

doi: 10.3969/j.issn.1005-3026.2017.05.023

柠檬酸在含碳酸盐赤铁矿浮选体系中的分散机理

姚金, 李东, 印万忠, 韩会丽

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 以赤铁矿、菱铁矿和石英为研究对象, 通过沉降试验、Zeta 电位测试、傅里叶红外光谱分析和溶液化学计算研究了柠檬酸在强碱性条件下 (pH = 11.0) 的分散机理。沉降试验结果表明, 柠檬酸对人工混合矿 (赤铁矿-菱铁矿-石英) 具有较好的分散效果。动电位和红外光谱测试表明, 柠檬酸在赤铁矿和菱铁矿表面的吸附较强烈并使其动电位负移, 而在石英表面的吸附较弱并对石英动电位影响较小。溶液化学计算表明, 柠檬酸主要以 $[C_6H_5O_7]^{3-}$ 的形式吸附在赤铁矿和菱铁矿的羟基化表面, 进而阻止矿粒间的凝聚。结果表明柠檬酸在含碳酸盐赤铁矿浮选体系中具有分散作用。

关键词: 柠檬酸; 分散浮选; 赤铁矿; 菱铁矿; 溶液化学计算

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)05-0720-05

Dispersion Mechanism of Citric Acid in Flotation System of Hematite Containing Carbonate

YAO Jin, LI Dong, YIN Wan-zhong, HAN Hui-li

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Dong, E-mail: ldwtxwd@163.com)

Abstract: Sedimentation tests, Zeta potential measurements, FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) spectroscopy, and solution chemistry calculations were used to investigate the dispersion mechanism of citric acid in strong alkaline conditions (pH = 11.0). The sedimentation testing results show that the mixed minerals (containing hematite, siderite, and quartz) can be partly dispersed by citric acid. The results of Zeta potential measurements and FTIR spectroscopy indicate that citric acid mainly adsorbs on siderite and hematite surface and partly brings their Zeta potentials down, while the Zeta potential of quartz is slightly influenced and the adsorption of citric acid on quartz surface is weak. The solution chemistry calculations indicate that citric acid interacts with the hydroxylation surface of hematite and siderite by the form of $[C_6H_5O_7]^{3-}$ to prevent the coagulation of minerals, which might explain the dispersion mechanism of citric acid in flotation system of hematite containing carbonate.

Key words: citric acid; dispersion flotation; hematite; siderite; solution chemistry calculation

含碳酸盐赤铁矿石是一种典型的难选铁矿石, 其中以东鞍山含碳酸盐赤铁矿为代表, 矿石中的矿物种类多、嵌布粒度细, 生产实践表明, 菱铁矿等碳酸盐矿物的存在会严重影响浮选指标^[1-2]。近年来, 针对东鞍山含碳酸盐赤铁矿, 东北大学在“分步浮选”的基础上提出了“分散浮选”, 即在浮选矿浆中加入分散剂来削弱微细粒矿物的“黏附罩盖”, 从而提高浮选指标, 其中柠

檬酸作为分散剂时浮选效果最佳^[3-5]。目前, 关于柠檬酸用于硫化矿、含钙矿物以及硅酸盐矿物等的浮选研究较多^[6-9], 而对于柠檬酸在铁矿石浮选中的分散作用及机理鲜有报道。鉴于此, 本文以含碳酸盐赤铁矿石中主要的铁矿物赤铁矿、碳酸盐矿物菱铁矿和脉石矿物石英为研究对象, 通过沉降试验、动电位测试、红外光谱分析和溶液化学计算研究了柠檬酸的分散作用及机理。本文研究

收稿日期: 2015-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374079, 51504053); 中国博士后科学基金资助项目(2015M571324); 辽宁省科技厅博士科研启动基金资助项目(201501157); 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L20150180)。

作者简介: 姚金(1982-), 男, 辽宁丹东人, 东北大学讲师, 博士; 印万忠(1970-), 男, 浙江临安人, 东北大学教授, 博士生导师。

对含碳酸盐铁矿石的浮选回收具有一定意义。

1 试验材料和试验方法

1.1 试验材料

试验中所用赤铁矿和菱铁矿的矿块用钢锤砸至 -2 mm 并球磨,经摇床和强磁分选得到单矿物,其中赤铁矿选取 $(-45 + 18)\text{ }\mu\text{m}$ 粒级,菱铁矿选取 $-18\text{ }\mu\text{m}$ 粒级。石英矿块经颚式破碎机破碎后,进行瓷球磨湿磨,然后选取 $(-106 + 45)\text{ }\mu\text{m}$ 粒级。粒级的选取通过标准筛筛分和水析法实现。

经 X 射线衍射和化学多元素分析,赤铁矿和石英的纯度大于 95%,菱铁矿纯度大于 90%,满足试验要求。试验所用柠檬酸为化学纯,氢氧化钠为分析纯,试验所用试剂均用去离子水配制。

1.2 试验方法

1.2.1 沉降试验

本文通过沉降试验考察柠檬酸的分散作用,具体步骤为:称取 27.0 g 混合矿 (M_0),其中赤铁矿 9.3 g 、石英 11.7 g 、菱铁矿 6.0 g ,放入装有 1 000 mL 去离子水的烧杯中,用转速为 600 r/min 的电动搅拌器搅拌 2 min ,然后依次加入一定量的 pH 值调整剂和分散剂,分别搅拌 3 min 后,沉降 1 min ,用虹吸法吸取烧杯底部 500 mL 矿浆,将剩余的矿浆烘干称重 (M)。矿粒的分散度与沉降率 (β) 有关,沉降率越低,分散度越好,反之亦然。沉降率的计算公式为

$$\beta = \frac{M}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.2 动电位测试

赤铁矿、菱铁矿和石英单矿物用玛瑙研钵磨成粒度为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右的矿粉,然后用去离子水配成质量分数约为 0.04% 的矿浆。按试验要求加入柠檬酸,并用 0.1 mol/L 的盐酸或 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节矿浆的 pH 值,然后用 Zeta 电位分析仪测定矿浆的动电位。

1.2.3 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对柠檬酸作用前后的矿物进行分析,单矿物用玛瑙研钵磨成粒度为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右的矿粉,采用 KBr 压片测定。步骤为称取一定量的矿物加入浮选槽,加入去离子水并调节 pH 值,搅拌一定时间后加入适量柠檬酸,充分搅拌后进行固液分离,并用相同 pH 值的去离子水洗涤矿物 2 次,所得样品低温烘干,进行检测。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸用量对人工混合矿沉降效果的影响

柠檬酸做分散剂时,含碳酸盐赤铁矿的强化分散浮选是在强碱性条件下进行的^[5],因此沉降试验的 pH 值确定为 11.0 ,柠檬酸用量对人工混合矿沉降率的影响如图 1 所示。可以看出,柠檬酸的用量可明显影响人工混合矿的沉降率。当柠檬酸用量由 0 增至 100 mg/L 时,沉降率从 70% 下降至 43% ,下降较快;之后随着柠檬酸用量的增加,沉降率逐渐降低。因此,柠檬酸的存在可明显降低矿浆的沉降率,提高分散度,具有一定的分散作用,但其作用机理还需进一步分析。

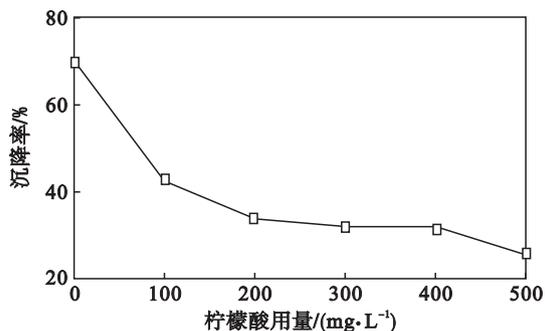


图 1 柠檬酸用量与沉降率的关系曲线

Fig. 1 Relationship between setting rate and dosage of citric acid

2.2 动电位测试

浮选过程中,矿物颗粒间的分散或凝聚行为与其表面电性密切相关,因此测定柠檬酸对矿物动电位的影响具有一定意义。

柠檬酸 (20 mg/L) 对石英、赤铁矿和菱铁矿动电位的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,

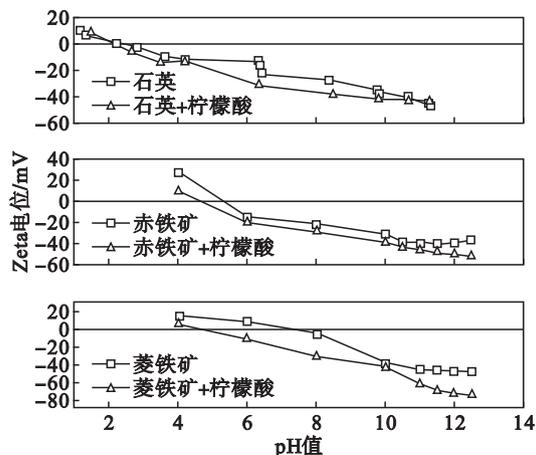


图 2 柠檬酸对矿物动电位的影响

Fig. 2 Effect of citric acid on Zeta potentials of minerals

pH 值可明显影响矿物的动电位,随着 pH 值的增加,动电位逐渐降低.当 pH 值在 10.0 ~ 12.0 内变化时,柠檬酸可明显降低赤铁矿和菱铁矿的动电位;而石英的动电位受柠檬酸影响较小.

根据 DLVO 理论,矿粒间的静电力 V_E 和范德华力 V_w 共同影响矿粒的分散或凝聚行为.在 pH 值为 11.0 左右时,赤铁矿、菱铁矿和石英的动电位均为负值,因此颗粒间的静电力为斥力.动电位测定结果表明,柠檬酸可明显降低赤铁矿和菱铁矿的动电位,从而增加矿物颗粒间的静电斥力,起到一定的分散效果,与沉降试验结果基本一致.

2.3 红外光谱分析

红外光谱可分析药剂与矿物表面之间的作用情况,进而探讨药剂的作用机理,在 pH = 11.0 的条件下,柠檬酸作用前后矿物的红外光谱如图 3 所示.

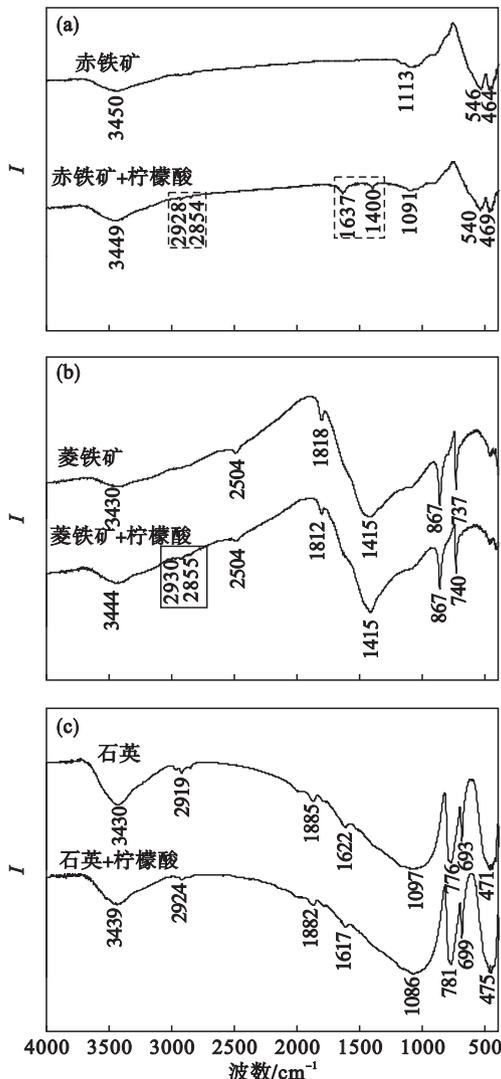


图 3 柠檬酸作用前后矿物的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of mineral before and after using citric acid

(a) —赤铁矿; (b) —菱铁矿; (c) —石英.

从图 3a 中可以看出,464 和 546 cm^{-1} 处的峰为赤铁矿的特征峰,其中 464 cm^{-1} 为 Fe—O 的弯曲振动吸收峰,546 cm^{-1} 为 Fe—O 的伸缩振动吸收峰,3 450 cm^{-1} 处的特征峰是赤铁矿表面与水形成的羟基产生的伸缩振动吸收峰.对比发现,赤铁矿表面在 2 928, 2 854, 1 637 和 1 400 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,其中 2 928 和 2 854 cm^{-1} 处为 —CH₂— 的伸缩振动吸收峰,1 637 和 1 400 cm^{-1} 处为 —COO— 的伸缩振动吸收峰,此外其他特征峰也略有移动,这些变化说明柠檬酸在赤铁矿表面可能发生了比较强烈的化学吸附.

从图 3b 中可以看出,737, 867 和 1 415 cm^{-1} 处的峰为菱铁矿的特征峰,其中 737 cm^{-1} 为 CO₃²⁻ 的面内弯曲振动吸收峰,867 cm^{-1} 为 CO₃²⁻ 的面外弯曲振动吸收峰,1 415 cm^{-1} 为 CO₃²⁻ 的非对称振动吸收峰,3 430 cm^{-1} 处的特征峰是菱铁矿表面与水形成的羟基产生的伸缩振动吸收峰.对比发现,原有的 3 430 cm^{-1} 特征峰移动到 3 444 cm^{-1} 处,在 2 930 和 2 855 cm^{-1} 处生成了两个较小的 —CH₂— 伸缩振动吸收峰;此外其他特征峰也略有移动,这些变化说明柠檬酸在菱铁矿表面可能发生了化学吸附,且作用比较强烈.

从图 3c 中可以看出,471, 693, 776 和 1 097 cm^{-1} 处的峰为石英的特征峰,其中 471 和 776 cm^{-1} 为 Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰,693 cm^{-1} 为 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰,1 097 cm^{-1} 为 Si—O—Si 的非对称伸缩振动吸收峰,3 430 cm^{-1} 处的特征峰是石英表面与水形成的羟基产生的伸缩振动吸收峰.对比发现,石英的特征峰除了发生一些整体的移动,未发生明显变化,说明柠檬酸与石英表面的作用较弱.

因此,红外光谱分析表明柠檬酸与赤铁矿和菱铁矿的作用较强烈,而在石英表面的吸附较弱,与动电位测定结果基本一致.

2.4 溶液化学计算

柠檬酸 (C₆H₈O₇) 是一种三羧酸,为进一步研究其分散机理,绘制了柠檬酸组分与 pH 值的关系曲线,其中柠檬酸简称为 H₃L,结果见图 4.

从图 4 中可以看出,柠檬酸的解离受溶液 pH 值影响明显,当 pH < 3.1 时,优势组分为 H₃L,当 pH > 6.4 时, L³⁻ 变为优势组分,其中当 pH > 9 时,溶液中的柠檬酸几乎全部以 L³⁻ 的形式存在.由于柠檬酸做分散剂时,浮选是在强碱性条件下 (pH = 11.0) 进行的,因此下述溶液化学计算主要考虑优势组分 L³⁻,而忽略其他组分.

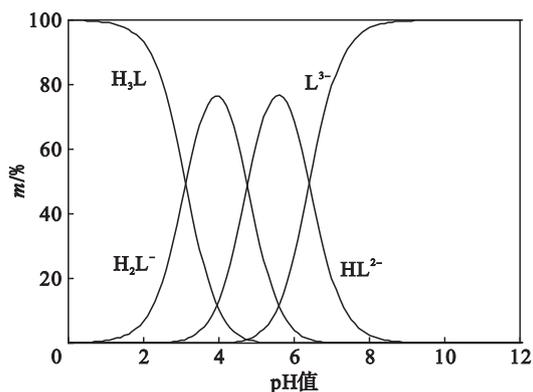


图 4 柠檬酸组分与 pH 值的关系曲线

Fig. 4 Relationship between components of citric acid and pH values

石英表面未有暴露的金属离子,且动电位和红外光谱的测定结果表明柠檬酸在石英表面的吸附较弱,因此溶液化学计算只考虑柠檬酸与赤铁矿和菱铁矿表面的反应. 由于柠檬酸主要以阴离子的形式存在于溶液中,活性位点可以假定为矿物表面的金属离子,该反应可表示为



其中: M 代表矿物表面的金属离子; L 代表柠檬酸. 根据热力学第二定律^[10], 柠檬酸与赤铁矿和菱铁矿表面反应的 ΔG 可以表示为

$$\Delta G = \Delta G_0^\ominus + RT \ln(1/(c_M^T \varphi_M \cdot c_L^T \varphi_L)) \quad (2)$$

式中: ΔG_0^\ominus 为标准吉布斯自由能; R 为气体常数; T 为开尔文温度; c_M^T 为矿物表面总的金属离子量; φ_M 为相应组分占总金属离子量的比例; c_L^T 为柠檬酸总的浓度; φ_L 为 L^{3-} 占总浓度的比例. 式(2)通过对数运算可转化为

$$\Delta G = \Delta G_0^\ominus + RT \ln(1/(c_M^T \cdot c_L^T) + RT \ln(1/(\varphi_M \cdot \varphi_L))) \quad (3)$$

由于 ΔG_0^\ominus 只与温度和压力有关,因此可以假定为常数, c_M^T 和 c_L^T 分别为矿物表面总的金属离子量和柠檬酸的总浓度,在本文中也可近似假定为不变. 因此在上述假设下,式(3)可以转化为

$$\Delta G = K + RT \ln(1/\varphi_M \cdot \varphi_L) = K + \Delta G' \quad (4)$$

式中的 $\Delta G'$ 与 ΔG 线性相关,因此 $\Delta G'$ 也可用来表示反应发生的可能性, $\Delta G'$ 的值越小,表明反应越容易发生,反之亦然. 因此分别计算了柠檬酸与赤铁矿和菱铁矿反应的 $\Delta G'$, $\Delta G'$ 随 pH 值的变化如图 5 ~ 图 6 所示.

从图 5 中可以看出,当 pH 值为 11 左右时, $\Delta G'_4$ 和 $\Delta G'_5$ 的值较小,而 $\Delta G'_1$, $\Delta G'_2$ 和 $\Delta G'_3$ 的值相对较大,即柠檬酸与 $\Delta G'_4$ 和 $\Delta G'_5$ 对应的组分 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_4^-$ 更易发生反应,因此可认为

柠檬酸主要与赤铁矿表面的羟基化组分 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_4^-$ 发生了反应. 从图 6 中可以看出,当 pH 值为 11 左右时, $\Delta G'_2$ 和 $\Delta G'_3$ 的值较小,而 $\Delta G'_1$, $\Delta G'_4$ 和 $\Delta G'_5$ 的值相对较大,同理可认为柠檬酸主要与菱铁矿表面的羟基化组分 $Fe(OH)^+$ 和 $Fe(OH)_2$ 发生了反应. 综上所述,柠檬酸主要以 $[C_6H_5O_7]^{3-}$ 的形式吸附在赤铁矿和菱铁矿的羟基化表面,同时由于柠檬酸为三羧酸,亲水性强,吸附到矿粒表面后可产生强烈的水化作用和一定的空间位阻效应,进而起到分散矿粒的作用. 这也是柠檬酸在含碳酸盐赤铁矿的浮选体系中具有较好分散效果的主要原因.

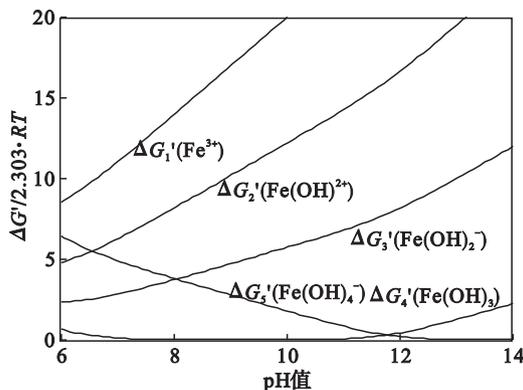


图 5 柠檬酸 - 赤铁矿的 $\Delta G'$ 与 pH 值的关系曲线
Fig. 5 Relationship between $\Delta G'$ of citric acid-hematite and pH values

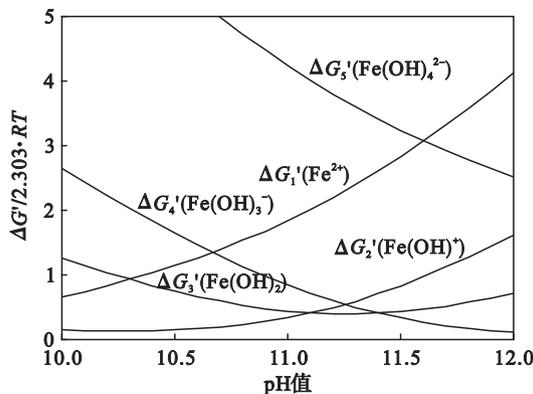


图 6 柠檬酸 - 菱铁矿的 $\Delta G'$ 与 pH 值的关系曲线
Fig. 6 Relationship between $\Delta G'$ of citric acid-siderite and pH values

3 结 论

1) 沉降试验结果表明,柠檬酸对人工混合矿(赤铁矿 - 菱铁矿 - 石英)具有较好的分散效果,随着柠檬酸用量的增加,沉降率逐渐降低.

2) 动电位测试和红外光谱分析表明,柠檬酸在赤铁矿和菱铁矿表面的吸附较强烈并使其动电位负移,而在石英表面的吸附较弱并对石英动电

位影响较小。

3) 溶液化学计算表明,柠檬酸主要以 $[C_6H_5O_7]^{3-}$ 的形式吸附在赤铁矿和菱铁矿的羟基化表面,产生水化作用和空间位阻效应,进而阻止矿粒间的凝聚。

参考文献:

- [1] Yin W Z, Han Y X, Xie F. Two-step flotation recovery of iron concentrate from Donganshan carbonaceous iron ore [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2010, 17(4): 750 - 754.
- [2] Luo X M, Yin W Z, Ma Y Q, et al. New flotation technology research on carbonate-containing hematite [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 454: 210 - 215.
- [3] 罗溪梅,印万忠,姚金,等.分散剂对鞍山某磁选铁精矿反浮选的影响[J].金属矿山,2012,41(5):63-66.
(Luo Xi-mei, Yin Wan-zhong, Yao Jin, et al. Effects of dispersants on reverse flotation of magnetic separation iron concentrate from Anshan [J]. *Metal Mine*, 2012, 41(5): 63 - 66.)
- [4] 杨光,王乃玲,印万忠,等.用分散剂 NM-1 优化东鞍山磁选粗精矿提质降硅工艺[J].金属矿山,2013,42(9):60-63.
(Yang Guang, Wang Nai-ling, Yin Wan-zhong, et al. Quality improvement and impurity reduction process optimization of Donganshan magnetic coarse concentrate with dispersant NM-

1 [J]. *Metal Mine*, 2013, 42(9): 60 - 63.)

- [5] 罗溪梅,印万忠,姚金,等.含碳酸盐赤铁矿石磁选精矿的强化分散浮选[J].中国有色金属学报,2013,23(1):238-246.
(Luo Xi-mei, Yin Wan-zhong, Yao Jin, et al. Flotation separation of magnetic separation concentrate of refractory hematite containing carbonate with enhanced dispersion [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(1): 238 - 246.)
- [6] Gan W B, Liu Q. Coagulation of bitumen with kaolinite in aqueous solutions containing Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{3+} ; effect of citric acid [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 324(1/2): 85 - 91.
- [7] Xia L Y, Hart B, Douglas K. The role of citric acid in the flotation separation of rare earth from the silicates [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 74: 123 - 129.
- [8] Tomasik P, Schilling C H, Jankowiak R, et al. The role of organic dispersants in aqueous alumina suspensions [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2003, 23(6): 913 - 919.
- [9] Liu Q, Zhang Y H. Effect of calcium ions and citric acid on the flotation separation of chalcopyrite from galena using dextrin [J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(13): 1405 - 1416.
- [10] Yin W Z, Wang J Z, Sun Z M. Structure-activity relationship and mechanisms of reagents used in scheelite flotation [J]. *Rare Metals*, 2015, 34(12): 882 - 887.

(上接第 719 页)

3) 吉布斯自由能和红外光谱测试表明油酸钠在孔雀石表面主要发生了化学吸附,矿物表面生成油酸铜盐沉淀。

参考文献:

- [1] 周平,唐金荣,施俊法,等.铜资源现状与发展态势分析[J].岩石矿物学杂志,2012,31(5):750-756.
(Zhou Ping, Tang Jin-rong, Shi Jun-fa, et al. Analysis of status and development trend of copper resources [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2012, 31(5): 750 - 756.)
- [2] Bartos P J. SX-EW copper and the technology cycle [J]. *Resources Policy*, 2002, 28(3): 85 - 94.
- [3] Kordosky G. Copper recovery using leach/solvent extraction/electrowinning technology; forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually [J]. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2002, 102(8): 445 - 450.
- [4] Li F X, Zhong H, Xu H F. Flotation behavior and adsorption mechanism of α -hydroxyoctylphosphinic acid to malachite [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 71(2): 188 - 193.
- [5] Sergio C, Goldfarb J, Laskowski J. Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals chemical factors in the sulphidization of copper oxide [J]. *International Journal*

of Mineral Processing, 1974, 1(2): 141 - 149.

- [6] Lee K, Archibald D, McLean J. Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors [J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(4): 395 - 401.
- [7] Liu W J, Zhang S Q, Wang W Q. The effects of Ca(II) and Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOH [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 79(8): 40 - 46.
- [8] 胡岳华,王淀佐.脂肪酸钠浮选盐类矿物的作用机理研究[J].矿冶工程,1990,10(2):20-24.
(Hu Yue-hua, Wang Dian-zuo. Mechanism of fatty acidsodium flotation of salt-type minerals [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1990, 10(2): 20 - 24.)
- [9] 王军,程宏伟,赵红波,等.油酸钠作用下金红石的浮选行为及作用机理[J].中国有色金属学报,2014,24(3):820-825.
(Wang Jun, Cheng Hong-wei, Zhao Hong-bo, et al. Flotation behavior and mechanism of rutile in presence of sodium oleate [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(3): 820 - 825.)
- [10] Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A. A molecular perspective of water at metal interfaces [J]. *Nature Materials*, 2012(11): 667 - 674.