

含钙镁矿物的分选及材料化应用

含钙矿物浮选过程中Ca-油酸胶体捕收剂的作用机理

孙文娟¹, 韩海生^{1,2}, 王舰², 程永彪^{1,3}, 王若林¹, 穆迎迎²

1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
2. 湖南省伴生萤石综合利用氟化学工程技术研究中心, 湖南 郴州 423037;
3. 中化蓝天集团有限公司, 浙江 杭州 310023

中图分类号: TD923⁺.13; TD954 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0001-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.001

摘要 研究了油酸钠浮选白钨矿、萤石和方解石过程中Ca-油酸[Ca(OL)₂]胶体的存在及其对浮选的影响。溶液化学计算表明,三种含钙矿物溶解的钙离子可以与油酸阴离子反应生成Ca(OL)₂胶体,并且在碱性条件下作为溶液中的主要组分存在和发挥作用。纯矿物试验结果表明,Ca(OL)₂胶体对白钨矿和萤石的捕收能力较油酸钠强,对方解石的捕收能力较油酸钠弱。Ca(OL)₂胶体吸附后的三种矿物表面疏水性差异增大,白钨矿、萤石表面疏水性强于油酸钠作用后,而方解石表面疏水性弱于油酸钠作用后。Ca(OL)₂胶体在白钨矿表面发生化学吸附,在萤石和方解石表面以化学吸附为主,当pH<9.0时存在一定的静电吸附作用。油酸钠浮选含钙矿物过程中除油酸阴离子直接作用于矿物表面的路径外,存在另外一种重要的作用路径:钙离子与油酸阴离子在溶液中首先生成Ca(OL)₂胶体,Ca(OL)₂胶体在溶液中迁移至矿物表面发生吸附。

关键词 Ca(OL)₂胶体;白钨矿;萤石;方解石;浮选

“高碱石灰法”^[1-3]是典型的白钨矿浮选工艺,其特点在于在粗选段先加入大量的石灰和碳酸钠调整矿浆,然后加入抑制剂和捕收剂进行浮选。关于“高碱石灰法”的浮选机理,大多数研究是围绕石灰溶出的Ca²⁺影响和改变白钨矿和脉石矿物的表面电位的角度:石灰引入了大量的Ca²⁺到矿浆中,Ca²⁺选择性吸附在萤石、方解石等各种脉石矿物表面,使其表面荷正电,从而与随后加入的碳酸钠生成CaCO₃沉淀覆盖在矿物表面。水玻璃吸附在脉石矿物表面形成的CaCO₃覆盖层,从而增强脉石矿物的表面亲水性^[1,4-5]。“先碱后酸”工艺^[6-7]是复杂伴生萤石浮选的常用工艺,其特点在于粗选过程在碱性条件下进行以保证回收率,精选过程在酸性条件下进行以提高精矿品位。研究表明,水玻璃在萤石表面的吸附产物在酸性条件下容易发生脱附,而在碱性条件下难以脱附^[7]。此外,酸性条件下,方解石表面发生轻微溶解释放新表面,为水玻璃等抑制剂提供了新的吸附位点^[6]。关于两种工艺机理

研究一直以来都忽略了溶液中大量存在的钙离子与脂肪酸阴离子之间的作用。“高碱石灰法”工艺通过添加石灰向矿浆中引入了大量的钙离子,“先碱后酸”工艺中精选段的脉石矿物方解石表面发生溶解产生大量的钙离子。这些钙离子与脂肪酸捕收剂之间必然发生相互作用,影响矿浆组成和浮选行为。

从溶液化学角度分析,含钙矿物在溶液中溶出的钙离子非常容易与脂肪酸阴离子形成Ca-脂肪酸胶体^[8]。研究表明,当钙离子浓度高于10⁻⁶ mol/L时,油酸钙可以在溶液中生成,油酸钙的存在由溶液中钙离子浓度、油酸浓度和pH值三个条件共同决定^[8-9]。在低浓度下,油酸钙可以通过化学吸附在矿物表面形成单层吸附,并随着离子浓度和药剂浓度增大逐渐形成多层吸附层^[10]。在钙离子活化石英的浮选研究中发现,油酸钙可以在溶液中产生并迁移至石英表面,油酸钙在固/液界面发生吸附是石英可浮性增强的主要原因^[11-14]。除此之外,油酸钙胶体在浮选中表现出优于

收稿日期:2022-03-14

基金项目:湖南创新型省份建设专项“湖湘青年英才”(2020RC3001);湖南省高新技术产业科技创新引领计划(2022GK4056);国家自然科学基金委优秀青年项目(52122406)

作者简介:孙文娟(1994-),女,博士,从事矿物浮选与浮选药剂、选冶联合等研究。

通信作者:程永彪(1982-),男,高级工程师,E-mail:cyb8575@126.com。

油酸钠的选择性捕收能力,可以选择性吸附在萤石表面,实现萤石与方解石的选择性分离^[15]。因此,研究含钙矿物浮选过程中钙离子与脂肪酸阴离子形成的Ca-脂肪酸胶体性质、在含钙矿物浮选过程中的行为及其吸附和作用机理,对于进一步完善浮选理论和指导含钙矿物浮选实践具有重要的现实意义。

本文以白钨矿、萤石和方解石为研究对象,以Ca(OL)₂胶体为捕收剂,研究其在白钨矿、萤石和方解石浮选过程中的行为和作用机理。通过溶液化学计算和红外光谱分析研究了油酸钠浮选含钙矿物溶液体系中Ca(OL)₂胶体存在的优势条件区间;通过纯矿物浮选试验研究Ca(OL)₂胶体对白钨矿、萤石和方解石的浮选行为;通过红外光谱分析、动电位分析和接触角测试研究Ca(OL)₂胶体在白钨矿、萤石和方解石表面的吸

附和作用机理;基于上述试验和分析研究,提出了油酸钠浮选含钙矿物的作用新路径。

1 试验

1.1 试验样品及试样

试验所用的白钨矿、萤石和方解石纯矿物样品均取自湖南省柿竹园有色金属有限责任公司。纯度均大于95%,并进行X射线衍射(XRD)分析,结果如图1所示。矿物经手选后破碎,然后磨至-0.074 mm占100%,以供试验使用。试验所用氯化钙、油酸钠(C₁₇H₃₃COONa,简称为NaOL)、氢氧化钠和盐酸均为分析纯。Ca(OL)₂胶体由氯化钙与油酸钠摩尔比1:1混合制备得到。试验用水均为去离子水。

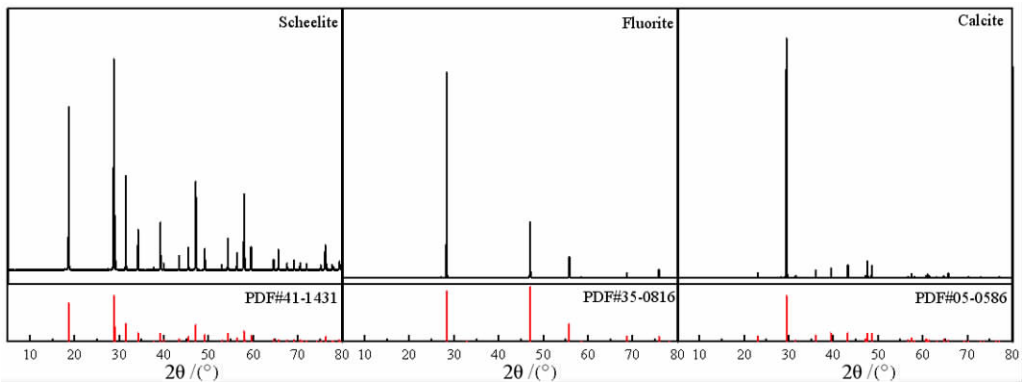


图1 白钨矿、萤石和方解石单矿物X射线衍射分析图
Fig. 1 XRD of pure scheelite, fluorite and calcite

1.2 浮选试验方法

本试验采用XFG型挂槽式浮选机,配合使用50 mL单矿物浮选槽进行。试验前超声清洗浮选槽,称取2 g纯矿物与适量去离子水混合,控制总体积在40 mL以内。设置浮选机转速为1 750 r/min。如图2所示,依次调浆1 min、调整pH、调浆3 min、加入捕收剂作用3 min后刮泡,刮泡时间控制在3 min。从浮选槽中刮得的上层泡沫产品即为精矿,而浮选槽中未上浮的底

部产品则为尾矿。将两种产品分别经过过滤、烘干、称重后按回收率公式计算回收率。

1.3 红外光谱测试

待测样品经玛瑙研钵磨细至-2 μm,按浮选流程与药剂作用后,采用溴化钾压片法进行压片处理,并使用740-FTIR型红外光谱仪对样品进行检测,分析波数范围为4 000~400 cm⁻¹,记录试验数据。

1.4 Zeta 电位测定

测试所用矿物样品经玛瑙研钵研磨1~2 h至粒度-2 μm。配制1×10⁻² mol/L硝酸钾溶液作为电解质溶液。测试前称取20 mg待测样品,在烧杯中与40 mL硝酸钾溶液混合后充分搅拌,并按单矿物浮选试验操作流程依次调节pH、添加药剂。长时间充分静置后,取澄清、无固体颗粒存在的上清液缓慢地注入Malvern Zetasizer Nano样品池,仔细检查没有气泡存在后测定Zeta电位。

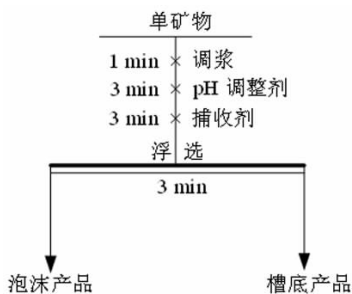


图2 单矿物浮选试验流程
Fig. 2 Flowsheet of single mineral flotation

1.5 接触角测定

接触角的测定采用 ES - 103HA 型接触角测定仪。采用金相试样抛光机将矿物薄片磨平并抛光,参照单矿物浮选试验,将矿物表面放入盛有一定浓度浮选药剂的烧杯中,用磁力搅拌器搅拌 2 min,然后用镊子取出矿物薄片,用滤纸吸干薄片上的液体,并用去离子水清洗两边,于温度为 25 °C 的真空干燥箱烘干,然后将固体薄片固定在测定仪的载物台上,轻轻转动注射器滴出固定体积的水滴,测定水滴在矿样表面的接触角。每个条件重复测定 5 次,最终试验结果取测量平均值。测量完成后将矿物薄片用金相试样抛光机打磨抛光,使其产生新的表面,并用去离子水反复清洗,以备下次测量使用。

2 结果与讨论

2.1 Ca(OL)₂ 胶体的溶液化学分析

白钨矿、萤石和方解石都具有一定的溶解性,在浮选过程中,矿物发生溶解反应,释放大量的钙离子进入矿浆中^[9, 16-17]。这些钙离子容易与油酸阴离子反应,生成 Ca(OL)₂ 胶体,影响矿浆组成和矿物浮选行为^[17]。表 1 列出了钙离子存在下油酸钠水溶液中存在的反应及反应平衡常数。根据以下反应,得到钙离子存在下的溶液组分浓度图,如图 3 所示。

表 1 钙离子存在下,油酸钠溶液中的反应及反应平衡常数^[9, 17]

Table 1 Solution chemistry balance expressions and balance constants of sodium oleate in solution chemistry calculation in the presence of calcium ion

反应式	logK
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CaOH}^+$	2.51×10
$\text{OH}^- + \text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$	2.34×10^1
$\text{OHL}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ol}^- + \text{H}^+$	1.10×10^{-5}
$2\text{Ol}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOl} \cdot \text{Ol}^-$	7.94×10^9
$2\text{Ol}^- \rightleftharpoons (\text{Ol})_2^{2-}$	1.00×10^4
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	1.00×10^{14}
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{Ca}(\text{OH})_2$	3.00×10^{-16}
$\text{Ol}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOl}$	2.82×10^{-13}

如图 3 所示,钙离子存在时,油酸钠溶液中出现了 Ca(OL)₂ 胶体。当 pH < 4.6 时,油酸在溶液中的主要组分为油酸分子 HOL(aq)。当 pH > 4.6 时, Ca(OL)₂ 胶体成为溶液中的主要组分。pH < 6.4 时, Ca(OL)₂ 胶体浓度随着 pH 增大而逐渐增大,在 pH = 6.4 时达到最大。当 pH > 6.4 时,溶液中油酸组分浓度为: [Ca(OL)₂] > [OL⁻] > [(OL)₂²⁻] > [HOL(aq)] > [HOL · OL⁻]。因此在碱性条件下使用油酸钠浮选白钨矿、萤石和方解石这类含钙矿物时,浮选矿浆中存在着大量

的 Ca(OL)₂ 胶体, Ca(OL)₂ 在含钙矿物浮选过程中的作用值得重视。

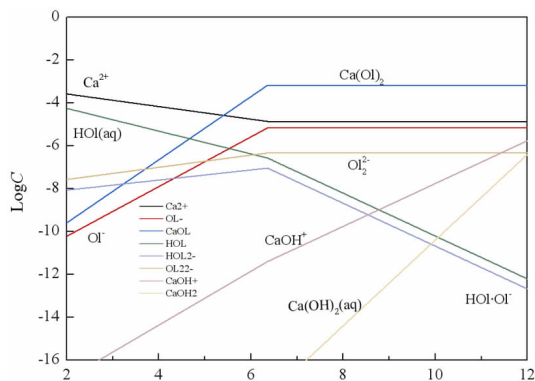


图 3 加入钙离子后的油酸组分浓度图 ($C_{\text{Ca}^{2+}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L, $C_{\text{HOL}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L)

Fig. 3 Diagram of components of oleic acid solution in the presence of calcium ions ($C_{\text{Ca}^{2+}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L, $C_{\text{HOL}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L)

2.2 Ca(OL)₂ 胶体作用下的矿物浮选行为

分别使用油酸钠和 Ca(OL)₂ 胶体作为捕收剂浮选白钨矿、萤石和方解石三种含钙矿物,在不同 pH 条件下的浮选回收率结果如图 4 所示。Ca(OL)₂ 胶体作用下白钨矿、萤石和方解石的浮选回收率随 pH 的变化规律与油酸钠相似,但 Ca(OL)₂ 胶体的浮选选择性较油酸钠更强。Ca(OL)₂ 胶体对白钨矿和萤石的浮选效果优于油酸钠。随着 pH 增大,使用 Ca(OL)₂ 胶体浮选时白钨矿回收率不断升高,在 pH = 11 时,白钨矿回收率达到 73.38%,与使用油酸钠相比高了 18.69 百分点。当 pH < 10 时, Ca(OL)₂ 胶体浮选萤石的回收率始终高于油酸钠, pH = 8 时, Ca(OL)₂ 胶体浮选萤石的回收率达到最高 95.45%。当 pH > 10 时,萤石浮选回收率明显降低,这是由于强碱性条件下萤石表面 F⁻

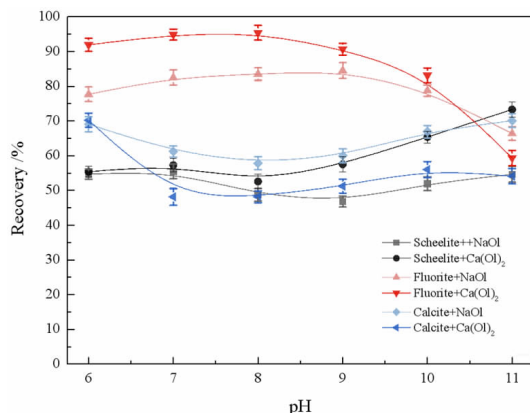


图 4 Ca(OL)₂ 胶体与油酸钠作捕收剂,三种含钙矿物浮选回收率与 pH 的关系 ($C_{\text{Ca(OL)}_2} = C_{\text{HOL}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L)

Fig. 4 Flotation recovery of schelite, calcite, and fluorite using sodium oleate or Ca(OL)₂ colloid as the collector with the change of pH ($C_{\text{Ca(OL)}_2} = C_{\text{HOL}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L)

被 OH^- 替代,从而影响捕收剂在表面的吸附^[18-19]。对于方解石,使用 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体浮选时的回收率始终低于使用油酸钠,当 $\text{pH} = 11$ 时, $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体浮选方解石的回收率为 54.17%,与使用油酸钠相比,回收率降低 15.99 百分点。

油酸钠和 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体作用后的白钨矿、萤石和方解石表面接触角测试结果如图 5 所示。油酸钠、 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体作用后三种矿物表面接触角都有所增加,且随着药剂浓度的升高而逐渐增大,这说明油酸钠与 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体在矿物的作用,增强了矿物表面疏水性。油酸钠浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,三种矿物表面接触角均在 90° 以上,表面疏水性相似。 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体作用后的白钨矿和萤石表面接触角大于油酸钠作用后的,而方解石表面接触角则低于油酸钠作用后的。 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,白钨矿和萤石表面接触角均在 95° 以上,而方解石接触角为 83.14° ,矿物表面疏水性差异明显增大。

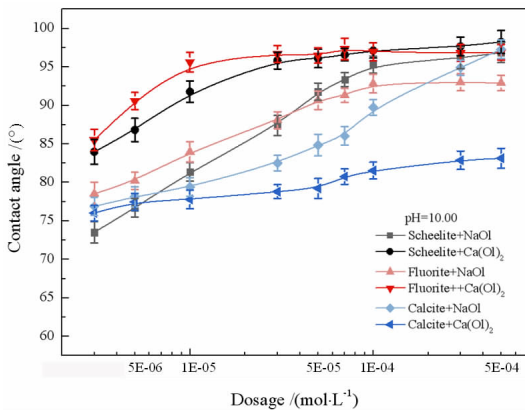


图 5 油酸钠和 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体作用下白钨矿、萤石和方解石的表面接触角

Fig. 5 The surface contact angle of scheelite, fluorite and calcite under the action of sodium oleate and $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloid

2.3 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体捕收剂的作用机理

2.3.1 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体在矿物表面作用的红外光谱分析

图 6 为油酸钠和 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体作用前后,白钨矿、萤石和方解石的红外光谱分析结果。在 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 的红外光谱图中, 3382.58 cm^{-1} 处为 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体的羟基振动吸收峰, 2923.61 cm^{-1} 和 2852.25 cm^{-1} 处分别为甲基、亚甲基伸缩振动吸收峰, 1737.58 cm^{-1} 处为羰基伸缩振动峰, 1577.51 cm^{-1} 和 1540.87 cm^{-1} 处为羧酸的反对称伸缩振动吸收峰, 1467.59 cm^{-1} 处为羧酸的反对称伸缩振动吸收峰, 1108.89 cm^{-1} 和 1043.32 cm^{-1} 处为羧酸负离子的对称伸缩振动吸收峰, 721.26 cm^{-1} 处为 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体长链 $-(\text{CH}_2)_n-$

的吸收峰^[20-22]。白钨矿纯矿物红外光谱中, $\text{W}-\text{O}$ 键的不对称伸缩振动吸收峰位于 819.61 cm^{-1} , $\text{W}-\text{O}$ 键面外弯曲振动吸收峰位于 443.55 cm^{-1} 。与作用前相比, $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体作用后的白钨矿红外光谱图中在 2925.53 cm^{-1} 、 2854.18 cm^{-1} 、 1799.29 cm^{-1} 、 1697.08 cm^{-1} 、 1560.16 cm^{-1} 、 1461.80 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,这说明 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体在白钨矿表面发生了吸附。图谱中出现了 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体的甲基、亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰(偏移 -1.92 cm^{-1} 、 $+1.93 \text{ cm}^{-1}$)、羰基伸缩振动吸收峰(偏移 $+61.71 \text{ cm}^{-1}$)、羧基反对称伸缩振动吸收峰(偏移 $+119.57 \text{ cm}^{-1}$ 、 $+19.29 \text{ cm}^{-1}$)和对称伸缩振动吸收峰(偏移 -6.51 cm^{-1})。这说明, $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体在白钨矿表面发生了化学吸附。

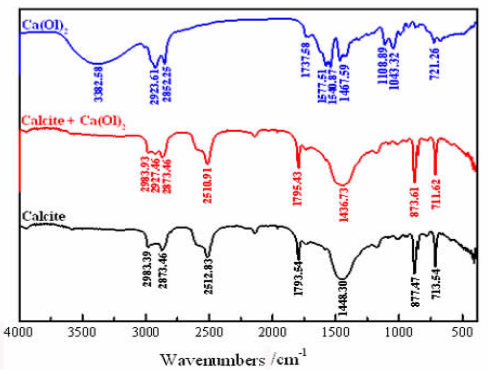
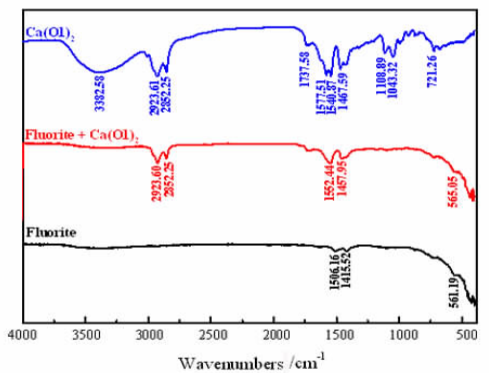
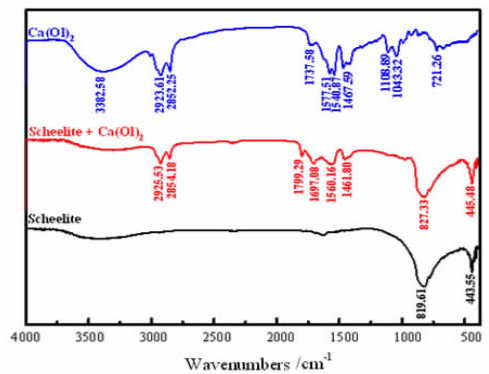


图 6 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体作用后的白钨矿、萤石和方解石红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of scheelite, fluorite, and calcite under the action of $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloid

萤石的红外光谱图中, $1\ 560.16\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 415.52\ \text{cm}^{-1}$ 、 $561.19\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰为萤石特征谱峰。Ca(OL)₂胶体作用后的萤石红外光谱图中在 $2\ 925.53\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 854.18\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰,分别为Ca(OL)₂胶体的甲基、亚甲基C-H伸缩振动吸收峰(偏移 $+1.92\ \text{cm}^{-1}$ 、 $+1.93\ \text{cm}^{-1}$)。此外,萤石在 $1\ 560.16\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 415.52\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰与Ca(OL)₂胶体的吸收峰相互叠加、覆盖,强度变强。这说明Ca(OL)₂胶体在萤石表面发生了化学吸附。方解石与Ca(OL)₂胶体作用后的红外光谱图中,在 $2\ 927.46\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,为Ca(OL)₂胶体的甲基特征吸收峰偏移 $+3.85\ \text{cm}^{-1}$ 所得。方解石在 $1\ 448.30\ \text{cm}^{-1}$ 、 $877.47\ \text{cm}^{-1}$ 、 $713.54\ \text{cm}^{-1}$ 处的CO₃²⁻特征吸收峰峰位分别负移了 $11.57\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3.86\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1.93\ \text{cm}^{-1}$,产生 $1\ 436.73\ \text{cm}^{-1}$ 、 $873.61\ \text{cm}^{-1}$ 和 $711.62\ \text{cm}^{-1}$ 峰。这说

明Ca(OL)₂胶体在方解石表面发生了化学吸附。

2.3.2 Ca(OL)₂胶体在矿物表面作用的动电位分析

图7为油酸钠和Ca(OL)₂胶体表面电位及其作用后对白钨矿、萤石、方解石矿物表面动电位的影响。钙离子的动电位始终为负,且在测试pH范围内其动电位几乎不受pH影响。油酸钠动电位随着pH值增大而逐渐增大,最高值出现在pH = 10.5。在测试pH范围内,Ca(OL)₂胶体的电位曲线与Ca²⁺相似,介于Ca²⁺与NaOL之间。随着pH的增大,Ca(OL)₂胶体表面动电位与油酸钠表面动电位差距逐渐减小。随着钙离子浓度增大,溶液中的Ca(OL)₂胶体逐渐增多,动电位也逐渐正移。

Ca(OL)₂胶体加入后的白钨矿、萤石和方解石表

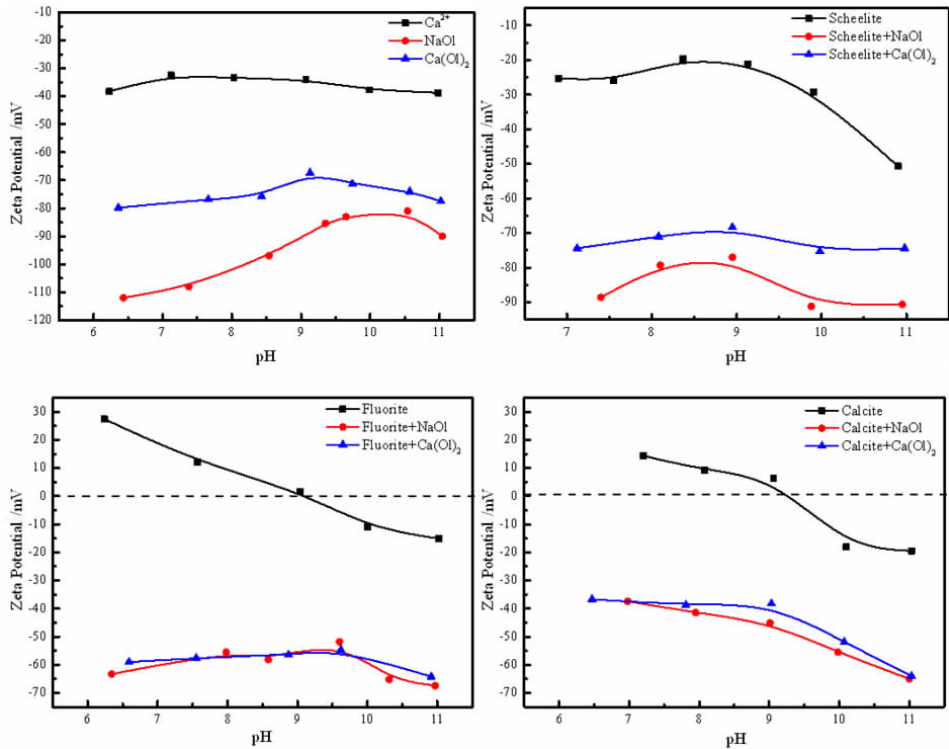


图7 Ca(OL)₂胶体和油酸钠对白钨矿、萤石和方解石表面动电位的影响

Fig. 7 The influence of Ca(OL)₂ colloid and sodium oleate on the Zeta potential of scheelite, fluorite and calcite

面动电位均发生了负移,说明Ca(OL)₂胶体在白钨矿、萤石和方解石表面发生了吸附。白钨矿表面和Ca(OL)₂胶体表面都荷负电,可以推测Ca(OL)₂胶体在白钨矿表面发生了非静电吸附。当pH < 9时,萤石和方解石表面都荷正电,此时荷负电的Ca(OL)₂胶体可以通过静电吸附方式吸附于萤石、方解石表面。此外,Ca(OL)₂胶体表面电位低于油酸钠,而Ca(OL)₂胶体和油酸钠吸附后的萤石表面电位负移幅度相近,侧面说明Ca(OL)₂胶体在萤石表面的吸附量要大于油酸钠。

综合以上结果建立Ca(OL)₂胶体在含钙矿物表面作用机理,如图8所示。油酸钠浮选体系中存在两种作用路径:一种是油酸阴离子直接与矿物表面钙质点作用,形成油酸钙沉淀;另一种是矿物表面溶解进入溶液中的钙离子与油酸阴离子生成稳定的Ca(OL)₂胶体,然后迁移至矿物表面吸附。两种路径殊途同归,都在矿物表面最终形成油酸钙吸附层。浮选试验表明,第二种路径中的Ca(OL)₂胶体对白钨矿和萤石的浮选效果较油酸钠更好,对方解石的浮选效果较油酸

钠作用时差,可以增大矿物表面疏水性差异,增强浮选的选择性。

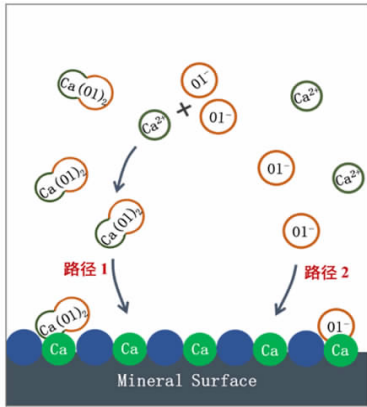


图 8 油酸钠和 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体在含钙矿物表面作用机理
Fig. 8 The action mechanism of sodium oleate and $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloid on the surface of calcium-containing minerals

3 结论

(1) 在碱性条件下,使用油酸钠浮选白钨矿、萤石和方解石时,矿物表面溶解产生的钙离子可以与油酸阴离子反应生成稳定存在的 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体,并作为油酸的主要溶液组分发挥作用。

(2) $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体对白钨矿和萤石的捕收能力较油酸钠强,对方解石的捕收能力较油酸钠弱。 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体吸附后的白钨矿、萤石表面疏水性强于油酸钠作用后的,而方解石表面疏水性弱于油酸钠作用后的。 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体在白钨矿表面发生化学吸附,在萤石和方解石表面以化学吸附为主,当 $\text{pH} < 9$ 时也存在一定的静电吸附作用。

(3) 油酸钠浮选含钙矿物过程中除油酸阴离子直接作用于矿物表面的路径外,存在另外一种作用路径:钙离子与油酸阴离子在溶液中首先生成 $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体, $\text{Ca}(\text{OL})_2$ 胶体在溶液中迁移至矿物表面发生吸附。

参考文献:

[1] 刘红尾,许增光.石灰法常温浮选低品位白钨矿的工艺研究[J].矿产综合利用,2013(2):33-35.
LIU H W, XU Z G. Technology research on flotation of low-grade scheelite at normal temperature by lime-based method [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(2): 33-35

[2] 杨子轩,谢贤,童雄,等.石灰在浮选过程中的作用[J].矿产综合利用,2015(2):17-21.
YANG Z X, XIE X TONG X, et al. Research on the effect of lime in flotation process [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(2): 17-21.

[3] 王建军,高志勇,孙伟,等.白钨矿常温浮选基础研究[J].金属矿山,2016(2):66-71.
WANG J J, GAO Z Y, SUN W, et al. Basic research of scheelite flotation at normal temperature [J]. Metal Mine, 2016(2): 66-71.

[4] 刘清高,韩兆元,管则泉.白钨矿浮选研究进展[J].中国钨业,2009,24(4):23-27.

LIU Q G, HAN Z Y, GUAN Z G. Research progress on scheelite flotation technology [J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(4): 23-27.

[5] 刘红尾.难处理白钨矿常温浮选新工艺研究[D].长沙:中南大学,2010.
LIU H W. Study on a new technology for refractory scheelite flotation at room temperature [D]. Changsha: Central South University, 2010.

[6] GAN J D, HU Y H, SUN W, et al. Enhanced separation of fluorite from calcite in acidic condition [J]. Minerals Engineering, 2019, 133: 103-105.

[7] HAN H S, PENG M S, HU Y H, et al. An SFG spectroscopy study of the interfacial water structure and the adsorption of sodium silicate at the fluorite and silica surfaces [J]. Minerals Engineering, 2019, 138: 178-187.

[8] SUN W, HAN H, HU Y, et al. Flotation theory and research progress of metal ion coordination regulation molecule assembly [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 927-941.

[9] FREE M L, MILLER J D. The significance of collector colloid adsorption phenomena in the fluorite/oleate flotation system as revealed by FTIR/IRS and solution chemistry analysis [J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 48(3): 197-216.

[10] ANTTI B M, FORSSBERG E. Pulp chemistry in industrial mineral flotation. Studies of surface complex on calcite and apatite surfaces using FTIR spectroscopy [J]. Minerals Engineering, 1989, 2(2): 217-227.

[11] FUERSTENAU M C, CUMMINS W F. The role of basic aqueous complexes in anionic flotation of quartz [J]. Trans. Aime, 1967, 238: 196.

[12] ANANTHAPADMANABHAN K P, SOMASUNDARAN P. Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation [J]. Colloids and Surfaces, 1985, 13: 151-167.

[13] RUTLAND M, PUGH R J. Calcium soaps in flotation deinking; fundamental studies using surface force and coagulation techniques [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 125(1): 33-46.

[14] BROWN S C, RABINOVICH Y I, Moudgil B M. Calcium activation of silica surfaces with sodium oleate collector [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2004, 21(3): 164-168.

[15] FA K, NGUYEN A V, Miller J D. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 81(3): 166-177.

[16] FA K Q, TAO J A, NALASKOWSKI J, et al. Interaction forces between a calcium dioleate sphere and calcite/fluorite surfaces and their significance in flotation [J]. Langmuir, 2003, 19(25): 10523-10530.

[17] SUN W J, HAN H S, SUN W, et al. Novel insights into the role of colloidal calcium dioleate in the flotation of calcium minerals [J]. Minerals Engineering, 2022, 175.

[18] BECRAFT K A, MOOREB F G, RICHMOND G L. In-situ spectroscopic investigations of surfactant adsorption and water structure at the CaF_2 /aqueous solution interface [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6(8): 1880-1889.

[19] WANG R L, HAN H S, SUN W, et al. Hydrophobic behavior of fluorite surface in strongly alkaline solution and its application in flotation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 609.

[20] 李响芮.油酸铁的制备及其在稠油催化降黏中的应用[D].开封:河南大学,2018.
LI Y R. Preparation of ferric oleate and its application in catalytic

aquathermolysis of heavy crude oil [D]. Kaifeng: Henan University, 2018.

[21] 陈德恒. 有机结构分析[M]. 北京: 科技出版社, 1985.

CHEN D H. Organic Structure Analysis[M]. Beijing: Science Press, 1985.

[22] 韩英, 钟康年. 含钙矿物浮选中的本体沉淀及其对矿物可浮性的影响[J]. 武汉化工学院学报, 1992(S1): 1-9.

HAN Y, ZHONG K N. Bulk precipitation and its effect on mineral floatability in flotation of the ores containing calcium. Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology, 1992(S1): 1-9.

The Action Mechanism of Ca - oleate Colloid Collector During the Flotation of Calcium - Containing Minerals

SUN Wenjuan¹, HAN Haisheng^{1,2}, WANG Jian², CHENG Yongbiao^{1,3}, WANG Ruolin¹, MU Yingying²

1. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China;

2. Hunan Province Associated Fluorite Comprehensive Utilization Fluorine Chemical Engineering Technology Research Center, Chenzhou 423037, Hunan, China;

3. Sinochem Lantian Group Co., Ltd., Hangzhou 310023, Zhejiang, China

Abstract: The existence of Ca - oleate ($\text{Ca}(\text{OL})_2$) colloid and its effect on flotation during the flotation of scheelite, fluorite and calcite with sodium oleate were studied. Solution chemistry showed that the dissolved calcium ions from the three calcium - containing minerals can react with oleate anions to form $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloids, which exist and function as the main components in solutions under alkaline conditions. The pure minerals tests showed that the collection ability of $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloid for scheelite and fluorite was stronger than that of sodium oleate, and for calcite was weaker than that of sodium oleate. The difference in the surface hydrophobicity of the three minerals after $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloid adsorption increased. The surface hydrophobicity of scheelite and fluorite was stronger than that of sodium oleate, while the surface hydrophobicity of calcite was weaker than that of sodium oleate. Chemical adsorption of $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloids occurred on the surface of scheelite. On the surface of fluorite and calcite, it was mainly chemical adsorption, and there was also electrostatic adsorption when $\text{pH} < 9.0$. In the flotation process of calcium - containing minerals with sodium oleate, in addition to the direct action of oleic acid anions on the surface of minerals, there was another important action path: calcium ions and oleic acid anions first generate $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloids in solution, and $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloids migrated to the mineral surface in solution and adsorbed on the minerals surface.

Keywords: $\text{Ca}(\text{OL})_2$ colloid; scheelite; fluorite; calcite; flotation

引用格式: 孙文娟, 韩海生, 王舰, 程永彪, 王若林, 穆迎迎. 含钙矿物浮选过程中Ca-油酸胶体捕收剂的作用机理[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 1-7.

SUN Wenjuan, HAN Haisheng, WANG Jian, CHENG Yongbiao, WANG Ruolin, MU Yingying. The action mechanism of Ca - oleate colloid collector during the flotation of calcium - containing minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 1-7.