

鞣酸对方铅矿及黄铁矿的抑制作用

邱仙辉¹, 孙传尧², 邱廷省³

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 北京矿冶研究总院 矿物加工国家重点实验室, 北京 100070;
3. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

摘 要: 通过浮选试验发现有机抑制剂鞣酸能强烈抑制方铅矿和黄铁矿的浮选而对黄铜矿浮选影响较小. 通过吸附量、紫外光谱、循环伏安扫描及交流阻抗法研究了鞣酸对方铅矿和黄铁矿的抑制机理. 结果表明: 鞣酸吸附在方铅矿和黄铁矿表面, 增大了矿物表面的法拉第反应电阻; 鞣酸能够影响乙基黄药在方铅矿和黄铁矿表面的电化学反应, 阻碍部分乙基黄药在方铅矿和黄铁矿表面吸附. 鞣酸本身的亲水性以及能够减少乙基黄药在矿物表面疏水产物的生成, 是鞣酸能够强烈抑制黄铁矿及方铅矿浮选的原因.

关 键 词: 硫化矿浮选; 黄铁矿; 方铅矿; 有机抑制剂; 电化学; 吸附作用

中图分类号: TD 952 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)01-0124-05

Research on Tannic Acid as Depressant for Galena and Pyrite

QIU Xian-hui¹, SUN Chuan-yao², QIU Ting-sheng³

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100070, China; 3. School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China. Corresponding author: QIU Xian-hui, E-mail: qiuxianhui@126.com)

Abstract: An organic depressant tannic acid can strongly depress the galena and pyrite while has weekly impact on the flotation of chalcopyrite. Adsorption, UV spectroscopy, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were carried out to investigate the depress mechanism. The results showed that tannic acid adsorbed on the surface of galena and pyrite, which increased the Faraday resistance on mineral surface. Tannic acid can affect the electrochemical oxidation reaction of ethyl xanthate on galena and pyrite surface, hinder part of ethyl xanthate adsorbing on pyrite and galena surface. Since the hydrophilic of tannic acid and it can reduce the formation of hydrophobic product on mineral surfaces, which are the reasons for tannic acid can strongly depress the flotation of galena and pyrite.

Key words: sulphide ore flotation; pyrite; galena; organic depressant; electrochemistry; adsorption

在多金属硫化矿浮选分离中,一般选择石灰抑制黄铁矿以及采用重铬酸钾抑制方铅矿. 这类无机抑制剂存在一些问题,比如石灰容易结垢阻塞管道,不利于金银等贵金属的回收;重铬酸钾对环境污染严重,逐步被禁止使用. 有机抑制剂来源广泛、抑制能力强、对环境危害小,因而越来越受到人们的重视. 研究表明,多种有机抑制剂都能够

选择性地抑制方铅矿^[1-2]及黄铁矿^[3-4],实现目的矿物浮选.

鞣酸属于水解类单宁,应用于医药、制革和冶金等行业. 鞣酸是典型的葡萄糖酰基化合物,其多酚羟基的结构使它具有独特的化学特性,能与多种金属离子发生络合和静电作用^[5-6]. 鞣酸能够作为镁合金的缓蚀剂,与镁合金表面的腐蚀产物

Mg(OH)₂ 形成致密膜,从而抑制镁合金在介质中的腐蚀.研究表明鞣酸对铁闪锌矿、磁黄铁矿、毒砂等硫化矿物具有较强的抑制^[7].

本文通过浮选试验发现了有机抑制剂鞣酸能够选择性抑制黄铁矿和方铅矿.通过紫外光谱及电化学方法研究了鞣酸对乙基黄药在矿物表面吸附的影响,探讨了鞣酸对黄铁矿及方铅矿的抑制机理.

1 试 验

1.1 试验样品及试剂

黄铜矿和方铅矿取自江苏苏州,黄铁矿取自云南会泽,手工挑选结晶好的矿物,干球瓷磨,粒度为-0.074 mm +0.038 mm 的单矿物用于浮选试验.经化学分析黄铜矿的纯度为 95.32%,方铅矿的纯度为 98.86%,采用液氮吸附法测定的比表面积为 0.045 m²/g;黄铁矿的纯度为 98.71%,采用液氮吸附法测定的比表面积为 0.05 m²/g.浮选试验所用试剂乙基黄原酸钾(KEX)、松油醇为化学纯,鞣酸及氢氧化钠为分析纯,试验用水为一次蒸馏水.

1.2 单矿物浮选试验

单矿物试验在 20 mL XFG 挂槽式浮选机中进行,每次称取 1 g 矿样,经超声波清洗 3 min 后置于浮选槽中.依次加入鞣酸、乙基黄药及松油醇,经浮选刮泡 3 min 后,将泡沫产品及槽内产品分别干燥称重,计算泡沫产品回收率.

1.3 吸附量测定

称取 1 g 矿样置于搅拌槽中,加入不同浓度的鞣酸并准确定容,充分搅拌后静置,取上清液离心后测定溶液中剩余的鞣酸浓度.用差减法计算鞣酸的吸附量,药剂在矿物表面的吸附密度计算公式为

$$\Gamma = \frac{1}{m \times A_s}(\rho_i - \rho_f) \times V.$$

式中: Γ 为吸附密度,mg/m²; m 为矿物质量,g; A_s 为矿物的比表面积,m²/g; ρ_i 为鞣酸初始质量浓度,mg/L; ρ_f 为吸附后溶液中剩余鞣酸质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L.

1.4 紫外光谱测试

紫外光谱测试在 Cary300 型紫外-可见分光光度计中进行.每次称取 1 g 矿样,按浮选药剂顺序加入相应浓度的药剂,准确定容至 20 mL,置于搅拌槽中.待吸附平衡后过滤,矿物表面的捕收剂膜经过环己烷两次萃取后进行紫外光谱扫描.

1.5 电化学测试

挑选结晶好的方铅矿及黄铁矿纯矿物制作成矿物电极.电化学测试采用三电极系统,矿物电极为工作电极,石墨电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极.以 0.1 mol/L 的 KNO₃ 为支持电解质.电化学测试仪器为 Iviumstat 电化学工作台,循环伏安扫描采用 Iviumsoft 下的 Cyclic Voltammetry 模块.交流阻抗在开路电位下进行,测试频率为 1 000 ~ 0.01 Hz,正弦波振幅为 5 mV,用系统自带的软件进行拟合分析.

2 试验结果与分析

2.1 不同 pH 值时鞣酸对黄铜矿、黄铁矿及方铅矿浮选的影响

图 1 为乙基黄药用量为 6.25 × 10⁻⁵ mol/L,不同矿浆 pH 值时鞣酸对方铅矿、黄铁矿及黄铜矿浮选的影响.从图中可以看出,不加鞣酸(TA)时,当 pH 值小于 9.5 时,方铅矿保持很好的可浮性,回收率都在 90% 以上;当 pH 值大于 9.5,方铅矿浮游性变差,回收率开始下降.黄铁矿受 pH 值的影响明显,随着 pH 值的增加,黄铁矿的回收率逐渐下降,当 pH 值从 5.13 增加到 11 时,回收率从 96% 下降到 38%.黄铜矿在 pH 值为 5 ~ 12 的范围内,可浮性非常好.

当加入 4 mg/L 鞣酸(TA)时,方铅矿及黄铁矿的可浮性变差,在 5 ~ 12 的 pH 值范围内回收率都小于 50%.在酸性环境中,鞣酸对方铅矿及黄铁矿浮选的影响较大,当 pH 值在 8 ~ 9 范围时,方铅矿及黄铁矿的回收率有小幅的波动.当 pH 值大于 10 以后,方铅矿及黄铁矿受到强烈抑制,当 pH 值增大到 11.5 左右时,两种矿物的回收率都小于 10%;pH 值在 5 ~ 10 范围内,鞣酸对黄铜矿浮选影响很小,当 pH 值大于 10 时,开始对黄铜矿浮选产生抑制作用,但与黄铁矿及方铅矿相比抑制作用要小.单矿物浮选试验表明,鞣酸对黄铜矿浮选影响较小,对方铅矿及黄铁矿具有很强的抑制作用.

2.2 鞣酸在方铅矿及黄铁矿表面的吸附密度

图 2 为鞣酸在方铅矿及黄铁矿表面的吸附密度曲线图.从图中可以看出,随着鞣酸质量浓度的增加,鞣酸在方铅矿及黄铁矿表面的吸附密度逐渐增大.当鞣酸的质量浓度达到 30 mg/L 时,在两种矿物表面达到了饱和吸附.鞣酸在方铅矿表面的吸附密度较黄铁矿表面稍大,达到饱和吸附时,在黄铁矿及方铅矿表面的吸附密度均为 6

mg/m² 左右.

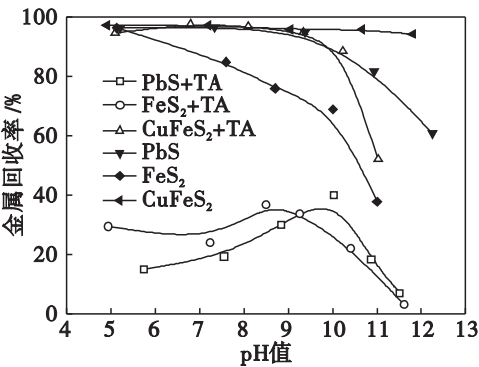


图 1 不同 pH 值鞣酸对黄铜矿、方铅矿及黄铁矿浮选的影响

Fig. 1 Flotation recovery of chalcopyrite, galena and pyrite as a function of pH in the presence and absence of tannic acid

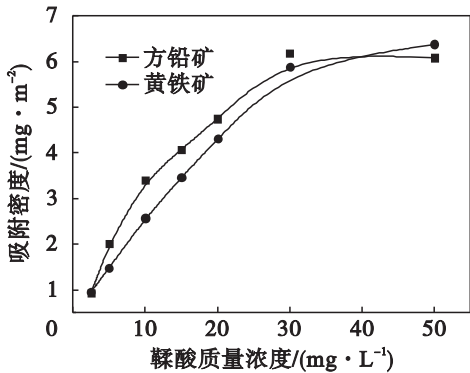


图 2 鞣酸在黄铁矿和方铅矿表面的吸附密度

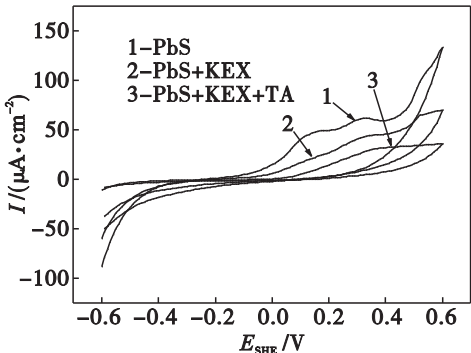
Fig. 2 The adsorption density of tannic acid on pyrite and galena surfaces

2.3 不同体系下方铅矿及黄铁矿电极循环伏安研究

图 3 为 pH = 6.86 缓冲溶液中,方铅矿电极在不同药剂体系下的循环伏安扫描图.曲线 1 为方铅矿在缓冲溶液中循环伏安扫描图,在图中能够看到两个氧化峰,这是方铅矿表面产生硫的过程.随着电位继续升高,矿物表面的硫进一步氧化成 SO₄²⁻,阳极电流增大.曲线 2 为方铅矿电极在黄药体系下的循环伏安扫描曲线,从图中可以看出,阳极电流与曲线 1 相比明显减少,这是由于乙基黄药在方铅矿表面吸附产生了黄原酸铅膜,造成方铅矿表面电阻增大所致.曲线 3 为鞣酸与乙基黄药同时存在时的循环伏安图,从图中可以看出,曲线 3 与曲线 2 明显不同,说明鞣酸的加入影响了乙基黄药在方铅矿表面的吸附;同时可以看到阳极电流减小,这是由于鞣酸在方铅矿表面吸附,增大了方铅矿表面的电阻所致.

图 4 为 pH = 6.86 缓冲溶液中,黄铁矿电极在不同浮选药剂体系下的循环伏安扫描图.曲线

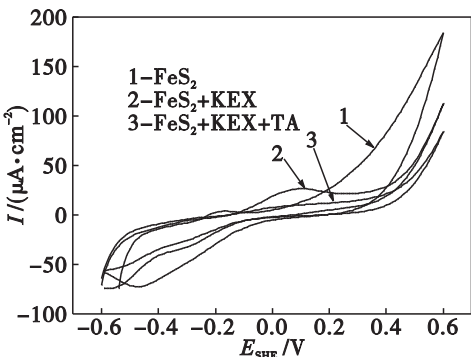
1 为黄铁矿在缓冲溶液中的循环扫描图.从图中可以看出,在 -0.2 V 出现一个氧化峰,这是黄铁矿电极表面开始氧化.随着电位的逐渐升高,黄铁矿表面氧化产生 Fe(OH)₃.曲线 2 为黄铁矿电极在乙基黄药溶液中的扫描图,在 0.1 V 左右开始出现一个氧化峰,是乙基黄药在黄铁矿表面氧化所致.曲线 3 为鞣酸与乙基黄药同时存在时黄铁矿电极的循环伏安曲线,与曲线 2 相比,乙基黄药在黄铁矿表面的氧化峰消失,氧化电流减小,说明鞣酸存在溶液中阻碍了乙基黄药在黄铁矿表面的氧化.



KNO₃:0.1 mol/L;扫描速度:20 mV/s

图 3 方铅矿电极在不同浮选药剂体系下的循环伏安扫描图

Fig. 3 Cycle voltammograms of galena electrode in various flotation-reagent system



KNO₃:0.1 mol/L;扫描速度:20 mV/s

图 4 黄铁矿电极在不同药剂体系下循环的伏安扫描图

Fig. 4 Cycle voltammograms of pyrite electrode in various flotation-reagent system

图 5,图 6 为溶液 pH 值为 6.86 时,方铅矿和黄铁矿电极在开路电位下,不同溶液体系中的交流阻抗谱.

从图中可以看出,方铅矿和黄铁矿在不同溶液环境中表现出单一的容抗弧.在鞣酸存在的条件下,黄铁矿及方铅矿电极表面的容抗弧半径明显增大,这说明鞣酸吸附在黄铁矿和方铅矿电极表面,形成了不导电的吸附膜,增大了电极表面电阻.

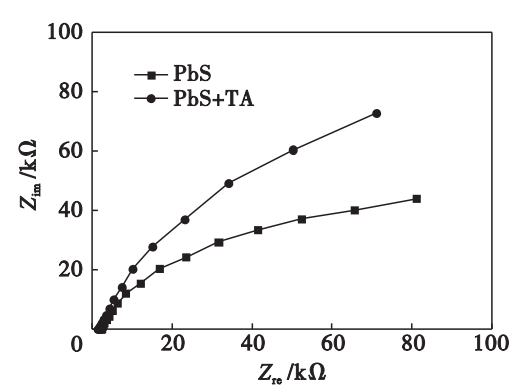


图 5 方铅矿电极在不同溶液体系中的 Nyquist 谱
Fig. 5 Nyquist plots of galena in various solutions

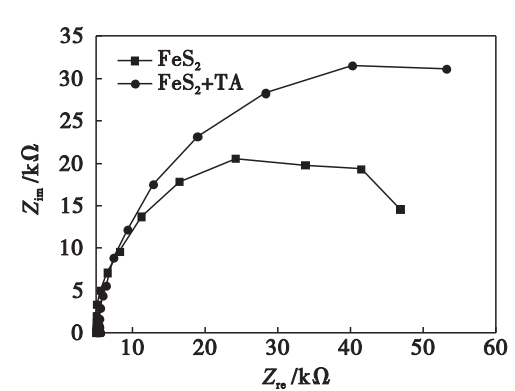


图 6 黄铁矿电极在不同溶液体系中的 Nyquist 谱
Fig. 6 Nyquist plots of pyrite in various solutions

根据方铅矿和黄铁矿的交流阻抗谱设计了图 7 的模拟电路^[8-10]。 R_1 表示溶液电阻和表面吸附膜对矿物电极的影响, R_2 表示矿物电极表面的法拉第反应电阻, 表征电荷传递的难易程度, 法拉第电阻越大, 则电荷传递越难, 电化学反应越难进行, 反之亦然. 影响 R_2 的因素主要有表面膜的性质及实际表面积等. C_s 表示双电层电容, 拟合的结果见表 1.

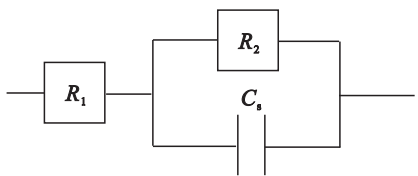


图 7 方铅矿和黄铁矿/溶液表面电极反应模拟等效电路
Fig. 7 Simulated equivalent circuit of surface electrolytic reaction of galena and pyrite/ solution

从表 1 的拟合结果中可以看出, 加入鞣酸后, 方铅矿电极和黄铁矿电极的法拉第反应电阻 R_2 分别增大了 101.5 kΩ, 27.13 kΩ, 这是由于鞣酸吸附在方铅矿和黄铁矿表面, 形成了不导电的吸附膜, 同时使电极表面的反应面积减小所致. 矿物表面法拉第反应电阻增大, 不利于表面电子的转

移, 对电极表面发生的氧化还原反应会有一定的阻碍作用.

表 1 不同体系对方铅矿/黄铁矿模拟电路参数的影响
Table 1 Parameters of equivalent circuit for galena and pyrite/solution in various solutions

体系	R_1	R_2	C_s
	$k\Omega \cdot cm^{-2}$	$k\Omega \cdot cm^{-2}$	$\mu F \cdot cm^{-2}$
PbS	1.841	142.8	0.259
PbS + TA	2.349	244.3	1.119
FeS ₂	4.626	49.82	32.85
FeS ₂ + TA	5.164	76.95	36.75

2.4 鞣酸对乙基黄药在黄铁矿表面吸附的影响

由于乙基黄药在方铅矿表面生成黄原酸铅, 很难用环己烷萃取, 因此考察了鞣酸对乙基黄药在黄铁矿表面吸附的影响. 图 8 为环己烷萃取两种药剂体系下黄铁矿表面的捕收剂膜的紫外光谱图. 从图中可以看出, 在波长为 228, 264 及 286 nm 存在紫外吸收峰, 这与其他同类研究结果非常相似^[11], 说明乙基黄药在黄铁矿表面有多种产物生成. 其中 228 nm 和 264 nm 分别是黄原酸盐与双黄药的叠加峰, 286 nm 为双黄药的吸收峰.

对比图 8 中谱线 1 (只加入 $6.25 \times 10^{-5} mol/L$ KEX) 及谱线 2 (先加 10 mg/L TA 再加入 $6.25 \times 10^{-5} mol/L$ KEX) 可知, 加入鞣酸后, 黄铁矿表面捕收剂膜明显减少, 说明鞣酸先吸附在黄铁矿表面, 阻碍了部分乙基黄药在黄铁矿表面的吸附, 这可能是鞣酸对黄铁矿抑制能力强的原因之一.

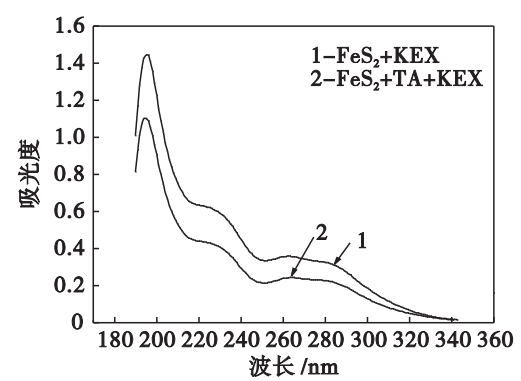


图 8 鞣酸对黄铁矿表面捕收剂膜的影响
Fig. 8 The UV spectrum of collector on pyrite surfaces in the presence and absence of tannic acid

3 讨 论

黄药类捕收剂与硫化矿作用是一个电化过程, 其阳极过程为捕收剂与硫化矿发生阳极反应产生疏水物质吸附在矿物表面, 阴极过程为溶液

中的溶解氧得到电子被还原. 阳极反应的产物由硫化矿物和黄药在矿浆中的电位决定. 研究表明, 黄药在硫化矿表面作用生成的产物主要有金属黄原酸盐及双黄药. 其典型的阴极与阳极反应如下:

阴极反应为 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$.

阳极反应为 $MS + 2X^- \rightarrow MX_2 + S^0 + 2e$

或者 $2X^- \rightarrow X_2 + 2e$.

MS 表示硫化矿, X^- 表示黄原酸离子, X_2 为双黄药.

捕收剂与硫化矿表面发生电化学反应需要发生电子的转移, 在硫化矿/溶液体系中, 硫化矿表面法拉第反应电阻大小决定了表面发生氧化还原反应的快慢和难易程度.

鞣酸是多酚羟基化合物, 分子结构中含有苯环, 苯环是一个大的电子云共轭体系, 其吸收和储存电子云的能力很强^[12], 从而使鞣酸结构中酚羟基具有很强的化学活性, 能够与金属离子产生络合物. 黄铁矿和方铅矿在解离及氧化过程中会暴露出金属离子, 能够为鞣酸的吸附提供活性基点. 鞣酸本身含有羧基和羟基等亲水基, 吸附在矿物表面能使硫化矿表面亲水; 从方铅矿和黄铁矿电极在鞣酸体系下的交流阻抗研究结果可知, 鞣酸在黄铁矿及方铅矿电极表面吸附会形成不导电的吸附膜, 增大电极表面的法拉第反应电阻, 因而会影响乙基黄药在两种矿物表面的电化作用, 减少乙基黄药在矿物表面生成疏水物质. 由于鞣酸这两种作用的共同效应, 使方铅矿及黄铁矿的浮选受到强烈的抑制.

4 结 论

1) 鞣酸能够强烈地抑制方铅矿和黄铁矿的浮选, 对黄铜矿浮选影响相对较小. 在酸性及强碱性的矿浆环境中, 鞣酸对方铅矿和黄铁矿抑制作用较强; 当 pH 值为 11.5 时, 鞣酸用量为 4 mg/L 时, 黄铁矿及方铅矿的浮选回收率都小于 10%.

2) 鞣酸吸附在方铅矿及黄铁矿电极表面会增大矿物表面的法拉第反应电阻, 鞣酸能够影响乙基黄药与方铅矿及黄铁矿的电化作用.

3) 鞣酸本身的亲水性以及能够阻止乙基黄药在矿物表面吸附是使黄铁矿、方铅矿浮选受到强烈抑制的原因.

参考文献:

[1] 朴正杰, 魏德洲, 刘智林. 小分子有机抑制剂对黄铜矿和方

铅矿浮选行为的影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34(6): 884-887.

(Piao Zheng-jie, Wei De-zhou, Liu Zhi-lin. Effects of small molecule organic depressants on the flotation behavior of chalcopyrite and galena [J]. *Journal of Northeastern University; Natural Science*, 2013, 34(6): 884-887.)

[2] Wang K P, Wang L, Cao M L, et al. Xanthation-modified polyacrylamide and spectroscopic investigation of its adsorption onto mineral surfaces[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 39: 1-8.

[3] Chen J H, Li Y Q, Chen Y. Cu-S flotation separation via the combination of sodium humate and lime in a low pH medium [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(1): 58-63.

[4] He M F, Qin W Q, Li W Z, et al. Pyrite depression in marmatite flotation by sodium glycerine-xanthate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(5): 1161-1165.

[5] Li W G, Gong X J, Li X, et al. Removal of Cr(VI) from low-temperature micro-polluted surface water by tannic acid immobilized powdered activated carbon [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 113: 106-113.

[6] Üçer A, Uyanik A, Aygün S F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 47(3): 113-118.

[7] Chen J H, Li Y Q, Long Q R, et al. Improving the selective flotation of jamesonite using tannin extract[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 100(1/2): 54-56.

[8] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

(Cao Chu-nan, Zhang Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2004.)

[9] 张英, 覃武林, 孙伟. 石灰和氢氧化钠对黄铁矿浮选抑制的电化行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 675-679.

(Zhang Ying, Qin Wu-lin, Sun Wei. Electrochemical behaviors of pyrite flotation using lime and sodium hydroxide as depressants [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(3): 675-679.)

[10] Ekmeççi Z, Becker M, Bağcı T E, et al. An impedance study of the adsorption of CuSO₄ and SIBX on pyrrhotite samples of different provenances[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(11/12/13): 903-907.

[11] Fornasiero D, Montalti M, Ralston J. Kinetics of adsorption of ethyl xanthate on pyrrhotite: in situ UV and infrared spectroscopic studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 172(2): 467-478.

[12] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

(Sun Chuan-yao, Yin Wan-zhong. Flotation principles of silicate minerals [M]. Beijing: Science Press, 2001.)