

氨基三亚甲基膦酸抑制剂在菱镁矿和白云石浮选分离中的作用机理

陈旭东, 刘文刚, 彭祥玉, 孙文瀚

东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TD923⁺.14; TD973⁺.4; TD973⁺.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0091-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.012

摘要 如何利用高效分离抑制剂实现白云石与菱镁矿的有效分离是含钙型菱镁矿矿石加工利用的研究重点。本文在油酸钠(NaOL)体系下,以氨基三亚甲基膦酸(ATMP)为抑制剂,通过单矿物浮选和人工混合矿浮选试验,考察其对菱镁矿和白云石浮选行为的影响。在此基础上,利用Zeta电位、接触角、红外光谱和X射线光电子能谱等手段揭示了ATMP在两种矿物表面的作用机制。结果表明,针对菱镁矿与白云石质量比4:1的人工混合矿,在pH=10、NaOL用量为60 mg/L、ATMP用量为20 mg/L时,可获得MgO品位43.98%、CaO品位3.30%、MgO回收率91.18%的菱镁矿精矿,分选效率达91.18%。ATMP可强烈抑制白云石,而对菱镁矿的浮选几乎没有影响。ATMP通过与白云石表面的Ca位点强烈作用,占据白云石表面活性位点,并通过静电排斥作用阻碍NaOL在白云石表面吸附,进而扩大了菱镁矿和白云石表面疏水性能的差异,实现了对白云石的选择性抑制。

关键词 菱镁矿;白云石;抑制剂;氨基三亚甲基膦酸;作用机理

引言

镁及镁合金是最轻的金属结构材料,目前广泛应用于飞机、导弹、建筑、耐火材料、通信、军工及冶炼等领域^[1-2]。菱镁矿为生产镁质材料最重要的固体原材料之一,其脉石主要为石英等硅质矿物和白云石等钙质矿物。基于菱镁矿矿石中各矿物的性质差异,浮选是解决菱镁矿提纯除杂最有效的手段之一。石英等硅质脉石矿物和菱镁矿表面物理和化学性质差异较大,在实际生产中反浮选脱硅效果显著^[3-4]。然而,白云石等钙质脉石矿物与菱镁矿化学组成和晶体结构相似,表面性质趋同,菱镁矿和白云石的高效分离一直是含钙型菱镁矿矿石资源高效利用的重点和难点^[5-6]。

菱镁矿和白云石的分离常采用正浮选工艺,即以脂肪酸及其衍生物或者组合捕收剂浮选菱镁矿,同时添加合适的抑制剂减少白云石的上浮^[7-9]。由于菱镁矿和白云石表面理化性质相似以及矿物溶解造成的表面转化和异相凝聚,在脂肪酸类捕收剂体系中很难实现菱镁矿的高效浮选。因此,开发选择性抑制白云石

的调整剂就显得尤为重要。迄今为止,以六偏磷酸钠、水玻璃、焦磷酸钠和氟硅酸钠为代表的无机抑制剂虽对白云石具有较好的抑制效果,但存在用量大、对浮选环境敏感以及容易造成环境污染等缺点^[10-12];而以羧甲基纤维素钠、淀粉和木质磺酸钠为代表的有机抑制剂虽然不会对环境造成不利影响,但也存在着溶解性差和选择性差等缺点^[13-15]。基于此,开发脂肪酸体系下白云石的环保型高选择性抑制剂的势在必行。

氨基三亚甲基膦酸(ATMP)是一种环保型螯合剂,在循环水处理和清洗设备中应用广泛^[16]。而在浮选领域ATMP既可作为利蛇纹石的抑制剂用于浮选分离黄铁矿,也可作为抑制剂从方解石中浮选分离菱锌矿。鉴于ATMP极强的螯合能力,ATMP有望成为浮选分离菱镁矿和白云石的有效抑制剂^[17-18]。因此,本文通过浮选试验、Zeta电位分析、接触角测量、红外光谱(FTIR)和X射线衍射能谱(XPS)等检测,在菱镁矿-白云石体系下探究ATMP作为有效抑制剂的可能性,并揭示其在浮选过程中的选择性抑制机制,为实现菱镁矿和白云石的高效分离提供理论支撑。

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 辽宁省兴辽英才计划青年拔尖人才(XLYC1807089);中央高校基本科研业务费(N2101047)

作者简介: 陈旭东(1994-),男,陕西榆林人,博士研究生,主要从事矿物综合利用研究, E-mail: xdcchen0922@qq.com。

通信作者: 刘文刚(1981-),男,山东潍坊人,博士,教授,主要从事选矿药剂研发、矿山环境保护, E-mail: liuwengang@mail.neu.edu.cn。

1 试验原料和方法

1.1 样品与试剂

试验所用白云石和菱镁矿样品均取自辽宁海城某选厂。取纯度高的矿物样品经过手选、破碎、陶瓷球磨以及筛分获得试验样品,将制备的-0.074+0.038 mm 粒级样品用于浮选试验和 XPS 分析,取部分-0.074+0.038 mm 粒级样品研磨至-0.005 mm 用于 Zeta 电位和 FTIR 分析。对制备的矿物样品进行了 XRD 分析,结果如图 1 所示。为了进一步了解矿物样品的化学成分,对其进行了多元素化学分析,结果如表 1 所示。菱镁矿和白云石矿物样品的纯度分别为 97.27% 和 95.67%,样品纯度符合试验要求。

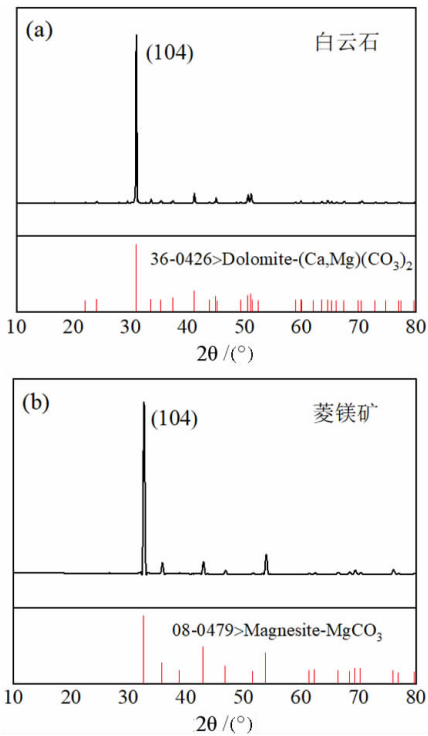


图 1 白云石 (a) 和菱镁矿 (b) 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD diagrams of dolomite (a) and magnesite (b)

表 1 菱镁矿和白云石样品的多元素化学分析
Table 1 Chemical compositions of magnesite and dolomite

Minerals	Compositions				
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total Fe
Magnesite	46.50	0.51	0.35	0.09	0.28
Dolomite	20.91	30.70	0.34	0.33	0.07

试验所用抑制剂氨基三亚甲基膦酸(ATMP)、捕收剂油酸钠(NaOL)、溴化钾(KBr)、pH 调整剂盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)等均为上海麦克林生化科技有限公司产品,纯度为分析纯,试验用水为蒸馏水。

1.2 浮选试验

将 2 g 单矿物(或质量比为 4:1 的菱镁矿与白云石的人工混合矿)和 30 mL 蒸馏水加入 XFGII5-35 挂槽浮选机中调浆,搅拌转速为 1 992 r/min。试验时使用 NaOH 或 HCl 将矿浆 pH 调整为需要的值,并依次加入抑制剂 ATMP、捕收剂 NaOL,分别调浆 2 min 后开始浮选;手动刮泡 4 min,将泡沫产品和槽内产品依次过滤、烘干并称重。对于单矿物试验,计算得到产率即为回收率;对于人工混合矿试验,化验泡沫精矿中 MgO、CaO 品位,结合产率计算得到回收率;此外,为了反映 ATMP 在人工混合矿分选过程中的综合性指标,对比不同药剂制度下菱镁矿的分选效率,本文中采用的分选效率计算公式如下:

$$E = \frac{\varepsilon - \gamma}{1 - \alpha/\beta_x} \% \tag{1}$$

其中, ε 为回收率, γ 为精矿产率, α 为原矿品位, β_x 为目的矿物中有用组分的品位。

1.3 Zeta 电位测试

采用英国马尔文公司的 Nano ZS90 电位及粒度分析仪进行 Zeta 电位测试。将 50 mg 粒径为-0.005 mm 的单矿物与 40 mL 1×10^{-3} mol/L 的 KCl 溶液混合,使用 NaOH 或 HCl 溶液调节矿浆 pH 值,按照不同条件依次加入 ATMP 和 NaOL,分别磁力搅拌 2 min,静置 10 min 后取悬浮液到样品池,在室温下进行 Zeta 电位测量。

1.4 接触角测试

采用上海中辰公司的 JC2000 接触角测量仪进行接触角测量。将 2 g 单矿物加入到 30 mL 蒸馏水中,使用 NaOH 或 HCl 溶液调节矿浆 pH 值,按照不同条件依次加入 ATMP 和 NaOL,分别磁力搅拌 3 min 后过滤并用蒸馏水清洗 3 次,取 0.2 g 干燥后的单矿物颗粒在压片机下压制成块状样品进行接触角测量。

1.5 红外光谱(FTIR)测试

采用美国 Nicolet 公司的 740 型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱测试。将 1 g 粒径为-0.005 mm 单矿物与 30 mL 蒸馏水混合,使用 NaOH 或 HCl 溶液调节矿浆 pH 值,按照不同条件分别加入 ATMP 和 NaOL,磁力搅拌 10 min 后过滤并用蒸馏水清洗 3 次,在 40 ℃ 下真空干燥。称取 1 mg 干燥的单矿物与细粉状溴化钾(KBr)混合研磨,并取适量该混合物压制成透明薄片进行红外光谱分析。红外光谱仪扫描次数为 32 次,扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.6 X 射线光电子能谱(XPS)测试

采用美国 Thermo Fisher 公司的 X 射线光电子能

谱仪进行 XPS 分析。通过 Al-K α 射线单色源先对样品进行全谱扫描,后对钙、镁、氧等元素区域进行精细扫描。每次试验将 1 g 单矿物加入到 30 mL 蒸馏水中,使用 NaOH 将矿浆 pH 调整为 10,根据试验要求加入 ATMP 磁力搅拌 10 min 使药剂吸附,将药剂作用后的矿浆过滤,用蒸馏水洗涤 3 次,在 40 $^{\circ}$ C 下真空干燥。测试结果用 Advantage 软件进行分析,结合能用采用 C 1s(284.8 eV)进行校准。

2 结果与讨论

2.1 浮选试验

研究不添加任何调整剂情况下捕收剂 NaOL 用量对菱镁矿和白云石单矿物浮选的影响,结果如图 2 所示。

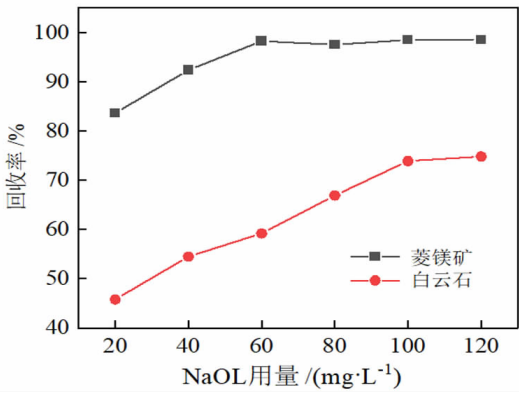


图 2 NaOL 用量对菱镁矿和白云石浮选的影响
Fig. 2 Effect of NaOL dosage on flotation of magnesite and dolomite

由图 2 可知,在自然 pH 下(菱镁矿矿浆自然 pH = 8.1,白云石矿浆自然 pH = 9.2),随着 NaOL 用量的增加,菱镁矿和白云石的回收率均增加。当 NaOL 用量为 60 mg/L 时,菱镁矿回收率达到最大值 98.24% 并趋于稳定,此时白云石回收率达到 60.20%,二者回收率差达到最大值,但白云石回收率仍较高。由此可见,仅采用捕收剂 NaOL 不能实现菱镁矿和白云石的有效分离。

随后,研究对比了添加或不添加抑制剂 ATMP 时菱镁矿和白云石的浮选回收率随 pH 值的变化,结果如图 3 所示。由图 3 可知,不添加 ATMP 时,在 pH 值为 3~8 范围内,菱镁矿的浮选回收率从 82.45% 增加到 98.68%,在 pH 值为 8~12 范围内,菱镁矿的浮选回收率从 98.68% 下降到 80.05%;在 pH 值为 3~12 范围内,白云石的浮选回收率从 85.11% 下降到 27.99%。而在添加 30 mg/L ATMP 后,在 pH 值为 3~10 范围内,菱镁矿保持了较好的浮选性能,而在 pH 值为 10~12 范围内,菱镁矿回收率出现明显降低;在 pH 值为 3~8 范围内,与不添加 ATMP 时相比,白云石回

收率明显下降,在 pH 值为 8~12 范围内,ATMP 对白云石表现出显著的抑制作用,导致白云石浮选回收率始终维持在 10% 以下,在 pH = 10 时两种矿物之间的浮选能力差异达到最大值 90%。综上所述,ATMP 的作用使菱镁矿和白云石之间的浮选性能出现了较大变化,并且在 pH = 10 时 ATMP 可作为菱镁矿和白云石有效分离的抑制剂。

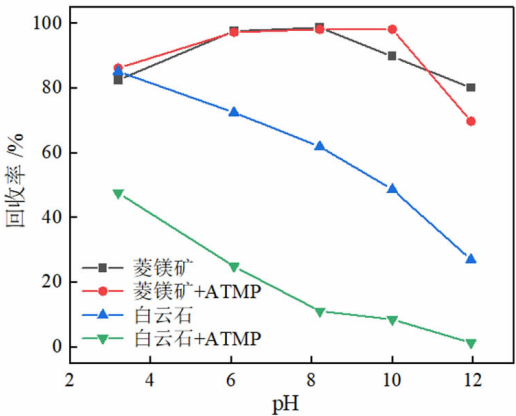


图 3 有无 ATMP 时 pH 对菱镁矿和白云石浮选的影响
[c(NaOL) = 60 mg/L]
Fig. 3 Effect of pH on flotation of magnesite and dolomite in presence and absence of ATMP [c(NaOL) = 60 mg/L]

在 pH = 10、NaOL 浓度为 60 mg/L 条件下进行了 ATMP 用量对菱镁矿和白云石浮选回收率的对比试验,结果如图 4 所示。

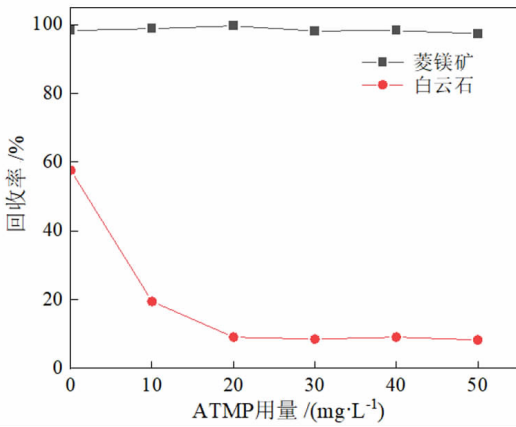


图 4 ATMP 用量对菱镁矿和白云石浮选性能的影响
Fig. 4 Effect of ATMP dosage on flotation of magnesite and dolomite

由图 4 可知,在试验范围内,ATMP 对菱镁矿浮选几乎没有影响,菱镁矿浮选回收率始终维持在 97% 以上。而白云石回收率则随着 ATMP 用量的增加显著下降,在 ATMP 用量为 20 mg/L 时,白云石回收率达最低值 9.08% 并趋于稳定。由此可见在 pH = 10 时,20 mg/L 的 ATMP 可以较好地选择性抑制白云石。

为进一步验证 ATMP 对菱镁矿-白云石混合矿物的选择性抑制作用,研究在 NaOL 浓度为 60 mg/L、ATMP 浓度为 20 mg/L、pH = 10 条件下进行了二元混合矿浮选分离试验(参照现场实际生产中菱镁矿矿石品位情况,将菱镁矿和白云石单矿物按照 4 : 1 的质量比混合),结果如表 2 所示。

表 2 不同药剂制度下菱镁矿和白云石人工混合矿浮选结果
Table 2 Flotation results of mixed magnesite and dolomite treated with different reagents

Reagents	Products	Yield/%	Grade/%		Recovery/%		E/%
			MgO	CaO	MgO	CaO	
NaOL: 60 mg/L	Concentrate	90.77	41.89	5.43	91.76	75.16	81.32
	Tailing	9.23	36.36	17.55	8.10	24.69	
	Feed	100.00	41.38	6.55	99.85	99.85	
ATMP: 20 mg/L	Concentrate	85.79	43.98	3.30	91.18	43.23	91.18
	Tailing	14.21	25.69	26.15	8.82	56.77	
	Feed	100.00	41.38	6.55	100.00	100.00	

由表 2 可知,单独添加捕收剂 NaOL 时,精矿中 MgO 和 CaO 品位分别为 41.89% 和 5.43%,表明单独使用 NaOL 无法实现菱镁矿和白云石的有效分离。然而在添加抑制剂 20 mg/L 抑制剂 ATMP 后,精矿中 MgO 品位提高到 43.98%,CaO 品位降低到 3.30%,精矿质量得到进一步提升。同时,依次添加 ATMP 和 NaOL 后菱镁矿的分选效率明显高于仅添加 NaOL 的分选效率,说明 ATMP 对菱镁矿-白云石混合矿物仍具有较好的选择性抑制性能。

2.2 Zeta 电位分析

药剂在矿物表面吸附前后矿物的 Zeta 电位会发生变化,并对矿物可浮性产生影响。因此,研究通过 Zeta 电位检测考察了捕收剂 NaOL 和抑制剂 ATMP 在矿物表面的吸附差异,结果如图 5 所示。

由图 5(a)可知,白云石的 Zeta 电位随着 pH 值的增加而负移,零电点出现在 pH 值为 5.66,这与文献记载结果基本一致^[19]。由于 ATMP 中带有多个磷酸基团,ATMP 在溶液中带负电^[18-19]。添加 ATMP 后白云石的 Zeta 电位明显负移,这表明 ATMP 在白云石表面发生强烈的吸附。此外,与单独添加 ATMP 相比,ATMP 和 NaOL 作用下的白云石 Zeta 电位负移现象不明显,在 pH = 10 时,白云石的 Zeta 电位仅变化了 4.75 mV(从 -47.09 mV 移至 -51.84 mV),这表明 ATMP 预吸附在白云石表面阻碍了 NaOL 与白云石的相互作用。由图 5(b)则可以看出,菱镁矿的 Zeta 电位随着 pH 值的增加而负移,等电点出现在 pH 值为 5.96,这与文献基本一致^[20]。与白云石相比,添加 ATMP 后菱镁矿的 Zeta 电位负移幅度较小,在 pH = 10 时,菱镁矿的 Zeta 电位仅负移了 9.12 mV(从 -23.94 mV 移至 -33.06 mV),这表明 ATMP 在菱镁矿表面吸附作用

较弱。但在依次添加 ATMP 和 NaOL 后,菱镁矿的 Zeta 电位整体显著负移,这表明 ATMP 在菱镁矿表面的弱吸附不影响 NaOL 在菱镁矿表面的强烈吸附。综上可知,ATMP 的存在有效阻止了 NaOL 在白云石表面的吸附,而对 NaOL 在菱镁矿表面的吸附基本没有影响,这是 ATMP 选择性抑制白云石的根本原因。

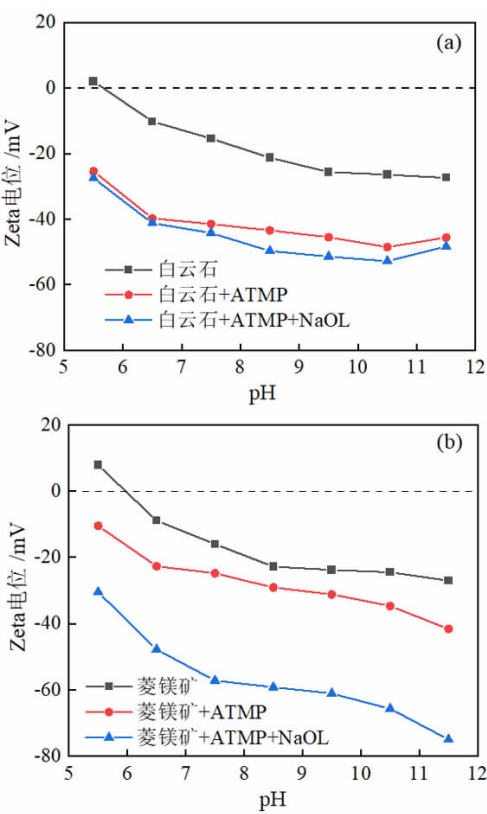


图 5 不同 pH 条件下白云石 (a) 和菱镁矿²⁺ (b) Zeta 电位
Fig. 5 Zeta potentials of dolomite (a) and magnesite (b) as a function of pH under different conditions

2.3 接触角测量

研究通过矿物表面接触角测量考察了浮选药剂对矿物表面疏水性的影响,结果如图 6 所示。

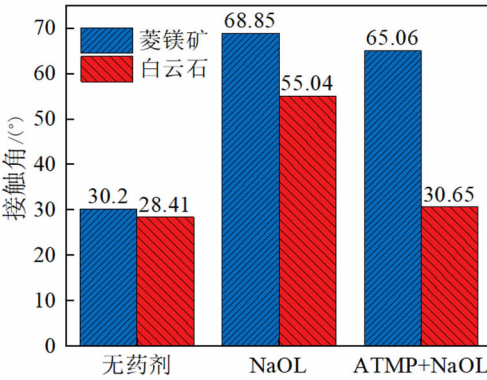


图 6 菱镁矿和白云石与不同药剂作用前后的接触角
Fig. 6 Contact angles of magnesite and dolomite treated with different reagents

由图 6 可知,未经药剂处理的菱镁矿和白云石表面接触角分别为 30.2°和 28.41°,说明菱镁矿和白云石的天然疏水性较差。经过 NaOL 处理后菱镁矿和白云石的接触角分别增加到 68.85°和 55.04°,说明 NaOL 可显著增强两种矿物表面的疏水性。但是经过 ATMP + NaOL 处理后菱镁矿接触角为 65.06°,与 NaOL 处理后菱镁矿的接触角相近,这表明 ATMP 几乎不影响菱镁矿表面的疏水性,这与图 4 的浮选结果一致。与此相反的是,经过 ATMP 和 NaOL 处理后的白云石表面接触角可显著降低到 30.65°,与不经药剂处理的纯白云石表面接触角相近,这表明添加 ATMP 可显著减弱或消除 NaOL 对白云石疏水性的改善作用。综上所述,ATMP 在 NaOL 体系中可扩大菱镁矿和白云石之间的疏水性差异,因而有助于菱镁矿和白云石浮选分离。

2.4 红外光谱 (FTIR) 分析

红外光谱分析可用于进一步研究 ATMP 和 NaOL 在矿物表面的吸附状况。由图 7 可知,在 NaOL 的红外光谱图中,2 921.15 cm⁻¹和 2 851.08 cm⁻¹处分别表示 NaOL 中 -CH₂ 和 -CH₃ 基团的 C-H 伸缩振动吸收峰,1 560.61 cm⁻¹和 1 446.22 cm⁻¹处属于 -COO- 的不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰^[21]。ATMP 的红外图谱中在 3 420.84 cm⁻¹处出现了较强的 O-H 吸收峰,源于被测 ATMP 样品中含有少量水分子,1 174.47 cm⁻¹处对应于 P=O 的伸缩吸收振动峰;1 019.20 cm⁻¹和 943.02 cm⁻¹处出现了两个强红外吸收峰位 P-O 的伸缩振动特征峰^[22]。

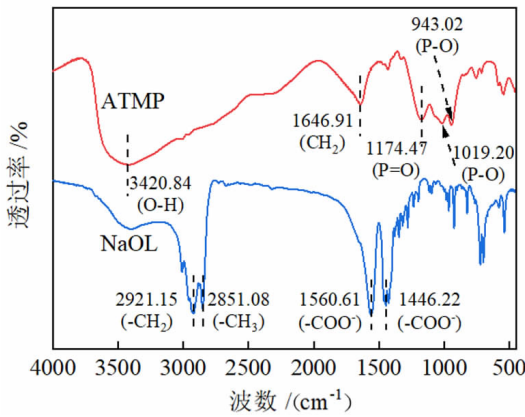


图 7 NaOL 和 ATMP 的红外光谱
Fig. 7 FTIR spectra of NaOL and ATMP

图 8 为菱镁矿和白云石分别经过 ATMP + NaOL 处理前后的红外光谱图。由图 8(a)可知,在 1 442.01 cm⁻¹、881.31 cm⁻¹和 728.96 cm⁻¹处出现的峰为白云石的特征峰,其中 1 442.01 处为不对称伸缩振动峰,881.31 cm⁻¹和 728.96 cm⁻¹处的峰分别为 CO₃²⁻的面外弯曲振动峰和面内弯曲振动峰。经 ATMP 处理后的

白云石红外光谱图在 1 134.42 cm⁻¹和 1 010.99 cm⁻¹处均出现了新特征峰,其中 1 134.42 cm⁻¹处吸收峰为表面吸附的膦酸基团中 P=O 在 1 174.47 cm⁻¹处的伸缩吸收振动峰红移所致,而 1 010.99 cm⁻¹处吸收峰为 P-O 在 1 019.20 cm⁻¹处伸缩吸收振动峰红移所致,这两处红移证明了 ATMP 在白云石表面发生了化学吸附。经过 ATMP + NaOL 处理后的白云石红外光谱与仅经过 ATMP 处理后的白云石红外光谱基本相同,这意味着 ATMP 的存在阻碍了 NaOL 在白云石表面的吸附作用。由图 8(b)可知,在 1 442.01 cm⁻¹、886.61 cm⁻¹和 748.25 cm⁻¹处出现的峰为菱镁矿的特征峰,其中 1 442.01 cm⁻¹处为不对称伸缩振动峰,886.61 cm⁻¹和 748.28 cm⁻¹处分别为 CO₃²⁻的面外弯曲振动峰和面内弯曲振动峰。经 ATMP 处理后的菱镁矿红外光谱与不经药剂处理的菱镁矿红外光谱基本相同,这说明 ATMP 在菱镁矿表面吸附作用较弱或者吸附量较小难以检测。此外,经过 ATMP + NaOL 处理后的菱镁矿红外光谱在 2 923.56 cm⁻¹和 2 853.65 cm⁻¹处出现了 NaOL 中 -CH₂ 和 -CH₃ 基团的 C-H 对称振动吸收峰,并且在 1 559.17 cm⁻¹处出现了 NaOL 中 -COO- 伸缩振动吸收峰,这说明 ATMP 不影响 NaOL 在菱镁矿表面的吸附作用。综上所述,在 NaOL 体系下 ATMP 可通过化学吸附阻碍 NaOL 在白云石表面的吸附作用,而对 NaOL 在菱镁矿表面的吸附基本没有影响。

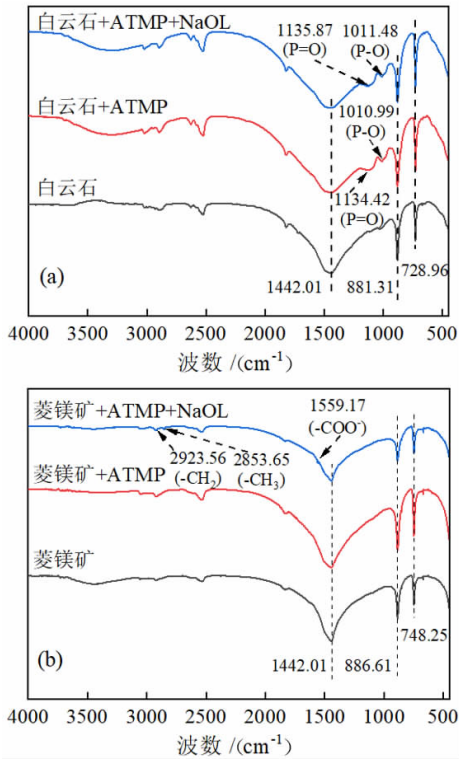


图 8 白云石 (a) 和菱镁矿 (b) 与不同药剂作用后的红外光谱
Fig. 8 FTIR spectra of dolomite (a) and magnesite (b) treated with different reagents

2.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

为进一步揭示 ATMP 与矿物之间的吸附机理,研究使用 XPS 探究了 ATMP 处理前后菱镁矿和白云石表面元素化学状态变化情况,结果如图 9、图 10 和图 11 所示。

如图 9(a)所示,在白云石的 XPS 测量光谱中出现了 Mg 1s、Ca 2s、Ca 2p、O 1s、O 2s 和 C 1s 几个元素的特征峰。ATMP 处理后白云石的 XPS 测量光谱上出现了 P 2s 和 P 2p 特征峰,证明了 ATMP 强烈吸附在白云石表面。如图 9(b)所示,在菱镁矿的 XPS 测量光谱中出现了 Mg 1s、Mg 2s、Mg 2p、O 1s、O 2s 和 C 1s 几个特征峰,但 ATMP 处理后的菱镁矿 XPS 测量光谱中并没有出现 P 2s 和 P 2p 特征峰,表明 ATMP 与菱镁矿相互作用较弱。

图 10 为 ATMP 作用前后白云石表面 Mg 1s、Ca 2p、O 1s 的 XPS 窄区扫描谱图。由图 10(a)可知,经过 ATMP 处理后,白云石表面的 Mg 1s 的特征峰从结合能为 1 303.9 eV 处轻微移动至 1 303.87 eV,这表明白云石表面的活性点 Mg 与 ATMP 之间相互作用较弱^[23]。由图 10(b)可知,未经药剂处理白云石的窄区扫描图谱中,结合能为 347.06 eV 和 350.40 eV 处分别对应白云石中 Ca2p_{3/2}和 Ca2p_{1/2}的特征峰;经过 ATMP 处理

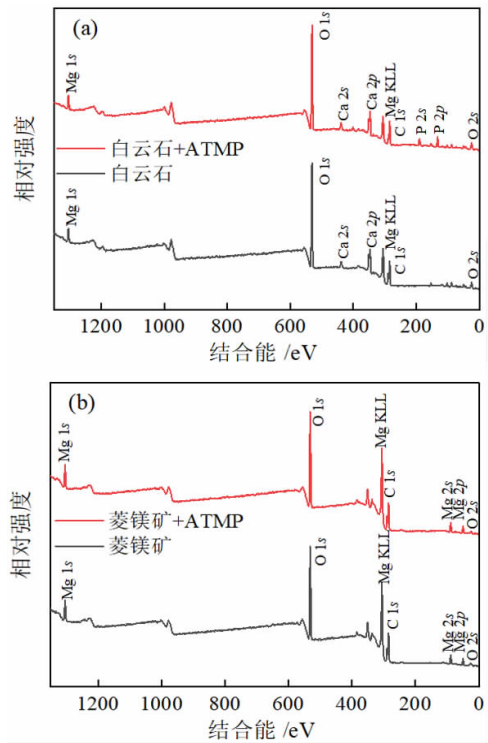


图 9 ATMP 作用前后白云石 (a) 和菱镁矿 (b) XPS 全谱扫描谱图
Fig. 9 XPS survey spectra of dolomite (a) and magnesite (b) before and after conditioning with ATMP

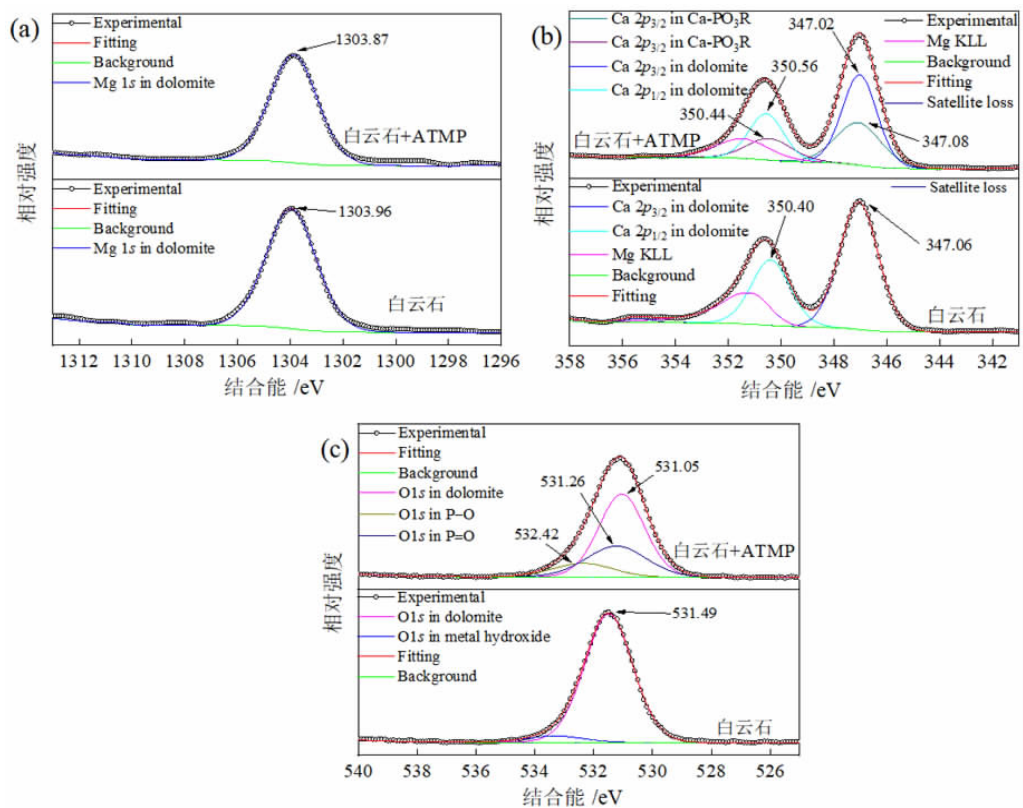


图 10 ATMP 作用前后白云石表面元素的窄区扫描图谱:(a) Mg 1s;(b) Ca 2p;(c) O 1s
Fig. 10 Resolved narrow scan spectra of elements onto dolomite surface before and after conditioning with ATMP: (a) Mg 1s;(b) Ca 2p;(c) O 1s

后的白云石表面,除了在 347.02 eV 和 350.56 eV 处观察到 Ca 2p 双峰外,还在 347.08 eV 和 350.44 eV 处出现了 Ca - PO₃R 中的 Ca 2p_{3/2} 和 Ca 2p_{1/2} 的特征峰^[24-25],这是因为 ATMP 与暴露在白云石表面的 Ca 位点形成了螯合物^[20]。此外,从图 10(c)还可以看出,经过 ATMP 处理后的白云石表面除了在 531.05 eV 处出现的对应于白云石本身的 O 1s 特征峰外,还在 531.26 eV 和 532.42 eV 处出现了新的 O 1s 特征峰,这对应于 Ca - PO₃R 中的 P - O 和 P = O 中的 O 1s 特征峰^[21]。白云石表面的这些变化表明,ATMP 与白云石表面作用强烈并生成了新物质 Ca - PO₃R。基于以上分析可知,ATMP 在白云石表面的吸附强烈,且白云石表面的 Ca 2p 双峰位移明显,因此 ATMP 与白云石的吸附主要发生在 Ca 位点而不是在 Mg 位点。

境几乎没有影响,也即 ATMP 和菱镁矿表面 Mg 位点之间的相互作用较弱,这与前文中红外光谱分析结果一致。

2.6 吸附机理

ATMP 在菱镁矿和白云石表面上的选择性吸附归因于二者表面性质的差异,而矿物表面性质很大程度上取决于矿物的解离面。结合图 1 可知,(104)晶面是菱镁矿和白云石在破碎过程中主要解离面,白云石颗粒暴露在表面的主要是 Ca 位点和 Mg 位点,而暴露在菱镁矿表面的仅有 Mg 位点^[26]。结合 FTIR 和 XPS 结果可知,白云石表面的 Ca 位点比菱镁矿表面的 Mg 位点对 ATMP 表现出更大的活性。此外,在 pH = 10 时,白云石表面组分主要为 CaCO_{3(s)}、MgCO_{3(s)}、Ca²⁺、Mg²⁺、Mg(OH)_{2(s)},而菱镁矿表面组分主要为 MgCO_{3(s)}、Mg²⁺、Mg(OH)_{2(s)}^[27-28];并且白云石达到溶解平衡的速度远快于菱镁矿达到溶解平衡的速度,因此在矿浆中白云石可提供更多的金属离子与 ATMP 发生螯合作用^[29]。此外,ATMP 与 Ca²⁺ 的配合物稳定常数大于与 ATMP 与 Mg²⁺ 的配合物稳定常数,这表明 ATMP 与 Ca²⁺ 的亲合力大于与 Mg²⁺ 的亲合力,因此白云石表面的 Ca²⁺ 优先与 ATMP 发生化学键合形成 Ca - ATMP^[30]。ATMP 在白云石表面的吸附覆盖了白云石表面的 Ca 活性位点,导致 NaOL 在白云石表面的吸附位点减少。ATMP 的吸附又进一步占据了白云石表面空间,极大地降低了白云石表面负电位,并通过静电排斥作用和空间位阻作用阻碍了 NaOL 在白云石表面的吸附。与白云石相比,菱镁矿表面的活性点 Mg 与 ATMP 作用较弱,菱镁矿表面存在大量的 Mg 位点可与 NaOL 作用,从而保证了菱镁矿表面良好的疏水性,这是 ATMP 在 NaOL 体系下选择性抑制白云石的主要原因。

3 结论

- (1)ATMP 在白云石和菱镁矿表面的吸附状态存在差异,ATMP 在白云石表面的选择性吸附可显著降低白云石表面的负电性,通过静电排斥作用阻碍 NaOL 在白云石表面吸附。
- (2)添加 ATMP 后,NaOL 在菱镁矿和白云石表面的作用差异是造成菱镁矿和白云石表面疏水性差异的主要原因。
- (3)与菱镁矿相比,白云石表面的 Ca 位点对 ATMP 表现出更大的活性,ATMP 通过化学吸附生成 Ca - ATMP 阻碍 NaOL 在白云石表面吸附。

综上所述,在合适的 pH 条件下,ATMP 可以作为一种环保型高选择性白云石抑制剂,强化菱镁矿浮选脱钙效果,从而为低品级高钙型菱镁矿浮选除杂调控提供借鉴。

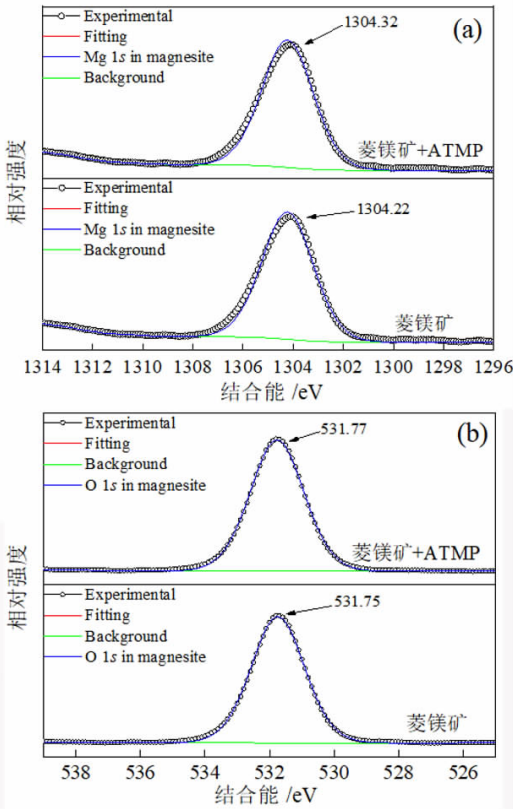


图 11 ATMP 作用前后菱镁矿表面元素的窄区扫描图谱: (a) Mg 1s; (b) O 1s

Fig. 11 Resolved narrow scan spectra of elements on magnesite surface before and after conditioning with ATMP: (a) Mg 1s; (b) O 1s

图 11 为 ATMP 作用前后菱镁矿表面 Mg 1s、O 1s 的 XPS 窄区扫描谱图。由图 11 可知,未经过药剂处理菱镁矿的 XPS 光谱包含 Mg 1s(1 304.22 eV)和 O 1s(531.75 eV)的特征峰,而 ATMP 处理后,除 Mg 1s(1 304.32 eV)和 O 1s(531.77 eV)的特征峰发生较小位移外,ATMP 处理后菱镁矿的 XPS 光谱中并未出现新峰^[23]。这表明 ATMP 对菱镁矿表面 Mg、O 的化学环

参考文献:

- [1] PRASAD S V S, PRASAD S B, VERMA K, et al. The role and significance of Magnesium in modern day research – A review[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10: 1–61.
- [2] 乌志明, 马培华. 镁、镁资源与镁质材料概述[J]. *盐湖研究*, 2007, 15(4): 65–72.
- WU Z M, MA P H. Summary of magnesium, magnesium resources and magnesium materials[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2007, 15(4): 65–72.
- [3] WONYEN D G, KROMAH V, GIBSON B, et al. A review of flotation separation of Mg carbonates (dolomite and magnesite) [J]. *Minerals*, 2018, 8(8): 354–354.
- [4] LIU W B, PENG X Y, LIU W G, et al. Effect mechanism of the iso – propanol substituent on amine collectors in the flotation of quartz and magnesite[J]. *Powder Technology*, 2020, 360: 1117–1125.
- [5] LIU A P, NI W, WU W. Mechanism of separating pyrite and dolomite by flotation[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 2007, 14(4): 291–296.
- [6] GENCE N. Wetting behavior of magnesite and dolomite surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(10): 3744–3750.
- [7] PELEKA E N, GALLIOS G P, MATIS K A. A perspective on flotation: A review[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(3): 615–623.
- [8] HAN C, ZHANG H, TAN R, et al. Effects of monohydric alcohols of varying chain lengths and isomeric structures on magnesite and dolomite flotation by dodecylamine[J]. *Powder Technology*, 2020, 374: 233–240.
- [9] TANG Y, YIN W Z, KELEBEK S. Molecular dynamics simulation of magnesite and dolomite in relation to flotation with cetyl phosphate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125928.
- [10] LUO N, WEI D Z, SHEN Y B, et al. Elimination of the adverse effect of calcium ion on the flotation separation of magnesite from dolomite [J]. *Minerals*, 2017, 7(8): 150.
- [11] YAO J, SUN H R, HAN F, et al. Enhancing selectivity of modifier on magnesite and dolomite surfaces by pH control[J]. *Powder Technology*, 2020, 362: 698–706.
- [12] CHEN G L, TAO D. Reverse flotation of magnesite by dodecyl phosphate from dolomite in the presence of sodium silicate[J]. *Separation science and technology*, 2005, 39(2): 377–390.
- [13] SHI Q, FENG Q M, ZHANG G F, et al. A novel method to improve depressants actions on calcite flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 55: 186–189.
- [14] TIAN M J, GAO Z Y, HAN H S, et al. Improved flotation separation of cassiterite from calcite using a mixture of lead (II) ion/benzohydroxamic acid as collector and carboxymethyl cellulose as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 113: 68–70.
- [15] CHEN W, FENG Q M, ZHANG G F, et al. Selective flotation of scheelite from calcite using calcium lignosulphonate as depressant[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119: 73–75.
- [16] 王霞, 白媛丽, 思玉琥, 等. 氨基三甲叉膦酸的合成及其缓蚀阻垢性能[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(5): 404–410.
- WANG X, BAI Y L, SI Y H, et al. Synthesis and performance of amino trimethylene phosphonic acid[J]. *Corrosion & Protection*, 2012, 33(5): 404–410.
- [17] LIU C, AI G H, SONG S X. The effect of amino trimethylene phosphonic acid on the flotation separation of pentlandite from lizardite [J]. *Powder Technology*, 2018, 336: 527–532.
- [18] CHEN Y F, TANG X K. Selective flotation separation of smithsonite from calcite by application of amino trimethylene phosphonic acid as depressant[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 145663.
- [19] TANTAYAKOM V, FOGLER H S, DE MORAES F F, et al. Study of Ca – ATMP precipitation in the presence of magnesium Ion [J]. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2220–2226.
- [20] LIU W B, LIU W G, ZHAO B, et al. Novel insights into the adsorption mechanism of the isopropanol amine collector on magnesite ore: a combined experimental and theoretical computational study [J]. *Powder Technology*, 2019, 343: 366–374.
- [21] YANG B, WANG D H, CAO S H, et al. Selective adsorption of a high – performance depressant onto dolomite causing effective flotation separation of magnesite from dolomite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578: 290–303.
- [22] XU L H, ZHANG S L, GUO S Y, et al. ATMP derived cobalt – metaphosphate complex as highly active catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 387: 129–137.
- [23] YIN W Z, SUN H R, TANG Y, et al. Effect of pulp temperature on separation of magnesite from dolomite in sodium oleate flotation system [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2019, 55: 1049–1058.
- [24] WANG J J, LI W H, ZHOU Z H, et al. 1 – Hydroxyethylidene – 1, 1 – diphosphonic acid used as pH – dependent switch to depress and activate fluorite flotation I: depressing behavior and mechanism[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 214: 115369.
- [25] STRANICK M A, ROOT M J. Influence of strontium on monofluorophosphate uptake by hydroxyapatite XPS characterization of the hydroxyapatite surface[J]. *Colloids and surfaces*, 1991, 55: 137–147.
- [26] GÖTTLICHER S, VEGAS A. Electron – density distribution in magnesite (MgCO₃) [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1988, 44(4): 362–367.
- [27] LAÇIN O, DÖNMEZ B, DEMİR F. Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 75(1/2): 91–99.
- [28] CHEN G L, TAO D. Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 74(1/2/3/4): 343–357.
- [29] 孙文瀚, 代淑娟, 罗娜, 等. 基于矿石溶解性差异的菱镁矿酸浸脱钙[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(8): 1733–1739.
- SUN W H, DAI S J, LUO N, et al. Decalcification leaching test of magnesite based on solubleness difference of minerals[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(8): 1733–1739.
- [30] GLEDHILL W E, FEIJTEL T C J. Environmental properties and safety assessment of organic phosphonates used for detergent and water treatment applications[M]. Berlin: Springer, 1992: 261–285.

Effect and Mechanism of Depressant Amino Trimethylene Phosphonic Acid on Flotation Separation of Magnesite and Dolomite

CHEN Xudong, LIU Wengang, PENG Xiangyu, SUN Wenhan

School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China

Abstract: The highly effective depressant of dolomite from magnesite has been the focus in the field of mineral processing. Using sodium oleate (NaOL) as collector and amino trimethylene phosphonic acid (ATMP) as the depressant, the effects of these reagents on the flotation behavior of magnesite and dolomite were investigated through single and artificial mixed ore flotation tests. Furthermore, the mechanism of ATMP on the surfaces of both minerals was revealed using zeta potential, contact angle measurements, FTIR and XPS. Form the artificial mixed ore with magnesite and dolomite in the mass ratio of 4 : 1, the flotation indexes with MgO grade of 43.98% , CaO grade of 3.30% , recovery of 91.18% and separation efficiency of 91.18% could be obtained at approximately pH 10 with a reagent scheme of 20 mg/L ATMP and 60 mg/L NaOL. The results indicated that ATMP displayed an excellent depression effect on the dolomite flotation, whereas it rarely had an influence on magnesite. ATMP occupied a large number of active sites on dolomite surface through strongly interacting with the calcium sites, hindering the adsorption of NaOL on dolomite surface via electrostatic repulsion. In summary, the differential adsorption of the ATMP depressant onto magnesite and dolomite magnified the difference in hydrophobicity between them, which realizing the selective inhibition of dolomite.

Keywords: magnesite; dolomite; depressant; amino trimethylene phosphonic acid; mechanism

引用格式:陈旭东,刘文刚,彭祥玉,孙文瀚. 氨基三亚甲基膦酸抑制剂在菱镁矿和白云石浮选分离中的作用机理[J]. 矿产保护与利用, 2022,42(2):91-99.

CHEN Xudong, LIU Wengang, PENG Xiangyu, SUN Wenhan. Effect and mechanism of depressant amino trimethylene phosphonic acid on flotation separation of magnesite and dolomite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 91-99.