

doi: 10. 20239/j. issn. 1671-9492. 2025. 02. 014

新型苯氧乙基羟肟酸对白钨矿的 浮选性能与吸附机理研究

李方旭^{1,2,3}, 刘 硕⁴, 戴子林^{1,2,3}, 张发明^{1,2,3,5}, 蒋海勇⁵

(1. 广东省科学院 资源利用与稀土开发研究所, 广州 510651;

2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510651;

3. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510651;

4. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

5. 广州粤有研矿物资源科技有限公司, 广州 510000)

摘 要:以苯酚为原料,通过偶联反应和肟化反应得到新型苯氧乙基羟肟酸(PHA),并使用FTIR、LC-MS、NMR、单矿物和实际矿浮选试验、接触角、Zeta电位和XPS等方法表征了PHA的分子结构、浮选性能及在白钨矿表面的吸附机理。FTIR结果出现苯环和羟肟酸的特征吸收峰,分别位于1 492、1 441和1 645 cm^{-1} ;LC-MS谱出现了PHA的分子离子峰 $M/Z_{[M+H, C_8H_9O_3N]} = 168.06$; ^1H NMR和 ^{13}C MNR结果也与预期一致。单矿物和实际矿浮选试验结果表明,PHA对方解石和萤石的选择性较好,捕收能力强于经典的苯甲羟肟酸;与硝酸铅组装后可进一步扩大钨-钙分离效果。在 $\text{pH}=9$ 和PHA-Pb药剂用量为250 mg/L时,白钨的回收率为98.45%,而萤石和方解石的回收率仅有38.69%和31.95%。实际矿浮选结果表明,对给矿品位0.35%的黑白钨矿,PHA-Pb螯合物的回收率为85.82%,精矿品位为26.12%。接触角试验表明,PHA-Pb螯合物或PHA捕收剂用量和与吸附后白钨矿的疏水性成正相关关系,同时PHA-Pb螯合物处理样品的接触角大于PHA。Zeta结果表明,与PHA作用后,白钨矿电位在 $\text{pH}=3\sim 11$ 时负移,而PHA-Pb螯合物在 $\text{pH}=3\sim 9$ 时出现正移。FTIR结果表明矿物表面出现了PHA-Pb螯合物或PHA的C—N和— CH_2 峰。XPS结果表明PHA或PHA-Pb通过化学反应可能形成W-PHA或W-Pb-PHA络合物吸附在白钨矿表面。FTIR、Zeta电位和XPS结果表明,PHA和PHA-Pb在白钨矿的表面的作用方式为化学吸附。研究为白钨矿浮选药剂分子设计与功能强化的理论研究提供了思路和借鉴。

关键词:浮选;羟肟酸;白钨矿;吸附机理;分子设计**中图分类号:**TD923**文献标志码:**A**文章编号:**1671-9492(2025)02-0157-11

Study on Flotation Performance and Adsorption Mechanism of a New Benzyloxyethyl Hydroxamic Acid to Scheelite

LI Fangxu^{1,2,3}, LIU Shuo⁴, DAI Zilin^{1,2,3}, ZHANG Faming^{1,2,3,5}, JIANG Haiyong⁵

(1. Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development,

Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China;

2. State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization,

Guangzhou 510651, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive

Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510651, China;

4. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

5. Guangzhou Yueyouyan Mineral Resources Technology Co, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Benzene phenol was utilized as the precursor to synthesize a novel benzyloxyethyl hydroxamic acid (PHA) via coupling and oxime reactions. The molecular structure, flotation performance and adsorption mechanism

收稿日期:2024-12-10**基金项目:**国家重点研发计划项目(2023YFC3903905)**作者简介:**李方旭(1985—),男,湖南邵阳人,博士,高级工程师,主要研究方向为矿山专有化学品分子设计与绿色合成。**通信作者:**蒋海勇(1990—),男,广西桂林人,硕士,工程师,主要研究方向为选矿工艺和药剂研究与应用。

of PHA on scheelite surface were characterized by FTIR, LC-MS, NMR, single mineral and actual ore flotation tests, contact angle measurements, Zeta potential analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). FTIR results showed that the characteristic absorption peaks of benzene ring and hydroxamic acid were located at 1 492, 1 441 and 1 645 cm^{-1} , respectively. The molecular ion peak $M/Z_{[M+H, C_8H_9O_3N]} = 168.06$ of PHA appeared in LC-MS spectrum. ^1H NMR and ^{13}C MNR results were also consistent with expectations. The results of single mineral and actual ore flotation tests showed that PHA exhibited excellent selectivity for calcite and fluorite while demonstrating superior capturing ability for scheelite compared to classical benzohydroxamic acid; Furthermore, when combined with lead nitrate, it significantly enhanced the tungsten-calcium separation efficiency. At $\text{pH}=9$ and with PHA-Pb complex dosage of 250 mg/L, the recovery of scheelite was 98.45%, while the recovery of fluorite and calcite was only 38.69% and 31.95%. The actual ore flotation results showed that the recovery rate of PHA-Pb chelate was 85.82% and the concentrate grade was 26.12% for the wolframite with a feed grade of 0.35%. The contact angle experiment showed that the amount of PHA-Pb complex or PHA collector was positively correlated with the hydrophobicity of scheelite after adsorption, and the contact angle of the sample treated with PHA-Pb chelate was greater than that of PHA. Zeta results showed that the scheelite potential shifted negatively at $\text{pH}=3-11$, while the scheelite potential shifts positively at PHA-Pb at $\text{pH}=3-9$. FTIR results showed that C-N and $-\text{CH}_2$ peaks of PHA-Pb complex or PHA appeared on the surface of scheelite. XPS results showed that PHA or PHA-Pb complex may form W-PHA or W-Pb-PHA complex on scheelite surface. The results of FTIR, Zeta potential and XPS indicated that PHA and PHA-Pb acted on scheelite surface by chemisorption. This study offered valuable insights for theoretical research into molecular design strategies aimed at enhancing the functionality of flotation reagents for scheelite.

Key words: flotation; hydroxamic acid; scheelite; adsorption mechanism; molecular design

钨具有熔点高、硬度大、超耐热、高温力学性能等特点,被中国、美国和欧盟等国家视为战略性/关键矿产资源,对发展国民经济和新质生产力具有重要意义^[1]。世界上有20多种含钨矿物,其中只有白钨矿(CaWO_4)和黑钨矿 $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$ 具有大规模经济开发价值。白钨矿具有较大的密度,可通过重选回收,但对于微细粒白钨矿回收率不理想^[2]。随着易采选钨矿资源的日益减少,通过传统物理分选方法难以达到钨资源高效综合利用的愿景。如今,关于钨选矿的理论和基础研究逐渐集中在浮选领域,开发新型浮选捕收剂是钨选矿的重要研究课题。

浮选是一种通过浮选捕收剂及调整剂控制矿物的亲疏水性,实现有用矿物和脉石矿物分离的物理化学方法,具有消耗小、分离效率高的特点^[3]。白钨矿与方解石、萤石的界面质点性质相似,设计适应钨-钙矿物表界面新特征的专有捕收剂是解决钨资源综合利用的关键。目前,钨矿物捕收剂的开发集中在脂肪酸和羟肟酸领域,而膦酸和肼酸捕收剂对钙矿物选择性差或具有较高的毒性,逐渐淡出人们的视野。张庆鹏研究了不同结构脂肪酸对白钨矿的捕收性能。试验结果表明,捕收剂疏水端的不饱和性变大,浮选性能越高;在一定范围内,随着碳链变长,白钨矿浮选回收

率也随之变大;碳链异构化程度越大的脂肪酸,对于白钨矿的浮选效果越好^[4]。羟肟酸是另一类重要钨捕收剂,具有亲固基团 $\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{OH}$,可以与金属离子(Fe 、 Zn 、 W 、 Cu 、 Mn 和 Pb)发生螯合作用^[5]。与膦酸和膦酸捕收剂相比,羟肟酸生理毒性低;合成原料多为大宗产品,羟肟酸合成条件温和,生产成本低^[6-7]。苯甲羟肟酸(BHA)、水杨羟肟酸、1-羟基-2-萘甲羟肟酸、2-羟基-3-萘甲羟肟酸和 C_{6-9} 羟肟酸等捕收剂,对含钙脉石矿物体系的分选效果普遍较好^[8-10]。近年来,钟宏和刘广义团队公开报道了一系列C-烷基化、O-烷基化、N-烷基化和S-烷基化的改性羟肟酸对包括钨矿在内的氧化矿的浮选应用。它们分别是甲基苯甲羟肟酸、茴香羟肟酸、乙基苯甲羟肟酸、乙氧基苯甲羟肟酸、丙基苯甲羟肟酸、丙氧基苯甲羟肟酸、N-(6-羟胺基)-8-氧代乙基辛酰胺羟肟酸、2-(苄硫基)-乙氧基异羟肟酸、2-癸胺基-4-羟基氨基甲酰-丁酸、N-[(3-羟基胺基)-丙氧基]-N-己基二硫代氨基甲酸酯和肉桂羟肟酸,其结构式见图1^[11-15]。从浮选结果来看,这些捕收剂对石英、方解石和萤石的选择性普遍优于脂肪酸。

有别于乙氧基苯甲羟肟酸、丙基苯甲羟肟酸、丙氧基苯甲羟肟酸的O-烷基化改性羟肟酸方案,本文

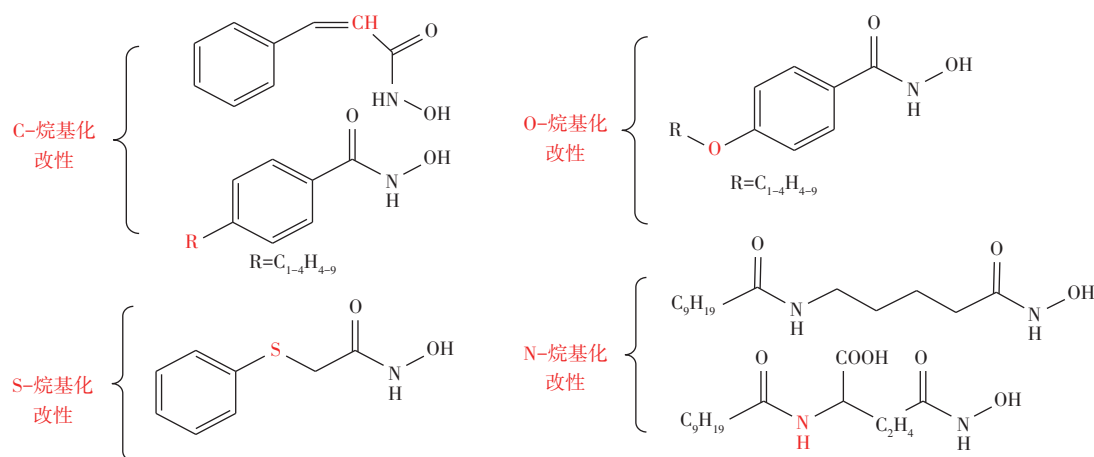


图1 新型改性羟肟酸结构式

Fig. 1 Chemical formula of new modified hydroxamic acid

拟将醚键移至羟肟酸基团和苯环之间,旨在寻找合成简单、原料来源广泛的高性能羟肟酸。目前,关于苯酚为底物的O-烷基化羟肟酸暂时未见报道,对于钨-钙矿物浮选分离特性及吸附机理也没有研究。

本文以苯酚为原料,通过与氯乙酸甲酯偶联反应得到苯氧乙酸甲酯;随后通过肟化反应得到苯氧乙基羟肟酸(PHA)。使用FTIR、LC-MS和NMR表征了苯氧乙基羟肟酸的分子结构,采用单矿物和实际矿浮选试验验证了其浮选性能。利用接触角检测、FTIR、Zeta电位检测、XPS检测了捕收剂在矿物表面的吸附机理。

1 试验原料

1.1 试验矿样

试验所用单矿物(白钨矿、方解石和萤石)是某电商平台购买的高纯度样品。经手选、破碎、磨矿、筛分等流程,得到粒级为 $-0.074+0.038$ 和 -0.038 mm的两种样品。其中粒级为 $-0.074+0.038$ mm样品用于浮选, -0.038 mm的样品用于Zeta电位、XPS和接触角等试验。白钨矿、方解石和萤石单矿物X射线衍射(XRD)如图2所示,三强峰与标准卡片一致,无明显杂质峰,推测纯度均大于95%。实际矿浮选矿样来自湖南省郴州某黑白钨选矿厂。该黑白钨矿原矿中 WO_3 品位为0.35%,方解石品位为5.12%,萤石品位为20.16%。

1.2 试验药剂

试验所用药剂均为分析纯,氢氧化钠、浓硫酸、碳酸钠和碳酸钾购于广州试剂厂;硝酸铅、苯酚、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯乙酸甲酯和盐酸羟胺购于阿拉丁试剂公司;BHA和PHA为实验室自制,试验用水为蒸馏水。

PHA的合成方法如下(图3)。称量10.00 g苯酚、4.00 g碳酸钠和3.00 g碳酸钾于250 mL圆底烧瓶,随后加入50 mL的DMF,搅拌5 min。待溶液变透明后,加入13.20 g氯乙酸甲酯,加热至80 °C,反应6 h。反应结束后,加入水,分液,得到苯氧乙酸甲酯粗产品。最后在50 °C下进行肟化反应,盐酸羟胺、氢氧化钠和水的用量分别是8.87、9.36和40.0 g,反应时间为4 h,待溶液冷却,加入浓硫酸调节反应溶液pH=7,过滤得到PHA产品,冷冻干燥,待用。粗产品PHA经过乙醇/水溶液重结晶提纯。

2 试验方法和检测分析

2.1 单矿物和实际矿浮选试验

在XFG挂槽浮选机上进行单矿物浮选试验。每次加入30 mL蒸馏水至50 mL浮选槽中,随后称取2.00 g单矿物加入槽内并搅拌矿浆,转速设为1 992 r/min,搅拌时间为2 min,采用 H_2SO_4 或NaOH调节矿pH值,加入捕收剂,搅拌2 min后,充气并用刮板均匀地将泡沫产品刮出,刮泡时间为4 min。最后,将得到的泡沫产品和槽内产品分别烘干、称量、计算回收率。

实际矿来自湖南郴州某黑白钨矿选厂,原矿 WO_3 品位0.35%左右。浮选试验在XFG挂槽浮选机(1.5、1和0.5 L)上进行,转速设为1 992 r/min。闭路浮选工艺流程见图4,包括一次粗选、两次扫、三次精选作业。结束后将得到的精矿产品和尾矿产品分别烘干、称量,测定品位并计算产率与回收率。

2.2 试验方法和检测分析

2.2.1 接触角

使用东莞市惠仕达仪器有限公司的HSD-GX521

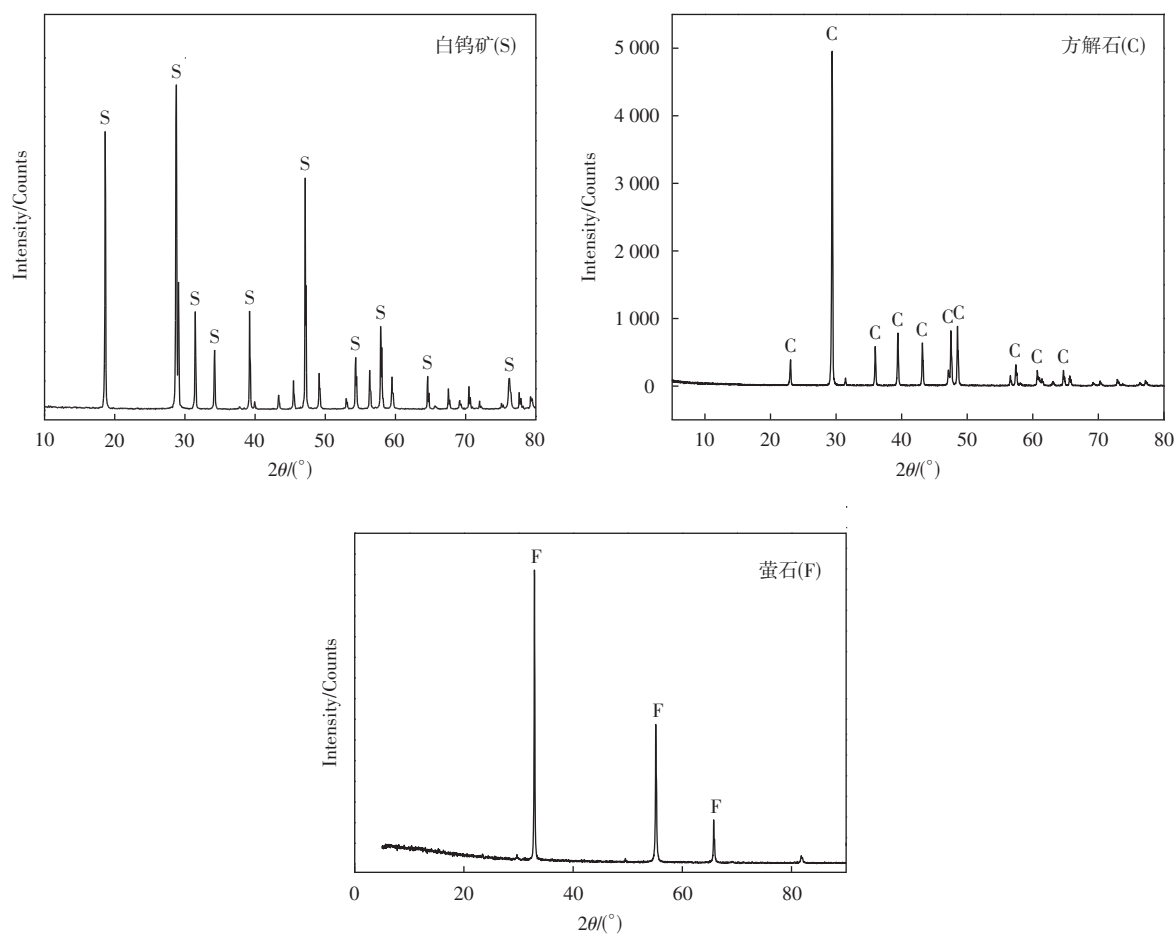


图2 白钨矿、方解石和萤石单矿物XRD图谱

Fig. 2 XRD results of scheelite, calcite and fluorite

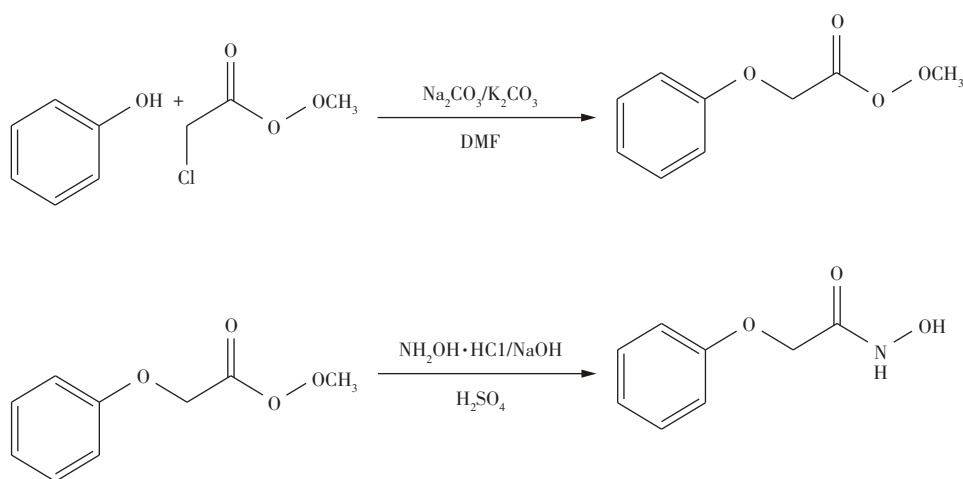


图3 PHA合成路线

Fig. 3 Synthesis routes of PHA

型接触角测量设备。取一0.038 mm的矿样于装有30 mL蒸馏水的烧杯中,调节pH值至10.0,加入设计浓度的捕收剂,搅拌5 min后对得到的固体产物进行抽滤,并在真空干燥箱中40 °C放置8 h,然后使用

型号为PC-12液压机(天津精拓仪器)压片。使用摄像机记录压片在静置的状态下与滴落的水滴缓慢接触过程中的照片,之后利用图像分析软件对照片中记录的接触角进行分析与测量。

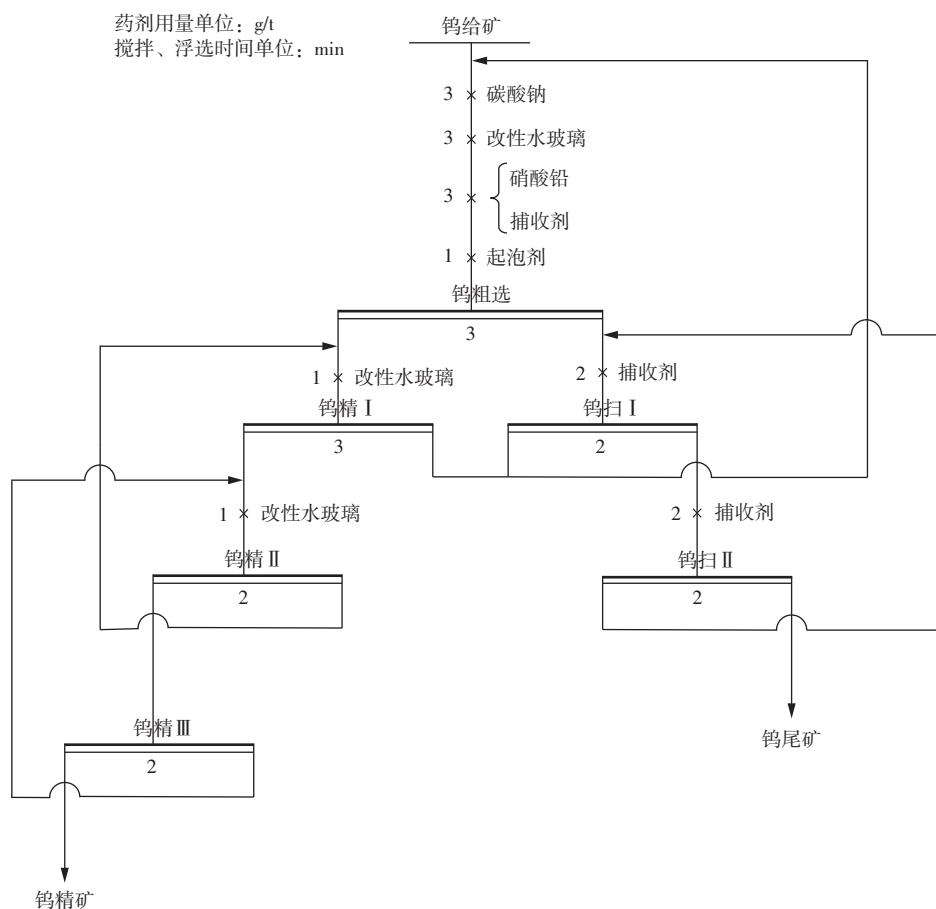


图4 黑白钨矿的浮选工艺流程

Fig. 4 Batch flotation process of mixed tungsten ore

2.2.2 Zeta 电位

使用 Zeta 电位测定仪(Zetasizer-Nano-series)测量白钨矿、白钨矿-PHA 与白钨矿-Pb(II)-PHA 三个样品的动电位变化情况。测量时每次向 100 mL 烧杯中加入 $-5\ \mu\text{m}$ 矿样 0.02 g 及 40 mL $10^{-2}\ \text{mol/L}$ 的 KCl 溶液, 随后加入 0.4 mL 的 $10^{-2}\ \text{mol/L}$ PHA 或者 Pb-PHA 螯合物(摩尔比 1:2 预先混合), 用 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 值, 搅拌 5 min, 静置沉淀, 取含悬浊液的上清液, 平行测定 3 次取其平均值。

2.2.3 红外光谱(FTIR)

红外光谱测试采用美国 Nicolet 公司的 740 型傅里叶变换红外光谱仪。在 100 mL 烧杯中加入单矿物矿样 1.00 g 及 30 mL 蒸馏水, 调整矿浆 pH=9, 添加捕收剂或硝酸铅并磁力搅拌 10 min 后, 真空过滤并用去离子水清洗 3 次, 后置于真空中烘干。测量时, 分别将 0.01 g 烘干样(白钨矿-PHA) 白钨矿-Pb(II)-PHA、白钨矿与适量溴化钾(KBr)粉末研磨至 $-0.1\ \text{mm}$, 制成透明薄片, 然后进行红外光谱分析。

2.2.4 XPS

在 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 上, 使用 Al K α X 射线源, 以 200 W、20 eV 的通能, 记录了白钨矿-PHA、白钨矿-Pb(II)-PHA 和白钨矿的 XPS 图。真空压力范围为 $10^{-9}\sim 10^{-8}\ \text{Pa}$, 出射角度为 45° 。样品制备参考红外, 数据采集和处理采用 Thermo Scientific advantage 4.52 软件, 以 C 1s=284.8 eV 作为校准基线。

3 试验结果与讨论

3.1 苯氧乙基羟肟酸结构表征

苯氧乙基羟肟酸(PHA) 的核磁、红外谱图和质谱分析结果见图 5。核磁结果如下, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ : 10.9(s, 1H, N-OH), 9.0(s, 1H, N-OH), 7.2-7.3(t, 2H, C-H), 7.8-7.0(t, 3H, C-H), 4.6(s, 2H, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$: 164.8, (C=O) 158.3(C-H), 129.9(2C, C-H), 121.6(C-H), 115.1(2C, C-H), 和 66.3($-\text{CH}_2-$)。PHA 的 FTIR 结果显示 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰出现在 $3\ 456\ \text{cm}^{-1}$, 苯环的 C-H 伸缩振动

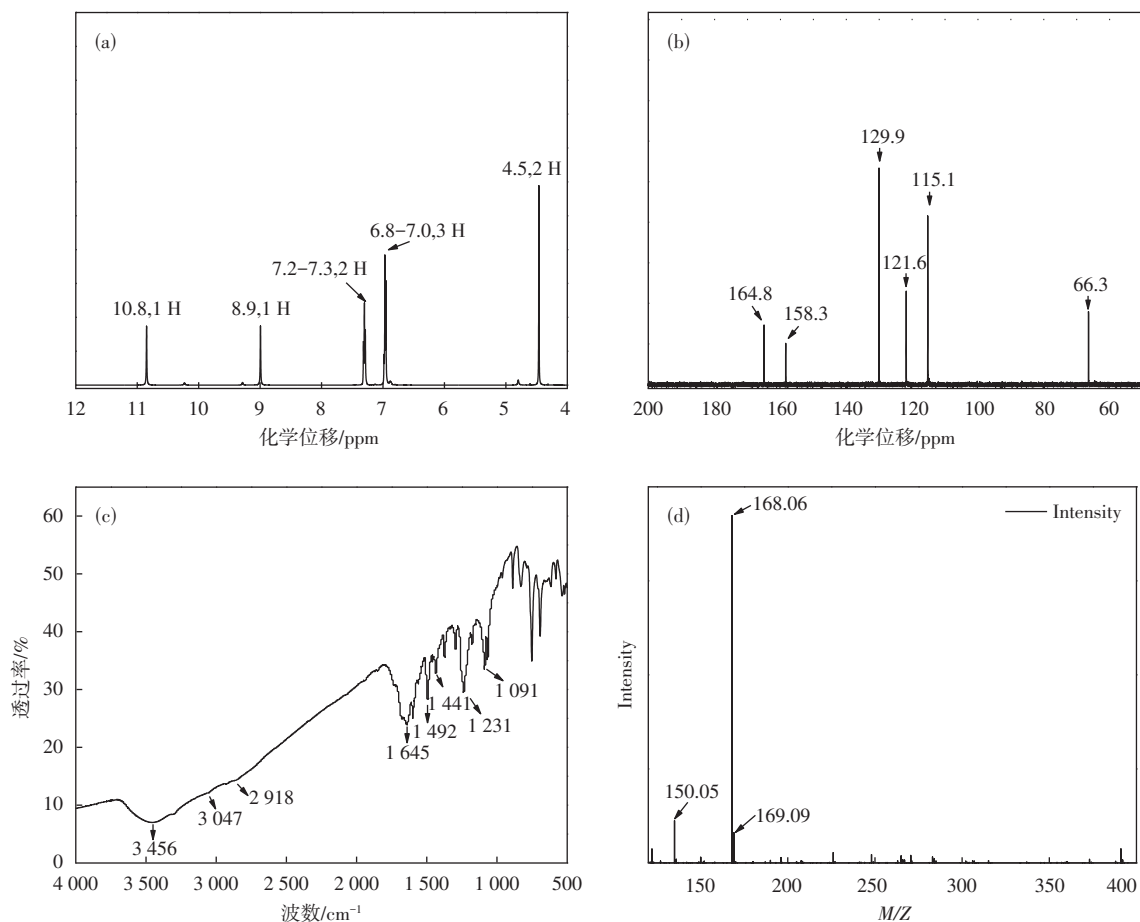


图5 苯氧乙基羟肟酸的核磁、红外与质谱图

Fig. 5 NMR, FTIR and LCMS results of PHA

峰出现在 $3\,047\text{ cm}^{-1}$, $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰出现在 $2\,918\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰出现在 $1\,645\text{ cm}^{-1}$, 苯环的骨架振动峰出现在 $1\,492$ 、 $1\,441$ 和 $1\,231\text{ cm}^{-1}$, 苯环上 CH 面内弯曲振动峰出现在 $1\,091\text{ cm}^{-1}$ 。PHA 在 LC-MS 谱图上出现了其分子离子峰, $M/Z_{[\text{M}+\text{H}, \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}]}=168.06$ 。上述结果表明 PHA 已被成功合成。

3.2 单矿物浮选试验

室温下, PHA、PHA-Pb 螯合物和各矿物的可浮性关系见图 6。图 6(a) 为 pH 值对白钨矿浮选回收率的影响。可以发现在 PHA、PHA-Pb 螯合物在 $\text{pH}=3\sim 9$ 的区间内, 白钨矿的回收率呈上升趋势, 而 pH 值为 $9\sim 11$ 时则呈下降趋势; 此外可以发现 PHA-Pb 螯合物的捕收能力在 $\text{pH}=3\sim 11$ 均强于 PHA。当 $\text{pH}=9$ 时, PHA、PHA-Pb 螯合物对白钨矿的回收率分别为 98.45% 和 83.89% 。图 6(b) 为药剂浓度对白钨矿浮选回收率的影响。可以发现 PHA、PHA-Pb 螯合物随着药剂用量的增大, 白钨矿的回收率逐渐增大。PHA-Pb 螯合物用量在 250 mg/L 时, 接近最

大值, 而 PHA 则为 325 mg/L 。图 6(c) 为 pH 值对萤石浮选回收率的影响。由图 6(c) 可知, PHA 对萤石的回收率不佳, 整体回收率低于 60% 。当 PHA 和硝酸铅组合后, 萤石的可浮性进一步降低。图 6(d) 为 pH 值对方解石浮选回收率的影响。由图 6(d) 可知, PHA 对方解石的回收率也不佳, 与萤石的浮选相似, 整体回收率低于 50% 。当 PHA 和硝酸铅组合后, 方解石的可浮性进一步降低。综上所述发现, PHA 对于白钨矿-萤石-方解石体系具有良好的分选效果, 与硝酸铅组装后可以进一步增强钨-钙分离效果。

为了验证新药剂在浮选性能上的先进性, 选取经典的苯甲羟肟酸(BHA)作为对比。图 7 为 PHA-Pb 螯合物、BHA-Pb 螯合物与白钨矿、萤石和石英的可浮性。由图 7 可知, PHA-Pb 螯合物对白钨矿捕收能力强于 BHA-Pb 螯合物, 而对于方解石和萤石的选择性也与 BHA-Pb 螯合物相近。整体来看 PHA-Pb 螯合物的分选效果更佳, 具有一定的先进性。

3.3 实际矿物浮选试验

实际矿来自湖南郴州某黑白钨选厂, 与 BHA

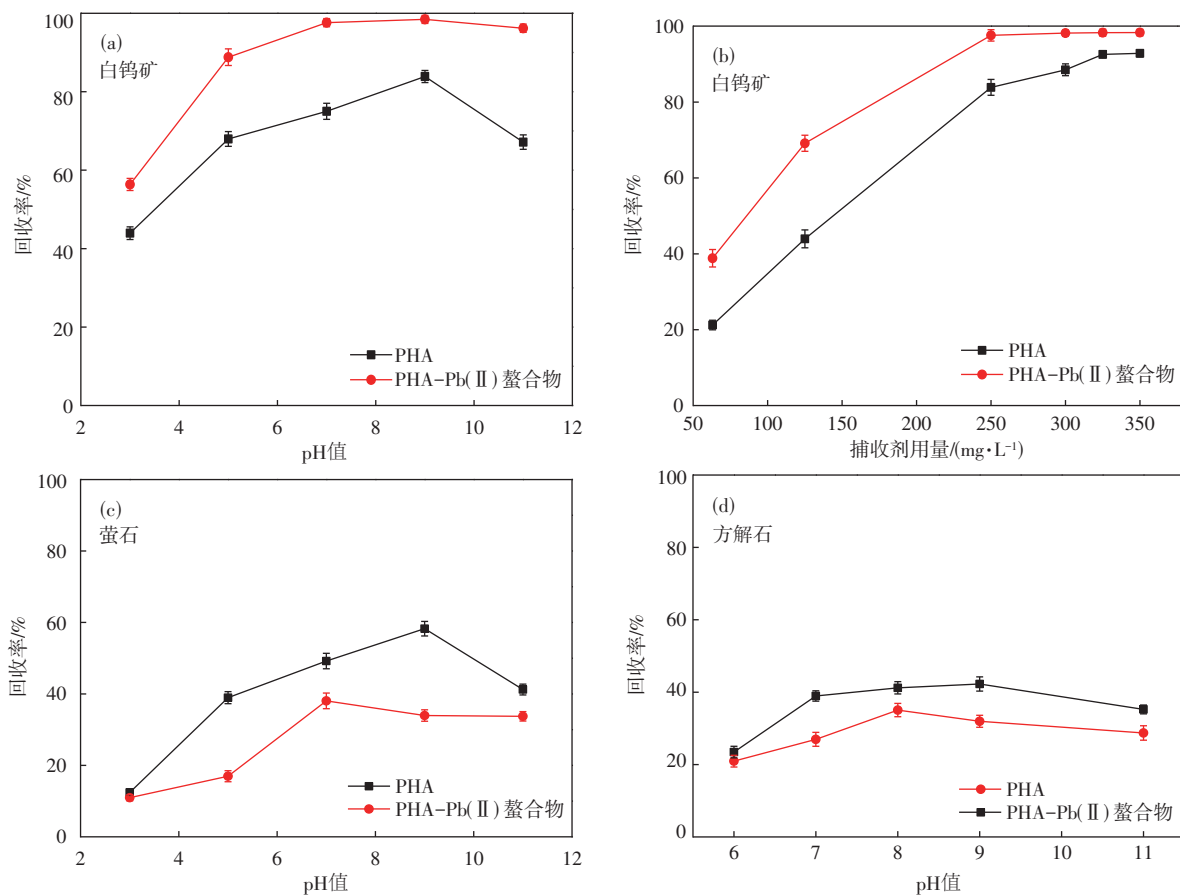


图6 PHA、PHA-Pb螯合物与白钨矿、萤石和石英的可浮性关系

Fig. 6 Floatability relationship between PHA, PHA-Pb chelates and scheelite, fluorite and quartz

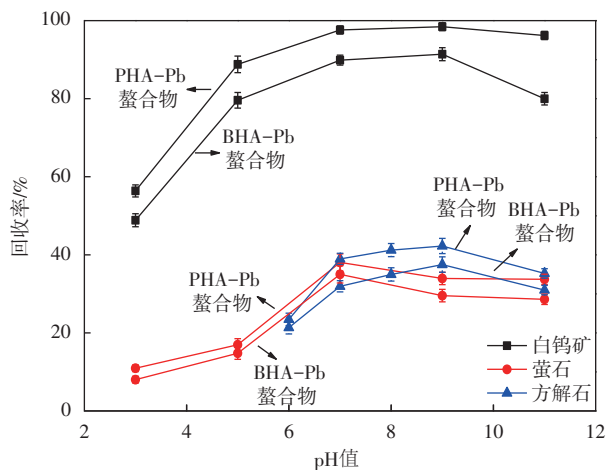


图7 BHA-Pb螯合物、PHA-Pb螯合物与白钨矿、萤石和石英的可浮性关系

Fig. 7 Floatability relationship between BHA-Pb complex, PHA-Pb complex and scheelite, fluorite and quartz

实际矿浮选对比结果如表1所示。实际矿闭路浮选试验中,均固定碳酸钠用量为1 000 g/t、硝酸铅用量500 g/t、捕收剂总用量450 g/t、改性水玻璃用量

1 000 g/t、起泡剂松醇油25 g/t,进行一次粗选、三次精选、二次扫选作业。由表1可知,PHA-Pb螯合物为捕收剂时,黑白钨矿的产率为1.15%,回收率为85.82%,精矿品位为26.12%。而BHA-Pb螯合物为捕收剂时,黑白钨矿的产率为1.11%,回收率为80.52%,精矿品位为25.39%。以上浮选结果表明,PHA-Pb螯合物作为黑白钨捕收剂时,浮选指标优于BHA-Pb螯合物。

3.4 接触角试验

不同捕收剂用量对白钨矿接触角的影响如图8所示。如图8可知天然白钨矿接触角小于20°,随着PHA-Pb螯合物或PHA药剂用量增加,接触角随之增大,表面性质转变为疏水性。当药剂浓度为250 mg/L时,PHA-Pb作用的白钨矿接触角为98°,而PHA仅为86.2°。更大的接触角也表明PHA-Pb在矿物表面的吸附较多,更方便浮选中矿物回收,这与单矿物浮选结论一致^[16]。

3.5 Zeta电位

不同pH值条件下白钨矿的Zeta电位变化情况如图9所示。如图9可知,在pH=2~12范围内白钨的

表1 PHA与BHA对黑白钨矿浮选指标对比

Table 1 Comparison between PHA and BHA on flotation indexes of mixed tungsten ore

捕收剂	用量/(g·t ⁻¹)	产率/%	钨精矿WO ₃ 品位/%	钨精矿WO ₃ 回收率/%
BHA+Pb(NO ₃) ₂	450+500	1.11	25.39	80.52
PHA+Pb(NO ₃) ₂	450+500	1.15	26.12	85.82

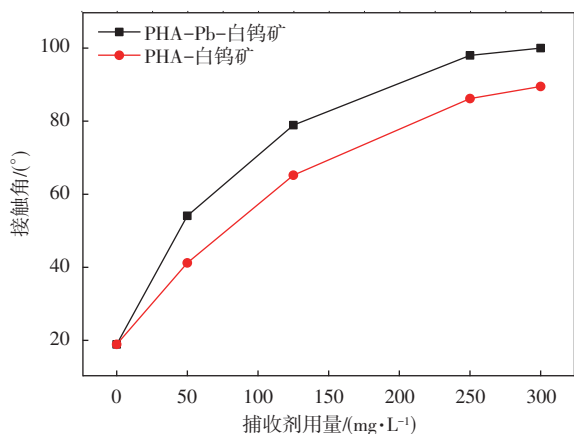


图8 不同捕收剂用量对白钨矿接触角的影响

Fig. 8 Influence of different collector dosage on scheelite contact angle

Zeta电位整体小于0, 呈先增长后下降的趋势, 并未观察到零电点。加入捕收剂PHA后, 白钨矿的Zeta电位整体负移。这说明带负电荷的PHA吸附在白钨矿物表面后, 进一步增强矿物表面的负电性。由于白钨矿在pH=2~12时电位为负, 而带有负电的PHA显然不能以静电引力的方式吸附, 可以推测PHA在白钨矿可能是以化学吸附。这与其他羟肟酸在白钨矿吸附前后的Zeta电位变化类似^[17]。当PHA与铅离子组装后, 可以发现改性白钨矿的电位发生正移。

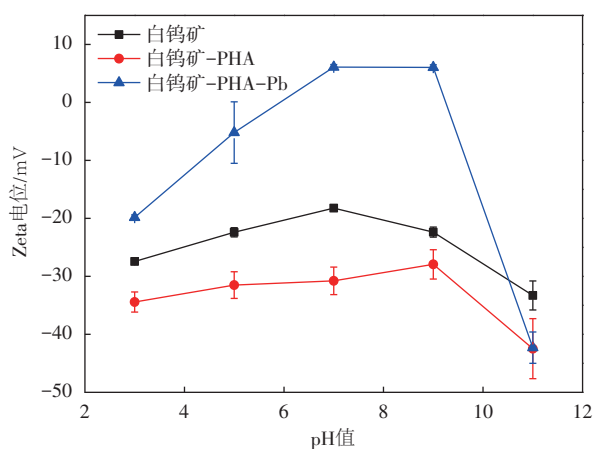


图9 PHA、PHA-Pb作用白钨矿前后Zeta电位的变化

Fig. 9 Zeta potential results of scheelite before and after adsorption of PHA and PHA-Pb complex

这表明正二价的铅离子和负一价的PHA组装后, 可能在矿物表面发生离子交换, 并以[PHA-Pb]⁺的状态吸附在矿物表面, 从而使得白钨矿的电位变大。在pH=11时, 白钨矿-PHA和白钨矿-PHA-Pb的电位相近, 表现为电位负移。这可能是由于强碱环境下, OH⁻与PHA存在竞争吸附的关系, 导致预组合PHA-Pb螯合物发生转变, 使得原来的[PHA-Pb]⁺螯合物消失。后续吸附过程存在PHA⁻和Pb(OH)₄²⁻物种在矿物表面吸附的可能, 继而使得白钨矿电位负移。

3.6 FTIR分析

PHA-Pb螯合物和PHA与白钨矿作用前后的FTIR图见图10。由图10可知, 白钨矿仅在804 cm⁻¹有明显的WO₄伸缩振动峰。与PHA-Pb螯合物和PHA作用后, 白钨矿表面在3 500 cm⁻¹出现—OH的特征峰, 2 920 cm⁻¹左右出现—CH₂—特征峰, 在1 620 cm⁻¹左右出现了C—N的特征峰。与PHA分子所在的1 645 cm⁻¹相比, 发生了约20 cm⁻¹的红移^[18]。FTIR结果表明, PHA-Pb螯合物和PHA可能以化学吸附的方式固定在白钨矿表面。

3.7 XPS分析

为了进一步探究捕收剂在矿物表面的详情, 开展了相应的XPS研究。图11为PHA-Pb螯合物和PHA

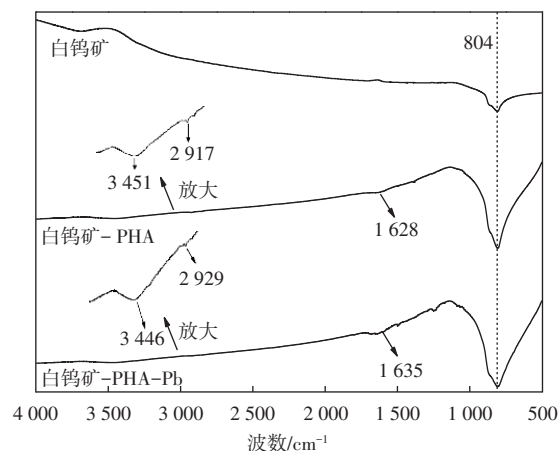


图10 PHA-Pb螯合物和PHA作用白钨前后的FTIR图

Fig. 10 FTIR results of scheelite before and after adsorption of PHA and PHA-Pb complex

作用白钨矿前后的 XPS 谱图变化情况。

图 11(a) 为白钨矿、白钨矿-PHA 和白钨矿-PHA-Pb 3 个样品的总谱。由图 11(a) 可知, 在白钨矿表面能找到 O 1s、Ca 2p、W 4f 和微弱的 C 1s 峰。白钨矿表面 C 1s 峰来自与空气的 CO₂ 的吸附。使用 PHA 处理后, 白钨矿表面上新出现了 N 1s 峰; 而 PHA-Pb 处理后, 白钨矿表面则出现了 Pb 4f 和 N 1s 峰。图 11(a) 的结果说明 PHA-Pb 螯合物和 PHA 已吸附到矿物表面。

图 11(b) 为 3 种样品的 Ca 2p 精细谱图。由图 11(b)

可知, 白钨的 Ca 2p_{3/2} 和 Ca 2p_{1/2} 峰出现在 346.8 和 350.3 eV。和 PHA 作用后, Ca 2p_{3/2} 和 Ca 2p_{1/2} 峰出现 0.1 eV 的正移, 并出现在 346.9 和 350.4 eV^[19]。而与 PHA-Pb 螯合物作用后, Ca 2p_{3/2} 和 Ca 2p_{1/2} 峰出现 0.1 eV 的负移, 并出现在 346.7 和 350.2 eV。由于化学移动小于 0.2 eV, 无法判断 Ca 是否与 PHA 或 PHA-Pb 螯合物发生化学吸附。

图 11(c) 为 3 种样品的 W 4f 精细谱图。由图 11(c) 可知, 白钨的 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 峰出现 35.1 和 37.1 eV。和 PHA 作用后, W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 峰出现

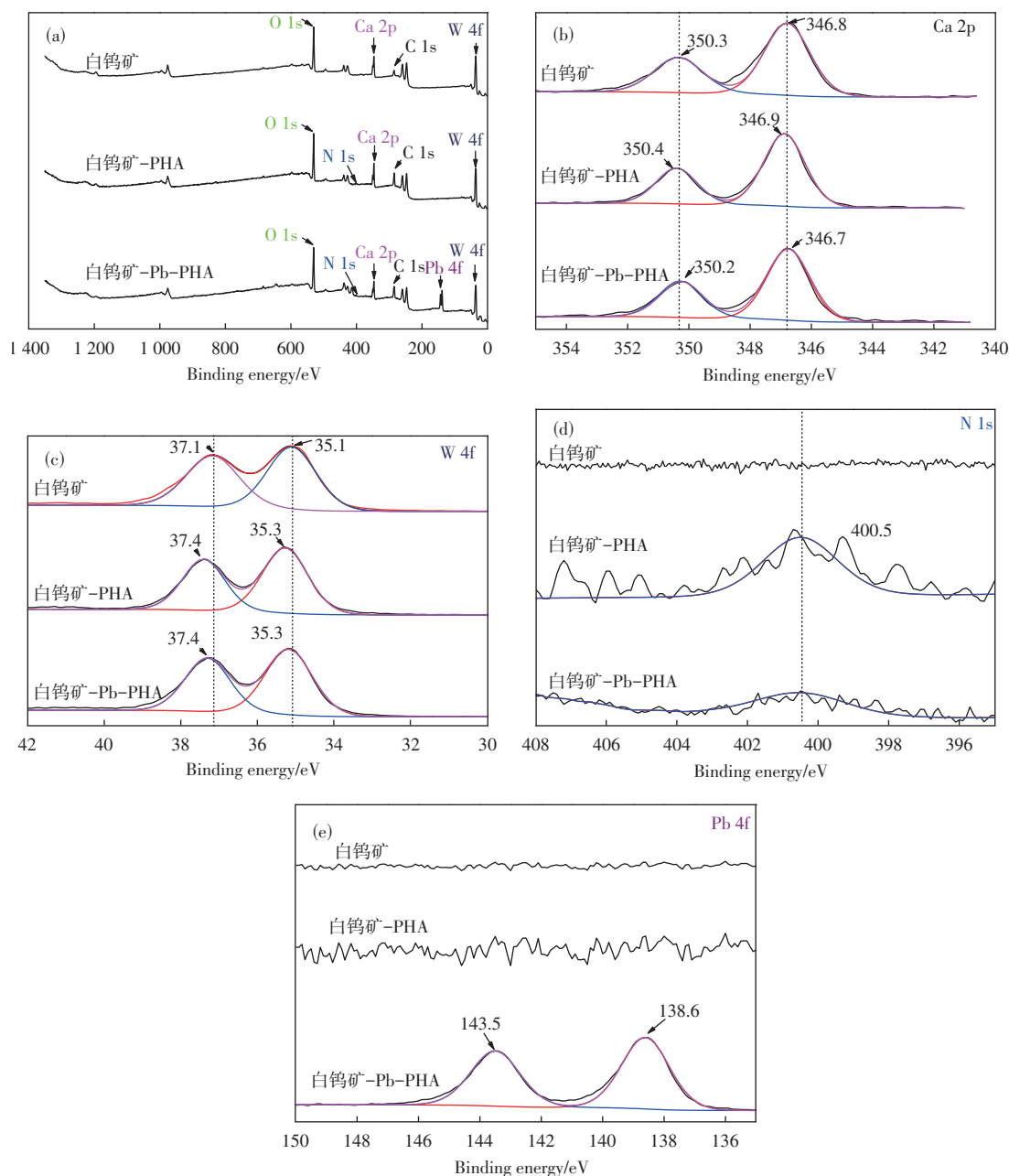


图 11 PHA-Pb 螯合物和 PHA 作用白钨前后的 XPS 图

Fig. 11 XPS results of scheelite before and after adsorption of PHA and PHA-Pb complex

(0.2~0.3)eV的正移,并出现在35.3和37.4 eV。而与PHA-Pb螯合物作用后,W 4f_{7/2}和W 4f_{5/2}峰出现0.2 eV的正移,并出现在35.3和37.3 eV。由于化学移动达到0.2 eV,W物种可能与PHA或PHA-Pb螯合物发生化学吸附并产生C—O—W、N—O—W或Pb—O—W键。

图11(d)为3种样品的N 1s精细谱图。未处理的白钨矿没有N 1s峰,与PHA-Pb螯合物或PHA作用后,N 1s峰出现在400.5 eV。这也表明羧基为PHA表面的活性官能团。

图11(e)为3种样品的Pb 4f精细谱图。由图11(e)可知,白钨矿、白钨矿-PHA样品表面均没有Pb 4f峰。而白钨矿-PHA-Pb样品表面出现明显的Pb 4f峰,分别位于138.6和143.5 eV,这也表明Pb离子能在白钨矿表面稳定存在。

与FTIR和Zeta电位的结论一致,PHA或PHA-Pb螯合物可以以化学吸附的方式固定在白钨矿表面。此外根据Ca 2p和W 4f的键合能变化情况可以推测,PHA对白钨矿、方解石和萤石高浮选选择性的化学原因可能是PHA与Ca物种成键较弱或所形成的钙螯合物不稳定,而与W物种成键作用较强所导致。

4 结论

1) 本文以苯酚、氯乙酸甲酯和盐酸羟胺为原料,合成了苯氧乙基羧酸(PHA)。PHA的红外光谱出现了羧基和苯环的特征吸收峰,分别位于1 645、1 492和1 441 cm⁻¹。PHA的LC-MS谱出现了为M/Z_[M+H, C₈H₉O₃N]=168.06。PHA的氢谱和碳谱核磁结果也符合预期。3种表征手段表明该合成路线可行。

2) 单矿物浮选结果表明,PHA对白钨矿捕收能力强,而对方解石和萤石的捕收能力弱;加入硝酸铅后,钨-钙分选效果进一步加大。在pH=9和PHA-Pb药剂用量为250 mg/L时,白钨的回收率为98.45%,而方解石和萤石的回收率分别仅有38.69%和31.95%。BHA-Pb仅为91.48%。与经典BHA相比,PHA的分选效果更佳。实际矿浮选结果表明,对给矿品位0.35%的黑白钨矿,PHA-Pb螯合物的回收率为85.82%,WO₃精矿品位为26.12%,浮选指标也优于BHA-Pb螯合物(回收率为80.82%,精矿品位为25.39%)。

3) 接触角试验表明,随着PHA或PHA-Pb螯合物的用量逐渐增大,白钨矿由亲水性转变为疏水性,水滴在其表面的接触角也依次增大;PHA-Pb螯

物的接触角大于PHA处理样品。Zeta电位结果显示与PHA作用后,白钨矿的电位在pH=3~11时负移,而PHA-Pb作用在pH=3~9时出现正移。FTIR结果表明白钨矿物表面出现了C—N和—CH₂峰。XPS结果表明PHA或PHA-Pb螯合物通过化学反应可能在白钨矿表面形成W-PHA或W-Pb-PHA络合物。接触角试验、Zeta电位、FTIR和XPS结果表明,PHA是通过与Pb物种或W物种发生化学反应化学吸附在白钨矿表面并实现其表面发生亲水性到疏水性转变。

参考文献

- [1] 孙传尧. 选矿工程师手册. 第3册. 下卷: 选矿工业实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 298-528.
SUN Chuanyao. Beneficiation engineer manual. Book 3. Bottom volume: mineral processing industry practice [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 298-528.
- [2] WEI Z, SUN W, HAN H, et al. Flotation chemistry of scheelite and its practice: a comprehensive review[J]. Minerals Engineering, 2023, 204: 108404. DOI: 10.1016/j.mineng. 2023. 108404.
- [3] 王淀佐, 姚国成. 关于浮选药剂的梦想: 浮选药剂结构-性能关系和分子设计[J]. 中国工程科学, 2011, 13(3): 4-11.
WANG Dianzuo, YAO Guocheng. A dream of flotation reagents: study on relationship between structure and property of flotation reagents and molecular design[J]. Engineering Science, 2011, 13(3): 4-11.
- [4] 张庆鹏, 刘润清, 曹学锋, 等. 脂肪酸类白钨矿捕收剂的结构性能关系研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 84-90.
ZHANG Qingpeng, LIU Runqing, CAO Xuefeng, et al. Relationship between structure and property of collecting agent for fatty acids scheelite[J]. Non-ferrous Metal Science and Engineering, 2013, 4(5): 84-90.
- [5] DENG L, ZHONG H, WANG S, et al. A novel surfactant N-(6-(hydroxyamino)-6-oxohexyl)octanamide: synthesis and flotation mechanisms to wolframite[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 145: 8-16.
- [6] XU H, ZHONG H, TANG Q, et al. A novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 882-889.
- [7] QI J, DONG Y, LIU S, et al. A selective flotation of cassiterite with a dithiocarbamate-hydroxamate molecule and its adsorption mechanism[J]. Applied Surface Science, 2021, 538: 147996. DOI: 10.1016/j.apsusc. 2020. 147996.

- [8] SUN Q, LU Y, WANG S, et al. A novel surfactant 2-(benzylthio)-acetohydroxamic acid: synthesis, flotation performance and adsorption mechanism to cassiterite, calcite and quartz[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 522: 146509. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146509.
- [9] CAO X, HUANG X, ZENG J, et al. Uncovering the roles of C-S-C group in improving the flotation performance of benzohydroxamic acid toward galena[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 608: 155197. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155197.
- [10] LIU G, YANG X, ZHONG H, et al. Molecular design of flotation collectors: a recent progress[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 246: 181-195.
- [11] ZHAO G, LIU S, QI J, et al. Tungsten minerals flotation with 4-alkoxy benzohydroxamic acid: the structure-performance relationship of its C_3 derivatives[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 203: 108361. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108361.
- [12] FEI L, MA X, SUN H. Understanding adsorption mechanism of a novel “Y” structure carboxylate-hydroxamate surfactant towards rhodochrosite[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 203: 108310. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108310.
- [13] SUN H, WANG S, FEI L, et al. The selective flotation separation of rhodochrosite against quartz and calcite with dicarboxylic amino acid-based surfactants as a novel collector[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 182: 107559. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107559.
- [14] QI J, ZHAO G, LIU S, et al. Strengthening flotation enrichment of Pb(II)-activated scheelite with N-[(3-hydroxyamino)-propoxy]-N-hexyl dithiocarbamate[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2022, 114: 338-346.
- [15] ZHAO G, LIU S, QI J, et al. The structure-property relationship of p-alkoxyl benzohydroxamic acids towards wolframite flotation: theoretical and experimental investigations [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 381: 121659. DOI: org/10.1016/j.molliq.2023.121659.
- [16] YAO X, YU X, WANG L, et al. Preparation of cinnamic hydroxamic acid collector and study on flotation characteristics and mechanism of scheelite[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2023, 33(6): 773-781.
- [17] GUAN Z, LU K, ZHANG Y, et al. Mechanism of manganese ion interaction with the surface of scheelite and calcite and its effect on flotation separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129397. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129397.
- [18] 赵晨, 孙传尧, 印万忠, 等. Fe-BHA用于白钨矿的浮选分离[J]. *矿冶*, 2020, 29(4): 33-38.
ZHAO Chen, SUN Chuanyao, YIN Wanzhong, et al. Flotation separation of scheelite with the Fe-BHA as the collector[J]. *Mining and Metallurgy*, 2020, 29(4): 33-38.
- [19] 李方旭, 赵刚, 林日孝. 叔丁基苯甲羟肟酸与Pb(II)的作用机理及在细粒黑钨矿活化浮选中的应用[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(1): 49-52.
LI Fangxu, ZHAO Gang, LIN Rixiao. Reaction mechanism of tert-butylbenzhydroxamic acid with Pb(II) ion and its application in activated flotation of fine wolframite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022, 42(1): 49-52.

(编辑 汪东芳)