



羟肟酸浮选白钨矿的机理

高玉德, 邱显扬, 韩兆元

(广州有色金属研究院 资源综合利用研究所, 广州 510651)

摘 要: 通过浮选实验、吸附量测定、Zeta 电位测试、羟肟酸与 Ca^{2+} 作用模型的建立以及红外光谱测试, 研究羟肟酸对白钨矿的浮选作用机理。结果表明: 当 pH 为 8~10 时, 白钨矿具有很好的可浮性, 且在 pH=9 时达到最大回收率, 其中环己甲基羟肟酸(CHA)对白钨矿的捕收能力优于 BHA 的; 在整个实验 pH 范围内(8~10), CHA 在白钨矿表面的吸附量均大于苯甲基羟肟酸(BHA)的, CHA 的加入使白钨矿表面动电位向负移动的程度要大于 BHA 的, 且 CHA 与 Ca^{2+} 的结合能更负, 这均说明 CHA 更容易在白钨矿表面发生吸附, 对白钨矿的捕收能力更强; BHA 在白钨矿表面发生牢固的化学吸附, 与钙离子作用生成了 BHA 钙盐。

关键词: 白钨矿; 羟肟酸; 浮选机理

中图分类号: TD923

文献标志码: A

Flotation mechanism of scheelite with hydroxamic acid

GAO Yu-de, QIU Xian-yang, HAN Zhao-yuan

(Research Institute of Resources Comprehensive Utilization,

Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The flotation mechanism with hydroxamic acid of scheelite were researched by floatation experiment, adsorption measurement, Zeta potentiodynamic measurement, modeling of hydroxamic acid and Ca^{2+} and infrared spectrum measurement. The flotation experiment of scheelite show that scheelite has good flotability when pH is 8–10 and has maximum recovery especially when pH=9. CHA has stronger collecting ability than BHA. At the whole range of pH (8–10), the adsorption amount of CHA is more than that of BHA, the negative moving degree of scheelite surface potentiodynamic added with CHA is more than BHA, binding energy between CHA and Ca^{2+} is more negative, which show that CHA is adsorbed easily on the scheelite surface and possesses stronger collecting ability. The chemical adsorption of BHA occurs firmly on the surface of scheelite, the BHA calcium generates after interacted with calcium ions.

Key words: scheelite; hydroxamic acid; flotation; mechanism

钨是具有重要战略意义的稀有金属, 是高科技领域中不可缺少的重要材料。我国探明钨可利用保有储量约占世界储量基础的 65.5%^[1-2]。自然界中已发现钨矿物 20 多种, 其中工业价值最大的是白钨矿和黑钨矿, 我国黑钨矿经过长时间的开采, 资源已渐近枯竭。因此, 充分利用白钨矿资源已显得尤为迫切^[3-4]。

浮选是回收白钨矿的高效手段, 其中浮选捕收剂最为关键^[5-6]。目前对白钨矿浮选捕收剂的研究主要集

中在以油酸、氧化石蜡皂等为代表的脂肪酸类捕收剂方面, 此类捕收剂选择性较差, 通常需对白钨粗精矿进行加温精选才能获得高品位钨精矿, 该工艺污染大、能耗高^[7-8]。羟肟酸类捕收剂以其高选择性备受关注, 但其在对白钨矿的浮选作用机理方面研究甚少^[9-15]。本文作者从白钨矿界面性质研究出发, 通过浮选试验、吸附量及动电位测试、作用模型的计算说明了羟肟酸与白钨矿的浮选作用机理。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2010CB735500); 广东省重大科技专项(2011A080403007)

收稿日期: 2013-03-18; **修订日期:** 2015-03-25

通信作者: 高玉德, 教授级高工; 电话: 13826287656, E-mail: Ydgao948@163.com

1 实验

1.1 矿物样品及试剂

制备白钨单矿物的原矿样为云南易钨 74~200 μm 粒级的螺旋选矿机粗精矿,经摇床重选、干式强磁选工艺选别后获得白钨矿单矿物。X 衍射分析及体视显微镜检测,单矿物中含有少量的黑钨矿和方铅矿,其纯度约为 99%(质量分数),X 衍射分析结果见图 1,多元素分析见表 1。在激光粒度分析仪下测定其粒度组成如图 2 所示,粒度主要分布在 10~100 μm 。

表 1 白钨矿单矿物多元素分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of pure scheelite (mass fraction, %)

WO ₃	Fe	Mn	Pb	S
80.2	0.023	0.030	0.028	0.0091

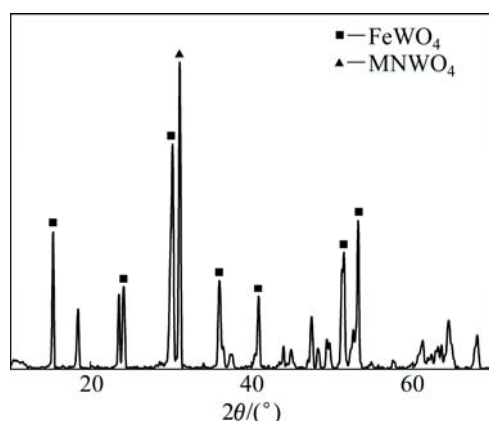


图 1 白钨矿单矿物 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of pure scheelite

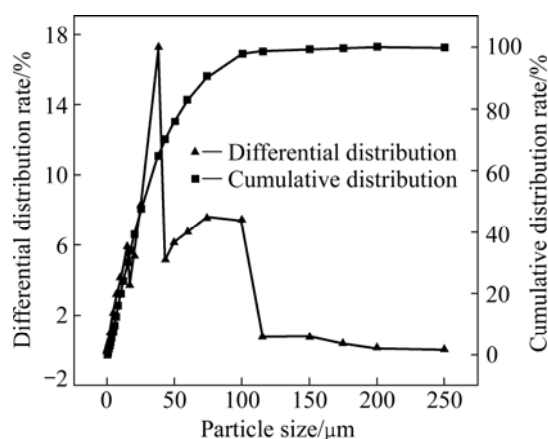
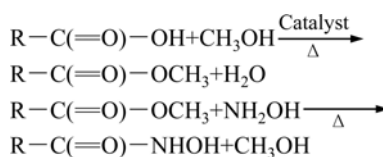


图 2 白钨矿单矿物粒度分布图

Fig. 2 Granularity distribution chart of pure scheelite

所用试剂是通过实验合成的,分别有苯甲羟肟酸(BHA)、环己甲基羟肟酸(CHA),其红外光谱图分别见图 3 所示,质量谱图如图 4 所示。



对叔丁基苯甲羟肟酸和辛基羟肟酸的合成步骤为:取对叔丁基苯甲酸或辛酸 18.00 g(0.10 mol),甲醇过量 4.5 倍,加入物质的量为酸的 15%的十二烷基苯磺酸(DBSA)催化剂。在回流条件下反应得到的产物经减压蒸去甲醇,至产物质量恒定且均一,取样用皂化-回滴法测酯化率。酯化产物进行羟肟酸化反应,反应条件为:固定羟肟化反应溶剂中水醇质量比为 5,按当量酯、盐酸羟胺、碱的摩尔比为 1:1.2:2.2,50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴搅拌反应 4 h。其中对叔丁基苯甲羟肟酸的合成总转化率为 82.83%、辛基羟肟酸为 87.12%。

苯甲羟肟酸、环己甲基羟肟酸和水杨羟肟酸的合成步骤如下:1) 酯化反应:醇酸比为 6,固体酸催化剂的质量为 18~24 g/mol 酸,反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$,酯化反应 5 h,2) 羟肟化最佳合成工艺:酯、盐酸羟胺、碱的摩尔比为 1:1.1:2.2,溶剂水用量 450 mL/mol 酯,反应温度 50 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 3 h。3 种羟肟酸合成的总转化率均在 85%以上。

由图 3 可知,肟基的 C=O 伸缩振动均集中在 1600~1700 cm^{-1} , N—H 伸缩振动峰均集中在 3100~3300 cm^{-1} ,特征吸收十分明显。

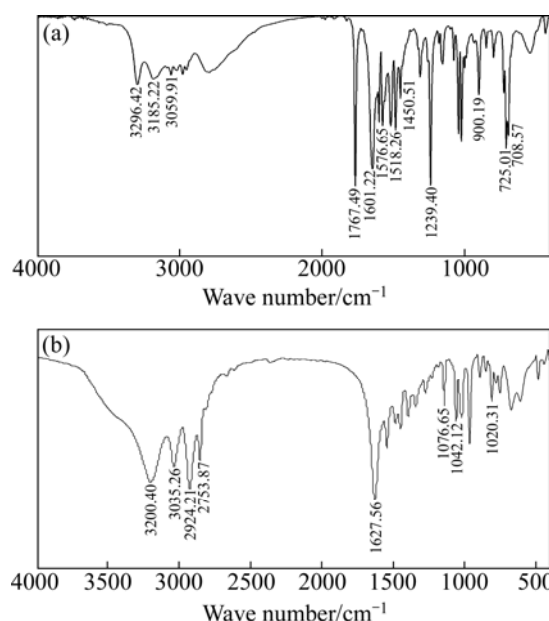


图 3 CHA 的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of BHA (a) and CHA (b)

1.2 实验方法

1.2.1 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验是在浮选槽容积为 40 mL 的 XFG-76 型挂槽式浮选机中进行, 转速为 2000 r/min, 浮选温度为 25 ℃ 左右。每次试验称取矿样 4g, 与预先配制好的 pH 调整剂溶液混合置于浮选槽内, 搅拌 1 min, 再加入捕收剂搅拌 3 min, 经 PHS-3C 型精密 pH 计测定 pH 值后, 开始浮选, 浮选时间为 4 min, 浮选过程采取手工刮泡, 浮选完成后将所得的泡沫产品烘干、称量, 计算产率, 取回收率等于产率。

1.2.2 吸附量测定

称取 1.0g 矿样倒入离心管中, 往离心管中加入 35 mL 蒸馏水, 在 78HW-3 恒温磁力搅拌器上搅拌 2 min, 用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值, 待 pH 值稳定后搅拌 2 min, 加入药剂搅拌 2 min 后, 将离心管置于 GL-20G-II 型冷冻离心机中高速离心, 离心后取离心管上清液进行紫外光谱测定, 对照捕收剂溶液的标准曲线得出离心管上清液的药剂浓度。药剂在矿物表面的吸附量可以按式(1)计算得出:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)V}{m} \quad (1)$$

式中: Γ 为药剂在矿物表面的吸附量, mol/g; c_0 为药剂与矿物作用前矿浆中药剂的初始浓度, mol/L; c 为药剂与矿物作用后矿浆中药剂的浓度, mol/L; V 为矿浆体积, L; m 为矿物质量, g。

1.2.3 Zeta 电位测定

将矿物通过玛瑙研磨钵磨细, 然后水析出粒径小于 2 μm 的矿物并烘干。每次称取矿样 30 mg 置于烧杯中, 加入 40 mL 蒸馏水, 按照与浮选试验相同的条件加药调浆, 用磁力搅拌器搅拌 5min 后取样在 ZetaPlus 型 Zeta 分析仪上进行矿物表面 ζ 电位测量。每个样品测量 3 次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 羟肟酸对白钨矿的捕收性能研究

控制羟肟酸用量为 150 mg/L, 考察 BHA 和 CHA 在不同 pH 下对白钨矿可浮性的影响, 结果如图 4 所示。

浮选实验结果表明, 在整个 pH 范围, CHA 对白钨矿的浮选回收率均高于 BHA 的, 当 pH 为 8~10 时, 白钨矿具有很好的可浮性; 且 pH=9 时, 达到最高回收率, 分别可以达到 79.35% 和 69.85%。

为了进一步研究 BHA 和 CHA 对白钨矿的浮选能力, 在 pH=9 时进行了捕收剂用量实验, 结果如图 5 所示。

结果显示, 羟肟酸用量逐渐增大时, 白钨矿的回收率逐渐增大, 当羟肟酸的质量浓度从 25 mg/L 增加到 350 mg/L 时, CHA 的回收率从 48.7% 增加到 93.25%, 而 BHA 的回收率只从 28.8% 增加到 85.4%, 并且在相同用量下, CHA 对白钨矿的浮选回收率均大于 BHA, 说明, CHA 对白钨矿的捕收能力更强。

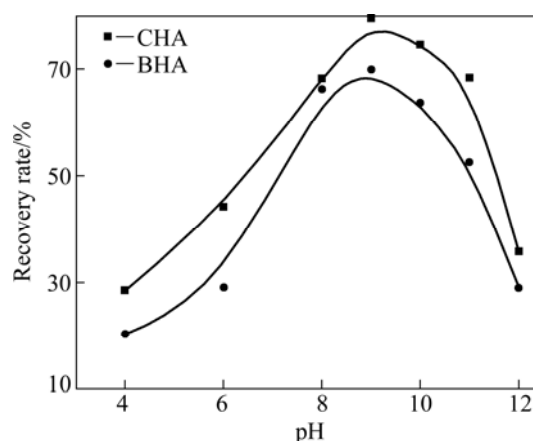


图4 矿浆 pH 对白钨矿可浮性的影响

Fig. 4 Effect of pulp pH on scheelite floatation

2.2 羟肟酸与白钨矿的作用机理

2.2.1 羟肟酸在白钨矿表面吸附量的测定

图 6 所示为羟肟酸在白钨矿表面的吸附与 pH 值和药剂用量的关系。从图 6 可以看出, 在整个实验 pH 范围, CHA 在白钨矿表面的吸附量均大于 BHA 的, 且在 pH=9 时达到最大, 为 0.524 mg/g, 而 BHA 对白

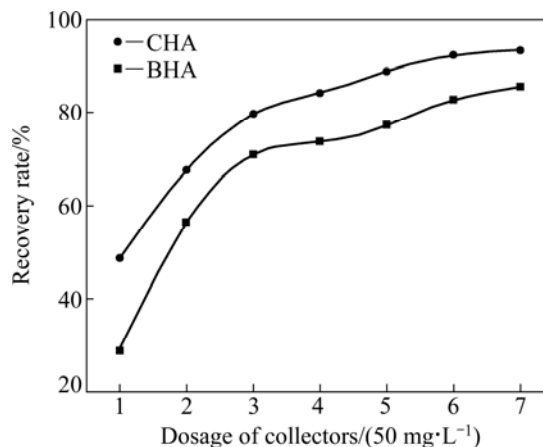


图5 羟肟酸用量对白钨矿可浮性的影响

Fig. 5 Effect of dosage of hydroxamic acid on scheelite floatation

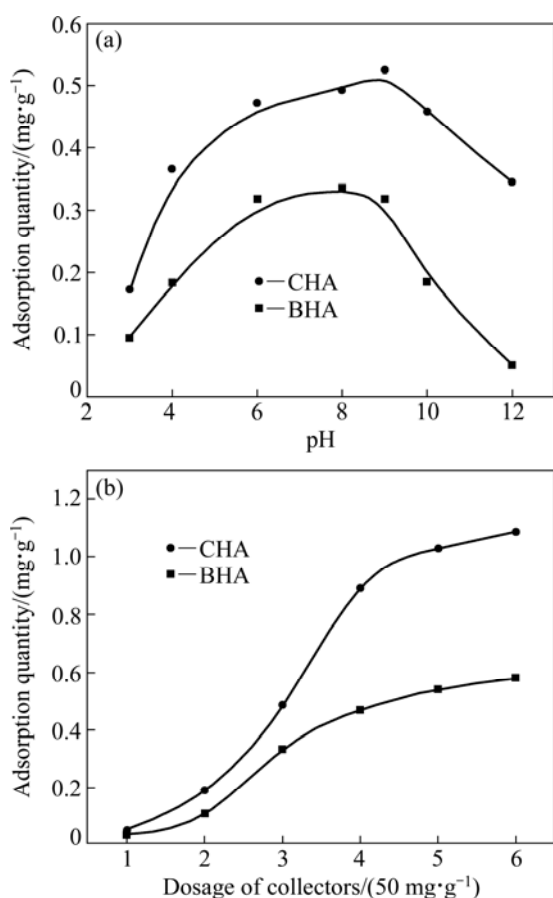


图6 羟肟酸在白钨矿表面的吸附与药剂用量的关系

Fig. 6 Relationships among adsorption of hydroxamic acid on scheelite surface and pH (a) and reagent dosage (b)

钨矿的吸附量在 pH=8 时达到最大, 只有 0.318 mg/g, CHA 和 BHA 对白钨矿吸附量的最佳 pH 范围与浮选实验的结果基本一致(见图 6(a)).

随着捕收剂初始浓度的增加, BHA 和 CHA 对白钨矿的吸附量均逐渐增大, 但 CHA 增加的更快, 增幅更高, 在初始浓度为 300 mg/L 时, CHA 对白钨矿的吸附量可以达到 1.087 mg/g, 而 BHA 只有 0.581 mg/g(见图 6(b)).

2.2.2 羟肟酸与白钨矿作用的 Zeta 电位测试

在浮选体系中, 矿物表面电性的变化, 主要是由于矿物表面离子在水中与极性水分子相互作用, 发生溶解、解离或者吸附溶液中的某种离子所引起的。矿物表面与不同药剂作用时的吸附不同, 会引起矿物表面的电性差异。对吸附前后动电位的变化分析, 可以更好地理解捕收剂在矿物表面的吸附行为, 白钨矿表面的动电位以及 BHA 和 CHA 吸附之后的动电位变化如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 在整个实验 pH 范围内, 白钨

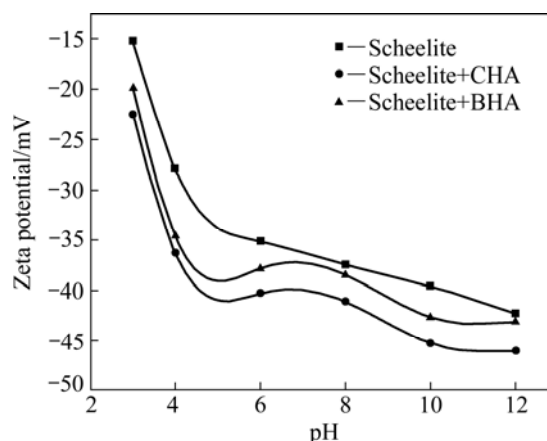


图7 羟肟酸与白钨矿作用前后的动电位

Fig. 7 Zeta potentiodynamic of acted by hydroxamic acid

矿在水溶液中均荷负电, 这是由于白钨矿表面的钙离子与钨酸根相比具有较大的水化能, 优先进入水溶液中, 而使白钨矿表面的钨酸根过剩, 显负电。加入捕收剂之后, 白钨矿表面的动电位均发生负移, 说明捕收剂在白钨矿表面发生了不同程度的吸附, CHA 的加入使白钨矿表面动电位向负移动的程度要大于 BHA 的, 说明 CHA 在白钨矿表面的吸附量更多, 更容易捕收白钨矿, 这与单矿物浮选实验和吸附量的测定结果是一致的。

2.2.3 羟肟酸与白钨矿金属离子作用模型

在对羟肟酸与白钨矿的捕收机理研究中, 通过模拟羟肟酸离子与白钨矿金属离子的螯合作用来解释。量子化学计算结果表明, 羟肟酸在碱性溶液中主要以 -2 价阴离子形式存在, 且两种构型的 -2 价阴离子形式相同, 分别模拟了 BHA 和 CHA 两种羟肟酸的 -2 价阴离子与 Ca²⁺ 的结合形式, 优化后的模型如图 8 所示, 其结合能如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 结合之后体系的总能量比未作用前各自的羟肟酸能量更负, 说明这种结合比较稳定, BHA 和 CHA 与 Ca²⁺ 作用的结合能为负, 说明作用可以很容易的进行, 且 CHA 与 Ca²⁺ 的结合能更负, 说明它更容易与 Ca²⁺ 作用, 也就是具有更强的捕收白钨矿的能力。

2.2.4 BHA 与白钨矿作用的红外光谱分析

白钨矿与 BHA 作用前后的红外光谱图如图 9 所示, 在 3462.00 cm⁻¹ 的 1638.06 cm⁻¹ 出现两个明显的吸收峰, 3462.00 cm⁻¹ 为 N—H 和 O—H 伸缩振动峰相互叠加的效果, 1638.06 cm⁻¹ 为 HC=N 伸缩振动峰

位或 C=O 伸缩振动峰。白钨矿与 BHA 作用的红外光谱分析表明 BHA 在白钨矿表面发生牢固的化学吸附，与钙离子作用生成了苯甲羟肟酸钙盐。

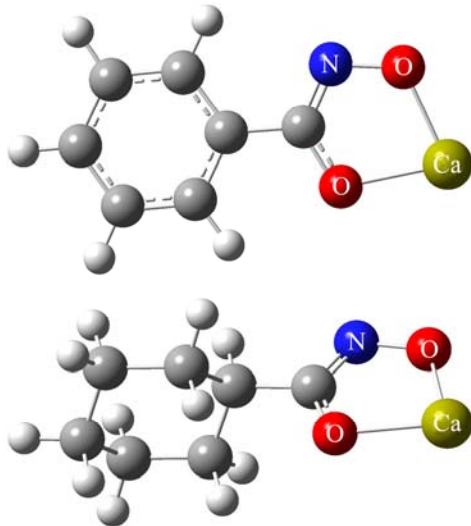


图 8 羟肟酸-2 价阴离子与 Ca^{2+} 的结合模型

Fig. 8 Binding model of -2 anion of hydroxamic acid and Ca^{2+}

表 2 羟肟酸-2 价阴离子与 Ca^{2+} 作用体系的总能量和结合能

Table 2 Total energy and binding energy of system acted by -2 anion of hydroxamic acid and Ca^{2+}

Hydroxamic acid	Total energy/a.u.	Binding energy/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
BHA	-1152.82032	-226.088
CHA	-1156.47792	-327.280

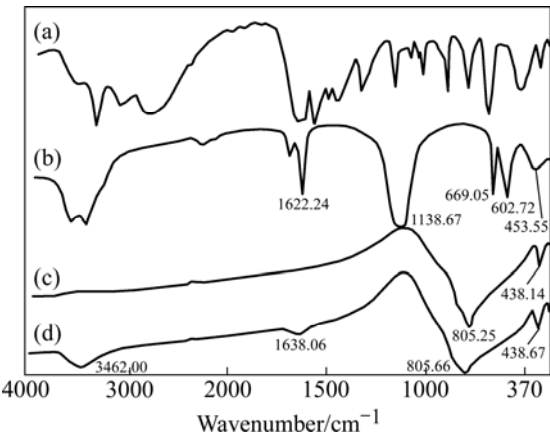


图 9 白钨矿与 BHA 作用的红外光谱图

Fig. 9 Infrared spectra of scheelite interaction with BHA: (a) BHA; (b) Calcium on scheelite interacted with BHA; (c) Scheelite; (d) Scheelite interacted with BHA

3 结论

- 1) 当 pH 为 8~10 时，白钨矿具有很好的可浮性，且在 pH=9 时达到最高回收率，CHA 对白钨矿的捕收能力优于 BHA 的。
- 2) 在整个实验 pH 范围，CHA 在白钨矿表面的吸附量均大于 BHA 的，且 CHA 的加入使白钨矿表面动电位向负移动的程度要大于 BHA 的，说明 CHA 在白钨矿表面的吸附量更多，更容易捕收白钨矿，这与单矿物浮选实验和吸附量的测定结果是一致的。
- 3) 两种羟肟酸-2 价阴离子与 Ca^{2+} 作用的体系总能量和结合能计算表明，两者结合均比较稳定且很容易进行，其中 CHA 更容易与 Ca^{2+} 作用，对白钨矿有更强的捕收能力。
- 4) 白钨矿与 BHA 作用的红外光谱分析表明 BHA 在白钨矿表面发生牢固的化学吸附，与 Ca^{2+} 作用生成了苯甲羟肟酸钙盐。

REFERENCES

[1] 杨帆, 杨耀辉, 刘红尾, 孙伟. 新型季铵盐捕收剂对白钨矿和方解石的常温浮选分离[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1448-1454.
YANG Fan, YANG Yao-hui, LIU Hong-wei, SUN Wei. Flotation separation of scheelite and calcite at ambient temperature using new quaternary ammonium salt as collector[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1448-1454.

[2] 田学达, 张小云, 王淀佐, 李隆峰. 高碱度矿浆中含钙矿物的可浮性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 178-181.
TIAN Xue-da, ZHANG Xiao-yun, WANG Dian-zuo, LI Long-feng. Floatability of calcium minerals in higher alkalinity pulp[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(2): 178-181.

[3] 胡岳华, 王淀佐. 盐类矿物的溶解、表面性质变化与浮选分离控制设计[J]. 中南大学学报(自然科学版), 1992, 23(3): 273-279.
HU Yue-hua, WANG Dian-zuo. Dissolution, surface property of salt-type minerals and design of schemes of flotation separation[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 1992, 23(3): 273-279.

[4] 胡红喜, 周晓彤, 邱显扬, 何晓娟. 白钨矿浮选药剂及其应用[J]. 中国钨业, 2010, 4: 56-61.
HU Hong-xi, ZHOU Xiao-tong, QIU Xian-yang, HE Xiao-juan. Flotation reagents of scheelite and their applications[J]. China Molybdenum Industry, 2010, 4: 56-61.

[5] ZHEN Z. Comparative study of hydrogen adsorption on carbon

- and BN nanotubes[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13363–13369.
- [6] WU X J, ZENG X C. Adsorption of transition-metal atoms on boron nitride nanotube: A density-functional study[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 125: 44–71.
- [7] 黄光耀, 冯其明, 欧乐明, 卢毅屏, 张国范. 利用微泡浮选柱从浮选尾矿中回收微细粒级白钨矿[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2009, 40(2): 263–267.
- HUANG Guang-yao, FENG Qi-ming, OU Le-ming, LU Yi-ping, ZHANG Guo-fan. Recovery of fine scheelites from flotation tailings by flotation column[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2009, 40(2): 263–267.
- [8] 刘文刚, 魏德洲, 周东琴, 朱一民, 贾春云. 螯合捕收剂在浮选中的应用[J]. *国外金属矿选矿*, 2006, 43(7): 4–8.
- LIU Wen-gang, WEI De-zhou, ZHOU Dong-qing, ZHU Yi-min, JIA Chun-yun. An application of chelating agents as collectors in flotation processing[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2006, 43(7): 4–8.
- [9] LIU Q, WANNAS D, PENG Y J. Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation[J]. *Int J Miner Process*, 2006, 80(2/4): 244–254.
- [10] 吴荣庆, 张燕如. 关于对钨矿行业实行宏观调控的政策建议[J]. *中国钨业*, 2006, 21(6): 5–9.
- WU Rong-qing, ZHANG Yan-ru. On macroscopic control to China's tungsten industry[J]. *China Tungsten Industry*, 2006, 21(6): 5–9.
- [11] PZAITSEV V, IVANOV I M, KALESH N K. Scientific foundations of a new extraction technology for the processing of tungsten containing solutions[C]//*Proceedings of the Second International Conference on Hydrometallurgy (ICHM)*. Changsha: International Academic Publishers, 1992: 768–772.
- [12] 王 军. 结构化学[J]. 北京: 科学出版社, 2008: 136–152.
- WANG Jun. *Structure chemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2008: 136–152.
- [13] 翟幕衡, 魏先文, 查先庆. 配位化学[M]. 合肥: 安徽人民出版社, 2007: 168–195.
- ZHAI Mu-heng, WEI Xian-wen, ZHA Xian-qing. *Coordination chemistry*[M]. Hefei: Anhui People Press, 2007: 168–195.
- [14] 邓传宏, 马军二, 张国范, 冯其民, 朱陌戈. 水玻璃在钛铁矿浮选中的作用[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(3): 551–556.
- DENG Chuan-hong, MA Jun-er, ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, ZHU Yang-ge. Effect of water glass on floatation of ilmenite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(3): 551–556.
- [15] 黄建平, 钟 宏, 邱显扬, 王 帅, 赵 刚, 高玉德, 戴子林, 刘广义. 环己甲基羟肟酸对黑钨矿的浮选行为与吸附机理[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 2033–2039.
- HUANG Jian-ping, ZHONG Hong, QIU Xian-yang, WANG Shuai, ZHAO Gang, GAO Yu-de, DAI Zi-lin, LIU Guang-yi. Flotation behavior and adsorption mechanism of cyclohexyl hydroxamic acid to wolframite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 2033–2039.

(编辑 李艳红)