

新型季铵盐捕收剂对白钨矿和方解石的常温浮选分离

杨帆, 杨耀辉, 刘红尾, 孙伟

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用二辛基二甲基溴化铵(DDAB)作捕收剂, 研究白钨矿、方解石单矿物的浮选行为和其人工混合矿的浮选分离以及柿竹园白钨矿的常温精选。结果表明: 在单矿物和人工混合矿的浮选中, DDAB 在对白钨矿的捕收能力和选择性上均显著优于油酸, 其最佳的浮选 pH 值范围为 8~10; 在对柿竹园白钨矿的常温精选中, DDAB 取得了开路最终浮选精矿 WO_3 品位 51.63%, 回收率 43.83% 的良好指标。这些都证明 DDAB 是一种新型高效的白钨矿常温精选捕收剂。通过对白钨矿和方解石的表面动电位分析、DDAB 的结构分析以及 DDAB 与白钨矿作用的红外光谱分析和量子化学分析, 推断 DDAB 主要依靠静电力与白钨矿表面作用。

关键词: 二辛基二甲基溴化铵; 白钨矿; 方解石; 常温浮选; 分离

中图分类号: TD95; TD923

文献标志码: A

Flotation separation of scheelite and calcite at ambient temperature using new quaternary ammonium salt as collector

YANG Fan, YANG Yao-hui, LIU Hong-wei, SUN Wei

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The flotation behavior of scheelite and calcite, the flotation separation of artificial mixed minerals with scheelite and calcite and the flotation of ores from Shizhuyuan by using dioctyl dimethyl ammonium bromide (DDAB) were all investigated. The results show that, in the flotation of scheelite, calcite and their artificial mixed minerals, DDAB exhibits a strong collecting and selective ability for scheelite, which is much better than that of oleic acid, and the best separation can be achieved over pH range of 8–10. Also, the grade and recovery of concentrates reach 51.63% WO_3 and 43.83%, respectively, in the flotation of scheelite from Shizhuyuan at ambient temperature with DDAB. All above proves that DDAB is a new effective collector for ambient-temperature concentrating scheelite. Furthermore, the mechanism of DDAB interacting with scheelite were investigated through analysis of zeta potentials of scheelite and calcite, FTIR analysis and quantum chemical analysis of the interaction between DDAB and scheelite, and the conclusion was that they interact through electrostatic forces.

Key words: dioctyl dimethyl ammonium bromide; scheelite; calcite; ambient-temperature flotation; separation

由于含钙矿物白钨矿($CaWO_4$)、方解石($CaCO_3$)具有相似的表面结构和溶解性能, 白钨矿的浮选分离一直缺乏有效的高选择性的捕收剂。目前, 应用最为广泛的是脂肪酸类捕收剂, 如油酸、氧化石蜡皂等^[1-4]。这类捕收剂由于与含钙矿物的作用机理相同, 均是通过脂肪酸上的羧基与矿物表面 Ca^{2+} 作用产生化学吸附

或钙盐沉淀而实现矿物的浮选, 对于白钨矿的选择性较低, 通常要依靠大量调整剂的配合使用以及加温矿浆才能实现白钨矿的浮选分离^[5-9]。目前, 白钨矿的浮选工艺通常采用以油酸、氧化石蜡皂等为捕收剂, 碳酸钠、水玻璃为调整剂, 首先进行粗选, 然后用彼得洛夫法进行精选^[10]。但这一工艺能耗高, 污染大。因

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50834006)

收稿日期: 2011-03-15; 修订日期: 2011-08-15

通信作者: 孙伟, 教授, 博士; 电话: 0731-88830482; E-mail: sunmenghu@126.com

此, 开发高选择性的捕收剂, 实现白钨矿的常温浮选, 是目前选矿研究的一个重要课题。

对这 3 种含钙矿物的动电位测试表明, 白钨矿在广泛的 pH 范围表面荷负电^[11], 而方解石则不同。因此, 通过调节矿浆 pH 值, 阳离子捕收剂具有比其他类型捕收剂更高的选择性。目前, 阳离子捕收剂中研究较多的是脂肪胺类, 对于季铵盐类研究甚少。但是在钨的湿法冶金中, 季铵盐由于对 WO_4^{2-} 具有较强的亲和能力而被广泛用作钨的萃取剂^[12-13]。因此, 季铵盐在白钨矿的浮选中应该具有非常优良的选择性。基于这一推断, 本文作者在此探讨以二辛基二甲基溴化铵(DDAB)为捕收剂对白钨矿、方解石的浮选分离, 并对其作用机理进行分析。

1 实验

1.1 矿样与试剂

试验所用的纯矿物白钨矿、方解石分别取自青海省同德县克穆达矿业有限公司和长沙市大托矿石粉厂。块矿经手碎、手选、瓷球磨, 用 200 目和 400 目筛筛分。粒度为+0.037-0.074 mm 的部分矿样做浮选试验, 粒度为-0.037 mm 的部分矿样用于红外检测。两种矿物经化学分析和 XRD 分析证实其纯度均在 90% 以上。

试验所用试剂均为分析纯。季铵盐捕收剂为二辛基二甲基溴化铵(以下均简称 DDAB), 矿浆 pH 调整剂为硫酸和氢氧化钠, 实验用水为一次蒸馏水。

1.2 试验方法

单矿物浮选试验在 XFG 挂槽浮选机上进行, 主轴转速为 1 650 r/min。每次称取 2.0 g 矿物放入 40 mL 浮选槽中, 加入 30 mL 蒸馏水, 调浆 1 min 后, 用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值 3 min, 用 PHS-3C 型精密 pH 计测定 pH 值后, 加入季铵盐搅拌 3 min, 浮选 4 min, 浮选过程采取手工刮泡, 浮选完成后将刮出的泡沫(精矿)烘干、称量, 计算回收率。浮选流程如图 1 所示。

人工混合矿试验的其他试验条件与单矿物试验相同, 只是每次称取 2.0 g 混合样(由白钨矿与方解石按质量 1:1 配比而成)。浮选的产品经过滤、烘干称量, 然后使用盐酸浸泡精矿和尾矿产品, 溶解去除其中的方解石, 过滤, 烘干称量, 计算精矿白钨矿的品位和回收率。本研究中精矿的品位以白钨矿的质量分数表示。

实际矿石浮选试验中来自柿竹园白钨矿, 将原

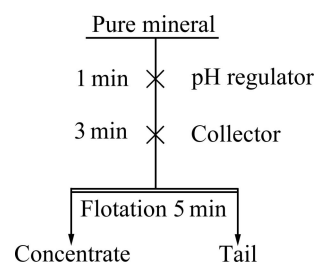


图 1 单矿物浮选流程图

Fig. 1 Flow sheet of froth micro-flotation of pure minerals

矿破碎至粒径小于 2 mm, 混匀。每次磨矿量为 3 kg, 磨矿浓度为 60%, 磨矿细度为-0.074 mm 占 90%, 具体浮选流程如图 2 所示。

红外光谱测试在 Nicolet NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪上进行。采用 KBr 压片, 测量范围为 400~4 000 cm^{-1} 。红外分析样品制备过程如下: 将 1.0 g 粒度为-0.037 mm 的矿样加入 1 mL 浓度为 0.01 mol/L 的季铵盐溶液, 在玛瑙研钵中研磨 30 min, 滴滤, 用蒸馏水冲洗 3 次, 在 70 °C 条件下烘干, 进行红外光谱测定。

1.3 计算模型与方法

为了考查 DDAB 与白钨矿和方解石间的作用机理, 本研究构建了 $10 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA}$ 的白钨矿团簇模型(见图 3), 计算了模型的轨道以及静电势能分布。计算采用 Material Studio 4.0 软件。首先利用 Dmol3 模块采用 GGA 方法中的 PBE 泛函在 DNP 基组水平优化 DDAB 分子, 并采用同样的方法对白钨团簇以及吸附了 DDAB 分子的团簇进行结构优化以及能量计算^[14-15]。

2 结果与讨论

2.1 浮选实验

2.1.1 季铵盐捕收剂对矿物的浮选行为

由图 4 看出, DDAB 对于白钨矿的回收率在 pH=3 时就达到了 90%。当 pH 达到 6 以上后, 白钨矿的回收率几乎达到了 100%。而对于方解石, 在 pH>6 范围, 其回收率呈缓慢上升趋势。由于方解石在 pH<6 的情况下会发生分解, 因此这里只讨论 pH>6 的情况。由此可以看出, DDAB 在广泛的 pH 范围对于白钨矿的捕收能力极强, 而对方解石的回收率则受 pH 值的影响很大。相比之下, 油酸在矿浆 pH=10 时对白钨矿的回收率才达到 100%, 对方解石的回收率, 在整个

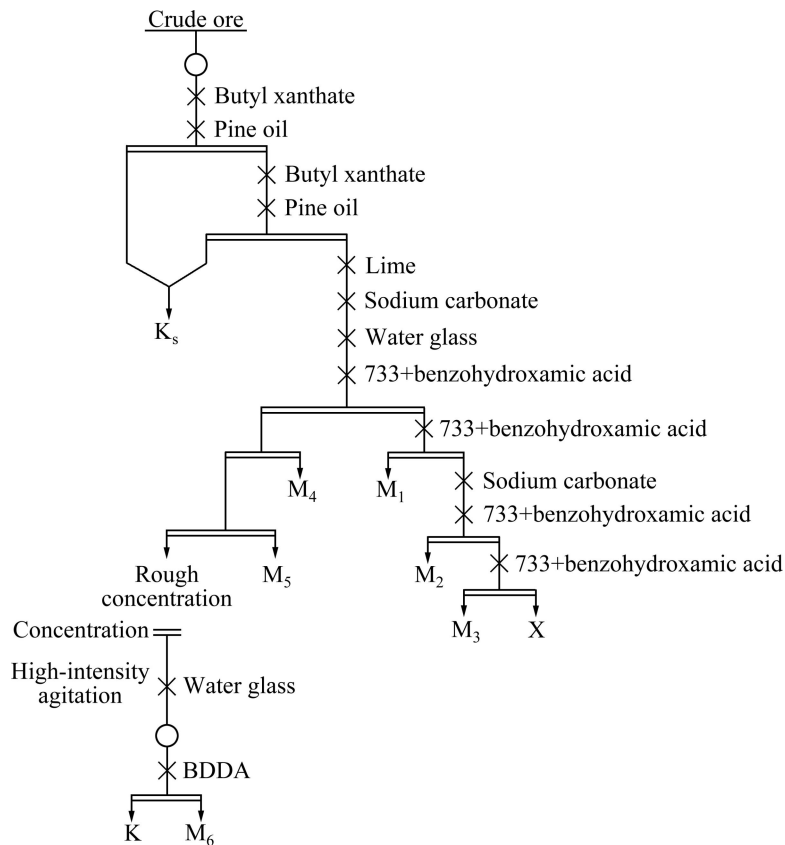


图2 DDAB 为捕收剂对柿竹园白钨矿的浮选流程图

Fig. 2 Flow sheet of flotation of scheelite from Shizhuyuan with DDAB as collector

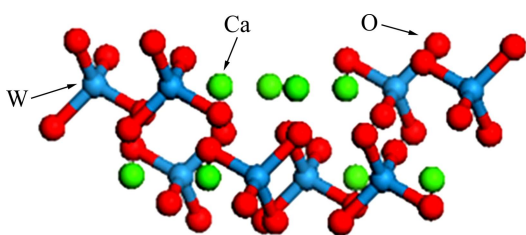


图3 CaWO₄的团簇模型

Fig. 3 Cluster model of CaWO₄

pH 范围都略高于 DDAB 的。因此，从单矿物的浮选情况看，DDAB 对白钨矿的捕收能力强于油酸，同时，其对白钨矿和方解石的选择性也优于油酸的。DDAB 在弱碱性条件下(pH=8~10)能实现二者的有效分离。

2.1.2 季铵盐捕收剂对人工混合矿的浮选分离

由于溶液中含钙矿物表面相互影响显著^[16]，对 DDAB 进行白钨矿和方解石的人工混合矿试验，以便进一步考查其浮选性能。由图 5 可以看出，DDAB 为捕收剂时，精矿品位在 pH=8 时几乎达到 80%，对白钨矿的回收率在 pH>8 时也基本保持在 100%。这表明在白钨矿和方解石的人工混合矿浆体系，DDAB 仍

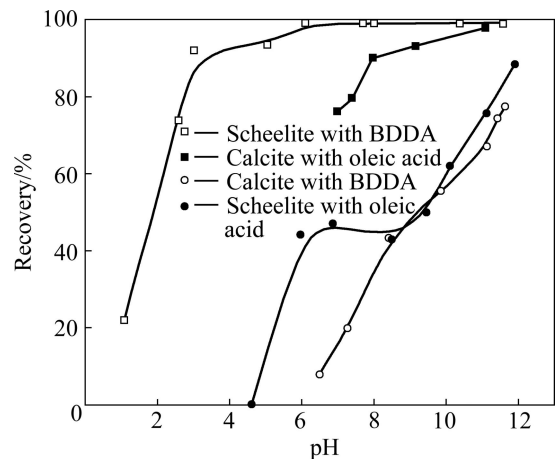


图4 DDAB 和油酸为捕收剂时白钨矿、方解石浮选回收率与矿浆 pH 值关系

Fig. 4 Relationships between recovery of scheelite and calcite with pH value using DDAB and oleic acid as collector

然表现出对白钨矿有较好的选择性和捕收能力。相比之下，油酸在 pH=11 时，对白钨矿的回收率才达到 100%，并且精矿品位也基本维持在原矿的水平即 50%。这与选矿实践中油酸必须依靠添加抑制剂水玻

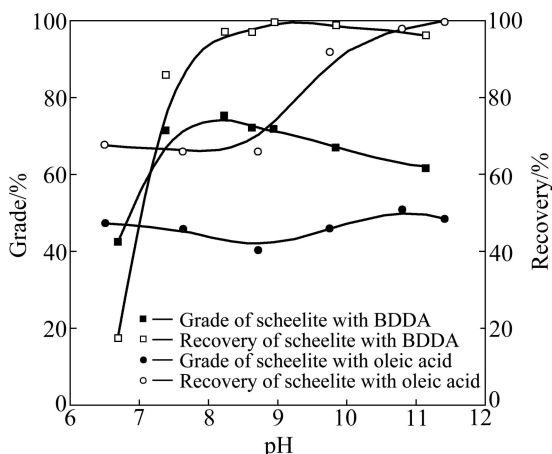


图 5 DDAB 和油酸为捕收剂时白钨矿和方解石的人工混合矿的浮选分离与矿浆 pH 值关系

Fig. 5 Relationships among flotation separation of scheelite and calcite in artificial mixed minerals with pH value using DDAB and oleic acid as collector

璃才能实现白钨矿和方解石的分离是一致的^[2]。因此, 人工混合矿浮选试验得到的结果与单矿物试验一致, DDAB 对白钨矿的捕收能力及选择性均优于油酸。同时, DDAB 在弱碱性条件下(pH=8~10)能实现二者的有效分离。

2.1.3 季铵盐捕收剂对白钨矿的精选

图 2 所示为 DDAB 对柿竹园白钨矿的浮选流程。本研究采用阴阳离子组合捕收剂流程进行白钨矿的浮选, 首先利用脂肪酸类阴离子捕收剂进行粗选, 将钙矿物与硅矿物分离, 然后利用 DDAB 进行精选, 实现白钨矿与其他钙矿物浮选分离。

结果表明, 以 DDAB 为精选捕收剂, 可以取得精矿 WO₃ 品位为 51.63%、WO₃ 回收率为 43.83% 的良好开路试验指标(见表 1)。这进一步证实了 DDAB 是一种高效的白钨矿常温浮选捕收剂。

2.2 季铵盐与白钨矿的作用机理

2.2.1 季铵盐与白钨矿作用机理的红外分析

图 6 所示为白钨矿与 0.2 mmol/L DDAB 作用前后的红外光谱图, 图 7 所示为方解石与 0.2 mmol/L DDAB 作用前后的红外光谱图。由图 6 可以看出, 白钨矿与 DDAB 作用后在 2 928.62 cm⁻¹ 和 2 858.37 cm⁻¹ 附近出现了两个新吸收峰, 被判断为甲基和亚甲基的伸缩振动峰^[17]。此外, 在 1 483.93 cm⁻¹ 附近出现的季铵盐烷基取代基中甲基和亚甲基的弯曲振动峰也证明了 DDAB 在白钨矿表面吸附^[18]。而图 7 中, 方解石在与 DDAB 作用前后没有出现新的明显的吸收峰, 说明

表 1 DDAB 对柿竹园白钨矿的常温浮选结果

Table 1 Results of flotation of scheelite from Shizhuyuan at ambient temperature with DDAB as collector

Product	Productive rate/%	Grade/%	Recovery/%
K _S	3.73	0.39	3.63
K	0.34	51.63	43.83
M ₁	2.80	1.48	10.35
M ₂	2.30	0.82	4.71
M ₃	2.62	0.49	3.20
M ₄	1.09	0.37	1.00
M ₅	0.51	0.74	0.93
M ₆	3.93	1.82	17.90
X	82.68	0.07	14.45

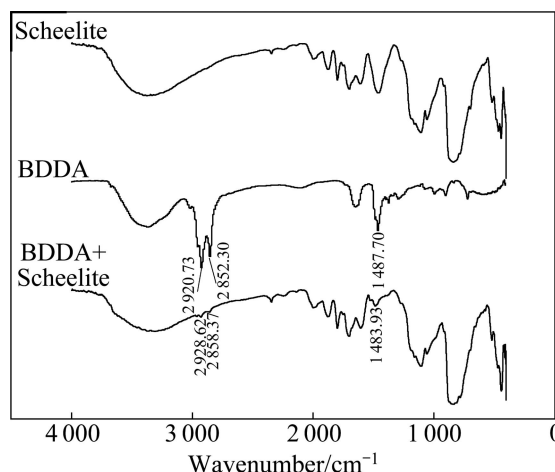


图 6 白钨矿与 0.2 mmol/L DDAB 作用前后的红外光谱图
Fig. 6 FTIR spectra of scheelite in presence and absence of 0.2 mmol/L DDAB

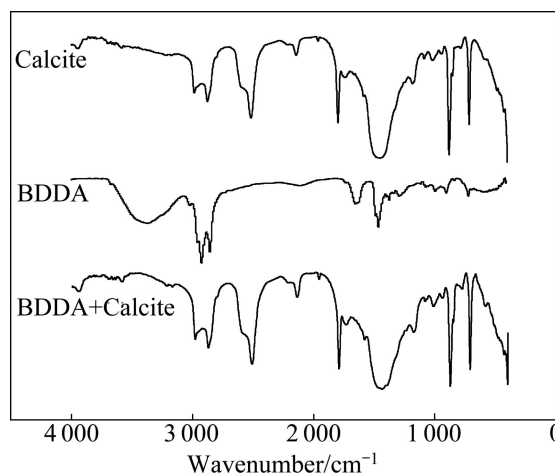


图 7 方解石与 0.2 mmol/L DDAB 作用前后的红外光谱图
Fig. 7 FTIR spectra of calcite in presence and absence of 0.2 mmol/L DDAB

DDAB 未在方解石表面吸附。另外,白钨矿在与 DDAB 作用前后,除出现上述新的吸收峰外,其他特征峰均未变化。这说明 DDAB 在白钨矿表面的吸附为物理吸附。

2.2.2 季铵盐捕收剂的结构特点

图 8 所示为 DDAB⁺ 的结构图。由图 8 可见, N 原子作为 DDAB 的亲固原子,不具备参与化学成键的条件。首先从 N 原子的空间结构分析, N 原子被 4 个烷烃取代基(包括 2 个辛基和 2 个甲基)包围,不可能与其他原子在化学成键范围发生作用;其次从 DDAB 中 N 原子的电子结构上, N 原子除去失去的 1 个外层电子,其余 4 个电子均参与成键,不存在未成对或孤对电子以及空轨道参与成键,不可能与矿物原子有化学的电子共享或转移,即不存在化学作用^[19]。同时,由于 N 原子上没有 H 原子,因此 DDAB 也不具备与矿物表面形成氢键的条件^[20]。综上所述,可以推断 DDAB 与白钨矿、方解石之间的作用不是化学作用,而主要是物理的静电作用。

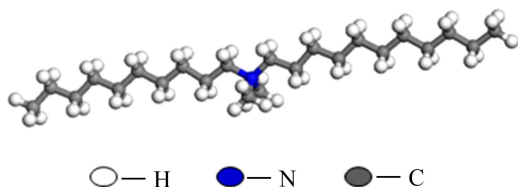


图 8 DDAB⁺ 的结构图

Fig. 8 Molecular structure of DDAB⁺

通过比较白钨矿、方解石的动电位与 pH 值的关系和 DDAB 对白钨矿和方解石的人工混合矿的浮选性能,上述推断可以得到进一步的证实。如图 9 所示,白钨矿的等电点为 pH=2,方解石的等电点为 pH=11^[11],在图中红线标出的 pH 范围,白钨矿表面带负电,方解石表面带正电,且二者动电位差别最大。如果 DDAB 对白钨矿和方解石的作用是以静电作用为主,则在此 pH 范围,DDAB 在白钨矿、方解石表面的吸附量差别最大,对白钨矿的浮选性能最佳。实际的浮选结果与此分析结果一致,在 DDAB 对白钨矿和方解石的人工混合矿的浮选中,在此 pH 值范围所得白钨矿精矿的回收率达到最大且品位最高。因此,这进一步证实了 DDAB 与白钨矿和方解石的相互作用以静电作用为主。

2.2.3 季铵盐捕收剂与白钨矿作用的量子化学分析

1) 白钨矿与 DDAB 作用前后的前线轨道分析

图 10 所示为白钨矿团簇与 DDAB 作用前后前线轨道变化。由图 10 可以看出,白钨矿团簇与 DDAB

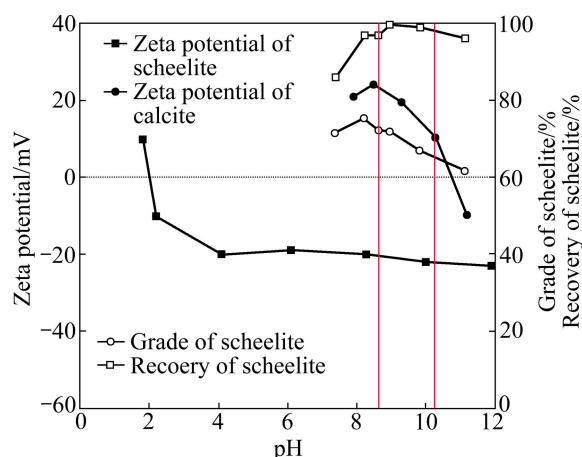


图 9 白钨矿和方解石在纯水中的动电位与 pH 值关系以及 DDAB 为捕收剂对人工混合矿的浮选结果

Fig. 9 Relationship between zeta potentials of scheelite and calcite in pure water with pH value and results of flotation separation of artificial mixed minerals using DDAB as collector

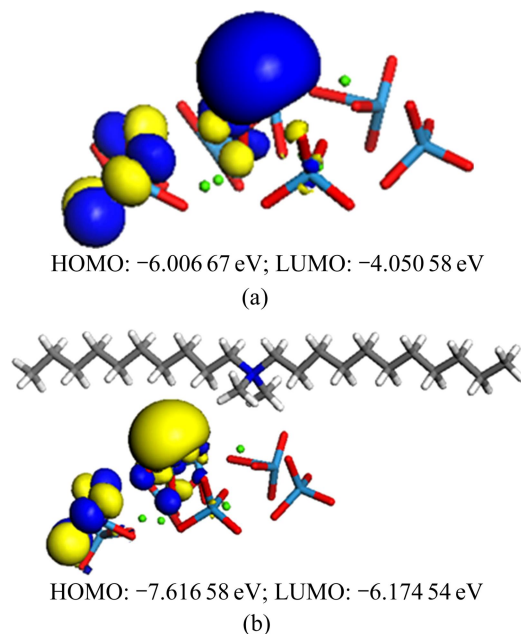


图 10 白钨矿团簇与 DDAB 作用前后前线轨道变化

Fig. 10 Frontier orbitals of scheelite cluster in absence and presence of DDAB: (a) Scheelite before interaction; (b) Scheelite after interaction

作用前后前线轨道的能级和形状均未发生显著变化。这表明白钨矿和 DDAB 之间的相互作用不存在电子的转移或共享,即不存在化学作用。因此,这也证实了上述关于白钨矿与 DDAB 之间以物理静电作用为主的推断。

2) DDAB 与白钨矿作用的静电势能分布

图 11 直观地反映了白钨矿与 DDAB 作用的静电势能分布, 且由计算得到的势能分析可知, 二者之间的静电作用较为强烈, 这也直接证实 DDAB 与白钨矿之间主要是通过静电力相互作用。

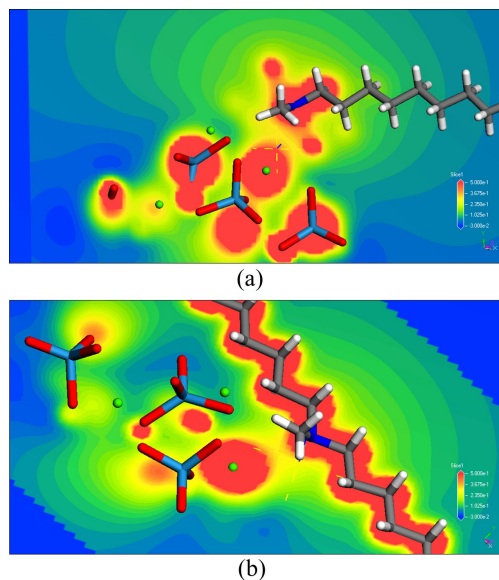


图 11 白钨矿与 DDAB 作用的静电势能在垂直于 DDAB 碳骨架平面以及平行 DDAB 碳骨架平面的分布

Fig. 11 Distributions of electrostatic potential between scheelite and DDAB in plane perpendicular to carbon-chain plane of DDAB (a) and parallel with carbon-chain plane (b)

3 结论

1) 二辛基二甲基溴化铵(DDAB)对白钨矿、方解石的单矿物浮选试验表明, DDAB 对白钨矿的回收率在 $\text{pH}>6$ 时几乎维持在 100%, 而对方解石的回收率则呈缓慢上升趋势。DDAB 在 $\text{pH}=8\sim 10$ 可以实现白钨矿、方解石的有效分离。同时, 与油酸的对比试验表明, DDAB 对白钨矿的捕收能力以及选择性均优于油酸的。人工混合矿的浮选分离试验以及柿竹园白钨矿的精选试验也证实 DDAB 是一种新型高效的白钨矿浮选捕收剂。

2) 单矿物的红外光谱分析表明, DDAB 与矿物之间主要存在物理作用。通过对 DDAB 分子结构的分析以及结合白钨矿、方解石在纯水中动电位与 pH 值关系和 DDAB 对白钨矿、方解石的浮选分离的 pH 值范围, 推断 DDAB 主要通过静电力与白钨矿表面作用。对 DDAB 与白钨矿的量子化学计算也直接证实这一推断。

REFERENCES

- [1] 安占涛, 罗小娟. 钨矿物浮选药剂新进展[J]. 江西理工大学学报, 2008, 5: 34-36.
AN Zhan-tao, LUO Xiao-juan. Development on the flotation of tungsten minerals [J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2008, 5: 34-36.
- [2] 孙伟, 胡岳华, 覃文庆, 徐竞. 钨矿浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2000(3): 42-46.
SUN Wei, HU Yue-hua, QIN Wen-qing, XU Jing. The status quo about research of flotation reagent for wolfram-mineral-recovery [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2000(3): 42-46.
- [3] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 56-72.
WANG Dian-zuo. The interaction mechanism and applications of flotation reagents [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1982: 56-72.
- [4] BULATOVIC S M. Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice [M]. Amsterdam: Elsevier, 2007: 25-38.
- [5] PAIVA P R P, MONTE M B M, SIMAO R A, GASPAR J C. In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(5): 387-395.
- [6] REZAEI G K A, HAMOUDA A A, DENOYEL R. Influence of sulfate ions on the interaction between fatty acids and calcite surface [J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 287(1/3): 29-35.
- [7] FA Ke-qing, NGUYEN A V, MILLER J D. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation [J]. Int J Miner Process, 2006, 81(3): 166-177.
- [8] PRADIP, RAI B, RAO T K, KRISHNAMURTHY S, VETRIVEL R, MIELCZARSKI J, CASES J M. Molecular modeling of interactions of alkyl hydroxamates with calcium minerals [J]. Journal of Colloids and Interface Science, 2002, 256(1): 106-113.
- [9] PAIVA P R P, MONTE M B M, SIMAO R A, GASPAR J C. In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(5): 387-385.
- [10] 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.
- [11] XU Z H, HU Y H. Interaction of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation [J].

- Int J Miner Process, 2003, 72: 87-94.
- [12] 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.
- [13] 张贵清, 张启修. 一种钨湿法冶金清洁生产工艺[J]. 稀有金属, 2003, 27(2): 254-257.
ZHANG Gui-qing, ZHANG Qi-xiu. A new clean production technology for tungsten hydrometallurgy [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(2): 254-257.
- [14] ZHEN Z. Comparative study of hydrogen adsorption on carbon and BN nanotubes [J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 13363-13369.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] MADEJOVA J. FTIR techniques in clay mineral studies [J]. Vibrational Spectroscopy, 2003, 31: 1-10.
- [18] EBSWORTH E A V, SHEPPARD N. The infra-red spectra of some methylammonium iodides-angle deformation frequencies of NH and NH₂ groups [J]. Spectrochim Acta, 1959, 13: 261-270.
- [19] 王 军. 结构化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 136-152.
WANG Jun. Structure chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2008: 136-152.
- [20] 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.

(编辑 何学锋)