

红外光谱、XPS 分析比较 Ca^{2+} , Fe^{3+} 对石英的活化机理

刘荣祥, 李 解*, 苏文柔, 张雪峰, 李佳伟, 孟留洋

内蒙古科技大学, 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010

摘 要 铁精矿浮选脱硅过程中, 矿浆中的难免阳离子(Ca^{2+} , Fe^{3+})对阴离子捕收石英的可浮性有重要影响, 而搞清难免阳离子对含石英等脉石矿物的活化机制, 对解决超纯铁精矿脱硅技术难题有重要意义。目前关于捕收剂对石英吸附结构的研究较多, 而难免离子活化石英的吸附结构及吸附强弱发生机制研究较少。因此, 采用红外光谱、XPS 检测手段对难免离子(Ca^{2+} , Fe^{3+})活化石英浮选进行光谱学表征, 同时解析石英中含氧官能团及难免离子的赋存形式, 分析其活化机理。红外检测结果表明, 在适宜的 pH 值条件下, Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 的加入, 对 SDS 捕收剂浮选石英均有活化作用, 而活化后的石英与 SDS 作用, 其间既包括物理吸附, 也包括化学吸附; 而且 Fe^{3+} 活化作用下的 Si—O 特征峰红移波数大于 Ca^{2+} 活化作用下的红移波数, 是由于 Ca^{2+} 活化石英是单氧-硅键作用, 其键能小, 吸附弱, 而 Fe^{3+} 活化石英是双氧-硅键作用, 其键能大, 吸附强。XPS 测试表明, Fe^{3+} 活化石英的结合能($\text{Fe}(2p)$)结合能为 711.16 eV 强于 Ca^{2+} 活化石英的结合能($\text{Ca}(2p)$)结合能为 346.93 eV, 其 Si(2s)和 Si(2p)结合能化学位移量更大, 说明 Fe^{3+} 活化作用下其化学吸附更稳定、更致密, 且产生两个活性位点, 在石英表面生成稳定的 Fe 基六元环螯合物; 而对比 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 活化作用下的化学吸附不稳定、不致密, 在石英表面生成 Ca 基链状络合物。综合红外光谱、XPS 分析表明, Fe^{3+} 比 Ca^{2+} 有更强的活化作用, 同时加强了药剂与石英表面的化学吸附和物理吸附, 更利于活化石英的浮选。

关键词 浮选; 石英; 活化剂; Ca^{2+} ; Fe^{3+} ; 傅里叶变换红外光谱; X 射线能谱

中图分类号: TD985 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1876-07

引 言

我国的铁矿普遍存在“贫、细、杂”的特点, 在生产超纯铁精矿过程中, 为了降低石英(SiO_2)的含量, 通常采用“磨矿、磁选、浮选”等联合工艺达到预期指标^[1]。其中, 反浮选脱硅工艺是提铁降硅的关键步骤^[2], 因此, 研究药剂(尤其是活化剂)与石英的相互作用机理至关重要, 而红外光谱、XPS 分析是研究药剂与矿物之间作用的常用手段。有报道曾用红外光谱分析来判定药剂在矿物表面作用的三种机制, 判定标准为: 药剂作用后的矿物谱图中如有新的吸收峰, 为化学反应; 如发现吸收峰的位置红移, 且超出设备误差范围, 属于化学吸附; 而通过反复水洗矿物表面沾染的药剂后, 矿物红外谱图中未发现药剂分子, 则药剂在矿物表面发生的是物理吸附。而目前关于金属阳离子浮选活化石英的机理至今没有统一定论, 主要用金属阳离子在石英表面形成了羟基络合物^[3]或金属氢氧化物沉淀^[4]活性位点来解释活化后的石英

与捕收剂发生吸附加强了石英的可浮性。从金瑶等^[5]研究发现, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 是油酸钠体系下 Ca^{2+} 活化石英的主要活性成分, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀是不利于石英浮选的主要成分, 陈琳璋等^[6]也表明在阴离子捕收剂 SDS 体系中 Ca^{2+} 在适宜的 pH 值下对石英有活化作用, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 同样是 Ca^{2+} 活化石英的主要活性成分, 发生物理吸附而有利于阴离子捕收石英; 但郭玉^[7]却认为在石英表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与阴离子捕收剂发生反应, 加强了物理吸附, 从而有利于石英浮选。而对于铁离子的活化, 欧乐明等^[8]发现油酸钠体系下的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在碱性条件下能活化石英的浮选; Zhou 等^[9]的红外光谱分析表明 Fe^{3+} 对石英的活化, 有利于捕收剂 SDS 捕获石英。除了 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} , 其他阳离子也对石英浮选有很好的活化作用^[10-11], 高跃升等^[12]总结了各种金属离子对矿物浮选行为影响规律和作用机理表明金属离子与 OH^- 的结合, 包括金属离子羟基配合物和金属氢氧化物表面沉淀, 它们可能同时存在。另外, 史学伟^[13]采用 XPS 分析 mSiO_2 -IDA 对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附过程, 发现其吸附机制并不相同。Ruan 研究了

收稿日期: 2019-05-14, 修订日期: 2019-09-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51764045), 包头市科技计划项目(2019Z3004-5)资助

作者简介: 刘荣祥, 1991 年生, 内蒙古科技大学硕士研究生 e-mail: 2842014603@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: yjslijie@126.com

Ca^{2+} 对磷灰石、白云石和石英浮选的影响, 通过 XPS 分析发现 Ca^{2+} 能增强阴离子捕收剂对磷灰石、石英的吸附, 而对浮选白云石的影响并不明显^[14]。

基于前人研究, 本试验选用 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 为活化剂, 通过对石英与活化剂、捕收剂作用前后的红外光谱、XPS 检测分析, 研究 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 对石英的活化机理。

1 实验部分

1.1 样品制备

纯矿物石英来源于包头白云鄂博, 经手选, 破碎, 锆石球磨机细磨, 获得粒径为 $0.074 \sim 0.038$ mm, 纯度为 99.5% 的石英粉末。化学试剂有 FeCl_3 , CaCl_2 , HCl , NaOH 和十二烷基硫酸钠 (SDS), 均为分析纯; 实验用水为去离子超纯水。采用 PHS-3 型酸碱度 pH 计 (上海科学仪器公司) 测量 pH 值。

具体制备流程: 将一定量的石英粉末分别倒入 1[#], 2[#] 和 3[#] 烧杯中, 再各加 50 mL 去离子水, 其中 1[#] 加入捕收剂 SDS (90 mg), 调节 pH 值为 9; 2[#] 加入活化剂 CaCl_2 (90 mg) + SDS (90 mg), 调节 pH 值为 12; 3[#] 加入活化剂 FeCl_3 (90 mg) + SDS (90 mg) 的药剂, 调节 pH 值为 7, 在室温下磁力搅拌机上搅拌 30 min, 离心过滤, 取出滤渣, 水洗、室温下干燥 12 h, 最终得到待测样品。

1.2 样品表征

采用 VT-70 型傅里叶变换红外光谱仪 (BURKER 公司) 检测石英样品作用前、后的红外光谱, 波数为 $4\,000 \sim 400$ cm^{-1} , 分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描速度为 2.5 kHz, 采用光谱纯的 KBr 作为载体, 样品与 KBr 按 1:200 混合研磨至 $5 \mu\text{m}$, KBr 压片法测定; 采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 ESCALAB2250Xi 型光电能谱仪 (XPS) 对石英样品作用前、后进行 XPS 测试, 检测条件: $\text{Al K}\alpha$ 激发源, 靶电压和靶电流分别为 15 kV 和 10 mA, 真空室气压 $< 2 \times 10^{-6}$ Pa, 分析器传输能量为 50 eV, 测量步长为 0.1 eV, 溅射速度为 $0.2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, 溅射面积为 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$; 采用 Avantage v5.52 专用软件在计算机上执行对校正后的能谱数据进行泰勒峰拟合, 所需 XPS 标准谱线数据引自 XPS 手册。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

先采用 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 活化石英, 再加 SDS 捕收剂, 对石英与药剂作用前后的样品进行红外光谱分析, 结果如图 1 所示。

红外光谱 [图 1 曲线 (1)] 是捕收剂 SDS 的红外光谱, 其在 $3\,438 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 $-\text{OH}$ 吸收峰, 并且在 $2\,928$ 和 $2\,857 \text{ cm}^{-1}$ 处是 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ 吸收峰^[15], $1\,446 \text{ cm}^{-1}$ 处是 $-\text{CH}_2-$ 吸收峰, 吸收带硫酸盐的特征峰出现在 $1\,200 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ ^[15], 其中 $1\,190$ 和 $1\,042 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是硫酸盐的 $-\text{SO}_3^-$ 的反对称和对称伸缩振动峰^[14], 在 881 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{S}-\text{OH}$ 官能团的伸缩振动峰, 在 701 cm^{-1} 处的吸

收峰为 $\text{S}-\text{C}$ 伸缩振动峰^[15]; 红外光谱 [图 1 中曲线 (2)] 是石英的红外光谱, 其在 $3\,438 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{OH}$ 中的 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, $1\,085 \text{ cm}^{-1}$ 处宽而强的吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 非对称伸缩振动吸收峰, 788 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 对称伸缩振动吸收峰, 462 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 对称变角振动峰^[15]; 红外光谱 [图 1 中曲线 (3)] 是石英与 SDS 作用之后的谱图, 其中没有出现 SDS 的官能团, 由此判断石英表面没有发生与 SDS 的吸附^[3]。

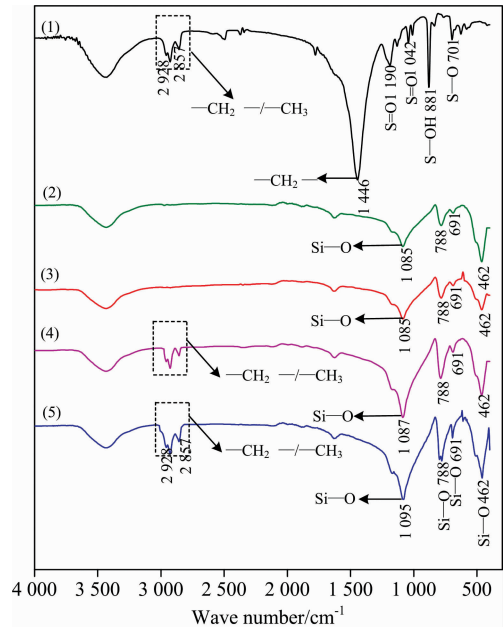


图 1 石英与药剂作用前、后的红外光谱

(1): SDS; (2): 石英; (3): 石英+SDS;
(4): 石英+ Ca^{2+} +SDS; (5): 石英+ Fe^{3+} +SDS

Fig. 1 FTIR spectra of quartz and reagents before/after interaction

(1): SDS; (2): Quartz; (3): Quartz treated with SDS; (4): Ca^{2+} activated quartz treated with SDS; (5): Fe^{3+} activated quartz treated with SDS

当 pH 值为 12 时, 石英经 Ca^{2+} 活化后与 SDS 作用, 其红外光谱显示如图 1 的曲线 (4) 所示; 而当 pH 值为 6, 石英经 Fe^{3+} 活化后与 SDS 作用, 其红外光谱如图 1 中曲线 (5) 所示。从中可以看出, $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰出现在曲线 (4) 和 (5) 中的 $2\,931$ 和 $2\,857 \text{ cm}^{-1}$ 处, 对比 SDS 捕收剂 [图 1 中曲线 (1)], 其 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰的峰位并无波数的移动, 符合物理吸附的特性, 但特征峰强度增强, 而且 Fe^{3+} 活化作用下吸收峰的强度比 Ca^{2+} 的强, 说明 Fe^{3+} 活化作用下发生的物理吸附聚集的 SDS 药剂官能团更多, 结构更致密; 而 $\text{Si}-\text{O}$ 振动吸收峰分别出现在曲线 (4) 和 (5) 中的 $1\,087$ 和 $1\,095 \text{ cm}^{-1}$ 处, 与曲线 (2) 在 $1\,085 \text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{O}$ 相比, 波数分别正红移 2 和 10 cm^{-1} , 同时峰的强度和面积增大, 说明石英与活化剂之间发生化学吸附, 且 Fe^{3+} 的化学吸附作用强于 Ca^{2+} , 表面吸附有机药剂的基团数目更多^[15]。

由于红外光谱仪的分辨率为 1 cm^{-1} , 故 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 活

化后出现波数正红移不是仪器误差,而且由公式^[15] $\nu = \frac{1}{1.307}$

$\sqrt{\frac{K}{M}}$ (ν 为波数; M 为相对分子量; K 为结合能) 计算得出的键能也证明石英与 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 之间发生化学吸附; 计算结果显示, 曲线(2), (4)和(5)在 $1\ 085\ \text{cm}^{-1}$ 处 Si—O 不对称伸缩振动吸收峰的结合能分别为 8.85×10^{13} , 8.88×10^{13} 和 $9.01 \times 10^{13}\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而经 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 活化作用下石英的结合能分别增大为 300×10^9 和 $1\ 600 \times 10^9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 结合能变化较大, 表明其吸附属于化学吸附^[3], 且 Fe^{3+} 活化作用

下发生的化学吸附比 Ca^{2+} 聚集有机药剂官能团更多、结构更牢固。

综上所述, 可知 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 与石英的作用为化学吸附, SDS 与 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 之间为物理吸附; Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 的活化既强化了物理吸附, 也强化了化学吸附, 从而利于 SDS 捕收石英, 且 Fe^{3+} 的活化作用强于 Ca^{2+} 。

2.2 XPS 分析

为了进一步确定石英与药剂作用的表面吸附结构, 对石英与药剂作用前后的样品进行 XPS 分析。结果见表 1、图 2。

表 1 石英与不同药剂作用前后元素的原子轨道结合能和原子数分数
Table 1 Atomic orbital binding energy and atomic fraction of elements before and after the action of quartz and different agents

序号	O(1s)		C(1s)		Si(2p)		Si(2s)		Ca(2p)		Fe(2p)		S(2p)	
	结合能/eV	原子数分数/%	结合能/eV	原子数分数/%	结合能/eV	原子数分数/%	结合能/eV	原子数分数/%	结合能/eV	原子数分数/%	结合能/eV	原子数分数/%	结合能/eV	原子数分数/%
1	532.98	34.98	285.29	17	103.83	18.84	154.87	18.12	—	—	—	—	—	—
2	531.76	19.71	284.94	35	—	—	—	—	—	—	—	—	168.46	4.40
3	532.97	34.76	285.25	16.63	103.86	18.45	154.67	18.3	—	—	—	—	—	—
4	531.72	33.64	284.85	30.67	103.21	9.85	154.13	9.3	346.93	6.55	—	—	167.66	1.34
5	531.92	30.75	284.7	30.51	103.04	14.17	154.01	12.55	—	—	711.16	2.05	167.59	1.38

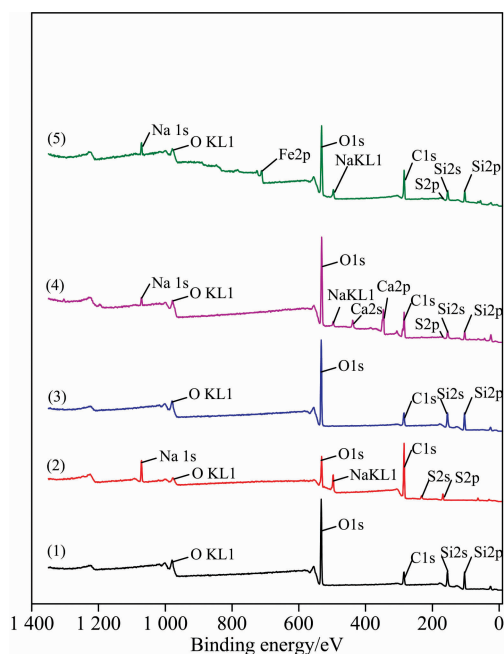


图 2 经药剂处理前后石英的 XPS 全谱图

(1): 石英; (2): SDS; (3): 石英+SDS;

(4): 石英+ Ca^{2+} +SDS; (5): 石英+ Fe^{3+} +SDS

Fig. 2 XPS full spectrum of quartz before and after drug treatment

(1): Quartz; (2): SDS; (3): Quartz treated with SDS; (4): Ca^{2+} activated quartz treated with SDS; (5): Fe^{3+} activated quartz treated with SDS

英与 SDS 作用后、石英经 Ca^{2+} 活化与 SDS 作用、石英经 Fe^{3+} 活化与 SDS 作用后的 XPS 能谱。

石英全谱如图 2 曲线(1), 其中有 Si(2s), Si(2p), O(1s), OKL1, C(1s), 表明石英为纯矿物没有金属离子的干扰; SDS 全谱如图 2 曲线(2), 其中有 S(2s), S(2p), Na(1s), NaKL1, O(1s), OKL1, C(1s); 石英与 SDS 作用的 XPS 峰如图 2 曲线(3), 与图 2 曲线(1)中石英的 XPS 峰相比, 发现未出现新的峰, 但是各元素的结合能和元素百分数有所变化。由表 1 可知, 石英与 SDS 作用之后与作用之前相比, Si(2p) 结合能改变为 0.03 eV, Si(2s) 结合能改变为 0.2 eV, O(1s) 结合能改变为 0.01 eV, C(1s) 结合能改变为 0.04 eV, 位移值均在仪器误差(0.3 eV)范围之内, 说明单纯捕收剂 SDS 对石英内层电子的结合能影响很低, 由此推断单纯使用捕收剂 SDS, 不会对石英发生吸附作用。

石英经 Ca^{2+} 活化与 SDS 作用如图 2 曲线(4), 从谱线中可以看出, 有新的峰出现, 即 Ca(2p), S(2p), Na(1s) 和 NaKL1, 说明发生吸附作用。由表 1 可知, Ca^{2+} 活化石英后, 石英表面 Ca(2p) 结合能为 346.93 eV, 其元素分数为 6.55%; 而 Si(2s) 结合能改变值为 0.74 eV, 元素分数为 9.3%, Si(2p) 结合能改变值为 0.62 eV, 元素分数为 9.85%; O(1s) 结合能改变值为 1.26 eV, 元素分数为 33.64%, 相比原矿 O(1s) 元素分数下降了 1.34%, C(1s) 结合能改变值为 0.44 eV, 元素分数为 30.67%, 相比原矿 C(1s) 元素分数上升了 13.67%; Si(2s) 和 Si(2p) 的元素分数相比石英中的 Si(2s) 和 Si(2p) 大幅度下降, 这是含 Si 官能团可能与 Ca^{2+} 发生了配位反应, Si(2s) 和 Si(2p) 原子轨道的几何形状有可能发生改变, 说明石英表面存在 Ca^{2+} 的化学吸附, 并形成 Si—O—Ca(OH) 键, 而 Si—O—Ca(OH) 键与 SDS 中的 S(2p) 发生物理

图 2(1), (2), (3), (4)和(5)所示分别为石英、SDS、石

吸附,且 SDS 的外层为疏水性,故易于浮选。

石英经 Fe^{3+} 活化与 SDS 作用如图 2 曲线(5),从谱线中可以看出有新峰出现,即 $\text{Fe}(2p)$, $\text{S}(2p)$, $\text{Na}(1s)$ 和 Na-KL1 ,表明发生了吸附。由表 1 可知石英表面 $\text{Fe}(2p)$ 结合能为 711.16 eV,其元素分数为 2.05%。经 Fe^{3+} 活化石英的 XPS 图谱中 $\text{Si}(2s)$ 结合能改变为 0.86 eV,元素分数为 12.55%, $\text{Si}(2p)$ 结合能改变为 0.79 eV,元素分数为 14.17%,这与 Fe^{3+} 发生的配位反应使 $\text{Si}(2s)$ 和 $\text{Si}(2p)$ 原子轨道的几何形状发生改变有关,而 $\text{O}(1s)$ 结合能改变为 1.06 eV,元素分数为 30.75%,相比原矿 $\text{O}(1s)$ 元素分数下降了 4.23%,这与 O 原子周围电子云密度的增加使石英与 Fe^{3+} 发生吸附效应有关, $\text{C}(1s)$ 结合能改变为 0.59 eV,元素分数为 30.51%,相比原矿 $\text{C}(1s)$ 元素分数上升了 13.51%, $\text{Si}(2s)$ 和 $\text{Si}(2p)$ 的元素分数相比石英中的 $\text{Si}(2s)$ 和 $\text{Si}(2p)$ 大幅度下降,说明石英表面存在 Fe^{3+} 的化学吸附,并形成键,且键与 SDS 中的 $\text{S}(2p)$ 发生物理吸附。因为在如图 2 曲线(5)中 $\text{S}(2p)$ 元素分数为 1.38%,比图 2(4)活化石英时 $\text{S}(2p)$ 元素分数高,而 SDS 的外层为疏水性,易浮选,相比较图 2(4)而言, Fe^{3+} 活化石英的结合能 [$\text{Fe}(2p)$ 结合能为 711.16 eV] 强于 Ca^{2+} 的结合能 [$\text{Ca}(2p)$ 结合能为 346.93 eV],经 Fe^{3+} 活化石英的 XPS 图谱中 $\text{Si}(2s)$ 和 $\text{Si}(2p)$ 结合能化学位移量更大,表明 Fe^{3+} 活化石英比 Ca^{2+} 活化石英更稳定,使 SDS 在石英表面生成稳定的螯合物,增强了捕收剂对石英表面的吸附作用。

图 3 为活化剂活化前后的石英与 SDS 作用的 $\text{O}(1s)$ XPS 高分辨谱。由图 3(a)可知, $\text{O}(1s)$ 峰主要来源为石英,峰型单一且比较对称,光电子强度和峰面积最大,存在 $\text{Si}=\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰,位于 532.68 eV,光电子强度为 $77\,935.01 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$,峰面积为 $137\,958.82 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$ 。说明石英很纯,没有其他杂质的影响。与 Ca^{2+} 活化剂作用后的图 3(b)相比, $\text{O}(1s)$ 峰对称性降低,经化学状态分析和泰勒分峰, $\text{O}(1s)$ 峰存在 $\text{Si}=\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰, $\text{Si}=\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰位于 531.97 eV,发生谱峰位移,光电子强度降低至 $51\,352.65 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$,峰面积降低至 $93\,159.35 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$,这是因为羟基络合物上的氧元素稀释了 $\text{Si}=\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰的相对含量;而出现的 $\text{Ca}-\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰位于 530.71 eV,光电子强度为 $44\,893.74 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{Ca}-\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰面积为 $73\,132.91 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$;可以看出活化的石英表面 O 原子与金属离子 Ca^{2+} 发生化学吸附,致使 $\text{O}(1s)$ 峰型发生变化,失去了对称性,并生成了含 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$ 键的物质。而 Fe^{3+} 活化剂作用后见图 3(c), $\text{O}(1s)$ 峰对称性降得更低,存在 $\text{Si}=\text{O}/\text{Fe}-\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰, $\text{Si}=\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰位于 531.95 eV,X 射线能谱线位移为 0.73 eV,较 Ca^{2+} 活化剂作用后 $\text{Si}=\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰位移量大,光电子强度降低至 $57\,217.54 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$,且峰面积降至 $107\,121.86 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$;又出现了 $\text{Fe}-\text{O}$ 的 $\text{O}(1s)$ 峰位于 529.82 eV,光电子强度为 $13\,877.89 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$,峰面积为 $29\,272.38 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$;可以看出活化表面 O 原子与金属离子 Fe^{3+} 发生化学吸附,导致 $\text{O}(1s)$ 峰型变化,失去了对称性,同样生成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 键的物质。

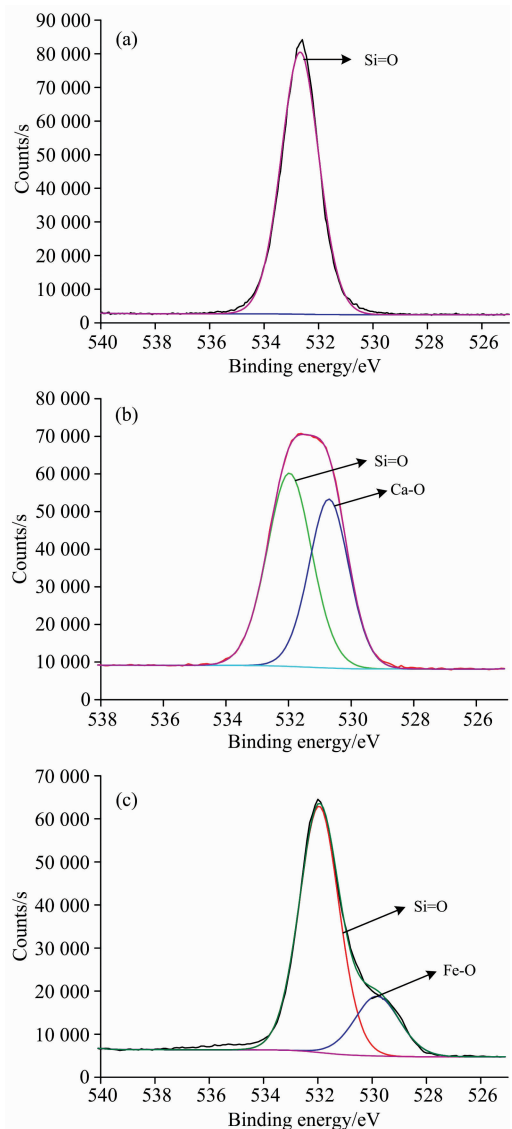


图 3 活化前后的石英与 SDS 作用的 $\text{O}(1s)$ XPS 高分辨谱
(a): 石英; (b): 石英 + Ca^{2+} + SDS; (c): 石英 + Fe^{3+} + SDS

Fig. 3 $\text{O}(1s)$ XPS high resolution spectrum of quartz and SDS before and after activation

(a): Quartz (b): Ca^{2+} activated quartz treated with SDS;
(c): Fe^{3+} activated quartz treated with SDS

图 4 为石英与活化剂作用后的石英 $\text{Ca}(2p)$ XPS 高分辨谱。经过活化剂作用,分别出现了 $\text{Ca}(2p)$ 的新峰,经过数据处理和泰勒分峰,确定了石英表面膜中金属原子的氧化状态, $\text{Ca}(2p)$ 存在 $\text{Ca}(2p)_{3/2}$ (位于 346.73 eV,光电子强度为 $23\,751.99 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$,峰面积为 $39\,507.47 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$)、 $\text{Ca}(2p)_{1/2}$ (位于 350.13 eV,光电子强度为 $9\,347.86 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$,峰面积为 $13\,503.11 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$) 的 $\text{Ca}-\text{O}$ 键的峰和 $\text{Ca}-\text{OH}$ 键 (位于 350.80 eV,光电子强度为 $3\,343.69 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$,峰面积为 $5\,778.41 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$) 的峰,从 $\text{Ca}(2p)$ 存在的峰面积可以看出 $\text{Ca}(2p)_{3/2} / \text{Ca}(2p)_{1/2} / \text{Ca}-\text{OH}$ 含量比约为 4 : 3 : 1,说明在石英表面有 Ca 的羟基络合物生成,氧原子

与一价羟基络合物脱水生成 Si-O-Ca-OH 。

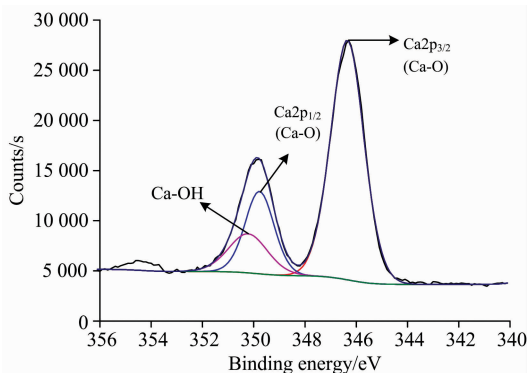


图 4 活化剂作用后的石英 $\text{Ca}(2p)$ 高分辨谱

Fig. 4 High resolution spectrum of quartz $\text{Ca}(2p)$ after activator

图 5 为石英与活化剂作用后的石英 $\text{Fe}(2p)$ XPS 高分辨谱。由图可见, 经过活化剂作用, 分别出现了 $\text{Fe}(2p)$ 的新峰, 经过数据处理和泰勒分峰, $\text{Fe}(2p)$ 存在 $\text{Fe}(2p)_{3/2}$ (位于 710.79 eV , 光电子强度为 $7\,266.86 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$, 峰面积为 $26\,474.75 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$)、 $\text{Fe}(2p)_{1/2}$ (位于 724.23 eV , 光电子强度为 $3\,662.09 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$, 峰面积为 $13\,354.29 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$) 的 Ca-O 键的峰和 Fe-OH 键 (位于 718.00 eV , 光电子强度为 $1\,740.43 \text{ Counts} \cdot \text{s}^{-1}$, 峰面积为 $6\,346.32 \text{ CPS} \cdot \text{eV}$) 的峰, 从 $\text{Fe}(2p)$ 存在的峰面积可以看出 $\text{Fe}(2p)_{3/2}/\text{Fe}(2p)_{1/2}/\text{Fe-OH}$ 含量比约为 $3:2:1$, 说明在石英表面有铁的羟基络合物生成, 氧原子与一价羟基络合物脱水生成 Si-O-Fe-OH 。

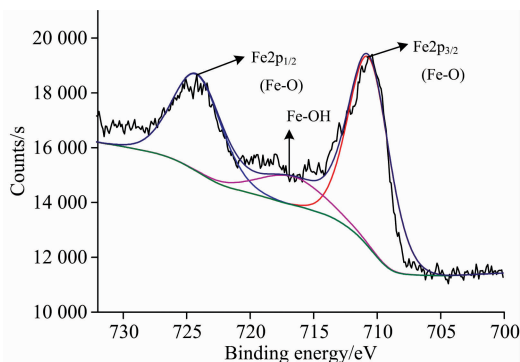


图 5 活化剂作用后的石英 $\text{Ca}(2p)$ 高分辨谱

Fig. 5 High resolution spectrum of quartz $\text{Ca}(2p)$ after activator

当 Ca^{2+} 活化石英时, pH 值等于 12 时, 石英的羟基失去质子, 以 O^- 与一价羟基钙配位, 生成 Si-O-Ca-OH 键, 成为石英的活化位点, 再与阴离子进行物理吸附, 可能的构型如图 6(a), 这样的结构式为链状结构, 不太稳定。以三价铁在 pH 值等于 7 时, 优势组分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 而石英上的一个羟基失去质子, 沉淀物的羟基发生脱水反应, 生成 Si-O-Fe-OH 键, 与阴离子捕收剂进行物理吸附, 可能的构型如图 6(b), (c) 和 (d), 但是, 若以三价的铁与石英表面的一 O^- 配合, 则生成四元螯合物, Warner 指出四元环螯合物比较少, Ley 指出五元环或者六元环的螯合物最

为稳定, 图 6(c) 和 (d) 所示的两种螯合物, 使的石英矿物表面出现金属-氧化物的 $\text{O}(1s)$ 峰。

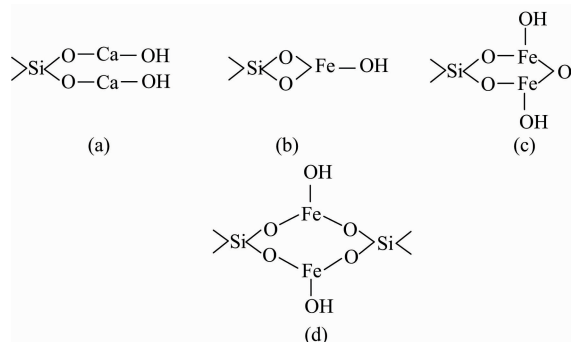


图 6 活化剂与石英发生吸附可能存在的 (a, b, c, d) 四种构型

Fig. 6 Possible four configurations (a, b, c, d) configuration of activator and quartz adsorption

在参考其他研究者的矿物与药剂作用时, 常常提及“因为四环张力太大, 从而不稳定”, Adols Von Bayer 说基于两点^[16]: (1) 所有环状化合物都具有平面结构, (2) 键角与 sp^3 杂化轨道正常键角 ($109^\circ 28'$) 有差别。实际上多元环是比较稳定的, 原因再与 Bayer 学说第一点假设, 目前已通过核磁共振等手段证明, 多元化合物非严格的平面结构, 所以多元螯合物更稳定。对比图 6 活化剂与石英发生吸附可能存在的构型, (a) 为 Ca-O-Si 的链状结构, 最不稳定; (b), (c) 和 (d) 为 Fe-O-Si 环状结构, 其 $\text{Fe}(2p)_{3/2}$ 结合能为 710.29 eV , $\text{Fe}(2p)_{1/2}$ 结合能为 724.23 eV , 所形成的螯合物较为稳定, 但 (b) 为四元环, 张力太大, 不稳定; 而若环小于 4 而大于 7 时, 形成闭合环的可能性下降, 故 (d) 结构不存在; 而对于共轭的配位体, 六元环 (c) 结构最稳定^[17]。

因此, 当使用 Ca^{2+} 活化剂时, 最有可能的是 (a) 构型; 当使用 Fe^{3+} 活化剂时, 最有可能的是 (c) 构型。

3 结论

(1) FTIR 测试表明, 纯矿物石英经阳离子 (Ca^{2+} , Fe^{3+}) 活化并与 SDS 捕收剂作用后, 石英的红外光谱中, 新增一 CH_2 - 和一 CH_3 的伸缩振动的吸收峰, 但没有波数移位, 在石英表面发生物理吸附; 而 Si-O 非对称伸缩振动吸收峰有波数的正向偏移和吸收峰的增强, 键能增大, 又表明在石英表面发生了化学吸附。而且, Fe^{3+} 活化作用下的特征吸收峰强度明显强于 Ca^{2+} 活化时的强度, 是由于 Ca^{2+} 活化时, 吸附为一价羟基络合物的单氧键合作用, 其键能小, 吸附作用弱; Fe^{3+} 活化时, 吸附为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的螯合作用, 为双氧键合作用, 它的键能是大的, 吸附作用强, 因此在适宜的 pH 值下, Fe^{3+} 比 Ca^{2+} 表现出更强的活化作用, 加强了 SDS 在石英表面的吸附, 更利于活化石英的浮选。 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 作用在石英表面属于化学吸附, 而 SDS 吸附在活化剂作用之后的石英上为物理吸附。

(2) XPS 测试表明, Fe^{3+} 活化剂活化石英的结合能 ($\text{Fe}(2p)$ 结合能为 711.16 eV) 强于 Ca^{2+} 活化石英的结合能 (Ca

(2p)结合能为 346.93 eV), 其在 XPS 图谱中使 Si(2s)和 Si(2p)结合能化学位移量更大, 说明活化作用下的 Fe³⁺与石英的化学吸附更稳定、更致密, 且在石英表面既生成稳定的 Fe 基六元环螯合物, 产生两个活性位点, 从而证明 Ca²⁺和 Fe³⁺活化剂与石英之间的化学吸附加强, 而活化之后的石英与 SDS 间的物理吸附。

References

- [1] GONG Gui-chen, HAN Yue-xin, GAO Peng(宫贵臣, 韩跃新, 高 鹏). Conservation and Utilization of Mineral Resources(矿产保护与利用), 2017, (1): 103.
- [2] KOU Jue, GUO Yu, SUN Ti-chang, et al(寇 珏, 郭 玉, 孙体昌, 等). Journal of Central South University • Science and Technology (中南大学学报 • 自然科学版), 2015, 46(11): 4005.
- [3] Liu A, Fan J C, Fan M Q. International Journal of Mineral Processing, 2015, 134: 1.
- [4] Potapova E, Urahn M, Holmgren A, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 345: 96.
- [5] CONG Jin-yao, WANG Wei-qing, LIN Yi-ming, et al(从金瑶, 王维清, 林一明, 等). Non-Metallic Mines(非金属矿), 2018, 41(6): 77.
- [6] CHEN Lin-zhang, HOU Qing-lin, YIN Rui-ming, et al(陈琳璋, 侯清麟, 银锐明, 等). Journal of Hunan University of Technology(湖南工业大学学报), 2012, 26(6): 8.
- [7] GUO Yu, KOU Jue, SUN Ti-chang, et al(郭 玉, 寇 珏, 孙体昌, 等). Mining and Metallurgical Engineering(矿冶工程), 2015, 35(2): 50.
- [8] OU Le-ming, YE Jia-sun, ZENG Wei-wei, et al(欧乐明, 叶家笋, 曾维伟, 等). Trans. Am. Inst. Min. Eng. (有色金属), 2012, (6): 79.
- [9] Zhou Y, Hu Y, Wang Y. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1166.
- [10] CAO Zhao, ZHANG Ya-hui, CAO Yong-dan(曹 钊, 张亚辉, 曹永丹). Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review(矿物加工与湿法冶金), 2013, 34: 320.
- [11] FU Peng, LI Jie, LI Bao-wei, et al(付 鹏, 李 解, 李保卫, 等). Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属), 2017, 41(7): 792.
- [12] GAO Yue-sheng, GAO Zhi-yong, SUN Wei(高跃升, 高志勇, 孙 伟). Transactions of Nonferrous Metals Society of China(中国有色金属学报), 2017, 27(4): 859.
- [13] SHI Xue-wei, CHANG Hui, ZHAO Shuang-liang, et al(史学伟, 昌 慧, 赵双良, 等). Journal of East China University of Science and Technology • Natural Science Edition(华东理工大学学报 • 自然科学版), 2018, 44(2): 182.
- [14] Ruan Yaoyang, Zhang Zeqiang, Luo Huihua, et al. Minerals, 2018, 8(4): 141.
- [15] WENG Shi-fu, XU Yi-zhuang(翁诗甫, 徐怡庄). Fourier Transform Infrared Spectroscopy(傅里叶变换红外光谱分析). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2016. 426.
- [16] Francis A Carey, Richard J. Part B: Reaction and Synthesis(Advanced Organic Chemistry), Springer, 2007.
- [17] ZHANG Jing-sheng, QUE Xuan-lan(张径生, 阙焯兰). Mining Agent(矿用药剂). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 2008. 428, 452.

FTIR and XPS Analysis Comparing the Activation Mechanism of Ca²⁺ and Fe³⁺ on Quartz

LIU Rong-xiang, LI Jie*, SU Wen-rou, ZHANG Xue-feng, LI Jia-wei, MENG Liu-yang

Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

Abstract During the flotation desilication of iron concentrate, the unavoidable cations (Ca²⁺, Fe³⁺) in the pulp have important influences on the floatability of quartz using the anion collector, and it is of great significance to find out the activation mechanism of the unavoidable cations on the quartz and other pulsar minerals to solve the technical problem of desilication of ultra-pure iron concentrate. At present, there are many pieces of research on the adsorption structure of quartz for collectors, while there are few pieces of research on the adsorption structure and the occurrence mechanism of adsorption strength for inevitable ion-activated quartz. So infrared spectroscopy and XPS analysis were adopted, the spectral characterization of unavoidable ions (Ca²⁺, Fe³⁺) activated quartz were performed, and the occurrence forms of oxygen-containing functional groups and unavoidable ions in quartz were analyzed, the mechanism of unavoidable ions activated quartz were also analyzed. The results show that in the infrared characterization, at the appropriate pH value, the addition of Ca²⁺ and Fe³⁺ activates the flotation of quartz. When quartz is

activated by Ca^{2+} and Fe^{3+} and reacts with SDS, the chemical adsorption and physical absorption occur almost at the same time. And the red-shifted wave numbers of Si-O characteristic peak under Fe^{3+} activation is stronger than that of Ca^{2+} activation. Ca^{2+} can activate quartz is due to mono-silicon bond, and the bond action has small bond energy and weak adsorption; Fe^{3+} activated quartz is due to a dioxy-silicon bond, which has large bond energy and strong adsorption. The XPS test results show that the binding energy of Fe^{3+} activator activated quartz ($\text{Fe}(2p)$ binding energy of 711.16 eV) is stronger than that of Ca^{2+} activated quartz ($\text{Ca}(2p)$ binding energy of 346.93 eV), which makes the chemical displacement of Si(2s) and Si(2p) binding energy larger. It is indicated that the stable Fe-based six-membered ring chelate is formed on the surface of quartz under the activation of Fe^{3+} , and chemical adsorption is more stable and dense, and two active sites are generated; while the unstable Ca-based chain-like complex is formed on the surface of quartz under the activation of Ca^{2+} , and chemical adsorption is unstable and not so dense. Comprehensive infrared spectrum and XPS analysis show that Fe^{3+} has stronger activation than Ca^{2+} , and enhance the chemical and physical adsorption between the agent and quartz surface, which is more conducive to the flotation of activation quartz.

Keywords Flotation; Quartz; Activation; Calcium ion; Iron ion; FTIR; XPS

(Received May 14, 2019; accepted Sep. 18, 2019)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。