

新型双极性捕收剂烷基羟肟酸磺酸对白钨矿的浮选性能及吸附机理研究

刘硕^{1,2,3,4}, 李方旭^{1,3,4}, 戴子林^{1,3,4}

- 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广东广州 510650;
- 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083;
- 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东广州 510650;
- 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东广州 510650

中图分类号: TD923⁷.13; TD954 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)05-0011-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.05.002

摘要 以廉价且广泛应用的脂肪酸甲酯磺酸钠和盐酸羟胺为原料, 合成了新型捕收剂-烷基羟肟酸磺酸(MES)。通过单矿物和实际矿浮选试验、傅立叶红外光谱(FTIR)、接触角测试、Zeta 电位和 X 射线光电子能谱(XPS)分析研究了其浮选性能和吸附机理。单矿物浮选试验结果表明, 与油酸相比, MES 对白钨矿的选择性优于方解石和萤石, 在 pH=10.0 和药剂用量为 30 mg/L 时, 白钨矿、方解石、萤石回收率分别为 85.9%、62.8% 和 53.5%。实际矿石浮选试验结果表明, 对于给矿品位为 0.27% 的白钨矿, MES 所得钨精矿品位高于油酸; 在矿浆 pH=10.0, 水玻璃用量为 1 000 g/t, MES 用量为 720 g/t 的浮选条件时, 钨精矿的品位为 1.40% 和回收率为 78.89%。接触角试验结果显示, 随着 MES 用量增大, 白钨矿的接触角变大, 与单矿物浮选浓度实验表现一致。Zeta 电位与 FTIR 分析结果显示, 与 MES 作用后, 白钨矿的电负性增加, 矿物表面出现了 MES 中的 CH₃、-CH₂、O=C-NH 和 O=S=O 基的红外特征峰; 这表明 MES 已牢固得吸附在白钨矿表面。此外, XPS 分析结果表明 MES 通过 -CONHOH 和 -SO₃H 与白钨矿表面的 Ca、W 原子发生化学反应形成 Ca 和 W-MES 络合物。

关键词 白钨矿; 捕收剂; 吸附; 羟肟酸; 磺酸

引言

钨(W)是重要的战略金属, 具有密度高、蒸汽压低、熔点高、热膨胀系数低的特点^[1], 被誉为“工业牙齿”, 常用于制造合金、催化剂、半导体、电子电气等^[2]。全球钨矿矿床主要包括矽卡岩白钨矿矿床(约占世界总储量 1/2, 矿物类型主要为白钨矿)、石英脉型黑钨矿矿床(约占世界总储量 1/4, 矿物类型主要为黑钨矿)、斑岩型矿床三种类型(约占世界总储量 1/4, 白钨矿与黑钨矿约占其半)^[3-4]。白钨矿(CaWO₄)与黑钨矿[(Fe,Mn)WO₄]是钨矿最普遍存在的两种形式。随着易选黑钨矿资源的日益减少, 白钨矿资源的回收利用越来越受到人们的重视^[5,6]。

浮选法是白钨矿分离提纯的主要方法。但白钨矿与含钙脉石矿物如萤石(CaF₂)、方解石(CaCO₃)、磷灰石[Ca₅(PO₄)₃(OH, Cl, F)]等在矿浆中溶解产生的 WO₄²⁻

F 和 CO₃²⁻会在矿物表面发生化学反应, 致使矿物表面相互转化、表面物理化学性质相近, 进而导致二者浮选分离较为困难^[7-10]。因而, 高选择性且经济的白钨矿捕收剂的研发是目前白钨矿选矿的重要方向^[1]。

常见的白钨矿捕收剂有脂肪酸类、磺酸类和羟肟酸类等^[11]。脂肪酸具有较好的捕收能力, 但选择性较差、抗硬水及低温能力弱^[12]。张庆鹏等系统研究了脂肪酸与白钨矿的浮选构效关系, 发现脂肪酸不饱和程度、碳链长度与浮选效果呈正相关^[13]。为了提高选择性, 科研工作者在药剂的浮选机理、基团引入、组合应用等方面作了大量研究。磺酸类捕收剂具有较好的起泡性、选择性、耐硬水性, 可与其他药剂混用, 也可在药剂中引入磺酸基团, 进而增强选择性^[14]。Qi Jing 等设计了一种引入二硫代氨基甲酸酯基团的羟肟酸类捕收剂(HAHD), 加入 Pb(II) 活化白钨矿后, 会在其表面生成 HAHD-Pb(II) 配合物, 加强了 HAHD 在白

收稿日期: 2023-09-13

基金项目: 岭南优势特色矿产资源高效利用与应用开发(0922280503); 南岭锡钨钼铋资源综合开发与精深加工利用集成示范(0922221031); 广东省科学院发展专项资金项目(2022GDASZH-2022010104, 2023GDASZH-2023010104)

作者简介: 刘硕(1999—), 硕士, 主要从事矿物专用化学品分子设计与合成、矿产综合利用等研究。

通信作者: 李方旭(1985—), 博士, 高级工程师, 主要从事矿物专用化学品分子设计与合成、矿产综合利用等研究。

钨矿表面的聚集,且 HAHD 的“H 型”吸附模式疏水性更强,进而使白钨矿与方解石的可浮性差异显著增大^[15]。Yuesheng Gao 等应用辛基异羟肟酸(HXMA-8)与油酸钠(NaOL)作为组合捕收剂,硅酸钠(SS)作为抑制剂以实现白钨矿与方解石的分离,HXMA-8 与 NaOL 皆以化学吸附形式吸附于白钨矿及方解石表面,但方解石表面受到抑制剂 SS 的影响而导致捕收剂吸附量较少,因此实现了两者的高效分离^[16]。Yao Xiang 等采用羟胺法合成了新型肉桂异羟肟酸捕收剂(CIHA),浮选结果表明了其优越的捕收性及选择性,结果表明,CIHA 可在白钨矿表面形成具有五元环结构的 CIHA-Ca 螯合物,加强了吸附强度,进而增强了白钨矿表面的疏水性^[17]。Haisheng Han 等研究了一种新型金属-有机配合物捕收剂——铅离子-苯甲羟肟酸配合物(Pb-BHA),白钨矿能够与捕收剂通过形成 Ca-O-Pb 或 W-O-Pb 以化学吸附形式吸附在白钨矿表面,进而增强浮选性能,提高回收率^[18]。邓兰青等在羟肟酸引入酰胺基,化合物的水溶性和弥散性增加。分析表明,N-癸酰胺基己基羟肟酸(NHOD)与白钨矿表面的 Ca 离子存在静电吸引,还可能通过形成 NHOD-W 化学吸附在白钨矿上,因而对白钨矿及方解石具有良好的分离效果^[19]。虽然以上研究对白钨矿药剂的机理分析

及新型药剂开展了不少工作,但关于磺酸基和羟肟基双极性捕收剂的研究依然较少。

本文根据白钨矿常见磺酸基和羟肟基捕收剂的浮选特征,参照多极性基药剂可与更多白钨矿表面活性位点作用,使得药剂吸附更加牢靠,作用效果更强的相关理论^[20],研发了一类兼具阴离子磺酸基团及羟肟酸作用基团的新型双极性白钨矿捕收剂,通过浮选试验、接触角检测、Zeta 电位检测、XPS 检测、红外光谱分析等手段,系统研究新型双极性白钨矿捕收剂—烷基羟肟酸磺酸(MES)的浮选性能及作用机理。该研究可为白钨矿捕收剂的研究提供了一定的参考。

1 实验原料

1.1 实验矿样

实验所用白钨矿单矿物为购买的高纯度矿块,经破碎、磨矿、筛分等流程,得到粒级为 $-0.074+0.038$ mm 的实验矿样。实际矿样来自哈尔滨某白钨选矿厂。白钨矿、方解石和萤石单矿物 X 射线衍射(XRD)如图 1 所示,无明显杂质峰;化学元素分析也表明 3 种单矿物纯度分别为 96%, 98% 和 97%,符合实验要求。

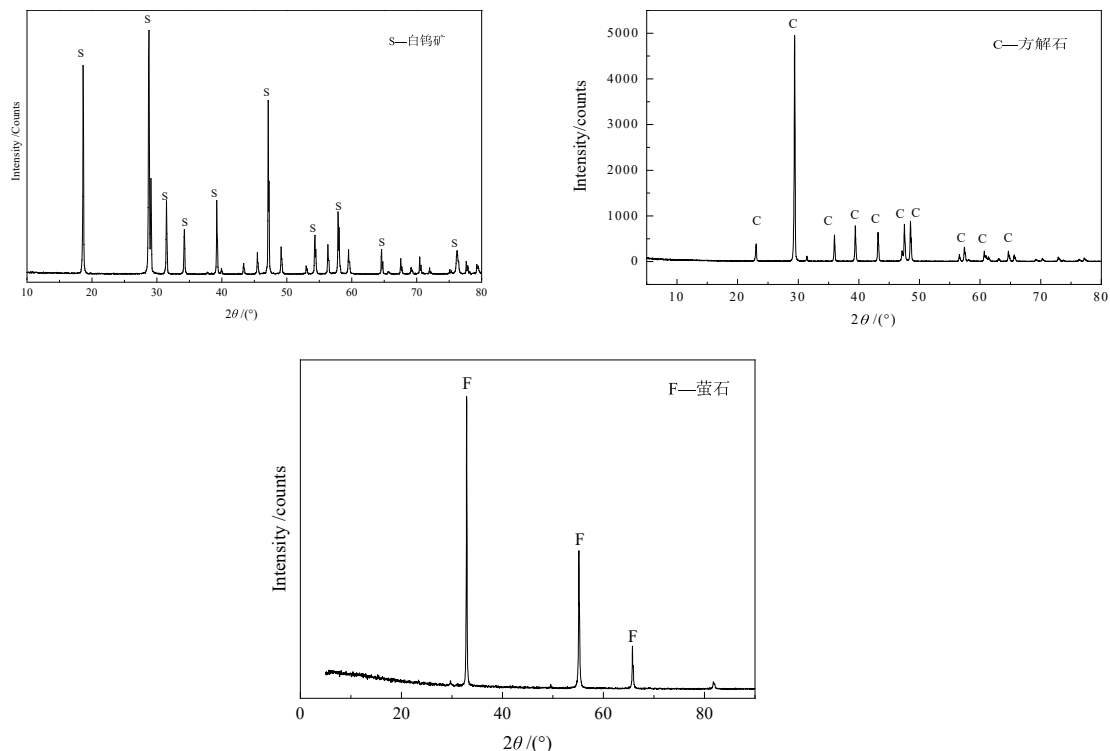


图 1 白钨矿、方解石和萤石单矿物 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of scheelite, calcite and fluorite

1.2 实验药剂

实验所用药剂 NaOH、HCl 购于广州试剂厂;油酸购于阿拉丁试剂,脂肪酸甲酯磺酸钠(CAS 号:93348-

22-2)来自湖北科沃德化工有限公司,主要成分为 C₁₅₋₁₈ 的脂肪酸甲酯磺酸盐,是一种日化行业常用的表面活性剂。实验用水为蒸馏水。

新型双极性白钨矿捕收剂(MES), 其合成方法如下。称量 20.00 g 脂肪酸甲酯磺酸钠于 500 mL 圆底烧瓶, 随后加入 200 mL 的乙醇溶液, 搅拌 5 min。待溶液变透明后, 先后加入 8.00 g 盐酸羟胺和 29 mL 氢氧化钠(32%), 在 50 °C 反应 6 h。待溶液冷却, 加入浓硫酸调节反应溶液 pH=7.0, 过滤去除 Na₂SO₄ 和 NaCl, 减压旋蒸, 得到 MES 产品待用。MES 结构式见图 2, 由于 MES 的原料为 C₁₅₋₁₈ 的脂肪酸甲酯磺酸盐, 粗产品为烷基羟胺磺酸的混合物。使用凯式定氮法测定粗产品的 N 含量为 3.15%, 纯度约为 82.03%。其红外

谱图和质谱分析结果见图 3。MES 的 FTIR 结果显示 -OH 的伸缩振动峰出现在 3455 cm⁻¹, -CH₂-和 -CH₃ 的伸缩振动峰出现在 2922、2850 和 2742 cm⁻¹, O=S=O 的反对称和对称伸缩振动峰出现在 1374 cm⁻¹ 和 1168 cm⁻¹; 脲化反应后脂肪酸甲酯磺酸钠的酯基 C=O 峰(1770-1680 cm⁻¹ 左右)消失并形成 O=C-NH(1623 cm⁻¹)。MES 的 ESI-MS 表现为 M/Z_[M-H, C₁₆H₃₀O₃NS]=364 和 Z_[M-2H, C₁₅H₃₂O₃NS]=350。红外与质谱结果中的 C=O(1623 cm⁻¹)的伸缩振动峰变化与质谱离子峰(M/Z=364 和 350)表明烷基羟胺磺酸已被合成(见图 3)。

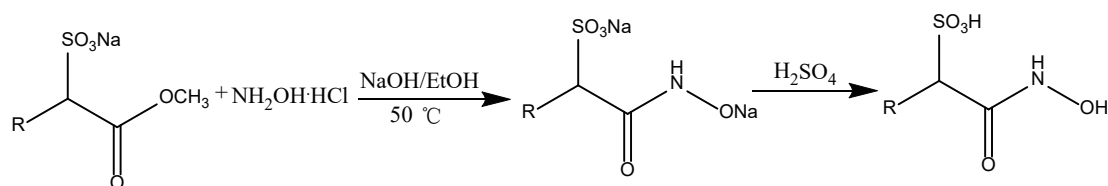


图 2 新型双极性白钨矿捕收剂合成路线

Fig. 2 Synthesis route of bipolar scheelite collector

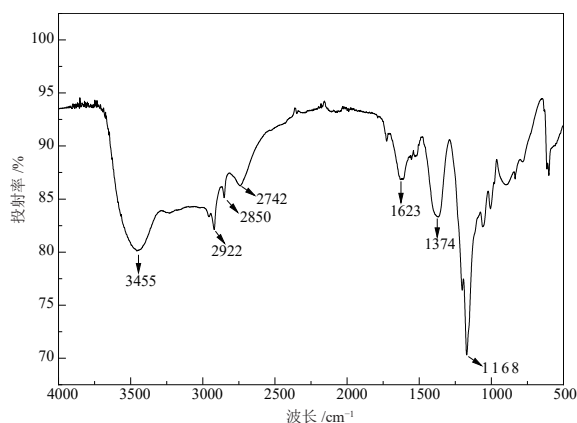


图 3 新型双极性白钨矿捕收剂红外光谱图

Fig. 3 FTIR of a novel bipolar scheelite collector

2 实验方法和检测分析

2.1 实验方法

单矿物浮选实验在 XFG 挂槽浮选机上进行, 转速设为 1992 r/min。每次称取 2.00 g 单矿物放入 50 mL 浮选槽中, 加入 30 mL 蒸馏水, 搅拌矿浆 1 min 后, 用 H₂SO₄ 或 NaOH 调节 pH 值 1 min, 加入一定量捕收剂, 搅拌 3 min 后开始用刮板均匀地将泡沫产品刮出, 每间隔 5 s 刮一次, 浮选刮泡时间为 4 min。结束后将得到的泡沫产品和槽内产品分别烘干、称量、计算回收率。共做 5 组实验, 每组实验设置两个平行实验, 浮选结果求平均值。

实际矿样来自哈尔滨某白钨矿选厂, 原矿 WO₃ 品位 0.27% 左右, 方解石含量 18.3%, 属于低品位难选白钨矿。浮选实验在 XFG 挂槽浮选机上进行, 转速

设为 1992 r/min。每次称取 200.0 g 单矿物放入 0.5 L 浮选槽中, 加入 0.3 L 自来水, 使用 Na₂CO₃ 和水玻璃作为调整剂, 搅拌矿浆 1 min 后, 加入一定量捕收剂, 搅拌 3 min 后开始用刮板均匀地将泡沫产品刮出, 每间隔 5 s 刮一次, 浮选刮泡时间为 4 min。结束后将得到的泡沫产品和槽内产品分别烘干、称量, 测定品位并计算产率与回收率。

2.2 实验方法和检测分析

2.2.1 接触角 (Contact Angle)

使用东莞市惠仕达仪器有限公司的 HSD-GX521 型接触角测量设备。使用三头研磨机将单矿物研磨至 5 μm 以下, 取 2.00 g 矿样于装有 30 mL 蒸馏水的烧杯中, 加入设计浓度的药剂用量, 调节 pH 至 10.0, 搅拌 30 min 后对得到的固体产物进行抽滤, 并在真空中低温烘干, 然后使用型号为 PC-12 液压机 (天津精拓仪器) 压片。由摄像机记录压片在静置的状态下与滴落的水滴缓慢接触过程中的照片, 之后利用图像分析软件对照片中记录的接触角进行分析与测量。

2.2.2 Zeta 电位检测方法

使用 Zeta 电位测定仪 (Zetasizer-Nano series) 检测白钨矿与药剂吸附前后的动电位变化情况。测量时每次向 100 mL 烧杯中加入 5 μm 矿样 20 mg 及 40 mL 10⁻² mol/L 的 KCl 溶液, 随后加入 1 mL 的 0.1% 捕收剂, 用 H₂SO₄ 或 NaOH 调节 pH 值, 搅拌 5 min, 静置沉淀, 取含悬浊液的上清液, 平行测定 5 次取其平均值。

2.2.3 红外光谱 (FTIR) 分析方法

红外光谱测试采用美国 Nicolet 公司的 740 型傅

里叶变换红外光谱仪。在 100 mL 烧杯中加入单矿物矿样 1.00 g 及 30 mL 蒸馏水, 添加适量的捕收剂并磁力搅拌 1 h 后, 真空过滤并用去离子水清洗 3 次, 后置真空烘箱中烘干。测量时, 分别将 0.01g 烘干样(白钨矿+MES)、MES、白钨矿与适量溴化钾(KBr)粉末研磨至-0.1 mm, 制成透明薄片, 然后进行红外光谱分析。

2.2.4 XPS 检测方法

在 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 上, 使用 Al K α X 射线源, 以 200 W、20 eV 的通能, 记录了 MES 吸附白钨矿前后的 XPS 图。真空压力范围为 10^{-9} ~ 10^{-8} Torr, 出射角度为 90°。样品制备参考红外, 数据采集和处理采用 Thermo Scientific advantage 4.52 软件, 以 C1s=284.8 eV 作为校准基线。

3 实验结果与讨论

3.1 单矿物浮选实验

3.1.1 pH 值对白钨矿与方解石可浮性的影响

在矿浆温度为 25 °C(常规室温)、MES 和油酸用量为 30 mg/L 时, 考察在药剂在不同 pH 值条件下对浮

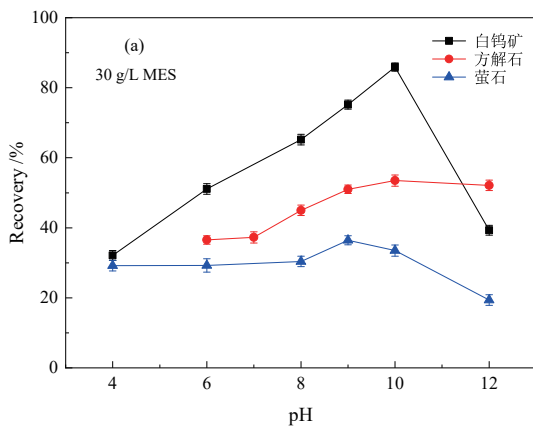


图 4 不同 pH 值对浮选回收率的影响
Fig. 4 Effect of pH value on flotation recovery

3.2 实际矿物浮选实验

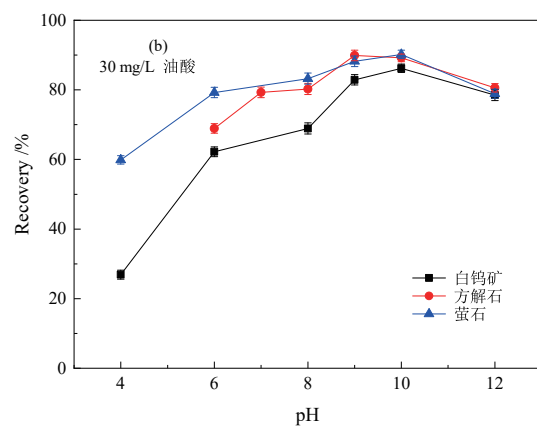
3.2.1 MES 在不同药剂用量下对实际矿可浮性的影响

实际矿浮选数据如表 1 所示。浮选流程为一次粗选, 使用 Na_2CO_3 将矿浆 pH 调整至 10.0, 随后加入 1 000 g/t 水玻璃和 720 g/t 捕收剂。MES 为捕收剂时, 白钨矿精矿品位为 1.40%, 回收率为 78.89%。与油酸相比, 钨精矿品位高 0.12%, 回收率低 1.87%。这说明 MES 捕收能力略低于油酸, 但选择性高于油酸, 这与

选回收率的影响。由图 4(a) 可知, MES 做捕收剂时, 白钨矿、方解石与萤石浮选回收率呈现先增大后减小的趋势。当 pH=10.0 时, 白钨矿、方解石和萤石的回收率达到最大, 分别为 85.9%、62.8% 和 53.5%, 白钨矿的回收率显著高于方解石和萤石, MES 体现出较好的选择性。而油酸作为捕收剂时, 如图 4(b) 所示, 3 种矿物的浮选趋势与 MES 类似, 但三种矿物的回收率都较为接近, 差异性较小。当 pH=10.0 时, 白钨矿、方解石和萤石的回收率分别为 86.2%、89.2% 和 90.2%。因此油酸对白钨矿、方解石和萤石的选择性较差, 这与其他作者观点一致^[12,14]。

3.1.2 MES 在不同药剂用量下对单矿物可浮性的影响

在矿浆温度为 25 °C(常规室温)、矿浆 pH 为 10.0 时, 考察不同 MES 用量对白钨矿浮选回收率的影响。浮选结果如图 5 所示, 白钨矿、方解石和萤石浮选回收率与药剂用量呈现正相关关系。但当药剂用量大于 30 mg/L 时, 白钨矿浮选回收率的增幅会变得较缓; 而方解石和萤石的回收率继续增加。药剂用量为 30 mg/L 时, 白钨矿与方解石、白钨矿与萤石的差值分别为 32.5% 和 52.4%, 达到最大值。介于分选考虑, 药剂用量应为 30 mg/L 为宜。



单矿物浮选规律一致。

3.3 机理分析

3.3.1 不同药剂浓度下的白钨矿接触角变化

不同药剂用量对白钨矿接触角的影响如图 6 所示。如图可知, 天然白钨矿接触角小于 20°, 随着 MES 药剂用量增加, 接触随之增大; 当药剂用量大于 30 mg/L 时, 接触角增大程度较缓。药剂浓度为 40 mg/L 时, 白钨矿接触角为 104°。这表明 MES 在白钨矿表面吸附, 可以提高白钨矿表面疏水性, 并使得

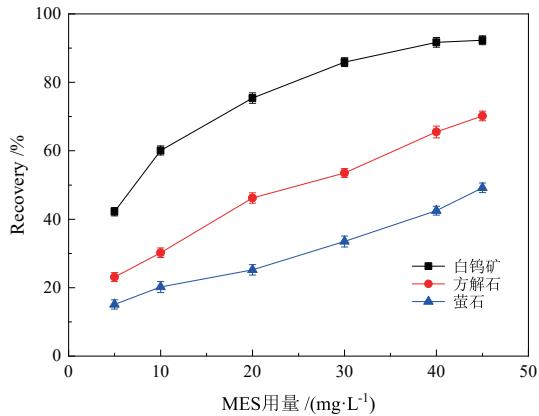


图 5 不同药剂浓度对浮选回收率的影响
Fig. 5 Effect of different reagent concentration on flotation recovery

表 1 MES 作用实际白钨矿浮选数据
Table 1 Flotation results of actual scheelite with MES

药剂名称	产品	产率/%	WO ₃ 品位/%	回收率/%
MES	钨精矿	14.98	1.40	78.89
	尾矿	85.02	0.066	21.11
	给矿	100.00	0.266	100.00
油酸	钨精矿	17.10	1.28	80.76
	尾矿	82.90	0.062	19.24
	给矿	100.00	0.271	100.00

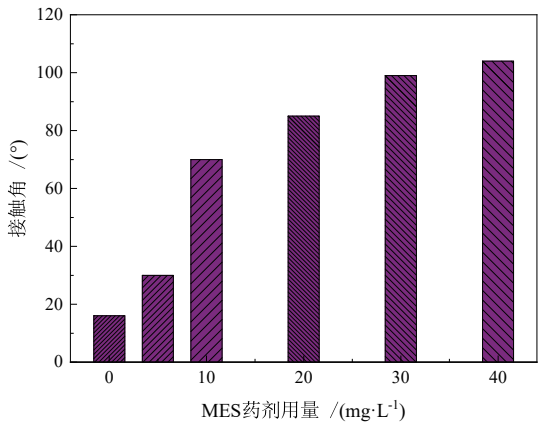


图 6 不同 MES 用量对白钨矿接触角的影响
Fig. 6 Effect of different dosage of MES on contact Angle of scheelite

白钨矿在浮选中能够上浮。

3.3.2 MES 对白钨矿表面 Zeta 电位的影响

不同 pH 条件下对白钨矿表面 Zeta 电位影响如图 7 所示。如图可知, 在 pH=2.0-12.0 范围内白钨矿的 Zeta 电位整体小于 0, 呈先增长后下降的趋势, 并未观察到零电点。加入 MES 后, 除去 pH=3.0 以外, 白钨矿的 Zeta 电位低于未加药剂时。这说明带有羟胺和磺酸基团的 MES 可能在 pH=5-12 条件下发生解离并形成带负电荷 MES 物种。而带负电荷的 MES 物种吸附在白钨矿物表面后, 矿物表面的负电性会进一步增

强。由于白钨矿在 pH=2.0-12.0 时均带负电, 带有负电的 MES 显然不能以静电引力的方式吸附, 因此 MES 在白钨矿的吸附方式为化学吸附更加合理。这与其他羟胺酸在白钨矿吸附前后的 Zeta 电位变化一致^[20]。

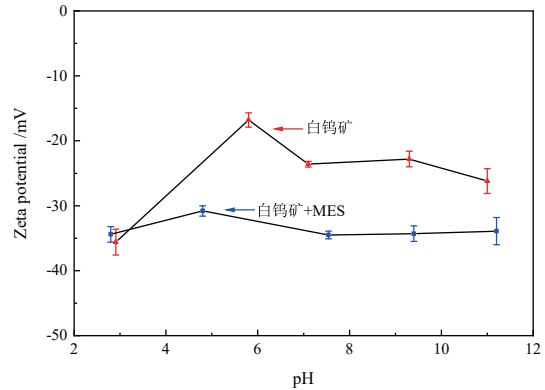


图 7 MES 作用前后对白钨矿 Zeta 电位的影响
Fig. 7 Effect of MES on the Zeta potential of scheelite at different pH

3.3.3 MES 与白钨矿作用前后的红外光谱特征

MES 与白钨矿作用前后的红外谱图见图 8。由图可知, 白钨矿仅在 804 cm⁻¹ 有明显的 WO₄ 伸缩振动峰^[21]。与 MES 作用后, 白钨矿表面在 2918、2855、1620 和 1160 cm⁻¹ 出现 -CH₃、-CH₂-、O=C-NH 和 O=S=O 特征峰。其中 O=C-NH 和 O=S=O 波数变小, 发生红移现象, 这表明 MES 可能以化学作用的方式吸附到白钨表面。

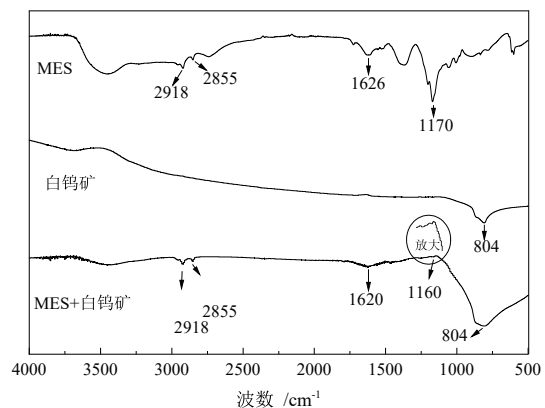


图 8 MES 作用白钨矿前后的 FTIR 图
Fig. 8 FTIR results of scheelite before and after MES adsorption

3.3.4 MES 与白钨矿作用前后的 XPS 分析

图 9 为 MES 与白钨矿作用前后的 XPS 谱图。图 9(a) 为白钨矿、MES 和 MES+白钨矿样品的总图。在白钨矿表面能找到 O1s、Ca2p、W4f 和微弱的 C1s 峰。白钨矿表面 C1s 峰来之与空气的 CO₂ 的吸附。而在 MES 表面上可以发现 O1s、N1s、S2p 和 C1s。MES 吸附后, 白钨矿表面的 C1s 增强, 并出现了 N1s 和 S2p 峰。这

说明 MES 已吸附到矿物。图 9(b) 为 3 种样品的 Ca2p 精细谱图。由图可知, 白钨矿的 Ca2p_{3/2} 和 Ca2p_{1/2} 峰出现 346.8 和 350.3 eV。和 MES 作用后, Ca2p_{3/2} 和 Ca2p_{1/2} 峰出现 0.2 eV 的正移, 并出现在 347.0 和 350.5 eV。这表明钙为白钨矿表面的活性质点。图 9(c) 为 3 种样品的 W4f 精细谱图。由图可知, 白钨矿的 W4f_{7/2} 和 W4f_{5/2} 峰出现 35.1 和 37.2 eV。和 MES 作用后, W4f_{7/2} 和 W4f_{5/2} 峰出现 0.5 eV 的正移, 并出现在 35.6 和 37.7 eV。这也表明钨为白钨矿表面的活性质点。图 9(d) 为 3 种样品的 S2p 精细谱图。由图可知, MES 的 S2p_{3/2} 和 S2p_{1/2} 峰出现 168.4 和 169.7 eV。和白钨矿作用后, S2p_{3/2} 和 S2p_{1/2} 峰出现 0.3 eV 的负移, 并

出现在 168.1 和 169.4 eV。这也表明磺酸根为 MES 的活性官能团。图 9(e) 为 3 种样品的 N1s 精细谱图。由图可知, MES 的 N1s 峰出现 400.1 eV。和白钨矿作用后, N1s 峰出现 0.3 eV 的负移, 并出现在 399.8 eV。这也表明羟肟酸基为 MES 表面的活性官能团。Ca2p 和 W4f 发生化学结合能的正移现象以及 S2p 和 N1s 发生的负移现象, 很好地印证了富电荷的亲固基团 (SO₃H 和 -CONHOH) 将电子分享给带有空轨道的 Ca 和 W 原子的过程^[22-23]。这也表明 MES 上的磺酸基和羟肟酸分别白钨矿表面钙和钨活性点发生化学反应而固定在矿物表面上。此外, XPS 结论与 Zeta 电位的结论一致, MES 在白钨矿表面的吸附为化学吸附。

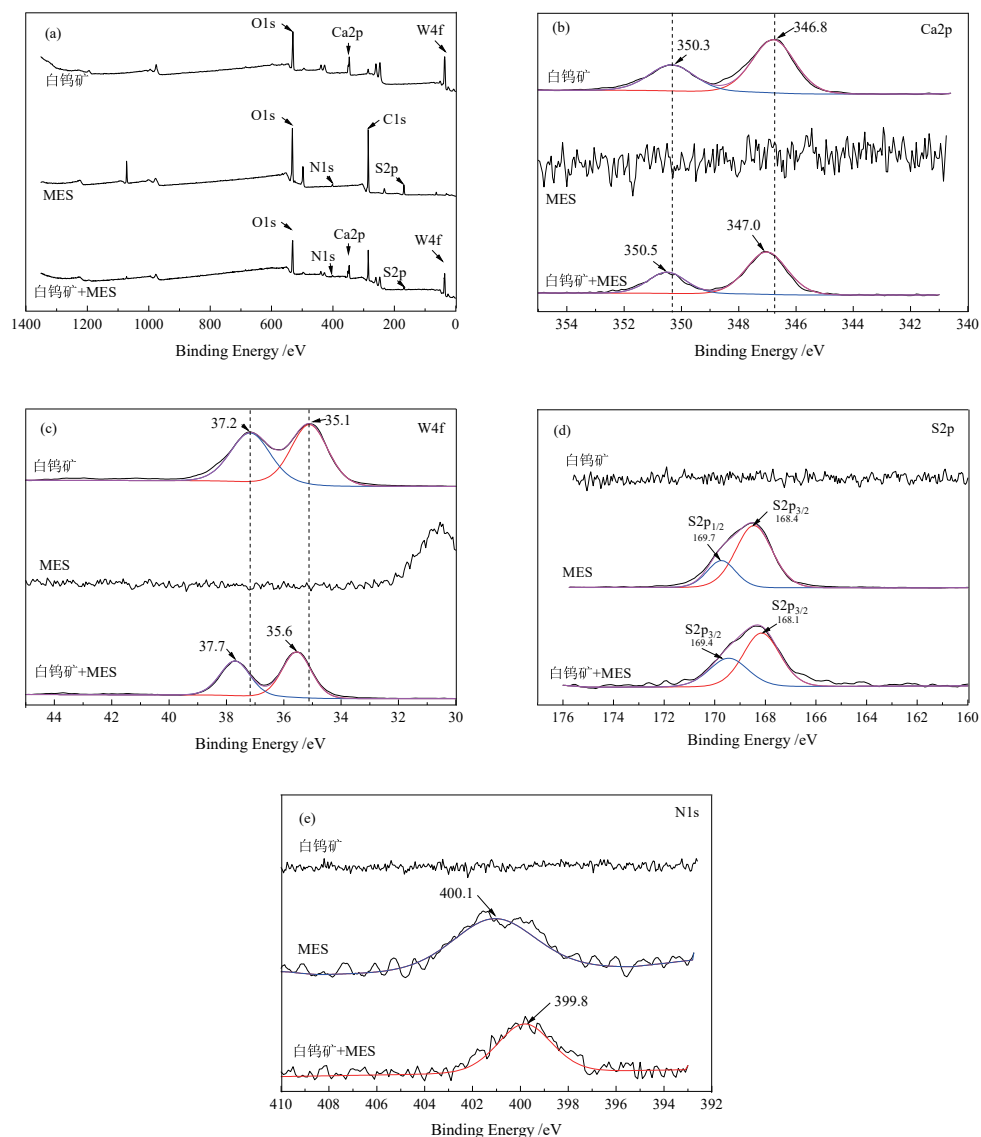


图 9 MES 作用白钨矿前后的 XPS 图
Fig. 9 XPS results of scheelite before and after MES adsorption

4 结论

(1) 本文以脂肪酸甲酯磺酸钠、盐酸羟胺和氢氧化钠为原料, 合成了烷基羟肟酸磺酸 (MES)。MES 的红外

光谱出现了磺酸基 (-SO₃H) 和羟肟酸 (-CONHOH) 的特征吸收峰, 分别位于 1 623 cm⁻¹、1 374 cm⁻¹ 和 1 168 cm⁻¹。MES 的 ESI-MS 谱出现了为 M/Z_[M-H, C₁₆H₃₀O₅NS]=364 和 M/Z_[M-2H, C₁₅H₃₂O₅NS]=350。以上结果表明, 脂肪酸甲酯磺

酸钠成功发生脞化反应, 得到了目标产物。

(2) 单矿物浮选结果表明, 与油酸相比, MES 对白钨矿具有选择性好的特点。在 pH=10.0、药剂用量为 30 mg/L 时, 白钨矿、方解石、萤石回收率分别为 85.9%、62.8% 和 53.5%。实际矿浮选结果表明, 对给矿品位为 0.27% 的白钨矿, 在矿浆 pH=10.0、水玻璃用量为 1 000 g/t、MES 用量为 720 g/t 的浮选条件时, 可以得到白钨矿精矿品位为 1.40% 和回收率为 78.89% 的浮选指标。白钨矿浮选结果表明 MES 作为选择性捕收剂, 具有潜在的工业应用前景。

(3) 接触角实验显示, MES 用量与白钨矿的疏水性成正相关关系; Zeta 电位和 FTIR 检测结果表明, 与 MES 作用后, 白钨矿 Zeta 电位进一步降低, 白钨矿物表面出现了 MES 甲基、亚甲基、羟胺和磺酸基的特征红外峰, 这表明 MES 可能以化学作用吸附在白钨矿表面。XPS 的分析结果进一步证明了 MES 通过磺酸基和羟胺基与 Ca、W 原子发生化学反应形成 Ca 和 W-MES 络合物吸附在白钨矿表面。吸附机理研究验证了多极性基团协同吸附的原理, 为设计白钨矿捕收剂提供了新的思路。

参考文献:

- [1] 孙伟, 卫召, 韩海生, 等. 钨矿浮选化学及其实践[J]. 金属矿山, 2021(1): 24-41.
SUN W, WEI Z, HAN H S, et al. Flotation chemistry of tungsten ore and its practice[J]. Metal Mine, 2021(1): 24-41.
- [2] WANG X, QIN W Q, JIAO F, et al. Review of tungsten resource reserves, tungsten concentrate production and tungsten beneficiation technology in China[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(7): 2318-2338.
- [3] 夏庆霖, 汪新庆, 刘壮壮, 等. 中国钨矿成矿地质特征与资源潜力分析[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 50-58.
XIA Q L, WANG X Q, LIU Z Z, et al. Analysis of metallogenic geological characteristics and resource potential of tungsten deposits in China[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(3): 50-58.
- [4] 蔡改贫, 吴叶彬, 陈少平. 世界钨矿资源浅析[J]. 世界有色金属, 2009(4): 62-65.
CAI G P, WU Y B, CHEN S P. Analysis on world tungsten resources[J]. World Nonferrous Metals, 2009(4): 62-65.
- [5] 艾光华, 徐晓衣, 邬海滨, 等. 江西某低品位白钨矿选矿试验研究[J]. 有色金属工程, 2017, 7(1): 44-48+81.
AI G H, XU X Y, WU H B, et al. Beneficiation test of a low-grade scheelite in Jiangxi[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(1): 44-48+81.
- [6] 郭亮明. 白钨矿浮选 731 捕收剂低温乳化试验研究[J]. 金属矿山, 2002(7): 26-28.
GUO L M. Experimental study on low-temperature emulsification of scheelite flotation 731 collector[J]. Metal Mine, 2002(7): 26-28.
- [7] 李淑菲, 李强. 白钨矿浮选研究现状[J]. 矿产综合利用, 2017, 32(1): 47-50.
XIAO W G. Roughing test study on recovery of low-grade scheelite from sulfur tailings[J]. China Tungsten Industry, 2017, 32(1): 47-50.
- [8] 彭会清, 焦文亚, 吴迪. 提高某白钨矿石浮选指标试验[J]. 金属矿山, 2017(9): 106-110.
PENG H Q, JIAO W Y, WU D. Test on improving flotation index of a scheelite ore[J]. Metal Mine, 2017(9): 106-110.
- [9] NATHALIE KUPKA, MARTIN RUDOLPH. Froth flotation of scheelite—A review[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, 28(3): 373-384.
- [10] 卫召, 孙伟, 韩海生, 等. 钨矿浮选工艺进展与实践[J]. 金属矿山, 2021(6): 60-72.
WEI Z, SUN W, HAN H S, et al. Progress and practice of tungsten flotation Process[J]. Metal Mine, 2021(6): 60-72.
- [11] 高莉, 罗仙平, 许鸿国, 等. 白钨矿捕收剂研究现状及展望[J]. 中国矿业, 2014, 23(9): 121-124.
GAO L, LUO X P, XU H G, et al. Research status and prospect of scheelite collector[J]. China Mining Industry, 2014, 23(9): 121-124.
- [12] 李天光, 邱显扬, 周晓彤. 白钨矿浮选药剂研究现状[J]. 材料研究与应用, 2018, 12(1): 8-12.
LI T G, QIU X Y, ZHOU X T. Research status of scheelite flotation reagents[J]. Materials Research and Application, 2018, 12(1): 8-12.
- [13] 张庆鹏, 刘润清, 曹学锋, 等. 脂肪酸类白钨矿捕收剂的结构性能关系研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 85-90.
ZHANG Q P, LIU R Q, CAO X F, et al. Study on the relationship between structure and properties of fatty acid scheelite collectors[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(5): 85-90.
- [14] 王建军, 卫召, 韩海生, 等. 钨矿浮选药剂设计与组装[J]. 金属矿山, 2021(6): 26-43.
WANG J J, WEI Z, HAN H S. Design and Assembly of flotation reagent for tungsten ore[J]. Metal Mine, 2021(6): 26-43.
- [15] QI J, ZHAO G, LIU S, et al. Strengthening flotation enrichment of Pb(II)-activated scheelite with N-(3-hydroxyamino)-propoxy-N-hexyl dithiocarbamate[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 114: 338-346.
- [16] GAO Y S, GAO Z Y, SUN W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite: A novel reagent scheme[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 154: 10-15.
- [17] YAO X, YU X Y, WANG L P, et al. Preparation of cinnamic hydroxamic acid collector and study on flotation characteristics and mechanism of scheelite[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023, 33(6): 773-781.
- [18] HAN H S, X Y, HU Y H, et al. Replacing Petrov's process with atmospheric flotation using Pb-BHA complexes for separating scheelite from fluorite[J]. Minerals Engineering, 2020, 145: 106053.
- [19] DENG L Q, ZHAO G, ZHONG H, et al. Investigation on the selectivity of N-(hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 33: 131-141.
- [20] GUAN Z H, LU K W, ZHANG Y, et al. Mechanism of manganese ion interaction with the surface of scheelite and calcite and its effect on flotation separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 648: 129397.
- [21] 周佩玲. 赣南钨矿床中黑钨矿和白钨矿的红外光谱[J]. 矿物学报, 1984(4): 319-322.
ZHOU P L. Infrared spectra of wolframite and scheelite in the tungsten deposit in southern Gannan[J]. Acta Minerologica Sinica, 1984(4): 319-322.
- [22] LIU M X, LI, H, JIANG T, et al. Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate[J]. Minerals Engineering, 2019, 132.
- [23] 李方旭, 赵刚, 林日孝. 叔丁基苯甲羟胺酸与 Pb(II) 的作用机理及

在细粒黑钨矿活化浮选中的应用[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 49-52.
L I F X, ZHAO G, LIN R X. Effect mechanism of tert-butyl-

benzohydroxamic acid on Pb(II) and its application in activated flotation of fine wolframite[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 202, 42(1): 49-52.

Flotation Performance and Adsorption Mechanism of A Novel Bipolar Collector Alkyl Hydroxamic Acid Sulfonate for Scheelite

LIU Shuo^{1,2,3,4}, LI Fangxu^{1,3,4}, DAI Zilin^{1,3,4}

1. Institute of Resource Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

2. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. State Key Laboratory of Separation and Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China;

4. Guangdong Key Laboratory of Mineral Resources Development and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China

Abstract: A novel collector, alkyl hydroxamic acid sulfonate (MES), was synthesized using the inexpensive and widely utilized raw materials of fatty acid methyl ester sodium sulfonate and hydroxylamine hydrochloride. The flotation performance and adsorption mechanism of individual minerals were investigated using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Zeta potential analysis, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results of micro-flotation test revealed that compared to oleic acid, scheelite exhibited better selectivity than calcite and fluorite. At a pH of 10.0 and a dosage of 30 mg/L, the recoveries for scheelite, calcite, and fluorite were 85.9%, 62.8%, and 53.5% respectively. Batch flotation test outcomes demonstrated that for actual ore with a feed grade of 0.27%, the tungsten concentrate grade obtained using MES was higher than that achieved with oleic acid. Under the flotation conditions of pulp pH=10.0, sodium silicate dosage at 1 000 g/t, and MES dosage at 720 g/t, the tungsten concentrate grade was measured at 1.40% with a recovery rate of 78.89%. Contact angle test results indicated the contact angle increased with the increase of MES dosage, consistent with findings from the single mineral flotation concentration experiment. Zeta potential and FTIR analyses revealed an increase in the electronegativity of scheelite after MES treatment, and characteristic peaks corresponding to $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $\text{O}=\text{C}-\text{NH}$, and $-\text{SO}_3\text{H}$ in MES appeared on the surface of scheelite, indicating firm adsorption by MES onto its surface. Additionally, XPS analysis confirmed that MES chemically reacted with the Ca and W atoms through $-\text{CONHOH}$ and $-\text{SO}_3\text{H}$, forming $\text{M}-\text{MES}(\text{M}=\text{Ca}, \text{W})$ complexes adsorbed onto scheelite surfaces.

Keywords: scheelite; collector; adsorption; hydroxamic acid; sulfonic acid

引用格式: 刘硕, 李方旭, 戴子林. 新型双极性捕收剂烷基羟胺磺酸对白钨矿的浮选性能及吸附机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 11-18.

LIU Shuo, LI Fangxu, DAI Zilin. Flotation performance and adsorption mechanism of a novel bipolar collector alkyl hydroxamic acid sulfonate for scheelite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 11-18.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn