



DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219332

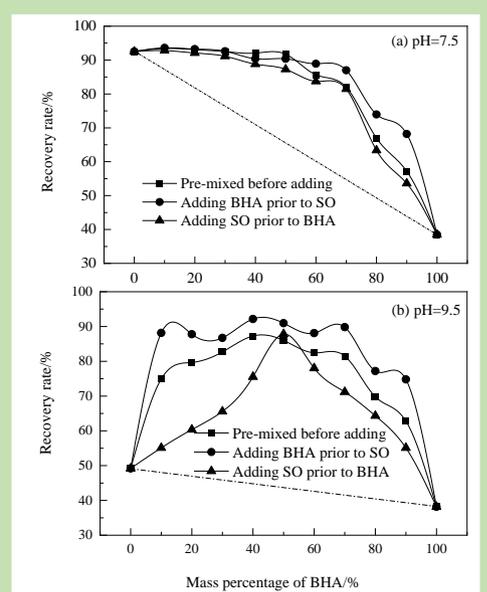
Flotation mechanisms of rutile in synergistic system composed by sodium oleate and sodium benzohydroxamide

Mingbao LIU^{1,2*}, Wanzhong GUO³, Siyu TIAN^{1,2}, Mei CHEN^{1,2}

1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo, Shaanxi 726000, China
2. College of Chemical Engineering and Modern Material, Shangluo University, Shangluo, Shaanxi 726000, China
3. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China

Abstract: The flotation behaviors of rutile in combined reagent system of sodium oleate (SO) and sodium benzohydroxamide (BHA) were studied via pure mineral flotation test. The interactions between reagents, reagents and mineral as well as the effect of the reagent combination on rutile flotation had been investigated through several measurements, including Zeta potential, contact angle, surface tension, UV diffuse reflectance spectroscopy, concerning the interface chemistry properties at gas-liquid interface and solid-liquid interface. The results indicated that the reagent addition sequence influenced rutile recovery significantly and the combined use of reagent had a distinct positive-synergistic effect under different pH values. The flotation recovery of rutile and synergistic effect index followed the order: adding BHA prior to SO > pre-mixed before adding > adding SO prior to BHA. The electron-rich double bond in SO may interact with the electron-deficient benzene ring in BHA to form diverse interionic/intermolecular association complexes. The amount of the complex presented as the optimum configuration on mineral surface was critical for the synergistic effect of reagent combination and rutile flotation behavior. The effect of reagent combination on flotation recovery rate agreed well with that on the rutile bandgap width according to the UV diffuse reflectance spectroscopy spectrum of rutile sample after interacted with the reagent combination under various conditions.

Key words: rutile flotation; reagent combination; association; synergistic effect; adsorption



收稿: 2019-10-17, 修回: 2020-02-14, 网络发表: 2020-02-27, Received: 2019-10-17, Revised: 2020-02-14, Published online: 2020-02-27
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(编号: 21973058); 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金(编号: 2017SKY-WK012); 商洛学院服务地方专项(编号: 17SKY-FWDF004)
作者简介: 刘明宝(1982-), 男, 山东省寿光市人, 博士, 副教授, 矿物加工工程专业, E-mail: lmb74@163.com.

引用格式: 刘明宝, 郭万中, 田思雨, 等. 油酸钠与苯甲羟胺酸钠协同体系中金红石的浮选机理. 过程工程学报, 2020, 20(11): 1296-1303.
Liu M B, Guo W Z, Tian S Y, et al. Flotation mechanisms of rutile in synergistic system composed by sodium oleate and sodium benzohydroxamide (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(11): 1296-1303, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219332.

油酸钠与苯甲羟肟酸钠协同体系中金红石的浮选机理

刘明宝^{1,2*}, 郭万中³, 田思雨^{1,2}, 陈梅^{1,2}

1. 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000

2. 商洛学院化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛 726000

3. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004

摘要: 采用单矿物浮选实验研究了油酸钠(SO)和苯甲羟肟酸钠(BHA)组合药剂体系中金红石的浮选行为, 利用 Zeta 电位、接触角、表面张力、紫外漫反射光谱等手段分别从固-液、液-液界面化学角度研究了组合药剂之间、组合药剂与矿物之间的作用机制以及组合药剂对金红石浮选行为的影响机理。结果表明, 药剂添加顺序对金红石浮选回收率有较大影响, 不同 pH 值下组合药剂之间有明显的正协同效应, 金红石回收率及协同效应指数的大小顺序为先苯甲羟肟酸钠后油酸钠>预先混合再添加>先油酸钠后苯甲羟肟酸钠; 油酸根离子中富电子的双键与苯甲羟肟酸根离子中缺电子的苯环可能发生电子共轭效应并可生成多种离子间缔合物, 缔合物在金红石表面吸附时最佳空间几何构象能否形成及形成数量的多寡对药剂之间的协同效应及金红石的浮选行为具有举足轻重的影响。金红石与组合药剂作用后的漫反射光谱显示组合药剂对金红石浮选回收率与其对金红石带隙宽度的影响顺序一致。

关键词: 金红石浮选; 组合药剂; 缔合; 协同作用; 吸附

中图分类号: TD91

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)11-1296-08

1 前言

金红石理论含钛量高、杂质少, 是生产金红石型钛白粉的最佳原料和高档电焊条的必需原料之一, 同时也是生产四氯化钛、金属钛、钛合金及搪瓷制品的优质原料^[1]。我国原生金红石矿储量约占全国金红石资源总量的 86%^[2], 但存在有价矿物嵌布粒度细、组成复杂的特性。该矿物学特性决定了浮选工艺是提高我国原生金红石矿选别指标的关键环节^[3-4], 而浮选指标的提高则在很大程度上依赖于高效捕收剂的研发和应用。在常用的金红石捕收剂中, 油酸钠和苯甲羟肟酸是两类研究较多的药剂体系, Wang 等^[5]研究了金红石在油酸钠为捕收剂体系中的浮选行为, 认为油酸根离子和油酸分子/离子间缔合物与金红石表面羟基化合物 $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ 作用是金红石疏水上浮的主要原因。高利坤等^[6]则认为油酸钠与金红石的作用方式为化学吸附或氢键作用。孙伟等^[7]详细考察了水杨羟肟酸、苯甲羟肟酸对金红石浮选特性的影响, 并推断药剂的作用机理可能是通过分子中电负性较大的两个 O 原子与金红石表面的活性位点生成了稳定的五元环螯合物。

在工业应用中, 脂肪酸类药剂具有捕收能力强的优势, 却有选择性差、矿浆需要加温等不利条件; 而羟肟酸类药剂虽然选择性好, 却具有用量大、成本高的缺点,

所以近年来协同药剂的研究逐渐成为金红石浮选领域的研究热点之一^[8-12]。组合药剂研究结果表明, 协同效应的大小除了与药剂配比有关以外, 药剂的添加顺序对协同效应的表现也有举足轻重的影响。因此, 本工作采用单矿物浮选实验研究了油酸钠与苯甲羟肟酸钠组合体系中药剂比例、添加顺序及矿浆 pH 对金红石浮选行为的影响; 采用 Zeta 电位、接触角、表面张力、紫外漫反射吸收光谱等手段, 分别从固-液、液-液界面化学角度研究了组合药剂之间和组合药剂与矿物之间的作用机制以及组合药剂对金红石浮选的影响机理, 研究结果可为我国原生细粒金红石的高效回收提供一定的理论基础。

2 实验

2.1 实验原料

实验所用金红石取自商洛市商南县, 为重选-磁选的精矿产品。物相分析表明, 样品中含 TiO_2 96.5%, 其余杂质为少量的含铁矿物, 矿样 XRD 谱如图 1 所示。实验所用油酸钠和苯甲羟肟酸钠购自上海麦克林生化科技有限公司, 纯度均为 99%, NaOH 和 HCl 分别购自天津天力化学试剂有限公司和济南坤丰化工有限公司, 纯度均为化学纯, 实验用水为超纯水。

2.2 实验设备与分析仪器

RK/FGC 型挂槽浮选机(武汉洛克粉磨设备制造有限公司), JS94H 型电泳仪(上海中晨数字技术设备有限公司), BZY-1 型自动表面张力仪(上海恒平仪器有限公司), JY-82 型接触角仪(承德鼎盛实验机检测设备有限公司), Agilent5000 紫外-可见-近红外分光光度计(美国安捷伦科技公司)。

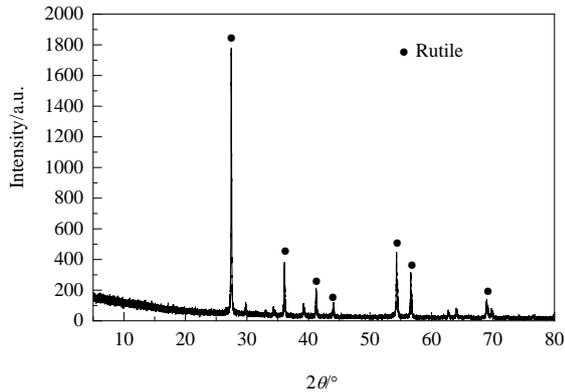


图 1 金红石矿样 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of rutile species

2.3 实验方法

2.3.1 浮选实验

浮选实验在挂槽浮选机上进行, 浮选槽体积为 50 mL, 浮选矿样为 17 g, 温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 开机搅拌后调节 pH, 然后按不同的添加顺序及质量比加入 2 种药剂, 每种药剂加入后分别搅拌 3 min(两种药剂预先混合后再加入时的搅拌时间也为 3 min), 继续加入 25 mg/L 起泡剂(MIBC), 搅拌 0.5 min, 浮选时间为 3 min, 泡沫产品烘干后计算回收率。

2.3.2 动电位测定

称取粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下金红石矿样 10 mg 放入烧杯中, 加入超纯水和相应的药剂溶液并调节矿浆 pH 值, 最终混合物体积维持在 40 mL 左右(药剂总浓度为 1 g/L), 按先后次序及质量比加入不同药剂后搅拌 2 min(药剂预先混合后再加入时的搅拌时间也为 2 min), 用电泳仪测量金红石动电位。

2.3.3 表面张力测定

用自动表面张力仪采用铂金板法测试不同药剂体系的表面张力, 溶液温度为室温, 每个平衡后的实验样品测量三次取平均值。

2.3.4 接触角测定

将 5g 粒径小于 $5 \mu\text{m}$ 的金红石矿样放入锥形瓶中, 加入超纯水和第一种药剂后调节 pH 值, 振荡 1 h 后加

入第二种药剂继续振荡 1 h, 最终矿浆总体积维持在 20 mL 左右, 药剂总浓度维持在 2 g/L。矿浆过滤后阴干, 一部分矿样压片后用接触角仪测定接触角, 压片时压力为 20 MPa, 保压 2 min, 另一部分矿样留用。

在测量药剂预先混合后再添加到矿浆中对金红石接触角的影响时, 组合药剂预先在 10 mL 试管中混合, 再加入至已经混合矿样和超纯水的锥形瓶中, 调节 pH 值后振荡 1 h, 其余步骤与前述相同。

2.3.5 紫外漫反射吸收光谱

用紫外-可见-近红外分光光度计测量不同药剂溶液的紫外吸收光谱。将接触角实验中留用的金红石粉末装入样品池中, 以硫酸钡粉末作为参比, 采用分光光度计的积分球部件测试不同实验条件下金红石粉末的紫外漫反射吸收光谱。

2.3.6 协同效应计算方法

组合药剂的协同效应指数 I 用式(1)计算:

$$I = \frac{\varepsilon_{\text{exp}} - \varepsilon_{\text{the}}}{\varepsilon_{\text{the}}} \quad (1)$$

式中, ε_{exp} 为金红石回收率的实验结果; ε_{the} 为金红石回收率理论值, 可由图 2 中点划线拟合得到。

3 结果与讨论

3.1 金红石在协同药剂体系中的浮选行为

固定两种药剂总用量为 500 mg/L, 不同药剂添加顺序、添加量及浮选 pH 下金红石的回收率如图 2 所示, 其中点划线为金红石回收率的理论变化值。由图 2(a) 可以看出, 矿浆 pH=7.5 时, 单一油酸钠体系中金红石回收率可达 92.52%, 远远大于相同药剂用量下的苯甲羟膦酸钠体系(38.48%), 表明在该条件下油酸钠对金红石的捕收能力远远超过苯甲羟膦酸钠。随组合药剂中苯甲羟膦酸钠质量占比增加, 三种药剂添加顺序下金红石回收率均呈递减趋势, 但当苯甲羟膦酸钠质量占比小于 50% 时, 金红石回收率下降程度较小, 且药剂添加顺序对金红石回收率影响不大; 当苯甲羟膦酸钠质量占比大于 50% 时, 金红石回收率快速下降。

对比图 2(a) 和 2(b) 可知, 单一油酸钠体系中金红石回收率由 pH=7.5 时的 92.52% 急剧下降至 pH=9.5 时的 49.20%, 但苯甲羟膦酸钠体系中金红石回收率变化不大, 表明矿浆 pH 对油酸钠捕收能力的影响大于苯甲羟膦酸钠。图 2(b) 显示, pH=9.5 时随药剂体系中苯甲羟膦酸钠质量占比增加三种药剂添加顺序下金红石回收率均呈先增加后降低的趋势。先添加苯甲羟膦酸钠后添加

油酸钠时,当苯甲羟肟酸钠质量占比由 0% 上升至 10% 时,金红石回收率由 49.20% 上升到 88.15%,表明二者对金红石浮选有强烈的协同作用,在苯甲羟肟酸钠质量占比为 10%~70% 时,金红石回收率一直维持在 90% 左右,表明此时药剂对金红石回收率的协同效应比较稳定;当二者混合后添加至浮选体系中时,金红石回收率也呈现出先增加后降低的趋势,但回收率的变化趋势较

缓,与第一种情况不同的是金红石的回收率较低且不存在明显的平台区;当在药剂体系中先添加油酸钠后添加苯甲羟肟酸钠时,与上述两种情况相比,金红石回收率呈快速上升又急剧下降的变化规律,当苯甲羟肟酸钠质量占比为 50% 时,金红石回收率出现最大值,该最高值位于前述两种药剂添加顺序下获得的最高回收率之间。

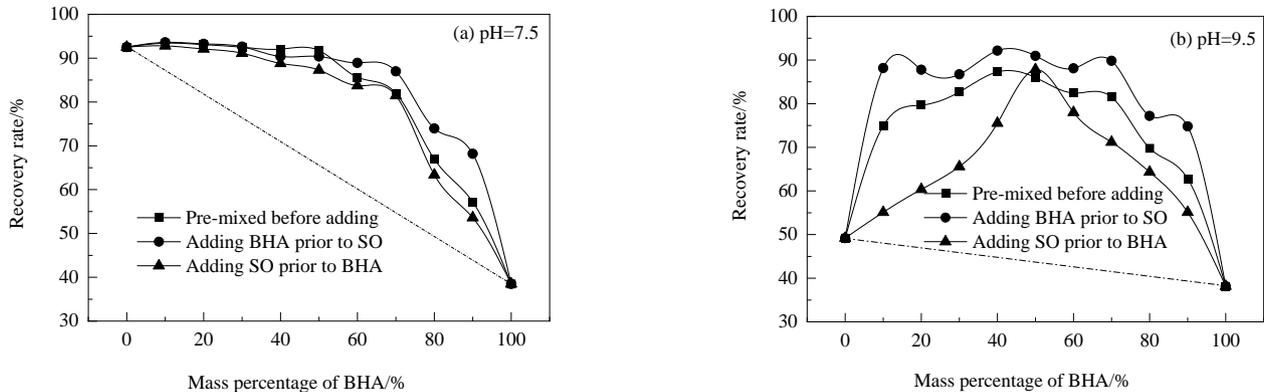


图 2 组合药剂体系中不同条件下金红石的浮选行为

Fig.2 Flotation behavior of rutile in various mixed reagent systems under different conditions

苯甲羟肟酸钠为一种高效螯合类的浮选捕收剂,分子非极性基中含有一个苯环,极性基中有多个可与矿物表面活性位点作用的键合原子,且分子中的键合原子可与一个或几个矿物表面活性位点发生螯合配位,从而起到捕收有价矿物的目的。也就是说,苯甲羟肟酸根离子在金红石表面为螯合配位且配位方式有多种,故而该药剂在金红石表面的吸附需要较大的空间,当矿浆中先加入苯甲羟肟酸钠时,药剂可在金红石表面以最佳的空间几何构象发生螯合配位,形成矿物表面的初步疏水性,当油酸钠继续添加至矿浆中后,油酸钠可以穿插吸附的方式吸附到金红石表面未被苯甲羟肟酸根离子覆盖的活性位点上,从而进一步增加了矿物表面的疏水性。但组合中两种药剂比例的变化绝不是两种药剂简单的替换,而是分子间必定发生了某种作用并生成了一种或多种新的产物,从而才会起到 $1+1>2$ 的效果。所以,当苯甲羟肟酸钠和油酸钠按先后次序加入到矿浆中后,二者除了会分别吸附在矿物表面上以外必定还会发生分子间的缔合作用,缔合物的生成则可反过来进一步促进药剂在矿物表面的吸附,且分子间相互作用所生成的缔合物比单一药剂对金红石的捕收能力更强,这正是该条件下两种药剂在金红石表面具有强烈正协同作用及金红石在较宽的药剂比例区间内均具有良好的浮游性的主要原因。

当二者在浮选体系外预先混合时,水溶液中存在的物种包括油酸根离子、苯甲羟肟酸根离子及二者之间可能生成的缔合物,当该混合药剂溶液加入到矿浆中后,上述不同物种在金红石表面可能会发生竞争吸附,先吸附到固体表面的药剂离子会对后吸附的产生较大的空间位阻且在单一液相中形成的分子间缔合物并不一定能以最佳空间几何构象在固体表面吸附,从而造成了二者同时加入时金红石回收率稍低,但变化趋势与第一种情况相似。在浮选体系中先添加油酸钠时,因油酸根离子与金红石表面的作用能力比苯甲羟肟酸根离子强,故油酸根离子首先占据金红石表面的大部分活性位点,对后加入的苯甲羟肟酸根离子的吸附造成了较大的空间位阻,进而降低了金红石的回收率。

利用图 2 中的数据,由式(1)计算所得不同药剂比例下的协同效应指数见表 1。可以看出,组合药剂之间有明显的正协同效应,不同 pH 值下协同效应指数的大小均近似表现为先苯甲羟肟酸钠后油酸钠>预先混合再添加>先油酸钠后苯甲羟肟酸钠。不同药剂添加顺序下, pH=7.5 时两种药剂的协同效应指数均小于 pH=9.5 时,表明适当增加矿浆碱度有利于两种药剂协同作用的发生,这也是虽然 pH=9.5 时单一油酸钠体系中金红石回收率(49.20%)远远小于 pH=7.5 时(92.52%),但组合药剂体系中金红石回收率的最大值却与 pH=7.5 时相差不大

的主要原因。据此可推荐在实际工业生产中采用先苯甲羟肟酸钠后油酸钠的药剂制度及较高的浮选体系 pH 值回收金红石, 此时组合药剂对金红石的捕收能力和选择性均可能达到较好的水平。

不同 pH 和药剂添加顺序下金红石回收率随组合药

剂配比变化的拟合曲线见表 2。可以看出, pH=7.5 时可采用 3~4 次多项式进行拟合, pH=9.5 时则可采用 2~4 次多项式进行拟合, 表明相同 pH 值下不同药剂添加顺序对浮选行为有很大影响。 P 值检验显示拟合曲线非常显著, 可通过曲线来预测实验结果。

表 1 不同条件下组合药剂的协同效应指数

Table 1 Synergistic effect indexes of reagent combination under various conditions

Mass percentage of BHA/wt%	Synergistic effect index, I					
	Adding BHA prior to SO		Pre-mixed before adding		Adding SO prior to BHA	
	pH=7.5	pH=9.5	pH=7.5	pH=9.5	pH=7.5	pH=9.5
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.07	0.83	0.07	0.56	0.07	0.15
20	0.14	0.87	0.14	0.70	0.13	0.28
30	0.21	0.89	0.21	0.80	0.19	0.43
40	0.27	1.06	0.30	0.95	0.25	0.69
50	0.38	1.08	0.40	0.97	0.33	1.01
60	0.48	1.07	0.43	0.93	0.39	0.83
70	0.59	1.16	0.50	0.96	0.49	0.71
80	0.50	0.91	0.36	0.73	0.29	0.59
90	0.55	0.90	0.30	0.60	0.22	0.40
100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

表 2 不同药剂添加顺序和 pH 下金红石回收率与组合药剂配比关系的拟合方程

Table 2 Fitting equations of the relationship between rutile recovery rate and combination reagent ratio under various adding orders and pH values

Reagent scheme	pH	Fitting equation	R^2	Standard deviation, SD	P value
Pre-mixed before adding	7.5	$\varepsilon=92.70-0.03n+0.005n^2-9.70\times 10^{-5}n^3$	1.00	1.62	$<10^{-4}$
	9.5	$\varepsilon=54.40+1.49n-0.02n^2$	0.98	2.85	$<10^{-4}$
Adding SO prior to BHA	7.5	$\varepsilon=92.80-0.10n+0.004n^2-9.00\times 10^{-5}n^3$	0.99	2.43	$<10^{-4}$
	9.5	$\varepsilon=47.52+0.76n+0.003n^2-1.13\times 10^{-4}n^3$	0.95	4.04	4.40×10^{-4}
Adding BHA prior to SO	7.5	$\varepsilon=92.31+0.36n-0.02n^2+4.6\times 10^{-4}n^3-3.16\times 10^{-6}n^4$	1.00	2.55	$<10^{-4}$
	9.5	$\varepsilon=51.90+4.12n-0.14n^2+0.002n^3-1.03\times 10^{-5}n^4$	0.94	5.60	7.01×10^{-4}

Note: ε is recovery rate of rutile, n is $100\times(\text{mass percentage of BHA})$

3.2 协同体系中的 Zeta 电位实验

pH=7.5 时不同药剂添加顺序下金红石动电位与药剂比例的关系如图 3(a)所示, 图中点划线为动电位的理论变化线。由图可知, pH=7.5 时动电位的变化规律较简单, 均表现出随苯甲羟肟酸钠用量增加先上升后下降的趋势。三种药剂添加顺序下均只有一个峰值, 但峰值出现的位置并不一致, 先添加油酸钠后添加苯甲羟肟酸钠和二者先混合再添加时的峰值均出现在苯甲羟肟酸钠质量占比为 60%时, 而先添加苯甲羟肟酸钠后添加油酸钠时在苯甲羟肟酸钠质量占比为 50%时出现最大值。相对于理论值, 金红石动电位在三种药剂添加顺序下均向正方向移动, 表明此时矿物表面双电层厚度增加, 滑移面外移, 推测此时金红石表面发生组合药剂的多层吸附且吸附的主要物种为组合药剂的离子/分子间缔合物。

pH=9.5 时不同药剂添加顺序下金红石动电位与药

剂比例的关系如图 3(b)所示, 图中点划线为动电位的理论变化线。可以看出, 该 pH 下金红石动电位的变化规律相对复杂, 三种情况下动电位的实验值既有小于理论值的区间又有大于理论值的范围。实验值小于理论计算值的区间内, 组合药剂在金红石表面的吸附密度增加, 动电位负值增大, 此时两种药剂在金红石表面的吸附整体而言是互相促进的, 且有可能以单层吸附为主。在实验值大于理论计算值的区间内, 动电位负值变小, 显示此时矿物表面双电层厚度增加, 滑移面外移, 同时表明组合药剂在金红石表面以缔合物的多层吸附为主, 峰位置的不同则表明缔合物的生成及吸附受药剂添加顺序和比例的影响。组合药剂在矿物表面的吸附无论是以单层的相互促进为主还是以多层的缔合吸附为主, 根本原因还是在于分子间的相互作用, 通过油酸钠与苯甲羟肟酸钠的分子结构分析可知, 二者之间的相互作用很有可

能是油酸根离子中富电子的双键与苯甲羟肟酸根离子中缺电子的苯环之间发生了电子共轭效应引起的。

不同 pH 值下油酸钠体系中金红石动电位均小于苯甲羟肟酸钠体系，表明油酸根离子在金红石表面的吸附

能力要大于苯甲羟肟酸根离子，同时油酸根离子的非极性基长度也要远远超过苯甲羟肟酸根离子，这便是图 2 中油酸钠体系中金红石的回收率要高于苯甲羟肟酸钠体系的主要原因。

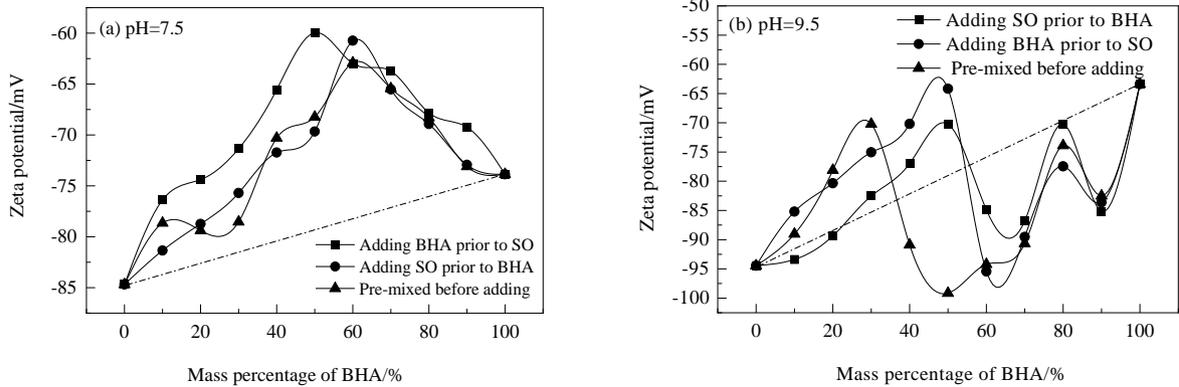


图 3 不同 pH 下金红石动电位与药剂比例及添加顺序的关系

Fig.3 Relationships between Zeta potential of rutile and reagent ratio with various adding orders under different pH values

3.3 表面张力测试

王淀佐等^[13]研究表明,药剂在气液界面的吸附行为可在一定程度上反映药剂在固液界面上的吸附能力,为研究两种药剂分子间的相互作用情况,不同药剂体系水溶液表面张力与浓度的关系如图 4 所示。可以看出,苯甲羟肟酸钠水溶液表面张力在较宽的药剂浓度范围内近乎保持恒定,只有在浓度很大时才会一定程度上降低水溶液气液界面的张力,而油酸钠在浓度很小时则可大幅度地降低气液界面的张力,这主要是由于油酸钠相对于苯甲羟肟酸钠有较长的非极性基。两种药剂摩尔比为 1:1 的混合溶液在浓度小于 10^{-5} mol/L 时的界面张力甚至要小于相同药剂用量下的油酸钠水溶液,而药剂浓度大于 10^{-4} mol/L 时也达到了最低表面张力,与油酸钠

体系中的最低表面张力近似相等。

上述分析表明,与相同用量的油酸钠体系相比,混合药剂溶液的表面活性甚至有所提高,造成这种现象的原因必定是苯甲羟肟酸根离子的存在促进了长烃链的油酸钠在气液界面的聚集,而油酸钠在水溶液表面聚集的根本原因一定是油酸根离子和苯甲羟肟酸根离子二者在气液界面发生了分子间相互作用,生成了分子间缔合物。

3.4 药剂溶液紫外吸收测试

为进一步验证两药剂分子间的相互作用,本研究对单一药剂和混合药剂水溶液的紫外吸收光谱进行了测量,结果如图 5(a)所示,两种药剂水溶液混合时的先后顺序对紫外吸收光谱的影响如图 5(b)所示。由单一油酸钠水溶液和苯甲羟肟酸钠水溶液计算所得理论光谱与相同药剂浓度下的实验光谱有较大差距,药剂液-液混合顺序对特征峰(228 nm)处的紫外吸收也有较大影响,进一步表明前述实验过程中药剂添加顺序对实验结果的影响是客观存在的。紫外吸收光谱分析表明,油酸钠和苯甲羟肟酸分子之间必定存在相互作用,正是该作用的产物影响着金红石的浮选特性。

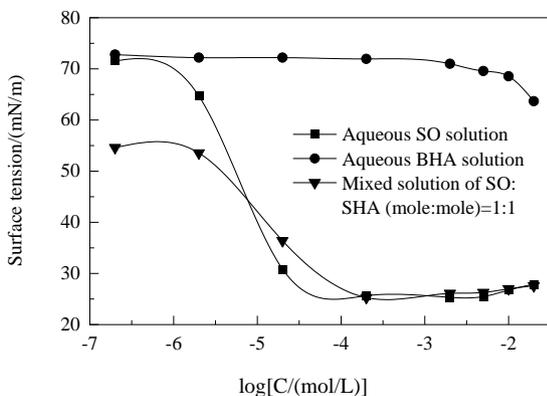


图 4 不同药剂体系水溶液表面张力

Fig.4 Surface tension of aqueous solution of different reagent systems

3.5 接触角测试

不同药剂添加顺序下接触角随药剂比例的变化情况如图 6 所示。可以看出,三条曲线的变化规律几乎完全一样,均随油酸钠占比的增加而增加,油酸钠质量占比在 30% 以上,三条曲线的接触角均近似达最大值,而当油酸钠占比在 30% 以下时,矿物表面吸附的油酸根离

子数目较少,从而造成金红石疏水性能下降,尤其是在先添加油酸钠后添加苯甲羟肟酸的情况下,金红石的疏水性下降得更剧烈。由图中曲线的变化规律可看出,不同油酸钠含量下的接触角的变化规律与 pH=7.5 时浮选

回收率变化规律近似一致,但与 pH=9.5 时的浮选现象并不对应,表明矿物浮选行为除受到接触角的影响外,矿浆 pH 值也是浮选过程中不可忽视的重要影响因素。

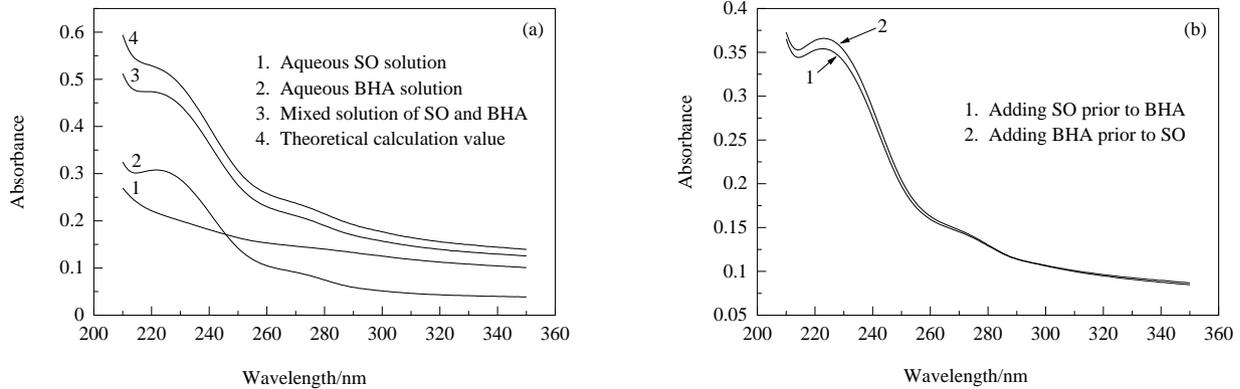


图5 不同条件下药剂溶液的紫外吸收光谱

Fig.5 UV absorption spectra of aqueous solution under different conditions

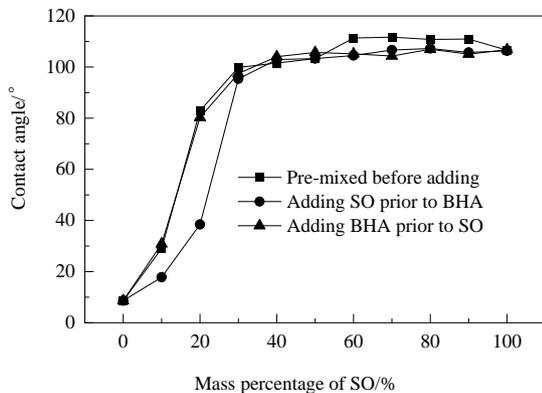


图6 金红石接触角与药剂添加顺序的关系

Fig.6 Relationships of contact angle with adding order of reagent

3.6 金红石粉末紫外漫反射测试

矿物的电子结构影响矿物性质,矿物性质决定矿物的浮选行为,因此矿物电子结构的变化与药剂在矿物表面的吸附密切相关。本工作对与组合药剂(质量比为1:1, pH=7.5)作用后的金红石进行了紫外吸收光谱的测定,结果如图7所示。根据文献[14-17]的研究,用式(2)估算金红石的带隙宽度:

$$B_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (2)$$

式中, B_g 为带隙宽度(eV), λ 为波长(nm), 在每条光谱中紫外吸收迅速上升部分做切线,切线与横坐标的交点即为 λ 值, 本研究中选择波长为 300~310 nm 范围内作光谱切线。

根据上式估算得不同药剂制度下金红石的带隙宽

度顺序为先添加苯甲羟肟酸钠后油酸钠(3.65 eV)>预先混合后再添加(3.59 eV)>先添加油酸钠后添加苯甲羟肟酸钠(3.54 eV)。由以上带隙宽度的变化可看出,金红石浮选回收率的变化与药剂作用后矿物的带隙大小存在对应关系,带隙越宽,金红石的浮选回收率越高,组合药剂在矿物表面的作用效果越好,但深层次的原因则有待进一步研究。

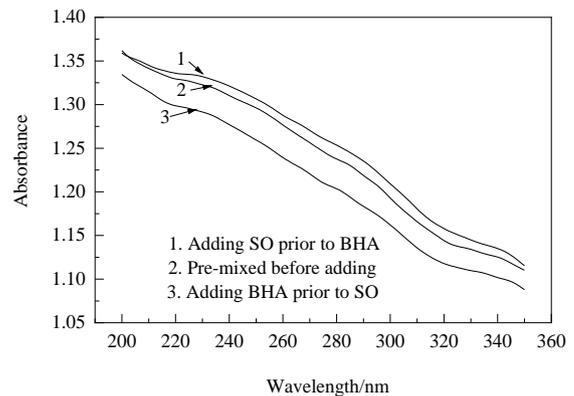


图7 与药剂作用后金红石粉末的紫外漫反射光谱

Fig.7 The UV diffuse reflectance spectra of rutile treated with reagent

4 结论

研究了在油酸钠和苯甲羟肟酸钠组合药剂体系中金红石的浮选行为,从界面化学角度揭示了药剂在金红石表面的作用机理,得到了如下结论:

(1) 油酸钠对金红石的捕收能力要远远超过苯甲羟肟酸钠, 两种药剂的添加顺序及矿浆 pH 值对组合药剂的协同效应和金红石的浮选行为有较大影响。适当提高矿浆碱度有利于增加组合药剂的协同效应, 不同 pH 下金红石回收率的大小顺序近似表现为先苯甲羟肟酸钠后油酸钠>预先混合再添加>先油酸钠后苯甲羟肟酸钠。

(2) 组合药剂分子在矿物表面吸附时最佳空间几何构象能否形成及形成数量的多寡对药剂之间的协同效应具有举足轻重的影响。

(3) 组合药剂在金红石表面吸附时, 油酸根离子中富电子的双键很有可能与苯甲羟肟酸根离子中缺电子的苯环发生了电子共轭效应, 生成了一种离子/分子间缔合物, 这可能是影响组合药剂水溶液表面张力、组合药剂捕收能力及矿物浮选行为的主要原因之一。

参考文献

- [1] 张晓伟, 张万益, 童英, 等. 全球钛矿资源现状与利用趋势 [J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 68–75.
Zhang X W, Zhang W Y, Tong Y, et al. Current situation and utilization trend of global titanium resources [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 68–75.
- [2] Xiao W, Cao P, Liang Q N, et al. The activation mechanism of Bi^{3+} ions to rutile flotation in a strong acidic environment [J]. Minerals, 2017, 7(7): 1–13.
- [3] 常田仓, 章晓林, 赵文迪, 等. 金红石选矿技术研究综述 [J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 167–173.
Chang T C, Zhang X L, Zhao W D, et al. Research progress on the mineral processing technology of rutile ore [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 167–173.
- [4] 刘明宝, 鱼博, 印万忠. 矿浆 pH 值对含苯环螯合捕收剂在金红石表面吸附速率的影响 [J]. 过程工程学报, 2018, 18(2): 399–404.
Liu M B, Yu B, Yin W Z. Effect of slurry pH on adsorption rate of chelating collectors containing benzene ring onto rutile surface [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(2): 399–404.
- [5] Wang J, Cheng H W, Zhao H B, et al. Flotation behavior and mechanism of rutile with nonylhydroxamic acid [J]. Rare Metals, 2016, 35(5): 419–424.
- [6] 高利坤, 张宗华, 王雅静. 陕西某微细粒难选金红石矿选矿实验研究 [J]. 矿冶工程, 2008, 28(4): 42–44.
Gao L K, Zhang Z H, Wang Y J. Experimental study on mineral processing of a refractory microfine rutile mine in Shaanxi [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(4): 42–44.
- [7] 孙伟, 李文军, 刘建东. 一种新型金红石选择性捕收剂的应用研究 [J]. 矿冶工程, 2010, 30(2): 35–39.
Sun W, Li W J, Liu J D. Application of a new selective collector for rutile flotation [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(2): 35–39.
- [8] 朱建光, 周菁. 钛铁矿、金红石和稀土选矿技术 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009: 95–105.
Zhu J G, Zhou J. Beneficiation technique for ilmenite, rutile and rare earth [M]. Changsha: Central South University Press, 2009: 95–105.
- [9] 徐龙华, 田佳, 巫侯琴, 等. 组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述 [J]. 矿产保护与利用, 2017, (2): 107–112.
Xu L H, Tian J, Wu H Q, et al. A review on the synergetic effect of the mixed collectors on mineral surface and its application in flotation [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017, (2): 107–112.
- [10] 刘明宝, 鱼博, 强旭旭, 等. 水杨羟肟酸在钛铁矿表面的吸附特性研究 [J]. 表面技术, 2018, 47(4): 236–242.
Liu M B, Yu B, Qiang X X, et al. Adsorption characteristics of salicylhydroxamic acid (SHA) on ilmenite [J]. Surface Technology, 2018, 47(4): 236–242.
- [11] 华中宝, 童雄, 谢贤, 等. 金红石浮选药剂研究进展 [J]. 金属矿山, 2018, (507): 28–32.
Hua Z B, Tong X, Xie X, et al. Review of rutile flotation reagents and their mechanisms [J]. Metal Mine, 2018, (507): 28–32.
- [12] 张闯. 浮选药剂的组合使用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 58–61.
Zhang K. The combined use of flotation reagents [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 58–61.
- [13] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988: 246–255.
Wang D Z, Hu Y H. Solution chemistry of flotation [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 246–255.
- [14] 李如, 于良民, 闫雪峰, 等. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 的形貌可控制备及光催化性能 [J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(2): 267–274.
Li R, Yu L M, Yan X F, et al. Morphology-controlled preparation and photocatalytic properties of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ microstructures [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(2): 267–274.
- [15] 张婉, 唐婉莹, 何世颖, 等. ZnO-PMPP 复合材料光催化去除水中低浓度氨氮 [J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 267–274.
Zhang W, Tang W Y, He S Y, et al. Synthesis of ZnO-PMPP composites for photocatalytic removal of ammonia nitrogen at low concentration [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(2): 267–274.
- [16] 赵晓华, 苏帅, 武广利, 等. 片花状 ZnO @碳球核壳结构的制备及太阳光催化性能 [J]. 无机化学学报, 2017, 33(2): 276–284.
Zhao X H, Su S, Wu G L, et al. Preparation and sunlight photocatalytic performance of flower-like ZnO @carbon sphere core-shell structure [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2017, 33(2): 276–284.
- [17] Rosalin B, Pachaiappan R, Paramasivam T. A detailed study on Sn^{4+} doped ZnO for enhanced photocatalytic degradation [J]. Applied Surface Science, 2017, 433: 887–898.