e^-分别为入射光子能量和发射的光电子。

由于光电发射是入射光子同时与具有不同能量的电子分别作用，因此，即使单色的入射光子，也会产生多色的光电发射。通过测量光电子的动能分布，对入射光子能量作图，可以得到光电子能谱图。当采用X射线(或相当能量)源时，称X射线光电子能谱(XPS)。

光电发射的特点是光电子逸出深度很小。光电发射时，入射光子的能量转变为光电子的动能，并改变激发态原子的能量，这可用下式表示(在忽略反冲能的情况下)：

$$h\nu = E_k + E_b \tag{11-3}$$

式中E_k为光电子动能，E_b为原子始态和终态的能量差，称为结合能。结合能E_b代表一个电子从结合态移到无穷远时的终态所做的功，包括该电子的轨道能量和整个晶格对它的引力。

XPS测定时，首先对每个样品进行整个能量范围的扫描，以

地信网论坛
BBS.35001.COM

便于对矿物表面的情况有一个概观的了解。根据样品的不同需要，再对某些元素进行精细的能量扫描。每种元素可通过各样品谱的峰值高度比较，获得各种情况下表面浓度差异的信息，或直接断定某些元素的存在与否。矿物的X射线光电子能谱图主要用来分析矿物表面各元素的状态(价态)。通过对电子能谱的精细扫描，可以从谱图中分析元素结合能的化学位移来判断某种所测元素在矿物表面的状态(价态)，由此得到关于矿物表面结构组成的依据。XPS可以较为精确地测出矿物表面各原子的相对浓度，矿物表面的探测深度为0.5～2nm。

在XPS的测试结果中，每种矿物表面在谱图中均能发现明显的C1s峰，根据文献[4]的解释，这是由于在制备XPS分析样品时很容易受外来碳氢化合物的污染，另外当样品送入谱仪室后，还会进一步受到样品室中残留的扩散泵油污染。另外，矿物的荷电效应常常会影响矿物表面元素的结合能值，当矿物是导体时，与谱仪有很好的电接触，则当X射线照射后，矿物表面的正电荷能立即被来自样品托的传导电流所中和；当矿物是半导体或绝缘体时，则来自谱仪的传导电流不能完全中和矿物表面正电荷，因此通常情况下矿物表面荷正电，从而使发射出的X射线光电子动能减少，故测得的结合能值大于真实值。因此要获得正确的元素结合能值必须校正矿物的荷电效应。可以以污染碳的1s轨道结合能为内标，对荷电效应等物理因素的影响进行校正。取污染碳1s轨道结合能为284.60eV，则由于物理因素影响而引起的轨道结合能偏移为：

$$\Delta E = \text{实测污染碳的 } 1s \text{ 轨道结合能} - 284.6 \qquad (11\text{-}4)$$

则元素真实结合能(称为标准值)为测得的原子轨道结合能(测量值)减去本样品的ΔE，即：

$$\text{标准值} = \text{测量值} - \Delta E \qquad (11\text{-}5)$$

原子中的内层电子受原子核库仑引力和核外其他电子斥力作用，任何核外电荷分布的变化都会影响内层电子的屏蔽作用。当外层电子密度减少时，屏蔽作用减弱，内层电子的结合能增加，反之结合能减少。故在X射线光电子能谱图上可以看到谱峰位置的移

地信网论坛
BBS.35001.COM

动。这种原子内层电子结合能值随原子周围化学环境变化的现象称为化学位移。

根据矿物表面元素的X射线光电子精细能量扫描图，由文献[4]可知，可以通过计算元素能谱图的峰面积计算出矿物表面各元素的相对含量。峰面积可以通过计算机技术采用微分法或积分法精确地得出，也可以通过下述简单的方法较为粗略地得出：

图11-2是典型的光电子峰，EF为峰高，是垂直于底线的从峰顶到基线的直线；CD为半峰宽，为峰高一半处与基线平行的峰宽度；$\Delta CEDB$为峰面积，即由谱线与相切基线所围成的面积。峰面积可近似地以下式计算：

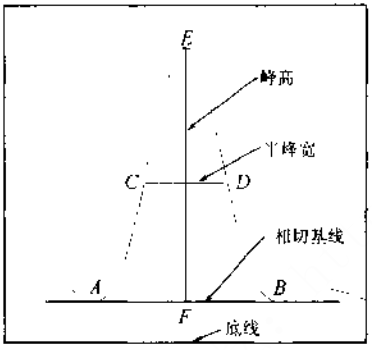


图11-2 X射线光电子能谱面积的粗略测量方法

$$\text{峰面积}=\text{峰高}\times\text{半峰宽}=EF\times CD \tag{11-6}$$

峰面积计算出来后可以根据原子灵敏度因子(ASF)法计算原子的相对浓度[2,4]。某种元素的某一原子壳层发射出来的光电子数，即与之对应的光电子谱线强度，以下式计算：

$$I=nf\sigma\theta y\lambda AT \tag{11-7}$$

式中I为光电子峰强度(CPS)；n为原子(原子数/cm^3)；f为X射线光通量(光子数/$cm^2\cdot s$)；σ为光电截面(cm^2)；θ为角度校正因子(变称角效率因子)；y为光电过程效率(即光电子产率)；λ为光电子平均自由程(即逸出深度，10^{-10}m)；A为样品有效面积(cm^2)；T为检测效率。

当考虑两种元素时，令$f\sigma\theta y\lambda AT=S$，则得下式：

$$\frac{n_1}{n_2}=\frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \tag{11-8}$$

根据求和规则，由(11-9)式可求得样品中任一组分相对原子

地信网论坛
BBS.35001.COM

的浓度：

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i nj} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \tag{11-9}$$

式中 x 代表被测原子，i 代表被测样品中所有组成原子。定义相对灵敏度因子 $S=S_i/S_F$，S_F 是基准灵敏度因子。S 可以根据实验测得，有人[5]曾经用双筒镜分析器(FAT)谱仪，以 F1s 谱线强度为基准并归一化(F1s=100)，根据谱峰面积求得各种元素的本体和表面 S 值。知道各元素的 S 值并求出峰面积 I 后就可以按(11-9)式计算出样品中各组分的相对浓度。另外，当矿物表面存在不同价态的元素时，该元素在 XPS 谱图中的峰位可能只有一个，此时可以对该谱峰进行分离，根据分离后不同谱峰的电子结合能的差异，通过查元素结合能表分析出该元素的不同价态，及不同价态离子在矿物表面的相对含量。

作者研究了代表五大结构类型的 9 种典型硅酸盐矿物纯矿样：铁铝石榴子石(岛状)、蓝晶石(岛状)、绿柱石(环状)、锂云母(层状)、锂辉石(单链)、普通角闪石(双链)、石英(架状)、微斜长石(架状)、叶钠长石(架状)表面的 X 射线光电子能谱，这些矿样均取自新疆可可托海稀有金属矿，纯度均在 97%以上，测试结果如图 11-3～图 11-11 所示。

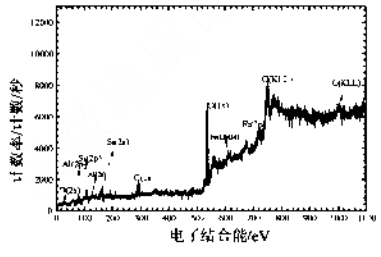


图 11-3　铁铝石榴子石(岛状)的 X 射线光电子能谱

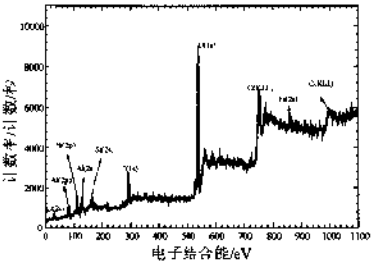


图 11-4　蓝晶石(岛状)的 X 射线光电子能谱

另外，对每种硅酸盐矿物全谱图中出现的每个元素进行了精

地信网论坛
BBS.35001.COM

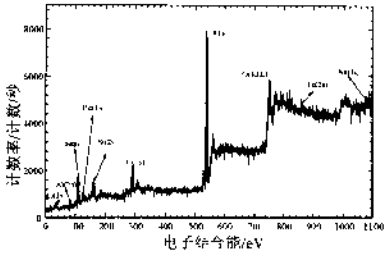


图 11-5　绿柱石(环状)的 X 射线光电子能谱

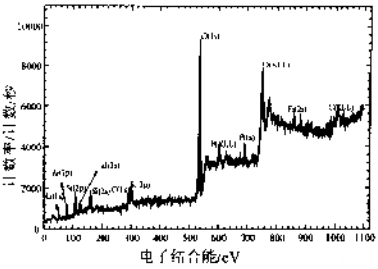


图 11-6　锂云母(层状)的 X 射线光电子能谱

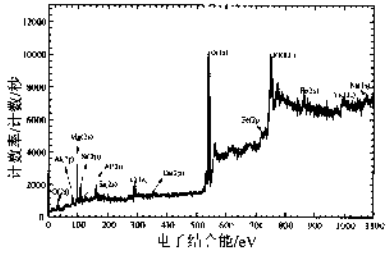


图 11-7　锂辉石(单链)的 X 射线光电子能谱

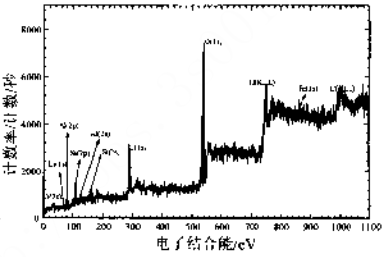


图 11-8　普通角闪石(双链)的 X 射线光电子能谱

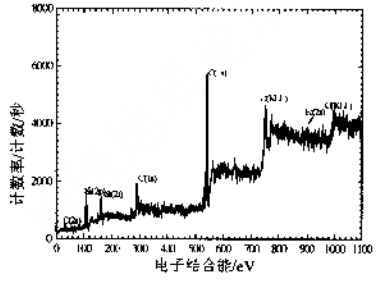


图 11-9　石英(架状)的 X 射线光电子能谱

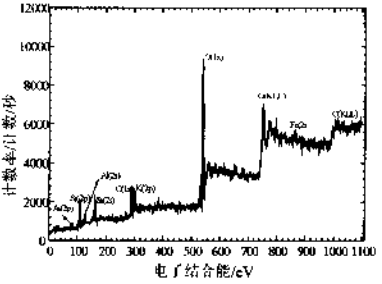


图 11-10　微斜长石(架状)的 X 射线光电子能谱

细的能量扫描(分辨率为 0.5eV 和 0.2eV)。根据扫描图通过计算得出了各种硅酸盐矿物表面元素的电子结合能、价态、峰面积及相

地信网论坛
BBS.35001.COM

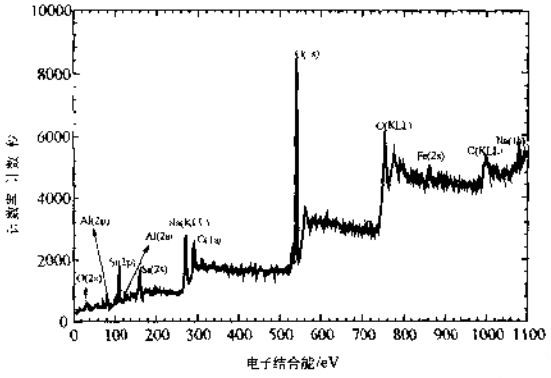


图 11-11　叶钠长石(架状)的 X 射线光电子能谱

对浓度,如表 11-1～表 11-4 所示。

表 11-1　岛状结构硅酸盐矿物表面元素

硅酸盐矿物	铁铝石榴子石(ΔE^*=6.2eV)					蓝晶石(ΔE=5.9eV)				
表面元素	Si2p	O1s	Fe2p	Al2p	C1s	Si2p	O1s	Al2p	Fe2s	C1s
电子结合能/eV	101.6	530.8	710.4	73.8	284.6	104.1	533.1	76.6	857.1	284.6
价态	+4	-2	+2	+3	0	+4	-2	+3	+3	0
峰面积 I	2807	22541	4950	1453	4078	3651	29915	2976	3822	7747
灵敏度因子 S	0.18	0.57	0.17	0.12	0.12	0.18	0.57	0.12	0.66	0.18
I/S	15594	39546	29118	12108	33983	20283	52482	24800	5791	43039
相对浓度/%	11.96	30.34	22.34	9.29	26.07	13.85	35.85	16.94	3.96	29.40

* ΔE 表示轨道结合能物理偏移值,以下同。

根据以上结果得出所研究的各种硅酸盐矿物表面元素分布及表面多价金属阳离子 M^{n+}($n\geqslant 2$)对于阴离子 O^{2-} 的相对密度($\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$),如表 11-5 所示。

上述结果表明,硅酸盐矿物表面元素分布的 XPS 测定结果与根据矿物晶体结构特征所预测的结果(见第 3.7 节)是一致的;岛状结构和双链结构硅酸盐矿物表面多价阳离子的相对含量较高,而架状结构硅酸盐矿物表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密

表 11-2　环状和层状结构硅酸盐矿物表面元素

硅酸盐矿物	绿柱石(环状)(ΔE=7.0eV)							锂云母(层状)(ΔE=7.4eV)						
表面元素	Si2p	O1s	Al2p	Be1s	Na1s	Fe2s	C1s	Si2p	O1s	Al2p	K2p	Li1s	F1s	Fe2s	C1s
电子结合能/eV	102.8	531.8	75.6	120.0	1072.0	855.0	284.6	102.6	531.5	74.1	294.1	55.5	684.6	855.6	284.6
价态	+4	−2	−3	+2	+1	+3	0	+4	−2	+3	+1	+1	−1	+3	0
峰面积 I	1485	26595	1580	1163	3157	2439	4391	3720	33427	1843	4030	883	4399	295..	2653
灵敏度因子 S	0.18	0.57	0.12	0.039	4	0.66	0.18	0.18	0.57	0.12	0.92	0.013	1.00	0.66	0.18
I/S	24917	46658	13167	29821	789	3695	24394	20667	58644	15358	4380	67923	4399	4477	14739
相对浓度/%	17.37	32.53	9.18	20.79	0.55	2.58	17.01	10.84	30.77	8.06	2.30	35.64	2.31	2.35	7.73

表 11-3　链状结构硅酸盐矿物表面元素

硅酸盐矿物	粉红色锂辉石(单链)(ΔE=7.0eV)						普通角闪石(双链)(ΔE=6.9eV)							
表面元素	Si2p	O1s	Al2p	Li1s	Fe2s	C1s	Si2p	O1s	Al2p	Mg2s	Ca2p	Na1s	Fe2s	C1s
电子结合能/eV	102.6	531.6	75.5	55.5	855.5	284.6	102.6	531.1	73.6	90.6	347.6	1070.6	853.6	284.6
价态	+4	−2	+3	+1	+3	0	+1	−2	+3	+2	+2	−1	+3	0
峰面积 I	3150	25709	1715	475	1588	6510	3916	36392	2336	1353	1735	844	3712	3650
灵敏度因子 S	0.18	0.57	0.12	0.013	0.66	0.18	0.18	0.57	0.12	0.13	1.20	4.00	0.66	0.18
I/S	17500	45104	14292	36538	2406	36167	17867	63846	19467	10408	1446	211	5624	20278
相对浓度/%	11.51	29.67	9.40	24.04	1.58	23.79	12.84	45.88	13.99	7.48	1.04	0.15	4.04	14.57

地信网论坛 BBS.35001.COM

地信网论坛 BBS.35001.COM

表 11-4 架状结构硅酸盐矿物表面元素

硅酸盐矿物	石英(ΔE=6.4eV)				微斜长石(ΔE=7.4eV)						叶钠长石(ΔE=7.9eV)					
表面元素	Si2p	O1s	Fe2s	C1s	Si2p	O1s	Al2p	K2p	Fe2s	C1s	Si2p	O1s	Al2p	Na1s	Fe2s	C1s
电子结合能/eV	103.2	532.2	854.6	284.6	102.6	531.6	75.1	294.1	855.6	284.6	102.1	531.6	74.1	1070.6	851.6	281.6
价态	+4	−2	+3	0	+4	−2	+3	+1	−3	0	+4	−2	+3	+1	+3	0
峰面积 I	4489	20011	1584	4287	5039	31158	1426	5366	2262	5230	4586	26859	1336	3419	3161	3096
灵敏度因子 S	0.18	0.57	0.66	0.18	0.18	0.57	0.12	0.92	0.66	0.18	0.18	0.57	0.12	4.00	0.66	0.18
I/S	24940	35107	2400	23818	27994	54663	11883	5833	3427	29056	25478	47121	11133	855	4794	17200
相对浓度/%	28.91	40.70	2.78	27.61	21.01	41.14	8.94	4.39	2.58	21.87	23.90	44.21	10.45	0.80	4.50	16.14

表 11-5 硅酸盐矿物表面元素分布及$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$

硅酸盐矿物	结构类型	XPS 测出的表面元素分布	表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度
铁铝石榴子石	岛状	Fe^{2+},Al^{3+},Si^{4+},O^{2-},C	1.04∶1
蓝晶石	岛状	Al^{3+},Si^{4+},O^{2-},Fe^{3+},C	0.58∶1
绿柱石	环状	Be^{2-},Al^{3+},Si^{4+},O^{2-},Na^{+},Fe^{3+},C	0.36∶1
锂云母	层状	K^{-},Li^{+},Al^{3+},Si^{4-},O^{2},F^{-},Fe^{3+},C	0.34∶1
锂辉石	单链	Li^{+},Al^{3+},Si^{4-},O^{2},Fe^{3-},C	0.37∶1
普通角闪石	双链	Ca^{2+},Mg^{2+},Fe^{3+},Na^{+},Si^{4+},Al^{3+},O^{2-},C	0.58∶1
石英	架状	Si^{4+},O^{2-},Fe^{3-},C	0.07∶1
微斜长石	架状	K^{+},Si^{4+},Al^{3+},O^{2-},Fe^{3+},C	0.28∶1
叶钠长石	架状	Na^{-},Si^{4-},Al^{3+},O^{2-},Fe^{3+},C	0.34∶1

地信网论坛
BBS.35001.COM

度($\Sigma M^{n-}/\Sigma O^{2-}$)最低,其余结构硅酸盐矿物介于以上两类矿物之间;架状结构硅酸盐矿物表面 Si^{4+} 的相对含量最大,环状结构矿物表面 Si^{4+} 的含量次之,其余结构硅酸盐矿物表面 Si^{4+} 的含量最低,表明架状硅酸盐矿物解离时 Si—O 键的断裂程度最大,环状矿物次之,其余结构硅酸盐矿物解离时 Si—O 键的断裂程度相对较小,这与 3.7 节对各种硅酸盐矿物进行晶体化学分析后所得出的预测结果相一致。

上述 XPS 测试结果较好地解释了这些硅酸盐矿物的表面电性及可浮性的差异。

为了研究捕收剂作用前后矿物表面性质的变化及捕收剂油酸钠的作用机理,作者对用阴离子捕收剂油酸钠(RCOONa)作用后铁铝石榴子石表面进行了 XPS 分析,测试结果如图 11-12 所示。通过对每个元素进行 XPS 精细能量扫描及计算,得出了油酸钠作用后铁铝石榴子石表面元素的电子结合能、价态、峰面积、相对浓度及电子结合能化学位移的结果,如表 11-6 所示。

表 11-6 油酸钠处理后铁铝石榴子石的表面元素($\Delta E=6.2$eV)

表面元素	Si2p	O1s	Al2p	Fe2p	C1s
电子结合能/eV	101.4	530.2	73.2	713.2	283.6
电子结合能的化学位移 ΔE_b/eV	0.2	0.6	0.6	2.8	1.0
价态	+4	−2	+3	+2	0
峰面积 I	1688	3234	576	655	8815
灵敏度因子 S	0.18	0.57	0.12	0.17	0.18
I/S	9378	5674	4800	3859	48972
相对浓度/%	12.90	7.81	6.60	5.31	67.38

表 11-6 与表 11-1 进行对比可以发现,油酸钠作用后铁铝石榴子石表面除 Si 的电子结合能的化学位移较小以外,其余元素(特别是 Fe 和 C)均发生了较大的化学位移,如图 11-13～图 11-17 所示。说明油酸钠作用后矿物表面 O、Al、Fe 及 C 的化学环境均发

地信网论坛
BBS.35001.COM

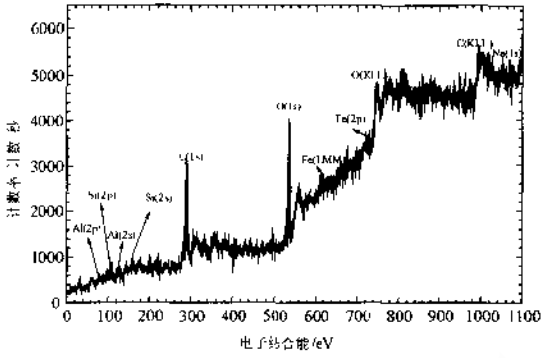


图 11 12　油酸钠处理后铁铝石榴子石的 X 射线光电子能谱

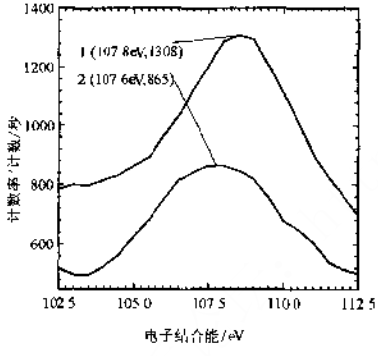


图 11-13　铁铝石榴子石经油酸钠处理后表面 Si2p 电子的 X 射线光电子能谱图

1. 未经过处理；2. 油酸钠处理后

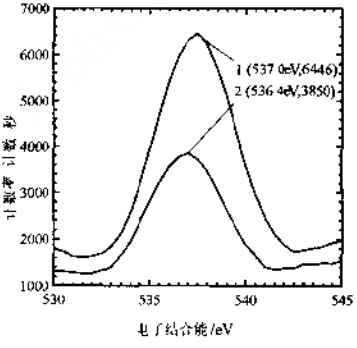


图 11-14　铁铝石榴子石经油酸钠处理后表面 O1s 电子的 X 射线光电子能谱图

1. 未经过处理；2. 油酸钠处理后

生了变化，故可认为铁铝石榴子石表面发生了化学吸附。测试结果还得出，油酸钠作用后，铁铝石榴子石表面的相对含量除 Si^{4+} 变化较小以外，O^{2-}、Al^{3+}、Fe^{2+} 的相对含量均有大幅度的降低（O^{2-} 含量从 30.34%降低到 7.81%，Al^{3+} 的含量从 9.29%降低到 6.60%，Fe^{2+} 的含量从 22.34%降低到 5.31%），而 C 的含量大大

地信网论坛
BBS.35001.COM

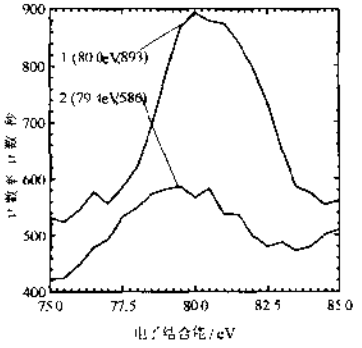


图 11-15 铁铝石榴子石经油酸钠处理后表面 Al2p 电子的 X 射线光电子能谱图
1. 未经过处理；2. 油酸钠处理后

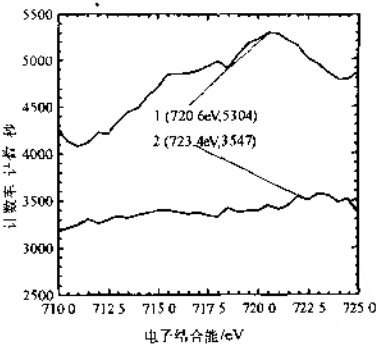


图 11-16 铁铝石榴子石经油酸钠处理后表面 Fe2p 电子的 X 射线光电子能谱图
1. 未经过处理；2. 油酸钠处理后

增加(从 26.07%增加到 67.38%)。上述结果表明油酸根阴离子可能通过 Al^{3+}、Fe^{2+}在矿物表面发生化学吸附而使其牢固地固着于矿物表面。当然，油酸根阴离子也能在矿物表面局部正电荷区发生静电吸附。油酸根极性基在 Al^{3+}、Fe^{2+}区域的吸附，导致与金属阳离子相连及附近的氧同时也被捕收剂所覆盖，因此油酸钠作用下 O^{2-}、Al^{3+}、Fe^{2+}的含量均由于油酸根离子的覆盖而大大降低。从表 11-6 及图 11-14、图 11-15、图 11-16 和图 11-17 还可知，油酸钠作用后铁铝石榴子石表面 Al 的化学位移(0.6eV)与 Fe 及 C 相比较小，因此可以认为油酸钠在 Al^{3+}区的静

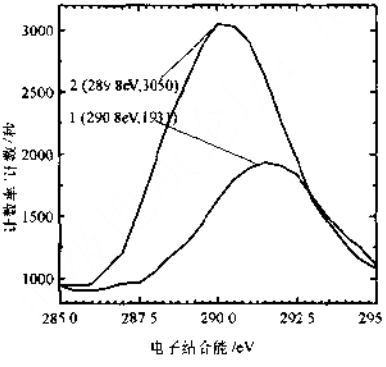


图 11-17 铁铝石榴子石经油酸钠处理后表面 C1s 电子的 X 射线光电子能谱图
1. 未经过处理；2. 油酸钠处理后

地信网论坛
BBS.35001.COM

电吸附形式占相当比重。油酸钠作用后铁铝石榴子石表面 Fe 的化学位移达 2.8eV，即 Fe 的化学环境发生了完全改变，故可以认为油酸根离子与 Fe 间发生了强烈的化学反应，即油酸钠主要以化学吸附形式在矿物表面 Fe^{2+} 区发生吸附，油酸钠作用后矿物表面铁的相对含量的大大降低进一步说明了这一点。

为了分析 HF 对石英和绿柱石的作用机理，作者在 pH＝6 介质条件下用 HF 作用后的石英和绿柱石进行了 X 射线光电子能谱测试，测试结果如图 11-18、图 11-19 所示。通过对表面元素的精细能量扫描，计算了 HF 处理后石英、绿柱石元素的电子结合能、价态、峰面积及相对浓度，如表 11-7 所示。

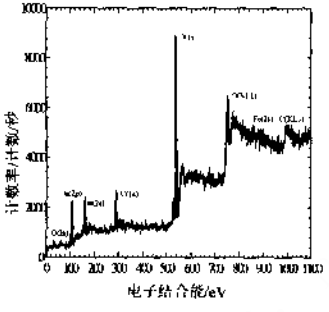


图 11-18　HF 处理后石英的 X 射线光电子能谱
HF：80mg/L，pH＝6

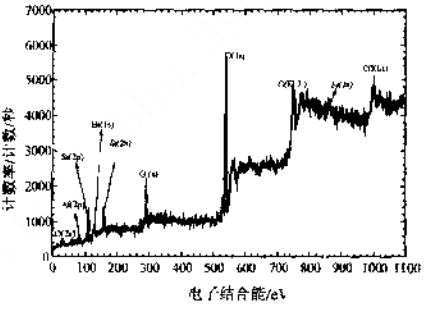


图 11-19　HF 处理后绿柱石的 X 射线光电子能谱
HF：80mg/L，pH＝6

表 11-7　HF 处理后和绿柱石的表面元素

硅酸盐矿物	石英（ΔE＝6.4eV）				绿柱石（ΔE＝6.8eV）					
表面元素	Si2p	O1s	Fe2s	C1s	Si2p	O1s	Al2p	Be1s	Fe2s	C1s
电子结合能/eV	103.2	532.2	855.1	284.6	102.8	531.8	75.6	119.7	855.7	284.6
价态	＋4	－2	＋3	0	＋4	－2	＋3	＋2	＋3	0
峰面积 I	7237	28924	2490	5482	3128	18506	725	1896	3375	5492
灵敏度因子 S	0.18	0.57	0.66	0.18	0.18	0.57	0.12	0.039	0.66	0.18
I/S	40203	50744	3773	30454	17378	32642	6042	48615	5114	30511
相对浓度/%	32.12	40.54	3.01	24.43	12.39	23.27	4.31	34.65	3.64	21.75

地信网论坛
BBS.35001.COM

HF 处理后的石英与处理前(表 11-4)的表面元素相比,各元素的电子结合能没有发生偏移,说明 HF 作用后石英表面元素的化学环境并没有发生改变,但 HF 作用后表面元素的相对含量发生了变化,Si^{4+} 的含量从 28.91%上升至 32.12%,杂质 Fe^{3+} 的含量从 2.78%上升至 3.01%,O^{2-} 的含量基本没有发生改变,C 的含量从 27.61%下降到 24.43%,说明 HF 对石英表面的硅酸并没有产生强烈的溶蚀作用,表面元素含量的变化可能与 HF 对石英表面的清洗作用有关。

HF 处理后的绿柱石与处理前(表 11-2)的表面元素相比较,各元素的电子结合能也没有发生偏移,说明 HF 对绿柱石的作用也没有引起矿物表面元素化学环境的改变。但 HF 作用后绿柱石表面 Si^{4+}、O^{2-} 及 Al^{3+} 的相对含量大大降低(Si^{4+} 从 17.37%下降到 12.39%,O^{2-} 从 32.53%下降到 23.27%,Al^{3+} 从 9.18%下降到 4.31%),而 Be^{2+} 及杂质 Fe^{3+} 的含量均有大幅度的提高(Be^{2+} 从 20.79%提高到 34.65%,Fe^{3+} 从 2.58%上升至 3.64%)。上述结果说明 HF 对绿柱石表面硅酸具有溶蚀作用。硅酸的溶蚀使 Si^{4+} 及 OH^- 含量降低,而使 Be^{2+}、Fe^{3+} 及 Al^{3+} 突出于矿物表面而得到富集,由于 Be^{2+}、Fe^{3+} 在矿物表面相对含量大大增加,尽管 Al^{3+} 的绝对量有可能增加,但在矿物表面的相对含量有所下降。文献中曾报道[6],有人在研究 HF 处理后绿柱石溶液时发现,SiO_2 转入溶液比 BeO 多 1～6 倍,此结果与该研究中 Be^{2+} 在矿物表面富集的结果相一致。

高价金属阳离子 Fe^{3+} 能以羟基络合物或氢氧化物沉淀形式在硅酸盐矿物表面吸附,从而改变矿物表面特性,直接影响捕收剂油酸钠在矿物表面的吸附。作者采用 XPS 测试考察了 Fe^{3+} 和油酸钠作用后石英和绿柱石表面元素的性质及相对含量的变化,以研究 Fe^{3+} 和油酸钠在矿物表面的作用机理。石英和绿柱石先后用 $FeCl_3$ 和油酸钠作用后表面的 XPS 测定结果如图 11-20 和图 11-21 所示。通过对表面每个元素的精细能量扫描结果,计算出 $FeCl_3$ 和油酸钠作用后石英和绿柱石表面元素的电子结合能及其化学位

地信网论坛
BBS.35001.COM

移、价态、峰面积及相对浓度如表 11-8 所示。

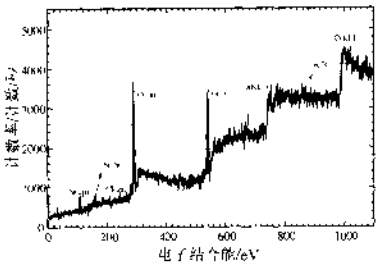


图 11-20 用 $FeCl_3$ 和油酸钠先后处理后石英的 X 射线光电子能谱

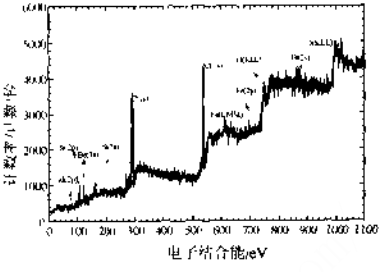


图 11-21 用 $FeCl_3$ 和油酸钠先后处理后绿柱石的 X 射线光电子能谱

表 11-8 经 $FeCl_3$ 和油酸钠作用后石英和绿柱石的表面元素

硅酸盐矿物	石英(ΔE=6.4eV)				绿柱石(ΔE=7.0eV)					
表面元素	Si2p	O1s	Fe2s	C1s	Si2p	O1s	Al2p	Be1s	Fe2s	C1s
电子结合能/eV	101.6	530.6	854.1	283.4	101.8	530.4	74.0	118.5	853	283.4
化学位移 ΔE_b/eV	1.6	1.6	0.5	1.2	1.0	1.4	1.6	1.5	2.0	1.2
价态	+4	−2	+3	0	+4	−2	+3	+2	+3	0
峰面积 I	1690	8988	628	10947	1949	12902	284	423	1766	10787
灵敏度因子 S	0.18	0.57	0.66	0.18	0.18	0.57	0.12	0.039	0.66	0.18
I/S	9389	15768	952	60817	10828	22635	2367	10846	2627	59928
相对浓度/%	10.80	18.14	1.10	69.96	9.91	20.72	2.17	9.93	2.40	54.86

由表 11-8 及表 11-1、表 11-2 可知，经 $FeCl_3$ 和油酸钠的作用，石英和绿柱石表面各元素的电子结合能均发生了化学位移，药剂作用前后矿物表面元素 X 射线光电子能谱的变化如图 11-22～图 11-31 所示。

可见，石英经 $FeCl_3$ 和油酸钠的作用后，Si、O、C 的化学位移较大，而 Fe 的化学位移相对较小，说明 Si、O、C 的化学环境在药剂作用下发生了明显的变化。对比表 11-8 和表 11-1 发现，药剂作用下石英表面 C 的含量大幅度提高(从 27.61%提高到 69.96%)，

地信网论坛
BBS.35001.COM

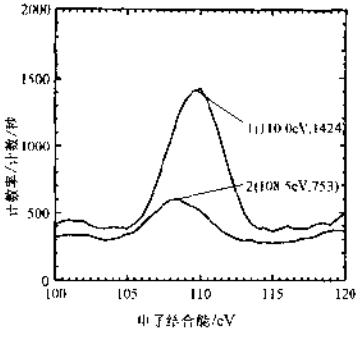


图 11-22 石英经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 Si2p 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

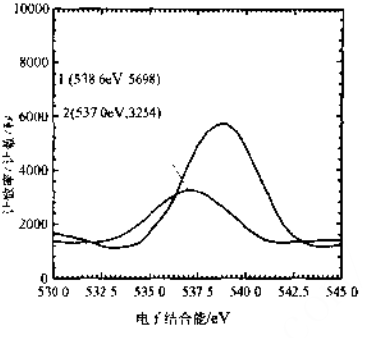


图 11-23 石英经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 O1s 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

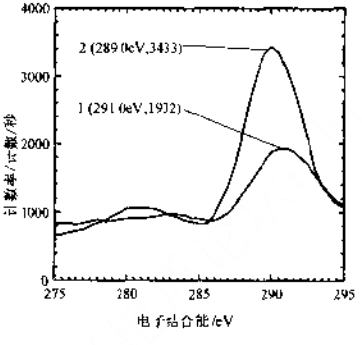


图 11-24 石英经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 C1s 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

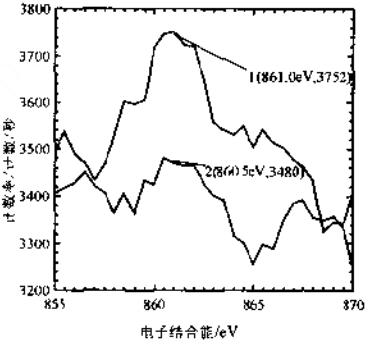


图 11-25 石英经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 Fe2s 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

而 Si^{4+}、O^{2-} 的含量大大降低(Si^{4+} 从 28.91% 下降到 10.80%，O^{2-} 从 40.70% 下降到 18.14%)。C 含量的提高表明油酸钠在矿物表面产生了大量的吸附，Si^{4+}、O^{2-} 含量的降低表明石英表面被油酸钠覆盖。测试结果中没有发现 Fe^{3+} 在矿物表面的大量存在，其原

地信网论坛
BBS.35001.COM

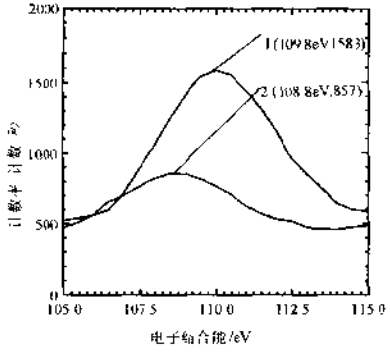


图 11-26 绿柱石经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 Si2p 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

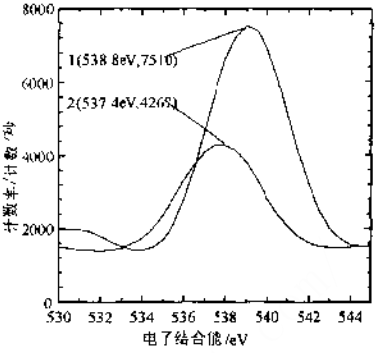


图 11-27 绿柱石经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 O1s 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

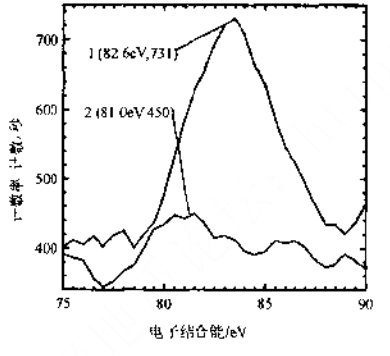


图 11-28 绿柱石经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 Al2p 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

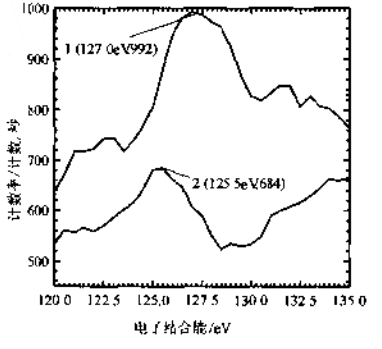


图 11-29 绿柱石经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 Be1s 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

因可能是 Fe^{3+} 以羟基络合物或氢氧化物沉淀形式在石英表面吸附后与油酸根阴离子键合，即 Fe^{3+} 被油酸根阴离子所覆盖。绿柱石在 $FeCl_3$ 和油酸钠的作用下，几乎所有的元素均发生了较大的化学位移，即矿物表面元素的化学环境在药剂作用下均发生了改

地信网论坛
BBS.35001.COM

变，对比表 11-8 和表 11-2 可知，药剂作用下 Si^{4+}、O^{2-}、Al^{3+}、Be^{2+} 的相对含量均有大幅度的降低（Si^{4+} 从 17.37%降低到 9.91%，O^{2-} 从 32.53%降低到 20.72%，Al^{3+} 从 9.18%降低到 2.17%，Be^{2+} 从 20.79%降低到 9.93%），而 C 的相对含量大大提高（从 17.01%提高到 54.86%）。说明在 Fe^{3+} 的作用下，油酸钠能以化学吸附形式在整个矿物表面发生吸附。药剂作用后矿物表面有少量 Fe 的存在，其化学环境与原先存在的 Fe 完全不同，可以认为是外加 Fe^{3+} 在矿物表面发生了吸附（见图 11-30）。

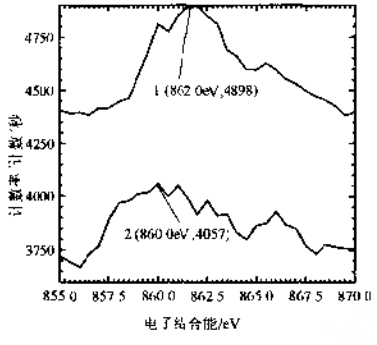


图 11-30 绿柱石经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 Fe2s 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

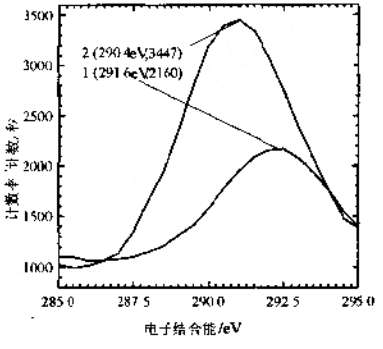


图 11-31 绿柱石经 $FeCl_3$ 和油酸钠处理后表面 C1s 电子的 X 射线光电子能谱

1. 未经过处理；2. $FeCl_3$ 和油酸钠处理后

袁继祖等[7,8,9]在研究单宁在硅灰石和透辉石表面上的吸附机理时采用了 X 射线光电子能谱测试。首先对硅灰石单矿物和透辉石单矿物进行了 XPS 测试，全谱图如图 11-32 所示，元素按标准图进行标定。从两种矿物的全谱图可以看出，两种矿物的表面结构比较接近，这导致两种矿物难以浮选分离。但仔细研究谱图可以发现 X 射线激发引起 Ca 的 LMM Auger 峰在形状和强度均存在差别，说明两种矿物表面上 Ca 原子所处的化学环境不同，故其活性也必然存在差异，这也是单宁在两种矿物表面吸附行为差异的主要原因。

地信网论坛
BBS.35001.COM

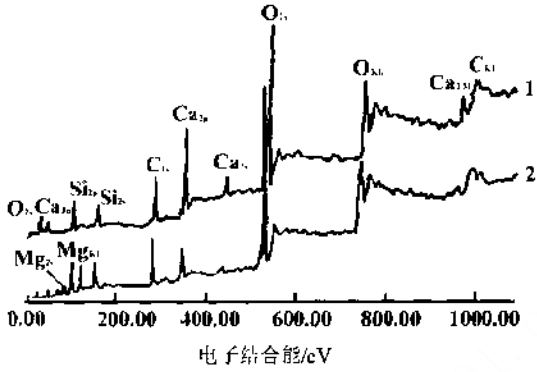


图 11-32　硅灰石和透辉石单矿物 XPS 全谱扫描图

1. 硅灰石；2. 透辉石

对用单宁处理前后硅灰石和透辉石表面进行全谱扫描，谱图中很难看到处理前后元素的化学位移，表明此时用内层电子结合能位移来确定元素的化学状态是困难的，但可采用折区扫描对价电子线和元素 Ca 在 X 射线激发所产生的 Auger 线来分析。

两个以上的原子以电子云的重叠方式形成化合物，各原子原来壳层上的电子都进入分子轨道而属于整个分子。分子轨道能量计算证明：各原子的内层电子几乎保持在它们的原子轨道上运行，只有价电子才形成有效分子轨道而属于整个分子。正因为这样，不少元素的原子在它们是单质和处在化合物分子时的 X 射线光电子动能值没有什么区别。也就是说这类原子的 X 射线光电子谱线并不因为它们从单质转入化合态而有明显的化学位移，所以测定内层电子的结合能不能满足要求。只有测定这些直接参与有效分子成键的价电子的结合能才有可能识别它们的分子结构及其参与成键的各原子的化学状态。

在 XPS 测试技术中，能量 0～50eV 范围内产生的光电子线称价电子线。因为这些光电子线往往是由分子轨道或原子的价轨道以及固体能带上的光电子产生的[4]。所以可把 Ca_{3p}、Ca_{3s}、Ca_{3d}、C_{2s}、O_{3d}和 O_{2s}电子线视为价电子线进行研究。

地信网论坛
BBS.35001.COM

图 11-33 是经单宁处理前后硅灰石表面的价电子能谱图。从图上可计算出处理前后价电子结合能的化学位移为 $\Delta E_1 = 0.30\text{eV}$。图 11-34 是经单宁处理前后透辉石表面的价电子能谱图，同样可计算出价电子结合能的化学位移 $\Delta E_2 = 0.6\text{eV}$。

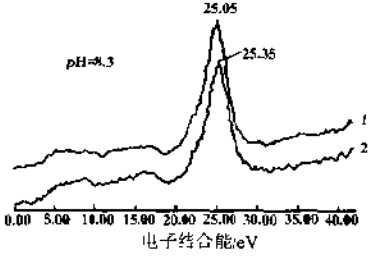


图 11-33 硅灰石经单宁处理后的价电子能谱图

1. 纯硅灰石；2. 单宁：2.09×10^{-4} mol/L

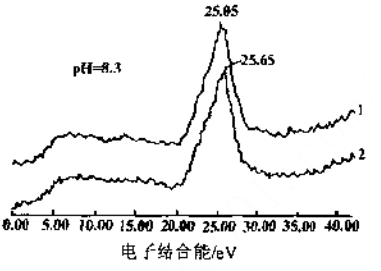


图 11-34 透辉石经单宁处理后的价电子能谱图

1. 纯透辉石；2. 单宁：2.09×10^{-4} mol/L

由于系统测试误差≯0.1eV，因此可认为单宁在两种矿物表面上均产生了化学吸附。矿物与单宁作用后价电子发生正化学位移的原因是：每一个苯环单元是个大的电子云共轭体系，其阴离子基团吸引电子云和"储存"电子云的能力均比$[SiO_3]^{2-}$和$[Si_2O_6]^{4-}$大。当单宁化学吸附于矿物表面上时，$[SiO_3]^{2-}$和$[Si_2O_6]^{4-}$小共轭体系的电子云将流向单宁阴离子基团的大共轭体系，这样整个吸附体系更加稳定，从而导致$[SiO_3]^{2-}$和$[Si_2O_5]^{4-}$氧化态升高，其中元素氧的氧化态也升高；又由于单宁的阴离子基团的电负性比$[SiO_3]^{2-}$和$[Si_2O_6]^{4-}$大，因此作用后金属Ca^{2+}的氧化态必然升高，使得分子轨道结合能增大而产生正化学位移。

比较化学位移 ΔE_1、ΔE_2 还可看出：在单宁用量为 2.09×10^{-4} mol/L 条件下，透辉石吸附单宁后产生的化学位移是硅灰石吸附后的 2 倍。这说明单宁在透辉石表面更容易产生化学吸附，即矿浆中含少量单宁时，透辉石表面就可优先产生吸附；而对于硅灰石，只有当单宁浓度大于 4.18×10^{-5}mol/L 时，才发生明显的吸附。单宁对透辉石和硅灰石这种吸附特性的差异，造成了它的选择性抑

地信网论坛
BBS.35001.COM

制，故控制单宁用量，可实现两种矿物的选择性分离。

光电子的最大特点是可通过测量内层电子结合能的位移确定元素的化学状态。然而有些元素处于不同化学环境时，它们在XPS谱图上的X射线光电子谱线并没有显示出可观测的位移。这时用内层电子结合能位移来确定元素的化学状态是困难的。然而XPS谱上的Auger谱线随着化学环境的不同却出现明显的位移，而且Auger电子谱线的位移方向同X射线光电子谱线的位移方向一致[10]。因此可以用Auger电子峰研究硅灰石和透辉石中钙在单宁加入前后的化学状态。

图11-35～图11-38是为计算硅灰石和透辉石两种矿物在经单

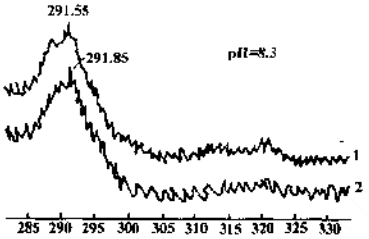


图11-35 硅灰石经单宁处理前后的CaLMM谱图

1. 纯硅灰石；2. 单宁：2.09×10^{-4}mol/L

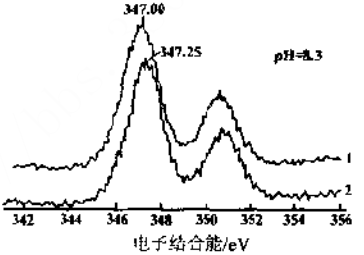


图11-36 硅灰石经单宁处理前后的Ca2p谱图

1. 纯硅灰石；2. 单宁：2.09×10^{-4}mol/L

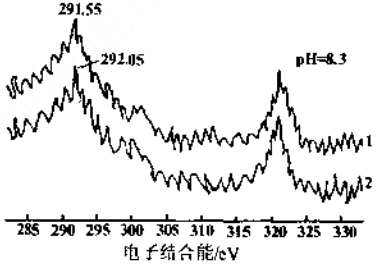


图11-37 透辉石经单宁处理前后的Ca2p谱图

1. 纯透辉石；2. 单宁：2.09×10^{-4}mol/L

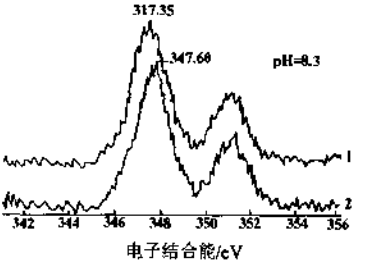


图11-38 透辉石经单宁处理前后的CaLMM谱图

1. 纯透辉石；2. 单宁：2.09×10^{-4}mol/L

地信网论坛
BBS.35001.COM

宁处理前后钙的 Auger 参数 α^* 值所取的谱图。计算采用 Gaarenstroom 等[11]改进的 Auger 参数定义公式计算。

$$\alpha^* = E_k(A) + E_b(PE) \qquad (11\text{-}10)$$

即取最强的光电子线的结合能 E_b(PE)加上最尖锐的 Auger 线动能 E_k(A)作为元素给定化学态的 Auger 参数值 α^*，α^* 是与荷电、功函和射线源无关的化学位移量，且总是正值。计算结果如表 11-9 所示。

表 11-9　不同试样的 X 射线光电子能谱表面分析数据

试样及处理方法	CaLMM E_k(A)/eV	Ca2p E_b(PE)/eV	α^*/eV	$\Delta\alpha^*$/eV
硅灰石纯矿物	291.55	347.00	638.55	0.55
硅灰石＋单宁*	291.85	347.25	639.10	
透辉石纯矿物	291.55	347.25	638.90	0.75
透辉石＋单宁*	292.05	347.60	639.65	

* pH=8.3，单宁：2.09×10^{-4}mol/L。

计算结果表明，经单宁处理后，硅灰石和透辉石表面钙的 Auger 参数 α^* 均发生了变化，由于系统测试误差不大于 0.1eV，说明单宁可以在两种矿物表面产生化学吸附；同时看出，透辉石表面钙的 Auger 参数变化量(0.75eV)大于硅灰石表面钙的 Auger 参数变化量(0.55eV)，表明单宁更容易在透辉石表面发生吸附。这与价电子线研究的结果是一致的。另外，借助表 11-9 给出的硅灰石和透辉石单矿物表面 Ca_{2p} 的结合能，可以从本质上解释为什么单宁容易吸附在透辉石表面上而不容易在硅灰石表面上吸附。因为透辉石表面 Ca_{2p} 的结合能(347.35eV)大于硅灰石表面 Ca_{2p} 的结合能(347.00eV)，说明透辉石表面上 Ca^{2+} 比硅灰石表面上 Ca^{2+} 具有更高的氧化态。而对同一元素来说，氧化态高的离子比氧化态低的离子具有较强的酸度，故透辉石表面上的 Ca^{2+} 的酸度比硅灰石表面上的 Ca^{2+} 为硬。根据 Pearson 的硬软酸碱(HSAB)原则[12]，单宁中硬碱基团 —OH 和水解而成的碱性基团—COOH 更

地信网论坛
BBS.35001.COM

容易与透辉石表面的 Ca^{2+} 结合，形成稳定的络合物，而不易与硅灰石表面上的 Ca^{2+} 络合，即使发生，也形成不了较稳定的络合物。故单宁在硅灰石和透辉石表面具有不同的吸附特性，导致单宁选择性抑制透辉石。

张琪等[13]运用 X 射线光电子能谱研究了油酸钠浮选体系中 Fe^{3+} 对 Al^{3+} 活化微斜长石产生屏蔽的机理。微斜长石表面 Al^{3+} 的化学活性在 Fe^{3+} 加入前后的变化如图 11-39、图 11-40 所示。可

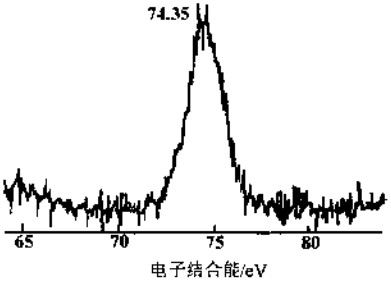


图 11-39 Al^{3+} 活化后的微斜长石表面 Al2p 电子的窄区扫描

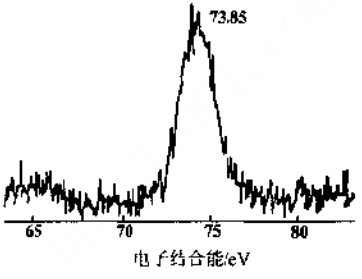


图 11-40 Al^{3+}，Fe^{3+} 活化后的微斜长石表面 Al2p 电子的窄区扫描

见，Al2p 电子结合能在 Fe^{3+} 加入前后的变化，即化学位移 $\Delta E = 73.85 - 74.35 = -0.50(eV)$，说明 Fe^{3+} 的加入使 Al2p 电子的结合能降低了 0.5eV，由于系统测试误差不大于 0.1eV，说明 Fe^{3+} 使矿物表面 Al2p 的化学环境发生了变化，加入 Fe^{3+} 之前的 Al^{3+} 具有更高的化学活性，易于跟油酸钠捕收剂作用，而 Fe^{3+} 的加入使其化学活性降低。Al^{3+}、Fe^{3+} 同时加入就造成了竞争吸附的效应，从而对夕线石、微斜长石的活化作用产生了明显的选择性，这就是 Fe^{3+} 对 Al^{3+} 活化微斜长石作用产生屏蔽效应的根本原因。

刘亚川[14]对油酸钠在石英和长石表面的吸附作用进行了 X 射线光电子能谱分析。油酸钠作用后的石英表面的 Si、C、O 的主峰结合能测试结果见表 11-10。

从表中结果可知，当入射角降至 10°时，C 才开始出现双峰，且吸附 C 的峰值很小，说明油酸在石英表面的吸附层极薄；当入射

地信网论坛
BBS.35001.COM

角为5°时，基底C峰仍很强，表明油酸的吸附面积也很小。因为若吸附面积较大，在小角度下激发的光电子应主要从吸附层透过，吸附层的信息应较强；反之，吸附层的信息则很弱；Si、O存在两种状态：即晶格中的Si、O和化学环境改变后的Si、O。Si化学环境改变是由于与之结合的元素种类有了改变，认为油酸羰基上的氧原子与石英表面的活性硅原子形成了某种程度的键合；小角度下晶格中Si峰的存在说明吸附油酸的数量极少，油酸离子的吸附仍是其主要的吸附方式；O峰出现分裂，可能是与之相连的Si的化学环境变化，加强了对O的外层电子的吸附所致。

表11-10　油酸钠作用后石英表面的XPS分析结果

入射角/°	结合能/eV					
	Si峰1	Si峰2	C峰1	C峰2	O峰1	O峰2
90		113.47		294.96		542.84
80		113.47		295.23		
35		113.37		294.85		542.76
20		113.57		295.08		
10	110.35	113.57	292.54	294.45	539.65	543.07
5	存在	存在	293.57	存在		

油酸钠作用后长石表面的Si、C、O、Al主峰结合能随光电子入射角的变化情况如表11-11所示。从表11-11的结果可知，当入射角降至70°时，吸附C峰即开始出现，这说明油酸在长石表面吸附层较厚；随着入射角的减小，吸附C峰逐渐增强，当入射角为30°时，吸附C峰的强度便超过基底C峰，表明油酸钠在长石表面的覆盖程度也较高；对比入射角为90°和35°两种情况下Al、Si、O的峰位，发现油酸钠作用后引起这三种原子的结合能均向低能位移动，Al能位的变化是由于与油酸根离子产生化学作用引起的，Si、O的能位变化是由于与油酸产生键合和邻近原子化学环境变化而致，另外Al能位的变化也影响Si、O能位。长石表面的Si、O

地信网论坛
BBS.35001.COM

能位只有一种状态，说明大部分 Si、O 的化学环境均受到油酸吸附的影响，因此油酸吸附层较厚，吸附量也较大。

表 11-11　油酸钠作用后长石表面的 XPS 分析结果

入射角/°	结合能/eV					谱峰强度	
	Si 峰	O 峰	C 峰 1	C 峰 2	Al 峰	C 峰 1	C 峰 2
90	108.37	537.66		288.89	79.95		
80				288.89			
70			284.67	288.05		111	705
50			284.67	288.59		251	562
35			284.62	288.54	78.24		
30	106.56	535.85	284.67	288.59		396	263

另外，刘亚川还对十二胺盐酸盐作用后的石英和长石表面进行了 XPS 分析。表 11-12 为十二胺盐酸盐作用后的石英表面的 XPS 分析结果。从表中可见，当入射角为 30° 时，吸附 C 峰开始出现，当入射角为 20° 时，吸附 C 峰超过基底 C 峰，这表明石英表面的胺吸附层厚度不大，要特别说明的是，在进行 XPS 测试过程中观察到吸附的十二胺有解吸现象，当测试刚开始时，吸附 C 峰在 90° 时曾经出现，但随着测试的进行吸附 C 峰强度逐渐减弱，以致在 90°～40° 的入射角区间内进行的测试未能收集到 C 峰谱。显然这是由于部分吸附胺的吸附强度不高，在超真空中被解吸所致；当入射角为 20° 时，Si、O 谱峰产生了分裂，且分裂能高达 4～5eV，这表明石英表面的 Si、O 存在着两种状态：一种是晶格中的 Si、O，一种是与十二胺作用后的 Si、O。Si、O 的能位变化说明它们的化学环境发生了改变。Si、O 能位变化的原因是石英表面的活性硅及活性氧与胺起了某种络合反应。因为溶液中的胺离子或胺分子上的 N 原子可以作为配位体提供孤对电子，与石英断面上因 Si—O 键断裂而具有空轨道的 Si 或 O 离子作用，形成稳定的配位键而吸附于石英表面。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 11-12　十二胺盐酸盐作用后的石英表面的 XPS 分析结果

入射角/°	结合能/eV						谱峰强度	
	Si 峰 1	Si 峰 2	C 峰 1	C 峰 2	O 峰 1	O 峰 2	C 峰 1	C 峰 2
90		112.06		293.96		541.24		
60				293.42				
50				293.12				
40				292.96				
30			288.74	293.12			313	833
20	107.44	111.76	289.35	292.81	536.91	541.24	282	264

与十二胺盐酸盐作用后长石表面的 Si、O、C、Al 元素的能峰结合能随光电子入射角的变化，如表 11-13 所示。从表中结果可知，当入射角为 90° 时，吸附 C 峰（C 峰 1）就已经出现，但 288.44eV 处的基底 C 峰是最强峰，强度为 655，284.92eV 处的吸附 C 峰的强度仅为 82，是一小峰。随着入射角减小，检测深度变浅，表面吸附层发出的光电子信号增强，吸附碳 C 逐渐增大，当入射角为 70° 时，吸附 C 峰已远远超过了基底 C 峰，说明在该位置测得的信号大部分来自于矿物表面的胺吸附层。当入射角为 60° 时，基底 C 峰消失，仅有吸附 C 峰的单峰出现，此时的信号完全来自吸附层。由此可见，长石表面的吸附层厚度远大于石英表面，在测试过程中没有发现长石表面的十二胺吸附层有解吸现象，这表明其吸附强度高于石英表面的吸附层，其原因是长石表面的 Al、O 比石英表面的 Si、O 具有更高的化学活性，更易于胺分子和离子作用形成配位键。从表 11-13 中也可看出，在十二胺作用后长石表面

表 11-13　十二胺盐酸盐作用后长石表面的 XPS 分析结果

入射角/°	结合能/eV					谱峰强度	
	Si 能峰	C 峰 1	C 峰 2	O 能峰	Al 能峰	C 峰 1	C 峰 2
90	106.56	284.92	288.44	535.65	75.24	82	655
80	106.36	284.82	288.34	535.75	75.24	434	582
70	106.06	284.82	287.84	535.00	75.26	712	343
60		285.03	消失				
50	104.85	285.23	消失	533.20	75.13		

地信网论坛
BBS.35001.COM

的 Si、O、Al 的能峰不和石英表面的 Si、O 一样产生分裂，而是出现位移，这说明与十二胺作用的 Si、O、Al 在表面占有极大比例，因此，以络合方式吸附的胺数量越大，吸附层的吸附强度越高。

刘亚川还根据 X 射线光电子能谱的角分辨法原理，提出了一种浮选药剂在矿物表面吸附层厚度计算的新方法。对于一定厚度的吸附层，计算公式为：

$$d = \frac{\ln\left(\frac{H}{\sin\theta_2}\right) - \ln\left(\frac{W}{\sin\theta_1}\right)}{\frac{1}{\lambda\sin\theta_1} - \frac{1}{\lambda\sin\theta_2}} \tag{11-11}$$

式中 d 为药剂覆盖层厚度(0.1nm)，θ_1，θ_2 为光电子入射角，λ 为光电子平均自由程(0.1nm)，$H = I_{S2}^{d}/I_{O2}^{d}$，$W = I_{S1}^{d}/I_{O1}^{d}$，$I_S^d$ 为覆盖层厚度为 d 时基底中特征原子的初始光电子强度，I_O^d 为覆盖层厚度为 d 时覆盖层中特征原子的初始光电子强度。

如果吸附层厚度足够大，使得在某一角度下，XPS 分析的信息刚好完全来自于吸附层(即基底中特征原子的谱峰完全消失)，此时类似于固体表面没有覆盖的情况，可用下式计算吸附层厚度：

$$d = 3\lambda\sin\theta \tag{11-12}$$

如果吸附层太薄，XPS 测试无法获得覆盖层中特征原子的峰强信息，计算无法进行。

光电子的平均自由程计算公式为：

$$\lambda = 49E^{-2} + 0.11E^{1/2} \tag{11-13}$$

式中 E 为特征原子的光电子动能，该值符合爱因斯坦光电子发射定律：

$$E = h\nu - E_B \tag{11-14}$$

式中 $h\nu$ 为激发靶源的光子能量，E_B 为特征原子的电子结合能。

根据表11-11的测试结果，采用以上公式可求出油酸钠在长石表面的吸附层厚度 d 为 2.039nm，表明油酸钠在长石表面吸附层厚度不是一个分子层(油酸分子长约为 2.38nm)。从表 11-10 可知石英表面吸附 C 峰在光电子入射角降到 10° 时才出现，说明其表

地信网论坛
BBS.35001.COM

面油酸钠吸附层极薄，计算其厚度没有实际意义。根据表11-12、表11-13的测试结果，可计算出十二胺在石英表面的残余（在超真空中被解吸后）的吸附层厚度为1.220nm，表明十二胺在石英表面的残余吸附层厚度不足一个分子层厚（十二胺分子长约1.72nm）；十二胺在长石表面的吸附层厚度为4.404nm，超过了十二胺两个分子层厚度。

呼振峰[15]借助于X射线光电子能谱研究了蛇纹石、橄榄石等硅酸盐矿物的表面特性，及其与调整剂和捕收剂的作用。研究表明，蛇纹石表面主要元素相对浓度从大到小的顺序是：O(45.04%)>Mg(20.76%)>Si(16.22%)>Al(15.19%)。此外，矿物表面含有少量的Fe和Ni，微量的Ca和Cu。经含Cu^{2+}的溶液作用后，矿物表面吸附了较多量的Cu；当含Ni^{2+}的溶液作用后，矿物表面吸附了较多量的Ni，当用丁基黄药浮选时，原本不易浮的硅酸盐矿物变得易浮，足见Cu^{2+}、Ni^{2+}的活化作用。当用X射线溅射剥离法对矿物进行剖面分析时，所测得的XPS光谱表明，蛇纹石和橄榄石对Cu^{2+}和Ni^{2+}的化学吸附产物厚度不足3nm。经酒石酸和柠檬酸作用后的XPS能谱分析表明，这类有机络合剂可与矿物表面的Mg、Ni、Cu等阳离子作用，使阳离子在矿物表面吸附浓度下降，也可以使矿物表面吸附的Cu、Ni羟基络合物解吸下来，从而解除了在铜镍硫化矿浮选时对蛇纹石和橄榄石无益的活化作用。

11.2 俄歇电子能谱分析(AES)

当用X射线激发原子时，原子内层电子被电离产生一个空位后，其他能量较高轨道的电子跳下来补充这个空位，同时释放出能量而使核外其他电子电离，这样电离（激发）出的电子是由Auger首先发现的，称为Auger（俄歇）电子[16]。图11-41表示了俄歇电子产生的过程。俄歇电子的能量与激发源的能量无关，改变X射线光源时，光电子能量会改变，但俄歇电子能量不变，利用这一点可

地信网论坛
BBS.35001.COM

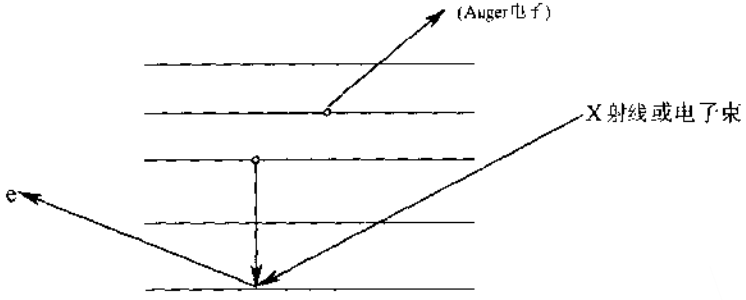


图 11-41　俄歇电子产生过程

以区别俄歇电子峰和光电子峰。这种俄歇电子可由 X 射线光激发样品产生，也可由电子束激发样品产生。A^{+*}代表电离掉某一分子轨道的一个电子的分子离子，它可能处于某种振动激发态。其激发过程可用下式表示：

$$A + h\nu \longrightarrow A^{+*} + e \qquad (11\text{-}15)$$

$$A + e \longrightarrow A^{+*} + 2e \qquad (11\text{-}16)$$

这种有内层电子空位的激发态离子 A^{+*}可进一步产生俄歇电子

$$A^{+*} \longrightarrow A^{2+*} + e \qquad (11\text{-}17)$$

俄歇电子的能量取决于一价激发态离子 A^{+*}和二价激发态离子 A^{2+*}的能量差，与激发源无关。除 H、He 外，几乎所有元素都可产生特征的俄歇电子峰，此俄歇电子峰可作为元素定性分析的依据。轻元素产生俄歇电子的概率比重元素大，因而分析的灵敏度相对较高。

总之，所谓俄歇电子能谱法就是用具有一定能量的电子束(或 X 射线)激发样品，测量二次电子中的那些与入射电子能量无关，但本身具有确定能量的俄歇电子峰并以此为基础的分析方法。俄歇电子的能量只与所发生的俄歇跃迁过程有关，因此它的能量具有特征性，可根据特征性的俄歇电子峰进行定性分析。俄歇电流近似地正比于被激发的原子数目，据此可进行定量分析。俄歇电子的

地信网论坛
BBS.35001.COM

能量是各元素所特有的，将测出的俄歇电子能量（俄歇峰），对照已知的谱表，即可确定样品成分。

实际上俄歇电子能谱多是用电子枪作为激发源，这样可以得到较强的俄歇电子信号。电子枪发射的电子束可以聚焦在很微小区域，因而可作微区（<500nm）的组分分析。电子束也可逐点扫描，得到样品表面各部位的成分变化情况，这称为扫描俄歇电子能谱（SAM）。

俄歇电子在逸出固体表面时，有可能产生不连续的能量损失，造成在主峰的低动能端产生伴峰。这类峰与入射电子的能量有关，产生机理也很复杂。有的由于入射电子引起内壳层电子电离而产生伴峰（电离损失峰）；有的是入射电子与固体相互作用时，固体（例如硅、铝、镁和碱土金属）表面结合得较弱的价电子产生类似等离子体振荡激发损失了能量而形成的伴峰（等离子伴峰）；有时，由于入射电子不止一次激发价电子，使其损失的能不一样，因此常形成一群等离子伴峰。

原子化学环境的改变常引起俄歇能谱的结构变化。如当原子发生电荷转移（如价态变化）引起内壳层能级移动，俄歇峰产生化学位移。实验中测得的俄歇位移可从不到 1eV 一直到 20eV 以上；价电子谱直接反映了价电子的变化，它不仅是能量的位移，而且由于新的化学键（或带结构）形成时电子的重排，造成了谱图形状的改变；不同的化学环境造成不同的等离子激发也造成俄歇能谱结构变化。根据化学环境所提供的信息，可以对表面物质的状态进行分析。

俄歇电子能谱与 X 射线光电子能谱一样是一种表面分析方法，其信息深度取决于俄歇电子的逸出深度。逸出深度等于电子平均自由程。对于能量是 50～200eV 范围内的俄歇电子，平均自由程大约是 0.4～2nm。逸出深度与俄歇电子的能量及样品材料有关。当配合以离子侵蚀（刻蚀）技术，即用氩离子枪轰击样品表面时，可实现逐层剥离，与此同时进行俄歇或 X 射线光电子能谱分析，可以了解样品由表到里各层的成分变化情况。这称为纵剖面测

地信网论坛
BBS.35001.COM

定(Depth profiling)。

俄歇电子能谱法用于硅酸盐矿物浮选研究时，主要是用来作矿物的表面分析。通过对原本的矿物表面、经外来金属离子或其他药剂作用后的矿物表面分析，可以判断在浮选过程中矿物活化、去活、抑制、解抑的机理。

作者在对包头白云鄂博霓石的矿物晶体化学和浮选行为的研究中，曾使用过俄歇能谱分析法[17,18]，所用的仪器是 TAMP-10 型(日本 JEOL 公司产)俄歇显微探针。从矿物晶体结构分析已知，作为单链状硅酸盐矿物霓石(亦称钠辉石，$NaFe[Si_2O_6]$)，Na 在 M_2 位置，Fe 在 M_1 位置，由于 Na—O 键比 Fe—O 键和 Si—O 键弱得多，因此矿物破碎时 Na—O 键断裂较多，当垂直 c 轴断裂时，又产生 Si—O 键断裂，而 Fe 的暴露将很少。为了对晶体化学分析和浮选试验结果作出有说服力的解释，分别对纯净的细晶霓石颗粒的柱面、端面，粗晶霓石的柱面，铁球磨机湿磨霓石的柱面，铁球磨机湿磨后再经洒石酸处理后的霓石柱面进行测定，所得的俄歇能谱如图 11-42～图 11-46 所示。

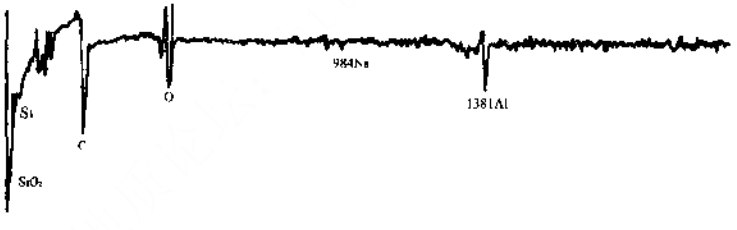


图 11-42　细晶霓石柱面的俄歇电子能谱

分析结果表明：

1) 细晶霓石和粗晶霓石表面主要元素中氧占绝大多数，其余有少量的钠、铁和硅。

2) 霓石柱面和端面特性差异较大，端面含铁，柱面含铁极少，甚至没发现铁。

3) 细晶霓石表面含钠低，因表面部分 Na^+ 已溶于水(预先用

地信网论坛
BBS.35001.COM

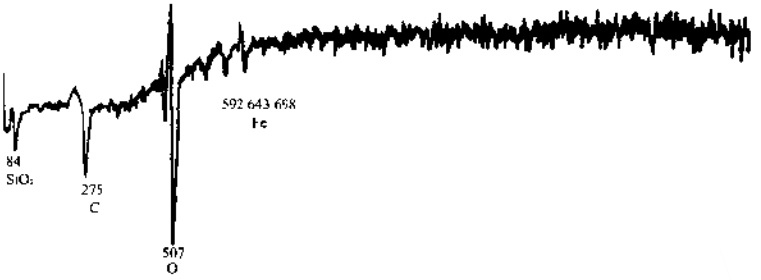


图 11-43　细晶霓石端面的俄歇电子能谱

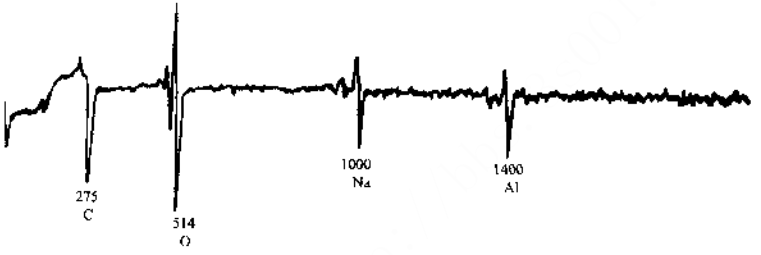


图 11-44　粗晶霓石柱面的俄歇电子能谱

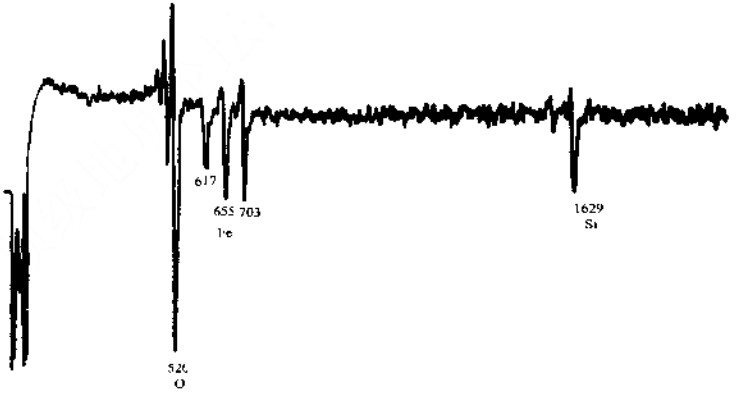


图 11-45　细晶霓石经铁球磨机湿磨后柱面的俄歇电子能谱

水处理过)，粗晶霓石没经水处理，含钠高。

地信网论坛
BBS.35001.COM

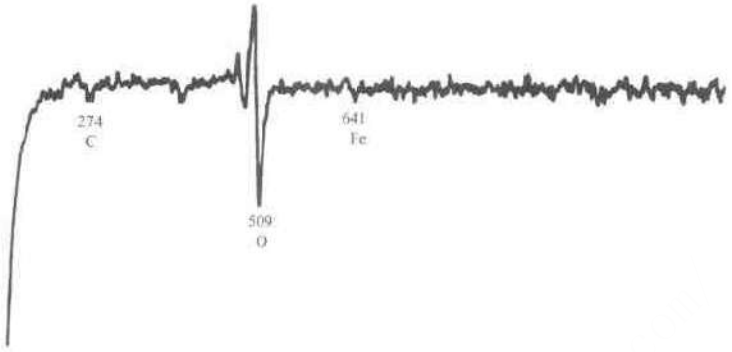


图 11-46　湿磨的霓石经酒石酸侵蚀后柱面的俄歇电子能谱

4）霓石经铁球磨机湿磨后，表面含铁量急剧增加，其图谱与假象赤铁矿的图谱相似。

5）铁球磨机湿磨后，再经酒石酸处理过的霓石，表面含铁量极少，与原纯净的霓石相似。

此外，霓石表面 Fe、Na、Si 主元素扫描结果如图 11-47。从元素分布曲线上可见，霓石柱面大部分区域无 Fe，但含 Na 高，在 Fe 相对高的部位，Na 含量很低。

以上俄歇能谱分析结果与矿物晶体结构及浮游性有良好的对

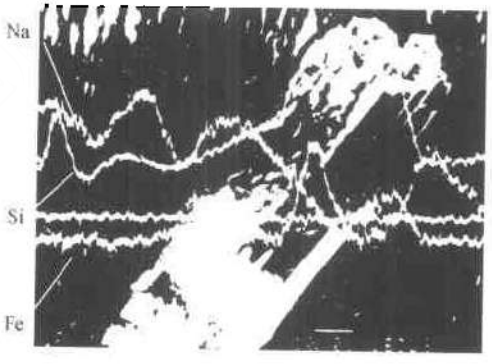


图 11-47　霓石表面 Fe、Na、Si 元素线扫描结果

地信网论坛
BBS.35001.COM

应：纯净的霓石解离后表面极少有 Fe^{3+}，缺乏高价金属阳离子的活化，当用油酸钠做捕收剂时，在广泛的 pH 值范围内不浮。当经铁球磨机湿磨后，霓石表面被铁及铁的化合物所污染，使霓石表面具有十足的铁矿物特征，当用油酸钠做捕收剂时，呈现出与铁矿物相似的良好的浮游性。当经铁球磨机湿磨后的霓石再经酒石酸处理时，因酒石酸与霓石表面固着的 Fe 侵蚀下来生成稳定的络合物存在于液相之中（已用消光曲线法证实络合物的生成与存在），于是霓石表面失去了铁的活化作用，再用油酸钠做捕收剂时，便失去了浮游性，恢复到原本纯净霓石的浮游状态。从另一方面看，因无论霓石表面是否有铁，均能键合大量的羟基，使其在广泛的 pH 值范围内表面带负电，因此当用阳离子捕收剂十二胺浮选时，霓石均可浮游。但表面有铁的霓石可浮性相对低些。

作者还对锂辉石（$LiAl[Si_2O_6]$）表面进行俄歇电子能谱分析，如图 11-48 所示。其基本特征与霓石相似。

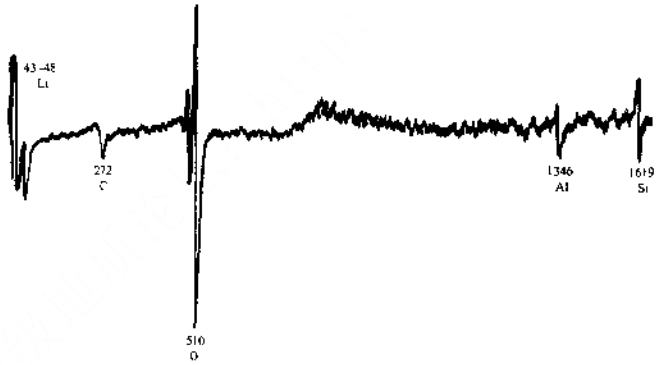


图 11-48　锂辉石的俄歇电子能谱

张忠汉[115]用俄歇电子能谱法对锂辉石和绿柱石表面进行了测定，结果表明锂辉石表面有较多的 Li^{+}，而 Al^{3+} 相对较少。由于 Li^{+} 半径大，离子电荷少，因此对阴离子捕收剂的吸附能力较小，故锂辉石用阴离子捕收剂油酸钠浮选时，可浮性较差；绿柱石解离表面暴露出较多的 Al^{3+}，Be^{2+} 也有一定的暴露，但数量相对较少，因

地信网论坛
BBS.35001.COM

此阴离子捕收剂油酸钠可以浮选绿柱石。

作为一个俄歇电子能谱纵剖面测试的例子，李长根同样在TAMP-10型俄歇显微探针上，用离子溅射法对方解石、萤石和白钨矿三种矿物进行了纵剖面分析，结果见图11-49[120]。结果表明，用磷酸盐处理过的方解石和萤石，两种矿物表面含钙的含量由内到外渐次减少，但白钨矿表面层钙的含量却没有变化，这是由于磷酸盐从方解石和萤石表面选择性溶解钙离子，因此导致方解石和萤石当用油酸钠浮选时受到抑制而不浮，但白钨矿仍可浮游，可实现选择性分离。这一例子虽然不属硅酸盐矿物浮选的范畴，但对俄歇能谱的纵剖面测定法的认识是有益的。

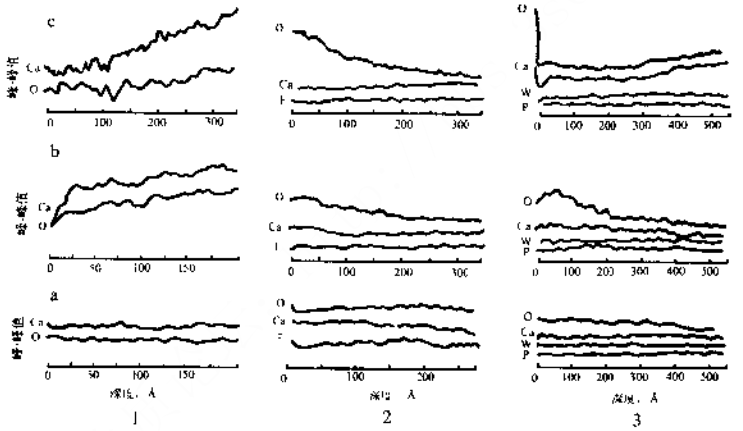


图11-49　三种矿物的纵断面深度的测试结果

1. 方解石；2. 萤石；3. 白钨矿

a. 未处理的；b. 用$Na_2P_2O_7$处理过的；c. 用$(Na_2PO_3)_6$处理过的

崔保宾等在研究金川叶蛇纹石的浮游性及药剂的抑制机理时，应用了俄歇电子能谱技术，其测试结果见图11-50[121]。在研究中发现，六偏磷酸钠[$(NaPO_3)_6$]对叶蛇纹石有较明显的抑制作用。通过对六偏磷酸钠作用前后的矿样表面进行俄歇能谱分析得知，经$(NaPO_3)_6$作用后的叶蛇纹石表面P明显富集，表明矿物表

地信网论坛
BBS.35001.COM

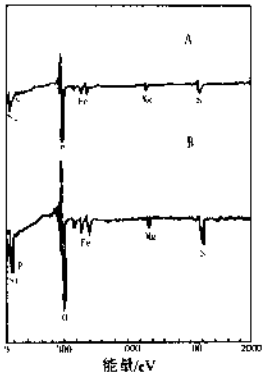


图 11.50 叶蛇纹石的俄歇电子能谱
A. 没加六偏磷酸钠；B. 六偏磷酸钠作用后

面吸附了六偏磷酸钠，而不是将矿物表面的阳离子络合溶解转入液相。经对液相离子成分分析及淋洗水的分析证明$(NaPO_3)_6$在矿物表面吸附牢固，其结果与俄歇能谱分析结论相符。从而查明了$(NaPO_3)_6$对叶蛇纹石的抑制机理。

11.3 穆斯堡尔谱分析

1957年德国青年物理学家穆斯堡尔(Mössbauer)在研究[191]In核的γ射线共振吸收时，发现了无反冲能量损失的原子核的γ射线共振吸收现象，此称穆斯堡尔效应。以此为原理形成了穆斯堡尔谱学分析[16,22,23,24]。

由光谱学得知，如果某种原子由激发态跃迁到基态发出某种频率的光，经过同样的原子时，就可以使原子由基态跃迁到激发态，产生光的吸收，这称为共振吸收。原子核也是有能级结构的，原子核衰变可发出γ射线，如果γ射线是由核的某个激发态变为基态时所发出的，当它通过同样的原子核时，也可以使这种原子核由基态跃迁到激发态，产生γ射线的"共振吸收"。因为存在一个"反冲能量"远远超过了谱线的"自然宽度"，并受多普勒效应的影响，

地信网论坛
BBS.35001.COM

实际上核的γ射线共振吸收很难观察到。

原子发射光子可产生反冲作用。根据动量守恒原理，原子本身将受到一个数值相等、方向相反的反冲动量。对于普通光而言，由于光子能量很小，反冲能量也很小，因此反冲能量对谱线位置的影响可忽略不计。因此，原子发射的光子很容易观察到共振吸收。但对于γ射线而言，情况大不相同。由于γ射线能量很大，动量和反冲动量大，反冲能量也大，反冲能量比谱线自然宽度大得多，发射谱线和吸收谱线的位置相差甚远，故观察不到γ射线的共振吸收。

为了观察γ射线的共振吸收，早期曾借助于多普勒效应实现γ射线共振吸收，例如可将γ射线源或接受体做高速运动，借助于多普勒效应使谱线位移，发生峰的部分重叠，或者是将γ射线源或吸收体加热到高温，使原子的热运动平均动能大大增加，热运动速度绝对值大大增加，使谱线加宽。运动温度引起的多普勒加宽，随温度的增高而加宽，因此在高温下可观察到弱的γ射线共振吸收。

在低温条件下(例如 T 左右～88K)，γ射线共振吸收却能大大增强。这是因为低温状态下原子受整个晶格的束缚增强，当原子核发射和吸收γ射线时，不同程度地牵动整个晶格，使原有的反冲能量由一个原子变为整个晶格来承担，因此，反冲动能大大降低，使发射谱线和吸收谱线可很好地重叠，实现γ射线的共振吸收，如图 11-51 所示。因此，无反冲γ射线共振吸收的检测灵敏度和分辨率很高。

根据量子力学理论，γ射线的发射和吸收可有反冲也可无反冲。无反冲γ射线的发射和吸收是以一定概率发生的，温度越低，发生的概率也越大，此外还与核的性质及环境有关。不同的物质，观察到的穆斯堡尔效应所需的温度不同。^{57}Fe 和 ^{119}Sn 核在室温下就可以观察到穆斯堡尔效应，因此是目前研究得最多和应用最多的元素。其余的穆斯堡尔效应大多在低温下才能观测到，目前观察到穆斯堡尔效应的有四十多个元素。

穆斯堡尔参数主要有化学位移(又称同质异能移)、四极矩分裂和磁超精细分裂。

地信网论坛
BBS.35001.COM

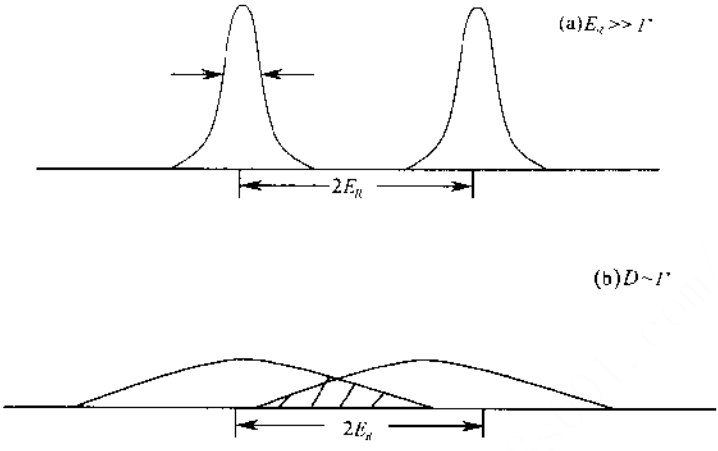


图 11-51 γ射线发射和吸收谱线的重叠情况
(a)反冲使谱线分开；(b) 多普勒加宽使谱线部分重叠

化学位移是指穆斯堡尔谱线的中心点相对于零速度(或相对于某个参照速度)的位移。通常以符号 δ 表示。如果以 R 表示原子核的半径，则核基态半径 $R_{基}$ 和核激发态半径 $R_{激}$ 往往不同，化学位移可如下表示[16]：

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Ze^2 [|\Psi_{吸}(0)|^2 - |\Psi_{源}(0)|^2][R_{激}^2 - R_{基}^2] \quad (11\text{-}18)$$

式中 Ze 代表核电荷，$|\Psi(0)|^2$ 代表电子云在核内区域密度。

上式表明化学位移取决于基态、激发态的核半径平方差和放射源、吸收体在核位置的电子云密度。对于一定核而言，$(R_{激}^2 - R_{基}^2)$是一定的，如果放射源和吸收体的化学状态完全相同，则$\Psi_{吸}(0) = \Psi_{源}(0)$，化学位移 $\delta = 0$ (放射源和吸收体温度相同条件下)，如果放射源和吸收体的化学状态有差异，成键情况不同，$\delta \neq 0$，由于原子中的 p、d、f 的电子在核位置 $\Psi = 0$，只有 s 电子在核位置$\Psi \neq 0$，因此，δ 表明了 s 电子与核激发态和基态中不同的核电荷分布相互作用的结果。原子核位置上 s 电子密度不同，反映了原子的价态和成键情况的变化。因此根据穆斯堡尔谱的化学位移可

地信网论坛
BBS.35001.COM

了解原子的价态和成键情况。例如黄铜矿中的 Fe 可二价或三价，通过化学位移测定证实是三价而非二价，因此可定为黄铜矿为 $Cu^{2+}Fe^{3+}S_2^{2-}$。

四极矩分裂是核极矩与核位置的电场梯度相互作用产生的核能级分裂。

当原子核自旋量子数 $I>1/2$ 的核时，核电荷分布不是球对称的。这种非球对称的核电荷分布可以用一个叫核四极矩 Q 的物理量来衡量。没有核四极矩的核，电荷球型分布 $Q=0$，有核四极矩的核，核电荷分布绕自旋轴呈长椭球形，$Q>0$。当 $Q<0$ 时，核电荷分布呈扁椭球形。核四极矩的绝对值越大，表明核电荷偏离球对称分布就越大。在均匀电场中，核的能量与取向无关。在非均匀电场中，核四极矩与核位置的电场梯度相互作用就产生核能级分裂。只要核周围的电场（由外电子云和配位体构成）对称性低于立方对称性，在核上就有电场梯度，就可观察到四极矩分裂。可见，用四极矩分裂可以了解核周围成键的情况和对称性。

核磁矩和磁场相互作用可使核磁能级分裂，使穆斯堡尔谱线增多，此现象称为磁超精细分裂，简称磁分裂。这里说的磁场可以是外加磁场，也可以是原子分子或晶格内部的磁场。根据磁分裂的大小，可以了解在核位置有效磁场的大小。

穆斯堡尔谱的测量仪器原理见图 11-52[13]。它包括放射源，探测射线穿过样品（吸收体）后的 γ 射线光子的探测系统，记录数据处理系统，以及保证放射源与吸收体之间产生相对运动的驱动装置。测量中使用的放射源中辐射的 γ 射线的核必须与被研究的元素相同，亦即研究不同的元素必须用不同的放射源。

穆斯堡尔谱用振动子移动放射源，使其与样品产生相对运动。振动速度可用激光干涉仪来进行精确标定，一般采用已知标准物质进行速度校正。探测器通常用极薄的（0.6～1mm）NaI 闪烁晶体，也有使用正比计数管探测器的，再用多道脉冲分析器将不同速度区内得到的光子计数分别记入不同道位中。为了要在每个道内得到足够的统计计数，需要几个小时乃至几天的连续测量。测得的

地信网论坛
BBS.35001.COM

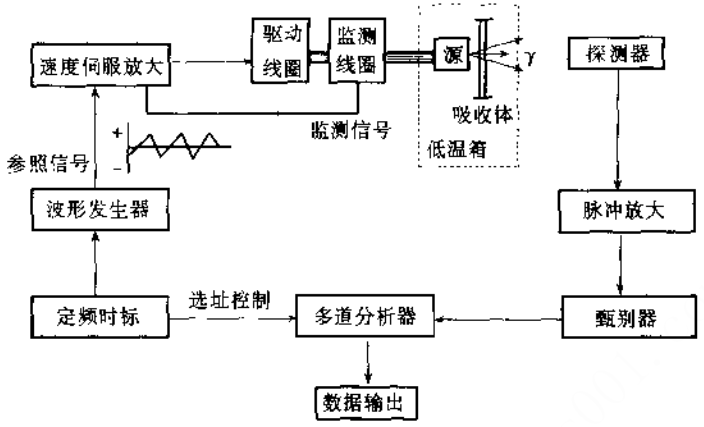


图 11-52　穆斯堡尔谱仪原理图

谱需用计算机对谱图进行分解。

穆斯堡尔谱学在硅酸盐矿物和浮选领域的研究，多是确定在矿物晶体结构中铁的价态和 Fe^{3+}、Fe^{2+} 在矿物晶格中的位置[16,23,24]，从而进一步分析 Fe 的配位特性和 Fe—O 键的特点，这直接影响矿物破碎时的解离特性及矿物颗粒表面特性。

在大部分 Mg- Fe 造岩硅酸盐中，Fe^{2+} 的化学位移（又称同质异能位移）通常为（1.20±0.10）mm/s（相对于不锈钢），而 Fe^{3+} 通常是（0.50±0.10）mm/s。这些值对于基本上为离子性的化合物来说是典型的，它们也接近于在其他氧的化合物中的化学位移值。对于硅酸盐中的铁，四极分裂值总是相当大的：对 Fe^{2+}，其数量级为 1.50～2.50mm/s（在石榴子石中，观测到 Fe^{2+} 的四极分裂值增至最大，达 3.5mm/s），对 Fe^{3+}，其数值在 0.50～1.0mm/s 左右（在绿帘石中达到 2.45mm/s），这与低对称的硅酸盐中的电场较大的各向异性相对应。

选择一些有代表性的富铁硅酸盐矿物，使每种矿物中铁以单个价态存在（例如 Fe^{2+} 或 Fe^{3+}），并且占据在一种结晶学等效位置

地信网论坛
BBS.35001.COM

上，就可以根据这些矿物的穆斯堡尔谱，确定穆斯堡尔参数和铁的价态及配位位置之间的关系。

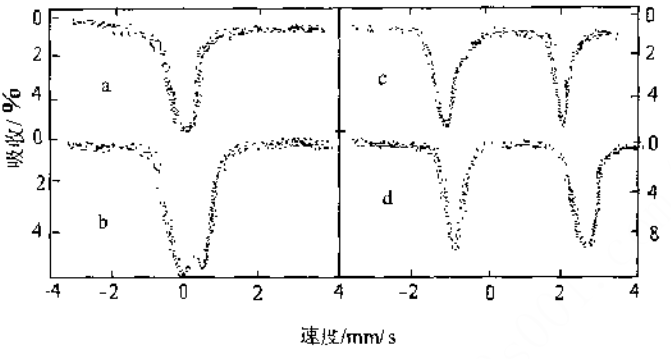


图 11-53 铁离子占据单一类型配位位置的四种富铁硅酸盐的室温穆斯堡尔谱

(a)铁叶蜡石；(b)铁金云母；(c)铁滑石；(d)铁铝石榴子石

图 11-53 为四个典型富铁硅酸盐矿物的穆斯堡尔谱。铁叶蜡石是富 Fe^{3+} 的层状硅酸盐矿物，化学式为 $Fe_2^{3+}Si_4O_{10}(OH)_2$，其中 Fe 和 Si 离子分别占据八面体和四面体位置。铁叶蜡石的化学位移和四极分裂参数分别为 $\delta=0.36$mm/s 和 $Q=0.18$mm/s，其线宽 $\Gamma=0.24$mm/s。叶蜡石八面体层包含着共边的八面体，它被夹在两层角顶向内的四面体之间。两个氧和两个羟基（OH）配位于 Fe^{3+}，形成反式和顺式两种类型的对称，称 M_1 和 M_2 位置，其中 M_2 位置的数目是 M_1 的 2 倍。金属阳离子填充 2/3 的八面体位置，在理想结构中，M_1 位置是空着的，金属阳离子只占据 M_2 位置。图 11-53 中（a）所示的铁叶蜡石中，几乎所有的 Fe^{3+} 都占据 M_2 位置，形成穆斯堡尔谱的主吸收峰，此外，只有微量 Fe^{3+} 占据 M_1 和四面体位置，形成了主吸收峰右边和左边的弱吸收。铁金云母是特意合成的，化学式为 $KMg_3(Fe^{3+}Si_3)O_{10}(OH)_2$，为 2∶1 层状硅酸盐，$Fe^{3+}$ 占据 1/4 的四面体位置，它的化学位移的四极分裂参数分别为 $\delta=0.17$mm/s 和 $Q=0.50$mm/s，可见四次配位

地信网论坛
BBS.35001.COM

位置上 Fe^{3+} 的化学位移低于六次配位位置。铁滑石，化学式为 $Fe_3^{2+}Si_4O_{10}(OH)_2$，为 2∶1 的三八面体层状硅酸盐矿物，其中 Fe^{2+} 占据八面体位置，Si 离子占据四面体位置，它的穆斯堡尔谱包括一个 Fe^{2+} 四极双峰，如图 11-53(c)所示，其化学位移和四极分裂参数分别为 δ −1.15mm/s和 Q=2.75mm/s，但从谱上可见微量 Fe^{3+} 形成的微弱吸收。对于位于八配位的 Fe^{2+} 来说，典型的例子是铁铝石榴子石，其一般化学式为 $X_3Y_2Z_3O_{12}$，它的结构包含着共边的畸变立体、八面体和四面体。一般来说，Z 是 Si 离子。在铁铝石榴子石中，Y 和 X 分别为 Al^{3+} 和 Fe^{2+}。它的化学位移和四极分裂参数分别为 δ=1.29mm/s 和 Q=3.53mm/s，如图 11-53(d)所示。与八面体 Fe^{2+} 相比，其同质异能位移的值要高 0.2mm/s。在很少的情况下，Fe^{2+} 位于少于六次配位的位置。

作者研究包头白云鄂博矿霓石的浮选工艺特性时[17]，曾将霓石的泡沫产品(MK)、槽内产品(MX)和粗晶霓石(MCα)三种硅酸盐矿样进行了穆斯堡尔谱测试分析。所得的穆斯堡尔谱及参数如图 11-54 及表 11-14 所示。

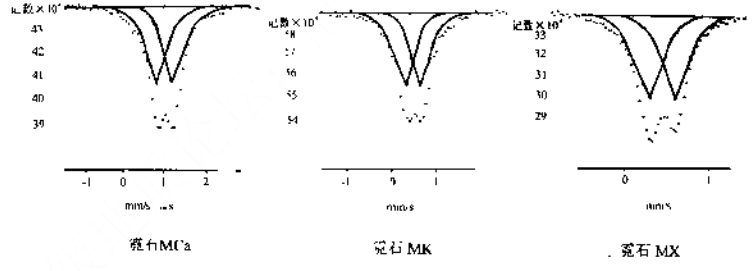


图 11-54　霓石的穆斯堡尔谱

由测定结果得知，因线宽均很小(<0.5)，说明 Fe 在三种霓石的晶体构造中只能有一套位置，即在 M_1 的位置(参看单链辉石的晶体结构图 3-13)。另外，由于化学位移(0.39～0.4)和四极分裂(0.30～0.33)都比较小，表明 Fe^{2+} 含量极少，此时 M_2 位置的阳离子主要由 Na^+ 充填(如果有 Fe^{2+}、Ca^{2+}，也应占据 M_2 位置)。铁氧

地信网论坛
BBS.35001.COM

八面体中的 M_1 位置的阳离子为 Fe^{3+}。此外还可以看出，Fe^{3+} 在三个霓石样品晶体结构中的分布无明显差异。此结果确定了包头白云鄂博霓石的 Fe 是以 Fe^{3+} 形式占据晶体结构中的 M_1 位置，与 O 形成八面体的配位，当矿物破碎时，不以 Fe—O 键断裂为主，霓石表面，特别是柱面不应暴露较多的 Fe 离子，这与浮选试验结果及俄歇电子能谱分析结果相符合。

表 11-14　三种霓石样品的穆斯堡尔参数

样品	化学位移	四极分裂	线宽
MK	0.40	0.33	0.43
MX	0.39	0.33	0.31
MCe	0.40	0.33	0.38

注：化学位移相对金属铁，化学位移、四极分裂和线宽的单位均为 mm/s。

11.4　红外光谱分析(IR)

红外光谱是指物质在红外光的照射下，引起分子的振动能级和转动能级的跃迁而产生的光谱。红外光谱属于分子光谱，分子光谱的产生与分子结构内部的能级有关。红外光谱，是一种吸收光谱，常用于结构分析和化学组成分析。可应用红外光谱于分子结构的基础研究，如确定分子的空间构型，求出化学键的力常数、键长和键角等，而且还广泛地用于化合物的定性、定量分析和化学反应的机理研究等，但应用最广的还是未知化合物的结构鉴定[25]。红外光谱法对样品的要求低(既可以是结晶质、微晶质，也可以是非晶质和高度离散的矿物)，量较少(通常为 2mg)，制样简单，并不破坏样品的结构[26]。

测试中所用的光源产生连续化的各种波长的光，通过样品后，一部分被吸收，一部分透过。经过分光器棱镜或光栅将各种波长的光分开之后，在检测器上测量出各种波长的光被吸收的多少，便得

地信网论坛 BBS.35001.COM

表 11-15　光谱区

光谱区	波长/cm	常用单位	光谱范围	波数 $\nu=\frac{1}{\lambda}$/cm	分子能级跃迁
微波	$30\sim10^{-1}$	兆周/秒—10^{6} 周/秒	$10^{3}\sim3\times10^{5}$ 兆周/秒	0.033～10	转动
远红外	$3.5\times10^{-2}\sim2.5\times10^{-3}$	$1\mu m=10^{-4}$cm	25～350μm	30～400	转动
近红外	$2.5\times10^{-3}\sim10^{-4}$	1μm	1～25μm	400～10^{4}	振动-转动
可见	$8\times10^{-5}\sim4\times10^{-5}$	1 Å $=10^{-8}$cm 1nm$=10^{-7}$cm	4000～8000 Å 400～800nm	$1.25\times10^{4}\sim2.5\times10^{4}$	电子-振动-转动
近紫外	$4\times10^{-5}\sim2\times10^{-5}$		2000～4000 Å 200～400nm	$2.5\times10^{4}\sim5\times10^{4}$	
远紫外	$2\times10^{-5}\sim10^{-5}$	1 Å	1000～2000 Å	$5\times10^{4}\sim10^{5}$	

地信网论坛
BBS.35001.COM

到吸收光谱。近年来由于计算机技术和激光技术应用于红外光谱，出现了不用分光的傅里叶变换红外光谱和可调频率的激光红外光谱，使红外光谱测量更加方便，测量的范围和精度大大提高。

分子光谱涉及由微波到紫外线很大的波长范围。不同区域起源于不同的分子内部运动。在不同区域使用的仪器技术差别很大。一般按仪器技术要求将分子光谱划分为微波、远红外、近红外、可见、近紫外、远紫外等六个区。表 11-15 列出分子光谱区的波长范围[16]。

近红外区主要用来研究分子化学键(OH、N—H 和 C—H 键)的倍频和组合频吸收；远红外区主要用于研究金属有机化合物的金属有机键振动及无机化合物的键振动，晶格振动以及分子的纯转动。大多数的有机化合物和许多无机化合物的化学键振动和基频均位于中红外区。因此在结构和组成分析中，中红外区最为常用。中红外区又划分为特征谱带区(4 000～1 333cm^{-1}，即 2.5～7.5μm)和指纹区(1 333～667cm^{-1}，即 7.5～15μm)。前者吸收峰比较稀疏，容易辨认，主要反映分子中特征基团的振动，便于基团鉴定，故也称基团频率区。对于一种含有多种结构基团的物质(分子)而言，由于基团内的键力比基团外的键力大得多，基团内的原子振动(内振动)决定了物质吸收光谱的主要特征，而基团的吸收频率主要取决于振动原子的质量和原子间的键力。虽然基团光谱还受本身对称性和环境的影响，但是，对于特定的基团，某些吸收频率总是落在一个相当稳定的范围内，在红外光谱图中，它的吸收峰波数变化范围小，不易受分子中周围其他基团的影响，能反映某一特定基团的存在，有强的吸收峰值，这种特征吸收峰带所在的波数位置还可称为特征频率(区)，它是矿物红外光谱分析的重要依据。指纹区吸收光谱复杂：有 C—X(X=C、N、O)单键的伸展振动，有种种弯曲振动，由于它们的键强度差别不大，各种弯曲振动能级差小，因此该区谱带特别密集，但能反映分子结构的细微变化。每种矿物或化合物在该区的吸收峰频度、谱带强度及形状随着成分和结构上的变化而不同，形同人的指纹，故称指纹区。总之，被吸收

地信网论坛
BBS.35001.COM

的特征频率取决于组成分子的原子质量、键力以及分子中的原子分布特点，即取决于物质的化学组成和内部结构，因此每一种矿物或化合物，作为具有一定化学组成和结构特征的同相分子，都有自己的特征吸收谱，包括谱带位置、谱带数目、带宽（形态）和强度。

红外吸收光谱图常以透过率或吸光度为纵坐标，以波长（或波数）为横坐标。波数是每厘米波的数目，用 cm^{-1} 表示，其值等于波长的倒数。

红外吸收光谱不仅能对矿物或化合物进行鉴定，而且对元素的存在形式也能提供依据。因为矿物的类质同象替代，使阳离子的质量（及电价）、离子间距和键力发生变化，导致振动发生相应变化。因此，若元素以类质同象形式进入晶格，其数量虽然很少，但也必将引起谱带的变化，使谱带规律性的位移或吸收带强度的变化；而当互相置换的元素有序分布时，则引起吸收带的分裂现象（吸收带的分裂是晶体结构对称程度降低的结果）。当然，类质同象替代越复杂，谱带的图形就越复杂；若元素以机械混入形式存在，红外光谱图则只是各种成分谱线的叠加，并不能使谱带发生规律性的位移或分裂，故根据在红外图谱中出现第二相的补充吸收带，就能判断是机械混入物及其成分（但该相的含量须到达 1% 乃至更高）。

另外，在用红外光谱分析样品时，除了可直接测定个别分子中的特殊基团外，对化合物或成分和结构的鉴定可通过与已知样品的红外光谱进行比较来进行。

总之，红外吸收光谱分析是一种应用较为广泛的研究方法和手段，其最大优点是能够以较为简单的方式提供研究物的结构和成分信息。

在硅酸盐矿物浮选中，红外光谱分析主要用来研究浮选药剂在矿物表面的吸附作用机理。下面就某些研究者在硅酸盐矿物浮选研究方面的例子来加以说明。

刘亚川[14]采用红外光谱分析研究了油酸钠和十二胺在石英和长石表面的作用产物和六偏磷酸钠作用后石英和长石的表面产

地信网论坛
BBS.35001.COM

物。图 11-55 为石英与油酸钠作用前后的红外光谱图。图中 a、b、c、d 分别为石英纯矿物、油酸、油酸钠及石英与油酸钠作用后的红外光谱。在油酸谱线上，3 002cm^{-1}和 1 378cm^{-1}处为 CH_3 的弯曲振动吸收峰；2 852cm^{-1}为 $-CH_3$ 的伸展振动吸收峰；1 465cm^{-1}处为 $-CH_2-$的弯曲振动吸收峰；1 708cm^{-1}外为油酸—C—O—基的伸展振动吸收峰。在油酸钠的谱线上，—C=O— 基的伸展振动吸收峰从油酸分子的1 708 cm^{-1}移至1 560cm^{-1}，此为油酸根的特征峰。从谱线 d 中可以看出，1 519cm^{-1}处发现了—C=O 基的伸展振动吸收峰，证明石英表面吸附了油酸离子。从谱线中还可看到，吸附态油酸的羰基伸展振动吸收峰从1 708cm^{-1}处移至1 731cm^{-1}处。这不仅表明油酸分子在吸附层中的存在，而且还表示油酸分子的吸附有氢键作用存在。氢键形成对羰基的键力学常数产生影响，而且导致其伸展振动谱向高波数漂移。图 11-56 为长石与油酸钠作用前后的红外光谱图。从谱线 c 可知，除油酸钠的各碳氢峰仍在原处出现外，在1 585cm^{-1}处出现了—C=O— 基的伸展振动吸收峰，这是油酸铝产生的特征峰。因为当油酸钠中的小原子 Na 被大原子 Al 取代后，振动频率减少，从而使—C=O—的特征波数从 1 560cm^{-1}处移至1 585cm^{-1}处。在油酸钠作用后的长石谱线上，1 585cm^{-1}的出现表明了有油酸铝的存在，即油酸根离子与长石表

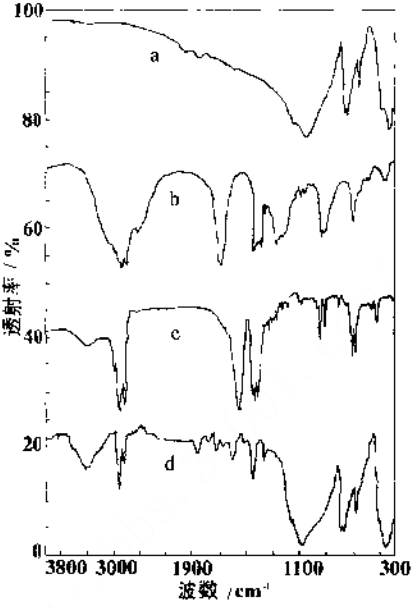


图 11-55 石英与油酸钠作用前后的红外光谱图

a. 石英单矿物；b. 油酸；c. 油酸钠；d. 油酸作用后的石英

地信网论坛
BBS.35001.COM

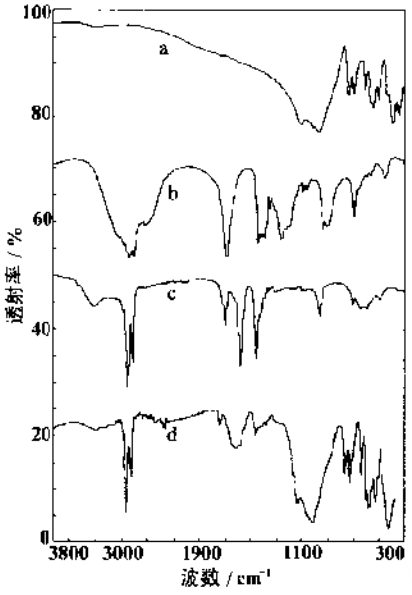


图 11-56 长石与油酸钠作用前后的红外光谱图

a. 长石单矿物；b. 油酸；c. 油酸铝；d. 油酸钠作用后的长石

面铝离子产生了化学作用。1 744cm^{-1}处为油酸羰基峰漂移而产生的，说明在长石表面亦有氢键作用引起的油酸分子吸附存在。在1 544cm^{-1}处的羰基伸展振动吸收峰表明了静电吸附油酸根的存在。即油酸在长石表面有三种吸附形式：一是油酸离子与铝离子之间的化学吸附，二是油酸离子的静电吸附，三是油酸分子的物理吸附(分子缔合与氢键作用)。图 11-57 为石英与十二胺盐酸盐作用前后的红外光谱分析结果。在十二胺谱线(谱线 b)上，3 330cm^{-1}处为胺分子的N—H 基的伸展振动吸收峰，2 849cm^{-1}和2 917cm^{-1}两处分别为—CH_3、—CH_2-的伸展振动吸收峰，1 488cm^{-1}、1 567cm^{-1}和1 648cm^{-1}三处为－NH_2的弯曲振动吸收峰。由于胺离子上 N 原子的配位数改变，十二胺盐酸盐红外光谱上 - NH_2的弯曲振动吸收峰位置发生改变，从胺分子的1 488cm^{-1}、1 567cm^{-1}、1 648cm^{-1}处分别漂移至谱线 c 上的1 467cm^{-1}、1 518cm^{-1}、1 628cm^{-1}处，且3 330cm^{-1}处的 N—H 伸展振动吸收峰消失。当石英与十二胺盐酸盐作用后，1 514cm^{-1}、1 622cm^{-1}处出现胺盐态时的—NH_2的弯曲振动吸收峰，说明在石英表面有胺离子吸附存在。1 495cm^{-1}和1 643cm^{-1}两处的吸收峰与胺分子的 NH_2在1 488cm^{-1}和1 648cm^{-1}处的弯曲振动吸收峰的位置是基本一致的。此外，在3 425cm^{-1}处的吸收峰是十二胺分

地信网论坛
BBS.35001.COM

子在3 330 cm $^{-1}$处的N－H基伸展振动吸收峰漂移所形成的，这是氢键作用的结果，这不仅说明了十二胺分子吸附的存在，而且还反映出胺分子的吸附除分子间作用外，还有氢键作用。图11-58为长石与十二胺盐酸盐作用前后的红外光谱图。在谱线d上，2 953cm^{-1}和2 923cm^{-1}处为－CH_3和--CH_2-的伸展振动吸收峰，在1 628 cm $^{-1}$、1 589cm^{-1}和1 500cm $^{-1}$处的三个谱峰与胺盐上的—NH_2弯曲振动吸收峰的位置基本一致，表明存在十二胺离子的吸附。3 410cm $^{-1}$处的谱峰为胺分子的N－H基的伸展振动吸收峰受氢键作用的影响从3 330cm^{-1}处漂移形成的。上述结果表明在吸附层的组分上，对石英和长石表面来说没有什么差异，均为胺离子和胺分子组成，但发现了胺分子在矿物表面的吸附作用除缔合作用外，还存在氢键作用。

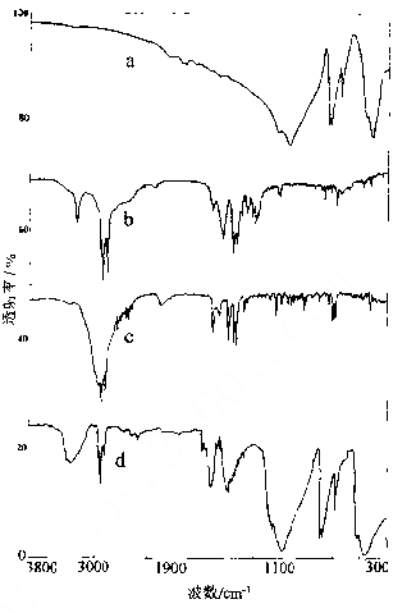


图11-57 石英与十二胺盐酸盐作用前后的红外光谱分析

a. 石英单矿物；b. 十二胺；c. 十二胺盐酸盐(DAC)；d. 与DAC作用后的石英

六偏磷酸钠作用后石英和长石表面的红外光谱分析结果如图11-59、11-60所示。由于硅氧四面体和铝氧四面体的伸展振动吸收峰区域与磷酸盐的出峰区域重叠严重，在分析测试时，采用了差减谱的方法。图11-59中谱线b为六偏磷酸钠的谱线，其中1 047 cm $^{-1}$、1 105cm^{-1}、1 161cm^{-1}、1 203cm $^{-1}$四处的谱峰均为磷酸根基团的伸展振动吸收峰。在六偏磷酸钠作用前后石英的差减谱(谱线c)上，除1 161cm^{-1}处的吸收峰出现外，其余的三个峰均被硅氧四

地信网论坛
BBS.35001.COM

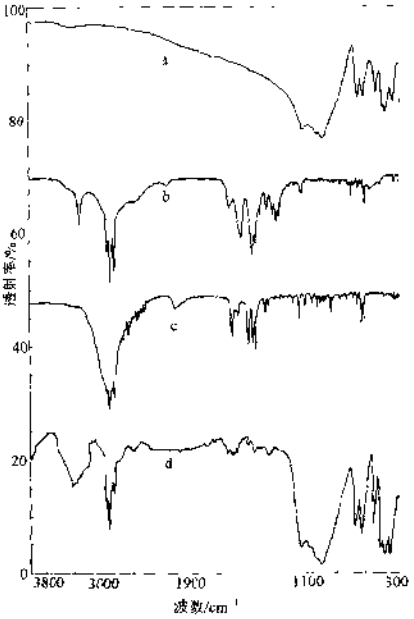


图 11-58 长石与十二胺盐酸盐作用前后的红外光谱分析

a. 长石单矿物;b. 十二胺;
c. 十二胺盐酸盐(DAC);
d. 与 DAC 作用后的长石

而体的伸展振动吸收峰所掩盖。在图 11-60 中,可以看出六偏磷酸钠作用前后的长石差减谱(谱线 c)上,1 104cm^{-1}、1 033cm^{-1}处的两个较强吸收峰的峰位与磷酸根基团在 1 047cm^{-1}和1 105cm^{-1}处的伸展振动吸收峰的位置是一致的。上述结果证实了六偏磷酸根在两矿物表面吸附的存在。

翁达等[27,28]利用红外光谱研究了十二烷基苯磺酸钠与红柱石的作用机理。红外光谱测试结果如图 11-61 所示。红柱石光谱的特点是在 900～1 100cm^{-1}和 400～750cm^{-1}段有一强烈吸收带。根据红柱石结构,在 900～1 100cm^{-1}段的吸收带应归于硅氧四面体的对称和对称振动。在 400～740cm^{-1}宽度上的强烈吸收谱群则可能是由于 SiO_4 四面体变形振动和铝氧八面体振动所致。红外光谱结果证明十二烷基苯磺酸盐在红柱石表面存在化学吸附作用。在接近浮选条件下(pH=3.5),红柱石表面经十二烷基苯磺酸钠处理后,在其谱图上出现十二烷基苯磺酸铝所特有的宽吸收带(最大吸收值在 1 151cm^{-1}处),表明磺酸铝在红柱石表面形成。十二烷基苯磺酸铝与十二烷基苯磺酸钠的光谱比较表明,在代表磺酸及其盐类的光谱范围内(1 010～1 260cm^{-1}),两种化合物是有差别的。十二烷基苯磺酸铝有两个吸收带(1 151cm^{-1}和1 208cm^{-1}),而十二烷基苯磺酸钠只有一个(1 197cm^{-1})。1 061cm^{-1}谱带发生位移,而1 098cm^{-1}谱带为这两

地信网论坛
BBS.35001.COM

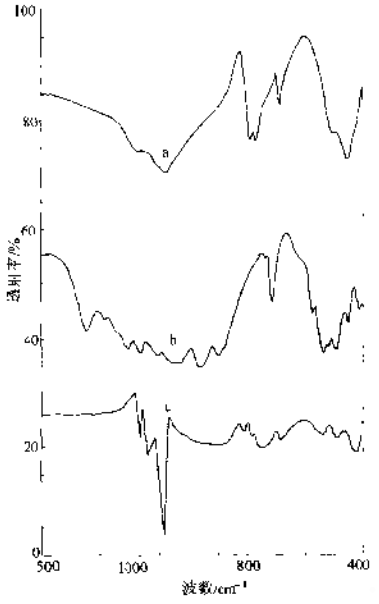


图 11-59 石英与六偏磷酸钠作用后的红外光谱分析结果

a. 石英单矿物；b. 六偏磷酸钠；c. 差减谱

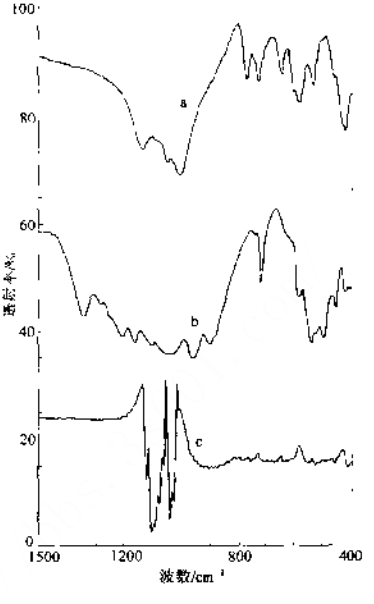


图 11-60 长石与六偏磷酸钠作用后的红外光谱分析结果

a. 长石单矿物；b. 六偏磷酸钠；c. 差减谱

种化合物所共有。十二烷基苯磺酸盐是通过和矿物晶格中化合价和配位价不饱和的铝原子发生离子键合或供受体键合，而以化学吸附形式固着于红柱石表面。而物理吸附应认为是通过库仑力和范德瓦尔斯力的烃基缔合作用而促成的。研究结果表明阴离子捕收剂十二烷基苯磺酸钠在红柱石表面的固着是物理吸附和化学吸附并存，且以化学吸附为主。

李筱晶等[29]采用红外光谱研究了油酸钠与红柱石表面的作用机理。在 pH=6.8 条件下，红柱石表面与油酸钠作用后的红外光谱如图 11-62 所示。将图 11-62 与红柱石、油酸钠、油酸、油酸铝的红外光谱图进行比较分析后可知，图中 1 585cm^{-1}处的吸收峰是油酸铝离子化羧基价振动引起的，说明红柱石表面有油酸铝生成；图中1 705cm^{-1}处的吸收峰，说明红柱石表面也有油酸吸附。

地信网论坛
BBS.35001.COM

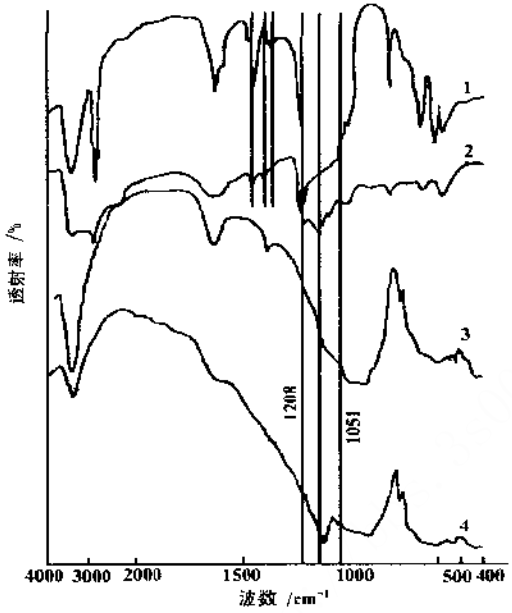


图 11-61　捕收剂与红柱石作用红外光谱图

1. 十二烷基苯磺酸钠；2. 十二烷基苯磺酸铝；3. 红柱石；4. pH=3.5 时经十二烷基苯磺酸钠处理后的红柱石

油酸是油酸钠水解产生的。

张维庆等[30]为了查清所用蓝晶石矿物的质量及研究矿物表面的吸附及吸附形式，采用了红外光谱分析。纯蓝晶石矿物及在浓度为 1.0×10^{-3}mol/L 的油酸钠、十二胺调浆后的红外光谱分别示于图 11-63、图 11-64 和图 11-65。在蓝晶石和石英的标准红外光谱图中，波数为 400～750cm^{-1}及 900～1 100cm^{-1}，有两个强烈的吸收带，前者是硅氧四面体的变形振动和铝氧八面体的振动所致。后者则是硅氧四面体的非对称键价的振动。在波数 1 000～1 200cm^{-1}、750～800cm^{-1}、450～530cm^{-1}和 360～400cm^{-1}四个区段出现了强烈的吸收带，这些都为硅氧四面体所致[31]。图 11-63 可见，试验用蓝晶石的光谱与标准参考谱线是一致的。从图11-64

地信网论坛
BBS.35001.COM

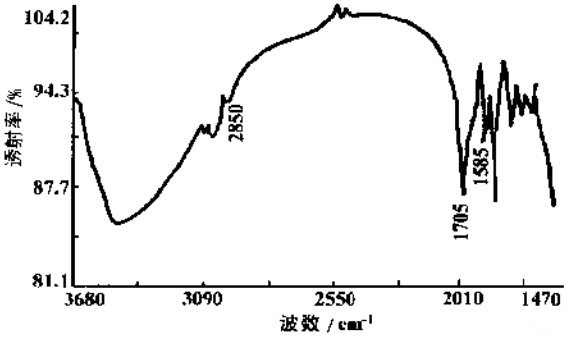


图 11 62　pH=6.8 条件下红柱石与油酸钠作用后的红外光谱

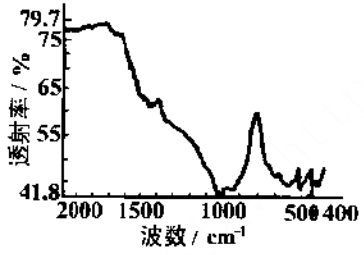


图 11-63　试验用纯蓝晶石的红外光谱

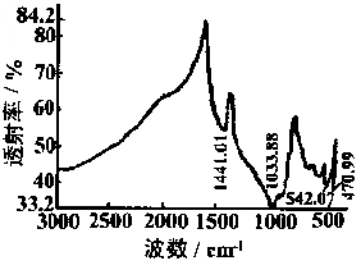


图 11-64　蓝晶石与油酸钠作用后的红外光谱

可见，几乎所有同蓝晶石有关的主要吸附峰都依然存在。然而波数 1 600～1 400cm^{-1}延展出的谱带在1 441cm^{-1}处展示出一个峰值，表明油酸钠在矿物表面产生吸附，但无法解释吸附机理。从图 11-65 可见，pH=9 时，十二胺在蓝晶石表面上存在。

Torem 等[32]研究了巴西某一绿柱石矿浮选时阴离子捕收剂与绿柱石的作用机理，采用红外光谱法分析了 1 号样（不作预处理）、2 号样（用 HCl 预处理）、3 号样（用 HCl、HF 预处理）与捕收剂作用前后的表面产物。图 11-66 为 1、2、3 号绿柱石矿样的红外

地信网论坛
BBS.35001.COM

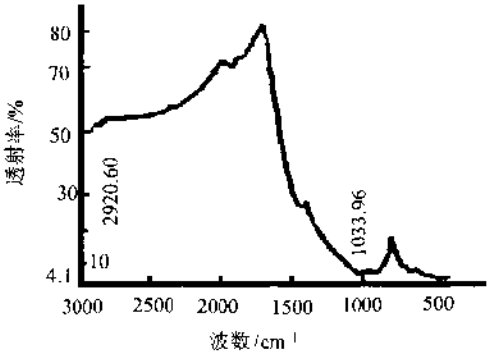


图 11-65　蓝晶石与十二胺作用后的红外光谱

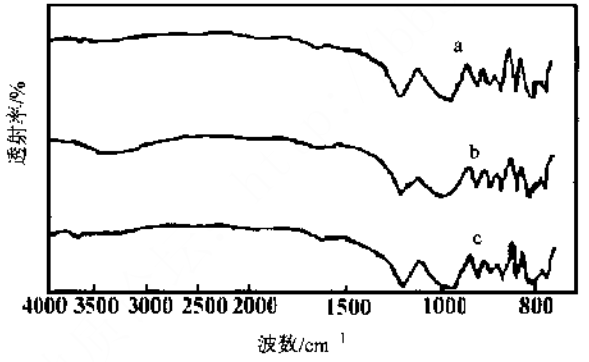


图 11-66　绿柱石 1 号(曲线 a)、
2 号(曲线 b)和 3 号(曲线 c)矿样的红外光谱

光谱。文献曾报道,在波数为 1 200 和 800cm $^{-1}$之间,硅酸盐显示出与Si—O—Si键伸展有关的吸附频带。图 11-66 中的1 203、1 025、961 和 890cm $^{-1}$频带表示绿柱石环的 Si—O—Si 键的伸展。三条光谱间的相似性表明,两种预处理都不影响绿柱石的内部结构。图 11-67 为 HCl 作预处理的绿柱石在用十二烷基硫酸盐和石油磺酸盐作用前后的红外光谱图,从图可见,绿柱石 Si—O—Si 键

地信网论坛
BBS.35001.COM

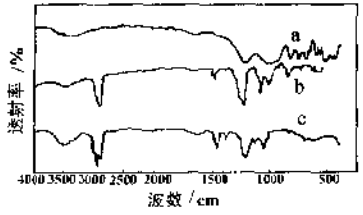


图 11-67 用 HCl 预处理的绿柱石红外光谱

a. 无捕收剂；b. 十二烷基硫酸盐作捕收剂；c. 石油磺酸盐做捕收剂

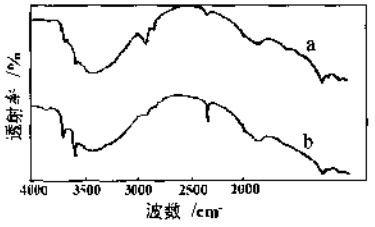


图 11-68 2 号绿柱石矿样的红外光谱，pH= 2

a. 与 1.5×10^{-3}mol 石油磺酸盐接触后；b. 接触前

伸展的1 203cm^{-1}频带影响硫酸盐(1 221cm^{-1})和磺酸盐(1 201 cm^{-1})功能团的频带。通过其碳氢链上的 CH_2 基和 CH_3 基的频带证实，存在捕收剂的吸附。图 11-68 为 2 号绿柱石矿样在 pH=2 时用 1.5×10^{-3}mol/L石油磺酸盐处理前后的红外光谱。频带2 597 cm^{-1}、2 926cm^{-1}和2 855cm^{-1}表示 CH、CH_2 和 CH_3 基，证明存在捕收剂吸附。

方和平等[33]采用红外光谱研究了油酸钠在硅灰石和石榴子石表面的吸附特性。图 11-69、图 11-70 为硅灰石和石榴子石与药剂作用前后的红外光谱。从图可知，油酸钠在硅灰石和石榴子石表面发生吸附，但不是以物理吸附形式存在，因为在 1 700cm^{-1}左右无吸收峰。文献[34,35]确证体相油酸钙在1 576cm^{-1}和1 540cm^{-1}处，由不对称羧酸钙伸缩振动产生两个明显的特征峰，油酸钠或钾的单一吸收峰在1 560cm^{-1}处。对比图 11-69 的谱 1，谱 2 以及图 11-70的谱 5，可知油酸钠是通过形成油酸钙而化学吸附于硅灰石表面。油酸钠在经 Fe^{3+} 活化的硅灰石表面的吸附在1 580cm^{-1}和1 532cm^{-1}处产生两个明显的峰(图 11-69 谱 4)，这说明油酸钠在 $FeCl_3$ 活化的硅灰石表面通过形成油酸铁而吸附。同理，从图 11-70可知，对经 Fe^{3+} 活化的石榴子石，油酸钠通过形成油酸铁而化学吸附于石榴子石表面。值得注意的是，油酸钠在经 Fe^{3+} 活化的硅灰石或石榴子石表面的吸附在1 580cm^{-1}和1 535cm^{-1}处分裂

地信网论坛
BBS.35001.COM

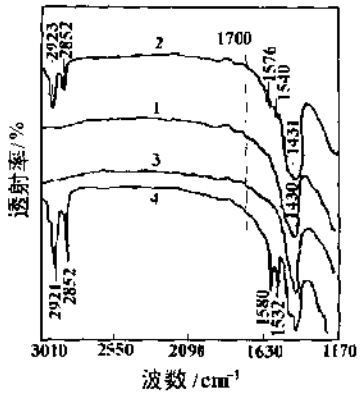


图 11-69 硅灰石与药剂作用前后的红外光谱

1. 硅灰石；2. 硅灰石＋油酸钠；3. 硅灰石＋$FeCl_3$；4. 硅灰石＋$FeCl_3$＋油酸钠

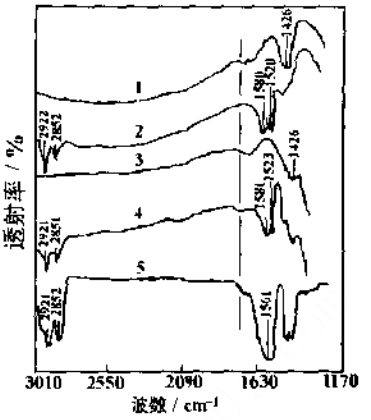
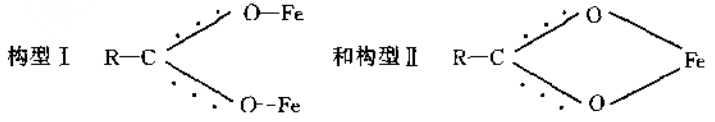


图 11-70 石榴子石与药剂作用后的红外光谱

1. CaFeAl 石榴子石－$FeCl_3$；2. CaFeAl 石榴子石－$FeCl_3$＋油酸钠；3. CaFe 石榴子石＋$FeCl_3$；4. CaFe 石榴子石＋$FeCl_3$＋油酸钠；5. 油酸钠

成两个峰或一个双峰。这说明存在着两种不同的吸附构型。Rochester 等[35]在研究醋酸蒸气在赤铁矿表面吸附后指出，1 580cm^{-1}吸收峰是由桥式两配位中 COO^- 产生；1 530cm^{-1}吸收峰则是由螯合型中 COO^- 产生的。由此可认为油酸钠在经 Fe^{3+} 活化的硅灰石和石榴子石表面的吸附同样存在构型 I 和构型 II 两种形式：



除了上述研究之外，Eyring 和 Wadsworth[36]曾从气相和水溶液中，用红外光谱法研究了己硫醇在硅锌石上的吸附。从观察到的光谱解释了气相吸附反应，这个反应包括使锌和硅石四面体连接

地信网论坛
BBS.35001.COM

在一起的键发生断裂；Peck[37]在油酸盐和硅铍石($Be_2[SiO_4]$)体系浮选化学的研究中，利用红外光谱分析，认为油酸的化学吸附伴随着表面的氢氧基的脱除；有人[38]利用红外光谱研究油酸与斧石和橄榄石的作用机理表明，油酸既能以离子状态又能以分子状态吸附在矿物表面；利用红外光谱研究油酸钠浮选黄玉时表明，油酸盐能与矿物表面阳离子反应，从而吸附在晶格上。

11.5 紫外光电子能谱分析(UPS)

这里的紫外光谱是指比较常用的分子的紫外可见光谱(电子光谱)。分子的紫外可见光谱是电子能级跃迁产生的(同时有振动转动能级的改变)，这里电子能级的跃迁主要是价电子(包括成键电子、反键电子、孤对电子、自由基电子等)的跃迁，因为内层电子能级低，在紫外可见光照条件下不易激发。

研究紫外可见光谱可以帮助推断有机物的分子结构。例如在250～300nm处存在中强烈的吸收带(有一定振动结构)，此吸收带含有苯环的特征。如果有机物有颜色，分子所含共轭生色基和助色基至少多于3个。如化合物在220nm以上透明，可认为不含共轭体系，无醛、酮、溴、碘等基团。但紫外可见光谱的吸收峰数目和光谱的特征性不如红外光谱。如将紫外可见光谱应用在分析化学方面就是紫外可见分光光度法。它的原理主要是选用适当的吸收峰，利用比尔定律，吸光度与浓度有正比关系，因此能通过测定吸光度推测化合物的浓度。如果化合物完全服从比尔定律，则可利用已知浓度的溶液作吸光度与浓度关系的标准曲线，将待测物与之进行比较从而得到未知物浓度。一般有机、无机化合物，凡是能在200～1 000nm范围有吸收的，或适当添加试剂(发色剂)后能产生吸收的(例如无色离子加试剂变为有色络合物)，都可用紫外可见分光光度法分析[16]。

在硅酸盐矿物浮选研究中，紫外可见光谱分析法一般用于研究浮选药剂与矿物表面的作用机理，包括吸附与解吸、活化与去

地信网论坛
BBS.35001.COM

活、抑制和解抑等。

作者应用紫外可见光分光光度法较系统地研究了霓石、赤铁矿对十二胺、油酸钠和淀粉的吸附特性[39]。所用的设备为 DMR-22 型紫外记录分光光度计(德国 OPTON 公司产品)。对十二胺的测量,是测定矿物吸附药剂的残余浓度。将溶液制成清亮的水样,以溴酚为发色剂,以三氯甲烷为萃取剂,将有机相再经离心分层后取出含十二胺的水样分析,并以空白水作参比液,从 750nm 开始扫描,在 410nm 处出现最大吸收,测得相应的消光值。在预先绘制好的消光值-十二胺浓度的标准曲线上求出待测样的十二胺含量,从而计算在矿物表面的吸附量。

当测定溶液中油酸钠的含量时,操作方法和十二胺类似,改由醋酸铜-吡啶溶液为发色剂,以苯作萃取剂。当从 780nm 处开始扫描,在 710nm 处就出现最大吸收峰。当测定水样中的淀粉含量时,是以碘溶液为发色剂,在 580nm 处出现最大吸收峰。用这种紫外可见光分光光度法测定的结果得出了令人信服的结果。图 11-71 是淀粉-碘络合物在可见光区的消光曲线。

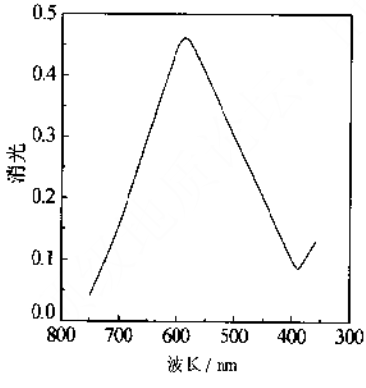


图 11-71 淀粉碘络合物在可见光区的吸收曲线

作者同样用紫外可见光分光光度法研究了酒石酸对霓石表面外来污染铁的消除机理[17]。由俄歇能谱分析可知,纯净的霓石经铁球磨机湿磨后,使原本无铁的矿物表面牢固地固着了铁及其生成物,改变了霓石的可浮性。当用酒石酸处理后,得到了一种略带黄色的浸出液。为了确定黄色溶液的组成,采用了测定消光曲线的方法。办法是将处理过的水样在 DMR-22 型紫外分光光度计上,从波长 750nm 处扫描,在可见光区 $\lambda=440$nm 处开始出现吸收,在近紫外区 $\lambda=340$nm 处出现最大吸收峰。测定了消光曲线,

地信网论坛
BBS.35001.COM

将此曲线与已知黄色酒石酸铁络合物的消光曲线对比，其共同点是均在 $\lambda=340nm$ 处出现最大吸收，只是因络合物的含量不同造成消光值有差异。如果将颜色相近的 $FeCl_3$、$Fe(OH)_3$ 溶液以及酒石酸进行对比扫描，在预定区域内均未出现最大吸收。由此证明，酒石酸与霓石表面次生污染的铁生成稳定的酒石酸铁络合物而进入液相，从而消除了霓石表面的铁，恢复了霓石原本的浮游性。图 11-72 表示了用紫外分光光度法对络合物酒石酸铁的测定结果。

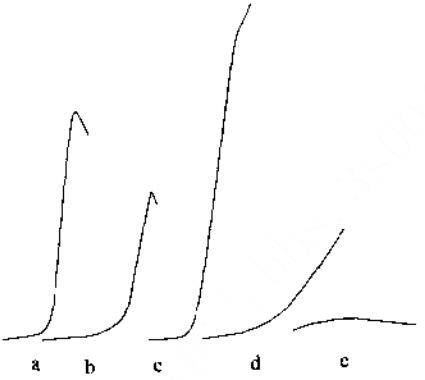


图 11-72　络合浸液酒石酸铁消光曲线的测定

a. 已知酒石酸铁；b. 络合浸液；c. $FeCl_3$；d. $Fe(OH)_3$；e. 酒石酸

袁继祖等[43]在研究单宁与硅灰石、透辉石矿浆作用的溶液化学时，采用了紫外光谱。单宁是一类天然有机物质，可作为含钙、镁矿物的有效抑制剂。浮选试验表明，用十二胺作捕收剂，单宁对透辉石有选择性抑制作用，能实现硅灰石和透辉石的良好分离。为揭示单宁对透辉石的选择性抑制机理，首先采用紫外光谱测试了 pH=8.3 时的单宁溶液和同样 pH 值下单宁与 $CaCl_2$ 作用后的溶液，如图 11-73、图 11-74所示。结果表明，单宁与 $CaCl_2$ 溶液作用后，其紫外光谱的形状、吸收峰值均发生了明显的变化，特征峰由原来的 304.4nm 变化到 324.2nm，吸收带位置移动了 19.8nm。这种现象的发生是由于单宁结构变化引起的，即溶液中钙离子组分与单宁发生了某种反应，生成了另一种物质单宁酸-钙的结果。同时观察

地信网论坛
BBS.35001.COM

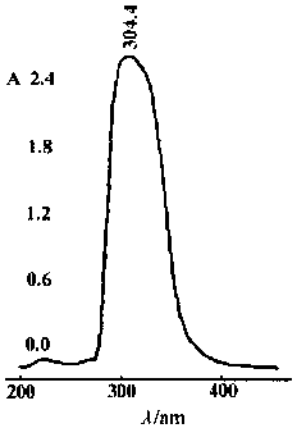


图 11-73　单宁离心液的紫外光谱测试结果

试验条件：pH＝8.3，单宁用量：4.18×10^{-5}ml/L，离心时间：30min，离心转速：3 000rpm

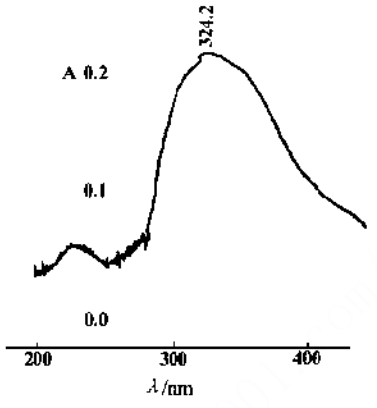


图 11-74　单宁与 $CaCl_2$ 作用后离心液的紫外光谱测试结果

试验条件：pH＝8.3，单宁用量：4.18×10^{-5} ml/L，离心时间：30min，离心转速：3 000rpm

到的溶液颜色变化与硅灰石矿浆与单宁共存时颜色变化相同，这也进一步证实了上述结论。借助紫外光谱仪，对硅灰石和透辉石矿浆与单宁作用后离心液的扫描结果如图 11-75，图 11-76 所示。从图 11-75 看出，硅灰石矿浆与单宁混合后离心液的特征吸收峰位置位于 $\lambda=324.5$nm，与图 11-76 单宁吸收峰相比较，其形状、峰位均发生了很大变化。即形状变宽、峰位向大波长移动了 $\Delta\lambda=20.1$nm。这表明单宁的结构发生了明显的变化。同时矿浆的颜色也由原来的无色变成了浅蓝色。对比图 11-74 所示单宁与 $CaCl_2$ 溶液混合离心液的紫外光谱测试结果，可发现两者极为类似。两个光谱曲线形状相同，峰位相同，且溶液颜色变化相同。这表明硅灰石矿浆与单宁和在同样条件下 $CaCl_2$ 与单宁作用机理相同。即硅灰石的半可溶性，使溶液中存在一定量的 Ca^{2+} 组分，能与单宁发生化学反应形成絮状沉淀。硅灰石矿浆作用后离心液消光值变小，主要是由于单宁与钙离子反应后，消耗了单宁的结果，另一小部分

地信网论坛
BBS.35001.COM

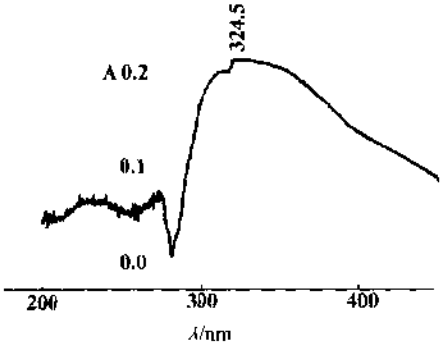


图 11-75　硅灰石矿浆与单宁混合后的紫外光谱(UV)测试结果
试验条件:pH=8.3,单宁用量:4.18×10^{-5}ml/L,离心时间:30min,离心转速:3 000rpm

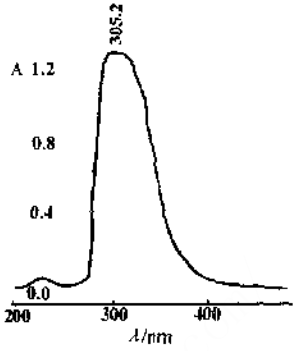


图 11-76　透辉石矿浆与单宁混合后的紫外光谱(UV)测试结果
试验条件:pH=8.3,单宁用量:4.18×10^{-5}ml/L,离心时间:30min,离心转速:3 000rpm

则可能吸附于矿物表面。从图 11-76 可看出,透辉石矿浆与单宁混合后离心液的特征吸收峰位置的 $\lambda=305.2$nm,与图 11-73 单宁的吸收峰相比较发现,其形状、峰位几乎没有发生变化。混合后溶液的颜色也没有变化,更没有沉淀生成。这说明透辉石的难溶性,在矿浆中不能产生足够浓度的金属离子同单宁反应。而混合后离心液消光值的变小则可能是由于单宁吸附于透辉石表面的结果。总之紫外光谱的测试结果表明,单宁在硅灰石矿浆中发生了化学反应,而在透辉石矿浆中不产生同样的作用,故透辉石矿物表面得以吸附足够浓度的单宁而改变其表面的浮选特性;而硅灰石矿浆中,单宁则消耗于矿浆中,其矿物表面无法吸附较多的单宁,只有在单宁浓度较大时,才有可能与硅灰石表面发生吸附。所以,单宁浓度较低时,硅灰石表面特性没有明显的改变,故控制单宁用量,能使硅灰石和透辉石表面具有不同的浮选特性,从而达到两种矿物的良好分离。

李筱晶等[120]在 pH=6.8 条件下测试了红柱石与油酸钠作用

地信网论坛
BBS.35001.COM

后的紫外光谱，如图 11-77 所示。将图 11-77 与油酸铁的标准紫外光谱图相比较后可知，红柱石表面有油酸铁生成，Fe 的来源是由于红柱石晶格中 Fe 原子常占据 Al 原子位置。化学全分析该红柱石纯矿样表明，红柱石纯样中含 Fe_2O_3 0.3%。该紫外光谱测试结果表明，油酸钠在红柱石表面能产生化学吸附。

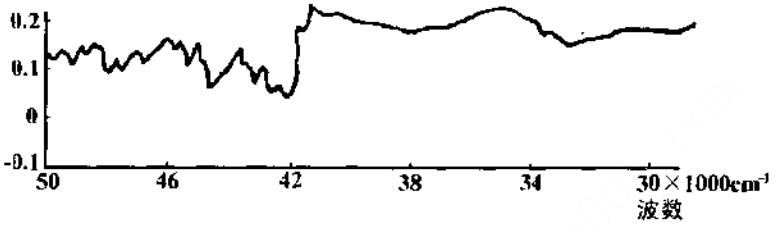


图 11-77　pH=6.8 条件下红柱石与油酸钠作用后的紫外光谱

参 考 文 献

1　陈丰，林传易等编著. 矿物物理学概论. 北京：科学出版社，1995
2　华中一，罗维昂编著. 表面分析. 上海：复旦大学出版社，1989
3　潘道皑等编. 物质结构. 北京：高等教育出版社，1982
4　刘世宏，王当憨，潘承璜编著. X 射线光电子能谱分析. 北京：科学出版社，1988
5　Wagner CD. J. Electr. Spectr. 1983,(32):99
6　胡为柏主编. 浮选. 北京：冶金工业出版社，1983
7　袁继祖，曹明礼，袁楚雄. 单宁在硅灰石和透辉石表面上吸附机理的光电子能谱研究. 硅酸盐学报，1992,20(3):280～285
8　曹明礼，袁楚雄，袁继祖. 单宁与硅灰石和透辉石的作用机理. 矿冶工程，1997,17(2):35～37
9　曹明礼，袁继祖，袁楚雄. 硅灰石与透辉石的浮选分离研究. 非金属矿，1996,(3):20～22
10　Carlson T　A. 光电子和俄歇能谱学. 北京：科学出版社，1983.277～284
11　Gaarenstroom S W, Winograd N. J Chem. Phys.，1977.67:3500
12　何子乐著. 有机化学中硬软酸碱原理. 北京：科学出版社，1987.2
13　张琪，方和平. Fe^{3+}对 Al^{3+}活化微斜长石产生屏蔽的机理. 中国有色金属学报，1999,9(3):606～609

地信网论坛
BBS.35001.COM

14 刘亚川. 长石石英浮选分离新技术及其机理研究[博士学位论文]. 沈阳:东北大学,1993
15 呼振峰. 镍黄铁矿、磁黄铁矿和金川主要含镁矿物的浮游性及电化学特性的研究[硕士学位论文]. 北京矿冶研究总院,1999
16 谢有畅,邵美成编. 结构化学(下). 北京:人民教育出版社,1979
17 孙传尧. 分离钠铁硅酸盐类石和铁矿物的新方法 - 络合侵蚀浮选法[硕士学位论文]. 北京:北京矿冶研究总院,1981
18 孙传尧. 俄歇显微探针在研究硅石和铁矿物分选机理中的应用. 工艺矿物,1983,(2)
19 张忠汉. 关于绿柱石锂辉石浮选活化和抑制规律及其机理的研究[硕士学位论文]. 北京:北京有色金属研究总院,1982
20 Li Changgen(李长根), Lu Yongxin(吕永信). Int. J. Miner. Process, 1983,(10):219~235
21 东乃良,崔保滨等. 叶蛇纹石浮游性及其抑制机理探讨. 北京矿冶研究总院院报,1984,(3)
22 李哲,应育浦著. 矿物穆斯堡尔谱学. 北京:科学出版社,1996
23 A.S. 马尔福宁(前苏). 矿物物理学导论. 北京:地质出版社,1984
24 夏元复,陈懿. 穆斯堡尔谱学基础和应用. 北京:科学出版社,1995
25 赵藻藩. 仪器分析. 北京:高等教育出版社,1990
26 林彬荫著. 蓝晶石,红柱石,夕线石. 北京:冶金工业出版社,1998
27 翁达,周灵初. 烷基磺酸盐捕收红柱石作用机理初探. 武汉冶金科技大学学报,1998,21(2):134~137
28 吴力忠,张一敏,翁达. 红柱石分选流程及主要浮选药剂机理研究. 金属矿山,1998,(1):21~24
29 李筱晶,袁楚雄,袁继祖. 红柱石浮选特性及捕收剂作用机理研究. 武汉工业大学学报,1993,15(2):63~67
30 张维庆,韦书立,费朗西斯. 蓝晶石和石英浮选行为的研究. 金属矿山,1996,(1):30~33;1996,(2):20~23
31 毛钜凡,张志京. 蓝晶石类矿物浮选的表面化学研究. 国外金属矿选矿,1993,30(6):28~33,4
32 M L Torem 等. 绿柱石的浮选机理. 国外金属矿选矿,1992,(10):13~15,12
33 方和平,徐晓军. 硅灰石和石榴子石浮选分离特性研究. 矿冶工程,1994,14(3):37~40
34 Hu J S et al. Int. J. Miner. Process,1986,18:73
35 Rochester C H, Topham S A. J. Chem. Faraday Trans.1,1979,75:1073
36 Eyring E M, Wadsworth M E. Trans. AIME, 204,99: 581~585(1956)

地信网论坛
BBS.35001.COM

37 Peck A S and Wadswor th M E. Trans. AIME,1967,240,99: 245～248

38 R M Manser. 硅酸盐矿物的浮选. 国外金属矿选矿,1979,(7)20～37;1979,(8):7～23

39 孙传尧. 霓石、赤铁矿对月桂胺、油酸钠吸附特性的研究. 北京矿冶研究总院院报,1984,(3)

40 袁继祖,曹明礼,袁楚雄. 单宁与硅灰石、透辉石矿物作用的溶液化学. 武汉工业大学学报,1992,14(4):15～49

地信网论坛
BBS.35001.COM

12 硅酸盐矿物浮选工艺流程制定的基础

在前面各章节中阐述了有关硅酸盐矿物浮选的某些理论问题和基础性的研究工作。下一章将选择一些典型实例说明不同结构类型硅酸盐矿物浮选的工业实践特点，并力图在理论研究和工业实践中找到某种联系。但由于工业浮选的复杂性，某些工业浮选现象一时还难以用目前的理论研究成果作出令人满意的解释或预测。另一方面，大多数硅酸盐矿物是主要的造岩矿物，因此，即使某些以提取某种稀有金属或矿物材料为目的的有用硅酸盐矿物（例如锂辉石、绿柱石、锆石、云母、高岭石等），它们与脉石矿物在表面特性和浮游性方面也非常相近，这与重金属的硫化矿或氧化矿不同。因此，硅酸盐矿物之间的浮选分离是浮选领域的难题之一。特别是从实验室小型试验向工业生产过渡时会遇到比其他金属矿物浮选更多的困难。

同其他各类矿石浮选一样，硅酸盐矿物的浮选工艺流程制定之前需要进行系统的选矿试验研究。一般先要参考普通矿石可选性研究的内容制定研究方案，对于新建选矿厂或老厂技术改造设计而言，选矿试验研究内容和深度应符合设计工作的需求，除实验室小型试验之外，必要时要进行扩大连续试验，当工艺流程很复杂或建厂规模很大时，甚至还需进行选矿半工业试验乃至工业试验。以下将简要说明制定硅酸盐矿物工业浮选工艺流程时，应重点考虑的主要因素。

12.1 关于矿石性质的研究

这项工作对所有选矿工艺流程制定都是必不可少的，并非硅

地信网论坛
BBS.35001.COM

酸盐矿物浮选所特需。矿石性质包括矿石的化学组成和矿物组成、主元素和伴生元素的含量及赋存状态、矿石的结构构造、有用矿物的嵌布粒度及其共生关系的研究，以及矿物的解离特性和连生体的特性等。对于硅酸盐矿物，还应当查清楚不同晶体结构类型硅酸盐矿物的种类与含量、有用矿物或脉石矿物、矿物类质同象置换程度，甚至矿床的区域地球化学特点等等。例如，根据矿物的晶体化学特性和矿物含量的差异，拟定硅酸盐矿物的浮选顺序；如果风化、泥化的层状硅酸盐矿物含量较多，而且又并非目的矿物时，可考虑通过选择性磨矿所形成的粒度差异捕集粗粒级富连生体抛尾，或脱泥（含絮凝、团聚脱泥）抛尾；如果 Ca、Mg、Fe、Mn、Si、Al 等元素类质同象替代程度较高时，要考虑高价金属阳离子在矿物表面的富集及对浮选的影响；当某种稀有分散元素在某种硅酸盐矿物中明显富集，使硅酸盐矿物的价值升值时，可成为提取稀有元素的原料。例如，可从锂云母中提取锂、铷，从富铪锆石中提取铪等。

12.2 根据硅酸盐矿物晶体化学、表面特性及自然可浮性的差异拟定分离方案

此部分工作是在有关矿石性质研究工作基础上，更详细分析、研究原矿中主要硅酸盐矿物种类、含量、晶体化学特征、表面特性以及在无外来活化与抑制条件下各种硅酸盐矿物自然可浮性的差异，初步拟定硅酸盐矿物中有用矿物和脉石矿物浮选的顺序，为制定试验流程提供参考。

纵观本书各章中有关作者的研究工作以及国内外研究者的工作报道，可以看出，各类硅酸盐矿物的晶体结构、表面特性和浮游性之间有一定的联系。尽管这些研究工作还不够深入，对某些矿物而言这种规律性尚不明显，但对制定浮选工艺仍有一定的参考意义。概括地说，硅酸盐矿物的晶体结构和解离后的表面特性与以下因素有关：$[SiO_4]$的联结方式、$[SiO_4]$骨干外金属阳离子的种类及

地信网论坛
BBS.35001.COM

配位结合方式、Al 的存在方式、$[AlO_4]$四面体对$[SiO_4]$的取代程度、平衡电荷或充填空穴的金属阳离子的性质、矿物表面多价金属阳离子和阴离子的比例 $\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$，以及 Si—O 键、Al—O 键和 M—O 键(金属—氧键)的性质等。上述因素导致不同结构、不同硅酸盐矿物的解离特性不同，解离后矿物表面的疏水性、表面电性、金属阳离子及其他活性离子的分布不同，在阴、阳离子捕收剂浮选体系中的自然可浮性不同。此外，矿物与各种无机或有机调整剂的作用程度也可能不同。

对于岛状结构硅酸盐矿物铁铝石榴子石的晶体结构中，孤立的$[SiO_4]$四面体由阳离子 Al^{3+}组成的$[AlO_6]$联结，其间形成的畸变立方体空隙由二价金属阳离子 Fe^{2+}占据。矿物解离时一般沿阳离子 Fe^{2+}、Al^{3+}占优势的表面产生，少有 Si—O 键断裂。蓝晶石也属岛状结构硅酸盐矿物，该矿物解离时，同样沿 Al^{3+}占优势的表面产生，少有 Si—O 键断裂。上述两种矿物由于解离时表面存在高价金属阳离子区，且 Si—O 键较少断裂，因此在水溶液中零电点较高，易以静电作用形式吸附带相反电荷的阴离子捕收剂油酸钠，所以两者能用油酸钠很好地浮选。另外由于在矿物表面的高价金属阳离子易键合水溶液中的 OH^-，使矿物表面带负电，因此用阳离子捕收剂十二胺浮选时，两者也具有很好的可浮性。

环状结构硅酸盐矿物绿柱石，其硅氧四面体组成的六方环垂直 c 轴平行排列，上下错动 25°，由 Al^{3+}及 Be^{2+}连接，Al 以六配位、Be 以四配位形式分布在环的外侧，在环中心平行 c 轴有宽阔的孔道，以容纳大半径的离子 K^+、Na^+、Rb^+、Cs^+及 H_2O。该矿物解离时，有可能垂直于环平面、可沿上下环间断裂，因此 Be—O、Al—O 键发生断裂，Si—O 键也有断裂。

该矿物解离时 Be—O、Al—O 键及 Si—O 键也有断裂，因此解离后表面暴露了一些金属阳离子，同时 Si 和 O 也得到了部分暴露；解离时由于环发生部分断裂，使充填在环中心的大半径阳离子 K^+、Na^+、Rb^+、Cs^+也得到了暴露，这些阳离子易溶于水中，与水中的 H^+产生交换，使 H^+吸附在矿物表面的氧区；另外，矿物表面

地信网论坛
BBS.35001.COM

暴露的金属阳离子 Be^{2+}、Al^{3+}、Si^{4+}都能键合水中的 OH^-。以上因素造成该矿物与岛状结构硅酸盐矿物相比，零电点要低一些，且矿物表面带有更多的负电荷，因此用阴离子捕收剂油酸钠捕收时，可浮性较差，用阳离子捕收剂十二胺浮选时，可浮性也很好。由于矿物表面存在高价金属阳离子 Al^{3+}，因此用油酸钠浮选时，仍具有一定的可浮性。

链状结构硅酸盐矿物锂辉石属单链结构，其结构中[SiO_4]四面体共角顶相联形成沿一维方向无限延伸的链状硅氧骨干，该骨干依靠呈八配位的阳离子 Li^+和呈六配位的 Al^{3+}面联结。由于 Li—O 键弱于 Al—O 键，因此矿物沿链间解离时，Li—O 键断裂的数目要多于 Al—O 键。另外，也有 Si—O 键断裂。普通角闪石为双链结构硅酸盐矿物，其[SiO_4]四面体链间也依靠 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Al^{3+}、Na^+等阳离子而联结，矿物双链结构中的硅被铝部分取代，它不足的正电荷由碱金属和碱土金属离子所补偿，矿物解离时晶格中氧与低电价、大半径阳离子联结的键发生断裂，同时链也发生断裂，故部分 Si—O 键断裂。在水溶液中，矿物表面低电价、大半径的阳离子与水中的 H^+发生交换，使 H^+吸附于矿物表面氧区，另外，Si—O 键断裂后所暴露出来的 Si 具有键合水中 OH^-的能力，且联结链的高价小半径阳离子很少暴露，因此链状结构硅酸盐矿物的零电点很低，矿物表面带有更高的负电荷，所以该类矿物用阴离子捕收剂浮选时，可浮性很差，而用阳离子捕收剂十二胺浮选时，矿物具有很好的可浮性。

层状结构硅酸盐矿物锂云母为 TOT 型结构，两硅氧四面体的活性氧及 OH 上下相对，但在平行方向有相对位移，从而使上下两层活性氧及 OH 呈最紧密堆积，阳离子 Li^+、Al^{3+}等充填其八面体空隙，结成 $Al[O_4(OH)_2]$八面体片。两层四面体片夹一层八面体片构成其基本结构，四面体片中有 1/4 的 Si 被 Al 所代替，由此产生的负电荷由层间大半径阳离子 K^+所补偿。由于其层间依靠碱金属离子与配位离子相连接，键较弱，故矿物解离沿(001)面进行，解离时大半径的碱金属阳离子得到暴露，这些阳离子溶解于水

地信网论坛 BBS.35001.COM

表 12-1 几种典型硅酸盐矿物的晶体结构特点与其可浮性的关系

矿物名称	分子式	结构类型	Al的存在方式	结构中有无部分Si被Al取代	充填或补偿表面的金属阳离子及阴离子	参考的矿物零电点(PZC)	油酸钠浮选时可获得的最高回收率/%	油酸钠浮选时适宜浮游的pH值区间	十二胺浮选时可获得的最高回收率/%	十二胺浮选时适宜浮游的pH值区间
铁铝石榴子石	$FeAl_2[SiO_4]_3$	岛状	$[AlO_6]$八面体	无	Fe^{2+}	4.0～8.0	93	4.0～11.0	97.70	4.0～11.5
蓝晶石	$Al_2[SiO_4]O$	岛状	$[AlO_6]$八面体	无	无	6.2～7.9	84	3.5～8.5	95.05	5.0～11.0
绿柱石	$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$	环状	$[AlO_6]$八面体	无	K^+,Na^+,Cs^-,Rb^+,Be^{2+}	2.5～4.1	23	4.0～7.5	99.45	3.0～11.0
锂辉石	$LiAl[Si_2O_6]$	链状(单链)	$[AlO_6]$八面体	无	Li^+	2.5～4.0	12	7.0～9.0	91.55	5.5～10.5
普通角闪石	$Ca_2Na(Mg,Fe)_4(Al,Fe^{3+})[(Si,Al)_4O_{11}]_2(OH)_2$	链状(双链)	$[AlO_4]$四面体 $[AlO_6]$八面体	有	Ca^{2+},Mg^{2+},Na^-,K^+	2.0～3.0	22	5.0～9.0	96.00	4.5～11.5
锂云母	$K\{Li_{2-x}Al_{1+x}[Al_{2x}Si_{4-x}O_{10}](F,OH)_2\}$	层状	$[AlO_4]$四面体 $[AlO_6]$八面体	有	K^+,Li^+,F^-,OH^-	0.95	3	5.5～6.5	98.40	2.0～12.0
石英	SiO_2	架状		无	无	1.3～1.7	2	7.0～8.0	98.70	4.0～12.0
微斜长石	$K[AlSi_3O_8]$	架状	$[AlO_4]$四面体	有	K^+	1.4～1.6	8	5.0～9.0	98.80	3.5～11.5
叶钠长石	$Na[AlSi_3O_8]+Ca[Al_2Si_2O_8]$	架状	$[AlO_4]$四面体	有	Na^+,Ca^{2+}	1.4～1.6	9	5.0～9.0	99.00	3.5～11.5

地信网论坛 BBS.35001.COM

表 12-2 典型硅酸盐矿物结构中主要晶体化学特征与表面特性和可浮性的关系

主要的晶体化学特征	表面特性	可浮性	
		阴离子捕收剂浮选体系	阳离子捕收剂浮选体系
解离时 Si—O 键的断裂程度	Si—O 键的断裂程度越大，解离后表面暴露的 Si^{4+} 及 O^{2-} 越多，表面键合羟基的能力较强，矿物的零电点低，负电性和亲水性较强	Si—O 键的断裂程度较大时，矿物的可浮性很差，易被多价金属阳离子活化，且被活化的矿物难被氟化物去活；强酸性条件下 Na_2SiO_3 和 Al^{3+} 对矿物具有较好的联合活化作用；$(NaPO_3)_6$ 易于以氢键形式在矿物表面吸附	Si—O 键的断裂程度较大时，可浮性极好；淀粉及其与 Pb^{2+} 对矿物的抑制作用较好
解离时 Al—O 键的断裂程度	Al—O 键断裂程度越大，表面 Al^{3+} 阳离子区域面积越大，正电性越强，矿物表面键合羟基能力也越强	Al—O 键断裂程度较大时，可浮性较好	Al—O 键断裂程度较大时，单宁对矿物的抑制作用较强
Al 对 Si 的类质同象替换程度及 Al 的配位方式	当 Al 对 Si 的类质同象替换程度较大时，Al 主要以 $[AlO_4]$ 四面体形式存在，取代结果导致矿物晶格中电荷不足，故矿物表面负电性较强，零电点较低	替换程度较大的矿物可浮性较差，NaF 对矿物具有一定的抑制作用	替换程度较大的矿物可浮性较好

续表

主要的晶体化学特征		表面特性	可浮性	
			阴离子捕收剂浮选体系	阳离子捕收剂浮选体系
矿物的化学组成	当矿物晶格中除 Al^{3+} 外含有较多高电价、小半径金属阳离子时	解离后矿物表面含有大量的高电价金属阳离子，表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度（$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$）较大，表面正电性较强，零电点较高，键合羟基的能力较强	可浮性较好，HF、Na_2SiF_6 在近中性条件下对矿物具有活化作用，Na_2S、$(NaPO_3)_6$、有机络合物（酒石酸、草酸和柠檬酸）对矿物均具有抑制作用	可浮性较好，淀粉及其与 Pb^{2+} 对矿物具有较好的协同抑制作用
	当矿物晶格中含有大量补偿电荷的大半径、低电价金属阳离子时	解离后表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度（$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$）低，表面阳离子易溶解，表面负电性强，零电点低	可浮性较差，氟化物、Na_2SiO_3 对矿物均具有抑制作用	可浮性很好
矿物的解理程度		解理程度越低，解离后矿物表面不均匀性越大，暴露的不饱和离子数量越多	解理程度较低的矿物易被多价金属阳离子活化	解理程度较低的矿物易被多价金属阳离子抑制

地信网论坛 BBS.35001.COM

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 12-3　不同结构类型的典型硅酸盐矿

硅酸盐矿物结构类型		岛状	环状(六环)
不加抑制剂和活化剂时	油酸钠(pH=5～10)	+++++	+++
	十二胺(pH=3～11)	+++++	++++++
油酸钠浮选体系中多价金属阳离子的活化作用	Fe^{3+}或Al^{3+}(pH=4～10)	+++++	++++++
	Ca^{2+}(pH>10)	++	++++
	Pb^{2+}(pH=5～9)	+++++	++++++
	Cu^{2+}(pH=4～10)	+++++	++++++
	Fe^{2+}(pH=4～9)	+++++	++++
十二胺浮选体系中金属阳离子的抑制作用	Fe^{3+}(pH=3～6)	+	+
	Pb^{2+}(pH=3～11)	+++++	+++
	Ca^{2+}(pH=3～11)	+++++	+++
油酸钠浮选体系中无机阴离子调整剂对矿物可浮性影响	HF(pH=4～8)	+++++(石榴子石) +++(蓝晶石)	+++++
	NaF(pH=3～11)	+++++(石榴子石) ++(蓝晶石)	++
	Na_2SiF_6(pH=4～8)	+++++(石榴子石) ++(蓝晶石)	+++++
	Na_2S(pH=3～11)	+++++(石榴子石) +++(蓝晶石)	+
	Na_2SiO_3(pH=3～6)	++++	+
	$(NaPO_3)_6$(pH=3～11)	+++	++
十二胺浮选体系中无机阴离子调整剂对矿物可浮性影响	HF(pH=3～12)	++++	++++
	NaF(pH=3～12)	−	+++++
	Na_2SiF_6(pH=3～12)	++++	++++
	Na_2S(pH=3～12)	+++++	−
	Na_2SiO_3(pH=3～12)	−	+++++
	$(NaPO_3)_6$	−	++(4～10) +++++(>10)
十二胺浮选体系中有机抑制剂及其与金属阳离子的联合抑制作用	淀粉	+(石榴子石) ++(蓝晶石)	+(3～7) +++++(8～11)
	淀粉+Ca^{2+}(pH=3～8)	+(石榴子石) ++(蓝晶石)	+
	淀粉+Pb^{2+}(pH=5～11)	+(石榴子石) ++(蓝晶石)	+
	单宁	++(3～6) +++++(7～10)	+++(3～5) +++++(6～11)
油酸钠浮选体系中有机络合剂的作用	酒石酸(pH=7～10)	++	−
	草酸(pH=6～8)	+++++	−
	柠檬酸(pH=3～11)	+	−

注："+"表示矿物的可浮性，符号数目越多，表示矿物的可浮性越强，"−"表示没

地信网论坛
BBS.35001.COM

物在阴阳离子捕收剂浮选体系中的可浮性

层状(云母族)	链状		架状	
	单链	双链	石英族	长石类
+	+ ·	+ + +	+	+ +
+ + + + +	+ + − +	+ + + + +	+ + + + +	+ + + + +
+ + + + +	+ + − +	+ + + +	+ + + + +	+ + + +
+	−	+ +	+ + + + +	+ + +
+ + +	+ · +	+ + + +	+ +	− +
+ + + +	+ − +	+ + +	+ + + + +	+ + +
+ + +	+ + + +	+ +	+ + + + +	+ + +
+ + + +	−	+ + + +	+ + +	− +
+ + + + +	+ − +	+ + + +	+ + + +	+ + + + +
+ + + + +	+ + + +	+ + + +	+ + + + +	+ + + + +
+	−	+ +	+ + + +	+
+	+	+	+ +	+
+	+	+	+ + + + +	+
−	+ +	+ +	−	+ +
−	+ +	+	−	−
+	+ +	+	+ +	+ +
+ + + + +	+ + +	+ + +	+ + +	+ + + +
−	+ + + +	−	+ + + + +	−
+ + + + +	+ + + +	−	−	+ + + + +
+ + + + +	+ + + +	−	-	+ + + + +
+ + + + +	+ + + +	−	−	+ + + + +
−	+ +	−	+ + + (4～10) + + + + + (>10)	+ + (4～10) + + + (>10)
+ + + + + (3～12)	+ + + (3～8) + + (9～12)	+ + + + (3～12)	+ (3～7) + + + + (8～11)	+ + (3～6) + + + + + (7～10)
+ + + + +	+ +	+ + + +	+	+ +
+ + + + +	+	+ + +	+	+ +
+ + + + (3～6) + + − + + (6～12)	+ + (3～6) + + (9～12)	−	+ + + + + (4～12)	+ + (3～6) + + + + + (7～11)
−	−	+	−	+
−	−	+	−	+
−	−	+	−	+

有进行这方面的试验工作。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 12-4 不同晶体结构的典型硅酸盐矿物的主要晶体化学特征、表面特性和可浮性

结构类型	主要晶体化学特征	表面特性	可浮性	
			阴离子捕收剂浮选体系	阳离子捕收剂浮选体系
岛状	解离时沿金属阳离子占优势的表面进行，结构中 Al 均以 $[AlO_6]$ 八面体形式存在，Al—O 键离子键特征明显，解离时大量断裂，但 Si-O 键断裂较少，结构中多价金属阳离子大量存在，解理程度低	表面有较多多价金属阳离子暴露，多价金属阳离子对于阴离子的相对密度（$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$）较高，零电点高，正电性强，具有一定键合羟基的能力，表面亲水性强	可浮性较好，多价金属阳离子对矿物具有活化作用，对结构中除 Al^{3+} 外还有其他多价金属阳离子的矿物，氟化物对其具有活化作用，否则则产生抑制作用，Na_2SiO_3、$(NaPO_3)_6$、Na_2S 及有机络合剂对矿物均具有抑制作用	可浮性较好，Fe^{3+}、单宁、淀粉及其与 Ca^{2+}、Pb^{2+} 均可强烈地抑制矿物的浮选，Pb^{2+}、Ca^{2+} 对矿物的抑制作用不大，HF、Na_2SiF_6 及 Na_2S 对矿物具有较弱的抑制作用
环状	解离时沿由金属阳离子连接的环间断裂，环也有一定破坏，Si—O 键有部分断裂，Al 以 $[AlO_6]$ 八面体形式存在，解离时有部分 Al—O 键断裂	表面有金属阳离子区存在，也存在部分 Si^{4+} 和 O^{2-}，多价金属阳离子对于阴离子的相对密度（$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$）不高，零电点低，负电性强	可浮性一般，多价金属阳离子、HF、Na_2SiF_6 均可强烈活化矿物的浮选，Na_2S、NaF、Na_2SiO_3、$(NaPO_3)_6$ 对矿物具有抑制作用	可浮性很好，Fe^{3+}、$(NaPO_3)_6$、淀粉、单宁对矿物具有很好的抑制作用，Pb^{2+}、Ca^{2+}、HF、NaF、Na_2SiF_6 及 Na_2SiO_3 对矿物的抑制作用一般
层状	解离时沿层间断裂，结构中部分 Si 被 Al 取代，故 Al 以 $[AlO_4]$ 四面体和 $[AlO_6]$ 八面体两种配位方式存在，解离时 Al—O 键的断裂程度较小，其片层状结构破坏时，Si—O 键能发生部分破坏	大半径、低电价的碱金属阳离子得到暴露，表面负电性强，零电点低，多价金属阳离子对于阴离子的相对密度 $\Sigma M^{n-}/\Sigma O^{2-}$ 小	可浮性极差，多价金属阳离子对矿物均具有较好的活化作用，无机阴离子调整剂对矿物可浮性的影响不大	可浮性很好，多价金属阳离子、无机阴离子调整剂、单宁、淀粉及其与 Ca^{2+}、Pb^{2+} 对矿物可浮性的影响很小

地信网论坛
BBS.35001.COM

续表

结构类型	主要晶体化学特征	表面特性	可浮性	
			阴离子捕收剂浮选体系	阳离子捕收剂浮选体系
链状	解离时大半径、低电价金属阳离子与氧之间的键发生断裂，链断裂也造成 Si—O 键发生部分断裂，单链结构中 Al 以[AlO_6]八面体形式存在，双链结构中由于 Al 对 Si 的取代，Al 以[AlO_4]四面体和[AlO_6]八面体两种形式存在	单链结构矿物表面除 Al^{3+} 外只含有一些低电价的金属阳离子，零电点低，负电性强，多价金属阳离子对于阴离子的相对密度（$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$）较小。双链结构矿物表面有多价金属阳离子存在，零电点高，负电性弱，$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2}$ 较大，表面键合羟基能力较强	可浮性一般，多价金属阳离子对矿物具有一定的活化作用，但活化能力较差（特别是 Ca^{2+}），无机阴离子调整剂和有机络合剂对矿物均具有抑制作用	可浮性较好，Fe^{3+} 对单链结构矿物的抑制作用较好，但对双链结构矿物的抑制作用较差，Pb^{2+}、Ca^{2+}、NaF、Na_2SiF_6、Na_2S 和 Na_2SiO_3 及单宁对矿物具有一定的抑制作用，单用淀粉对矿物的抑制作用不大，淀粉和 Pb^{2+} 对矿物具有较好的协同抑制作用
架状	解离时 Si(Al)—O 键大量断裂，Al 全部取代 Si，因此 Al 只以[AlO_4]四面体形式存在，且结构中存在补偿电荷的大半径、低电价金属阳离子	表面暴露了大量的 Si^{4+}、Al^{3+}、O^{2} 及补偿电荷的金属阳离子，具有较强键合羟基的能力，零电点低，表面负电性强，表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度（$\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$）极小	可浮性很差，多价金属阳离子对矿物均具有一定的活化作用，HF、Na_2SiF_6 对石英具有活化作用，而对长石类矿物可浮性的影响较小，NaF、Na_2S、$(NaPO_3)_6$ 及有机络合剂对矿物可浮性的影响较小	可浮性很好，Fe^{3+}、$(NaPO_3)_6$ 对矿物均具有一定的抑制作用，Pb^{2+}、Ca^{2+}、Na_2SiF_6、Na_2S、NaF 及 Na_2SiO_3 对矿物可浮性的影响较小，淀粉及其与 Pb^{2+} 对矿物具有很好的抑制作用

中后，与水中 H^- 发生交换，使 H^+ 吸附于表面氧区。由于锂云母为片状构造，因此 H^+ 可以大面积吸附在矿物表面。另外，Al 对 Si 的取代也必然使矿物表面带有更多的负电荷，因此该矿物零电点极低，用阴离子捕收剂油酸钠浮选时完全不浮，而用阳离子捕收剂十二胺浮选时，在较宽的 pH 值范围内，均可以完全回收。

架状结构硅酸盐矿物微斜长石和叶钠长石都属铝硅酸盐，矿

地信网论坛
BBS.35001.COM

物晶体结构中，硅氧四面体相互联结形成一个平行 a 轴的链，链由4个四面体围成的四方环组成，链与链之间彼此相连，在三维空间形成架状结构，每个四方环结构中存在较大的空隙，其中不足的电荷由大半径金属阳离子 K^+、Na^+、Ca^{2+} 等补充。矿物结构中有 1/4 的 Si 被 Al 所取代，使矿物解离时 Si—O 和 Al—O 键断裂，断裂时补偿电荷的 K^+、Na^+、Ca^{2+} 等溶解后，与水中 H^+ 发生交换，使 H^+ 吸附于矿物表面的氧区，同时暴露于矿物表面的 Si 和 Al 均能键合水中 OH^-，以上因素造成这两种矿物表面荷负电，零电点很低，因此难以用阴离子捕收剂油酸钠进行浮选，而易用阳离子捕收剂十二胺进行浮选。

表 12-1～表 12-4 中列出了作者有关五类九种典型硅酸盐矿物的试验研究结果，供参考（表中的典型硅酸盐矿物均特指表12-1中的九种矿物）。

应当说明的是这些矿物的代表性还不够充分，规律性也欠准确。硅酸盐矿物种类繁多，结构十分复杂，影响浮选的因素也很多，因此拟定工艺流程时需综合考虑。

12.3 磨矿过程中铁离子及矿浆中难免离子对硅酸盐矿物浮选的重要影响

不同的硅酸盐矿物按其矿物晶体化学特征和矿物破碎后表面特性的天然差异，在不同 pH 值介质条件下和不同的阴、阳离子捕收剂条件下，原本是有一定浮游差异的，如调整和控制好分离条件，对绝大多数硅酸盐矿物而言，均可实现有效的分离，这已被很多研究者在实验室用单矿物分离得以证实。但是，在实际工业生产条件下硅酸盐矿物分离问题却并非如此简单。首先，在磨矿过程中，由于钢球和衬板的作用，使矿物表面受到相当充分的铁的污染。这种污染使硅酸盐矿物表面而着的铁及铁的化合物，有时甚至用普通酸、碱都难以彻底清除，除非使用某种螯合剂处理才有效。其次，与硅酸盐矿物共生的某些金属矿物所释放出的各类金属阳

地信网论坛
BBS.35001.COM

离子、阴离子以及浮选用水中(特别是回水中)所固有的多种金属阳离子、无机阴离子和有机物等,都会对硅酸盐矿物的浮选产生不同程度的影响。例如,受磨矿机中铁的充分作用或其他高价金属阳离子的作用,使各类硅酸盐矿物得到极其充分的活化,当用脂肪酸类阴离子捕收剂浮选时,甚至使本来不浮的石英、云母、长石等矿物都具有很高的浮游性。其结果使矿物原本的自然可浮性面目皆非,一方面这种活化效应使目的矿物的回收率大增,但另一方面,又使硅酸盐矿物分离的选择性降低,不得不选择合适的调整剂拉开其浮游性。因此,外来阳离子对硅酸盐矿物的浮选具有双重性的影响。在工业浮选实践中,绝大多数条件下所制定的工艺流程应立足于难免离子的干扰,并设法化害为利实现矿物的有效分离。例如,在锂辉石工业浮选中,用 Na_2CO_3、NaOH 合理调整和利用矿浆中铁、钙等阳离子对锂辉石、石英、长石、云母、角闪石等脉石矿物活化的差异,用氧化石蜡皂辅以环烷酸皂做捕收剂可得到优良的浮选指标,当然,也有极少数情况下硅酸盐矿物浮选需要严格地杜绝外来金属阳离子的污染,此时磨矿作业用瓷球磨机,在矿浆调浆和浮选时,所用的设备也考虑尽量不产生次生的金属阳离子。

12.4 原则浮选工艺的确定和流程结构的设计

原则浮选工艺的确定,首要的是根据硅酸盐矿物浮选中目的矿物和脉石矿物含量、种类、浮游性的差异,以及可能使用的调整剂和捕收剂,来确定正浮选或反浮选工艺。一般情况下,当多种硅酸盐矿物共存于同一浮选体系时,如果目的矿物单一或种类较少,而脉石矿物种类较多时,采用正浮选工艺较为合适。因为将不同晶体结构、不同浮游性的几种硅酸盐矿物在相同的活化或捕收条件下均要充分地进入泡沫产品,而只将一二种有用的硅酸盐矿物留在槽内,与反向操作相比,难度更大。如果是硅酸盐矿物与金属矿物的分离,情况就不完全一样,例如,对红铁矿的浮选可用正浮选法,也可用反浮选法脱除石英或霓石类硅酸盐脉石矿物,尤其是生

地信网论坛
BBS.35001.COM

产高纯铁精矿(或称超级铁精矿)时,将铁精矿用反浮选法脱硅更为常用。

关于流程结构的选择,一般是在确定有用矿物的正、反浮选原则工艺的基础上进行的,这也是生产工艺成败的关键之一。流程结构包括顺序优先浮选流程、混合浮选再顺序分离流程、部分优先浮选后再混合浮选并分离的流程、等可浮流程,还包括精选作业的次数、扫选作业的次数、中矿的返回点或有无必要单独处理,混合浮选精矿分离前的浓密脱水、解吸脱药,磨矿作业与浮选作业的联结方式,是否需要粗精矿再磨或中矿再磨,有时还需要考虑浮选作业与部分重选、磁选作业的衔接等。有时流程结构很简单,工业上就可以实现有效的浮选分离,有时工艺流程相当复杂,在工业上也难实现理想的分离,这视硅酸盐矿物种类、含量、浮游差及所选用的捕收剂、调整剂种类而定。原则上在保证生产正常情况下,浮选流程应当尽量简化。对于较难分离的矿物到底选择何种流程结构并无严格的界定。例如本书后面将提到的关于绿柱石和锂辉石浮选分离这一难题,国内曾出现了三种不同结构的流程:① 部分优先浮选锂辉石—锂辉石、绿柱石混合浮选—锂辉石、绿柱石分离流程;② 优先浮选绿柱石—浮选锂辉石流程;③ 优先浮选锂辉石—浮选绿柱石流程。三种流程早在 20 世纪 60 年代先后完成了半工业试验,有的流程还曾交付生产使用。但应当指出的是,有时流程结构的取舍很难作出选择。对于复杂的分离方案,很难找到十分完善的工艺流程,或者说方案各有利弊。这需要兼顾浮选分离指标、药剂成本、毒性、基本建设或技术改造投资、生产运营成本、工艺流程的适应性和稳定性等技术、经济、环保和社区的情况综合判定。

12.5 捕收剂的选择

硅酸盐矿物浮选所用的捕收剂从大的分类上可分为阴离子捕收剂和阳离子捕收剂。阴离子捕收剂主要指键合原子为氧原子而非二价硫的化合物,包括高级脂肪酸及其钠盐(例如油酸、油酸

地信网论坛
BBS.35001.COM

钠)，以及从动植物和石油加工副产品中提炼出来的含多种脂肪酸成分的产品，如塔尔油(皂)、动物油脂肪酸(皂)、环烷酸(皂)、氧化石蜡(皂)及其精制产品。此外还有具有磺酸基和硫酸基活性基团的阴离子捕收剂烃基磺酸盐和硫酸酯等含硫有机化合物。属于这类阴离子捕收剂的种类繁多，在非硫化矿浮选中已得到广泛应用。在工业浮选中目前最常用的是油酸、油酸钠、氧化石蜡皂、石油磺酸钠等。当采用阴离子捕收剂时，对于大多数硅酸盐矿物而言，需要高价金属阳离子的活化才行。例如磨矿过程铁的活化或钙、镁、铅、铜离子等活化十分关键。此外，选择无机阴离子调整剂或某种低分子有机络合剂调整剂，控制活化的选择性亦非常重要，只有这两种因素组合达到最佳化时，用阴离子捕收剂才能得到良好的分离选择性。

阳离子捕收剂大多数指胺类捕收剂，分为脂肪胺和芳香胺两大类。在硅酸盐矿物的浮选中主要用脂肪胺类的捕收剂，而且用伯胺较多。实际上伯胺中常混有仲胺，因此，工业上常用的脂肪胺实际上是混合胺，例如十八胺。当胺的烃链中带有醚基的氧离子时，就属于醚胺类捕收剂。

由于大多数硅酸盐矿物在水中带负电，因此零电点普遍较低。由于晶体结构的不同，零电点也有一定差异，例如岛状结构的硅酸盐矿物石榴子石零电点较高，而层状硅酸盐矿物云母的零电点就很低，但总体上讲，用脂肪胺类阳离子捕收剂可将各类硅酸盐矿物均有效地浮起，因此提高分离的选择性是关键。由于不同结构类型硅酸盐矿物浮选的 pH 值范围不同，因此，在工业浮选中严格控制 pH 值对矿物的分离十分重要。此外，与阴离子捕收剂相反，当用阳离子捕收剂浮选时，高价金属阳离子对硅酸盐矿物产生不同程度的抑制作用，这一点对提高分离的选择性也很重要。在工业实践中应注意选择合适的金属阳离子、无机阴离子、高分子有机物及低分子有机络合剂等提高分离的选择性。

地信网论坛
BBS.35001.COM

12.6 调整剂的选择

与黑色金属及有色金属矿石相比，硅酸盐矿物无论在其晶体结构内部还是矿物表面，大都缺乏足够的能与捕收剂键合的多价金属阳离子或重金属离子。尽管不同硅酸盐矿物在晶体化学特征上有一定差异，但矿物表面及浮选的共性较明显：当用脂肪酸类阴离子捕收剂浮选时，可浮性普遍较差；当用脂肪胺类阳离子捕收剂浮选时，可浮性又普遍较强。目前尚缺乏来源广、价格低廉的有选择性的高效捕收剂，这就是硅酸盐矿物浮选分离的难点所在。因此，无论正还是反浮选，无论何种流程结构，无论利用阴离子还是阳离子捕收剂，工业浮选成功的最关键因素是调整剂的选择。尽管调整剂对任何矿石的浮选均很重要，但作者认为对硅酸盐矿物浮选而言，调整剂的应用是成败的关键。

关于各种调整剂的应用及作用机理，在本书6、7、8、9各章中报道了作者及国内外研究者的部分工作。应当说，在复杂的浮选体系中，各类调整剂的作用形式、作用效果及作用机理十分复杂，有时还会出现相反的结果，更深入地揭示调整剂的作用实质还有待于深入的研究。在硅酸盐矿物的浮选实践中可考虑的调整剂主要有以下几类：

（1）介质pH值调整剂　常用的有NaOH、Na_2CO_3、CaO、H_2SO_4、HCl等。

（2）金属阳离子调整剂　常用的有$CaCl_2$、$FeCl_3$、$FeSO_4$、$Pb(NO_3)_2$、$CuSO_4$等，主要用在采用阴离子捕收剂时活化硅酸盐矿物。

（3）无机阴离子调整剂　常用的有Na_2CO_3、NaF、Na_2S、HF、$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$、Na_2SiF_6、$(NaPO_3)_n$、Na_2SiO_3等。各类无机调整剂的作用情况很复杂，它有时与金属阳离子联合作用调整活化与抑制因素。应指出的是，有时将某种（或几种）无机调整剂（例如NaOH、Na_2CO_3、CaO等）加入磨矿机中，作用效果更加明显。

地信网论坛
BBS.35001.COM

（4）高分子量有机调整剂　常用的有淀粉、单宁、糊精、栲胶、腐殖酸(钠)及纤维素类产品等。这些有机调整剂一般对矿物起抑制作用，当与 Pb^{2+}、Fe^{3+} 等金属阳离子组合应用时，有时可提高抑制能力及抑制的选择性。

（5）络合调整剂　常用的是有机酸类的络合剂，例如：酒石酸、草酸、柠檬酸及 EDTA 等。应用络合调整剂时，在大多数情况下，由于螯合效应的存在，它可与硅酸盐矿物表面的金属阳离子(吸附的或矿物表面固有的)生成稳定的金属螯合物转入液相，并将金属阳离子隐蔽于液相之中，从而防止对矿物的重复污染，实现选择性的去活或解抑作用，在硅酸盐矿物浮选分离中将是一类有应用前景的调整剂。

12.7　原矿中少量易浮矿物对精矿的影响

有时原矿中某种矿物的绝对含量很低，在原矿中所占比率甚至可以忽略不计。但是，当它们很易浮时，就不能忽略了，因为工业浮选时，这部分易浮矿物很容易进入精矿，在精矿中占有相当可观的矿物量，而且由于它比目的矿物更易浮，无论怎样精选，这些易浮的脉石矿物都难以掉下去，因此严重影响了精矿质量。例如与绿柱石共生的磷灰石、角闪石、石榴子石等，在工业浮选状态下其浮游性有时还高于绿柱石，这样一旦进入精矿就很难排除。因此，在优先浮选绿柱石之前可考虑加入少量的捕收剂和起泡剂先将少部分易浮的脉石矿物排除。又如，在铜镍矿原矿中，滑石与蛇纹石和橄榄石等主要含镁矿物相比所占的比例很低，但因滑石比蛇纹石和橄榄石具有更好的浮游性，它会大部分富集到铜镍混合精矿中，造成含镁量高，不利于闪烁熔炼。因此在降镁研究中不仅要考虑蛇纹石和橄榄石的影响，而且也要注意滑石的影响。

地信网论坛
BBS.35001.COM

12.8 伴生矿物的综合回收和联合流程的应用

金属矿物浮选时，硅酸盐矿物大都作为脉石而进入浮选尾矿。但当硅酸盐矿物作为有用矿物时，在主干流程之外还可能有重选、磁选和浮选作业来回收伴生的金属矿物，此时应当采用联合流程。例如，在花岗伟晶岩矿床中，锂辉石、绿柱石、钽铌矿物常常共生，选矿流程的制定必须符合综合回收的要求。在实际生产中，可先在磨矿分级回路中，用重选法回收钽铌矿物，然后再用磁选、重选和电选法精选出合格的钽铌精矿。钽铌粗选(重选)的尾矿再进入浮选作业回收锂、铍矿物，达到锂、铍、钽、铌综合回收的目的。此时应当注意的是，前面重选的水量和精选返回的中矿对锂、铍矿物浮选的影响。

当原矿中含有金属硫化矿物或铁矿物与蓝晶石共生时，可先用磁选法分离铁矿物，再用浮选法进行硫化矿浮选，最后实施蓝晶石浮选，从而实现金属硫化矿物、铁矿物及蓝晶石矿物的综合回收。

总之，制定浮选工艺流程时需要考虑的因素很多，以上列出的可供选矿科技工作者参考的只是常见的因素，有的也是影响硅酸盐矿物浮选的主要因素。实际上，在拟定工艺流程时，参考国内外选矿厂已有的工艺十分重要。但无论如何在确定正式工艺流程之前，必须作有针对性的试验研究，而且新工艺流程投产后还应不断完善。

地信网论坛
BBS.35001.COM

13 典型硅酸盐矿物的浮选工业实践

本章通过一些典型硅酸盐矿物浮选分离的实践，阐述硅酸盐矿物浮选原理与浮选工业实践的关系。实际上，在叙述某种结构的硅酸盐矿物浮选时，也同时涉及到与其他多种结构的硅酸盐矿物的分离问题。

13.1 岛状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践

13.1.1 蓝晶石类矿物的浮选工业实践

所谓蓝晶石类的矿物，是非金属工业上的习惯分类法。该类矿物包括蓝晶石、夕线石和红柱石，三者的化学成分均为 Al_2SiO_5，属于同质多相变体。按矿物晶体化学分类，蓝晶石和红柱石属于岛状结构硅酸盐矿物，而夕线石应属于链状结构的硅酸盐矿物。在三种矿物晶体结构中，Si 全部为四配位，并以[SiO_4]四面体形式存在，在两个 Al^{3+} 中，一个均呈[AlO_6]八面体的形式配位，而另一个 Al^{3+} 在三种矿物中与氧的配位数不同：在红柱石中呈五配位，形成[AlO_5]多面体，在蓝晶石中呈六配位，构成[AlO_6]八面体，而在夕线石中呈四配位，构成[AlO_4]四面体。在自然界中常见到夕线石与红柱石共生，夕线石与蓝晶石共生，少见到红柱石与蓝晶石共生，三种矿物共生的情况更为罕见，这与三种矿物与生成的物理化学条件有关。该类矿物在冶金、建材、陶瓷及其他工业部门得到了广泛应用，除用于生产耐火材料外，还可以用来制备硅铝合金和金属纤维，这些材料可以用来制造汽车、宇宙飞船和雷达的特殊部件。

处理该类矿物的选矿工艺一般采用磁—重—浮联合流程。浮选法主要用于处理细粒嵌布的蓝晶石类矿物。根据矿物性质，有时

地信网论坛
BBS.35001.COM

需在主干浮选流程之前设有脱硫、脱泥或脱除其他易浮杂质的反浮选作业。蓝晶石在酸性介质中浮选时，最佳 pH 值为 3.5～4.5（用 H_2SO_4 和 HF 调节），捕收剂为石油磺酸钠。在中性和碱性介质中浮选时，最佳 pH 值为 6～8（用 Na_2CO_3 和 NaOH 调节），捕收剂为脂肪酸及其皂类，如油酸（钠）、氧化石蜡皂等，抑制剂为水玻璃、乳酸或蚁酸等。采用碱法流程，使用脂肪酸做捕收剂时，要求矿浆温度在 30 C左右。夕线石和红柱石浮选多采用碱法流程，使用的抑制剂为焦磷酸钠、羧甲基纤维素等[1]。

该类矿物的主要生产国有美国、俄罗斯、印度、南非、加拿大、澳大利亚等，绝大多数厂家都建有选矿厂。我国对蓝晶石类矿物的选矿研究始于 20 世纪 70 年代末，目前只有少数矿山建有选矿厂。现举几个国内外蓝晶石类矿物的浮选实践实例，并利用硅酸盐矿物浮选原理对其工艺特点进行分析。

印度拉普索（Lapso）矿含石英和云母的蓝晶石矿[2]，其矿石的矿物组成如表 13-1 所示，化学组成如表 13-2 所示。该矿的商品精矿是生产耐火级蓝晶石精矿，因此必须将云母、石英、电气石、石榴子石、氧化铁和金红石等有害杂质降低到所要求的限度。由于重选法没有获得满意的分选效果，因此该矿采用浮选法来分选蓝晶石。

表 13-1　印度拉普索蓝晶石矿的矿物组成

矿物	蓝晶石	石英	云母	电气石	石榴子石	氧化铁	金红石	其他（角闪石、绿泥石、十字石、青金石等）
大致百分比/%	35	50	10	微量	微量	1	1～2	3～4

表 13-2　印度拉普索蓝晶石矿的化学组成

成分	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	烧减
品位/%	25.63	67.79	1.09	1.46	0.47	0.45	0.40	0.50	1.17

地信网论坛
BBS.35001.COM

该矿采用先浮云母、后浮蓝晶石的浮选分离工艺，即选矿过程由两段浮选组成。先用阳离子捕收剂(Boramine 'C')在酸性介质中浮选云母和伴生的少量硅酸盐矿物，再在酸性介质中(用硫酸调节 pH 值至 3～4)使用阴离子捕收剂石油磺酸钠浮选蓝晶石。浮选实践表明，在酸性介质中用阳离子捕收剂浮选可以改善粗粒云母的浮游性，而在碱性介质中则可增强石英的可浮性，在酸性介质中采用阴离子捕收剂浮选蓝晶石可抑制石英的浮选。

该矿矿石主要矿物是蓝晶石、石英和云母，这三种矿物的晶体化学特征存在如下差异：蓝晶石、石英和云母分属三种不同结构类型的硅酸盐矿物，蓝晶石为岛状结构矿物，云母为层状结构矿物，而石英为架状结构矿物。石英解离时有大量 Si—O 键发生断裂，云母解离时只有少量 Si—O 键发生断裂，蓝晶石解离时 Si—O 键的断裂程度更小。云母沿{001}面能极完全的解理，蓝晶石也具有{100}面完全解理，而石英无解理。云母结构中有部分 Si 被 Al 类质同象替换，而其余两种矿物结构中的 Si 没有被 Al 所替换。在蓝晶石结构中两个 Al 均以[AlO_6]八面体的形式存在，因而矿物解离时 Al—O 键发生大量断裂，云母结构中 Al 以[AlO_6]八面体和[AlO_4]四面体两种配位方式存在，故解离时 Al—O 键有少量断裂，石英结构中不存在 Al。蓝晶石与石英、云母相比，结构中高价金属阳离子(Al^{3+})的相对含量最高，而云母结构中由于存在 O^{2-} 和 F^-，阴离子的相对含量较高，石英结构中主要由 Si 和 O 构成，因此结构中阴离子 O^{2-} 的含量也很高。

由于三种矿物在晶体化学上存在上述差异，因此致使蓝晶石、石英和云母的表面特征存在如下差异：石英、云母具有很强的负电性，零电点很低，而蓝晶石表面负电性比石英和云母要小得多，零电点相对较高；表面多价金属阳离子与阴离子的相对密度($\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$)蓝晶石最高，云母次之，石英最低；蓝晶石解离后表面含有相对含量较高的 Al^{3+}，而云母解离后表面暴露了一些大半径、低电价的金属阳离子如 K^+ 等，高价金属阳离子 Al^{3+} 也有部分暴露，同时表面还暴露了大量的阴离子 O^{2-} 和 F^-，石英解离后表

地信网论坛
BBS.35001.COM

面含有大量的 Si 和 O；相对比较，石英在矿浆中键合羟基的能力最强，云母和蓝晶石也都有一定的键合羟基能力；云母表面暴露了一些低电价、大半径的阳离子易溶解于水中，而蓝晶石和石英不存在这样的金属阳离子。

根据以上蓝晶石、云母和石英晶体化学特征和表面特性的差异，及作者和其他研究者对这些矿物的浮游性研究，可以判断出三种矿物的可浮性存在如下差异：在阳离子捕收剂的浮选体系中，云母、石英在很宽的介质 pH 值范围(pH=2～13)内均具有很好的可浮性，而蓝晶石具有高可浮性的介质 pH 值范围相对较窄(pH=5～11)。在阴离子捕收剂浮选体系中，蓝晶石具有很好的可浮性(pH=3.5～8.5)，而石英和云母的可浮性较差。在阴离子捕收剂浮选体系中，在强碱性条件下 Ca^{2+} 对石英具有很强的活化作用，而对蓝晶石和云母的活化作用一般，Pb^{2+} 对蓝晶石和云母具有很好的活化作用，而对石英的活化作用一般，HF、Na_2SiF_6 可活化石英的浮选，且能抑制云母和蓝晶石的浮选。在阳离子捕收剂浮选体系中，酸性条件下 Fe^{3+} 对蓝晶石具有很好的抑制作用，但对云母和石英的抑制作用一般，淀粉及其与 Ca^{2+}、Pb^{2+} 对蓝晶石和石英均具有很好的抑制和协同抑制作用，但对云母的抑制作用很差，酸性条件下单宁对蓝晶石具有较好的抑制作用，但对石英和云母的抑制作用很差。

由以上三种矿物可浮性的差异，可对印度拉普索蓝晶石矿的浮选工艺作出如下解释：由于在阳离子捕收剂浮选体系中，云母在很宽的介质 pH 值范围内均具有很强的可浮性，而蓝晶石具有高可浮性的区域相对较窄，因此强酸性条件下用阳离子捕收剂可使绝大部分云母和部分石英优先浮出，达到与蓝晶石分离的目的。另外，由于在阴离子捕收剂浮选体系中，在 pH=3.5～8.5 的介质 pH 值范围内蓝晶石具有很好的可浮性，而此时石英的可浮性较差，因此在酸性条件下用阴离子捕收剂可实现蓝晶石和另一部分剩余石英的浮选分离。综上所述，该矿所采用的原则浮选流程，从硅酸盐矿物浮选原理上分析是合理的。

地信网论坛
BBS.35001.COM

我国江苏韩山蓝晶石矿床属于区域变质型蓝晶石矿床，矿物组成复杂，粒度较细，蓝晶石含量一般为10%～25%，石英60%～80%，黄玉<5%，金红石1%～3%，磷钙铝石1%～3%，该矿在浮选蓝晶石前分别以浮选手段分离出易浮的云母、叶蜡石矿物、磷钙铝石矿物以及金红石与褐铁矿等钛铁矿物，随后以碳酸钠调浆至pH值为9.5，采用癸脂作为蓝晶石矿物捕收剂，以硫酸铜作为活化剂，硅酸钠为脉石矿物抑制剂的单一浮选流程，如图13-1所示[1]。

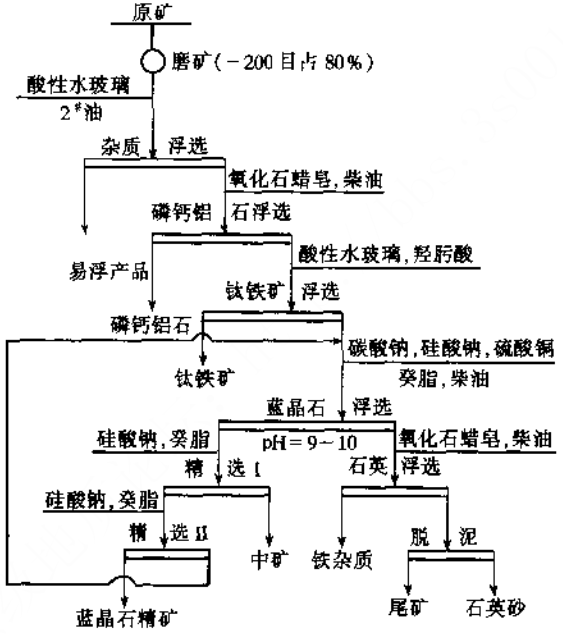


图13-1 江苏韩山蓝晶石矿浮选流程

最后得到蓝晶石精矿中Al_2O_3品位为55.39%，Fe_2O_3品位为0.84%，TiO_2品位为0.97%，Al_2O_3回收率65.44%，Fe_2O_3回收率5.79%，TiO_2回收率13.95%。达到了原冶金部部颁的质量标准。

该矿矿石中主要硅酸盐矿物蓝晶石、云母和石英的晶体化学

地信网论坛
BBS.35001.COM

特征和表面特性在上面已有叙述，另一种硅酸盐矿物叶蜡石为三层结构矿物，二层夹心为电中性，而晶体由范德瓦尔斯力结合在一起，矿物解离时夹心破裂，使表面仅有一些破裂的残余键，故呈现非极性，因此矿物具有很好的疏水性，仅用起泡剂就能到足够的回收率。因此叶蜡石和部分易浮的云母矿物可预先利用其天然可浮性除去。在阴离子捕收剂浮选体系中在 pH＝7.5～10 范围内，Cu^{2+} 对蓝晶石和石英都具有较强的活化作用（见表 6-1），但在适宜的硅酸钠浓度下蓝晶石相对难以被抑制，而石英能被硅酸钠强烈抑制，由此可实现蓝晶石和石英的浮选分离。硅酸钠对石英有较强的选择性抑制作用，而蓝晶石解离后表面暴露了大量的金属阳离子 Al^{3+}，在一定的硅酸钠浓度下难以掩蔽矿物表面的阳离子，使蓝晶石在阴离子捕收剂浮选体系中仍然具有较好的可浮性。

黑龙江鸡西夕线石矿矿石中有用矿物为夕线石和石墨，共生矿物还有斜长石、钾长石、石英、石榴子石、黑云母、白云母、方解石及少量钛铁矿、黄铁矿等。该矿选矿厂采用两段开路破碎、一段闭路磨矿的预处理作业。在选别作业中，首先选出易浮的石墨，然后在中性矿浆中浮选夕线石，选矿工艺流程如图 13-2[1]。

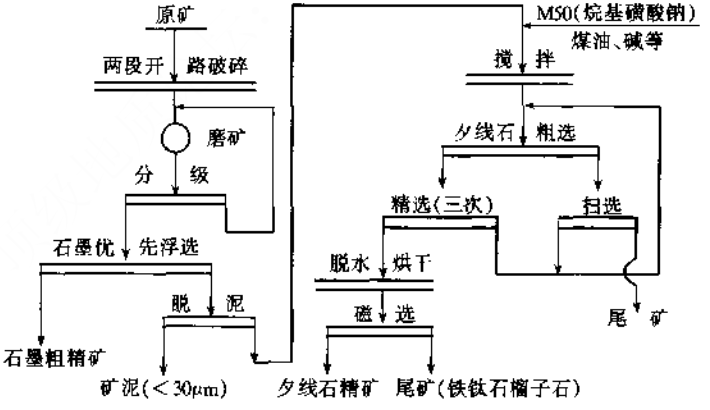


图 13-2　鸡西夕线石矿选矿工艺流程

地信网论坛
BBS.35001.COM

从矿物浮选原理分析，由于夕线石解离后矿物表面暴露了大量的多价金属阳离子 Al^{3+}，而长石类矿物和石英等脉石矿物解离后表面暴露的金属阳离子的数量和价态较低，因此夕线石解离表面正电性较高，而脉石矿物解离表面带负电，因此用阴离子捕收剂烷基磺酸钠可实现夕线石和脉石矿物的分离。

13.1.2 石榴子石的浮选工业实践

我国内蒙乌拉特后旗明星石榴子石矿[11]，原矿类型为绢云母石榴子石石英片岩，矿石主要矿物组成如表 13-3。该矿绢云母由 93%～95%白云母和 5%～7%黑云母组成，白云母呈片状，解理发育，石英定向拉长与云母相间排列，形成明显的片状构造，石榴子石呈变斑晶嵌于基质中。

表 13-3 矿物主要矿物组成

矿物名称	绢云母	铁铝石榴子石	石英	蚀变铁矿物、电气石、十字石
含量/%	45～50	15	35	5

该矿的主要选别方法：以回收石榴子石和绢云母为主，同时综合回收石英。采用浮选法，按绢云母、石榴子石、石英次序回收。绢云母浮选时，用硫酸作 pH 值调整剂，十二胺作捕收剂，水玻璃、氟硅酸钠作矿泥分散剂，并作石榴子石和石英的抑制剂。浮选绢云母后脱泥，用硫酸调整 pH 值至 5.5，用氟化钠活化石榴子石，用十二胺作捕收剂浮选石榴子石，尾矿即为石英精矿。用浮选法获得了高品位的绢云母精矿，而石榴子石和石英精矿还需进一步磁选精选。

下面从硅酸盐矿物晶体化学特征和表面特性的差异对其工艺的合理性进行分析。

根据石榴子石、石英、绢云母三种矿物的晶体化学特征，可推断出它们主要存在如下的晶体化学特征差异：在石榴子石结构中，Al 以[AlO_6]八面体形式存在，矿物解离时 Al—O 键大量断裂，而在绢云母结构中有部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，故 Al 以[AlO_4]和[AlO_6]两种配位方式存在，解离时 Al—O 键的断裂程度相对较

地信网论坛
BBS.35001.COM

小，石英结构中无 Al。绢云母结构中的阴离子除 O^{2-} 外还有 F^-，且结构中还有补偿电荷的大半径、低电价金属阳离子存在。此外，从 Si—O 键角度分析，石榴子石解离时 Si—O 键极少断裂，而石英解离时 Si—O 键大量断裂，绢云母解离时 Si—O 键也只有少量断裂，绢云母具有完全解理，而石英和石榴子石无解理。

根据以上三种矿物晶体化学特征的差异，可认为它们的表面特性和可浮性存在如下差异：绢云母解离后表面暴露大量的 F^- 和 O^{2-}，零电点极低，负电性很强，在阳离子捕收剂浮选体系中，在较宽的 pH 值范围（pH=2～13）内具有极好的可浮性。石英解离后表面暴露了大量 Si^{4+} 和 O^{2-}，由于表面键合大量的羟基，负电性也较大。石榴子石解离后表面暴露了大量金属阳离子，具有较大键合羟基的能力，因此十二胺浮选体系中的可浮性都很好，但与绢云母相比，石榴子石和石英的表面负电性相对较差，因此浮选的 pH 值范围相对较窄（pH=4～11），在强酸性条件下用阳离子捕收剂十二胺可实现绢云母与石英和石榴子石的浮选分离。在十二胺浮选体系中 Na_2SiF_6、Na_2SiO_3 对石榴子石和石英具有抑制作用，而对层状结构矿物可浮性的影响很小，故水玻璃、氟硅酸钠可作矿泥分散剂和石英和石榴子石的抑制剂，更好地实现绢云母与石英和石榴子石的分离，由于石榴子石解离后表面暴露了大量 Al^{3+} 等高价金属阳离子，因此 NaF 电离产生的 F^- 在矿物表面金属阳离子区吸附后，提高了矿物表面负电性，使石榴子石在阳离子捕收剂浮选体系中的可浮性得到提高，而 F^- 无法在解离后表面不存在多价金属阳离子区的石英表面吸附，故此时氟化钠可作为石榴子石的活化剂，在十二胺浮选体系中可实现石榴子石和石英的浮选分离。可见，从硅酸盐矿物浮选角度原理上分析，该选矿厂的浮选原则流程也是合理的。

13.2 链状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践

13.2.1 锂辉石的浮选工业实践

锂辉石（$LiAl[Si_2O_6]$），是一种单链状的硅酸盐矿物，是提取稀

地信网论坛
BBS.35001.COM

有金属锂的重要矿物原料。锂精矿、锂化物和金属锂具有许多优良性质，在许多部门获得广泛应用。铝电解槽中加入少量锂盐，能大大改善电解质的物理化学性能；锂精矿或锂化物在制造玻璃时有较大的助熔作用；陶瓷中加入少量锂化物可降低陶瓷一搪瓷制品的烧结温度；加入少量锂化物可使润滑剂的热稳定性、机械稳定性和化学稳定性得到改善，因此锂精矿或锂化物大量用于炼铝、玻璃、陶瓷工业和润滑剂的生产中。

锂和锂化物可作为高能燃料，氘化锂^{6}和氚化锂^{6}是氢弹的重要原料，它们在核能和宇航方面起着重要作用。此外锂及其化合物还用于合成橡胶、合金、高能电池、空调、医药、焊接等方面。科学家们预言：在未来能源（蓄电池和核聚变）方面锂将发挥引人注目的作用[3]。

锂辉石浮选的技术难点是与角闪石、绿柱石、石英、长石、云母、石榴子石等浮游性相近的多种结构的硅酸盐矿物的浮选分离。关于锂辉石的工业浮选流程可分为正浮选和反浮选工艺。正浮选工艺的基础是用氢氧化钠处理高浓度下的原矿浆，然后将矿液和矿物与碱的作用产物脱出，此时锂辉石由于表面侵出 SiO_2 而被活化，而脉石矿物由于其表面的活化阳离子（铁等）生成难溶化合物从矿物表面排除而被抑制。洗矿脱泥后用油酸作捕收剂浮选锂辉石。为了更好地抑制脉石矿物，可添加水玻璃、栲胶及乳酸等调整剂。对于反浮选工艺，矿浆用石灰和糊精调浆，在 pH 值 10.5～11 的条件下用阳离子捕收剂反浮选石英、长石、云母等。为了获得锂辉石精矿，将含有某些含铁矿物的槽内产品浓密后用氢氟酸调浆处理，再用脂肪酸类捕收剂树脂酸皂精选，则槽内产品就是锂辉石精矿[4,5]。这是国外 20 世纪八九十年代的文献上仍然报道的方法。其实，早在 1960 年，我国学者吕永信及其合作者就发明了与国外学者不同技术观点的锂辉石碱法不脱泥正浮选简化工艺，并随后与新疆可可托海矿务局合作开创了我国锂辉石工业浮选的历史。我国著名的新疆可可托海稀有金属矿选矿厂（8766 选矿厂）于 1976 年建成投产，该厂设计规模为 750t/d，分三个系统分别处理

地信网论坛
BBS.35001.COM

伟晶岩3#矿脉不同矿带的锂铍钽铌矿石，其中1#系统选别高铍低锂矿石，设计能力为400t/d，2#系统处理高锂低铍的矿石，处理能力250t/d，3#系统处理高钽铌的锂铍矿石，处理能力100t/d。该厂入选的伟晶岩矿石有用矿物为锂辉石、绿柱石、钽铌铁矿和细晶石等；主要脉石矿物为长石、石英、云母、石榴子石、角闪石、磷灰石和电气石等。这是一个十分典型的处理稀有金属硅酸盐和氧化物的选矿厂。浮选的难点是锂辉石与绿柱石的浮选分离，锂辉石、绿柱石与其他多种硅酸盐矿物的浮选分离。1977年投产的可可托海选矿厂1~2#系统的生产流程见图13-3。

在磨矿过程中添加Na_2CO_3和NaOH形成对锂辉石的活化和

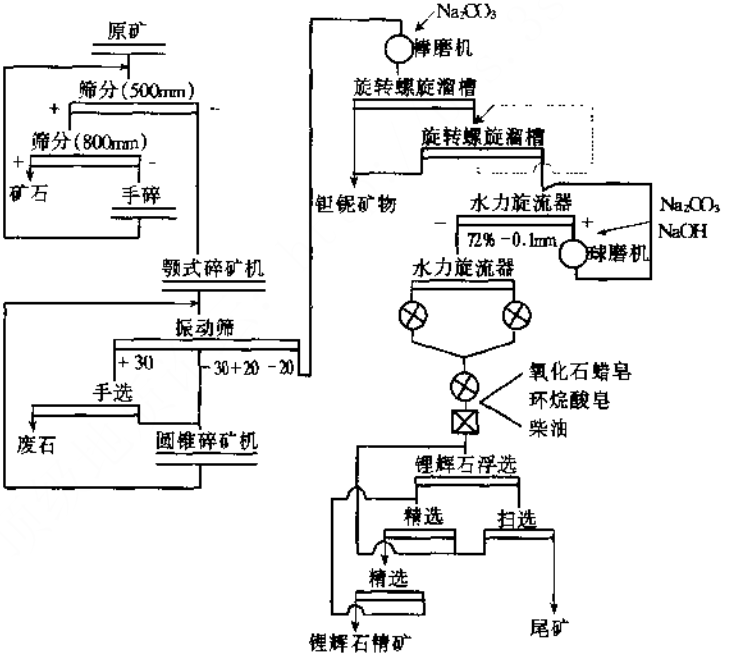


图13-3 可可托海选矿厂1~2#系统生产流程[35]

地信网论坛
BBS.35001.COM

对脉石的抑制，以氧化石蜡皂、环烷酸皂做捕收剂，并适量添加柴油调整泡沫状态，实现锂辉石与硅酸盐脉石矿物的分离。1983年生产平均指标为原矿品位1.32% Li_2O，精矿品位5.97% Li_2O，回收率86.5%，平均药剂耗量为5.5kg/t。该工艺对原矿有很强的适应性，早在1973～1975年间，作者及同事对当时新疆可可托海8859选矿厂的碱法不脱泥正浮选工艺流程做适当改进后，用于处理低品位锂矿石，当矿石含 Li_2O 仅0.34%时，仍然得到精矿含 Li_2O 4.42%，回收率65%左右的月平均好指标。低锂矿石能获得如此好的工业浮选指标在国内外是绝无仅有的，这一生产工艺的突破为大量低锂矿石资源的有效利用提供了技术保障。

该厂2#系统原设计流程是在锂辉石浮选后用 Na_2S、NaOH和氧化石蜡皂等药剂浮选绿柱石，但投产以来锂系统仅回收锂辉石，而绿柱石没有回收。

美国金丝山(Kings Mountain)矿区位于美国北卡罗来纳州境内，是世界最大的锂辉石产地。该矿区伟晶岩矿典型组成为(%)：

锂辉石	长石	石英	白云母，角闪石	其他矿物
19～22	28～33	25～35	5～15	少量

其中 Li_2O 为1.5%左右，BeO 0.04%以上。该区选矿厂采用过不同的流程，20世纪50年代采用重介质选矿和反浮选，随后又进行变革，70年代以来，该矿区选矿厂逐渐采用正浮选流程。

(1) 金丝山反浮选流程　金丝山选矿厂的反浮选流程是在石灰造成的碱性介质中添加糊精和淀粉抑制锂辉石，用阳离子捕收剂浮出硅酸盐类脉石矿物，锂辉石精矿即为槽内产品，可作化工级产品出售。为降低锂精矿中的铁含量，上述精矿需进一步精选，为此添加氢氟酸、树脂酸盐和起泡剂浮选铁矿物，这样获得的锂精矿可作陶瓷工业的原料出售。而脉石矿物浮选获得的泡沫精矿可进一步进行分离浮选而得出云母精矿、长石精矿和石英精矿。20世纪50年代金丝山选矿厂采用的反浮选流程示于图13-4。当时原矿含 Li_2O 1.5%左右，锂精矿含 Li_2O 高于6%，回收率70%～75%，总药耗2.5～3kg/t，选厂规模为360t/d。

地信网论坛
BBS.35001.COM

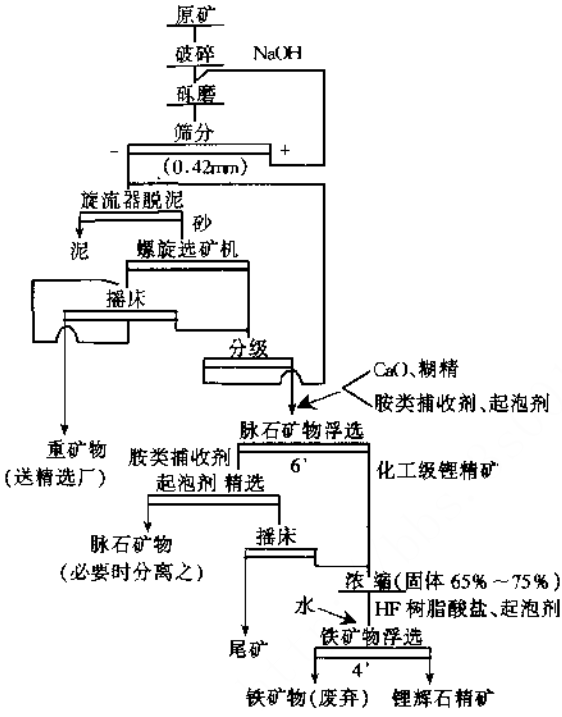


图 13-4　金丝山选厂锂辉石反浮选流程[3]

(2) 金丝山正浮选流程　　1976 年,北卡来罗纳州州立大学对金丝山锂辉石矿石进行了正浮选工艺的研究,通过半工业试验获得了满意指标:锂辉石精矿中 Li_2O 品位为 6.3%,作业回收率(不计矿泥)为 94.5%,对原矿的回收率为 88.4%。此后金丝山矿区美国锂公司和福特矿产公司的选矿厂都采用了这种流程。两选厂的处理能力分别为 2400t/d 和 2600t/d,日产锂辉石精矿 480t 和 530t,另产长石 1 300t/d、石英 750t/d 和云母 100t/d。选厂锂精矿品位为 6.3% Li_2O,回收率 75%～78%,药耗稍多于 1kg/t,生产流程示于图 13-5。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

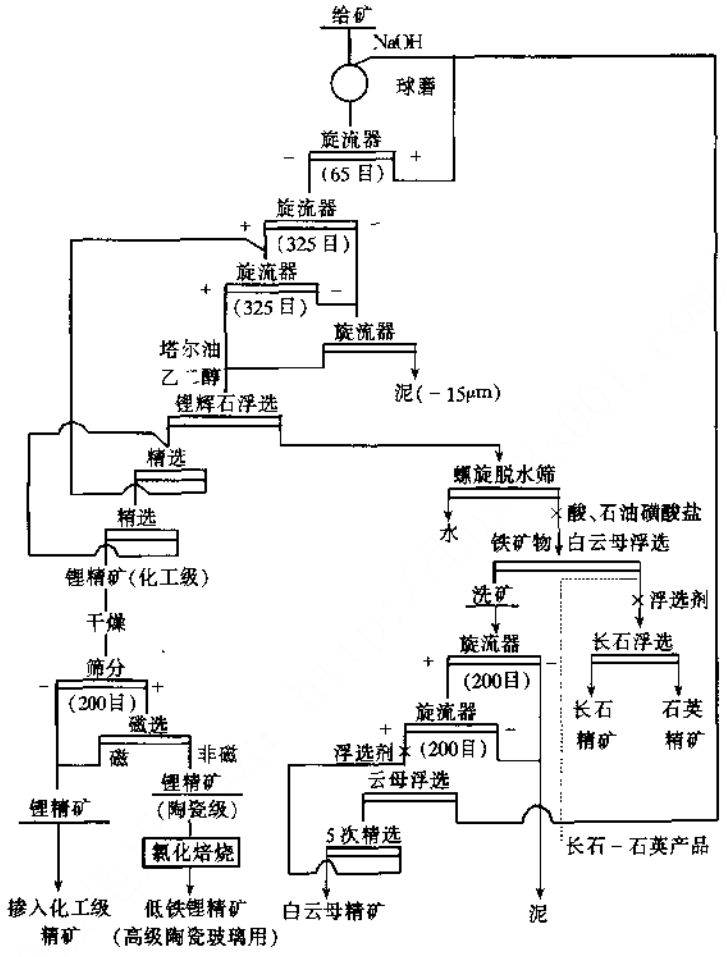


图 13-5　金丝山锂辉石正浮选流程[3]

13.2.2　硅灰石的浮选工业实践

硅灰石 $Ca_3[Si_3O_9]$(或 $CaSiO_3$),含 CaO 48.3%,SiO_2 51.7%。常含类质同象混入物 Fe、Mn、Mg 等,当其达一定量时,可形成铁

地信网论坛
BBS.35001.COM

硅灰石、锰硅灰石等多种矿物。硅灰石具有较好的化学稳定性，绝缘性能好，导电率低，吸油率低，广泛地应用于陶瓷、化工、冶金、建材、农业、造纸、电子等领域。硅灰石的晶体化学特点是以三个$[SiO_4]$四面体为一重复单位的$[SiO_4]$四面体单链平行b轴延伸，链与链平行排列，链间的空隙仅由 Ca 所充填，形成$[CaO_6]$八面体，$[CaO_6]$八面体共棱联结成平行b轴的链。

硅灰石常与石榴子石、透辉石、方解石、符山石、石英等共生。当硅灰石含 Fe、Mn 等杂质很少时，可用单一浮选法将其与脉石分离，常用的浮选工艺有两种：一是采用阴离子捕收剂反浮选工艺，二是阳离子捕收剂正浮选工艺。

我国梨树硅灰石矿业公司大顶山硅灰石矿主要矿物含量为：41.50%硅灰石，6.67%石英，41.23%方解石，3.49%透辉石。矿石化学成分见表13-4。矿石中硅灰石颗粒间有透辉石和石英小颗

表 13-4　吉林大顶山硅灰石矿化学成分

化学成分	SiO_2	CaO	CO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O
含量/%	32.65	46.45	18.14	0.65	0.60	0.60	0.029	0.046	0.08	0.048

粒镶嵌，方解石呈不规则分布于硅灰石颗粒及其裂缝之间。根据原矿中 Fe、Mn 含量低的特点，采用单一浮选流程选别硅灰石。分析硅灰石、方解石、石英和透辉石矿物的晶体化学性质可以推测，在矿浆中方解石表面含 Ca 多，荷正电最多，而石英和透辉石表面荷负电荷最多。对于硅灰石而言其表面的含 Ca 量及荷电性质似乎介于方解石、石英和透辉石之间。因此，采用了图 13-6 所示的工艺流程。即原矿磨至－200 目占 80%～85%，以水玻璃作为硅灰石、石英和透辉石的抑制剂，借助于方解石表面钙离子及钙的羟基络合物的作用，可吸附阴离子捕收剂氧化石蜡皂，加入适量的起泡剂后可实现反浮选，使方解石进入泡沫产品，再经精选后可得到方解石精矿。此后用 H_2SO_4 作调整剂，并适当添加水玻璃用 W-50(烷基磺酸钠)作石英、透辉石的捕收剂进行反浮选脱硅，槽内产品即是硅灰石精矿。

地信网论坛
BBS.35001.COM

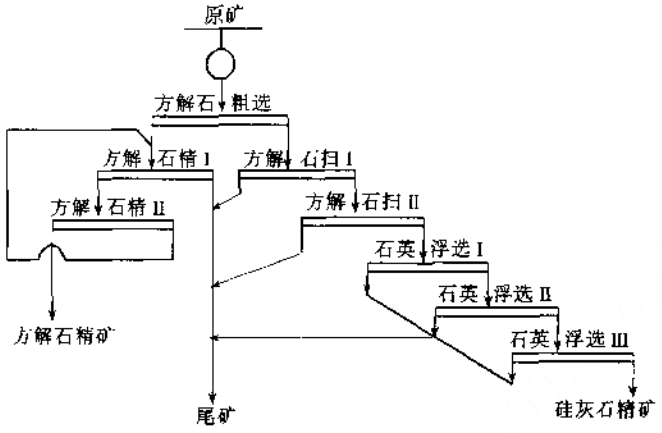


图 13-6　吉林梨树硅灰石矿工艺流程

13.3　环状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践

13.3.1　绿柱石的浮选工业实践(含绿柱石与锂辉石的浮选分离)

绿柱石是提取稀有金属铍的重要原料。铍合金、氧化铍和金属铍具有许多优良性质,因而在国民经济许多重要部门中得到广泛应用。铍铜合金具有硬度大、强度高和导热性能好等优点,是电子、电器和汽车工业的重要材料。氧化铍的导热性能好,导电性差,适于制作散热器和电绝缘体而用在计算机、雷达和晶体管器件的制造上。金属铍具有熔点高(1 284℃)、密度小,比强度高、常温下不易氧化、膨胀系数小、形变稳定性好、中子吸收截面小等优点,大量用作航空、航天工业的结构材料、反应堆防护材料和制备中子源。但由于铍性脆、有毒,至今则多以合金形式应用。铍的这些用途,尤其是它在航天和核能工业的重要作用,已使其成为一种引人注目的"空间金属"[3]。

地信网论坛
BBS.35001.COM

浮选是选别低品位、细粒嵌布绿柱石矿的重要方法。当矿石中存在硫化矿物和云母时，首先用黄药类捕收剂浮出硫化矿物，然后用硫酸调整矿浆的 pH 值为 3 左右，再用阳离子浮选云母。绿柱石浮选分酸法和碱法两种流程[4]。

在酸法混合浮选流程中，矿浆经氢氟酸和硫酸混合添加处理后，用阳离子捕收剂先混合浮选绿柱石和长石，以实现与石英的分离。绿柱石和长石混合精矿经充分洗涤脱药后，再用脂肪酸类捕收剂浮选绿柱石，使消除活化的长石留在槽内产品中，从而实现了绿柱石和长石的分离。

也有另一种浮选分离方案，即将绿柱石和长石混合精矿在高浓度矿浆中加入次氯酸钙搅拌调浆后洗涤脱药，在硫酸介质中用石油磺酸盐(分子量为 350～430)做捕收剂浮选绿柱石，实现与长石的分离。

酸法混合浮选流程的特点是与绿柱石浮选的同时，可获得长石精矿和石英精矿。

对于含较多严重风化破碎长石的绿柱石矿石而言，采用酸法优先浮选流程是合理的。在这种流程中，将云母浮选的尾矿用氢氟酸处理，然后洗涤脱去剩余的阳离子捕收剂和酸，在碱性介质中用脂肪酸浮选绿柱石，将石英和长石留在尾矿中。绿柱石精矿不加药剂或者用阳离子捕收剂再处理(有时在加入氢氟酸搅拌后处理)。必要时对绿柱石精矿进行较复杂的精选处理，包括加入碳酸钠、水玻璃和硫化钠后进行蒸吹加温处理及精选。

在碱法浮选流程中矿浆用氢氧化钠处理，然后使 pH 值达 8～8.5，再用脂肪酸类捕收剂浮选绿柱石。有时需要将铍粗精矿加入碳酸钠，或混合添加碳酸钠与硫化钠进行两段蒸吹加温处理后精选，以便脱除石英、长石、黑云母及其他脉石矿物[5]。

美国丹佛公司针对伴生有云母和长石的绿柱石矿[6]，采用如图 13-7 所示的酸法混合浮选流程。先在酸(用硫酸调浆)性介质中用胺类醋酸盐和起泡剂浮出云母，再加氢氟酸活化长石和绿柱石，用阳离子捕收剂混合浮选长石和绿柱石。再将绿柱石活化后在酸

地信网论坛
BBS.35001.COM

性介质中用石油磺酸钠分离绿柱石和长石。由于云母为三层结构硅酸盐矿物，解离时沿层间断裂，使层间大半径的碱金属离子得到暴露，这些离子通过与 H^+ 进行交换，使 H^+ 吸附于矿物表面氧区，导致表面键合大量羟基。另外表面 F^- 的存在及结构中由于1/4的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 的类质同象取代而导致的电荷不足，使云母表面带有更多的负电荷，因此在阳离子捕收剂浮选体系中在很宽的 pH 值范围内具有极强的可浮性。长石和绿柱石尽管在阳离子捕收剂浮选体系中也具有较强的可浮性，但浮选的 pH 值范围相对较窄，特别在强酸性条件下可浮性较差(这已由作者的试验研究所证实)，因此在该条件下可实现云母与长石和绿柱石的浮选分离。通

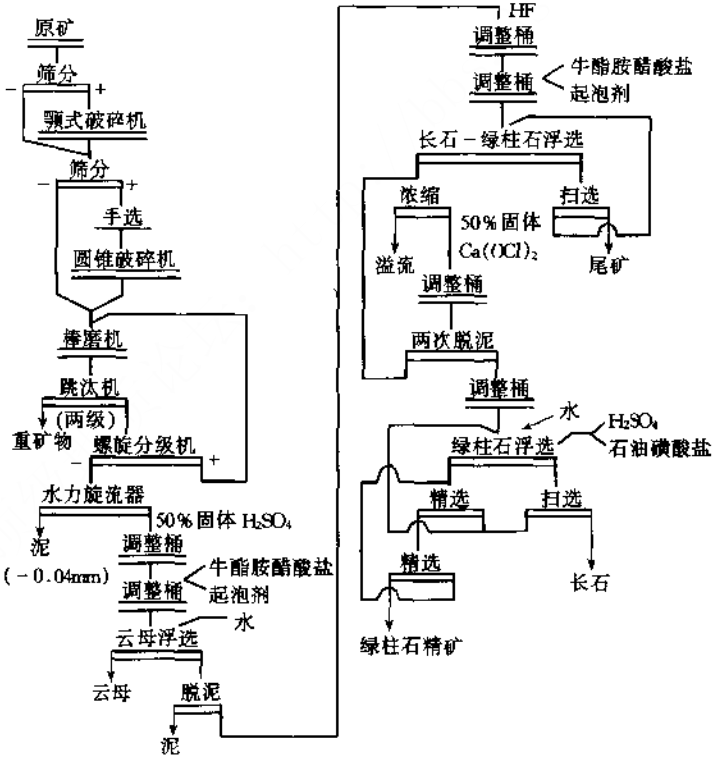


图 13-7　酸法混合浮选流程

地信网论坛
BBS.35001.COM

过加入无机阴离子调整剂 HF，长石和绿柱石表面由于形成氟硅络合物而使表面电位变负，从而在阳离子捕收剂浮选体系中的可浮性增加，因此可以实现长石、绿柱石与脉石矿物的浮选分离。绿柱石为六环结构硅酸盐矿物，解离时在垂直于环平面可沿上下环间断裂，从而使 Be—O、Al—O 键发生断裂，故矿物解离后表面暴露了部分金属阳离子，导致阴离子捕收剂浮选体系中在酸性条件下具有一定的可浮性。长石矿物解离时 Si—O 键大量断裂，矿物表面具有极强的负电性，因此在阴离子捕收剂浮选体系中的可浮性很差。故在石油磺酸钠浮选体系中可实现绿柱石和长石的浮选分离。丹佛公司利用上述流程处理含 BeO 0.95%的原矿获得了含 BeO 8.61%的绿柱石精矿，精矿回收率 87.8%。

酸法优先浮选流程是用硫酸调浆，加阳离子捕收剂浮出云母，洗矿浓缩，再加氢氟酸调节矿浆，在碳酸钠介质中用脂肪酸类捕收剂浮选绿柱石。美国有一矿床矿石中含 BeO 0.14%，矿石磨到 −0.85mm，脱泥后加硫酸、硫酸铝、阳离子捕收剂和中性油浮出云母，然后往云母尾矿中添加氢氟酸以活化绿柱石，在碳酸钠介质中再加油酸和中性油浮选绿柱石。浮选所得绿柱石精矿通过磁选除去磁性矿物，最后得到含BeO 8%以上的绿柱石精矿，铍回收率 69%。绿柱石尾矿用阳离子捕收剂和中性油选出纯度为 93%～98%的云母、长石和石英产品。

在花岗伟晶岩矿床中锂辉石与绿柱石经常共生，两者的浮选分离被公认是国际性的浮选难题。国内外对此进行过广泛研究，20 世纪 60 年代初我国选矿工作者制定出如下三种锂铍分离流程[3]：

（1）优先浮选部分锂，然后锂铍混选再分离　　用 NaF、Na_2CO_3 作调整剂，用脂肪酸皂优先浮选部分锂辉石，然后添加 NaOH 和 Ca^{2+}，用脂肪酸皂混合浮选锂辉石-绿柱石，再将锂辉石-绿柱石混合精矿用 Na_2CO_3、NaOH 和酸、碱性水玻璃加温处理后，浮选分离绿柱石和锂辉石，原则流程示于图 13-8。该工艺在 1965 年半工业试验成功后曾直接移交生产。

（2）优先选绿柱石，然后再选锂辉石　　先选易浮矿物，然后

地信网论坛
BBS.35001.COM

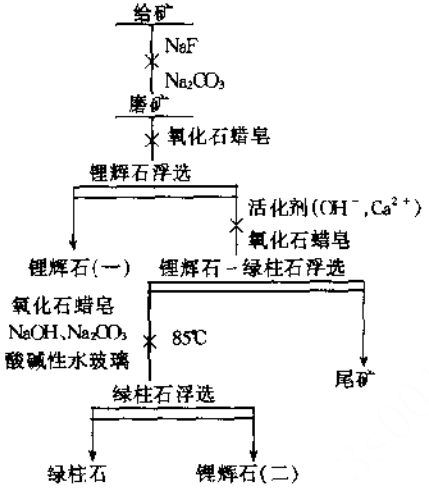


图 13-8　优先浮选部分锂辉石、锂辉石-绿柱石混选再分离的原则流程

在 Na_2CO_3、Na_2S 和 NaOH 高碱介质中使锂辉石处于受抑制状态，用脂肪酸皂优先浮选绿柱石。绿柱石浮选尾矿经 NaOH 活化后，添加脂肪酸皂浮选锂辉石。原则流程示于图 13-9。

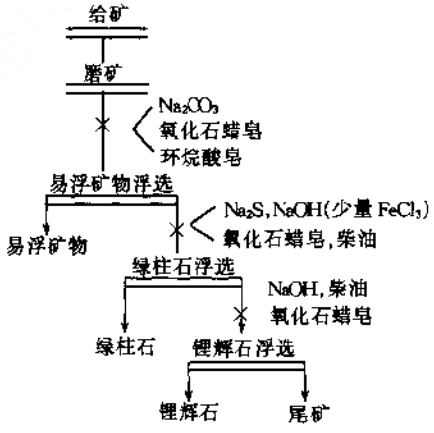


图 13-9　优先浮选绿柱石，然后再选锂辉石的原则流程

地信网论坛
BBS.35001.COM

(3) 优先浮选锂辉石，然后再选绿柱石　在 Na_2CO_3 和碱木素(用碱溶解木素磺酸盐)长时间作用的低碱度介质中，绿柱石和脉石矿物受到抑制，用氧化石蜡皂、环烷酸皂和柴油浮选锂辉石。此后加 NaOH、Na_2S 和 $FeCl_3$ 活化绿柱石并抑制脉石矿物，用氧化石蜡皂和柴油浮选绿柱石。原则流程示于图 13-10。此工艺实际上是(1)、(2)工艺的改进。由于 Na_2CO_3 和碱木素的组合调整剂对绿柱石的抑制效果不稳定，因此在优先选锂作业中，铍在锂精矿中的损失较大。从表 13-5 中也可看出铍精矿的回收率相对低一些。

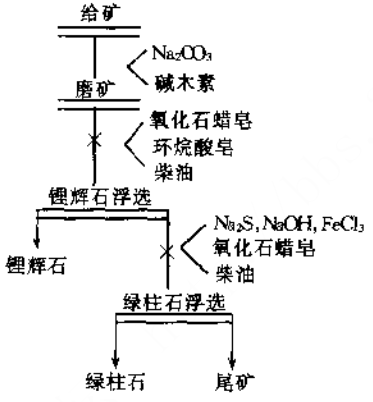


图 13-10　优先浮选锂辉石然后再选绿柱石的原则流程

上述三种流程用可可托海伟晶岩锂铍矿先后进行了半工业试验，试验都获得了成功。结果示于表 13-5。

表 13-5　三种锂铍分离流程半工业试验结果

流程	原矿品位/%		铍精矿/%		锂精矿/%	
	BeO	Li_2O	品位 BeO	回收率	品位 Li_2O	回收率
优先浮选部分锂辉石，然后透辉石-绿柱石混选再分离	0.045	0.99	9.62	54.5	5.84	84.4
优先浮选绿柱石，然后再选锂辉石	0.054	0.895	8.82	60.2	6.01	84.6
优先浮选锂辉石，然后再选绿柱石	0.0457	1.097	8.44	49.9	5.67	84.6

地信网论坛
BBS.35001.COM

新疆可可托海稀有金属矿选矿厂1#系统入选矿石含铍相对较高，但通常BeO品位不超过0.1%。1983年浮选部分流程如图13-11所示。当入选矿石原矿BeO品位约0.1%时，绿柱石精矿BeO品位为7.35%，铍回收率59.86%，平均药剂耗量为6.4kg/t。

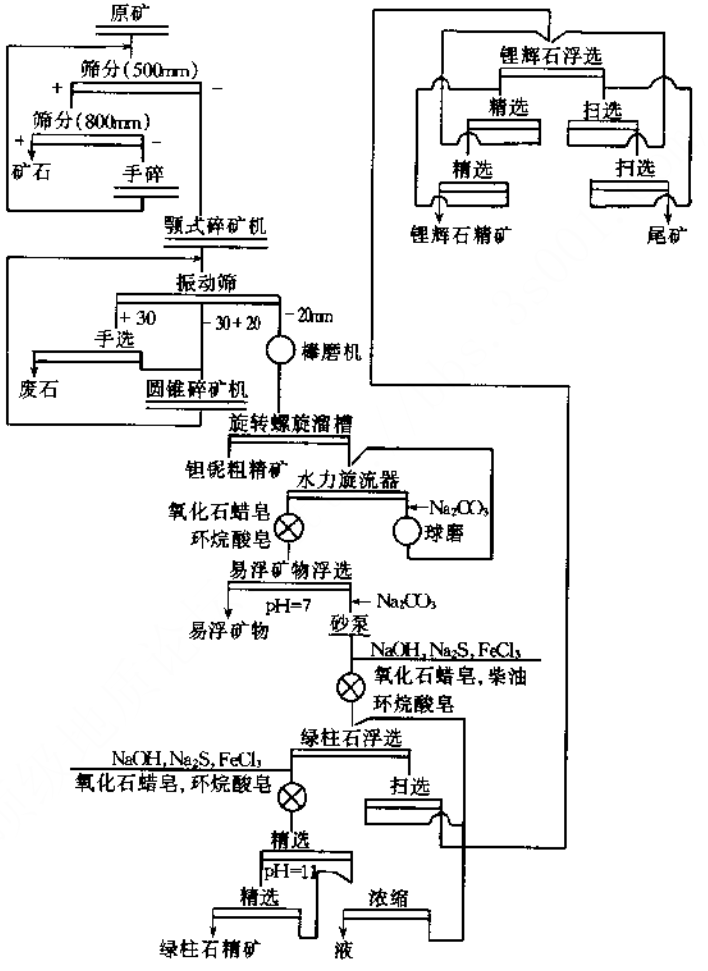


图13-11　可可托海选矿厂1#系统浮选流程

地信网论坛
BBS.35001.COM

该绿柱石浮选流程分三个环节。第一是反浮选除掉易浮矿物，用 Na_2CO_3 调浆，添加少量的脂肪酸皂捕收剂，在 pH 值接近中性条件下绿柱石上浮量不多，而矿泥（泥土、细粒石英及云母等）以及磷灰石、石榴子石、角闪石等大部分上浮除掉。如不预先将大部分易浮矿物除掉，将严重影响绿柱石精矿，得不到合格精矿。除掉易浮矿物 60%以上，则可简化绿柱石精选。绿柱石在易浮作业中损失率约 3%左右，对绿柱石的回收率影响不大。第二是绿柱石的粗选作业，粗选前在矿浆中添加 Na_2CO_3、Na_2S、NaOH 和 $FeCl_3$ 形成对绿柱石的活化、对锂辉石、长石、石英和云母的抑制。第三是绿柱石的精选作业，精选时添加 Na_2S、NaOH 和 $FeCl_3$，形成对锂辉石和脉石矿物更加强烈的抑制，而绿柱石在矿浆 pH 值为 11 的条件下仍保持良好的浮游性，两次精选后能得到合格的绿柱石精矿。浮选时调整剂 Na_2CO_3 和 Na_2S 的主要作用机理有人认为是：在强碱性条件下，Na_2CO_3 对被 Ca^{2+} 活化的绿柱石的抑制作用较弱，对锂辉石和其他脉石矿物的抑制作用较强。在水溶液中，Na_2CO_3 解离的优势组分 CO_3^{2-} 吸附于矿物表面。Na_2S 对 Ca^{2+} 活化的绿柱石和锂辉石无明显的抑制作用，对 Fe^{3+} 活化的绿柱石有较弱的抑制作用。若能将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}（胶体硫化亚铁）而从绿柱石表面脱落下来，形成 Ca^{2+} 外露或重新吸附溶液中的 Ca^{2+}，有利于绿柱石上浮。吸附于锂辉石上的铁不易脱落，因而抑制作用较强。原设计该系统的钨浮选尾矿进行锂辉石浮选，但因多方面的原因未投入运行。

13.4 层状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践

13.4.1 云母的浮选工业实践

云母是一种含钾、镁、铁、锂等元素的层状结构硅酸盐矿物，是一种分布很广的造岩矿物，包括白云母、金云母、锂云母、黑云母等。云母具有良好的化学稳定性、耐热性、电气性能及机械性能。云母能剥分成有弹性的薄片，广泛用于无线电、航空、电机、电器工业

地信网论坛
BBS.35001.COM

以及现代尖端科学技术。云母粉在建筑、塑料、染料、橡胶、造纸等行业有着广泛的用途。

美国北卡罗来纳州风化伟晶岩选矿厂采用浮选法来处理云母矿物，该矿原矿中白云母的含量为14%～16%，其他矿物有石英、高岭石、长石类矿物，还有少量黑云母、褐铁矿、电气石、十字石、石榴子石、绿帘石和蓝晶石等。该矿浮选法主要针对小于1.17mm的云母，根据捕收剂的不同主要分为在酸性介质中用阳离子捕收剂浮选和碱性介质中阴、阳离子捕收剂浮选法两种。

酸性介质中阳离子捕收剂浮选法的原则流程是：原矿在棒磨机内磨矿时加入氢氧化钠，以促使黏性矿泥的分散和弃除。棒磨机装有筛孔为20目的圆筒筛，筛上产物由高质量的云母组成，筛下产物在水力分级机或浮槽耙式分级机内脱泥，以除去细泥，脱泥后的矿浆再送进调浆槽，槽内添加pH值调整剂和石英抑制剂。矿浆自流进入粗选槽，在第一个浮选槽内加入胺类捕收剂，经一次粗选、三次精选获得云母精矿。

碱性介质中，阴、阳离子捕收剂浮选法回收云母的流程与酸性介质中阳离子捕收剂浮选流程相同。原矿在棒磨机内磨矿时加入氢氧化钠，以促使黏性矿泥的分散和弃除。+20目的圆筒筛筛上物几乎是纯云母，可作为单独的云母精矿取出。圆筒筛－20目产物送入汉弗莱螺旋分选机富集和废弃大部分石英、褐铁矿和重矿物。螺旋分选机大约可废弃重量占55%的尾矿，而只损失3%的云母。汉弗莱分选机富集的粗精矿再由耙式分级机脱除部分矿泥。再经过磨矿、预选、脱泥后，－0.074mm约含20%的矿浆进入调浆槽，添加pH值调整剂、木质素、磺酸盐和碳酸钠等抑制剂，以脂肪酸和脂肪酸醋酸盐做云母的捕收剂浮选。浮选流程见图13-12[7]。

我国赤城云母矿属风化白云母矿床[8]，矿石中主要矿物为白云母、金云母、石英、石榴子石、蛭石等，云母含量＞70%，云母片大、矿石松软，含泥较多。由于地表矿含泥多，根据试验采用预先脱泥浮选的流程，即先将矿石破碎到2mm，然后进行擦洗、泥质作为

地信网论坛
BBS.3S001.COM

尾矿，脱泥后的矿粒用 H_2SO_4 做调整剂，pH 值为 3～3.5，用十二胺做捕收剂进行浮选。由于十二胺难溶于水，因此可将其溶于盐酸或在醋酸中使用。十二胺的用量为 150～200g/t。胺类捕收剂起泡能力较强，浮选时可不加或少加起泡剂。该矿浮选流程如图 13-13 所示。云母及其他伴生硅酸盐矿物的晶体化学特征和浮游性在前面均有叙述，在此不再重复。由于在阳离子捕收剂浮选体系中，云母在极宽的 pH 值范围内均有很好的可浮性，而该矿矿石中其他伴生硅酸盐矿物在阳离子捕收剂浮选体系中具有较好可浮性的 pH 值范围相对较小，特别在强酸性条件下的可浮性较差，因此用 H_2SO_4 作 pH 值调整剂，在强酸性条件下可实现云母与其他伴生硅酸盐矿物的浮选分离。

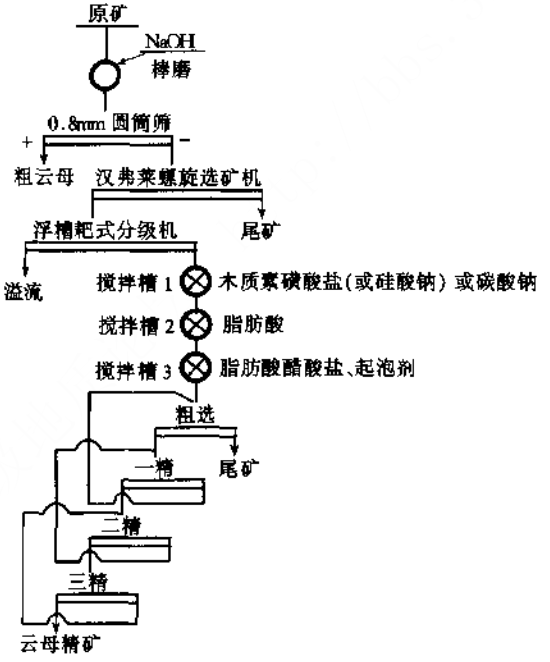


图 13-12　美国风化云母伟晶岩选矿工艺原则流程[7]

地信网论坛
BBS.35001.COM

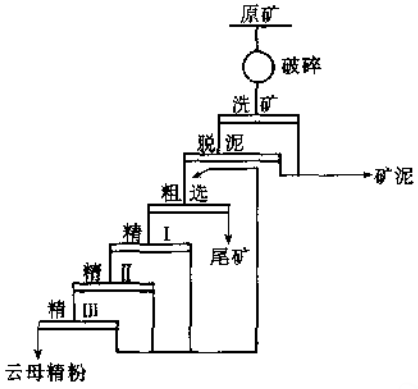


图 13-13　赤城云母矿浮选工艺流程

13.5　架状结构硅酸盐矿物的浮选工业实践

13.5.1　长石和石英的浮选工业实践

长石是地壳中分布最广的造岩矿物，约占地壳总重量的50%，是钾、钠、钙及钡的无水架状硅酸盐矿物。按化学成分分类，可分为钾长石、钠长石、钙长石和钡长石。长石矿物是玻璃工业（约占总产量的50%～60%）和陶瓷工业（约占总产量30%）的主要原料，另外，还广泛地应用于化工、磨具磨料、玻璃纤维、电焊条等工业部门[1]。

石英是硅石和硅砂的主要成分，硅石亦称石英石，主要指石英砂岩、石英岩和脉石英等，硅砂又称石英砂，包括天然硅砂和人造硅砂。硅石和硅砂两者的用途大体相同。硅石主要用于玻璃及玻璃制品、冶金熔剂、耐火材料、陶瓷釉面等。天然优质硅砂具有天然的滚圆粒形和均匀的粒度，广泛地用于玻璃、铸造、化工、石油及其他工业部门。

在自然界中，长石常常与石英等多种矿物共生，采用浮选法就是基于长石与其他矿物表面性质的差异，在浮选药剂作用下与云

地信网论坛
BBS.35001.COM

母、铁矿物及石英等杂质分离。国外某矿[9]长石与云母、石榴子石和石英共生，该矿采用浮选法综合回收长石、云母和石英。浮选工艺分三段进行：首先在酸性介质中(pH=3.0～3.5)用阳离子捕收剂(牛脂胺醋酸盐)浮选白云母，得到的粗选精矿经筛分过滤后销售给云母厂家进一步加工。粗选尾矿经脱水、调浆后在酸性介质中(pH=3.0～3.5)用阴离子捕收剂(石油磺酸盐)浮选铁-石榴子石和剩余云母，浮选泡沫产品作为尾矿抛弃。浮选槽内产品以HF作为长石的活化剂，在pH=3.0～3.5的介质条件下用阳离子捕收剂(牛脂胺醋酸盐)浮选长石，达到与石英分离的目的。混合尾矿再经旋流器脱泥、湿式强磁选再处理及云母、长石的浮选，以进一步回收细粒云母、长石和石英。

下面基于硅酸盐矿物晶体化学特征及表面特性的差异，对上述工艺进行分析。长石、云母、石榴子石和石英分属三大硅酸盐矿物结构类型，石榴子石属岛状结构矿物，云母为层状结构矿物，而长石和石英为架状结构矿物。根据这四种矿物的晶体结构特征可推断出它们存在如下的晶体化学特征差异：石榴子石解离时Si—O键的断裂程度较小，云母解离时Si--O键也只有少量发生断裂，而长石和石英解离时均有大量Si—O键发生断裂。云母和长石均具有完全解理，而石榴子石和石英无解理。在石榴子石结构中Al以$[AlO_6]$八面体形式存在，而云母由于有部分Si^{4+}被Al^{3+}类质同象取代，故Al存在$[AlO_6]$和$[AlO_4]$两种配位方式，在长石结构中Al^{3+}均以取代Si^{4+}的形式存在，因此其结构中Al只以$[AlO_4]$形式存在，石英结构中无Al。解离后石榴子石和长石结构中的Al-O键发生大量断裂，而云母解离时Al—O键的断裂程度相对较小；石榴子石、长石和石英结构中的阴离子均为O^{2-}，而云母结构中除O^{2-}外还有F^-，云母、长石结构中阳离子除Al^{3+}、Si^{4+}外，还有补偿电荷的大半径、低电价金属阳离子的存在。

由以上四种矿物的晶体化学特征差异，根据矿物浮选的晶体化学原理，可得出它们的表面特性及可浮性存在如下差异：云母解离后表面暴露了大量的阴离子O^{2-}及F^-，零电点极低，因此在阳

地信网论坛
BBS.35001.COM

离子捕收剂浮选体系中在很宽的 pH 值范围内(pH＝2～13)均具有很好的可浮性。在阳离子捕收剂浮选体系中尽管长石、石英和石榴子石也具有很好的可浮性,但浮选的 pH 区域比云母窄(pH＝4～11),因此在强酸性条件下可优先浮出云母,实现云母与石榴子石、石英和长石的分离。铁铝石榴子石解离后,表面暴露了大量的 Al^{3+}、Fe^{2+}等高价金属阳离子,故其表面多价金属阳离子对于阴离子捕收剂的相对密度($\Sigma M^{n+}/\Sigma O^{2-}$)比石英和长石高得多,零电点也高于石英和长石,而表面负电性弱于石英和长石,因此在阴离子捕收剂浮选体系中,特别在酸性条件下石榴子石具有较好的可浮性,而石英和长石表面多价金属阳离子的相对含量低,且长石表面一些低电价、大半径金属阳离子易溶解于水中,因此这两种矿物表面负电性极强,零电点较低,在阴离子捕收剂浮选体系中可浮性极差,故在酸性条件下用阴离子捕收剂可实现石榴子石与石英和长石的浮选分离。石英和长石的明显区别是长石结构中存在[AlO_4],石英解离时大量 Si—O 键断裂,酸性条件下无机阴离子调整剂 HF 对石英起清洗作用,在 HF 作用下导致石英表面 OH^-含量降低,使 Si^{4+}在矿物表面富集,故矿物表面负电性减弱,而在此介质条件下,HF 能在长石表面 Al^{3+}处产生铝氟络合物区域而增加矿物表面负电性。因此在阳离子捕收剂浮选体系中,在酸性条件下,HF 能活化长石的浮选而抑制石英的浮选,实现石英和长石的浮选分离。

我国湖北某长石矿原为稀有金属矿山,矿石中主要矿物有微斜长石(39.9%)、钠长石(19.6%)、石英(32.8%)、云母(7.8%,主要为白云母),另含少量片岩碎屑(1.5%)、石榴子石(0.08%)及连生体矿物(2.31%)。入选原矿(即金属矿物重选尾矿)化学成分如表 13-6 所示。其综合回收长石、石英的选矿工艺流程如图 13-14 所示。该矿采用一段磨矿两段选别的浮选流程。先用硫酸调浆,在强酸性条件用阳离子捕收剂混合胺除去易浮的云母矿物,然后采用无机阴离子调整剂 NaF 活化长石,利用传统的"氢氟酸浮选法",在阳离子捕收剂混合胺浮选体系中分离长石和石英。

地信网论坛
BBS.35001.COM

表 13-6　湖北长石矿人选原矿主要化学成分

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O+Na_2O	CaO	MgO
含量/%	74.89	13.72	0.42	7.27	微量	微量

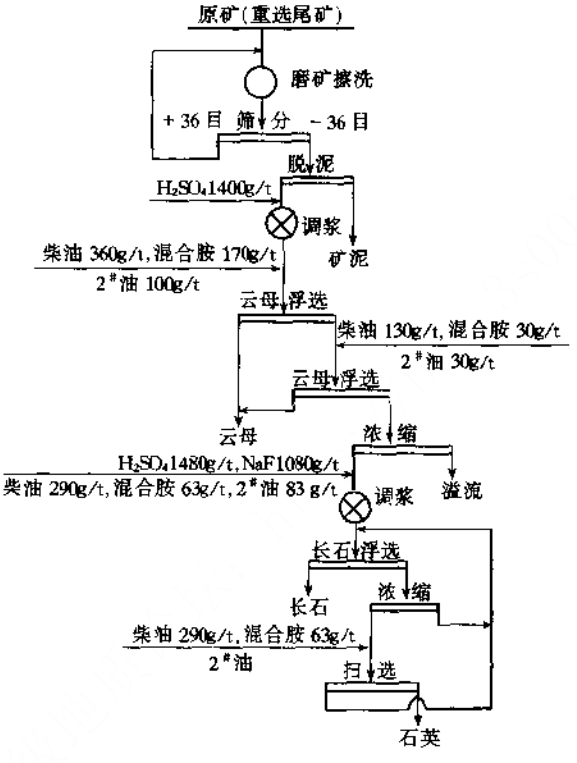


图 13-14　湖北长石矿综合回收长石、石英的选矿工艺流程[1]

吉林省双辽县七棵树硅砂矿主要生产玻璃用石英砂。该矿主要矿物为石英，其次为长石、岩屑及其他重矿物。石英含量约80%，粒度为0.2～0.6mm。长石含量约10%，成分有微斜长石、钾长石及钙长石，以微斜长石为主，粒度一般比石英小。该矿原矿化学成分如表13-7。采用“无氟无酸”新工艺对硅砂进行浮选，在天

地信网论坛
BBS.35001.COM

然 pH 值下分选，其工艺流程如图 13-15 所示。

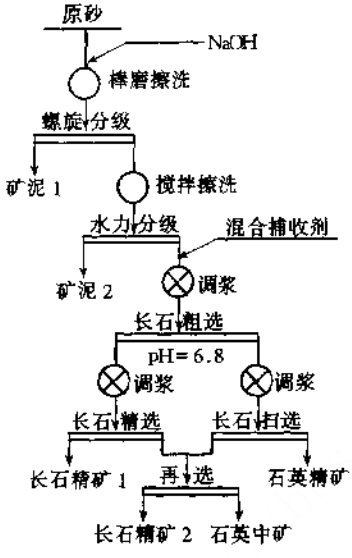


图 13-15　吉林双辽县七棵树硅砂选矿工艺流程[1]

表 13-7　七棵树硅砂矿原砂化学成分

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO
含量/%	90.74	4.70	0.40	2.25	0.85	0.70	0.14

在选矿过程中，该矿除得到了适合浮法玻璃用的优质石英精矿外，还综合回收了长石和石英中矿，使成本降低 68%，同时解决了平原地区难以建立尾矿库的问题。

参　考　文　献

1　非金属矿工业手册编委会. 非金属矿工业手册(下册). 北京：冶金工业出版社，1991

2　阿马努拉赫等. 印度含云母和石英的蓝晶石矿的选矿. 国外选矿快报，1992(14)：7～11

3　选矿手册编委会. 选矿手册. 北京：冶金工业出版社，1990，11

地信网论坛
BBS.35001.COM

4 Справочник по обогащению руд. Основание процессов. м.,Недра,1983
5 Богданов О. С.. Теория и технология флотации руд. М. недра. Москва.1990
6 矿产资源综合利用编委会. 矿产资源综合利用手册. 北京:科学出版社,2000
7 选矿手册编委会. 选矿手册第八卷第五分册. 北京:冶金工业出版社,1988,12
8 姚书典主编. 非金属矿物加工与利用. 北京:科学出版社,1992
9 雷德克 I H 等. 非金属矿物浮选实践(一). 国外选矿快报(半月刊),1990(6):1~3