

糊精在氧化矿表面的吸附特性及 作用机理^①

李 晔 刘 奇 许 时

(武汉工业大学资源与环境工程系, 武汉 430070)

摘 要 通过系统地研究糊精在赤铁矿、金红石等氧化矿表面的吸附规律发现: 糊精在矿物表面的吸附与矿浆 pH 值有关, 糊精在矿物表面的吸附密度最大值时 pH 值对应于矿物表面等电点, 这表明糊精主要是与矿物表面金属羟基化合物发生作用, 通过 X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)测定发现: 经糊精处理前后, 赤铁矿表面 Fe 元素内层电子结合能有明显化学变化; 金红石表面 Ti 元素的俄歇参数也发生明显化学位移, 这表明糊精与赤铁矿和金红石表面的金属羟基化合物发生了化学络合反应。

关键词 糊精 赤铁矿 金红石 化学络合作用

糊精属多羟基聚合物, 是淀粉水解产物, 是低分子量(3 000~ 10 000)、高支链结构化合物, 在矿物工业中, 主要作为浮选抑制剂使用, 且具有抑制能力强、选择性好等优点。据报道, 糊精与矿物表面吸附机理有“氢键作用^[1, 2]”、“静电作用^[3]”、“疏水键作用^[4, 5]”和“化学作用^[2, 6]”; 而糊精与金红石、赤铁矿表面作用机理目前还没有系统报道; 此外, 不论是金红石或赤铁矿, 为了获得高品位精矿, 常需采用反浮选技术脱除残留的杂质, 有效的抑制剂是保证该作业取得成功的关键。基于此, 作者进行了本项研究。

1 试验材料、药剂和方法

1.1 试样

1.1.1 赤铁矿

由北京矿冶研究总院提供, - 0.038 mm 纯矿样; 比表面 $0.53 \text{ m}^2/\text{g}$, Fe_2O_3 含量 94.5%。

1.1.2 金红石

取自湖北枣阳金红石矿摇床精矿(- 2 mm)。该精矿先由摇床多次富集, 然后用强磁选多次精选, 除去石榴子石和钛铁矿。得到的金红石用 4N HCl 浸泡 24 h, 然后用蒸馏水反复冲洗, 直至洗液 pH 值和电导率与蒸馏水相近, 并用 AgNO_3 检验洗液无 Cl^- 存在为止。然后在 80 °C 下烘干, 并用玛瑙机磨至 - 400 目(- 0.038 mm), 装于磨口瓶中备用; 其样品纯度 TiO_2 为 95.8%, 比表面 $0.49 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

1.2 药剂

糊精是新泽西, 菲利普斯堡, 巴克 J K 化学公司提供的(G193, LotNO1- 3999), 其分子量为 7900。糊精杂质由加拿大微量分析公司分析, 其中 $\text{N} < 0.087\%$, $\text{P} < 0.05\%$, 而 $\text{S} < 0.05\%$ 。糊精样品 XPS 全扫描结果表明: 糊精中除含有 C、H、O 元素谱峰外, 并没有发现其它杂质峰存在, 这表明其纯度很高。

其它化学试剂均为分析纯, 试验用水为一次蒸馏水。

1.3 试验方法

1.3.1 吸附试验

① 收稿日期: 1995- 08- 22; 修回日期: 1995- 12- 01 李 晔, 男, 32 岁, 讲师, 硕士

称取 1.0 g (− 0.038 mm) 矿样到锥形瓶中, 加入 50 mL 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液, 调节溶液 pH, 在固体完全分散后, 加上相同 pH 值已知浓度糊精液 50 mL, 摇匀, 把盛有矿浆的锥形瓶放到恒温 25 °C 回转摇荡槽中, 摇动 90 min 使吸附达平衡, 重新记录平衡 pH, 把上层清液在 8 000 r/min 离心 3 min, 离心液用苯酚-浓硫酸比色法^[7]在 Lambda 9 紫外/可见/近红外分光光度计中测定残余的糊精浓度, 由初浓度与残余糊精浓度之差, 再计算矿物吸附的糊精量。

1.3.2 X 射线光电子能谱测试

取 − 0.038 mm 再磨矿样 1.0 g 于 250 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 0.01 mol/L NaCl 调节 pH, 再加入相同 pH 值 3 000 mg/L 糊精 50 mL, 把矿浆 pH 值调节在糊精最佳吸附点, 然后放在恒温 25 °C, 回转振荡槽摇动 90 min 之后, 再在 6 000 r/min 离心 3 min, 取出矿样, 放在 35 °C 恒温干燥箱中烘干, 用 Escalab Mk 型 X 射线光电子能谱仪测试。

2 试验结果及讨论

2.1 糊精在金红石、赤铁矿表面的吸附规律

糊精在赤铁矿、金红石表面的吸附量与 pH 值关系如图 1。

由图 1 可知, 糊精在赤铁矿、金红石上的吸附有明显的规律, 在起始浓度 50 mg/L 时, 赤铁矿 pH= 6.0 左右, 金红石在 pH= 5.8 左右吸附量达到最大值; 在酸性和碱性溶液中吸附量均下降。由以上吸附结果表明, 糊精在赤铁矿、金红石表面上的吸附明显依赖于溶液 pH 值, 通过控制糊精在赤铁矿和金红石表面有最佳吸附量时的 pH 值, 变化糊精浓度来考查这两种矿物吸附量与平衡浓度间关系(图 2); 其中实测赤铁矿矿浆 pH= 6.2, 金红石矿浆 pH= 5.1, 由此图可以看出, 糊精在赤铁矿和金红石表面上的吸附量随浓度增加而升高, 当糊精浓度达到或超过 100 mg/L 时, 吸附量增加减缓, 吸附处于饱和状态。

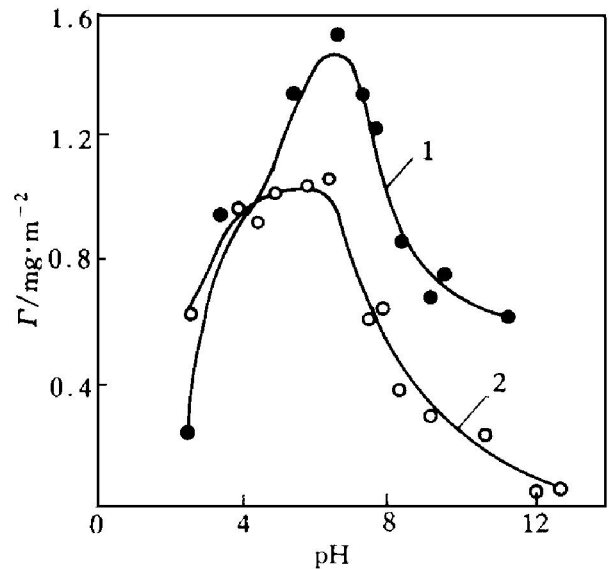


图1 糊精在金红石、赤铁矿表面的吸附量(Γ)与矿浆 pH 关系
(糊精初浓度 50 mg/L, 25 °C)
1—赤铁矿; 2—金红石

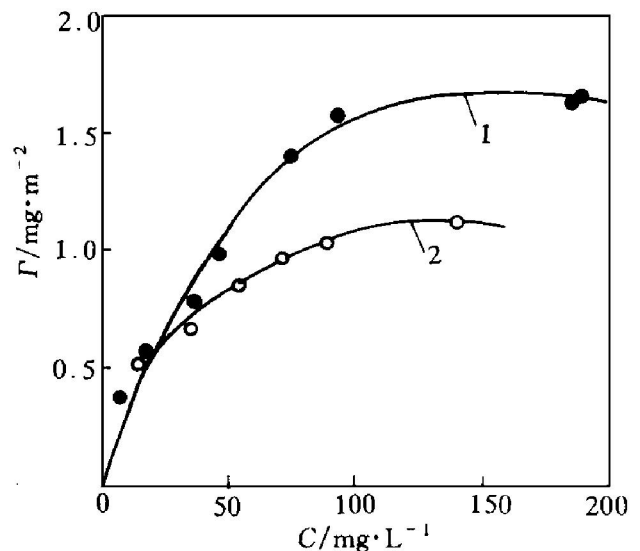


图2 糊精在金红石、赤铁矿表面的吸附量(Γ)与其平衡浓度(C)关系(25 °C)
1—赤铁矿, pH= 6.2; 2—金红石, pH= 5.14

根据图 2 吸附曲线形状, 可断定糊精在赤铁矿和金红石表面吸附具有 Langmuir-type 型吸附特征, 这种吸附过程平衡式可表示如下: (Wie, 1974)

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0 - \Gamma} = \frac{1}{C} \exp\left[-\frac{(\Delta G^0)}{(RT)}\right] \quad (1)$$

式中 C 是溶液中糊精平衡浓度(mg/L), Γ

是所吸附的糊精数量(mg/m^2), Γ_0 是饱和吸附量(mg/m^2)。或表示成线性关系:

$$C/\Gamma = 1/(\Gamma_0 K) + C/\Gamma_0 \quad (2)$$

由于 C/Γ 对 C 关系是直线, 因而, 可以根据斜率和截距分别求出 Γ_0 和 K 。

图 3 是根据上式作出的直线, 由图可计算出糊精在矿物表面吸附自由焓(ΔG^0) (近似等于吸附热) 的变化, 而 $K = \exp[-(\Delta G^0/RT)]$; 金红石 ΔG^0 为 -20.63 kJ/mol 单体; 赤铁矿 ΔG^0 为 -17.71 kJ/mol 单体。

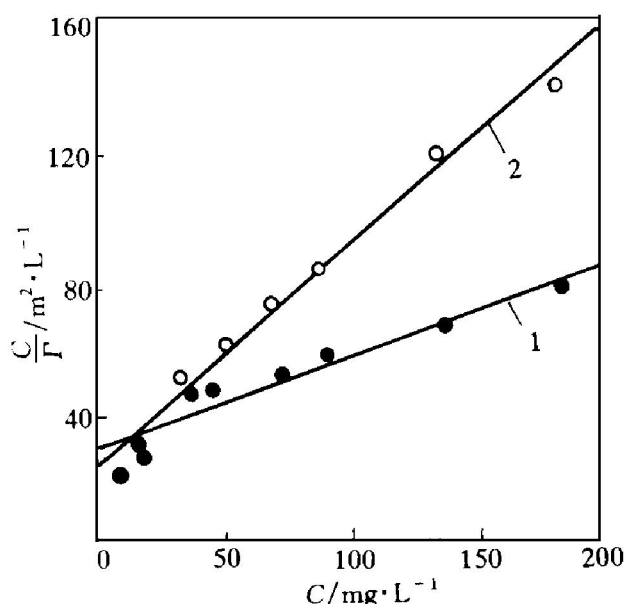


图 3 糊精在赤铁矿、金红石表面吸附的 $C/\Gamma \sim C$ 关系

1—赤铁矿, $\text{pH} = 6.2$; 2—金红石, $\text{pH} = 5.14$

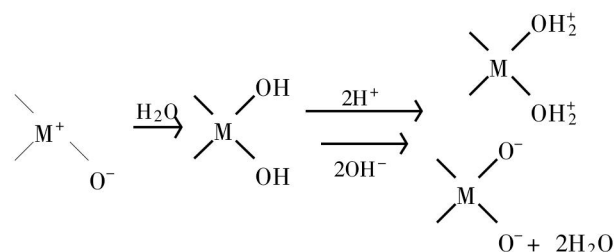
从计算结果可以看出, 糊精在两种矿物中的吸附自由焓变化不大, 从吸附热来判断, 都属于物理吸附范围(物理吸附热效应一般只有 20.9 kJ/mol); 但由于糊精是高分子, 在矿物表面吸附是很复杂的, 其典型的吸附形式是在矿物表面形成链节、环和尾。因此, 吸附在矿物表面的糊精, 并不是其中每一个葡萄糖单元都与矿物表面相接触, 而总吸附热(ΔG^0)却用所有这些葡萄糖单元平均, 其平均值自然会较低。因此, 对于高分子, 如果吸附热效应一般在 $83.6 \sim 836 \text{ kJ/mol}$ 之间, 可以断定其吸附为化学吸附; 但对于吸附热效应在 20.9 kJ/mol 以下的^[8], 单从吸附热效应变化来判断其吸附

类型是很不充分的, 必须做进一步的研究。

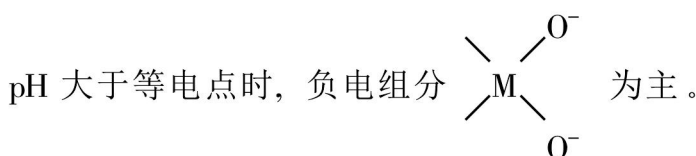
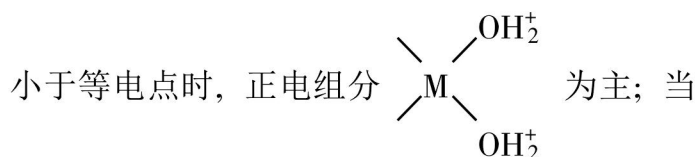
2.2 吸附作用机理的探讨

从吸附曲线(图 1)看出, 糊精在金红石、赤铁矿表面的最佳吸附值接近于这两矿物的等电点, 为了揭示糊精在矿物表面吸附点与等电点之间的关系, 实测了金红石和赤铁矿 ζ 电位与 pH 关系曲线, 如图 4。

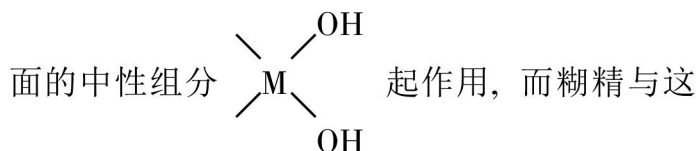
从图 4 可以看出, 金红石等电点(IEP)在 $\text{pH} = 6.0$ 左右, 赤铁矿等电点在 $\text{pH} = 5.8$ 左右。这两种矿物的等电点都对应于糊精在其表面有最佳吸附值的范围。在不同 pH 溶液中, 氧化矿物表面晶格离子组份的变化规律如下:



在其表面上存在三种组份(或显微区): 中性组



随着氧化矿物中金属离子不同, 在不同 pH 条件下, 三种组分的比例不同, 从而决定了矿物的荷电状态; 而糊精在这两种矿物表面的最佳吸附范围处于矿物表面等电点附近, 表明糊精在金红石和赤铁矿表面的吸附主要是与矿物表



两种矿物表面的吸附到底是氢键作用、物理吸附还是化学吸附? 还不能确定, 为此, 作者借助于 XPS 和 AES 来进一步探索糊精与这两种矿物之间吸附本质, 结果如图 5, 6。

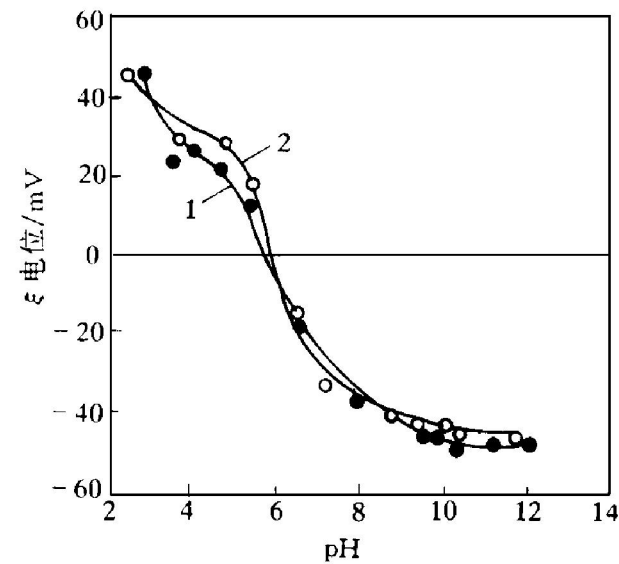


图 4 赤铁矿、金红石 ξ 电位与 pH 关系
(0.01 mol/L NaCl; 25 °C)
1—赤铁矿; 2—金红石

图 5 是在 pH= 6.9 时, 赤铁矿经糊精作用前后 Fe_{2p} 的 XPS 谱图。糊精作用前的赤铁矿表面 Fe 元素中 Fe_{2p} 电子结合能峰值 $\text{Fe}_{2p}^{3/2}=710.74\text{ eV}$, $\text{Fe}_{2p}^{1/2}=724.80\text{ eV}$; 糊精处理后, $\text{Fe}_{2p}^{3/2}$ 为 711.10 eV , $\text{Fe}_{2p}^{1/2}$ 为 725.16 eV , $\text{Fe}_{2p}^{3/2}$ 峰值变化 $\Delta E = E_{\text{后}} - E_{\text{前}} = 711.10 - 710.74 = 0.36\text{ eV}$ 。 $\text{Fe}_{2p}^{1/2}$ 峰值变化也为 0.36 eV 。而仪器测试误差为 0.1 eV , 这数值变化是明显的, 因此, 可认为糊精在赤铁矿表面的吸附为化学吸附。

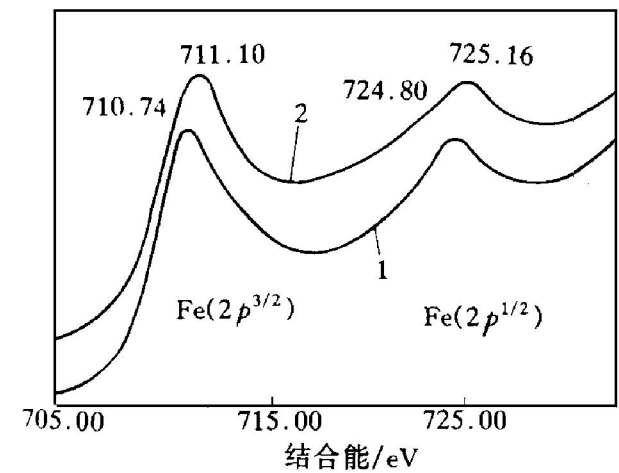


图 5 赤铁矿经糊精处理前后 Fe_{2p} 的 XPS 谱
(糊精初浓度: 1500 mg/L)
1—未加糊精; 2—pH= 6.9

同理, 糊精在金红石表面作用前后的 XPS 测定显示了金红石中 Ti 的化学位移为: $\text{Ti}_{2p}^{3/2}$ 主峰: $\Delta E = E_{\text{后}} - E_{\text{前}} = 458.40 - 458.55 = -0.15\text{ eV}$; $\text{Ti}_{2p}^{1/2}$ 次峰: $\Delta E = 464.30 - 464.15 = 0.15\text{ eV}$, 两个峰间距离: $\Delta E_{\text{前}} = 5.6\text{ eV}$, $\Delta E_{\text{后}} = 5.9\text{ eV}$, 由于糊精作用前后金红石中钛的化学位移为 0.15 eV , 化学位移不明显, 接近测量误差, 这表明只根据内层电子结合能变化很难判断金红石与糊精作用的化学状态, 因此, 必须结合 Ti(LMM) 俄歇谱线来探索糊精与金红石的作用行为(图 6)。

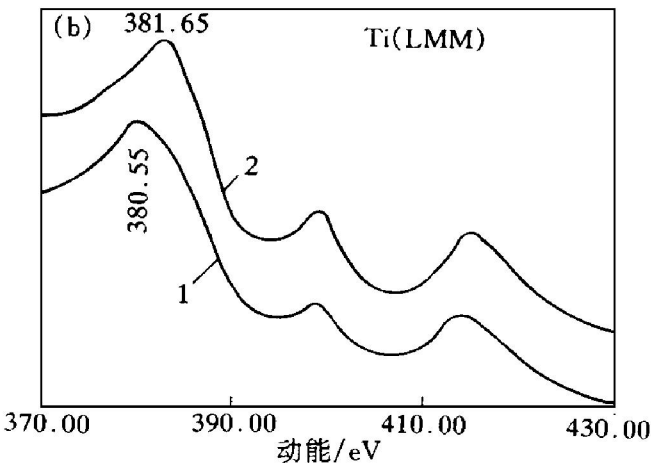
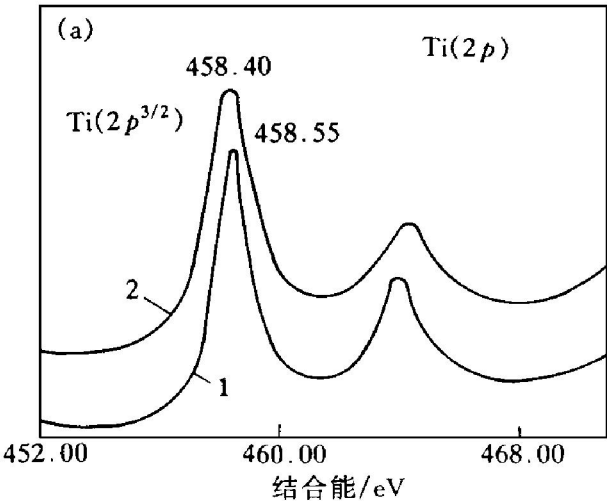


图 6 金红石经糊精处理前后 Ti_{2p} 的 XPS 谱(a) 和 Ti(LMM) 的 AES 谱(b)
(糊精初浓度: 1500 mg/L)

1—未加糊精; 2—pH= 5.5

钛的 Auger 参数(α')可由下式计算^[9]

$$\alpha' = E_{\text{K}}(A) + E_{\text{b}}(PE) \tag{3}$$

附表 矿物表面金属元素的结合能及 $\Delta\alpha'$ (eV)

矿物名称	测定元素	光电子结合能	
		作用前	作用后
赤铁矿	$\text{Fe}_{2p}^{3/2}$	710.74	711.10
	$\text{Fe}_{2p}^{1/2}$	724.80	725.16
金红石	$\text{Ti}_{2p}^{3/2}$	458.55	458.40

矿物名称	Auger 动能		ΔE	$\Delta\alpha'$
	作用前	作用后		
赤铁矿	—	—	0.36	0.36
		—	—	
金红石	380.55	381.65		0.95

取最强的光电子峰 E_b 加上最尖锐的 Auger 线动能 E_k 作为元素给定化学态的 Auger 参数 α' ；根据图 6，可计算金红石 α'_{Ti} ：糊精处理前 $\alpha'_{\text{Ti}} = 458.55 + 380.55 = 839.10 \text{ eV}$ ；糊精处理后 $\alpha'_{\text{Ti}} = 458.40 + 381.65 = 840.05 \text{ eV}$ ；俄歇参数变化值 $\Delta\alpha'_{\text{Ti}} = 840.05 - 839.10 = 0.95$

eV；从俄歇参数变化 0.95 eV 可知，这变化是明显的，表明了糊精在金红石表面发生了化学吸附。赤铁矿和金红石 XPS 和 AES 测定结果如附表所示。

参考文献

- 1 Balajee S R *et al.* Trans AIME, 1969, 244: 401.
- 2 李晔, 硕士论文, 武汉工业大学, 1992.
- 3 Schulz N F *et al.* Ind Eng Chem. 1953, 45: 2767.
- 4 Wie J M, Fuerstenau, D W. Int J Miner Process, 1974, 1: 17- 32.
- 5 Haung H H *et al.* Recent Developments in Separation Science, CRC Press, 1978, 4: 115.
- 6 Liu Qi, Laskowski J S. J Colloid Int Sci, 1989, 130(1): 101- 111.
- 7 Dubois M *et al.* Anal Chem, 1956, 28: 350- 356.
- 8 胡为柏. 浮选. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 43.
- 9 Gaarenstroom S W, Winograd N. J Chem Phys, 1977, 67: 3500.

ADSORPTION BEHAVIOUR AND INTERACTION
MECHANISMS OF DEXTRIN ON OXIDATIVE
MINERAL SURFACE

Li Ye, Liu Qi, Xu Shi
Resource and Environment Engineering Department,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

ABSTRACT A systematic study has been carried out to investigate the adsorption behaviour of dextrin on oxidative minerals (such as hematite, rutile). It was observed that dextrin adsorptions on hematite and rutile are strongly pH-dependent, with the pH range in which dextrin has maximum adsorption around the isoelectron point of the minerals, which indicates that dextrin adsorption is accomplished through interactions with surface metal hydroxy complexes. By X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES), it was discovered that, before and after the interaction between oxide minerals and dextrin, both core electronic energies of Fe element in hematite and Auger parameters of Ti element in rutile varied obviously, showing that significant chemical interaction occurred between metal hydroxy complexes of hematite and rutile.

Key words dextrin hematite rutile chemical complex interaction

(编辑 朱忠国)