

乙二胺磷酸钠对赤铜矿硫化浮选的影响及其机理

马英强^{1,2,3}, 郑双林¹, 盛秋月⁴, 姚金⁴

(1. 福州大学 紫金矿业学院, 福建 福州 350108; 2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628;
3. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 上杭 364200; 4. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 通过单矿物浮选实验,考察了乙二胺磷酸钠对赤铜矿硫化浮选的影响.采用矿物表面 X 射线光电子能谱分析、矿物表面 Zeta 电位检测、药剂在矿物表面吸附能分析和矿物表面捕收剂吸附量测试等方法,探讨了乙二胺磷酸钠对赤铜矿硫化浮选的影响机理.结果表明:乙二胺磷酸钠能够使硫化后的赤铜矿矿物表面铜、硫元素的含量增加,负电性增强,使 HS⁻ 在矿物表面的吸附能负值增加,硫化反应更易发生,进而改善了矿物表面的硫化效果,增加了矿物表面捕收剂的吸附量,提高了赤铜矿硫化浮选的回收率.

关 键 词: 赤铜矿;硫化浮选;乙二胺磷酸钠;浮选机理;表面吸附

中图分类号: TP 923 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2020)07-1008-07

Effect of Sodium Ethylenediamine Phosphate on Sulfurized Flotation of Cuprite and Its Mechanism

MA Ying-qiang^{1,2,3}, ZHENG Shuang-lin¹, SHENG Qiu-yue⁴, YAO Jin⁴

(1. School of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China; 3. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-Grade Refractory Gold Ores, Shanghang 364200, China; 4. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: MA Ying-qiang, E-mail: myq90426@qq.com)

Abstract: The effect of sodium ethylenediamine phosphate on sulfide flotation of cuprite was investigated by single mineral flotation tests. The influence mechanism of sodium ethylenediamine phosphate for sulfide flotation of cuprite was studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy, Zeta potential, adsorption energy of reagents on mineral surface and adsorption capacity of collector. The results showed that the sodium ethylenediamine phosphate can increase the content of copper and sulfur elements on the surface of the sulphide cuprite mineral, increase the negative value of the adsorption energy of HS⁻ on the surface of the mineral, and make the sulphide reaction easier occur, thus improving the sulphide effect on the surface of the mineral, increasing the adsorption capacity of the mineral surface collector, and improving the recovery rate of sulphide flotation.

Key words: cuprite; sulfurized flotation; sodium ethylenediamine phosphate; flotation mechanism; surface adsorption

赤铜矿(Cu₂O)为氧化铜矿物,在氧化铜矿物当中,赤铜矿、孔雀石以及蓝铜矿等具有较大的利用价值^[1-3].赤铜矿是一种密度较大的红色氧化铜矿物,含铜质量分数高达 88.89%,属于等轴晶系.一般经铜的硫化物风化而成,颗粒比较粗,为次生铜矿物.

工业上常采用硫化浮选法回收氧化铜矿物,通过 Na₂S 或 NaHS 等硫化剂先对氧化铜矿物进行硫化,使亲水性强的氧化铜表面与硫化剂发生反应,生成疏水性硫化膜,从而使氧化铜矿物表面具有和硫化铜相类似的疏水性质,再进行常规浮选^[4-5].整个过程当中,氧化铜矿表面与硫化剂的

反应程度起着关键性的作用^[6-7]. 乙二胺磷酸盐对部分氧化铜矿的硫化过程具有促进作用,改善硫化浮选效果,提高浮选回收率^[8-13]. 基于此,本文主要考察乙二胺磷酸钠对赤铜矿硫化浮选的影响,以便为生产实践提供借鉴意义.

1 实验材料与研究方法

1.1 试样制备

选取纯度较高的赤铜矿矿块,用铁锤敲成 -2 mm 的块状颗粒,为防止污染,在铁锤外面包裹干净的白布,通过手选进行除杂,采用研钵磨矿后再进行筛分处理,最后选取 -0.106 + 0.045 mm 的产品作为试验用矿样. 试样的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示,经过化学分析,样品含铜质量分数为 80.81%,赤铜矿纯度在 90% 以上,符合实验要求.

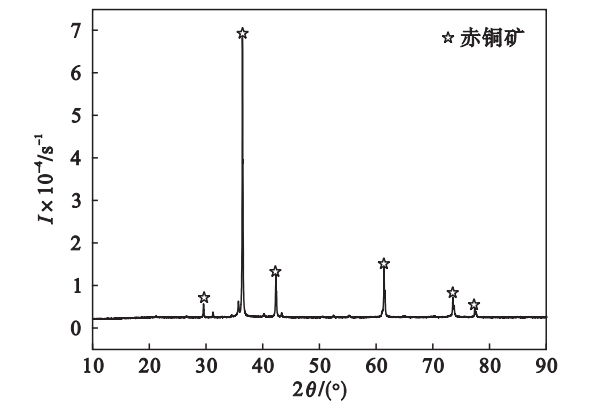


图 1 赤铜矿 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD pattern of cuprite

1.2 主要试剂

实验以丁基黄药为捕收剂,以盐酸和氢氧化钠为 pH 调整剂,以硫化钠为硫化剂,乙二胺磷酸钠为硫化浮选调整剂.

1.3 研究方法

1.3.1 浮选实验

浮选实验在 XFGC II 型挂槽浮选机中进行,浮选机转速为 1 992 r/min,每次实验取 2.0 g 赤铜矿单矿物试样于浮选槽中,加 35 mL 去离子水,浮选流程如图 2 所示. 将泡沫产品烘干、称重,计算浮选回收率.

1.3.2 X 射线光电子能谱分析

将 2 g 矿样置于 35 mL 蒸馏水中,搅拌 1 min 后,用盐酸或氢氧化钠调节 pH 至所需值,按纯矿物浮选实验的药剂用量及添加顺序依次添加药剂,并充分搅拌,将液体部分吸出,剩余固体部分

自然条件下晾干后作为检测样品.

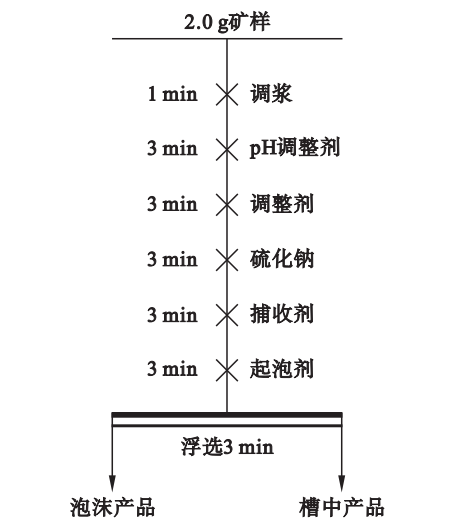


图 2 单矿物浮选实验流程
Fig. 2 Flotation process of single mineral

1.3.3 矿物表面 Zeta 电位测试

将矿样研磨至 5 μm 以下,配制成质量分数为 0.01% 悬浮溶液,并根据条件添加药剂,调节 pH,搅拌静置后抽取上清液,测定矿物的 Zeta 电位,相同条件下测量 3 次,取平均值.

1.3.4 矿物表面药剂吸附能计算

采用 Materials Studio 8.0 软件建立赤铜矿的理想晶胞,并进行结构优化,将优化后的矿物晶胞进行表面切割,建立超晶胞和真空层,采用 Castep 模块对建立的表面进行几何优化,最终获得矿物晶面模型的能量 E_s . 对药剂分子模型进行模拟构造,通过 Castep 模块对药剂进行几何优化,得到药剂的能量 E_c . 将优化后的药剂分子置于优化后的矿物晶面,建立药剂在矿物表面的初始吸附模型,通过 Castep 模块对所建立的模型优化得到所选取药剂的最优吸附终态,获得吸附后的总能量 E_a . 计算得到药剂的吸附能 ΔE , $\Delta E = E_a - E_s - E_c$. 吸附能 ΔE 的正负和大小可用来衡量吸附体系的稳定性,其值越负说明该体系吸附越稳定,反之,若其值为零或为正值则表明该体系吸附较难发生.

1.3.5 捕收剂吸附量测试

采用 UV-2100 型紫外分光光度计,根据丁基黄药的吸光度(A)-浓度(c)关系曲线,由测得吸光度对应得到矿浆中剩余丁基黄药浓度,利用残余浓度法,计算得到不同条件下矿物表面丁基黄药的吸附量. 丁基黄药吸附量计算公式为

$$\Gamma = (\rho_0 - \rho) V / (1\,000\,m). \quad (1)$$

式中: Γ 为吸附量, mg/g; ρ_0 为溶液中丁基黄药初始质量浓度, mg/L; ρ 为溶液中丁基黄药残余质

量浓度,mg/L; V 为矿浆体积,mL; m 为矿浆中矿样质量,g.

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选实验

2.1.1 硫化钠用量对赤铜矿硫化浮选的影响

固定硫化时间 3 min,捕收剂用量 80 mg/L,矿浆 pH 为 (6.9 ± 0.3) ,2#油 100 mg/L,浮选时间 3 min,考察了硫化钠用量对赤铜矿硫化浮选的影响,实验结果如图 3 所示.由图 3 可得,适量硫化钠使赤铜矿浮选回收率增加,当硫化钠质量浓度为 80 mg/L 时,回收率最好.硫化钠过量时促进作用减弱,并对赤铜矿的浮选产生抑制作用.

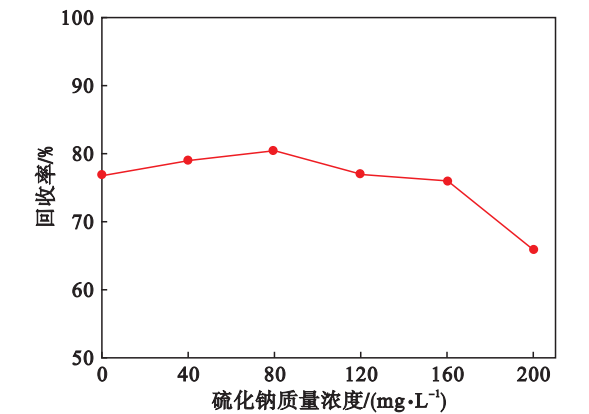


图 3 硫化钠用量对赤铜矿硫化浮选的影响
Fig. 3 Effect of sodium sulfide dosage on sulfurized flotation of cuprite

2.1.2 捕收剂用量对赤铜矿硫化浮选的影响

固定硫化时间为 3 min,硫化钠质量浓度为 80 mg/L,矿浆 pH 为 (6.9 ± 0.3) ,2#油 100 mg/L,浮选时间 3 min,考察了捕收剂用量对赤铜矿硫化浮选的影响,实验结果如图 4 所示.

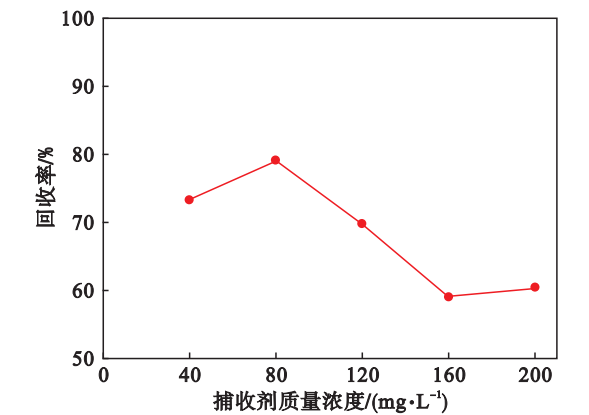


图 4 捕收剂用量对赤铜矿硫化浮选的影响
Fig. 4 Effect of collector dosage on sulfurized flotation of cuprite

由图 4 可得,赤铜矿回收率随丁基黄药用量增加先提高后降低,当捕收剂丁基黄药质量浓度为 80 mg/L 时,回收率最好.

2.1.3 矿浆 pH 对赤铜矿硫化浮选的影响

固定硫化时间为 3 min,硫化钠质量浓度为 80 mg/L,捕收剂质量浓度为 80 mg/L,2#油 100 mg/L,浮选时间 3 min,考察了矿浆 pH 对赤铜矿硫化浮选的影响,实验结果如图 5 所示.

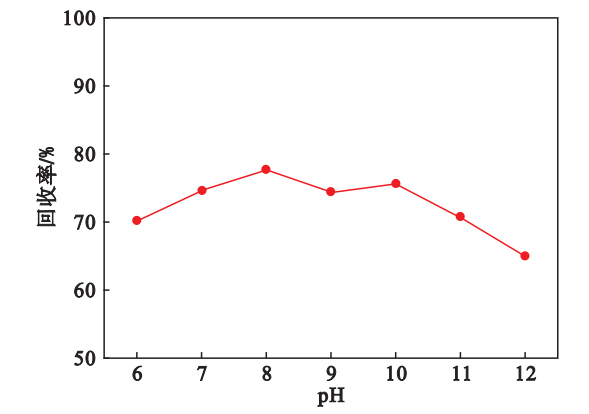


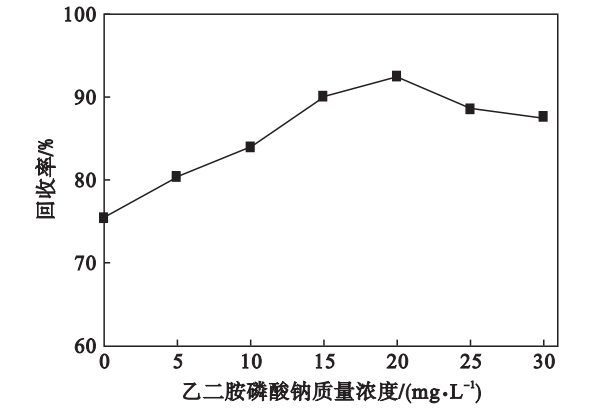
图 5 矿浆 pH 对赤铜矿硫化浮选的影响
Fig. 5 Effect of mineral slurry pH on sulfurized flotation of cuprite

由图 5 可得,矿浆 pH 为 7~10 时赤铜矿回收率较高,pH>10 时回收率降低,当 pH=12 时赤铜矿回收率低至 64.90%.

2.1.4 乙二胺磷酸钠对赤铜矿硫化浮选的影响

固定硫化钠用量 80 mg/L,硫化时间 3 min,捕收剂用量 80 mg/L,矿浆 pH 为 (6.9 ± 0.3) ,2#油 100 mg/L,浮选时间 3 min,考察了乙二胺磷酸钠用量对赤铜矿硫化浮选的影响,并在乙二胺磷酸钠质量浓度为 10 mg/L 时考察其不同 pH 条件下对赤铜矿硫化浮选的影响,结果如图 6 所示.

由图 6 可得,乙二胺磷酸钠使赤铜矿回收率增加,质量浓度大于 20 mg/L 时促进作用减弱.乙二胺磷酸钠质量浓度为 10 mg/L,在实验 pH 条



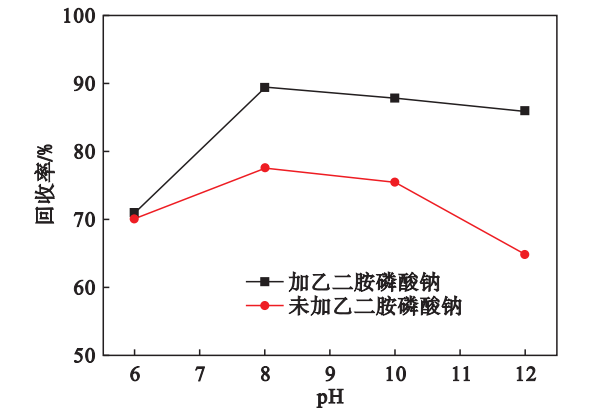


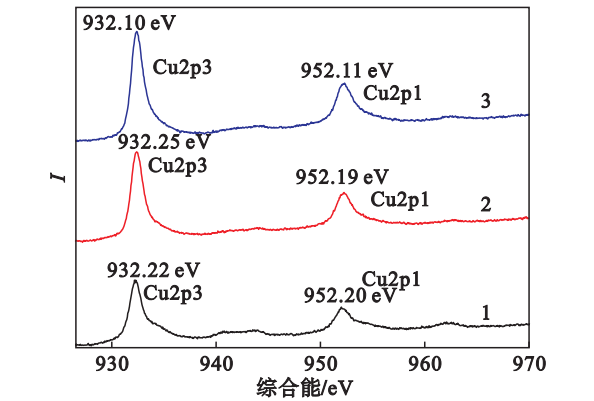
图 6 乙二胺磷酸钠对赤铜矿硫化浮选的影响
Fig. 6 Effect of sodium ethylenediamine phosphate on sulfurized flotation of cuprite

件下对赤铜矿均有硫化促进作用,矿浆 pH 为 8 ~ 12 时效果相对较好,pH = 10 和 12 时,乙二胺磷酸钠使赤铜矿浮选回收率分别增加了 12. 35 个百分点和 21. 1 个百分点.

2. 2 乙二胺磷酸钠对赤铜矿硫化浮选的作用机理

2. 2. 1 矿物表面 X 射线光电子能谱分析

固定捕收剂质量浓度为 80 mg/L,分析了硫化钠和乙二胺磷酸钠对赤铜矿矿物表面元素种类及相对质量分数变化的影响,不同药剂作用前后矿物表面 X 射线光电子能谱分析结果如表 1 与图 7 所示.



1—pH = 8, 赤铜矿 + 丁基黄药; 2—pH = 8, 赤铜矿 + 硫化钠 + 丁基黄药; 3—pH = 8, 赤铜矿 + 乙二胺磷酸钠 + 硫化钠 + 丁基黄药.
图 7 不同条件下赤铜矿 Cu2p 的 X 射线光电子能谱
Fig. 7 X-ray photoelectron spectroscopy of Cu2p in cuprite under different conditions

由表 1 可得,硫化钠使赤铜矿矿物表面铜的相对质量分数增加至 18. 9% ,硫的相对质量分数增加至 10. 5% ,矿物表面生成硫化膜,疏水性增加,浮选回收率提高. 同时矿物表面氧的相对质量分数降低至 30. 1% ,亲水性减弱,有利于改善矿物浮选行为. 乙二胺磷酸钠作为调整剂,对矿物表面具有溶解作用,使矿物表面暴露出未反应的铜,使赤铜矿矿物表面铜的相对质量分数增加到 20. 5% ,硫的相对质量分数增加至 12. 9% ,矿物表面硫化效果增强,促进捕收剂吸附,浮选回收率提高. 同时氧的相对质量分数进一步降低至 25. 8% ,

表 1 不同条件下赤铜矿矿物表面元素的相对质量分数			
Table 1 Relative content of mineral surface elements in chalcopyrite under different conditions			
序号	条件	表面元素	相对质量分数/%
1	pH = 8 硫化钠 = 0, 丁基黄药 = 80 mg/L	C	43. 1
		O	36. 9
		Cu	17. 5
		S	2. 6
2	pH = 8 硫化钠 = 80 mg/L, 丁基黄药 = 80 mg/L	C	40. 5
		O	30. 1
		Cu	18. 9
		S	10. 5
3	pH = 8 硫化钠 = 80 mg/L, 丁基黄药 = 80 mg/L 乙二胺磷酸钠 = 10 mg/L	C	40. 9
		O	25. 8
		Cu	20. 5
		S	12. 9

亲水性减弱,捕收剂吸附量增加,赤铜矿浮选回收率增加至 89. 50% .

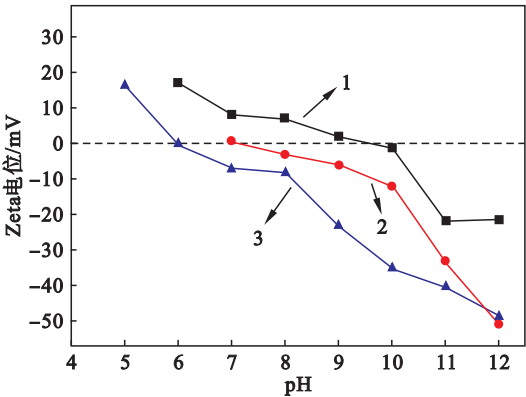
由图 7 可知,Cu2p3 和 Cu2p1 是赤铜矿中

Cu2p 光谱项的两个光谱支项,赤铜矿中 Cu2p 电子能谱主峰由两部分组成,通过分峰拟合发现其主要分为 Cu2p3 结合能为 932 eV 附近峰和

Cu2p1 结合能为 952 eV 附近峰,即为赤铜矿矿物表面的一价铜^[14]. Cu2p3 和 Cu2p1 的谱峰具有单一和对称性,二者表现出相同的性质. 根据 X 射线光电子能谱可知,赤铜矿矿物表面没有二价铜的出现,硫化过程中生成一价铜的多硫化物. 在不同的处理条件下,矿物表面铜的结合能发生变化,所处的化学环境及键和状态发生改变.

2.2.2 药剂对矿物表面 Zeta 电位的影响

在去离子水中,通过盐酸和氢氧化钠调节矿浆 pH,测定不同 pH 条件下赤铜矿的 Zeta 电位,结果如图 8 所示.



1—赤铜矿; 2—赤铜矿 + 硫化钠;
3—赤铜矿 + 乙二胺磷酸钠 + 硫化钠.
图 8 不同条件下赤铜矿表面 Zeta 电位

Fig. 8 Zeta potential on the surface of cuprite under different conditions

由图 8 可得,赤铜矿的零电点为 9.6,零电点较高,可能是因为矿物表面溶解,产生带正电荷的铜离子在矿物表面富集,使其零电点较高. 硫化钠使矿物表面电位向负方向移动,硫化钠可以水解为 S²⁻ 和 HS⁻,说明矿物表面吸附了 S²⁻ 和 HS⁻,电位改变,此时赤铜矿回收率增加. 加入乙二胺磷酸钠后,赤铜矿表面的电位负值进一步增加,推测是乙二胺磷酸钠促进了赤铜矿矿物表面铜离子的溶解,需要吸附更多溶液中的 S²⁻ 和 HS⁻ 等阴离子基团,可促进矿物表面硫化物薄膜的形成,改善矿物浮选效果,与赤铜矿的硫化浮选规律一致.

2.2.3 药剂在矿物表面吸附的模拟计算与分析

赤铜矿属于立方晶系矿物,空间群为 PN-3, $a_0 = 0.4269\text{ nm}$. 根据矿物晶胞中原子的坐标值,在所建立的矿物晶胞中依次添加原子,得到赤铜矿矿物的理想晶胞模型. 为使获得的矿物晶胞模型能量最低,从而选取稳定的矿物晶面,进一步对所构造的矿物晶胞模型在一定的参数设置条件下进行结构优化. 采用 Materials Studio 中的 Castep 模块进行计算,截断能 (cut-off energy) 和交换关

联函数是计算过程中重点考虑的两个参数. 优化赤铜矿晶体结构模拟计算过程中,固定以下参数设定: 矿物原子间相互作用收敛精度设为 $2.0 \times 10^{-5}\text{ eV/atom}$,采用 BFGS 算法,原子间相互作用的收敛标准设为 0.005 eV/nm ,晶体内应力的收敛标准设为 0.1 GPa ,原子最大位移收敛标准设为 0.0002 nm . 先后设交换关联函数和截断能为单一变量,对矿物进行结构优化,模拟计算结果如表 2 所示. 由 XRD 计算的晶胞参数值分别为 $a = b = c = 0.4269\text{ nm}$.

表 2 不同交换关联函数和截断能条件下赤铜矿的晶胞常数

Table 2 Crystal lattice constants of cuprite under conditions of different exchange correlation functions and truncation energy		
交换关联函数	截断能/eV	晶胞常数模拟计算值/nm
GGA - PBE	489.8	$a = b = c = 0.4327$
GGA - PW91	489.8	$a = b = c = 0.4323$
GGA - PBSOL	489.8	$a = b = c = 0.4238$
GGA - PBSOL	381.0	$a = b = c = 0.4270$
GGA - PBSOL	571.4	$a = b = c = 0.4229$

由表 2 可知,赤铜矿在不同参数设置条件下,模拟计算结果与 XRD 计算的晶胞参数值均较为接近,结构相对稳定,从而使其矿物表面性质相对稳定,决定了赤铜矿浮选行为在不同条件下发生的变化相对较小. 赤铜矿的优化计算,交换关联泛函采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 PBESOL 梯度修正函数,平面波截断能为 381.0 eV 时,所得到的晶胞常数与由 XRD 计算的晶胞参数值最为接近. 最佳参数设置条件下优化得到的赤铜矿晶胞模型如图 9 所示.

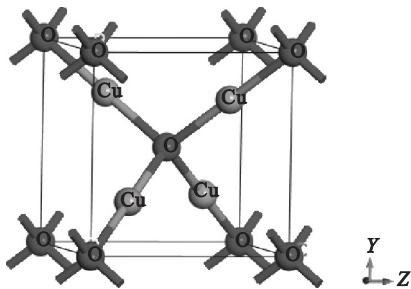


图 9 结构优化后的赤铜矿晶胞模型
Fig. 9 Crystal cell model of cuprite with optimized structure

矿物的解离趋于向原子作用最弱的表面,即能量最低的表面^[15],选取赤铜矿的 (1 1 1), (0 0 1) 和 (1 1 0) 晶面进行计算分析, (1 1 1), (0 0 1) 和 (1 1 0) 晶面的表面能分别为

- 14 699. 56, - 11 349. 70, - 10 135. 43 kJ/mol, 其中(1 1 1)面的表面能相对较小,为赤铜矿优势解离面. 因此,分别研究了 HS^- , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 HS^- , $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$, HS^- 和 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$, 以及

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, HS^- 和 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$ 在赤铜矿(1 1 1)面的吸附作用,从吸附能角度分析浮选药剂与矿物表面之间的作用,能量计算结果见表 3.

表 3 赤铜矿矿物表面浮选药剂吸附能
Table 3 Adsorption energy of flotation agent on the surface of the cuprite mineral kJ/mol

模型	E_a	E_s	E_c	ΔE
赤铜矿 + HS^-	- 15 425. 92	- 14 699. 56	- 316. 65	- 409. 71
赤铜矿 + $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ + HS^-	- 16 701. 10	- 14 699. 56	- 1 310. 41	- 691. 13
赤铜矿 + $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$	- 15 508. 10	- 14 699. 56	- 197. 27	- 611. 27
赤铜矿 + HS^- + $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$	- 16 007. 03	- 14 699. 56	- 513. 92	- 793. 55
赤铜矿 + $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ + HS^- + $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSS}^-$	- 19 209. 78	- 14 699. 56	- 1 507. 68	- 3 002. 54

由表 3 可得, HS^- 在赤铜矿矿物表面的吸附能小于零,硫化反应可以自发进行. 乙二胺磷酸钠使 HS^- 吸附能负值增加,说明吸附作用增强,从吸附能角度表明乙二胺磷酸钠使 HS^- 在矿物表面的吸附更容易发生,矿物表面硫化效果得到改善,矿物的浮选回收率增加,乙二胺磷酸钠对赤铜矿的硫化浮选具有促进作用.

2. 2. 4 矿物表面捕收剂吸附量分析

固定硫化钠质量浓度为 80 mg/L,捕收剂丁基黄药用量为 80 mg/L,分析乙二胺磷酸钠对矿物表面捕收剂吸附量的影响,结果如表 4 所示.

由表 4 可得,当矿浆 pH = 8 时,乙二胺磷酸钠的加入使矿物表面捕收剂丁基黄药吸附量增加,改善硫化效果,进一步提高了赤铜矿硫化浮选回收率.

表 4 乙二胺磷酸钠(10 mg/L)对赤铜矿矿物表面捕收剂吸附量的影响
Table 4 Effects of sodium ethylenediamine phosphate(10 mg/L) on the adsorption of mineral surface collector in chrycopulite

样品条件	浮选回收率 %	上清液吸光度 (稀释至 1/10)	矿浆中残余丁基 黄药质量浓度 ρ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	矿浆中初始丁基 黄药质量浓度 ρ_0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	丁基黄药吸附量 Γ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
未加乙二胺磷酸钠, pH = 8	77. 65	0. 080	8. 899	80	1. 778
加乙二胺磷酸钠, pH = 8	89. 50	0. 020	2. 033	80	1. 949

3 结 论

1) 适量硫化钠使赤铜矿矿物表面铜和硫的相对含量增加,生成硫化膜,同时使氧的相对含量减少,矿物表面疏水性增加,捕收剂吸附量提高,浮选效果改善. 硫化钠过量时促进作用减弱,并对赤铜矿的浮选产生抑制作用.

2) 乙二胺磷酸钠均使赤铜矿矿物表面铜和硫的相对含量进一步增加,硫化膜稳定性提高,硫化效果改善,捕收剂吸附量增加,回收率提高,对赤铜矿的硫化浮选具有促进作用.

3) 乙二胺磷酸钠使得经硫化钠硫化后的赤铜矿表面的电位负值进一步增加,从而促进了硫化过程,提高了矿物浮选回收效果.

4) 乙二胺磷酸钠使 HS^- 吸附能负值增加,吸附作用增强,赤铜矿矿物表面硫化效果得到改善,

浮选回收率增加. 当加入乙二胺磷酸钠再进行硫化浮选,捕收剂在矿物表面的吸附能降低,与矿物表面的相互作用增强,吸附量增加,赤铜矿硫化浮选回收率提高.

参考文献:

[1] 余伟. 氧化铜矿石的选矿技术现状与发展[J]. 世界有色金属, 2017 (13) : 60 - 61.
(Yu Wei. Present situation and development of the beneficiation technology of oxidized copper ore [J]. *World Nonferrous Metals*, 2017 (13) : 60 - 61.)
[2] 孙乾予, 印万忠, 曹少航, 等. 油酸钠直接浮选孔雀石的机理研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38 (5) : 716 - 719.
(Sun Qian-yu, Yin Wan-zhong, Cao Shao-hang, et al. Mechanism study of direct flotation on malachite by sodium oleate [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2017, 38 (5) : 716 - 719.)
[3] Feng Q, Zhao W, Wen S, et al. Copper sulfide species formed on malachite surfaces in relation to flotation[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2017, 48 : 125 - 132.