

doi: 10.3969/j.issn.1005-3026.2017.05.022

## 油酸钠直接浮选孔雀石的机理研究

孙乾予, 印万忠, 曹少航, 姚金

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘要:** 研究了油酸钠直接浮选孔雀石的浮选行为及作用机理. 采用浮选试验、Zeta 电位测试、傅里叶红外光谱测试、溶液化学计算及热力学计算进行吸附机理分析. 浮选试验表明: 当捕收剂油酸钠用量为 160 mg/L, pH 值范围 7~10 时, 孔雀石浮选回收率可以达到 70% 以上; 当 pH=9.5 时, 回收率为 88.67%, 达到最高; 动电位及溶液化学表明: 油酸钠在矿浆中的组分为  $C_{17}H_{33}COOH \cdot C_{17}H_{33}COO^-$ ,  $C_{17}H_{33}COO^-$  和  $(C_{17}H_{33}COO)_2^{2-}$ , 油酸钠在孔雀石表面主要发生了化学吸附; 根据吉布斯自由能的计算和红外光谱测试分析表明: 在合适的 pH 值范围, 油酸钠与孔雀石表面的铜离子作用生成油酸铜盐沉淀, 改变了孔雀石的表面性质使它表面疏水从而容易浮选回收.

**关键词:** 油酸钠; 孔雀石; Zeta 电位; 溶液化学计算; 傅里叶红外光谱

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)05-0716-05

## Mechanism Study of Direct Flotation on Malachite by Sodium Oleate

SUN Qian-yu, YIN Wan-zhong, CAO Shao-hang, YAO Jin

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YIN Wan-zhong, professor, E-mail: yinwanzhong@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** The flotation behavior and action mechanism of sodium oleate as collector for direct flotation of malachite was studied. The adsorption mechanism of sodium oleate on the surface of malachite was investigated through the adsorption measurement, Zeta potential test, Fourier transform infrared spectroscopy analysis, and solution chemistry calculation and thermodynamic calculation of solution. The results showed that the recoveries of malachite are more than 70% at pH value from 7 to 10 with sodium oleate 160 mg/L, which reached the highest value 88.67% at pH=9.5. The Zeta potential measurement and solution chemical calculation indicated that sodium oleate mainly emits the chemical adsorption on the surface of malachite, the active component are  $C_{17}H_{33}COOH \cdot C_{17}H_{33}COO^-$ ,  $C_{17}H_{33}COO^-$  and  $(C_{17}H_{33}COO)_2^{2-}$  in sodium oleate solution. The results of Gibbs free energy calculation and FTIR spectrum analysis confirmed that oleate ions tends to react with malachite surface to form copper oleate precipitation causing malachite's floatability.

**Key words:** sodium oleate; malachite; Zeta potential; solution chemistry calculation; FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy)

铜是国民经济、人民生活及国防军工技术发展不可缺少的工业材料和重要的战略资源<sup>[1]</sup>. 从铜的产量来看, 每年的金属铜约有 30% 来自氧化铜. 目前处理氧化铜矿的方法主要分为浮选法和化学法, 由于化学法处理氧化铜矿存在周期长、酸

耗高等缺点<sup>[2-3]</sup>, 所以浮选法仍是处理氧化铜矿的主要方法<sup>[4-7]</sup>. 浮选法又分为直接浮选和硫化浮选, 目前硫化浮选研究较多, 但由于氧化铜矿存在解离的不均匀性, 因而硫化过程会出现“过硫化”或“未硫化”现象, 导致硫化浮选氧化铜的回

收稿日期: 2015-12-22

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2015M571324); 国家自然科学基金资助项目(51504053); 辽宁省科技厅博士科研启动基金资助项目(201501157 2015); 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L20150180).

作者简介: 孙乾予(1988-), 男, 辽宁鞍山人, 东北大学博士研究生; 印万忠(1970-), 男, 浙江临安人, 东北大学教授, 博士生导师.

收率较低. 直接浮选法对于含硅酸盐脉石矿物的孔雀石有较好的捕收效果, 仅添加捕收剂即可获得更高的回收率, 与硫化浮选法相比, 药剂制度更加简单, 工艺流程简便.

油酸钠是一种常见的脂肪酸皂类捕收剂, 常应用于氧化矿等含有离子键矿物的浮选回收<sup>[7]</sup>. 目前, 国内外学者关于羧酸类捕收剂与矿物的作用机理做了大量的研究工作<sup>[8-10]</sup>, 主要结论: ①矿物表面的金属离子或金属羟基络合物与油酸根离子发生化学作用; ②油酸分子可能在矿物表面发生物理吸附; ③化学吸附与物理吸附共存.

目前国内外对油酸钠直接浮选氧化铜矿的浮选行为研究较少, 且油酸钠与氧化铜的浮选作用机理尚不明确, 因此本文以典型的氧化铜矿孔雀石为研究对象, 在油酸钠体系下考察其浮选行为, 并通过动电位测定、红外光谱分析和溶液化学计算等探究油酸钠与孔雀石的作用机理, 本文研究内容对氧化铜矿的浮选回收具有一定指导意义.

## 1 试验原料和方法

### 1.1 试验原料和药剂

孔雀石取自湖北大冶铜录山, 原料经过破碎、人工拣选后采用陶瓷球磨矿磨细, 筛分至 37 ~ 74  $\mu\text{m}$  粒级, 再经过摇床反复精选作为浮选试验原料得到孔雀石单矿物, 其化学成分为(质量分数, %) Cu 54.7, C 5.22, 纯度为 95.03%. 图 1 为 X 射线衍射图谱, 未检测有明显其他杂峰, 说明孔雀石纯度很高, 符合试验要求.

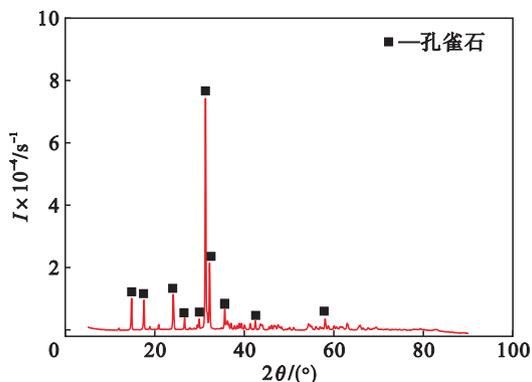


图 1 孔雀石 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of malachite

矿浆 pH 值调整剂为盐酸和氢氧化钠, 分析纯, 配制成 0.1% 和 2% 两种质量分数, 方便精确调节矿浆 pH 值. 使用捕收剂为油酸钠 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ ), 化学纯, 配制质量分数 0.1%; 试验用水为去离子水.

### 1.2 浮选试验

浮选试验为 40 mL 的 XFG 型挂槽浮选机, 主轴转速为 1 600 r/min. 每次试验添加 2 g 纯矿物和 35 mL 去离子水置于槽中调浆搅拌 3 min, 再加入盐酸或氢氧化钠调节 pH 值, 调浆 3 min 保持 pH 值稳定, 再加入一定量油酸钠, 搅拌 3 min, 采用手动刮泡 3 min. 浮选完成后对泡沫精矿和槽内产品烘干称重计算回收率. 每次试验重复 3 次, 并计算平均值和标准偏差, 绘制误差条形图.

### 1.3 Zeta 电位测试

用玛瑙研钵将矿样研磨至 5  $\mu\text{m}$  以下, 配制成 0.01% 悬浮溶液, 调节 pH 值, 并按浮选条件添加药剂, 磁力搅拌 10 min, 静置 10 min, 抽取上清液, 在 Malvern Nano-ZS90 进行表面电位测试, 每次试验重复 3 次, 计算平均值和标准偏差, 绘制误差条形图.

### 1.4 红外光谱测定

采用 Nicolet380 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪对吸附药剂前后的孔雀石进行红外光谱测定. 采用 KBr 压片, 测量范围 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ . 红外分析样品的制备: 2 g 矿样经过玛瑙研磨至小于 5  $\mu\text{m}$ , 置于浮选槽中按浮选过程的时间和条件调节 pH 值、添加适量油酸钠, 充分搅拌后固液分离, 采用相同 pH 值去离子水洗 3 次, 所得矿样经过 40  $^{\circ}\text{C}$  烘干, 进行红外光谱测定.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 浮选试验

图 2 为 pH = 7.2 ~ 7.5 条件下, 油酸钠用量与孔雀石回收率的关系. 当油酸钠用量在 0 ~ 100 mg/L 范围内变化时, 孔雀石的回收率随用量增加迅速增加; 当用量超过 100 mg/L 时, 孔雀石回收率增加缓慢; 当用量超过 160 mg/L 时回收率增幅无明显变化, 达到最高点.

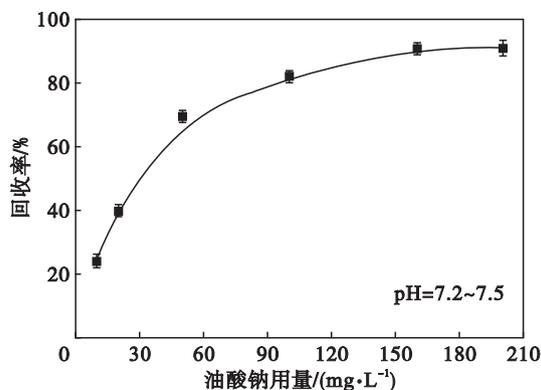


图 2 油酸钠用量与矿物回收率关系曲线

Fig. 2 Relationship between the dosage of sodium oleate and mineral recovery

图 3 为不同 pH 值试验结果,在油酸钠用量 160 mg/L 条件下,孔雀石在 pH = 6 ~ 11 范围内有很好的可浮性,当 pH = 9.5 时,孔雀石的可浮性达到最高为 88.67%,当 pH > 11 时回收率迅速降低.由此可见,在合适的浮选条件下油酸钠对孔雀石有很好的捕收作用.

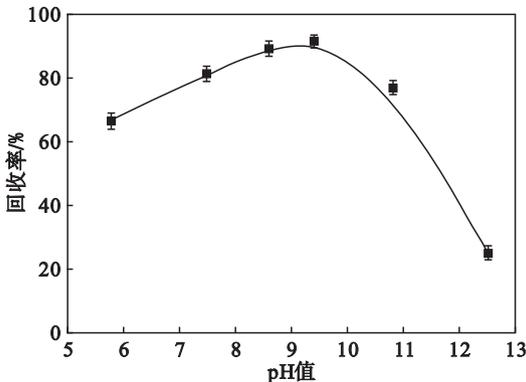


图 3 pH 值与矿物回收率关系曲线

Fig. 3 Relationship between pH values and mineral recovery

## 2.2 浮选溶液化学计算与 Zeta 电位分析

根据 Zeta 电位与 pH 值的关系曲线(图 4),孔雀石的零电点为 pH = 6.8, pH < 6.8 时孔雀石表面带正电, pH > 6.8 时带负电.油酸钠为阴离子捕收剂,加入油酸钠动电位发生负移,零电点由 6.8 降到 4.5.当 pH = 9.5 时,油酸钠使原来带负电的孔雀石表面电位变得更负,说明油酸根与孔雀石之间的作用力以化学吸附为主.

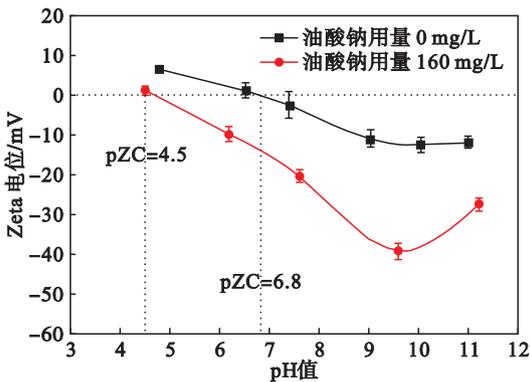


图 4 矿物的电位与 pH 值的关系

Fig. 4 Relationship between Zeta potential of minerals and pH values

根据浮选溶液化学计算,绘制油酸钠在不同 pH 值条件下的溶解组分图(图 5),油酸钠在溶液中发生溶解、解离、离子缔合和分子-离子缔合等反应.当 pH = 5 ~ 12 时,分子-离子缔合物( $C_{17}H_{33}COOH \cdot C_{17}H_{33}COO^-$ )呈先升高后降低的趋势,在 pH = 8.7 时浓度达到最大,此曲线趋势与

浮选曲线(图 3)一致,说明该组分对孔雀石浮选有影响.同时也可能存在其他组分对孔雀石的浮选有影响.

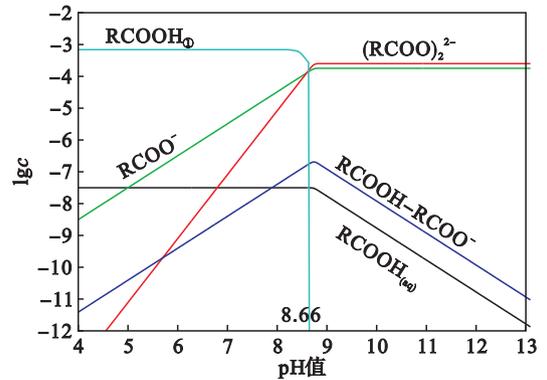


图 5 油酸盐溶液中各组分的  $lg c$  和 pH 值的关系  
Fig. 5 Relationship between pH value and  $lg c$  of oleate ions solution components ( $c_i = 0.53 \text{ mmol/L}$ )

根据油酸钠溶解组分图 5 和  $Cu^{2+}$  浓度组分图 6 可知,在较低 pH 值条件下,溶液中  $(RCOO)_2^{2-}$  和  $RCOO^-$  的浓度低,与矿物表面的  $Cu^{2+}$  和  $Cu(OH)^+$  反应量少,导致回收率低,而较高 pH 值条件下溶液中  $(RCOO)_2^{2-}$  和  $RCOO^-$  的浓度高,但矿物表面的  $Cu^{2+}$  和  $Cu(OH)^+$  浓度低,同时存在大量  $OH^-$  发生竞争吸附,此时回收率也很低.而当矿浆 pH = 9 时,矿物表面仍有较多的  $Cu^{2+}$  和  $Cu(OH)^+$  组分与溶液中  $(RCOO)_2^{2-}$  和  $RCOO^-$  发生化学吸附,同时  $OH^-$  浓度不高,竞争吸附影响小,此时回收率最高.

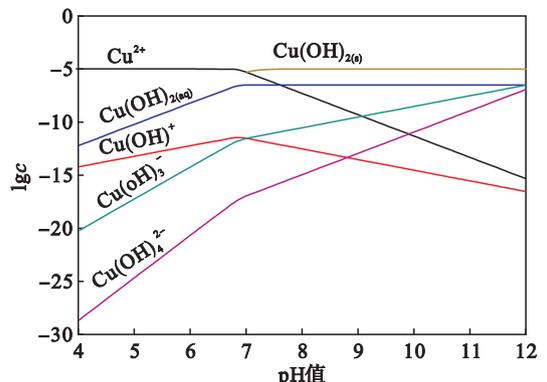
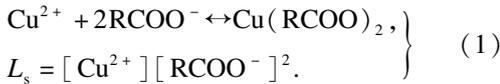


图 6  $Cu^{2+}$  在溶液中各组分的  $lg c$  与 pH 值的关系  
Fig. 6 Relationship between  $lg c$  of  $Cu^{2+}$  solution components and pH value ( $c = 0.1 \text{ mmol/L}$ )

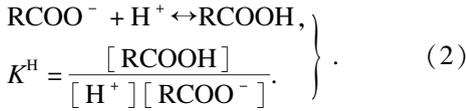
## 2.3 孔雀石与油酸钠反应热力学计算

根据矿物表面溶出的金属离子与药剂的反应产生的标准吉布斯自由能的变化为判断标准.假设孔雀石表面溶出的  $Cu^{2+}$  与油酸钠发生化学反

应, 化学反应式为



油酸根加质子反应式:



油酸根和铜离子副反应系数为

$$\alpha(\text{RCOO}^-) = 1 + K^H[\text{H}^+], \quad (3)$$

$$\alpha(\text{Cu}^{2+}) = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4. \quad (4)$$

式中:  $L_s$  为油酸铜的溶度积 ( $1 \times 10^{-20.8}$ );  $K^H$  为油酸根离子加质子常数 ( $1 \times 10^6$ );  $\beta$  为铜离子羟基络合累积稳定常数 ( $\beta_1 = 6.3, \beta_2 = 12.8, \beta_3 = 14.5, \beta_4 = 16.4$ ); 令  $L'_s$  表示条件溶度积, 则反应标准自由能变化为

$$\Delta G^\ominus = RT \ln L'_s = RT \ln (L_s \alpha(\text{Cu}^{2+}) \alpha^2(\text{RCOO}^-)). \quad (5)$$

式中:  $R$  为理想气体常数;  $T$  为热力学温度, 根据方程(1) ~ (5) 计算出  $\text{Cu}^{2+}$  与油酸钠在不同 pH 值条件下反应的标准吉布斯自由能, 见图 7.

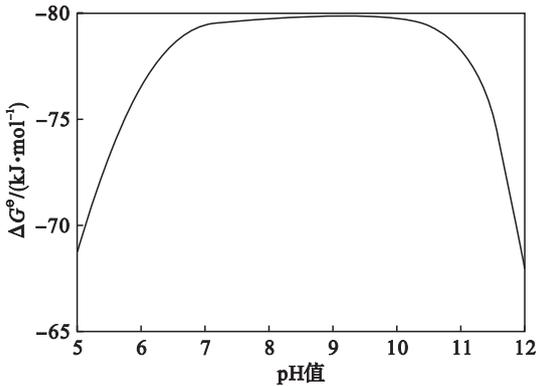


图 7  $\text{Cu}^{2+}$  和油酸根离子反应  $\Delta G^\ominus$  与 pH 值关系  
Fig. 7 Relationship between free energy  $\Delta G^\ominus$  of  $\text{Cu}^{2+}$  and oleate reaction and pH value

由图 7 分析可知, 在 pH 值为 5 ~ 12 时,  $\text{Cu}^{2+}$  和油酸根离子的吉布斯反应自由能  $\Delta G^\ominus$  的负值曲线随 pH 值的增大先升高后降低. 在 pH = 5 ~ 7 时吉布斯反应自由能  $\Delta G^\ominus$  的负值曲线呈上升趋势, 而孔雀石的浮选回收率也呈上升趋势, 在 pH = 7 ~ 11 时, 吉布斯反应自由能  $\Delta G^\ominus$  保持较大负值, 而孔雀石也保持较高回收率, 说明矿浆中  $\text{Cu}^{2+}$  与油酸根离子发生化学反应生成油酸铜沉淀是浮选孔雀石的主要原因. 而当 pH > 11 时吉布斯反应自由能  $\Delta G^\ominus$  的负值曲线迅速下降, 这可能是因为强碱条件下  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  生成沉淀而消耗大部分的  $\text{Cu}^{2+}$ , 使矿物的回收率降低.

## 2.4 红外光谱分析

图 8 为孔雀石与油酸钠作用前后的红外光谱分析. 图 8a 为油酸钠红外光谱, 2 921.7 和 2 850.4  $\text{cm}^{-1}$  是 C—H 键的— $\text{CH}_2$ —和— $\text{CH}_3$  的对称振动吸收峰, 在 1 712.6, 1 562.1, 1 446.4 和 1 425.2  $\text{cm}^{-1}$  为—COO—基团的对称振动吸收峰, 723.2  $\text{cm}^{-1}$  为面内弯曲振动吸收峰. 图 8b 为孔雀石红外光谱, 3 403.9 和 3 315.2  $\text{cm}^{-1}$  是—OH 键的伸缩振动吸收峰, 1 492.7 和 1 390.5  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{CO}_3^{2-}$  的反对称伸缩振动吸收峰, 1 050  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{CO}_3^{2-}$  的对称伸缩振动吸收峰. 图 8c 为孔雀石与油酸钠作用后红外光谱, 出现新吸收峰 2 923.7 和 2 850.4  $\text{cm}^{-1}$  处的甲基和亚甲基吸收峰, 1 575.6 和 1 439.1  $\text{cm}^{-1}$  处的羧基的特征峰, 与油酸钠光谱中的 1 562.1 和 1 425.4  $\text{cm}^{-1}$  处的羧基的特征峰相比, 其波数均向高波段移动了约 14  $\text{cm}^{-1}$ , 特征峰位置与图 8d  $\text{Cu}^{2+}$  与油酸钠作用生成的油酸铜盐的特征峰 2 922.5, 2 849.6, 1 575.1 和 1 400.8  $\text{cm}^{-1}$  对应, 说明孔雀石表面的  $\text{Cu}^{2+}$  可能与油酸钠发生了化学吸附, 表面生成油酸铜盐.

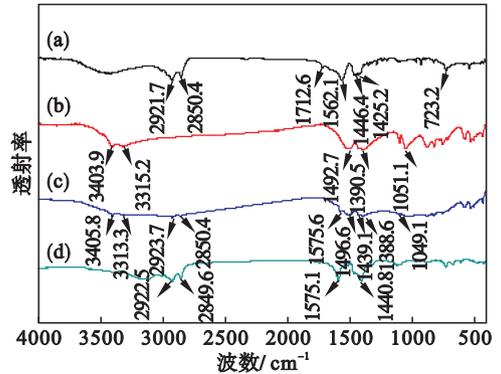


图 8 油酸钠与孔雀石作用前后红外光谱图  
Fig. 8 Infrared spectra of sodium oleate and malachite before and after interaction  
(a)—油酸钠; (b)—孔雀石; (c)—孔雀石 + 油酸钠;  
(d)— $\text{Cu}^{2+}$  + 油酸钠.

## 3 结 论

- 1) 浮选试验表明油酸钠用量为 160 mg/L 时, 孔雀石在 7 ~ 10 的 pH 值区间内具有较好的可浮性.
- 2) 动电位测试和浮选溶液化学计算表明在 pH = 5 ~ 11, 油酸钠分子—离子缔合物 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$ ) 的浓度变化对孔雀石有较大影响. 同时也有可能是油酸钠的  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$  和  $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2^{2-}$  与矿物表面的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  反应的浓度对孔雀石浮选有较大的影响.  
(下转第 724 页)