

抑制剂马来酸-丙烯酸共聚物在浮选分离重晶石与萤石中的作用及机理^①

刘 诚, 韩立伟, 王田雨, 杨思原, 包申旭

(武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 研究了油酸钠体系下抑制剂马来酸-丙烯酸共聚物(PMAA)在浮选分离重晶石与萤石中的作用与机理。单矿物浮选试验结果表明,油酸钠对重晶石与萤石均具有很好的捕收性能,PMAA对萤石具有显著的选择性抑制作用;人工混合矿浮选结果证实了油酸钠体系下PMAA能够实现重晶石与萤石的分离。Zeta电位测试结果表明,PMAA能阻碍油酸钠在萤石表面吸附,但不能阻碍油酸钠在重晶石表面吸附;XPS分析结果表明,PMAA在重晶石表面没有发生有效吸附,但PMAA能通过其分子中的羧基与萤石表面钙离子作用,在萤石表面发生化学吸附,从而实现油酸钠浮选重晶石过程中对萤石的选择性抑制。

关键词: 油酸钠; 重晶石; 萤石; 马来酸-丙烯酸共聚物; 浮选; 抑制剂

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.06.013

文章编号: 0253-6099(2023)06-0062-04

Action and Mechanism of Copolymer of Maleic Acid and Acrylic Acid as a Depressant in Flotation Separation of Barite and Fluorite

LIU Cheng, HAN Liwei, WANG Tianyu, YANG Siyuan, BAO Shenxu

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: The action and mechanism of copolymer of maleic acid and acrylic acid (PMAA) in flotation separation of barite and fluorite in the presence of collector of sodium oleate were studied. A single mineral flotation test shows that sodium oleate has a good collecting for barite and fluorite, and PMAA has an obvious selective depressing effect on fluorite. A flotation test of artificially mixed minerals confirms that PMAA can achieve the separation of barite from fluorite in the presence of sodium oleate. A Zeta potential test shows that PMAA can hinder the adsorption of sodium oleate on the surface of fluorite, but cannot hinder its adsorption on barite surface. An XPS analysis shows that PMAA isn't effectively adsorbed on the surface of barite, but is chemically adsorbed on the surface of fluorite through the interaction between carboxyl groups of PMAA and calcium ions of fluorite, thus achieving the selective depression of fluorite during the flotation of barite with sodium oleate.

Key words: sodium oleate; barite; fluorite; copolymer of maleic acid and acrylic acid; flotation; depressant

重晶石主要成分为硫酸钡,是一种重要的非金属矿物原材料,被广泛用于石油化工、橡胶、造纸、防辐射、玻璃、建筑等重要领域^[1-3]。自然界中,重晶石矿床成因类型主要为沉积型(含火山沉积型)、热液型、残积型。重晶石常与硫化矿、萤石、方解石及石英等矿物共生^[4-7]。我国重晶石资源储量丰富,但近年来过度开采导致高品位易选的单型重晶石资源日渐枯

竭,因而加强低品质重晶石矿的资源开发研究成为当务之急。

重晶石与萤石、方解石共生,当萤石品位较低不具备回收价值时,采用脂肪酸类药剂作捕收剂浮选重晶石矿物过程中,需添加适宜的抑制剂抑制萤石矿物及方解石矿物。目前常见的萤石及方解石抑制剂有水玻璃、淀粉及新型抑制剂等^[3,8,9],但这些抑制剂存在溶

① 收稿日期: 2023-06-11

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(202210497106); 国家重点研发计划(2022YFC2905800); 国家自然科学基金(52274269)

作者简介: 刘 诚(1986—),男,江西九江人,博士,研究员,博士研究生导师,主要研究方向为矿物浮选理论与工艺。

解度低、分选效率较差、环境污染以及高用量导致尾矿难以快速沉降等问题,重晶石与含钙矿物间的分离效果依然不理想。

马来酸-丙烯酸共聚物(PMAA)是一种低分子质量的聚电解质,由马来酸与丙烯酸按一定比例共聚制得,是一种不含磷的绿色阻垢剂,对碳酸钙和硫酸钙的阻垢效果较好^[10],且有研究表明,PMAA能显著抑制含钙碳酸盐矿物,说明PMAA能与钙离子发生螯合作用^[11]。萤石表面含有钙质点,也可能与PMAA之间发生相互作用,从而抑制萤石浮选。目前PMAA作抑制剂分离重晶石与萤石的研究鲜见报道,基于此,本文在捕收剂油酸钠体系中,研究萤石和重晶石在PMAA作用下的可浮性,并借助Zeta电位和XPS分析药剂在矿物表面的作用机理。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料及试剂

试验原料高纯度重晶石与萤石分别来自江西吉安和河北石家庄。2种试样分别破碎至-1 mm,然后采用瓷球罐进行细磨,每次细磨2 min后取出,经筛分收集37~74 μm粒级产品用于浮选试验研究,-37 μm粒级产品细磨至-5 μm后用于Zeta电位及XPS测试。2种矿物纯度都在98%以上,满足单矿物浮选试验要求。

试验药剂包括捕收剂油酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、马来酸-丙烯酸共聚物(山东优索化工科技有限公司,活性组分含量大于96%)。试验过程采用稀氢氧化钠和盐酸调节pH值,试验用水为超纯水。

1.2 浮选试验

采用容积50 mL的XFG挂槽式浮选机进行浮选试验。每次称取2 g矿样,量取40 mL超纯水,加入浮选槽中,搅拌1 min,调节矿浆pH值,依次加入抑制剂及捕收剂,采用手工刮泡形式收集浮选精矿,浮选时间5 min。单矿物浮选试验中,将重晶石或萤石精矿产品和尾矿产品分别过滤、真空干燥后称重,精矿产品产率即为矿物回收率;人工混合矿试验中,精矿和尾矿产品经干燥、称量和分析BaSO₄(重晶石)品位,计算得出重晶石浮选回收率。

1.3 检测方法

采用Nano-ZS90马尔文电位仪测定重晶石及萤石与药剂作用前后的Zeta电位,每个试样测试3次,计算平均值作为最终结果。采用赛默飞ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪测试萤石及重晶石与药剂作用前后的表面化学元素组成及化学态。

2 结果与讨论

2.1 浮选试验

2.1.1 单矿物浮选试验

在重晶石最佳回收率对应的捕收剂油酸钠用量 1×10^{-4} mol/L^[9]条件下,抑制剂PMAA用量30 mg/L时,考察了不同pH值条件下PMAA对重晶石与萤石可浮性的影响,结果见图1。

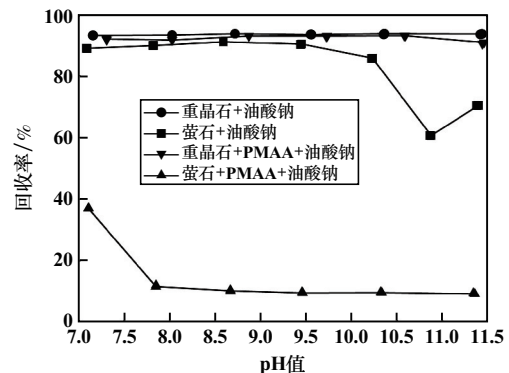


图1 抑制剂PMAA对重晶石与萤石可浮性的影响

由图1可知,不添加PMAA时,在所研究的pH值范围内,重晶石回收率均能达到90%以上;萤石回收率在pH=7~10时较好,pH>10后回收率显著下降,但仍能维持在50%以上。在油酸钠作用之前添加30 mg/L PMAA,重晶石回收率基本不受影响,依然保持在90%左右;但PMAA对萤石的抑制作用显著,尤其是pH>8时,萤石回收率均在10%以下。

图2为矿浆pH值9、油酸钠用量 1.0×10^{-4} mol/L时,抑制剂PMAA用量对重晶石与萤石可浮性的影响。

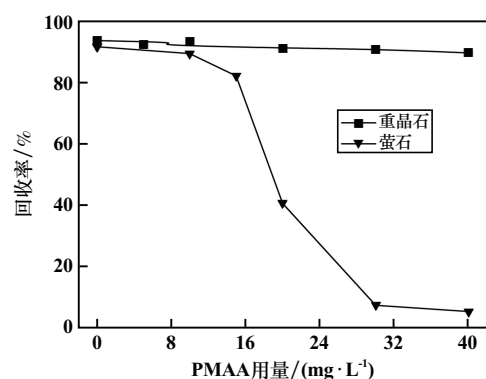


图2 PMAA用量对重晶石和萤石可浮性的影响

由图2可知,PMAA基本不抑制重晶石,但萤石回收率随着PMAA用量增加显著降低,PMAA用量大于30 mg/L后,萤石几乎完全被抑制。由单矿物浮选试验结果可见,PMAA可作为重晶石与萤石浮选分离的潜在抑制剂。

2.1.2 人工混合矿浮选试验

为考察 PMAA 用量对 2 种矿物的分选效率,按重晶石与萤石质量比 4:1 混合,在捕收剂油酸钠用量 1.0×10^{-4} mol/L 条件下进行了人工混合矿浮选分离试验,结果见图 3。

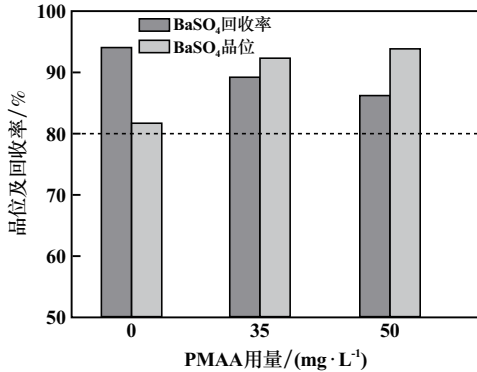


图3 PMAA 用量对人工混合矿浮选分离效果的影响

由图 3 可知,只添加捕收剂油酸钠时,重晶石回收率为 93.89%,但精矿中 BaSO₄ 品位只有 81.76%,趋近于给矿的 BaSO₄ 品位(虚线为人工混合矿中 BaSO₄ 品位),无分离效果。PMAA 用量 35 mg/L 时,精矿中 BaSO₄ 品位达到了 92.27%,回收率为 88.95%;继续增加 PMAA 用量至 50 mg/L, BaSO₄ 品位为 93.89%,回收率为 86.12%,说明增加 PMAA 用量基本不影响重晶石与萤石的分离效果。人工混合矿浮选试验结果表明, PMAA 作抑制剂可实现重晶石与萤石的有效分离。

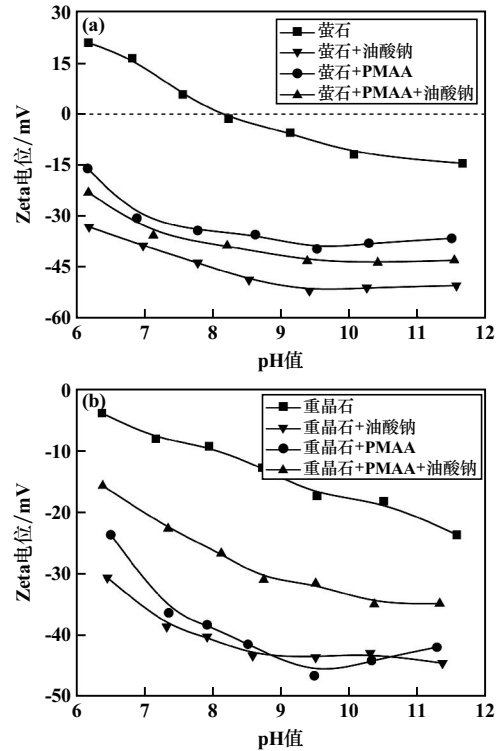
2.2 矿物表面 Zeta 电位检测结果

图 4 为萤石和重晶石与药剂作用前后 Zeta 电位随 pH 值的变化情况。

由图 4 可知,未加药时,2 种矿物的 Zeta 电位均随 pH 值升高而降低,萤石零电点在 pH 值 8.2 左右,此时萤石表面阴、阳离子达到平衡,而在 pH=6~12 未检测到重晶石的零电点,说明该 pH 值范围内,重晶石表面定位离子为硫酸根离子,与目前已有的研究结果吻合^[2,9]。与油酸钠作用后,萤石和重晶石表面 Zeta 电位显著负移,表明油酸钠能较好地吸附在 2 种矿物表面,促进其上浮。与 PMAA 作用后,萤石表面 Zeta 电位显著降低,继续添加油酸钠时,萤石表面 Zeta 电位负移不明显,表明油酸钠在 PMAA 作用后的萤石表面吸附较弱,只有少量油酸根作用于萤石表面,不足以使萤石上浮;PMAA 也能显著降低重晶石表面的 Zeta 电位,继续添加油酸钠后,重晶石表面 Zeta 电位继续发生显著负移,说明油酸钠能吸附在经 PMAA 作用后的重晶石表面,使重晶石疏水上浮,与萤石分离。

2.3 矿物表面 XPS 分析

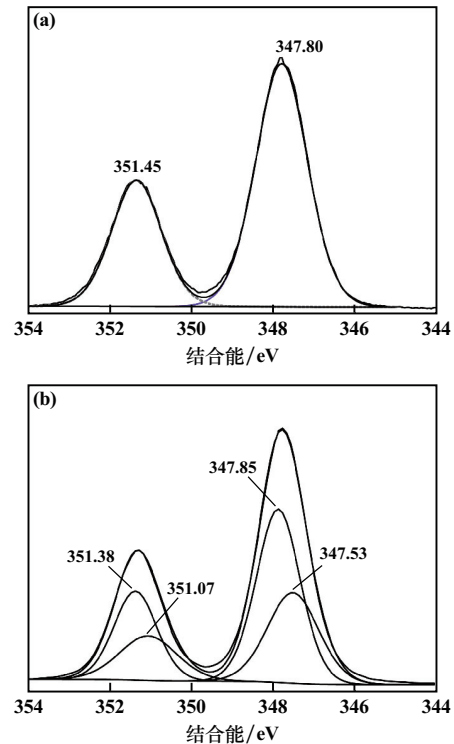
矿物表面活性位点在矿物浮选过程中起着至关重



(a) 萤石; (b) 重晶石

图4 萤石和重晶石的 Zeta 电位

要的作用。对 PMAA 作用前后的萤石、重晶石表面进行了 XPS 测试,萤石和方解石表面的 Ca2p 和 Ba3d 光谱经窄区扫描后的分峰拟合结果分别见图 5 和图 6。



(a) 作用前; (b) 作用后

图5 PMAA 作用前后萤石表面 Ca2p 峰区扫描图谱

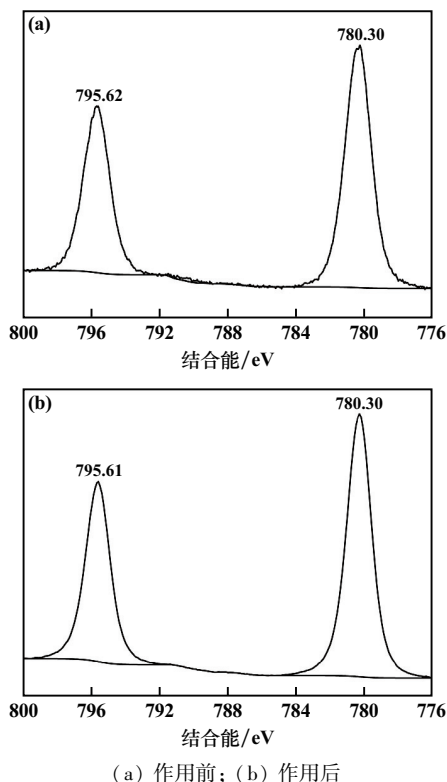


图6 PMAA作用前后重晶石表面Ba3d峰窄区扫描图谱

由图5可知,萤石在347.80 eV和351.45 eV处出现的2个特征峰属于CaF₂的Ca2p_{3/2}和Ca2p_{1/2}特征峰^[12],经PMAA处理后,除了CaF₂已有的特征峰之外,在351.07 eV和347.53 eV处出现了2个新的特征峰,该特征峰属于M—COO—Ca的特征峰^[12],表明PMAA在萤石表面发生了化学吸附,可抑制油酸钠在萤石表面吸附。

由图6可知,重晶石在795.62 eV和780.30 eV出现了2个显著的特征峰,分别属于BaSO₄的Ba3d_{3/2}和Ba3d_{1/2}特征峰^[1,2],经PMAA处理后,重晶石表面Ba3d特征峰出现在795.61 eV和780.30 eV处,与未经PMAA处理的重晶石表面对比,Ba3d峰没有发生有效化学位移,表明PMAA与重晶石表面相互作用较弱,不能抑制油酸钠在重晶石表面吸附。

3 结 论

1) 单矿物浮选结果表明,捕收剂油酸钠对重晶石与萤石均表现出良好的捕收性。采用PMAA作抑制剂,其用量大于35 mg/L时,萤石被抑制,浮选回收率低于10%,但重晶石可浮性基本不受影响。人工混合矿浮选结果表明,PMAA用量35 mg/L、油酸钠用量

1×10^{-4} mol/L时,可得到BaSO₄品位92.27%、回收率88.95%的重晶石精矿,增加PMAA用量至50 mg/L时,基本不影响重晶石精矿品质,较好地实现了重晶石与萤石的浮选分离。

2) Zeta电位测试结果表明,PMAA能吸附在重晶石和萤石表面,油酸钠能吸附在PMAA作用后的重晶石表面,但不能吸附在PMAA作用后的萤石表面。XPS分析结果表明,PMAA在萤石表面发生化学吸附,通过PMAA分子中的羧基与萤石表面的钙离子作用,可阻碍油酸钠在萤石表面吸附;PMAA在重晶石表面吸附作用较弱,不能阻碍油酸钠在重晶石表面吸附,从而实现油酸钠浮选重晶石过程中对萤石的选择性抑制。

参考文献:

- [1] 姚钰响,王 珏,唐 云,等. 抑制剂对不同捕收剂体系下重晶石与含钙含硅矿物抑制效果研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(6):51-54.
- [2] 冯青舒,陈文胜,王 舰,等. 从湖南某钨多金属矿尾矿中回收伴生萤石试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):68-71.
- [3] DENG J, LIU C, YANG S, et al. Flotation separation of barite from calcite using acidified water glass as the depressant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579: 123605.
- [4] 黄尔君. 从某硫化矿浮选尾矿中回收重晶石[J]. 矿产综合利用, 1992(1):54-55.
- [5] 黄雪萍,彭 静,陈维洪,等. YS-02J复配型辅助捕收剂在萤石低温浮选中的应用[J]. 矿冶工程, 2021,41(4):44-47.
- [6] 侯东状,吴湘滨,李 贞,等. 贵州天柱大河边重晶石矿床成矿物质来源[J]. 中国有色金属学报, 2015,25(4):1039-1048.
- [7] 刘棋勇,赖 杨. 贵州务川双河重晶石-萤石矿成矿地质特征及成因分析[J]. 矿产综合利用, 2022(1):25-31.
- [8] 宋宪伟,梅光军,周杰强,等. 新型抑制剂对高钙萤石矿抑制机理及工艺研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(5):65-68.
- [9] LIU C, XU Y L, YANG S, et al. The anionic flotation of fluorite from barite using gelatinized starch as the depressant [J]. 2020, 597: 124794.
- [10] 张庆轩,杨国华,杨普江,等. 以水为溶剂马来酸酐-丙烯酸共聚物的合成及阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2000,20(12):26-29.
- [11] YANG B, ZHU L L, SUN H, et al. Improving flotation separation of apatite from dolomite using PAMS as a novel eco-friendly depressant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020,597:124794.
- [12] XU Y B, XU L H, WU H Q, et al. The effect of citric acid in the flotation separation of bastnaesite from fluorite and calcite using mixed collectors[J]. Applied Surface Science, 2020,529:147166.

引用本文: 刘 诚,韩立伟,王田雨,等. 抑制剂马来酸-丙烯酸共聚物在浮选分离重晶石与萤石中的作用及机理[J]. 矿冶工程, 2023,43(6): 62-65.