

Tween80 在一水硬铝石浮选中的作用

冯其明, 张晶, 卢毅屏, 欧乐明, 张国范

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用浮选试验、红外光谱和粒度分析研究 Tween80 对油酸钠浮选一水硬铝石的影响。结果表明: 当 Tween80 与油酸钠以适宜的比例(质量比为 1:9)混合时, 有利于一水硬铝石的浮选; 随着 Tween80 的增多, 混合表面活性剂不利于一水硬铝石的浮选。加入 Tween80 强化了细粒级一水硬铝石的捕收, 但没有明显改善油酸钠在低温下的捕收能力; 油酸钠主要以阴离子形式吸附于一水硬铝石表面, 且加入 Tween80 可能与油酸钠在一水硬铝石表面产生共吸附。

关键词: 油酸钠; Tween80; 一水硬铝石; 浮选; 混合表面活性剂

中图分类号: TD91

文献标志码: A

Effect of Tween80 on flotation of diaspore

FENG Qi-ming, ZHANG Jing, LU Yi-ping, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of Tween80 on flotation of diaspore with sodium oleate was investigated by flotation test, IR spectroscopy and particle size analysis. The results indicate that the mixed surfactant of Tween80 and sodium oleate with mass ratio of 1:9 is helpful for the flotation of diaspore, but further increasing Tween80 is not benefit for the flotation by mixed surfactant. The addition of Tween80 promotes the collection of fine particles. The collecting capacity of sodium oleate with Tween80 is not improved obviously at low temperature. The adsorption of sodium oleate on diaspore is mainly in the form of anions, and the co-adsorption between sodium oleate and Tween80 will take place on the surface of diaspore.

Key words: sodium oleate; Tween80; diaspore; flotation; mixed surfactant

自 2003 年中国铝业中州分公司建成投产了铝土矿选矿脱硅——拜耳法生产氧化铝新工艺以来, 选冶联合可以经济地利用占我国铝土矿资源 80% 以上的中低品位矿石^[1]。因此, 铝土矿选矿脱硅也得到了越来越多的重视和应用, 同时也需要进一步认识和优化。

目前, 在工业应用的铝土矿选矿脱硅技术是正浮选脱硅。铝土矿正浮选脱硅^[2]过程的实质是利用阴离子型捕收剂浮选一水硬铝石, 实现铝硅分离。对于正浮选有效的铝矿物捕收剂主要是以油酸钠为代表的脂肪酸及其皂类。尽管铝土矿选矿脱硅获得了良好的浮选效果^[3], 但是粗粒级和微细粒级一水硬铝石的浮选回收

仍不尽人意。脂肪酸类捕收剂不耐低温、不耐硬水和选择性差等不同在铝土矿正浮选脱硅中也反映明显。

为了克服脂肪酸类捕收剂的上述不足, 长期以来, 人们主要进行了两个方面的研究: 药剂改性和组合用药。组合用药是针对矿物表面非均匀性的, 将 2 种或几种药剂合理组合, 发挥协同效应, 利于选矿指标的改善、节约浮选药剂、提高药剂的适应性。陈道远^[4]指出磺酸盐类、聚氧乙烯醚类、非离子型类等可以作为羧酸类捕收剂的增效剂, 其中阴离子-非离子混合表面活性剂表现出比脂肪酸盐表面活性剂更大的优势^[5-6], 加入的非离子表面活性剂, 耐温、耐盐, 更利于浮选^[7]。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613602)

收稿日期: 2010-01-06; 修订日期: 2010-06-02

通信作者: 冯其明, 教授, 博士; 电话: 0731-88836817; E-mail: qmfeng@mail.csu.edu.cn

Tween80 是聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯, 属于非离子表面活性剂, 具有高表面活性, 其水溶液的表面张力低, 临界胶束浓度低, 增溶作用强, 具有良好的乳化和分散等作用, 但是一般在固体表面上不易发生强烈吸附^[8]。关于磷灰石矿物的浮选, 李冬莲^[9]和谢恒星等^[10]认为 Tween80 能提高脂肪酸(皂)类捕收剂的分散性和水溶性, 促进捕收剂在磷灰石表面的化学吸附, 从而在提高磷灰石浮选回收率的同时降低脂肪酸用量, 但是他们没有对 Tween80 作用下不同粒级磷灰石浮选的变化进行研究。

为此, 本文作者通过研究 Tween80 对油酸钠浮选一水硬铝石的影响, 特别是不同粒级一水硬铝石浮选的影响, 揭示混合表面活性剂体系的复配规律与作用, 为改善脂肪酸类捕收剂在铝土矿浮选脱硅中的捕收性能提供依据。

1 实验

试验所用的单矿物样一水硬铝石, 取自河南小关, 经化学分析其中 Al_2O_3 为 76.06%(质量分数), SiO_2 为 1.54%。块矿经手碎、手选、瓷球磨磨细后, 筛得到粒径小于 0.038 mm 的粒子, 作为浮选的矿样。

试验选用的 NaOH 和 Tween80 是分析纯, 油酸钠(NaOL)是化学纯。

浮选试验采用 40 mL 挂槽浮选机, 每次取 2 g 试样, 加 pH 调整剂后搅拌 3 min, 加捕收剂后搅拌 3 min, 浮选 5 min。

药剂及其与矿物作用前、后的红外光谱在美国 Nicolet 公司 740FT-IR 红外光谱仪用漫反射法测定^[11]。药剂与矿物作用的样品制备过程: 将原矿样用玛瑙研钵磨至红外检测所需粒度, 按比例加入蒸馏水和合适浓度的药剂溶液, 充分搅拌后, 采用离心机离心, 倒出上层清液, 再加入一定的蒸馏水溶液洗涤矿物 2 次, 固液分离后自然晾干, 送红外检测。

采用 Mastersizer 2000 激光粒度仪对试验单矿物矿样和入选矿样(经浮选泡沫产物与槽内产物合成的矿样)分别进行粒度检测。

2 结果与讨论

2.1 Tween80 对油酸钠捕收能力的影响

图 1 所示为一水硬铝石回收率与 pH 值的关系。油酸钠作为捕收剂, 在用量为 0.2 mmol/L(或 60.9 mg/L)

时, 一水硬铝石在弱碱性范围内适宜浮选。当用 Tween80 作为捕收剂时, 一水硬铝石在整个 pH 区间基本不浮, 表明单独使用非离子表面活性剂 Tween80 对一水硬铝石无捕收作用。当油酸钠与 Tween80 以质量比 1:1 混合使用, 总用量与上述用量相同时, 一水硬铝石可浮 pH 范围略向酸性偏移。值得指出的是, 在 $\text{pH} \geq 11$ 时, 混合捕收剂对一水硬铝石完全无捕收作用, 这可能是加入的 Tween80 加强了药剂之间的缔合作用, 导致一水硬铝石回收率迅速降低。

图 2 所示为一水硬铝石的回收率与药剂配比的关系。随着 Tween80 的增多, 一水硬铝石的回收率不断降低。油酸钠与 Tween80 的质量比以 9:1 为宜。

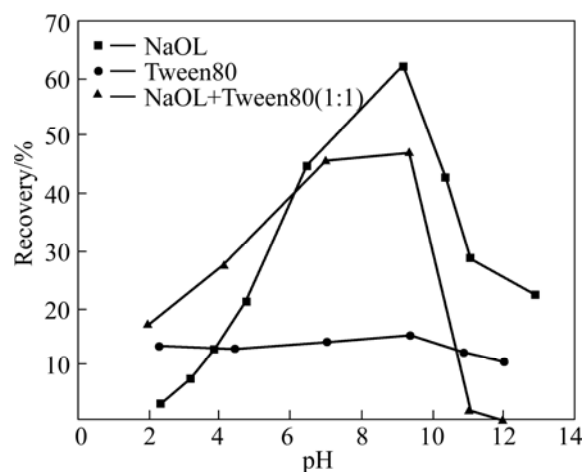


图 1 不同表面活性剂作用下一水硬铝石浮选回收率与 pH 值的关系

Fig.1 Relationship between flotation recovery of diasporite and pH with different surfactants

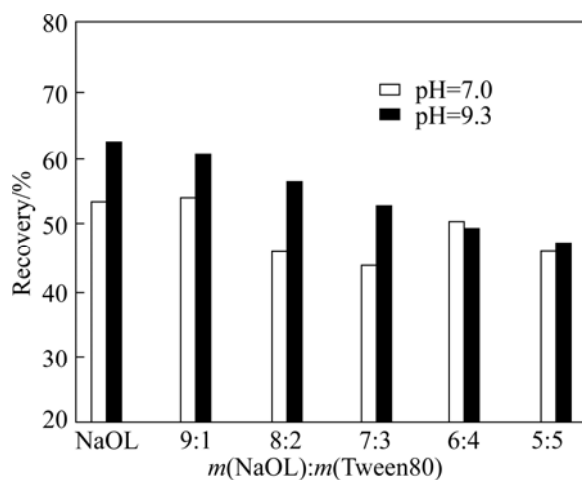


图 2 一水硬铝石的回收率与混合表面活性剂配比的关系

Fig.2 Relationship between flotation recovery of diasporite and proportion of mixed surfactants

将油酸钠与 Tween80 以质量比为 9:1 的比例混合作为捕收剂时,一水硬铝石的回收率与捕收剂用量的关系如图 3 所示。不同温度下一水硬铝石的回收率与表面活性剂的关系如图 4 所示。浮选结果表明:加入 Tween80 使“临界抑制浓度(CDC)”降低^[12];当温度为 25 °C 时,加入 Tween80 对一水硬铝石的捕收有利;而当温度为 10 °C 时,加入 Tween80 没有影响油酸钠对一水硬铝石的捕收。

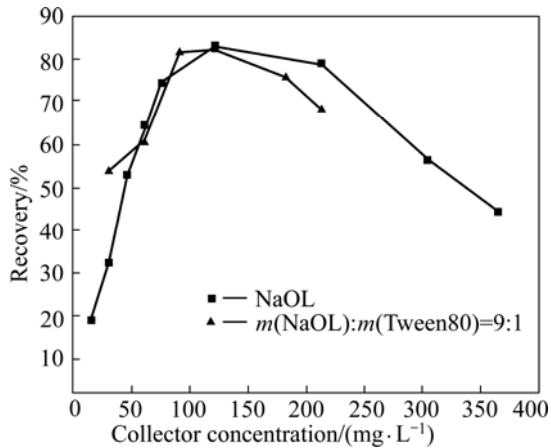


图 3 一水硬铝石的回收率与捕收剂浓度的关系(pH=9.0, 25 °C)

Fig.3 Relationship between flotation recovery of diasporite and collector concentration (pH=9.0, 25 °C)

表 1 不同温度下油酸钠+Tween80 作捕收剂时对表观粒径分布的影响(pH=9.0, 捕收剂质量浓度为 0.904 mg/L)

Table 1 Effect of sodium oleate mixed with Tween80 on particle size distribution at different temperatures(pH=9.0, collector concentration 90.4 mg/L)

Temperature/ °C	Collector	Distribution of particle size/%						
		>74 μm	45-74 μm	20-45 μm	10-20 μm	5-10 μm	2-5 μm	<2 μm
10	Without	0	0.14	25.72	39.86	23.86	8.53	1.90
	NaOL	0	0.13	26.04	41.76	23.54	7.35	1.27
	$m(\text{NaOL}):m(\text{Tween80})=9:1$	0	0.11	24.46	41.86	24.73	7.67	1.17
25	NaOL	0	0.25	25.40	38.84	24.07	9.26	2.13
	$m(\text{NaOL}):m(\text{Tween80})=9:1$	0	0.26	25.53	39.44	24.19	8.82	1.80

表 2 不同温度下油酸钠+Tween80 作捕收剂时对回收率的影响(pH=9.0, 捕收剂的质量浓度为 90.4 mg/L)

Table 2 Effect of sodium oleate mixed with Tween80 on recovery at different temperatures(pH=9.0, collector concentration 90.4 mg/L)

Temperature/ °C	Collector	Recovery/%							
		All	>74 μm	45-74 μm	20-45 μm	10-20 μm	5-10 μm	2-5 μm	<2 μm
10	NaOL	49.35	0	22.62	48.51	54.13	50.07	29.48	15.98
	$m(\text{NaOL}):m(\text{Tween80})=9:1$	49.1	0	4.6	43.52	52.89	53.42	37.98	15.89
25	NaOL	77.0	0	56	79.41	81.23	77.69	61.02	38.03
	$m(\text{NaOL}):m(\text{Tween80})=9:1$	81.35	0	42.31	82.77	84.84	82.02	67.35	50.00

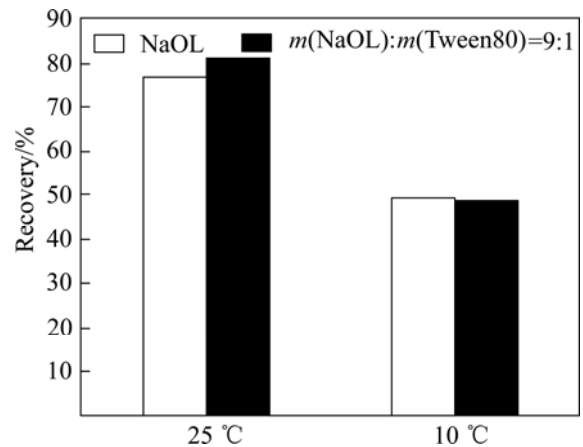


图 4 不同温度下油酸钠与 Tween80 混用对一水硬铝石回收率的影响(捕收剂质量浓度 90.4 mg/L)

Fig.4 Effect of sodium oleate mixed with Tween80 on flotation recovery of diasporite at different temperatures

2.2 Tween80 对细粒一水硬铝石浮选的影响

表 1 和表 2 所列为不同温度下浮选产物的粒度分析结果。由表 1 可看出在常温(25 °C)和低温(10 °C)下,油酸钠或油酸钠与 Tween80 以质量比为 9:1 的混合物作为捕收剂浮选时,都表现出与一水硬铝石原矿样几乎相同的粒径分布率,加入 Tween80 后没有明显的聚团出现。

由表 2 可见, 低温下一水硬铝石的各粒级浮选回收率均比常温时低, 温度对捕收剂的作用影响显著; 粒径为 5~45 μm 的一水硬铝石易浮; 加入 Tween80 强化了粒径 < 5 μm 的一水硬铝石的捕收。

2.3 Tween80 与油酸钠在一水硬铝石表面的吸附

图 5(a)所示为油酸钠与一水硬铝石作用前、后的红外光谱。从一水硬铝石与油酸钠作用后的红外光谱可以看出, 在 1 586.9、1 468.5、1 349.5 cm⁻¹ 出现了一COO—特征吸收峰^[13-14], 且有较大偏移, 但是羧基的 C=O 的吸收峰(1710±10)cm⁻¹没有出现, 说明捕收剂主要是以阴离子形式吸附于矿物表面, 且可能存在化学吸附。

图 5(b)所示为 Tween80 与一水硬铝石作用前、后的红外光谱。从一水硬铝石与 Tween80 作用后的红外光谱可以看出, 仅在 1 647.9 cm⁻¹ 新出现一个很弱的 C=C 吸收峰, Tween80 的 C—O—C 以及 C=O 的吸收峰^[15]都没有出现, 表明 Tween80 在一水硬铝石表面基本不吸附。LFI 等^[16]报道, 聚氧乙烯型非离子表面活性剂中的聚氧乙烯基不吸附于氧化铝或是氧化铁

表面, 为了吸附于氧化物表面, 聚氧乙烯基需替换掉固体界面上足够的水分子键并伴随熵效应的增强。而聚氧乙烯基在强烈水化后的铝表面不能取代足够的水分子键, 因此, 就不易在一水硬铝石表面吸附。

图 6 所示为在油酸钠浮选体系中添加 Tween80 后与一水硬铝石作用前、后的红外光谱。由图 6 可以看出, 在 1 798.5、1 268.4 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 分别是不饱和酯类的 C=O 伸缩吸收峰和 C—O—C 不对称伸缩吸收峰。

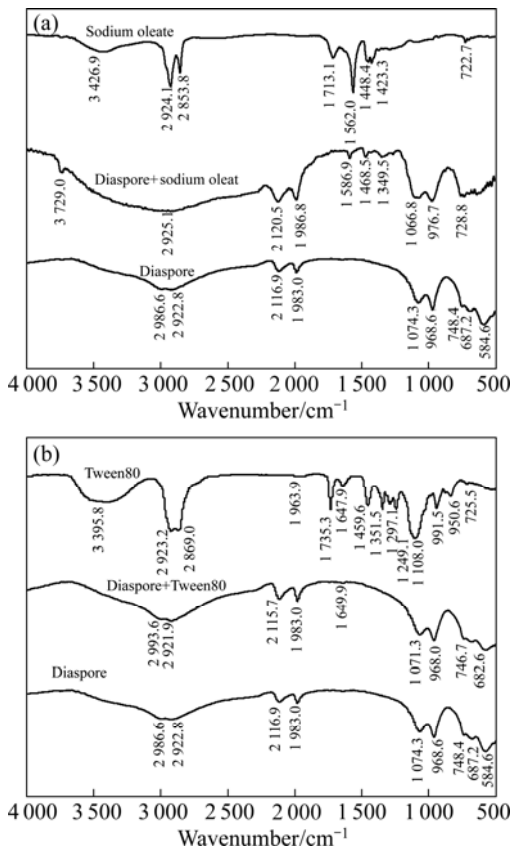


图 5 药剂与一水硬铝石作用前、后的红外光谱
Fig.5 IR spectra of diaspore before and after absorbing reagents

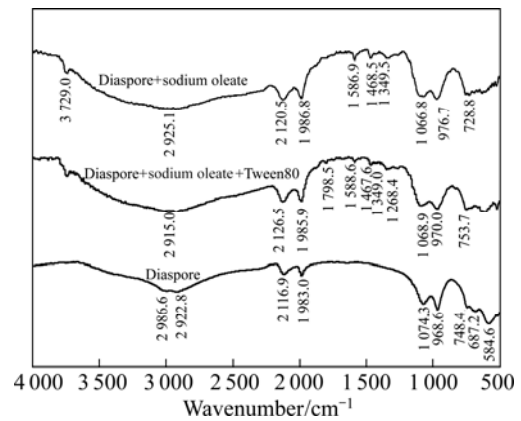


图 6 混合药剂与一水硬铝石作用前、后的红外光谱图
Fig.6 IR spectra of diaspore before and after absorbing mixed reagents

红外光谱分析说明, 新吸收峰的出现可能是由于油酸钠的羧基与 Tween80 中的羟基的缩合作用, Tween80 和油酸钠在一水硬铝石表面产生了共吸附。这种共吸附有利于混合药剂在一水硬铝石表面的作用。费利波夫^[17]在用离子型和非离子型浮选药剂混合物提高浮选回收率和选择性时, 提出了以下几种机理: 1) 非离子型药剂在不能吸附的矿物表面上发生共吸附; 2) 由于疏水链之间的相互作用非离子型表面活性剂使离子型表面活性剂的吸附增强; 3) 由于非离子型表面活性剂分子的屏蔽作用, 离子型表面活性剂的离子基团之间的静电斥力降低。离子型捕收剂和非离子型表面活性剂(中性分子)混用时在矿物表面上形成穿插型共吸附。油酸钠与 Tween80 共同作用的过程^[18-19], 即油酸钠吸附在一水硬铝石表面后, Tween80 以分子形式穿插其间, 以适当的密度与矿物表面相互垂直排列。Tween80 与油酸钠有较好的协同效应, 在液/气、液/固界面上的共吸附产生缩合作用, 形成新的“复合分子”。共吸附的发生降低了离子型捕收剂极性端的斥力和形成半胶束的浓度, 从而使吸附量增加, 疏水性增强, 一般还伴有表面张力降低的现象^[20]。因此, 按适宜比例加入 Tween80 可提高一水硬铝石的回收率。

3 结论

1) Tween80 与油酸钠的质量比为 9:1 的混合, 有利于一水硬铝石的浮选; Tween80 比例的增大对浮选不利。

2) 加入 Tween80 强化了细粒级一水硬铝石的捕收。

3) 加入 Tween80 没有明显改善油酸钠在低温下的捕收能力。

4) 红外光谱测试表明, 油酸钠主要以阴离子形式吸附于一水硬铝石表面, 加入的 Tween80 可能使其与油酸钠在一水硬铝石表面产生了共吸附。

REFERENCES

- [1] 冯其明, 卢毅屏, 欧乐明, 张国范, 肖金华. 铝土矿的选矿实践[J]. 金属矿山, 2008(10): 1-4.
FENG Qi-ming, LU Yi-ping, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan, XIAO Jin-hua. Beneficiation practice of bauxite[J]. Metal Mine, 2008(10): 1-4.
- [2] 崔萍萍, 黄肇敏, 周素莲. 我国铝土矿资源综述[J]. 轻金属, 2008(2): 6-8.
CUI Ping-ping, HUANG Zhao-min, ZHOU Su-lian. Overview of bauxite resources in China[J]. Light Metals, 2008(2): 6-8.
- [3] 黄攀峰, 张国范, 冯其明. 铝土矿浮选脱硅研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2003(1): 50-54.
HUANG Pan-feng, ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming. Progress in flotation for desilication of bauxite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2003(1): 50-54.
- [4] 陈远道. 高效铝土矿浮选捕收剂的研究与应用[D]. 长沙: 中南大学 资源加工与生物工程学院, 2006.
CHEN Yuan-dao. Study and application of high efficiency collector in bauxite flotation[D]. Changsha: School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, 2006.
- [5] 丁振军, 方银军, 高慧, 黄亚茹, 陈俊艳, 陆莉, 许虎君. 阴离子/非离子表面活性剂协同效应研究[J]. 日用化学工业, 2007, 37(3): 145-148.
DING Zhen-jun, FANG Yin-jun, GAO Hui, HUANG Ya-ru, CHEN Jun-yan, LU Li, XU Hu-jun. Study of synergic effect of anionic and nonionic surfactants[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2007, 37(3): 145-148.
- [6] 孙志斌, 张禹负, 李彩云, 翁蕊, 杨普华, 罗幼松. 阴离子与非离子表面活性剂混合体系的胶束性质[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(3): 125-128.
SUN Zhi-bin, ZHANG Yu-fu, LI Cai-yun, WENG Rui, YANG Pu-hua, LUO You-song. Micellar properties of mixed anionic surfactants[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(3): 125-128.
- [7] GIESEKKE E W, HARRIS P J. Use of polyoxyethylene compound in flotation of fluorite with fatty acid[C]//JONES M J, OBLATT R. Reagents in the Minerals Industry. Institution of Mining and Metallurgy, 1984: 227-232.
- [8] 赵国玺. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 32-33.
ZHAO Guo-xi. Principles of surfactant action[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2003: 32-33.
- [9] 李冬莲. 脂肪酸增效剂在浮选中的应用[J]. 武汉化工学院学报, 1999, 21(3): 41-44.
LI Dong-lian. Application on fatty acid synergist in flotation[J]. Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology, 1999, 21(3): 41-44.
- [10] 谢恒星, 李冬莲, 张傲时. 增效剂 Tween 80 对磷灰石浮选特性的影响[J]. 金属矿山, 1998(9): 32-33, 44.
XIE Heng-xing, LI Dong-lian, ZHANG Ao-shi. The effect of Tween80 promoter on the flotation behaviour of apatite[J]. Metal Mine, 1998(9): 32-33, 44.
- [11] 谭燕葵. 微细粒一水硬铝石和高岭石的浮选研究[D]. 长沙: 中南大学资源加工与生物工程学院, 2007.
TAN Yan-kui. Study on flotation of ultrafine minerals of diasporite and kaolinite[D]. Changsha: School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, 2007.
- [12] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988.
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.
- [13] 闻轲. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989.
WEN Lu. Mineral infrared spectroscopy[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1989.
- [14] 张国范, 陈启元, 冯其明, 张平民. 温度对油酸钠在一水硬铝石矿物表面吸附的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 1042-1046.
ZHANG Guo-fan, CHEN Qi-yuan, FENG Qi-ming, ZHANG Ping-min. Influence of temperature on absorption of sodium oleate on surface of diasporite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 1042-1046.
- [15] HOU Qing-fen, LU Xian-cai, HU BO-xing, SHEN Jian. Adsorption behaviour of Tween80 on graphite[J]. Adsorption Science and Technology, 2005, 23(1): 27-36.
- [16] LEI Huang, MALTESH C, SOMASUNDARAN P. Adsorption behavior of cationic and nonionic surfactant mixtures at the alumina-water interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 177: 222-228.
- [17] L·O·弗利波夫. 非硫化矿物浮选中混合捕收剂的协同作用[J]. 成建, 张覃, 译. 国外金属矿选矿, 2007(10): 13-16.
FULLIPOVE L O. Synergistic effect of mixed collectors in non-sulfide[J]. CHANG Jian, ZHANG Qin. Metallic Ore Dressing Abroad, 2007(10): 13-16.
- [18] 梁瑞释, 石大新. 浮选药剂的混合使用及其协同效应[J]. 国外金属矿选矿, 1989(4): 18-29.
LIANG Rui-shi, SHI Da-xin. Combined application and synergistic effect of flotation reagents[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1989(4): 18-29.
- [19] XU Q, SOMASUNDARAN P. Adsorption of nonionic/anionic surfactant mixtures, nonionic surfactants and its effect on mineral dispersion and wettability[J]. Journal of colloid and Interface Science, 1991(142): 528-534.
- [20] RAO H K, FORSSBERG K S E. Mixed collector systems in flotation[J]. Int J Miner Process, 1997, 51: 67-79.

(编辑 杨华)