

羟肟酸类药剂对氟磷灰石和白云石浮选的影响^①

赵芳¹, 汤家焰^{1,2}, 罗惠华³, 何嘉宁¹, 李阳¹

(1.内蒙古科技大学矿业与煤炭学院, 内蒙古包头 014010; 2.内蒙古自治区矿业工程重点实验室, 内蒙古包头 014010; 3.武汉工程大学兴发矿业学院, 湖北武汉 430074)

摘要:研究了羟肟酸类药剂对氟磷灰石和白云石浮选的影响。结果表明,水杨羟肟酸对氟磷灰石和白云石有一定的选择性但回收率低;辛基异羟肟酸对两者选择性差但回收率高;苯甲羟肟酸对氟磷灰石选择性和回收率都高。通过 Zeta 电位测试、药剂吸附量测试和 XPS 图谱分析研究了苯甲羟肟酸体系下氟磷灰石和白云石的浮选机理,结果表明,苯甲羟肟酸是氟磷灰石和白云石的理想捕收剂。

关键词:捕收剂; 氟磷灰石; 白云石; 羟肟酸; 浮选

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.010

文章编号: 0253-6099(2024)03-0048-05

Effect of Hydroxamic Acids on Flotation of Fluorapatite and Dolomite

ZHAO Fang¹, TANG Jiayan^{1,2}, LUO Huihua³, HE Jianing¹, LI Yang¹

(1.School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2.Inner Mongolia Key Laboratory of Mining Engineering, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 3.Xingfa School of Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: The effect of hydroxamic acids on flotation of fluorapatite and dolomite was studied. The flotation results show that salicylhydroxamic acid exhibits certain selectivity but low recovery for fluorapatite and dolomite; octylhydroxamic acid shows poor selectivity but high recovery for fluorapatite and dolomite; while benzohydroxamic acid possesses high selectivity and recovery for fluorapatite. The flotation mechanism of fluorapatite and dolomite in the presence of benzohydroxamic acid was studied by performing zeta potential measurement, adsorption capacity test and XPS analysis. It is found that benzohydroxamic acid is an ideal collector for fluorapatite and dolomite.

Key words: collector; fluorapatite; dolomite; hydroxamic acid; flotation

磷是重要的化工原料,也是农作物生长的必要元素,工业用磷必须从磷矿中提取。氟磷灰石是磷矿中磷元素的主要赋存形式,同时与白云石共生^[1]。目前多采用浮选法分离氟磷灰石和白云石,捕收剂一般为脂肪酸类药剂^[2-3]。浮选过程中,脂肪酸类药剂体现出捕收能力强而选择性效果较差的特点。为了更好地分离氟磷灰石和白云石,寻找高选择性的捕收剂对磷矿浮选具有重要意义。

羟肟酸是很早就被使用的一种有机螯合类捕收剂,被广泛应用于锡石、铝土矿、稀土、赤铁矿等矿物的浮选,体现了很好的选择性^[4-5]。羟肟酸的官能团羟肟

基有氮和氧两种带孤电子对的原子,能够与金属离子形成稳定四元环或五元环^[6]。辛基异羟肟酸的阴离子通过氧原子与独居石表面的稀土金属离子键合,导致独居石表面疏水化^[7]。浮选一水硬铝石时,辛烷羟肟酸和壬烷羟肟酸的捕收能力较强,回收率高于常规氧化矿捕收剂油酸^[8]。苯甲羟肟酸能与白钨矿表面的 Ca²⁺发生化学吸附生成 O 五元环螯合物^[9],对白钨矿有很好的捕收作用。本文研究了 3 种羟肟酸类捕收剂对氟磷灰石和白云石浮选分离的影响,探索羟肟酸类捕收剂用于磷矿选矿的可行性;并通过 Zeta 电位、药剂吸附量测定以及 X 射线光电子能谱(XPS)分析

① 收稿日期: 2023-12-13

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2901000,2022YFC2905302);内蒙古科技大学高校基本科研业务费项目(074);湖北省揭榜制项目(2021BEC029)

作者简介: 赵芳(1998—),女,山西吕梁人,硕士研究生,主要研究方向为复杂矿产资源综合回收利用。E-mail:1430163554@qq.com

通信作者: 汤家焰(1989—),男,湖北荆州人,博士,讲师,主要研究方向为复杂矿产资源综合回收利用。E-mail:tangjiayan1205@126.com

研究了羟膦酸类捕收剂在氟磷灰石和白云石表面的选择性吸附机理。

1 材料和方法

1.1 材料

试验所用纯矿物氟磷灰石及白云石先破碎到2 mm以下,经过手选、陶瓷球磨,筛分出-0.038+0.074 mm和-0.038 mm粒级样品。经去离子水反复清洗后过滤、干燥箱80℃烘干,存入广口瓶备用。-0.038+0.074 mm粒级样品用于微浮选试验,-0.038 mm粒级样品用于检测分析。氟磷灰石与白云石纯矿物化学多元素分析结果见表1。

表1 纯矿物化学多元素分析结果(质量分数) %

矿物名称	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
氟磷灰石	38.26	0.26	0.74	50.51	0.56	0.23	3.16
白云石	—	21.25	0.08	33.84	0.62	0.15	—

从表1可知,纯矿物杂质含量较低,氟磷灰石纯度为91.28%,白云石纯度为97.75%,纯度均满足单矿物浮选试验要求。

1.2 浮选实验

将XFD/3-35g型挂槽浮选机转速设置为2000 r/min进行浮选试验。取纯矿物2.00 g或人工混合矿样(1.00 g氟磷灰石+1.00 g白云石)放入浮选槽,加30 mL去离子水,搅拌2 min后加入药剂,继续搅拌2 min后进行充气和手动刮泡,刮泡频率10次/min,刮泡3 min后停止,将泡沫产品烘干、称重、化验,计算回收率。

1.3 检测方法

采用90 Plus Particle Size Analyzer仪器测试纯矿物Zeta电位;采用紫外分光光度计测试矿物表面药剂吸附量;采用Thermo Scientific TM K-Alpha光谱仪进行XPS能谱测定。

2 结果与讨论

2.1 矿物浮选实验

pH=6.8时,考察了不同浓度捕收剂对氟磷灰石和白云石浮选回收率的影响,结果如图1所示。

由图1(a)可知,水杨羟膦酸浓度从15 mg/L增加到60 mg/L,氟磷灰石回收率从28.56%上升到40.02%,然后开始下降;白云石回收率始终在10%~15%之间。水杨羟膦酸浓度60 mg/L时,氟磷灰石和白云石浮选回收率差异最大,相差27.69个百分点。说明水杨羟膦酸对氟磷灰石和白云石有一定选择性,但浮选回收率不高。

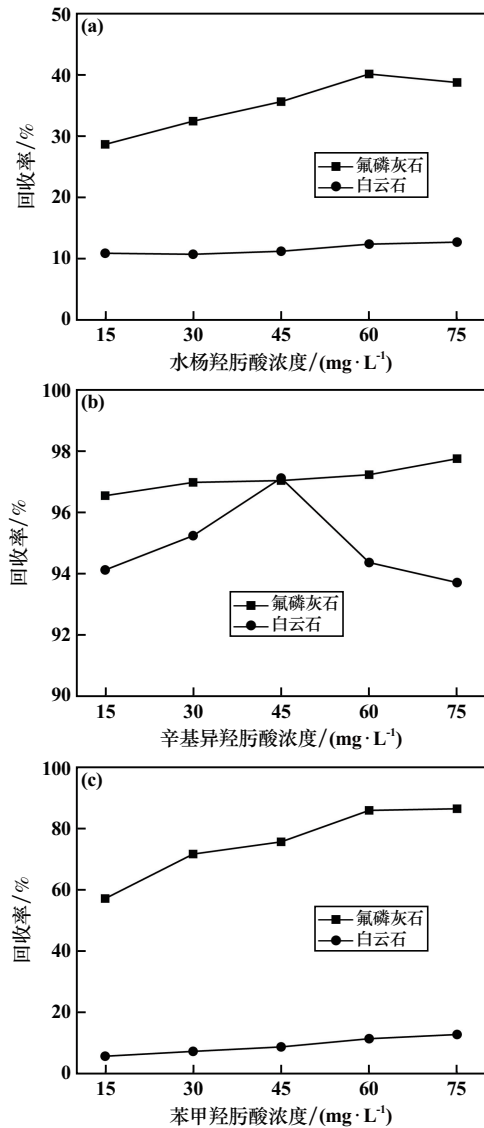


图1 pH=6.8时羟膦酸体系下矿物的回收率

由图1(b)可知,随着辛基异羟膦酸浓度从15 mg/L增加至75 mg/L,氟磷灰石回收率从96.54%上升到97.74%;白云石回收率从94.13%上升到97.11%,然后下降到93.72%。二者浮选回收率变化不大。辛基异羟膦酸浓度75 mg/L时,二者浮选回收率差异最大,但仅4个百分点。说明辛基异羟膦酸对氟磷灰石和白云石浮选捕收能力强,但两者浮选差异小,表明辛基异羟膦酸选择性不高。

由图1(c)可知,随着苯甲羟膦酸浓度从15 mg/L增加到60 mg/L,氟磷灰石回收率从57.14%上升到86.39%,白云石回收率由5.76%上升到12.84%。苯甲羟膦酸浓度60 mg/L时,二者回收率差异最大,达到73.55个百分点。说明苯甲羟膦酸对氟磷灰石有较好的选择性,氟磷灰石回收率较高。

浮选实验结果表明,水杨羟肟酸对氟磷灰石和白云石有一定选择性,但回收率较低;辛基异羟肟酸回收率高,但选择性差;苯甲羟肟酸有很好的选择性,且氟磷灰石回收率高。有研究发现,芳香烃结构的羟肟酸(苯甲羟肟酸,水杨羟肟酸)要比烷基结构的羟肟酸(辛基异羟肟酸)选择性好,苯环可形成 π - π 共轭键,使螯合物的稳定性增强^[10]。烷基结构的羟肟酸疏水性更好,所以烷基结构羟肟酸比芳香烃结构羟肟酸的捕收能力更强。水杨羟肟酸几乎不具备表面活性^[11],苯甲羟肟酸的捕收能力强于水杨羟肟酸。苯甲羟肟酸是氟磷灰石和白云石的理想捕收剂。

苯甲羟肟酸浓度 60 mg/L 时,考察了 pH 值对氟磷灰石和白云石浮选回收率的影响,结果如图 2 所示。

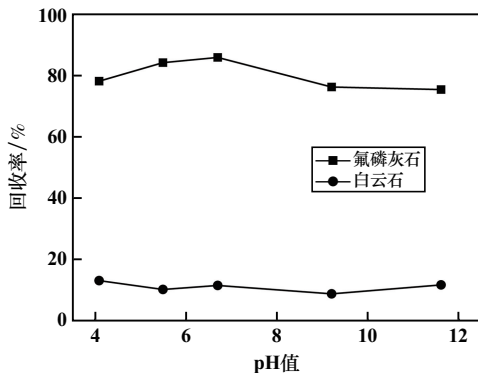


图 2 pH 值对氟磷灰石和白云石浮选行为的影响

由图 2 可知,随着 pH 值增加,氟磷灰石浮选回收率呈现先上升后下降的趋势,pH 值由 4.0 升高到 6.8,回收率由 78.13% 上升到 85.87%;随着 pH 值进一步提高,浮选回收率降至 75.41%。白云石回收率始终稳定在 10% 左右。pH=6.8 时,氟磷灰石回收率 85.87%,白云石浮选回收率 11.63%,两者差异最大,达到 74.24 个百分点。结果说明,在苯甲羟肟酸浓度 60 mg/L、pH=6.8 条件下,氟磷灰石和白云石的浮选回收率差异最大。

苯甲羟肟酸浓度 60 mg/L 时,将氟磷灰石和白云石按质量 1:1 混合,考察了 pH 值对氟磷灰石和白云石分离效果的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着 pH 值升高,氟磷灰石和白云石浮选回收率均先升高后下降,氟磷灰石回收率由 51.21% 升高到 79.97%,又降低到 51.76%,回收率最高点在 pH=6.8 时;白云石回收率由 11.53% 升高到 28.67%,又降低到 24.43%,回收率最高点在 pH=9.8 时。在酸性和中性环境中,两者浮选回收率差异 40~50 个百分点,碱性环境中浮选回收率差异减小到约 20 个百分点。pH=6.8 时二者分离效果较好,差异为 53.74 个百分点。结果说明,在中性条件下,苯甲羟肟酸浮选分离

氟磷灰石和白云石的效果较好。

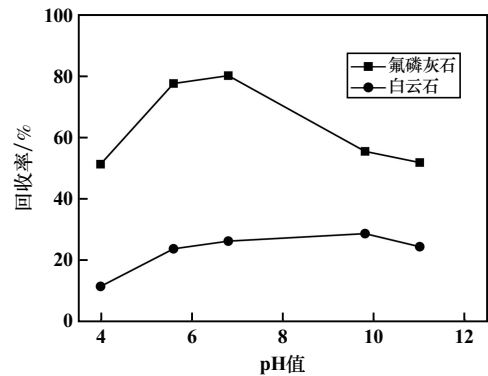


图 3 苯甲羟肟酸对氟磷灰石和白云石混合矿浮选分离的影响

2.2 Zeta 电位测定

不同 pH 值环境下,60 mg/L 苯甲羟肟酸作用前后氟磷灰石和白云石 Zeta 电位的变化如图 4 所示。

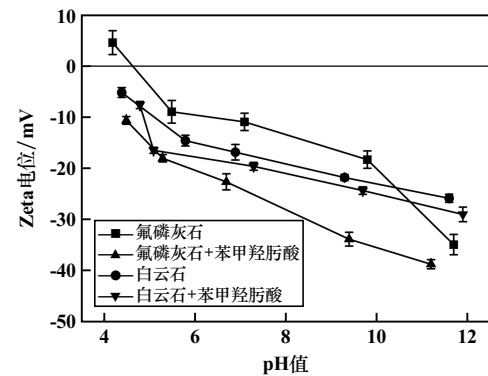


图 4 苯甲羟肟酸对氟磷灰石和白云石 Zeta 电位的影响

由图 4 可知,随着 pH 值增加,氟磷灰石和白云石 Zeta 电位呈下降趋势。氟磷灰石零电点在 pH=4.7 左右。氟磷灰石和白云石纯矿物表面都带负电,苯甲羟肟酸作用后,两种矿物表面 Zeta 电位均出现不同程度降低,表明羟肟酸根阴离子与矿物表面发生化学吸附。磷灰石表面电位降低幅度较大,白云石表面电位降低幅度较小,表明药剂在两种矿物表面的吸附程度不同,苯甲羟肟酸对氟磷灰石的吸附程度比白云石高。

2.3 药剂吸附量分析

pH=6.8,不同浓度苯甲羟肟酸作用前后氟磷灰石和白云石表面吸附量和吸附率如图 5 所示。

由图 5 可知,随着苯甲羟肟酸浓度由 15 mg/L 升高到 75 mg/L,氟磷灰石表面的药剂吸附量持续升高,由 0.03 mg/g 升高到 0.26 mg/g;氟磷灰石的药剂吸附率先升高后降低,在浓度 60 mg/L 时药剂吸附率达到最高 26.67%,此时,氟磷灰石的表面吸附量趋于饱和。随着苯甲羟肟酸浓度由 15 mg/L 升高到 75 mg/L,白云石表面吸附量由 0.01 mg/g 升高到 0.11 mg/g,吸附率由

5.33% 升高到 12.44%, 然后降低到 9.60%。白云石吸附量和吸附率均远小于氟磷灰石, 进一步证实苯甲羟肟酸对氟磷灰石的吸附效果优于白云石。

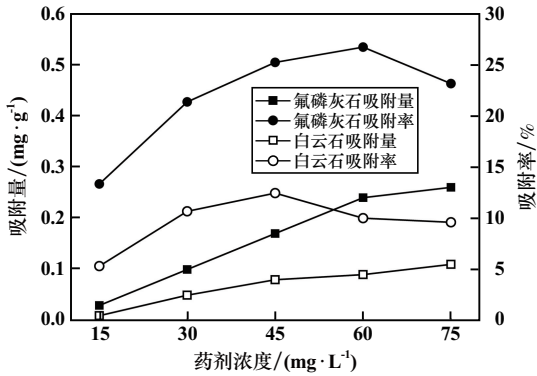
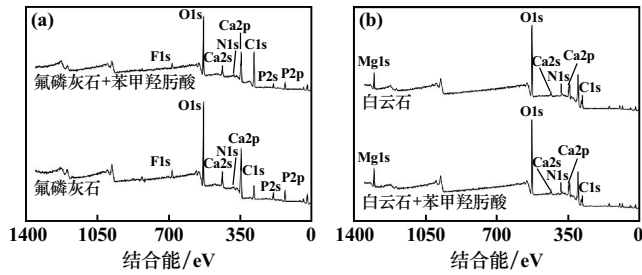


图 5 苯甲羟肟酸浓度对氟磷灰石和白云石表面吸附量和吸附率的影响

2.4 XPS 分析

苯甲羟肟酸作用前后氟磷灰石和白云石的 XPS 图谱分析结果如图 6 所示。



(a) 氟磷灰石; (b) 白云石

图 6 苯甲羟肟酸处理前后矿物表面 XPS 图谱

由图 6 可知, 苯甲羟肟酸作用于氟磷灰石表面使其 O1s 峰和 Ca2p 峰降低, C1s 峰升高; 苯甲羟肟酸作用前后白云石表面 XPS 能谱没有明显变化。

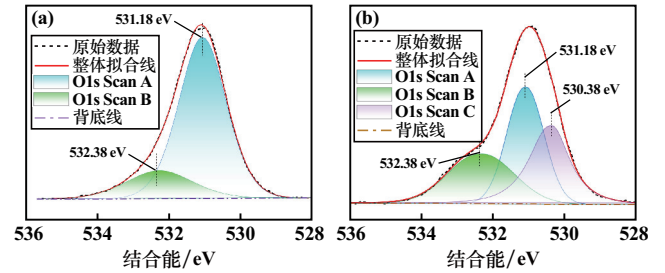
表 2 为苯甲羟肟酸作用前后氟磷灰石和白云石表面主要元素及浓度的详细值。磷灰石纯矿物表面 Ca 浓度为 15.31%, 远高于白云石表面的 Ca 浓度(8.51%)。氟磷灰石表面 Ca 活性位点比白云石多, 能吸附更多的苯甲羟肟酸。药剂的加入导致矿物表面 C、N 浓度明显增加, 氟磷灰石表面 C 浓度增加了 25.71 个百分点,

表 2 苯甲羟肟酸作用前后氟磷灰石和白云石表面主要元素及浓度

样品名称	主要元素原子浓度/%					
	Ca2p	C1s	O1s	P2p	F1s	N1s
氟磷灰石	15.31	22.88	47.05	10.51	4.04	0.21
氟磷灰石+苯甲羟肟酸	8.69	48.59	32.90	6.49	2.40	0.93
白云石	8.51	32.13	59.11	—	—	0.25
白云石+苯甲羟肟酸	8.08	35.84	55.47	—	—	0.61

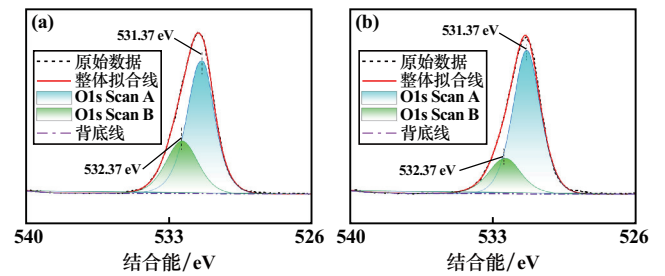
白云石表面 C 浓度只增加了 3.71 个百分点; 氟磷灰石表面 N 浓度为 0.93%, 比白云石表面 N 浓度(0.61%) 高。这些都进一步证实苯甲羟肟酸在氟磷灰石表面的吸附量要大于在白云石表面的吸附量。

图 7~8 为苯甲羟肟酸作用前后氟磷灰石和白云石表面 O1s XPS 图谱, 详细分析了苯甲羟肟酸作用前后氟磷灰石和白云石 O1s 峰的变化。



(a) 作用前; (b) 作用后

图 7 苯甲羟肟酸作用前后氟磷灰石表面 O1s XPS 图谱



(a) 作用前; (b) 作用后

图 8 苯甲羟肟酸作用前后白云石表面 O1s XPS 图谱

由图 7 可知, 氟磷灰石 O1s 谱在 531.18 eV 和 532.38 eV 处出现两个峰, 分别属于氟磷灰石 PO₄ 基团和水的吸附^[12]; 加入苯甲羟肟酸后, 在 530.38 eV 处出现新峰, 属于苯甲羟肟酸的 OHNH—C(=O)—基团, 说明苯甲羟肟酸在氟磷灰石表面发生了吸附。

由图 8 可知, 白云石 O1s 谱在 531.37 eV 和 532.37 eV 处出现两个峰, 分别归属于白云石的 CO₃ 基团和白云石表面上的水吸附^[13]; 苯甲羟肟酸处理后的白云石谱图中没有出现新峰, 说明苯甲羟肟酸没在白云石表面发生吸附。

3 结 论

1) 3 种羟肟酸类捕收剂体系中, 水杨羟肟酸对氟磷灰石和白云石有一定选择性, 但捕收能力较差; 辛基异羟肟酸对氟磷灰石和白云石捕收能力很好, 但选择性较差; 苯甲羟肟酸对氟磷灰石有很好的选择性。pH=6.8、苯甲羟肟酸浓度 60 mg/L 时, 氟磷灰石和白

云石混合矿分离效果较好,氟磷灰石回收率达 79.97%,白云石回收率仅 26.23%。

2) Zeta 电位分析、药剂吸附量测试结果以及 XPS 能谱分析结果表明,苯甲羟肟酸在氟磷灰石表面的吸附程度远高于在白云石表面。氟磷灰石表面比白云石表面拥有更多的 Ca 活性位点,导致苯甲羟肟酸在氟磷灰石表面的吸附量远高于白云石。苯甲羟肟酸可用于氟磷灰石和白云石的浮选分离。

参考文献:

- [1] 杨俊,邱跃琴,卯松,等. 钙镁质磷矿石粒级解离特性对其浮选行为的影响研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):50-54.
- [2] 章铁斌,张覃,卯松,等. 磷酸体系下白云石与脂肪酸类捕收剂作用研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(4):60-63.
- [3] 汤家焰,张静茹,王志芳,等. OP 表面活性剂在磷矿浮选脱硅中的增效作用[J]. 中国矿业, 2021,30(1):121-126.
- [4] Sreenivas T, Padmanabhan N P H. Surface chemistry and flotation of cassiterite with alkyl hydroxamates [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005,205(1/2):47-59.
- [5] GUAN Feng, ZHONG Hong, LIU Guangyi, et al. Flotation of aluminosilicate minerals using alkylguanidine collectors [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009(1):228-234.

- [6] 车丽萍,余永富,庞金兴,等. 羟肟酸类捕收剂的合成、性质及在稀土矿物浮选中的作用机理[J]. 稀土, 2004(6):74-79.
- [7] 王振,丁威,肖军辉,等. 辛基异羟肟酸钠在独居石表面的吸附及浮选机理研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):58-60.
- [8] 刘三军. 羟肟酸类药剂与铝土矿铝硅矿物的相互作用及浮选研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [9] 邱显扬,程德明,王淀佐. 苯甲羟肟酸与白钨矿作用机理的研究[J]. 矿冶工程, 2001,21(3):39-42.
- [10] 刘养春. 羟肟酸捕收剂的合成及其浮选性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2013.
- [11] 郭万中,印万忠,刘明宝,等. 油酸钠与含苯环类羟肟酸盐对金红石可浮性的影响及协同作用机理研究[J]. 矿产综合利用, 2022(6):142-149.
- [12] Inna V Filippova, Lev O Filippov, Zineb Lafhaj, et al. Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018,545:157-166.
- [13] YIN W Z, SUN H R, TANG Y, et al. Effect of pulp temperature on separation of magnesite from dolomite in sodium oleate flotation system [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019,55:1049-1058.

引用本文: 赵芳,汤家焰,罗惠华,等. 羟肟酸类药剂对氟磷灰石和白云石浮选的影响[J]. 矿冶工程, 2024,44(3):48-52.

(上接第 47 页)

- [3] 康健,黄鹏,刘爽,等. 从磨矿性能角度解决大鳞片石墨的保护问题[J]. 矿冶工程, 2020,40(2):55-59.
- [4] 刘朋,葛英勇,刘鸣,等. 四川某磷矿双反浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(3):63-65.
- [5] 程飞飞,张韬,于阳辉,等. 马达加斯加某大鳞片石墨矿选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2017,40(6):76-78.
- [6] TONG Z, LIU L, YUAN Z, et al. The effect of comminution on surface roughness and wettability of graphite particles and their relation with flotation [J]. Minerals Engineering, 2021,169(3-4):106959.
- [7] 尤大海,贺爱平,李国栋. 石墨浮选技术研究进展[J]. 现代矿业, 2020(8):130-134.

- [8] 孔德才,陈超,朱颖,等. 四川某晶质石墨矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):55-58.
- [9] 牛敏,郭珍旭,刘磊. 鳞片石墨选矿工艺进展[J]. 矿产保护与利用, 2018(5):32-39.
- [10] ZHANG X, ZHANG L Y, QIU Y S, et al. Beneficiation of a low-grade flaky graphite ore from Australia by flotation [J]. Advanced Materials Research, 2015,1090:188-192.

引用本文: 崔伟勇,张灵,李永利,等. 非洲某鳞片石墨矿梯级回收工艺研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(3):44-47.