

苯乙烯膦酸与脂肪醇对金红石浮选的影响^①

彭勇军 李 晔 许 时

(武汉工业大学 非金属矿设计研究所, 武汉 430070)

摘 要 用苯乙烯膦酸与脂肪醇组成的复合捕收剂浮选金红石矿取得了较好效果。为了解释复合捕收剂在金红石浮选中的协同作用, 进行了 Hallimond 管浮选试验、捕收剂溶液表面张力的测量、金红石表面吸附量的测定以及 X 射线光电子能谱的测试, 特别是角分辨 X 射线光电子能谱的测试, 直接证明了复合捕收剂在固液界面和液气界面的相互作用及取向。试验结果表明, 苯乙烯膦酸在金红石表面发生了化学吸附, 脂肪醇与苯乙烯膦酸相互联结, 其疏水基指向水相, 从而增加了金红石表面的疏水性, 提高了浮选回收率。

关键词 复合捕收剂 金红石 苯乙烯膦酸 脂肪醇

中图法分类号 TD 923

金红石矿的浮选一直是个难题。苄基膦酸虽然毒性大, 价格高, 但仍是目前国内公认的浮选金红石的最佳药剂^[1, 2]。作者经大量的试验, 发现苯乙烯膦酸在弱酸性条件下对金红石具有一定的捕收能力及较好的选择性, 添加辛醇后, 苯乙烯膦酸的用量可大大降低, 而且浮选效果更佳, 由苯乙烯膦酸与辛醇组成的复合捕收剂完全可取代苄基膦酸^[3]。

自从 1945 年在浮选中有目的地混合用药以来, 许多学者就一直在研究捕收剂分子与起泡剂分子、以及捕收剂分子之间的协同作用^[4, 5]。然而由于测试手段的限制, 固液界面和液气界面上分子的作用形式大都是间接推导出来的。近 30 年来, 随着 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术的发展, 材料表面和界面性质的研究也日益深入。试验中, 作者采用角分辨 X 射线光电子能谱 (ARXPS) 技术来研究苯乙烯膦酸与脂肪醇分子在金红石表面的作用。

1 实验

1. 1 矿物制备及试剂

试验所用矿样取自枣阳金红石矿, 理论研究所用的纯矿物通过摇床和强磁反复选别而得, TiO_2 含量达 96.8%。该纯矿样采用玛瑙碾磨并筛分成 $< 0.154 \sim > 0.074 \text{ mm}$ 和 $< 0.038 \text{ mm}$ 两个级别, 前者直接进行 Hallimond 管浮选试验, 后者进一步碾磨 30min 后进行吸附试验。

试验中所用的正己醇 (HEX)、正辛醇 (OCT)、月桂醇 (DOD) 均为分析纯, 苯乙烯膦酸 (SPA) 用工业 SPA 提纯程序^[6]提纯。

1. 2 试验方法

1. 2. 1 浮选动力学试验

浮选动力学试验在自制的小型 Hallimond 管中进行, 每次给矿样 2g, 在 50mL 的捕收剂溶液中调浆 6min, 保持 pH 值一定, 然后移到 Hallimond 管中, 充气量保持在 15 mL/min, 采用不同时间浮选的量值来表征浮选动力学过程。

1. 2. 2 溶液表面张力的测量

溶液表面张力采用河北承德产 JYZ-200 型自动表面张力仪测量。先将药剂配成不同浓度的溶液, 然后测定表面张力, 复合捕收剂溶液

① 收稿日期: 1998-05-05; 修回日期: 1998-08-12 彭勇军, 男, 29 岁, 工程师, 硕士

先乳化后再测其表面张力。

1. 2. 3 吸附试验

用 Perkin-Elmer 公司产 Lambda 9 分光光度计, 先测定表面活性剂溶液的残余浓度, 然后换算成矿物表面的吸附量。过程为 1 g 金红石纯矿样加到 50 mL 捕收剂溶液中, 温度保持在 28~32 °C, 在 pH 保持一定值下搅拌 6 min, 然后过滤, 取滤液测捕收剂残余浓度。

1. 2. 4 X 射线光电子能谱测试

用 V. G. 公司产 ESCALAB MKII 型 X 射线光电子能谱仪研究金红石表面吸附规律。试验过程为将 1 g 金红石纯矿样置于 50 mL 捕收剂溶液中, 保持 pH 值一定, 在 28~30 °C 的温度下搅拌 6 min, 悬浮液抽滤, 将残余物在 25 °C 下真空干燥, 然后送测试。

2 结果与讨论

2. 1 浮选动力学试验

图 1 显示了苯乙烯膦酸, 以及苯乙烯膦酸与正己醇、正辛醇、月桂醇 1:1 分别混合时对

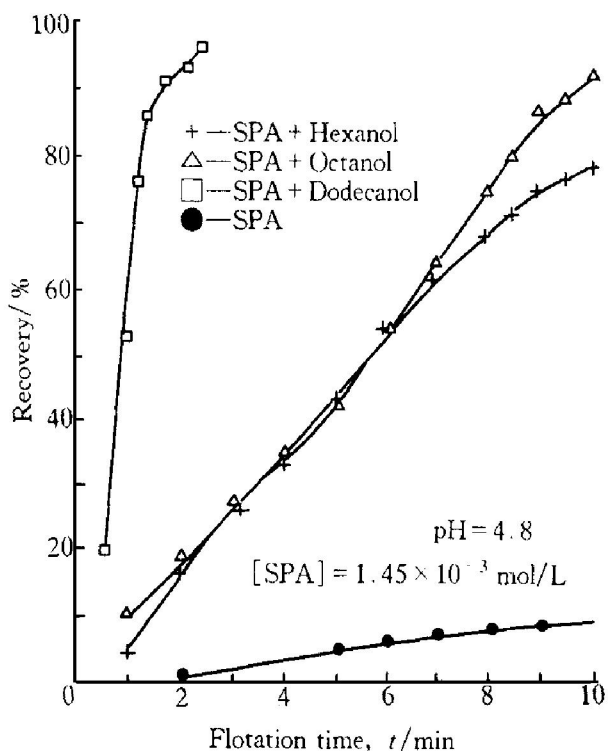


图 1 脂肪醇对金红石浮选动力学的影响

Fig. 1 Effect of alkanols on flotation kinetics of rutile

金红石浮选动力学的影响。可见, 没有脂肪醇存在时, 金红石的回收率相当低。然而添加脂肪醇后, 金红石的回收率显著增加, 而且脂肪醇的碳链越长, 浮选速度越快。很明显, 苯乙烯膦酸与脂肪醇之间存在协同效应。

2. 2 捕收剂表面张力

图 2 显示了 SPA、辛醇及二者的 1:1 混合溶液的表面张力曲线。图 2 表明, SPA 降低水溶液表面张力的能力不如辛醇; 同时, 辛醇与复合捕收剂溶液的表面张力曲线几乎重叠, 说明了复合捕收剂中, 辛醇是决定性的表面活性组分。

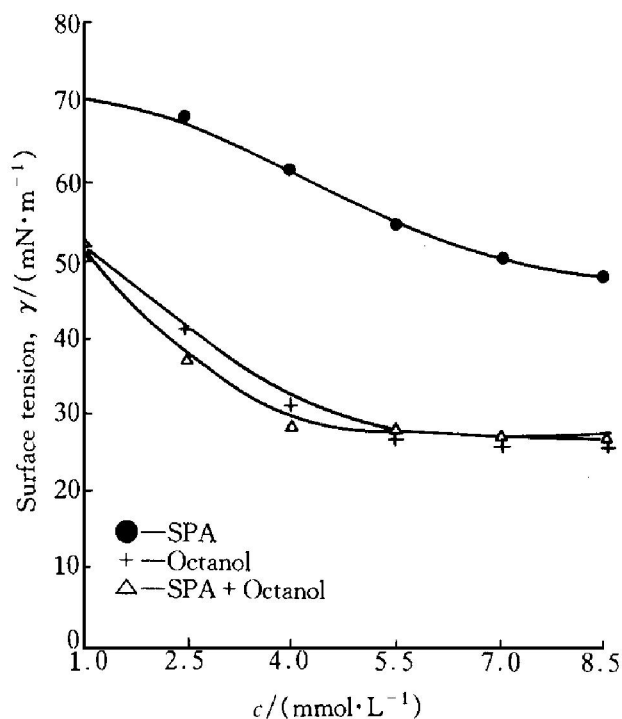


图 2 SPA、辛醇及复合捕收剂水溶液的表面张力

Fig. 2 Surface tension of SPA, octanol and composite collector aqueous solutions

2. 3 复合捕收剂在金红石表面的吸附机理

2. 3. 1 吸附试验

图 3 是 pH 值保持 4.8, SPA 吸附量随其浓度的变化曲线。添加了辛醇后 SPA 的吸附量比单一使用时高一些。然而在实际矿石浮选试验中, 复合捕收剂中 SPA 的用量仅为单一捕收剂 SPA 的一半^[3], 所以当复合捕收剂总用量与单一捕收剂用量相等时, SPA 吸附量甚至更少。例如单一 SPA 捕收剂浓度为 1×10^{-4} mol/L 时, SPA 的吸附量为 3.2×10^{-7} mol/g;

然而添加辛醇后, SPA 浓度减一半时, SPA 的吸附量仅为 $2.7 \times 10^{-7} \text{ mol/g}$ 。因此复合捕收剂浮选金红石效果好并不归因于 SPA 在金红石表面吸附量的增加。

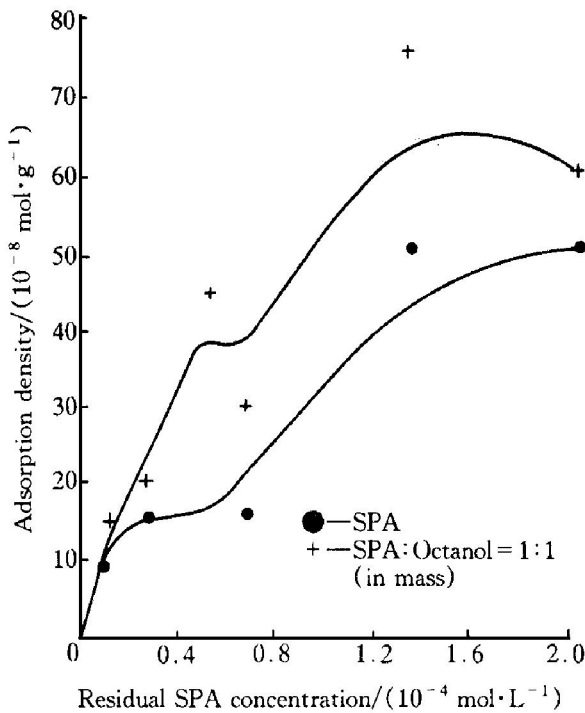


图 3 SPA 在金红石表面的吸附量与其浓度的关系

Fig. 3 Variation of adsorption densities of SPA on rutile surfaces with SPA concentration

2. 3. 2 X 射线光电子能谱测试

表 1 显示了金红石与 SPA 作用前后价电子 (Ti_{3d} , Ti_{3p} 和 O_{2s}) 的结合能及其化学位移。可以看出, 经 SPA 作用后, 价电子位移显著, 表明金红石表面钛元素和氧元素化学环境发生了变化。因此可以认为 SPA 通过化学作用吸附在金红石表面上。

试验还采用了角分辨 XPS 方法 (ARXPS), 即通过改变光电子出射角来研究金红石表面 SPA 与辛醇之间的相互作用。对于同一能量的电子, 电子出射角改变时, 其电子的信息深度不同, 这样便可测定表面下不同深度处元素 (如 P, O, C) 的相对浓度, 从而可以确定 SPA 和辛醇分子在金红石表面的取向。

表 2 显示了金红石与 SPA 和复合捕收剂作用后表面下不同深度外的碳磷及氧磷比, 这些比值是以 50° 电子出射光处的磷量为参照经

表 1 金红石表面价电子的结合能

Table 1 Binding energies of valance electrons on rutile surface

Electrons	Contact with distilled water E/eV	Contact with SPA E/eV	Shifts $\Delta E/\text{eV}$
Ti_{3d}	6. 55	6. 05	- 0. 50
Ti_{3p}	36. 85	37. 10	0. 25
O_{2s}	22. 05	22. 60	0. 55

表 2 金红石表面不同元素的相对浓度

Table 2 Relative concentration of elements on rutile surfaces

Condition	$\theta/^\circ$	Depth /nm	Carbon /phosphorus ratio	Oxygen /phosphorus ratio
After reaction with SPA	35	2. 3	32. 61	53. 22
	40	2. 5	34. 95	54. 46
	45	2. 8	34. 82	52. 67
	50	3. 0	29. 03	50. 35
	55	3. 2	32. 36	52. 92
	60	3. 4	28. 74	51. 56
	65	3. 5	28. 93	48. 75
After reaction with composite collector	35	2. 3	41. 04	44. 98
	40	2. 5	42. 88	45. 35
	45	2. 8	46. 22	48. 57
	50	3. 0	39. 40	46. 27
	55	3. 2	41. 58	45. 96
	60	3. 4	41. 11	46. 10
	65	3. 5	39. 19	42. 39

比较获得的。根据 $d = 3 \lambda (E) \sin \theta$, 从已知出射角 θ 可计算出相应的信息深度 $d^{[7]}$ 。这里 $\lambda (E)$ 为电子的逃逸深度, 不同材料不同能量的电子的 $\lambda (E)$ 值不同。试验用的光电子能谱采用的是镁靶, C_{1s} 、 O_{1s} 、 P_{2s} 的 $\lambda (E)$ 值分别为: 1. 2 nm, $\leq 1. 2 \text{ nm}$, 1. 2~ 2. 0 nm。综合考虑可取 $\lambda (E) = 1. 3 \text{ nm}^{[8]}$ 。

从表 2 可以看出, 金红石与 SPA 单独作用时从顶端到金红石表面, 氧原子浓度降低总的趋势比添加辛醇后相对来说要少得多, 如从探测表面 2. 5 nm 处, O/P 比值为 54. 46, 深度为 3. 5 nm 处比值为 48. 75, 相差 5. 71; 添加辛醇后, O/P 比值普遍有所降低, 从 45. 35 改变为 42. 39, 相差 2. 96。从而说明了辛醇分子有规律地取向, 即羟基指向金红石表面而碳氢链朝外, 使得靠近金红石表面处的氧元素

浓度相对升高, O/P 比值变化缓慢。同时还可以看出, SPA 与辛醇复合后 C/P 比值较高, 而 O/P 比值较低, 从而吸附的水分子减少, 导致表面疏水性提高。

图 4 为 SPA 与辛醇复合前后在金红石表面的吸附模型。

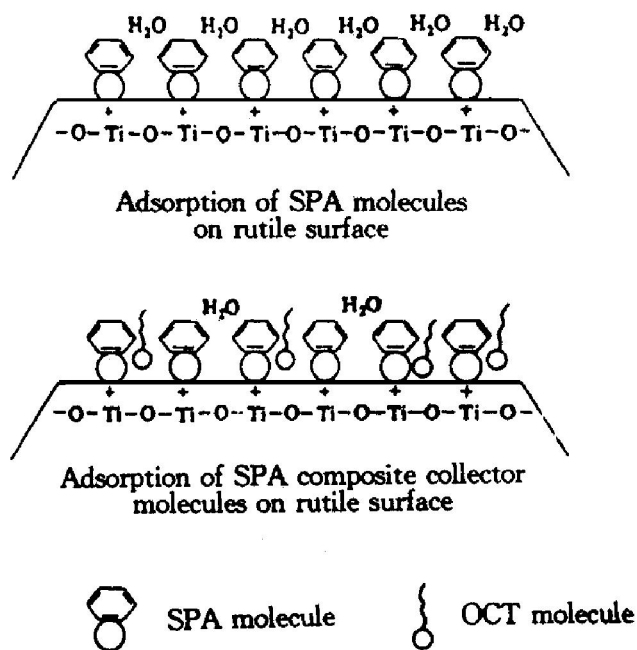


图 4 SPA 与复合捕收剂在金红石表面的吸附模型

Fig. 4 Adsorption models of SPA and composite collector on rutile surface

3 结论

对由苯乙烯膦酸和脂肪醇组成的复合捕收剂对金红石浮选捕收作用机理的研究表明, 苯乙烯膦酸表面活性远低于高级脂肪醇, 并且在脂肪醇存在时, 苯乙烯膦酸的吸附量并未显著增加, 由此可推断该复合捕收剂浮选性能的提高可能是疏水性较强的高级脂肪醇与可持性吸

附金红石表面的苯乙烯膦酸分子之间发生了缔合作用, 将其疏水基指向水相, 从而增加了矿物表面的疏水性所致。

使用 X 射线光电电子能谱仪对金红石表面价电子结合能进行了测试, 并采用角分辨 XPS 技术对表面下不同深度处的磷氧碳元素相对浓度进行测量, 结果表明, 苯乙烯膦酸分子在金红石表面发生了化学吸附, 极性基指向矿粒表面, 疏水基团指向水相。由此提出了该复合捕收剂在金红石表面的吸附模型。

REFERENCES

- 1 Cui Lin (崔 林) and Liu Junbiao (刘均彪). Technology for Chemical Mines (化工矿山技术), 1986, 5: 32.
- 2 Feng Shugao (冯树高). Engineering Design and Research (工程设计与研究), 1981, 57: 27.
- 3 Peng Yongjun (彭勇军), Xu Shi (许 时) and Liu Qi (刘 奇). Technology for Chemical Mines (化工矿山技术), 1993, 5: 22.
- 4 Bansal V K and Biswal A K. IMM, 1975, 9 (184): 131.
- 5 Takahashi K and Wakamatsu T. Int J Miner Process, 1984, 12: 127.
- 6 Gao Shizhang (高世章). Nonferrous Metals (有色金属), 1981, 2: 31.
- 7 Wang Dianfen (王典芬). Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy in the Research of Non-metallic Materials (X-射线光电电子能谱在非金属材料研究中的应用). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1993: 12.
- 8 Briggs O. X-ray and Ultraviolet Ray Photoelectron Spectroscopy (X 射线与紫外光电电子能谱). Beijing: Beijing University Press, 1984: 239.

EFFECT OF INTERACTIONS BETWEEN STYRYL PHOSPHORIC ACID AND ALIPHATIC ALCOHOL ON RUTILE FLOTATION

Peng Yongjun, Li Ye and Xu Shi

Non-metallic Mines Design and Research Institute,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China

ABSTRACT From experimental study, a composite collector, composed of styryl phosphoric acid (SPA) and octanol had been found to be an efficient and selective flotation collector for rutile. To explain the synergistic effect of composite collector on the flotation of rutile, microflotation, surface tension measurement, adsorption measurement, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and angle resolution X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) had been made. Direct evidence had been obtained regarding interaction and orientation of composite collector at the solid-liquid and liquid-gas interfaces. It seems that while SPA chemically adsorbs on the rutile surface, octanol associates with SPA, pointing their long hydrocarbon chains towards bulk solution. In this way rutile surface hydrophobicity is enhanced and its flotation response is improved.

Key words composite collector rutile styryl phosphoric acid octanol

(编辑 吴家泉)