

红外拟合光谱分析微波对重晶石浮选的影响机理

武靖轩, 李 解*, 林嘉威, 弋诗文, 李 敏, 苏文柔

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 目前浮选提高重晶石品位的方法通常采用新型浮选药剂从低品位重晶石矿中进行分选, 采用微波加热预处理矿物可提高浮选回收率, 但微波对浮选药剂与矿物的作用机理还不清楚。微波加热技术近年来用于矿物加工、冶金与材料制备等领域, 具有反应速度快、产品指标高等优点。以油酸钠为捕收剂, 对微波预处理后的重晶石纯矿物进行浮选, 并对不同微波作用时间下的重晶石浮选样品进行红外光谱检测, 通过红外拟合平滑光谱和二阶导数光谱计算分析, 研究微波对重晶石浮选的影响机理。浮选试验结果表明, 未经微波预处理的重晶石, 在油酸钠用量为 $55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 8.0 的条件下, 浮选指标最佳, 回收率为 91.41%; 而对比之下, 经微波作用后的重晶石进行浮选, 随着微波处理时间的增加浮选指标逐渐提高, 且在微波作用 60s 时的回收率最高, 达 95.27%。基于浮选试验的红外光谱分析表明, 重晶石未经微波预处理进行浮选, 与油酸钠作用, 在波数为 $3\ 004 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰、 $2\ 953 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_3$ 的反对称伸缩振动峰、 $1\ 119$ 和 $1\ 077 \text{ cm}^{-1}$ 处 SO_4^{2-} 的非对称伸缩振动峰均发生了红移, 说明油酸钠在重晶石表面发生化学吸附; 而经微波预处理后的重晶石浮选时, 在波数为 $2\ 853 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_2-$ 对称伸缩振动峰、 $2\ 923 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_3$ 反对称伸缩振动峰、 $2\ 958 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_3$ 反对称伸缩振动峰、 $1\ 181$, $1\ 122$ 和 $1\ 086 \text{ cm}^{-1}$ 处 SO_4^{2-} 非对称伸缩振动峰、 982 cm^{-1} 处 SO_4^{2-} 对称伸缩振动峰、 635 和 610 cm^{-1} 处 SO_4^{2-} 弯曲振动峰, 其峰位并未发生红移, 但峰强随着微波作用时间的增加明显加强, 且微波作用 60 s 时其峰强增加最明显; 对微波处理后的红外光谱进行拟合平滑光谱和二阶导数光谱计算发现, 在波数为 $2\ 958$, $2\ 923$, $2\ 853$, $1\ 181$, $1\ 122$, $1\ 086$, 982 , 635 和 610 cm^{-1} 处峰面积均有不同程度的增加, 且在微波作用 60s 时峰面积分别增加了 1.84%, 259.12%, 761.15%, 235.72%, 145.61%, 198.50%, 641.16%, 549.67% 和 744.97%, 表明微波预处理并未诱发重晶石表面发生化学反应, 但强化了捕收剂油酸钠与重晶石矿之间的化学吸附, 使其与重晶石表面的化学吸附更加致密, 吸附量增加, 因此重晶石回收率增加, 浮选指标提高。

关键词 傅里叶变换红外光谱; 微波; 重晶石; 拟合平滑光谱; 二阶导数光谱

中图分类号: TD985

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3083-09

引 言

我国重晶石(BaSO_4)资源非常丰富, 但随着高品位重晶石矿的可采储量逐年降低, 在 21 世纪中后期可能出现资源紧缺的现象^[1], 因此, 开发低品位和共伴生重晶石矿分选工艺成为研究重点。通常, 采用浮选的方法提高重晶石品位, 由于重晶石(BaSO_4)中 Ba^{2+} 为碱土金属元素, 浮选中一般采用脂肪酸类药剂作捕收剂。贵州大学王珏在他的硕士论文中报道了采用油酸钠、十二烷基硫酸钠、十八胺、羟肪酸和肥

皂等捕收剂对重晶石矿进行浮选实验, 发现油酸钠对重晶石的浮选效果最好; 贵州大学王东也在他的学位论文中报道在重晶石矿的浮选研究中发现, 油酸钠在重晶石表面形成了化学吸附。

近年来, 研究人员将微波加热技术引入矿物加工领域, 利用其清洁、污染小、效率高、成本低和均匀加热等特点^[2], 对矿物进行浮选前预处理, 以改变矿物的浮选效果。2015 年江西理工大学余雄等通过研究微波作用于去离子水、矿浆和捕收剂等对萤石的浮选影响, 发现微波可以提高药剂对矿物的浮选回收率。对重晶石矿的分选提纯研究过程中, 大多研

收稿日期: 2020-10-07, 修订日期: 2021-02-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51964038), 内蒙古自然科学基金项目(2020MS05048, 2020BS05029), 包头市科技计划项目(2019Z3004-5), 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY19129), 内蒙古自治区重大基础研究开放课题(0406091701)资助

作者简介: 武靖轩, 1994 年生, 内蒙古科技大学硕士研究生 e-mail: 727070275@qq.com

* 通讯作者 e-mail: yjslijie@126.com

究集中在药剂对重晶石浮选的机理分析,主要借助红外光谱图中峰值的位移、变化等情况来分析浮选过程中各种药剂在矿物表面的吸附情况,而对微波预处理对矿物浮选的影响机理未做进一步阐述。采用二阶导数光谱法对红外光谱进行分析计算,可以简单、快速、高效地定量分析待测物质。基于此,本文对浮选前重晶石矿进行微波预处理,通过微波作用重晶石前后红外光谱图的变化,采用拟合平滑光谱和二阶导数光谱法计算不同条件下的峰面积,并结合浮选实验结果,研究微波对油酸钠浮选重晶石的影响机理。

1 实验部分

1.1 原料与设备

原料为重晶石纯矿物:粒度 -0.074 mm 占95%,品位为96.19%,经XRF(日本岛津LABCENTERXRF-1800荧光光谱仪)检测,分析结果如表1所示。实验用捕收剂油酸钠(NaOL)、pH调整剂(NaOH、HCl)均为分析纯,实验用水为电阻率 $18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的去离子水。设备:XFGC_{II}-35型充气挂槽浮选机(吉林探矿机械厂);格兰仕(Galanz)G80W23CSP-Z型微波炉(输出功率:800 W,额定微波频率:2 450 MHz)。

1.2 方法

红外光谱检测:采用VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪(BURKER公司)检测重晶石样品微波预处理前后与药剂作用的红外光谱,以光谱纯的KBr作为载体,将样品与

KBr全部按1:150混合研磨至约小于 $2\text{ }\mu\text{m}$,进行KBr压片,红外检测波数为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 1 cm^{-1} ,扫描速度为 2.5 kHz 。

表 1 重晶石纯矿物的 XRF 分析结果, %

元素	BaO	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
含量	63.19	32.99	2.45	0.34	0.73	0.23	0.07

红外光谱分析:基于原红外光谱,采用平滑拟合光谱计算不同条件下的峰面积,利用高斯(Gaussian)正态函数分布各个子峰,对比分析微波作用前后峰值的变化情况,进而分析微波对浮选回收率的影响。具体计算方法:采用Origin峰值拟合分析,以光谱区间起点和终点连线为拟合基线,通过Levenberg-Marquardt优化算法,容差为 1×10^{-6} , $\text{COD}(R^2)>0.95$,最大迭代次数到拟合收敛,获得平滑拟合光谱和二阶导数光谱。

2 结果与讨论

2.1 微波预处理对重晶石浮选指标的影响

重晶石粉末样品在微波场中分别加热 $0\sim 60\text{ s}$,配成一定浓度的矿浆,用油酸钠为捕收剂进行浮选,不同捕收剂用量及pH值下的浮选结果如图1所示。

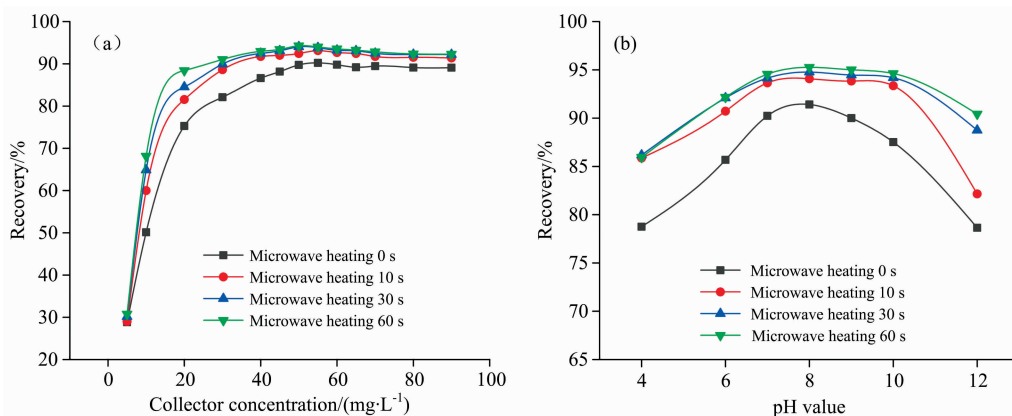


图 1 微波预处理对重晶石浮选回收率的影响

(a): 不同油酸钠用量下的浮选回收率; (b): 不同 pH 值下的浮选回收率

Fig. 1 Effect of microwave pretreatment on flotation recovery of barite

(a): Recovery rate under different dosages of sodium oleate; (b): Recovery rate under different pH values

由图1可知,重晶石未经微波预处理,在油酸钠用量为 $55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH值为8.0的条件下,浮选指标最佳,回收率为91.41%;对经微波作用后的重晶石进行浮选,浮选回收率均发生变化,随着微波处理时间的增加浮选指标逐渐提高,且在微波作用60 s时的回收率最高,达95.27%。捕收剂油酸钠在水溶液中以 $\text{RCOOH}_{(1)}$ 、 $\text{RCOOH}_{(aq)}$ 、 RCOOH^- (一聚物)、 $(\text{RCOOH})^{2-}$ (二聚物)、 $\text{RCOOH}\text{-RCOOH}^-$ (分子-离子缔合物)五种组分存在^[3],其中有捕收作用的是分子-

离子缔合物 $\text{RCOOH}\text{-RCOOH}^-$ ^[4],重晶石属于弱吸液矿物^[5],在微波作用下矿物颗粒界面产生应力 and 热膨胀,比表面积提高^[6],从而使重晶石表面的 BaSO_4 分子充分暴露于捕收剂溶液中,更好地使油酸钠与重晶石吸附,从而提高浮选回收率。

2.2 未经微波预处理重晶石与油酸钠作用的红外光谱对比

在油酸钠用量为 $55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH值为8.0时进行浮选,重晶石、油酸钠及油酸钠作用于重晶石的红外光谱如图

2 所示。其中,重晶石的红外光谱(图 2 中曲线 a)中,波数在 3 442 cm^{-1} 处是—OH 的伸缩振动峰,1 620 cm^{-1} 处为—COO—的反对称伸缩振动峰^[7],1 181,1 122 和 1 086 cm^{-1} 处有强的吸收带,为 SO_4^{2-} 的非对称伸缩振动峰,是三重简并分裂的结果,982 cm^{-1} 处是 SO_4^{2-} 的对称伸缩振动峰,635 和 610 cm^{-1} 处是 SO_4^{2-} 的弯曲振动峰,是简并分裂的结果,470 cm^{-1} 处是 SO_4^{2-} 的弯曲振动峰^[8]。

油酸钠的红外光谱(图 2 中曲线 b)中,波数为 3 008 cm^{-1} 处为—CH₂—的对称伸缩振动峰^[9],2 958 cm^{-1} 处为—CH₃的 C—H 键的反对称伸缩振动峰^[8],2 922 和 2 852 cm^{-1} 处分别为—CH₂—的 C—H 键的反对称伸缩对称振动峰和对称伸缩振动峰^[10],1 709 cm^{-1} 处为脂肪族二缩合 C=O 的伸缩振动峰^[11],1 562 cm^{-1} 处为—COO—的反对称伸缩振动峰^[7],1 462 cm^{-1} 处为—CH₂—的变角振动峰,1 428 cm^{-1} 处为—COO—的对称伸缩振动峰,1 424 cm^{-1} 处为—COO—的对称伸缩振动峰,1 278 cm^{-1} 处为羧基的 C—OH 的伸缩振动峰^[8],923 cm^{-1} 处为羧基 O—H 变曲振动吸收峰,722 cm^{-1} 处为—(CH₂)_n—的面内摇摆吸收峰,698 cm^{-1} 处为 =C—H 面弯曲振动峰^[8],537 cm^{-1} 处为—COO—的面内摇摆振动峰。油酸钠作用于重晶石的红外光谱见图 2 中曲线 c,与图 2 中曲线 b 对比,发现 3 004 cm^{-1} 处—CH₂—的对称伸缩振动峰红移了 4 cm^{-1} ,2 953 cm^{-1} 处—CH₃的 C—H 键的反对称伸缩振动峰红移了 5 cm^{-1} ,而与图 2 中曲线 a 对比,发现在 1119 cm^{-1} 处为 SO_4^{2-} 的非对称伸缩振动峰红移了 3 cm^{-1} ,1 077 cm^{-1} 处为 SO_4^{2-} 的非对称伸缩振动峰红移了 9 cm^{-1} ,说明油酸钠在重晶石表面发生化学吸附。

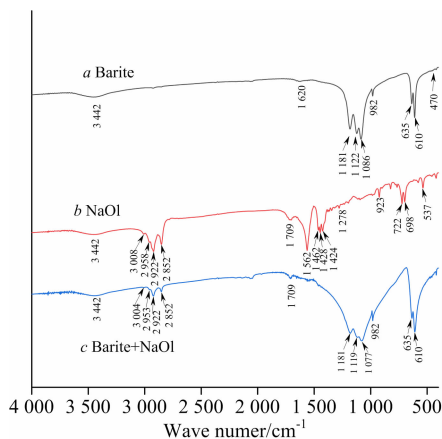


图 2 重晶石与油酸钠作用前后的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of barite before and after interaction with sodium oleate

2.3 微波预处理后的重晶石与油酸钠作用的红外光谱分析

通过改变微波加热时间,并对比微波预处理前后的红外光谱,如图 3 所示。图 3 中曲线 a, b, c, d 分别为重晶石经微波预处理 0, 10, 30 和 60 s 后,与油酸钠作用的红外光谱图。对比发现:随着微波时间的增加,在波数为 2 853, 2 923, 2 958, 1 181, 1 122, 1 086, 982, 635 和 610 cm^{-1} 处

的吸收峰峰高均明显增加,但并未发生吸收峰移动,说明微波作用于重晶石后,并没有发生新的化学反应或新的化学吸附,仅加强油酸钠吸附层的致密性,增加吸附量。

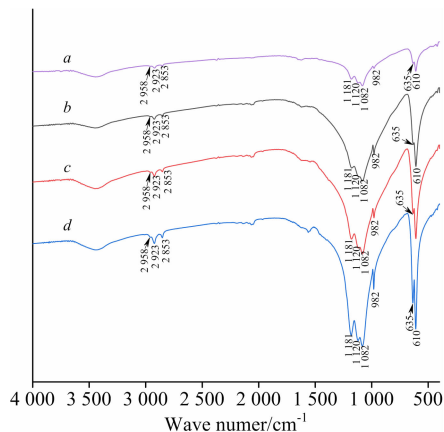


图 3 不同微波加热时间下重晶石与油酸钠作用的红外光谱
a: 0 s; b: 10 s; c: 30 s; d: 60 s

Fig. 3 Infrared spectra of the interactions between barite and sodium oleate under different microwave heating time

a: 0 s; b: 10 s; c: 30 s; d: 60 s

为了进一步说明问题,将红外光谱原谱分为四个波段: I 波段(3 000~2 800 cm^{-1})、II 波段(1 200~1 050 cm^{-1})、III 波段(1 000~970 cm^{-1})和 IV 波段(650~600 cm^{-1}),每个波段对应的吸收峰分别为:(2 958, 2 923, 2 853 cm^{-1}), (1 181, 1 122, 1 086 cm^{-1}), (982 cm^{-1})和 (635 和 610 cm^{-1}),共 9 个吸收峰,每个波段均按一定比例放大,其高分辨谱如图 4 的(a), (b), (c), (d)所示。其中图 4 中的 a, b, c, d 曲线分别对应重晶石微波预处理 0, 10, 30 和 60 s 后再与油酸钠作用的高分辨红外谱,可以明显的看到在 9 个吸收峰处的峰高和峰面积随微波预处理时间的延长逐渐加强。

对红外高分辨光谱采用 Origin 峰值拟合分析,获得拟合平滑光谱和二阶导数光谱。高阶导数光谱比低阶导数光谱的分辨能力要强,但是高阶导数光谱会将实验中的误差随着阶数的增大而放大。结合导数光谱曲线可知:一阶导数光谱能够显示出原光谱中的吸收峰和肩峰范围,二阶导数光谱能够找出原光谱中吸收峰和肩峰的具体位置。由于本次实验高分辨谱中峰形比较单一,基线较好查找,以及在相同条件下,采用峰面积进行分析往往比采用峰高、半高宽进行分析更加准确^[8],所以采用计算原光谱峰面积的方法进行分析,由二阶导数光谱确定光谱的准确峰位。微波预处理前后的拟合平滑光谱计算对应峰面积增加的百分比,以红外光谱定量分析的角度揭示微波预处理对重晶石浮选过程化学吸附的影响机制。

当重晶石不经微波预处理时,在四个波段的 9 个吸收峰处的拟合平滑光谱与二阶导数光谱如图 5 所示。图 5 中, (a₁)和(a₂)、(b₁)和(b₂)、(c₁)和(c₂)、(d₁)和(d₂)分别为 I, II, III 和 IV 波段处的拟合平滑光谱(红色线)和二阶导数光谱,分别进行拟合计算,结果如表 2 所示。

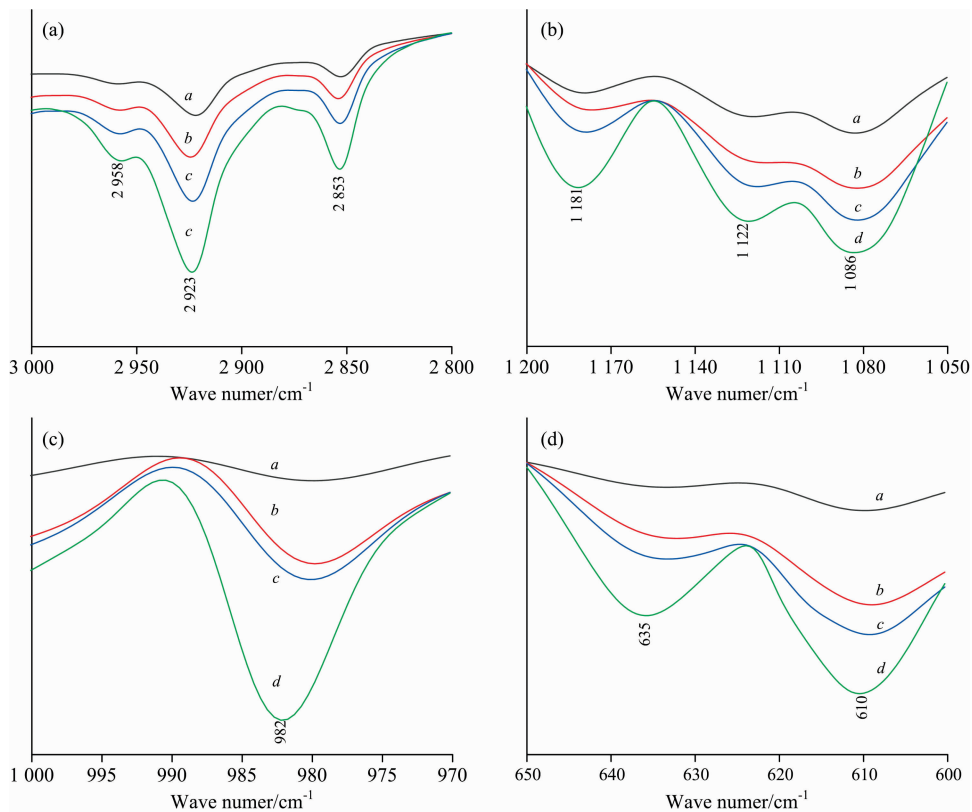


图 4 微波预处理前后重晶石浮选的高分辨谱

(a): 3 000~2 800 cm^{-1} ; (b): 1 200~1 050 cm^{-1} ; (c): 1 000~970 cm^{-1} ; (d): 650~600 cm^{-1}

Fig. 4 High resolution spectra of barite flotation before and after microwave pretreatment

(a): 3 000~2 800 cm^{-1} ; (b): 1 200~1 050 cm^{-1} ; (c): 1 000~970 cm^{-1} ; (d): 650~600 cm^{-1}

表 2 重晶石微波加热 0 s 后的拟合结果

Table 2 Fitting results of barite treated by microwave heating for 0 second

序号	峰位/ cm^{-1}	峰高	半高宽/ cm^{-1}	峰面积
1	2 958	0.007 8	36.449 2	0.304 1
2	2 923	0.015 5	36.996 5	0.609 9
3	2 853	0.004 5	24.814 8	0.118 4
4	1 086	0.050 8	32.813 1	1.752 6
5	1 122	0.039 5	37.829 9	1.589 2
6	1 181	0.024 7	27.459 7	0.701 1
7	982	0.011 3	10.493 3	0.125 6
8	610	0.041 8	12.449 0	0.542 8
9	635	0.026 5	14.760 7	0.413 6

当重晶石微波预处理 10 s 时,在四个波段的 9 个吸收峰处的拟合平滑光谱和二阶导数光谱如图 6 所示。图 6 中, (a_3)和(a_4)、(b_3)和(b_4)、(c_3)和(c_4)、(d_3)和(d_4)分别为对应四个波段的拟合平滑光谱(红色线)和二阶导数光谱。其拟合平滑光谱计算结果如表 3 所示。

对比分析重晶石微波加热 0 和 10 s 时波数在 I 波段(3 个峰面积)、II 波段(3 个峰面积)、III 波段(1 个峰面积)和 IV 波段(2 个峰面积),发现随着微波预处理时间的增加,9 个吸收峰所对应的峰面积均增加,且重晶石矿微波加热 10 s 后

比未经微波预处理时的峰面积分别增加了 34.10%, 45.63%, 11.06%, 29.06%, 86.98%, 53.66%, 209.79%, 156.26% 和 204.86%。

表 3 重晶石微波加热 10 s 后的拟合结果

Table 3 Fitting results of barite treated by microwave heating for 10 seconds

序号	峰位/ cm^{-1}	峰高	半高宽/ cm^{-1}	峰面积
1	2 958	0.011 5	33.392 5	0.407 8
2	2 923	0.022 5	37.083 1	0.888 2
3	2 853	0.006 1	20.510 7	0.131 5
4	1 086	0.065 8	32.877 6	2.261 9
5	1 122	0.060 4	46.205 4	2.971 5
6	1 181	0.035 3	29.661 7	1.077 3
7	982	0.040 5	9.177 7	0.389 1
8	610	0.097 2	13.858 9	1.391 0
9	635	0.074 1	16.186 4	1.260 9

当重晶石微波预处理 30 s 时,在四个波段的 9 个吸收峰处的拟合平滑光谱和二阶导数光谱如图 7 所示。图 7 中, (a_5)和(a_6)、(b_5)和(b_6)、(c_5)和(c_6)、(d_5)和(d_6)分别为对应四个波段的拟合平滑光谱(红色线)和二阶导数光谱。其拟合平滑光谱计算结果如表 4 所示。

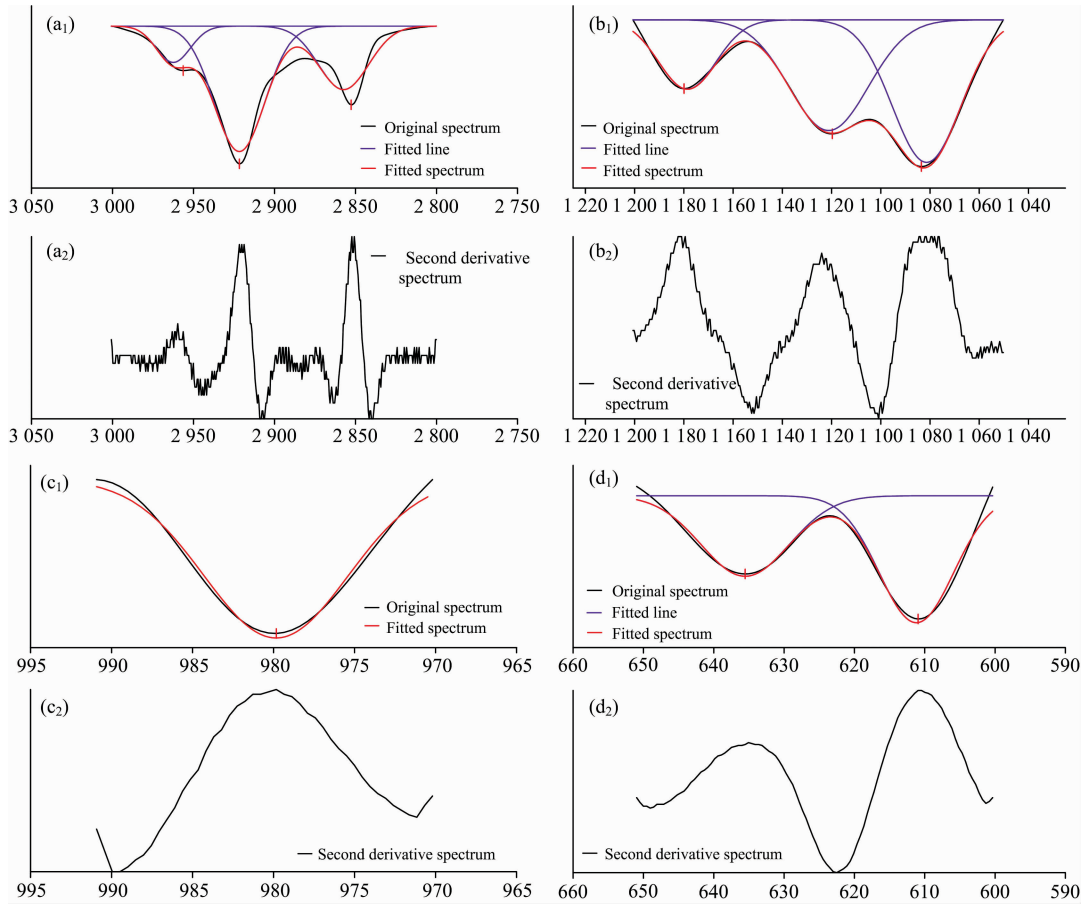
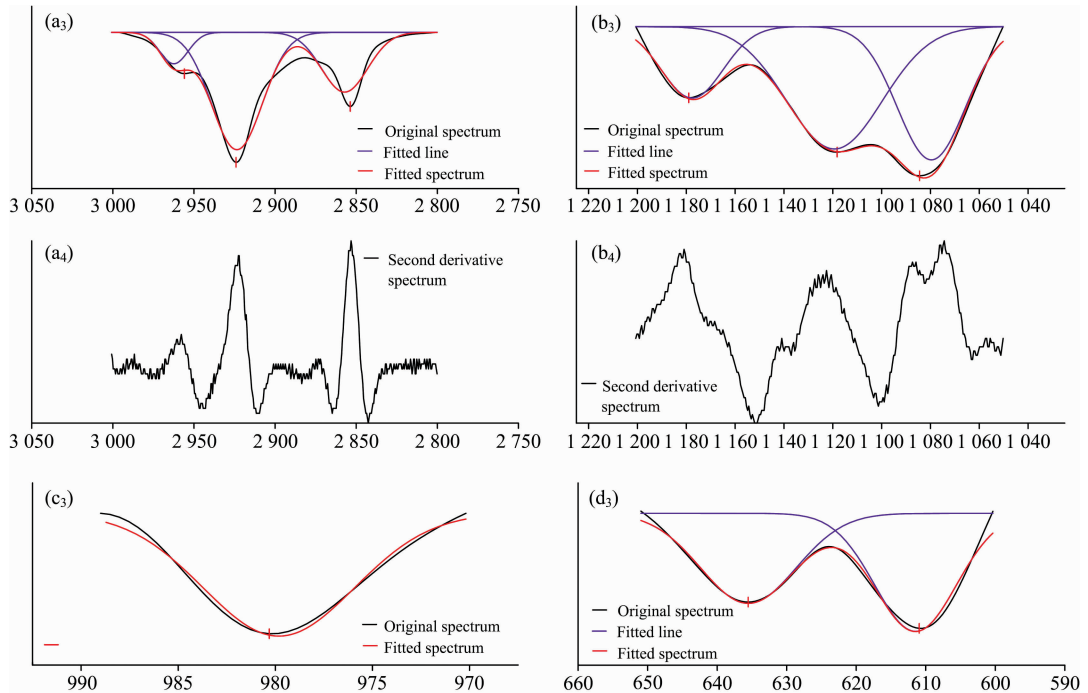


图 5 重晶石微波加热 0 s 的拟合平滑光谱和二阶导数光谱

(a): $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$; (b): $1\ 200\sim 1\ 050\text{ cm}^{-1}$; (c): $1\ 000\sim 970\text{ cm}^{-1}$; (d): $650\sim 600\text{ cm}^{-1}$

Fig. 5 Fitted smoothed and second derivative spectra of barite treated by microwave heating for 0 second

(a): $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$; (b): $1\ 200\sim 1\ 050\text{ cm}^{-1}$; (c): $1\ 000\sim 970\text{ cm}^{-1}$; (d): $650\sim 600\text{ cm}^{-1}$



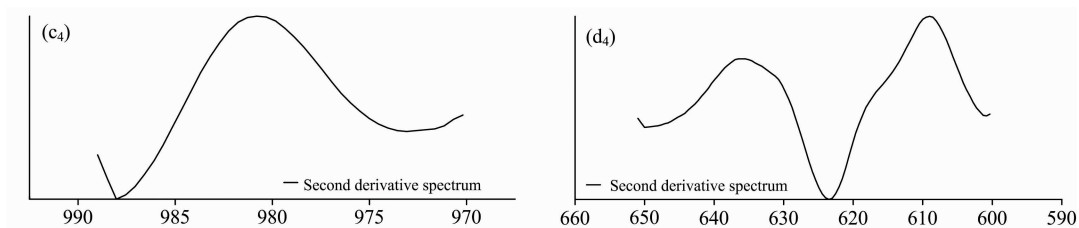


图 6 重晶石微波加热 10 s 的拟合平滑光谱和二阶导数光谱

(a): $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$; (b): $1\ 200\sim 1\ 050\ \text{cm}^{-1}$; (c): $1\ 000\sim 970\ \text{cm}^{-1}$; (d): $650\sim 600\ \text{cm}^{-1}$

Fig. 6 Fitted smoothed and second derivative spectra of barite treated by microwave heating for 10 seconds

(a): $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$; (b): $1\ 200\sim 1\ 050\ \text{cm}^{-1}$; (c): $1\ 000\sim 970\ \text{cm}^{-1}$; (d): $650\sim 600\ \text{cm}^{-1}$

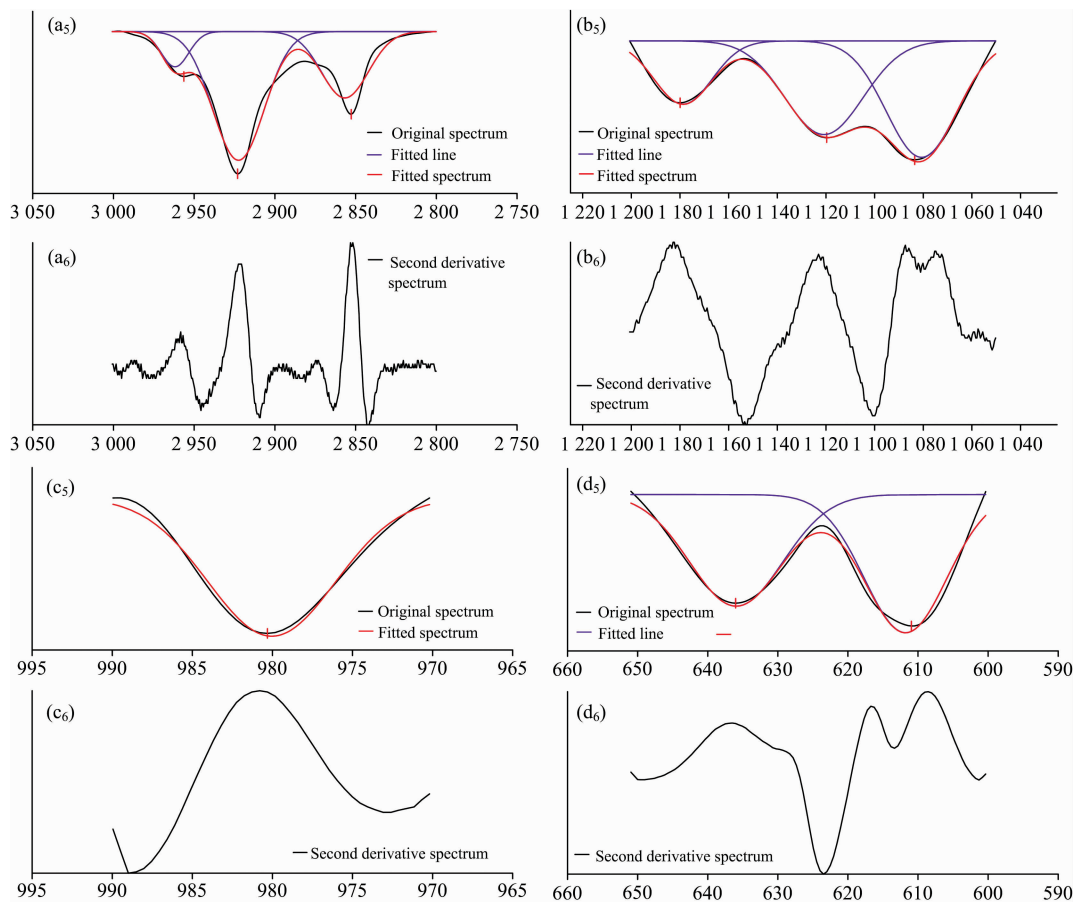


图 7 重晶石微波加热 30 s 的拟合平滑光谱和二阶导数光谱

(a): $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$; (b): $1\ 200\sim 1\ 050\ \text{cm}^{-1}$; (c): $1\ 000\sim 970\ \text{cm}^{-1}$; (d): $650\sim 600\ \text{cm}^{-1}$

Fig. 7 Fitted smoothed and second derivative spectra of barite treated by microwave heating for 30 seconds

(a): $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$; (b): $1\ 200\sim 1\ 050\ \text{cm}^{-1}$; (c): $1\ 000\sim 970\ \text{cm}^{-1}$; (d): $650\sim 600\ \text{cm}^{-1}$

同理,对比分析重晶石微波预处理 10 和 30 s 时波数在 I 波段(3 个峰面积)、II 波段(3 个峰面积)、III 波段(1 个峰面积)和 IV 波段(2 个峰面积),发现随着微波预处理时间的增加,9 个吸收峰所对应的峰面积均增加,且重晶石矿微波处理 30 s 后比微波处理 10 s 时的峰面积分别增加了 46.69%, 42.38%, 41.67%, 51.28%, 4.23%, 39.25%, 15.21%,

36.89% 和 39.36%。

当重晶石微波预处理 60 s 时,在四个波段的 9 个吸收峰处的拟合平滑光谱和二阶导数光谱如图 8 所示。图 8 中, (a_7) 和 (a_8) 、 (b_7) 和 (b_8) 、 (c_7) 和 (c_8) 、 (d_7) 和 (d_8) 分别为对应四个波段的拟合平滑光谱(红色线)和二阶导数光谱。其拟合平滑光谱计算结果如表 5 所示。

表 4 重晶石微波加热 30 s 后的拟合结果

Table 4 Fitting results of barite treated by microwave heating for 30 seconds

序号	峰位/cm ⁻¹	峰高	半高宽/cm ⁻¹	峰面积
1	2 958	0.016 4	34.281 9	0.598 2
2	2 923	0.031 8	37.362 1	1.264 6
3	2 853	0.008 7	20.130 9	0.186 3
4	1 086	0.095 7	34.205 8	3.421 8
5	1 122	0.076 9	37.800 8	3.097 3
6	1 181	0.052 1	28.010 4	1.500 1
7	982	0.045 5	9.387 7	0.448 3
8	610	0.132 5	13.865 2	1.904 1
9	635	0.107 0	15.611 1	1.757 2

表 5 重晶石微波加热 60 s 后的拟合结果

Table 5 Fitting results of barite treated by microwave heating for 60 seconds

序号	峰位/cm ⁻¹	峰高	半高宽/cm ⁻¹	峰面积
1	2 958	0.014 1	20.693 6	0.309 7
2	2 923	0.051 5	39.970 2	2.190 3
3	2 853	0.028 3	33.825 5	1.019 6
4	1 086	0.151 7	37.364 2	5.883 9
5	1 122	0.111 3	32.943 5	3.903 2
6	1 181	0.081 4	24.938 4	2.092 8
7	982	0.104 2	8.499 8	0.930 9
8	610	0.249 1	13.654 1	3.526 4
9	635	0.220 7	15.076 3	3.494 8

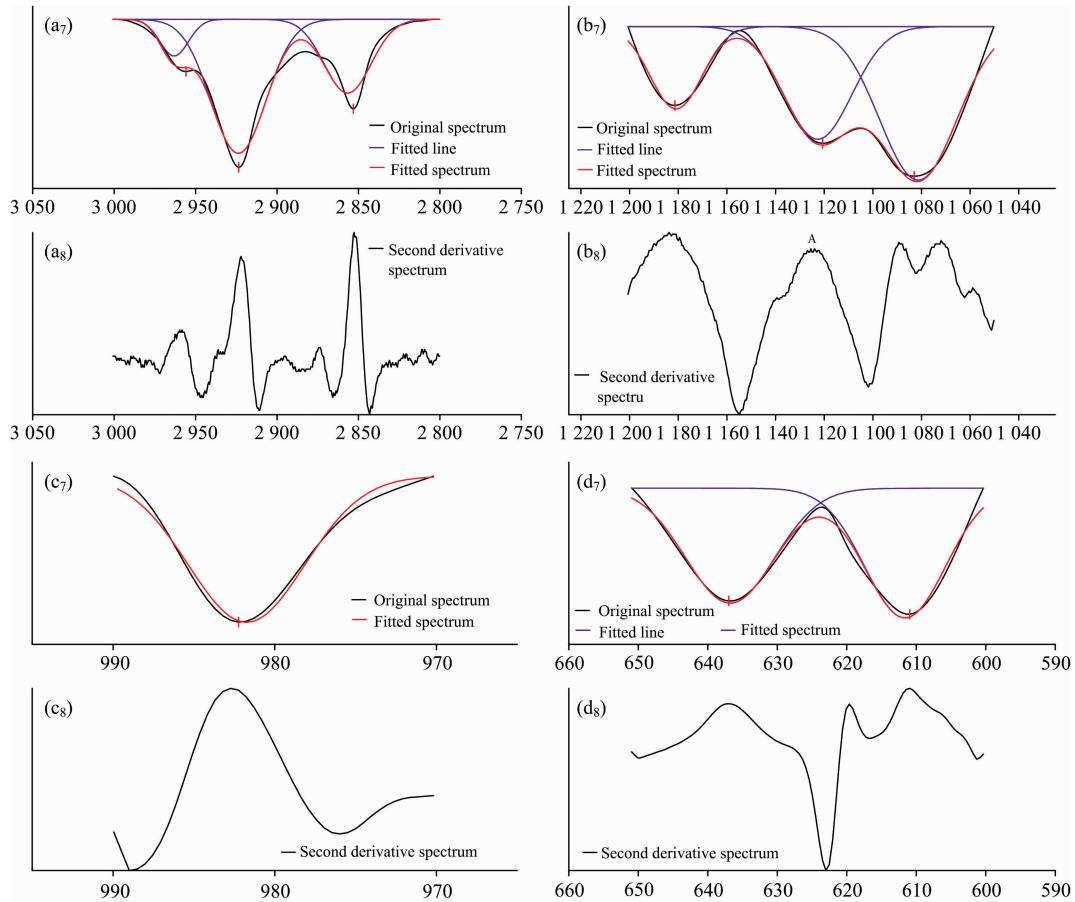


图 8 重晶石微波加热 60 s 的拟合平滑光谱和二阶导数光谱

(a): 3 000~2 800 cm⁻¹; (b): 1 200~1 050 cm⁻¹; (c): 1 000~970 cm⁻¹; (d): 650~600 cm⁻¹

Fig. 8 Fitted smoothed and second derivative spectra of barite treated by microwave heating for 60 seconds

(a): 3 000~2 800 cm⁻¹; (b): 1 200~1 050 cm⁻¹; (c): 1 000~970 cm⁻¹; (d): 650~600 cm⁻¹

通过对比重晶石微波处理 30 和 60 s 时波数在 I 波段(3 个峰面积)、II 波段(3 个峰面积)、III 波段(1 个峰面积)和 IV 波段(2 个峰面积),发现随着微波预处理时间的增加,9 个吸收峰所对应的峰面积均增加,且重晶石矿微波处理 60 s 后比微波处理 30 s 时的峰面积分别增加了 48.23%, 73.20%, 447.29%, 71.95%, 8.41%, 39.51%, 107.65%, 85.20%

和 98.88%。

汇总微波处理 0, 10, 30 和 60 s 时在 I 波段—IV 波段的峰面积,发现微波重晶石矿 60 s 后比未微波作用时的峰面积分别增加了 1.84%, 259.12%, 761.15%, 235.72%, 145.61%, 198.50%, 641.16%, 549.67% 和 744.97%。即:微波预处理重晶石矿 60 s 后其峰面积增加最为明显,这样从

峰面积增加的百分比, 定量地确定微波预处理后, 油酸钠在重晶石表面的吸附程度。根据郎伯-比尔定律^[8]

$$A(\nu) = \lg \frac{1}{T(\nu)} = a(\nu)bc$$

式中, ν 为任一波数; $A(\nu)$ 和 $T(\nu)$ 分别表示在任一波数(ν)处的吸光度和透射率; $a(\nu)$ 表示在波数(ν)处的吸光度系数; b 表示光程长(样品厚度); c 表示样品浓度, 可知: 当一束光通过待测样品时, 任一波长光的吸收强度(吸光度)与样品中各组分的浓度成正比, 与光程长(样品厚度)成正比^[8]。由于在测试过程中各条件下的测试环境保持一致, 故在相同波数下的吸光度系数和样品厚度均一致, 即 $a(\nu)$ 和 b 一致, 待测样品的浓度 c 与任一波数(ν)处的吸光度(吸收强度)成正比, 吸光度越强, 具有捕收作用的 RCOOH-RCOOH^- (分子-离子缔合物)浓度越大, 即: 吸附于重晶石表面的油酸钠量越大, 结合微波预处理重晶石后的浮选结果, 可以得出: 微波强化了捕收剂油酸钠与重晶石矿之间的化学吸附, 使得重晶石回收率提高。

3 结 论

(1) 浮选试验结果表明, 未经微波预处理的重晶石, 在油酸钠用量为 $55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 8.0 的条件下, 浮选回收率最高, 为 91.41%; 而浮选前经微波预处理后的重晶石随着微波预处理时间的增加浮选回收率逐渐提高, 且在微波作用 60 s 时的回收率最高, 达 95.27%, 表明微波预处理可

以提高重晶石浮选指标。

(2) 由红外光谱分析可知, 重晶石未经微波预处理直接浮选, 与油酸钠作用, 在波数为 $3\ 004 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰、 $2\ 953 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 键的反对称伸缩振动峰、 $1\ 119 \text{ cm}^{-1}$ 处 SO_4^{2-} 的非对称伸缩振动峰、 $1\ 077 \text{ cm}^{-1}$ 处 SO_4^{2-} 的非对称伸缩振动峰处均发生了红移, 说明油酸钠在重晶石表面发生了化学吸附; 而经微波预处理后的重晶石浮选时, 在波数为 $2\ 853 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_2-$ 的 C—H 键对称伸缩振动峰、 $2\ 923 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_2-$ 的 C—H 键反对称伸缩振动峰、 $2\ 958 \text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 键反对称伸缩振动峰、在 $1\ 181$, $1\ 122$ 和 $1\ 086 \text{ cm}^{-1}$ 处 SO_4^{2-} 的非对称伸缩振动峰、 982 cm^{-1} 处 SO_4^{2-} 的对称伸缩振动峰、 635 和 610 cm^{-1} 处 SO_4^{2-} 弯曲振动峰, 其吸收峰峰强均明显增加, 且随着微波作用时间的增加, 其峰强逐渐增加, 微波作用 60 s 时其峰强增加最明显。

(3) 对微波作用后的红外光谱图进行拟合平滑和二阶求导, 计算发现: 微波作用后在四个波段中的 9 个吸收峰处的峰面积均有不同程度的增加, 且在微波作用 60 s 时峰面积分别增加了 1.84%, 259.12%, 761.15%, 235.72%, 145.61%, 198.50%, 641.16%, 549.67% 和 744.97%。对比微波作用前后的浮选结果, 表明微波预处理并未诱发重晶石表面发生化学反应, 但强化了捕收剂油酸钠与重晶石矿之间的化学吸附, 使油酸钠与重晶石表面的化学吸附更加致密, 吸附量增加, 因此重晶石回收率增加, 浮选指标提高。

References

- [1] LI Chuan-chang, ZHANG Wen-ru, TANG Ai-dong(李传常, 张文睿, 唐爱东). Study on Occurrence of Barite of Ore Tailing(尾矿中重晶石赋存状态的研究). 6th Annual Conference of Chinese Society of Particuology cum Symposium on Particle Technology across Taiwan Straits(中国颗粒学会第六届学术年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会), 2008. 225.
- [2] Kingman S W, Jackson K, Bradshaw S M. Powder Technology, 2004, 146 (3): 176.
- [3] WANG Dian-zuo, HU Yue-hua(王淀佐, 胡岳华). Solution Chemistry of Flotation(浮选溶液化学). Changsha: Hunan Science and Technology Press(长沙: 湖南科学技术出版社), 1988. 1.
- [4] MENG Qing-you, YUAN Zhi-tao, MA Long-qiu, et al(孟庆有, 袁致涛, 马龙秋, 等). Journal of Northeastern University • Natural Science Edition(东北大学学报 • 自然科学版), 2018, 39(4): 599.
- [5] Znamenackova I, Lovas M, Hredzak S, et al. An Application of Microwave Heating in Treatment of Selected Minerals Geo Conference on Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining, Sgem 2014, Vol. III, 2014, 965.
- [6] da Silva G R, Waters K E. Advanced Powder Technology, 2018, 29: 3049.
- [7] ZHANG Bo, LI Jie, ZHANG Xue-feng, et al(张波, 李解, 张雪峰, 等). Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属), 2016, 40(9): 963.
- [8] WENG Shi-fu, XU Yi-zhuang(翁诗甫, 徐怡庄). Fourier Transform Infrared Spectrum Analysis(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.
- [9] QI Zong, SUN Chuan-yao(祁宗, 孙传尧). Journal of China University of Mining & Technology(中国矿业大学学报), 2013, 42(3): 461.
- [10] Zheng R J, Ren Z J, Gao H M, et al. Minerals, 2018, 8(2): 57.
- [11] XU Peng-yun, LI Jing, CHEN Zhou, et al(许鹏云, 李晶, 陈洲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(8): 2389.

Influence Mechanism of Microwave on Barite Flotation Based on Infrared Fitting Spectrum Analysis

WU Jing-xuan, LI Jie*, LIN Jia-wei, YI Shi-wen, LI Min, SU Wen-rou

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

Abstract At present, methods of separating from low-grade barite ore are usually adopted to improve the grade of barite in flotation by using new flotation reagents, and the recovery of flotation can be improved by microwave pretreatment of the mineral before flotation, but the mechanism of microwave on flotation reagents and minerals are not yet known. In recent years, microwave heating technology has been used in mineral processing, metallurgy and material preparation and so on, with the advantage of fast reaction speed and high product index. In this paper, sodium oleate was used as a collector in the flotation tests of the pure barite mineral after microwave pretreatment, and the infrared spectrum detection was carried out for the barite flotation samples under different microwave heating times. The effect mechanism of microwave on barite flotation was discussed by the infrared spectral analysis of fitting smooth spectrum and second derivative spectrum. The flotation test results showed that the barite without microwave pretreatment had the best flotation index and recovery of 91.41% under the conditions of sodium oleate dosage of $55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and pH value of 8.0. In contrast, the flotation index of barite treated with microwave increased gradually with the increase of microwave treatment time, and the recovery rate of barite treated with microwave in the 60 s was the highest, reaching 95.27%. Infrared spectrum analysis based on flotation test showed that in the flotation of barite without microwave pretreatment interacted with sodium oleate, the red shift of $-\text{CH}_2-$ symmetric stretching vibration peak at wavenumber $3\,004 \text{ cm}^{-1}$, $-\text{CH}_3$ antisymmetric stretching vibration peak at wavenumber $2\,953 \text{ cm}^{-1}$, SO_4^{2-} asymmetric stretching vibration peak at wavenumber $1\,119$ and $1\,077 \text{ cm}^{-1}$ were all found, indicating chemical adsorption of sodium oleate on the surface of barite was happened; By contrast, in the flotation of barite after microwave pretreatment interacted with sodium oleate, the red shift of $-\text{CH}_2-$ symmetric stretching vibration peak at wavenumber $2\,853 \text{ cm}^{-1}$, $-\text{CH}_2-$ symmetric stretching vibration peak at wavenumber $2\,923 \text{ cm}^{-1}$, $-\text{CH}_3$ antisymmetric stretching vibration peak at wavenumber $2\,958 \text{ cm}^{-1}$, SO_4^{2-} asymmetric stretching vibration peak at wavenumber $1\,181$, $1\,122$ and $1\,086 \text{ cm}^{-1}$, SO_4^{2-} symmetric stretching vibration peak at wavenumber 982 cm^{-1} , SO_4^{2-} bending vibration peak at wavenumber 635 and 610 cm^{-1} were not found, but the peak strength increased significantly with the microwave heating time, and the peak strength increased most significantly with the microwave heating time of 60 s. The fitting smoothing spectrum and the second derivative spectrum calculations of the infrared spectrum after microwave pretreatment showed that the peak area at wavenumber $2\,958$, $2\,923$, $2\,853$, $1\,181$, $1\,122$, $1\,086$, 982 , 635 and 610 cm^{-1} increased to different degrees, and under microwave heating 60 s, the peak area respectively increased by 1.84%, 259.12%, 761.15%, 235.72%, 145.61%, 198.50%, 641.16%, 549.67% and 744.97%. It indicates that microwave pretreatment does not induce a chemical reaction on the barite surface, but strengthens the chemical adsorption between sodium oleate collector and barite ore, make the chemical adsorption on the barite surface denser, and the adsorption quantity increased, so the barite recovery increases and the flotation index improves.

Keywords FTIR; Microwave; Barite; Fit smooth spectrum; Second derivative spectrum

(Received Oct. 7, 2020; accepted Feb. 19, 2021)

* Corresponding author