

2,3-二羟基丙基二硫代碳酸钠对 铜铅硫化矿浮选行为的影响

朴正杰¹, 魏德洲¹, 刘智林^{1,2}

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 江西理工大学 资源与环境学院, 江西 赣州 341000)

摘 要: 在乙硫氮浮选体系下,研究了小分子有机抑制剂2,3-二羟基丙基二硫代碳酸钠(SGX)对黄铜矿和方铅矿可浮性的影响,并通过动电位测试和红外光谱分析,探讨了SGX与两种矿物表面的相互作用机理.单矿物浮选试验结果表明:在整个pH值范围内,SGX对黄铜矿的浮选有一定的促进作用,而对方铅矿有强的抑制作用;随着SGX质量浓度的增加,方铅矿的回收率迅速下降,而黄铜矿的回收率有小幅度的增加.人工混合矿浮选试验结果表明,当矿浆pH值为6,SGX质量浓度为1.9 g/L时,可得到较好的分离效果,精矿中铜的质量分数和回收率分别为29.66%和85.23%.动电位和红外光谱测试分析结果表明SGX与方铅矿之间的吸附能力明显强于黄铜矿.

关 键 词: 2,3-二羟基丙基二硫代碳酸钠;浮选;黄铜矿;方铅矿;抑制

中图分类号: TP

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)10-1478-05

Effect of Sodium 2, 3-dihydroxypropyl Dithiocarbonate on Floatability of Cu-Pb Sulfide Ores

PIAO Zheng-jie¹, WEI De-zhou¹, LIU Zhi-lin^{1,2}

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Faculty of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China. Corresponding author: WEI De-zhou, E-mail: dzwei@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Sodium 2, 3-dihydroxypropyl dithiocarbonate (SGX), a small molecule organic depressant, was used to investigate on the selective depression of galena from chalcopyrite in the flotation tests by diethyl dithiocarbamate, and zeta potential and infrared spectrum measurements were performed to study the interaction mechanism between SGX and minerals. The flotation tests of single minerals showed that SGX has slight activation on chalcopyrite and strong depression on galena in the whole pH range. With the increasing of mass concentration of SGX, the recovery of galena decreases rapidly, while that of chalcopyrite has a slight increase. The satisfied separation results of artificially mixed samples showed that the mass fraction and recovery of copper are 29.66% and 85.23% at 6 of pH value with 1.9 g/L SGX, respectively. Zeta potential and infrared spectrum measurements indicated that SGX has more strongly adsorption capacity on galena than chalcopyrite.

Key words: sodium 2, 3-dihydroxypropyl dithiocarbonate; floatation; chalcopyrite; galena; depress

浮选药剂是浮选过程的技术关键,抑制剂是浮选分离过程中最常用的浮选药剂,它与捕收剂具有同等重要的意义,对实现矿物的有效浮选分离具有重要作用.过去对抑制剂的研究主要集中在

在无机化合物上,无机化合物的大量使用造成了越来越严重的环境污染,并且存在选择性差等性能缺陷.近年来,由于有机化合物具有种类多、来源广、污染小、可根据需要进行官能团和分子量的

设计等突出优点,越来越受到人们的重视,成为浮选研究领域的热点.

目前,铜铅硫化矿浮选分离方法主要有“抑铅浮铜”和“抑铜浮铅”两种. 近年来,根据抑多浮少的浮选基本原则,许多研究者针对铜铅混合精矿进行了“抑铅浮铜”抑制剂的研究,有 FCLS、焦磷酸钠、糊精等多种新型抑制剂^[1-4]应用在铜铅硫化矿的浮选分离过程中,并取得了较好的分离效果. 而对“抑铜浮铅”浮选分离方面,仅有几个研究者进行了试验研究,如 Huang 等^[5-6]研究发现壳聚糖对方铅矿的抑制作用很弱,而对黄铜矿有较好的抑制效果,并利用吸附量、X 射线光电子能谱和 TOF - SIMS 等测试分析结果表明药剂在黄铜矿表面的吸附量大于方铅矿.

在 2,3 - 二羟基丙基二硫代碳酸钠应用方面,Xiong 和 He^[7-8]等通过浮选试验发现,它可以较好地将毒砂和黄铁矿与铁闪锌矿分离开来,并通过动电位和吸附量等测试分析手段研究其相互作用机理,研究结果表明其在毒砂和黄铁矿表面的吸附作用明显强于铁闪锌矿.

目前,已有一些有机抑制剂被应用在实际的浮选工艺上,并得到了较好的效果. 但是,随着矿石的大量开采,使得复杂难处理的矿石量越来越多. 因此,还需要进一步开展更深入、系统的试验研究,以满足未来发展的要求. 本文主要考察了在乙硫氮浮选体系中,2,3 - 二羟基丙基二硫代碳酸钠对黄铜矿和方铅矿可浮性的影响,并通过动电位和红外光谱测试分析方法研究药剂与矿物表面的作用机理.

1 试验材料和方法

1.1 试验物料及药剂

黄铜矿的产地为江西省武山铜矿,方铅矿的产地为蒙古国. 试验所用矿物的粒度为 - 0.1 mm,经化学元素分析结果可知黄铜矿和方铅矿的质量分数分别达到 95.2% 和 99.3%. 试验使用化学药剂中乙硫氮和松醇油为工业纯,取自铁岭选矿药剂厂;NaOH 和 HCl 为化学纯;2,3 - 二羟基丙基二硫代碳酸钠(SGX)在实验室合成. 试验所用水为一次蒸馏水.

1.2 浮选试验

试验使用 XFG 型挂槽式浮选机. 具体浮选流程为:称矿物 2 g,放入到 50 mL 的烧杯中并加入蒸馏水,使用超声波清洗 5 min;然后,静置一段时间,待上层液体澄清,倒掉液体,将物料用

30 mL 蒸馏水冲入有效容积为 35 mL 的浮选槽中;最后,进行调浆,依次加入 SGX,DDTC 及 2[#] 油,进行浮选试验. 浮选时间设为 3 min. 浮选的精矿和尾矿分别烘干并称重.

1.3 动电位测试

动电位测试使用马尔文公司产的 Nano - ZS90 型测定仪. 测试方法:首先,将纯矿物磨至 - 5 μm 左右,将一定量的矿物加入到容量为 50 mL 的烧杯内,加入一定量的蒸馏水,用超声波清洗矿物,以便去除矿物表面产生的氧化膜;然后,将一定量的药剂添加到悬浮液中,用磁力搅拌器搅拌一定时间,使药剂与矿物充分作用;最后,静置少许时间,抽取悬浮液进行测试,每个样品测试 3 次左右,计算其平均值.

1.4 红外光谱测试

将矿样磨至 - 2 μm 左右,取一定量的矿样放入烧杯中,并加入一定量的蒸馏水,用超声波清洗器清洗 5 min;然后,用磁力搅拌器搅拌矿浆溶液,加入药剂,搅拌一段时间使得药剂与矿物表面充分作用,将作用后的矿物过滤洗涤几次以除去未吸附的各种药剂;最后,用真空干燥箱低温真空干燥. 干燥后的样品使用红外光谱仪进行分析,得到相应图谱.

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

在乙硫氮的质量浓度为 28.16 mg/L 时,研究了 SGX(1.9 g/L)对黄铜矿可浮性的影响,结果如图 1 所示. 由图 1 可知,在整个 pH 值范围内,未添加 SGX 的情况下,黄铜矿有较好的可浮性,且回收率均达到 85% 以上;而 SGX 的添加使矿物的回收率有一定程度的增加,且在 pH 值为 4 时,黄铜矿的回收率增加了约 10%. 随着矿浆 pH 值的升高,SGX 对矿物可浮性的促进作用逐渐减弱,且当矿浆 pH 值大于 11 时,黄铜矿的可浮性基本不受 SGX 的影响.

SGX(1.9 g/L)的添加对方铅矿可浮性的影响见图 2. 由图 2 可知,当矿浆 pH 值小于 10 时,未添加 SGX 的情况下,方铅矿的可浮性良好,回收率在 80% 左右;而当矿浆 pH 值大于 10 时,随着 pH 值升高,回收率迅速下降,且当 pH 值为 11 时,回收率降至 50% 左右. 在整个 pH 值范围内,SGX 对方铅矿有强的抑制作用,当 pH 值为 4 时,方铅矿的回收率为 25% 左右. 随着 pH 值的增加,SGX 的添加使方铅矿的回收率有小幅度的下降,

且当 pH 值为 11 时,回收率降到 13% 左右.这可能是由于 SGX 的亲固基团与矿物表面吸附,而药剂分子中的羟基形成亲水膜,使得捕收剂无法吸附在矿物表面,因此方铅矿受到抑制^[8].

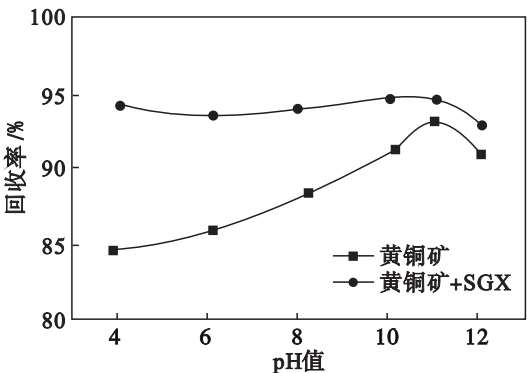


图 1 SGX 对黄铜矿可浮性的影响

Fig. 1 Effects of SGX on floatability of chalcopyrite

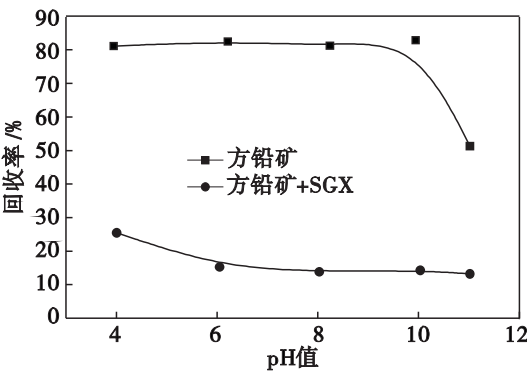


图 2 SGX 对方铅矿可浮性的影响

Fig. 2 Effects of SGX on floatability of galena

在矿浆 pH 值为 6,乙硫氮的质量浓度为 28.16 mg/L 时,考察了 SGX 对两种矿物浮选行为的影响,试验结果见图 3. 结果表明,随着 SGX 质量浓度的增加,黄铜矿的回收率先有小幅度的增加,然后基本保持在 95% 左右;而方铅矿的回收率则迅速下降,当药剂质量浓度达到 1.9 g/L 时,回收率开始缓慢降低.

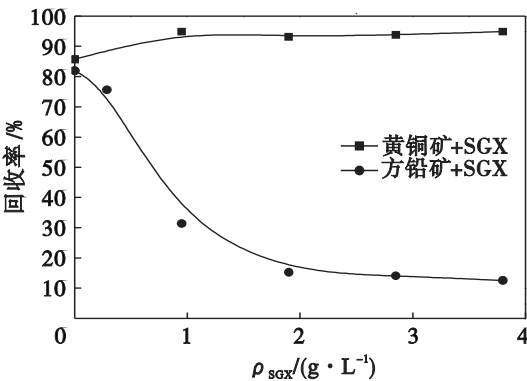


图 3 SGX 对黄铜矿和方铅矿可浮性的影响

Fig. 3 Effects of SGX on floatability of chalcopyrite and galena

2.2 人工混合矿浮选试验

由单矿物的浮选试验结果可知,SGX 的添加使黄铜矿的回收率有一定程度的增加,而对方铅矿的抑制作用强,由此推测,SGX 可能是铜铅硫化矿浮选分离的有效抑制剂.为了考察其对两种矿物的分离效果,进行了人工混合矿的浮选试验.其中,人工混合矿中黄铜矿和方铅矿的质量比为 1:1.

pH 值对混合矿中黄铜矿的浮选分离效果见图 4. 由图 4 可知,随着 pH 值的增加,精矿中铜的质量分数缓慢地增加,而回收率下降,且当 pH 值为 6 时,黄铜矿和方铅矿的分离效果较好,精矿中铜的质量分数和回收率分别为 29.66% 和 85.23%.

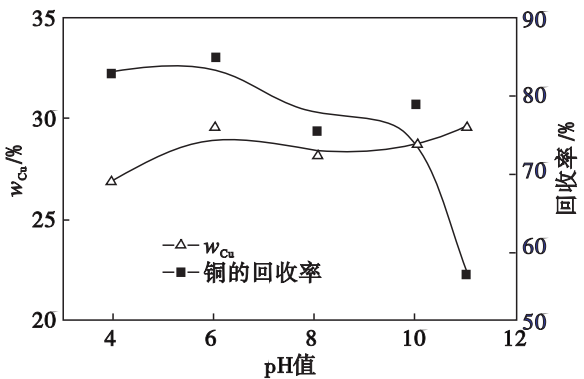


图 4 pH 值对人工混合矿分离效果的影响

Fig. 4 Effects of pH value on separation of artificially mixed samples

在 pH 值为 6 时,考察了 SGX 对混合矿中黄铜矿的分离效果,结果见图 5. 由图可知,随着 SGX 质量浓度的增加,精矿中铜的质量分数由 22.76% 增加到 30.7%,而相应的回收率则由 87.5% 下降到 73.92%;并且在 SGX 的质量浓度为 1.9 g/L 时,黄铜矿的分离效果较好.

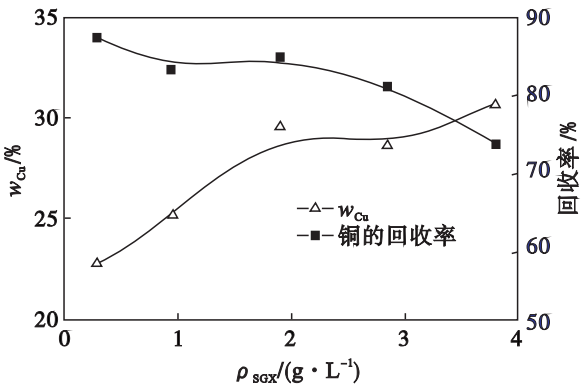


图 5 SGX 对人工混合矿分离效果的影响

Fig. 5 Effects of SGX on separation of artificially mixed samples

2.3 动电位测试

在不同 pH 值条件下,研究了阴离子药剂 SGX 对黄铜矿和方铅矿表面动电位的影响,结果见图 6. 由图 6 可以看出,在整个 pH 值范围内,在添加 SGX 的条件下,方铅矿表面动电位的降低幅度明显大于黄铜矿的,且两种矿物的表面动电位均变为负值. 在未添加 SGX,且较低 pH 值条件下,两种矿物的表面荷正电,而 SGX 的添加使两种矿物的表面电性变负,零电点左移,表明 SGX 与两种矿物表面间存在静电吸附作用,且 SGX 使方铅矿表面的负电荷量大于黄铜矿的,这表明 SGX 更易与方铅矿表面产生吸附作用. 在未添加 SGX 条件下,随着 pH 值的升高,两种矿物表面的动电位逐渐降低,且当 pH 值大于两种矿物的零电点时,表面荷负电,而 SGX 的添加使矿物表面的负电荷仍然增加,表明 SGX 与两种矿物表面间除了静电力作用外,还存在其他形式的相互作用,如化学吸附、氢键作用等.

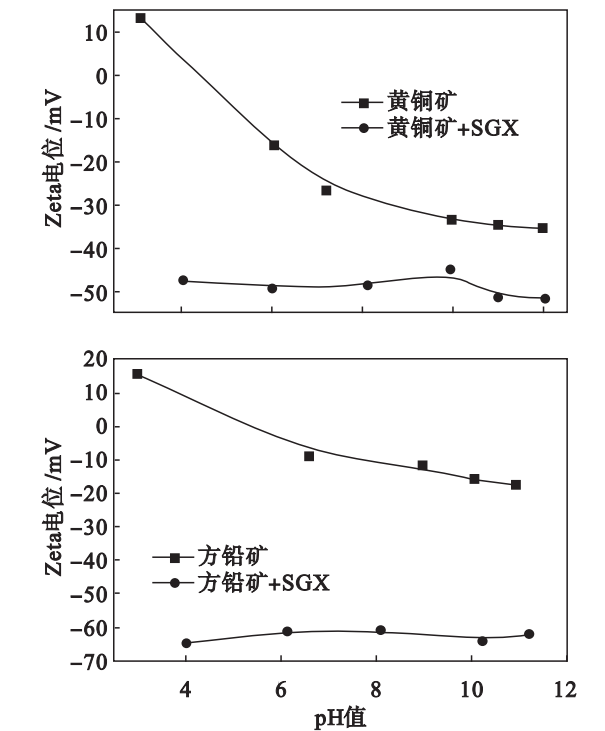


图 6 SGX 对黄铜矿和方铅矿 Zeta 电位的影响
Fig. 6 Effects of SGX on Zeta potential of chalcopyrite and galena

2.4 红外光谱分析

通过对合成的 SGX 红外光谱分析可知^[9], 3 279.75 cm^{-1} 处为 —OH 的伸缩振动峰; 2 941.32 cm^{-1} 和 2 880.58 cm^{-1} 处分别为 —CH_2 的不对称和对称伸缩振动峰;1 657.02, 1 107.44 和 919.42 cm^{-1} 处为 —OH 的弯曲振动峰; 1 422.73 cm^{-1} 处为 —CH_2 的弯曲振动峰;

1 364.88 cm^{-1} 处为 —CH_2 的摇摆振动峰; 1 040.91 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{S}$ 的伸缩振动峰; 1 226.03和 991.74 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动峰;659.09 cm^{-1} 处为 C—S 的伸缩振动峰.

由黄铜矿与 SGX 相互作用前后的红外光谱图谱,可以看出 SGX 与黄铜矿作用后没有新峰出现,只是羟基对应的吸收峰有所增强,这表明 SGX 与黄铜矿表面间有弱的氢键作用;且高波数处的吸收峰出现了明显的蓝移,这说明 SGX 的添加改善了矿物的浮选环境. 因此,乙硫氮更易吸附在矿物表面,从而使得矿物的可浮性变好;而方铅矿与 SGX 作用后在 626.18 cm^{-1} 处出现新的振动吸收峰,此峰为 C—S 的伸缩振动吸收峰,且羟基吸收峰明显加强,这表明 SGX 与方铅矿表面间同时存在化学吸附和较强的氢键作用,这也是方铅矿受到抑制的主要原因,具体见图 7.

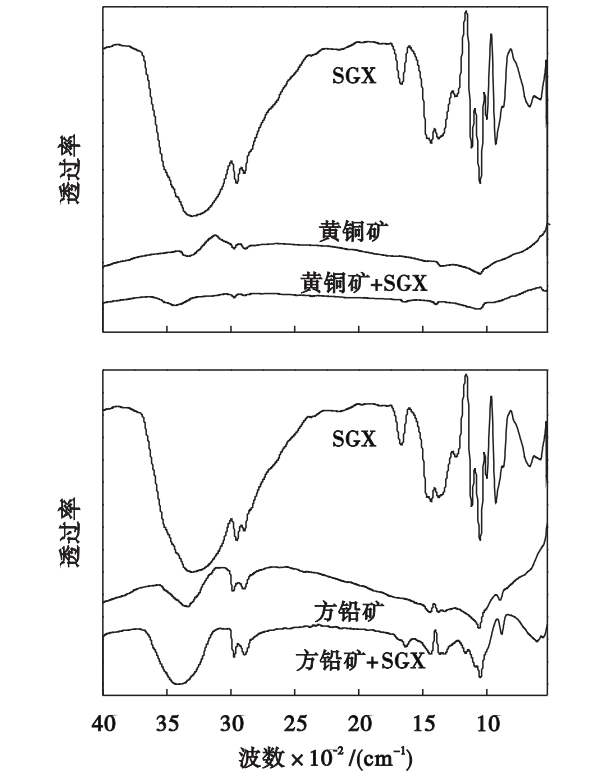


图 7 与 SGX 作用前后黄铜矿和方铅矿的红外光谱
Fig. 7 FTIR spectra of chalcopyrite and galena interacting with SGX or not

综合上述分析测试结果表明,SGX 与黄铜矿表面间存在弱的氢键和静电力作用,且 SGX 的添加改善了浮选溶液体系;而在方铅矿表面存在较强的化学吸附和氢键作用. 因此,SGX 对方铅矿有强的抑制作用,而对黄铜矿的可浮性有改善作用.