

两性捕收剂 LDS 浮选石英及其作用机理^{*}

何东升^{1,2}, 刘星¹, 代江¹, 邹泽¹, 秦芳¹, 余洪¹

(1. 武汉工程大学 资源与土木工程学院, 湖北 武汉 430073; 2. 北京矿冶研究总院 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160)

摘要:以两性表面活性剂 LDS 为捕收剂, 考察了其对石英的浮选性能; 通过接触角测量、Zeta 电位测试、红外光谱分析和芘荧光光谱分析, 探讨了 LDS 与石英作用机理。研究表明: pH 为 4.0~4.5, LDS 用量为 90 mg/L 时, 石英回收率达 97.5%。综合接触角测量、Zeta 电位测试、红外光谱分析和芘荧光光谱分析结果, 在酸性条件下, LDS 与石英间发生以范德华力为主的物理吸附; LDS 浓度超过 60 mg/L 时, 可能在石英表面形成双层吸附膜。

关键词: 石英; 两性捕收剂; 浮选; 机理

中图分类号: TD923⁺.13; TD973⁺.3 文献标志码: B 文章编号: 1001-0076(2017)02-0047-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.02.009

Floation Behavior and Mechanism of Quartz Using Amphoteric Collector LDS

HE Dongsheng^{1,2}, LIU Xing¹, DAI Jiang¹, ZOU Ze¹, QIN Fang¹, YU Hong¹

(1. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of technology, Wuhan 430073, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160, China)

Abstract: The flotation performance of quartz using LDS as collector was investigated. The interaction mechanism of LDS and quartz was discussed via contact angle measurement, zeta potential test, infrared spectrum analysis and pyrene fluorescence spectrum analysis. The results showed that under the condition of pH 4.0~4.5 and the dosage of LDS 90 mg/L, the recovery of quartz could reach 97.5%. Based on the results of angle measurement, zeta potential test, infrared spectrum analysis and pyrene fluorescence spectrum analysis, it was found that under the acidic condition, LDS adsorbed on the surface of quartz mainly by Van der Waals forces. When the concentration of LDS was more than 60 mg/L, the double layer adsorption film might be formed on the surface of quartz.

Key words: quartz; amphoteric collector; floatation; mechanism

我国的大部分磷矿须经选矿富集后才能满足湿法磷酸和高浓度磷肥生产要求。磷矿选矿的主要任

务是尽可能多地脱除石英(脱硅)、白云石(脱镁)及方解石等脉石矿物。浮选脱硅分为正浮选脱硅和反

* 收稿日期: 2016-09-06

基金项目: 武汉工程大学青年基金资助项目(Q201405); 北京矿冶研究总院矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助项目; 中低品位磷资源开发利用湖北省 2011 协同创新中心项目资助项目

作者简介: 何东升(1979-), 男, 博士, 副教授, 从事矿物分离与分选研究工作。

通信作者: 刘星(1989-), 男, 湖北蕲春人, 硕士研究生, 主要从事磷矿选矿方向研究工作。

浮选脱硅。正浮选脱硅已在工业上获得成功应用,但存在药剂种类多、药剂用量大、浮选常需加温、精矿难沉降等问题^[1]。反浮选脱硅多采用胺类药剂作为捕收剂,具有工艺简单、对温度要求低、精矿易处理等优点,但也存在泡沫多、泡沫发粘、对矿泥敏感等问题^[2,3]。两性捕收剂有高选择性、耐低温、耐硬水等优良性能,具有良好的应用前景^[4]。寻找到浮选性能优异的两性捕收剂并将其应用于生产实践,以提高浮选指标,对于促进中低品位胶磷矿利用具有重要意义。LDS 是一种含强碱性 N 原子的两性表面活性剂,其分子中同时存在不可电离的正负电荷中心^[5],适应作为浮选捕收剂。通过试验研究了两性捕收剂 LDS 对石英浮选性能,并探讨其作用机理。

1 试样及试验方法

1.1 试样

石英单矿物由高纯石英矿物破碎至 -2 mm , 后经陶瓷球磨机研磨, 筛出 $-0.075 + 0.038\text{ mm}$ 粒级, 用盐酸浸泡 24 h 后用去离子水清洗, 烘干制得。石英矿物 XRD 分析如图 1。石英 SiO_2 含量为 97.6%, 可作为单矿物使用。

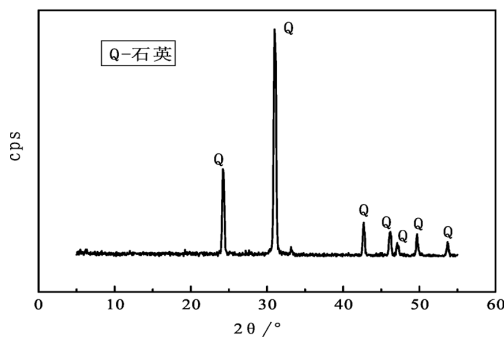


图1 石英矿物 XRD 分析

1.2 试验方法

单矿物浮选试验: 每次取单矿物 2 g 放入浮选槽中, 加入 40 mL 蒸馏水, 调浆 2 min 后, 用 H_2SO_4 或 NaOH 调整矿浆 pH 值后搅拌 1 min, 然后加入捕收剂 LDS (配置为 10^{-2} mol/L 的水溶液), 搅拌 2 min, 浮选 3 min, 泡沫产品和槽内产品分别抽滤烘干称重并计算回收率。

采用座滴法在 JC2000DM 测量仪上进行接触角测量, 取 9 次平均值作为最终测量结果。在 ETASI-ZERNano 万分之一天平上进行 Zeta 电位测定。使用 Nicolet -

6700 型傅立叶变换红外光谱仪进行红外光谱检测, 采用 KBr 压片, 测量范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。在日立 F-4600 荧光光谱仪上测定荧光光谱。

2 试验结果与讨论

2.1 石英的浮选行为

2.1.1 pH 对石英浮选行为的影响

图 2 是在常温条件下, 捕收剂用量为 50 mg/L 时, 石英回收率与矿浆 pH 的关系曲线。由图 1 可知, pH 对石英回收率有较大影响, 在 pH 处于 $2.0 \sim 4.0$ 的范围内, 石英的回收率变化不大, 曲线上出现一个平台。在 $\text{pH} > 4.0$ 后, 石英回收率随 pH 升高而逐渐下降。在 $\text{pH} > 8.0$ 后, 下降趋势尤为明显。从图 2 来看, 在酸性条件下, LDS 对石英的捕收作用较强, 在 pH 处于 $2.0 \sim 4.0$ 范围内回收率达到 80% 左右。pH 越低, 需加入的 pH 调整剂量越大, 综合考虑, pH 为 4 左右合适。

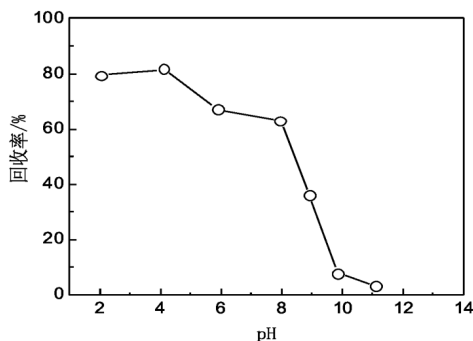


图2 pH 对石英浮选回收率的影响

2.1.2 捕收剂用量对石英浮选行为的影响

图 3 是常温下 pH 为 $4.0 \sim 4.5$ 时, 石英回收率与 LDS 用量的关系曲线。

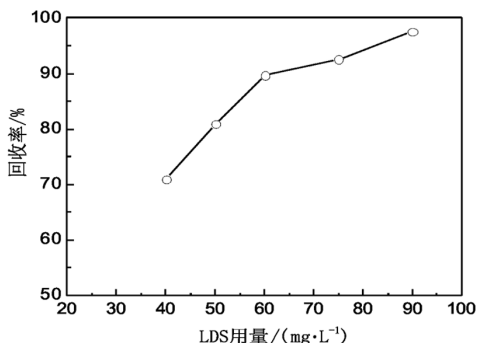


图3 LDS 用量对石英回收率的影响

由图3可知,在该pH条件下,石英回收率随LDS用量增加而逐渐增大,LDS用量较低时(40 mg/L),回收率为71.00%;LDS用量为75 mg/L时,回收率达到92.54%;LDS用量为90 mg/L,回收率达到97.5%。要获得足够高的回收率,适宜的LDS用量应在75 mg/L以上。

2.2 LDS与石英作用机理

2.2.1 接触角测量

图4为pH为4.0~4.5时,石英表面接触角随LDS用量变化曲线。

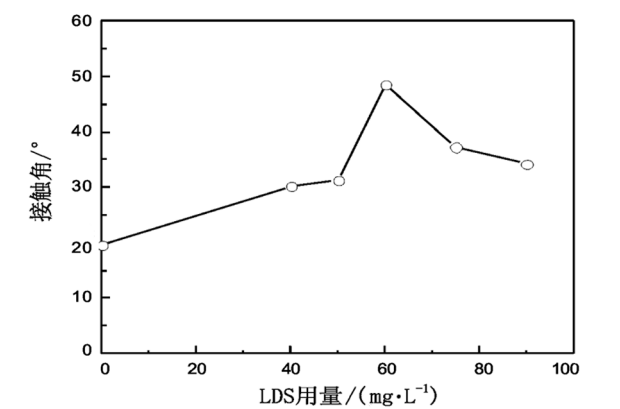


图4 LDS用量与石英接触角的关系

从图4中可以看出,在无LDS作用时,石英表面的接触角为20°左右;石英与LDS作用后,接触角发生变化,LDS用量从0增大到60 mg/L时,接触角从20°增加到50°左右,接触角变化说明LDS在石英表面发生了吸附,并且这种吸附与LDS初始浓度有关。这可能是因为较低浓度范围内,LDS只能通过较弱的范德华力作用力在石英表面吸附。但LDS用量超过60 mg/L时,接触角反而逐渐下降,这可能是因为在该浓度范围内,LDS分子在石英表面形成双层的吸附膜。

2.2.2 Zeta电位分析

图5为LDS与石英作用前后Zeta电位曲线,试验中LDS用量为90 mg/L。由图5可知,石英在纯水中的等电点为2.3,pH>2.3时,石英表面荷负电,这是由石英表面的羟基电离引起的^[6,7]。根据图5,总体来看,石英和LDS作用前后Zeta电位变化幅度不大,在pH为3.0~5.0范围内Zeta电位往正值方向偏移,虽总体变化程度不大,也反应了LDS和石英表

面发生了作用。石英和LDS作用前后等电点基本没有变化,说明LDS在石英表面的吸附可能是物理吸附,这与上文分析的属范德华力作用是一致的。在pH>6.0后,石英与LDS作用前后的Zeta电位曲线基本重合,但在该pH范围石英仍有一定浮选回收率,说明石英表面仍吸附了一定量LDS。

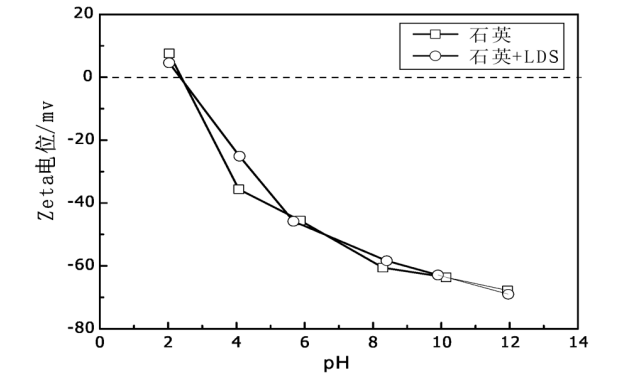


图5 LDS作用前后Zeta电位变化曲线

2.2.3 红外光谱分析

图6为LDS与石英作用前后红外光谱图,图6中3 448.86 cm⁻¹处是石英表面所吸附羟基的非对称伸缩振动峰,1 083.84 cm⁻¹处是Si-O的非对称伸缩振动峰,778.63 cm⁻¹,694.24 cm⁻¹处是Si-O-Si的对称伸缩振动峰,459.54 cm⁻¹处是Si-O的弯曲振动吸收峰^[8],图中振动峰较作用前无明显变化。

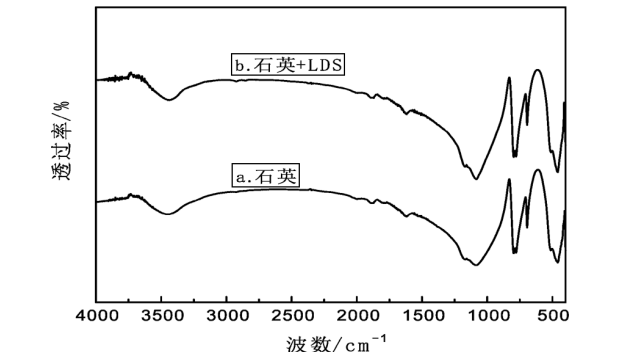


图6 LDS作用前后红外光谱图

从图6来看,石英与LDS作用后没有产生新的峰,说明LDS在石英表面没有产生化学吸附,而是物理吸附。

2.2.4 芘荧光分析

芘是一种疏水物质,在334 nm处经激发后其荧光发射光谱出现五个电子振动峰,第三个和第一个电

子振动峰强度比 I_3/I_1 对溶剂的极性非常敏感。这一比值能反应环境的极性强弱,因此被称作“极性参数”。 I_3/I_1 值越大,极性越小,对矿物而言,比值越大,矿物表面的疏水性越强^[9]。利用芘作为荧光探针,可研究矿物表面的微极性,探测矿物表面的表面活性剂吸附层的结构^[7,10]。

在 LDS 浓度分别为 1.0×10^{-2} 、 8.0×10^{-3} 、 6.0×10^{-3} 、 4.0×10^{-3} 、 2.0×10^{-3} mol/L 的石英-LDS 溶液体系中,分别测得芘荧光发射光谱的 I_3/I_1 ,其与 LDS 浓度关系见图 7。

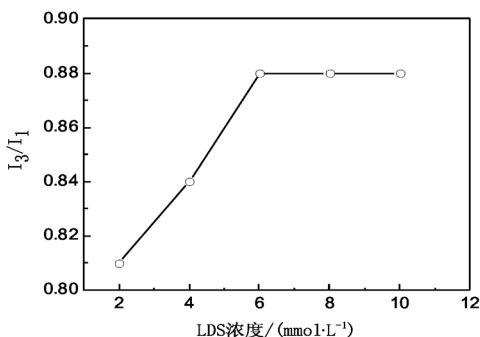


图 7 不同 LDS 浓度下石英表面芘荧光发射光谱的 I_3/I_1

由图 7 可以看出,当 LDS 用量在 $2.0 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内, I_3/I_1 值随着 LDS 浓度的升高逐渐上升,石英表面极性降低,这反映出 LDS 分子在石英表面发生吸附;在 LDS 浓度大于 6.0×10^{-3} mol/L 后, I_3/I_1 值维持在 0.88 左右,曲线上出现一个平台,石英表面极性不再发生明显变化,这可能是由于此时石英表面形成了胶束,芘被 LDS 的非极性基所包围。

3 结论

(1) 单矿物浮选试验结果表明,在酸性条件下

($\text{pH} < 4.5$),两性捕收剂 LDS 对石英具有较强捕收作用,在捕收剂用量为 90 mg/L 时,石英的回收率达 97.50%。

(2) 在 $\text{pH} < 4.5$ 条件下,LDS 与石英间发生以范德华力为主的物理吸附;LDS 浓度超过 60 mg/L 时,可能在石英表面形成双层吸附膜。

(3) 两性捕收剂 LDS 对石英具有很强的捕收作用,可尝试将其用在硅质胶磷矿或钙-硅质胶磷矿的反浮选中。

参考文献:

- [1] 周波,徐伟,陈跃,等. 阳离子捕收剂在磷矿反浮选脱硅中的研究进展[J]. 矿产保护与利用,2016(3):62-65.
- [2] 阮耀阳,肖春桥,张泽强,等. 磷矿浮选药剂研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2015,37(5):1-5.
- [3] 曾理,姜小明,杨远敏. 贵州某硅钙质磷矿岩的浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用,2011(Z1):79-82.
- [4] 田建利,肖国光,黄光耀,等. 两性浮选捕收剂合成研究进展[J]. 湖南有色金属,2012(1):13-16.
- [5] 方云,夏咏梅. 两性表面活性剂(一)两性表面活性剂概述[J]. 日用化学工业,2000,30(3):53-55.
- [6] 刘长森,曹学峰,陈臣,等. 十二叔胺系列捕收剂对石英的浮选性能研究[J]. 矿冶工程,2009,29(3):37-39.
- [7] 张钊,冯启明,王维清,等. 阴阳离子捕收剂在长石和石英表面的吸附特性[J]. 中南大学学报:自然科学版,2013,44(4):1312-1317.
- [8] 黄玉梅,朱一民,贾静文,等. 新型两性螯合捕收剂 DJW-2 捕收石英的性能[J]. 金属矿山,2015,44(5):119-121.
- [9] 蒋昊,胡岳华,王淀佐,等. 阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面吸附研究[J]. 中国矿业大学学报,2005,34(4):500-503.
- [10] 徐龙华,蒋昊,巫候琴,等. 季铵盐在高岭石表面的吸附特性[J]. 中南大学学报:自然科学版,2013,44(11):4379-4383.