

矿物浮选吸附平衡模型构建与应用：精准解析矿物表面离子 / 药剂特征吸附

高雅，付心壮，韩海生，王丽，岳彤*，孙伟

(中南大学资源加工与生物工程学院，长沙 410083)

摘要：矿物浮选吸附平衡模型是准确描述矿物浮选过程中所涉及的矿物表面离子 / 药剂吸附平衡的数学模型，首次实现了矿物表面位点与浮选药剂吸附作用亲和性的量化解析。传统浮选理论对矿物表面作用位点缺乏科学描述，难以阐明浮选药剂的吸附作用能力及平衡状态，新浮选药剂体系开发多以“试错法”“复配法”等经验性方法为主。药剂选择性吸附作为浮选作业的核心机制，若不能准确预测其在各矿物表面的吸附行为，将严重限制浮选工艺智能化控制的发展。本文详细论述了矿物浮选吸附平衡模型的构建原理，以赤铁矿-石英和一水硬铝石-高岭石两个浮选体系为例，通过对少量实验数据的拟合计算，解析出矿物表面活性位点密度 N_s 、加 / 去质子反应常数 K_{a1}/K_{a2} 、药剂吸附常数 K_d 等矿物浮选特征常数。将解析的矿物浮选特征常数代入到平衡模型中，预测出各条件下矿物表面电性、离子及浮选药剂的吸附量，通过零电点、实验及测试等方法验证了可靠性，形成了矿物浮选过程预测系统的内核算法。该算法对各条件下每种矿物药剂吸附的初步准确预测，可在一定程度上反映其可浮性趋势，有助于缩短浮选工艺开发周期，对矿物表面药剂吸附机理研究、浮选药剂分子设计、浮选工艺流程优化及智能控制等具有重要意义。

关键词：矿物加工；浮选机理；矿物浮选吸附平衡模型；可浮性预测；矿物浮选特征常数

中图分类号：TD97 **文献标识码：**A

Construction and Application of Mineral Flotation Adsorption Equilibrium Model: Accurately Analyze Ions / Reagents Adsorption Behavior on Mineral Surface

Gao Ya, Fu Xinzhuang, Han Haisheng, Wang Li, Yue Tong*, Sun Wei

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The mineral flotation adsorption equilibrium model is a mathematical model to accurately describe ions/reagents adsorption equilibrium involved in mineral flotation. It is the first time to realize quantitative affinity analysis between mineral surface sites and flotation reagents. There is a lack of scientific explanation for the traditional flotation theory on the surface-active sites, and the adsorption capacity and equilibrium state of flotation reagents are also difficult to clarify, making new reagent design mainly based on

收稿日期：2022-12-24；**修回日期：**2023-01-11

通讯作者：*岳彤，中南大学资源加工与生物工程学院副教授，研究方向为矿物浮选分离；E-mail: yuetong@csu.edu.cn

资助项目：国家自然科学基金项目(U1704252, 52104286)

本刊网址：www.engineering.org.cn/ch/journal/sscae

empirical methods such as trial-and-error method and compound method. Besides, if selective adsorption, as the core mechanism of flotation, cannot be precisely predicted, the development of intelligent control on flotation process will be seriously limited. This study discussed in detail the construction principle of the mineral flotation adsorption equilibrium model, taking two flotation systems of hematite-quartz and diasporite-kaolinite as examples. The constants containing site density N_s , protonation / deprotonation equilibrium constants K_{a1}/K_{a2} , and reagent adsorption constant K_r can be deduced and verified successfully. Based on these constants, mineral surface electricity and ions/reagents adsorption behavior can be forecasted. Furthermore, a kind of kernel algorithm about the mineral flotation prediction system was created through Zeta potential tests and some other verification methods. Using this algorithm, the preliminary and accurate prediction of reagent adsorption on each mineral surface at different conditions can reflect its floatability trend to a certain extent, which helps to shorten the flotation technology development cycle. It is also of great significance in the study of mineral surface reagent adsorption mechanisms, flotation reagent molecular design, and flotation process optimization and intelligent control.

Keywords: mineral processing; flotation mechanism; mineral flotation adsorption equilibrium model; mineral floatability prediction; characteristic constant in mineral flotation

一、前言

浮选工艺流程一般指浮选时矿浆流经各作业的总称,是选矿中分离提取有价矿物的最重要且应用最广泛的方法之一^[1]。其中,浮选药剂在目的矿物表面选择性吸附是浮选分离作业的核心机制。近年来,我国矿产资源表现为“贫、细、杂”等特点,矿物连生密切、嵌布粒度细、共生矿物浮选行为相似、目的组分分离难度大,对浮选药剂选择性要求更高、浮选流程参数调控更精细、工序偏多且工艺复杂。然而,传统的浮选理论缺乏对矿物表面作用位点种类、数量、吸附活性等的科学描述,导致矿物对浮选药剂的吸附作用能力及其平衡状态阐述困难,使得新浮选药剂体系开发多以“试错法”“复配法”等方式进行,过程费时费力、不确定性因素多;浮选工艺流程优化调控往往需要凭借技术人员的个人经验,通过观察泡沫性质、矿浆液位等进行探索性调试,无法高效开展运行参数调控,造成现场浮选工艺指标波动性大。因此,浮选工艺技术的进一步发展亟需更科学、更精细的浮选理论,以便准确量化描述浮选药剂在矿物表面选择性吸附行为及其受各工艺参数的影响规律,为浮选药剂分子设计提供量化判据,为浮选工艺流程开发及调控提供基本指导。

浮选经典著作《浮选溶液化学》为解析矿物与药剂吸附作用提出了浮选剂与矿物作用的“化学反应假说”,但受限于当时的技术方法,只能将矿物的吸附作用位点抽象为相对应的游离离子,使用药剂与离子的溶度积常数来定量描述药剂与矿物的吸附亲和性,以此评价各药剂对矿物的吸附选择性。然而,同步辐射装置、原子力显微镜等精密分析手

段证明,矿物表面的吸附行为与溶液体系存在本质区别,更新发展浮选体系“化学反应假说”是极有必要的。此外,2018年提出的“基因矿物加工工程”新理念和新思路,指明了传统工艺技术对存在“基因属性”的关键浮选因素缺乏深入总结,这一观点得到浮选领域的普遍认同^[2,3]。浮选工艺过程的智能优化调控也逐步成为选矿研究热点^[4,5]。相关研究集中在数据驱动模型,对选厂历史经验整合汇总,结合数据采集和传输技术实现部分作业智能优化^[6,7];但各作业间的强耦合关系使出口参数存在滞后现象,反应浮选指标的参考价值明显降低^[3],加之不同选厂的矿石性质和工艺流程差异性大,数据驱动模型需要分别构建而不具普适性。相较之下,机理驱动模型以量化解析浮选药剂在矿物表面选择性吸附的机理为出发点,调控过程不受矿床变化和组分波动影响,具有一定的稳定性和适应性。

因前期对矿物表面活性位点认识不足,传统浮选理论以药剂/金属离子溶度积作为药剂/矿物吸附作用能力的量化判据,导致在现行以复杂共伴生矿产资源为主的浮选工艺中适用性较差。为此,本文通过描述矿物浮选过程涉及的矿物表面离子/药剂吸附平衡、表面电荷平衡、矿物溶解平衡、离子水解平衡、物质平衡,构建矿物浮选吸附平衡模型以量化表达药剂分子在矿物表面活性位点的吸附行为;解析矿物-药剂浮选体系的矿物浮选特征常数,代入模型中以预测各工艺条件下的各矿物表面的药剂吸附行为,从而量化浮选药剂与矿物间吸附亲和性。相关模型的构建及发展,尽管尚处于初步研究阶段,但蕴含的新思路仍有一定的科学价值,也可在后续研究中引入更多的浮选过程作用因素,

不断逼近真实体系以最终实现生产应用。这有利于推动精准量化浮选机理的发展，为新型高效药剂体系开发、工艺流程优化调控、浮选工艺智能化控制等提供更扎实的理论基础。

二、吸附平衡模型构建的工程背景及现状分析

随着高品位、易采选矿产资源的不断利用和消耗，复杂的成矿性质造成了现有选矿厂的浮选工艺流程工序多且复杂。各种子过程之间相互牵连，导致浮选产品的品质反馈明显滞后。长期积累的大量选矿试验数据难以整理，工艺条件的优化无方向可循；传统的选矿技术缺乏深入研究、测试和总结，技术经验难以有效传承；现代化信息技术在浮选中的应用研究尚浅，浮选流程智能控制的应用认识有待深化。为扭转这一现状，需要改善现有生产的优化模式，建立浮选流程的数学逻辑和智能控制数据库，支持新工艺开发以减少不必要的探索工作。随着工业4.0、工业互联网等概念的提出，以数字化与智能化为主要特征的新兴产业技术快速兴起，使选矿生产自动化技术受到更多关注^[8]。

我国是选矿大国，浮选剂与矿物的相互作用机制长期是理论发展的核心内容，浮选理论与模型计算水平处于世界前列。1986年出版的《矿物浮选和浮选剂：理论与实践》阐明了浮选剂结构与浮选行为关系^[9]。《浮选配位化学原理》提供了矿物表面配位的空间几何原理及与药剂作用的配位模型，推进了浮选药剂吸附机理研究^[10]。以密度泛函理论为基础的系统计算是近年的热点方向，分析了多种捕收剂对硅铝酸盐矿物、氧化矿、硫化矿等的浮选回收影响^[11-13]。笔者团队也长期致力于浮选理论模型计算，建立了黄铜矿捕收剂结构与浮选选择性的关系^[14]，促进了新型药剂开发，为吸附平衡模型构建提供了基础支撑。

为了解重金属离子等在土壤固相表面的吸附过程及机理，预测其在环境中的运移和归趋，建立并应用了基于双电层理论的质量定律方程^[15-17]，还将质量定律方程拓展应用到腐殖酸、柠檬酸等有机离子在矿物表面的吸附研究^[18,19]。首次将该理论应用于矿物-水界面吸附反应描述，引入配位化学方法表征了氧化物颗粒分散体系中药剂分子和金属离子

的特性吸附^[20]。此外，应用恒电容模型表征了重金属在单一矿物、细菌、腐殖酸组分上的吸附情况，用于预测复合体系的重金属吸附量，揭示矿物-有机质-细菌界面作用对重金属吸附机制的影响^[21]。目前，有关氧化矿体系的研究报道增多，包括蒙脱石^[22,23]、石英^[24]、高岭石^[25,26]等。浮选体系属于典型的固液界面研究范畴，药剂在矿物表面的吸附规律同样遵循位点配位规则，因而相关研究方法具备探索应用的可行性。本文构建适用浮选体系的吸附平衡模型，在深化矿物浮选理论研究的同时，有助于推动浮选技术革新。

三、浮选药剂吸附平衡模型的构建思路

（一）矿物表面活性位点种类

矿物表面活性位点即在矿物解离面上暴露的非氧、氢、硫原子的不饱和键，由矿物晶体结构及其他元素类质同象等因素决定。不同原子或不同晶面上同一原子的不饱和键将构成不同种类的活性位点，展现出不同的表面电性、表面能量和水化能力，直接影响矿物表面与浮选药剂之间的相互作用，带来吸附能力的显著差异，影响浮选分离的效率。精准解析矿物表面活性位点及其性质，是研究矿物表面水化性质及药剂吸附行为的基础。

以赤铁矿-石英、水硬铝石-高岭石两个浮选体系为例，在浮选前序的碎磨过程中，矿物沿解理面破裂而暴露出大量不饱和断裂键，在矿浆体系中经水化作用生成羟基位点 $\equiv\text{MOH}$ （“ \equiv ”表示固体表面相，M为中心原子）。矿浆的酸碱性使其发生不同程度的加质子或去质子反应，生成带电基团 $\equiv\text{MOH}_2^+$ 和 $\equiv\text{MO}^-$ 。高岭石层间由于类质同象被 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子取代造成正电荷不足，带有永久负电荷活性位点 $\equiv\text{X}$ ，仅发生加质子反应生成 $\equiv\text{XH}$ 。

（二）矿物活性位点水化过程

在浮选时，矿物颗粒分散于水溶液中，首先发生水化作用。这一过程的本质是矿物表面的活性位点对水分子、质子、氢氧根的吸附过程，补偿矿物经破碎、研磨暴露出不饱和键的势能，形成一层排列紧密的水化膜。吸附质在矿浆中迁移到矿物表面，需要克服双电层做功才能完成吸附过程，故相应水化吸附反应的平衡关系较均相溶液环境的数学

表达存在本质区别（如式（1）），可引入与双电层作用相关的校正因子（与活性位点电荷量、表面电势及温度有关）进行优化。

质子克服固液界面双电层迁移到矿物表面时，

$$\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_{\text{surf}}^+ \quad [\text{H}_{\text{surf}}^+] = K_{\text{tra}}[\text{H}^+]e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} \quad (1)$$

矿物表面发生质子化或去质子反应时，



$$[\equiv \text{MOH}_2^+] = K_{\text{pro}}[\equiv \text{MOH}][\text{H}_{\text{surf}}^+] \quad (2)$$



$$[\equiv \text{MO}^-] = K_{\text{depro}}[\equiv \text{MOH}][\text{H}_{\text{surf}}^+]^{-1} \quad (3)$$

结合式（1）可得，

$$[\equiv \text{MOH}_2^+] = K_{\text{pro}} \cdot K_{\text{tra}}[\equiv \text{MOH}][\text{H}^+]e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} = \quad (4)$$

$$K_{\text{r1}}[\equiv \text{MOH}][\text{H}^+]e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} \quad (4)$$

$$[\equiv \text{MO}^-] = K_{\text{depro}}/K_{\text{tra}}[\equiv \text{MOH}][\text{H}^+]^{-1}e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} = \quad (5)$$

$$K_{\text{r2}}[\equiv \text{MOH}][\text{H}^+]^{-1}e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} \quad (5)$$

反应过程的平衡约束包括位点平衡、氢耗平衡及电荷平衡，分别如下：

$$T[\equiv \text{MOH}] = [\equiv \text{MOH}] + [\equiv \text{MO}^-] + [\equiv \text{MOH}_2^+] \quad (6)$$

$$[\text{H}^+]_{\text{ads}} = T[\text{H}^+] - [\text{H}^+] = [\equiv \text{MOH}_2^+] - [\equiv \text{MO}^-] - [\text{OH}^-] \quad (7)$$

$$\sigma_0 = [\equiv \text{MOH}_2^+] - [\equiv \text{MO}^-] = \frac{CSa\psi_0}{F} \quad (8)$$

式（1）~（8）中，方括号“[]”表示该物相浓度，单位为 mol/L；K 为反应特征常数；F 为法拉第常数，单位为 C/mol；R 为气体常数，8.314 J/(mol·K)； ψ_0 为表面电势，单位为 V；T 为热力学温度，298.15 K； σ_0 表示矿物表面电荷密度，单位为 mol/L；C 为比电容，单位为 F/m²；S 为比表面积，单位为 m²/g；a 为矿浆浓度，单位为 g/L；。

通过电位酸碱滴定得到总氢 T[H⁺]和自由氢[H⁺](10^{-pH}) 的浓度变化，联立上述平衡方程导出可变参数矩阵，利用牛顿-拉夫逊法迭代计算出各位点浓度、反应特征常数、表面电势以及电荷密度等未知量。由此，可得表面位点密度 N_s (sites/nm²)^[27]：

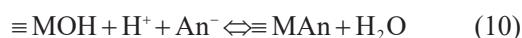
$$N_s = \frac{T[\equiv \text{MOH}] \times N_A}{S \times a \times 10^{18}} \quad (9)$$

式（9）中，T[≡MOH]为矿物表面位点总浓度，mol/L； N_A 为阿伏伽德罗常数，6.022×10²³ mol⁻¹。最终，体现矿物表面水化特性的特征常数得到了量化表达，

包括表面活性位点密度 N_s 和质子交换反应平衡常数 K，不随溶液环境或条件的变化而变化。

（三）浮选捕收剂吸附反应过程

浮选捕收剂多为离子型表面活性剂，阴、阳离子药剂的吸附可分别表示为：



吸附产物位点平衡分别为^[28]：

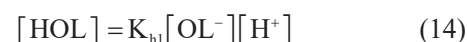
$$[\equiv \text{MAn}] = K_{\text{r1}} \cdot K_{\text{t1}}[\equiv \text{MOH}][\text{H}^+][\text{An}^-] = \quad (12)$$

$$K_{\text{r1}}[\equiv \text{MOH}_2^+][\text{An}^-]e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} \quad (12)$$

$$[\equiv \text{MOCat}] = K_{\text{r2}} \cdot K_{\text{t2}}[\equiv \text{MOH}][\text{H}^+][\text{Cat}^+] = \quad (13)$$

$$K_{\text{r2}}[\equiv \text{MO}^-][\text{Cat}^+]e^{-\frac{F\psi_0}{RT}} \quad (13)$$

捕收剂的水解或电离平衡，如油酸钠（NaOL）与十二胺（DDA）为：



捕收剂吸附前后的物料平衡为：

$$T[\text{OL}^-] = [\equiv \text{MOL}] + [\text{HOL}] + [\text{OL}^-] \quad (16)$$

$$T[\text{RNH}_3^+] = [\equiv \text{MONH}_3\text{R}] + [\text{RNH}_2] + \text{RNH}_3^+ \quad (17)$$

在矿浆溶液中，矿物表面离子迁移与系列反应以及各项平衡关系示意图如图 1 所示。在上述关系中，以 pH 和药剂吸附浓度作为已知量，结合质子交换过程解析结果，可计算出药剂吸附反应平衡常数并作为浮选中的特征常量。利用这些常量逆向计算，可实现浮选过程任意环境下各活性位点的定量表达，解析吸附产物位点的分布情况；据此寻求精尾矿吸附差异最大化的药剂制度，预测后续浮选实验并为流程设计奠定基础，简化浮选工艺开发的时间成本。以一水硬铝石-油酸钠浮选体系为例，具体研究思路如图 2 所示。

四、矿物表面特征常量解析结果分析

（一）水化反应特征常数及其位点密度分析

对赤铁矿、石英、一水硬铝石、高岭石等矿浆，分别进行酸碱电位滴定，得到一系列供质子交换过程计算的滴定数据；以各滴定点的总氢耗和自由氢为初始值优化，迭代收敛且误差最小时作为结果输出。如图 3 所示，图中圆圈为滴定过程矿物表

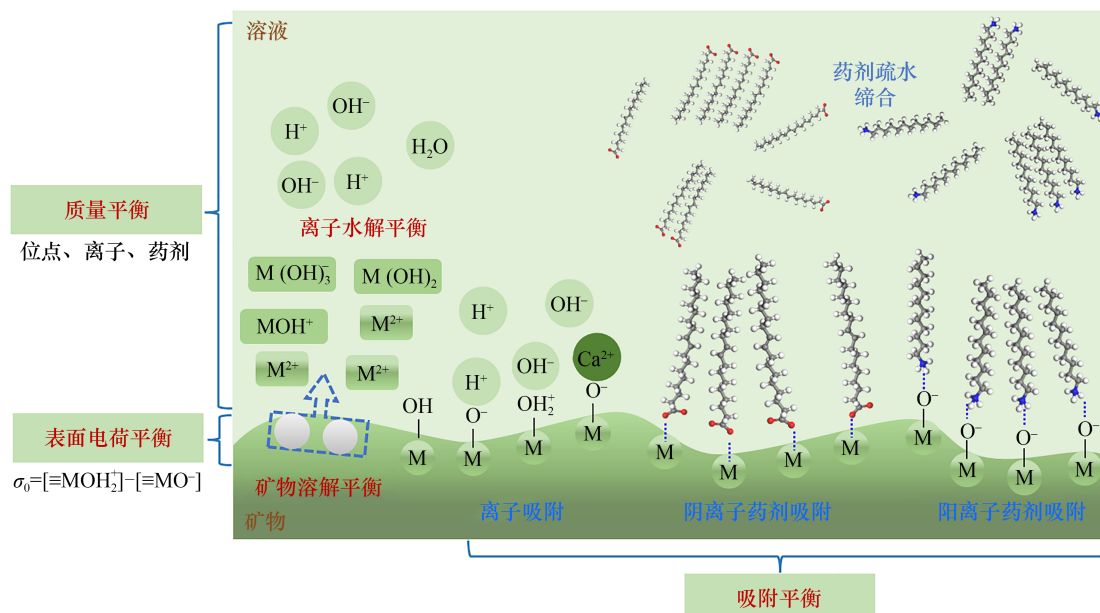


图1 矿浆溶液中各项反应与平衡关系示意图

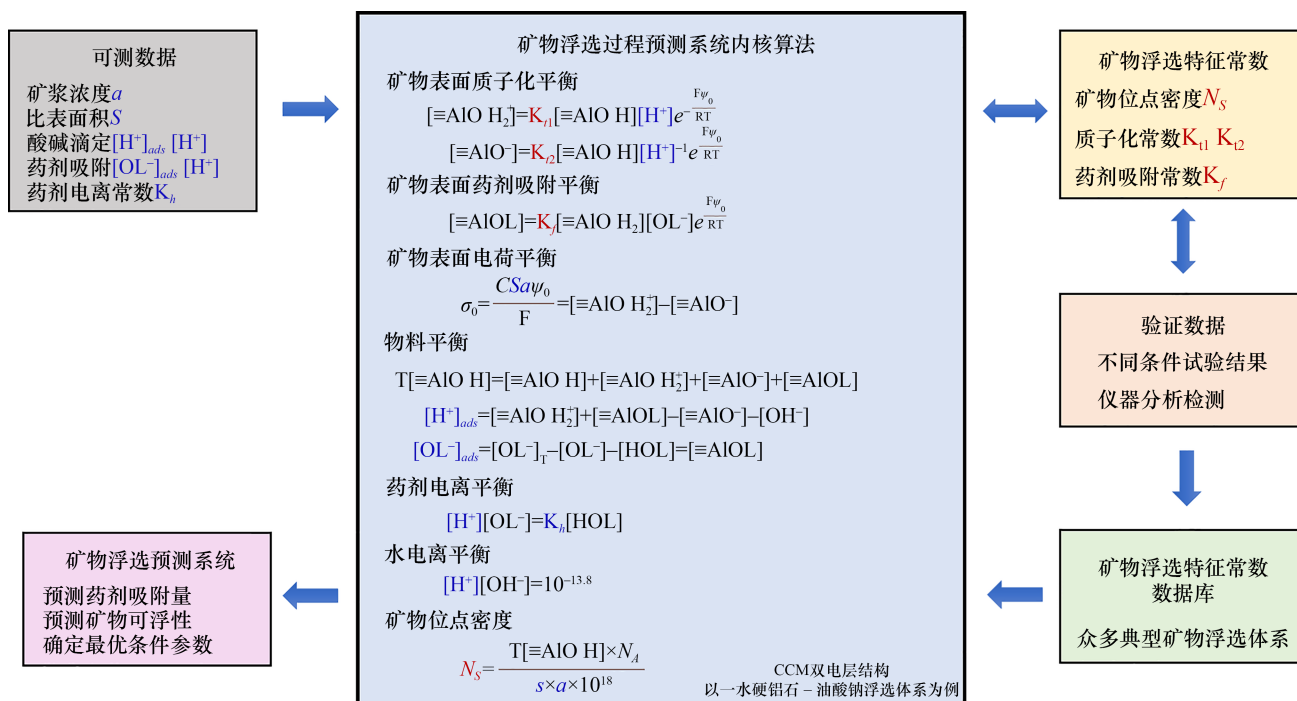


图2 矿物浮选过程表面位点特征常量解析研究思路

面位点对质子吸附的实验点，黑色实线为拟合的活性位点对质子吸附量之和，可见结果与实验数据重合度很高，证明了计算的可靠性与合理性；其余彩色虚线为矿物表面各活性位点的浓度，即任意pH条件下矿物表面各位点分布情况均可得到量化。由图3 (a)、(b)、(c) 可见，随着pH值升高，各矿物

表面电中性的初始活性位点 $\equiv\text{MOH}$ 浓度逐渐降低，但其含量仍占主导；荷正电的质子化位点 $\equiv\text{MOH}_2^+$ 浓度随pH的升高而增大，在矿物零电点附近与去质子位点 $\equiv\text{MO}^-$ 浓度相等，随后浓度继续升高，含量逐渐多于负电位点。而对于位点组成较为复杂的高岭石（见图3 (d)），永久负电荷位点 $\equiv\text{X}^-$ 在整个pH

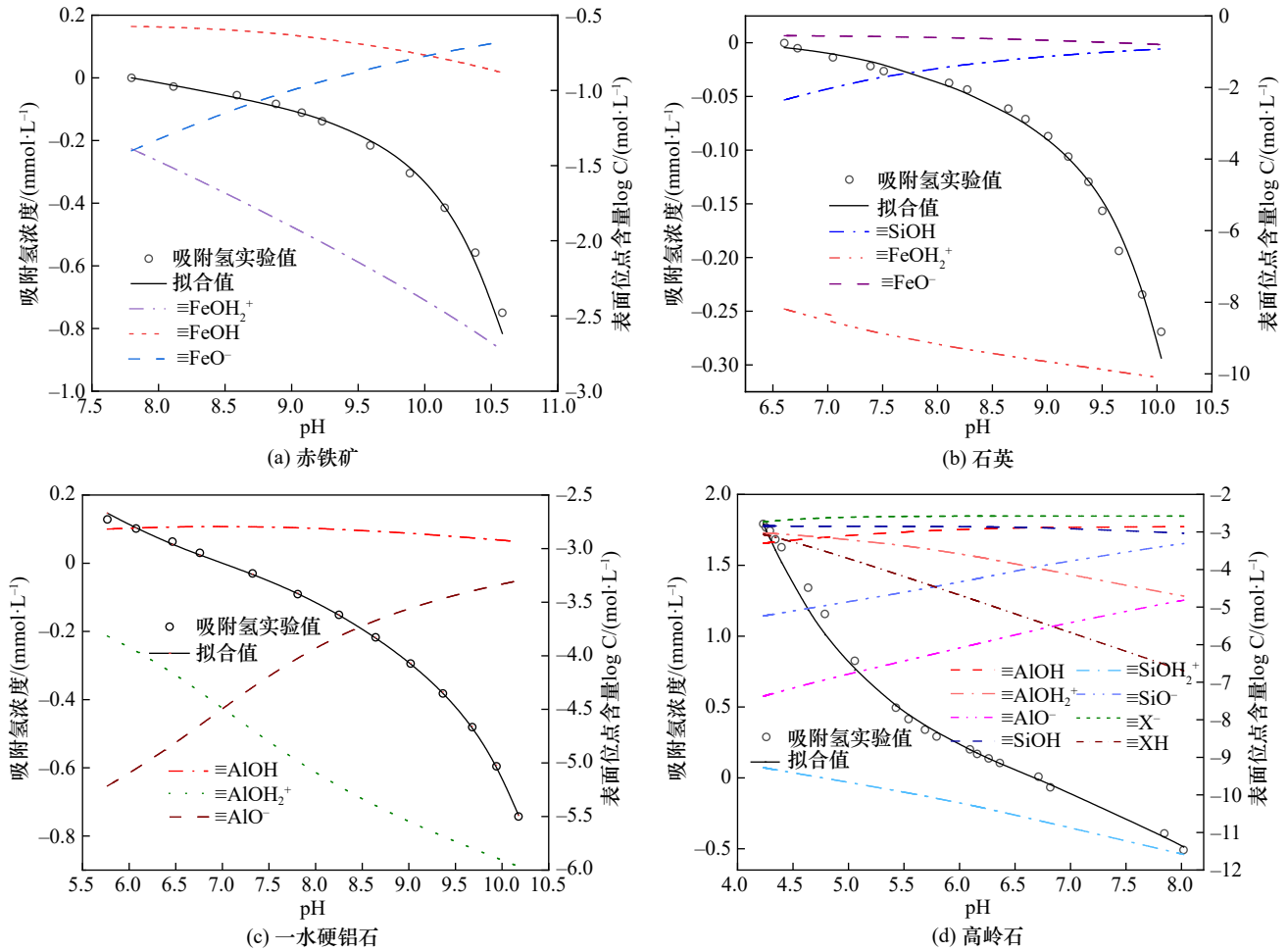


图3 水化反应过程各矿物表面活性位点组分分布情况

范围内始终占据较大的比例，铝羟基 $\equiv\text{AlOH}$ 和硅羟基 $\equiv\text{SiOH}$ 位点的变化趋势相反。在酸性环境中以 $\equiv\text{AlOH}_2^+$ 为主， $\equiv\text{SiOH}_2^+$ 的浓度始终保持较低水平，表明硅羟基 $\equiv\text{SiOH}$ 的质子化能力较铝羟基弱很多；在碱性条件下则以 $\equiv\text{SiO}^-$ 为主，说明硅羟基 $\equiv\text{SiOH}$ 的去质子反应比较容易发生。当正负位点含量相等，即矿物表面呈电中性时，矿浆的pH就是其零电荷点(PZC)。由图3得出，赤铁矿、石英、一水硬铝石、高岭石的零电点分别为7.82、1.16、7.001、3.95，均与文献报道相符^[29-31]。由此，各矿物表面电性变化及其水化行为均可通过分析所得的表面特征常量进行解释，从而深化了对浮选矿浆中矿物表面酸碱性质的理解。

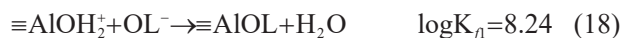
各项质子交换反应平衡常数和位点密度 N_s 如表1所示。根据矿物晶胞参数可得暴露原子在各晶面上的理论密度，赤铁矿、石英、一水硬铝石的理论位点密度分别为4.54~5.77 sites/nm²、4.05~5.22 sites/nm²、

3.61~7.99 sites/nm²，而表1中各矿物位点密度均在此区间。对于高岭石，端面Al和Si羟基位点的理论密度为0.67~4.35 sites/nm²，与表1中的结果相符。层间永久负电荷位点可通过阳离子交换量(CEC)测得，再次证明了计算过程的可靠性与合理性。基于双电层理论和浮选溶液化学原理，首次计算了浮选体系矿物表面活性位点的特征参数，据此即可量化任意条件下矿浆中活性位点的优势组分及其分布情况，尽管这在选矿领域尚未开展应用。

(二) 浮选捕收剂吸附反应特征常量解析

药剂在矿物表面选择性吸附是浮选工艺流程设计的关键环节，量化解析矿物表面活性位点与药剂间的亲和性，不仅能够深化对浮选药剂与矿物表面之间相互作用的理解，还可为后续浮选过程提供预测的理论基础。文中赤铁矿-石英浮选体系的捕收剂为反浮选阳离子表面活性剂DDA，一水硬铝石-

高岭石体系选取典型的阴离子油酸钠捕收剂进行量化分析。根据上述吸附平衡模型的构建思路，基于数项反应平衡原理迭代计算得结果如表2所示。可以发现，药剂吸附反应包含了两个过程：矿物表面羟基位点水化产生荷电位点，随后与离子型浮选药剂发生键合配位反应。以一水硬铝石-油酸钠体系为例，可推导得到荷电位点 $\equiv\text{AlOH}_2^+$ 与药剂作用的反应平衡常数：



与之类似，其他矿物水化位点与药剂作用的平衡常数也可相应得出。与水化反应过程类似，利用表2结果可以了解药剂吸附过程中各矿物表面的任何一种活性位点在任意条件下的分布情况，促进对药剂吸附过程机理的深入认知。至此，矿物表面固有特性和浮选药剂吸附过程的平衡常数均被量化，统称为矿物浮选特征常数；通过逆向计算即可预测目的矿物与脉石对药剂的吸附行为，可有效加快开发浮选工艺过程，减少前期实验探索。

五、矿物可浮性预测应用

在矿物表面水化及药剂吸附反应量化解析之后，

利用浮选特征常数进行逆向计算，可预测各药剂在各组分矿物表面的吸附分布，作为混合矿浮选分离的依据。药剂在各组分矿物表面吸附行为的差异是其亲和性的重要表现，直接影响矿物亲疏水性质，进而影响浮选指标。矿物浮选吸附平衡模型在准确预测量化描述药剂吸附后，吸附行为的定量表达作为体现浮选指标的关键因素，能够初步反映矿物的可浮性特点。在后续研究中需要全方位、多层次考虑浮选过程，包括矿物溶解、药剂分子絮团、优先吸附、气泡与颗粒间相互作用等因素，以丰富模型并使之更加贴合实际浮选行为，支持实现矿物可浮性的准确预测及应用。针对赤铁矿-石英、一水硬铝石-高岭石两个浮选体系，分别进行不同配比的混合矿浮选预测，得到DDA和NaOL在各个矿物表面的吸附行为；与混合矿浮选实验进行对照，结果如图4和图5所示。

赤铁矿和石英的表面特征常量成功预测了混合矿对DDA的吸附量以及该体系下的浮选回收率。如图4所示，混合矿中石英与赤铁矿的比例分别为1:1、3:7和1:9。图4(a)、(d)和(g)表明，根据赤铁矿和石英的计算结果，可以较为准确地预测混合矿对DDA的总吸附量；由图中DDA在赤铁

表1 各矿物表面质子交换过程的特征常量分析结果

矿物种类	水化反应	平衡常数 logK	位点密度 N_s (sites·nm ⁻²)
赤铁矿	$\equiv\text{FeOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{FeOH}_2^+$	7.51	4.50
	$\equiv\text{FeOH} \rightarrow \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.16	4.50
石英	$\equiv\text{SiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{SiOH}_2^+$	-1.10	5.30
	$\equiv\text{SiOH} \rightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-7.71	5.30
一水硬铝石	$\equiv\text{AlOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{AlOH}_2^+$	5.31	7.96
	$\equiv\text{AlOH} \rightarrow \equiv\text{AlO}^- + \text{H}^+$	-8.70	7.96
高岭石	$\equiv\text{AlOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{AlOH}_2^+$	5.61	1.44
	$\equiv\text{AlOH} \rightarrow \equiv\text{AlO}^- + \text{H}^+$	-9.41	1.44
	$\equiv\text{SiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{SiOH}_2^+$	-1.10	1.44
	$\equiv\text{SiOH} \rightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-7.73	1.44
	$\equiv\text{X}^- + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{XH}$	3.90	2.69

表2 浮选捕收剂在各矿物表面吸附反应特征常量分析结果

矿物-药剂浮选体系	吸附反应方程式	平衡常数 logK
赤铁矿-DDA	$\equiv\text{FeOH} + \text{RNH}_3^+ \rightarrow \equiv\text{FeONH}_3\text{R} + \text{H}^+$	5.58
石英-DDA	$\equiv\text{SiOH} + \text{RNH}_3^+ \rightarrow \equiv\text{SiONH}_3\text{R} + \text{H}^+$	6.76
一水硬铝石-NaOL	$\equiv\text{AlOH} + \text{H}^+ + \text{OL}^- \rightarrow \equiv\text{AlOL} + \text{H}_2\text{O}$	13.55
高岭石-NaOL	$\equiv\text{AlOH} + \text{H}^+ + \text{OL}^- \rightarrow \equiv\text{AlOL} + \text{H}_2\text{O}$	11.76
	$\equiv\text{SiOH} + \text{H}^+ + \text{OL}^- \rightarrow \equiv\text{SiOL} + \text{H}_2\text{O}$	10.35

矿和石英表面各自计算出的吸附量，得到的吸附密度如图4 (b)、(e)、(h) 所示。可以看出，混合矿中 DDA 在石英表面的吸附密度远远高于赤铁矿。基于上述结果，又以 DDA 为捕收剂对混合矿进行了浮选实验，结果如图4 (c)、(f)、(i) 所示。对比各自配比下的药剂吸附密度和浮选规律，可以发现 DDA 在两种矿物表面的吸附行为与浮选回收率变化趋势较为一致，由此认为矿物表面的特征常量可以在一定程度上对浮选流程进行调控优化、预测浮选回收率指标。在浮选流程设计之前，利用这些

常量并与工艺矿物学分析相结合，可计算出药剂在各组分矿物表面的吸附密度、目的矿物与脉石表面吸附差异最大化时可能对应浮选分离的最佳条件，由此对浮选指标进行初步预测。

对于一水硬铝石-高岭石体系，利用上述量化结果对 NaOL 分别在不同配矿比的混合矿（一水硬铝石：高岭石=1：2、1：1、2：1）表面的吸附行为进行了预测，结果如图5 所示。计算所得的捕收剂在一水硬铝石、高岭石表面的吸附量之和与实验测得结果一致。一水硬铝石表面吸附量高于相同条

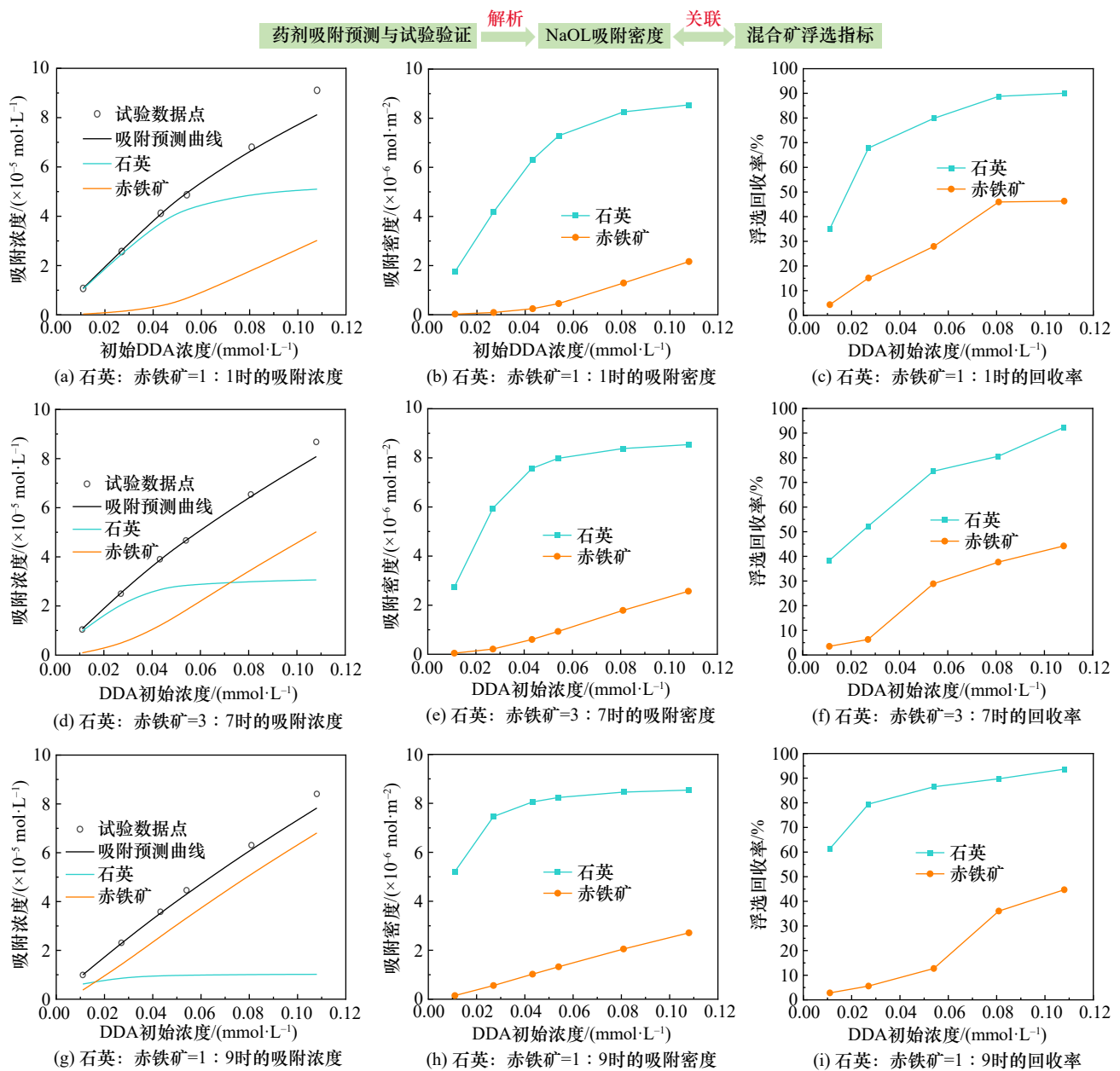


图4 不同比例赤铁矿和石英混合矿-十二胺体系的吸附及浮选试验验证

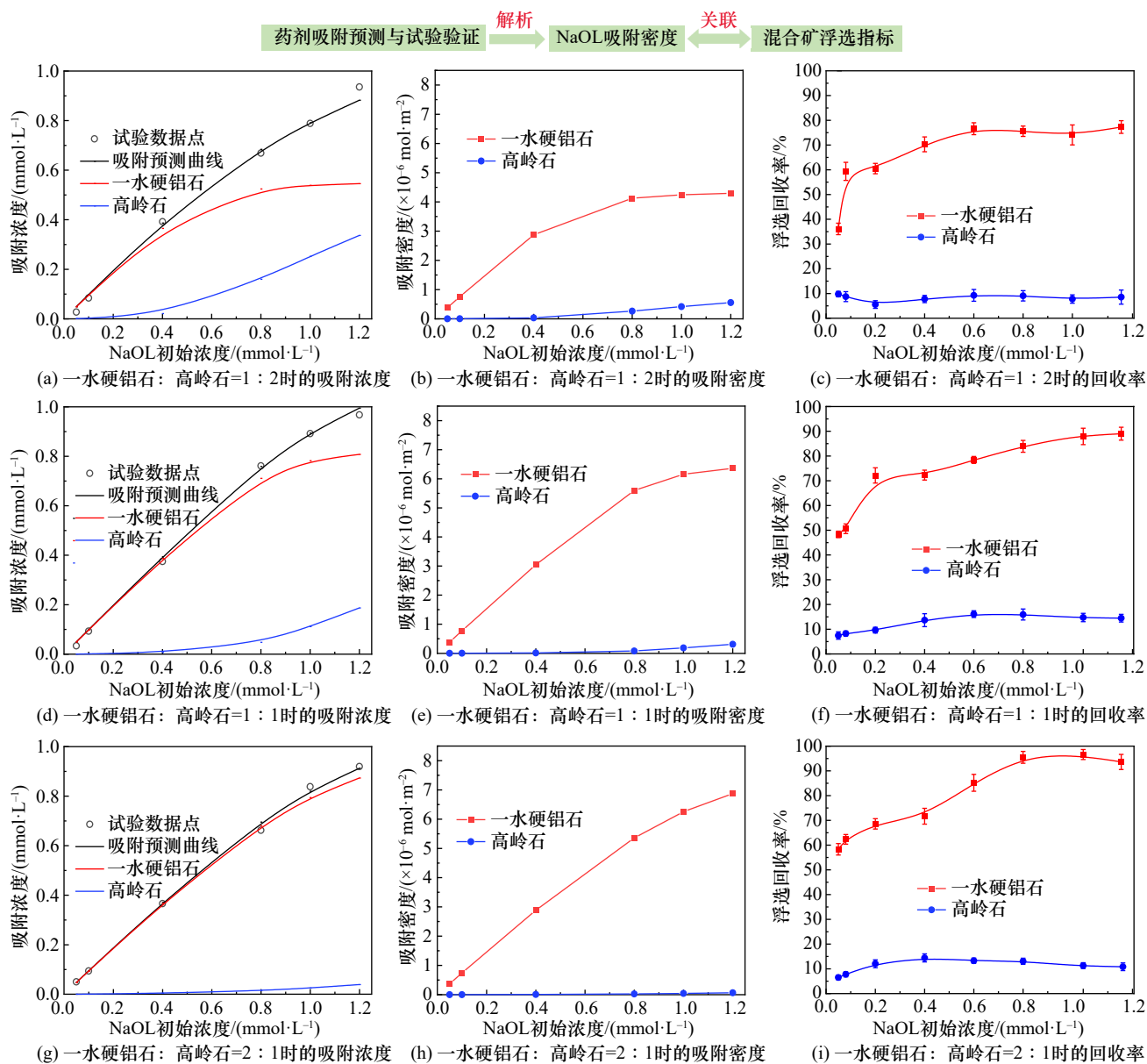


图5 不同比例一水硬铝石和高岭石混合矿对油酸钠的吸附预测及浮选试验验证

件下的高岭石，在同种药剂制度下分别对不同比例的混合矿进行了浮选分离试验，结果如图5(c)、(f)、(i)。对比各自配比下的药剂吸附密度图5(b)、(e)、(h)可以发现，不同NaOL用量的吸附趋势与常规浮选现象相符。其中，由于一水硬铝石中硅含量较低、出于比较两种矿物回收率趋势的目的，将浮选产品中的硅回收率视作高岭石的回收率，根据高岭石原矿的铝硅比扣除产品中铝的品位得到一水硬铝石的回收率。随着混合矿中一水硬铝石比例的提高，NaOL主要吸附于一水硬铝石表面。根据图5的预测结果，在面对实际矿样时可借助类

似方法，研究捕收剂在矿物表面的吸附行为，以便找到吸附差异最大化的药剂制度；该条件可能更接近浮选分离的最佳条件，从而减少前期探索工作、简化工艺开发过程。

六、研究结论与展望

(一) 研究结论

浮选体系属于典型的固液界面研究范畴，本文以固液界面双电层理论和浮选溶液化学原理为基础，结合有关矿物晶体结构和药剂吸附的认识，首

次尝试了在浮选体系中对矿物表面水化和捕收剂吸附反应过程进行量化分析。通过牛顿-拉夫逊迭代法将反应过程的数项平衡约束条件联立成方程组,不断赋予初始值近似求解,方程收敛且误差最小时输出作为最终结果。获得的反应平衡常数、活性位点密度等矿物浮选特征常数具有多种作用:①水化反应平衡常数可体现矿物表面酸碱性质,各位点与质子间的键和能力影响其在矿浆中的分布情况,对后续的浮选药剂筛选也有影响;②水化过程中矿物表面电势和电荷密度可通过计算解析,实时反映浮选条件变化引起的荷电改变,用于分析矿物表面零电点(pH_{PZC})等电性参数;③位点密度作为矿物晶面的特征常量,能够反映在浮选前序作业的碎磨过程中表面解理及断裂键暴露程度,判断其后续反应活性;④浮选药剂吸附反应平衡常数用于评价矿物位点与药剂分子间的亲和性特征,可直观对比目的矿物与脉石对药剂吸附的差异,有助于浮选分离和新型药剂的开发;⑤现有手段无法分析药剂在混合矿中各组分矿物表面的吸附情况,但通过吸附反应平衡常数可得到任意药剂制度对各组分吸附产物位点的影响趋势,从而明晰复杂体系中同一药剂对各矿物的吸附影响程度;⑥药剂吸附是浮选回收效率的关键因素,矿物浮选特征常数为药剂开发、筛选以及亲和性行为量化描述提供了理论基础,在矿物可浮性预测方面应用前景良好,为浮选工艺流程设计提供了新支撑。

(二) 研究展望

尽管构建了吸附平衡模型并获得初步成功,但目前考虑的浮选条件较为简单和理想化,实现模型的工程应用还需开展大量工作,距离数据技术参数数据库的建立与完备以及浮选预测系统的成熟应用还有一定距离。为此,后续还需在以下方面开展研究分析:①针对单一浮选药剂或混合药剂体系在矿浆中的溶解状态进行统计学量化描述,阐明不同药剂浓度条件下浮选药剂以单分子、分子团簇、半胶束、胶束等的游离状态,将对药剂在矿物表面活性位点的吸附行为有直接的影响;②对计算得出的矿物浮选特征常数进行多角度实验验证,如电动电位分析与模型解析的表面电位进行相关性分析、解析原子力显微镜的力曲线而得矿物表面电势并用于模型表面电势结果验证、结合X射线吸收精细结构谱对药

剂吸附的空间配位构型进行分析和验证;③对典型矿物的浮选特征参数进行计算积累以建立相关预测数据库,作为浮选工艺流程设计开发的基础,加快实现最终应用。

浮选药剂吸附平衡模型在矿物可浮性中的应用实践较为新颖,潜在意义在于:①量化解析矿物浮选作业中矿物水化和药剂吸附行为,明确各条件下不同矿物表面位点的吸附结构和电性的变化规律,提高了对矿物浮选行为的理解;②量化表征矿物表面位点与药剂吸附的亲和性,为组合药剂配对和新型药剂分子设计提供评价标准和参考;③用于指导浮选作业的参数设置和调整,维护浮选作业的高指标运行;④在特征常量数据库建立后,了解原矿经碎磨之后的单体解离度、各组分矿物含量、矿浆浓度、比表面积等信息,通过预测系统筛选最佳的药剂制度和浮选条件,简化新矿床或原矿性质波动大的矿产资源浮选流程开发;⑤矿物可浮性的预测应用可作为浮选工艺智能控制的机理逻辑系统,提高选矿智能化水平,加快资源加工行业创新发展。

利益冲突声明

本文作者在此声明彼此之间不存在任何利益冲突或财务冲突。

Received date: December 24, 2022; **Revised date:** January 11, 2023

Corresponding author: Yue Tong is an associate professor from the School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University. His major research field is mineral flotation separation. E-mail: yuetong@csu.edu.cn

Funding project: National Natural Science Foundation project (U1704252, 52104286)

参考文献

- [1] 印万忠. 浮选工艺流程的变革与优化 [C]. 合肥: (第五届)中国矿业科技大会, 2014.
Yin W Z. Reform and optimization of flotation process [C]. Hefei: 2014 (The Fifth) China Mining Science and Technology Conference, 2014.
- [2] 孙传尧, 周俊武, 贾木欣, 等. 基因矿物加工工程研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2018 (1): 1-7.
Sun C Y, Zhou J W, Jia M X, et al. Research on genetic mineral processing engineering [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018 (1): 1-7.
- [3] Shean B J, Cilliers J J. A review of froth flotation control [J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100: 57-71.
- [4] 张卿, 饶明生, 张林龙, 等. 复杂高品位硫氧混合铜浮选智能控制技术 [J]. 矿冶, 2021, 30(4): 129-134
Zhang Q, Rao M S, Zhang L L, et al. Intelligent control technology of complex high-grade sulfur-oxygen mixed copper flotation [J].

- Mining & Metallurgy, 2021, 30(4): 129–134.
- [5] 王旭, 赵博实. 铜浮选流程智能控制系统设计与应用 [J]. 有色冶金设计与研究, 2019, 40(5): 5–9.
Wang X, Zhao B S. Design and application of Intelligent control system for copper flotation processes [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2019, 40(5): 5–9.
- [6] Putz E, Cipriano A. Hybrid model predictive control for flotation plants [J]. Minerals Engineering, 2015, 70: 26–35.
- [7] 孔繁苗. 基于数据驱动的浮选过程智能控制 [D]. 徐州: 中国矿业大学 (硕士学位论文), 2019.
Kong F M. Intelligent control of flotation process based on data-driven [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology (Master's thesis), 2019.
- [8] 毛浩, 郝强. 张家岭智能化选煤厂的研究与设计 [J]. 中国煤炭, 2017, 43(10): 82–87.
Mao H, Hao Q. Research and design of Zhangjiamao intelligent coal preparation plant [J]. China Coal, 2017, 43(10): 82–87.
- [9] 王淀佐. 矿物浮选和浮选剂: 理论与实践 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986.
Wang D Z. Mineral flotation and reagent: principle and application [M]. Changsha: Central South University Press, 1986.
- [10] 陈建华. 浮选配位化学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2021.
Chen J H. Coordination chemistry of flotation [M]. Beijing: Science Press, 2021.
- [11] Liu G Y, Xiao J J, Zhou D W, et al. A DFT study on the structure-reactivity relationship of thiophosphorus acids as flotation collectors with sulfide minerals: Implication of surface adsorption [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013 (434): 243–252.
- [12] Zhao G, Zhong H, Qiu X Y, et al. The DFT study of cyclohexyl hydroxamic acid as a collector in scheelite flotation [J]. Minerals Engineering, 2013 (49): 54–60.
- [13] Yang X L, Liu S, Liu G Y, et al. A DFT study on the structure-reactivity relationship of aliphatic oxime derivatives as copper chelating agents and malachite flotation collectors [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017 (46): 404–415.
- [14] 孙伟, 杨帆, 胡岳华, 等. 前线轨道在黄铜矿捕收剂开发中的应用 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19: 1524–1532
Sun W, Yang F, Hu Y H, et al. Application of frontier orbital in developing new collectors of chalcopyrite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19: 1524–1532.
- [15] Pan Z Z, Li W L, Fortner J D, et al. Measurement and surface complexation modeling of U(VI) adsorption to engineered iron oxide nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(16): 9219–9226.
- [16] Li Y, Zhao X P, Wu J T, et al. Surface complexation modeling of divalent metal cation adsorption on birnessite [J]. Chemical Geology, 2020, 551: 119774.
- [17] Sun Y B, Li Y. Application of surface complexation modeling on adsorption of uranium at water-solid interface: A review [J]. Environmental Pollution, 2021, 278: 116861.
- [18] 吴江彤, 曾安容, 李清兰, 等. 重金属-柠檬酸-针铁矿三元体系的表面络合模型研究 [J]. 环境化学, 2021, 40(2): 520–530.
Wu J T, Zeng A R, Li Q L, et al. Development of surface complexation model of heavy metal-citric acid-goethite ternary system [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 520–530.
- [19] Hiemstra T, Mia S, Duhaut P-B, et al. Natural and pyrogenic humic acids at goethite and natural oxide surfaces interacting with phosphate [J]. Environmental Science & Technology, 2013 (47): 9182–9189.
- [20] Goldberg S. Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992 (57): 205.
- [21] 渠晨晨. 土壤矿物/有机物复合体固定重金属的表面络合模型研究 [D]. 武汉: 华中农业大学 (博士学位论文), 2019.
Qu C C. Surface complexation modeling of heavy metals binding on soil mineral-organic composites [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University (Doctoral dissertation), 2019.
- [22] Ramos M E, Emiroglu C, García D, et al. Modeling the adsorption of oxalate onto montmorillonite [J]. Langmuir, 2015 (31): 11825–11834.
- [23] Liu Y, Alessi D S, Flynn S L, et al. Acid-base properties of kaolinite, montmorillonite and illite at marine ionic strength [J]. Chemical Geology, 2018 (483): 191–200.
- [24] 黄磊, 方红卫, 王靖宇, 等. 天然石英砂的表面络合模型研究 [J]. 环境科学学报, 2014 (34): 1141–1149.
Huang L, Fang H W, Wang J Y, et al. Surface complexation model for quartz sand particles [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014 (34): 1141–1149.
- [25] 王宁. 镉在蒙脱石/高岭石-枯草芽孢杆菌复合体上吸附的表面络合模型研究 [D]. 武汉: 华中农业大学 (硕士学位论文), 2015.
Wang N. Surface complexation modeling of Cd(II) adsorption on montmorillonite/kaolinite-bacillus subtilis composites [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University (Master's thesis), 2015.
- [26] Karimzadeh L, Barthen R, Stockmann M, et al. Effect of glutamic acid on copper sorption onto kaolinite-Batch experiments and surface complexation modeling [J]. Chemosphere, 2017, 178: 277–281.
- [27] Jolsterå R, Gunneriusson L, Forsling W. Adsorption and surface complex modeling of silicates on maghemite in aqueous suspensions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 342 (2): 493–498.
- [28] Yue T, Sun W, Hu Y H, et al. Mechanism of goethite precipitation on magnetite and maghemite nanoparticles studied by surface complexation/precipitation modeling [J]. Langmuir, 2018, 34(50): 15134–15142.
- [29] Kosmulski M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009 (152): 14–25.
- [30] Tertre E, Castet S, Berger G, et al. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: Experimental and modeling study [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006 (70): 4579–4599.
- [31] Zhang N, Nguyen A V, Zhou C. A review of the surface features and properties, surfactant adsorption and floatability of four key minerals of diasporic bauxite resources [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2018 (254): 56–75.