

苯甲羟肟酸与白钨矿作用机理的研究^①

邱显扬^{1, 2} 程德明² 王淀佐¹

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083 2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

摘要:对白钨矿、苯甲羟肟酸的紫外吸收光谱、红外吸收光谱、浮选溶液化学等的研究表明,苯甲羟肟酸的最佳浮选区域为 pH=7~10。用苯甲羟肟酸捕收白钨矿,在 3.7 < pH < 13.7 区间内,白钨矿定位离子为 Ca²⁺,苯甲羟肟酸与白钨矿表面的 Ca²⁺ 发生 O,O 螯合形成五元环螯合物,发生离子-分子共吸附作用,达到最佳浮选效果。

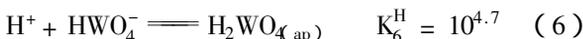
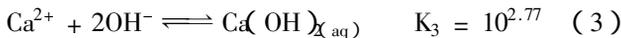
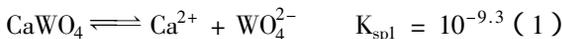
关键词:苯甲羟肟酸;白钨矿;溶液化学;作用机理

白钨矿 CaWO₄, 含 WO₃ 80.6%, 一般为正方晶系, 呈板状或晶体, 亦有致密状, 性脆, 为不均匀嵌布状, 硬度为 5~5.5, 比重 6.8, 无磁性, 具有较好的可浮性。白钨矿常用捕收剂有胺类、磺酸或硫酸类、脂肪酸类、羟肟酸、膦酸等。近年来人们对苯甲羟肟酸与黑钨矿的作用机理研究较多, 但对苯甲羟肟酸捕收白钨矿的机理研究得很少。本文采用紫外光吸收光谱、红外光吸收光谱、浮选溶液化学等手段研究了苯甲羟肟酸与白钨矿的作用机理。

1 白钨矿的浮选溶液化学研究

白钨矿作为盐类矿物有一定的溶解度, 在它的饱和水溶液中, 溶解有较多的晶格离子, 对浮选过程产生较大的影响。根据已知的热力学数据, 由白钨矿的化学计量式和各种平衡关系, 可求出矿物在一定条件下的溶解度的理论值, 讨论它们对浮选的影响。

白钨矿在饱和水溶液中存在下列平衡^[1]



由这些平衡关系可以看出, 在白钨矿饱和溶液中, 在一定条件下, 会产生钨酸和氢氧化钙沉淀。通过计算得出白钨矿饱和溶液中 3 个区域各组分浓度与 pH 值的关系, 见图 1。

根据图 1 可以预测白钨矿的理论等电点 IEP 为 pH=1.3, 大约在 pH=4.7 时, 白钨矿的动电位上升到最大, 至 pH=13.7 保持不变, 定位离子为 Ca²⁺ 和 WO₄²⁻。

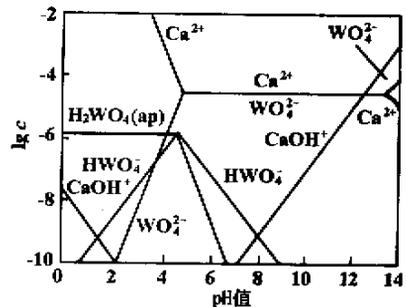


图 1 白钨矿饱和水溶液溶解组分

2 苯甲羟肟酸紫外/可见吸收光谱研究

光谱扫描结果以吸光度 (ABS) 和波长 (nm) 坐标来表示。图 2 为不同 pH 条件下, 浓度为 40 mg/L 的苯甲羟肟酸水溶液的紫外/可见吸收光谱图。测试结果显示, 随着 pH 的变化, 苯甲羟肟酸水溶液的吸收光谱也发生变化。在 pH=3.68 时, 在 227.4 nm 处有一强吸收峰; 当 pH 值变化为 8.05 时, 在 223.5 nm 处有吸收峰, 即吸收峰的位置向短波方向移动, 也就是所谓的蓝移效应。随着 pH 值进一步变大, 其最强吸收峰位置进一步蓝移, 位置移至 217 nm 处。

根据以上的测试结果, 可以认为苯甲羟肟酸在水溶液中存在解离平衡, 苯甲羟肟酸结构体中有配位能力的基团为羟基 (-OH) 及肟基 (=NOH), 它们都有可能失去 H⁺ 后, 形成 -O⁻ 或 =NO⁻, 苯甲羟肟酸结构体中有配位能力的基团为羰基 (C=O) 和肟基

(\diagup NOH),后者也可能失去 H^+ ,形成 \diagup ON $^-$ 。图3为在 $pH=5.5\sim 6.5$ 区间内,不同浓度的苯甲羟肟酸的紫外/可见光谱图。结果表明,不同浓度的苯甲羟肟酸水溶液的紫外/可见吸收峰位置不变,固定在 226 nm 处。

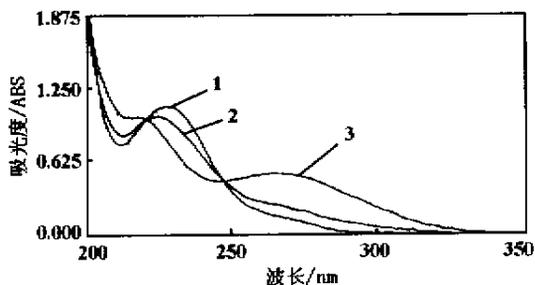


图2 苯甲羟肟酸紫外/可见吸收光谱图

1— $pH=3.68$; 2— $pH=8.05$; 3— $pH=11.42$

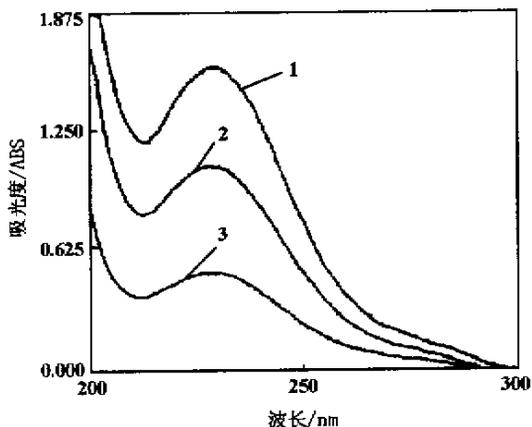
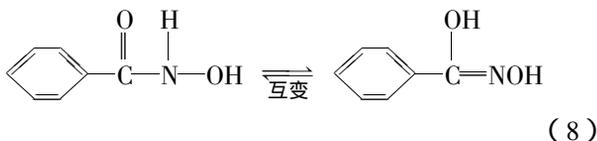


图3 不同浓度的苯甲羟肟酸紫外/可见吸收光谱图

1— 60 mg/L ; 2— 40 mg/L ; 3— 20 mg/L

3 苯甲羟肟酸的溶液化学研究

羟肟酸,也称氧肟酸、异羟肟酸,有2种互变异构体存在,即:

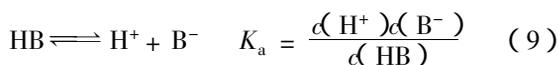


(苯甲氧肟酸)

(苯甲羟肟酸)

苯甲羟肟酸为弱酸,在水溶液中溶解度($25\text{ }^\circ\text{C}$)为 $2.25\text{ g}/100\text{ mL}$,且存在解离平衡,在水溶液中,未解离的分子与解离的离子间的比例,取决于苯甲羟肟酸的解离平衡和介质的 pH 值。

苯甲羟肟酸(简写 HB)的解离平衡常数 $^{[2]}pK_a=8.1$,在水溶液中有:



根据质量平衡

$$c_B = \alpha(HB) + \alpha(B^-) \quad (10)$$

将式(10)代入式(9)可得:

$$\alpha(B^-) = \frac{K_a \cdot c_B}{K_a + \alpha(H^+)} \quad (11)$$

$$\alpha(HB) = \frac{c_B \cdot \alpha(H^+)}{K_a + \alpha(H^+)} \quad (12)$$

对上式两边取对数可得:

$$\lg \alpha(B^-) = \lg c_B - \lg(K_a + \alpha(H^+)) + \lg K_a \quad (13)$$

$$\lg \alpha(HB) = \lg c_B - pH - \lg(K_a + \alpha(H^+)) \quad (14)$$

将 $c_B=1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$, $pK_a=8.1$ 代入式(14)可得:

$$\lg \alpha(B^-) = -11.1 - \lg(10^{-8.1} + \alpha(H^+)) \quad (15)$$

$$\lg \alpha(HB) = -3 - pH - \lg(10^{8.1} + \alpha(H^+)) \quad (16)$$

① 当 $K_a \ll \alpha(H^+)$ 时,即 $pK_a \gg pH$ 时

$$\lg \alpha(B^-) = -11.1 + pH \quad (17)$$

$$\lg \alpha(HB) = -3 \quad (18)$$

② 当 $K_a \gg \alpha(H^+)$ 时,即 $pK_a \ll pH$ 时

$$\lg \alpha(B^-) = -3 \quad (19)$$

$$\lg \alpha(HB) = 5.1 - pH \quad (20)$$

③ 当 $K_a = \alpha(H^+)$ 时,即 $pK_a = pH$ 时

$$\alpha(B^-) = \alpha(HB) \quad (21)$$

由以上计算结果可绘出苯甲羟肟酸的浓度对数图,见图4。

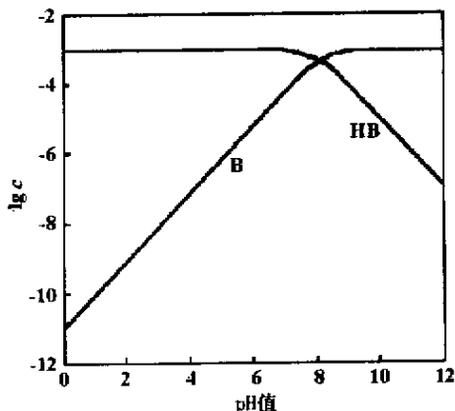


图4 苯甲羟肟酸溶液各组分的浓度对数图

由图4可以看出,当 $pH < pK_a$,即 $pH < 8.1$ 时,苯甲羟肟酸水溶液中 HB 组分占优,而当 $pH > 8.1$ 时, B^- 组分占优。白钨矿最佳浮选区间为 $pH=6.0\sim 10.0$,苯甲羟肟酸水溶液中主要是 B^- 组分,当 pH 值过低时,苯甲羟肟酸加合质子(H^+)减少了能与金属离子整合的苯甲羟肟酸离子的数量,从而导致捕收能力下降;当 pH 值过高时,虽然整合剂解离增大,但由于形成的

金属羟基络合物的竞争作用,使苯甲羟肟酸与金属螯合的数量减少,也使捕收能力下降。

4 苯甲羟肟酸与白钨矿作用机理研究

以硝酸铅作活化剂,固定苯甲羟肟酸用量,2号油作起泡剂,NaOH或HCl调节矿浆pH值。图5是不同pH值条件下苯甲羟肟酸浮选白钨矿的试验结果。其中硝酸铅用量为50 mg/L,苯甲羟肟酸用量为180 mg/L。由图可知,浮选白钨矿的pH范围为6.0~10.0,浮选pH范围较宽。

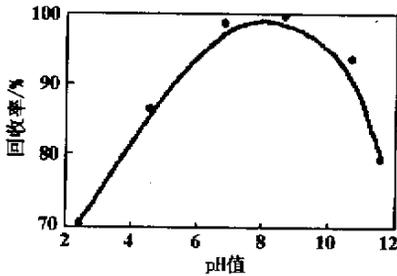


图5 pH对白钨矿回收率的影响

在活化剂硝酸用量为50 mg/L, pH = 6.0 ± 0.5 条件下,不同苯甲羟肟酸用量浮选白钨矿的试验结果见图6。

从图中可以看出,苯甲羟肟酸对白钨矿有较强的捕收能力,在用量为40 mg/L时,白钨矿回收率就可达到85%以上,随着苯甲羟肟酸用量的增加,回收率可达到100%。

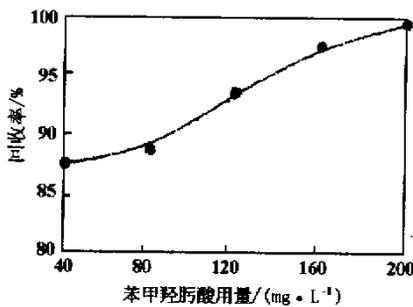


图6 苯甲羟肟酸用量与白钨矿回收率的关系

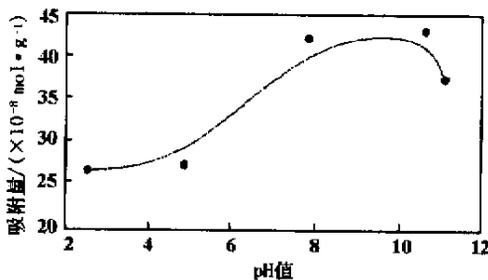


图7 pH与苯甲羟肟酸在白钨矿表面的吸附量关系

苯甲羟肟酸在白钨矿表面的吸附量与pH值的关系见图7。从图中可以看出,在pH = 7~10,苯甲羟肟酸在白钨矿上的吸附量最大。这与最佳浮选pH值范围相一致。

对照图5可以看出,用苯甲羟肟酸捕收白钨矿过程中,当介质pH值小于等电点pH值时,虽然白钨矿表面带正电,但苯甲羟肟酸没有解离,不利于苯甲羟肟酸阴离子静电力吸附;在3.7 < pH < 13.7,金属定位离子为Ca²⁺,有利于苯甲羟肟酸静电力吸附,又可以通过Ca²⁺发生化学键合。以上浮选试验结果与计算结果基本一致。

为了进一步确定苯甲羟肟酸在白钨矿表面的反应产物及作用形式,分别对苯甲羟肟酸、苯甲羟肟酸钙盐、白钨矿及苯甲羟肟酸作用后的白钨矿进行红外光谱检测,检测结果见图8。

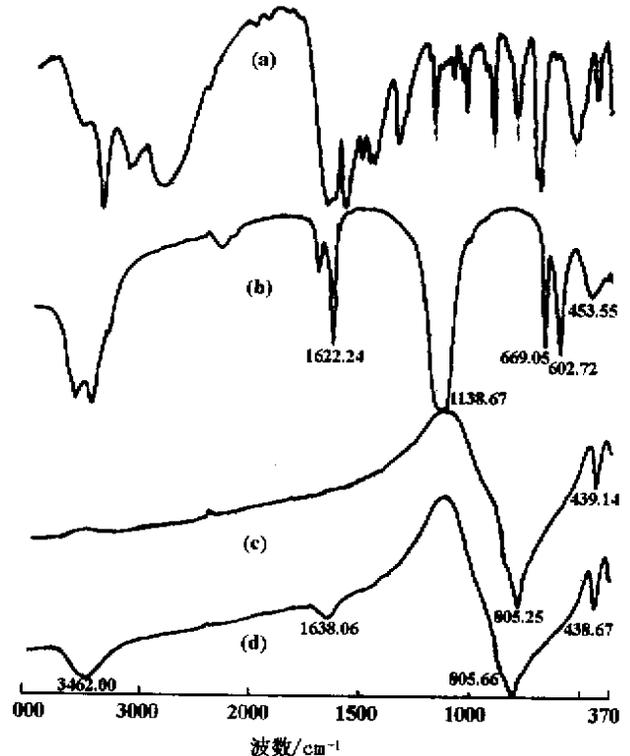


图8 白钨矿-苯甲羟肟酸的红外光谱图

(a)——苯甲羟肟酸;(b)——苯甲羟肟酸钙盐;(c)——白钨矿;
(d)——苯甲羟肟酸作用后的白钨矿

图8(a)为苯甲羟肟酸的红外光谱图。图8(b)为苯甲羟肟酸钙盐的红外光谱图,与图8(a)对比,发现其谱图变化较大,—HC=N—伸缩振动峰位或C=O伸缩振动峰移至1622.24 cm⁻¹,C—N伸缩振动峰位移至1138.67 cm⁻¹,苯环C—H的面外弯曲振动峰也移到669.05 cm⁻¹、602.72 cm⁻¹、453.55 cm⁻¹。

图8(c)为白钨矿纯矿物的红外光谱图,与标准谱图一致^[3]。图中显示在805.25 cm⁻¹和439.14 cm⁻¹出

现两个强吸收峰,为钨酸盐矿物的特征吸收峰。

图 8(d)为在中性介质中苯甲羟肟酸作用后的白钨矿的红外光谱图,与图 8(c)对比在 $3\,462.00\text{ cm}^{-1}$, $1\,638.06\text{ cm}^{-1}$ 处出现了两个明显的吸收峰,表明苯甲羟肟酸在白钨矿发生牢固的化学吸附。对应图 8(b),可以认为在白钨矿表面生成了苯甲羟肟酸钙盐。

以上研究表明,苯甲羟肟酸与白钨矿作用与介质的 pH 值密切相关,在苯甲羟肟酸的 $pK_a = 8.1$ 附近,其浮选白钨矿的回收率达到最高,通过溶液化学计算表明:在此 pH 范围内,白钨矿的饱和溶液的定位离子为 Ca^{2+} , WO_4^{2-} , 苯甲羟肟酸水溶液中分子(HB)和离子(B^-)浓度相当。因此可以认为,在此 pH 值范围内,苯甲羟肟酸水溶液中分子(HB)和离子(B^-)会共吸附在白钨矿表面,也就是说,苯甲羟肟酸离子(B^-)会螯合在白钨矿表面,苯甲羟肟酸分子的非极性部分又会以氢键的形式吸附在原先的单分子层上,这种离子-分子共吸附的作用,增加了苯甲羟肟酸的活性,使得其对白钨矿的吸附能力大大增强。

根据以上的分析可以认为,在中性条件下,苯甲羟肟酸在白钨矿表面的多分子层的吸附机理模型如下:

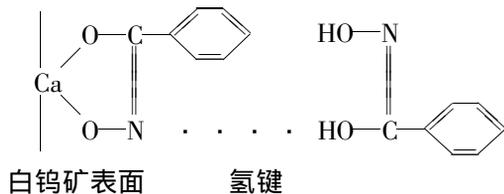


图 9 苯甲羟肟酸在白钨矿表面吸附模型

5 结 论

1) 溶液化学计算表明:在 $\text{pH} < 8.1$ 时,苯甲羟肟酸水溶液分子组分占优,反之,则离子组分占优。在苯甲羟肟酸最佳浮选区域 $\text{pH} 7 \sim 10$ 内,离子和分子发生共吸附,促使其吸附量变大。用苯甲羟肟酸捕收白钨矿过程中,当 $\text{pH} < 1.3$ 时,虽然白钨矿表面带正电,但苯甲羟肟酸没有解离,不利于苯甲羟肟酸阴离子的吸附,在 $3.7 < \text{pH} < 13.7$ 区间内,金属定位离子为 Ca^{2+} ,有利于苯甲羟肟酸静电吸附,且通过化学键合,达到最佳浮选效果。

2) 红外光谱检测表明,苯甲羟肟酸与白钨矿表面的 Ca^{2+} 发生 O,O 螯合形成五元环螯合物,同时,其非极性部分又会以氢键的形式吸附在原先的单分子吸附层上,这种离子-分子共吸附作用,增加了苯甲羟肟酸的活性,使得其对白钨矿的吸附能力大大增强,从而显著提高了白钨矿的回收率。

参 考 文 献

- [1] 徐辉远. 金属螯合物的溶剂萃取. 北京:中国工业出版社,1992. 164~166
- [2] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学. 长沙:中南工业大学出版社,1988
- [3] 彭世文,刘高魁. 矿物红外光谱图集. 北京:科学技术出版社,1982

Reaction Mechanism Between Benzoylhydroxamic Acid and Scheelite

QIU Xian-yang^{1,2}, CHENG De-ming², WANG Dian-zuo¹

(1. Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Guangdong Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, Guangdong, China)

Abstract: Ultraviolet absorption spectrum, infrared absorption spectrum and flotation solution chemistry were studied of scheelite and benzoylhydroxamic acid. The results have shown that benzoylhydroxamic acid has the optimum flotation pH values ranging from 7 to 10. At the range of $\text{pH} 3.7 \sim 13.7$ Ca^{2+} acts as a locating ion for scheelite, and O,O chelation takes place between benzoylhydroxamic acid and Ca^{2+} on the surface of sheelite to form five-membered ring chelate. At the same time Co-absorption between ion and molecule occurs, chieving the optimum flotation effect.

Key words: benzoylhydroxamic acid; scheelite; solution chemistry; reaction mechanism