

用新型有机抑制剂选择性浮选分离铁闪锌矿与毒砂

熊道陵^{1, 2}, 胡岳华¹, 覃文庆¹, 孙伟¹, 刘润清¹

- (1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 江西理工大学 材料与化学工程学院, 江西 赣州, 341000)

摘要: 通过浮选试验研究铁闪锌矿和毒砂在黄药作用下的浮选行为, 以及 Cu^{2+} 和有机抑制剂 PALA 对它们可浮性的影响。研究表明: 用黄药作捕收剂, 铁闪锌矿和毒砂在酸性条件下有良好的可浮性, 在碱性条件下可浮性显著降低; 经过 Cu^{2+} 活化作用后, 铁闪锌矿被强烈活化从而具有良好的可浮性, 同时毒砂也受到不同程度的活化, 铁闪锌矿与毒砂的可浮性差异仍然较小, 达不到浮选分离的目的; 有机抑制剂 PALA 对经过 Cu^{2+} 活化后的 2 种单矿物表现出选择性的抑制作用, 能有效地抑制毒砂的浮选而不影响铁闪锌矿的可浮性, 可实现 2 种矿物的选择性分离; 红外光谱分析表明 PALA 分子中有一 COO^- 和 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ 等多种官能团, PALA 与黄药存在竞争吸附; 由于 PALA 携带众多的亲水基团, 使得毒砂表面亲水, 进而抑制毒砂的浮选; PALA 在铁闪锌矿表面的吸附很弱, 经过 Cu^{2+} 活化后铁闪锌矿表面明显吸附捕收剂而不吸附 PALA, 因此, 铁闪锌矿具有较好的可浮性。

关键词: 铁闪锌矿; 毒砂; 有机抑制剂; 选择性分离; 浮选

中图分类号: TD92 文献标识码: A 文章编号: 1672 7207(2006)04 0670 05

Selective flotation separation of marmatite from arsenopyrite by organic depressant

XIONG Dao ling^{1, 2}, HU Yue hua¹, QIN Wen qing¹, SUN Wei¹, LIU Run qing¹

- (1. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083 China;
2. Jiangxi University of Science and Technology, School of Materials and Chemical Engineering, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The flotation behavior of marmatite and arsenopyrite and the effects of Cu^{2+} and organic depressant PALA on their floatability were studied. The results show that marmatite and arsenopyrite have good floatability in the acidic medium but are not floatable in the alkaline medium using the butyl xanthate as a collector. Cu^{2+} activates the flotation of marmatite and arsenopyrite to different degrees. They could not be separated in the absence of organic depressant PALA. Cu^{2+} activating arsenopyrite is depressed in the presence of organic depressant PALA and marmatite remains good floatability in the same case. Infrared adsorption spectra demonstrate that there is a number of function groups such as $-\text{COO}^-$, $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ in the molecular structure of PALA. PALA competes with xanthate in the adsorption onto sulfide minerals. The adsorption of PALA onto arsenopyrite is favoured. PALA with a number of hydrophilic function groups makes the flotation of arsenopyrite depressed. The flotation separation of arsenopyrite from marmatite can be carried out by using PALA as organic depressant and Cu^{2+} as activator.

Key words: marmatite; arsenopyrite; organic depressant; selective separation; flotation

收稿日期: 2005-11-28

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50234010)

作者简介: 熊道陵(1965-), 男, 江西吉安人, 博士, 副教授, 从事浮选药剂及新工艺研究

通讯作者: 胡岳华, 男, 教授; 电话: 0731 8879815(0); E-mail: hyh@mail.csu.edu.cn

由于铁离子对闪锌矿晶格上的锌置换程度不同, 铁闪锌矿在浮选溶液中表现的行为特征也不尽相同。松全元^[1]认为铁闪锌矿中铁含量对其可浮性的影响很小。但闪锌矿可被金属离子活化浮选^[2], 通常的活化剂是硫酸铜。R. H. Yoon^[3]认为铜离子的活化效果明显地取决于电化学电位, 并且指出铜离子吸附的动力学过程和活化产物的化学组成均受电位所控制。R. G. Andrea^[4]等采用 SIMS 和 XAFS 测试手段对铜活化闪锌矿进行研究, 发现 Cu^{2+} 只存在于闪锌矿的表面层, 而且呈均匀分布。张芹等^[5]认为铁闪锌矿与乙黄药作用生成 ZnEX , 经 Cu^{2+} 活化后其表面生成物为 CuEX 。

毒砂常常与闪锌矿等硫化物密切共生, 俄歇能谱表明^[6], 在毒砂破裂时存在 $\text{Fe}-\text{S}$ 和 $\text{As}-\text{S}$ 2 种键合, $\text{Fe}-\text{S}$ 受力断裂, 其结果与黄铁矿表面 $\text{Fe}-\text{S}$ 断裂相似, 容易被黄药等捕收。关于有机抑制剂和无机抑制剂在硫化矿中抑制毒砂的研究已有许多报道^[7, 8]。根据毒砂与黄铁矿被石灰以及氧化剂如 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等氧化的难易程度实现它们之间的浮选分离^[9]。用 CaCl_2 代替 CaO 进行浮选降砷的试验结果表明, CaCl_2 在中性及弱碱性矿浆中对毒砂产生抑制作用^[10]。

为此, 本文作者对经铜离子活化后使用有机抑制剂 PALA 选择性浮选分离毒砂和铁闪锌矿进行研究, 并通过红外光谱检测表面的生成产物来研究 2 种矿物选择性浮选分离的机理。

1 实验

1.1 矿样与药剂

实验用的毒砂和铁闪锌矿均取自广西大厂 100 号和 91 号矿区, 矿物经手选除杂后, 经瓷球磨矿、干式筛分, 得到粒径小于 $74 \mu\text{m}$ 的粒子用于浮选。本研究用毒砂通过化学分析, 化学计量式为 FeAsS , 矿样纯度为 93.86%; 铁闪锌矿化学计量式为 $\text{ZnS} \cdot \text{FeS}$, 矿样纯度为 96.10%。

实验所用药剂除起泡剂二号油(工业级)外, 其余均为分析纯。

实验用水均为用一次蒸馏水预先配制的 pH 缓冲溶液, 缓冲溶液配制的原则是尽可能选择浓度最低的缓冲试剂而又不失缓冲能力^[11]。所配制的缓冲液组成如表 1 所示。

表 1 缓冲液的组成

Table 1 Components of buffers

缓冲液 pH 值	组分
2	KCl+ HCl
4	HAc+ NaAc
6	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$
8	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$
10	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$
12	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$
13	NaOH+ KCl

1.2 试验方法

单矿物浮选试验选用 35 mL 挂槽式浮选机, 每次矿样用量为 2.0 g。将矿样放入烧杯, 加入 50 mL 一次蒸馏水, 在 JCX 50W 型超声波中清洗 5 min, 澄清, 倒去上面悬浮液, 将矿样用相应 pH 值的缓冲溶液移入浮选槽中, 二号油用量为 16 mg/L。在 $\text{pH}=6.0$ 时进行 CuSO_4 、有机抑制剂 PALA 和丁黄药用量的实验, 根据实验结果确定 CuSO_4 的浓度为 1×10^{-4} mol/L, 有机抑制剂 PALA 的质量浓度为 2.0 mg/L, 丁黄药的浓度为 1×10^{-4} mol/L。以下实验按此浓度进行。

浮选回收率 R 按下式计算:

$$R = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\%$$

其中: m_1 和 m_2 分别为泡沫产品和槽内产品的质量。

红外光谱检测用样是将 1.0 g 矿样加入含有相应药剂的 20 mL 溶液中, 在研钵中搅拌研磨 30 min, 静置 5 min, 滴滤, 用相应的 pH 缓冲溶液冲洗 2~3 次, 真空干燥。将样品放入 NEXUS 470 型红外光谱仪中, 采用漫反射法进行检测。

2 结果与分析

2.1 PALA 对毒砂和铁闪锌矿的抑制效果

用丁黄药作捕收剂, Cu^{2+} 、有机抑制剂 PALA 对铁闪锌矿浮选回收率的影响与矿浆 pH 值的关系如图 1 所示。图 1 表明, 在丁黄药捕收剂作用下, 铁闪锌矿在酸性条件下可浮, 随着 pH 值的增大, 铁闪锌矿可浮性明显降低, 在碱性条件下变得不可浮。在活化剂硫酸铜作用下, 铁闪锌矿在整个 pH 值范围内均具有非常好的可浮性, 回收率高于 95%。并受 pH 值影响较小。经过 Cu^{2+} 活化后的铁

闪锌矿受有机抑制剂 PALA 的影响很小, 在 PALA 质量浓度为 2.0 mg/L 的条件下, 浮选回收率仍然在 90% 以上。表明硫酸铜是铁闪锌矿浮选的良好活化剂, 而有机抑制剂 PALA 对经过活化后的铁闪锌矿的浮选没有明显的影响。

用丁黄药作捕收剂, 经 Cu^{2+} 活化后, 有机抑制剂 PALA 对毒砂可浮性的影响与 pH 值的关系如图 2 所示。图 2 表明, 用丁黄药作捕收剂, 毒砂在酸性

条件下具有一定的可浮性, 随着 pH 值增大, 毒砂可浮性明显降低, 在碱性条件下可浮性稍微上升。与 Cu^{2+} 对铁闪锌矿的活化作用一样, Cu^{2+} 对毒砂也有一定的活化作用, 使毒砂在所研究的 pH 值范围内浮选回收率上升; 经过 Cu^{2+} 活化的毒砂, 再与有机抑制剂 PALA 作用后, 毒砂在碱性条件下的可浮性显著下降。

对比图 1 和图 2 可以发现, 经过 Cu^{2+} 活化后的铁闪锌矿受有机抑制剂 PALA 的影响很小, 在所研究的 pH 值范围内仍然具有相当好的可浮性, 而经过 Cu^{2+} 活化后的毒砂, 再与有机抑制剂 PALA 作用后, 毒砂在碱性条件下的浮选回收率很低。因此, 在丁黄药捕收剂体系中, 首先用 CuSO_4 作活化剂, 不同程度的活化铁闪锌矿和毒砂的浮选, 然后让有机抑制剂 PALA 与它们作用, 有机抑制剂选择性吸附在毒砂表面, 使得毒砂表面亲水, 从而达到有效分离铁闪锌矿和毒砂的目的。

2.2 抑制机理

采用漫反射傅里叶红外光谱研究 PALA 与铁闪锌矿和毒砂的作用机理。有机抑制剂 PALA 的红外光谱如图 3 所示, 可以看到一些明显的特征峰, 其中, 在 1666.78 , 1559.18 cm^{-1} 处的峰对应于羰基的伸缩振动, 在 1408.03 cm^{-1} 处的峰对应于一COO 的对称伸缩振动, 在 3420.88 cm^{-1} 处的峰对应 N—H 伸缩振动^[3]。表明 PALA 分子结构中含有一COO 和 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ 等多种官能团, 多种功能基团的合理组合并与链结构相匹配, 使 PALA 既能够与矿物表面发生选择性吸附, 又具有较好的亲水性。

丁黄药捕收剂的红外光谱如图 4 所示, 丁黄药的特征谱峰为 1112.21 和 1061.08 cm^{-1} 。

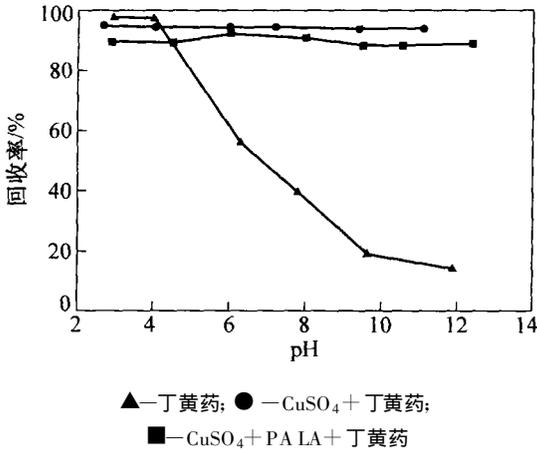


图 1 用 黄药作捕收剂和 Cu^{2+} 作活化剂以及 PALA 作抑制剂时 pH 值对铁闪锌矿浮选回收率的影响
 $c(\text{黄药}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\rho(\text{PALA}) = 2.0 \text{ mg/L}$,
 $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig. 1 Flotation recovery of marmatite as function of pH value in presence of Cu^{2+} or and PALA using butyl xanthate as collector

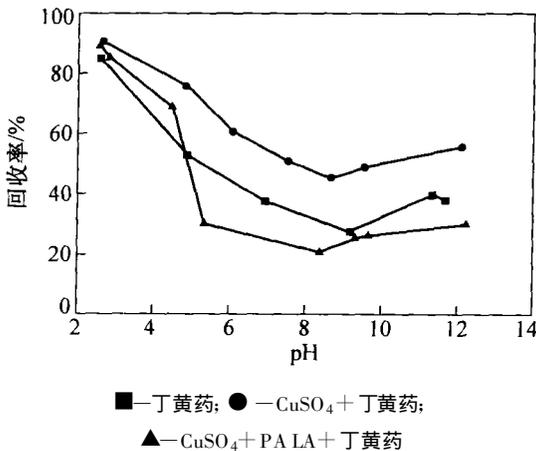


图 2 用 黄药作捕收剂和 Cu^{2+} 作活化剂以及 PALA 作抑制剂时 pH 值对毒砂浮选回收率的影响
 $c(\text{黄药}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\rho(\text{PALA}) = 2.0 \text{ mg/L}$,
 $c(\text{Cu}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig. 2 Flotation recovery of arsenopyrite as function of pH value in presence of Cu^{2+} or and PALA using butyl xanthate as collector

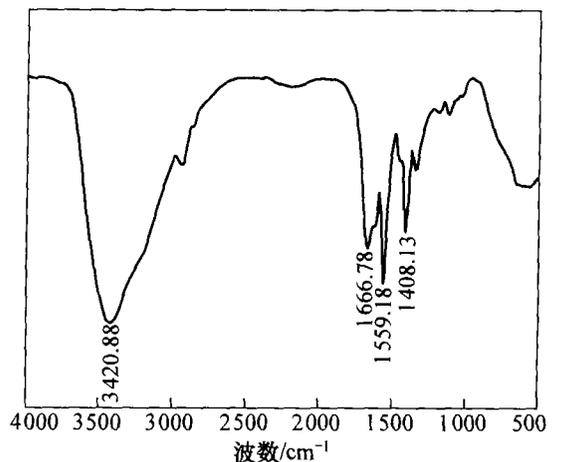


图 3 有机抑制剂 PALA 的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectrum of organic depressant PALA

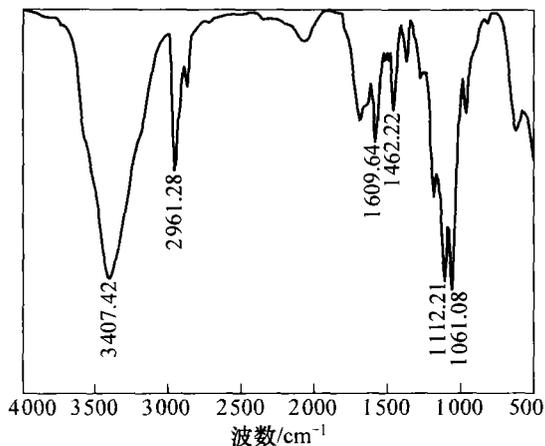


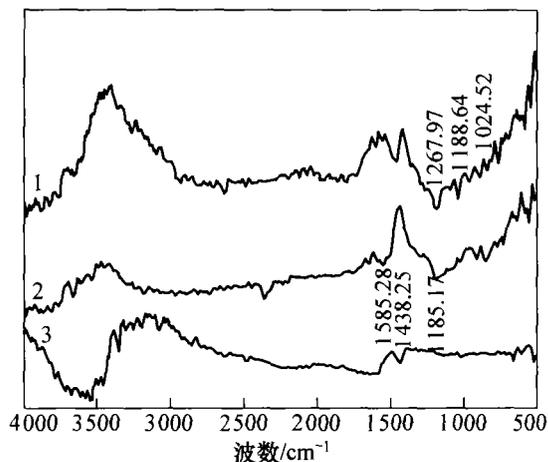
图 4 黄药的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectrum of butyl xanthate

毒砂与硫酸铜、PALA 以及丁黄药的混合物红外光谱如图 5 所示。可见, 毒砂在 1450 cm^{-1} 附近有 1 个宽的吸收峰, 在 1185.17 cm^{-1} 处有 1 个弱的吸收峰。经过硫酸铜活化的毒砂再与丁黄药作用后, 在红外光谱图的 1024.52 和 1267.97 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 其中在 1267.97 cm^{-1} 处的峰由于毒砂本身存在吸收峰而变得不明显。丁黄药的特征谱带在 1112.21 和 1061.08 cm^{-1} 处, 在图 5 所示的红外光谱图上并未出现, 表明丁黄药在毒砂表面的吸附很弱。Cu²⁺ 对部分硫化矿的活化作用已经得到证实, R. H. Yoon^[3] 认为铜离子的活化效果明显地取决于电化学电位, 因此, Cu²⁺ 在毒砂表面的作用肯定会引起矿物表面电位的变化, 黄药被氧化成双黄药和黄原酸盐, 在红外光谱图上出现的 1024.52 和 1267.97 cm^{-1} 处的吸收峰是双黄药和黄原酸盐的特征吸收峰^[13]。这表明丁黄药浮选 Cu²⁺ 活化后毒砂的有效组分可能是双黄药和黄原酸盐。

PALA 与经 Cu²⁺ 活化后的毒砂作用后再与丁黄药作用, 其红外光谱图上的特征谱带变得非常不明显, 可能是由于毒砂本身在 1450 cm^{-1} 附近的反射峰对 PALA 在 1666.78 , 1559.18 和 1408.03 cm^{-1} 处吸收峰的消除作用。从图 4 可以看到, 在 1438.25 和 1585.28 cm^{-1} 处的弱吸收峰仍然存在, 这可能是 PALA 在毒砂表面吸附的结果。而在毒砂表面未发现黄药离子或者双黄药的吸收峰, 这表明矿物表面没有吸附捕收剂, 因此, 毒砂被 PALA 抑制。

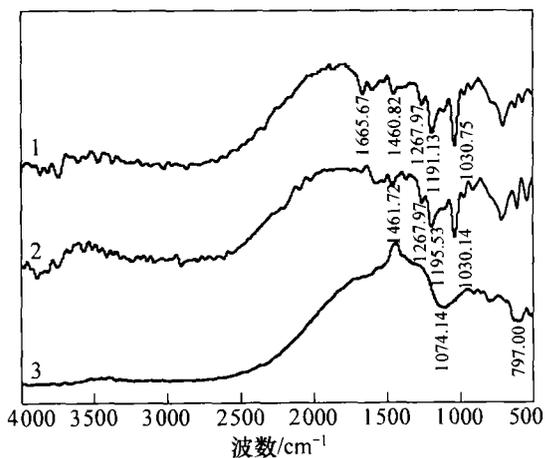
铁闪锌矿与硫酸铜和 PALA 以及丁黄药作用前、后的红外光谱如图 6 所示。结果表明, 经 Cu²⁺ 活化的铁闪锌矿与黄药发生作用后, 其红外光谱



1—毒砂+CuSO₄+丁黄药; 2—毒砂;
3—毒砂+CuSO₄+PALA+丁黄药

图 5 毒砂与硫酸铜和 PALA 以及 黄药作用前、后的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of arsenopyrite after interaction with CuSO₄ and PALA and butyl xanthate



1—铁闪锌矿+CuSO₄+PALA+丁黄药;
2—铁闪锌矿+CuSO₄+丁黄药; 3—铁闪锌矿

图 6 铁闪锌矿与硫酸铜和 PALA 以及 黄药作用前、后的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of marmatite after interaction with CuSO₄ and PALA and butyl xanthate

1461.72 , 1267.97 和 1030.14 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 表明铁闪锌矿的表面同时存在丁黄药的单分子吸附和双黄药的吸附。经 Cu²⁺ 活化的铁闪锌矿与 PALA 发生作用后, 在其红外光谱图上仍然保留以上特征吸收峰, 并且 1665.67 cm^{-1} 处出现较弱的吸收峰, 表明经 Cu²⁺ 活化的铁闪锌矿与丁黄药发生了强烈的吸附作用。有机抑制剂不能阻止捕收剂丁黄

药在铁闪锌矿表面的吸附,因此,铁闪锌矿表面仍然具有较好的疏水性。

3 结 论

a. 在丁黄药作捕收剂时,铁闪锌矿只在酸性条件下可浮;用硫酸铜作活化剂可明显改善其浮选性能,在 pH=2~12 范围内都可浮;硫酸铜对毒砂也有较弱的活化作用。

b. 有机抑制剂 PALA 对经过 Cu²⁺ 活化的铁闪锌矿和毒砂表现出选择性的抑制作用,能有效地抑制毒砂的浮选而不影响铁闪锌矿的可浮性,从而实现 2 种矿物的选择性分离。

c. PALA 是一种新型的硫化矿的浮选抑制剂,分子结构中含有 -COO⁻ 和 O=C-NH₂ 等多种官能团,多种功能基团的合理组合并与链结构相匹配是 PALA 抑制毒砂浮选的主要原因。

d. 在丁黄药体系中, PALA 在经铜离子活化后铁闪锌矿的表面吸附很弱,而在活化后毒砂表面发生较强的吸附,从而抑制毒砂的浮选而不影响铁闪锌矿的浮选,铁闪锌矿仍然具有较好的可浮性。

参考文献:

[1] 松全元. 二氧化硫对闪锌矿可浮性影响的研究[J] . 国外金属矿选矿, 1983(1): 51 - 58.
SONG Quan yuan. Study of effect of sulfur dioxide on flotation of sphalerite [J] . Metallic Ore Dressing Abroad, 1983(1): 51 - 58.

[2] Finkelstein N P. The activation of sulphide minerals for flotation; a review [J] . International Journal of Mineral Processing, 1997(52): 120 - 181.

[3] 伊云 R H. 在酸性溶液中用铜离子活化闪锌矿的 electrochemistry 研究[J] . 雷贵春, 等译. 国外金属矿选矿, 1997 (6): 13 - 19.
Yoon R H. The study of electrochemistry of Cu²⁺ activated sphalerite in the acid solution [J] . LEI Gui chun, et al, translate. Metallic Ore Dressing Abroad, 1997 (6): 13 - 19.

[4] Andrea R G, Angela G L, Kathryn E P, et al. The mechanism of copper activation of sphalerite [J] . Applied Surface Science, 1999(137): 207 - 223.

[5] 张 芹, 胡岳华, 顾幅华, 等. 铁闪锌矿的浮选行为及其表面吸附机理[J] . 中国有色金属学报, 2004, 14 (4): 676 - 680.
ZHANG Qin, HU Yue hua, GU Guo hua, et al. Mechanism of Cu²⁺ ion activation flotation of marmatite in absence and presence of ethyl xanthate [J] . The

Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 676 - 680.

[6] 李广明, 张洪恩, 臼井进之助. 毒砂和黄铁矿颗粒的表面化学组成[J] . 有色金属: 选矿部分, 1992, 44(2): 25 - 28.
LI Guang ming, ZHANG Hong en, Shinnosuke U. Surface chemical component of arsenopyrite and pyrite particles [J] . Nonferrous Metals; Ore Dressing Faction, 1992, 44(2): 25 - 28.

[7] 熊道陵, 胡岳华, 贺治国, 等. 有机抑制剂在硫化矿浮选中抑制砷黄铁矿的研究进展[J] . 矿冶工程, 2004, 24(2): 42 - 44.
XIONG Dao ling, HU Yue hua, HE Zhi guo, et al. Advances in research on organic depressor's depressing of arsenopyrite in sulfide flotation [J] . Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(2): 42 - 44.

[8] 熊道陵, 贺治国, 湛雪辉. 无机抑制剂在硫化矿浮选中抑制毒砂的研究进展[J] . 化工矿物加工, 2004(8): 19 - 22.
XIONG Dao ling, HE Zhi guo, ZHAN Xue hui. Advances in research on inorganic depressor's depressing of arsenopyrite in sulfide flotation [J] . Chemical Mineral Engineering, 2004(8): 19 - 22.

[9] 高利坤, 张宗华, 李春梅. 大厂硫砷锡混合矿工艺矿物特性及硫砷分离试验研究[J] . 有色金属: 选矿部分, 2003(1): 6 - 9.
GAO Li kun, ZHANG Zong hua, LI Chun mei. Mineral technology characteristics of sulfur arsenic tin mineral mixtures and processing test of the sulfur arsenic separation in Dachang [J] . Nonferrous Metals; Ore Dressing Faction, 2003(1): 6 - 9.

[10] 纪 军, 贺 政, 吴海平. 高砷多金属矿浮选分离新工艺的研究[J] . 矿冶, 1998, 7(2): 33 - 37.
JI Jun, HE Zheng, WU Hai ping. Study on new technology of flotation separation of high As polymetallic sulfide ore [J] . Mining and Metallurgy, 1998, 7(2): 33 - 37.

[11] 周同惠. 分析化学手册[M] . 第 2 分册. 北京: 化学工业出版社, 1997.
ZHOU Tong hui. Analytical chemical handbook [M] . II . Beijing: Chemical Industry Press, 1997.

[12] 钟海庆. 红外光谱法入门[M] . 北京: 化学工业出版社, 1984.
ZHONG Hai qing. Induction of infrared spectrum [M] . Beijing: Chemical Industry Press, 1984.

[13] 李廷励. 微细粒浸染型金矿碱性介质浮选法中药剂作用机理研究[J] . 云南冶金, 2004, 33(2): 21 - 27.
LI Ting li. A study on flotation of micro grained gold mineral of impregnation structure in alkaline media and the mechanism of agent [J] . Yunnan Metallurgy, 2004, 33(2): 21 - 27.