

燃烧法测定氧化矿捕收剂吸附量

魏以和¹ 李文洁¹ 周高云²

(1 武汉工程大学 环境与城市建设学院, 湖北武汉 430073;

2 北京矿冶研究总院 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100044)

摘要 虽然有很多现代测试技术可以用来测定脂肪酸类捕收剂在氧化矿表面的吸附量, 但灵敏、方便和实用的方法并不多。燃烧法测定脂肪酸类捕收剂在氧化矿表面的吸附量具有速度快, 设备简单的优点, 具有很强的实用性, 非常适合于氧化矿浮选捕收剂的试验研究。主要对燃烧法中差热分析法、载流燃烧法和顶空气相红外分析法的发展现状与应用进行了评述。

关键词 氧化矿; 浮选; 捕收剂; 吸附量; 燃烧法

中图分类号: O659.2 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)02-0042-05

Quantitative Determination of Collector Adsorbed on Oxide Minerals by Combustion Method

WEI Yihe¹, LI Wenjie¹, ZHOU Gaoyun²

(1 School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2 State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract Although there are many modern analytical techniques that can be used to measure the adsorption of fatty acid collectors on oxide minerals, few are sensitive, convenient and practical enough to be used for quantitative analysis of the collectors. Due to fast speed and simplicity of the instrumentation, combustion method is very suitable for flotation research. In this paper, the development statuses and applications of the differential thermal analysis (DTA) used in combustion method, selective oxidation combustion method and headspace analysis by gas phase infrared spectroscopy (HAGIS) were reviewed.

Keywords oxide ore; flotation; collector; collector adsorption; combustion method

1 引言

尽管不断有新的选矿技术与工艺涌现和应用, 但作为选矿的主力仍然是浮选法。影响浮选的因素很多, 主要还是浮选药剂, 其中最重要的就是浮选捕收剂。捕收剂的主要作用即是有选择性地吸附于待浮选的目的矿物上并使之疏水。一般而言, 捕收剂在矿物表面的吸附与分布情况将直接决定浮选结果。对这个过程的深入了解, 对理解浮选过程及找出提高浮选指标、降低药剂消耗的途径都有着非同

寻常的意义^[1-5]。因此, 关于捕收剂在目的矿物上的吸附机制及吸附量的研究在浮选研究中可谓重中之重, 发表的相关研究文献也是浩如烟海, 数不胜数。

关于浮选捕收剂吸附量的测定方法可分为两种: 直接法与间接法。直接法即是直接测定捕收剂在矿物表面上的浓度。这又可分为原位测定法(*in-situ* measurement)与异位测定法(*ex-situ* measurement)。原位测定即是在捕收剂与矿物作用的液-固界面, 即真实的浮选矿浆条件下, 来测定捕收剂在矿物表面上的浓度。异位测定即是将与捕收剂作用后

收稿日期: 2011-02-16 修回日期: 2011-04-29

作者简介: 魏以和, 男, 教授。E-mail: yhwewhict@yahoo.com

的矿物颗粒从液相中分离出来,再在气相或真空中测定捕收剂在矿物表面上的浓度。尽管原位测定更能反映浮选体系的实际,但可以做到原位测定的方法并不多,如ATR-IR(衰减全反射红外光谱),激光拉曼光谱等^[6-10];多数方法仍然是异位测定方法,如FTIR(傅里叶变换红外光谱)、XPS(X射线光电电子能谱),TOF-SIMS(飞行时间-二次离子质谱)等^[11-13]。

间接测定法即是通过测定与矿物作用前后液相中捕收剂浓度的变化,或将吸附有捕收剂的矿物颗粒与液相分离,然后再用溶剂将这些被吸附的捕收剂定量解吸、富集后再测定解吸液中捕收剂的浓度从而间接推算出捕收剂在矿物表面上的浓度。间接测定法因为没有矿物颗粒的干扰,可适用的化学分析方法很多,如FTIR、DRIFT-FTIR(漫反射傅里叶变换红外光谱)、紫外光谱等,故是最常用的捕收剂吸附量测定方法^[1,14-21]。

对浮选中捕收剂在矿物表面吸附的研究是比较困难的,这是因为捕收剂在矿物表面的吸附仅发生在表面层中。矿物表面层的厚度一般在几纳米到几十纳米间。这个尺寸已不在光学显微镜甚至是电子显微镜的分辨范围内。表面层的体积占整个固相的体积比例也是非常微小的。要分析如此少的表面层中的捕收剂吸附量,就需要有大量的表面层供分析。以氧化矿浮选常用的脂肪酸为例,按一个脂肪酸分子在矿物表面吸附所覆盖的面积为 0.2 nm^2 ^[22],如矿物比表面积为 $1\text{ m}^2/\text{g}$ (对大多数选矿体系而言这是一个很高的假设值),那么当脂肪酸在 1 g 这样的样品上形成完全单分子层罩盖,其所含有的脂肪酸量也仅为 $8.3 \times 10^{-6}\text{ mol}$ 。这么低的含量已经超出了大多数分析方法的检测范围。传统的分析脂肪酸捕收剂在矿物表面吸附量的方法是用挥发性溶剂(如氯仿)萃取后,再蒸发掉溶剂用分光光度法等分析而得出的。对化学吸附在磷酸盐表面的脂肪酸而言,有资料认为溶剂萃取过程较难达到平衡。而对有大量细粒级的物料而言,萃取后相的分离又会比较困难。因而对实际矿样特别是对经细磨后物料的捕收剂吸附量的测定是十分困难的。另一方面,萃取过程中要用到大量对人体有毒害作用的萃取剂,这既不环保,也增加了分析成本。

2 燃烧法测定氧化矿捕收剂吸附量的方法

燃烧法测定脂肪酸类捕收剂在矿物表面的吸附

量是一种比较简单且实用的方法。这个方法的原理是:将吸附有脂肪酸类捕收剂的样品在适当的温度下充分燃烧,然后分析所产生的气体中的二氧化碳量,从而反推出样品所吸附的捕收剂的量。这个方法本质上仍属直接测定方法,它最早是由伦敦大学的Balient^[23]于1962年创立的,后经Howe^[24-27],Pugh^[28]和Miettinen^[29]等人改进后而逐渐趋于成熟和实用。由此还衍生出其他一些类似的方法,如HAGIS^[30-31]方法。应用这种方法研究过的浮选体系有萤石、磷灰石和方铅矿等。这种分析氧化矿浮选捕收剂吸附量的方法在国内尚未有人尝试过。本文即是对此技术的一个简单综述。

2.1 差热分析法

物质在受热或冷却过程中,当达到某一温度时,往往会发生熔化、凝固、晶型转变、分解、化合、吸附、脱附等物理变化或化学反应,并伴随有焓的改变,因而产生热效应,其表现为样品与参比物之间有温度差。差热分析(Differential Thermal Analysis, DTA)法就是分析物质性质随温度变化的一种热分析方法。它是指在程序控温下,测量物质和参比物间的温度差与温度(或者时间)的关系的一种测试技术。记录测量物质和参比物间温度差与环境温度(或者时间)之间的关系曲线就是差热曲线(DTA曲线)。分析差热图谱就是分析差热峰的数目、位置、方向、高度、宽度、对称性以及峰的面积等。峰的个数表示在测定温度范围内物质发生的物理化学变化的次数;峰的方向表示过程是吸热还是放热;峰的面积对应于过程热量的大小;峰的位置表示发生变化的特征温度。在相同的测定条件下,许多物质的热谱图具有特征性即吸热谷和放热峰的个数、形状和位置与相应的温度的关系是固定的,可用来定性地鉴别所研究的物质的种类。

在矿物表面吸附的捕收剂也会随温度的升高而发生氧化分解,释放出热量,放出热量大小即与矿物吸附的捕收剂量成正比。Howe^[24-27]等即是采用的这种差热分析法测定捕收剂在矿物表面的吸附量的。该方法是用没有与捕收剂作用过的矿样作为参照样品,用DTA方法分析吸附有捕收剂的矿样与参比矿样在加热燃烧过程中所释放出来的热量差异,由释放出来的热量差来推算矿物表面吸附的捕收剂的量(燃烧放热量与矿物表面的捕收剂的量成正比)。据称用这种方法测定矿物表面的脂肪酸吸附量检出限可达到 0.1 mg/g 。

2.2 载流燃烧法

载流(氧气)燃烧法与差热分析法不同。它是在载流气体(氧气)中加热分解矿物表面吸附的捕收剂,通过测定捕收剂燃烧后气流中的 CO_2 浓度来测定矿物表面吸附的捕收剂量。如图1所示是Pugh^[28]等所采用的测试装置。它是将吸附有捕收剂的矿样在纯氧气氛中先在第一个炉子中燃烧,随后进入第二个炉子将产生的没有充分燃烧的一氧化碳催化转化为二氧化碳,最后用高灵敏度的二氧化碳检测仪测定排出气体中的二氧化碳浓度,根据二氧化碳浓度 \times 流量对时间的积分即是样品燃烧所释放出的二氧化碳总量。这种方法的检测下限为 $20 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 矿物表面(以纯碳计)。如果按矿物颗粒的比表面积为 $1 \text{m}^2/\text{g}$,折算为脂肪酸(油酸)量,其检出限大致在 $26 \mu\text{g}/\text{g}$ 。

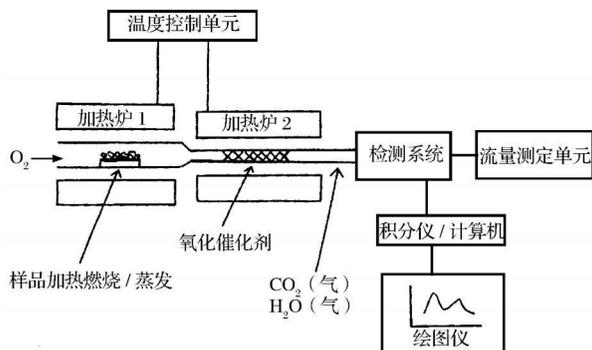


图1 Pugh 试验分析流程简图

Figure 1. Schematic diagram of Pugh's testing procedure.

Miettinen^[29]等也采用了类似的方法来测定捕收剂在矿物表面的吸附量。他们所用的仪器装置是在商品燃烧分析仪LECO RG-412上经过必要的改造而成,如图2所示。燃烧载气经进一步纯化(除去有机物,水蒸汽)后即入燃烧室燃烧,随后进入检测室检测二氧化碳浓度,同时也检测水蒸汽的浓度。如样品同时产生有二氧化碳和水蒸汽浓度峰,则表明样品中有有机碳存在。该方法的检出限大致在

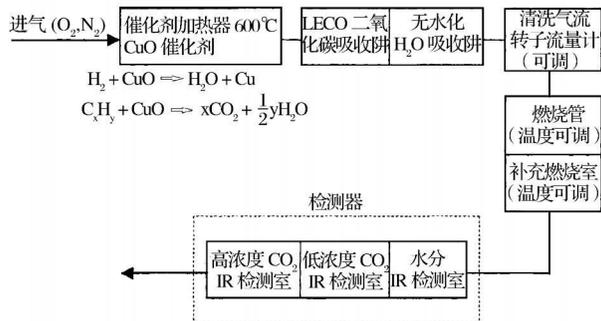


图2 Miettinen 试验分析流程简图

Figure 2 Schematic diagram of Miettinen's testing procedure.

$10\sim 30 \text{g}/\text{t}$,即与Pugh等的方法相当。这种方法的最大特点在于它可以区分有机碳(捕收剂)与无机碳(碳酸盐矿物)。

载流气体燃烧法虽然简单,测试速度也较快,但需要配合高精度的传感器,包括高精度的气体流量传感器才可以得到准确的结果,因此仪器较为贵重。常见的TOC(总有机碳)分析仪,元素分析仪基本上都是采用的这种测试方式。

2.3 顶空气相红外分析法

Vreugdenhil^[30-31]等将红外分析中分析挥发性组份的方法—顶空气相红外分析法(Headspace analysis by gas-phase infrared spectroscopy, H-A-GIS)引入到浮选捕收剂吸附量的测定中来,研究了黄药类捕收剂在硫化矿表面的吸附量。它的原理是样品直接在红外检测室中加热分解,分解的气体浓度直接由红外光谱法测定。由于它的红外分析室很小,且是在接近真空或氮气中加热分解,故是不完全燃烧的热分解。所以,与燃烧法不同,它的热解产物中二氧化碳浓度与捕收剂浓度并不具线性对应关系,反而是捕收剂(黄药)的热解产物之一COS与黄药浓度间有很好的对应关系。该法的优点是灵敏度极高,即使在很低的捕收剂用量范围内,检测信号也与捕收剂浓度有很好的线性对应关系。所以它更适于捕收剂用量相对较低的硫化矿系统。

目前这种方法还没有用到氧化矿捕收剂浮选系统的研究和测定。因为其燃烧室很小,所载氧气有限,捕收剂在此情况下是不充分的热分解,在此条件下其产物(或二氧化碳浓度)与捕收剂的量间很难有一一对应关系。所以该系统对氧化矿浮选体系的测试还有待进一步的研究。

3 结语

作为一种捕收剂的分析测试方法,燃烧法虽然不是新方法,但在目前技术条件下,作为氧化矿浮选体系捕收剂的测试还是非常适用的。一方面,随着传感器技术的发展,用于 CO_2 分析测试的传感器质量均有较大幅度的提高,价格也很低廉;另一方面,在氧化矿捕收剂燃烧分解的温度范围内($400\sim 500^\circ\text{C}$),氧化矿对热反应是稳定的,不会因氧化矿本身的分解而对捕收剂的测试产生影响。因此,用燃烧法来代替传统的溶剂萃取分光光度法是氧化矿捕收剂测试研究的发展方向。对磷矿捕收剂的研究尤其如此。磷矿作为磷肥生产的重要原料,是保证我国粮食生产稳产、增产的基础之一。我国磷矿资源虽然

丰富,但以贫、细、杂而著称,除极少量矿石可用简单的擦洗脱泥法和重介质法分选以外,绝大部分磷矿资源仍然需要以浮选法为主要富集手段来分离与富集^[32]。目前我国磷矿浮选工艺已相当完善,已针对不同磷矿石的特性而开发出了不同的工艺方法,各种浮选研究主要专注于各种特效捕收剂(合成或复配)的研制。但由于仍然采用传统的浮选法和捕收剂吸附量测定法来评定捕收剂的浮选效果,工作成本高,且速度慢。采用燃烧法测定脂肪酸类捕收剂在磷矿表面吸附量可以大大加快磷矿捕收剂研究工作的进度。

参考文献

- [1] 王淀佐. 浮选药剂作用原理与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [2] 王淀佐, 薛玉兰, 潘焕基, 等. 浮选药剂分布平衡流程图的研究与应用(1)—水口山选矿厂浮选捕收剂平衡测试与药剂制度评价[J]. 有色金属, 1995, 47(4): 32-37.
- [3] 薛玉兰, 王淀佐, 叶秉瑞, 等. 浮选药剂分布平衡流程图的研究与应用(2)——方铅矿浮选中黑药的添加地点及其循环使用[J]. 有色金属, 1996, 48(1): 37-40, 60.
- [4] 薛玉兰, 王淀佐, 叶秉瑞, 等. 黄药在铅锌铁硫化矿浮选流程中的分布与浮选效果——药剂分布流程图的研究与应用[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(6): 691-695.
- [5] 薛玉兰, 王淀佐, 叶秉瑞, 等. 黑药在方铅矿浮选过程中的分布与浮选效果——药剂分布流程图的研究与应用[J]. 中南工业大学学报, 1996, 27(4): 410-414.
- [6] Leppinen J O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals [J]. International Journal of Mineral Processing, 1990, 30(3-4): 245-263.
- [7] Leppinen J O, Basilio C I, Yoon R H. In situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential[J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 26(3-4): 259-274.
- [8] Vermaak M K G, Pistorius P C, Venter J A. Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the interaction of ethyl xanthate with $Pb^{2+}Te^{2+}$ [J]. Minerals Engineering, 2005, 18(6): 575-584.
- [9] Beattie D A, Larsson M L, Holmgren A R. In situ total internal reflection Raman spectroscopy of surfactant adsorption at a mineral surface[J]. Vibrational Spectroscopy, 2006, 41(2): 198-204.
- [10] Gong Wen-qi. Fourier Transform infrared spectroscopic studies in flotation[J]. Journal of Wuhan University of Technology—Material Science Edition, 2001, 16(1): 63-69.
- [11] Nagaraj D R, Brinen I S. SIMS study of adsorption of collectors on pyrite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 63(1): 45-57.
- [12] Nagaraj D R, Brinen J S. SIMS and XPS study of the adsorption of sulfide collectors on pyroxene: a case for inadvertent metal in activation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 116(3): 241-249.
- [13] Persson I. Adsorption of ions and molecules to solid surfaces in connection with flotation of sulphide minerals[J]. Journal of Coordination Chemistry, 1994, 32: 261-342.
- [14] 许时. 矿石可选性研究[M]. 北京: 冶金工业出版社(第二版), 2006.
- [15] 张泾生, 阙焯兰. 矿用药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [16] Rao S R, Leja J. Surface chemistry of froth flotation: Fundamentals, Volume 1 [M]. Kluwer academic/Plenum publishers, 2004.
- [17] Geisekko E W. A review of spectroscopic techniques in the study of interactions between minerals and reagents in flotation systems[J]. International Journal of Mineral Processing, 1983, 11(3): 19-56.
- [18] 蒋玉仁, 薛玉兰, 张立人. 铝土矿浮选产品中捕收剂的分析[J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(6): 493-496.
- [19] Hao F, Davey K J, Bruckard W J, et al. Online analysis for xanthate in laboratory flotation pulps with a UV monitor[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 89(1-4): 71-75.
- [20] 见百熙. 浮选药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [21] 《有机浮选药剂分析》编著组. 有机浮选药剂分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [22] Gaudin A M. Flotation [M]. second edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1957.
- [23] Balint A. Selective conditioning of minerals in gaseous suspensions with the aid of electrostatic forces [M]. PhD thesis, University of London, 1962.
- [24] Howe T M, Pope M I. The quantitative determination of flotation agents adsorbed on mineral powders using differential Thermal analysis [J]. Powder Technology, 1970/71, (4): 338-344.
- [25] Pope M I, Sutton D I. The correlation between froth flotation response and collector adsorption from aqueous solution. Part I. Titanium dioxide and ferric oxide conditioned in oleate solutions[J]. Powder Technology, 1973, (7): 271-279.
- [26] Pope M I, Sutton D I. The correlation between froth flotation response and collector adsorption from aqueous solution. Part II. Titanium dioxide and ferric oxide conditioned in oleate solutions[J]. Powder Technology, 1973, (7): 281-289.

- ous solution. Part II. Titanium dioxide and ferric oxide conditioned in n-dodecylamine solutions [J]. Powder Technology, 1974(9): 273-277.
- [27] Pope M I, Sutton D I. The correlation between froth flotation response and collector adsorption from aqueous solution. Part III. Water vapour adsorption on titanium dioxide conditioned in n-dodecylamine solutions [J]. Powder Technology, 1974, (10) :251-255.
- [28] Pugh R J, Husby K. Quantitative determination of collector adsorbed on fluorite, galena, and quartz particles by selective oxidation surface analysis[J]. International Journal of Mineral Processing, 1986, 18(3-4) :263-275.
- [29] Miettinen M, St n P, Bäckman S, et al. Determination of chemicals bound to mineral surfaces in flotation processes[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(3): 245-254.
- [30] Vreugdenhil A J, Finch J A, Butler I S, et al. Analysis of alkylxanthate collectors on sulphide minerals and flotation products by haedspace analysis gas-phase infrared spectroscopy (HAGIS) [J]. Minerals Engineering, 1999, 12(7): 745-756.
- [31] Lascelles D, Finch J A. A technique for quantification of adsorbed collectors: xanthate[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(2): 257-262.
- [32] 余永富, 葛英勇, 潘昌林. 磷矿选矿进展及存在的问题[J]. 矿冶工程, 2008, 28(1): 29-33.

教育阅读网启动服务战略

专业服务于教师专业成长与学生学科和综合学习的阅读网站——教育阅读网于2010年9月起全面服务于读者以来,成为教育电子阅读的一支生力军。近日该网站启动长期服务战略。

教育阅读网(www.91yuedu.com)是教育类期刊、报纸与图书电子阅读专业网,在线阅读的教育类期刊、图书、报纸、资讯品种将逐步达到2000余种、数万册,内容、类别涵盖整个教育领域,为包括幼教、小学、初中、高中、职业教育、高等教育及研究生教育的中国教育系统学生的学习与教师的教育、教学、管理、教科研提供专业阅读服务。经过短短的数月成长,日前教育类专业期刊签约数已达800余种,原版上传已达400余种,发展迅速,成为颇具专业特色的电子阅读网。其“书香”阅读技术与全真阅读感受,有效地克服了电子与网络阅读中常见的“美感缺失”的先天不足,受到广大教育系统工作者、教师、学生、家长的青睐,凸显出专业阅读融合网络服务的优势。