第38卷 第2期 有色金属 Vol. 38, No. 2
1986年5月 NONFERROUS METALS May 1986

含硫非离子型极性捕收剂浮选氧化铜矿的研究

胡岳华 刘高兴 王淀佐
（中南工业大学矿物工程系）

提 要

用两种含硫非离子型极性捕收剂（NPS）浮选分离氧化铜矿与氧化铁矿，并与黄药的结果作了比较，实验显示，NPS捕收剂分选氧化铜矿的结果明显优于黄药。文章讨论了硫化作用机理，并根据分子轨道理论计算判据讨论了NPS捕收剂的结构与活性的关系，给出了黄药、NPS捕收剂的作用能力大小及选择性大小顺序。

硫化铜矿的储量逐渐减少，大量氧化铜矿急待开发。目前，用硫化钠硫化后再用黄药为捕收剂浮选仍是工业上回收氧化铜矿的主要方法，对于矿石中含氧化铁较少的孔雀石、赤铜矿等氧化铜矿，可获得较好的工艺指标。但此法黄药用量大，且对含较多铁质脉石的氧化铜矿的分离，选择性较差。因此，需要研究新型高效捕收剂以改善分选。

近年来，硫化矿浮选中，特别是硫化铜—锌—铁的分离浮选中，使用一系列含二价硫的非离子型极性捕收剂（NPS），其药剂用量在3～30克/吨，只为黄药的1/3～1/30，起泡剂用量也可减少，同时分选选择性大大提高。因此，将这类药剂用到氧化铜—铁矿石的硫化法浮选分离中，也有可能获得类似的结果，从而为解决氧化铜—铁矿分离的难题提供一条可能的途径。

一、实验方法

矿样 试验用纯矿物孔雀石取自铜录山富矿体；赤铁矿采自东鞍山弓长岭，矿石经破碎手选后，瓷球磨磨矿，制成－74＋10微米矿样。化验结果为：

孔雀石 含铜56.58% 纯度98.57%

赤铁矿 含铁69.26% 纯度98.95%

药剂 丁基黄药，由株洲选矿药剂厂提纯；异丙基硫代氨基甲酸乙酯（Z-200），主要成份分子式为$(CH_3)_2CHOC(S)N-HC_2H_5$，为黄色油状液体，辽宁冶金研究所合成；二乙基氨基二硫代腈乙酯（酯-105），分子式为$(C_2H_5)_2NC(S)SCH_2CH_2CN$，为棕褐色油状液体，白银药剂厂合成。酯-105和Z-200以超声波助溶配成水溶液使用，其余药剂均采用化学纯试剂。

stereonet. A program in FORTRAN language for IBM-PC microcomputer is recommended. Both method and program are clear in concept, simple in formula, accurate in calculating and fast in operating. Furthermore, the program could be used on various types of microcomputers.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

浮选试验 在50毫升挂槽浮选机中进行，硫化钠硫化搅拌5分钟，浮选5分钟。吸附量用751型分光光度计测定。

二、结果与讨论

（一）氧化铜矿的硫化浮选及作用机理

1. 浮选试验 在pH8.2左右，加入Na_2S 50毫克/升硫化后，用丁黄药10毫克/升浮选孔雀石，浮选回收率与硫化搅拌时间的关系见图1，随硫化时间的增加，浮选回收率增加。5分钟后，获得稳定的结果。

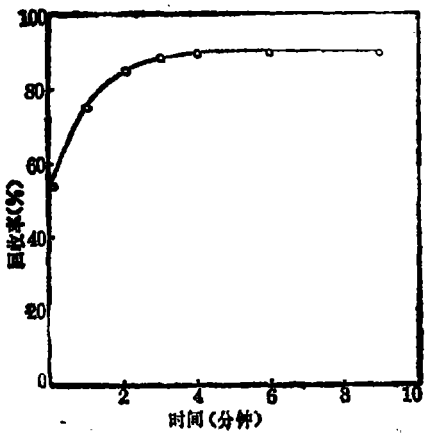


图1 孔雀石浮选回收率与硫化时间的关系

Fig. 1 Flotation recovery of malachite as a function of sulphidized time

pH=8.2 Na_2S 50毫克/升 丁黄药10毫克/升

图2、3是孔雀石浮选回收率与捕收剂用量的关系，不硫化的孔雀石，不论用哪种捕收剂，可浮性都很差，加入Na_2S50毫克/升硫化后，孔雀石的浮选回收率显著提高，并随捕收剂用量的增大而增大，到某一值后，保持不变。用丁黄药作捕收剂时，最大回收率可达92%，用酯-105及Z-200时，最大回收率分别为88%和84%。

图4的结果表明，孔雀石硫化后，Z-200在其表面的吸附量明显提高，在pH 5～8之间吸附量最大。

Na_2S的用量对孔雀石浮选的影响见图5，可知，存在一个较佳的Na_2S用量范围，

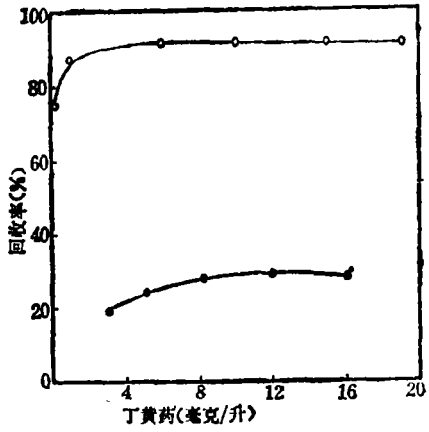


图2 孔雀石回收率与丁黄药用量的关系

Fig. 2 Effect of concentration of butylxanthate on malachite flotation

○ Na_2S 50毫克/升 ● 不硫化

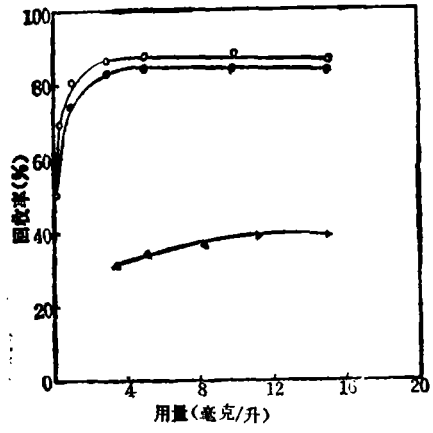


图3 孔雀石浮选回收率与捕收剂用量的关系pH=8

Fig. 3 Effect of concentration of collectors on malachite flotation

● Z-200 } Na_2S 50毫克/升

○ 酯-105 }

△ 不硫化，Z-200

本试验为20～80毫克/升，过大过小都会对浮选不利。

2. 作用机理

（1）硫化作用机理 硫化钠是强碱弱酸盐，易水解生成H_2S，然后分两步电

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

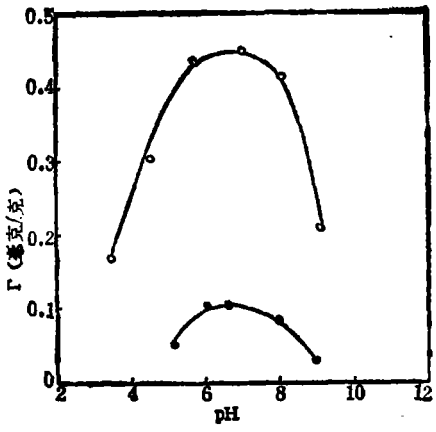


图 4　Z-200在孔雀石表面的吸附量与pH值的关系

Fig. 4　Adsorption of Z-200 on malachite surface as a function of pH

Z-200 10毫克/升
● 不硫化
○ Na_2S 50毫克/升

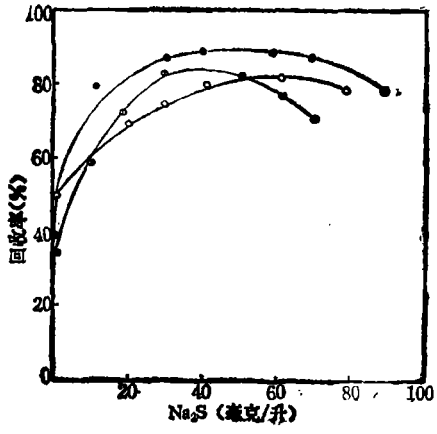


图 5　孔雀石浮选回收率与Na_2S用量的关系

Fig. 5　Flotation recovery of malachite as a function of Na_2S concentration

⊖ Z-200 10毫克/升，○ 酯-105 10毫克/升，
●丁黄药10毫克/升

解：

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad pKa_1 = 7 \quad (1)$$ [1]

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad pKa_2 = 12.97 \quad (2)$$ [1]

溶液中S的总浓度为S′

$$S' = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad (3)$$

溶液平衡计算表明了各组分占总浓度的分数ϕ与pH值的关系，如图6所示，可见在7-12的范围内，以HS^-占主导，与图4，图7、8中，捕收剂吸附量最大及浮选回收率最高

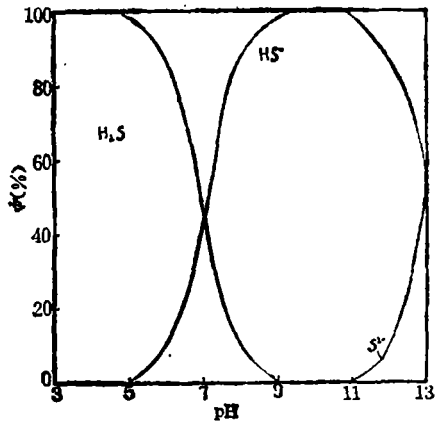


图 6　不同pH值下，$[S^{2-}]$、$[HS^-]$、$[H_2S]$的分布图

Fig. 6　Distribution of concentration of S^{2-}, HS^-, and H_2S as a function of pH

的pH范围一致，这表明，Na_2S对孔雀石的硫化可能是HS^-起主要作用，包含的反应可能为：

$$CuCO_{3\,表面} + HS^- \rightleftharpoons CuS_{表面} + HCO_3^- \quad (4)$$

$$Cu(OH)_{2\,表面} + HS^- \rightleftharpoons CuS_{表面} + H_2O + OH^- \quad (5)$$

这可以从本试验现象中得到证实，经过硫化的孔雀石表面颜色显著加深。这样形成的硫化铜薄膜，具有类似于硫化铜矿表面的结构，疏水性较强，因此，孔雀石硫化后，可浮性显著提高。

从图1可以看出，孔雀石要经过一段时间硫化后才能获得较好的稳定的浮选结果。硫化时间短时，HS^-来不及向矿物表面晶格扩散，不足以形成稳定的硫化膜；经过较长时间硫化后，由于表面形成了坚固的硫化层，阻止HS^-的进一步扩散，而处于平衡状态，因此，浮选行为不再变化。

（2）捕收剂作用机理　黄药与硫化孔

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

雀石的作用机理可能与硫化铜矿类似，即形成化学吸附的黄原酸盐，并由于硫化膜的半导体性，导致部分黄原酸盐氧化成双黄药，形成由化学吸附的黄原酸盐及物理吸附的双黄药所组成的混合吸附层，有利于表面疏水性的提高。据Абрамов的研究，孔雀石的浮选速率与吸附层中双黄药的含量有对应关系[2]。

NPS捕收剂与硫化矿表面作用时，据红外光谱和表面电位的测定研究[3-6]，在黄铜矿表面主要发生以S及S、N为键合原子的配位键化学吸附；因此，可以认为在孔雀石表面的硫化铜薄膜上也发生类似的作用。

（二）NPS捕收剂浮选分离孔雀石与赤铁矿时作用的选择性

1．浮选结果　用Na_2S 50毫克/升，丁黄药10毫克/升浮选孔雀石与赤铁矿的结果见图7，丁黄药在pH8-9时对孔雀石有较强

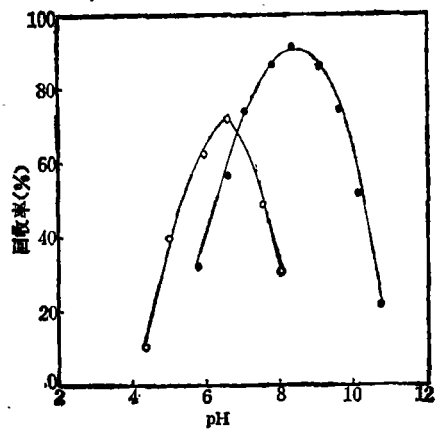


图 7　孔雀石、赤铁矿浮选回收率与pH的关系

Fig. 7　Flotation recovery of malachite and hematite as a function of pH

Na_2S 50毫克/升　丁黄药10毫克/升
● 孔雀石　○赤铁矿

的捕收能力，对赤铁矿在pH6～7时也有一定的作用，回收率可达73%。用Z-200及酯-105浮选孔雀石与赤铁矿的结果示于图8，可见，Z-200在pH7-9.5，酯-105在pH6.5～8.0对孔雀石均有较强的捕收作用，而对赤铁矿基本上无捕收作用，表现了良好的选择性。这可进一步从混合矿的分离结果证明这一点，见表1。

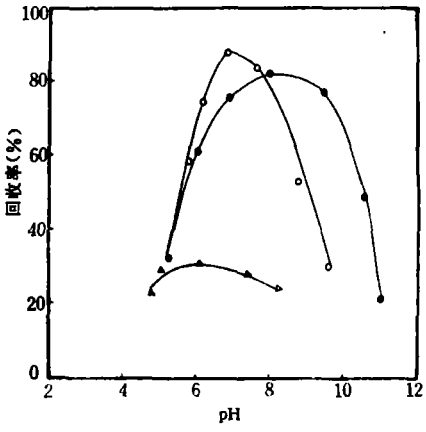


图 8　pH值对浮选的影响

Fig. 8　Effect of pH on flotation

Na_2S 50毫克/升　Z-200 10毫克/升　△ 赤铁矿
● 孔雀石
Na_2S 50毫克/升　酯-105 10毫克/升○孔雀石

孔雀石与赤铁矿人工混合矿的分离　表 1

Table 1 Flotation separation of synthetic mixture of malachite with hematite

药剂	产率 (%)	品位 (Cu%)	回收率 (Cu%)	分离效率 (%)
丁黄药	65.0	38.08	86.24	19.83
酯-105	55.0	44.35	85.80	36.34
Z-200	52.5	46.46	84.98	42.31

在表1中，pH=7.5左右，Na_2S=50毫克/升，捕收剂用量为10毫克/升。分离效率按 $E=\frac{\varepsilon-\gamma}{100-\gamma}\cdot\frac{\beta-\alpha}{\beta_{max}-\alpha}\times 100\%$ 计算。从表1可以看出，NPS捕收剂的分离效率远比用黄药高，选择性作用大小顺序为

Z-200＞酯-105＞丁基黄药

2．NPS捕收剂的结构与选择性

（1）NPS捕收剂种类及结构特征　为了解释NPS捕收剂的作用，首先讨论一下它

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

们的结构特征，其通式为：

$$R_1-X-C(=S)-Y-R_2$$

式中X、Y分别为—NH—，—O—，—S—基，也可以只有其中之一；R_1、R_2为烷基、烯基、醚烷基，腈基及带羰基、羟基及酯基的烃基等。

X为N，Y为S，R_1为乙基，R_2为丙腈基时，是酯-105。X为NH，Y为O，R_1为异丙基，R_2为乙基时是Z-200号。

这一类药剂与离子型黄药、黑药类相比，结构特点为：含有硫原子，但呈硫羰基（C＝S）及硫醚基（—S—），而非硫醇基（—SH）；非极性基有二个以上，分列两端，为非离子型结构，微溶于水，常温多为液态。

（2）NPS捕收剂的选择性　以往的工作及报导指出，NPS捕收剂在硫化矿表面主要是通过配价键发生化学吸附，这除了药剂分子中键合原子向矿物金属给出电子形成σ及π正常配键（$M\xleftarrow{\sigma,\pi}A$）外，在一些情况下，还包括由矿物金属向药剂分子给出d电子形成反馈π配键（$M\xrightarrow{\pi}A$），它决定了药剂与矿物键合时作用的选择性，通常与吸附键合的电子因素及药剂的几何形状及尺寸大小有关。

电子因素　电子因素可分为矿物和药剂结构两方面加以讨论。矿物方面的电子因素在本讨论中，主要涉及矿物金属含d电子数的多少。d电子数多的，形成反馈π配键的能力较大，作用选择性较强。如含有d^6、d^7、d^8的Fe、Co、Ni形成反馈键的能力不如d^{10}的Cu、Ag、Hg、Pb等，因而，在铜—硫分离时，NPS捕收剂由于形成d电子反馈键能力强，常表现出对铜有较高的选择性。

药剂方面的影响可由分子轨道法计算的结果加以讨论。用休克尔分子轨道法（HMO）求出的总π电子密度q_r提示形成正配键能力大小，福井谦一前线轨道理论中的未占轨道超离域性$Sr^{(N)}$，提示反馈配键能力。即认为q_r大时，药剂捕收性可能较强，$Sr^{(N)}$大时选择性可能较高。计算值见表2，由表中数据可知，形成正配键能力大小顺序为：

黄药＞酯-105＞Z-200

对应于图2、3的浮选结果。

形成反馈配键的能力大小顺序为：Z-200＞酯-105＞黄药；与表1分离结果显示的三种药剂选择大小顺序一致。

NPS捕收剂的MO计算数据　表2

Table 2　The calculation criterions of MO of NPS collectors

	丁黄药	酯 105	Z 200	备注
键合原子	SH	C=S	C=S	
全π电子密度 q_r	1.64	1.59	1.53	提示捕收能力
超离域性$S_r^{(N)}$	0.25	0.32	0.42	提示选择性

几何因素　几何因素是影响药剂作用选择性的重要因素之一，捕收剂基团直径dg与其对矿物作用选择性密切相关。一般说来，基团直径较大的药剂，较易于同晶格参数也较大的矿物作用，较难于同晶格参数小的矿物作用，故选择性较好。根据分子结构估算的药剂基团断面直径为：

	黄药	酯-105	Z-200
dg(Å)	6.9	9.0	8.7

可见，NPS捕收剂的几何尺寸较黄药大，可能也对其选择性发生有利影响。

三、结　论

1．实验考察了丁黄药、酯-105及Z-200对孔雀石及赤铁矿硫化浮选的行为，药剂捕收能力大小顺序为丁黄药＞酯-105＞Z-200；分选选择性顺序为Z-200＞酯-105＞丁黄药。这提示采用NPS捕收剂可能是浮选分离含铁质脉石的氧化铜矿的有效药方。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2．由于NPS捕收剂与矿物金属形成反馈π配键的能力及其基团直径都比黄药大，可以解释这类捕收剂的选择性比黄药高的现象。

3．按照平衡计算，Na_2S在孔雀石表面主要以HS^-形态起作用，使孔雀石表面硫化生成硫化铜薄膜，易于同捕收剂作用而疏水上浮。Na_2S的用量要适当，并需控制适当的硫化搅拌时间。

参考文献

[1] Bustamante H. et al., «Trans. IMM» 92, 1983, C 201—207.

[2] Абрамов, А. А.,«Изв. ВУЗ. Цвет. Мет.», 1969, № 5, 7—13.

[3] Bogdanov, O. S. et al.,«XIIth, Inter. Miner. Process. Congr.», 1977

[4] Богданов, О. С. и др., «Цвет. Мет.», 1976, № 4, 72.

[5] Глембоцкий,И. А. и др.,«Цвет. Мет.»» 1977, № 9, стр. 61.

THE STUDY OF FLOTATION OF COPPER-OXIDE WITH NONIONIC POLAR COLLECTORS CONTAINING SULPHUR

Hu Yuehua Liu Gaoxing & Wang Dianzuo
(Central South University of Technology)

ABSTRACT

Flotation separation of sulphidized malachite and hematite was carried out with nonionic polar collector containing bivalent sulphur (NPS): isopropylthiocarbamate (Z-200) and diethyldithiocarbamate (E-105). The results obtained with NPS were compared with that with butylxanthate. Test results show that the chatacteristics of NPS collectors are higher selectivity. Separation efficiency of sulphidized malachite and hematite with NPS collector is much higher than that with butylxanthate. Sulphidized mechanism is discussed by solution equilibria calculation. It is the chemisorption of HS^- ions on malachite surface resulting in the formation of film of copper sulphide so that the hydrophobocity of mineral surface is increased. The structure-properties of NPS collectors are also studied on the basis of MO calculation criterions. Flotation ability and selectivity of xanthate and NPS collectors are given by the criterions. The studies suggested a new way of flotation separation of malachite containing ferrous gangue.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net