

2,3-二巯基丁二酸对黄铜矿和辉钼矿浮选行为的影响

李明阳, 魏德洲, 崔宝玉, 罗娜
(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 以煤油为捕收剂, 研究了2,3-二巯基丁二酸(DMSA)对黄铜矿和辉钼矿可浮性的影响, 并通过动电位分析和量子化学计算探讨了DMSA与矿物之间的作用机理. 浮选结果表明, DMSA对黄铜矿抑制作用较强, 而对辉钼矿抑制很弱; 获得对黄铜矿较好抑制效果时, 其用量仅为硫化钠的1/9~1/13. 动电位测试结果显示, DMSA在黄铜矿和辉钼矿表面均有吸附, 但在黄铜矿表面的吸附作用强于辉钼矿. 量子化学计算表明, DMSA与黄铜矿发生电化学反应, 而不与辉钼矿发生反应.

关 键 词: 黄铜矿; 辉钼矿; 浮选分离; 2,3-二巯基丁二酸; 动电位; 前线轨道

中图分类号: TD 923.14

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)07-1020-05

Flotation Behavior of Chalcopyrite and Molybdenite in the Presence of 2,3-Disulfanylbutedioic Acid

LI Ming-yang, WEI De-zhou, CUI Bao-yu, LUO Na

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WEI De-zhou, professor, E-mail: dzwei@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The effect of 2, 3-disulfanylbutedioic acid (DMSA) on the flotability of chalcopyrite and molybdenite with kerosene as a collector was investigated. The interaction mechanism between the DMSA and minerals was explored via Zeta potential analysis and quantum-chemistry calculation. Flotation results showed that DMSA has strong depression effect on chalcopyrite but slightly inhibition effect on molybdenite. Optimal separation efficiency is obtained when DMSA concentrate was only 1/9 ~ 1/13 of sodium sulphide. According to the results of Zeta potential test, DMSA adsorbs both on chalcopyrite and molybdenite surface, but the adsorption ability of DMSA on chalcopyrite surface is much stronger than that on molybdenite. The results of quantum-chemistry calculation indicated that electrochemical reaction only occurs between DMSA and chalcopyrite but not between DMSA and molybdenite.

Key words: chalcopyrite; molybdenite; flotation separation; 2, 3-disulfanylbutedioic acid; Zeta potential; frontier orbital

由于黄铜矿和辉钼矿均具有极好的可浮性, 使得共生铜钼矿的浮选分离一直是比较难解决的问题. 铜钼分离优先浮选分离和混合浮选-铜钼分离流程是铜-钼硫化矿浮选中常用的两种流程, 但由于前者药剂消耗量大、流程复杂, 相对来说后者的应用范围更为广泛.

硫化钠、硫氢化钠是铜-钼分离最常用的抑

制剂, 但这类药剂存在用量大、选择性差、环境污染严重等问题. 随着环境保护力度不断加大, 这些无机抑制剂的继续使用面临越来越大的压力. 与无机抑制剂相比, 有机抑制剂具有选择性好、环境污染小及分子结构人为可控等优点, 因此有机抑制剂表现出越来越好的应用前景.

常用的辉钼矿有机抑制剂有木质素磺酸钠、

收稿日期: 2014-04-28

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAB01B03).

作者简介: 李明阳(1985-), 男, 山东济宁人, 东北大学博士研究生; 魏德洲(1956-), 男, 河南南阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

糊精、腐植酸等^[1-3], 黄铜矿有机抑制剂有巯基乙酸、巯基乙醇、假乙内酰硫脲酸等^[4-5]. 使用这些有机抑制剂, 在一定程度上减轻了环境污染, 提高了铜-钼分离效果, 也为更多新型铜钼有机抑制剂的研发奠定了基础.

2, 3-二巯基丁二酸(DMSA)是一种具有特殊的巯基臭味的白色晶体粉末, 每个DMSA分子含有2个巯基和2个羧基. DMSA常被用作重金属解毒剂, 至今未见在选矿行业中应用, 尤其是在黄铜矿和辉钼矿浮选分离方面的报道. 本文以煤油为捕收剂, 对比研究了有机药剂DMSA和常规抑制剂硫化钠对黄铜矿和辉钼矿浮选行为的影响; 同时, 通过动电位测试和量子化学计算, 探讨了DMSA与矿物的作用机理.

1 试验材料和试验方法

1.1 试验材料

黄铜矿和辉钼矿纯矿物分别取自云南某矿山和西藏甲玛铜多金属矿. 块状的矿石经破碎至-5 mm后, 手动挑选出品位较高的矿粒, 将-5 mm矿粒进一步细碎至-0.25 mm, 后经摇床分离出脉石矿物; 摇床精矿在室温下风干后在玛瑙研钵中研磨至-100 μm . 将-100 + 45 μm 粒级部分筛出作为浮选试样, 而-45 μm 粒级部分留作X射线衍射和动电位测试试样. X射线衍射结果显示所制得样品均为目的矿物. 采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)对纯矿物进行了化学元素分析, 结果显示, 黄铜矿和辉钼矿的品位分别为32.84%和54.09%, 通过换算, 两种纯矿物的质量分数分别为95.02%和90.24%.

DMSA购于百顺(北京)化学科技有限公司, 质量分数>99%, 使用前将药品用稀的氢氧化钠溶液溶解, 并配成一定浓度的溶液使用. 试验所用氢氧化钠、盐酸和硫化钠均为分析纯; 试验用工业纯煤油作为捕收剂, 松醇油作为起泡剂, 两者均取自铁岭选矿药剂厂.

1.2 试验方法

1.2.1 浮选试验

每次取-100 + 45 μm 粒级矿物2 g于50 mL烧杯中, 加入50 mL去离子水, 放入超声波清洗机5 min后将上清液倒出, 剩余物用去离子水冲入XFG型挂槽式浮选机(转速为1 600 r/min)的浮选槽中, 并定容30 mL; 用HCl或NaOH调节pH值, 然后依次加入抑制剂、捕收剂和起泡剂, 时间间隔均为2 min, 浮选时间为5 min. 最后对浮选

产品烘干、称重化验并计算回收率.

1.2.2 动电位试验

动电位测试在型号为Nano-ZS90的动电位仪中完成. 首先将-45 μm 粒级纯矿物用玛瑙研钵磨至-5 μm , 然后取适量矿物放入50 mL烧杯中, 加入30 mL去离子水, 用超声波清洗机清洗5 min除去矿物表面的氧化膜; 将烧杯上清液倒出后再加入30 mL的去离子水, 将适量药剂依次添加到溶液中, 磁力搅拌3 min后, 平行测3次, 取平均值.

1.2.3 前线轨道计算

前线轨道和费米能级计算在Material Studio 6.0下基于密度泛函理论的第一性原理方法^[6]的CASTEP和Dmol3模块中完成. 黄铜矿和辉钼矿的结构优化在CASTEP模块进行, 分别采用GGA-PBE和LDA-CA-PZ作为交换关联函数, 价电子和离子实之间的相互作用采用超软赝势来描述, 所有的计算均在倒易晶格空间中进行. 药剂和矿物的前线轨道性质在Dmol3模块中进行, 采用GGA-PW91作为交换关联函数, 自洽场收敛精度设为 1.0×10^{-6} eV/atom.

2 试验结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

在无抑制剂条件下, 考察了矿浆中煤油质量浓度对黄铜矿和辉钼矿可浮性的影响, 矿浆pH=6, 试验结果如图1所示. 从图中可以看出, 黄铜矿和辉钼矿的回收率均随着煤油质量浓度的增加而呈现上升趋势, 且回收率均分别保持在75%和85%以上. 当煤油质量浓度超过8.3 mg/L后两种矿物的回收率基本保持不变, 说明煤油的适宜用量约为8.3 mg/L.

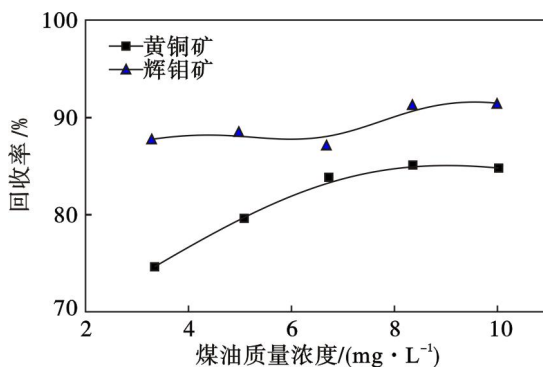


图1 煤油质量浓度对黄铜矿和辉钼矿可浮性的影响
Fig. 1 Effects of kerosene concentration on floatability of chalcopyrite and molybdenite

在 $\text{pH} = 6$, 煤油质量浓度为 8.3 mg/L 条件下分别研究了硫化钠和 DMSA 对两种矿物可浮性的影响, 试验结果如图 2 和图 3 所示. 由图 2 可知, 两种矿物的回收率均与硫化钠质量浓度呈反相关关系. 硫化钠质量浓度从 200 mg/L 增加至 430 mg/L 时, 黄铜矿的回收率从约 55% 迅速降低至 20% , 而辉钼矿回收率仅从 90% 缓慢降低至 85% . 由此可知, 硫化钠对黄铜矿的抑制作用明显强于对辉钼矿的抑制作用.

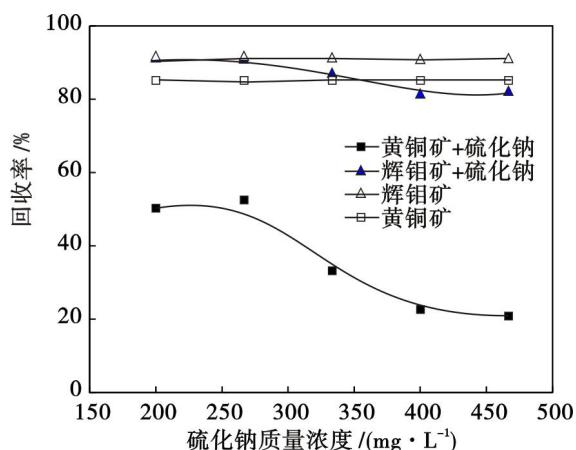


图 2 硫化钠质量浓度对黄铜矿和辉钼矿浮选行为的影响
Fig. 2 Effects of sodium sulphide concentration on flotation behavior of chalcopyrite and molybdenite

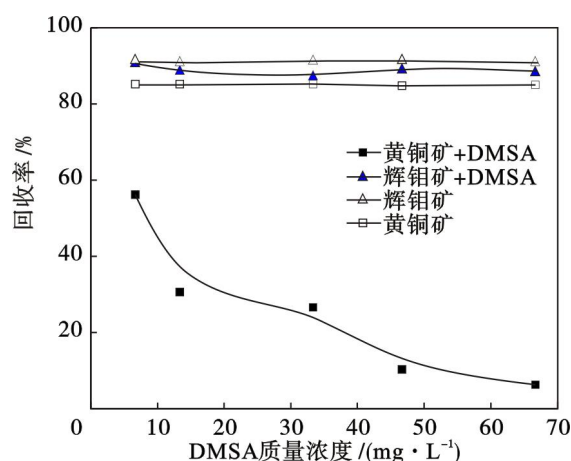


图 3 DMSA 质量浓度对黄铜矿和辉钼矿浮选行为的影响
Fig. 3 Effects of DMSA concentration on flotation behavior of chalcopyrite and molybdenite

观察图 3 可以发现, DMSA 质量浓度从 6.7 mg/L 升高到 66.7 mg/L 过程中黄铜矿的回收率迅速从约 60% 下降至 6% , 但是辉钼矿的回收率没有明显变化. 当 DMSA 质量浓度超过 46.7 mg/L 后黄铜矿回收率下降变缓, 可见 DMSA 对黄铜矿有强烈的抑制作用, 而对辉钼矿的可浮性基本没有影响, 最佳质量浓度为 46.7 mg/L .

对比图 2 和图 3 结果可知, DMSA 和硫化钠

的最佳质量浓度分别为 46.7 mg/L 和 430 mg/L , 也就是说, 在获得同样的分离效果时 DMSA 的用量仅为硫化钠的约 $1/9$.

2.2 人工混合矿浮选试验

在单矿物浮选试验的基础上, 又分别在两种抑制剂体系下进行了人工混合矿 ($m(\text{Cu}) : m(\text{Mo}) = 3:1$) 分离试验. 浮选 $\text{pH} = 6$, 捕收剂质量浓度为 8.3 mg/L , 试验结果分别见图 4 和图 5. 从图 4 可以看出, 两种矿物在泡沫产品中的回收率均随硫化钠质量浓度增大呈现下降趋势. 在整个试验浓度范围内, 铜在泡沫产品中的回收率从约 85% 降至 20% , 同时钼的回收率从约 90% 降至 70% . 图 5 表明, 很低浓度的 DMSA 即可对黄铜矿表现较强的抑制作用. 当 DMSA 质量浓度仅为 33.3 mg/L 时, 泡沫产品中铜的回收率已经降低至约 10% . 另外, DMSA 质量浓度对泡沫中钼的回收率影响较小, 在整个质量浓度区间内泡沫产品中钼的回收率保持在 70% 左右. 由此可以看出, DMSA 在质量浓度仅为硫化钠的 $1/13$ 时即表现出和硫化钠相同甚至略好的分离效果.

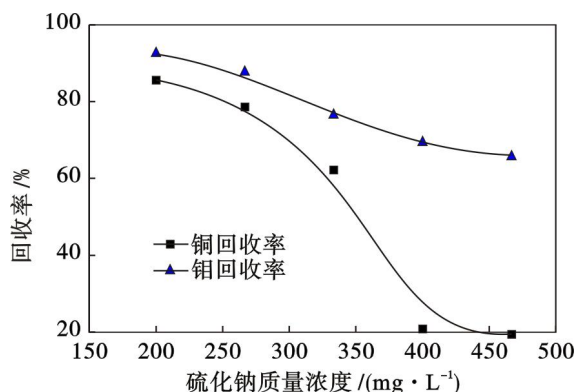


图 4 硫化钠浓度对黄铜矿和辉钼矿混合矿可浮性的影响
Fig. 4 Effects of sodium sulphide concentration on flotation of mixed minerals of chalcopyrite and molybdenite

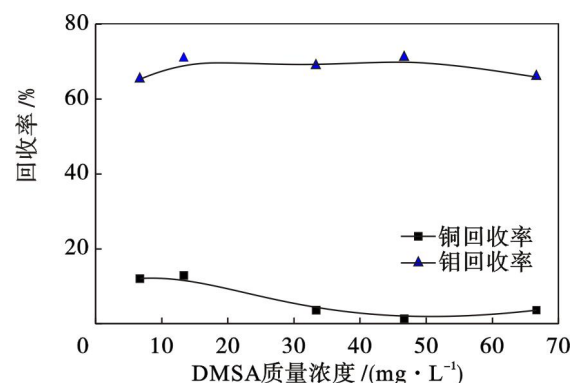


图 5 DMSA 质量浓度对黄铜矿和辉钼矿混合矿可浮性的影响
Fig. 5 Effects of DMSA concentration on flotation of mixed minerals of chalcopyrite and molybdenite

综合单矿物和人工混合矿的浮选试验结果，DMSA 对黄铜矿抑制能力很强，而对辉钼矿的抑制作用很弱，获得理想分离效果的 DMSA 用量仅为硫化钠的 1/9 ~ 1/13。DMSA 可能是铜钼硫化物矿石浮选分离的有效抑制剂。

2.3 黄铜矿和辉钼矿动电位试验

不同 pH 值条件下黄铜矿和辉钼矿与 DMSA 作用前后的动电位变化如图 6 和图 7 所示。

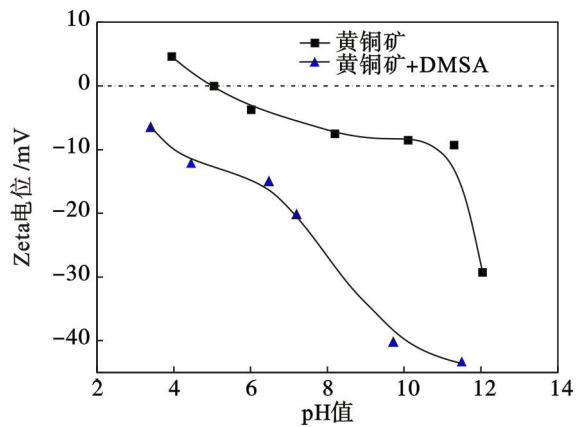


图 6 DMSA 体系下 pH 值对黄铜矿动电位的影响
Fig. 6 Zeta potential of chalcopyrite as a function of pH value in the presence of DMSA

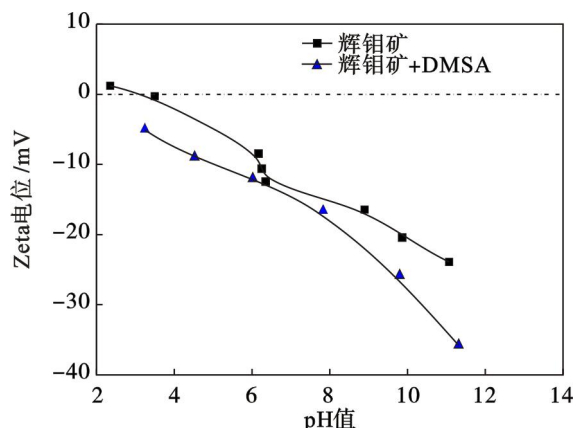


图 7 DMSA 体系下 pH 值对辉钼矿动电位的影响
Fig. 7 Zeta potential of molybdenite as a function of pH value in the presence of DMSA

对比图 6 和图 7 可以看出，在较低 pH 值条件下，黄铜矿和辉钼矿表面均带正电，DMSA 属于阴离子型抑制剂，该药剂的加入增加了两种矿物表面的负电荷量，使两种矿物的零电点不同幅度左移，说明 DMSA 与两种矿物间发生静电吸附作用。另外，黄铜矿的零电点左移量明显大于辉钼矿，说明 DMSA 更易与黄铜矿表面发生吸附作用。另一方面，即使当 pH 值大于黄铜矿和辉钼矿零电点的情况下，加入 DMSA 同样增大了两种矿物表面的负电荷量，可见除了静电吸附外，DMSA 分子内含有的羧基和巯基与两种矿物表面间还可

能存在氢键作用或化学吸附。相比而言，DMSA 的加入使黄铜矿表面负电荷增加量明显大于辉钼矿，说明 DMSA 与黄铜矿表面可能存在的吸附作用力明显大于辉钼矿。

2.4 量子化学计算分析

前线轨道理论指出，分子的最高占据轨道 (HOMO) 和最低未占据轨道 (LUMO) 决定分子的电子得失、转移能力；化学反应是在 HOMO 和 LUMO 产生有效重叠的位置和方向上发生的，参与反应的 HOMO 和 LUMO 的能量越接近，相互作用越强，体系稳定程度就越大^[7]。

定义：

$$|\Delta E_1| = |E_{\text{HOMO(DMSA)}} - E_{\text{LUMO(chalcopyrite)}}|,$$
$$|\Delta E_2| = |E_{\text{HOMO(DMSA)}} - E_{\text{LUMO(molybdenite)}}|.$$

黄铜矿与辉钼矿及药剂的前线轨道能量见表 1，由表 1 可知，DMSA 与黄铜矿作用的前线轨道能量差 ΔE_1 (0.267 eV) 明显小于与辉钼矿作用的前线轨道能量差 ΔE_2 (0.786 eV)，这说明 DMSA 与黄铜矿的作用要明显强于辉钼矿，这与浮选试验结果完全吻合。

表 1 前线轨道能量					
Table 1 Energy of frontier orbital eV					
分类	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{F}	$ \Delta E_1 $	$ \Delta E_2 $
黄铜矿	-6.610	-5.328	-6.110	—	—
辉钼矿	-4.275	-2.261	-4.353	—	—
DMSA	-5.061	-3.445	-5.573	0.267	0.786

如果将体系中所有电子作为一个电子体系，那么费米能级 (E_{F}) 可以认为是这个电子体系的平均化学势。电子总是从高化学势体系向低化学势体系转移，即从高费米能级向低费米能级转移。对于还原性强的有机抑制剂，主要通过选择性地提高矿物的费米能级实现抑制作用^[8]，也即抑制剂向矿物表面转移电子，通过还原作用实现抑制行为。

从表 1 对黄铜矿和辉钼矿及 DMSA 的费米能级计算结果可以看出：

$$E_{\text{F(chalcopyrite)}} < E_{\text{F(DMSA)}} < E_{\text{F(molybdenite)}}.$$

由此可见，黄铜矿能从 DMSA 获得电子而辉钼矿不能，表明 DMSA 只对黄铜矿产生抑制作用。

3 结 论

1) 单矿物和人工混合矿浮选试验表明，DMSA 对黄铜矿有较强的抑制作用而对辉钼矿
(下转第 1041 页)