

捕收剂预吸附对硫化矿与硅酸盐分离的影响

冯 博^{1,2}, 冯其明², 卢毅屏²

(1. 江西理工大学 江西省矿业工程重点实验室, 赣州 341000;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过浮选试验、吸附量试验和红外光谱测试, 考察捕收剂戊黄药(PAX)和抑制剂羧甲基纤维素(CMC)的添加顺序对绿泥石与黄铁矿浮选分离的影响, 并研究其作用机理。结果表明: 先加抑制剂羧甲基纤维素时, 羧甲基纤维素是绿泥石的有效抑制剂, 但也会抑制黄铁矿的浮选, 影响绿泥石与黄铁矿的浮选分离; 先加入捕收剂戊黄药时, 羧甲基纤维素对黄铁矿的抑制作用减弱, 而绿泥石的浮选回收不受影响, 黄铁矿与绿泥石的分离选择性提高。抑制剂羧甲基纤维素能同时吸附在黄铁矿与绿泥石表面, 而捕收剂戊黄药只能吸附在黄铁矿表面。戊黄药与羧甲基纤维素在黄铁矿表面存在竞争吸附, 先加捕收剂时, 戊黄药的预先吸附降低了羧甲基纤维素在黄铁矿表面的吸附量, 减弱了羧甲基纤维素对黄铁矿的抑制作用, 提高了黄铁矿与绿泥石的分离选择性。

关键词: 绿泥石; 黄铁矿; 戊黄药; 浮选分离; 羧甲基纤维素; 竞争吸附

中图分类号: TD952

文献标志码: A

Influence mechanism of collector pre-adsorption on separation of sulphide from silicate

FENG Bo^{1,2}, FENG Qi-ming², LU Yi-ping²

(1. Jiangxi Key Laboratory of Mining Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of collector potassium amyl xanthate (PAX) and depressant carboxy methyl cellulose (CMC) addition order on the separation of chlorite from pyrite were investigated by flotation tests, adsorption tests and FTIR study. The results show that CMC is an effective depressant in the flotation of chlorite, while it also depresses the flotation of pyrite. With the addition of PAX first, the depression effect of CMC on the pyrite is weakened while the chlorite flotation recovery is not influenced. CMC is adsorbed on the surfaces of both pyrite and serpentine while PAX is only adsorbed on the pyrite surface. CMC and PAX compete in adsorbing on pyrite surface and the adsorption density of CMC decreases in the presence of a pre-adsorbed layer of PAX. However, there is no competitive adsorption on the chlorite surface between PAX and CMC, while PAX can not be adsorbed on the chlorite surface.

Key words: chlorite; pyrite; potassium amyl xanthate; flotation separation; carboxy methyl cellulose; competitive adsorption

硫化镍矿是我国金属镍资源的主要来源。然而我国硫化镍矿资源中存在大量的低品位硫化镍矿, 矿物成分复杂, 给选矿带来较大压力^[1]。硫化铜镍矿中, 主要的有用矿物为黄铜矿、镍黄铁矿, 而主要的脉石矿物则是镁硅酸盐, 包括蛇纹石、绿泥石、滑石等^[2-4]。

镁硅酸盐矿物进入浮选精矿, 会增加冶炼成本, 降低冶炼效率^[5], 因此在硫化铜镍矿选矿中, 一直将降低精矿中的氧化镁含量作为攻关目标。绿泥石属于TOT-O型层状镁硅酸盐矿物, 硬度较低, 在磨矿过程中容易泥化而上浮进入精矿; 此外, 溶液中存在的铜

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51404109); 江西省教育厅科技资助项目(GJJ14425); 江西理工大学博士基金资助项目(jxxbs13020)

收稿日期: 2014-03-15; 修订日期: 2014-07-10

通信作者: 冯 博, 讲师, 博士; 电话: 0797-8312709; E-mail: fengbo319@163.com

离子和镍离子还会活化绿泥石的黄药浮选^[6-7]。

为了降低精矿中的氧化镁含量,通常使用羧甲基纤维素等高分子抑制剂来抑制绿泥石等脉石矿物的浮选^[8-10]。羧甲基纤维素是具有许多羟基和羧基的阴离子聚合物。羧甲基纤维素可以通过疏水作用吸附在含镁硅酸盐矿物表面,抑制其浮选^[11]。但羧甲基纤维素也能够通过—OH基和—COOH基与硫化矿物形成氢键吸附在硫化矿物表面,影响硫化矿物的浮选^[12],从而使羧甲基纤维素的抑制不具有选择性。在浮选过程中,常用的药剂添加顺序为抑制剂、捕收剂、起泡剂^[13-14]。抑制剂在矿物表面的吸附能够降低捕收剂的吸附,这是抑制剂抑制矿物浮选的主要原因^[15-16]。研究表明,黄药在绿泥石和硫化矿物表面具有不同的吸附行为^[17-18]。然而,在硫化矿物与绿泥石浮选分离过程中,改变常用的加药顺序,即在加入抑制剂之前加入捕收剂,对不同矿物浮选是否存在不同影响,目前的研究较少。

本文作者通过浮选实验、吸附量实验和红外光谱测试,考察捕收剂戊黄药和抑制剂羧甲基纤维素的添加顺序对绿泥石与黄铁矿浮选分离的影响,并研究其作用机理,为进一步提高羧甲基纤维素的抑制选择性,促进绿泥石与黄铁矿的浮选分离提供理论与技术参考。

1 实验

1.1 矿物样品与试剂

实验所用绿泥石矿样取自辽宁海城某绿泥石矿;黄铁矿试样取自广东云浮硫铁矿。绿泥石的纯度为96%,含有少量滑石和橄榄石;黄铁矿的纯度为97%,含有少量黄铜矿。实验用纯矿物制备方法如下:人工选取块矿,经锤碎手选后用瓷球磨磨细并分级。以粒径范围为37~150 μm的绿泥石和黄铁矿作为浮选实验试样,以粒径小于37 μm的绿泥石和黄铁矿作为吸附量实验试样。实验用CMC、PAX、甲基异丁基甲醇(MIBC)、盐酸和氢氧化钠均为分析纯,实验用水为一次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 浮选实验

浮选实验采用40 mL的XFG型挂槽式浮选机。每次实验称取矿物样品2 g置于浮选槽内,加入浮选药剂并在1800 r/min条件下调浆搅拌5 min,经PHS-3C型精密pH计测定pH值后,充气并浮选刮泡

3 min,浮选过程采取手工刮泡。将所得的泡沫产品与槽内产品烘干、称量,经化学分析后计算黄铁矿和绿泥石的浮选回收率。

1.2.2 吸附量实验

矿物表面的吸附量测定采用残余浓度法,戊黄药和羧甲基纤维素浓度使用紫外分光光度计测定。样品制备过程如下:每次称取2.0 g矿样,加入与浮选相应浓度的药剂,在1800 r/min条件下搅拌调浆5 min后,取上层液在5000 r/min的转速下离心分离10 min,对上层离心清液进行紫外测定。

1.2.3 红外光谱检测

采用溴化钾压片法,在Nicolet FTIR-740型傅里叶变换红外光谱仪上对药剂与矿物作用前后进行红外光谱分析,波数范围为450~4000 cm⁻¹。将单矿物样品用玛瑙研钵研磨至粒径小于2 μm,按照与单矿物浮选实验相同的加药方式加入一定量药剂搅拌,离心分离后所得固体在40 ℃下经真空干燥后进行红外检测。黄铁矿纯矿物的红外光谱是将单矿物样品磨细后直接进行红外检测得到的。

2 结果与讨论

2.1 戊黄药与羧甲基纤维素添加顺序对绿泥石与黄铁矿浮选分离的影响

图1所示为固定戊黄药用量为 1×10^{-4} mol/L时矿浆pH值的变化对绿泥石与黄铁矿浮选回收率的影响。由图1可知,绿泥浮选回收率不受pH的影响,在试验所研究的整个pH范围内浮选回收率变化不大。黄

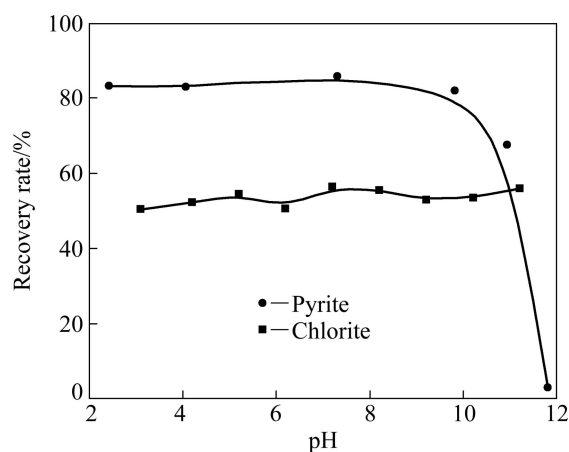


图1 矿浆pH对黄铁矿与绿泥石的浮选回收率的影响

Fig. 1 Effect of slurry pH on flotation recovery rates of pyrite and chlorite (PAX concentration of 1×10^{-4} mol/L; MIBC concentration of 1×10^{-4} mol/L)

铁矿浮选回收率受 pH 影响较大, 在酸性及中性 pH 条件下, 黄铁矿浮选回收率较高, 而在碱性 pH 条件下黄铁矿浮选回收率随 pH 升高显著降低, 这是由于强碱性 pH 条件下黄铁矿表面氧化生成的亲水性氢氧化铁薄膜抑制了黄铁矿的上浮^[19]。

图 2 所示为 pH=9 时戊黄药用量对绿泥石与黄铁矿浮选回收率的影响。由图 2 可知, 不加戊黄药时, 黄铁矿浮选回收率较低, 只有 41%, 随着戊黄药用量的增大, 黄铁矿的浮选回收率迅速升高, 当黄药用量为 1×10^{-4} mol/L 时, 黄铁矿浮选回收率即达到 82%, 再增加戊黄药用量, 黄铁矿浮选回收率的继续增加较少。与黄铁矿不同, 绿泥石浮选回收率较低且不受戊黄药用量影响, 随戊黄药用量增加, 绿泥石浮选回收率变化不大。

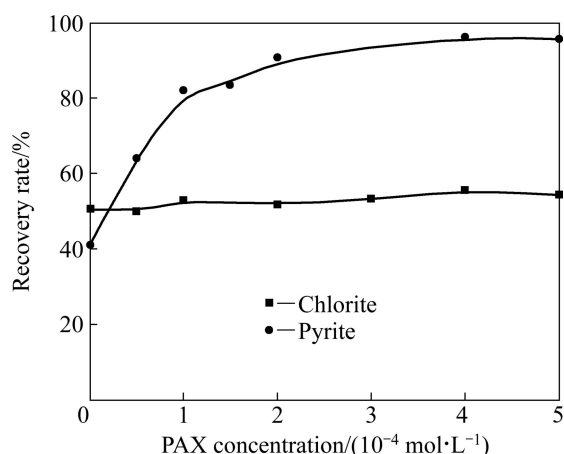


图 2 戊黄药用量对黄铁矿与绿泥石浮选回收率的影响

Fig. 2 Effect of PAX concentration on flotation recovery rates of pyrite and chlorite (pH=9, MIBC concentration of 1×10^{-4} mol/L)

由于绿泥石具有一定的可浮性, 为了分离黄铁矿与绿泥石, 使用羧甲基纤维素来抑制绿泥石的上浮。图 3 所示为羧甲基纤维素用量对绿泥石和黄铁矿浮选回收率的影响。由图 3 可知, 羧甲基纤维素是绿泥石的良好抑制剂, 随羧甲基纤维素用量的增加, 绿泥石浮选回收率降低, 当羧甲基纤维素用量达到 100 mg/L 时, 绿泥石浮选回收率只有 14%。羧甲基纤维素在抑制绿泥石浮选的同时, 也影响了黄铁矿的浮选回收。羧甲基纤维素用量达到 100 mg/L 时, 黄铁矿浮选回收率从 88%降低到 55%。

图 4 所示为不同 pH 条件下羧甲基纤维素和戊黄药的添加顺序对绿泥石和黄铁矿浮选的影响。由图 4 可知, 羧甲基纤维素对黄铁矿的抑制受 pH 影响较大, pH 越低, 羧甲基纤维素对黄铁矿的抑制效果越强。羧

甲基纤维素和戊黄药的添加顺序对黄铁矿的浮选影响较大, 先加戊黄药时, 羧甲基纤维素对黄铁矿的抑制效果减弱。与黄铁矿不同, 羧甲基纤维素和戊黄药的添加顺序对绿泥石浮选的影响较小。由图 4 可知, 在硫化铜镍矿浮选常用的弱碱性 pH 区间, 与先加羧甲基纤维素相比, 先加捕收剂戊黄药时, 黄铁矿与绿泥石的可浮性差异明显扩大。

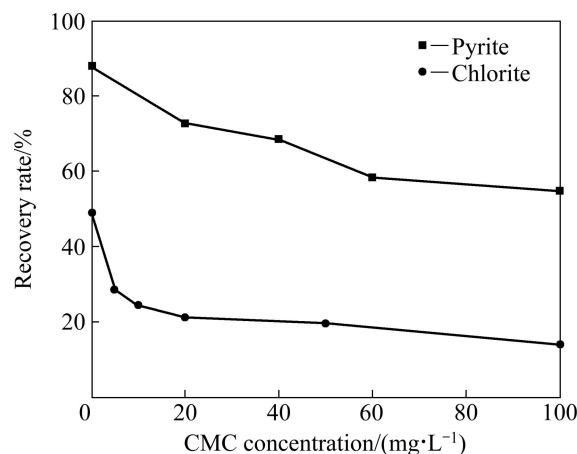


图 3 羧甲基纤维素用量对黄铁矿与绿泥石浮选的影响

Fig. 3 Effect of CMC concentration on flotation recovery rates of pyrite and chlorite (PAX concentration of 1×10^{-4} mol/L; MIBC concentration of 1×10^{-4} mol/L; pH=9)

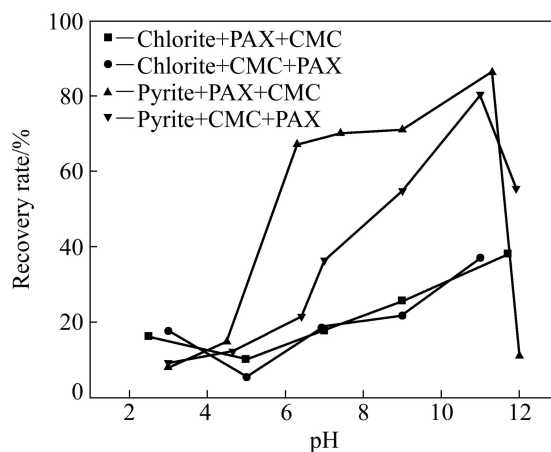


图 4 不同 pH 条件下黄药与羧甲基纤维素添加顺序对绿泥石与黄铁矿浮选的影响

Fig. 4 Effect of CMC/PAX addition order on flotation recovery rates of pyrite and chlorite (PAX concentration of 1×10^{-4} mol/L; MIBC concentration of 1×10^{-4} mol/L; CMC concentration of 100 mg/L)

2.2 戊黄药与羧甲基纤维素在黄铁矿表面的竞争吸附

为了研究羧甲基纤维素和戊黄药不同添加顺序对

绿泥石和黄铁矿浮选造成不同影响的原因,考察了不同条件下戊黄药和羧甲基纤维素在绿泥石及黄铁矿表面的吸附行为。

图5所示为不同加药顺序对戊黄药在绿泥石及黄铁矿表面吸附行为的影响。由图5可知,戊黄药能够吸附在黄铁矿表面,随初始浓度的增加,戊黄药在黄铁矿表面吸附量增加。戊黄药和羧甲基纤维素添加顺序对戊黄药在黄铁矿表面的吸附量影响较大,先加羧甲基纤维素时,戊黄药吸附量低于先加戊黄药时的吸附量。与黄铁矿不同的是,戊黄药不会吸附在绿泥石表面,羧甲基纤维素也不会影响戊黄药在绿泥石表面的吸附。

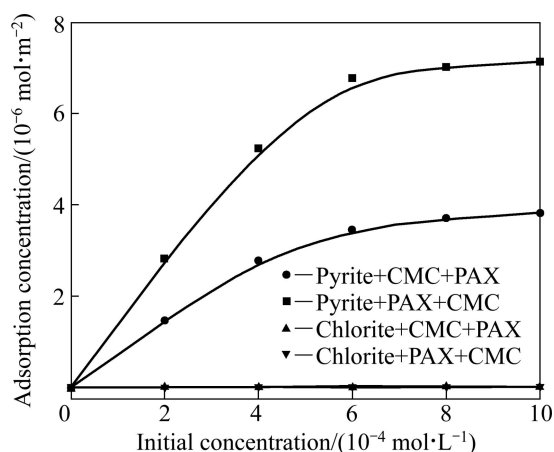


图5 戊黄药与羧甲基纤维素添加顺序对戊黄药吸附量的影响

Fig. 5 Effect of CMC/PAX addition order on adsorption of PAX (CMC concentration of 100 mg/L; pH=9)

图6所示为试剂添加顺序对羧甲基纤维素在绿泥石及黄铁矿表面吸附行为的影响。由图6可知,羧甲基纤维素均能吸附在黄铁矿和绿泥石表面。戊黄药和羧甲基纤维素的添加顺序对羧甲基纤维素在黄铁矿表面的吸附影响较大,先加捕收剂戊黄药时,羧甲基纤维素在黄铁矿表面的吸附量降低。戊黄药和羧甲基纤维素的添加顺序对羧甲基纤维素在绿泥石表面的吸附影响不大,两种加药顺序下,羧甲基纤维素在绿泥石表面的吸附量相近。

图7所示为黄药与羧甲基纤维素不同添加顺序下药剂在黄铁矿表面吸附的红外光谱。先加抑制剂羧甲基纤维素时,黄铁矿的红外谱图在 1026 cm^{-1} 处出现新的吸附峰,这是羧甲基纤维素C—O键伸缩振动的结果^[20],说明CMC在黄铁矿表面发生了吸附;先加

捕收剂戊黄药时,黄铁矿的红外光谱在 1087 cm^{-1} 处出现新的吸附峰,这是戊黄药的C=S键伸缩振动特征峰^[21],羧甲基纤维素C—O键伸缩振动峰没有出现。由此可知,先加捕收剂戊黄药,抑制剂羧甲基纤维素在黄铁矿表面的吸附减弱。

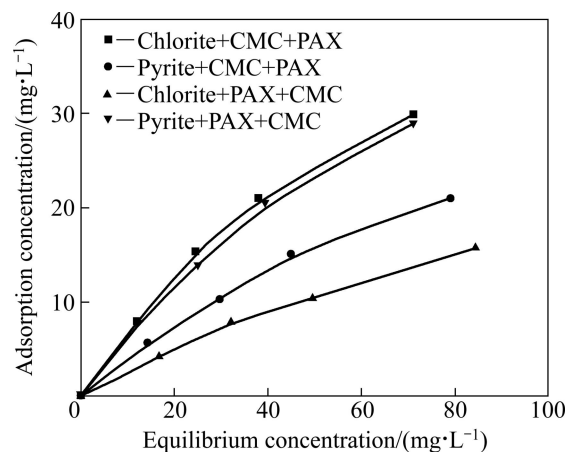


图6 黄药与羧甲基纤维素添加顺序对羧甲基纤维素吸附量的影响

Fig. 6 Effect of CMC/PAX addition order on adsorption of CMC (PAX concentration of $1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$; pH=9)

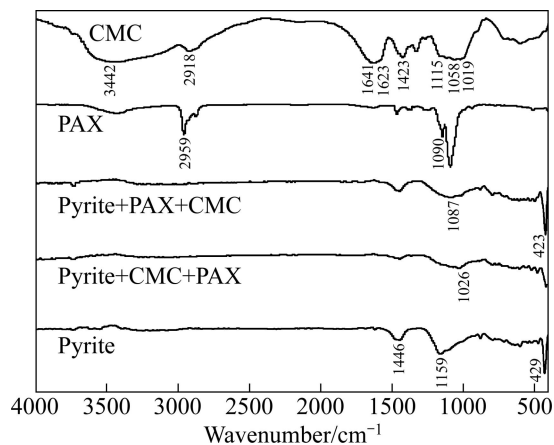


图7 不同捕收剂和抑制剂添加顺序下药剂与黄铁矿作用的红外光谱

Fig. 7 Infrared spectra of reagents reacting with pyrite at different addition orders of collector and depressant

羧甲基纤维素和戊黄药均能吸附在黄铁矿表面,而在绿泥石表面,只有羧甲基纤维素能够吸附。因此,戊黄药和羧甲基纤维素在黄铁矿表面存在竞争吸附行为,先添加捕收剂戊黄药可以降低羧甲基纤维素的吸附量,减弱羧甲基纤维素对黄铁矿的抑制效果。在绿泥石表面,戊黄药和羧甲基纤维素不存在竞争吸附,

先添加戊黄药不会影响羧甲基纤维素在绿泥石表面的吸附及对绿泥石的抑制作用。因此,改变抑制剂羧甲基纤维素和捕收剂戊黄药的添加顺序,即先添加捕收剂戊黄药可以扩大黄铁矿和绿泥石的分离选择性。

3 结论

1) 硫化铜镍矿浮选时,脉石矿物绿泥石有一定的可浮性,容易上浮进入精矿,影响精矿品位。羧甲基纤维素是绿泥石的有效抑制剂,但羧甲基纤维素的抑制不具有选择性,也会影响硫化矿物的浮选。

2) 改变捕收剂戊黄药和抑制剂羧甲基纤维素的添加顺序能够减弱羧甲基纤维素对黄铁矿的抑制作用,而绿泥石的浮选不受影响。先添加戊黄药时绿泥石与黄铁矿的分离选择性提高。

3) 戊黄药和羧甲基纤维素在黄铁矿表面存在竞争吸附,而在绿泥石表面不存在竞争吸附。戊黄药的预先吸附能够降低羧甲基纤维素在黄铁矿表面的吸附量,减弱羧甲基纤维素对黄铁矿的抑制。

REFERENCES

- [1] 许荣华. 硫化镍及硫化铜镍矿石选矿概述[J]. 昆明理工大学学报, 2000, 25(2): 2-5.
XU Rong-hua. Brief review on separation of nickel sulphide ores and nickel-copper sulphide ores[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2000, 25(2): 2-5.
- [2] 卢毅屏, 龙涛, 冯其明, 欧乐明, 张国范. 微细粒蛇纹石的可浮性及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1493-1497.
LU Yi-ping, LONG Tao, FENG Qi-ming, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Flotation and its mechanism of fine serpentine[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1493-1497.
- [3] LU Y P, ZHANG M Q, FENG Q M, LONG T, OU L M, ZHANG G F. Effect of sodium hexameta phosphate on separation of serpentine from pyrite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(1): 208-213.
- [4] 张秀品, 戴惠新. 某镍矿选矿降镁研究探讨[J]. 云南冶金, 2006, 35(3): 12-17.
ZHANG Xiu-pin, DAI Hui-xin. Research on magnesium reduction of a nickel ore beneficiation[J]. Yunnan Metallurgy, 2006, 35(3): 12-17.
- [5] WITNEY J Y, YAN D S. Reduction of magnesia in nickel concentrates by modification of the froth zone in column flotation[J]. Minerals Engineering, 1997, 10(2): 139-154.
- [6] FRNASIERO D, RALSTON J. Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 76(1/2): 75-81.
- [7] 刘谷山, 冯其明, 欧乐明, 卢毅屏, 张国范. 铜离子和镍离子对滑石浮选的影响及作用机理[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 476-480.
LIU Gu-shan, FENG Qi-ming, OU Le-ming, LU Yi-ping, ZHANG Guo-fan. Influence and mechanism of copper ions and nickel ions on flotation of talc[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(8): 476-480.
- [8] SHORTRIDGE P G, HARRIS P J, BRADSHAW D J, KOOPAL L K. The effect of chemical composition and molecular weight of polysaccharide depressants on the flotation of talc[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 59(3): 215-224.
- [9] BEATTIE D A, HUYNH L, KAGGWA G B, RALSTON J. Influence of adsorbed polysaccharides and polyacrylamides on talc flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 78(4): 238-249.
- [10] WELLHAM E J, ELBER L, YAN D S. The role of carboxy methyl cellulose in the flotation of a nickel sulphide transition ore[J]. Minerals Engineering, 1992, 5(3/5): 381-395.
- [11] MORRIS G E, FORNASIERO D, RALSTON J. Polymer depressants at the talc-water interface: Adsorption isotherm, microflotation and electrokinetic studies[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 67(1/4): 211-227.
- [12] BICAK O, EKMEKCI Z, BRADSHAW D J, HARRIS P J. Adsorption of guar gum and CMC on pyrite[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 996-1002.
- [13] WIESE J, HARRIS P, BRADSHAW D. The response of sulphide and gangue minerals in selected Merensky ores to increased depressant dosages[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 986-995.
- [14] 王淀佐, 胡岳华. 资源加工学[M]. 长沙: 科学出版社, 2005.
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Resources processing[M]. Changsha, Science Press, 2005.
- [15] LÓPEZ VALDIVIESO A, CELEDÓN CERVANTES T, SONG S. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(9): 1001-1006.
- [16] QIN Wen-qing, WEI Qian, JIAO Fen, YANG Cong-ren, LIU Rui-zeng, WANG Pei-pe, KE Li-fang. Utilization of polysaccharides as depressants for the flotation separation of copper/lead concentrate[J]. International Journal of Mining

- Science and Technology, 2013, 23(2): 179–186.
- [17] ZHANG Y, CAO Z, CAO Y, SUN C. FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces[J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1048(9): 434–440.
- [18] SILVESTER E J, BRUCKARD W J, WOODCOCK J T. Surface and chemical properties of chlorite in relation to its flotation and depression[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2011, 120(2): 65–70.
- [19] MONTE M B M, DUTRA A J B, ALBUQUERQUE J, TONDO L A, LINS F F. The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(12): 1113–1120.
- [20] SHARMA P K, RAO K H. Adhesion of *Paenibacillus polymyxa* on chalcopyrite and pyrite: Surface thermodynamics and extended DLVO theory[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2003, 29(1): 21–38.
- [21] 张 芹, 胡岳华, 顾帼华, 徐 竞. 磁黄铁矿与乙黄药相互作用电化学浮选红外光谱的研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(5): 42–44.
- ZHANG Qin, HU Yue-hua, GU Guo-hua, XU Jing. The study on interaction between ethyl xanthate and pyrrhotite in electrochemical flotation by FTIR spectroscopy[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(5): 42–44.
- (编辑 龙怀中)