

文章编号:1673-9981(2020)02-0138-06

十二烷基磺酸钠浮选重晶石的作用机理*

蒋海勇^{1,2}, 齐越超^{1,2}, 张辉^{1,2}, 张发明^{1,2}

1. 广东省资源综合利用研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室, 广东 广州 510650; 2. 广州粤有研矿物资源科技有限公司, 广东 广州 510650



摘要:以重晶石单矿物为研究对象, 捕收剂选用十二烷基磺酸钠、油酸钠、733 及十二胺, 通过 pH 值、捕收剂类型及用量条件试验发现, 四种捕收剂中十二烷基磺酸钠对重晶石捕收能力最强, 其次是油酸钠, 733 与十二胺对重晶石捕收能力相对较弱。通过 Zeta 电位测试、红外光谱检测试验及 Materials Studio 软件模拟发现, 重晶石在溶液中解离时, 沿(001)面完全解离。由于重晶石晶体结构中 Ba—O 键(键长 0.2814 nm)相比 S—O 键(键长 0.1448 nm)要长, 因此其容易断裂, 导致矿物表面主要暴露大量带正电的 Ba²⁺ 离子和荷负电的 O²⁻ 离子, 带正电的钡离子 Ba²⁺ 与十二烷基磺酸根离子(C₁₂H₂₅OSO₃⁻)容易发生化学吸附而生成十二烷基磺酸钡, 使矿物疏水上浮。

关键词:重晶石; 晶体化学; 十二烷基磺酸钠; 作用机理

中图分类号:TD913

文献标识码:A

重晶石具有比重大, 无毒、无磁性、易吸收 χ 和 γ 射线等特性, 因而广泛应用于石油、化工、油漆等工业行业中, 其中 80%~90% 被用作石油旋转井中的泥浆加重剂^[1-2]。目前, 选别重晶石的方法主要有手选法、重选法、浮选法和联合选矿法, 细粒低品位重晶石常用浮选法回收^[3]。近年来, 重晶石浮选研究主要集中在提高捕收剂的选择性和捕收能力的同时, 查明药剂与矿物间的作用机理等方面^[4-6]。通过单矿物浮选、Zeta 电位测试、红外光谱检测及利用 Materials Studio 软件模拟, 研究十二烷基磺酸钠与重晶石浮选的作用机理, 为实现重晶石高效分离提供系统的技术支持及理论依据。

1 试验部分

1.1 原料

试验所用重晶石取自广西某矿山, 将经手选挑出的高品质重晶石矿敲碎后用陶瓷球磨机研磨, 再

进行人工筛分后取 -0.075~+0.038 mm 和 -0.038 mm 两个粒级矿物颗粒, 然后用陶盘将微量杂质去除并经蒸馏水反复洗涤, 最后自然晾干, 得出单矿物试样。经矿物学分析结果表明, 所得重晶石试样的纯度为 98.85%。图 1 为重晶石的 XRD 图。

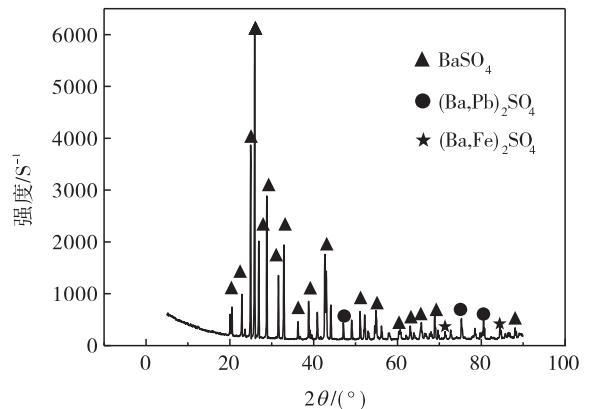


图 1 重晶石的 XRD 图

Fig. 1 The X-ray diffraction of barite

收稿日期:2020-06-05

* 基金项目:广东省科学院专项(2020GDASYL-20200302009);广东省科技计划项目(2017B030314046)

作者简介:蒋海勇(1990-), 广西桂林市人, 硕士, 助理工程师, 主要从事选矿药剂与选矿工艺研究。

1.2 试验方法

在常温条件下,选用主轴转速为 1750 r/min 的 XFG-76 型浮选机进行单矿物浮选试验.首先加 2 g 矿样进浮选槽内,然后再加 30 ml 的去离子水搅拌 1 min,使用氢氧化钠或盐酸调整矿浆 pH 值,利用 RexpHS-3C 型 pH 计测定浮选环境中矿浆的 pH 值,待浮选环境中矿浆的 pH 值稳定后开始加入相应抑制剂搅拌 2 min,再加入捕收剂搅拌 2 min 后浮选刮泡,最后对所得精矿及尾矿进行过滤、低温烘干、称量,计算得出浮选回收率.

通过利用 DELSA44OSX 型精密 Zeta-电位测定仪和 WPF-520A 红外光谱仪对重晶石单矿物分别进行 Zeta 电位测试、红外光谱分析,以及利用 Materials Studio 软件模拟,根据结果对十二烷基磺酸钠的作用机理进行分析和研究.

1.3 试剂及设备

试剂:氢氧化钠、盐酸、十二烷基磺酸钠、油酸钠、733、十二胺药剂均为分析纯.

设备:主要为 XJM-100 陶瓷球磨机、RexpHS-3C 型 pH 计、JE502 型电子天平、DF-2 磁力搅拌器、DL5C 型真空抽滤机、PANalytical Xpert PRO 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,最大功率 2.2kW)、XFG 挂槽式浮选机、01A-1 型远红外快速恒温干燥箱、DELSA44OSX 型精密 Zeta-电位测定仪及 WPF-520A 红外光谱仪.

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选条件试验

利用单矿物浮选试验探索不同捕收剂浓度及不同 pH 值对重晶石浮选行为的影响,试验结果分别见图 2 和图 3.

从图 2 可见:在四种捕收剂用量均为 10 mg/L 的条件下,通过 HCl 和 NaOH 调节矿浆 pH 值,十二烷基磺酸钠用量体系中,重晶石的回收率先升高后趋于平稳,当 pH 值为 9.0~9.5 时趋于平稳;油酸钠体系中,重晶石回收率先升高后降低,当 pH 值为 9.0~9.5 时出现拐点.733 体系中,重晶石随着 pH 的增大,回收率先逐渐增大而后降低,当 pH 值为 8.0~8.5 时重晶石回收率最高;十二胺体系中,随 pH 值的升高浮选回收率先逐渐增大而后降低,当 pH 值为 10.0~10.5 时出现拐点.

从图 3 可见,在矿浆 pH 值为 9.0~9.5 的条件下,油酸钠用量大于 10 mg/L 时,重晶石的回收率稳定在 95% 以上;当 733 用量大于 10 mg/L 时,重晶石回收率稳定在 85%~90%;当十二胺大于 10 mg/L 时,重晶石回收率超过 80%.在十二烷基磺酸钠浮选体系下,十二烷基磺酸钠用量大于 8 mg/L 时,重晶石的回收率稳定在 95% 以上.

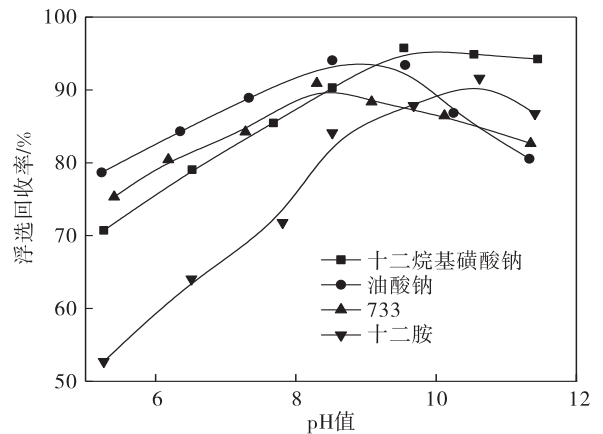


图 2 pH 值对回收率的影响

Fig. 2 The effect on recovery of pH

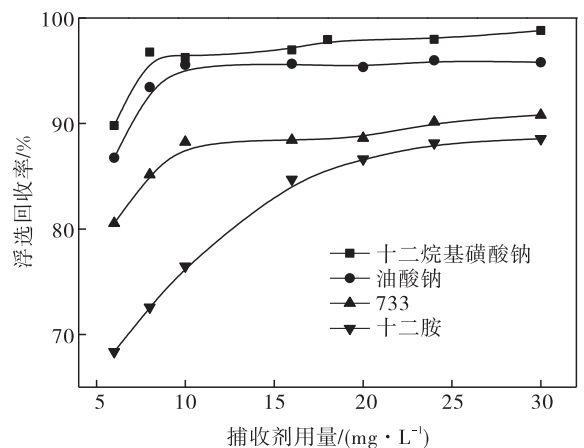


图 3 捕收剂浓度对回收率的影响

Fig. 3 The effect on recovery of the collector concentration

综上所述,四种捕收剂中十二烷基磺酸钠对重晶石捕收能力最强,其次是油酸钠,733 与十二胺对重晶石捕收能力相对较弱.由于十二烷基磺酸钠对重晶石具有较好的捕收能力,后续试验主要研究对象选择十二烷基磺酸钠.十二烷基磺酸钠用量为 10 mg/L 的情况下,重晶石回收率先随 pH 值的增大而升高而后趋于平稳,拐点 pH 值为 9.0~9.5,当 $\text{pH} \geq 9.5$ 时回收率增长幅度逐渐趋于平稳.在矿浆

pH 值为 9.5 的条件下,十二烷基硫酸钠用量大于 8 mg/L 时重晶石的回收率增加趋于平缓且稳定为 95% 以上. 因此,确定十二烷基硫酸钠浮选重晶石最佳条件:用量为 8 mg/L,矿浆 pH 值为 9.0~9.5.

2.2 Zeta 电位试验

重晶石属于岛状硫酸盐矿物,在强酸性介质中重晶石表面的钡离子数目增加,使矿物表面正电性增加;在碱性介质中各种羟基络合物的形成使表面钡离子数目减少,相应的 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 数目增加,从而表现出较强的负电性.

为查明 pH 对十二烷基硫酸钠浮选重晶石的影响,进行了单矿物表面动电位测定与结果分析.

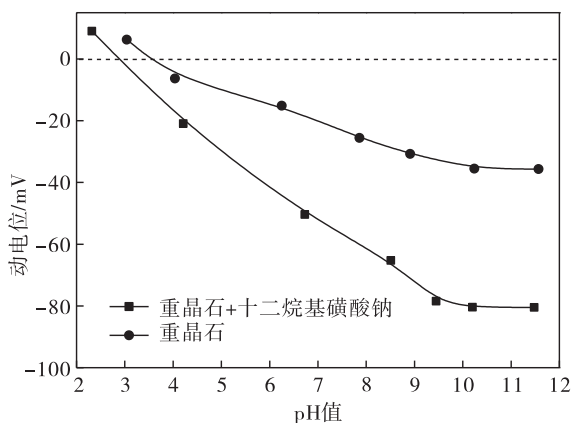


图 4 十二烷基硫酸钠对矿物表面动电位的影响与 pH 值的关系

Fig. 4 The relationship between the influence of sodium dodecyl sulfonate on mineral surface zeta potential and pH

从图 4 可以看出,在纯水体系中试验所用重晶石矿物的零电点约为 3.4. 在十二烷基硫酸钠用量为 8 mg/L 的浮选体系下,重晶石的表面动电位低于其在纯水中重晶石表面动电位,此时重晶石的零电点为 2.8,这是因为矿物表面吸附了带负电荷的十二烷基硫酸根离子;重晶石矿物表面动电位随着 pH 增加先降低,当 $\text{pH} \geq 9.5$ 以后,动电位增长幅度逐渐趋于平稳,这与单矿物试验吻合.

2.3 红外光谱试验

图 5 为经过十二烷基硫酸钠处理后的重晶石红外光谱图. 从图 5 可见, SO_4^{2-} 在 1089.57 cm^{-1} 和 1190.17 cm^{-1} 处的对称伸缩振动吸收峰相对于重晶石单矿物分别发生了 8 cm^{-1} 与 10 cm^{-1} 的位移,并在 1170.47 cm^{-1} 处有新吸收峰生成. 这是由于重晶

石结构中 Ba—O 键强较弱,容易断裂,使重晶石矿物表面 Ba^{2+} 离子与十二烷基硫酸根发生化学吸附,并在矿物表面生成相对稳定的十二烷基硫酸钡,烃基朝外伸向介质使矿物疏水上浮^[7-8]. 在 2950.40 , 2919.40 和 2850.35 cm^{-1} 处没有出现尖锐的烷基— CH_3 和— CH_2 —的伸缩振动吸收峰,这证明了十二烷基硫酸钠在重晶石表面不存在物理吸附,十二烷基硫酸钠在重晶石的吸附是十二烷基硫酸根 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$) 离子吸附在矿物表面,从而形成吸附层,生成相对稳定的十二烷基硫酸钡,烃基朝外伸向介质使矿物疏水上浮.

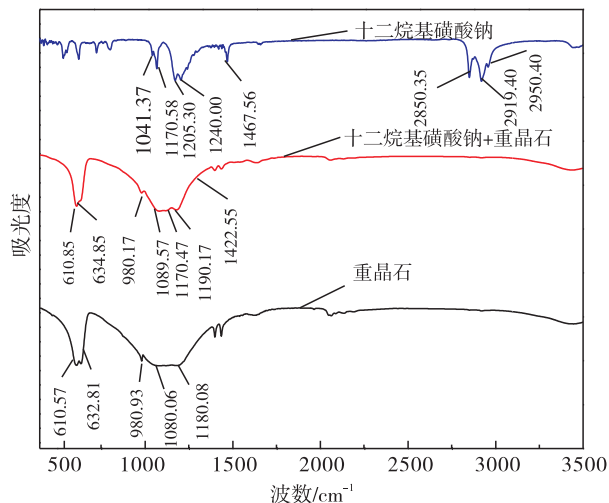


图 5 十二烷基硫酸钠与重晶石矿物作用后红外光谱图
Fig. 5 The infrared spectrum of barite and sodium dodecyl sulfonate after the interaction

2.4 Materials Studio 软件模拟

重晶石属岛状结构,斜方晶系, D_{2h}^{16} —Pnma, 其晶胞参数 $a_0 = 0.8878 \text{ nm}$, $b_0 = 0.5450 \text{ nm}$, $c_0 = 0.7152 \text{ nm}$, 通过参数采用 Materials Studio 软件画出重晶石晶体. 图 6 为重晶石晶体示意图, 图 7 为重晶石晶体结构示意图.

从图 6 可见, Ba^{2+} 分布在竖轴 b 轴的 $1/4$ 高度上, 而 S^{2-} 则排列在竖轴 b 轴 $3/4$ 的高度上, SO_4^{2-} 四面体中的二个 O^{2-} 呈水平分布, 另二个 O^{2-} 与它们相垂直, SO_4^{2-} 四面体通过共用一个阳离子 Ba^{2+} 连接即共角顶连接. Ba^{2+} 与周围的 12 个 O^{2-} 相连, 配位数为 12. 从图 7 可见, 四个 S—O 键键长 $1.448 \times 10^{-10} \text{ m}$ (0.1448 nm), 矿物角度为 109.673° , 相比 Ba—O 键单键键长 $2.814 \times 10^{-10} \text{ m}$ (0.2814 nm) 要短, 更稳定. 由于重晶石矿物晶体结构性质, 导致重

晶石在溶液中解离时沿(001)面完全解离,结构中 Ba—O 键键强较弱而容易断裂,S—O 键键强较强

而极难断裂,这样就导致矿物表面暴露大量的带正电的 Ba^{2+} 离子和带负电荷的 O^{2-} 离子.

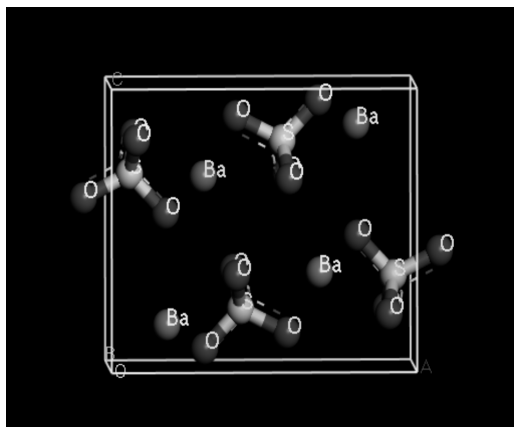


图 6 重晶石的晶体示意图

Fig. 6 The crystal bond angle barite

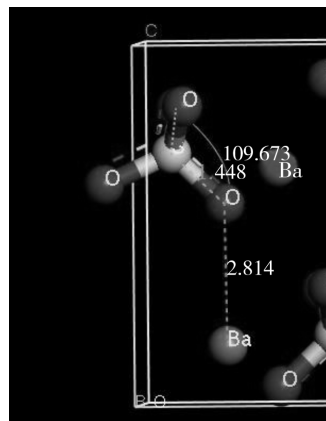


图 7 重晶石的晶体结构示意图

Fig. 7 The crystal structure of barite

Materials Studio 软件是一种常用的分子模拟软件,它包括多种先进算法及射线衍射的分析方法,在分子研究领域具有重要的地位.利用计算机分子模拟软件^[9-10]建立起重晶石矿物及某些药剂的分子模型,并对其晶体结构进行算法优化,然后再对矿物与药剂作用前后的能量进行量子化计算,从而验证矿物可浮性的规律.运用 Materials Studio 软件下 Doml3 模块与 CASTEP 模块,可以对药剂分子与矿物晶体进行几何优化,利用 Frocite 模块对矿物和药

剂进行分子动力学计算,从而模拟出矿物、药剂及矿物与药剂体系三者的最低能量构象.

2. 4. 1 Doml3 模块下十二烷基磺酸钠几何优化

利用 Materials Studio 软件下 Doml3 模块对十二烷基磺酸根($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$)进行几何优化.泛函采用 LDA—PWC,等级采用 Medium,算法采用 Smart,电荷设为-1,最大迭代数设为 500,优化后的图形如图 8 所示.

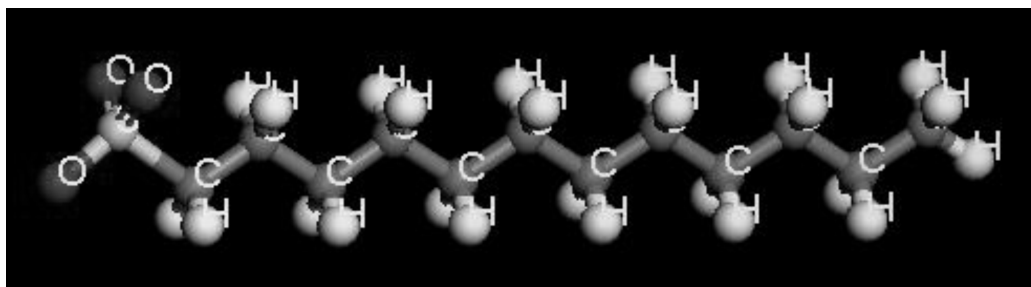


图 8 Doml3 模块优化后的 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ 结构模型

Fig. 8 Using module of Doml3 optimized the structure model of $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$

2. 4. 2 CASTEP 模块下重晶石与晶体几何优化并切割解离面

利用 Materials Studio 下 CASTEP 模块对重晶石晶体进行几何优化.泛函采用 LDA—CA—PZ,等级采用 Fine,电荷设为 0,最大迭代数设为 200.优化后重晶石晶格参数长度 lengthA, lengthB 和 lengthC 分别为 8.829,5.379 及 7.076,符合误差范

围内.图 9 为重晶石晶体优化后的示意图.

根据矿物学理论,切割出矿物的可能解离面,重晶石主要解离面为(001)面.由于单个晶胞所得到的解离面较小,需要增大该解离面的表面面积,沿(001)面切割 CASTEP 模块优化后的重晶石晶体,并建立的 4×4 超晶胞,得到的重晶石超晶体(001)面如图 10 所示.

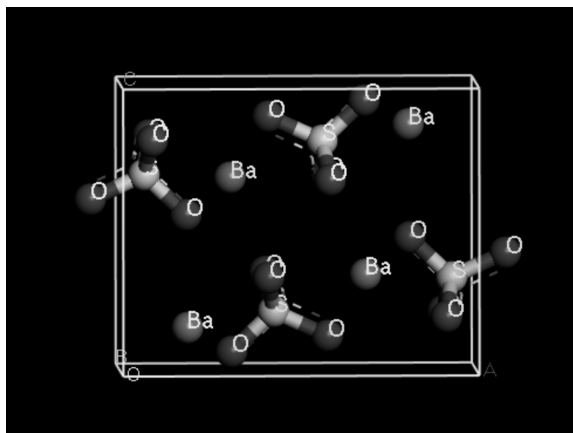


图9 CASTEP 模块优化后的重晶石晶体

Fig. 9 Using module of CASTEP optimized barite crystal

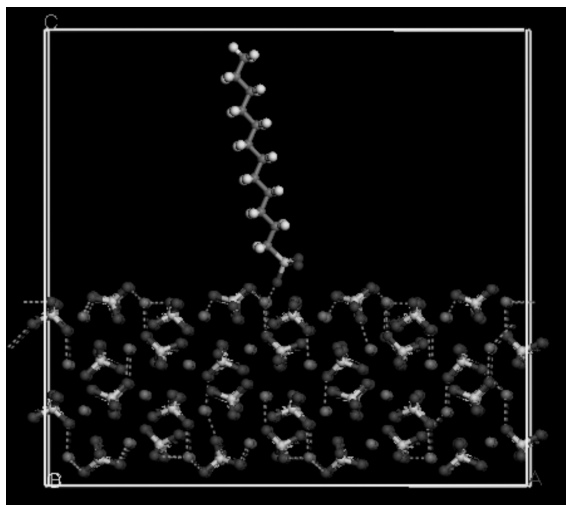


图11 重晶石晶体与十二烷基磺酸钠反应图

Fig. 11 The reaction diagram between barite crystal and sodium dodecyl sulfonate

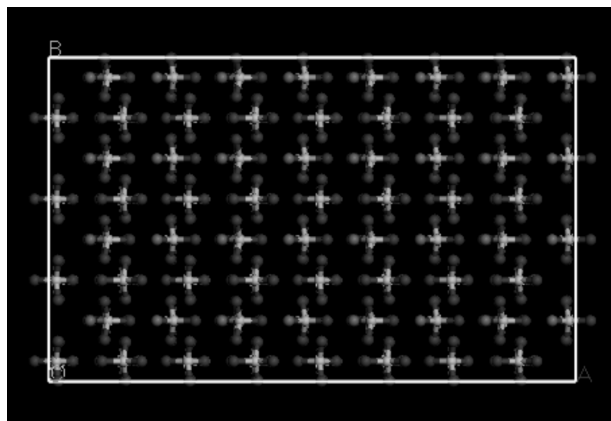


图10 重晶石晶体(001)面

Fig. 10 Barite (001) crystal plane

2.4.3 Forcite 模块下重晶石矿物表面与药剂反应的能量计算

利用 Materials Studio 下 Forcite 模块对重晶石晶体与十二烷基磺酸钠体系进行能量计算. 泛函采用 LDA, 等级采用 Fine, 最大迭代数设为 100. 优化后重晶石晶体与十二烷基磺酸钠反应如图 11 所示. 从图 11 可见, 十二烷基磺酸根 ($C_{12}H_{25}OSO_3^-$) 与重晶石表面 Ba^{2+} 相互吸附生成稳定的十二烷基磺酸钡.

2.4.4 计算结果

选出每种矿物的最可能解离面与捕收剂进行分子模拟反应, 模拟系统设为微正则系统, 模拟温度设为 298 K, 按下面公式计算反应能量.

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{Totally}} - (E_{\text{Surface}} + E_{\text{十二烷基磺酸钠}}). \quad (1)$$

式(1)中: $E_{\text{interaction}}$ 是矿物与药剂作用的能量, E_{Totally}

是矿物与药剂作用后产物的总能量, E_{Surface} 是矿物反应前解离面的总能量, $E_{\text{十二烷基磺酸钠}}$ 是矿物反应前十二烷基磺酸钠的总能量.

Materials Studio 软件下 Forcite 模块计算出重晶石晶体与十二烷基磺酸钠作用前后两者体系能量变化列于表 1.

表 1 重晶石晶体与药剂作用前后的能量变化

Table 1 The energies of barite crystal and pharmaceutical before and after the interaction

| 种类 | 能量/(kcal · mol ⁻¹) |
|--------------------------|--------------------------------|
| E_{Totally} | -64539.70 |
| E_{Surface} | -64262.30 |
| $E_{\text{十二烷基磺酸钠}}$ | 92.40 |
| $E_{\text{interaction}}$ | -369.4 |

由表 1 可知, 重晶石晶体与十二烷基磺酸钠作用后体系总能量减小, 根据能量判据方法, 说明在十二烷基磺酸钠与重晶石矿物作用过程中释放能量, 存在化学吸附, 药剂在矿物表面的吸附过程能自发进行, 这印证了上述试验发现的重晶石矿物表面钡离子 Ba^{2+} 与十二烷基磺酸根离子 ($C_{12}H_{25}OSO_3^-$) 发生化学吸附, 在矿物表面可能生成相对稳定的十二烷基磺酸钡这一观点.

3 结 论

(1)不同 pH 值、不同捕收剂浓度单矿物浮选试验发现,四种捕收剂中十二烷基磺酸钠对重晶石捕收能力最强,其次是油酸钠,733 与十二胺对重晶石捕收能力相对较弱. 十二烷基磺酸钠浮选重晶石的最佳条件为:十二烷基磺酸钠用量为 8 mg/L,矿浆 pH 为 9.0~9.5.

(2)在纯水中,试验所用重晶石矿物的零电点约为 3.4,在十二烷基磺酸钠用量为 8 mg/L 的浮选体系下,十二烷基磺酸钠可以降低重晶石表面动电位,重晶石的零电点为 2.8 左右.

(3)通过 Zeta 电位测试、红外光谱检测试验及 Materials Studio 软件模拟发现,重晶石在溶液中解离时沿(001)面完全解离,重晶石晶体结构中 Ba—O 键键长 0.2814 nm 相比 S—O 键键长 0.1448 nm 要长,并且容易断裂,从而导致矿物表面暴露大量带正电的 Ba^{2+} 和负电荷的 O^{2-} ,十二烷基磺酸根 $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ 与带正电的 Ba^{2+} 发生化学吸附,生成相对稳定的十二烷基磺酸钡,烃基朝外伸向介质使矿物疏水上浮.

参考文献:

- [1] 张世洋,张艳,于汶加,等. 中国重晶石供需形势及出口前景[J]. 中国矿业,2014(10):17-20.
- [2] 王洪君,戴惠新,杨伟林,等. 国内某低品位重晶石矿的浮选试验研究[J]. 矿产综合利用,2015(4):42-45.
- [3] 胡兆扬. 非金属矿工业手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1992:877-879.
- [4] 吕昊子,童雄,邓政斌,等. 萤石与重晶石浮选分离药剂的研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊,2013(5):28-31.
- [5] 陈雄,顾幅华. 重晶石浮选研究现状[J]. 矿产综合利用,2014(4):5-8.
- [6] 毕克俊,方建军,蒋太国,等. 重晶石浮选药剂研究现状[J]. 矿产保护与利用,2015(4):57-61.
- [7] 卢烁十,孙传尧. 几种硫酸盐矿物晶体结构中化学键的理论计算[J]. 有色金属,2008(2):104-106.
- [8] 卢烁十,孙传尧. 几种硫酸盐矿物可浮性的晶体化学研究[J]. 金属矿山,2008(5):49-52.
- [9] 李春艳,刘华,刘波涛. 分子模拟的方法及其应用[J]. 当代化工,2011(5):494-497.
- [10] 马学军. 分子模拟的原理及方法概述[J]. 科技信息,2009,19:99.

The interaction mechanism of sodium dodecyl sulfonate in flotation of barite

JING Haiyong^{1,2}, Qi Yuechao^{1,2}, Zhang Hui^{1,2}, Zhang Faming^{1,2}

1. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metal, The Key Laboratory for Mineral Resources R&D and Comprehensive Utilization of Guangdong, Guangzhou 510650, China; 2. Guangzhou Yueyouyan Mineral Resources Technology Co., Guangzhou 510650, China

Abstract: With the single mineral of barite as the research object, the collectors were sodium dodecyl sulfonate, sodium oleate, 733 and dodecylamine. It was found that sodium dodecyl sulfonate had the strongest collective ability to barite among the four collectors, followed by sodium oleate, 733 and dodecylamine have relatively weak ability to collect barite by the pH value, the collector type and the dosage condition test. It was found that the barite is completely dissociated along the (001) plane. Because of the Ba—O key in the barite crystal structure (bond length of 0.2814nm) compared with S—O key (0.1448nm) bond length, so its easy to fracture, lead to the mineral surface mainly exposed a large number of positively charged Ba^{2+} ions and burden O^{2-} ions, Ba^{2+} and $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ are prone to chemical adsorption to generate barium dodecyl sulfonate and make minerals hydrophobic and float up by the zeta potential test and infrared spectroscopy and the Materials Studio software simulation.

Key words: barite; crystal chemistry; sodium dodecyl sulfonate; mechanism