油酸钠体系下铁离子活化石英的吸附特性

赵通林', 刘树永2, 韩百岁', 李龙飞3

(1. 辽宁科技大学 矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 鞍山钢铁集团有限公司东鞍山烧 结厂, 辽宁 鞍山 114041; 3. 包钢集团巴润矿业有限责任公司, 内蒙古 包头 014000)

摘要:这是一篇矿物加工工程领域的论文。本文通过纯矿物浮选实验研究了 Fe²⁺和 Fe³⁺在油酸阴离子捕收 剂体系下对石英的浮选行为的影响,并采用红外光谱分析、原子力显微镜成像分析和 Zeta 电位测定分析等方 法,进行了 Fe³⁺活化石英的机理研究。纯矿物浮选实验结果表明,Fe³⁺的活化作用比 Fe²⁺的强,在以 Fe³⁺为活化 离子的条件下,油酸钠的捕收作用比亚油酸钠强;红外光谱分析和原子力显微镜成像分析结果表明,油酸钠难 以在未经活化的石英矿物表面产生有效吸附,但油酸钠可以有效吸附在经过 Fe³⁺活化后的石英表面;Zeta 电位 分析结果表明,在 pH 值为 6.0 时,Fe³⁺活化后的石英表面的正电位达到较大值,且活化后的石英基本呈正电性。

关键词:矿物加工工程;浮选;石英;铁离子;阴离子捕收剂;活化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.005 中图分类号: TD97 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 06-0030-06

石英是一种坚硬、耐磨、化学性能稳定的硅 质脉石矿物,其主要成分是 SiO₂,广泛存在于自 然界中,是地球表面分布最广的矿物之一^[1]。石英 作为一种重要的工业基础原料,因其具有化学稳 定、抗热冲击、耐射线辐照、光谱透过宽、耐高 温、绝缘电等优越的物理、化学性能,被广泛用 于玻璃、陶瓷、耐火材料、电子及光学材料等多 个领域,在国民经济和国防建设中占有重要地位^[2-3]。 但随着天然水晶资源的枯竭,研究提纯石英矿制 备高纯度石英逐渐成为热门。高纯度石英作为高 新产业的尖端材料,其发展应用成为石英矿物应 用的重要方向^[4-5]。因此,对石英的回收利用研究 具有重要的实际应用意义。

现阶段,对于石英的回收利用主要分为两种 方法,一是用胺类捕收剂直接浮选石英,但胺类 捕收剂在浮选过程中存在泡沫多且黏、消泡难、 选择性差等问题^[6-7];二是用金属离子活化石英, 再用阴离子捕收剂进行浮选^[8]。在实际生产中,由 于矿石溶解及水质影响,在浮选过程中难以避免 的会出现金属离子,因此会促进阴离子捕收剂对 石英的捕收,这是因为金属离子在石英表面吸附 起到了活化的作用。许多研究人员对石英活化进 行了大量实验研究^[9-10],但目前对于金属离子活化 石英的作用机理并没有统一的系统解释,一种解 释是在多价金属离子活化石英的过程中,起作用 的是一价羟基金属离子^[11],另一种解释认为多价 金属离子活化石英过程中起作用的是金属离子的 氢氧化物沉淀^[12]。

除上述 Mg²⁺、Ca²⁺外,研究人员同样对金属 离子 Zn²⁺、Al³⁺、Fe³⁺活化石英进行了研究,但对 两种 Fe 离子(Fe²⁺、Fe³⁺)在石英活化中的作用效 果并未进行对比研究。因此,本实验采用油酸钠 和亚油酸钠为捕收剂,Fe²⁺和 Fe³⁺为活化剂,考查 在不同药剂用量以及 pH 值条件下对石英浮选作用 的影响,并采用红外光谱分析和原子力显微镜 (AFM)成像、Zeta 电位分析对其机理进行阐述。

1 实验材料及药剂

1.1 实验矿样

实验矿样石英纯矿物样品首先进行拣选,再 经人工破碎后,然后利用 BFA 型密封式陶瓷磨机

收稿日期: 2021-11-16

基金项目: 辽宁省攀登学者人才项目和辽宁省重点项目(2017230002) 作者简介: 赵通林(1970-),男,教授,硕士生导师,主要从事矿物加工工程专业教学与研究。

通信作者:刘树永(1994-),男,硕士研究生,主要从事磷矿浮选研究。

将样品磨至一定细度后,通过湿式筛分分离出 38~74 μm 粒级的样品,并将该样品用于纯矿物浮 选实验。石英纯矿物 X 射线衍射(XRD)分析结 果见图 1。石英纯矿物的多元素分析采用帕纳 Zetium X 射线荧光光谱仪,分析结果见表 1。





Fig.1 XRD analysis of quartz

表1 石英化学多元素分析结果/%

Table 1	Results of quartz chemical multi-element analysis				
SiO ₂	Al_2O_3	P_2O_5	CaO	Fe ₂ O ₃	Cl
99.37	0.21	0.04	0.36	0.01	0.01

从表1的结果可以看出,石英中的主要成分为 SiO₂,石英的品位为 99.37%。从图1可以看出, 衍射图谱中的各个峰与石英标准衍射峰基本一致,表明石英纯矿物的纯度较高,符合纯矿物 浮选样品的标准。

1.2 仪器与药剂

采用测试分析仪器为:X射线荧光光谱仪 (XRF)、X射线衍射分析仪(XRD)、傅里叶 红外光谱(FTIR)、原子力显微镜(AFM)、浓浆 电位测定仪。浮选实验所用仪器主要为 Hallimond 浮选管,其余为常规实验设备。

实验药品盐酸配成 0.5% 水溶液;氢氧化钠配成 0.5% 水溶液;油酸钠配成 2% 水溶液;亚油酸钠配成 2% 水溶液;FeCl₂配成 2% 水溶液;FeCl₃配成 2% 水溶液。

2 实验方法

2.1 浮选实验

纯矿物浮选的装置采用 Hallimond 浮选管。 Hallimond 浮选管是一种试用矿量少、效率高、数 据可靠、重复性强的纯矿物浮选装置,适合药剂 的初步筛选研究,能精确地分析浮选药剂对矿物 浮选性能的影响。

纯矿物浮选实验首先取 1.4 g 矿样(38~74 μm)置于 10 mL 烧杯中,加入 5 mL 的去离子 水,并搅拌 3 min,加入盐酸/氢氧化钠调整矿浆 pH 值,然后加入定量的捕收剂,搅拌作用 3 min 后,将矿浆移入到 Hallimond 浮选管中,并加入 50 mL pH 值一致的去离子水,再搅拌 2 min 后, 开始浮选,浮选时间 3 min。浮选的精矿、尾矿产 品进行干燥、称重,并据此计算回收率。

2.2 红外光谱分析

试样制备:分别取2g石英纯矿物样品加入 至20 mL 一定 pH 值的水溶液中或药剂溶液中,搅 拌作用 10 min 后,对样品进行过滤,并使用蒸馏 水冲洗3次,滤饼在40℃的真空干燥箱中烘干。 将干燥后的样品与 KBr 在玛瑙研钵中充分混匀研 磨后,压制成半透明的小圆片,最后进行红外光 谱检测。

在 Nicolet 740 型傅里叶变换红外光谱仪上,测定纯矿物、浮选药剂以及浮选药剂与矿物作用 后的红外光谱。测定参数:扫描分辨率4 cm⁻¹,扫 描次数 256 次,波数范围为 400~4 000 cm⁻¹。

2.3 原子力显微镜 (AFM) 成像分析

实验测试使用 D8ADVANCE 型原子力显微 镜。首先采用氮化硅探针 (FASTSCAN-B, Bruker), 共振频率为 400 kHz。测试采用快速扫描模式在室 温 (25 ℃) 空气条件下对待测表面进行扫描,得到 的原始表面形貌用 Nano Scope Analysis 软件进行 自动样品校正,并对其进行二维和三维形貌分析。

2.4 Zeta 电位测试

Zeta 电位测试使用 JN01A 型浓浆电位测定 仪。测试步骤如下:首先将-0.038 mm 的石英样品 置于 100 mL 烧杯中,在烧杯中加入水以及药剂, 然后调节 pH 值并配成溶液,所用 pH 值调整剂为 0.5 g/L 的 HCl 和 NaOH 溶液,最后将待测样品进 行定容。将定容后的溶液注入浓浆电位测定仪的 电泳槽中,调节参数并进行测定,测定温度为 25 ℃, 每个样品测定 3 次取平均值。

3 实验结果分析

3.1 纯矿物浮选实验

3.1.1 pH 值条件实验

在油酸钠用量为 250 mg/L、活化剂用量为 100 mg/L 的浮选体系下,考查了不同 pH 值条件下 FeCl,







由图 2 可知,在不添加活化剂(FeCl₂、FeCl₃) 时,石英的上浮率很低,这是因为油酸钠对石英 基本没有捕收作用,这与以往的实验结果基本一 致。添加两种活性剂后,在4.0<pH值<6.0的范围 内,石英的回收率都呈先上升后下降的趋势,并 且两种活化剂均在 pH值 6.0的条件下时,石英的 回收率较高。这是因为在 pH值 6.0的条件下, FeCl₂和 FeCl₃分别以 Fe(OH)⁺和 Fe(OH)₃的形式 与石英表面作用后,会使得石英表面荷正电,从 而可以增强石英与油酸钠之间的吸附强度^[13]。 3.1.2 Fe²⁺和 Fe³⁺活化剂用量实验

在 pH 值 6.0、油酸钠浓度 250 mg/L 的浮选体 系下,考查 FeCl₂、FeCl₃ 用量对石英可浮性的影 响,实验结果见图 3。





由图 3 可知,当 FeCl₂用量为 140 mg/L 时, 石英的回收率达到极大值;当 FeCl₃用量为 100 mg/L 时,石英的回收率达到 95%。这是因为随着 活化剂用量的增加,石英表面的正电荷逐渐增 强,使得活化后的石英与捕收剂及之间的静电力 增强,从而导致捕收剂在石英表面的吸附量增加。随着活性剂 FeCl₂、FeCl₃用量的继续增加, 石英的回收率呈下降趋势,这是因为随着活化剂 的不断添加,矿浆中过多的 Fe(OH)⁺和 Fe(OH)₃会 与捕收剂作用,从而导致石英的回收率下降。对 比以上两种活化剂的效果,FeCl₃具有药剂用量 低、活化能力强的优点,因此,确定 FeCl₃为石英 的较佳活化剂。

3.1.3 捕收剂种类及用量实验

在 pH 值为 6、FeCl₂ 和 FeCl₃ 浓度分别为 140 mg/L 和 100 mg/L 的浮选体系下,分别探究油酸钠、亚油酸钠用量对石英可浮性的影响,实验结果见图 4。





由图 4 可知,随着两种捕收剂用量的增加, 石英的回收率均呈上升趋势。对比两种药剂与 石英作用后的回收率可知,油酸钠的回收率均 高于亚油酸钠。可见,油酸钠对石英具备更好 的捕收能力,因此,确定油酸钠为较佳的阴离 子捕收剂。

3.2 作用机理研究

3.2.1 傅里叶变换红外光谱结果与分析

为了研究 Fe³⁺在油酸钠体系下对石英的活化机 理,测定了石英、石英+油酸钠以及石英+Fe³⁺+油 酸钠的傅里叶变换红外光谱,检测结果见图 5。

由图 5 可知,石英红外光谱中存在 3434 cm⁻¹ 为 Si-OH 中-OH 的伸缩振动峰,1 880.35 cm⁻¹ 为 Si-O 伸缩振动峰,1 083.85 cm⁻¹ 为 Si-O 非对称振 动吸收峰,786.75 cm⁻¹、686.54 cm⁻¹ 和 461.54 cm⁻¹ 处吸收峰为 Si-O 和 O-Si-O 弯曲振动和对称伸缩振 动峰^[14]。在石英+油酸钠的红外光谱中除石英的特 征峰外,并未出现油酸钠的特征峰,结果表明油





酸钠并未在石英表面产生吸附。在石英+Fe³⁺+油酸 钠的红外光谱中,除石英的红外特征峰外,在 2 925.11 cm⁻¹ 处出现了-CH₂-的伸缩振动吸收峰, 在 2 854.05 cm⁻¹ 处出现了-CH₃ 的伸缩振动吸收 峰,并在 1 609.05 cm⁻¹ 处出现了-COO 的反对称伸 缩振动峰,这些峰均为油酸钠的特征峰,结果表 明油酸钠以化学吸附的形式吸附于石英表面。 3.2.2 原子力显微镜 (AFM) 成像结果与分析

为了更直观地了解药剂在石英表面的吸附状态,对经过药剂处理前后的石英芯片进行 AFM 扫描,可以直接得到油酸钠在石英表面吸附前后的形貌特征,结果见图 6。

图 6a、6b 为石英芯片表面的 AFM 二维和三 维图像,扫描范围为 5.0 μm×5.0 μm,图像中的亮 点表示的是该区域的高度,亮度越亮表示该区域 的高度越高。由图 6a 可知,石英芯片的表面分布 均匀、结构紧凑、清晰可见。由图 6b 可以看出, 石英表面的高度差别较小,表明该石英表面比较 均质光滑。从图 6c 和 6d 中可知,加入油酸钠 后,石英芯片的表面没有产生明显的变化,表明 油酸钠在石英表面产生吸附。从图 6e 中可以明显 的看出,在石英表面有许多高低起伏絮状吸附 物,且在石英表面分布不均匀。从图 6f 中可以看 出,在石英志片表面存在 3.7~86.8 nm 的不规则 吸附层,结果表明油酸钠吸附在石英表面。

3.2.3 Zeta 电位测试结果与分析

为了研究 Fe³⁺对石英表面电位的影响,测定了 石英、石英+Fe³⁺的表面电位,结果见图 7。



(d) 加入油酸钠后石英表面的 AFM 三维图像

(c) 加入油酸钠后石英表面的 AFM 二维图像



(e)加入 Fe3+ 和油酸钠后石英表面的 AFM 二维图像

(f) 加入 Fe3+ 和油酸钠后石英表面的 AFM 三维图像





Fig.7 Effect of pH value on quartz potential

由图 7 可知,当 pH 值为 2.0 时,达到石英的 零电点^[15]。当 pH 值<10.0 时,石英表面带负电, 且随着 pH 值的增大,石英表面的电位呈下降趋 势,表明此时阴离子捕收剂难以在石英表面吸 附,这与以往的实验结果类似^[16]。加入Fe³⁺后,石 英表面的电位显著提高,且在 pH 值为 6.0 的条件 下石英表面的电位较高,这与纯矿物浮选实验的 结果基本符合,这是因为在 pH 值为 6.0 的条件 下,Fe³⁺主要以Fe(OH),在溶液中存在,Fe(OH), 具有很强的吸附活性[17],可以增加石英表面的活 性位点,有利于油酸钠在石英表面的吸附,从而 可以提高石英的上浮率。

结 4 论

(1) 在不添加活化剂的条件下,油酸钠对石 英基本没有捕收作用;添加活化剂后,Fe²⁺和 Fe³⁺均可对石英进行活化,且Fe³⁺对石英的活化效 果优于 Fe²⁺。

(2) 实验表明,对比油酸钠、亚油酸钠两种

阴离子捕收剂,油酸钠是较优的捕收剂,因为油 酸钠对石英捕收能力更强且药剂用量较少。

(3) 红外光谱与原子力显微镜(AFM) 成像 分析结果表明,油酸钠不会与石英表面发生吸附 现象,但石英经过 Fe³⁺活化后,油酸钠会在石英表 面产生明显的吸附现象。

(4) Zeta 电位测试结果表明,在 pH 值为 6.0 的条件下, 经 Fe³⁺活化后石英的正电位值较 大,且活化后的石英基本呈正电性。

参考文献:

[1] 刘泽伟, 邹玄, 赵阳, 等. 某石英砂矿制取高纯石英工艺的 研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):111-115.

LIU Z W, ZOU X, ZHAO Y, et al. Study on the process of producing high-purity quartz from a quartz sand mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):111-115.

[2] 王杨,陈留慧.某金矿尾矿提纯石英应用对比实验研 究[J]. 矿产综合利用, 2021(2):159-162.

WANG Y, CHEN L H. Study on comparative test for the application of purified quartz from a gold ore tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):159-162.

[3] León M, Martín P, Vila R, et al. Neutron irradiation effects on optical absorption of KU1 and KS-4V quartz glasses and Infrasil 301[J]. Fusion Engineering & Design, 2009, 84(7-11):1174-1178.

[4] Pyo, Sukhoon, Tafesse, et al. Effects of quartz-based mine tailings on characteristics and leaching behavior of ultra-high performance concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018.

[5] 林敏, 裴振宇, 熊康, 等. 我国高纯石英制备技术现状[J]. 矿产综合利用, 2017(5):18-21.

LIN M, PEI Z Y, XIONG K, et al. Situation of high-purity quartz preparation in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(5):18-21.

[6] 吴中贤, 姜效军, 陶东平. 新型胶磷矿反浮选脱硅阳离子 捕收剂实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):92-100.

WU Z X, JIANG X J, TAO D P. Experimental study on a novel cationic collector for reverse flotation of collophane for silica removal[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):92-100.

[7] 徐廷航, 龙秉文, 张逸, 等. 磷矿反浮选脱硅药剂的合成与应用[J]. 矿产综合利用, 2021(3):57-63.

XU T H, LONG B W, ZHANG Y, et al. Synthesis and application of silicon removal reagent for reverse flotation of phosphate rock[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):57-63.

[8] Filippov L O, Severov V V, Filippova I V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 127:62-69.

[9] 陈俐全, 张凌燕, 陈志强, 等. 铝离子对油酸钠浮选石英的 影响及作用机理[J]. 金属矿山, 2018(1):120-124.

CHEN L Q, ZHANG L Y, CHEN Z Q, et al. Effect and mechanism of aluminum ion on quartz flotation in the system of sodium oleate[J]. Metal Mine, 2018(1):120-124.

[10] Zhang J, Wang W, Liu J, et al. Fe(III) as an activator for the flotation of spodumene, albite, and quartz minerals[J]. Minerals Engineering, 2014.

[11] Liu A, Fan J C, Fan M Q. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (0 1) surface in the aqueous solution[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 134:1-10.

[12] Potapova E, Grahn M, Holmgren A, et al. The effect of calcium ions and sodium silicate on the adsorption of a model anionic flotation collector on magnetite studied by ATR-FTIR

spectroscopy[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2010, 345(1):96-102.

[13] 欧乐明, 叶家笋, 曾维伟, 等. 铁离子和亚铁离子对菱锌矿 和石英浮选的影响[J]. 有色金属 (选矿部分), 2012(6):79-82. OU L M, YE J S, ZENG W W, et al. Influence and mechanism of ferric and ferrous ions on flotation of smithsonite and quartz[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2012(6):79-82.

[14] 唐劭禹, 张凌燕, 张冲, 等. Fe³⁺对十二烷基磺酸钠捕收石 英的活化作用研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(5):79-81.

TANG S Y, ZHANG L Y, ZHANG C, et al. Study on activation of sodium dodecyl sulfonate collecting quartz by $Fe^{3+}[J]$. Non-Metallic Mines, 2017, 40(5):79-81.

[15] 周海玲, 刘永胜. 油酸钠在红柱石与粉石英表面的吸附 机理[J]. 矿产综合利用, 2020(2):198-202.

ZHOU H L, LIU Y S. Adsorption mechanism of sodium oleate on andalusite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):198-202.

[16] 寇珏, 郭玉, 孙体昌, 等. 2 种阴离子捕收剂在石英表面 的吸附机理 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2015, 46(11):4005-4014.

KOU J, GUO Y, SUN T C, et al. Adsorption mechanism of two different anionic collectors on quartz surface[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2015, 46(11):4005-4014.

[17] 吴卫国, 孙传尧, 朱永楷. 有机螯合剂对活化石英的抑制 及其作用机理[J]. 金属矿山, 2007(2):33-37.

WU W G, SUN C Y, ZHU Y K. Depression of organic chelating agents on activated quartz its mechanism[J]. Metal Mine, 2007(2):33-37.

Adsorption Characteristics of Iron Ion Activated Quartz in Sodium Oleate System

Zhao Tonglin¹, Liu Shuyong², Han Baisui¹, Li Longfei³

(1.School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning, China; 2.Donganshan Sintering Plant, Ansteel Group Corporation, Anshan, Liaoning, China; 3.Barun

Mining Co., Ltd., Baogang Steel Group, Baotou, Inner Mongolia, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. The effect of Fe^{2+} and Fe^{3+} on the flotation behavior of quartz in the oleic acid anionic collector system was studied by pure mineral flotation test, and the mechanism of Fe^{3+} activated quartz was studied by infrared spectroscopy, atomic force microscopy imaging analysis and Zeta potential measurement analysis. The results of pure mineral flotation test showed that the activation effect of Fe^{3+} was stronger than that of Fe^{2+} , and the capture effect of sodium oleate was stronger than that of sodium linoleate under the condition of Fe^{3+} as the activation ion. The results of infrared spectroscopy and atomic force microscopy showed that sodium oleate could not effectively adsorb on the surface of unactivated quartz minerals, but could effectively adsorb on the surface of quartz surface activated by Fe^{3+} . The results of Zeta potential analysis showed that the positive potential of quartz surface activated by Fe^{3+} .

Keywords: Mineral processing engineering; Flotation; Quartz; Iron ion; Anion collector; Activation