

油酸钠体系中硫化钠与白云母的作用机理

华开强¹, 王宇斌¹, 李淑芹¹, 祝砚桧², 文堪³

1. 西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055;
2. 中国冶金地质总局湖南地质勘查院, 湖南 长沙 410001;
3. 青海西钢矿冶科技有限责任公司, 青海 西宁 810005

中图分类号: TD985; TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0132-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.05.017

摘要 为掌握从选钼尾矿回收非金属矿时尾矿残留的硫化钠对白云母回收效果的影响规律,研究采用XPS等手段对经硫化钠及油酸钠作用前后白云母样品进行了表征。结果表明,在pH值为6.5的条件下,矿浆中HS⁻与白云母表面的局部正电区发生静电吸附并导致其表面电位负向增大。同时,矿浆中的HS⁻可吸附在白云母的(001)、(100)和(010)等晶面并屏蔽上述晶面暴露的不饱和Al-O键,使得油酸根在白云母表面的化学吸附反应受阻,导致白云母表面的Al-OOCR化学键的相对含量减少了15.01%,进而降低了白云母在油酸钠体系中的浮选效果。研究对实现尾矿中白云母的二次资源化具有一定的借鉴意义。

关键词 白云母;油酸钠;硫化钠;活性点;尾矿

引言

我国的辉钼矿资源丰富,品位偏低且伴生有益组分较多^[1],其选别尾矿中含有大量可供回收利用且价值较高的萤石、滑石和云母等非金属矿物^[2-3]。如何提高钼矿石的资源利用率,并实现其尾矿中萤石、云母等非金属矿的二次资源化逐渐成为选矿工作者们的研究热点^[4-5]。由于我国白云母的市场面临需求量大而优质资源匮乏的问题,因此如何从钼尾矿中高效回收白云母资源的难题亟待解决^[6]。尽管选钼尾矿的组分多而杂,提纯非金属矿物的工艺难度较大,仍有少量研究表明从选钼尾矿中有效分离出萤石、云母等非金属矿物作为提高矿山经济效益的有效途径是可行的^[7]。生产实践也表明,由于在金属矿的浮选过程中使用的调整剂种类较多且用量较大,如硫化钠在钼矿选别中常用作铜、铅、硫等伴生矿的抑制剂^[8-11],其在尾矿中也有一定残留。鉴于不同种类的调整剂对非金属矿的浮选行为有不同影响,要实现尾矿中非金属矿的高效浮选回收必须考虑尾矿残留调整剂对其回收效果的影响。虽然有研究者成功地从选钼尾矿中回收了云母等非金属矿,如王秀兰等^[12]以油酸钠为捕收剂从辽宁某

钼矿选矿厂尾矿中回收了金云母,但研究未涉及硫化钠对回收白云母过程的影响及其机理。关于硫化钠与金属矿物之间的作用机理已有探索^[13-14],如孙伟等人^[15]研究表明,pH值为8时Na₂S可以沉淀矿浆中的Cu²⁺和Pb²⁺从而抑制闪锌矿。宋凯伟等人^[16]研究发现,HS⁻以化学吸附的方式占据矿物表面的吸附位点从而抑制其浮选。由此可见,关于硫化钠与非金属矿物之间的作用方式和机理仍有待揭示,鉴于此,本研究通过扫描电镜、XPS等手段对经油酸钠及硫化钠作用后的白云母进行表征,以期阐明硫化钠对白云母表面性质的影响机理。研究对实现从金属矿尾矿中高效回收云母等非金属矿有一定的借鉴意义。

1 试验

1.1 试验样品及药剂

试验原材料来自河南某云母矿,原料经人工拣选、重选富集、筛分、烘干等工序后进行酸洗并水洗至中性,再烘干密封保存备用。为保证白云母矿样符合单矿物试验原料要求,对其进行X射线衍射分析及化学多元素分析,结果分别如图1和表1所示。

收稿日期:2022-04-14

基金项目:陕西省科技厅重点研发项目(2018GY-088)

作者简介:华开强(1996—),男,陕西旬阳人,硕士研究生,从事矿物材料及资源综合利用研究,E-mail:huakaiqiang@sohu.com。

通信作者:王宇斌(1972—),男,河南洛阳人,博士,教授,博导,从事矿物材料及资源综合利用研究,E-mail:wywywb@xauat.edu.cn。

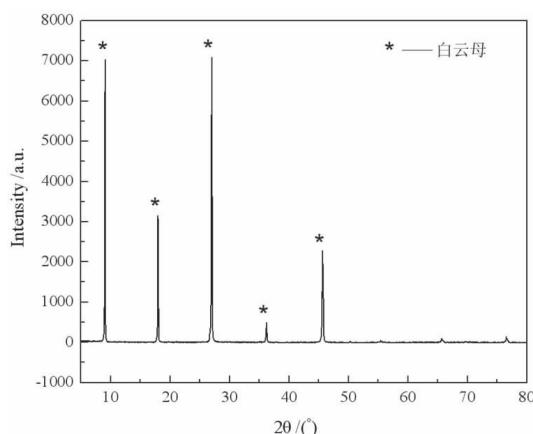


图1 试样的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

从图1可以看出,试样的特征吸收峰均为白云母的特征吸收峰,结合化学多元素分析结果可知,该矿样中白云母纯度达98%左右,故符合单矿物浮选试验原料要求。浮选试验等用水均为自制蒸馏水。试验所用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)为天津金汇太亚化学试剂公司生产。

表1 试样化学多元素分析结果

Table 1 Chemical multi-element analysis results of the sample

成分	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	K_2O
含量/%	48.16	0.72	32.50	10.62

1.2 试验及检测方法

1.2.1 试验流程

试验流程如图2所示。浮选试验在XFGC型实验室用充气挂槽浮选机(吉林省探矿机械厂)进行,矿浆质量浓度为12.5%,调整剂为硫化钠,捕收剂为油酸钠,浮选时间为3 min。

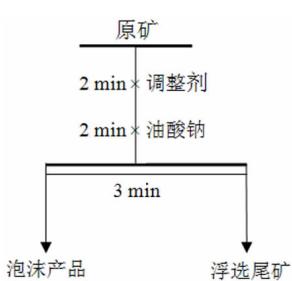


图2 白云母单矿物浮选试验流程

Fig. 2 Flow chart of the muscovite single mineral flotation test

1.2.2 检测方法

XPS表征:采用K-AlpHa型X射线光电子能谱仪(美国热电公司),在以Al线作激发源、激发源能量

为1436.80 eV及分辨率为0.10 eV的工作参数下,对白云母试样表面进行表征。

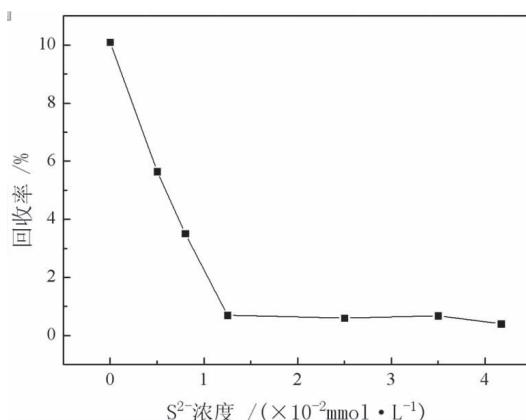
Zeta电位检测:在20 mL蒸馏水中加入2 g白云母矿样并搅拌均匀,根据试验条件加入硫化钠,从搅拌均匀后的矿浆中取适量溶液置于电泳槽中,并采用Delsa-440SX型微电泳仪对白云母的 ζ 电位进行测定,每组试验测量3次后取平均值。

SEM表征:利用Quanta200型扫描电镜,在加速电压为15 kV、放大倍率为100~500的工作参数下,对不同试验条件下白云母样品的断裂面的形貌以及不同晶面元素的种类与相对含量的变化进行表征。

2 结果与讨论

2.1 硫化钠对白云母浮选行为的影响

试验取5.00 g白云母置于浮选槽并加入35 mL蒸馏水,设置1742 r/min的浮选机转速,在油酸钠的浓度为0.920 mmol/L、pH值为6.5的试验条件下,考察了 S^{2-} 浓度影响白云母的回收效果。试验流程如图2,试验结果见图3。

图3 S^{2-} 浓度对白云母回收率的影响Fig. 3 Effect of S^{2-} concentration on recovery of muscovite

从图3可以看出,白云母的回收率随着 S^{2-} 浓度的增大而减小,在 S^{2-} 浓度为0 mmol/L时,白云母的回收率最大为10.10%。当 S^{2-} 浓度为 1.25×10^{-2} mmol/L时,白云母的回收率降低至0.70%。在 S^{2-} 浓度大于 1.25×10^{-2} mmol/L后,白云母回收率变化幅度不大且始终保持在1.00%以下。当 S^{2-} 浓度为 4.17×10^{-2} mmol/L时,白云母的回收率降至0.40%,与 S^{2-} 浓度为0 mmol/L相比,回收率减小了9.7个百分点。可见, S^{2-} 离子的存在对白云母的回收率影响较大。

2.2 Zeta电位分析

为探究不同浓度 S^{2-} 对白云母表面Zeta电位的影响程度,研究在pH值为6.5时,检测了不同浓度 S^{2-} 作用后的白云母的Zeta电位,其结果见图4。

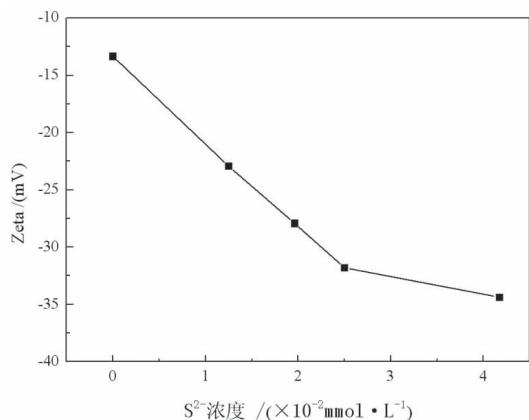
图 4 S²⁻ 浓度对白云母表面 Zeta 电位的影响

Fig. 4 Effect of S²⁻ concentration on Zeta potential of Mmuscovite surface

由图 4 可见,在油酸钠体系中,白云母表面 Zeta 电位随着 S²⁻ 浓度的增大而呈现负向增大的趋势。当 S²⁻ 浓度为 4.17×10^{-2} mmol/L 时,白云母表面 Zeta 电位为 -34.37 mV,与 S²⁻ 浓度为 0 mmol/L 时相比,减小了 157.65%。其原因在于当溶液 pH 值为 6.5 时,S²⁻ 主要以 HS⁻ 的形式存在^[17],在静电引力的作用下 HS⁻ 吸附在白云母表面的局部正电区,使得白云母表面 Zeta 电位负向增大。由于油酸钠对白云母的捕收作用源于油酸根吸附在其表面使得白云母表面的疏水性增强,故白云母表面 Zeta 电位的负向增大对油酸根在其表面的吸附不利。

2.3 扫描电镜分析

为揭示 S²⁻ 对白云母表面断裂面元素含量的影响规律,在 pH 值为 6.5、油酸钠浓度为 0.920 mmol/L 的体系下,对经 4.17×10^{-2} mmol/L 的 S²⁻ 作用后的白云母样品表面的(001)、(010)和(100)晶面进行了 SEM 表征,同时利用 EDS 对每个晶面上各元素相对含量进行了检测,结果如表 2 和图 5 所示。

表 2 S²⁻ 作用后白云母表面的 EDS 表征结果 /%

Table 2 EDS characterization results of the muscovite surface after S²⁻ treatment

解离面	位置	C	Na	O	Al	Si	S	K
(001)面	位置 a	0.63	1.17	41.30	20.34	26.95	0.19	9.43
	位置 b	0.64	1.40	40.14	20.75	27.18	0.18	9.71
	位置 c	0.42	0.87	42.64	18.93	27.01	0.0810.06	
(010)面 (100)面	平均含量	0.56	1.15	41.36	20.00	27.05	0.15	9.73
	位置 e	0.08	3.50	48.68	14.61	22.67	0.2610.20	
	位置 d	0.28	0.77	50.13	17.98	23.31	0.06	7.47
	位置 f	0.07	0.23	37.79	12.72	30.47	0.2718.46	
	平均含量	0.14	1.50	45.53	15.10	25.48	0.2012.04	

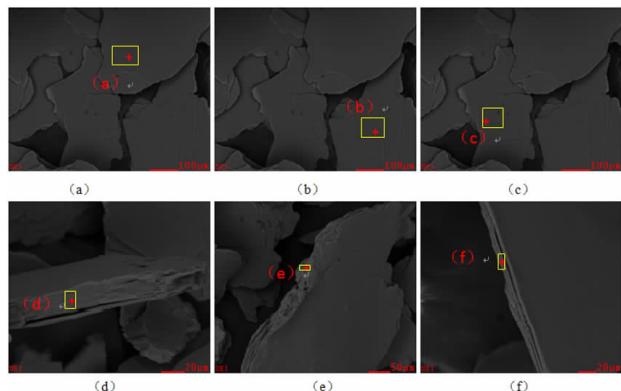
图 5 S²⁻ 作用后白云母 SEM 结果

Fig. 5 SEM results of the muscovite after S²⁻ treatment

从表 2 可以看出,经油酸钠和硫化钠作用后,白云母(001)、(010)以及(100)三个晶面均出现了 S 元素,其中(001)和(100)两个断裂面上的相对含量接近,而(001)晶面的 S 元素的相对量略小,其原因在于断裂面的活性点较多,导致 HS⁻ 在其表现的吸附量较大。对于其他元素而言,在不同晶面的含量存在一定的差异,与(001)晶面相比(010)和(100)两个晶面 Al 元素的平均相对含量减少 4.9 百分点。

2.4 XPS 分析

为进一步掌握 S²⁻ 在油酸钠体系下对白云母表面性质的影响机理,研究在 pH 值为 6.5 时,对经不同药剂种类及不同药剂浓度作用后的白云母矿样的表面进行了 XPS 表征,其结果见图 6。

由图 6 可见,白云母试样中含有钾、铝、硅等特征元素。通过与白云母的纯矿物 XPS 全谱图对比发现,不同药剂及不同药剂浓度对白云母表面的碳、氧等元素的电子结合能有较大的影响。白云母表面主要元素的原子相对含量的变化程度及其电子结合能的偏移程度分别如表 3 和表 4 所示。

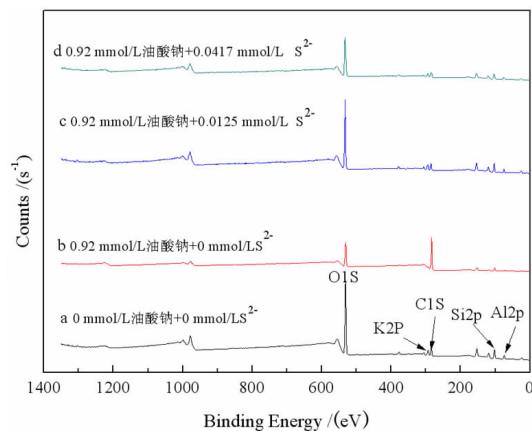


图 6 白云母样品的 XPS 全谱图

Fig. 6 XPS full spectra for the muscovite samples

表3 白云母表面原子相对质量分数

Table 3 Relative content of atoms on muscovite surface

白云母 样品	药剂浓度/($\times 10^{-5}$ mol·L ⁻¹)		Si/%	Al/%	S/%
	油酸钠	S ²⁻			
a	0.00	0.00	19.57	11.30	—
b	92.00	0.00	9.37	4.51	—
c	92.00	1.25	19.12	12.35	0.05
d	92.00	4.17	18.17	13.65	27.62

表4 白云母表面元素电子结合能

Table 4 Electron binding energy of surface element of muscovite

白云母 样品	药剂浓度/($\times 10^{-5}$ mol·L ⁻¹)		Si 2p/eV	Al 2p/eV
	油酸钠	S ²⁻		
a	0.00	0.00	102.16	74.03
b	92.00	0.00	101.33	73.47
c	92.00	1.25	103.15	74.96
d	92.00	4.17	103.65	75.29

从表3可看出,经油酸钢单一作用后,白云母矿物表面铝元素的含量大幅减小,其中Al元素的相对含量的降幅高达60.08%,但随着体系中S²⁻浓度逐渐增大作用后白云母表面Al和Si的相对含量逐渐增加,当S²⁻浓度为 1.25×10^{-2} mmol/L时,Al元素的相对含量由4.51%增至12.35%,同时S元素在白云母的表面出现。分析表4数据可知,经油酸钠与硫化钠共同作用后的白云母与单一油酸钠作用之后的白云母矿样相比,其表面Al原子的电子结合能有所增大。当S²⁻浓度达 1.25×10^{-2} mmol/L时,Al元素增加了1.49 eV。由此可见,白云母表面Al元素的价键类型在HS⁻离子的作用下有所改变。为进一步揭示不同浓度的油酸钠和S²⁻离子对铝原子在白云母表面存在的价键类型及其相对含量的影响规律,研究对Al原子的XPS图谱进行了分峰拟合处理,结果如图7及表5所示。

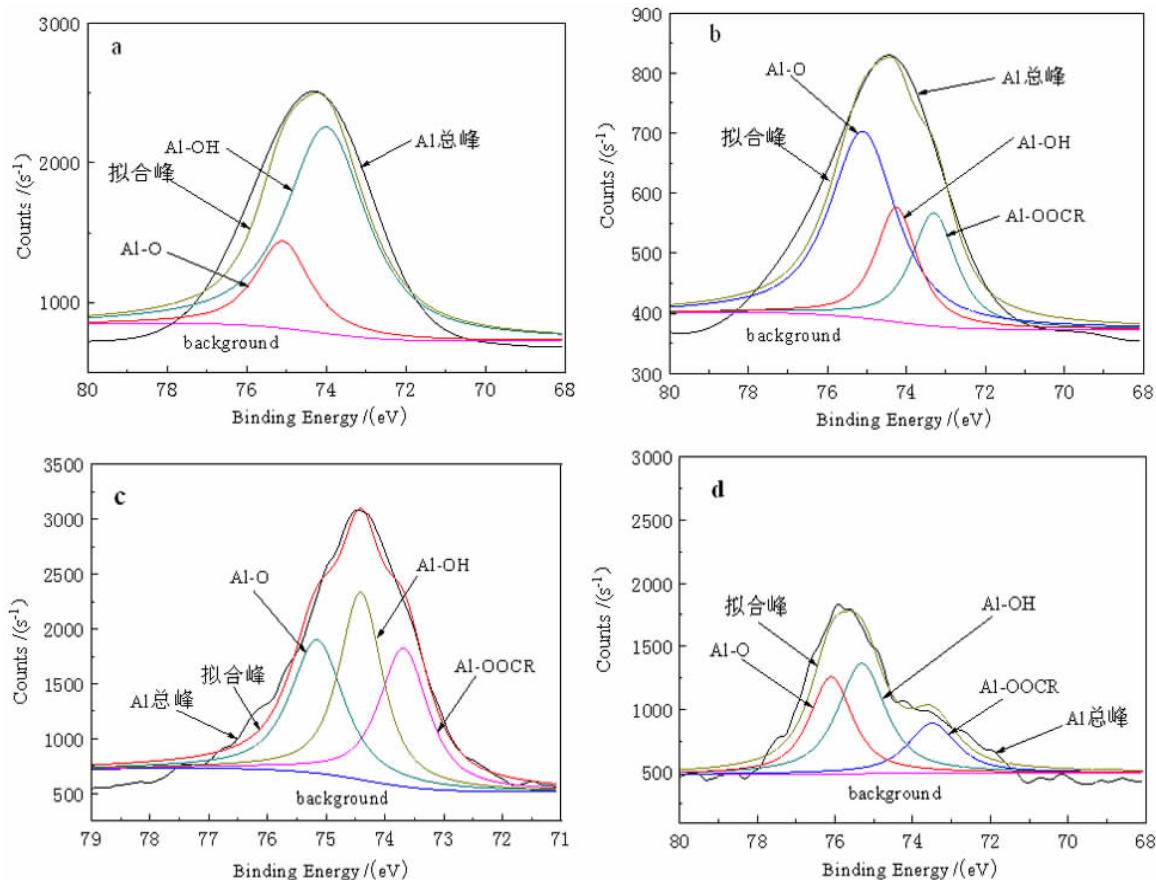


图7 Al 2p 的 XPS 图谱分峰拟合结果

Fig. 7 XPS spectra of Al 2p

根据图7及表5可知,油酸钠在白云母表面的作用方式为化学吸附,表现为白云母表面的Al活性点和油酸根发生化学吸附,并形成Al-OOCR键。此外,在油酸钠以及S²⁻的共同作用下,表面Al-OOCR价键的相对含量会随着S²⁻浓度的增大呈现减小的趋势,而其

表面S元素的含量则表现为逐渐增大的趋势。当S²⁻浓度从 1.25×10^{-2} mmol/L增至 4.17×10^{-2} mmol/L时,S元素含量增大了27.57%,而表面的Al-OOCR化学键的含量降低了15.01百分点。

表 5 Al 原子的价键分布比例

Table 5 The valence bond distribution ratio of Al atom

白云母 样品	药剂浓度/($\times 10^{-5}$ mol · L ⁻¹)		总峰 面积	Al-O 面积	Al-OH 面积	Al-OOCR 面积	Al-O 含量/%	Al-OH 含量/%	Al-OOCR 含量/%
	油酸钠	S ²⁻							
a	0.00	0.00	5 704.81	1 478.11	5 226.70	0.00	25.91	74.09	0.00
b	92.0	0.00	1 644.58	917.24	353.27	374.07	55.78	21.48	22.74
c	92.0	1.25	5 898.62	1 908.67	2 167.36	1 822.59	27.67	36.74	35.59
d	92.0	4.17	4 220.08	1 479.34	1 872.28	68.46	35.05	44.37	20.58

结合白云母表面 ζ 电位的检测结果分析可知, HS⁻ 与白云母表面局部正电区发生静电吸附使得白云母表面的 ζ 电位随着 S²⁻ 浓度的增大而负向增大。同时, HS⁻ 在白云母表面发生静电吸附, 并覆盖在其表面使得白云母表面暴露的不饱和 Al-O 键减少, 致使可与油酸根发生化学吸附的 Al-O 键减少, 不利于油酸根在白云母表面的吸附从而使得白云母表面的 Al-OOCR 化学键相对含量降低。

3 结论

(1) 在 pH 值为 6.5、浓度为 0.920 mmol/L 的油酸钠体系下, 随着 S²⁻ 浓度的增大, 白云母可浮性呈逐渐降低的趋势, 当 S²⁻ 浓度为 4.17×10^{-2} mmol/L 时白云母的回收率仅为 0.4%, 与未加硫化钠相比降低 9.70 百分点, 即在油酸钠体系下, 硫化钠不利于白云母的回收。

(2) 油酸钠体系下, 硫化钠导致白云母回收率不高的原因在于, 在矿浆 pH 值为 6.5 时, 硫化钠在矿浆中电离出的 S²⁻ 离子以 HS⁻ 离子的形式存在并与白云母表面的局部正电区发生静电吸附。同时, HS⁻ 可吸附在白云母表面的(001)、(010)和(100)等晶面并对晶面暴露的不饱和 Al-O 键具有屏蔽效应, 从而降低了油酸钠与白云母表面的作用概率, 进而导致在油酸钠体系中白云母的浮选效果降低。

参考文献:

- [1] 周雄, 曾令熙, 赵开乐. 云南香格里拉铜钼多金属矿工艺矿物学研究 [J]. 矿物学报, 2019, 39(5): 609–614.
- ZHOU X, ZENG L X, ZHAO K L. Study on technological mineralogy of Shangri - La copper - molybdenum polymetallic ores, Yunnan Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2019, 39(5): 609 – 614.
- [2] YUAN D, XIE L, SHI X, et al. Selective flotation separation of molybdenite and talc by humic substances [J]. Minerals Engineering, 2017, 117: 34 – 41.
- [3] 李彩霞, 白阳, 赵鑫, 等. 新型氨基酸类捕收剂在钼尾矿浮选中的应用 [J]. 非金属矿, 2019, 42(5): 55 – 57 + 61.
- LI C X, BAI Y, ZHAO X, et al. Application of new amino acid collectors in flotation of molybdenum tailings [J]. Non - Metallic Minerals, 2019, 42(5): 55 – 57 + 61.
- [4] 徐晓萍, 高玉德, 孟庆波. 利用某钼尾矿回收钼及制备硅肥的研究 [J]. 材料研究与应用, 2018, 12(1): 55 – 58 + 63.
- XU X P, GAO Y D, MENG Q B. Research and application of new tech-

nology of wolframite and scheelite mixed flotation [J]. Materials Research and Application, 2018, 12(1): 55 – 58 + 63.

- [5] TRIFFETT B, VELOO C, ADAIR B, et al. An investigation of the factors affecting the recovery of molybdenite in the Kennecott Utah Copper bulk flotation circuit [J]. Minerals Engineering, 2008, 21 (12 – 14): 832 – 840.
- [6] 王长海. 大兴安岭某钼尾矿综合回收长石石英试验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- WANG C P. Experimental study on comprehensive recovery of feldspar quartz from a molybdenum tailings [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [7] 孙宁, 高建德, 于凯, 等. 镁离子对钼尾矿中石英和长石浮选分离的影响研究 [J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 30 – 35.
- SUN N, GAO J D, YU K, et al. The influence of magnesium ions on flotation separation of quartz and feldspar in molybdenum tailings [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 30 – 35.
- [8] 张乃旭, 刘文刚, 魏德洲. 铜钼混合精矿浮选分离工艺及分离抑制剂研究进展 [J]. 金属矿山, 2018(4): 35 – 41.
- ZHANG N X, LIU W G, WEI D Z. Research progress of flotation separation and separation depressants of copper - molybdenum mixed concentrate [J]. Metal Mine, 2018(4): 35 – 41.
- [9] LUO D Z. Flotation technology of refractory low - grade molybdenum ore [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013.
- [10] 曾海鹏, 黄红军. 矿浆电位对铜钼浮选分离的影响及机理分析 [J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 103 – 108.
- ZENG H P, Huang H J. Study on flotation of copper molybdenum and mechanism under the low basicity condition [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5): 103 – 108.
- [11] 王剑, 刘子龙, 陈国宝, 等. 铜钼浮选分离中硫化钠的消耗机理 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2018, 39(3): 362 – 366.
- WANG J, LIU Z L, CHEN G B, et al. Consumption mechanism of sodium sulfide in flotation separation of copper and molybdenum [J]. Journal of Northeastern University (natural science edition), 2018, 39(3): 362 – 366.
- [12] 王秀兰, 张伟, 任瑞晨. 钼尾矿中有用矿物回收试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(10): 2472 – 2476.
- WANG X L, ZHANG Q W, REN R C. Experimental research on recovery of phlogopite from molybdenum tailings [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(10): 2472 – 2476.
- [13] WAN Z, YIN L R, ZHANG F X. Flotation of Xinhua molybdenite using sodium sulfide as modifier [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(4): 5.
- [14] POORKANI M, BANISI S. Industrial use of nitrogen in flotation of molybdenite at the sarcheshmeh copper complex [J]. Minerals Engineering, 2005, 18(7): 735 – 738.
- [15] 孙伟, 张刚, 董艳红, 等. 硫化钠在铜铅混合浮选中的应用及其作用机理研究 [J]. 有色金属(选矿部分), 2011(2): 52 – 56.

- SUN W, ZHANG G, DONG Y H, et al. The application and mechanism study of sodium sulfide in bulk copper - lead flotation [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2011(2): 52 - 56.
- [16] 宋凯伟, 李佳磊, 蔡锦鹏, 等. 典型氧化铜铅锌矿物浮选的表面硫化研究进展 [J]. 化工进展, 2018, 37(9): 3618 - 3628.
- SONG K W, LI J L, CAI J P, et al. A review on surface sulfidization of typical copper/lead/zinc oxide minerals flotation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(9): 3618 - 3628.
- [17] 张小波. 油酸钠体系下白云母表面性质及可浮性关系研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- ZHANG X B. Research on muscovite surface properties and floatability in sodium oleate system [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017.

Study on the Mechanism of Sodium Sulfide Affecting the Effect of Sodium Oleate on Muscovite

HUA Kaiqiang¹, WANG Yubin¹, LI Shuqin¹, ZHU Yanhui², WEN Kan³

1. School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China;

2. Hunan Geological Exploration Institute of China Metallurgical Geology Bureau, Changsha 410001, Hunan, China;

3. Qinghai Xigang Mining and Metallurgy Technology Co., Ltd. Xining 810005, Qinghai, China

Abstract: In order to understand the influence of sodium sulfide residue in the molybdenum tailings on the recovery of muscovite, the muscovite samples before and after sodium sulfide and sodium oleate were characterized by XPS. The results showed that under the condition of pH 6.5, the electrostatic adsorption of HS^- in pulp occurred in the local positive region of muscovite surface, resulting in the negative increase of surface potential. At the same time, the HS^- in the pulp can be adsorbed on the (001), (100) and (010) crystal planes of muscovite and shield the unsaturated Al - O bonds exposed by the above crystal planes, which hinders the chemical adsorption process of oleic acid on the surface of muscovite, resulting in the relative content of Al - OO� chemical bonds on the surface of muscovite reduced by 15.01%, thereby reducing the flotation effect of muscovite in sodium oleate system. The research has certain reference significance for realizing the secondary resource utilization of muscovite in tailings.

Keywords: muscovite; sodium oleate; sodium sulfide; active patch; tailings

引用格式: 华开强, 王宇斌, 李淑芹, 祝砚松, 文堪. 油酸钠体系中硫化钠与白云母的作用机理 [J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 132 - 137.

HUA Kaiqiang, WANG Yubin, LI Shuqin, ZHU Yanhui, WEN Kan. Study on the mechanism of sodium sulfide affecting the effect of sodium oleate on muscovite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(5): 132 - 137..