

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2025.20230319

月桂酰基谷氨酸钠在菱锌矿表面的吸附机理

刘文刚¹, 丁盛院¹, 刘文宝¹, 赵亮²

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 辽宁工程技术大学 矿业学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 随着易分选硫化锌矿日益消耗, 氧化锌矿的开发显得尤为重要. 以月桂酰基谷氨酸钠(SLG)为捕收剂, 系统研究了其对菱锌矿的浮选行为及吸附机理, 为氧化锌矿石高效浮选捕收剂的开发提供参考. 浮选试验结果表明, 与月桂酸钠(SL)相比, SLG对菱锌矿具有更好的捕收能力, 在pH为弱碱性、SLG用量为80 mg/L时, 菱锌矿回收率可达94.8%. 通过接触角、Zeta电位、红外光谱测试分析结果表明, 捕收剂SLG与菱锌矿表面主要发生了化学吸附, 由XPS检测分析推断主要是SLG分子酰胺基团中C=O与矿物表面位点发生了键合作用.

关键词: 月桂酰基谷氨酸钠(SLG); 菱锌矿; 吸附机理; 捕收剂; 浮选

中图分类号: TD 923 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2025)05-0153-06

Adsorption Mechanism of Smithsonite Surfaces by Sodium Lauryl Glutamate

LIU Wen-gang¹, DING Sheng-yuan¹, LIU Wen-bao¹, ZHAO Liang²

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China. Corresponding author: LIU Wen-gang, E-mail: liuwengang@mail.neu.edu.cn)

Abstract: With the increasing depletion of easily sortable zinc sulphide ores, it is significant important to develop zinc oxide ores. The flotation behavior and adsorption mechanism of smithsonite was systematically investigated using sodium lauryl glutamate (SLG) as a collector to provide a reference for the development of high-efficiency flotation collectors for zinc oxide ores. The flotation test results show that SLG has a better ability to collect smithsonite compared with sodium laurate (SL), with a flotation recovery of smithsonite reaching to 94.8% at a weakly alkaline pH and collector concentration of 80 mg/L. The findings from contact angle, Zeta potential and FT-IR analysis demonstrate that the primary chemical adsorption between SLG and smithsonite surfaces, as evidenced by XPS analysis, is predominantly attributable to the bonding between C=O in amide group of the SLG molecule and the mineral surface sites.

Key words: sodium lauryl glutamate (SLG); smithsonite; adsorption mechanism; collector; flotation

在有色金属领域, 锌的需求量仅次于铜和铝, 是不可或缺的基础性金属材料, 且全球锌资源储量较为丰富. 根据中国地质调查局全球矿产资源战略研究中心^[1]及美国地质调查局等权威机构发布的报告显示, 全球锌资源总量约为19亿t, 锌储量达2.5亿t. 随着社会经济的高速发展, 工业领域对铅锌资源的消耗量不断攀升. 当前, 高品

位硫化锌矿资源逐渐枯竭, 全球氧化锌矿储量虽占锌矿资源总量的23%左右, 其开发利用水平却长期处于相对滞后状态^[2].

氧化锌矿石通常是硫化锌矿石氧化产物, 可作为潜在的提锌资源^[3]. 目前, 浮选法是回收氧化锌矿石的主要方法, 包括硫化-胺盐浮选法、加温-硫化-黄药浮选法、脂肪酸直接浮选法等. 然

收稿日期: 2023-11-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52274254).

作者简介: 刘文刚(1981—), 男, 山东潍坊人, 东北大学教授.

而,上述工艺均存在各自的优势与局限性。

在硫化-黄药浮选法中,硫化钠的用量需要严格把控,且该方法对锌的硅酸盐类矿物的回收效果欠佳.硫化-胺盐浮选法易受矿泥和可溶性盐类矿物影响,从而降低选择性.在氧化锌矿石的浮选过程中,使用脂肪酸类捕收剂时,其对目标矿物的选择性相对较弱.此外,由于该类药剂对含钙脉石矿物具有较强亲和力,导致浮选泡沫中易夹带方解石、白云石等脉石矿物,显著影响精矿品质.因此,开发新型高效的氧化锌矿捕收剂是提高锌资源综合回收效益的迫切需求.

氨基酸表面活性剂是一种性能温和且低毒的新型表面活性剂,它具有良好的生物降解性和配伍性,同时还具备较强的抗菌性^[4],这种表面活性剂巧妙地结合了胺和脂肪酸的优点,使其在化学反应中展现出多样性.它不仅可以与酸发生反应生成盐,还能与碱反应生成皂,是绿色化学领域的重要研究方向^[5].目前,选矿研究者对氨基酸型捕收剂在氧化锌矿浮选方面开展了诸多研究,并取得了一定进展.Zhao等^[6]根据多键合配位体键价原则,设计了2种新型捕收剂,即N-月桂酰肌氨酸钠和辛基氨基二乙酸二钠.研究表明,它们对菱锌矿均展现出极强的捕收能力.Cao等^[7]采用N-十六烷基甘氨酸(C6Gly)对菱锌矿和方解石的浮选性能进行了研究,在矿浆pH为10,用量为 3×10^{-4} mol/L条件下,菱锌矿回收率达到85%,而方解石回收率低于30%,实现了菱锌矿和方解石的浮选分离.

为进一步探索氨基酸类表面活性剂在氧化锌矿石浮选中的应用可行性,本文以月桂酰基谷氨酸钠(SLG)为捕收剂,考察了其对菱锌矿的捕收性能,并通过接触角、红外光谱、动电位及XPS检测,揭示了其与矿物表面的作用机理.

1 试验原料

1.1 试验原料

试验所用菱锌矿矿样产自云南某矿山.将矿石用铁锤敲碎,并手工挑选以确保菱锌矿的纯度.随后,使用行星磨机对挑选后的菱锌矿进行磨碎处理.磨矿产物经筛分,取-100+38 μm 粒级产品作为试验样品,并将-5 μm 样品留存,用于后续的检测分析.菱锌矿样品的X射线衍射分析结果(图1)与标准卡片对比显示,其纯度符合试验要求.

研究中所用捕收剂为SLG和SL,均为化学

纯试剂;调整剂碳酸钠为分析纯试剂.上述试剂均用去离子水配置成质量分数为5%的溶液后使用.

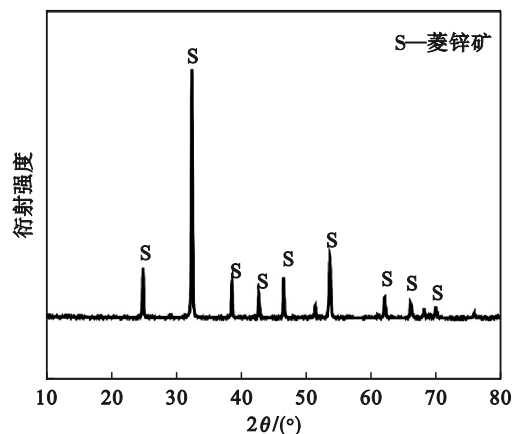


图1 菱锌矿的X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of smithsonite

2 试验方法

2.1 浮选试验

浮选试验所用设备为XFGII 5-35型挂槽式浮选机,其主轴转速设定为1 920 r/min.浮选试验中,每次称取2.0 g矿样置于30 mL浮选槽内,并加入适量蒸馏水,调浆3 min后添加碳酸钠溶液调节矿浆pH并搅拌1 min;随后加入捕收剂,作用3 min后浮选3 min.

2.2 接触角测定

将切割好的块状菱锌矿置于装有50 mL蒸馏水的烧杯中,加入SLG溶液.静置40 min后取出,并使其自然晾干.接触角测量采用座滴法,借助摄像机记录液滴接触样品表面的过程,经软件处理后,可得到样品表面接触角.

2.3 红外光谱

称取1.0 g粒度为-5 μm 样品与30 mL SLG溶液在烧杯中混合.将烧杯置于磁力搅拌器上,连续搅拌30 min后,使其自然沉降并进行固液分离,对得到的滤渣依次进行洗涤和真空干燥.将制得的样品与溴化钾按1:100的质量比混合均匀,并置于玛瑙研钵中充分研磨,然后将混合物移至压片机上压片成型,并在红外光谱检测仪中进行检测.

2.4 Zeta 电位

精确称取30.0 mg样品,将其与50 mL KCl溶液混合后转移至100 mL烧杯中.使用磁力搅拌器搅拌10 min,并用盐酸或碳酸钠液调节矿浆pH.随后,加入SLG溶液,使其质量浓度为80 mg/L.搅拌

结束后,溶液静置 10 min,取上层澄清液加入英国 Malvern 仪器公司生产的 Zetasizer Nano ZS90 纳米粒度电位仪样品池中进行检测.整个测试均在室温下进行.

2.5 XPS 测试

采用 EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对样品进行 XPS 检测.样品制备过程如下:称取 1.0 g 样品(小于 5 μm)和 50 mL 蒸馏水混合后置于 100 mL 烧杯中,搅拌矿浆 30 min.在搅拌过程中,按照浮选药剂制度加入所需药剂.搅拌结束后,对矿浆进行过滤,将滤渣在低温(40 $^{\circ}\text{C}$)的真空环境中烘干,以获得最终待测试样.

3 试验结果与讨论

3.1 浮选试验

本文通过浮选试验研究了 SLG 用量、矿浆 pH 对菱锌矿浮选行为的影响,并与 SL 的浮选效果进行了对比,结果如图 2 和图 3 所示.

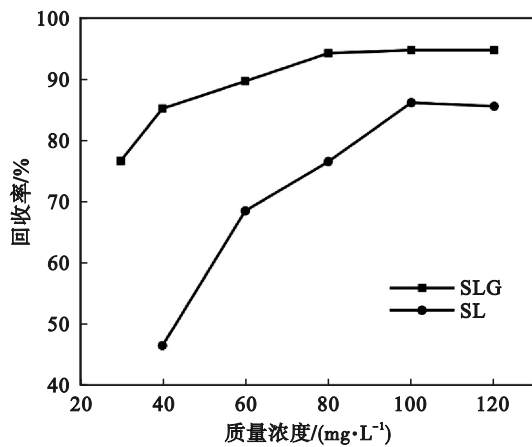


图 2 SLG 和 SL 质量浓度对菱锌矿浮选回收率的影响
Fig. 2 Effect of SLG and SL mass concentration on smithsonite flotation recovery

由图 2 可知,在自然矿浆 pH 条件下,当 SLG 捕收剂质量浓度从 30 mg/L 增加至 120 mg/L 时,菱锌矿的回收率随着捕收剂浓度的上升,表现出先显著提升、随后趋于平稳的变化规律.在 SLG 用量为 30 mg/L 至 80 mg/L 之间时,菱锌矿回收率快速增加.值得注意的是,当其用量大于 80 mg/L 后,菱锌矿回收率达到最大值,为 94.8%.此外,在相同用量条件下,SLG 对菱锌矿的浮选回收率始终大于 SL,且最大提高了 45%,这表明 SLG 对菱锌矿的捕收性能优于 SL.因此,采用 SLG 作为捕收剂有利于菱锌矿的回收.

通过设定 SL 捕收剂质量浓度为 100 mg/L,

SLG 捕收剂质量浓度为 80 mg/L,系统考察了矿浆 pH 对菱锌矿浮选回收率的影响规律,结果如图 3 所示.

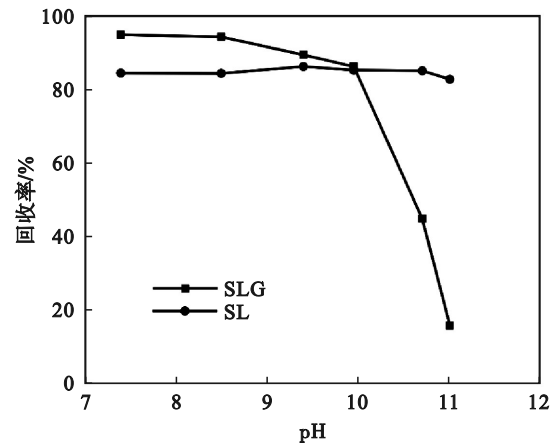


图 3 pH 变化对菱锌矿浮选回收率的影响

Fig. 3 Effect of pH variation on smithsonite flotation recovery

由图 3 可知,当 SLG 作捕收剂时,在 pH 低于 10 时,菱锌矿浮选回收率高于 80%;而当 pH 继续增大后,菱锌矿回收率急速下降,在 pH=11 时,回收率仅为 16.3%,这表明 SLG 对菱锌矿的捕收仅适用于中性和弱碱性条件.同时,采用 SL 为捕收剂时,菱锌矿的回收率几乎不受 pH 影响,稳定在 82% 附近.在 pH 为 7~9 时,捕收剂 SLG 对菱锌矿的捕收性能优于 SL.因此,后续试验在自然 pH 条件下开展.

3.2 接触角分析

采用座滴法对 SLG 捕收剂作用前后的菱锌矿表面接触角进行了系统测试,结果列于表 1.数据显示,未添加 SLG 时,菱锌矿表面的接触角为 29.03 $^{\circ}$,具有较高的亲水性.而当与 SLG 作用后,其表面接触角增加至 91.21 $^{\circ}$,较未添加 SLG 时增加了 62.18 $^{\circ}$.这表明 SLG 增强了菱锌矿表面的疏水性,从而提升了菱锌矿的可浮性,与浮选试验结果一致.

表 1 SLG 作用前后菱锌矿表面接触角的变化
Table 1 Change of contact angle on the smithsonite surfaces before and after treatment with SLG

物料	菱锌矿	菱锌矿+SLG
接触角 $\theta/(^{\circ})$	29.03	91.21

3.3 Zeta 电位检测

图 4 所示为与 SLG 作用前后菱锌矿的 Zeta 电位变化情况.根据图 4 的分析结果,菱锌矿表面 Zeta 电位随矿浆 pH 升高呈现规律性递减趋势.当 pH 从 7.5 增至 11.2 时,Zeta 电位由 +16.1 mV 线

性下降至 -38.0 mV,表明矿物表面荷电状态发生显著转变.值得注意的是,无捕收剂条件下,菱锌矿的等电点(IEP)为 $\text{pH}=9.0\pm 0.2$,与文献[8]中测得的 $8.8\sim 9.2$ 范围高度吻合.

此外,在所测试的 pH 范围内,添加 80 mg/L的SLG后,菱锌矿表面电荷明显向负值偏移.以 $\text{pH}=7.5$ 为例,菱锌矿表面Zeta电位为 $+16.1$ mV,经SLG处理后骤降至 -12.0 mV,这种显著的负向漂移现象直接证明了捕收剂SLG在矿物表面的吸附行为.从表面化学角度分析,该电荷反转现象与SLG分子的羧酸基团($-\text{COOH}$)与矿物表面 Zn^{2+} 的化学吸附密切相关.在中性 pH 环境下,羧酸基团发生部分解离,解离产生的羧酸根离子通过静电作用与带正电的矿物表面结合,同时长链烷基朝外排列形成负电荷层,这种定向吸附导致矿物表面电荷性质发生根本性转变.

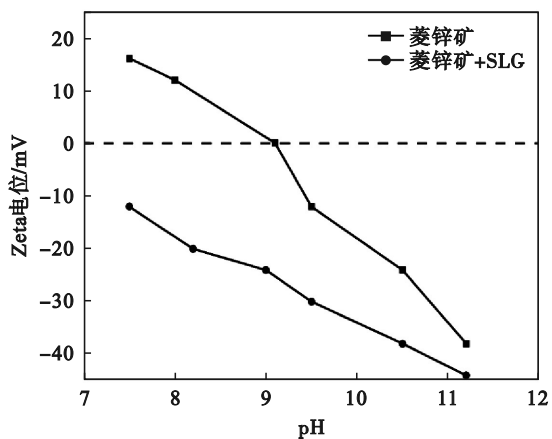


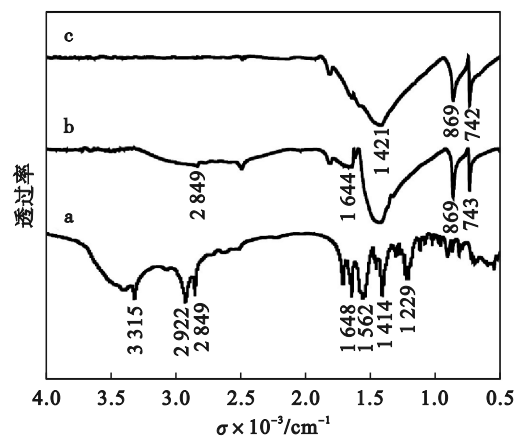
图4 添加SLG前后菱锌矿表面Zeta电位随 pH 变化
Fig. 4 Smithsonite Zeta potential variation with pH before and after treatment of SLG

3.4 红外光谱分析

图5所示为菱锌矿和SLG作用前后的红外光谱图.

图5c表明,菱锌矿属于碳酸盐矿物,其红外光谱以碳酸根离子的振动吸收峰为主体,谱图中包含3个碳酸根特征吸收峰,其中 1421 cm^{-1} 为碳酸根非对称伸缩振动吸收峰, 869 cm^{-1} 为碳酸根面外弯曲振动峰, 742 cm^{-1} 为碳酸根面内弯曲振动峰^[9].

图5a中,在 1648 cm^{-1} 出现了典型的酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰;在 3315 , 1562 cm^{-1} 分别出现了酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩、弯曲振动吸收峰;在 1229 cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰;在 2849 和 2922 cm^{-1} 出现了 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰.



a—SLG; b—菱锌矿与SLG作用后; c—菱锌矿.

图5 SLG与菱锌矿作用前后的红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of SLG before and after treatment with smithsonite

菱锌矿与SLG作用后(图5b),菱锌矿表面出现了2个新的特征峰,分别是 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰(2849 cm^{-1})以及酰胺基团中 $\text{C}=\text{O}$ 键的面外弯曲振动吸收峰,这说明SLG与菱锌矿表面产生了吸附作用.同时, $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰向低波数偏移,由 1648 cm^{-1} 偏移至 1644 cm^{-1} ,说明酰胺基团中 $\text{C}=\text{O}$ 的氧原子与矿物表面位点发生了键合作用.

3.5 XPS测试分析

为进一步探讨SLG在菱锌矿表面的作用机理,进行了XPS检测分析,结果见图6.

由图6可知,菱锌矿与SLG作用后,在结合能 400.11 eV处出现了 $\text{N} 1s$ 新谱峰,这是SLG分子中 $\text{N} 1s$ 的吸收峰.此外,添加SLG后 $\text{C} 1s$ 和 $\text{O} 1s$ 的信号强度显著增强,进一步证实了药剂在菱锌矿表面的吸附.

为深入判定各元素的化学状态,分别对 $\text{C} 1s$, $\text{Zn} 2p$, $\text{O} 1s$ 和 $\text{N} 1s$ 进行了元素窄谱分析,结果如图7~图10所示.结果表明,在未与捕收剂作用时,菱锌矿表面的 $\text{C} 1s$ 谱呈现出2个特征峰.具体而言,结合能为 284.8 eV的峰归因于外来污染碳,而结合能为 289.8 eV的峰则源于菱锌矿表面的碳原子^[10-11].加入SLG后,其表面的 $\text{C} 1s$ 谱除了保留原有的2个峰外,还新增了2个峰,其结合能分别为 290.3 和 286.1 eV,这分别对应于羧基和酰胺基团的特征峰^[12].值得注意的是,在菱锌矿与SLG作用之后,对表面碳原子的 $\text{C} 1s$ 谱峰进行观察,发现其并无明显偏移.这一现象表明,捕收剂的作用并未对菱锌矿表面碳原子的化学状态产生影响.

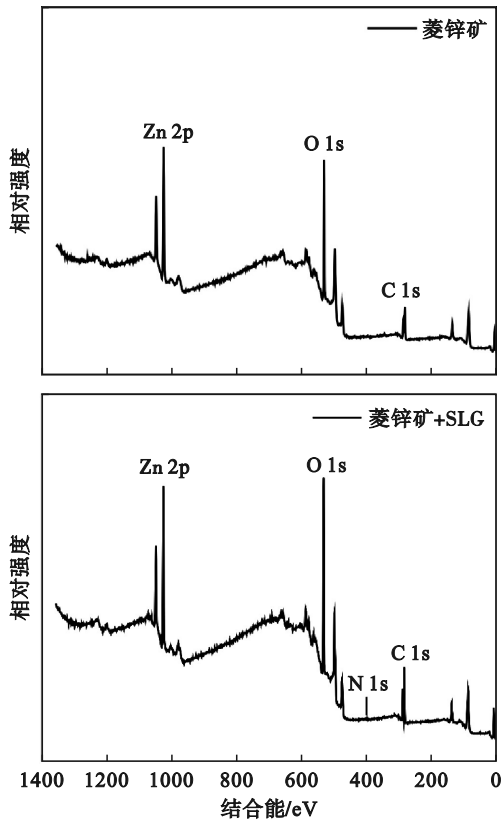


图6 菱锌矿与SLG作用前后XPS能谱图

Fig. 6 XPS survey spectra of smithsonite before and after treatment with SLG

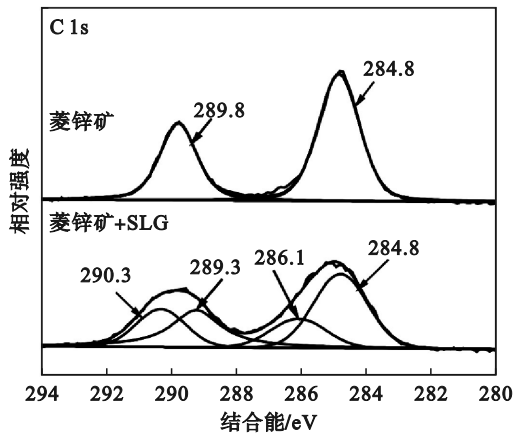


图7 菱锌矿表面C 1s窄谱扫描图

Fig. 7 Narrow spectrum scanning of C 1s on smithsonite surfaces

菱锌矿表面 Zn 2p 能谱呈现出典型的特征, 包含2个明显的分裂峰, 即 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2}. 经分析, 这2个分裂峰的结合能分别为 1 045.14 和 1 022.06 eV. 当菱锌矿与 SLG 作用后, 观察到 Zn 2p 的特征峰发生 0.17 eV 的偏移, 表明 SLG 药剂分子与菱锌矿表面的 Zn 位点之间产生了吸附作用. 结合能的偏移量较小, 但可能是药剂与 Zn 活性位点之间存在较为温和的相互作用, 仍改变了 Zn

原子周围的电子环境, 进而导致结合能发生变化.

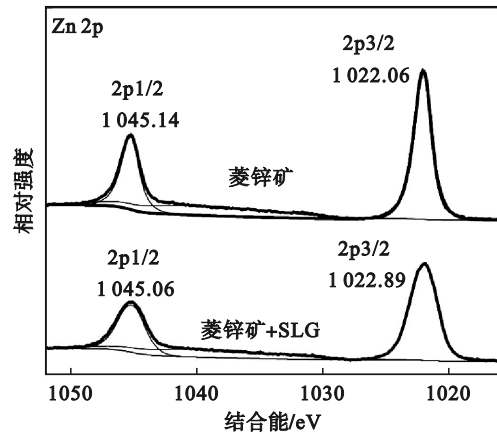


图8 菱锌矿表面 Zn 2p 窄谱扫描图

Fig. 8 Narrow spectrum scanning of Zn 2p on smithsonite surfaces

此外, 观察到菱锌矿表面结合能位于 531.82 eV 处的 O 1s 能谱归属于菱锌矿表面的 Zn—O^[13]. 经过 SLG 药剂处理后, 在 532.66 eV 处出现了酰基 C=O 的特征峰^[14-15], 表明基团参与了菱锌矿与 SLG 药剂之间的化学吸附过程. 在此过程中, 酰基 C=O 可能与菱锌矿表面的金属离子形成配位键, 从而增强了捕收剂 SLG 在其表面的吸附强度. 这种吸附作用改变了矿物表面的疏水性, 使其更容易在气泡上附着, 从而提高了菱锌矿的浮选回收率.

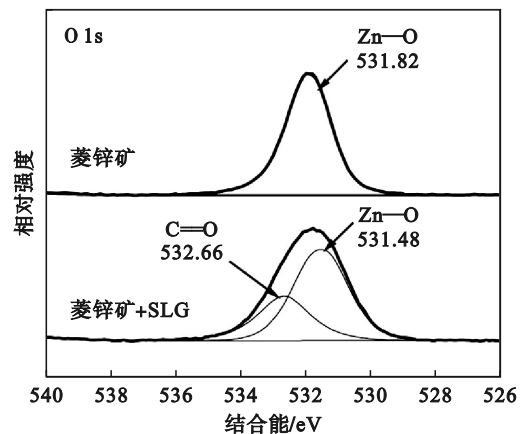


图9 菱锌矿表面 O 1s 窄谱扫描图

Fig. 9 Narrow spectrum scanning of O 1s on smithsonite surfaces

同时, 本文对与 SLG 作用后的菱锌矿表面的 N 1s 能谱进行了分析. 结果显示, 与 SLG 作用后的菱锌矿表面仅有 1 个 N 1s 谱峰, 其结合能为 399.64 eV. 结合菱锌矿表面 Zn 2p 能谱图中未检测到 Zn—N 特征峰, 可以认为捕收剂 SLG 分子中

的N原子并未参与药剂与菱锌矿表面之间的相互作用.而SLG药剂的酰基C=O与菱锌矿表面的金属Zn离子形成配位键,改变了其表面电子结构和化学组成,从而提高了疏水性.

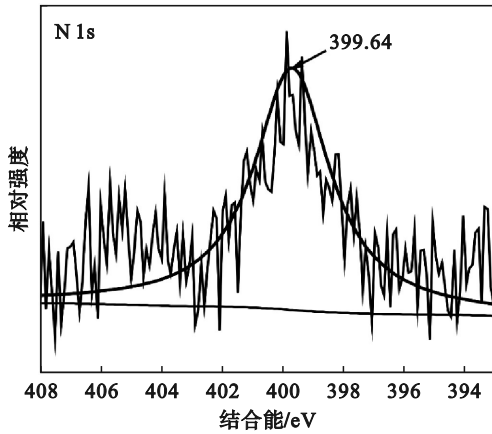


图 10 菱锌矿表面 N 1s 窄谱扫描图

Fig. 10 Narrow spectrum scanning of N 1s on smithsonite surfaces

4 结 论

1) SLG对菱锌矿的捕收性能优于SL,在弱碱性(pH=7.5~9.0)和SLG质量浓度为80 mg/L的最佳浮选条件下,菱锌矿浮选回收率可达到94.1%.接触角测试结果表明,SLG吸附后可增大菱锌矿的疏水性,从而提高了可浮性.

2) Zeta电位和红外光谱分析结果表明,SLG的添加降低了菱锌矿表面Zeta电位;矿物表面出现了药剂的特征吸收峰,并发生了一定的偏移,说明SLG与菱锌矿发生了化学吸附.

3) XPS分析进一步证明了SLG分子的酰胺基团中C=O与矿物表面位点发生了键合作用,而N原子不参与吸附过程.

参考文献:

- [1] 中国地质调查局全球矿产资源战略研究中心.《全球矿产资源储量评估报告2024》发布[J].黄金科学技术,2024,32(2):240.
(Global Mineral Resource Strategy Research Center of China Geological Survey. Global mineral reserve estimation report 2024 released [J]. *Gold Science and Technology*, 2024, 32(2): 240.)
- [2] Eijtemaei M, Gharabaghi M, Irannajad M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 206: 68-78.
- [3] Shi Q, Feng Q M, Zhang G F, et al. Electrokinetic properties of smithsonite and its floatability with anionic collector[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 410: 178-183.
- [4] 黎颖娟,刘海军,张晔翔,等.氨基酸表面活性剂的性能研究[J].广东化工,2024,51(10):33-35.
(Li Ying-xian, Liu Hai-jun, Zhang Ye-xiang. Properties studies of amino acid surfactant [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2024, 51(10): 33-35.)
- [5] 李彩霞,白阳,赵鑫,等.新型氨基酸类捕收剂在钼尾矿浮选中的应用[J].非金属矿,2019,42(5):55-57.
(Li Cai-xia, Bai Yang, Zhao Xin, et al. Application of novel amino acid collectors in flotation of molybdenum tailings[J]. *Nonferrous Metals*, 2019, 42(5): 55-57.)
- [6] Zhao L, Liu W G, Duan H, et al. Design and selection of flotation collectors for zinc oxide minerals based on bond valence model [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160: 106681.
- [7] Cao Q B, Zou H, Liu D, et al. Flotation separation of smithsonite from calcite using an amino-acid collector [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119980.
- [8] Wu J H, Xu L H, Wang D H, et al. Selective adsorption of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid on calcite surface in smithsonite flotation system [J]. *Minerals Engineering*, 2023, 203: 116893.
- [9] Zeng Y H, Yao X, Liu G X, et al. Flotation behavior and mechanism of phenylpropenyl hydroxamic acid for the separation of smithsonite and calcite [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 339: 116893.
- [10] Feng Q C, Wen S M, Zhao W J, et al. Adsorption of sulfide ions on cerussite surfaces and implications for flotation [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 365-372.
- [11] Wang J Y, Xie L, Liu Q X, et al. Effects of salinity on xanthate adsorption on sphalerite and bubble-sphalerite interactions [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 77: 34-41.
- [12] Liao R P, Feng Q C, Wen S M, et al. Hydrolytic polymaleic anhydride as a depressant for flotation separation of fine smithsonite from calcite: an experimental and MD study [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 678: 132471.
- [13] Liu W B, Peng X Y, Liu W G, et al. Novel polyhydroxy cationic collector N-(2, 3-propanediol)-N-dodecylamine: synthesis and flotation performance to hematite and quartz [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2023, 33(1): 115-122.
- [14] Bai S J, Li C L, Fu X Y, et al. Characterization of zinc sulfide species on smithsonite surfaces during sulfidation processing: effect of ammonia liquor [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 61: 19-27.
- [15] Liu W G, Zhao L, Liu W B, et al. Enhanced flotation of smithsonite from calcite based on the synergistic action of carboxylated chitosan and sodium carbonate [J]. *Advanced Powder Technology*, 2023, 34(12): 104261.