第 30 卷第 11 期 中国有色金属学报 2020 年 11 月
Volume 30 Number 11 The Chinese Journal of Nonferrous Metals November 2020
DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37599

新型醚酸捕收剂 CY-1 对绿泥石的浮选作用机理及在铁矿反浮选中的应用

陈 雯，许海峰，周瑜林

(长沙矿冶研究院有限责任公司，长沙 410012)

摘 要：首次确定太钢袁家村铁矿中绿泥石的类型和化学式，针对该绿泥石中金属离子种类和含量及其碎解暴露面特点，设计并合成出新型醚酸捕收剂 CY-1。通过绿泥石、赤铁矿单矿物浮选试验、微细粒富绿泥石赤磁混合铁矿实际入浮矿石浮选试验、FT-IR 光谱分析、Zeta 电位测试、吸附量试验、DFT 计算和 XPS 分析研究 CY-1 对绿泥石矿物的浮选性能及作用机理。单矿物浮选试验结果表明，捕收剂 CY-1 对绿泥石的捕收能力显著强于 NaOL 的。碱性条件下反浮选袁家村微细粒赤磁混合铁矿时与使用 NaOL 捕收剂相比较：30 ℃时，CY-1 所取得的粗精矿中铁品位和回收率分别提高 2.27%和 1.22%；20 ℃时，CY-1 所取得的粗精矿中铁品位和回收率分别提高 11.11%和 11.84%。DFT 计算表明，CY-1 分子的羧基 O 是作用于矿物的主要位点，亲固基中的其他 O 也是活性供电子中心。CY-1 浮选绿泥石的作用机理研究表明，分子中特有的“冠醚”结构使 CY-1 与绿泥石表面的 Mg 和 Al 产生化学键合反应，提高捕收剂对绿泥石的浮选捕收能力。

关键词：CY-1；绿泥石；反浮选；浮选机理

文章编号：1004-0609(2020)-11-2714-12 **中图分类号**：TD951 **文献标志码**：A

绿泥石是一族结构复杂、化学成分多变的硅酸盐矿物，主要由硅氧铝镁铁等元素组成，常作为脉石矿物广泛分布于多种矿物中，如硫化铜镍矿[1]等。绿泥石本身具有一定的天然可浮性，此外，溶液中存在的溶出金属离子或添加的活化剂会活化绿泥石，因此，在硫化铜镍矿的浮选过程中绿泥石容易上浮进入精矿，增加精矿中的 MgO 含量，给下游冶炼加工带来严重问题。

绿泥石也常见于铁矿的分选[2−3]。绿泥石的比磁化系数与弱磁性的赤铁矿等矿物非常接近，常富集于强磁选后的铁精矿中；赤铁矿与绿泥石难以浮选分离，不仅在于绿泥石本身的可浮性，更重要的是赤铁矿和绿泥石的结构中都具有铁离子，对浮选药剂具有相似的吸附行为，导致药剂选择性差，浮选分离困难；再者，绿泥石性脆，易过粉碎，磨矿中产生的大量矿泥会对铁矿物产生罩盖作用，严重干扰铁矿物的浮选[4]。据文献[5−6]报道，常规脂肪酸捕收剂难以有效浮选分离赤铁矿和绿泥石。因此，研究高效分离赤铁矿和绿泥石的捕收剂十分重要，是从含绿泥石铁矿中获取高品质铁精矿的关键[7−9]。

本文在研究袁家村铁矿中绿泥石晶体结构的基础上开发出一种新型醚酸捕收剂 CY-1，捕收剂结构中的羧基氧原子、酯基氧原子和醚基氧原子排列成类似于冠醚的结构，不仅对活化的硅氧四面体有较强作用，还对绿泥石晶体中含量较多的 Mg、Al 原子具有靶向吸附作用。通过单矿物浮选试验和实际矿物浮选试验对比研究了 CY-1 和油酸钠(NaOL)对绿泥石和赤铁矿的分离效果，并通过密度泛函理论(DFT)计算、红外光谱(FT-IR)分析、Zeta 电位测试、吸附量试验和光电子能谱(XPS)测试等方法研究了 CY-1 在绿泥石矿物表面的吸附机理。

1 实验

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠(分析纯)，光华科技股份有限公司生产；盐酸(36%~38%)，株洲市星空化玻有限责任公司生产；硝酸(分析纯)、油酸钠(NaOL，分析纯)，天津市大茂化学试剂厂生产；氯化钙(分析纯)、氧化钙(分析纯)，

基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目(51604040)
收稿日期：2019-07-26；**修订日期**：2020-09-17
通信作者：许海峰，高级工程师，博士；电话：0731-88657432；E-mail：xuhaifeng0425@126.com
周瑜林，高级工程师，博士；电话：0731-88657432；E-mail：1258989413@qq.com

天津市富宇精细化工有限公司生产；玉米淀粉(SD，化学纯)，国药集团化学试剂有限公司生产；CY-1 为实验室自制。

FA1042B 型电子分析天平；XFGII−5−35 型挂槽浮选机；XFD−63 型单槽式浮选机；SHA-C 型恒温振荡器；D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪；UV-3000PC 型紫外可见分光光度计；Nicolet-AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片)；ZetaPALS 型 Zeta 电位分析仪；ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪；D8−ADVANCE 型电子探针。

1.2　矿样

1.2.1　单矿物矿样

试验用赤铁矿取自太钢集团袁家村铁矿矿区。人工选取晶形较好的粗粒赤铁矿，经对辊、瓷球磨、筛分获得 19 μm 至 75 μm 粒级作为试验用矿样，X 射线衍射分析表明所制得的矿样为高纯度赤铁矿，仅含有痕量的钛铁矿。

试验用绿泥石为袁家村铁矿石中具有代表性的绿泥石矿物。人工选取富含绿泥石矿块，经过颚破、对辊、瓷球磨和筛分，取粒径＜30 μm 矿物在 4000 Gs 的场强下磁选，去除试样中的铁磁性矿物及铁污染杂质；然后将场强增至 8000 Gs，去除非磁性矿物，绿泥石在强磁精矿中富集，再以重选除杂。经过反复强磁选和重选，制得绿泥石单矿物，用蒸馏水清洗矿物表面，并置于真空干燥箱中(60 ℃)烘干。绿泥石单矿物化学组成分析结果列于表 1，电子探针微区成分分析结果列于表 2。

结合表 1 和表 2 数据，以 $\omega(CaO+K_2O+Na_2O)>0.5\%$为标准剔除被混染的绿泥石[10]，电子探针不能检

表 1　绿泥石化学组成分析结果

Table 1　Chemical component analysis results of chlorite (mass fraction, %)

FeO	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	H_2O	Total
25.59	1.72	27.49	0.37	18.53	0.63	13.70	0.12	0.02	0.08	11.75	100.00

表 2　绿泥石电子探针微区成分分析结果

Table 2　Electron probe microarea components analysis results of chlorite

Serial No.	Mass fraction/%									
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	Total
1	24.245	0.065	22.899	32.050	0.029	12.037	0.057	0.006	0.000	91.388
2	27.659	0.066	19.920	29.144	0.071	13.771	0.040	0.000	0.019	90.690
3	23.257	0.075	21.026	31.674	0.277	11.591	0.039	0.032	0.049	88.020
4	28.748	0.082	20.089	30.378	0.056	12.925	0.049	0.017	0.012	92.356
5	29.315	0.041	21.048	29.803	0.046	11.292	0.066	0.002	0.005	91.618
6	25.154	0.075	20.403	29.512	0.094	10.958	0.032	0.001	0.012	86.241
7	27.532	0.079	23.820	28.257	0.042	11.756	0.002	0.012	0.011	91.511
8	22.185	0.067	20.132	27.958	0.096	8.738	0.060	0.005	0.014	79.255
9	24.025	0.069	21.917	30.038	0.246	11.910	0.044	0.035	0.031	87.315
10	25.773	0.059	20.119	27.801	0.204	9.987	0.055	0.025	0.039	84.062
11	29.043	0.072	19.468	29.523	0.086	12.359	0.016	0.010	0.007	90.584
12	23.887	0.087	22.311	30.540	0.147	11.428	0.024	0.009	0.028	88.461
13	27.542	0.064	21.144	28.498	0.071	10.639	0.072	0.006	0.007	88.043
14	29.560	0.076	20.082	27.027	0.016	13.865	0.068	0.004	0.000	90.698
15	22.641	0.040	19.246	26.686	0.191	10.869	0.028	0.061	0.034	79.796
16	20.805	0.052	19.408	29.043	0.068	8.054	0.080	0.014	0.006	77.530
17	26.249	0.072	22.954	27.094	0.112	14.093	0.008	0.017	0.013	90.612
18	27.505	0.076	23.096	28.633	0.031	12.603	0.063	0.000	0.003	92.010
19	28.396	0.060	19.280	27.694	0.058	13.189	0.060	0.000	0.012	88.749
20	25.967	0.077	20.998	30.263	0.144	12.053	0.018	0.027	0.026	89.573
Mean	25.974	0.068	20.968	29.031	0.104	11.706	0.044	0.014	0.016	87.926

测的 Fe^{3+}含量由电价差值法计算，以 14 个氧原子为标准计算出[11]本次试验所用绿泥石的化学式为：$(Mg_{2.15},Fe^{2+}_{2.23},Ca_{0.07},Mn_{0.01},K_{0.01})_{4.47}Al_{1.15}[Al_{1.15}Fe^{3+}_{0.14}(Si_{2.89}Ti_{0.03}O_{10})](OH)_8$，其 XRD 谱见图 1。

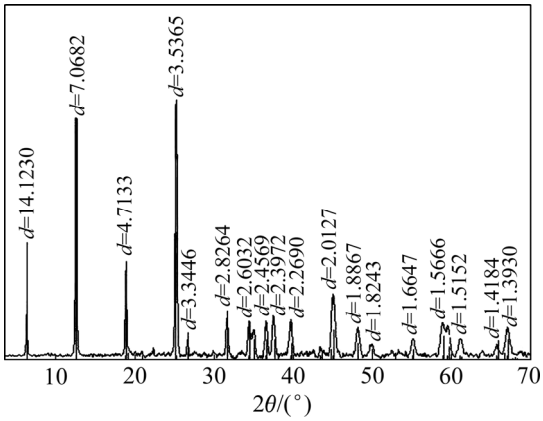

图 1 绿泥石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of chlorite

从图 1 可以看出，本文研究采用的绿泥石为斜绿泥石，图 1 中除了绿泥石的衍射峰外，仅出现微弱的石英衍射峰。

1.2.2 实际入浮铁矿石矿样

实际入浮铁矿石矿样来自袁家村铁矿浮选给矿现场，是一种微细粒、富含绿泥石的赤磁混合矿，主要矿物组成及含量见表 3。由表 3 可知，入浮给矿中铁矿物主要是赤铁矿和磁铁矿，占矿物组成含量的 57.1%，脉石矿物主要是石英和绿泥石，二者合计含量为 37.9%。

1.3 试验方法

1.3.1 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验在 40 mL 的 XFG 型浮选机中进行，主轴转速设为 1900 r/min。每次试验准确称取 3 g 矿物(绿泥石或赤铁矿)放入 40 mL 浮选槽中，按照 pH 调整剂、抑制剂、活化剂和捕收剂的顺序添加药剂，并在室温 25 ℃的条件下进行试验。浮选完成后的泡沫产品和槽底产品分别过滤、干燥和称量，计算浮选回收率。浮选流程图见图 2(a)所示。

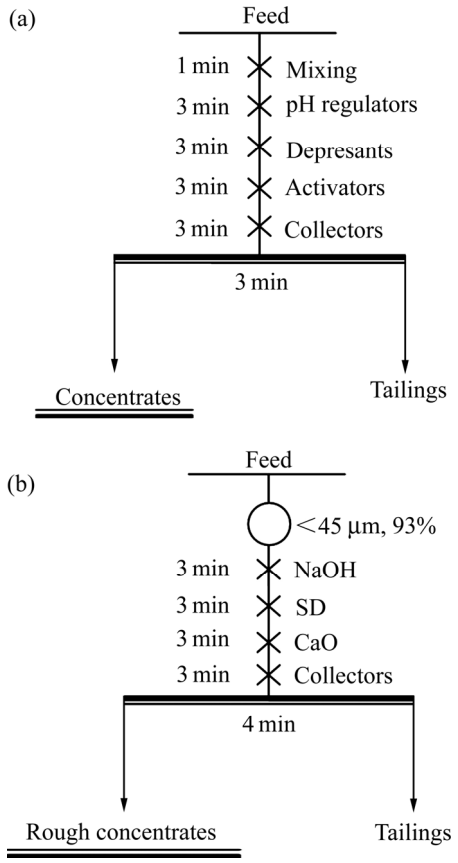

图 2 单矿物和实际入浮矿石的浮选流程图

Fig. 2 Flowsheets of flotation experiments of single mineral (a) and actual ores (b)

1.3.2 实际入浮矿石浮选试验

实际入浮矿石浮选试验使用 0.25L XFG 型单槽浮选机，主轴转速设为 1990 r/min。每次试验矿样为 200 g，按照 pH 调整剂、抑制剂、活化剂和捕收剂的顺序添加药剂，在室温 30 ℃或 20 ℃的条件下进行一次粗选试验，浮选试验流程图如图 2(b)所示。

1.3.3 FT-IR 测试

绿泥石单矿物研磨至粒径<5 μm，置于盛有蒸馏水的锥形瓶中，用 1 mol/L 的盐酸溶液或氢氧化钠溶液调整溶液的 pH 值至 10，加入初始浓度为 1000 mg/L 的捕收剂 NaOL 或 CY-1，25 ℃下振荡 30 min，过滤，滤饼用该 pH 值蒸馏水洗涤 3 次，置于 35 ℃真空干燥

表 3 入浮矿石主要矿物含量分析

Table 3 Analysis of main mineral contents in floating ores (mass fraction, %)

Magnetite	Half-pscudomoroph hematite	Martite	Limonite	Quartz	Chlorite	Calcite dolomite	Actinolite tremolite	Others	Total
15.1	13.4	28.6	1.2	23.1	14.8	2.3	1.2	0.3	100.00

箱中干燥 24 h，用 KBr 压片法测量 400~4000 cm^{-1} 范围内的 FT-IR 光谱图。

1.3.4　Zeta 电位测定

每次试验称取 50 mg 绿泥石单矿物(粒径＜5 μm)，加入蒸馏水，室温下搅拌 5 min 后，用硝酸或氢氧化钠溶液调节悬浊液 pH 值，然后添加初始浓度为 100 mg/L 的捕收剂并搅拌 5 min，取上层悬浮液注入样品池，在 ZetaPALS 型 Zeta 分析仪上进行矿物表面 Zeta 电位测量，每个样品独立测量 5 次，取平均值。

1.3.5　吸附试验

每次试验准确称取 0.5 g 矿样，按顺序依次加入蒸馏水和所需药剂(捕收剂初始浓度为 100 mg/L，每种药剂的搅拌时间为 3 min)，配制成 100 mL 矿浆溶液置于 250 mL 锥形瓶中，室温下搅拌 2 h，确保药剂吸附达到平衡。取上层液体在高速离心机中离心处理，离心所得的清液采用紫外分光光度计在最大吸收波长 238 nm(CY-1)或 233 nm(NaOL)处进行吸光度测量，对照 CY-1 和 NaOL 的吸光度−质量浓度标准曲线分别计算捕收剂的残余浓度，计算捕收剂在绿泥石表面的吸附率。

1.3.6　XPS 测定

在 100 mL 锥形瓶中加入 1 g 左右矿样和 50 mL 蒸馏水，调整矿浆 pH 值后加入初始浓度为 20 mg/L 的 SD 抑制剂和 100mg/L 的捕收剂溶液。将锥形瓶封好后置于 25 ℃恒温摇床中进行振荡，转速为 120 r/min。经 2 h 吸附平衡后，取出锥形瓶，将矿浆过滤，滤饼用该 pH 值蒸馏水溶液洗涤 3 次，真空干燥后进行 XPS 检测。

1.3.7　捕收剂的量子化学计算

用 Chemoffice2010 软件建立捕收剂分子的结构简式，利用 Gaussian 09W 软件包中 MOPAC 下的 PM3 方法进行分子几何构型的优化，在 B3LYP/6-31G(d)水平下对优化后的捕收剂分子构型进行量子化学计算。

2　结果与讨论

2.1　绿泥石晶体结构分析及捕收剂分子结构设计

绿泥石晶体的层间域被带有正电荷的[Mg—OH_6]八面体片所充填，形成 TOTO'型的结构，晶体结构如图 3 所示。

Mg^{2+}和 Fe^{3+}以类质同像的形式存在于绿泥石的八面体片中，形成“似水镁石层”，在“似水镁石层”

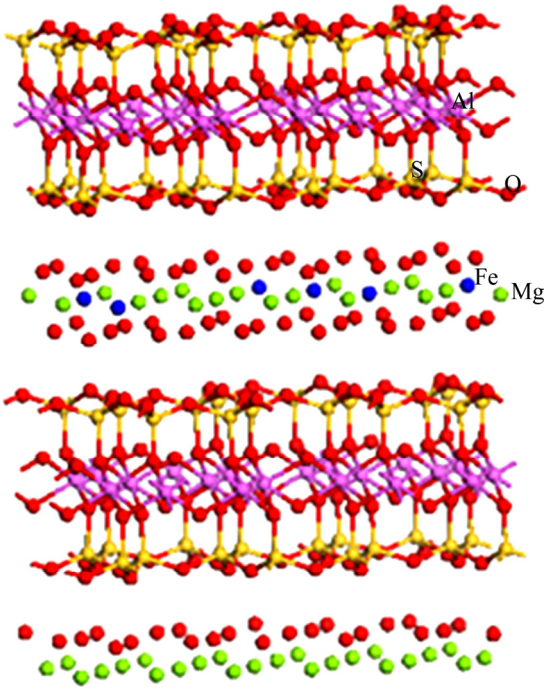

图 3　理想绿泥石的晶体结构

Table 3　Crystal structure of ideal chlorite

中约有 1/3 的 Mg^{2+}被 Al^{3+} 所替换，产生 1 个带正电的$[Mg_2Al(OH)_2]^+$层[12]，该层被上下两层硅氧四面体包夹着构成了复式硅氧层的晶体结构。在外力作用下，绿泥石主要沿{001}面断裂，{010}面和{100}面也是常见的断裂面，其中{001}面被称作层面，也称底面，由类质同像替换或补偿性阳离子的溶解引起层面带永久负电荷，与介质的 pH 值无关[13]；{010}面和{100}面被称作端面，由表面组分的选择性解离引起的端面带电，其荷电性质受零电点(pH_{pzc})的影响，当矿浆 pH＜pH_{pzc} 时，其端面荷正电，当矿浆 pH＞pH_{pzc} 时，端面荷负电[14]。绿泥石断裂时，一般沿层面发生断裂，断裂的是氢键，暴露出较多的 Mg—O 键，在矿浆体系中，会溶出部分 Mg^{2+}，只有少量的端面存在断裂的 Al—O 键和 Si—O 键，因此溶出的 Al^{3+}数量少，这些金属离子进入层间与上下 2 个硅氧四面体的尖氧成键，使矿物表面具有交错带电的碎面，具有较多的阳离子活性中心[9, 15]。

为了提高浮选分离赤铁矿和绿泥石的效率，需要捕收剂不仅对活化的硅氧四面体有较强的捕获能力，还需对绿泥石中的 Mg、Al 元素有靶向作用。为此，设计新型捕收剂 CY-1，该捕收剂为新型醚酸类捕收剂，与绿泥石作用时，除了羧基起作用外，分子中存在的酯基 O 和醚基 O 可提供电子给 Mg 和 Al 的空轨

道，增大对绿泥石的捕收能力和选择性。同时，CY-1 比传统药剂具有更多的极性键，拥有更强的溶解分散能力和良好的低温适应性。

2.2 单矿物浮选试验

2.2.1 矿浆 pH 值的影响

固定捕收剂的用量为 50 mg/L，分别采用 CY-1 和 NaOL 为捕收剂，矿浆 pH 值与绿泥石和赤铁矿可浮性的关系如图 4 所示。

由图 4 可知，无淀粉抑制剂和 $CaCl_2$ 活化剂条件下，在矿浆 pH 值 4~9 的区间范围内，赤铁矿浮选回收率最高，强酸、强碱性条件下赤铁矿浮选回收率都较低。绿泥石的浮选回收率受矿浆 pH 值影响大[16]。在捕收剂 NaOL 或 CY-1 作用下，绿泥石的浮选回收率均随着矿浆 pH 值的升高而逐渐增大；在矿浆 pH 值 7~12 的区间内，以 CY-1 作捕收剂时绿泥石的浮选回收率高于以油酸钠作捕收剂时的浮选回收率；矿浆 pH ＞10 时，绿泥石的浮选回收率大于赤铁矿的浮选回收率，可以实现抑制赤铁矿而浮选绿泥石的反浮选工艺。图 4 表明，在碱性矿浆条件下，CY-1 对绿泥石的捕收能力强于 NaOL，这可能是因为 CY-1 分子的亲固基中存在多种 O，能与绿泥石表面的金属离子发生作用，强化了捕收剂在绿泥石矿物表面的吸附。

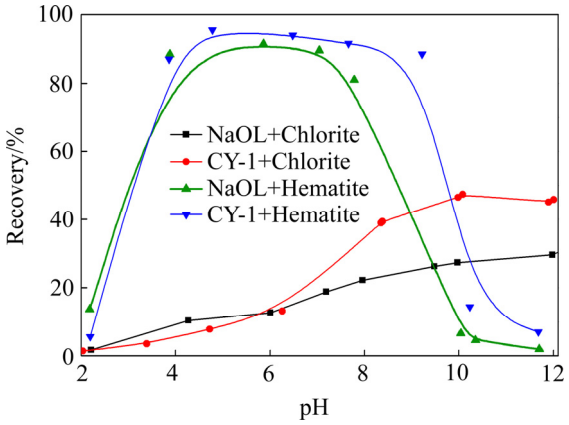

图 4 无 SD 抑制剂和 $CaCl_2$ 活化剂条件下，pH 值对绿泥石和赤铁矿浮选回收率的影响(c(NaOL, CY-1)=50 mg/L)

Fig. 4 Effect of pH values on flotation recoveries of chlorite and hematite in absence of SD and $CaCl_2$ (c(NaOL, CY-1)=50 mg/L)

2.2.2 捕收剂用量的影响

阴离子捕收剂分选硅酸盐矿物和铁矿物时大多需加入适当的活化剂和抑制剂，图 5 所示为在抑制剂 SD 和活化剂 $CaCl_2$ 存在的条件下捕收剂 CY-1 和 NaOL 的用量对绿泥石和赤铁矿可浮性的影响。

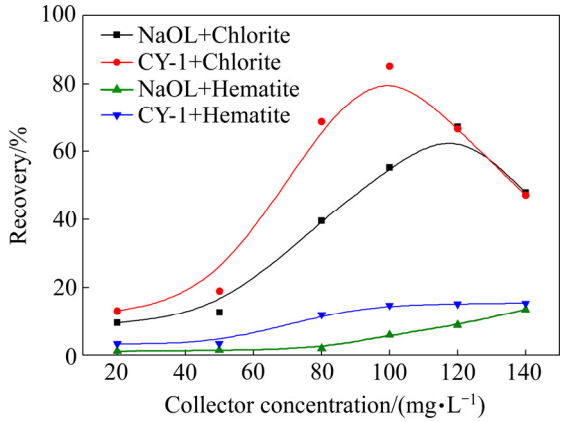

图 5 捕收剂用量对绿泥石和赤铁矿浮选回收率的影响(pH=10, $c(CaCl_2)$=100 mg/L, c(SD)=20 mg/L)

Fig. 5 Effect of collector concentration on flotation recovery of chlorite and hematite (pH=10, $c(CaCl_2)$=100 mg/L and c(SD)=20 mg/L)

从图 5 可知，被用量为 20 mg/L 的淀粉抑制后，再加入 100 mg/L 的 $CaCl_2$，在不同用量的捕收剂 NaOL 或 CY-1 作用下，赤铁矿浮选回收率均低于 15%；绿泥石的浮选回收率随着捕收剂用量增加而逐渐增大，当捕收剂 CY-1 用量为 100 mg/L 时，绿泥石的浮选回收率为 85%，但在相同用量的 NaOL 作用下，绿泥石的浮选回收率仅为 53%。图 5 表明，添加淀粉后，赤铁矿被强烈抑制，再添加 $CaCl_2$，绿泥石被有效活化，此时绿泥石与赤铁矿间的浮选回收率差异较大，可以实现二者的浮选分离。在相同抑制和活化的作用条件下，CY-1 对绿泥石的捕收能力显著强于 NaOL 的，进一步证实 CY-1 更容易与绿泥石表面活性位点作用。

2.3 FT-IR 光谱分析

绿泥石单矿物分别与捕收剂 CY-1 和 NaOL 作用前后的 FT-IR 光谱图如图 6 所示。由图 6 可知，与捕收剂 CY-1 作用后，在绿泥石矿物的表面观察到了—CH_3 和—CH_2—中饱和 C—H 键位于 2920.56 cm^{-1} 和 2850.08 cm^{-1} 左右的振动吸收峰，1471.03cm^{-1} 处的吸收峰是—CH_3 和—CH_2—的变形振动吸收峰，1574.77 cm^{-1} 和 1535.51 cm^{-1} 处出现了两个新吸收峰，这是在绿泥石表面形成了单齿和双齿两种构造的羧酸盐(—COO-M)的特征吸收峰[17]。NaOL 作用后的绿泥石矿物表面的 FT-IR 光谱图与 CY-1 作用后的相似，但相应特征吸收峰的强度显著减弱，表明 NaOL 在绿泥石表面的吸附比 CY-I 的弱，与前面的单矿物试验结果一致。

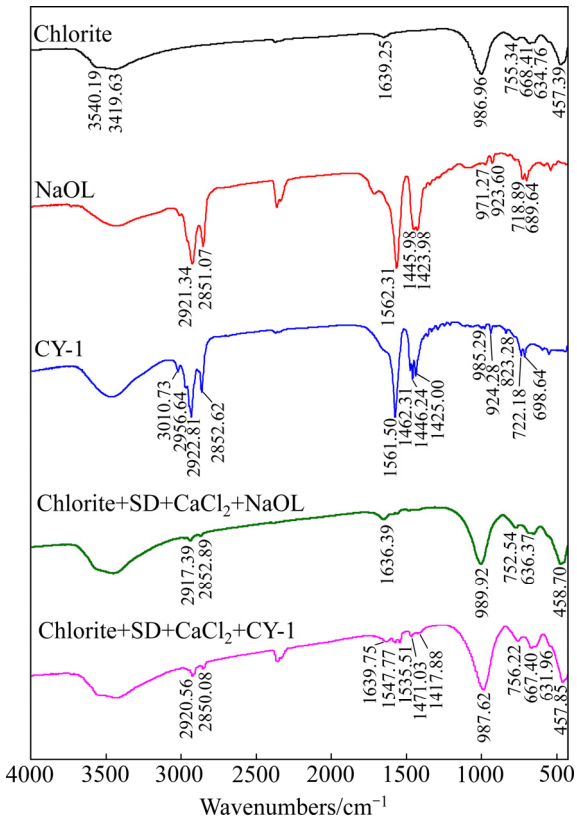

图 6　绿泥石分别与 CY-1 和 NaOL 作用前后的红外光谱

Fig. 6　IR spectra of chlorite before and after action with CY-1 and NaOL, respectively

2.4　Zeta 电位分析

矿物表面Zeta电位的变化可以间接反映矿物表面性质的变化[18−19]。添加捕收剂 CY-1 或 NaOL 前后赤铁矿和绿泥石表面 Zeta 电位随矿浆 pH 值的变化规律分别如图 7 所示。由图 7(a)可以看出，赤铁矿在蒸馏水中的零电点为 4.8，与文献值 5.0 接近[20]。加入捕收剂 CY-1 或 NaOL 后，在矿浆 pH<7 的区间内，赤铁矿的表面电负性显著增大，在 pH>7 的区间内，赤铁矿的表面电负性变化趋于平缓。从图 7(b)可知，绿泥石的零电点为 6.8，与文献值略有差异[21]，可能是由于绿泥石中所含金属离子种类和含量不同所致。加入捕收剂 CY-1 或 NaOL 后，绿泥石表面的 Zeta 电位都向负电位方向显著移动，零电点分别降低到 3.2 和 3.3，表明 CY-1 和 NaOL 解离出的阴离子吸附于绿泥石矿物的表面。从 Zeta 电位负移的幅度判断，捕收剂 CY-1 与绿泥石的相互作用强于 NaOL 与绿泥石的相互作用，这与前面的单矿物浮选试验结果一致。从图 7(c)可以看出，赤铁矿和绿泥石在矿浆 pH>9 时出现了较大的电性差异，有利于抑制赤铁矿浮选绿泥石的反浮选工艺流程，符合前面的单矿物浮选规律。

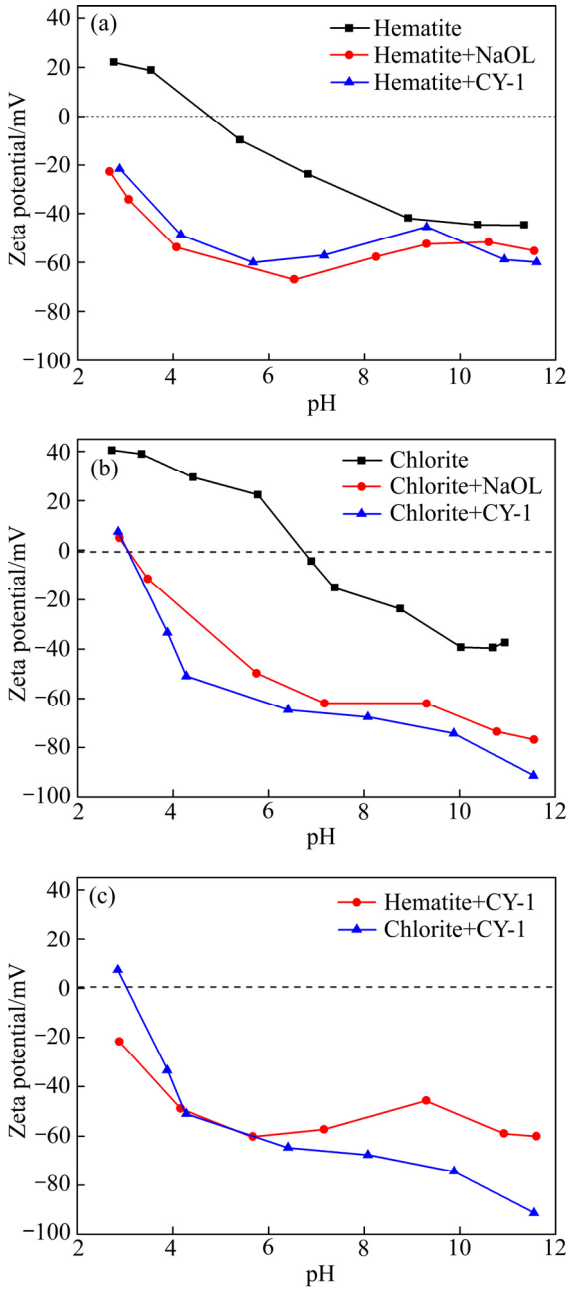

图 7　赤铁矿和绿泥石分别与 CY-1 或 NaOL 作用前后的 Zeta 电位图及 CY-1 对赤铁矿和绿泥石 Zeta 电位影响的对比图

Fig. 7　Zeta potential of hematite (a) and chlorite (b) in absence or presence of CY-1 and NaOL respectively, and comparison of effect of CY-1 on Zeta potential of hematite and chlorite (c)

2.5　吸附试验

捕收剂 CY-1 和 NaOL 在绿泥石表面的吸附率见表 4。由表 4 可知，在没有淀粉和 $CaCl_2$ 作用时，CY-1 和 NaOL 在绿泥石表面的吸附率分别为 24.6%和 6.2%，CY-1 比 NaOL 在绿泥石表面的吸附率高 18.4%；

添加抑制剂淀粉和活化剂 $CaCl_2$ 后，CY-1 和 NaOL 在绿泥石表面的吸附率分别上升到 45.3%和 18.0%，增加幅度分别为 20.7%和 11.8%。两种捕收剂在绿泥石表面的吸附率变化情况表明，添加抑制剂和活化剂，有助于捕收剂在绿泥石表面吸附，CY-1 比 NaOL 更容易吸附在绿泥石矿物的表面，CY-1 对绿泥石的捕收能力强于 NaOL 的，这与前面的浮选试验结果相吻合。

表 4 pH=10 时不同药剂制度下绿泥石表面的捕收剂吸附率

Table 4 Adsorption rate of collectors on chlorite surface at pH 10

Reagent	Adsorption rate/%
CY-1	24.6
SD+$CaCl_2$+CY-1	45.3
NaOL	6.2
SD+$CaCl_2$+NaOL	18.0

2.6 XPS 测试

绿泥石分别与 CY-1 和 NaOL 作用后，Mg、Al 和 Fe 的 2p 轨道结合能的变化见图 8~10。由图 8 可以看出，与 NaOL 作用后，绿泥石表面 Mg 的 2p 轨道的结合能向低能方向略有移动；而与新型捕收剂 CY-1 作用后，绿泥石表面 Mg 的 2p 轨道的结合能向低能方向显著移动，这表明 NaOL 与绿泥石表面的 Mg 作用弱，部分 Mg 的 2p 轨道结合能峰仍在原位，而绿泥石表面发生了由捕收剂 CY-1 向 Mg 空轨道转移电子的化学键合反应，Mg 被还原。

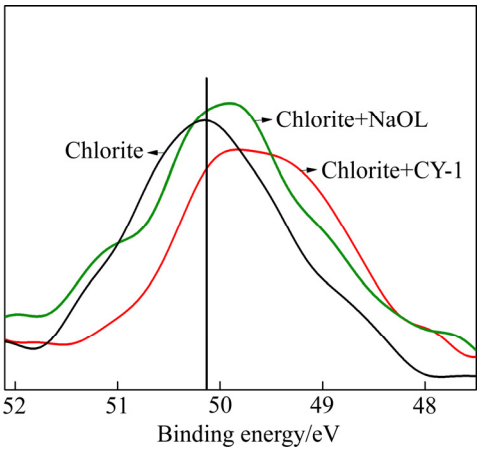

图 8 绿泥石与捕收剂 CY-1 或 NaOL 作用前后的 Mg 2p 光电子能谱

Fig. 8 XPS spectra of Mg 2p of chlorite before and after CY-1or NaOL treatment

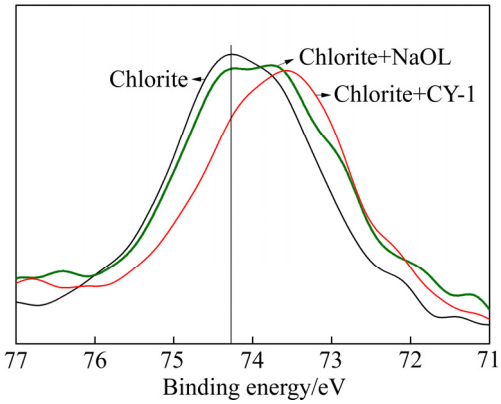

图 9 绿泥石与捕收剂 CY-1 或 NaOL 作用前后的 Al 2p 光电子能谱

Fig. 9 XPS spectra of Al 2p of chlorite before and after CY-1 or NaOL treatment

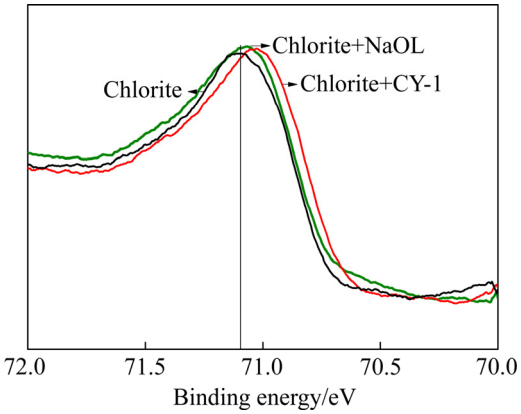

图 10 绿泥石与捕收剂 CY-1 或 NaOL 作用前后的 Fe 2p 光电子能谱

Fig. 10 XPS spectra of Fe 2p of chlorite before and after CY-1 or NaOL treatment

由图 9 可知，与 NaOL 作用后，绿泥石表面 Al 的 2p 轨道的结合能几乎没有变化；与 CY-1 作用后，绿泥石表面 Al 的 2p 轨道的结合能向低能方向移动明显，表明捕收剂 CY-1 向绿泥石表面的 Al 空轨道提供了电子，发生了化学键合作用，Al 的氧化态减弱，绿泥石表面的 Al 也是吸附捕收剂 CY-1 的活性位点。

由图 10 可知，加入抑制剂 SD 后，再与捕收剂 CY-1 或 NaOL 作用，绿泥石表面 Fe 的 2p 轨道的结合能变化很小。SD 是铁矿的高效抑制剂，其在抑制赤铁矿的同时，也能吸附在绿泥石表面的 Fe 上，阻碍了捕收剂 CY-1 或 NaOL 与绿泥石表面 Fe 位点的作用。

2.7 DFT 计算结果

捕收剂 CY-1 的亲固基结构如图 11 所示，部分原子的前线轨道系数及 Mulliken 电荷布居见表 5。

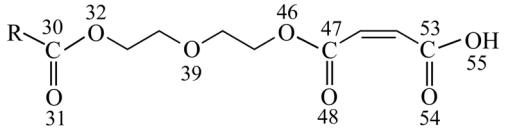

图 11　CY-1 的亲固基结构

Fig. 11　Solid ophilic structure of CY-1

表 5　CY-1 中部分原子的前线轨道系数及 Mulliken 电荷布居分析

Table 5　Frontier molecular orbital coefficients and Mulliken charges of selected atoms in CY-1

Atom	$2P_X$/ (kJ·mol^{-1})	$2P_Y$/ (kJ·mol^{-1})	$2P_Z$/ (kJ·mol^{-1})	Mulliken charges/electron
C30	−0.24	0.26	0.21	0.38
O31	0.11	0.24	−0.71	−0.33
O32	0.53	0.26	−0.71	−0.25
O39	−0.08	0.05	0	−0.22
O46	0	0	0	−0.25
C47	0.08	0.05	0	0.38
O48	0.08	0.29	−1.23	−0.32
C53	0.26	39.46	18.12	0.38
O54	−1364.39	−140.57	−484.77	−0.32
O55	1998.08	627.15	575.38	−0.12

Note: 1) All data refer to data in aqueous solution; 2) P_X, P_Y and P_Z refer to three degenerate orbits in P energy level.

从表 5 可以看出，捕收剂 CY-1 中负电荷主要分布在 O 上，因而 O 是 CY-1 的活性供电子中心。CY-1 分子的最高占据轨道(HOMO)能量为−1127.24 kJ/mol，主要由分子中 O54 和 O55 的 p 轨道组成，其他原子的贡献可以忽略，这说明当 CY-1 分子与矿物表面作用时，主要的作用点是 O54 和 O55。

由表 6 的对比结果可以看出：无论是在分子状态还是离子状态下，捕收剂 CY-1 的 ΔE 值($E_{LUMO}-E_{HOMO}$)均较油酸的小，表明与油酸相比，捕收剂 CY-1 的稳定性更低，反应活性更高，更易于和矿物作用，具有更强的捕收能力。捕收剂分子的偶极矩越大，表明捕收剂越容易通过范德华力吸附在矿物表面[22]。虽然 CY-1 在分子状态下偶极矩较油酸分子的略小，但阴离子 CY-1$^-$的偶极矩远大于 OL$^-$的偶极矩。捕收剂 CY-1 与绿泥石作用的最佳矿浆 pH 值为 10，此时捕收剂主要以阴离子形式存在，CY-1$^-$的大偶极矩值可以使其更容易吸附在矿物表面，因而其捕收能力更强。此外，无论是分子状态还是离子状态，CY-1 中羟基 O 上的 Mulliken 电荷大于 NaOL 中羟基 O 的 Mulliken 电荷，表明 CY-1 的羟基 O 的给电子能力更强，更易与矿物表面作用，同样说明了捕收剂 CY-1 的反应活性强于油酸。

2.8　实际入浮矿石浮选试验

袁家村铁矿石属细粒−微细粒嵌布铁矿，入浮矿样中含有近 15%左右的绿泥石等含铁硅酸盐矿物，分选困难。以 NaOL 和 CY-1 捕收剂分别对其进行浮选试验，药剂制度及流程见图 2(b)，浮选结果如表 7 所列。

表 7 的试验结果表明，CY-1 作为一种新型的醚酸捕收剂，反浮选袁家村微细粒赤磁混合铁矿时取得了较好的浮选指标，在 30 ℃的浮选温度下，经一次粗选作业后，粗精矿铁品位和回收率分别达 65.48%和 71.23%，与传统脂肪酸捕收剂 NaOL 的浮选指标相比，粗精矿铁品位和回收率分别提高了 2.27%和 1.22%，说明 CY-1 浮选微细粒赤铁矿时，其捕收能力和选择性均优于 NaOL 的，这与前面的单矿物浮选试验结果一致。

当浮选温度降为 20 ℃时，CY-1 浮选袁家村铁矿获得的粗精矿铁品位为 65.11%，回收率为 70.46%，与 30 ℃下的浮选指标接近，说明新型捕收剂 CY-1 对铁矿反浮选温度有较强的适应性，这是因为 CY-1 分子的亲固基中含有多个电负性大的 O，强的电子诱导效应增强了 CY-1 的反应活性，提高了药剂的溶解分

表 6　CY-1 和 NaOL 的分子及离子的量子化学计算结果对比

Table 6　Comparison of quantum chemical calculations of molecules and ions of CY-1 and NaOL

Collector	E/(kJ·mol^{-1})	ΔE/(kJ·mol^{-1})	μ/(D)	Mulliken charges of —OH/electron
CY-1	-8.82×10^5	1.54×10^3	0.51	−0.12
OL	-5.02×10^5	1.59×10^3	1.22	−0.11
CY-1$^-$	-8.79×10^5	1.04×10^3	25.53	−0.62
OL$^-$	-5.00×10^5	1.35×10^3	2.48	−0.17

Note: All data refer to data in aqueous solution.

散性能，与前面 DFT 计算结果相一致。NaOL 在 20 ℃浮选温度下仅能获得铁品位为 54.00%，回收率为 58.62%的粗精矿，比 CY-1 获得的粗精矿铁品位和回收率分别降低 11.11%和 11.84%。

2.9 CY-1 浮选绿泥石的作用机理及吸附模型

由图 4 可知，当矿浆 pH＞10 时，CY-1 浮选绿泥石的回收率大于浮选赤铁矿的回收率，在此 pH 条件下，绿泥石的层面和端面都带负电荷，图 7 所示的绿泥石的表面 Zeta 电位也证明了这一点，按照静电吸引原理，此条件下绿泥石不可能与脂肪酸阴离子发生吸附，这说明 CY-1 与矿物表面的作用不是静电吸附，而应当为化学吸附。绿泥石解离后，存在 Al—O 和 Mg—O 键，浮选过程中添加了活化剂 $CaCl_2$，金属离子在碱性矿浆中水解成羟基络合物，这些金属离子的羟基络合物通过脱水吸附在绿泥石矿物表面，形成活性金属离子，CY-1$^-$阴离子的羧基 O 提供电子给活性金属离子的空轨道，形成化学键，实现化学吸附，使绿泥石疏水上浮。此外，CY-1 亲固基中的酯基 O、醚基 O 和羧基 O 可以排列成类似冠醚的结构络合活性金属离子，由此在绿泥石表面吸附并产生选择性捕收作用，这也是捕收剂 CY-1 对绿泥石的浮选选择性强于捕收剂 NaOL 的原因之一。CY-1 作为阴离子捕收剂在绿泥石表面发生化学吸附的模型如图 12 所示。

表 7 捕收剂 CY-1 和 NaOL 对袁家村矿样的浮选结果

Table 7 Results of flotation test of CY-1 and NaOL to minerals of Yuanjiacun

Collector	Flotation temperature/℃	Product	Yield/%	Grade/%	Recovery/%
CY-1	30	Rough concentrate	49.61	65.48	71.23
		Tailing	50.39	26.04	28.77
		Feed	100.00	45.61	100.00
	20	Rough concentrate	49.11	65.11	70.46
		Tailing	50.89	26.35	29.54
		Feed	100.00	45.39	100.00
NaOL	30	Rough concentrate	50.53	63.21	70.01
		Tailing	49.47	27.66	29.99
		Feed	100.00	45.62	100.00
	20	Rough concentrate	49.48	54.00	58.62
		Tailing	50.52	37.34	41.38
		Feed	100.00	45.58	100.00

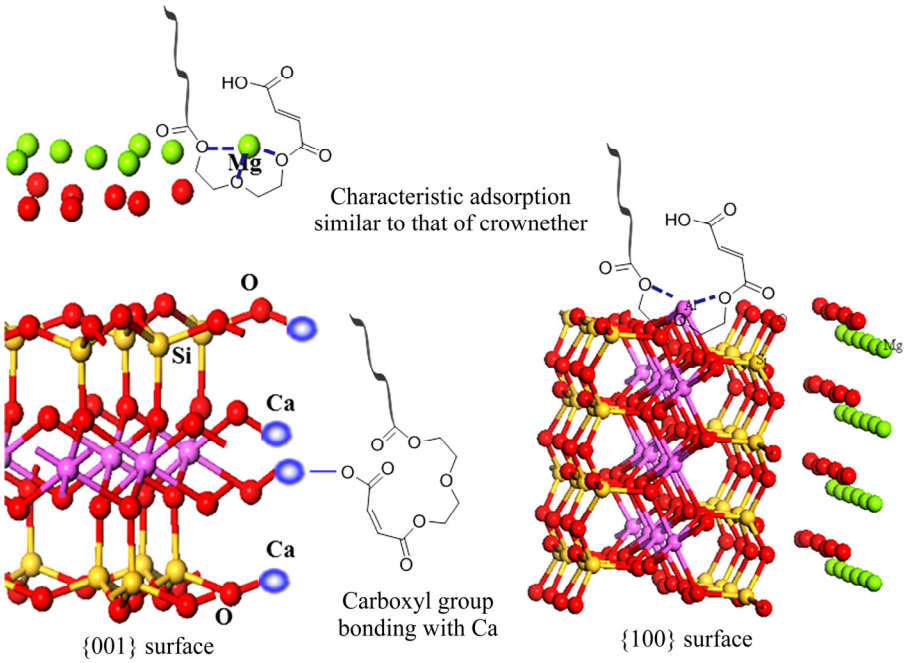

图 12 CY-1 在绿泥石表面的吸附模型

Fig. 12 Schematic adsorption model of CY-1 on surface of chlorite

3　结论

1) 碱性条件下，绿泥石微粒的层面和端面都带负电荷，矿粒相互排斥，充分分散。解离面上暴露部分 Mg—O 和 Al—O 键，溶出的 Mg^{2+}和 Al^{3+}进入矿浆又被吸附于绿泥石表面，成为绿泥石表面的活性位点。

2) 单矿物浮选试验表明，与捕收剂 NaOL 比较，CY-1 更适合在碱性矿浆条件下浮选绿泥石。在以淀粉为抑制剂，$CaCl_2$ 为活化剂，矿浆 pH 值为 10，捕收剂用量 100 mg/L 的浮选条件下，CY-1 能浮选出 85%的绿泥石，相同条件下 NaOL 浮选绿泥石的回收率仅为 53%，而赤铁矿浮选回收率低于 15%。

3) 实际入浮矿石浮选试验结果表明，30 ℃下，CY-1 在碱性条件下反浮选袁家村微细粒赤磁混合铁矿与使用 NaOL 捕收剂相比较，CY-1 所获得的粗精矿中铁品位和回收率分别提高 2.27%和 1.22%。当浮选温度降低到 20 ℃时，CY-1 的浮选指标下降幅度很小，而 NaOL 的浮选指标显著下降，比 CY-1 获得的粗精矿铁品位和回收率分别降低 11.11%和 11.84%。

4) DFT 计算表明，CY-1 分子的最高占据轨道能量主要由羧基 O 的 p 轨道组成，羧基 O 是作用于矿物的主要位点，亲固基中的其他 O 也是活性供电子中心。红外光谱证实 CY-1 中的羧基 O 能螯合绿泥石表面吸附的金属离子。

5) CY-1 分子中特有的“冠醚”结构增强了捕收剂对绿泥石解离面上 Mg 和 Al 的靶向作用。Zeta 电位、吸附量和 XPS 的测试结果证实了 CY-1 比 NaOL 更容易吸附在绿泥石的表面，CY-1 的捕收能力和选择性均优于 NaOL 的。

REFERENCES

[1] 冯　博, 朱贤文, 王金庆, 汪惠惠, 王鹏程. 高分子抑制剂在绿泥石浮选中的双重作用[J]. 矿物学报, 2016, 36(1): 115−118.
FENG Bo, ZHU Xian-wen, WANG Jin-qing, WANG Hui-hui, WANG Peng-cheng. The dual role of polymeric depressant in chlorite flotation[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(1): 115−118.

[2] 王　丹, 刘四清, 刘海林, 赵礼兵, 赵　阳. 细粒赤铁矿、石英和绿泥石选择性絮凝分选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2015(5): 46−49.
WANG Dan, LIU Si-qing, LIU Hai-lin, ZHAO Li-bing, ZHAO Yang. Study on selective separation of hematite, quartz and chlorite by flocculation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(5): 46−49.

[3] FORNASIERO D, RALSTON J. Cu(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 76(1/2): 75−81.

[4] 葛英勇, 石美佳, 张国松. 绿泥石型铁矿工艺流程试验[J]. 现代矿业, 2012(4): 16−19.
GE Ying-yong, SHI Mei-jia, ZHANG Guo-song. Process experiment of chlorite type iron ore[J]. Morden Mining, 2012(4): 16−19.

[5] MOWLA D, KARIMI G, OSTADNEZHAD K. Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58(3): 419−423.

[6] CHEN Wen, LIU Xing-hua. Experimental investigation of reducing chlorite content in iron concentrates regulatory regional economic challenge for mining[C]// Conference Proceedings of ISPM 2010. Sydney: AAPH, 2010: 18−24.

[7] HAMER M, GRAHAM R C, AMRHEIN C, BOZHILOV K N. Dissolution of ripidolite (Mg, Fe-chlorite) in organic and inorganic acid solutions[J]. Soil Science Society of America Journal, 2003, 67(2): 654−661.

[8] SILVESTER E J, BRUCKARD W J, WOODCOCK J T. Surface and chemical properties of chlorite in relation to its flotation and depression[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2011, 120(2): 65−70.

[9] 张宇平, 黄可龙, 刘素琴. 反浮选法分离石英和斜绿泥石及其机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 38(2): 285−290.
ZHANG Yu-ping, HUANG Ke-long, LIU Su-qin. Separation of clinochlore from powder quartz by reverse flotation and its mechanism[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2007, 38(2): 285−290.

[10] FOSTER M D. Interpretation of the composition and classification for the chlorite[R]. Washington: United States Geological Survey Professional Paper, 1962, 414: 1−33.

[11] NIETO F. Chemical composition of metapelitic chlorites: X-ray diffraction and optical property approach[J]. European

Journal of Mineralogy, 1997, 9(4): 829−841.

[12] ZHENG Gui-shan, LIU Li-jun, LIU Jiong-tian, WANG Yong-tian, CAO Yi-jun. Study of chlorite and its influencing factors[J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2009, 1(1): 830−837.

[13] HUANG Zhi-qiang, ZHONG Hong, WANG Shuai, XIA Liu-yin, ZHAO Gang, LIU Guang-yi. Gemini trisiloxane surfactant: Synthesis and flotation of aluminosilicate minerals[J]. Minerals Engineering, 2014, 56: 145−154.

[14] SILVESTER E J, BRUCKARD W J, WOODCOCK J T. Surface and chemical properties of chlorite in relation to its flotation and depression[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy, Section C, 2011, 120(2): 65−70.

[15] DOUILLARD J M, SALLES F, HENRY M, MALANDRINI H, CLAUSS F. Surface energy of talc and chlorite: Comparison between electronegativity calculation and immersion results[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 305:352-360.

[16] 冯 博, 卢毅屏, 冯其明. 绿泥石/蛇纹石聚集分散及抑制行为研究[J]. 稀有金属, 2016, 40(2): 167−171.
FENG Bo, LU Yi-ping, FENG Qi-ming. Interactions and depression of chlorite and serpentine[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(2): 167−171.

[17] MIELCZARSKI E, MIELCZARSKI J A, CASES J M, RAI B, PRADIP. Influence of solution conditions and mineral surface structure on the formation of oleate adsorption layers on fluorite[J]. Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects), 2002, 205(1/2): 73−84.

[18] YU Juan, YANG Hong-ying, FAN You-jing. Effect of potential on characteristics of surface film on natural chalcopyrite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1880−1886.

[19] 许海峰, 陈 雯, 钟 宏, 黄唯平, 戴 宽. C_8碳链烷基羟肟酸对孔雀石的浮选性能及吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(1): 189−198.
XU Hai-feng, CHEN Wen, ZHONG Hong, HUANG Wei-ping, DAI Kuan. Flotation behavior and adsorption mechanism of C_8-chain alkyl hydroxamic acid to malachite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(1): 189−198.

[20] 任建伟. 铁矿石高效反浮选药剂理论和应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
REN Jian-wei. Study on the mechanism and application of effective reagent for reverse flotation of iron ores[D]. Changsha: Central South University, 2004.

[21] ALVAREZ-SILVA M, URIBE-SALAS A, MIRNEZAMI M, FINCH J A. The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(5): 383−389.

[22] LIU Guang-yi, ZENG Hong-bo, LU Qing-ye, ZHONG Hong, CHOI P, XU Zheng-he. Adsorption of mercaptobenzoheterocyclic compounds on sulfide mineral surfaces: A density functional theory study of structure-reactivity relations[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 409: 1−9.

Flotation mechanism of novel ether acid collector CY-1 to chlorite and its application in reverse floatation of iron ores

CHEN Wen, XU Hai-feng, ZHOU Yu-lin

(Changsha Research Institute of Ming and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, China)

Abstract: In this work, the type and chemical formula of chlorite in Yuanjiacun iron mine of Taiyuan Iron and Steel Company were determined for the first time. A novel ether acid collector CY-1 was designed and synthesized according to the types and contents of metal ions in the chlorite and the characteristics of its decomposition exposed surface. The flotation behavior and adsorption mechanism of CY-1 to chlorite were investigated by micro-flotation tests of single chlorite and hematite minerals, bench-scale flotation tests of fine hematite/magnetite mixed actual iron ore contained high content of chlorite, FT-IR spectra, zeta potential measurements, adsorption capacity, density functional theory (DFT) calculations and XPS. The micro-flotation results of single minerals indicate that CY-1 exhibits superior flotation performance to chlorite. The results of flotation tests of hematite/magnetite mixed actual iron ore show that, the iron concentrate grade and recovery obtained by CY-1 increase by 2.27% and 1.22% at 30 ℃ and by 11.11% and 11.84% at 20 ℃, responsively compared to those by NaOL. DFT calculation results show that carboxyl O of CY-1 is the main sites for interaction with minerals, and the other O in the solidophilic group is also active center for providing electrons. CY-1 shows unique structure, such as the “crown ether” shape structure of solidophilic group, resulting in superior targeting effect on Mg and Al on dissociation surface of chlorite, which improves the collector's flotation ability to chlorite.

Key words: CY-1; chlorite; reverse floatation; flotation mechanism

Foundation item: Project(51604040) supported by the National Natural Science Foundation for Outstanding Young Scientists of China

Received date: 2019-07-26; **Accepted date:** 2020-09-17

Corresponding author: XU Hai-feng; Tel: +86-731-88657432; E-mail: xuhaifeng0425@126.com
ZHOU Yu-lin; Tel: +86-731-88657432; E-mail: 1258989413@qq.com

(编辑　王　超)